



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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

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、水及び水溶液に對する放射線化學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 H₂O₂ の生成)に關しては、Fricke²⁾, Clark³⁾, Bonet-Maury⁴⁾, Weiß⁵⁾ 等が理論と實驗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、水及び水溶液に對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學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 H₂O₂ の定量、pH 變化に及ぼす H₂O₂ の影響、及び照射水のアミノ酸に對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 KMnO₄ と H₂SO₄ 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 H₂O₂ 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 H₂O₂ (弱酸性) の影響を pH 値變化として出来る丈銳敏に觀測する爲、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 1.5φ × 12cm の硬質ガラス試験管内に 1 気圧の大氣と接觸せるまゝ 10cm の高さ迄密閉、170kvp. 6 mA. 220r/min. の條件にて、側面から 10⁴~10⁵ r 照射した。従つて酸素は約 350 μM/l 溶けている。温度は室温 (15~20°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) 照射水中に產生される H₂O₂ は KMnO₄ 滴定法に依り定量した。

6) 水に H₂O₂ を滴下して pH-H₂O₂ 濃度の關係を求める、照射の場合の pH 變化と比較した。但し、H₂O₂ 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

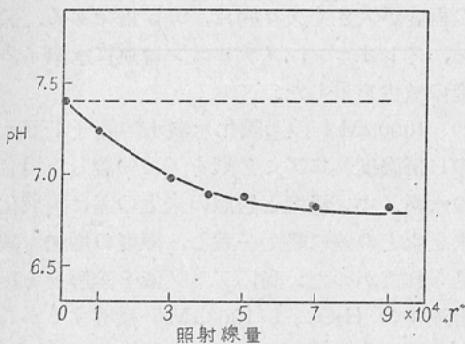
1) X 線照射を施した水の pH 變化を第 1 表に示す。水素イオン Mol 濃度 ([H⁺]) は pH 値からの計算値である。第 1 a 図及び第 1 b 図は夫を圖示したものである。圖に見られる如く、4~5 万 r 照射を界とし其の前後に於て [H⁺] の增加率に著明な差異がある。即ち 4 万 r 以下では水素イオン濃度變化 (Δ[H⁺]) が 1 万 r に就き 0.021 μM (Δ[H⁺]/10⁴r = 0.021 μM/10⁴r) なるに比し、5

第1表 水のpH変化

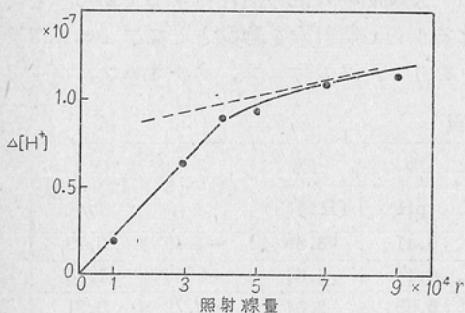
照射量($\times 10^4$ r)	0	1	3	4	5	7	9
pH	7.40	7.24	6.98	6.89	6.88	6.83	6.82
[H ⁺]	3.98	5.75	10.5	12.9	13.2	14.8	15.1
$\Delta[H^+]$	/	1.77	6.52	8.92	9.22	10.8	11.1

[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



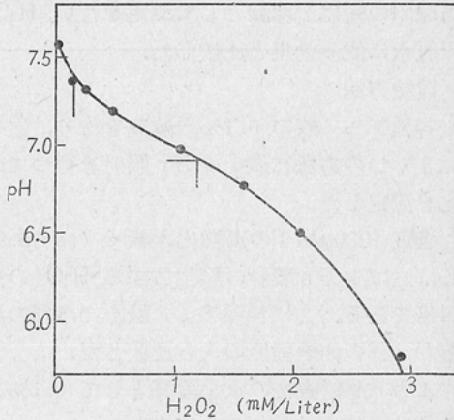
第1圖b 水素イオン濃度の変化と照射線量



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

2) 4万r照射の水中に產生するH₂O₂をKMnO₄滴定法にて定量せるに、平均 3.27/ccを得た。即ち、 4×10^4 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⁾ によれば、 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、H₂O₂の M/N は 0.80である。

3) 蒸溜水のpHを、NaOHを用いて豫め 7.4

第2圖 H₂O₂滴下によるpHの變化

に調整し、之に H₂O₂を滴下しつゝpHと濃度の關係を求めるに第2圖を得る。

3. 考 按

1) X線照射による水の分解產物たる H₂O₂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H₂O₂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、H₂O₂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⁺の濃度增加)は H₂O₂のみに依存しない。

2) H₂O₂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

の結果より稍々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。尚照射水が化學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 $\mu M/l$ 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。故アミノ酸水溶液に及ぼすX線の影響に就いても同様pHの変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の変化を測定した。

2) 濃度1000 $\mu M/l$ の過酸化水素水(pH~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を対照の夫と比較した。

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の照射に比し略々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 $\mu M/l$ 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々一致し、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溶液中の H_2O_2 は1000 $\mu M/l$ 残存するから、この程度では H_2O_2 はアミノ酸と反応しないのである。

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

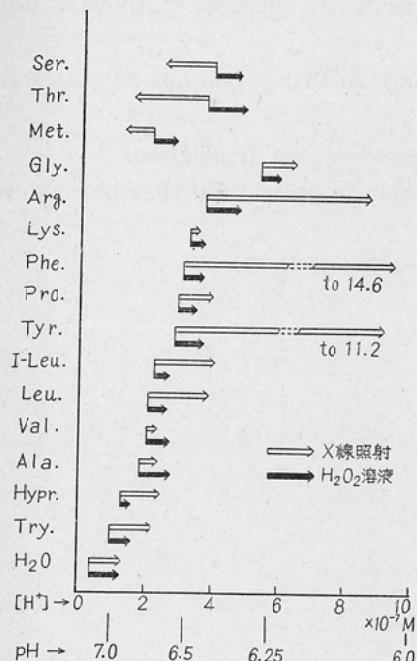
第 2 表

	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
Hyp.	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_2O	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図



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図の如き變化も示さない。即ち照射水はアミノ酸に對し化學的不活性である。

3. 考 按

1) 實驗結果1), 2)より(第2表, 第3図), X線照射によるアミノ酸溶液のpH變化に對し、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をより推して、アミノ酸の物理的・化學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剤(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變化は之等酸化反応の結果に對應するものであろう。

4) フェニルアラニン、チロシンの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、メチオニンは含硫アミノ酸であるからX線による酸化反応が他と異り、從つて逆にpHが上昇したのである。

IV 結 論

水及び溶液の重要な物理化學的特性たるpHを標識として、放射線の化學作用を検討した。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對し特別な影響を與えない事をも併せ考え、アミノ酸の化學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: 蛋白質化學(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_2O_2 .