

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2006～2008

課題番号：18686078

研究課題名(和文) 重イオン誘起水中活性種ダイナミクスの研究

研究課題名(英文) Investigation on dynamics of transient species induced by heavy ion irradiation

研究代表者

田口 光正 (TAGUCHI MITSUMASA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：60343943

研究成果の概要：

本研究では、生物などに対して最も大きな照射効果が観測される 20MeV/u 程度の重イオン照射により生成する活性種の挙動解析を行った。水中反応において最も重要な水酸化(OH)ラジカルの収率は、照射イオンの核種の増大、あるいはエネルギーの減少に伴い減少した。この結果はトラック内反応コードにより良く再現できた。さらに、時間分解分光測定システムを構築し、OHラジカルによる酸化反応の直接観測に成功した。以上、重イオン誘起水中活性種挙動について、実験・理論的に解明した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	14,300,000	4,290,000	18,590,000
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	19,300,000	5,790,000	25,090,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：重イオン、水中化学反応、初期活性種、OHラジカル、微分収率、比エネルギー、核種依存、時間分解分光測定

1. 研究開始当初の背景

高エネルギーの重イオンは、高効率ガン治療法の開発、新規機能材料の創生やナノ構造体の作製、宇宙ステーションにおける宇宙放射線の影響評価など、様々な分野において応用研究が盛んに行われている。これらは、重イオンの特異的なエネルギー付与分布とその直後の高密度不均一活性種ダイナミクスを利用している。この重イオン誘起現象の基点となるイオン飛跡周りの線量分布に関し

ては実験・理論的に研究されているものの、その結果生じる活性種の挙動については、未解明なまま残されている。すなわち、重イオンの応用研究のさらなる発展のためには、水中で生じる水酸化(OH)ラジカルなど活性種の初期分布状態や、その後の拡散、反応などの動的挙動の観測が非常に重要である。しかし、重イオンの場合、極端に飛程が短いことや活性種収率の低下が予測されること、パルスの引き出しや同期が難しいことから、従

来手法の適用では初期活性種の同定や定量が非常に困難であった。

2. 研究の目的

本研究は、次世代ガン治療や材料創製など重イオンの高度医学・工学利用を最終ゴールとしており、重イオン照射によって水溶液中に生成した反応活性種の化学反応を時間分解で実験、理論的に解明することを目的としている。そのために、医学・工学分野において、最も利用度・重要度の高いHからArまでのイオンについて20MeV/u程度までのエネルギー領域において、

- (1) 活性種の収率の絶対値測定と、その照射イオンの核種やエネルギー、照射直後からの経過時間との影響解明、
- (2) ナノ-マイクロ秒時間分解分光測定システムによる活性種の動的挙動の直接観測、を行い、エネルギー付与分布を基点としたトラック内活性種ダイナミクスを解明した。

3. 研究の方法

本研究では、日本原子力研究開発機構TIARA施設に設置されたAVFサイクロトロンにより加速した20MeV/u程度のHからArまでの高エネルギー重イオンを用いて、初期活性種の収率の絶対値測定、およびその時間変化を解明するとともに、照射初期活性種をナノ秒からミリ秒までの時間分解能で直接観測するシステムを構築し、データの取得を行った。

- (1) 活性種収率の絶対値測定 核種、エネルギー、経過時間依存性

OHラジカルとの反応メカニズムが解明されているとともに、反応速度定数が大きく、反応収率も高いフェノールを捕捉剤とした水溶液を照射試料として用いた。アルミ製窓箔を持つ金属製容器に酸素ガス飽和したフェノール水溶液を封入したものを照射試料として、AVFサイクロトロンによって加速された重イオンを、室温、大気圧下で照射した。また、重イオンのエネルギー依存性を調べるために、セル上部に厚さの異なるアルミ箔を用いてエネルギーを減弱させた照射も行った。照射生成物の定性、定量分析は高速液体クロマトグラフィーを用いて行った。さらに、トラック内エネルギー分布理論や水中活性種反応のデータベースに基づいた時間分解3次元解析コードの構築を行った。

- (2) 活性種挙動の実時間測定

重イオン照射直後の活性種挙動を直接観測するために、時間分解分光測定システムを構築した(図1)。分光測定法は照射試料中に電極などを挿入することなしに、すなわち照射場や反応場を乱すことなしに活性種を時間分解で定性、定量的に測定できる。イオン源で発生した直流のイオンビームをビー

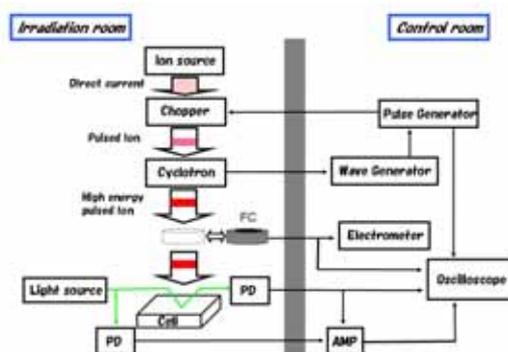


図1 パルス重イオン照射下時間分解分光測定システム

ムチョッパーによりパルス化した。このパルス化された重イオンの時間幅は、サイクロトロンと同期した波形発生器とパルス発生器によりナノ秒から秒までの広い時間スケールで制御した。その後、パルス化された重イオンをサイクロトロンにより20MeV/u程度まで加速した。重イオンのパルス幅やパルス中に含まれるイオンの数は、試料位置にセットしたシンチレータに重イオンを照射したときの発光や、照射セル上流の真空中にセットされたファラデーカップで受けた電荷量をオシロスコープで直読することで計測した。試料水溶液は上下面がガラス薄膜となっている照射セルに封入し、大気圧にて、上方から重イオンを照射した。観測光源としては、半導体光源あるいはXeランプを用いた。重イオンのビーム軸に対し約30度で観測光を導き、セル底面のミラーによりセル中を2回通過した観測光をフォトダイオードで検出した。

4. 研究成果

- (1) 活性種収率の絶対値測定 核種、エネルギー依存性

フェノール水溶液への重イオン照射により、OHラジカルがフェノールに付加置換反応した3種類の構造異性体である、ハイドロキノン、レスルシノール及びカテコールが生成した。これらの生成物収量は重イオンの入射エネルギー値が高くなるに従い増加した。ここで、この収量値を、水中に入射する重イオンのエネルギー値で微分することで、水中での重イオン飛跡に沿って連続的に変化する収率(微分G値)を見積もった。図2に10mMのフェノール水溶液にHe、C、Ne、およびArイオン照射した時のOHラジカルの微分G値を示す。いずれのイオン種においても比エネルギーの減少に伴い微分G値は減少した。また、同一の比エネルギー値で比較した場合には、照射イオンの核種が重くなるに従い、微分G値は減少した。この結果は、フェノールの濃度を一定にした条件での、照射イオンの

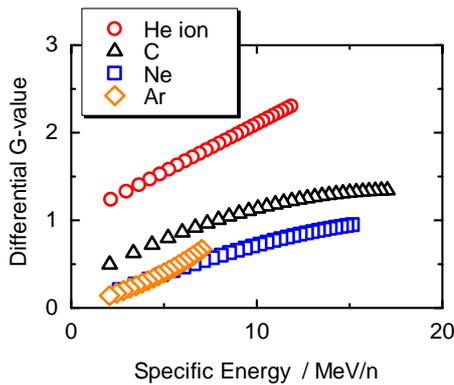


図2 フェノール水溶液(10mM)に重イオン照射した時の水酸化ラジカル収率の比エネルギー依存性。

特性を変えたものであるが、OHラジカルの収率は照射直後の時間経過に伴い変化することが予測される。そこで、次にフェノールの濃度を変えることでOHラジカル反応の経過時間(平均反応時間)を制御し、OHラジカル収率の経過時間依存性を調べた。図3にHeイオン照射したときの結果を示す。フェノールの初期濃度を100mMから1mMに変えることで、照射直後1.5nsから151nsにおけるOHラジカルの微分G値の変化を調べた。その結果、いずれの時間領域においても比エネルギーの減少に伴い微分G値は減少することが分かった。さらに、時間の経過に伴い微分G値は減少することが分かった。他のイオン種でも同様の比エネルギー及び経過時間依存性が得られた。図4に、Neイオン照射した時の、微分G値の経過時間依存性を示す。Heイオン照射したときと同様に、経過時間に伴い微分G値は小さくなった。ここで、比エネルギーが低い場合、照射直後1ns前後の時間領域で

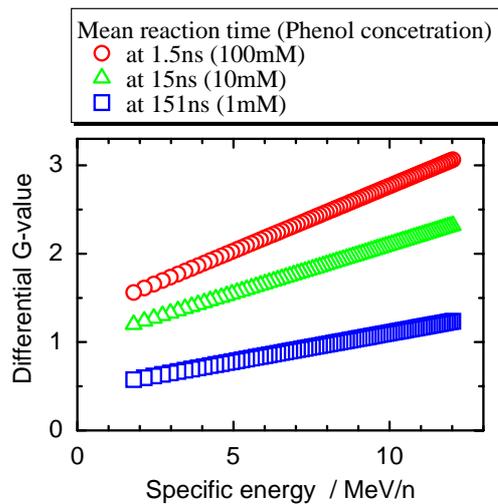


図3 Heイオン照射によって水中に生成する水酸化ラジカルの比エネルギー及び経過時間依存性

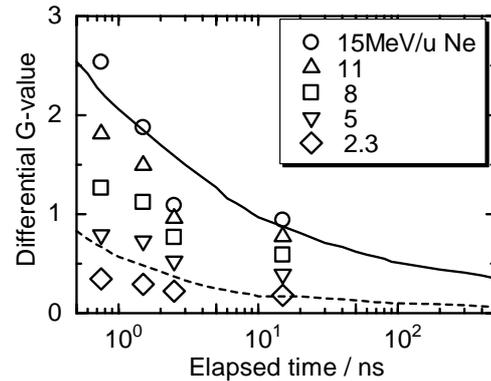


図4 Neイオン照射した時の水酸化ラジカル収率の比エネルギーと経過時間依存性。実線及び破線はそれぞれ15と2.3MeV/uのNeイオン照射した時のシミュレーション結果を示す。

もOHラジカルの微分G値が大幅に減少していることが分かった。すなわち、OHラジカルの微分G値は、照射イオンの核種、比エネルギー及び照射直後の経過時間に依存することを明らかにした。以上の結果は、トラック構造理論による初期活性種密度の増加に伴う活性種同士の再結合反応によって説明できる。具体的には、特定の反応時間及び核種におけるOHラジカルの微分G値の比エネルギー依存性は、比エネルギー減少に伴うトラック半径の減少と中心部分のOHラジカルを含む活性種密度の増大に伴う再結合反応によるOHラジカルの消滅によって説明でき、同一比エネルギーにおける核種依存性はトラック中心付近の活性種密度増加に伴うOHラジカルの消滅と考察される。さらに、特定の核種やエネルギーにおける経過時間依存性はOHラジカルと他の活性種との拡散に伴う再結合反応によるOHラジカルの消滅が原因と考えられる。

本研究により、軽イオンから重イオンまでのOHラジカル収率に関する系統的なデータが得られた。そこで、照射重イオンと水分子との衝突を伴う物理過程については物理理論と実験結果をベースとし、活性種の生成及び拡散、反応の物理化学過程については電子線用に開発されたデータベースを利用して、重イオン照射物理化学過程をシミュレーションする計算コードを構築した。その結果、図4中実線及び破線で示すように、連続的に変化するOHラジカルの微分G値データを補完することに成功するとともに、微分G値の核種、比エネルギー及び経過時間依存性を良く再現でき、重イオン照射により生成するOHラジカルを含む活性種の初期分布とその後の拡散・反応現象の時間分解・空間分解解析に成功した。これまで、材料開発や生物への影響評価において重要なMeV領域の重イオンについて、照射イオンの特性(核種や比エネ

ルギー) さらに経過時間をパラメータとした活性種の収率を詳細研究した例は世界的にもほとんど無く、非常に貴重なデータである。さらに、細胞への重イオン照射効果を詳細に予測する上で非常に強力なツールとなる、実験結果に基づいた理論計算コードの構築に成功した。

(2) 活性種挙動の実時間測定

図1に示した時間分解分光測定システムを用いて、照射試料位置に設置したシンチレータにパルス重イオンを照射し、その発光を光電子増倍管により検出したところ、イオン源からの直流ビームはチョッパーにより数 μs から数 $1000 \mu\text{s}$ の任意の時間幅で制御できることを確認した。しかし、チョッパーを単独で制御した場合にはパルス重イオンの時間ジッターが数 100ns あることが分かった。そこで、パルス発生器を用いて、 $15\text{-}20\text{MHz}$ で稼動しているサイクロトロンとチョッパーとの同期回路を作成したところ、時間ジッターは 10ns 程度まで改善された。さらに、イオン源の制御パラメータを修正することで数 μA のビーム電流を安定的に引き出すことに成功した。

そこで、この高品質パルスを用いて時間分解分光測定を行った。パルス発生器と同期を取ったオシロスコープにより、試料を通過した観測光強度の時間変化を測定した。重イオン照射前の光強度を I_0 、照射直後の強度を I とし、照射によって生成した活性種に由来する吸光度 ($OD = \log(I_0/I)$) を求めた。光源や検出器のノイズ対策や電気回路の改善を行った結果、 10^{-4} 以下の吸光度が測定可能となった。

パルス電子線では標準試薬や線量計として用いられている KSCN を濃度 10mM で超純水に溶解し、酸素飽和したものを照射試料とし、室温、大気圧下で 220MeV C イオンを照射したときの吸光度の時間変化を図4に示す。ここで、KSCN 水溶液へパルス電子線を照射した

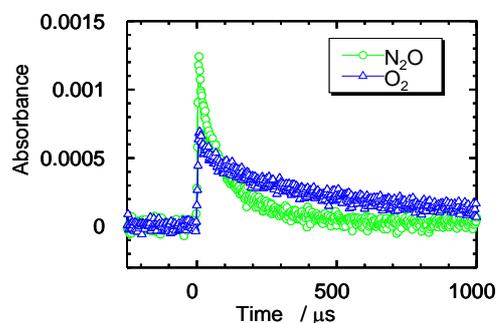
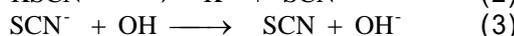
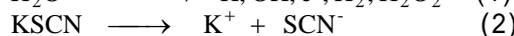


図5 酸素あるいは亜酸化窒素 N_2O ガス飽和した KSCN 水溶液へ 220MeV C イオン照射したときの吸光度の時間変化

場合、水の分解によって生じた OH ラジカルによって以下の反応に従い分子吸光係数の大きな活性種 $(\text{SCN})_2^-$ が生じることが知られている。



400 から 560nm までの範囲で観測波長を変えながら吸光度測定した結果得られた吸収スペクトルの形状から、図5に示した光吸収は $(\text{SCN})_2^-$ に同定され、電子線と同様、重イオン照射でも $(\text{SCN})_2^-$ が生成することが分かった。ここで試料水溶液を飽和した酸素は式(1)で示した、OH ラジカルと同時に生成する H や e^- を捕捉する。さらに、試料水溶液を亜酸化窒素 N_2O ガスで飽和した場合には、 e^- が OH ラジカルに反応変化し、OH ラジカル量がおよそ2倍になることが知られている。

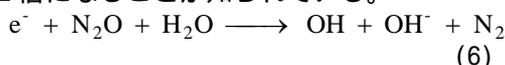


図5に示した通り、 N_2O ガス飽和した場合、照射直後の吸光度のピークは酸素飽和した場合の約2倍になり、その減衰は早くなった。吸光度ピークの増大は式(6)の反応により OH ラジカル量が増大することで説明できる。さらに、早い減衰は式(5)で示した通り、 $(\text{SCN})_2^-$ が2分子反応で消滅することで説明できる。同様に、試料条件を変えた時の吸光度の特性変化が化学反応理論に基づいた予測と一致することから分光測定システムの性能諸要素を確認した。本システムでは、H (20MeV/u)、He (12.5MeV/u)、C (18.3MeV/u) および Ne (17.5MeV/u) イオンについてパルス照射及び時間分解光吸収測定が可能であり、試料水溶液中の溶存酸素の効果や添加剤の影響、照射イオンの核種やエネルギー依存性などの解析を行っている。本研究により開発された時間分解分光測定システムは、世界で唯一の MeV 級の重イオン照射によって誘起される化学反応の初期過程を直接的に観測できるものであり、水溶液試料に限らず有機溶媒、固体や気体にも適用可能であり、重イオンサイエンスの発展に大きく寄与するものと期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)

M. Taguchi, G. Baldacchino, S. Kurashima, A. Kimura, Y. Sugo, Y. Katsumura, and K. Hirota

Transient absorption measurement system using pulsed energetic ion.

Radiation Physics and Chemistry, 印刷中
査読あり

Y. Sugo, M. Taguchi, Y. Sasaki, K. Hirota,
and T. Kimura
Radiolysis study of actinide complexing
agent by irradiation with helium ion beam.
Radiation Physics and Chemistry, 印刷中
査読あり

M. Taguchi, A. Kimura, R. Watanabe and
K. Hirota
Estimation of yields of hydroxyl radicals
in water under various energy heavy ions.
Radiation Research, 171, 254-263
(2009). 査読あり

S. Nakagawa, M. Taguchi, N. Ohta, and K.
Hirota
Degradation of hydroxymaleimide in
2-propanol by irradiation of energetic
heavy ions (I) -Air-saturated system-
Radiation Physics and Chemistry, 77,
1230-1232 (2009). 査読あり

G. Baldacchino, T. Maeyama, S. Yamashita,
M. Taguchi, A. Kimura, Y. Katsumura, and
T. Murakami
Determination of the time-dependent
OH-yield by using a fluorescent probe.
Application to heavy ion irradiation.
Chemical Physics Letters, 468, 275-279
(2009). 査読あり

M. Taguchi and T. Kojima,
Yield of OH radicals in water under heavy
ion irradiation dependence on mass,
specific energy and elapsed time.
Nuclear Science and Techniques, 18,
25-38 (2007). 査読あり

M. Taguchi, Y. Zennyoji, M. Takigami,
G. Baldacchino, A. Kimura, H. Hiratsuka,
H. Namba, and T. Kojima
Characteristics study on suspended fine
particles in aqueous phenol solution
formed by electron beam irradiations.
Radiation Physics and Chemistry, 75,
564-571 (2006). 査読あり

C. Zhao, K. Hirota, M. Taguchi,
M. Takigami, and T. Kojima
Radiolytic degradation of
octachlorodibenzo-p-dioxin and
octachlorodibenzofuran in organic
solvents and treatment of
dioxin-containing liquid wastes.

Radiation Physics and Chemistry, 76,
37-45 (2006). 査読あり

A. Kimura, M. Taguchi, Y. Ohtani,
Y. Shimada, H. Hiratsuka and T. Kojima
Treatment of wastewater having estrogen
activity by ionizing radiation
Radiation Physics and Chemistry, 76,
699-706 (2006). 査読あり

〔学会発表〕(計 16 件)

田口光正、倉島俊、Gerard Baldacchino、
須郷由美、木村敦、広田耕一、勝村庸介
重イオンパルスラジオリシスによる水中活
性種挙動の観測
第 51 回放射線化学討論会 2008 年 10
月 16 日 茨城県つくば

田口光正、木村敦、広田耕一、倉島俊、
須郷由美
AVF サイクロトロンと同期した重イオンパル
スラジオリシスシステムの構築
第 3 回高崎量子応用シンポジウム
2008 年 10 月 10 日 群馬県高崎

M. Taguchi, S. Kurashima, G. Baldacchino,
A. Kimura, Y. Sugo, Y. Katsumura, and K.
Hirota
Heavy ion pulse radiolysis system in TIARA
facility of JAEA/Takasaki.
The 2nd Asia-Pacific Symposium on
Radiation Chemistry 2008 年 9 月 1 日 東京
早稲田大学

Y. Sugo, M. Taguchi, Y. Sasaki, K. Hirota,
T. Kimura
Radiolysis study of actinide complexing
agent by irradiation with
helium ion beam.
The 2nd Asia-Pacific Symposium on
Radiation Chemistry 2008 年 9 月 1 日
東京 早稲田大学

S. Nakagawa, M. Taguchi, N. Ohta, and K.
Hirota
Degradation of hydroxymaleimide in
N₂-saturated 2-propanol by irradiation of
energetic ions.
The 2nd Asia-Pacific Symposium on
Radiation Chemistry 2008 年 9 月 1 日
東京 早稲田大学

T. Maeyama, S. Yamashita, G. baldacchino,
Y. Katsumura, M. Taguchi, A. Kimura, Y.
Muroya, and T. Murakami
Sensitive yield measurement of OH in water
radiolysis at the Bragg peak of

high-energy heavy-ions with CCA as a fluorescence probe.

The 2nd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry 2008年9月1日
東京 早稲田大学

田口光正、倉島俊、須郷由美、木村敦、広田耕一

重イオン照射下水中活性種挙動を直接観測するための過渡吸収システムの構築

平成20年度 弥生研究会 2008年7月29日
茨城県東海村 東大

M. Taguchi

Hydroxyl radical in the radiolysis of water by energetic heavy ion.

ASR2007, International symposium on "Charged particle and photon interactions with matter", November 7, 2007 Tokai

M. Taguchi, A. Kimura, G. Baldacchino, Y. Katsumura, and K. Hirota

On OH radicals in water under heavy ion irradiation

The 13th international congress of radiation research, July 10, 2007 San Francisco

M. Taguchi, G. Baldacchino, A. Kimura, S. Kurashima, and K. Hirota

Development of transient absorption measurement system for heavy ion radiolysis

日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会
2007年11月28日 高崎

田口光正

重粒子線生物影響への物理化学的アプローチ

第23回群馬大学COE研究会2007年11月22日
前橋

田口光正

重イオン照射により生成する水中 OH ラジカル

日本放射線影響学会 第50回大会 2007年11月17日
幕張メッセ

田口光正、Gerard BALDACCHINO、倉島俊、木村敦、勝村庸介、広田耕一

TIARA 施設における重イオン過渡吸収測定システムの開発

第50回放射線化学討論会 2007年10月12日
京都

田口光正、木村敦、広田耕一、倉島俊、バ

ルダッキーノ ジェラード、勝村庸介
重イオン照射下活性種挙動を分光測定するためのパルスラジオリシスシステムの開発
日本原子力学会 2007年秋の大会 2007年9月29日 北九州市

田口光正

シングルイオン細胞照射効果の化学的アプローチ

マイクロビーム細胞照射装置を用いた放射線に対する細胞応答に関するワークショップ
2007年8月28日 つくば

田口光正、木村敦、広田耕一、倉島俊、Gerard Baldacchino、勝村庸介

重イオン照射下活性種挙動を直接観測するための分光システムの開発

第2回高崎量子応用シンポジウム 2007年6月22日 高崎

[その他]

ホームページ等

http://www.taka.jaea.go.jp/eimr_div/j638/index_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田口 光正 (TAGUCHI MITSUMASA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・

量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：60343943