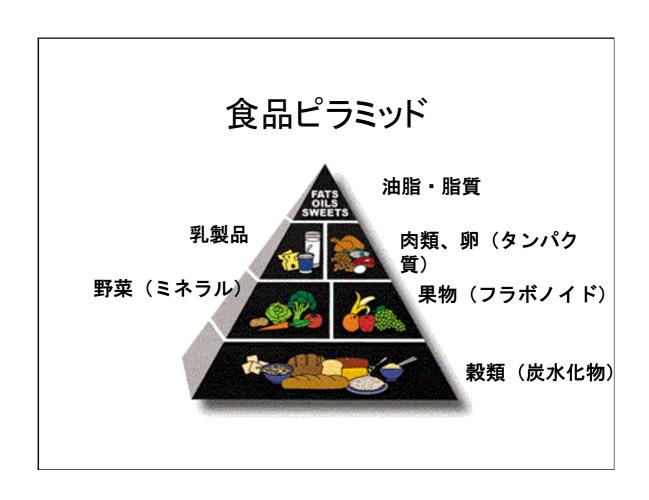
食品機能化学

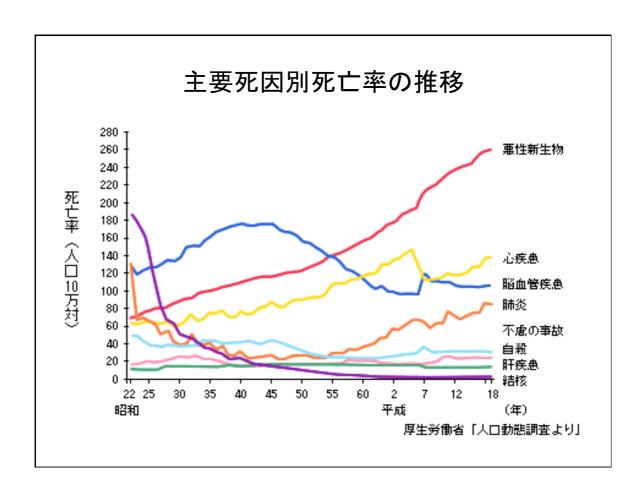
- 食品機能化学(A401)
- 6月12日 8:50-10:20 1 全体概要、食品の酸化について
- 6月19日 8:50-10:20 2 メーラード反応
- ・ 抗酸化と病気予防
- 6月26日 8:50-10:20 3 アレルギーと糖尿病と酸化反応
- 7月 3日 8:50-10:20 4 抗アレルギー活性(佐藤)
- 7月10日 8:50-10:20 5 食材の肥満抑制効果(朱)
- 7月17日 8:50-10:20 6 食材の抗がん活性
- 7月24日 8:50-10:20 7 香料の抗がん活性
- 7月31日 8:50-10:20 8 試験あるいはレポート
- ・「食品学」教科書を持参。98頁など。

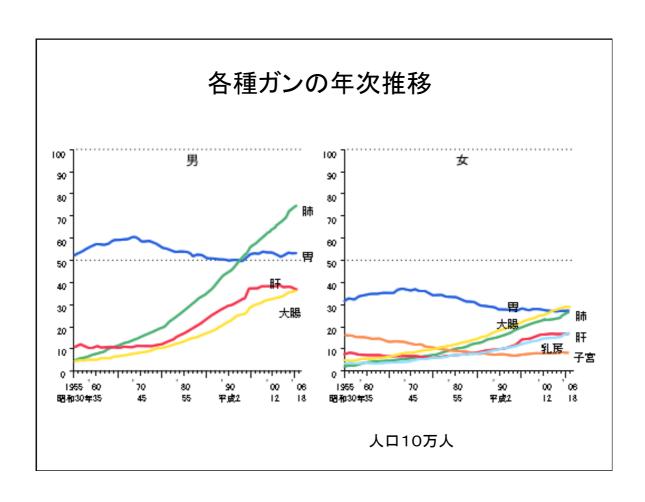
アメリカと日本の違い

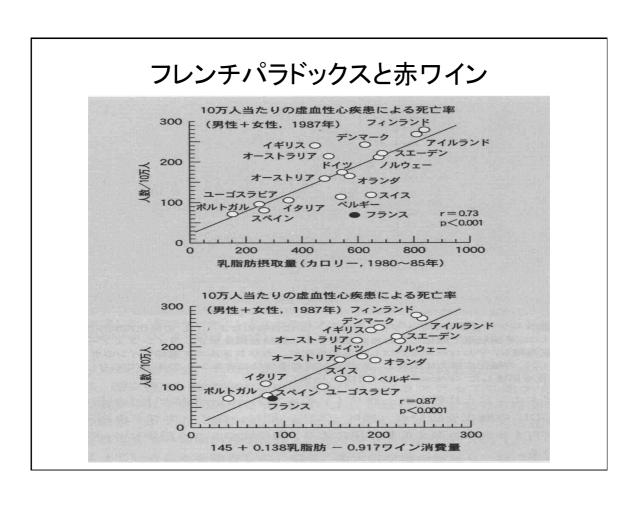


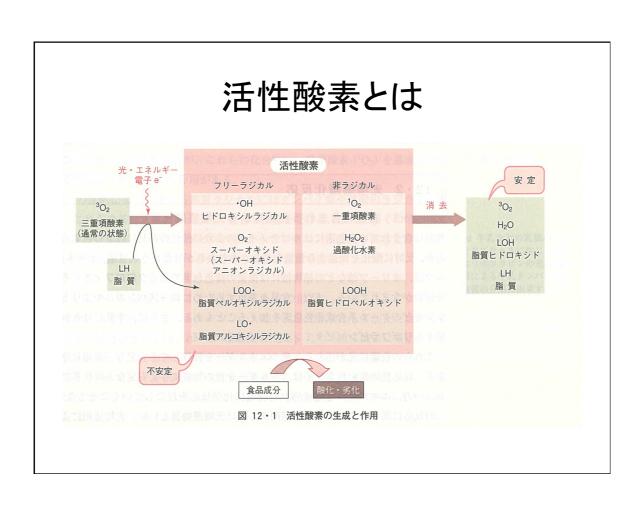
上の写真はアメリカと日本の若い女性の体型の違いを代表的な例として示した。下の図はサンドイッチの違いを示しているが、アメリカ人の食べるステーキの重さは500gくらいは当たり前と言った生活の違いを考える必要はある。

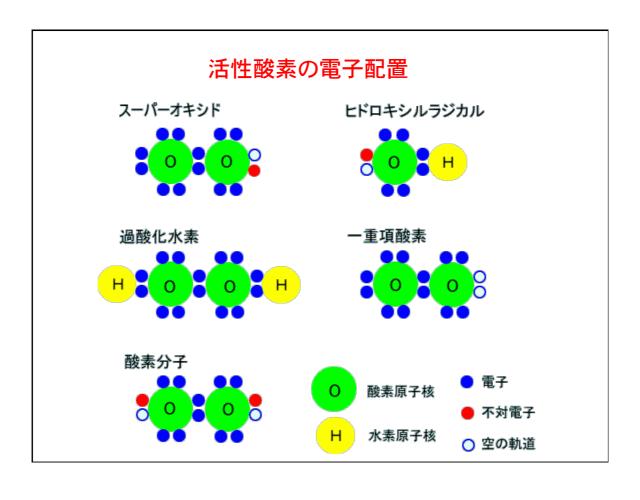




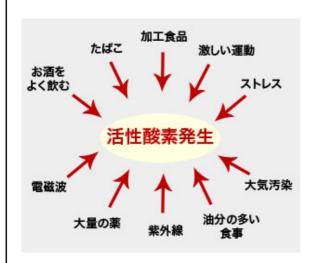


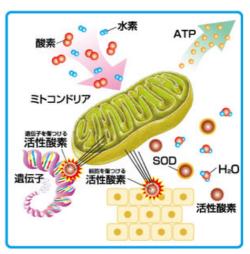






生体に生じる活性酸素と原因





Prooxidant Mechanisms of Metals

• Formations of alkyl free radical by direct reaction

- Activation of oxygen for singlet oxygen formation $Fe^{2+} + {}^{3}O_{2} Fe^{3+} O_{2} {}^{1}O_{2} \rightarrow$
- Formation of hydroxyl radical (fenton reaction)

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \qquad Fe^{3+} + OH^- + OH \rightarrow$$

脂質の酸化

- ・1) 紫外線、熱、金属などによるラジカル の生成
- 2) 酸素の吸収
- 3) 脂質のラジカル化(連鎖反応)
- ・4) ラジカルの停止

化学反応の活性化エネルギー

♪反応	♪ 活性化エネルギー _(kcal/mol)
タンパク変成	100
非酵素的褐変反応	50
酵素触媒反応	10-15
脂質過酸化反応	10-15

脂質過酸化反応速度

K値が大きいと反応が早い

```
^{3}O_{2}
                                K = 10^9 \,\mathrm{M}^{-1} \mathrm{sec}^{-1}
R• +
             + Oleic Acid
                                     K = 1 M^{-1} sec^{-1}
ROO.
                   Linoleic Acid K= 60 M<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup>
ROO.
                   Linolenic Acid K= 120 M<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup>
ROO.
                                             K = 10^5 - 10^7 \,\mathrm{M}^{-1} \mathrm{sec}^{-1}
             + ROO
ROO*
             Antioxidants K = 10^7 \,\mathrm{M}^{-1} \mathrm{sec}^{-1}
R• +
RH +
           ^{1}O_{2}
                    K = 10^5 \,\mathrm{M}^{-1} \mathrm{sec}^{-1}
```

脂質の酸化 i 連鎖的脂質過酸化反応 HO・ LH HO・ LOOH LH:脂質 L・:脂質ラジカル LOO・:脂質ペルオキシルラジカル LOO・:脂質ペルオキシルラジカル LOOH:過酸化脂質

Prooxidant Mechanisms of Metals

 Hydroperoxide decomposition to form peroxyl radical and alkoxyl radical.

$$Fe^{3+} + ROOH \qquad Fe^{2+} \longrightarrow ROO + H^{+} \qquad \cdot$$

Þ

$$Fe^{2+} + ROOH Fe^{3+} \rightarrow RO + OH^{-} \rightarrow$$

光增感反応 (Photosenstizer)

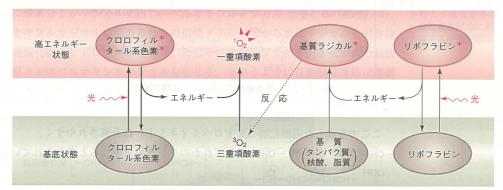
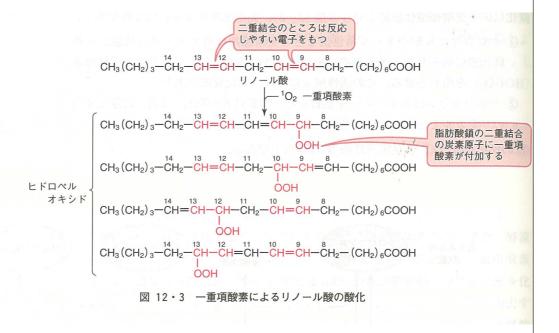
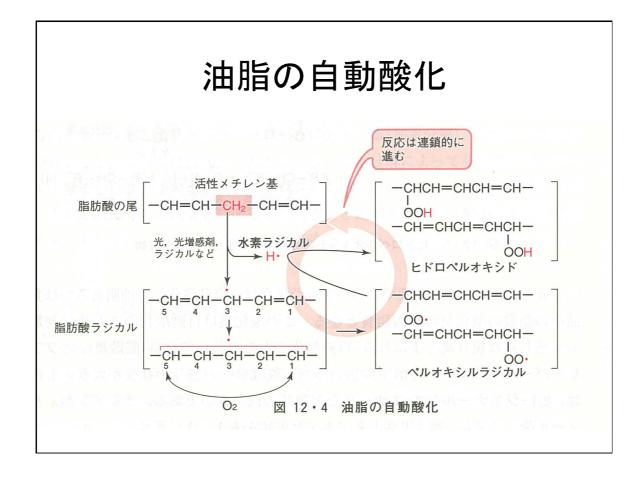


図 12・2 光増感酸化反応 (*印は光のエネルギーを受け活性化された状態を示す)

三重項酸素は一重項酸素になり、活性化される。 典型的な反応は、脂質のエン反応 リノール酸を例に、説明せよ。

一重項酸素による脂質の酸化





光増感反応と自動酸化の違い

試験問題:

リノール酸を例に光増感反応と自動酸化では、酸素 の酸化は、どのような違いがあり、結局どのようなヒ ドロペルオキシドが生成しますか?

2回目

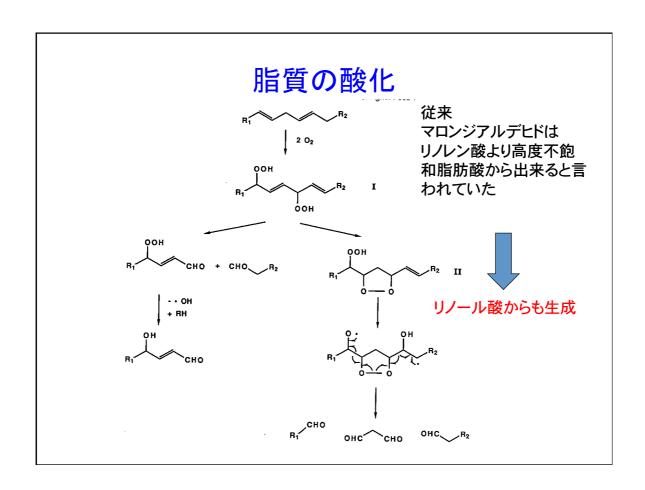
各種酸化分解物の生成メカニズム

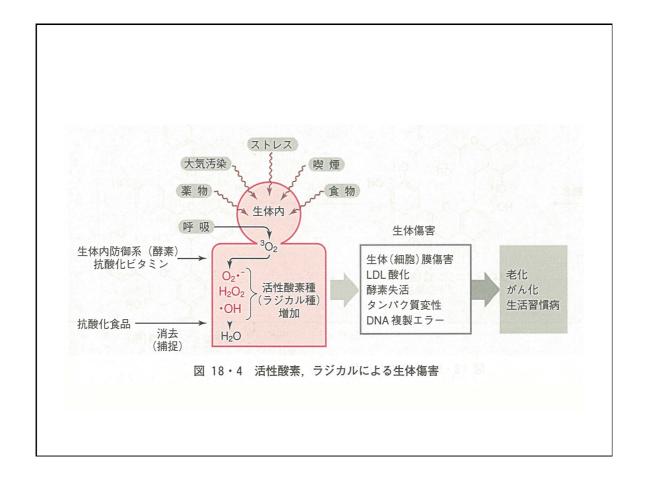
脂肪酸分解の例

Table I. Lipid Peroxidation Products Recovered as NMH Derivatives from Fatty Acids and Their Ethyl Esters

compd	arachidonic acid		linolenic acid		linoleic acid		oleic acid	
	free acid	ethyl ester	free acid	ethyl ester	free acid	ethyl ester	free acid	ethyl ester
acrolein	7.7 ± 1.9°	13.3 ± 8.9	4.0 ± 3.6	8.2 ± 3.4	9.3 ± 7.3	0.8 ± 0.5	b	С
crotonaldehyde	b	b	1.1 ± 0.7	2.0 ± 0.9	0.8^{d}	0.4^d	1.1^d	C
2-pentenal	b	b	1.1 ± 0.1	3.3 ± 1.8	C	b	С	С
2-hexenal	Ь	0.7^{d}	Ь	C	0.8 ± 0.3	1.0 ± 0.1	С	С
2-heptenal	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.0	C	С	1.6 ± 0.1	1.2 ± 0.1	b	С
2-octenal	1.0 ± 0.4	2.2 ± 0.3	с	b	1.7 ± 0.2	1.3^d	С	b
malonaldehyde	27.5 ± 3.8	97.2 ± 15.7	20.0 ± 2.5	63.1 ± 10.3	57.9 ± 7.0	43.1 ± 6.1	Ь	0.3d
4-hydroxy-2-hexenal	С	C	5.1 ± 0.8	15.4 ± 3.4	C	C	C	С
4-HN	10.3 ± 2.2	26.1 ± 12.6	C	C	15.1 ± 1.5	9.1 ± 2.8	C	С

^a Values are mean \pm standard deviation in nanomoles per milligram (n = 3). ^b Trace. ^c Not detected. ^d n = 2.

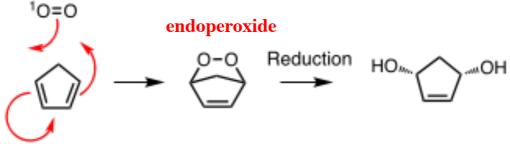




生理機能性物質のヒドロペルオキシド

一重項酸素による酸化 プロスタグランジン類の生成

Sens
$$\xrightarrow{hv}$$
 ¹Sens* \longrightarrow ³Sens* $\xrightarrow{3O_2}$ ¹O₂ \longrightarrow



生体ではシクロオキシゲナーゼがこの働きをする。

生体膜由来のアラキドン酸はアラキドン酸カスケードと呼ばれる代謝経路を経て生理活性物質に変換される。膜結合タンパク質であるCOXは同一酵素内にCOX活性部位とペルオキダーゼ活性部位を有し、COX活性はアラキドン酸からプロスタグランジンG2を生成する過程に、ペルオキシダーゼ活性はPGG2をPGH2に変換する過程に関与している。

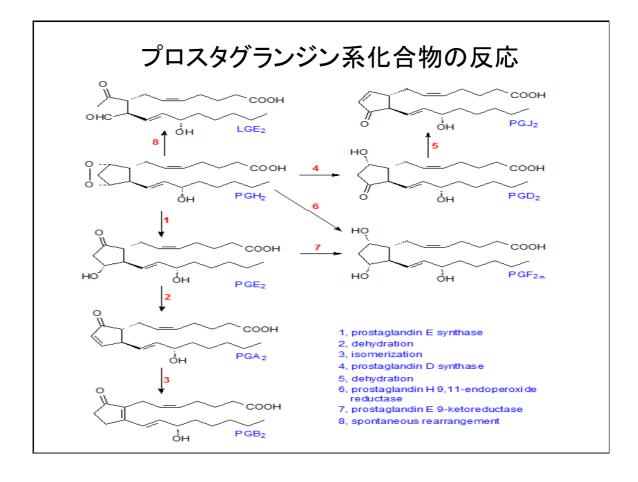
PUFAの自動酸化

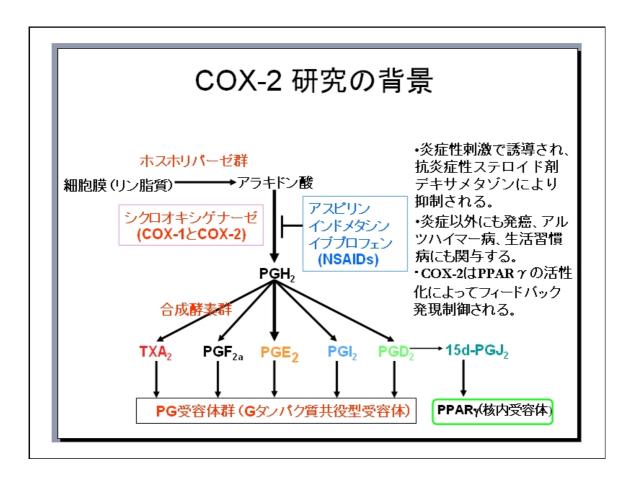
COX-1, COX-2の違い

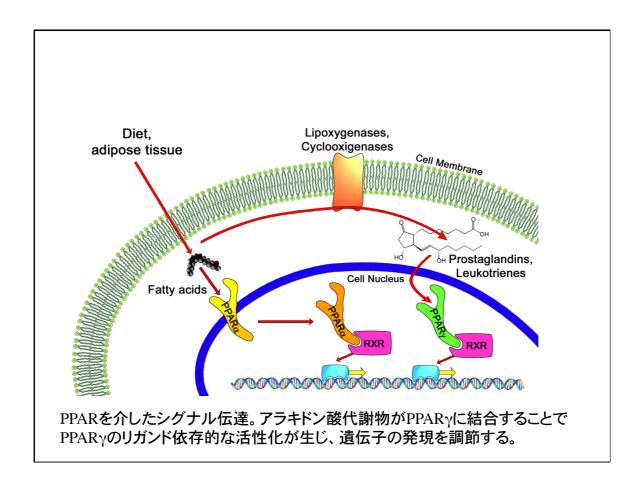
- COX-1とCOX-2の2つのアイソザイムはそれぞれ約600アミノ酸残基からなる蛋白質でありアミノ酸配列の相同性は高いが(約60%の相同性)、組織における発現は異なる。COX-1は全身の組織に広く分布し、小胞体に発現している酵素であり、構成型と呼ばれる。また、ステロイドによってその活性はほとんど抑制されない。COX-1は種々の刺激により誘導されることはなく、常時細胞内に一定量存在している。
- ・ 一方、COX-2は脳内、腎臓などで恒常的に発現するが、その他の組織では普段は発現量が低く、炎症組織においても発現誘導されることから誘導型と称される。COX-1とは異なり、COX-2は主に核膜に存在し、ステロイドによってその活性が強く抑制される。また、近年、COX-1と僅かに異なり、脳内に多く存在COX-3が発見された。COX-3はアセトフェノンに特異的に阻害され、痛みの知覚に関与している。

PUFAからPG合成は過酸化反応

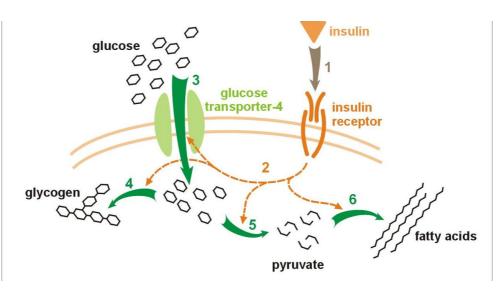
Morrow et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA
$$_{10}$$
 $_{87,\,9383-9387,\,1990}$ $_{87,\,9383-9387,\,1990}$ $_{90}$ $_$



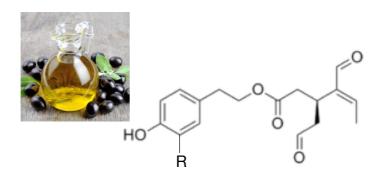




インスリン の作用点



インスリンによる糖質の取り込みと代謝。インスリンの働きにより糖質は細胞内に取り込まれるが、インスリン抵抗性が生じると血中の糖質濃度が増大することになる。

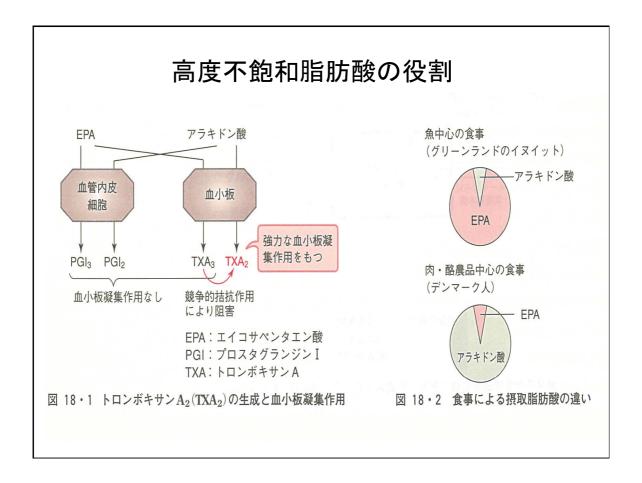


R = H: Oleocanthal, OH: oleuropein aglycone

風邪薬のイブプロフェンよりも強力な抗炎症剤 COX2を阻害することが知られる。

アレルギーと抗炎症



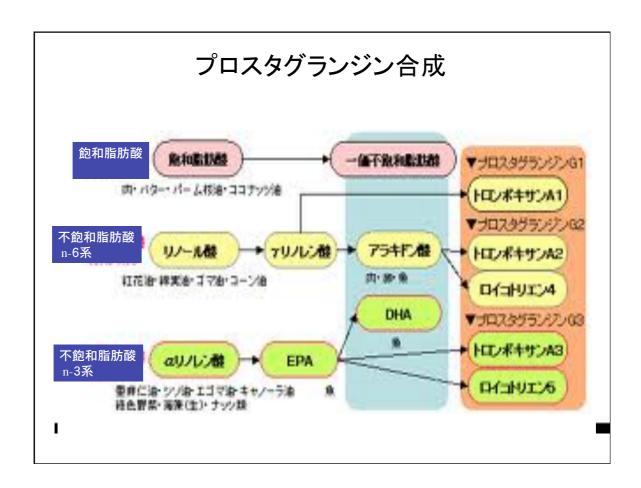


ω-3系化合物の機能

- 心筋梗塞 狭心症 血栓⇔抗血栓 EPA
- 血小板凝集(血小板) トロンボキサンA₂
 血小板凝集抑制(細胞壁) プロスタグランジンI₂

魚油の摂取

血小板凝集作用なし(血小板) トロンボキサンA₃ 血小板凝集抑制(細胞壁) プロスタグランジンI₃



エンドパーオキシドー反応と機能

- エンドパーオキシドは過酸化反応の1つの反応。
- ・連鎖反応の1つ
- 生体はシクロオキシゲナーゼを用い、選択的な反応をする。
- 脂肪酸の不飽和度の違いと生理機能の違いを説明しなさい。