



【連載】

放射線化学事始め

2. X線と α 線照射による水の分解：線質効果の発見

勝村 庸介

Katsumura Yosuke

はじめに

前回、キュリー夫妻は放射線が誘起する様々な効果、例えば、酸素からのオゾン生成、ガラスや陶器の着色、紙の劣化などを観測し、報告していることから、彼らが放射線化学の創始者であることを紹介した。これらの放射線効果の一つとして、ラジウム塩を含む水溶液からの水素と酸素の混合ガスの連続的な発生があった。これはRaからの α 線による水の放射線分解であり、その後、過酸化水素も生成することが実験的に確認され、電気分解によるガスの発生との比較なども行われた¹⁾。同様の観測は、その後、直ちに英国やドイツの科学者によっても確認された。

X線照射による実験結果

第一次世界大戦の後、1920年代になると強力なX線源が開発され、高価で貴重な α 線源を扱うよりも、取り扱い容易なX線照射による水溶液の放射線分解実験が行われるようになった。ところが、清浄な水を用いて照射しても、ガスの発生は観測されない。ガスの発生を期待していた科学者にとっては α 線による観測結果と矛盾する、想定外の結果で、大いに驚くとともに、頭を悩ませたであろう。当然、実験手順の確認、水試料の純度、放射線強度など、考える実験上の問題点を再確認したであろう。それでも、X線照射の実験結果は α 線での観測結果とは異なり、顕著なガス発生は観測できなかった。もうこうなると、研究者もこの実験事実を受け入れざるを得なくなった、と想像する。

このように放射線の種類により放射線の効果が異なって現れることを線質効果と呼び、放射線生物分野でのOER (Oxygen Enhanced Effect, 酸素増感比)

やRBE (Relative Biological Effects, 生物学的効果比)のLET依存性が有名である。今までに、様々の線質効果が観測されている。この水分解の線質効果は、20~30年のちの、米国の原爆の開発であるマンハッタン計画時代(1942~1945年)から第二次世界大戦後の水の放射線分解の機構解明の研究が進展するまでは、説明は困難であった。以下に、この矛盾した現象のメカニズムを簡単に説明しよう。

水分解の線質効果の定性的説明

水は放射線からのエネルギーを吸収して放射線分解を生じ、水の分解生成物として e^-_{aq} , H_3O^+ , OH, H, H_2 , H_2O_2 などが生成する。 e^-_{aq} は水分子のイオン化で生じた電子の水中での存在形態を示し、水和電子と呼ぶ。 H_3O^+ はヒドロニウムイオンで、プロトンとも呼ばれ、酸性を示す化学種である。放射線の電離作用により、水分子のイオン化で e^-_{aq} と H_3O^+ が生まれ、その量は等しい。OHとHは水分子内の結合が切断されて生じたラジカルで、各々OHラジカル、H原子と呼ぶ。 H_2 と H_2O_2 は水素分子と過酸化水素分子である。 e^-_{aq} , OH, Hはラジカル生成物、 H_2 と H_2O_2 は分子生成物と大きく二つに分類することもある。ラジカル生成物は水分子の分解やイオン化で生まれ、反応性に富み、相互に反応したり、分子と反応したりするため、寿命は短く、定常濃度も非常に小さくなる。 H_2 は生成した直後は水に溶解しているものの、生成が蓄積し、溶解度を超えれば、気泡を形成して、液相から気相へ放出される。 H_2 はOHラジカルと $H_2 + OH \rightarrow H + H_2O$ なる反応で分解される。純水中では、この反応以外に H_2 を分解する反応は存在しない。

放射線反応で生成したり、消滅したりする化学種

の個数を放射線吸収エネルギー 100 eV あたりで示したものを G 値と呼ぶ（この G 値の成り立ちについては次々回に紹介する）。X(γ)線と 5 MeV 程度の α 線による水分解生成物の G 値を表 1 にまとめる^{2,3)}。 α 線照射では H_2 の収量は $G=1.3$ であるのに対し、OH 生成 G 値は 0.24 で、 H_2 収量の 1/5 程度である。一方、X 線照射では、逆に OH 収量は $G=2.82$ であるのに対し、 H_2 の収量は $G=0.45$ で、OH 収量の 20% 以下である。 H_2 は前述の反応で消費されるが、 α 線照射では照射で生成するすべての OH で H_2 を消費しても、 H_2 は余剰分が存在し、結果的には照射の進行にしたがって、 H_2 ガス蓄積量は増大する。逆に、X 線照射では生成する H_2 は OH で消費され、しかも OH の収量は H_2 の収量よりも 5 倍以上も大きいために、 H_2 は常に低濃度に抑えられ、定常濃度は低い。これが X 線照射実験で、顕著なガス発生が観測できなかった理由である。 α 線、X 線は各々、高 LET、低 LET 放射線に分類される。水分解においてガス発生の挙動は高 LET 放射線と低 LET 放射線で大きく異なるという、線質効果の典型例である。

分解ガス生成挙動のシミュレーション

現在、我々は、室温の水中で生じる放射線反応を計算機でシミュレーションできる。表 1 の G 値を用いて、1 Gy/s の線量率で X 線と α 線照射した時の生成物の水中濃度の変化を計算すると、図 1 のようになる。 α 線照射時は水素、過酸化水素、酸素が線量に比例して生成するが、水素と過酸化水素の生成量に比べて、酸素は少ない。それに対して X 線照射では、生成物の大部分は水素と過酸化水素で、酸素生成はほとんど起こらない。照射開始後 10 秒も経過すると定常状態に達し、それらの濃度は 1 μ M 以下の低濃度となる。これらの計算は観測結果をうまく説明できる。

問題は、 γ 線と α 線の G 値が異なる理由であり、この解明がこれまでの放射線化学の中心課題の一つであった。理解も進み、今では計算により異なる放射線の水分解 G 値を算出できるようになった。

終わりに

水、水溶液は放射線効果研究の開始直後より、多くの研究者により研究対象として選択されていた。

表 1 γ (X)線と α 線照射時の水の放射線分解で生じる化学種の G 値 (個/100 eV)^{2,3)}

G-values	-H ₂ O	e ⁻ _{aq}	OH	H	H ₂ O ₂	H ₂	HO ₂
γ (X)-ray	4.11	2.64	2.82	0.57	0.645	0.45	—
α -ray	2.65	0.06	0.24	0.21	0.985	1.3	0.22

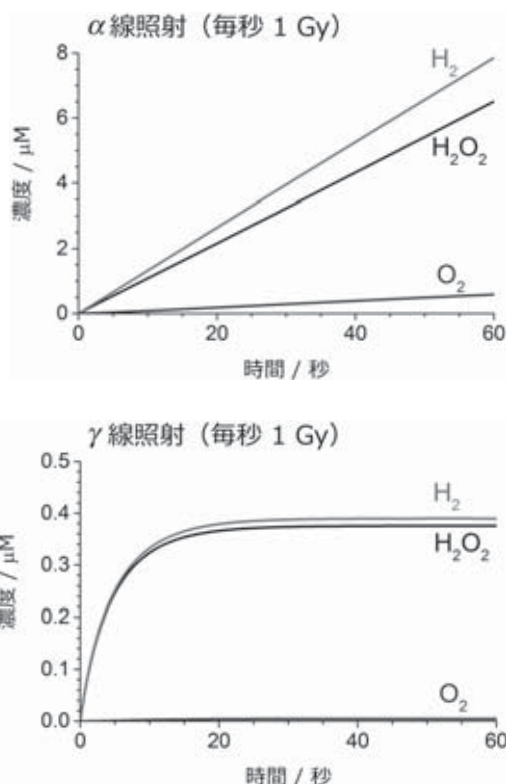


図 1 α 線照射時と γ (X)線照射時の分子生成物の濃度変化 (線量率 1 Gy/s)

我々の周りの最もポピュラーな物質が水であり、生体の半分以上も水で構成されていることから、放射線生物学の基礎である。さらには、原子炉の冷却水も水である。環境保全分野での水浄化への放射線利用も水の放射線分解の知識なくては議論できない。このように水の放射線効果については他の何よりも多くの蓄積がある。次回も水に関わる放射線効果研究の歴史の一断面を紹介する。

参考文献

- 1) Kernbaum, M., *CR Acad. Sci.*, **148**, 703 (1909)
- 2) Radiation Chemistry, Principle and Applications, Eds. by Farhatziz and M.A. Rodgers, VCH Publishers, New York, 1987.
- 3) Christensen, H. and Bjergbakke, E., SKB Technical Report 82-18 (1982)