

Nachfolgend sind, ausser Hagebutten, eine weitere Rosaceen-Frucht und eine Compositen-Blüte angeführt, deren Triterpene und Pigmente sich der oben festgestellten Korrelation fügen.

Betulin aus Hagebutten (Rosaceae, Pigment Carotinoid)¹⁾. Durch Aufschlämmen in Wasser und Durchseihen durch ein grobmaschiges Sieb wurden aus Hagebuttentrestern ungefähr 130 g trockener Schalen, die noch etwas Fruchtfleisch und Samen enthielten, gewonnen. Dieses Material nach der früher beschriebenen Methode aufgearbeitet, ergab 12 mg reines Betulin-diacetat. Smp. und Mischsmp. 216—217°. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Betulin 252—253°.

Ursolsäure aus einer Crataegus-Frucht, nordamerikanische Varietät²⁾ (Rosaceae; Pigment Anthocyan). 180 g trockene und gemahlene Schalen wurden mit Benzol ausgekocht und heiss filtriert. Nach Abdestillieren des Benzols wurde drei Stunden mit alkoholischer Kalilauge am Rückfluss gekocht, worauf der Alkohol abdestilliert wurde. Der Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure und Äther geschüttelt und vom Unlöslichen (Steroline) abfiltriert. Aus der ätherischen Lösung wurde die Ursolsäure als schwerlösliches Kaliumsalz abgeschieden. Nach wiederholter Reinigung über das Kaliumsalz und Umkrystallisieren wurden 180 mg Ursolsäure vom Smp. 276° gewonnen. Der Mischschmelzpunkt mit Ursolsäure aus Kirschen (276°) zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Faradiol und Arnidiol aus den Blüten des Alpenkreuzkrautes (Senecio alpinus, Compositae; Pigment Carotinoid). 300 g trockene, in Arosa gesammelte Früchte wurden nach der früher angegebenen Methode extrahiert und die Diole voneinander getrennt. Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte, Faradiol 236—237°, Faradiol-diacetat 163—167°. Arnidiol 257°, Arnidiol-diacetat 193°.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

38. Action de la sulfo-urée sur les polyphénol-oxydases.

Son effet sur le noircissement et la respiration des pommes de terre

par Fernand Chodat et Germaine Duparc.

(31 I 44)

1. Introduction.

Un expert en boulangerie nous posa en 1942 la question suivante: comment éviter le noircissement immédiat et intense de la purée de pomme de terre crue? Cette purée devait être jointe à la pâte pour confectionner du pain de guerre; or, à peine faite, la purée brunissait et augmentait la teinte déjà foncée du pain. La cuisson préalable des pommes de terre aurait pu écarter cet inconvénient; le boulanger désirait s'en abstenir pour économiser le combustible.

Par analogie avec ce que *F. E. Denny*³⁾ préconise pour les fruits, nous proposâmes au boulanger d'employer une substance antimélanique, la sulfo-urée. Quelques essais de laboratoire nous persuadèrent

¹⁾ *H. H. Escher*, *Helv.* 11, 752 (1928).

²⁾ Diese Bezeichnung verdanke ich Herrn Prof. *Koch*.

³⁾ *F. E. Denny*. Thiourea prevents browning of plant tissues and juices. — Contribution from Boyce Thompson Institute, vol. 7, 55 (1935).

de l'efficacité du procédé qui fut alors appliqué à la panification dans les conditions suivantes: les pommes de terre, bien lavées, munies de leur pelure, sont broyées *dans* une solution aqueuse de sulfo-urée à 1 p. 1000; l'essorage s'effectue à froid, au bout de 30 minutes environ. La purée ainsi obtenue reste absolument blanche, quelle que soit la sorte de pomme de terre employée et la température à laquelle s'est déroulée l'opération. Incorporée à la pâte, cette purée ne cause aucun trouble de panification. Le pain achevé est plus clair, ne possède aucun goût anormal; sa consommation n'a point entraîné d'inconvénient. Par dessiccation à l'air, la purée traitée brunit légèrement, mais beaucoup moins que la purée témoin.

Si le procédé donne toute satisfaction au point de vue technique, il faudrait encore prouver que l'emploi, *à la longue*, d'un pain ainsi préparé est parfaitement inoffensif. Les données pharmacologiques sur la sulfo-urée sont peu nombreuses: *S. Fränkel*¹⁾ dans son livre « *Arzneimittel-Synthese* » fournit les indications suivantes: dose mortelle pour le cobaye: 4 gr. par kgr. (*Binet*). La sulfo-urée n'est pas plus toxique que l'urée (*Lusini* et *Calibebe*). L'administration de sulfo-urée à l'animal détermine des exhalations de méthyl- et éthyl-sulfures (*J. Pohl*). Suivant certains auteurs français, la sulfo-urée se trouverait à l'état normal dans l'urine.

*Masuda*²⁾ montre que l'injection de sulfo-urée au cobaye augmente le taux du soufre neutre dans l'urine; il y a aussi augmentation des esters sulfuriques; le fait est douteux pour les sulfates. Un auteur américain *Tanner*³⁾ dit que certaines levures fournissent de l'hydrogène sulfuré à partir de la sulfo-urée.

Des recherches sont en cours à l'Institut de Botanique générale de Genève sur le rôle de cette substance dans la vie des champignons et de quelques phanérogames.

Le résultat obtenu dans la pratique boulangère posait dès lors la question suivante: comment s'effectue la protection contre le noircissement, et, subsidiairement, quelles sont les modifications apportées à la respiration des tissus de pomme de terre par l'adjonction de sulfo-urée? Les expériences rapportées ci-dessous apportent une première réponse.

2. *Respiration normale des tissus de pomme de terre.*

Au cours de ces recherches, nous avons eu l'avantage de profiter des expériences faites par *J. J. A. Hellings*⁴⁾ sur la respiration des

¹⁾ *S. Fränkel*. Die Arzneimittel-Synthese. — Sechste umgearbeitete Auflage, 1927, Berlin, *J. Springer*.

²⁾ *Masuda*, Z. physiol. Ch. **68**, 28 (1910).

³⁾ *Tanner*, Am. Soc. **40**, 669 (1918).

⁴⁾ *J. J. A. Hellings*, Über den Einfluss von Substanzen, die von Pilzen gebildet wurden, auf die Atmung des Kartoffelknollengewebes. Rec. trav. bot. néerland. **38**, 151 (1942).

tissus de pomme de terre et publiées en un substantiel mémoire. La technique que nous décrivons sommairement est largement inspirée de celle de *Hellings*; nous mentionnerons, au fur et à mesure, les modifications que nous y avons faites.

Préparation des pastilles de pomme de terre.

Découper un cylindre de tissu de pomme de terre au moyen d'un perce-bouchon de 5 mm. de diamètre; immerger aussitôt le cylindre dans l'eau; débiter la portion centrale du cylindre (entre les zones libéro-ligneuses) en pastilles au moyen d'un couteau à 4 lames de rasoir *Gillette*, vissées par un écrou à 1 mm. l'une de l'autre. Les pastilles restées coincées entre les lames sont ensuite expulsées au moyen d'une aiguille et aussitôt immergées dans l'eau. Après lavage, chaque pastille-disque est coupée sous l'eau suivant le diamètre; les demi-pastilles sont séparées au pinceau pour constituer des lots rigoureusement comparables quant au nombre et à la qualité des unités. Dans chaque expérience, 80 demi-pastilles respiraient dans le flacon manométrique.

Lavage des pastilles.

Les pastilles entières sont mises dans un large tube de verre fermé à chaque extrémité par une gaze. Le tube est placé dans l'eau courante pour une nuit (12 à 18 h.). *Hellings* considère un lavage de cette durée comme le meilleur moyen de stabiliser à un niveau constant, l'activité physiologique du tissu de pomme de terre; sans lavage, les pastilles montrent un taux d'intensité respiratoire croissant avec le temps. Nous verrons plus loin l'importance du lavage pour les réactions du tissu avec la sulfo-urée.

Milieu liquide où sont immergées les pastilles durant l'expérience de respiration.

Les pastilles sont immergées dans une solution de tampon phosphate au pH 6,2. Entre 5,5 et 6,8 le pH n'exerce pas d'effet appréciable sur la respiration (*Hellings*). L'addition de sucre à ce milieu exerce un effet très irrégulier; pour les tissus frais, l'intensité respiratoire est la même avec ou sans sucre; pour les tissus provenant de tubercules longuement conservés, le sucre augmente sensiblement la respiration. Ces observations de *Hellings* résument une longue discussion sur l'influence du sucre et confirment entièrement ce que nous avons publié sur la respiration des levures fraîches et épuisées (*Chodai* et *Mirimanoff*¹⁾). Les expériences de ce mémoire ont été faites sans sucre.

Pour augmenter la respiration des pastilles, nous avons ajouté à la solution de phosphates soit de l'acide, soit de l'amide de l'acide nicotinique à la concentration de 1×10^{-6} . Six expériences faites dans ce dessein montrent que ni l'acide, ni l'amide nicotinique n'exercent, dans les conditions où nous avons expérimenté, d'influence significative sur la respiration du tissu de pomme de terre lavé. À la suite de cet échec, nous avons adopté comme « milieu de respiration » la solution tampon de phosphates au pH 6,2.

Respiration des pastilles fraîches et des pastilles lavées.

Nos expériences montrent que les pastilles fraîches consomment, durant les deux heures que dure l'expérience, moins d'oxygène que les pastilles lavées pendant une nuit.

Les différences observées d'une expérience à l'autre proviennent de la comparaison de lots divers de pastilles. En fait, les expériences qui suivront ont toujours été faites au sein d'un même lot. *Hellings* dit que le lavage détermine en moyenne une activité respiratoire s'amorçant à un niveau nettement plus élevé que celui des pastilles fraîches.

Les pastilles lavées qui sont abandonnées à l'air, noircissent moins vite et moins fortement que les pastilles fraîches. Le lavage joue donc, à lui tout seul déjà, le rôle d'un

¹⁾ F. Chodai et A. Mirimanoff, Conservation et taux respiratoire des levures. C. R. Soc. Phys. Hist. nat. Genève 52, 74—76 (1935).

traitement antimélanique; certaines des substances qui contribuent à l'oxydation enzymatique, sont éliminées grâce à leur solubilité.

Exp. n°	Pastilles fraîches mm ³ de O ₂ consommé	Exp. n°	Pastilles lavées mm ³ de O ₂ consommé
27	82	15	91
29	60	14	81
34	59	25	77
31	40	30	67
32	40	27	65
33	33	29	57
	—	28	52
	moyenne: 52 (74%)		moyenne: 70 (100%)

Conditions: 80 demi-pastilles dans 2 cm³ de milieu; température 25°.

3. Effet de la sulfo-urée.

Contrôle du réactif. Divers essais préliminaires nous apprennent que la sulfo-urée dissoute à raison de 1 p. 1000 dans la solution de phosphate à pH 6,2, ne donne lieu à aucun échange gazeux par elle-même, mesurable à la température de 25° dans l'appareil de Warburg. Il faut utiliser des solutions fraîchement préparées de manière à éliminer des effets imputables à la respiration des microbes contaminant des solutions âgées.

Mode d'application de la sulfo-urée au tissu cellulaire. Deux procédés ont été employés; le premier consiste à faire respirer les pastilles, lavées ou fraîches, dans un liquide chargé de sulfo-urée à 1 p. 1000; le réactif diffuse progressivement dans le tissu au cours de l'expérience. Cette intervention, opérée par l'extérieur de la pastille, a un effet modéré.

Le second procédé consiste à imprégner les pastilles, lavées ou fraîches, par une immersion de 3 heures dans la solution tampon chargée de sulfo-urée à 1 p. 1000. Après ce bain, les pastilles sont égouttées, puis mises dans la solution tampon ordinaire pour la mesure respiratoire. Cette intervention de la sulfo-urée, à l'intérieur de la pastille, a un effet marqué.

Les conjonctures expérimentales sont donc au nombre de 4:

Condition 1, c.-à-d. pastilles lavées, sulfo-urée extérieure.

	mm ³ d'O ₂ consommé	
	témoin	avec s.u.
Exp. n° 14 (30. I. 43), après 2 h. . . .	81	83
Exp. n° 14 (30. I. 43), après 5 h. . . .	227	243
Exp. n° 15 (30. I. 43), après 2 h. . . .	91	96
Exp. n° 28 (13. III. 43), après 2 h. . . .	52	57
Exp. n° 30 (27. III. 43), après 2 h. . . .	67	66

Dans ces conditions la sulfo-urée exerce une très faible accélération sur le pouvoir respiratoire; nous nous trouvons pratiquement à la limite de l'erreur expérimentale.

L'effet sur le dégagement de gaz carbonique semble par contre plus marqué; en présence de sulfo-urée, on n'enregistre plus que le 81% (exp. n° 18) et le 90% (exp. n° 30) du dégagement de gaz carbonique par rapport au témoin. L'antimélanique provoque donc une chute du quotient respiratoire qui passe de 0,70 (témoin 28) à 0,53 et de 0,75 (témoin 30) à 0,69.

Condition 2, c.-à-d. pastilles fraîches, sulfo-urée extérieure.

	mm ³ d'O ₂ consommé	
	témoin	avec s.u.
Exp. n° 31 (19.IV.43), après 2 h. . . .	40	35
idem 3 h. . . .	59	57
Exp. n° 32 (21.IV.43), après 2 h. . . .	40	37
idem 2 ½ h. . . .	53	49
Exp. n° 33 (22.IV.43), après 2 h. . . .	33	31
idem 2 ½ h. . . .	39	37

La sulfo-urée diminue, bien que faiblement, l'intensité respiratoire des pastilles fraîches. L'action est donc inverse de celle observée pour les pastilles lavées. Ces résultats minimes (conditions 1 et 2) n'auraient point retenu notre attention, si les indices qu'ils montrent n'avaient été plus largement vérifiés par les expériences subséquentes.

Dans l'expérience 32, nous avons mesuré le gaz carbonique dégagé. La quantité est double lorsque la sulfo-urée est présente; l'effet physique exercé par le dérivé de l'urée joue probablement là un rôle: la rétention du gaz carbonique, existant dans le tissu frais, est réduite.

Condition 3, c.-à-d. pastilles lavées, sulfo-urée intérieure.

	mm ³ d'O ₂ consommé	
	témoin	avec s.u.
Exp. n° 25 (27. II.43), après 2 h. . . .	77	73
Exp. n° 27 (5.III.43), après 2 h. . . .	65	83
Exp. n° 29 (13.III.43), après 2 h. . . .	57	74

L'augmentation de la respiration des pastilles lavées sous l'influence de la sulfo-urée est ici de 30%. Elle accentue nettement l'indication fournie par le procédé plus modéré de la sulfo-urée à l'extérieur.

Condition 4, c.-à-d. pastilles fraîches, sulfo-urée intérieure.

	mm ³ d'O ₂ consommé	
	témoin	avec s.u.
Exp. n° 27 (5.III.43), après 2 h. . . .	82	57
Exp. n° 29 (13.III.43), après 2 h. . . .	60	51
Exp. n° 34 (2.IV.43), après 2 h. . . .	59	40

Dans ces conditions la sulfo-urée réduit nettement l'activité respiratoire du tissu de pomme de terre (26% en moyenne). Cette diminution confirme la faible action exercée lorsque la sulfo-urée agit de l'extérieur sur les pastilles fraîches.

Signalons ici que la sulfo-urée ne peut pas *décolorer* un jus ou un tissu de pomme de terre bruni par l'oxydation. Cette décoloration a pourtant été réussie par *F. E. Denny*, avec le jus de pomme oxydé. Cette discordance vient du fait que les pigments foncés produits par les oxydations enzymatiques n'ont pas tous la même constitution chimique. Pour les pommes de terre, l'azote aminé qui se joint aux quinones formées, confère à la réaction une irréversibilité propre aux mélanines.

Ces mesures du paragraphe 3 permettent de tirer les conclusions suivantes :

1^o La sulfo-urée empêche le brunissement du tissu de pomme de terre sans en modifier considérablement l'absorption d'oxygène. L'oxydation mélanique n'utilise donc qu'une faible partie de l'oxygène incorporé par le tissu.

2^o Employons le terme d'« oxycaptation » pour désigner la totalité de l'oxygène absorbé sous l'influence du tissu ; il comprend celui destiné aux actes respiratoires et celui employé par les oxydations dues aux polyphénol-oxydases. La sulfo-urée augmente l'oxycaptation du tissu lavé et réduit celle du tissu frais. Ces catalyses positives et négatives ne dépassent pas le 30 % de l'intensité de l'oxycaptation.

Cette seconde conclusion peut être interprétée par l'hypothèse suivante :

Le lavage, opération antimélanique, enlève au tissu certains principes solubles qui participent au brunissement. Les pastilles fraîches possèdent encore ces principes ; en présence de sulfo-urée, ils sont soustraits à l'oxydation ; simultanément la sulfo-urée est bloquée. En conséquence, l'oxycaptation est réduite.

Chez les pastilles lavées, la sulfo-urée n'est pas bloquée, et fonctionne comme auxiliaire du système préposé à capter l'oxygène. La sulfo-urée, dans ce cas, facilite l'oxycaptation.

4. *Effet du para-crésol.*

Les substances mélanogènes que le lavage élimine du tissu appartiennent à la classe des composés phénoliques ; n'en connaissant — pour le moment — ni la quantité, ni les espèces, il est impossible de préciser les réactions de ces substances avec la sulfo-urée.

Pour résoudre cette difficulté, nous avons ajouté du para-crésol au système expérimental qui comporte désormais : à l'extérieur de la pastille, dans le liquide tampon : l'oxygène atmosphérique, le para-crésol et la sulfo-urée ; à l'intérieur de la pastille : les ferments respiratoires, les polyphénol-oxydases et les mésocatalyseurs naturels de ces enzymes.

On néglige provisoirement les corps phénoliques du tissu. Les expériences sont faites avec des pastilles lavées.

L'expérience n^o 20 (13. 2. 43) nous apprend que l'autoxydation du para-crésol, aux concentrations 0,04% et 0,08% en milieu tampon phosphate pH 6,2, est négligeable ; 2 cm³ de ces solutions captent en deux heures, à la température 25°, de 1 à 4 mm³ d'O₂, les pastilles étant bien entendu absentes !

On constate à la fin des mesures (2 h.) que les liquides qui ont servi de milieu respiratoire ont pris des teintes allant du rose orange au rouge cerise, suivant la concentration du p-crésol. Les pastilles, elles aussi, sont fortement colorées dans les mêmes teintes.

		mm ³ d'O ₂ consommé			
		témoin	p-c. 0,04%	p-c. 0,08%	p-c. 0,16%
Exp. n° 16 (2.II.43)	en 2 h.	64	81		
idem	en 2 h. $\frac{3}{4}$	88	111		
Exp. n° 18 (6.II.43)	en 2 h.	78	71		
idem	en 4 h.	160	161		
Exp. n° 19 (6.II.43)	en 2 h.	78	—	109	228
Exp. n° 22 (20.II.43)	en 2 h.	—	192	268	508
idem	en 4 h.	—	210	290	620
Exp. n° 23 (20.II.43)	en 2 h.	—	230	357	523

Nous avons défini plus haut l'oxycaptation comme étant la somme de l'oxygène incorporé par la respiration et de l'oxygène utilisé par les phénols oxydables. Il y a lieu de distinguer ces deux quantités et de chercher s'il y a proportionnalité entre les quantités offertes de phénols et les quantités d'oxygène que l'expérience indique pour leur oxydation.

Les expériences témoin nous permettent de fixer à 90 mm³ d'O₂, la respiration de 80 demi-pastilles en 2 heures à la température de 25° et au p_H 6,2. Si nous défalquons cette respiration de l'oxycaptation, nous trouvons alors les quantités d'oxygène mobilisées par les polyphénolases au profit du para-crésol ajouté. Une moyenne établie pour les expériences 19, 22, 23 permet ensuite de fixer les coefficients de proportionnalité suivants, entre la dose de p-crésol et l'oxygène capté par lui:

dose de p-crésol	1	2	4
coefficient.	1	1,8	3,9

Les proportions sont satisfaisantes étant donné les conditions et le nombre des expériences.

Dès que l'oxydation du p-crésol offert est accomplie, le taux de l'oxycaptation retombe à un niveau qui correspond à celui de la respiration normale.

5. Effets combinés de la sulfo-urée et du p-crésol.

Dans ces conditions, les pastilles et les liquides où elles respirent, restent parfaitement incolores, même après plusieurs heures d'expérience. L'action protectrice de la sulfo-urée se marque doublement: à l'égard du tissu et à celui du p-crésol ajouté.

Les conditions des expériences qui suivent sont donc: pastilles lavées: mélange tampon phosphate p_H 6,2, enrichi à raison de 0,04%, 0,08% et 0,16% de para-crésol; cette liqueur crésolée contient en plus de la sulfo-urée à la concentration de 1 p. 1000. Les liqueurs témoin manquent de p-crésol.

	mm ³ d'O ₂ consommé			
	sans p-crésol	avec p-crésol		
		0,04%	0,08%	0,16%
Exp. n° 17 (8.II.43) en 2 h. .	73	98		
Exp. n° 21 (13.II.43) en 2 h. .	—	—	80	97
Exp. n° 24 (27.II.43) en 2 h. .	—	96	91	110

Ces chiffres sont nettement inférieurs à ceux obtenus dans les expériences faites avec p-crésol sans sulfo-urée; celle-ci entrave donc l'oxydation du p-crésol. On peut, en effet, ajouter une, deux, quatre doses de ce corps oxydable sans enregistrer d'augmentation significative de l'oxygène capté par le système. Ces données volumétriques confirment celles fournies par la colorimétrie.

Ce qui se passe pour le p-crésol ajouté au système expérimental doit être également vrai pour les substances phénoliques naturelles du tissu. L'inhibition partielle de la respiration des pastilles fraîches par la sulfo-urée, que nous avons attribuée au paragraphe 3, à un blocage des principes phénoliques naturels, se trouve ainsi vérifiée.

La protection de la sulfo-urée s'étend aux oxydations enzymatiques des substances phénoliques; elle n'atteint pas, semble-t-il, la consommation de l'oxygène par les ferments respiratoires. Si cet effet électif se confirme, il pourra rendre d'importants services à l'analyse enzymatique.

6. Réaction de la sulfo-urée avec le p-crésol.

Si nous considérons au point de vue moléculaire les quantités de sulfo-urée et de para-crésol mises en œuvre dans nos expériences, nous constatons que les solutions à 0,04 % et 0,08 % sont hypotoniques par rapport à la solution de sulfo-urée à 1 p. 1000, c.-à-d. 0,0131 M. La concentration 0,16 % de p-crésol, soit 0,0148 M, est pratiquement équivalente à celle de la sulfo-urée.

Que se passera-t-il si nous ajoutons au système du p-crésol en quantité moléculairement supérieure à celle de la sulfo-urée ?

Dans l'expérience n° 26, nous avons réduit la concentration de la sulfo-urée à 0,5 p. 1000 et mesuré l'oxycaptation (80 demi-pastilles lavées, 2 h., tampon phosphate p_H 6,2) dans les trois conditions suivantes:

	mm ³ d'O ₂ consommé
0,00658 M sulfo-urée (= 0,5 p. 1000) + p-crésol 0,0037 M	(0,04%) . . 100
0,00658 M sulfo-urée (= 0,5 p. 1000) + p-crésol 0,0074 M	(0,08%) . . 109
0,00658 M sulfo-urée (= 0,5 p. 1000) + p-crésol 0,0148 M	(0,16%) . . 162

Les chiffres de cette expérience montrent que dès que l'équimolécularité est dépassée, l'effet protecteur se dissipe. Cela revient à dire que la réaction entre le para-crésol et la sulfo-urée se fait molécule à molécule.

Dans les conditions naturelles, il semble que la concentration de 1 p. 1000 de sulfo-urée soit amplement suffisante pour assurer le blocage des substances phénoliques présentes dans le tissu.

Ces constatations stoechiométriques pourraient servir de base à un dosage biologique des substances phénoliques libres. Soit une série d'éprouvettes, renfermant chacune une solution tampon contenant une quantité fixe et inconnue de corps phénolique oxydable et des quantités connues et croissantes (d'éprouvette en éprouvette) de sulfo-urée; toutes les éprouvettes reçoivent alors une même quantité de phénol-oxydase et sont agitées à l'air: les éprouvettes dont la concentration en corps phénoliques est inférieure à la concentration en sulfo-urée, resteront incolores.

Nous n'avons point trouvé d'indications dans le *Beilstein* sur les réactions de la sulfo-urée avec les substances phénoliques. Cette lacune

assigne provisoirement une limite à notre interprétation du mécanisme de cette fonction antimélanique.

Remarques critiques.

Paragraphe 2. *Hellinga* fournit dans son ouvrage (p.170) un résumé des études faites sur la respiration normale des pommes de terre. Il y ajoute ses propres conclusions concernant l'influence d'un certain nombre de facteurs expérimentaux sur l'intensité de cette respiration. L'article de *Hellinga*, orienté vers la phytopathologie, rend compte de la stimulation du pouvoir respiratoire que détermine l'infection des pommes de terre par le *Gibberella Saubinetii*.

D'autres auteurs, *Miller*, *Guthrie* et *Denny*¹⁾ ont étudié les substances telles que le chlorure d'éthylène, l'éthyl-mercaptan et les butylhalides, qui élèvent le pouvoir respiratoire des pommes de terre.

Paragraphe 3. Le sort de la sulfo-urée dans le tissu est mal connu. Rappelons à ce propos que l'eau oxygénée en milieu neutre transforme la sulfo-urée en acide sulfinique, le soufre devenant tétravalent. La formation d'eau oxygénée étant fréquente dans les processus d'oxydation biologique, il n'est pas exclu qu'une partie de la sulfo-urée qui pénètre dans les cellules, subisse un sort analogue.

L'action de la sulfo-urée sur les enzymes paraît négligeable. L'expérience rapportée plus haut en fournit la preuve: dès que le p-crésol dépasse en concentration moléculaire la sulfo-urée, le corps phénolique devient l'objet d'une oxydation enzymatique, ce qui n'aurait point lieu si le ferment avait été paralysé ou altéré. A cet égard, notre expérience confirme celle d'*Overholser* et *Cruess*²⁾ qui prouvent que la sulfo-urée peut inhiber l'oxydation de la benzidine par la peroxydase, sans toutefois porter atteinte à l'intégrité du ferment.

Les chimistes ont décrit un certain nombre de complexes entre la sulfo-urée et le cuivre. Ce fait pourrait avoir de l'importance, étant donné la nature cuprique des polyphénol-oxydases. Cependant, ni nos expériences, ni celles d'autres auteurs n'apportent la preuve d'une réaction directe entre la sulfo-urée et les ferments dont elle entrave l'action. Une réserve doit être faite: *Denny*³⁾ signale le fait suivant: si l'on congèle des tissus de fruits préalablement imprégnés par des solutions diluées de sulfo-urée et que l'on conserve au-dessous de 0° ces objets, on peut alors dégeler, laver et même broyer ces tissus dans l'eau sans observer de noircissement. Or, tel n'est pas le cas, pour les tissus simplement imprégnés puis séchés; aussitôt que lavés et exposés à l'air, ces tissus brunissent de nouveau à la suite de l'élimination par lavage de la sulfo-urée. Dans le cas des fruits congelés, *Denny* pense que la rupture des cellules par le gel a permis une meilleure pénétration de la sulfo-urée qui finit à la longue par altérer le système enzymatique responsable du brunissement.

L'oxydation mélanogène des phénols a été étudiée avec plus de détail en présence de polyphénol-oxydases isolées ⁴⁾ ⁵⁾ qu'en présence de cellules vivantes. A cette der-

¹⁾ L. P. Miller, J. D. Guthrie and F. E. Denny, Induced changes in respiration rates and time relations in the changes in internal factors. Contribution from Boyce Thompson Institute, 8, 41 (1936).

²⁾ E. L. Overholser and W. V. Cruess, A study of the darkening of apple tissue. Calif. Agric. Exp. Sta. Techn. Pap. 7 (1923).

³⁾ F. E. Denny, Inactivation of the browning system in frozenstored tissues. Contribution from Boyce Thompson Institute 12, 309 (1942).

⁴⁾ F. Chodat, Sur la fonction anti-tyrosinase du glutathion «in vitro». C. R. Soc. Phys. Hist. nat. Genève 52, 73—74 (1935).

⁵⁾ F. Chodat et P. Brunschwig, L'oxygène fixé au cours de la mélanogénèse. C. R. Soc. Phys. Hist. nat. Genève 55, 25—28 (1938).

⁶⁾ F. Wyss-Chodat et F. Chodat, Action de la vitamine C sur l'oxydation enzymatique d'un monophénol. C. R. Soc. Phys. Hist. nat. Genève 56, 53—58 (1939).

nière catégorie de recherches il faut rattacher celles de *Boswell et Whiting*¹⁾ qui assurent que le 67% de la respiration des tissus de pomme de terre fait appel au système Cu-catéchol-oxydase; une respiration résiduelle représentant le 33%, échapperait à l'intoxication cyanhydrique. Suivant *Hellinga*, l'addition de p-phénylènediamine et de p-oxyphénylglycine augmente nettement la consommation de l'oxygène par le tissu de pomme de terre; ce surplus n'est pas simplement attribuable à l'oxydabilité de ces substances phénoliques; en effet, le quotient respiratoire ne tombe, sous leur influence, que de 1,00 à 0,95; par ailleurs, l'oxydation supplémentaire dépasse nettement l'oxydation prévisible par le calcul des concentrations mises en œuvre. *Boswell et Whiting* montrent, eux aussi, que la pyrocatechine et d'autres o-dioxyphénols élèvent le taux respiratoire sans modifier le quotient respiratoire. Dans le cas de la pyrocatechine, il y a pourtant une inhibition rapide due à la formation de la quinone. L'augmentation serait, suivant ces auteurs, de 20%; les o-dioxyphénols, incorporés dans le système respiratoire, y jouent un rôle de mésocatalyseur.

Rappelons pour terminer que la sulfo-urée a été employée entre autres substances, pour rompre le « sommeil » des tubercules de pommes de terre; par ce traitement, les tubercules développent prématurément leurs pousses! Ce réveil de la croissance des méristèmes semble donc dépendre, en partie, de l'arrêt du travail des polyphénol-oxydases. Cette relation est acceptable jusqu'au moment où d'autres effets de la sulfo-urée seront découverts et rendront compte de la rupture du rythme physiologique du tissu.

CONCLUSIONS.

1. La purée de pomme de terre crue, imprégnée par une solution aqueuse de sulfo-urée à 1 p. 1000 ne noircit plus par oxydation à l'air.

2. Cette action est préventive et non curative.

3. L'addition de l'antimélanique au tissu n'en modifie que faiblement la consommation d'oxygène. La sulfo-urée se comporte, à cet égard, très différemment de la vitamine C, qui augmente considérablement la consommation en oxygène du tissu, tout en le protégeant contre le noircissement.

La sulfo-urée bloque les substances phénoliques naturelles du tissu *frais* de pomme de terre et simultanément en réduit la consommation d'oxygène (ad 26 %).

La sulfo-urée augmente (ad 30 %) la consommation d'oxygène d'un tissu de pomme de terre *lavé*, donc dépouillé d'une fraction importante de ses substances phénoliques naturelles.

4. La sulfo-urée protège le para-crésol contre l'oxydation enzymatique: chaque molécule de sulfo-urée bloque une molécule de p-crésol. L'oxydation enzymatique réapparaît dès que la concentration moléculaire du p-crésol dépasse celle de l'antimélanique.

Institut de Botanique générale, Université
de Genève.

¹⁾ *Boswell, J. G. and Whiting, G. C.*, A study of the polyphenol oxidase system in potato tubers. *Ann. Botany [New series]* 2, 847 (1938).