OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	放射線間接作用の研究(第14報)FeSO4についての実験
Author(s)	松井, 光夫
Citation	日本医学放射線学会雑誌. 1959, 19(4), p. 753-758
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/20116
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 14 報)
$FeSO_4$ 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）
松　井　光　夫

（昭和34年4月3日受付）

緒　言

種々の物質の稀薄水溶液が放射線照射によつて変化を起す場合，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極めて少なく大部分は溶媒である水に放射線のエネルギーが吸収され生ずる遊離基が何等かの過程を経て溶質へ伝達されて変化を起す所謂間接作用である[1)2)3)4)5)]．

本研究で吾々は簡単な構造をもつ無機化合物である $FeSO_4$ の水溶液を用い放射線間接作用の機序をうかがわんとした．

$FeSO_4$ に対する放射線の影響に関しては古くから（Frick & Morse[6)], Minder & Lichti[8)], Frick & Hart[9)] etc,）により報告されて居り最近に於ては松沢[10)]が化学的線量の測定の方法として濃度の比較的高い（10^{-3}M以上）硫酸第一鉄水溶液を用いて研究している．

硫酸第一鉄水溶液はX線照射により Fe^{+++} イオンを発生する事が知られている．著者は比較的濃度の低い（10^{-3}M以下）$FeSO_4$ 水溶液についてX線照射により受けた変化を定量的に追求せんとした．先づ可成り稀薄なる濃度範囲に於てどの程度の稀釈効果があるかを検討した．次いで溶液中の O_2 濃度と照射効果との関係を追求し，更に照射時の溶液の温度の影響及び氷結状態で照射した場合等についても実験を行つた．

実験方法

和光純薬製 $FeSO_4$（再結晶することなしにそのまゝ用いた）をpH 2.0の硫酸酸性溶液に溶解し 10^{-2}～10^{-5}Mの各種の溶液を稀釈法により作製し，之を10ccのアンプルに封入しX線照射を行つた．

照射条件は60kVp，15mA，Filter なし，半価層1.1mmAl，線強度 600r/min，である．Fe^{+++} の定量は島津分光光度計により波長 300mμ の部の吸光度を測定した．Fe^{+++}濃度と吸光度との間の関係は $FeCl_3$ により別に求めた．之より Fe^{+++}の量を求めた．

実験成績

実験第1：稀釈効果について

種々の $FeSo_4$ 水溶液は放射線の照射により Fe^{+++}を産生すること及び之が放射線間接作用によることも前述の如く既に知られたことである[2)6)8)9)]．

著者は照射によつて Fe^{+++} が産生することを示標として非常に稀薄なる水溶液について稀釈効果の限界について実験を行つた．

濃度10^{-2}～10^{-5}Mの各種水溶液について一定線量（5×10^4r）を照射した際の $FeSO_4$ の残存率を求めるに第1表の如き結果を得た．即ち残存率は濃度の低下と共に減少する．明らかに稀釈効果が認められるが，10^{-4}M以下の濃度に於ては残存率の低下は濃度の低下に対応しない様である．

この関係を追求するために著者は線量と濃度の関係について実験を行つた．濃度10^{-2}～10^{-5}Mの

Tab. 1. 稀釈効果

濃度	残存率
1×10^{-2}M	98%
2×10^{-3}M	85%
1×10^{-3}M	73%
5×10^{-4}M	40%
3×10^{-4}M	20%
2×10^{-4}M	15%
1×10^{-5}M	28%

照射線量：5×10^{4}r

Fig. 1. A

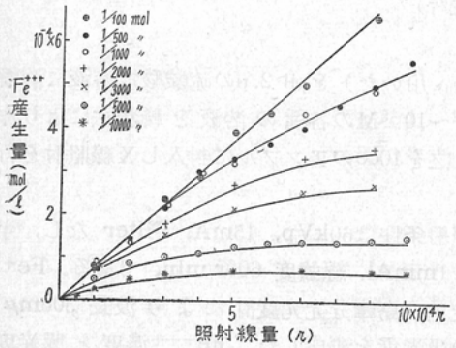
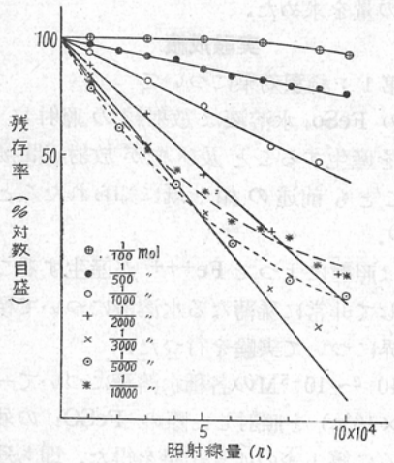


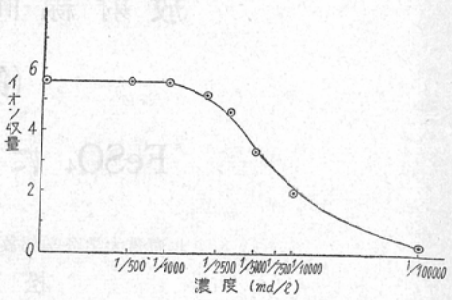
Fig. 1. B



範囲に於て10^{4}～10^{5}r の各線量を照射して，照射によつて生ずる Fe+++ 量と線量の関係を見るに第1図Aの如くであつた．

即ち濃度1×10^{-2}Mでは Fe+++ の産生量と線量とは明らかに直線関係が成立する．然るに2×10^{-3}M以下の濃度では次第に直線関係からはずれ，特に2×10^{-4}M以下では5×10^{4}r 以上の線量範囲では Fe+++ の産生量は線量に無関係にほぼ一定である．(Fig.1Bでは残存率の対数に換算してあるので，著明でない) 要するに実験範囲の濃度に於ては濃度が低下するにつれ Fe+++ の産生率は低下すると云うことであつた．

Fig. 2. 照射線量：10^{4}r



著者はこの関係を定量的に検討するために各種濃度に於ける1イオン対当り産生する Fe+++ 分子数(イオン収量)を求めた．その結果は第2図に示す如くであつた．即ち濃度10^{-3}Mまではイオン収量は 5.7で一定であるが (この値は同じpHに於ける先人の値より多少低かつた)，之より濃度の低い所ではイオン収量は次第に低下し，全体として S- 字状曲線を描く．このことは稀釈効果が濃度に対応する所は10^{-3}M迄で，それ以下の濃度では照射による Fe+++ の産生量は濃度に対応しないと云うことである．

要するに稀釈効果の“濃度限界”は10^{-3}Mである．

実験第2：酸素の影響について

水をX線で照射すると種々の遊離基が産生される．之等遊離基の産生量は水に含まれる O_2 濃度と比例すると云う[11]．著者は $FeSO_4$ 水溶液に含まれる O_2 の分圧と照射によつて産生される Fe+++ 量との関係を求めた．

$FeSO_4$ の2×10^{-3}M溶液 (硫酸酸性pH 2.0) を液体窒素で凍結し水銀拡散ポンプでガスを排除し

Fig. 3. ガス抜き装置図

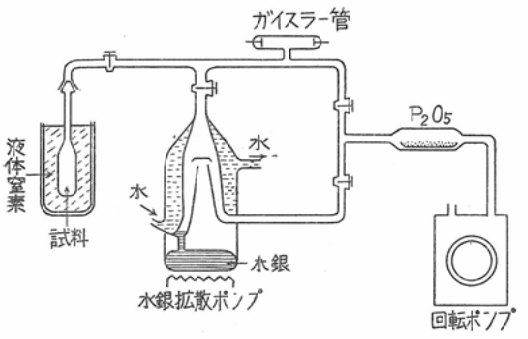
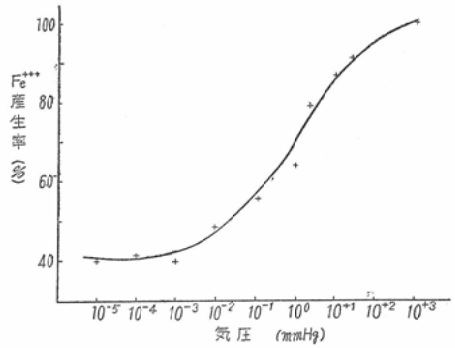


Fig. 4



て再び融解させる（第3図）. 同様の操作を数回反覆して溶液中の O_2 分圧を 10^{-5}mmHg 迄各種の分圧を有する試料を得た. 此の試料をアンプルに密封したまゝで前の実験と同一条件で 1×10^4rX 線照射を行い発生した Fe^{+++} イオンの濃度を求めた.

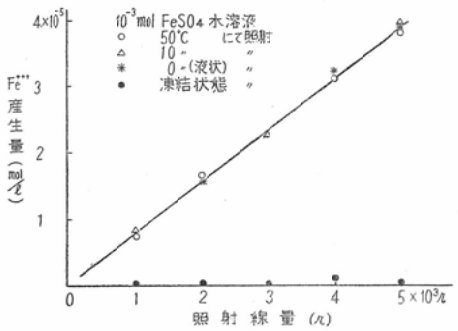
産生 Fe^{+++} 量と O_2 分圧の関係は第4図の如くであつた. 即ち Fe^{+++} 産生の割合は 10^{-3}mmHg 以下の O_2 分圧では常圧附近（10^2～10^3mmHg）の約40%である.

縦軸に照射による Fe^{+++} 産生量の割合（常圧に於ける Fe^{+++} 産生量を 100%とする）をとり, 横軸に分圧の対数をとると全体としてS字状曲線を描く. 10^{-2}～10^{+1}mmHg の間では略直線と見做すと, この分圧の範囲では照射による Fe^{+++} 産生量は分圧の対数に比例する. 要するにこの範囲では僅かの O_2 の存在が照射による Fe^{+++} 産生に非常に大きな影響を与えると云うことである. 又 O_2 の殆んど存在しない様な範囲に於ては純粋の水分子からの遊離基によつて Fe^{+++} が産生される. 従つて一定の値を示すものと解せる.

実験第3：氷結効果について

溶液についての放射線の作用が間接作用によるか直接作用によるかを決定する手段として稀釈効果と共に氷結効果を検討する方法が知られている[5)8)]. 即ち間接作用は放射線のエネルギーを吸収して生ずる遊離基が溶質分子にエネルギーを移行させ, そこに変化が起ると考えられる. そこで氷結により此の移動を抑制すると間接作用ならば殆ど変化が起らなくなる筈である.

Fig. 5



$FeSO_4$ の硫酸酸性溶液（pH 2.0）濃度 10^{-3}M を寒剤により氷結せしめ 1×10^3～5×10^3 rの照射を行つた. その結果は第5図の如くであつた. 著者が実験した範囲では如何なる線量に於ても Fe^{+++} の発生を認め得なかつた. 即ち固体の状態では照射による影響が殆ど認められない. 要するにこの程度の線量では $FeSO_4$ への直接作用は現われないと云うことである. 従つて水溶液での照射による効果は殆どすべて間接作用によるものである.

実験第4：温度効果について

一般に多くの化学反応は温度に依つて著しく影響を受けるので放射線の間接作用に熱化学的な過程があれば, それは温度によつて影響を受ける. 即ち温度効果がある筈である. そこで著者はこの点を検討せんとして実験を行つた.

$FeSO_4$ 硫酸酸性水溶液（pH 2.0）濃度10^{-3}Mを各温度（0℃～50℃）で1×10^3～5×10^3 rX線照射した．その結果は第6図に見る如くであつた．即ち照射による変化量は線量と共に直線的に増大するが，何れの温度に於ても全く一致した直線を示した．即ち温度効果は著者の実験範囲では見られなかつた．従つて照射による Fe^{+++} の産生が遊離基との化学反応であるとするならば通常見られる温度依存性の熱化学反応（Thermo reaktion）ではなく光化学的反応によるものと考えられる．

考　按

以上の実験結果を綜合するに第1の稀釈効果の実験，特に第2図より溶媒に吸収されたエネルギーが溶質に移行し得る有限の範囲があると考えられる．10^4r 照射の場合には $1/2000$M以上の濃度ではこの有効範囲が重なり合い無効なる部分がないためイオン収量が濃度に無関係に一定であり，$1/2000$M以下の濃度では無効な部分が生じて来てイオン収量が低下すると考えるならば第2図は良く理解する事が出来る．第1図Bの様な残存率の対数と線量の関係を示すグラフに於ては一般に直線関係があるときは放射線の効果は溶質濃度により一意的に決る事を意味する[13]．従つて直線より上方へづれる場合は放射線の効率が何等かの原因により照射とともに減少すると考える事が出来る．本実験の結果では第1図Bで明らかな様に$1/5000$M以下の濃度のもの及び$1/2000$M，$1/3000$Mでも5～6$\times10^4$r 以上照射せる部分が直線より上方えずれる．而も何れも直線からづれるのは $FeSO_4$ 濃度が$1/10000$M以下になつてから著明である．これは溶質分子が放射線エネルギーを吸収し比較的安定な遊離基を形成するのに $FeSO_4$ 自身が触媒の様な働きをしているのではないかと考えられる．その様な考えは既に先人が暗示している所でもある[7)12)]．

第2に酸素効果の実験から酸素の存在は自由基の産生を増大させる事が知られているから，エネルギーが溶媒に吸収され溶質へ移行する迄の過程には遊離基が媒介していることが推定される．第3図は酸素分圧が 10^{-3}mmHg 以下ではイオン収量は一定の低値を示し10^{-2}mmHg以上ではイオン収量は酸素分圧の対数に大体比例している事を示しているが，対数に比例する事は酸素濃度の影響がその濃度の低い所で極めて強い事を意味し，酸素が遊離基産生の触媒的作用をすると云う Lea[13)] 等の考えと一致する結果である．

第3に氷結により放射線の効果が減殺される事は上述の遊離基の運動が制限せられる為と考えられ，この事から遊離基と溶質分子とは何等かの形で“出合う”事が変化を起すために必要であると云える．温度効果の実験結果と比較して見るに，この氷結による影響は決して温度の影響ではなく相が変つたためのものである事が理解される．

第4に温度効果が認められなかつたことについては，この反応を広義の光化学的反応と見れば理解出来る．一般に光反応は光を吸収する第一段階と之に続いて起る後続反応とより成る．前者は温度による影響は極めて小である．後続反応に於てはそれが大なる活性化エネルギーを要する場合には温度に影響され，小なる活性化エネルギーで済む場合には温度効果は小である．

本実験に於てはX線と $FeSO_4$ との間の光反応ではなくX線と水との間の光反応である．

従つて先づ水分子のエネルギー吸収があつて遊離基が生ずる事だけを考える．この反応には温度効果が見られないことは一般的光反応と考えれば当然である．

次いでこの遊離基と $FeSO_4$ の反応にも温度効果が見られなかつたことについては $Fe^{++}\rightarrow Fe^{+++}$ への反応の活性化エネルギーが比較的小であることから理解出来る．

以上 $FeSO_4$ 稀釈溶液について実験を行いイオン収量と濃度曲線がS字状をなすことをエネルギーの移行可能の範囲が有限であるとして説明した．又非常に稀薄なる濃度範囲に於て線量と産生 Fe^{+++} 量が比例しないことは $FeSO_4$ 自体が触媒的に作用すると云う考えを提唱した．最後に照射による Fe^{+++} 産生は広義の光化学反応と考えた．

結　論

$FeSO_4$ の稀薄水溶液にX線照射し次の結果を得た.

1. 濃度10^{-2}～10^{-5}Mの範囲に於ても稀釈効果が認められた.

2. この濃度範囲とイオン収量の関係はS字状曲線を描く.

3. 10^{-3}M以下の濃度では稀釈効果は著明でない.

4. 酸素効果は10^{-2}mmHgから10^{+1}mmHgの間では略直線関係がある.

5. 氷結効果が認められた.

6. 照射による Fe^{+++} の産生は広義の光化学反応と考えられる.

(擱筆するに当り，種々御懇篤なる御教示を頂きました徳島大学医学部放射線医学教室河村教授，札幌医科大学放射線医学教室牟田教授に感謝の意を表します．又，実験に御尽力下さつた北海道大学理学部触媒研究所片山，松井両氏，当教室員各位に厚く感謝致します．本研究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．)

本論文要旨は日本医学放射線学会第16回総会(新潟)昭和32年5月，並びに日本医学放射線学会第14回東北，北海道，新潟地方会（仙台）昭和32年7月に於て発表した.

文　献

1) W.M. Dale: Nature. 151, 281 (1943). — 2) J. Weiss: Nature. 157, 748, (1946). — 3) 若林勝：医事新報，No. 1579 (昭和29年). — 4) M. Wakabayashi and F. Kawamura: Monograph. Series of the Research Institute of Applied Electricity. No. 5, 91—100 (1955). — 5) 高山哲夫：日医放誌，16巻 (昭和31年). — 6) H. Frick and S. Morse: Phil. Mag. 7, 129, (1929). — 7) H. Frick and J. Hart: J. Chem. Phys. 4, 418, (1936). — 8) W. Minder and A. Lichti: Experimentia. 2, 410, (1946). — 9) H. Frick and J. Hart: J. Chem. Phys. 3, 60, (1935). — 10) 松沢秀夫：日医放誌，15巻 (昭和31年). — 11) M. Ebert: Radiobiology Symposium. (1954). — 12) J. Weiss: Nature. 153, 748, (1944). — 13) D.E. Lea: Action of Radiations on Living Cells. 2nd Ed Cambridge Press. 48, (1955).

Studies on the Indirect Action of Radiations
(14th Report)
Effect of X-irradiation on Aqueous Solution of $FeSO_4$

By

Mitsuo Matsui

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

The present paper deals with the oxydation of $FeSO_4$ by X-irradiation on rather highly diluted aqueous solution of $FeSO_4$. Irradiations were carried out with X-ray of 60 kVp, 15 mA, no filter, HVL 1.1 mmAl and 600 r/min; the doses were ranging from 10^3 to 10^5r. The concentration of $FeSO_4$ was varied from 1/100 to 1/100000 Mol. The concentrations of oxydized product, Fe^{+++}, were measured by means of spectrophotometry (Beckman's photo-electric spectrophotometer). Moreover, the effects of temperature and molar oxygen dissolved in the solution were observed. The results obtained are summarized as follows;

1) In the range of concentrations investigated, the dilution effect was recongized; the carve representing the relation between the ionic yield and logarithm of concent-

ration showed sigmoid shape.

2) Only in the concentration range of more than 1/1000 Mol. was the degree of dilution effect relative to the degree of dilution, that is, the "limiting concentration of dilution effect" is 1/1000 Mol.

3) The linear relation between the log. of O_2 concentrations in the solution and the ionic yield was found in the range of O_2 pressure from 10^{-3} to 10^{+2} mmHg.

4) Temperature of solution during irradiations showed little influence upon the irradiation effect and irradiation on the frozen material did not show any effects so far as this study was concerned.