

資 料

008 $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$ 反応を内部線源とする放射線化学

—アミノ酸の変化について—

中 村 勝 一, 田 村 正 雄, 長 谷 川 進

**Changes of Amino Acids depend on the Radiations
emitted from the Inner Source of $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$ Reactions**

Katsuichi NAKAMURA, Masao TAMURA
and Susumu HASEGAWA

(Received September 21, 1979)

Some investigations of what kind of changes occurred in the aqueous solutions of amino acids, using α -radiations and ^7Li recoil particles produced from $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ reactions, were performed.

Glycine and valine were affected by the radiations at both of $-\text{NH}_2$ group and $-\text{COOH}$ group, indicating the G values as follows;

G($-\text{NH}_2$) was 20.8 for both of glycine and valine,

G($-\text{COOH}$) was 14.9 for glycine and 23.8 for valine.

From irradiation of alanine ammonia and carbon dioxide were produced and, since Biuret test of irradiated samples had shown of positive reaction, production of peptide bond or amido were suggested.

Reaction mechanism were estimated.

1. 結 言

アミノ酸の放射線化学的变化については、すでにくつかの報告がある¹⁻¹⁰が、X線、 γ 線、電子線を線源として用いたものが多く、高 LET 放射線を用いた研究は少ない。

今回、アミノ酸試料にホウ素を含有させ、これを熱中性子照射することにより、 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応をおこさせ、それにより生ずる α 線 および ^7Li 反跳粒子の作用によりアミノ酸にどのような変化がおこるかを検討した。

2. 実 験

アミノ酸として、グリシン、バリンおよびアラニン

を用いた。グリシン、バリンについてはその 10^{-3}M 水溶液とし、その 10ml にホウ酸 400mg を溶解し、原子炉 (UTR-Kinki) 内で $8 \times 10^6 \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ の熱中性子束下に 10hr, 20hr, 30hr の照射を行ない、ニンヒドリン反応、紫外線分光光度法により NH_2 , COOH の変化を調べた。

また、pK の測定も行なった。

アラニンについては 10^{-2}M 濃度の水溶液を用い、ニンヒドリン反応によりアミノ酸の減少を、ネスラー試験によりアンモニアの生成を、ガスクロマトグラフイーにより二酸化炭素の生成を調べた。

また、いずれも同じ試料でホウ酸を含まない試料を同様に処理して $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応以外の影響を差し引いた。

3. 結果と考察

グリシンおよびバリンのニンヒドリン反応で生ずる赤紫色の吸光度を波長 517nm で測定した結果を Table 1 および 2 に示す。COOH 基の吸収極大 196 nm を用いて試料の吸光度を測定した結果を Table 3 および 4 に示す。

未照射および照射後の各試料を 10^{-2} M HCl および 10^{-2} M NaOH で滴定して得られた pK の値は Table 5 に示す通りであった。

Table 1~4 からわかるように、アミノ酸は放射線により NH_2 基および COOH 基ともに破壊される。このことは Table 5 の pK の変化からも推定できる。

$^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応の内部線源としての効果も

Table 1 Changes of Concentration of Glycine (Ninhydrin reaction)

Sample	Irradiation Time (hr)	Absorbance	Concentration (10^{-3} mol/l)	Change (10^{-3} mol/l)	Change attended dy $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ Reaction (10^{-3} mol/l)
Boron-including	10	0.240	0.71	0.29	0.07
	20	0.205	0.60	0.40	0.09
	30	0.191	0.56	0.44	0.09
Boron-free	10	0.265	0.78	0.22	
	20	0.237	0.69	0.31	
	30	0.222	0.65	0.35	
No irradiation	0	0.340	1.00		

Table 2 Changes of Concentration of Valine (Ninhydrin reaction)

Sample	Irradiation Time (hr)	Absorbance	Concentration (10^{-3} mol/l)	Change (10^{-3} mol/l)	Change attended by $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ Reaction (10^{-3} mol/l)
Boron-including	10	0.389	0.68	0.32	0.07
	20	0.341	0.59	0.41	0.08
	30	0.292	0.51	0.49	0.09
Boron-free	10	0.448	0.75	0.25	
	20	0.377	0.67	0.33	
	30	0.350	0.60	0.40	
No irradiation	0	0.575	1.00		

Table 3 Changes of Concentration of Glycine (Spectrophotometry)

Sample	Irradiation Time (hr)	Absorbance	Concentration (10^{-3} mol/l)	Change (10^{-3} mol/l)	Change attended by $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ Reaction (10^{-3} mol/l)
Boron-including	10	0.315	0.76	0.24	0.05
	20	0.260	0.65	0.35	0.08
	30	0.241	0.59	0.41	0.09
Boron-free	10	0.355	0.81	0.19	
	20	0.292	0.73	0.27	
	30	0.280	0.68	0.32	
No irradiation	0	0.380	1.00		

Table 4 Changes of Concentration of Valine (Spectrophotometry)

Sample	Irradiation Time (hr)	Absorbance	Concentration (10^{-3} mol/l)	Change (10^{-3} mol/l)	Change attended by $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ Reaction (10^{-3} mol/l)
Boron-including	10	0.382	0.72	0.28	0.08
	20	0.335	0.62	0.38	0.10
	30	0.259	0.56	0.44	0.09
Boron-free	10	0.425	0.80	0.20	
	20	0.380	0.72	0.28	
	30	0.343	0.65	0.35	
No irradiation	0	0.515	1.00		

Table 5 Changes of pK

Sample		Irradiation Time (hr)			
		0	10	20	30
Glycine	pK _a	1.7	1.8	2.0	2.2
	pK _b	12.7	12.5	12.4	11.8
Valine	pK _a	1.8	1.9	1.9	2.2
	pK _b	12.4	12.2	12.1	11.9

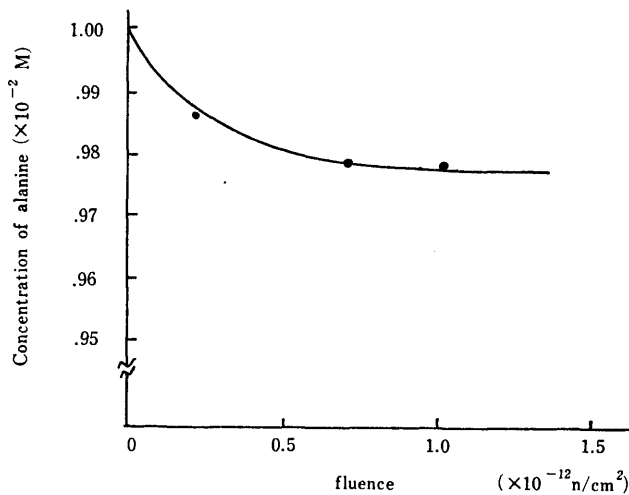


Fig. 1 Decrease of alanine v. s. fluence.

Table 1~4 に見られるようにかかなり大きく、その G 値は 10 時間照射のデータを用いて計算すると、G (-NH₂) はグリシリン、バリオンとも 20.8 であり、G (-COOH) はグリシリンで 14.9、バリオンでは 23.8 となる。

グリシリン、バリオンの照射では、試料濃度が低く、炉内に挿入できる量も原子炉の機構上制約があるため、生成物の定性、定量までには至らなかった。そこでアラニンの 10^{-2} M 水溶液を用いて、生成物の定性、定量を試み、また反応機構についての推定も行なった。

ニンヒドリン反応により測定した照射線量に対するアラニン濃度の減少を Fig. 1 に示す。ここでは照射線量は熱中性子フルエンスで示してある。これによるとかなり顕著な濃度の減少があるが、アミノ酸の放射線照射により生成が予想されるアンモニアがニンヒドリン反応に影響していると考えねばならない。

アラニン濃度を 0.005M から 0.01M まで変化さ

せてニンヒドリン反応試験を行なって得られた検量線は、Fig. 2 a に示したとおりであったが、アンモニアの影響を見るため、これに NH_4Cl を加え (0.005M ~ 0) で同様に行なった結果は Fig. 2 b に示したとおりであり、明らかにアンモニアがアラニンの定量を妨害する。

直接ネスラー法^{4,15)}によりアンモニアの定量を行な

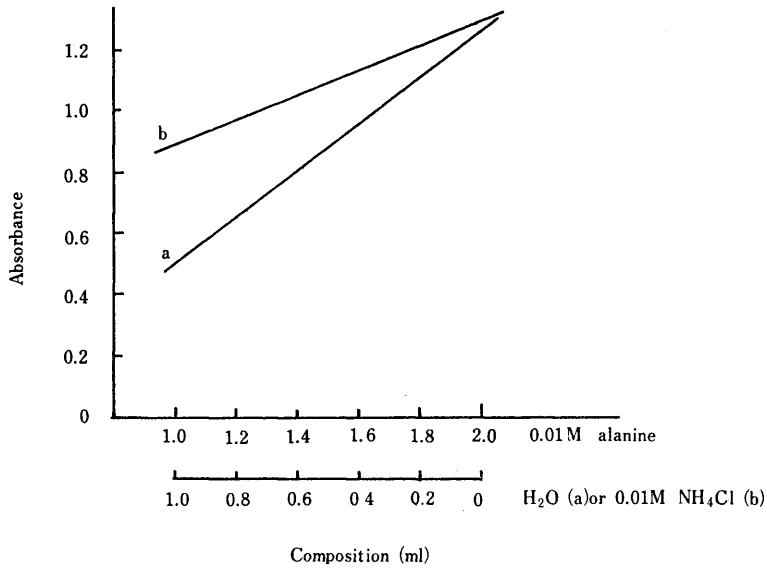


Fig. 2 Influence of ammonia on Nynhydrine reaction.

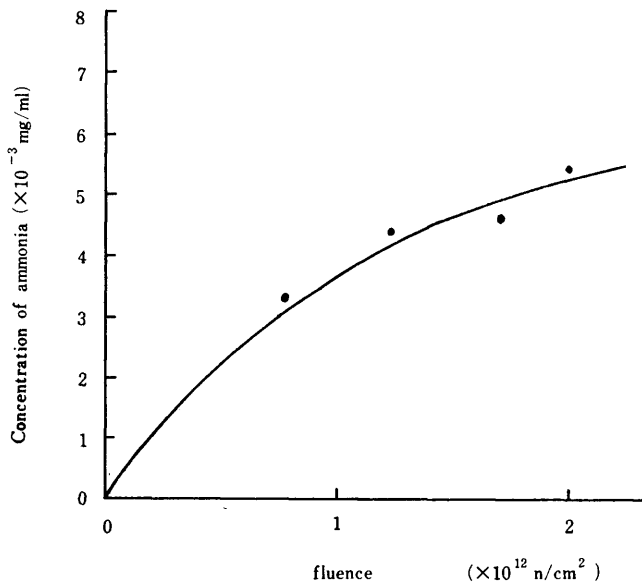


Fig. 3 Production of ammonia v. s. fluence.

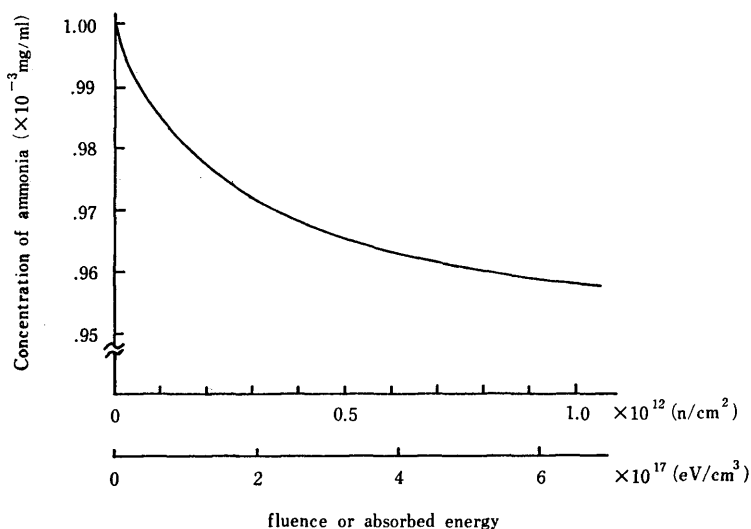


Fig. 4 Absolute decrease of alanine v. s. fluence or absorbed energy.

った結果は Fig. 3 に示したとおりであった。Fig. 3 と Fig. 2 を用いて計算すると正味のアラニンの減少量は Fig. 4 のごとくなる。

試料容器内上部空間の雰囲気を取り、Porapak Qを充填剤とし、カラム温度 75°C でガスクロマトグラフィーを行なった結果を Fig. 5 に示す。ここでピーク a は空気、ピーク b は二酸化炭素である。ピーク b の面積比は約 2.1 パーセントであった。

照射試料にビューレット反応を行なったところ陽性反応を示し、ペプチド結合またはアミドの生成するこ

とを示した。

Fig. 3 からアンモニアの G 値を、Fig. 4 からアラニンの減少の G 値を計算すると、それぞれ Table 6, Table 7 となり、いずれもかなり大きな値を示した。

以上に対する反応機構として、水の放射線分解；
 $H_2O \xrightarrow{\text{radiation}} \cdot H, \cdot OH, H_2, H_2O_2, e^{-aq}$ (1)
 により生じた H_2O_2 や $\cdot OH$ による溶質の酸化反応



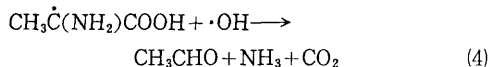
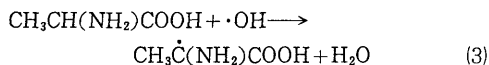
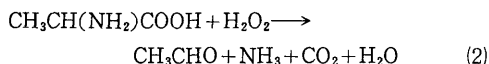
Fig. 5 Gas chromatogram of gaseous products.

Table 6 G-values of the Production of Ammonia

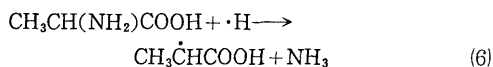
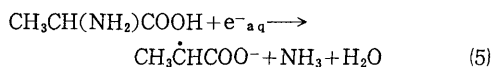
Energy absorbed (eV/cm ³)	G(NH ₃)
1.329 × 10 ¹⁸	14.5
1.116 × 10 ¹⁸	14.6
0.818 × 10 ¹⁸	19.0
0.511 × 10 ¹⁸	23.1
0.221 × 10 ¹⁸	53.4

Table 7 G-values of the Decrease of Alanine

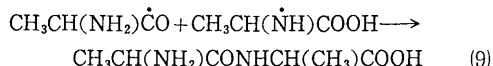
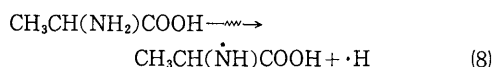
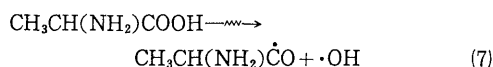
Energy absorbed (eV/cm ³)	G(-alanine)
2 × 10 ¹⁷	88.3
4 × 10 ¹⁷	56.3
6 × 10 ¹⁷	42.0



や, e^-_{aq} , $\cdot\text{H}$ による還元反応;



さらに, 溶質自身の放射線分解により生じたラジカルの結合;



などが考えられる。しかし, 主として原子炉の機構的な制約から, なお CO_2 , ペプチドまたはアミドについて量論的に検討できなかったこと, またアルデヒドについての検討をしなかったことから, これらの反応機構は推論の域を出ていない。

REFERENCES

- 1) G. STEIN and J. WEISS, *J. Chem. Soc.*, 1949, 3256-3263 "Chemical actions of ionizing radiations on aqueous solutions. IV. The action of X-rays on some amino acids."
- 2) R. Lатарjet and T. LOISELEUR, *Compt. Rend. Soc. Biol.*, 1942, **136**, 60-63, "Modes of fixation of oxygen in radiobiology."
- 3) S. OKADA, *Organic Peroxides in Radiobiology* (ed. by R. Latarjet). Pergamon Press, London, 1958, 46-48, "Formation of hydroperoxides from certain amino acids and peptides in aqueous solutions by irradiation in the presence of oxygen."
- 4) C. R. MAXWELL, D. C. PETERSON and W. C. WHITE, *Rad. Res.*, 1955, **2**, 431-438, "The effect of ionizing radiation on amino acids. III. The effect of electron irradiation on aqueous solutions of glycine."
- 5) J. P. BECKER, *Strahlentherapie*, 1935, **52**, 131-536, "A comparison of the photochemical alteration of L-aspartic acid, L-asparagine and glycyglycine by Röntgen rays and ultra-violet light."
- 6) J. LOISELEUR, *Compt. Rend. Soc. Biol.*, 1933, **114**, 589-591, "Action of radon on amino acids."
- 7) N. E. SHARPLESS, A. E. BLAIR and C. R. MAXWELL, *Rad. Res.*, 1955, **3**, 417-422, "The effect of ionizing radiation on amino acids. IV. pH effects on the radiation decomposition of alanine."
- 8) C. R. MAXWELL, D. C. PETERSON and N. E. SHARPLESS, *Rad. Res.*, 1954, **1**, 530-545, "The effect of ionizing radiation on amino acids. I. The effect of X-rays on aqueous solutions of glycine."
- 9) W. M. DALE, J. V. DAVIES and C. W. GILBERT, *Biochem. J.*, 1949, **45**, 543-546, "The deamination of glycine by α -radiation from the disintegration of boron in a nuclear reaction."
- 10) D. C. PETERSON and C. R. MAXWELL, *Rad. Res.*, 1956, **5**, 590-591, "The effect of ionizing radiation on amino acids. V. The effect of alphaparticles on aqueous solutions of glycine."
- 11) W. C. WHITE, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1953, **47**, 225, "An after-effect in irradiated glycine solutions."
- 12) C. R. MAXWELL and D. C. PETERSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 5110-5117, "A mechanism for the reaction of Fe^{++} , H_2O_2 and glycine in an aerobic aqueous solution."
- 13) B. M. WEEKS and W. M. GARRISON, *Rad. Res.*, 1958, **9**, 291-304, "Radiolysis of aqueous solutions of glycine."
- 14) W. M. DALE, J. V. DAVIES and C. W. GILBERT, *Biochem. J.* 1949, **45**, 93-99, "The kinetics and specificities of deamination of nitrogenous compounds by X-radiation."
- 15) JIS K 0102,