



Title	放射線の作用機構に関する基礎研究(芳香族アミノ酸の紫外線吸収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. 945-948
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/16235
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

(芳香族アミノ酸の紫外線吸収に及ぼす放射線の影響)

群馬大学放射線科(主任 戸部龍夫)

松 澤 秀 夫

(昭和30年8月23日受付)

I 緒 言

電離性放射線の作用機構を理解する爲には、照射された物質の物理化学的特性変化を知る事が必要である。扱てX線照射によるアミノ酸水溶液のpH変化に就いて既に報告したが¹⁾、其の中フェニルアラニン、チロチンは特に明瞭なpH変化を呈した。一方、之等はベンゼン核を有するから300m μ 以下の近紫外線に對し特有な吸収を示す²⁾³⁾。

従つて其の吸光度はX線照射の影響を蒙るであろうと考え、酸性・中性・アルカリ性溶液に就き以下の実験を試みた。更にベンゼン、フェノールのX線照射を行い、夫々フェニルアラニン、チロチンの吸光度変化と比較検討した。尚インドール核を持つトリプトファンに就ても併せ実験した。

II 実験方法

1) 酸性、中性、アルカリ性のアミノ酸溶液を作る爲に、溶媒として夫々 $1/10$ N.H₂SO₄、純水、 $1/4$ N.NaOH を作製する。

2) 吸光度測定操作の便宜上、上記溶媒に溶かすべき各アミノ酸濃度は次の如くである。

フェニルアラニン..... $1/300$ M

チロチン..... $1/2000$ M

トリプトファン..... $1/8000$ M

尚、ベンゼン、フェノールは夫々約 $1/200$ M、 $1/3000$ M とする。

3) 上記溶液を $1.5\phi \times 12$ cm の硬質ガラス試験管内に10cmの高さ迄容れ、1気壓の外氣と接觸せるまゝ、側面よりX線2万r照射を行う。

(X線条件: 170kvp, 6 mA, 220r/min.)

4) ITO-Beckman 型分光光電光度計を用い、

照射及び非照射の試料に就き 300~230m μ 間に於ける吸光度を1~2m μ 間隔で測定した。

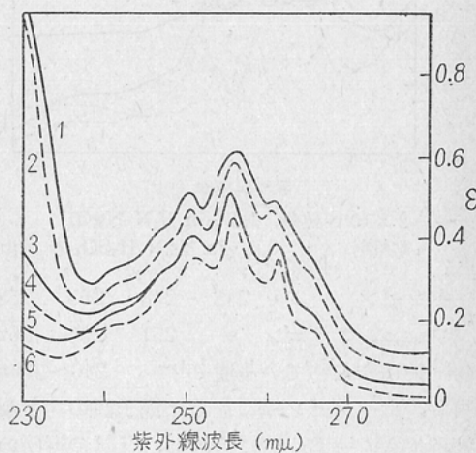
5) 実験中の温度は室温(15~20°C)である。

III 実験結果及び考按

1. フェニルアラニン(第1圖)

1) 對照: 酸性及び中性の場合、251, 256, 262m μ に吸収極大を有する略と同一の吸収帯を與えるが、240m μ 以下に於ては酸性の吸収が稍と大である。アルカリ性では前者に比し全體として吸光度が一様に増す。

第 1 圖



$1/300$ M Phenylalanine.

— 2×10^4 r 照射, 非照射

1, 2.....in $1/4$ N NaOH

3, 4.....in $1/10$ N H₂SO₄

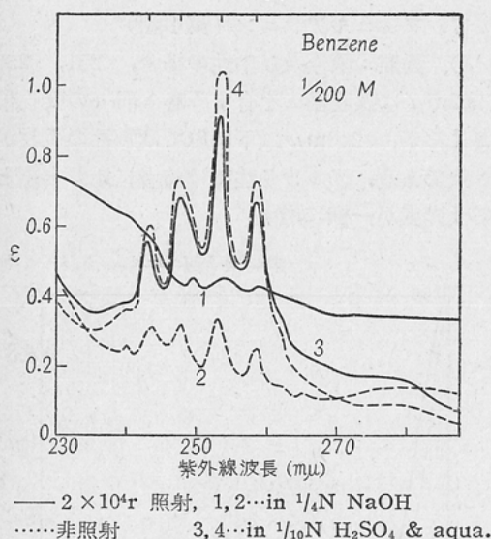
5, 6.....in aqua.

2) 照射: 酸性、中性、アルカリ性を問わず何れの場合にもX線照射により一様に吸光度が増大

する。

3) フェニルアラニンの吸収特性は其の有するベンゼン核に由来する。扱てベンゼンの吸収曲線(第2圖)はフェニルアラニンよりも稍と短波長側えズれた同形の吸収帯を示し、極大は243, 248, 253, 258 $m\mu$ に在る。X線照射すると、酸性、中性の場合吸光度は240~260 $m\mu$ の吸収帯で減少し、其の前後に於て増加する。アルカリ性の場合、吸光度は小さく且つ平坦な吸収帯構造を示すが、照射による吸光度の増大は著明である。尚、フェニルアラニンとベンゼンの極大値を對應させると次の如くである。(波長單位は $m\mu$ とす。)

第 2 圖



ベンゼン 243 248 253 258
フェニルアラニン — 251 256 262

4) 既に知られている通り⁴⁾⁻⁷⁾, 240~270 $m\mu$ の吸収帯はベンゼン環に在る π 電子雲のエネルギー遷移($1A_{2g} \rightarrow 1B_{2u}$)に歸因し、又其の近傍の電子状態を変えると吸光度並に吸収帯位置の變動が生ずる。従つて酸性・中性溶液のX線照射の場合、フェニルアラニンはX線の脱アミノ化を受けて $-NH_3^+$ を減じ夫が二次的にベンゼン環に影響して吸光度増加の原因となると考えられる。之に反しベンゼンはc1ccccc1+X線 $\rightarrow$ Oc1ccccc1の結果ベンゼン核が

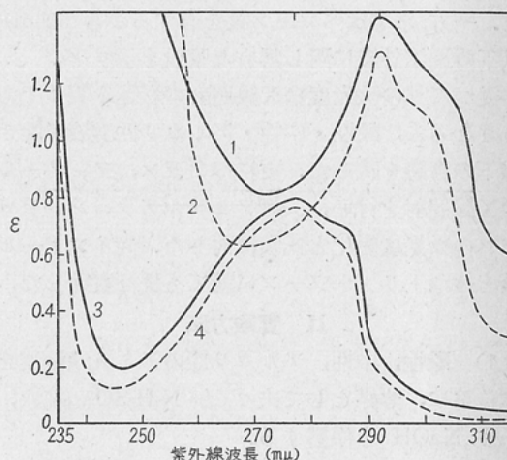
減少し、従つて吸光度の減少を示す解釋される⁸⁾。(第2圖, 3に於ける280~270 $m\mu$ の吸収増加はフェノールの生成に對應する。)即ちベンゼンはc1ccccc1のみがX線酸化を蒙るが、フェニルアラニンに於てはc1ccc(cc1)C(N)C(=O)O以外のアミノ基、カルボキシル基、等が一層X線的作用を受け易いと考えられる。(之がpH變化の原因でもあらう。)

5) アルカリ性ベンゼン溶液が、X線照射を受けて特に吸収の増大する原因は不明である。

2. チロシン(第3圖)

1) 對照: 酸性、中性共に260~290 $m\mu$ の吸収帯を與え、極大は277 $m\mu$ に存在するのみである。アルカリ性では吸収帯が長波長(280~310 $m\mu$)側え移行して292 $m\mu$ が極大となり、且吸光度は著るしく増大する。

第 3 圖



Tyrosine $5 \times 10^{-4} M$ $2 \times 10^4 r$ 照射
{ 1 ...in $1/4 N$ NaOH
3 ...in aqua. & $1/10 N$ H_2SO_4
非照射
{ 2 ...in $1/4 N$ NaOH
4 ...in $1/10 N$ H_2SO_4 & aqua.

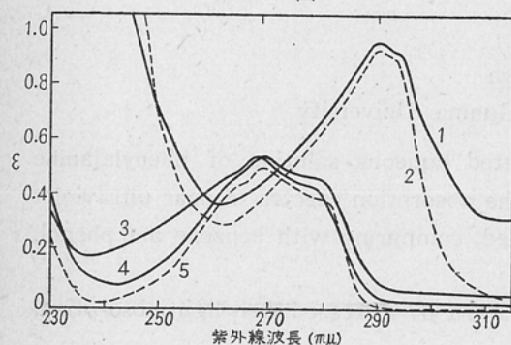
2) 照射: 酸性・中性・アルカリ性の何れに於ても一様に吸光度増加を示すが、アルカリ性の場合には特に著明である。尚アルカリ性258 $m\mu$ 以下では照射により吸光度が減少する。

3) チロシンの吸収特性は側鎖のフェノール基に歸因する⁹⁾。フェノールの吸収帯は、酸性・中性にて250~290 $m\mu$ (Oc1ccccc1による)、アルカリ性

では $270 \sim 310 m\mu$ (Oc1ccccc1 による) に存在し、極大は夫々 $269, 290 m\mu$ である。(第4圖) フェノールをX線照射すると、中性・アルカリ性ではチロニンと同様に様な吸収増加を呈するが、酸性の場合は吸収帯が短波長側へ移行(極大は $269 m\mu$ から $267 m\mu$ へ)し、又 $340 \sim 260 m\mu$ の吸収は對照に比し著るしく大である。尚フェノールとチロニンの極大は次の如く對應する。(單位 $m\mu$)

フェノール	269	290
チロニン	277	292
	(酸・中性)	(アルカリ性)

第4圖

Phenol $1/3 \times 10^{-3} M$ — $2 \times 10^4 r$ 照射

..... 非照射

1, 2 in $1/4 N NaOH$ 3 in $1/10 N H_2SO_4$

4 in aqua.

5 in aqua. & $1/10 N H_2SO_4$

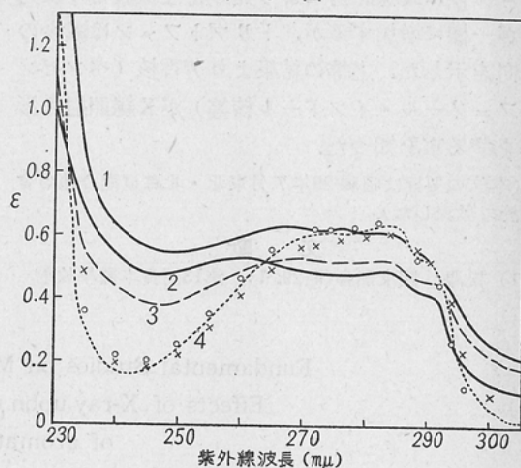
3. トリプトファン (第5圖)

1) 對照: 酸性・中性・アルカリ性を問わず略と同一の吸収曲線を示す。即ち $274, 284 m\mu$ に極大を持つ $250 \sim 300 m\mu$ の台地狀吸收帯を與えるが、之は主として其の有するインドール核に依るものである。

2) 照射: X線照射後の吸光度變化は、酸性・中性・アルカリ性により夫々異なる。結果を列挙すれば次の如し。

(波長 $m\mu$) (吸光度)A. 中性: 233 以下, (對照に比し) 小。 $233 \sim 264$, (對照に比し) 著しく大。

第5圖

Tryptophan $1/3 \times 10^{-3} M$ Tryptophan $2 \times 10^4 r$ 照射

1 in $1/4 N NaOH$
 2 in $1/10 NH_2SO_4$
 3 in aqua.

4 in aqua.
 ○ in $1/10 N H_2SO_4$
 × in $1/4 N NaOH$

 $264 \sim 293$, (對照に比し) 小。 293 以上, (對照に比し) 大。對照の $274 m\mu$ 極大は $270 m\mu$ へ移行。B. 酸性: 233 以下, (Aに比し) 小。 $233 \sim 264$, (Aに比し) 大。 $264 \sim 295$, (Aに比し) 小。 295 以上, (Aに比し) 稍と小。對照の $274 m\mu$ 極大は $262 m\mu$ へ移行。

C. アルカリ性: 全體として吸光度が増大する。但し $270 \sim 290 m\mu$ の特性部は對照と略と一致するが極大の消失を伴う。

3) Barron 等⁹⁾ は $46000 r$ 照射のトリプトファンは其の50%が脱アミノ化されると報告している。従つて上記特性部 ($270 \sim 290 m\mu$) の變動は脱アミノ化に伴うトリプトファンの分解に歸因すると考えられる。且つX線の作用は酸性溶液に對しても最も有効である。

IV 結 論

芳香核を有するアミノ酸溶液の一物理化學的特性たる紫外線吸収を指標としてX線の影響を觀察して以上の結果を得た。即ちフェニルアラニンと

チロヂンはX線照射により其の特性吸収帯の吸光度が一様に増加するが、トリプトファンは減少の傾向を示した。之等の結果より芳香核（ベンゼン・フェノール・インドール核等）がX線照射の影響を蒙る事を知つた。

（本文の要旨は昭和29年7月東北・北海道連合地方會に於て發表した）。

文 獻

- 1) 松澤：關東部會(昭29. 1)，第13回日本醫學放射

線學會總會(昭29. 4)。—2) 柴田：分光化學（裳華房發行），(1939)。—3) 水島，赤堀：蛋白質化學，2，(共立出版社發行)，(1954)。—4) A.L. Sklar: J. Chem. Phys. 5, 669, (1937)。—5) M. Goepert-Mayer, A.L. Sklar: J. Chem. Phys. 6, 645, (1938)。—6) H. Sponer, G. Nordheim: J. Chem. Phys. 7, 207, (1939)。—7) A.L. Sklar: J. Chem. Phys. 7, 984, (1939)。—8) Stein, Weiss: J. Chem. Soc. 3245, (1949)。—9) E. S. Guzman Barron, J. Ambrose: Radiation Research 2, 145, (1955)。

Fundamental Studies on Mechanism of Action of X-ray Effects of X-ray upon u. v. absorption spectrum of aromatic aminoacid

By

H. Matsuzawa

Department of Radiology, Gunma University

It was previously reported that pH of irradiated aqueous solution of phenylalanine and tyrosine specially increased. In this report, the absorption spectra of near ultraviolet light of these aromatic aminoacid were investigated, comparing with benzene and phenol.

Results:

1) The irradiated aqueous solutions of Phe. and Tyr. increased their light absorption. This differs from benzene or phenol slightly.

On the contrary, Try. solution decreased it.

2) The increase or decrease of light absorption of irradiated aromatic aminoacid depended upon the initial pH of solutions.