

■報告書■ 2005 年度神奈川大学総合理学研究所助成共同研究

## 速度定数とヒドロキシルラジカルに対する抗酸化性;UV 照射

天野 力<sup>1,4</sup> 新村和也<sup>1</sup> 中嶋康乃<sup>1</sup> 大竹栄子<sup>1</sup> 佐藤宗行<sup>1</sup> 大石不二夫<sup>1</sup> 西本右子<sup>1</sup>  
関 邦博<sup>2</sup> 峯岸安津子<sup>1</sup> 渡部徳子<sup>3</sup>

## Rate Constant and Anti-oxidative Activity toward Hydroxyl Radicals; UV Irradiation

Chikara Amano<sup>1,4</sup>, Kazuya Shinmura<sup>1</sup>, Yasuno Nakajima<sup>1</sup>, Eiko Otake<sup>1</sup>,  
Muneyuki Sato<sup>1</sup>, Fujio Oh-ishi<sup>1</sup>, Yuko Nishimoto<sup>1</sup>, Kunihiro Seki<sup>2</sup>,  
Atsuko Minegishi<sup>1</sup> and Tokuko Watanabe<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

<sup>2</sup> Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

<sup>3</sup> Department of Management, Aoyama Gaknin Women's Junior College, Shibuya-Ku, Tokyo 150-8366, Japan

<sup>4</sup> To whom correspondence should be addressed. Email: amano@kanagawa-u.ac.jp

**Abstract:** The anti-oxidative activity toward hydroxyl radicals was expressed by the reaction rate constant. Rate constants were presented for basic organic substances and reducing reagents. Hydroxyl radicals were generated by UV-irradiation of hydrogen peroxide. The pH was controlled through the reaction in the range 6.5- 7.0. The dependence on the concentration of anti-oxidative substances was so small that the validity of the theoretical analysis was guaranteed.

**Keywords:** anti-oxidative activity, reaction rate constant, hydroxyl radical, UV-irradiation, Fenton reaction

著者らはヒドロキシルラジカルに対する物質の抗酸化性を ESR スピントラッピング法を用いて研究してきた。物質の抗酸化性は、ヒドロキシルラジカルに対するスピントラッピング試薬と抗酸化物質との間の競争反応を利用することにより、反応速度定数として定量的に表現される。その表現に基づいて基本的な有機化合物と還元剤の速度定数を求めたところ、その値は多くの物質に関しては文献値とほぼ一致したが、アミンや還元剤に関しては文献値を大幅に上回った。その原因の一つがヒドロキシルラジカル生成に用いたフェントン反応の特殊性にあるかどうかを知るために、本実験では過酸化水素を紫外線により線により分解することでヒドロキシルラジカルを生成する方法を試みた。

ヒドロキシルラジカルはその電子状態の特異性のために ESR 信号を与えない。そこで、通常はスピントラッピング試薬 DMPO との付加体ラジカルを測定する。実験結果から速度定数を求めるには次の

競争反応を利用する：



ここで SODL は抗酸化物質を表し、そのヒドロキシルラジカルとの反応生成物をまとめて SODL/OH と表した。これら 2 つの式から次の式が導かれる。

$$\frac{k_2}{k_1} \cong \frac{b \{a(\infty) - x(\infty)\}}{cx(\infty)} = \frac{b(1-f)}{cf}$$

この式で  $b$  は DMPO の初期濃度、 $c$  は抗酸化物質の初期濃度、 $f$  は DMPO-OH 信号の減衰率である。実験から求められる  $b, c, f$  の値を用いて、各抗酸化物質の速度定数  $k_2$  を決定した。その際にメタノールを標準物質として、その  $k_2$  が文献値に一致するように  $k_1$  の値を定めた。この  $k_1$  の値を用いて抗酸化物質の速度定数  $k_2$  を求めた。表 1 にその速度定数を先に求

Table 1. Rate constant of basic organic substances and reducing reagents

| substance         | $k_2(\text{UV})/10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ | $k_2(\text{Fenton})/10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ | $k_2(\text{reference})/10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
|-------------------|---|---|--|
| methanol          | 0.97  | 0.97  | 0.78-1; pH 6-10.7  |
| ethanol           | 1.8   | 1.9   | 1.7-2.2; pH 6-11   |
| formaldehyde      | 4.9   | 0.64  | 1.0; pH 1  |
| acetaldehyde      | 19  | 11  | 0.73; pH 1   |
| acetone           | 1.3   | 0.17  | 0.083-0.14; pH 6-7   |
| ethylmethylketone | 300   | 1.8   | 0.90; pH 6-7   |
| formic acid       | 2.1   | 5.0   | 0.13-4.1; pH 1-11  |
| acetic acid       | 0.066   | 0.10  | 0.0092-0.85; pH 1-10.7                                     |
| methylamine       | 0.39  | 42  | 0.035-5.7; pH 4-12.5                                       |
| ethylamine        | 0.31  | 23  | 0.30-13; pH 3.1-13.1                                       |
| tartaric acid     | 2.4   | 19  | 0.68-0.70; pH 2-9  |
| citric acid       | 1.1   | 230   | 0.050; pH 1  |
| ascorbic acid     | 760   | 1700  | 4.1-13; pH 1-11  |

めたフェントン反応を用いた実験から求められた値および文献値とともに示した。文献値の大部分はパルス放射線分解の実験から求められたものである。本実験で求められた  $k_2$  の値はフェントン反応を用いて得られた  $k_2$  の値と比較して、いくつかの物質に

ついては文献値に近づいたが、アスコルビン酸はまだかなりかけ離れた大きい値に止まった。また、エチルメチルケトンの値は反対に文献値からかけ離れてしまった。