

不均一系におけるビタミンEの光化学反応の研究

(愛媛大院・理工) ○清水亜由美, 和田有紀, 小原敬士, 長岡伸一

【序論】ビタミンEは野菜・植物性油脂などに多く含まれていて、一般に生体内で脂肪の酸化によって生じた過酸化脂質や二次的に生じたアルデヒド類の増加を抑え、タンパク質や核酸が傷つけられ、病気の原因となるのを防ぐ抗酸化作用をもつことが知られている。生体内では不飽和脂肪酸を構成要素とする生体膜の表面などに局所的に存在し、その作用を発揮している。天然には α 、 β 、 γ 、 δ -Tocopherolが存在し、それらの中でも α -Tocopherol (α -TocH)の活性が最も高い。

ビタミンEに紫外線を照射すると、光分解してラジカルが生成することが知られている (Scheme 1)。本研究では、ビタミンEが局所的に高濃度で存在するような不均一系での α -Tocopheroxyl radical (α -Toc \cdot)の生成や消滅の過程について検討するために、 α -TocHのエタノール：水混合溶媒の溶液について、過渡吸収の検討を行った。

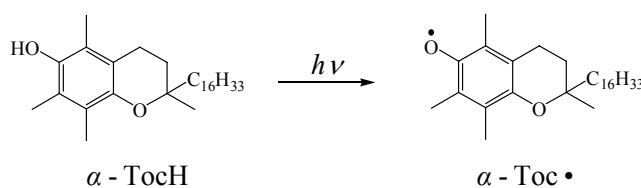
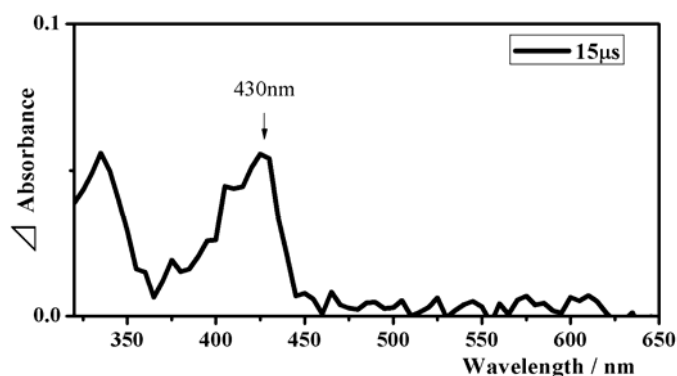
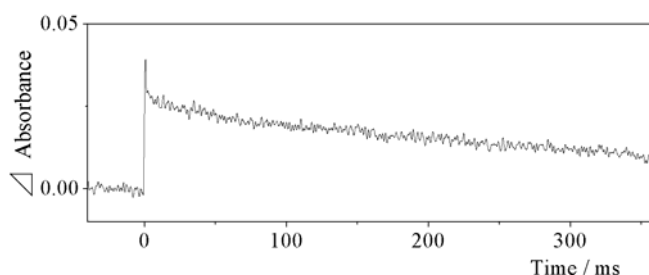
Scheme 1 α -Tocopherolの反応Fig. 1 α -Tocopherolの過渡吸収スペクトル (Ethanol)

Fig. 2 430nmでの吸光度の時間変化(400ms Ethanol)

【実験】エタノール、エタノール：水 (3:1)、(1:1) 及び (1:3) 溶液を溶媒とした。 α -TocHの濃度が 7×10^{-4} M となるように調製した。この溶液を窒素置換した後、Nd:YAGレーザー第4高調波 266 nm を照射し、320 nm ~ 650 nm の波長範囲で過渡吸収スペクトルを測定した。

Table 1 時間範囲 400 ms の 430 nm での減衰の速度定数

	k_d / s^{-1}
エタノール	7.35
エタノール：水 (3:1)	1.00×10
エタノール：水 (1:1)	1.98×10
エタノール：水 (1:3)	3.29×10

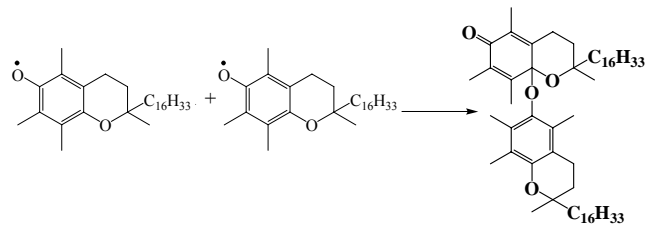
【結果と考察】エタノール、(3:1) 溶液は透明であるが、(1:1) 及び (1:3) 溶液は白濁し、 α -TocH が油滴状に分散された。エタノール、(3:1)、(1:1) 及び (1:3) 溶液において、ともに Fig. 1 のように 430 nm で極大をもつ過渡吸収スペクトルが得られ、生成したラジカルは α -Toc \cdot と同定された。430 nm の吸光度の時間変化には、時定数が異なる 3 種類の減衰 (~ 100 ms、 ~ 50 μ s、 ~ 2 μ s) が確認できた。Fig. 2、3、4 にそれぞれ時間範囲 400 ms、200 μ s、10 μ s の 430 nm での吸光度の時間変化を示した。

時間範囲 400 ms で観測された α -Toc \cdot 減衰の速度は、エタノール中で 7.35 s $^{-1}$ であった (Table 1)。この減衰は α -Toc \cdot 同士の二量化反応で説明できる (Scheme 2)。 α -Toc \cdot の減衰速度が白濁した系で大きくなっているのは、ビタミン E 油滴中でラジカル同士の衝突が多くなることによると考えられる。

時間範囲 200 μ s で観測された α -Toc \cdot 減衰の速度は、エタノール中で 2.52×10^4 s $^{-1}$ であった。一方、白濁した系では、 α -Toc \cdot 減衰が小さく、(1:3) 溶液では、ほとんど確認できなかった。200 μ s での減衰は、酸素と α -Toc \cdot の反応で生成した活性種と α -Toc \cdot の反応による考えられる。

時間範囲 10 μ s で観測された α -Toc \cdot 減衰の速度は、エタノール中で 3.0×10^6 s $^{-1}$ であったが、何による影響かはわかっていない。

α -Toc \cdot 減衰に対する酸素の影響を検討するために、窒素下と空気下を比較した (Fig. 5)。空気下での α -Toc \cdot 減衰速度は 2.01×10^4 s $^{-1}$ であり、窒素下の値 2.52×10^4 s $^{-1}$ に対して、小さくなった。 α -Toc \cdot と酸素の反応過程の存在が示された。



Scheme 2 α -Toc \cdot の二量化反応

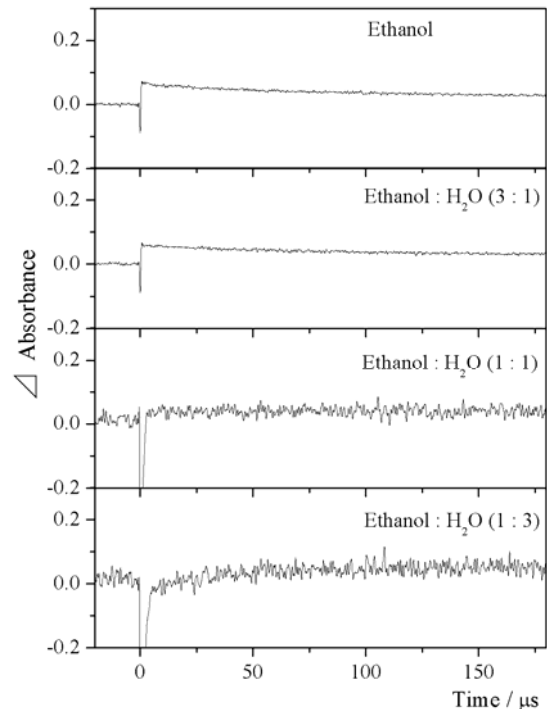


Fig. 3 430nmでの吸光度の時間変化(200 μ s)

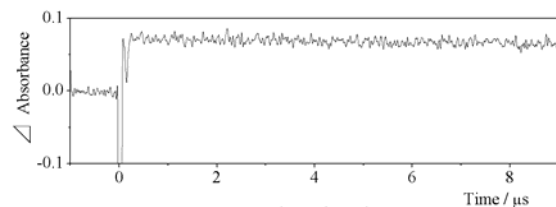


Fig.4 430nmでの吸光度の時間変化(10 μ s Ethanol)

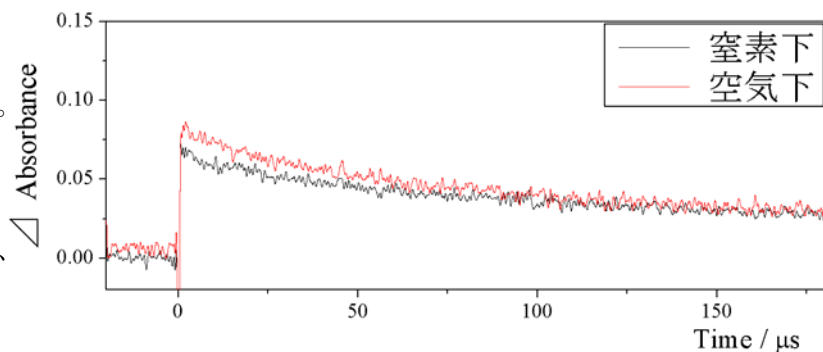


Fig. 5 430nmでの吸光度の時間変化 (200 μ s Ethanol)