

原子衝突研究協会誌 2007年第4巻第4号

しよとつ

Journal of Atomic Collision Research



The Society for
**ATOMIC COLLISION
RESEARCH**

原子衝突研究協会 2007年7月15日発行
<http://www.atomiccollision.jp/>

しょうとつ

第4巻 第4号

目次

シリーズ 原子衝突実験の歩み—独断と偏見で選んだ10大(?)実験— 第10回 電子とDNAの衝突(市川行和)	... 3
原子衝突実験の歩み シリーズを終えるに当たって(市川行和)	... 7
東京理科大学赤外自由電子レーザー研究センターにおける分子科学研究の現状 (登野健介, 今井貴之, 築山光一)	... 8
原子衝突研究協会第32回研究会のお知らせ(行事委員)	...19
第34回総会開催のお知らせ (庶務)	...20
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ (庶務)	...21
「しょうとつ」原稿募集 (編集委員会)	...21
今月のユーザー名とパスワード	...21

第10回 電子とDNAの衝突

市川 行和

yukitikawa@nifty.com

平成19年5月10日原稿受付

1. はじめに

最近原子衝突の世界に登場し、その活躍がはなばなしいのが生体関連の大きな分子(たとえば、DNAやそれを構成する核酸塩基や糖など)である。特に生体分子を標的とする電子衝突の研究が、ヨーロッパを中心に数多く報告されている。そのきっかけとなった論文が、今回紹介するカナダの Léon Sanche のグループによる、低速電子によるDNA損傷の実験である [1]。この論文はその発表後、生体分子を扱っている論文にはもちろんのこと、電子・分子衝突の重要性を述べる総説などでは必ず引用される存在になっている。この研究のリーダーであり、このあとも生体関連の原子衝突研究で世界の先頭に立っている Sanche は、本シリーズ第5回でとりあげた、George Schulz の弟子である。彼は凝縮相中の原子衝突の研究を長年てがけてきた。なおこの分野の解説としては Sanche によるものが多数あるが(たとえば、[2])、日本語で書かれたもの [3] が便利である。

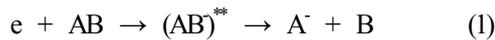
2. 低エネルギー電子によるDNAの損傷

放射線が生体に当たると、イオン化が起こり自由電子(2次電子と呼ばれる)が生成される。その

数はぼう大なもので、たとえば 1 MeV の放射線粒子(イオンや電子)1個が生体内で止まるまでに生成する2次電子の数は約1万個とされている。さらにこれらの2次電子のエネルギーはほとんど 10 eV 程度以下である。イオン化直後の電子にはエネルギーの高いものもあるが、生体内で直ちに減速され、最終的に低エネルギーの電子が大量に生成されることとなる。つまり、放射線作用を知るためには、これら低エネルギーの電子と生体内分子の衝突過程を研究することが不可欠である。このことは以前から知られていたが、Sanche らはDNAに直接低エネルギー(3 – 20 eV)電子を衝突させてその損傷の程度を定量的に測定した [1]。

標的となるDNAは、大腸菌細胞から抽出したものを水に浸し、液体窒素温度に冷やしたタンタル板に載せて瞬間的に真空凍結乾燥した。すなわちDNA(と周囲の水)の“氷”を作ったわけである。これにエネルギーのそろった電子ビームを当てる。その後、DNAを取り出し、その損傷の割合を測った。DNAの2本の鎖のうち、1本が切れることを single strand break (SSB)、2本ともが切断されることを double strand break (DSB)、と呼ぶ。DNAは鎖が切れるとその形が変わるので、そのことから損傷の割合を決めることができる。図1に実験結果を示す。図の縦軸は入射電子1個当たりに

規格化した損傷の量である。この図を見て、原子衝突の研究者がすぐに思いつくことは何か共鳴過程が起こっているに違いないということである。DNAの鎖が切れるということは、広い意味で分子の解離が起こっていることである。共鳴的な解離現象といえば、電子衝突による電子付着に伴う解離(dissociative electron attachment, DEA)



である。すなわち、図1の結果はDNAの損傷にDEAが深く関わっていることを示唆している。

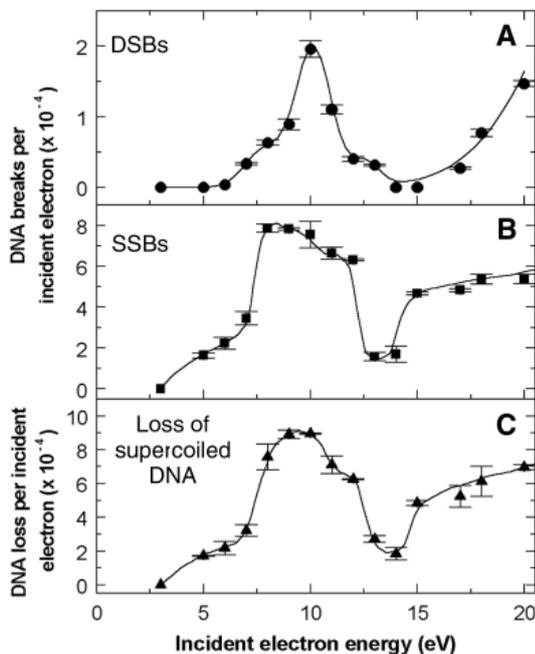
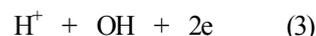
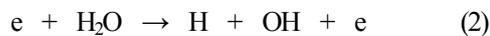


図1. DNAに電子(3-20 eV)を衝突させたときの損傷の程度。パネルA, Bはそれぞれ、2本鎖切断(DSB), 1本鎖切断(SSB)したDNAの量であり, Cは元のDNAの減少を示す。(文献 [1]より)

3. 生体分子の解離性付着

電子衝突による分子の解離機構はいろいろ考えられる。H₂O を例にあげると、主なものは



である。(2)は狭い意味の解離である。(3)は束縛電子を剥ぎ取られて壊れる、解離イオン化であり、(4)が問題のDEAである。図2にこれら3種類の解離過程について断面積の違いを示す。

DEA(1)が可能となる最低のエネルギーは

$$\Delta E = D(AB \rightarrow A+B) - EA(A) \quad (5)$$

で与えられる。ここで D は分子 AB の解離エネルギー、EA は生成物 A の電子親和力である。EA が大きければ解離エネルギーよりかなり小さいエネルギーでも分子 AB は壊れ得る。ただ実際にはDEAは共鳴過程であり、ある特定のエネルギーでないと起こらないのが普通である。また、エネルギー依存性は複雑な構造をもつことが多い。その断面積はあまり大きくはなく、通常は 10⁻¹⁸ cm² 以下である。(図2の H₂O は例外的に大きな断面積をもつ。)

さて図1がDEAに起因することを確認するために、DNAを構成するさまざまな分子についてDEAの実験が行われた。図3は核酸塩基のうち、チミン(T)とアデニン(A) (いずれも気相)のDEAによるH⁻の収量を示す[4]。いずれも5-10 eVのところいくつかの共鳴的ピークをもつ。図にはまた、DNAのミニモデルとしてGCATオリゴマー(膜)についての実験結果も示してある。周囲の環境によって共鳴の様子が変わることがわかる。壊れてできるものはもちろんH⁻だけではない。さまざまな生成物が負イオンとして観測される。それらの種類、エネルギー依存性、収量などが詳しく調

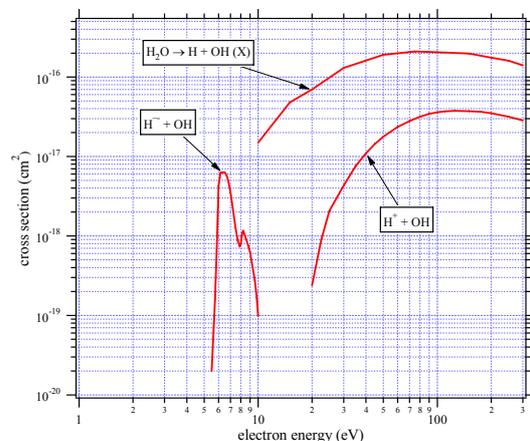


図2. 電子衝突による、水分子(気相)の解離過程の比較。(各断面積は文献 [9] から引用。)

べられた。その結果これまでのところ、次のようなシナリオが考えられている。低エネルギーの電子がDNAに当たると、それを構成している分子の共鳴状態につかまる。この共鳴状態が崩壊する際にどこかのボンドが切れる。この解離がDNAの鎖の切断に直接関係しているのか、あるいは生成された負イオンやラジカルがさらにDNAと反応して鎖の切断にいたるのかは、まだ必ずしも明確になっていない。たとえば、核酸塩基の共鳴状態につかまった電子がDNA鎖の幹を構成しているリン酸や糖に移動し、リン酸と糖をつないでいるボンドを切断するというシナリオがある。また、解離生成物である OH がDNAと二次反応を起こすのが、2本鎖を同時に切断するDSBの原因と予想されている。(なお、このようにDNA構成分子の気相における衝突実験の結果を生体内のDNAで起こることに直接結びつけるのは単純過ぎるという指摘もあることに注意。)

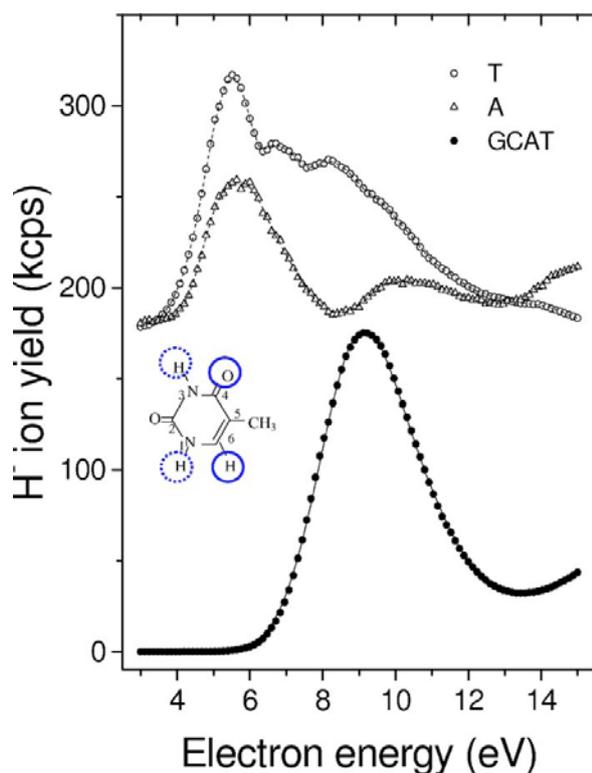


図 3. 電子衝突により、チミン(T)およびアデニン(A) (いずれも気相)から生成される H⁻ の収量。比較のためにGCATオリゴマー(膜)の場合も示す。(文献 [4] より)

4. さらに低いエネルギーの電子ではどうなるか

図 1 の実験は 3-20 eV の電子ビームを用いて行われた。電子のエネルギーをさらに下げるとどうなるかは、興味があるところであり、いくつかの実験がなされている。

図 3 は、生体分子 M の DEA として H⁻ が生成されるもの、すなわち



であった。ここで N は M から H を除いたものを表す。一般に N が負イオンになることも可能であり、



も起こる。分子が大きいと電子親和力も大きい可能性があり、(7)の方が(6)よりも低いエネルギーで起こり易い。実際、M が核酸塩基の場合の(7)

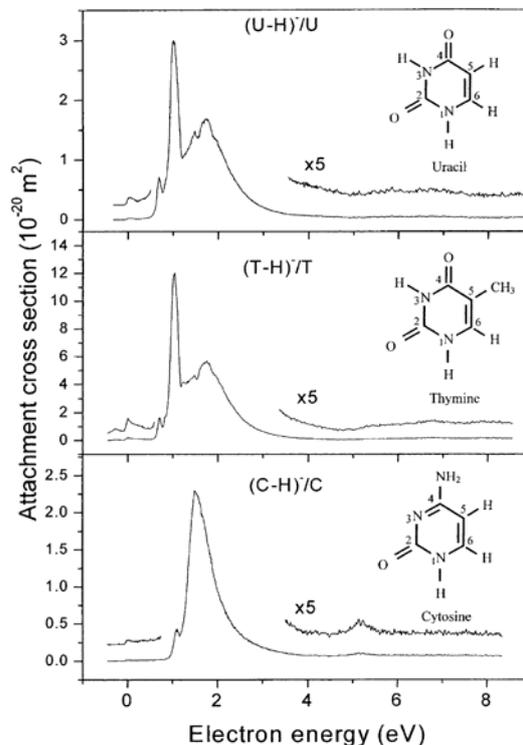


図 4. ウラシル(U), チミン(T), シトシン(C) (いずれも気相)の解離性付着断面積。生成されるイオンが、親分子から水素原子を除いたものの場合。(文献 [5] より)

の過程が実験で調べられ、図 4 にいくつかの例が示されている(図では、N の代わりに M-H と書いてある)[5]。図からわかるように 1 eV 程度の電子でもDEAが起こる。図 4 の縦軸はDEA断面積の絶対値を示す。現在では、これは大きすぎると考えられている。文献 [6,7] によると、図4の実験では分子 M の密度を測る際に容器の壁へ吸着される効果を正しく評価していなかったために密度が過小評価されている。したがってその分、断面積が大きくなっていると思われる。別の方法で測ったところによると、真のDEA断面積は、図 4 に示されている 10^{-16} cm^2 ではなくて 10^{-19} cm^2 の程度であろうとのことである。これは小さな分子のDEA断面積と同程度であり、もっともらしい。

さてそれではDNAの損傷はどうなるであろうか。図 5 に Sanche らによる最近の実験結果[8]を示す。図 4 のDEAに対応して、DNAのSSBも 1 eV のあたりで大きくなっている。なお、このような低エネルギーでは、DSBは観測されない。この実験では、電子ビーム一定のときの損傷DNAの時間変化からその断面積の絶対値を求めた。それが図 5 の縦軸である。これはかなり大きな値であるが、標的のDNAは約3000個の塩基対(もっと正確には約6000個のヌクレオチド)からなっていることを考慮すると、塩基分子 1 個あたりの断面積は 10^{-18} cm^2 程度となり、図 4 の断面積に上記の修正をほどこしたものと矛盾しない。(一般に、DNA中の分子の断面積は気相中のそれに比べて大き

くなる傾向にある。)

もう一つ興味深いことは、図 5 の実験では 0.1 eV まで電子のエネルギーを下げても損傷が見られたことである。(5)式に関連して述べたように、DEAはほとんどゼロのエネルギーでも起こりうる。このことは放射線作用の理解に重要な意味をもつかもしれない。

参考文献

- [1] B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M.A. Huels, L. Sanche, *Science* **287**, 1658 (2000).
- [2] L. Sanche, *Eur. Phys. J. D* **35**, 367 (2005).
- [3] 田中 大, 星野正光, C. Makochekanwa, *放射線化学* **81**, 40 (2006).
- [4] S. Ptasinska, L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **125**, 144713 (2006).
- [5] S. Denifl, S. Ptasinska, M. Cingel, S. Matejcik, P. Scheier, T.D. Märk, *Chem. Phys. Lett.* **377**, 74 (2003).
- [6] K. Aflatooni, A.M. Scheer, P.D. Burrow, *Chem. Phys. Lett.* **408**, 426 (2005).
- [7] K. Aflatooni, A.M. Scheer, P.D. Burrow, *J. Chem. Phys.* **125**, 054301 (2006).
- [8] R. Panajotovic, F. Martin, P. Cloutier, D. Hunting, L. Sanche, *Rad. Res.* **165**, 452 (2006).
- [9] Y. Itikawa, N. Mason, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34**, 1 (2005).

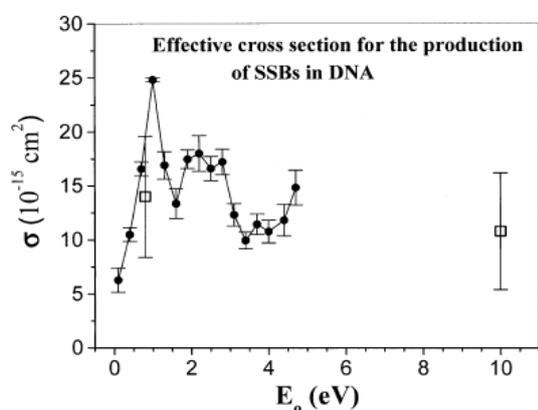


図5. DNAに電子(0.1 - 4.7 eV および 10 eV)を衝突させたとときのSSB生成断面積。黒丸と四角は異なる方法で決めたもの。(文献 [8] より)

原子衝突実験の歩み シリーズを終えるに当たって

市川行和

予定していた 10 回を無事終えることができた。拙い文章に付き合ってくくださった読者の皆さんに感謝する。これがきっかけとなって、また別の角度から見た歴史が書かれるのを期待したい。本シリーズのもとになったのは、上智大学大学院での講義であった。講義をする機会を与えてくださり、また何かと助けてくださった、同大学 田中 大氏に深く感謝する。本シリーズ執筆のためには、さまざまな文献や資料が必要であった。それらを集めるのには国内外の多くの方々にお世話になった。いちいち名前を挙げないが、この機会にお礼を申し上げる。最後に、「しょうとつ」誌の歴代の編集委員長および編集部の方に感謝したい。技術的なことなどで大変お世話になった。本誌の今後の発展を祈念して、私の連載を終えることにする。