

1 コエンザイムQ10 と一重項酸素の反応

○雨倉 咲希子, 山本 順寛, 藤沢 章雄
東京工科大学

【目的】

一重項酸素 ($^1\text{O}_2$) は、通常の酸素分子 (三重項酸素) の最外殻電子のスピンが逆転し、一重項状態になった酸素分子である。空軌道を持つため強い求電子性を示す。その反応はエン反応に代表されるように、二重結合を攻撃して過酸化物を生成する。通常 $^1\text{O}_2$ の生成は光反応が一般的であり、そのため皮膚上など生体外での発生が主に予想されてきたが、近年、過酸化水素の2電子酸化反応やヘム酵素と過酸化水素との反応でも生成することが報告され、生体内でも発生すると考えられている。そこで本研究では、分子内に二重結合を数多く有する CoQ10 と $^1\text{O}_2$ との反応を検討した。

【方法】

CoQ10 の光異性を防ぐため、 $^1\text{O}_2$ の発生はナフタレンエンドパーオキシド誘導体 (NEPO) の熱分解を用いた。200 μM の CoQ10 の酸化型および還元型の n-ヘキサン溶液に NEPO (10 mM) を加え、35°C でインキュベーションし、酸化型および還元型 CoQ10 の濃度変化を観察した。

【結果・考察】

酸化型 CoQ10 はインキュベーション中に減少し、 $^1\text{O}_2$ と反応していることが示唆された。また、それに伴い経時的に増加する複数のピークの生成を認めた。また、反応はほぼ180分で完結し、CoQ10の減少量は29 μM となった。 $^1\text{O}_2$ は化学的な反応と物理的な消光 (クエンチング) で消失する。NEPOの添加量から $^1\text{O}_2$ の生成量に対する CoQ10 の減少量の比として化学反応の量子収率を求めると0.29%となり、発生した約345分子の $^1\text{O}_2$ のうち1分子が反応することが分かった。生体内で $^1\text{O}_2$ のスカベンジャーとして第一に挙げられるのが尿酸であり、我々はその反応の化学的量子収率が0.27 ~ 0.56%であることを明らかにしている。このことを考慮すると、CoQ10も尿酸同様の化学的量子収率で反応して、生成物を与えることが示された。

還元型も $^1\text{O}_2$ との反応で減少し、それに伴って酸化型 CoQ10 が生成した。しかし、酸化型および還元型 CoQ10 の総和は酸化型 CoQ10 と同様な減少を見せたことから、還元型 → 酸化型 → 酸化生成物と順に酸化されていると推察された。現在、その酸化生成物の同定を試みており、その化合物の生体内での有無に興味を持たれる。