

27PA-am001

フェントン反応によるヒドロキシラジカル発生系における鉄イオンの影響
阿部 真也¹, 福間 隆元¹, 田口 貴将¹, 高城 徳子¹, 土田 和徳¹, 窪田 洋子¹, ○安西 和紀¹
(¹日本薬大)

【序論】抗酸化評価法のひとつとして、ヒドロキシラジカル ($\bullet\text{OH}$) 発生系とスピントラップ剤を混合し、ESR 測定するスピントラップ法が頻繁に行われている。 $\bullet\text{OH}$ 発生系として Fenton 反応がしばしば用いられているが、反応条件がスピニアダクト量に影響を及ぼす可能性がある。本実験では、Fenton 反応を用いたスピニアダクト生成における鉄イオンの影響を検討した。

【実験】ESR 測定には X-band ESR 装置 (JEOL) を使用した。FeSO₄ 濃度を 0~2.5 mmol/L の範囲で変化させ、DMPO (2.5 mmol/L) との反応で生成する DMPO-OH アダクトを測定した。また、DMPO-OH アダクトに対する鉄の影響を検討するため、0.01 mmol/L の 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPOL) に種々の濃度の FeSO₄ を添加し、経時的にシグナル強度を測定した。

【結果と考察】FeSO₄ の濃度が 0.05 mmol/L 程度までは、濃度の増加に伴いアダクトのシグナル強度が増加したが、それ以上の濃度ではシグナル強度は FeSO₄ の濃度の増加に伴い減少した。 $\bullet\text{OH}$ によるデオキシリボースの分解をチオバルビツール酸法により測定したところ、高濃度の FeSO₄ の条件下でも $\bullet\text{OH}$ の発生は減少していなかったことから、高濃度 FeSO₄ によるシグナル強度の減少は $\bullet\text{OH}$ 発生量の低下によるものではない。TEMPOL に FeSO₄ を添加し、シグナル強度を比較したところ、FeSO₄ 濃度の増加によりシグナル強度は減少したことから、2 価鉄による DMPO-OH アダクトの還元の可能性が示唆された。2 価鉄と 3 価鉄を混合すると、3 価鉄の混合量に応じてシグナル強度が減少した。長時間放置の FeSO₄ 溶液を用いて Fenton 反応を行うと DMPO-OH のシグナル強度が減少した。これは溶液を Ar 置換すると防げることから、放置中に 2 価鉄が 3 価鉄に酸化されたと予想される。