Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 21 (1939)

Artikel: Action de la vitamine C sur l'oxydation enzymatique d'un monophénol
Autor: Wyss-Chodat, Fernand / Chodat, Fernand
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-742229

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Conclusion.

La réaction paracrésol-tyrosinase, appliquée à l'étude des sulfamidés, est positive pour ceux d'entre eux qui ont conservé le groupe amino libre ou faiblement substitué. Elle est négative chez ceux qui ont ce groupe substitué. Le groupe amide n'entre pas en compte dans cette réaction.

Cette réaction peut être utilisée, sous certaines réserves, pour étudier les modifications subies par le groupe amine de ces médicaments.

(Clinique dermatologique universitaire de Genève, Professeur-suppléant: Dr J. Golay.)

Fernand Wyss-Chodat et Fernand Chodat. — *Action de la vitamine C sur l'oxydation enzymatique d'un monophénol.*

L'étude des rapports qui enchaînent, dans un système biologique actif, les réactions des vitamines à celles des ferments solubles, constitue l'un des chapitres les plus féconds de la biochimie actuelle. Ces relations ont déjà fait l'objet de plusieurs recherches pour la vitamine C. En 1930, Szent-Gyorgyi [1] montrait pour la première fois l'oxydation enzymatique de l'acide ascorbique; en 1935, Tauber et Kleiner [2] isolaient un ferment spécifique qui oxydait, sans le concours de catalyseurs adjuvants, l'acide ascorbique. L'idée de spécificité a perdu de son importance depuis que l'on a trouvé que la peroxydase en présence de quinones, puis les phénolases en présence de phénols, sont également capables d'effectuer l'oxydation de la vitamine C.

Ayant constaté que la présence de cette vitamine empêche la formation des pigments prémélaniques, qui résultent de l'action de la tyrosinase sur un mélange de paracrésol et de glycocolle (réaction du crésol-azur), nous avons voulu préciser la nature de ce phénomène. L'observation que nous rapportons

[1] Szent-Gyorgyi, A., Science *72*, 125, 1930.
[2] Tauber, H. and Kleiner, I. S., Proc. Soc. Exp. Biol. Med. *32* 577, 1935.

est un cas nouveau qui illustre bien l'action protectrice exercée par la vitamine C contre l'oxydation spontanée de diverses substances. Cette action est d'ailleurs utilisée en thérapeutique pour prévenir l'autoxydation de certains médicaments (adrénaline, néosalvarsan, etc.).

Une constatation analogue à la nôtre a été faite par Abderhalden [1] qui signalait en 1937 que la tyrosine n'est pas brunie par la tyrosinase en présence de vitamine C, mais simplement transformée en 3-4-dioxyphényl-alanine.

Au dire de cet auteur, les transformations ultérieures à ce stade sont entravées, mais le ferment n'est pas inhibé. Les indications relatives à l'oxydation de l'acide ascorbique par les phénolases sont rares et l'on peut même relever dans la bibliographie certaines contradictions regrettables. C'est ainsi que Tauber [2] en 1938, attribue à Abderhalden, sur la base d'un mémoire de 1934, l'idée que la vitamine C inhibe l'action du ferment tyrosinase. Or, cette prétention est en désaccord complet avec les remarques que nous venons de rappeler.

L'analyse de notre observation initiale exigeait une simplification du système soumis à l'expérience. Nous avons alors fait agir la tyrosinase sur le paracrésol seul, en présence ou en absence de vitamine C. Le résultat habituel de l'action du ferment sur le paracrésol, est le jaunissement, puis le brunissement de ce corps. En présence de vitamine C aucun changement de teinte n'est observable dans la solution, même après un contact prolongé durant quelques jours.

Si l'acide ascorbique s'oppose à l'oxydation enzymatique du paracrésol, nous avons constaté par ailleurs que l'addition de vitamine C à une solution brune de paracrésol — donc préalablement oxydée par le ferment — ne fait point disparaître la couleur.

On sait d'autre part, que si l'on oxyde au contact de l'air une solution de paracrésol au moyen de tyrosinase, et que l'on ajoute au bout d'un certain temps une solution de glycocolle

[1] Abderhalden, E. Wien. klin. Wschr. *1*, 815, 1937.
[2] Tauber, H. Ergeb. der Enzymforschung *8*, 313, 1938.

au mélange, une coloration rouge surgit brusquement; un complexe chromogène prend naissance au contact de l'acide aminé avec les corps quinoniques formés sous l'influence de la phénolase. Or, cette réaction échoue si de la vitamine C a été ajoutée dès le début à la solution de paracrésol.

Ces diverses observations montrent que l'acide ascorbique protège *partiellement* le paracrésol contre une oxydation enzymatique. Nous insistons sur le terme partiellement, car nous verrons plus loin qu'il est difficile d'admettre que ce phénol demeure inaltéré en présence d'une enzyme restée parfaitement active.

Pour la seconde partie de cette étude, nous avons tenu compte d'un principe développé dans un travail antérieur [1] et qui peut se résumer ainsi: les réactions résultant de l'activité des phénolases sont de deux types: 1° la captation de l'oxygène atmosphérique, phénomène strictement enzymatique et mesurable par les méthodes manométriques; 2° la production de pigments, si manifestes que ce sont eux qui ont tout d'abord attiré l'attention des biochimistes sur les ferments oxydants. Il devient de plus en plus évident que la majeure partie de ces colorations sont des phénomènes secondaires et que leur genèse relève d'actions strictement chimiques. Il devient dès lors illusoire d'estimer l'activité d'un ferment oxydant sur la base de l'intensité des colorations qui résultent indirectement de l'activité fermentaire.

Nous avons en conséquence soumis les systèmes étudiés à l'analyse manométrique pour mesurer les quantités d'oxygène mobilisées par le ferment dans ces conditions nouvelles. Voici un résumé de ces mesures:

Mesure 1. — Tyrosinase (0,5%) + paracrésol (0,04%) (toutes substances dispersées ou dissoutes dans un mélange tampon phosphate de pH 7). Résultat: oxygène capté au bout de 45 minutes à la température de 27°: 35 parties.

Mesure 2. — Tyrosinase + vitamine C (sous forme de « Redoxon ») 10 gouttes. Résultat: pas d'oxygène capté.

[1] CHODAT, F. et BRUNSCHWIG, P. C.R. Soc. Phys. et Hist. Nat. Genève, *55*, 25, 1938.

Mesure 3. — Tyrosinase + paracrésol + vitamine C. Résultat: oxygène capté: 288 parties.

Ces mesures indiquent: *a*) que la tyrosinase employée est normalement active sur le paracrésol; *b*) que la tyrosinase est directement inactive sur l'acide ascorbique seul. Cette constatation montre que la préparation enzymatique utilisée est dépourvue d'un acide ascorbique oxydase; cette remarque n'est pas superflue étant donné que la pomme de terre contient de l'acide ascorbique oxydase; *c*) que la tyrosinase mobilise une quantité presque décuplée d'oxygène lorsque de la vitamine C accompagne le paracrésol. Si donc la captation d'oxygène est intense en présence de vitamine C et que d'autre part, elle est nulle en l'absence de paracrésol, il faut que ce corps participe d'une façon ou d'une autre à la mobilisation de l'oxygène; en conséquence, le paracrésol ne saurait demeurer inchangé, ainsi que nous l'avons dit plus haut; *d*) que loin d'inhiber la tyrosinase, l'acide ascorbique en décuple presque l'activité dans ces circonstances.

Le paradoxe apparent de ces mesures est le suivant: le mélange qui a capté 288 parties d'oxygène est parfaitement incolore à la fin de l'expérience (absence de l'oxydation et de la condensation des molécules oxydées de paracrésol). Le mélange qui a capté 35 parties d'oxygène est brun roux.

Pour mettre en évidence le rôle des divers composants de cette réaction enzymatique, nous avons ensuite fait varier la concentration de la vitamine C, dans le système: tyrosinase, + paracrésol + vitamine C. Le manomètre qui comporte 2 gouttes de vitamine C, accuse au bout de 80 minutes, 111 parties d'oxygène capté; le manomètre qui comporte 10 gouttes de vitamine C, 343 parties. Si l'on examine cependant la cinétique de ces deux réactions, on remarque que l'allure du phénomène est la même dans le tube pauvre et dans le tube riche en vitamine, durant les 10 premières minutes. Ensuite, l'intensité de captation d'oxygène diminue brusquement dans le manomètre pauvre en vitamine C; ce régime ralenti se maintient jusqu'à la fin de l'expérience. L'addition, à ce moment, d'une quantité nouvelle et fraîche de vitamine C, ranime instantanément l'intensité de captation d'oxygène. Ces essais montrent que la

forte quantité d'oxygène absorbée par le système: tyrosinase + paracrésol + vitamine C, dépend principalement de la concentration en acide ascorbique.

Dans une dernière série de mesures nous faisons varier la concentration du paracrésol dans le système: tyrosinase + paracrésol + vitamine C. La cinétique comparée de ces mesures permet de dire que tout se passe comme si le paracrésol fonctionnait à la manière d'un transporteur exclusif de l'oxygène atmosphérique sur la vitamine C. Si le paracrésol est abondant, le débit d'oxygène utilisable par la vitamine C est considérable; si le paracrésol est moins abondant, le débit diminue. Aussi longtemps qu'il y a dans le système de l'acide ascorbique, la concentration du paracrésol n'intervient qu'au point de vue de la *vitesse* d'absorption de l'oxygène.

L'interprétation définitive des faits que nous décrivons ne sera possible qu'à la suite de certaines expériences complémentaires. L'hypothèse la plus admissible, dans l'état actuel de nos connaissances, est qu'il s'agit dans ces phénomènes de pseudo-inhibition, d'une déviation de l'activité de la tyrosinase au profit de l'acide ascorbique, substance plus oxydable que le corps spécifiquement oxydé par le ferment, soit le paracrésol en l'occurence. A vrai dire, cette déviation n'est pas et ne saurait être immédiate, en ce sens que l'oxygène bifurque vers la vitamine oxydable, seulement après avoir été accepté par le phénol; à cet état d'oxydation fruste, et pour le moment indéterminée, le paracrésol est réduit par la vitamine C. Aussi longtemps que tout l'acide ascorbique n'a pas été oxydé en acide déhydroascorbique, les corps phénoliques du système sont soustraits à une oxydation plus complète et ne forment pas, en conséquence, les pigments prémélaniques.

Notre travail appelle en conclusion les remarques suivantes: l'acide ascorbique intervient comme un puissant agent de fixation d'oxygène par l'intermédiaire des substances phénoliques sous l'influence des phénolases. Le rôle de ces ferments dans le mécanisme des oxydations biologiques prend un sens nouveau à la lumière des faits que nous venons d'exposer. L'oxydation *complète* des phénols, qui paraissait être le but naturel et apparemment inutile du travail des phénolases, ne

serait en définitive qu'une réaction accessoire, presque pathologique de ces ferments; leur véritable mission physiologique serait d'apporter, avec un rendement beaucoup meilleur et par le moyen d'une oxydation *incomplète* des phénols, de l'oxygène à des corps beaucoup plus oxydables (vitamine C) que les phénols, considérés jusqu'à présent comme les substances spécifiquement fermentescibles des phénolases.

Cette déviation aurait enfin le double avantage de protéger la cellule contre l'accumulation de corps quinoniques et d'éviter ainsi la constitution des dérivés que ces corps forment avec les acides aminés.

Clinique dermatologique universitaire. (Professeur-suppléant Dr J. Golay.) — *Institut de Botanique générale.*

Fernand Chodat et Rodolphe Cortesi. — *Sur la coloration des membranes de mousses.*

La nature chimique des membranes de mousses a fait déjà l'objet d'études nombreuses. Les histologistes ont appliqué leurs techniques pour y reconnaître les constituants habituels de la membrane. Ils n'ont pas tardé à constater que la mise en évidence de la cellulose présente de fréquentes irrégularités.

En 1850, Schleiden déjà rencontrait quelques difficultés en utilisant l'iode dissous dans l'iodure de potassium et additionné d'acide sulfurique. Les jeunes cloisons de *Sphagnum* ne montraient pas la couleur bleue de la cellulose. Plus tard, Giokic pouvait mettre en évidence la cellulose directement chez *Atrichum*, tandis que pour d'autres mousses, telle que *Fissidens decipiens*, *Polytrichum commune*, la réaction n'apparaissait qu'après un traitement à l'acide chromique ou le mélange de Schulze. Cet auteur faisait remarquer, par ailleurs, que toutes les parties de la mousse ne réagissaient pas de la même manière. Von der Schau signalait en 1900, pour des cellules du péristome, que la réaction cellulosique au chlorure de zinc iodé est positive à des stades très précoces.

D'autre part, aucun histologiste n'a réussi à mettre en évidence la lignine chez les mousses; Giokic, puis plus tard, Czapek, signalent des résultats négatifs.