

Title	放射線の作用機構に関する基礎?究(水及びアミノ酸溶液のpHに及ぼす放射線の影響)
Author(s)	松澤, 秀夫
Citation	日本医学放射線学会雑誌. 1956, 15(10), p. 936-940
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/15725
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

放射線の作用機構に関する基礎研究

(水及びアミノ酸溶液の pH に及ぼす放射線の影響)

群馬大學放射線科(主任 戸部龍夫)

松澤 秀夫

(昭和30年8月23日受付)

I 緒言

最近、水及び水溶液に対する放射線化学作用の研究は急速に進展し、反應生成物の定量及び反應機構の原理に就いては可成り多くの成果が得られた¹⁾。即ち水の分解(特に H_2O_2 の生成)に関しては、Fricke²⁾、Clark³⁾、Bonet-Maury⁴⁾、Weiß⁵⁾等が理論と実験に亘つて業績を擧げているし、又それを基礎として鐵・セリウム等無機イオンの酸化・還元、ベンゼンの酸化、アミノ酸の脱アミノ化等に就いての研究も進められている^{6)~9)}。

著者は、水及び水溶液に対する放射線の作用を検討するに當り、其の反應機構を理解する爲には試料の物理化学的諸特性の變化を知る必要があると考え、既に紫外線吸光度の變化を標識として Fe^{++} の酸化反應を研究した。更に今回は、其の一特性たる pH の變化を標識として水及びアミノ酸水溶液に及ぼす放射線の効果を研究せんとした。即ち、X線が電離作用を有し被照射物質が水又は水溶液である場合、水素イオン濃度即ち pH 値が當然變化するであろうと考え、水及びアミノ酸水溶液に就き以下の實驗を試みた。尚、照射水中に生成する H_2O_2 の定量、pH 變化に及ぼす H_2O_2 の影響、及び照射水のアミノ酸に対する作用等をも併せて検討した。

II 水の X線照射

1. 實驗方法

1) 硬質ガラス製蒸溜器を用い、水道水に微量の $KMnO_4$ と H_2SO_4 を添加して蒸溜した後、NaOH 微アルカリ性にて再溜せる水を使用した。(pH: 6.8~7.0)

2) Bonet-Maury, Lefort 等⁴⁾によれば、水の pH が 3.5~7.5 の範囲内では H_2O_2 の收量は同一線量照射に就き凡そ一定である。従つて、發生する H_2O_2 (弱酸性) の影響を pH 値變化として出来る丈鋭敏に觀測する爲、NaOH を用いて原水の pH を 7.4 に調整し、以下の實驗に供した。

3) 水を $1.5\phi \times 12\text{cm}$ の硬質ガラス試験管内に 1 氣壓の大氣と接觸せるまゝ 10cm の高さ迄容れ、170kvp. 6mA. 220r/min. の條件にて、側面から $10^4 \sim 10^6$ r 照射した。従つて酸素は約 $350 \mu\text{M/l}$ 溶けている。温度は室温 ($15 \sim 20^\circ\text{C}$) である。

4) pH の測定は、Beckman H-2 型ガラス電極 pH メーターを使用し照射終了後 5 時間以内に實施した。測定値の綜合精度は ± 0.05 程度である。

5) 照射水中に産生される H_2O_2 は $KMnO_4$ 滴定法に依り定量した。

6) 水に H_2O_2 を滴下して pH- H_2O_2 濃度の關係を求め、照射の場合の pH 變化と比較した。但し、 H_2O_2 は局方 Oxyfull に硫酸を加えて蒸溜せるものを使用した。

2. 實驗結果

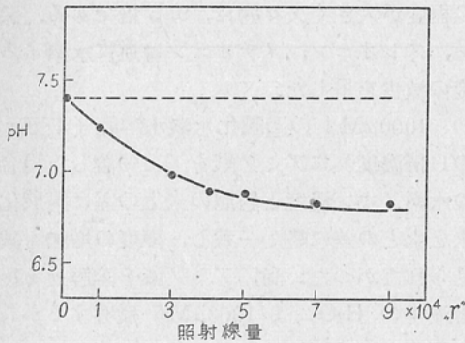
1) X線照射を施した水の pH 變化を第 1 表に示す。水素イオン Mol 濃度 ($[H^+]$) は pH 値からの計算値である。第 1a 圖及び第 1b 圖は夫を圖示したものである。圖に見られる如く、4~5 万 r 照射を界とし其の前後に於て $[H^+]$ の増加率に著明な差異がある。即ち 4 万 r 以下では水素イオン濃度變化 ($\Delta[H^+]$) が 1 万 r に就き $0.021\mu\text{M}$ ($\Delta[H^+]/10^4\text{r} = 0.021\mu\text{M}/10^4\text{r}$) なるに比し、5

第1表 水の pH 変化

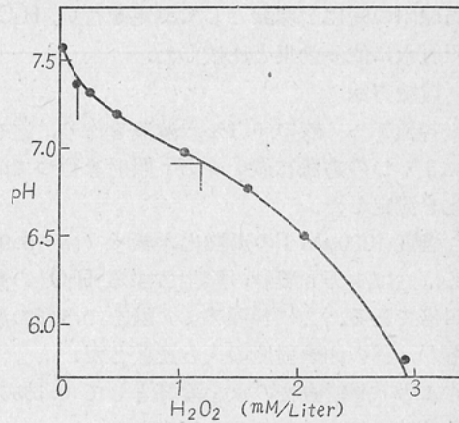
照射量($\times 10^4 r$)	0	1	3	4	5	7	9
pH	7.40	7.24	6.98	6.89	6.88	6.83	6.82
$[H^+]$	3.98	5.75	10.5	12.9	13.2	14.8	15.1
$\Delta[H^+]$	/	1.77	6.52	8.92	9.22	10.8	11.1

$[H^+]$ は $\times 10^{-8}$ Mol である

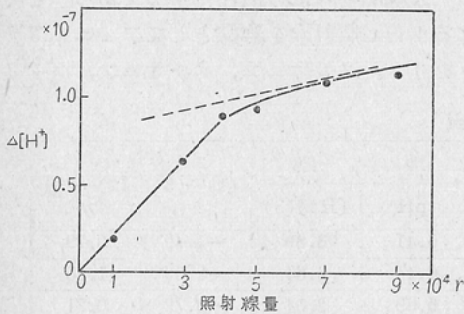
第1圖a X-Ray 照射による水の pH 変化



第2圖 H_2O_2 滴下による pH の変化



第1圖b 水素イオン濃度の變化と照射線量



万 r 以上では $\Delta[H^+]/10^4 r = 0.0043 \mu M/10^4 r$ であるから増加率は約 $1/5$ に減ずる。

2) 4 万 r 照射の水中に產生する H_2O_2 を $KMnO_4$ 滴定法にて定量せるに、平均 3.2 γ/cc を得た。即ち、 $4 \times 10^4 r$ に就き 94 $\mu M/l$ であるから $10^3 r$ 照射に對し 2.35 $\mu M/l$ の收量である。一方 Lea¹⁰⁾ に依れば、 $10^3 r$ 照射に就き 1 $\mu M/l$ の分子收量は M/N (1 ion-pair に對する分子收量) に換算すると 0.34 である。従つて本實驗の場合、 H_2O_2 の M/N は 0.80 である。

3) 蒸留水の pH を、NaOH を用いて豫め 7.4

に調整し、之に H_2O_2 を滴下しつゝ pH と濃度の關係を求めると第2圖を得る。

3. 考 按

1) X線照射による水の分解産物たる H_2O_2 は弱酸性であるから水の pH が低下する事は當然豫想される。然し 4 万 r 照射の場合、生成される H_2O_2 は 94 $\mu M/l$ で且つ pH 値は 7.40 から 6.89 に低下するに比し、 H_2O_2 のみで同値の pH 變化を起させるべく滴下する濃度は 1000 $\mu M/l$ (第2圖参照) で照射の場合の約 11 倍を要する。即ち照射に依る水の pH 低下 (H^+ の濃度増加) は H_2O_2 のみに依存しない。

2) H_2O_2 の分子收量 M/N は、Bonet-Maury, Lefort 等⁴⁾によれば純水に就き 0.2, Fricke²⁾によれば特に純水ではない水に就き 0.8 (酸性) 及び 0.4 (アルカリ性), 又 Clark, Coe³⁾によれば 0.6 (酸性) 等と報告せられている。本實驗の結果は中性にて 0.8 であるが、照射される容積の大きさ¹¹⁾及び照射線量等を併せ考えるならば、之等

の結果より稍と大なるは當然である。

3) 照射水中の水素イオン濃度が増加する原因に就いては、 H_2O_2 以外は不明である。尚照射水が化学的に活性なるや否やは、次節に於てアミノ酸に就き検討する。

III アミノ酸溶液のX線照射

X線4万r照射又は H_2O_2 1000 μ M/l 滴下すると、pH 7.4の水はpH 6.9となる事を前節に述べた。扱アミノ酸水溶液に及ぼすX線の影響に就いても同様pHの變化を標識として測定を行い、 H_2O_2 及び照射水に依る効果と比較した。

1. 實驗方法

1) 各種アミノ酸の0.1%水溶液を作り、之を前節1.3), 4)の方法に倣い4万r照射を行つてpHの變化を測定した。

2) 濃度1000 μ M/lの過酸化水素水(pH \sim 6.9)を作る。之は4万r照射の際生成する H_2O_2 の濃度の11倍である。之に各種アミノ酸を0.1%の濃度に溶し、其のpHを對照の夫と比較した。

3) 4万r照射直後の水を溶媒として0.1%アミノ酸溶液を作り、其のpHを測定した。

2. 實驗結果

X線照射、 H_2O_2 、及び被照射水等のアミノ酸

に及ぼす影響に就いて、結果を第2表、第3表及び第3圖に示す。第2表、第3表に於て對照とは單なるアミノ酸水溶液である。[H⁺]の値は $\times 10^{-7}$ Molである。第3圖の矢印はpHの變化した方向並に其の大きさを示す。

1) X線照射を受けたアミノ酸溶液の水素イオン濃度は一般に増加の傾向を呈するが、其の大きさは水のみ照射に比し略と1~2倍である。然しフェニルアラニン、チロシン、アルギニンは増加の程度が大きく夫々約12, 9, 5倍である。又セリン、スレオニン、メチオニンは逆に水素イオン濃度の減少を呈した。

2) 1000 μ M/lの過酸化水素水溶媒(4万r照射の11倍濃度)にアミノ酸を0.1%溶した場合、其の水素イオン濃度と對照の夫との差は過酸化水素水と水との差に略と一致し、極度の増加も減少も見られなかつた。尚、アミノ酸を溶解せる後にも溶液中の H_2O_2 は1000 μ M/l残存するから、この程度では H_2O_2 はアミノ酸と反應しないのである。

3) X線照射に依り活性化するであろうと考えられる4万r照射水を溶媒としてフェニルアラニン、セリン、スレオニン、メチオニン、ヴァリン

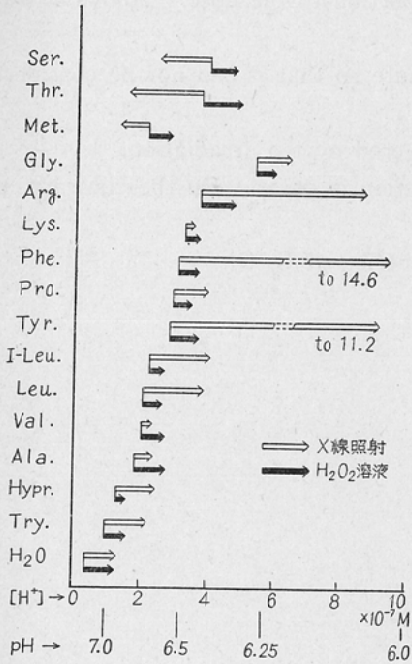
第 2 表

	X 線 照 射		H_2O_2 水溶媒		對 照		(1)-(3)	(2)-(3)
	pH	[H ⁺](1)	pH	[H ⁺](2)	pH	[H ⁺](3)		
Ser.	6.62	2.40	6.33	4.68	6.41	3.89	-1.49	0.79
Thr.	6.81	1.55	6.31	4.90	6.44	3.64	-2.09	1.26
Met.	6.88	1.32	6.56	2.75	6.69	2.04	-0.72	0.71
Gly.	6.20	6.30	6.23	5.90	6.27	5.38	0.92	0.52
Arg.	0.06	8.70	6.33	4.67	6.43	3.72	4.98	0.95
Lys.	6.46	3.47	6.44	3.64	6.49	3.24	0.23	0.40
Phe.	5.84	1.46	6.43	3.71	6.51	3.09	11.5	0.62
Pro.	6.40	3.98	6.46	3.45	6.54	2.88	1.10	0.57
Tyr.	5.95	1.12	6.44	3.63	6.55	2.82	8.32	0.81
I-Leu.	6.41	3.95	6.59	2.58	6.65	2.24	1.71	0.34
Leu.	6.42	3.80	6.60	2.50	6.69	2.04	1.76	0.46
Val.	6.67	2.14	6.57	2.70	6.69	2.04	0.10	0.66
Ala.	6.63	2.34	6.56	2.76	6.73	1.86	0.48	0.90
Hypr.	6.61	2.46	6.85	1.40	6.88	1.32	1.14	0.08
Try.	6.66	2.19	6.79	1.63	6.99	1.01	1.18	0.62
H ₂ O	6.89	1.29	6.90	1.26	7.40	0.40	0.89	0.86

第 3 表

	照射水		対 照		(1)-(2)
	pH	[H ⁺] (1)	pH	[H ⁺] (2)	
Phe.	6.30	5.02	6.31	4.90	0.12
Met.	6.55	2.82	6.60	2.51	0.31
Thr.	6.45	3.55	6.43	3.72	-0.17
Ser.	6.38	4.17	6.40	3.98	0.19
Val.	6.35	4.47	6.45	3.55	0.92

第 3 圖



等の 0.1% 溶液を作り、其の pH を対照と比較せるも著明な差異を認めず (第 3 表)、又第 3 圖の如き変化も示さない。即ち照射水はアミノ酸に対し化学的不活性である。

3. 考 按

1) 実験結果 1), 2) より (第 2 表, 第 3 圖), X 線照射によるアミノ酸溶液の pH 変化に対し、發生する H₂O₂ の役割を無視するのが妥當である。

2) 照射水中に生成される H₂O₂ は極微量である事、及び H₂O₂ も照射直後の水もアミノ酸溶液の pH に特別な影響を與えない事等より推して、アミノ酸の物理的・化学的變化は照射中に於てのみ

(H₂O₂ 以外の原因により) 惹起されると考えられる。

3) 一般にアミノ酸は酸化劑 (但し觸媒が必要である。) 及び紫外線照射の作用を受けて脱アミノ化されアルデヒド及び酸を生ずる¹²⁾。又 X 線の場合も同様脱アミノ化により NH₃, CO₂, 酸等の生成が見られると報告されているから⁸⁾⁹⁾, 本實驗の pH 變化は之等酸化反應の結果に對應するものであろう。

4) フェニルアラニン, チロチンの pH 低下が著明なるはフェノール酸の生成に歸因すると考えられる。又セリン, スレオニンは脂肪族オキシアミノ酸であり, メチオンは含硫アミノ酸であるから X 線による酸化反應が他と異り, 従つて逆に pH が上昇したのであろう。

IV 結 論

水及び溶液の重要な物理化学的特性たる pH を標識として、放射線の化学作用を検討した。即ち、水及びアミノ酸水溶液は X 線照射すると水素イオン濃度が變化する。然し生成する H₂O₂ は極微量であるから其の pH 變化の原因を H₂O₂ に歸する事は出来ない。又 H₂O₂ も照射水もアミノ酸に対し特別な影響を與えない事をも併せ考え、アミノ酸の化学的變化は照射中に於てのみ生起すると云える。

(本文の要旨は、昭和 28. 10. 29. 1 の關東部會及び第 13 回日本醫學放射線學會總會に於て發表した)。

文 獻

1) Butler, Randall: Progress in Biophysics Vol. 2, 288-300, (1951). — 2) H-Fricke: J. Chem. Phys. 3, 364, (1935). — 3) G.L. Clark, W. S. Coe: J. Chem. Phys. 5, 97, (1937). — 4) Bonet-Maury, Lefort: J. Chim. Phys. 47, 179; 47, 624, (1950). — 5) Weiss: Nature 153, 748, (1944). — 6) Weiss: Nature 165, 977, (1950). — 7) Stein, Weiss: J. Chem. Soci. 3245, (1949). — 8) Dale, Davis, & Gilbert: Biochem. J. 45, 93; 45, 543, (1949). — 9) E.S. Barron, J. Ambrose, P. Johnson: Radiation Research 2, 109, (1955). — 10) D. E. Lea: Actions of Radiations on Living Cells, 2nd ed. (1955). — 11) 松澤秀夫: 第 14 回日本醫學放射線學會發表, (1955). — 12) 赤堀, 水島: 蛋白質化学 (1), 共立出版 K.K. (1954).

Fundamental Studies on Mechanism of Action of X-ray
Effects of X-ray upon pH of water and aminoacid solutions

By

H. Matsuzawa

Department of Radiology, Gunma University

The action of X-ray was investigated using as an index the pH which is an important physicochemical property of water and solution.

Results :

1. The pH of irradiated water is lowered in proportion to the dose. Above 40.000r, however, it tends to remain saturated.

2. The amount of produced H_2O_2 is extremely minute so that it can not be considered as the cause of pH reduction.

3. The pH of aminoacid solution is generally lowered by the irradiation.

In Phe. Tyr. and Arg. solutions the rate of reduction is great. On the contrary, pH is increased in Ser. Thr. and Met.

However, these can not be attributed to the production of $H_2 O_2$.
