



| | |
|--------------|---|
| Title | Anilineについての実験（放射線間接作用の研究 第17報） |
| Author(s) | 熊谷, 弘夫 |
| Citation | 日本医学放射線学会雑誌. 1962, 21(10), p. 971-980 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/15969 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

放射線間接作用の研究

(第17報) Anilineについての実験

北海道大学医学部放射線医学教室(主任:若林勝教授)

熊 谷 弘 夫

(昭和36年12月22日受付)

Studies on the Indirect Action of Radiations (17th Report)
Effect of X-ray irradiation on aqueous solution of aniline

By

Hiroo Kumagai

Department of Radiology, School of Medicine, Hokkaido University
(Director: Prof. M. Wakabayashi)

In this paper observations are reported on decomposition of with qualitative and quantitative measurements of by products.

Irradiations were carried out with X-rays of 90 kVp, 10 mA, no filter, HVL 1.1 mmAl, and 1140 r/min: the doses were from 10^3 r to 10^6 r. The concentrations of the remained aniline and absorption spectra of products were measured by means of Hilger's spectrophotometer.

The results are summarized as follows:

- 1) In the range of 0.5×10^{-5} mol to 10^{-3} mol of concentrations, both the dilution effect and the oxygen effect were recognized.
- 2) Temperature of solution during irradiation had little influence upon the irradiation effect. The frozen material did not react to irradiation.
- 3) In the range of higher than 10^{-4} mol of concentration, the ionic yield was constantly about 0.27. In the concentration lower than 10^{-4} mol, however, the ionic yield diminished corresponding to the reduction in concentration.
- 4) In oxygen free solution, the ionic yield is about a half that of oxygenated solution, and the limit of concentration in which dilution effect was recognized was about 5×10^{-5} mol, which is lower than in oxygenated solution.
- 5) The irradiation on aqueous solution of aniline led to decomposition of aniline with the production of phenol, diphenylamine, nitrosobenzol, ammonia and some nitrobenzol.

緒 言

水溶液に対するX線の効果に関しては数多くの実験が為されて居り、その変化は溶質が直接放射線エネルギーを吸収して起る場合は少なく、照射により励起若しくは電離した溶媒分子からのエネ

ルギー遷移による間接作用が主役を演ずるとされて居る¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾。然しかかるエネルギー遷移から如何なる機序によつて化学変化が起るかは今尚解明されて居ない。若林²⁾³⁾は溶媒に放射線エネルギーが吸収され発生する遊離基の再結合によつて

発生する大なるエネルギーによつて分子切断が起ると考え、その間の作用機序は先ず物理化学的に行われるとして居る。

さきに当教室の高山⁴⁾、武藤¹⁴⁾、松井⁵⁾等はパラアミノ安息香酸を用いて研究して居り、NH₂基に変化を来たす事、及び遊離基がエネルギー担体として作用しその反応は光化学的反応であるとして若林の説を支持して居る。

著者はパラアミノ安息香酸より簡単な化学構造を有する Aniline を用いてその間の機序を窺わんとして実験を企てた。

多くの人々が種々の無機又は有機化合物についてその水溶液中に於ける放射線による変化を研究して居る⁴⁾⁵⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。それ等の変化は多くは酸化還元であり、放射線の作用は間接作用である事が知られて居る。

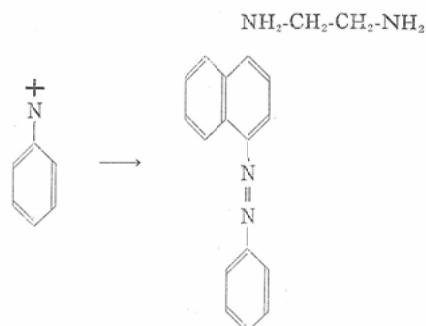
著者は比較的低濃度溶液について定量的にNH₂基の変化を追求し先ず稀釈効果について検討し、又酸素効果、温度効果、凍結効果をも追試し、更に比較的高濃度溶液について分解産生物を定性定量的に検索し、その生成機序について考察を加えた。

実験方法

試料には小宗化学薬品製の Aniline を再蒸溜精製したものを用いた。この10⁻²mol 水溶液(pH 7.2)を原液として之を毎週新調し、使用直前に更に稀釈して 0.5×10⁻⁵~10⁻³mol の各種濃度の水溶液を作り 2cc のアンプルに封入して X 線を照射した。

照射条件は 90kVp, 10mA, 濾過板なし、半価層 1.1mmAl, 焦点試料間距離 10cm, 線量率は 1140r/min, 線量は 10³~10⁶r である。

Aniline の定量は Bratton-Marschall 氏法の変法⁴⁾⁶⁾⁷⁾、Naphthyl ethylen diamine 法によつた。この測定原理は Anilin を亜硝酸にてアゾ化せしめ、Coupling agent として N-(I-Naphthyl)-Ethylen diamine-Dihydrochloride (C₁₀H₉HNH₂NH₂·2HCl) を加えて発色せるピンク色のアゾ色素の比色定量法である。



即ち試料 4.0cc に 15% 三塩化醋酸溶液 1.0cc を加え、更に蒸溜水 1.0cc, 0.2% 亜硝酸ソーダー溶液 0.5cc を加えて混和、15 分間放置後に、過剰な亜硝酸ソーダーを除去するため 2% スルファミン酸アンモニウム溶液 0.5cc を混和し、3 分間放置する。これに 0.1% N-(I-Naphthyl)-Ethylen diamine-Dihydrochloride 溶液 2.5cc を混和し、発色せしめ、1 時間放置後に波長 540mμ の吸光度を測定、試料の濃度を求めた。

別に既知濃度の溶液について検量線を求めた所 0.2~5.0×10⁻⁵mol の間では原点を通る直線を得た。試料の高濃度のものは適宜之を稀釈してこの濃度範囲で測定した後換算した。

濃度測定及び紫外線吸収スペクトルは、Hilger watts 社の Photoelectric spectrophotometer 及び附属の 10mm キューベットを用いた。

実験成績

実験 I : 稀釈効果について

著者は Aniline を用いて比較的低濃度の水溶液について稀釈効果を追試した。

濃度 0.5×10⁻⁵~10⁻³mol の各種水溶液に 0.5~30×10⁴r の線量を照射し、残存率と線量の関係を求めた。

その結果は第 1 図及び第 2 図の如くである。即ち照射により分解される量と線量との間には指數函数的関係がある。然し濃度 2×10⁻⁵mol 以下では指數函数的関係からずれ、分解率の低下が見られる。即ち 2×10⁻⁵mol 以下の濃度に於ては対数残存曲線は上に凸となる。各種濃度の溶液に対する 37% 線量を見るに、第 1 表の如くである。

即ち濃度が稀薄になるにつれて 37% 線量は減少

Fig. 1 Survival curves of aniline solution irradiation by x-ray.

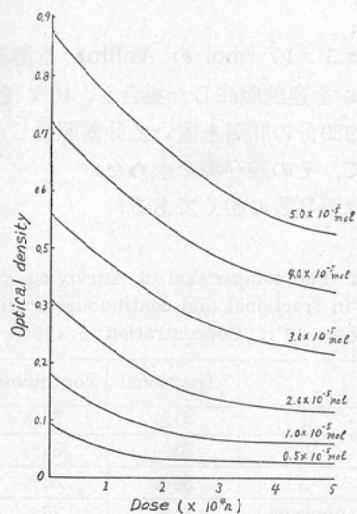
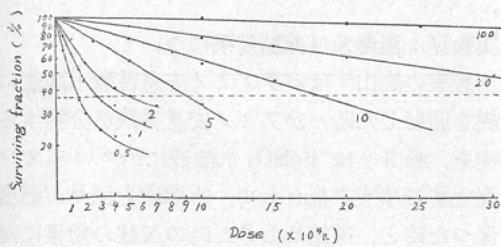


Fig. 2 Survival curves of aniline solution. concentration: $0.5 \sim 100 \times 10^{-5}$ mol



Tab. 1 37% Dose

| concentration ($\times 10^{-5}$ mol) | dose ($\times 10^4$ r) |
|--|----------------------------|
| 0.5 | 1.50 |
| 1.0 | 2.85 |
| 2.0 | 5.00 |
| 5.0 | 8.95 |
| 10.0 | 18.00 |
| 20.0 | 39.10 |
| 100.0 | — |

する。之は種々の濃度の Aniline の水溶液で同程度の % の分解を起させるには、より稀薄な溶液を使用した方が濃い溶液を使用するより X 線の量が遙かに少なくて済むと云う事である。即ち明らかに稀釈効果が認められた。

次に種々の濃度に一定線量 10^4 r 照射した場合の

分解量をマイクロモル数で求め、且つ 1 イオン当たりのイオン収量を算出した。

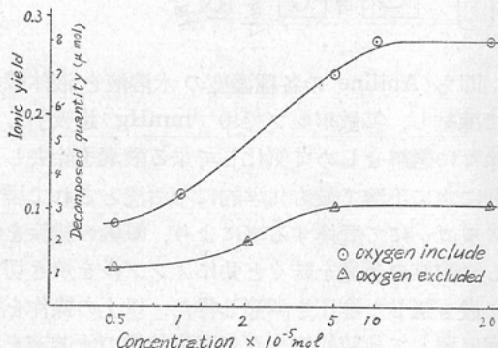
その結果は第 2 表及び第 3 図の如くである。

Tab. 2 Dilution and oxygen effect

Dose 10^4 r

| concentra-tion ($\times 10^{-5}$ mol) | surviving fraction (%) | | decomposed concentration (μ mol) | |
|--|------------------------------|-------------|---|-------------|
| | in Air | in Argon | in Air | in Argon |
| 0.5 | 47 | 78 | 2.6 | 1.2 |
| 1 | 66 | 86 | 3.4 | 1.4 |
| 2 | 75 | 90 | 5.0 | 2.0 |
| 5 | 86 | 94 | 7.0 | 3.0 |
| 10 | 92 | 97 | 8.0 | 3.0 |
| 20 | 96 | 98.5 | 8.0 | 3.0 |
| 100 | 99.2 | 99.7 | 8.0 | 3.0 |

Fig. 3 Ionic yield in aniline solution irradiated by x-ray.



即ち Aniline の水溶液に 10^4 r の X 線を照射すると 1 l につき 8 マイクロモル分解し、イオン収量は約 0.27 である。この場合濃度 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mol の間では分解する量は一定であり、イオン収量は濃度に関係しないが、 10^{-4} mol 以下の濃度では濃度の低下と共に分解する量は減じ、イオン収量も減少する。

実験 II：酸素の影響について

水溶液に X 線を照射した場合、水溶液中に含まれる有機の不純物や気体が照射効果に影響を与える事が考えられる。実験 I に於て溶媒には蒸溜水を使用したが気体は考慮に入れられて居ない。

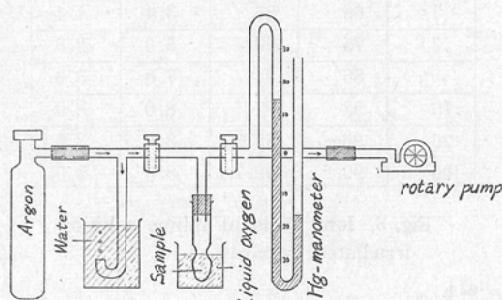
水溶液中の酸素を除去した場合、X 線の効果が減じ、イオン収量の減少を来たす事が知られて居

る⁴⁾⁵⁾¹¹⁾¹²⁾¹³⁾.

著者は Aniline の水溶液中の酸素を除去した時のイオン収量を求め、稀薄溶液中のイオン収量の減少及び稀釈効果の限界濃度について酸素を含む前実験の結果と対比せんとした。

水溶液中の酸素の除去には第4図の如き装置を用いた。

Fig. 4 The apparatus that exclude oxygen gas from the samples.



即ち Aniline の各種濃度の水溶液を液体酸素で凍結し、拡散ポンプで 10^{-4} mmHg 近吸引し、徐々に融解せしめて気化して来る酸素を除去し、別に水に不溶で最も化学的に不活性とされて居るアルゴンにて置換する事により、酸素の排除を促し、溶媒の蒸発を防ぐと共にアンプルを焼き切るに最も適した陰圧を調節し得た。以上の操作を数回反覆して比較的完全な無酸素状態の水溶液を得た。

この試料をアンプルに密封したまま前回と同一の条件で線量 10^4 r の X 線照射を行い、分解量を求め、次いでイオン収量を求めた。

結果は第2表及び第3図の如くである。

即ち酸素を除去した Aniline の水溶液に 10^4 r の X 線を照射すると 1 l につき 3 マイクロモル分解し、イオン収量は約 0.11 に減少する。濃度低下に伴いイオン収量は 5×10^{-5} mol を境として減少し、酸素を含む場合のそれより低濃度側に移行する。

実験Ⅲ：連続照射と分割照射について

一般に X 線治療を行う場合、その強度及び時間的因素は重要な条件である。生物学的作用の場合

は一定線量を照射する時、連続照射を行う場合と分割照射を行う場合とでその効果が変つて来る事が多い。

著者は 5×10^{-5} mol の Aniline 水溶液に一定線量 10^5 r を連続照注した場合と、 10^5 r を 2×10^4 r ずつ約 30 分の間隔を置いて分割照射した場合について、その残存率を求めた。

結果は第3表の如くである。

Tab. 3 The comparision of surviving fraction in fractional and continuous irradiation
Dose: 10^5 r. Concentration: 5×10^{-5} mol.

| | fractional | continuous |
|---------|------------|------------|
| 1 | 34% | 36% |
| 2 | 32% | 35% |
| 3 | 36% | 38% |
| average | 34% | 36% |

即ち両者の間には明らかな相違は認められない。

実験Ⅳ：温度及び凍結効果について

当教室の高山⁴⁾はパラアミノ安息香酸水溶液に X 線を照射した時パラアミノ安息香酸が分解する事実を、松井⁵⁾は FeSO₄ 水溶液に Fe⁺⁺⁺ イオンが発生する事実を基として、水溶液を種々の温度に保つた時と、凍結せしめた時の X 線の効果に対する影響について実験を行つて居る。共に温度による影響は無く、凍結せしめた場合は X 線照射が無効に終ると云う。

著者も Aniline 水溶液を用いて全く同様の実験を行つた。即ち 0.5×10^{-5} , 1.0×10^{-5} , 2.0×10^{-5} mol の 3 種の濃度の溶液を $0^{\circ}\text{C} \sim 83^{\circ}\text{C}$ の間の種々の温度に保つた場合と、凍結せしめた場合について、線量 10^4 r 照射時の Aniline の残存率を求めた。

結果は第5図の如くである。

即ち温度による明らかな影響は見られない。又凍結せしめた場合はいずれも残存率は 100% で X 線はほとんど無効に終つている。

即ち照射による Aniline の分解は照射時の温度には影響されない。又凍結効果が明らかに認めら

Fig. 5 Temperature and freezeen effect of aniline solution.

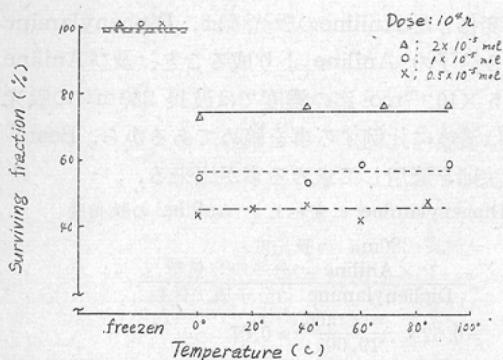
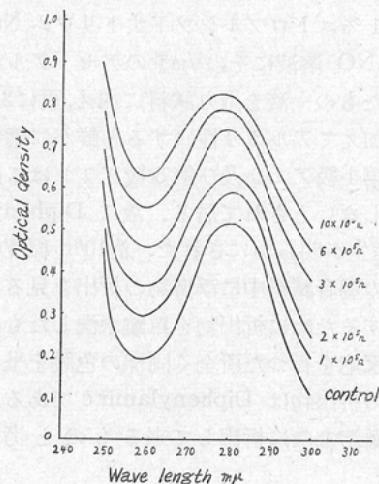


Fig. 6 Absorption spectra by ultra-violet light to aniline solution.
concentration 2.5×10^{-5} mol



れた。

実験V：照射による分解産物の分析

Aniline の水溶液に X 線を照射した場合、Aniline に如何なる反応を生じ、如何なる物質に変化して居るかを知る事は放射線の作用機序を知る上に重要な問題である。当教室の武藤¹⁴⁾はパラアミノ安息香酸水溶液に X 線照射してパラアミノ安息香酸が分解してパラオキシ安息香酸、パラニトロソ安息香酸、及び NH₃ 等が产生される事を明らかにしている。Aniline の水溶液に X 線を照射すると無色の溶液が褐色に変じ、比較的高濃度溶液と大線量を用いた場合水に難溶な物質が析出して来る事を経験して居る。この事はすでに水に難溶な化合物の生成を暗示して居る。

著者は次の如くにして分析を試みた。

先ず 2.5×10^{-5} mol の Aniline 水溶液に $10^5 \sim 10^6$ r の線量を照射したもの及び未照射のものについて紫外線吸収スペクトルを検討し、次いで 10^{-2} mol (約 930γ/cc) の比較的高濃度に 10^6 r 照射したものについて定性分析を行つた。定性反応は產生されると予想した物質について夫々知られて居る数多くの定性反応から適当な反応を利用して検討した。

A) 紫外線吸収スペクトル

結果は第6図の如くである。

対照として未照射のものの吸収曲線を見るに、 $250\text{m}\mu$ より短波長領域に吸光度の大きな第1の吸収帯を有し、それより長波長領域 $280\text{m}\mu$ に吸

光度の小さい第2の吸収帯を与える。又波長 $280\text{m}\mu$ に於ける分子吸光係数は 1,400 で先人¹⁶⁾¹⁷⁾が求めた Aniline の吸収曲線及び分子光係数と良く一致する。次に照射したもののが吸収曲線を見るに、線量の増加と共に吸収が強まり波長 $280\text{m}\mu$ に於ける吸光度は大となるが最大吸収波長は $280\text{m}\mu$ から移動しない。即ち濃色的効果を見るが深色的及び浅色的効果は見られないという事である。

これは X 線照射により Aniline と同じく波長 $280\text{m}\mu$ に吸収帯を有し然も Aniline より相当大なる分子吸光係数を有する物質の產生を意味する。Aniline の分解酸化過程に產生されると予想される物質で波長 $280\text{m}\mu$ に吸収帯を有する物質に Diphenyl amine¹⁶⁾¹⁷⁾ と Hydrazobenzene¹⁸⁾ が挙げられる、共に 2 つの発色団を共有する為大なる分子吸光係数 10,000 と 19,000 を与える。

即ちこの紫外線吸収スペクトルから Diphenylamine か Hydrazobenzene 或はこの両者の產生が考えられる。

B) 第二級アミンの定性分析

ニトロブルシッドナトリウム及びアセトアルデヒドによる検出²⁰⁾。

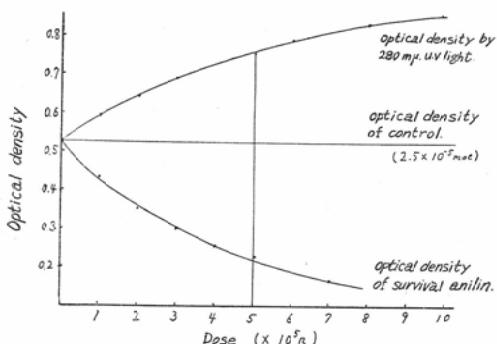
紫外線吸収スペクトルから Diphenylamine か Hydrazobenzene の產生が推定されるが更に Diphenylamine について次の定性反応を試みた。

即ち 1% ニトロブルシツドナトリウム $\text{Na}_2\cdot[\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO}]$ 溶液にその $1/10$ 量のアセトアルデヒドを加えたもの一滴を取り試料に加え、更に 2N-Na₂CC₃ を加えてアルカリ性にすると鮮かに紫色を呈した。第1級アミン及び第3級アミンはこの反応を障害しないとされて居る。故に Diphenylamine の產生が明らかにされた。尚 10^6r 程度の大線量照射の場合試料中に浮遊物の析出を見る。これを検討するために析出物を単離水洗したものについて本反応を行つた所全く同様の色調を呈した。即ちこの析出物は Diphenylamine である。これは水に難溶な為に析出して来るものと考えられる。

又本反応の銳敏度は数 γ/cc とされて居るが析出せるものを含めると少なくともその產生量は数 γ/cc 以上を推定される。

今分解した Aniline のうち如何程が Diphenylamine に変化したかを求める。先ず第6図に示す波長 $280\text{m}\mu$ の吸収の増強を Diphenylamine 丈に依るものと仮定する。今波長 $280\text{m}\mu$ の吸光度と線量との関係を求める第7図の上部の曲線を

Fig. 7



得る。これと同時に残存した Aniline の吸光度と線量の関係は実験 I より同図下部の曲線となる。之より一例として $5 \times 10^5\text{r}$ 照射の場合について検討する。この場合波長 $280\text{m}\mu$ の吸光度は 0.75 であり、残存した Aniline の吸光度は 0.23 である。

従つて產生された Diphenylamine の吸光度は、 $0.75 - 0.23 = 0.52$ となる。故に Diphenylamine に変化した Aniline の吸光度は、Diphenylamine は 2 分子の Aniline より成ること、及び Aniline の $5 \times 10^{-3}\text{ mol}$ 近の濃度では波長 $280\text{m}\mu$ の吸光度は濃度に比例する事を確めてあるから、Beer²¹⁾ の法則を適用して求める事が出来る。

Diphenylamine に変化した Aniline の吸光度

$$\begin{aligned} &= \text{波長 } 280\text{m}\mu \text{ の吸光度} \\ &\quad ? \times \text{Aniline の分子吸光係数} \\ &\quad \times \frac{\text{Diphenylamine の分子吸光係数}}{\text{Aniline の分子吸光係数}} \\ &= 0.52 \times \frac{? \times 1400}{19,000} = 0.07 \end{aligned}$$

即ち Diphenylamine に変化した Aniline の吸光度は 0.07 である。又分解した Aniline の吸光度は $0.53 - 0.23 = 0.30$ であるから、分解した Aniline のうち Diphenylamine に変化した Aniline の割合は $0.07 / 0.30$ で約 $1/4$ である。

然し同じ波長 $280\text{m}\mu$ に吸収を有する Hydrazobenzene の產生の可能性を考へれば、この割合は当然減少する。

D: 他の未決定産生物に対する定性分析

武藤がパラアミノ安息香酸水溶液に X 線を照射してパラオキシ安息香酸、パラニトロソ安息香酸、及び NH₃ が產生される事を明らかにしている。Aniline の分解がパラアミノ安息香酸と同様に NH₂ 基のみの変化とすれば当然 Phenol OH, Nitrosobenzene NO, NH₃, その他に尚 Nitrobenzene Nc₂, Hydroxylamine NHOH, 等の產生が考えられる。

著者は夫々について次の様な定性分析を試みた。

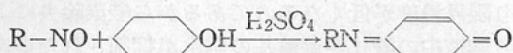
i) Phenol の定性反応

塩化鉄反応¹⁷⁾²⁰⁾を行つた。即ち Phenol 類に塩化鉄水溶液を加えると種々の特長ある呈色反応を示す。試料に中性の 1% 第 2 塩化鉄水溶液を一滴点加するに鮮やかな紫色を呈した。Phenol 以外に紫色を呈する Phenol 類もあるがそれ等には Aniline の分解産生物として予想されるものは見当らない。Phenol はその 0.03% 溶液迄銳敏に紫色を呈するとされている。この銳敏度から 30 γ/cc

以上の Phenol が產生されて居ると考えられる。

ii) Nitroshbenzol の定性反応

Liebermann 反応¹⁷⁾¹⁹⁾²⁰⁾を行つた。即ち試料に Phenol 及び濃硫酸を加えて加熱し、苛性加里溶液で飽和させた所、強い青色を呈し Liebermann 反応陽性であつた。この反応はニトロソ化合物の検出に有効に用いられるもので、ニトロソ化合物が Phenol と結合してインドフェノール系色素を生ずる事を利用したものである。



即ち NO 基を有する化合物の生成を意味する。この場合 NO 基を有する産生物として予想されるものには Nitrosobenzol の他に Nitroscaniline, Nitrocamine, Nitrosodiphenylamine 等がありその間の鑑別は困難であるが、後 3 者の様な複雑な化合物の產生を予想するよりも簡単な Nitrosobenzol の生成と考えて間違いないであろう。

この反応の限界濃度は約 1 γ/cc とされて居る。当反応は強い呈色を示した事から少なくとも数 γ/cc の Nitrosobenzol が產生されて居ると考えられる。

iii) Nitrobenzol の定性反応

Konowlow 反応²⁰⁾を試みた。即ち試料を濃苛性加里でアルカリ塩に変じ、これを少量のエーテルで抽出し、塩化鉄水溶液を加えるに僅かであるが明らかに赤色を呈した。これは NO₂ 基の検出に用いられる反応であり、芳香族ニトロソ化合物にも適用される。対照として別にニトロベンゾールで呈色させた所 0.01%迄赤色を呈し 0.005%で微赤色を呈した。鋭敏度から数 γ/cc の Nitrobenzol が產生されて居る事になる。

iv) Phenyl hydroxylamine の定性反応

ニトロブルシツド曹達及び Na-ペンタチアノアミンフェロアートを使用する方法²⁰⁾を試みた。本反応は芳香族ニトロ化合物を中性亜鉛末にて還元し、Phenylhydroxylamine としてニトロブルシツド曹達 Na₂[Fe(CN)₅NO] と KOH, 又はナトリウムペンタチアノアミンフェロアート Na₂[Fe(CN)₅NH₃] を加えて呈色色調を観察する方法で芳香族ニトロ化合物の検出に用いられる。今試料

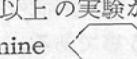
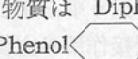
を亜鉛末で還元する事なく、上記の処置を行つた所、共に緑色を呈した。

Nitrobenzol を還元して Phenylhydroxylamine とした場合は赤紫色を呈するから Phenylhydroxylamine の存在は否定される。ただし P-Nitrophenol, P-Nitrosophenylhydrazine の場合は緑色を呈するとされて居るから、これ等の化合物のニトロ基が Hydroxylamine の型に変化して存在する事も考えられるが、ニトロソ化合物も緑色を呈するとされて居るから、恐らくニトロ基による呈色であろう。要するに、Phenylhydroxylamine は検出確認出来なかつた。

v) NH₃ の定性¹⁹⁾²²⁾

試料に Nessler の試薬を加えた所、黄色のコロイド溶液に変化した。この反応は微量アンモニアの定性定量に用いられるもので 0.02 γ/cc 遂定性可能であると云われる。

即ち微量の NH₃ の產生があるがその產生量は恐らく 1 γ 以下と思われる。

以上の実験から確認された物質は Diphenylamine , Phenol , Nitrosobenzol , NO₂, Ammonia NH₃ の五つである。

今定性反応に用いた試料は Aniline の 10⁻² mol 水溶液 (930 γ/cc) に 10⁶ r の線量を照射したものであるが、分解した Aniline を定量して見ると約 80 γ が分解して居る。紫外線吸収スペクトル及び定性反応の鋭敏度から概算された產生量は Phenol 30 γ 以上, Diphenylamine 20 γ ~ 数 γ, Nitrosobenzol 数 γ 以上, Nitrobenzol 数 γ, Ammonia 微量となる。正確な量的関係とは云えないが、Phenol が最も多く產生され、次に Diphenylamine, Nitrosobenzol でこれ等が產生量の過半を占め、他に微量の Nitrobenzol と微量の ammonia が含まれる。この外に未検出の化合物が產生されているであろうかが夫等は產生されて居るとしても極めて微量であると考えられる。

考 按

第 1 に稀釈効果についてであるが、Aniline の水溶液に X 線を照射すると Aniline の濃度が減

少する。この場合減少度は線量の増加と共に指数函数的に増加し、その37%線量は濃度の減少と共に減少する。これはパラアミノ安息香酸を使用した高山⁴⁾、Peter⁸⁾等の実験結果とよく一致して居る。即ち Aniline の水溶液にX線を照射して同程度の%の Aniline を分解せしめるにはより稀薄な溶液を用いた方が遙かに線量が少なくて済むと云う事である。即ち明らかに稀釀効果が認められた。又各種濃度の水溶液に 10^4 rの線量を照射した時の Aniline の分解量は $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mol の間では濃度に関係なく 8 マイクロモル分解し、イオン収量は約 0.27 の一定値を取る。

以上の事実は稀薄水溶液に於て溶液に一定線量を照射する時、溶質が吸収するエネルギーは溶媒が吸収するエネルギーに比べて極く僅かなものであると考えられるから、反応溶媒の量は溶質が直接吸収したエネルギーに比例するものでなく溶媒が吸収したエネルギーに比例すると云う事であり、溶媒が吸収したエネルギーは結局は溶質に手渡されると云う事を唆示して居る。即ち稀薄溶液の場合は間接作用が主役を演ずると云う事である。

次に残存曲線は濃度 2×10^{-5} mol 以下では指数函数残存曲線から少しずつずれ、対数残存曲線は上方に凹となる。イオン収量は濃度 10^{-4} mol 以下では濃度の低下と共に減少する。

これは溶質濃度が大であると溶媒が吸収したエネルギーは全部溶質に手渡されるが、濃度が充分小であるとエネルギーの一部は無効になると考えれば理解出来る。即ちX線照射により発生した遊離基は短時間のうちに拡散しありの結合や溶質との反応の為に減じて行くとすれば或る濃度以下の稀薄溶液に於ては溶質と反応するよりお互の結合で消失する遊離基の数が多くなる為であろうと考えられる。

当教室の松井⁵⁾は FeSO₄ 水溶液を用いた実験で或る濃度以下の稀薄に於て対数残存曲線が上方に凹になる事実を溶質の触媒作用に帰して居る。著者は実験Vに於て触れた如く分解産生物の中に Diphenylamine の如き水に難溶な物質が生成析出して来る為に稀薄溶液中のイオン収量の減少を助長する為と考える。

第2に酸素効果の実験についてであるが、酸素を除去した水溶液のイオン収量は酸素を含む場合の約半分に減少し、稀薄溶液中のイオン収量の減少を来たす濃度即ち稀釀効果の限界濃度は酸素を含む場合のそれよりやや低濃度側に移行する。

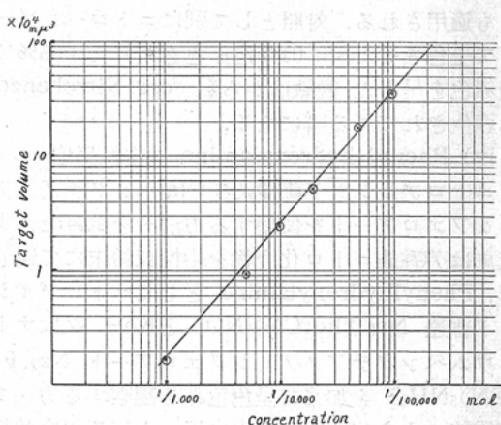
先に述べた如く、稀薄溶液中のイオン収量の減少が遊離基相互の結合により消失する為とすれば限界濃度の決定的因子となるのは単位溶液中の溶質分子数と遊離基数の比である。今酸素除去により限界濃度が低くなるのであるから酸素除去により溶液中の酸化性遊離基の発生が抑制された事を物語つている。

水溶液にX線を照射した時の溶液中に含まれる酸素の役割はよく知られて居り、その作用機転については第一次的に酸化性遊離基の产生に關係すると云う⁵⁾²³⁾。著者の実験結果からもこの事が理解される。

第3に時間的因子に関する実験についてであるが、その結果は実験Iに於て残存曲線が指数函数的曲線である事から一応推察し得る結果である。即ちもし生物作用の如き累積作用があるとすれば残存曲線はシブモード曲線になる筈であるからである。

第4に温度及び凍結効果の実験は先人⁴⁾⁵⁾¹¹⁾の結果と全く同一であり、X線の作用が光化学的反応であり、間接作用が主役を演じて居る事に疑いは無い。

Fig. 8

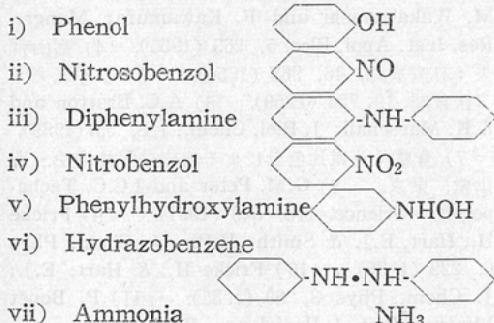


著者は別に Aniline の分子に結合水を仮定し Lea の附帯体積計算法²³⁾によりその標的直径を求めた。その結果は第8図の如くである。

即ち濃度の低下と共に標的体積は標的の重り因子が少くなる為に増加するが、稀釈効果の限界濃度 10^{-4} mol 附近以下の濃度では重り因子が無くなる為に標的体積は一定値を取る筈である、にも拘らずこの場合は尚増加の傾向を示す。

これは Aniline の如き有機化合物には結合水と云う仮定が成立しない為か、かかる標的体積計算法が適用出来ない為かどちらかであろう。

第5に分解産生物についてであるが、先ず Aniline の酸化過程に於て生成されると予想される主なるものを挙げると次の如きものがある。



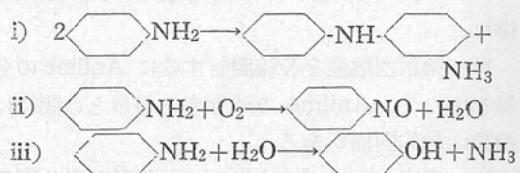
又之等から酸化誘導される数多くの Asobenzene 誘導体から Aso 色素に到る迄のものも考えられる。

これ等のうち、著者が確認し得たものは Phenol, Diphenylamine, Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Ammonia の五つである。その量的関係は、Phenol が最も多く、Diphenylamine, Nitrosobenzol と共に产生量の過半を占める。尚微量乍ら Nitrobenzol と Ammonia が確認された。勿論これ等の外に多数の未知の化合物が含まれると考えられる。

即ち Aniline の水溶液に X線を照射すると、Aniline が分解し上記の物質が产生されるが、それは全て NH₂ 基に於ける変化にもとづくものである。

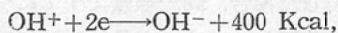
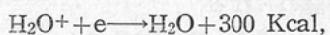
然しかかる変化を單なる有機物の酸化現象と考えると理解し難い点が多い。即ち Aniline を酸

化物で酸化せしめると極めて複雑な酸化機構を示し最後に Aniline 黒に変化する事はよく知られた事実であり、その反応には可成りの長時間が必要とする。一般に化学的に Aniline から Phenol や Diphenylamine を合成するには酸化剤による酸化では困難であり、強力な化学的処置²⁴⁾が為される。かく考えると Phenol, Diphenylamine, Nitrosobenzol 等の成生は單に水を X線照射した時に発生する H₂O₂ の酸化作用によるとは考えられない。NH₃ の発生する事実から次の如き反応が考えられる。



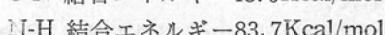
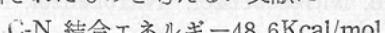
然してかかる反応が起る為の条件として、X線照射により与えられた大なるエネルギーが NH₂ 基に於ける分子結合の切断に関与したであろう事は推測するに難くはない。

若林²⁵⁾によれば、水を照射すれば OH⁺, H⁻, H₂O⁺ 等の中間物質が発生し、これ等の不安定な中間物質が安定化する時、大なるエネルギーを放出する



かかるエネルギーが的彈域の中又はその極く近くに発生するとの彈域全体に損失なく拡がり分子結合が切断される。これが中間物質発生に次ぐ第2次的な、即ち間接的な事象であり、分子切断後に起る化学的変化とは明確に区別さるべきものとして居る。

著者の実験結果もかく考えるとよく理解出来る。即ち Aniline の分子が的彈域と考えられ、-C-NH₂ に於ける C-N 及び N-H 結合が与えられたエネルギーと共に鳴り、これ等の分子結合が切断されたものと考える。文献に¹⁴⁾²⁶⁾²⁶⁾よれば



と云う。即ち X線照射により此等の結合エネルギーの数倍のエネルギーが与えられた事になり、か

かる分子結合エネルギーの低い所で切断されたものと考えられる。又 Phenol の産生が他の産生物に比べて多い事実は、C-N 結合エネルギーが N-H 結合エネルギーより低い事から説明出来る。

又少量の Nitrobenzol の産生があるが、これは恐らく発生した H_2O_2 により Nitrosobenzol が酸化されて出来たものであり、分子結合切断後に続いて起る化学変化による生成物と考えるのが妥当であろう。

結 語

Aniline の水溶液に X 線を照射し、次の結果を得た。

- 1) 稀釀水溶液を X 線照射するに Aniline の分解を来たす。Aniline の残存率と線量との間には指數函数的関係がある。
- 2) 濃度 $2 \times 10^{-5} mol$ 以下では指數函数的関係からずれて対数残存率曲線は上に凹となる。
- 3) 濃度 $10^{-4} \sim 10^{-3} mol$ の溶液に X 線 $10^4 r$ 照射する時は何れも 1 l につき 8 マイクロモルの Aniline の分解を起す。そのイオン収量は 0.27 である。
- 4) Aniline の溶液で一定の割合を分解するに要する線量は濃度の低いもの程小である、即ち明らかに稀釀効果が認められる。
- 5) 酸素を除去した場合、同一線量で 1 l につき 3 マイクロモル分解し、イオン収量は 0.11 に減少する、即ち酸素効果が認められる。
- 6) 分割照射と連続照射とで残存率に差が認められない。
- 7) 照射中の温度 $0^\circ \sim 85^\circ C$ の間では照射による効果に明らかな相違はなかつた。即ち温度効果が認められない。
- 8) Aniline 溶液を凍結して照射するに照射による影響は全く認められない、即ち凍結効果が認められた。
- 9) 照射による分解産物として、Phenol, Diphenylamine, Nitrosobenzol, Nitrobenzol, NH₃ が確認された。
- 10) その量的関係は Phenol が最も多く Phenol, Diphenylamine, Nitrosobenzol の三者で産生量の過半を占め他に少量の Nitrobenzol と NH₃

及び未知の物質が含まれる。

11) Aniline から之等の産生物の成生機序については若林の作業仮説によつて説明される事を論じた。

(謹筆するに当たり種々御教示を戴いた本学医学部薬学科木村、伴岡教授及び南原助教授、並びに御討論を戴いた札医大卒田教授に深甚なる感謝の意を表します。又実験に御尽力下さつた当教室員各位に深謝致します。

本研究の一部は文部省科学研究費に依つた。附記して感謝の意を表します。

本論文要旨は昭和 34 年 4 月第 18 回日本医学放射線学会総会（於東京）に於て発表した。)

文 献

- 1) J.J. Nickson, ed.: "Symposium on Radiobiologie," J. Wiley and Sons, New York, (1952).
- 2) 若林：日本医事新報, 1579 号 (昭 29). —3) M. Wakabayashi and F. Kawamura: Mongr. Res. Inst. Appl. Elec. 5, 963 (1955). —4) 高山哲夫：日医放誌, 16, 963 (1956). —5) 松井光夫：日医放誌, 19, 753 (1959). —6) A.C. Bratton and E.K. Marschall: J. Biol. Chem., 128, 537 (1939). —7) 斎藤：電光比色計による臨床化学検査法、南山堂、東京。 —8) G.M. Peter and I.C.C. Tachaperoff: Science, 113, 549 (1951). —9) Fricke H., Hart, E.J. & Smith, H.P.: J. Chem. Phys 6, 229 (1938). —10) Fricke H., & Hart, E.J.: J. Chem. Phys 3, 60 (1935). —11) P. Bonet Maury: Brit. J. Radiol 24, 284 (1951). —12) M. Wakabayashi, F. Kawamura and J. Okidate: Jap. Jour. Physiol., 5, Suppl., Feb., 382 (1956). —13) M. Ebert, "Radiology Symposium," (Z. M. Bacq and P. Alexander ed.,) Butter Worths Scientific Pub., London, 30 (1954). —14) 武藤武：日本防衛々生学会誌, 6, 308 (1959). —15) American Petroleum Institute Research Project 44, Ultraviolet Spectra Data, Carnegie Institute of Technologie, Bureau of standards, (1952). —16) W.W. Robertson, F.A. Matsen, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1543 (1950). —17) 化学便覧 (72 ~ 860 頁、丸善、東京 (昭 30)). —18) R.J.W. Lefevre and J-Northcott: J. Chem. Soc. 482 (1952). —19) F. feigel: Spot test in Organic Analysis, 5 th, ed, Elsevier. —20) 舟久保：有機化学確認法、上巻 15 頁、下巻 268, 328, 295 頁、養賢堂。 —21) 浮田忠三郎：基礎分析化学スペクトロメトリー、35 頁、日本分析化学会 (1956). —22) 化学辞典、417 頁、丸善、東京。 —23) D.E. Lea, Actions of Radiation Cells. 2nd ed., Cambridge Univ. Press (1955). —24) 小竹無二雄：新版有機化学、中巻 869 頁、理工出版社 (昭 29). —25) L. Pauling: The Nature of the chemical Bond, 53, Ithaca, New York, 53 (1940). —26) 中垣：量子化学概論、179 ~ 183 頁、裳華房、東京、(昭 30).