UDC 547.39 : 535-36

43. 北原一太, 田中善正: ガンマー線フィールド内の不飽和脂肪酸
および液状有機化合物の挙動^{*1}

Kazuta Kitahara and Yoshimasa Tanaka: Behavior of Unsaturated Fatty
Acids and Liquid Organic Compounds in Gamma-Ray Field.

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Kumamoto^{*2})

In order to examine the physical and chemical effect of powerful radioactive rays on liquid organic compounds, especially on unsaturated fatty acids, effect of irradiation of γ -rays from cobalt-60 of 16000 curie was examined. Changes resulting from irradiation were examined by gas chromatography and by infrared absorption spectrum. Electric conductivity during irradiation was measured by a special measuring cell possessing a wide electrode area, devised by the present authors.

No change was observed in unsaturated fatty acid esters of 18 carbon atoms when irradiated with the dose of about 10^6 roentgen, in oxygen-free state. Electric conductivity during the irradiation was found to be proportional to the square root of dosage rate at a constant temperature, within a range of dosage rate of 10^4 to 10^6 r/hr., but that the conductivity returned to the pre-irradiation level within a few hours upon removal of the irradiation source. This fact is considered to be of help in elucidating the mechanism of chemical reaction under radio-active ray irradiation and could also be applied for measuring a large dosage rate.

(Received December 18, 1962)

著者はさきに不飽和脂肪酸の内で自然界に最も多く存在する炭素数 18 のオレイン酸, リノール酸, リノレン酸エステルのオゾニドのガスクロマトグラフィーによる分析¹⁾ および光化学変化²⁾ について報告したが, 本研究は強力な放射線が液状有機化合物特に不飽和脂肪酸におよぼす物理および化学効果を究明し放射線を受けた場合の生体内の不飽和脂肪酸の作用, また物性を研究することにより放射線化学反応機構を解明しようとするものである。

放射線化学は生物体を構成する水や生化学的重要物質の放射線分解を通じて放射線生物学の重要な基礎をなしており, したがって放射線防護および放射線障害を受けた場合の速やかな快復の上からも重要である。

放射線の化学作用に関してはラジウム発見当時から注目されており 1910~1930 年代には Lind 等³⁾ により気体放射線化学反応が研究され, その後研究は水溶液系に移り 1935 年 Eyring, Hirschfelder, Taylor⁴⁾ はイオンだけでなく放射線の作用でつくられる励起分子およびイオンや励起分子からつくられる遊離基の役割の重要性を指摘している。近年ではまず水と水溶液系が最も多く研究され, つぎに応用上の重要性から高分子物質の放射線効果, 重合反応や塩素化反応のような連鎖反応および有機化合物の分解反応の研究が盛んになってきた。しかるにこれらの反応は非常に複雑で反応機構の解明は困難である。

著者等はまず強力なガンマー線フィールド内における有機化合物の挙動を研究するために照射中において電気伝導度を測定した。すなわち常温で液状でかつ高絶縁物の不飽和脂肪酸エステルおよび一, 二の有機化合物について, ⁶⁰Co ガンマー線を照射し, 照射後の影響はガスクロマトグラフィーおよび IR スペクトルでしらべ, 一方照射中においては特殊な測定槽を創出し電気伝導度を測定した。その結果二, 三の有益な知見を得た。

(1) 不飽和脂肪酸エステルのガンマー線照射の影響 オレイン酸メチル, リノール酸メチル, リノレン酸メチルおよびおのおのに内部標準物質としてミリスチン酸メチルを 4:1 の割合で混合したもの (a), 三種を等量

*1 日本薬学会第30回九州支部例会 (1962, 12) および日本化学会九州支部常会 (1962, 12) で発表。

*2 Kuhonji, Ōe-machi, Kumamoto.

1) 北原: 本誌, 80, 1624, 1628 (1960).

2) 北原: 本誌, 81, 126 (1961).

3) S.C. Lind, D.C. Bardwell: J. Am. Chem. Soc., 48, 2335 (1926).

4) H. Eyring, J.O. Hirschfelder, H.S. Taylor: J. Chem. Phys., 4, 479, 570 (1936).

混合して同様にミリスチン酸メチルを加えたもの (b) を作りこれ等の試料を小ガラス管に入れ減圧にして空気を除き不活性ガスとしてヘリウムを封入して無酸素状態にしてガンマー線を照射した. (a) 試料は ^{60}Co 10000 キュリー, 照射位置は線源から 22.5 cm. の距離 (線量率 1.5×10^5 r/hr.), 照射時間 16 時間, 全線量 2.4×10^6 レントゲン, (b) 試料は ^{60}Co 16000 キュリー, 照射位置 22.5 cm. (線量率 2.6×10^5 r/hr.) 照射時間 8 時間, 全線量 2.08×10^6 レントゲン.

以上の条件で照射したものをガスクロマトグラフィーおよび赤外分光光度計で分析, 検討したが未照射物と比較して変化が認められなかった. なお (b) 試料についてはカラム充填剤として三種のピークが分離できるポリエステルサクシネートを用いたがいずれのピークも照射前に比較して変化が認められなかった. このことからこれら不飽和脂肪酸は酸素が存在しなければ 10^6 レントゲン程度の照射では分子の切断などの変化はほとんどおこらないものと考えられる. 10^8 レントゲン以上の大線量照射の影響については現在実験中である. このように不飽和脂肪酸自身単独ではガンマー線に対してかなり安定のように見受けられるが照射中, すなわち強力なガンマー線フィールド内ではいかなる挙動を示すかは興味ある問題である. また生体内においては不飽和脂肪酸は他の多くの生体構成物質と共存しているため単独の場合とは異なり, 全く変化を受けないとは限らないしガンマー線により不安定な遊離基ができて, これと反応し易いものがあれば当然変化がおこることになる. 強力なガンマー線フィールド内でこのような挙動を知ることは非常に困難な問題であるが, 著者等は照射中において電気伝導度を測定し, ガンマー線の強さにより電導度に変化するならばこの両者の関係を知り, このことから反応機構を知る糸口を見つけようとした.

(2) ガンマー線フィールド内の電気伝導度 原子力の平和利用が盛んになってきた現在, 使用する放射線源も大きくなり, 放射線照射中の電気絶縁材料が問題になりこの方面の研究も次第に行なわれつつある. そして高分子固体絶縁材料は非照射時に比較してかなり電導性になることが分かってきた. しかし液体有機絶縁物に関しては化学的操作の煩雑さが加わり系統的研究は全く行なわれていない.

特殊電導度槽の作成 まず Fig. 1 I に示すような銅板電極, 面積 1 cm^2 , 電極間隔 0.5 cm. の電導度測定槽を作り, これに試料を入れてガンマー線照射中, 電極の両端からケーブル外にリード線を出し電気抵抗を測定した結果照射時のみ抵抗がかなり減少し線源を除けば短時間に照射前の状態に復帰することが判った. しかしにこのような測定槽では電極面積が小さいため油脂のような高絶縁抵抗の測定には表面リークが大きく, その上照射中は槽の周囲の空気がイオン化され電導性を帯びるので不適当である. したがって正確にかつ精度を上げるために電極面積を広くした Fig. 1 II に示すような特殊な測定槽を創作した. すなわち面積 100 cm^2 (巾 16 mm., 長さ 62.5 cm.) の 2 枚のアルミニウム箔の間に電気絶縁物として網状の無アルカリガラステープ (厚さ 0.18 mm., 巾 19 mm.) を挟み円筒に巻き両電極からタップを出したもの (径約 21 mm.) を作り真空ポンプで脱水乾燥した. この時の両極間の電気抵抗は $10^5 \text{ M}\Omega$ 以上である. 使用する場合はこのものを試料中に浸漬し減圧にして完全に内部の気泡を除き測定時以外は密栓しておく.

Fig. 1. Cell

- A Copper electrodes
- B Cork
- C Glass tape (Insulator)
- D Taps of electrodes
- E Substance (to be tested)

試料の準備 一般に油脂類は微量の水分を溶解しており, その溶解度は油脂の種類および精製度により異なり温度により増大する. また大気中に放置すると約 10% の空気を溶解するがこれは油の種類および温度に無関係である. したがって測定試料は測定槽に封入前 120° 前後で 2 時間減圧脱水した. 脱水の程度を知るには一定温度において前述の槽に入れて電気抵抗を測定した. なお放射線化学反応は複雑でイオン, ラジカル, イオン分子

反応など種々考えられるのでデータ解析を単純化するため本実験ではまず遊離酸, 水分などイオン化しやすいものをほとんど含んでいない絶縁抵抗の大きい油脂として局方のゴマ油, 綿実油などを用いた.

電導度の測定 ガンマー線源としては日本原子力研究所東海研究所の ^{60}Co 16000 キュリーを使用, 線源からの距離 15 cm. (線量率 5.5×10^5 r/hr.), 30 cm. (1.5×10^5 r/hr.), 50 cm. (5.8×10^4 r/hr.), 70 cm. (3.1×10^4 r/hr.) の各位置において測定槽からケーブル外に 2 本のリード線を引き出し, 照射中の電気抵抗を測定した. この場合, 高入力抵抗であるため外部誘導の影響を非常に受けやすいのでテフロンの高絶縁シールドリードを使用し, リードと電極タップとの接続部は常に試料中に浸って裸の部分が全く空气中に現われないようにし, 照射中の空氣のイオン化電流の影響を受けないようにした. なお測定槽より測定器までのリード線の長さはおおの 3 m. で測定槽を連結しない時の試験としてリード線を切断し 2 本の線の間隔を 2 cm. にして切断面を線源から 15 cm. の位置に置いた場合の抵抗は $2 \times 10^5 \text{ M}\Omega$ 以上であった.

結果および考察

測定結果として線量率と電気抵抗との関係を Fig. 2 に示す a, b, c はいずれもゴマ油の場合で a は電極面積 100 cm^2 , b は 50 cm^2 (巾 16 mm., 長さ 31.25 cm.), c は電極面積は 100 cm^2 であるがガラステープを 2 枚重ねて両極にはさみ電極間隔は a の 2 倍である. また d は流動パラフィンをを用い電極面積 50 cm^2 のものである. 未照射時のおおの抵抗は 30° において a: $7500 \text{ M}\Omega$, b: $15000 \text{ M}\Omega$, c: $14000 \text{ M}\Omega$, d: $25000 \text{ M}\Omega$ であった.

Fig. 2.

Relationship between Dose Rate and Electrical Resistance

- a : Sesame oil, area of electrode (100 cm^2)
- b : The same conditions as described above except the area of electrode (50 cm^2)
- c : Electrode with a gap being twice as large as that used in a
- d : Liquid paraffin, area of electrode (50 cm^2)

Fig. 2 より明らかなように I_r を線量率 (r/hr.), R_r を電気抵抗 ($\text{M}\Omega$), k を定数とすると $I_r = \frac{k}{R_r^2}$, また σ_r を電導度, K を定数とすると $\sigma_r = K\sqrt{I_r}$ の関係が成立する. その上照射後線源を除くと短時間に照射前の抵抗に復帰する, ゴマ油の場合について電極面積を $\frac{1}{2}$ (50 cm^2) にした場合, 各線量率における電気抵抗は b に示すように 2 倍になり電極間隔を 2 倍にした場合も c のように 2 倍近く大きくなる. そしていずれも a に平行であるから定数を定めれば上式が成立する. 実験結果ではリノール酸メチルはゴマ油に比較して電気抵抗は幾分低くしたが照射時と非照射時との抵抗の差が小さく実験誤差も大きくなるがやはり上式を満足する. 低抵抗油脂および水分などの影響については次報にゆずる. 脂肪酸以外の液状有機化合物として放射線に比較的安定で高抵抗を有する流動パラフィンの場合に d に示すがやはり同様に上式を満足する. 温度による影響は一般に高温では抵抗の低い方へ, 低温では逆の方向に平行移動する.*3 本実験結果から脂肪酸エステル, 流動パラフィンは ^{60}Co ガンマー線フィールド内では一定温度で $10^4 \sim 10^6$ r/hr. の線量率において電気伝導度が線量率の平方根に比例し線源を除けば短時間に初めの状態に復帰することが判った.

また放射線化学反応では反応速度が線量率の平方根に比例する時はラジカル反応であり, 線量率に比例する場合はイオン反応であるから, もし電気伝導度が化学反応速度に比例するならば照射中におけるこれらの反応はラジカル反応で放射線によって生じたフリーラジカルが再結合した場合に出る電子によって電気伝導がおこるものと考えられる. 一方 $I_r = \frac{k}{R_r^2}$ の関係からこの測定槽を用いてガンマー線フィールド内の電気抵抗を測定することにより大線量の線量率測定が可能である. 詳細は次報にゆずる.

*3 60° 以上および 0° 以下については実験中である.

実 験 の 部

試 料 methyl oleate, methyl linoleate, methyl linolenate は Applied Science Laboratories および東京化成のもの。

ガスクロマトグラフィー装置 コタキ GU-21 型, カラム充填剤 Silicone grease の場合はカラムの長さ 2 m., 温度 226°, polyester succinate の場合はカラムの長さ 5 m., 温度 204°, carrier gas はいずれも He, 流速 60 ml./min.,

赤外分光光度計 日本分光 DS-301 型, liquid film.

電気抵抗測定器 横河 RM-201 絶縁抵抗計 0.5~200,000 M Ω , タケダ理研 TR-6, $1 \times 10^{14} \Omega$.

本研究に当たり御懇篤な御指導を賜った占部則明教授に深甚の謝意を表し, 実験に協力された本学部薬品分析学教室 森友瑞枝氏に感謝致します. また絶大な御援助を賜った日本無線医理学研究所 持田社長, 放射線医学総合研究所 山崎, 近藤, 津野の諸氏, 日本原子力研究所放射線応用部放射線利用研究室 海老原, 長山, 高萩の諸氏ならびに大学開放研究室 高橋, 渡辺の両氏に厚く御礼申し上げます.

熊本大学薬学部