

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.
1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1922

Biologia. — *Differenziamento tra fenomeni fotochimici e fenomeni fotodinamici* ⁽¹⁾. Nota del dott. GAETANO VIALE, presentata dal Socio B. MORPURGO ⁽²⁾.

I fenomeni fotodinamici, cioè quelli che si compiono per l'azione combinata della luce e di sostanze fluorescenti (come ad es. l'emolisi in presenza di eosina, di clorofilla, di ematoporfirina, oppure l'ossidazione dello ioduro di potassio in presenza di eosina, di sali di uranio, di chinino), andavano finora confusi coi fenomeni fotochimici. Il fatto che i primi avvenivano in un sistema fluorescente non appariva criterio sufficiente per differenziare le due categorie di fenomeni, perchè non si aveva sinora la prova che l'azione esplicata dalle sostanze fluorescenti nella luce fosse dipendente dalla loro luminescenza, piuttosto che dalla loro natura chimica. Ci si poteva sempre chiedere: l'emolisi in presenza di ematoporfirina avviene in quanto l'ematoporfirina è fluorescente, od in quanto l'ematoporfirina è una individualità chimica?

Certamente, sino ad oggi, era giustificato il parere di quei fisici che consideravano i fenomeni fotodinamici non distinti dalla più vasta classe di fenomeni fotochimici.

In un precedente lavoro ⁽³⁾, ho dimostrato come le sostanze che agiscono come catalizzatori fotochimici (composti di uranio, di ferro, di manganese) nell'accelerare la scissione di sostanze organiche della serie alifatica e ciclica (fotocatalizzatori di Neuberg), non si identificano che in parte con le sostanze fotodinamiche: di esse solo i sali di uranio, che sono fluorescenti, sono capaci di determinare l'ossidazione del KI che avviene per l'azione combinata della luce e delle altre sostanze fluorescenti (eosina, chinino, esculina).

Nella teoria dell'azione fotodinamica, da me formulata e sviluppata ^(4,5), è insita la distinzione fra i due ordini di fenomeni che ora ci interessano. Secondo questa ipotesi, si ammette che l'energia radiante della luce solare, nelle varie manifestazioni fotodinamiche, venga energeticamente trasformata.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia di Torino diretto dal professore A. Herlitzka.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 25 settembre 1922.

⁽³⁾ G. Viale, Archivio di scienze biologiche, I, n. 2, 1920.

⁽⁴⁾ G. Viale, Archivio di scienze biologiche, II, pag. 78, 1921.

⁽⁵⁾ G. Viale, Archivio di scienze biologiche, IV (in corso di stampa), 1922.

in quanto che la luce fluorescente ha sempre una lunghezza d'onda maggiore della luce incidente (legge di Stokes). E Nichols e Merrit⁽¹⁾ hanno infatti dimostrato che il massimo dello spettro di fluorescenza è sempre spostato verso la parte più refrangibile dello spettro in confronto del massimo dello spettro di assorbimento.

Se, insieme col Berthelot, introduciamo la nozione di potenziale fotochimico, maggiore nelle radiazioni con breve lunghezza d'onda, e minore nelle radiazioni della parte più refrangibile dello spettro, vi sarà un salto di potenziale fra la luce eccitante e la luce fluorescente. È in virtù dell'energia assorbita dal mezzo fluorescente, per questa differenza di potenziale fotochimico, che si compirebbe l'azione fotodinamica.

L'ipotesi può essere anche espressa nei termini della teoria dei quanta di Planck, ammettendo che avvenga una utilizzazione di ergs-secondi, che nel fenomeno fotodinamico si rendono disponibili, poichè, conforme alla legge dell'equivalente fotochimico d'Einstein, una molecola fotodinamica assorbe un *quantum* ($h\nu = \varepsilon$) ed emette un *quantum* ($h\nu_0 = \varepsilon_0$) in cui la frequenza vibratoria ν è maggiore di ν_0 (espressione simbolica della legge di Stokes). Da questa concezione da me altrove⁽²⁾ sviluppata, si può dedurre la differenza fra azione fotochimica ed azione fotodinamica; in quella la radiazione attiva è *totalmente* assorbita (e in conseguenza di ciò la sostanza fotochimica muta generalmente la sua composizione); in questa la radiazione è solo *parzialmente* assorbita, e trasformata, e in genere, a similitudine di quanto avviene nella catalisi, la sostanza fluorescente non modifica la sua natura chimica: essa funziona come un sistema trasformatore.

Busck⁽³⁾ ha osservato che l'aggiunta di siero impedisce o ritarda l'azione emolizzatrice dell'eosina sopra i corpuscoli rossi, e contemporaneamente attenua la fluorescenza; ma poichè, in questo caso, pare che avvenga una combinazione delle proteine con la sostanza fluorescente e mutano le condizioni ambientali di reazione, così l'esperimento non giova alla nostra tesi.

Convincente appare invece il seguente esperimento da me eseguito coi sali di chinino.

Dalle classiche ricerche dello Stokes⁽⁴⁾ e del Buckingham⁽⁵⁾ è noto come l'aggiunta di NaCl ad una soluzione di sali di chinino ne attenua o spegne la fluorescenza; forse la fluorescenza del chinino dipende dalla ionizzazione; e le condizioni che aumentano la dissociazione rendono più vivace la fluorescenza e viceversa quelle che, come il NaCl, la diminuiscono.

Ciò che importa rilevare è che, in queste condizioni, nonostante sia

(1) E. Nichols e E. Merrit, *Physic. Rev.*, 19 pag. 18, 1904.

(2) G. Viale, *Archivio di scienze biologiche*, IV (in corso di stampa), 1922.

(3) G. Busck, *Bioch. Zeit.*, I, 425, 1906.

(4) G. Stokes, *Philos. Trans.*, 143, II, pag. 463, 1852.

(5) E. Buckingham, *Zeit. physik. Chemie*, 14, pag. 129, 1894.

sponenta la fluorescenza, lo spettro d'assorbimento non è mutato e non è avvenuta alcuna trasformazione chimica (cfr. Kaiser) (1).

Ho perciò pensato d'indagare se esiste un rapporto tra la vivacità della fluorescenza e la velocità dell'azione fotodinamica di sali di chinino. Come reattivo mi sono servito della miscela in parti eguali di salda d'amido (1 %) e ioduro di potassio (3 %) la quale, sotto l'azione della luce in presenza della sostanza fotodinamica, diventa più o meno azzurra.

Riferisco due esperimenti eseguiti col bisolfato di chinino e due esperimenti eseguiti con l'eosina e l'esculina.

Questi ultimi servono di controllo poichè, le soluzioni di eosina e di esculina, per l'aggiunta di cloruro sodico, non perdono la loro fluorescenza.

					Esposizione alla luce solare in tubi di vetro						
					10'	15'	30'	45'	60'	80'	
	Bisolfato di chinino 1 %	Miscela amido-iodurata	Cloruro sodico 10 %	I Acqua							
n. 1	1 cmc	2 cmc	—	4	+	+	++	++	++	++	Lieve colore azzurro che va decrescendo dal n. 2 al n. 5.
n. 2	1 "	2 "	1	3	—	—	—	+	+		
n. 3	1 "	2 "	2	2	—	—	—	+	+		
n. 4	1 "	2 "	3	1	—	—	—	—	+		
n. 5	1 "	2 "	4	—	—	—	—	—	+		
Campioni eguali nell'oscurità restano incolori											
					II						
n. 6	2 cmc	2 cmc	—	4	+	+	++	++	++	++	Lieve tinta azzurra che va decrescendo dal n. 7 al n. 10.
n. 7	2 "	2 "	1	3	—	—	—	+	+		
n. 8	2 "	2 "	2	2	—	—	—	—	+		
n. 9	2 "	2 "	3	1	—	—	—	—	+		
n. 10	2 "	2 "	4	—	—	—	—	—	+		
Campioni eguali nell'oscurità restano incolori											
					III						
n. 11	Eosina 0.5 ‰	1	2	1	—	+	++	++			
n. 12	1	1	2	—	1	—	+	++	++		
n. 13	1	1	2	2	—	—	+	++	++		
n. 14	1	1	2	—	2	—	+	++	++		
					IV						
n. 15	Esculina 1 ‰	1	2	1	—	—	—	+	+		
n. 16	1	1	2	—	1	—	—	+	+		

(1) H. Kaiser, Handbuch der Spectroscopie, IV Band, pag. 1006, Leipzig, 1908.

Risulta chiaramente che mentre si abbassa e si attenua la fluorescenza del sistema, mediante l'aggiunta di quantità crescenti di cloruro sodico alle soluzioni di chinino, si rallenta anche la velocità della reazione: ciò indica che la reazione si compie principalmente in virtù della luminescenza del sistema e non già della natura della sostanza.

Gli esperimenti di controllo con l'eosina e l'esculina escludono che il cloruro di sodio abbia una azione inibitrice sulla ossidazione dello ioduro di potassio per opera delle sostanze fluorescenti alla luce.

Fisiologia. — *Ulteriori osservazioni sulla glicosuria dell'uomo sottoposto a rarefazione atmosferica* ⁽¹⁾. Nota II del dott. A. AGGAZZOTTI, presentata dal Socio P. FOÀ.

Contemporaneamente alla ricerca dello zucchero (vedi Nota I) in molti altri esperimenti abbiamo fatto il dosaggio dei corpi acetonici dell'urina col metodo Messinger-Hubert ⁽²⁾. È noto che quando il ricambio degli idrati di carbonio è più o meno alterato, aumenta la loro eliminazione, e che nel digiuno assoluto, come in quello dei soli idrati di carbonio, si ha pure detto aumento. Perciò è necessario tener presente che nei nostri candidati questo gruppo di sostanze alimentari entrava in quantità sufficiente nella dieta abituale. I risultati di questi esperimenti sono riassunti nelle tabelle seguenti.

TABELLE RIASSUNTIVE DEGLI ESPERIMENTI.

Proprietà fisico-chimiche dell'urina *prima, durante, e dopo* la rarefazione.

Numero Data		Urina secreta in 1 ora	Peso specifico	Reazione di Nylander Colore del precipitato	Acetone %	Acetone secreto in 1 ora mg.	Albumina coagulabile	Osservazioni
X 14-II 1922	Prima	55	1021.5	negativa bianco giallo	0.870	0.478	assente	D. T. (Vedi esperm. I, Nota I) Esperimento fatto al mattino 1 ora dopo la prima cola- zione di solo latte. Durata della rarefazione 60 mi- nuti. Pressione minima 399.9.
	Durante	162	1014.8	negativa bianco	1.125	1.822	assente	
	Dopo	63	1018.7	negativa bianco	0.775	0.488	assente	
XI 9-III 1922	Prima	143	1012.6	negativa bianco	1.860	2.661	assente	C. A. Soldato. Soggetto nor- male. Esperimento fatto al mattino 2 ore dopo la prima cola- zione. Durata della rarefazione 60 mi- nuti. Pressione minima 398.5 mm.
	Durante	296	1004.4	negativa bianco	1.550	4.599	assente	
	Dopo	84	1010.7	negativa bianco	1.811	1.521	assente	

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia della R. Università di Torino.

(2) Abderhalden E., *Quantitative Bestimmung des Acetons*. Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. III, 912, Berlin, 1910.