

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 矢津 一正

高度不飽和脂質は生体成分中最も酸化されやすく、そのフリーラジカルを反応中間体とする自動酸化反応は動脈硬化やガンなどの成人病さらには老化の進行と深く関わっていると考えられており、近年大きな関心が寄せられている。しかし、高度不飽和脂質の自動酸化はこれまで有機溶媒中での動力的研究、生成物から推定した反応機構の研究がほとんどで、本来研究すべき高度不飽和脂質の水分散系における酸化反応の研究は少なく、優れたものも限られている。本論文はこの点を動力学から追求したもので、5章から構成されている。

第1章は緒論であり、高度不飽和脂質および高度不飽和脂質の、溶液中および水分散系中の自動酸化反応について解説し、さらに、本研究の目的と意義について述べている。

第2章では、高度不飽和脂肪酸であるドコサヘキサエン酸、エイコサペンタエン酸、アラキドン酸、 $\alpha$ -リノレン酸、 $\gamma$ -リノレン酸およびリノール酸のメチルエステル（PUFA）の37℃における空気酸化を、クロロベンゼン均一溶液中およびトリトンX-100ミセル水溶液で行っている。PUFAの酸化による基質減少速度は、均一系溶液中では不飽和度の増加にともない増加したが、ミセル中では逆に減少するという非常に興味深い現象を確認している。酸素吸収量と基質減少量の比が不飽和度の増加にともない1から3.4まで増加したことから、ドコサヘキサエン酸メチルやエイコサペンタエン酸メチルなどのより高度の不飽和脂肪酸メチルエステル由来のペルオキシラジカルは、リノール酸メチル由来のペルオキシラジカルに比べより極性が強いと考えている。また、ミセル水溶液中でのリノール酸メチルと他の

PUFAの1:1混合基質の酸化で、PUFAとリノール酸メチルの酸化速度の比は不飽和度の増加にともない増加するのにも関わらず、基質減少速度の和は逆に減少したことから、より高度の不飽和脂肪酸メチルエステル由来のペルオキシラジカルは連鎖反応の進行にほとんど関与しないと考察している。さらに、ミセル中心に存在することのわかっているブチルヒドロキシルエンのPUFAの酸化に伴う減少速度は、不飽和度の増加にともない減少することを見いだしている。以上のデータから、より高度不飽和脂肪酸メチルエステル由来のペルオキシラジカルはミセル中心から界面へ移動し、これにより連鎖停止反応が促進され、また連鎖成長反応が抑制されるため高度不飽和脂肪酸の酸化速度が減少するという、水分散系に特徴的な反応機構を提出し、相関移動停止反応機構と名付けている。

第3章では、有機溶媒中でのホスファチジルエタノールアミン（PE）およびホスファチジルコリン（PC）の自動酸化反応について検討しており、PEとPCの酸化反応性は、窒素原子団の相異に影響されず、ビスアリル水素の数にのみ依存することを明らかにしている。

第4章では、水分散系（ミセル系およびリポソーム膜系）でのホスファチジルエタノールアミン（PE）およびホスファチジルコリン（PC）の自動酸化反応について検討しており、水溶性のラジカル開始剤を用いた場合には、有機溶媒中と同じくPEとPCの酸化反応性は、窒素原子団の相異に影響されず、ビスアリル水素の数にのみ依存することを明らかにしている。一方、Cu(II)イオンによる酸化反応では、PCに比べてPEが速やかに酸化されることが明らかにしている。これは、PE-Cu(II)イオン錯体が生成し、これにより脂質ヒドロペルオキシドの分解が促進されることによると推定している。

第5章は結論で、本研究において得られた高度不飽和脂質の酸化反応に関する新しい知見を簡潔にまとめている。

以上、本論文は、高度不飽和脂肪酸とリン脂質の酸化反応について動力的な検討を加え、特に水分散系中での酸化反応機構に関し、相関移動停止反応機構という全く新しい考え方を提出している。本論文の成果は、生体内および食品中などにおける高度不飽和脂質の自動酸化反応機構の解明に必要な基礎的なデータを提供するものであり、また健康食品として有用なドコサヘキサエン酸やエイコサペンタエン酸の保存技術への応用が期待されている。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。