

## 健康科学(2)

D-3. ヒドロキシルラジカルに対する抗酸化能の反応速度定数としての表現  
—基本的有機物および糖類

天野 力、大石不二夫、西本右子、峰岸安津子、渡部徳子  
神奈川大学理学部、神奈川大学総合理学研究所、東京水産大学

## 1. はじめに

スーパーオキシド： 過剰の活性酸素（一重項酸素、ヒドロキシルラジカルなど）の危険性が指摘されて久しい。

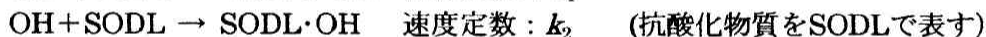
抗酸化能： 物質の抗酸化能の表現、理解（例えば、加性則など）が目標である。

スピントラッピング： 実験系はスピントラッピング法（ESR）、ヒドロキシルラジカル（活性酸素）、DMPO（スピントラッピング試薬）。

反応速度： 抗酸化能を活性酸素に対するスピントラッピング試薬と抗酸化物質の競争消滅反応の速度定数として表現しようとする試みは既にある（E. Finkelstein, G. N. Rosen, and E. J. Rauchman, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4994-4999 (1980)）。しかし、そこでの解析は不十分であり、瞬間的な物質量の代わりに積分した物質量を用いなければならない。

## 2. 解析

ヒドロキシルラジカルとDMPOとの単純な2体反応を仮定する。



反応速度定数の比 $k_2/k_1$ は次の式により化学種の各濃度により表される。

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\ln(1 - \frac{y}{c})}{\ln(1 - \frac{x}{b})} = \frac{\ln(1 - \frac{a-x}{c})}{\ln(1 - \frac{x}{b})} \quad \begin{array}{l} \text{初濃度 } [\text{OH}] = a \text{ [M]}, [\text{DMPO}] = b \text{ [M]}, [\text{SODL}] \\ = c \text{ [M]} \\ \text{時刻} t \text{ における } [\text{DMPO}\cdot\text{OH}] = x, [\text{SODL}\cdot\text{OH}] = y \end{array}$$

$k_1 = 2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  として  $k_2$  を求めた。

## 3. 結果

表1：基本的な有機物

抗酸化物質	反応速度定数 ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
$\text{CH}_3\text{OH}$	$2.69 \times 10^8$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$3.86 \times 10^8$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$8.18 \times 10^8$
HCHO	$4.18 \times 10^8$
$\text{CH}_3\text{CHO}$	$1.39 \times 10^9$
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$1.04 \times 10^8$
HCOOH	$1.26 \times 10^8$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1.95 \times 10^8$
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$1.02 \times 10^{11}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$1.18 \times 10^{11}$

表2：糖類、ビタミンC

抗酸化物質	反応速度定数 ( $M^{-1} s^{-1}$ )
ブドウ糖	$2.1 \times 10^9$
果糖	$4.4 \times 10^9$
麦芽糖	$1.9 \times 10^9$
ショ糖	$2.9 \times 10^9$
トレハロース	$6.8 \times 10^9$
アスコルビン酸ナトリウム	$2.6 \times 10^{12}$
アスコルビン酸	$3.8 \times 10^{12}$

#### 4. 考察

全般的に速度定数の値が大きすぎる。特に拡散律速速度定数を超えるものがある。

- (1) 基準とした速度定数が大きすぎた。
- (2) DMPOの純度が低かった。
- (3) 反応モデルが単純すぎた。

今後の課題

- (1) 加性則の導出
- (2) 抗酸化能の大きい物質の設計

#### 【学会発表】

- (1) 天野 力、長森美紀、渡邊実千、関 邦博  
スピントラッピング再考；抗酸化能の速度定数による表現  
日本分析化学会第50年会講演要旨集，3p05，p.329 (2001).