

ビタミンのポーラログラフイー

館 勇

I. ポーラログラフ法の概要

ポーラログラフイー (Polarography) とは、ポーラログラフ法で研究する電気化学部門の學問である。而して、ポーラログラフ法とは、滴下水銀電極を多くの場合陰極とし、陽極には広い水銀面の電極、或ひは分極を起さない電極、例えば、甘汞電極或いは硫酸水銀電極を用いて電解を行い、その場合、電解電流電壓曲線をポーラログラフ (Polarograph) とする装置で自動的に寫眞に撮る方法である。このようにして得た電解電流電壓曲線の寫眞をポーラログラム (Polarogram) と呼んでおる。このポーラログラムを考察して、溶液電気化学を研究する學問がポーラログラフイーである。

ポーラログラフ法では、非常に鋭敏な檢流計、例えば、その感度が $10^{-8} \sim 10^{-9}$ Amp/mm/m と言う様なものを使用しておる。従つて、電解還元なり、或いは酸化を受ける物質が微量でも、その電解を充分觀察することが出来る。

ポーラログラフ法の大要を圖示すると第1圖の様である。

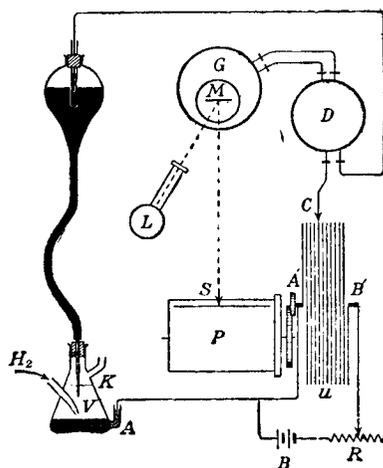
電解瓶Vの溶液内に挿入せられた毛細管Kより滴下する水銀滴 (3~4秒に1滴) と広い水銀面Aとの2つの電極で電解を行う。而して、この電解装置に徐々に電圧を加えて行くのであるが、それには、豫め抵抗Rによつて2 volt などに調接せられた電源Bから、自動的に廻轉するドラムUに巻かれた一様な抵抗線 A' B' 上を、滑車Cをすべらせてゆくことによつて自動的に加電圧を上昇させてゆく。或る電圧で電解が行われ、電流が流れると、檢流計Gの鏡Mが振れる。すると、光源Lのスリットを通る光の暗箱中に巻かれた印畫紙P上での像Sが移動する。つまり檢流計の動きが描かれるわけである。尚、この印畫紙を巻きつけた筒は、電圧を上昇させてゆくドラムと同時に廻轉するようにしてあるから、結局、印畫紙の上には、電流電壓曲線が描かれるのである。

ポーラログラムの1例を示すと第2圖の如きものである。

ポーラログラムを精査することによつて、電極に於いて起る反應を考察することが出来る。

第2圖によつて見られる通り、電氣的に還元される物質が存在すると、その物質によつて特

第1圖 ポーラログラフ模式圖



定の電位で電流が増加し、その濃度に
 應じて、その電流の強さは一定になる。
 即ち、一つの段階を示す。これを私達
 は、「ポーログラフ波」と言つてお
 る。そして、この一定になつた電流を
 「擴散電流」(Diffusion current)、或
 いは「飽和電流」(Saturation current)
 などと言つておる。俗に、これを「波
 の高さ」と言う。波の高さの半分に達
 したときの電位、これを、「半波電位」
 (Half-wave Potential) と言う。その
 電位は、夫々の物質に對して、その濃
 度に無關係に定つた電位であつて、私
 は「標準電解還元壓」(Standard electro-
 lytic reduction potential) と呼んだ。
 この電位は、可逆的な酸化還元系の酸
 化還元電位 (Redox potential) に該當するものである。又、波の高さ、即ち、擴散電流の大き
 さは、

$$I_d = 0.63 n \cdot F \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$

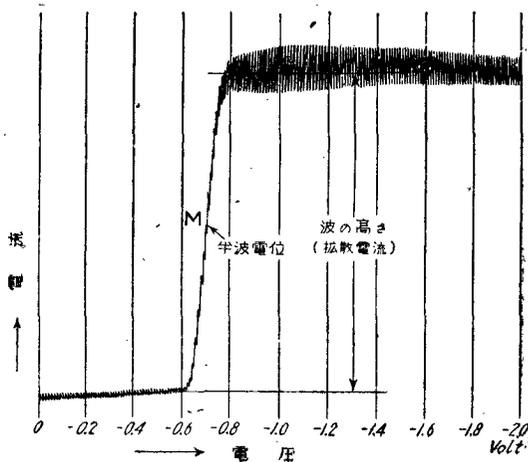
であらわされることを、D. Ilkovic(1934)が明かにした。(I_d: 擴散電流の大きさ、n: 電解に
 關與する電子の數、F: フアラデー恒數、C: 被還元物質の濃度、D: 被還元物質の擴散恒數、
 m: 滴下極より毎秒流出する水銀の重量、t: 滴下間隔の時間) 従つて、與えられた毛細管電極
 では、 $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ は一定であるから、一定の條件では $I_d = K \cdot C$ (K: 比例恒數) となり、濃度に
 比例するのである。

ポーログラフ法では、前に述べた様に、極めて鋭敏な檢流計を用いるので、還元される物
 質の濃度が、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Mol/L でも、明確な波を興える。従つて、極めて微量の物質でも檢出
 することが出来る。そして、標準電解壓によつて定性し、波の高さによつて定量が出来るから、
 廣く、微量分析に應用せられておる。ポーログラフ法に於いては、金屬を分析する場合、夫
 々のイオンの析出電位が、0.1 Volt 位の差を持つておれば、化學分析の場合の様に、夫々個々
 の成分を分離することなく、一つの溶液から同時に定量することが出来る便利さがある。例え
 ば、數種金屬イオンの混合液のポーログラムの1例を示すと第3圖の様である。

この様に、ポーログラフ法は、化學分析、特に、微量分析に、スペクトル法と並んで廣い
 應用の一面を持つており、現今においては、金屬並びに合金などの分析に實用化しておる。微
 量分析の1例としては、75番の元素である Rhenium がマンガン鹽類中に存在することを、1926
 年 Heyrovsky 等が本法によつて發見したことは、Rhenium の化學にとつて一大貢獻であつた。

第 2 圖

$\frac{1}{10}$ N-KNO₃ 中に於ける 10^{-2} N-Pb(NO₃)₂ の
 ポーログラム
 陽極電位: +0.2205 Volt
 檢流計感度: $\frac{1}{50}$ (0.15 × 10⁻⁹ Amp/mm/m)



ポーログラフ法は、只に、分析化学上のみならず、電極反応、或いは、電解反応乃至は酸化還元反応を考察する上に、有利な研究方法である。

本法が公表せられたのは、1923年であつてその創始者は Prague の J. Heyrovsky 教授と、元本研究所員の志方教授の兩氏で、ポーログラフという名稱の提案者は、實に、わが志方博士であつたのであつて、いわば、ポーログラフ法の發祥地の一つは、わが京都大學であるといつても過言ではないのである。

其の後、本法による研究が世界各地で行はれ、現在までにおそらくその研究報告は1000以上になつておると思はれる。電氣化学的な新しい方法として提案せられたポーログラフ法も、今や、ポーログラフイヤーと呼ばれるべき、電氣化学の一分子の學問としての形態を整えたことになつた。戦時中の歐州の状況、特に、ポーログラフイヤーの發祥地である Prague の J. Heyrovsky 教室の状況を知る由もないが、戦前より米國に於いては、I.M. Kolthoff, J.J. Lingane, O. H. Müller 氏等が、はなばなしい活動を見せており、最近の状勢を見ても、米國では非常に盛んに、その研究が行われておる様である。

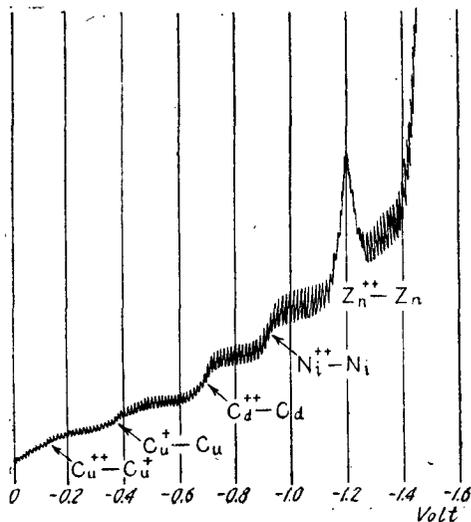
私達の研究室に於いては、志方先生以來、主として、有機化合物を對象としてのポーログラフイヤーを行つて來た。そして、いくつかの研究報告をも出し、同族の被還元性有機化合物の間には、その還元壓について、「電氣的陰性律」(Electronegativity rule) が成立することなども明かにした。その後も引続き、種々の有機化合物について研究を行い、更に、滴水水銀電極の理論的な研究をも行つておる。これらに就いては、既に報告したのものもあるので、本日は、私達の研究室に於いて行つておる、ビタミンのポーログラフイヤーの概要を述べ、ポーログラフ法の應用性の一部を御紹介しようと思ふ。

II. ビタミンのポーログラフイヤー

ビタミンのポーログラフイヤーについては、これまでにビタミンCについては、Kodiček⁽¹⁾等(1938), φsterud⁽²⁾(1939), Kirk⁽³⁾(1941), 岡田⁽⁴⁾(1943-44), ビタミンB₁については、Bergh⁽⁵⁾等(1938), Zambotti⁽⁶⁾等(1939), Sartori⁽⁷⁾等(1944), Lingane⁽⁸⁾等(1941), ビタミンB₂については、蒼居⁽⁹⁾(1939), Lingane⁽⁸⁾等(1941), 館⁽¹⁰⁾(1944), ニコチン酸については、

第 3 圖

金屬イオンの析離のポーログラム
 1N-NH₄0.3N-NH₄Cl 溶液中に於ける CuSO₄,
 CdSO₄, NiCl₂, Zn(NO₃)₂ (何れも濃度10⁻³N)
 陽極電位: -0.1833 Volt
 檢流計感度: 1/20 (0.15 × 10⁻⁶ Amp/mm/m)



館⁽¹¹⁾(1927), Lingane⁽⁸⁾等(1941), パントテン酸, 及びビタミン B₆ については, Lingane⁽⁸⁾等(1941), ビタミン E については, Irvin⁽¹²⁾等(1941), Laver⁽¹³⁾等(1942), ビタミン K については, Hershberg⁽¹²⁾等(1940)の報告などが提出せられておる。しかし, 海外の研究についても, 1941年迄の報告では, 精細な研究は殆んどない様である。現在までの所, 私達の研究室に於いては, ビタミン B₁, B₂, C 及びこれに関連してグルタチオン等について, 若干の研究を行つたが, ビタミン B₁ については, これまでなされたポーログラフ的な研究の色々な手段を動員し, 一方, ビタミン B₁ についての他の化学的な或いは生化学的な研究をとり入れることによつて複雑なポーログラフ的な現象を説明してゆき, そして又, その結果より, 化学的な或いは生化学的な性質を研究してゆくと云う, ポーログラフ法による研究の一つの興味ある部面を示すものと思はれるから, これを主として述べてみたいと思う。

(1) ビタミン C 及びグルタチオン

水産講習所の岡田郁之助博士は, ビタミン C のポーログラフイーを可成り詳しく研究し, 果實罐詰などについてビタミン C のポーログラフ法による定量を實用化し, ビタミン C 水溶液の空気酸化に對する安定剤の探索などに應用した。私達の研究室でも, 野村男次君がこの研究を行つた(昭和17年)。ビタミン C は, ポーログラフ的には, その還元型の酸化液しか與えない。第4圖にこの1例を示す。

一般に, 有機化合物の電解酸化還元には溶液の水素イオン濃度(pH)が著しい影響を與える故に, 種々のpH値の緩衝液を用いてpHを一定にして, ポーログラムを撮影する必要がある。そして, 例えば, 種々のpH値の溶液に就て標準電解壓 π_0' を測定し, π_0' -pH 曲線を描くことによつて, 電解の機構などを考察するのが常法である。

ビタミン C について, π_0' -pH 曲線を描くと第5圖の様になる。

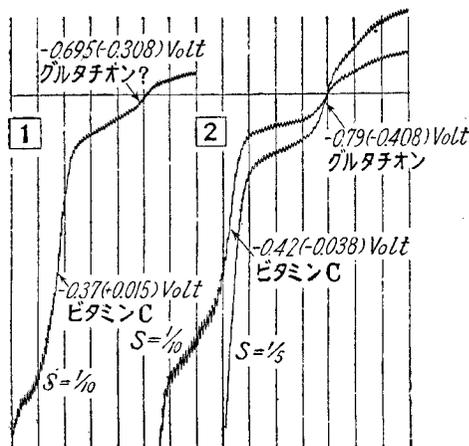
この結果, π_0' と水素イオン濃度との關係は,

$$\pi_0' = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln (K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2)$$

であらわされることがわかる。そして, 圖に於ける曲線の屈折點より, 2つの解離指數として $pK_1 = 6.8$, $pK_2 = 11.8$ が求められる。又, この曲線より, 還元型ビタミン C の酸化には2原子の水素が關與することが推定せられる。そこで, この反應は,

第 4 圖

- 1 トマト果汁 4 c.c. + PH=7.0 緩衝液 2 cc, 陽極: 1-N H₂SO₄ 硫酸水銀極 (E=+0.385 Volt) (波高よりのビタミン C の定量値 16.8 mg%)
- 2 PH=7.0 緩衝液中に於ける 10⁻³ Mol ビタミン C + 10⁻³ Mol グルタチオン 陽極: 1-N H₂SO₄ 硫酸水銀極 (E=+0.382 Volt) 圖における () 内の電位は陽極電位を補正せる電位



アスコルビン酸



デヒドロアスコルビン酸

の様に、デヒドロアスコルビン酸の生成を考えなければならない。しかし、もし、この反応が可逆的であれば、デヒドロアスコルビン酸の還元波もポーログラムに得られなければならない。しかし、自然物を用いても、或いは、ビタミンCの水溶液を自働酸化させた場合、或いは酸化酵素を用いて酸化した場合、何れに就いても、酸化型の還元波は得られていない。これは、さきに示した

反応が不可逆なためか、或いは可逆的であるとしても、可逆的な酸化還元反応の酸化型（デヒドロアスコルビン酸）より更に不可逆的な酸化型へと変化している為か、未だ疑問の点である。酸化還元電位による研究に於いても、ビタミンCが果して可逆的な酸化還元系であるかは未だ議論の餘地がある。ポーログラフ法に於ても、さきに述べた様に、その還元型の酸化波だけしか得られていないことや、その酸化電位、例えば、 $pH=7.0$ に於ける半波電位 $\pi'_0 = +0.2434$ volt は Borsook などが、解離恒数より計算せる $E'_0 = +0.066$ volt (何れも水素瓦斯電極規準) の値に比して極めて陽であることなどと共に、今後、更に詳しく検討しなければならないと考えておる。

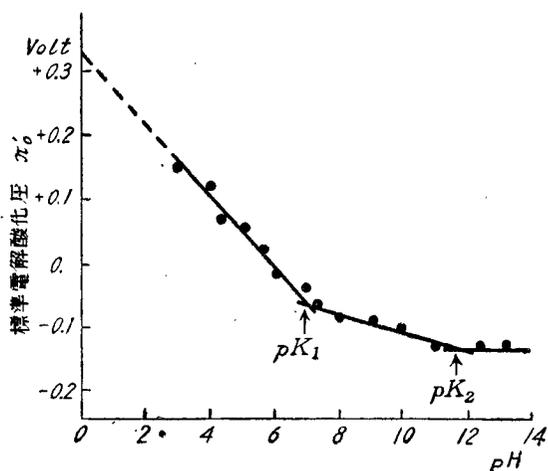
しかしながら、ポーログラフ法では、その還元型の酸化波によつてポーログラフ的に定量することが出来る。そこで、他の化学的な方法と同じ様にして、酸化型ビタミンCを化学的に還元して還元型とし、その酸化波によつて定量する。この総ビタミンCの値より、還元型のみを減すると、酸化型ビタミンCは定量出来る。この様にして、果汁、蔬菜、緑茶などについて満足すべき結果を得ておる。

ビタミンCと同じやうに、グルタチオンについても、その酸化還元電位が、Nernst の式に當てはまらないことから、その酸化還元の可逆性が疑われてきた。私達の研究室では最近、黒岩芳郎氏(キリンビール株式会社)と協力して、ポーログラフ法によつてこの問題を研究しておる。グルタチオンは、ビタミンCと異なり、 pH の全領域に於いて、還元型の酸化波と、酸化型の還元波を得ておる。しかし、キノヒドロソ等に見られる様な可逆的な酸化還元波とその趣きを多少異にする。これについては、陽極に於ける水銀イオンの溶出と、SH 基との反応などを考慮しながら、詳しく研究しておるが、グルタチオンとビタミンCは、その酸化電位が可成

第 5 圖

ビタミン C の π'_0 - pH 曲線

$$\pi'_0 = +0.330 + \frac{0.057}{2} \log(K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2)$$



り異なつてゐるから、第4圖に示す様に、極めてよく分離したポーラログラフ波を示す。そこで、両者が共存する場合の同時定量が可能である。化學的には兩者混在する場合の分離定量は困難視されているから。或る濃度範圍の資料については、この方法は極めて適當と考えられる。私達はこれを用いて、ビタミンC酸化酵素のビタミンC(酸化に對するグルタチオンの影響などを觀察しており、郷千枝子女史(大阪市立生活科學研究所)は、自然物中例えば、綠豆もやしなどについてビタミンCと他の酸化還元物質との分離定量の研究を行つて居られる。

(2) ビタミン B₂

ビタミン B₂ については、私は昭和11年多少豫備實驗を行い、昭和15年よりビタミン B₂ の純品について實驗を行つた。(Lingane 等の報告も1941年に發表せられておる故、殆んど同時に手をつけていたわけである。)更に、その後、野村男次君も研究を行つた。これらの結果によると、ビタミン B₂ は pH の全領域に於いて還元波を示し、その標準還元壓 π_0' は pII=1~9 の範圍では、

$$\pi_0' = \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln[H^+]$$

であらわれ、例えば、pH=7.0 では $\pi_0' = -0.445$ volt であつた。しかし pH=9~12 の範圍では殆んど pII に影響せられず、例えば pH=9.0 では $\pi_0' = -0.565$ volt であつた。又 0.1N-NaOH 溶液中では特に陰で、 $\pi_0' = -0.679$ volt であつた。又、ポーラログラムの波高とビタミン B₂ の濃度との關係は直線關係であり、従つて定量可能で、二・三の B₂ 製剤について、その含量を測定し、満足な結果を得た。0.1N-HCl 溶液中でアークランプで照射するとポーラログラフ波の電位は約 0.1 volt 陰に傾いた。これは、Lumichrome となつた爲と考えられる。このことは、中性溶液中で散亂光の影響によつても認められる故、中性溶液に於けるビタミン B₂ の定量等の實驗には、充分光の影響を考慮しなければならない。

尙、酸性溶液のポーラログラフ波の上昇部分に、小さい極大波が現れていた。最近、森、泰氏及び村田希久博士(大阪市立生活科學研究所)は、これを擴大することによつて、2段波として分離することに成功し、その機構について、ビタミン B₂ のセミキノン型などと關係づけて考察されつつある。Brdiccka⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾(1941—42)も、これについて還元物質の吸着などより論じておる。

(3) ビタミン B₁

ビタミン B₁ 鹽酸鹽を種々の pH 値の緩衝液に溶解し、そのポーラログラムを撮影してみると、酸性及び中性溶液では -1.2 Volt 附近よりポーラログラフ波の上昇は認められるが、階段狀の擴散電流を示さない。pH=9.23 よりアルカリ性で始めて、典型的なポーラログラフ波が 2.0 Volt 近くの電位であらわれた。pH=11.08 及び 12.38 の溶液では極大波を示した。これらの波の波高は、ビタミン B₁ の濃度が大になると高くなるが、極めて不安定で反覆撮影を行うと毎回異なる波形を示し、15~30分間放置後撮影せる場合の影響はむしろ少なかつた。

pH=9.97 の緩衝液に於いて、ビタミン B₁ の溶解後のポーラログラムの變化をしらべると 30分後に於て明瞭な波を示し、1時間後波形の變化はあつたが波高は増加し、3時間後波形は

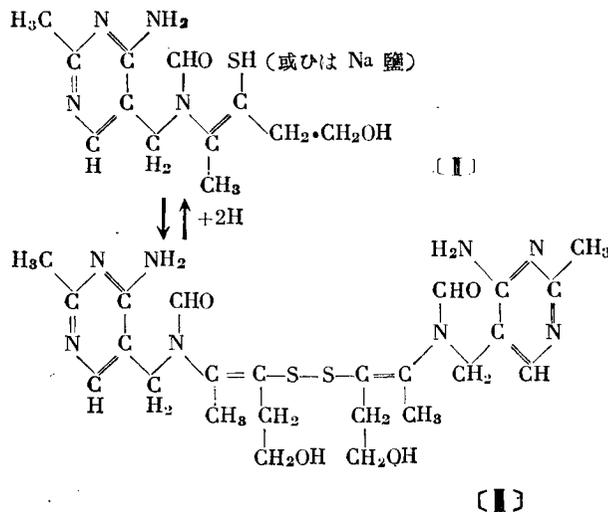
—SH 基は常に補給せられる。この波は、コバルト鹽を含む、アンモニア・鹽化アンモニウム緩衝液の中に於いて、更に典型的となる。システイン、シスチン、グルタチオン及びこれらを含む蛋白質などは、 10^{-3} Mol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 10^{-1}$ N- $\text{NH}_3 + 10^{-1}$ N- NH_4Cl (pH=9.50)なる組成の溶液で、コバルト析出波の次に、所謂「蛋白波」と呼ばれる極大波を示し、この波は上記の様に—SH 基をもつ化合物、或いはそれに還元しうる—SS—化合物だけに特異的である。そして、その機構も、さきに述べたと全く同様に、—SH 基の水素の析出と考えられており、このことは、Brdicka によつて詳しく論ぜられた。

そこで、ビタミン B_{12} についてこれを行つた所、第6圖〔I〕の様なポーラログラムが得られた。この組成の溶液ではpH=9.50 であるから、ビタミン B_{12} は—SH 型化合物に變化し、このものによつて、所謂「蛋白波」の如き特異な波が示されたと解し得るわけである。

この場合、—0.55Volt に一つの還元波があらわれたが、これは、コバルト鹽を除いた液即ち 10^{-1} N- $\text{NH}_3 + 10^{-1}$ N- NH_4Cl の溶液、或いは 10^{-2} N- NaOH の溶液でも得られた。これは、後に示す様に、—SH 型化合物の一部分が溶液中の酸素による自動酸化で出来た—SS—型化合物の還元波であることがわかつた。

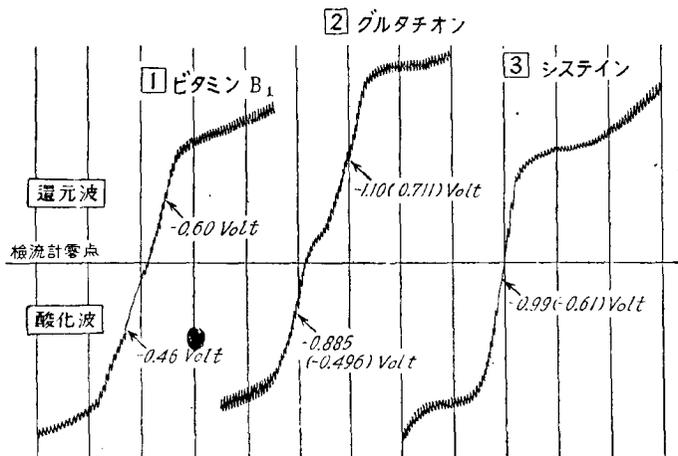
Zima (1940) は、ビタミン B_{12} に對するアルカリの作用で、無色の Na 鹽を得て、このものに構造式〔II〕を與えた。この無色の Na 鹽を沃度で酸化すると、Disulfide 化合物〔III〕が得られ、これを鹽酸・亞鉛で還元するとビタミン B_{12} にもどることを知り、ビタミン B_{12} に於てはその Thiol 型〔II〕及び Disulfide 型〔III〕の間に、還元型グルタチオンと酸化型グルタチオン、システインとシスチンと同じ様な酸化還元系が構成せられることを示した。

そこで、アルカリ性に於いて、ビタミン B_{12} は Thiol 型〔II〕になつておるとすると、グルタチオンやシステインと全く同様に、その酸化還元のパウラログラフ波が得られなければならない。ビタミン B_{12} 鹽酸鹽をアルカリ性緩衝液に溶し、硫酸水銀極を陽極として電解を行い、ポ



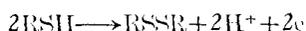
第 7 圖

- [1] 10⁻³Mol ビタミン B₁ (PH=10.0 緩衝液)
 [2] 10⁻³Mol グルタチオン (PH=10.0 緩衝液)
 [3] 10⁻³Mol システイン (PH=12.3 緩衝液)
 陽極: [1] は INKCl 甘汞極, [2] [3] は I-NH₂SO₄ 硫酸水銀極 (E = +0.389, +0.380 Volt) 検流計感度: 1/5

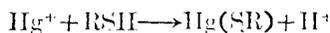
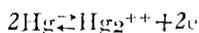


ーラログラムを撮影すると、検流計の零点の上下に、酸化波及び還元波を得た。例えば、アルカリ性溶液に於けるこれら SH 化合物のポーラログラムを示すと第 7 圖の様である。

而して、陽極波 (酸化波) が



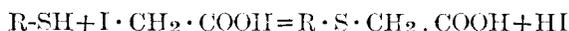
なる酸化反応によるものか、或いは



の如き反応によるものが未だ疑点がある。(これについては、一般に RSH 化合物の水銀電極に於ける特殊性と関連させて、グルタチオンによつて詳しく検討中である。) しかし、ともかくも一應、還元波は -SH 化合物の自働酸化して生成した -SS- 化合物の還元によるものと考えられる。この様に、酸化還元の際の波の電位が極めて接近することからも、可逆性に富む酸化還元系と考えられる。さきに第 6 圖 [I] に示した -0.55 Volt 附近に現れた還元波も、この場合と比較して、自働酸化による酸化物の還元波と考えることが出来た。實際、充分試液調整に注意し、自働酸化を防ぐと、酸化波だけのポーラログラムも得られ、コバルト鹽溶液のポーラログラム波も第 6 圖 (2) の様にその波高は高くなつた。ビタミン B₁ の自働酸化物は Disulfide 型であると思はれるが、このものはコバルト鹽溶液のポーラログラム波を示さない。この事は、シスチンなどの場合と異なり、ビタミン B₁ の特異性と思はれるが、第 6 圖 (1) では一

部分、自動酸化をうけ（ -0.55 Volt の波の現れることよりも明らかである）それだけ $-SH$ 型の濃度が減少した故、波高は低くなつていたのである。又 $\text{pH}=11.0$ の緩衝液中で酸化波だけを得る様に注意して、ビタミン B_1 の濃度を變化させると、濃度と波高とはよい比例関係にある。従つて、これによつて、ビタミン B_1 のポーラログラフ的定量が出来ることになる。

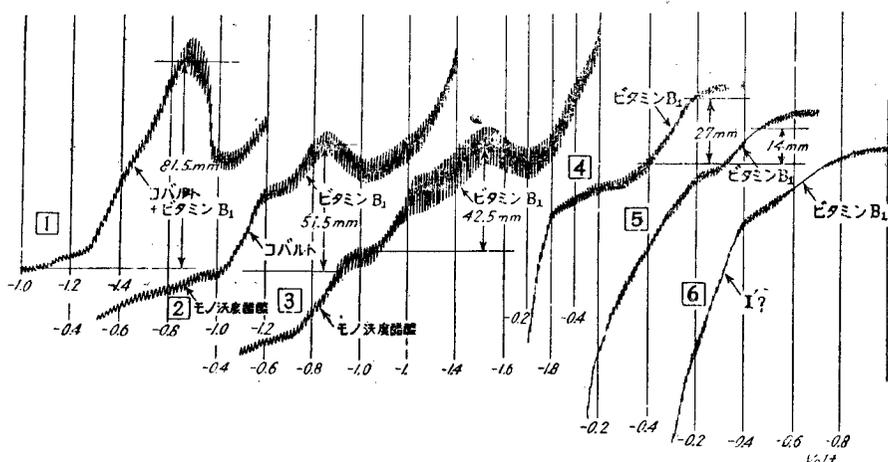
私達は、ビタミン B_1 のアルカリ性溶液のポーラログラフ波をその Thiol 型になつた分子の $-SH$ 基によるものとしたが、更に、この推論を確める爲に、モノ沃度醋酸との反応性を吟味した。モノ沃度醋酸は



の反應によつて $-SH$ 基を不活性にする。そこで、酸素を除いたアルカリ性溶液について、ビタミン B_1 及びモノ沃度醋酸を加え、 36°C で 1 時間放置後、ポーラログラムを撮影すると、アルカリ性緩衝液に於ける -2.0 Volt 附近に現れた不安定な波も、コバルト鹽溶液の波も、又、ビタミン P_1 の酸化波も、その波高の低下或いは消失させることが出来たから（第 8 圖）アルカリ性溶液に於ける $-SH$ 基の存在は確證せられた。

第 8 圖

- ① ② ③, 10^{-3} Mol ビタミン B_1 ($10^{-3}\text{ Mol CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10^{-1} N-NH_3 , $10^{-1}\text{ N-NH}_4\text{Cl}$ 溶液)
 ② ③ は夫々 $5 \times 10^{-3}\text{ Mol}$, $2 \times 10^{-3}\text{ Mol}$ モノ沃度醋酸を含み、 36°C で 1 時間反應させる。陽極：IN-KCl 甘汞極 検流計感度： $\frac{1}{10}$
 ④ ⑤ ⑥ 10^{-3} Mol ビタミン B_1 ($\text{PH}=11.0$ 緩衝液)
 ⑤ ⑥ は夫々 $5 \times 10^{-3}\text{ Mol}$, $1 \times 10^{-3}\text{ Mol}$ モノ沃度醋酸を含み、 36°C で 1 時間反應させる。陽極 $1-\text{NH}_2\text{SO}_4$ 硫酸水銀極 ($E=+0.385\text{ Volt}$) 検流計感度： $\frac{1}{10}$



Zima 等(1941)は、ビタミン B_1 を中性溶液で過酸化水素で酸化して、その Disulfide 化合物を得、このものは、グルタチオン及びシステインによつて、次の様に還元されることを示した。



→ビタミン B₁ + 酸化型グルタチオン或いはシステイン

又 Disulfide 型ビタミン B₁ がビタミン B₁ と全く同様な生理的な効果を有することより、ビタミン B₁ の作用機構について、この酸化還元反応の重要性を指摘した。私達も、さきに述べた様に、ビタミン B₁ はアルカリ性溶液中ではあるが、この酸化還元系が極めて可逆性に富むこと、又、第7圖に示す様に、ビタミン B₁ の酸化波の電位が、システイン、グルタチオンのそれより陽であることより、システイン或いはグルタチオンの酸化還元系がビタミン B₁ の酸化還元系に對し、還元的作用を示すことを裏書きし、ポーラログラフ法によつても Zima 等の説を意義づけることが出来たと思う。

ビタミン B₁ が生体内で果して如何なる機構によつて、その生理的な作用を営むものであるかは、極めて重要な問題である。これに對しビタミン B₁ を一つの酸化還元系と考えようとする試みがなされ、例えば、Lipmann はチアゾール核の還元による一つの還元を示したが、その可逆性の上に大いに難點がある。而るに、Zima 等の説によると、私達のポーラログラフ的な研究からも、多くの妥當性が認められるので、今後、ビタミン B₁ の生理作用の機構の研究には少くとも Disulfide 型ビタミン B₁ は重要視されるであらうと思われる。岡山醫大濱本英次教授の研究室に於いては、昭和20年頃より、ビタミン B₁ 或いは類似化合物のコバルト鹽溶液に於ける接觸還元波について、ポーラログラフ的に研究を行い、更に、他の生化学的な實驗によつて、Disulfide 型ビタミン B₁ の生理的な意義を實證されつつある。(學研、ビタミン B 研究特別委員會記事第8回〔昭和21年〕～現在) 私達も、更にこの問題について Co-Carboxylase、(ビタミン B₁・ピロ磷酸エステル) 或いは Disulfide 型 B₁ 結晶(何れも武田藥品工業研究所、渡邊厚博士の御厚意によつて惠與をうける)などを用いて、更に詳しく研究を進めて行きたいと思つておる。

尙、ビタミン B₁ は、中性或いは酸性鹽化加里非緩衝液では典型的なポーラログラフ波を示す。これについては、ビタミン B₁ 鹽酸鹽の水溶液に於ける解離平衡と關係づけて論じ、又、溶液の緩衝能による影響などを検討した。又、ビタミン B₁ は酸素の極大波を抑制するから、その表面活性なることが知られた。これらについては、本日は觸れないことにする。

以上述べた研究は、主として私の研究室の小出眞次君がやつた成績であるが、私達の研究室では、鈴木信君が、昭和14年來有機化合物のポーラログラフイーを行い現在に及ぶが、最近主として、神原富民君と共にポーラログラフイーの理論的な研究を擔當し、塚本務君は、有機化合物の酸化還元系の可逆性並びにその機構などに關して研究を行い、夫々興味ある結果を舉げておる。

以上、之を要するに、ポーラログラフイーとはどんなことであるか、而して、その應用例として、ビタミンの研究に如何に役立つおるかについて、私達の研究室の小さい仕事を御紹介したのであるが、最近蛋白化學に就て、特にその活性原子團の意義に關し、ポーラログラフ法は可成り興味ある實驗を提供するであらうと考えておる次第である。(昭和23年5月29日講演)

【註】本文中に示された電位は特に斷つた場合の他はすべて1規定甘汞電極規準である。

〔附〕 ビタミンのポーラログラフイーに関する文献

- (1) Kodiček, E. and Wenig, K. ; Nature **142** (1938) 35.
- (2) Østerud, Th. ; Tek. Ukeblad. **86** (1939) 216.
- (3) Kirk, M. M. ; Ind. Eng. Chem. An. Ed. **13** (1941) 625.
- (4) 岡田 ; 農化 **19** (1943) 749. 955. **20** (1944) 325.
- (5) Bergh, F. Henriques, O. M. and Wolffbrandt, C. G. ; Nature **142** (1938) 212.
- (6) Zambotti, V. and Feraute, A. ; Boll. Soc. ital. Sper. **14** (1939) 689.
- (7) Sartori, G. and Cattano, C. ; Gazz. chim. ital. **74** (1944) 166. Chem. Abst. **41** (1947) 1226.
- (8) Lingane, J. J. and Davis, O. L. ; J. Biol. Chem. **137** (1941) 567.
- (9) 菅居 ; 京都府立醫大誌 **27** (1939) 710.
- (10) 館 ; 農化 **20** (1944) 401.
- (11) 館 ; 農化 **3** (1927) 1173.
- (12) Irvin, L. Kolthoff, I. M. Wawzonek, S. and Ruoff, P. M. ; J. Am. Chem. Soc. **63** (1941) 1018.
- (13) Beaver, J. J. and Kanitz, H. ; J. Biol. Chem. **152** (1942) 363.
- (14) Hershberg, E. B. Wolfe, J. K. and Fieser, L. F. ; J. Am. Chem. Soc. **62** (1940) 3516.
- (15) Brdička, R. and Knobloch, E. ; Z. Elektrochem. **47** (1941) 721. Chem. Abst. **36** (1942) 4536.
- (16) Brdička, R. ; Z. Elektrochem. **48** (1942) 686. Chem. Abst. **37** (1942) 5661.
- (17) ビタミン (學研ビタミンB研究特別委員會編) 第1輯 (1948) 館・小出 ; 13頁, 濱本山之内 35頁 (委員會研究報告)