

酸素K殻イオン化によって起こる デオキシリボースの分解過程

¹量子科学技術研究開発機構, ²ピエールマリーキュリー大学, ³エソンヌ大学
○藤井 健太郎¹, Marie-Anne Hervé du Penhoat², Marie-Françoise Politis³, 横谷 明德¹

Decomposition Process of Deoxyribose Induced by Oxygen K-ionization

○Kentaro Fujii¹, Marie-Anne Hervé du Penhoat², Marie-Françoise Politis³, Akinari Yokoya¹
¹National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Japan
²IMPMC, Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, France
³Université d'Evry val d'Essonne, France

【Abstract】 In order to investigate the role of hydrated water molecules for DNA strand breakage induced by ionizing radiations, we observed the mass pattern of the desorbing ions ejected after an ionization of oxygen K-shell electrons of water deposited 2-deoxy-*D*-ribose (dR) film. The experiment were performed at synchrotron radiation facility (SPring-8) to obtain the monochromatic soft X-rays for inducing the ionizations. The experimental result shows that the yield of fragment ion species such as CHO^+ , C_3H_3^+ or C_2HO^+ , desorbing after a degradation of the furanose ring in a sugar molecule, remarkably decreased by hydration. We also performed DFT-MD calculation to simulate the dynamics after K-shell ionization. The simulation result shows that a proton is transferred from dR to hydrated water molecule within the ultrafast time scale (<10 fs) after the ionization. This charge re-distribution would contribute to decrease the desorption of fragment species. The hydrated water might protect the sugar site in DNA from the degradation by ionizing radiation.

【序】我々は、電離放射線によってDNAに生じるさまざまなタイプの損傷生成の物理化学的な初期過程を明らかにすることを目指している。特にDNA分子を取り囲む水分子の増加に伴って塩基損傷の誘発量は増加するが、DNA鎖切断の誘発量はほとんど変化しないことが報告されており[1]、水和水がDNA損傷生成に果たす役割の理解は重要である。本研究では、電離放射線のエネルギー付与直後に起こる初期過程を明らかにすることを目的として、放射光を用いた特定元素のイオン化後のフラグメントイオンの質量分析やX線吸収分光実験を行った。

【方法】 DNA鎖の一部を構成する糖部位(デオキシリボース:dR)の薄膜上に水分子の層を吸着させた試料薄膜に対して酸素K殻イオン化閾値以上のエネルギーを

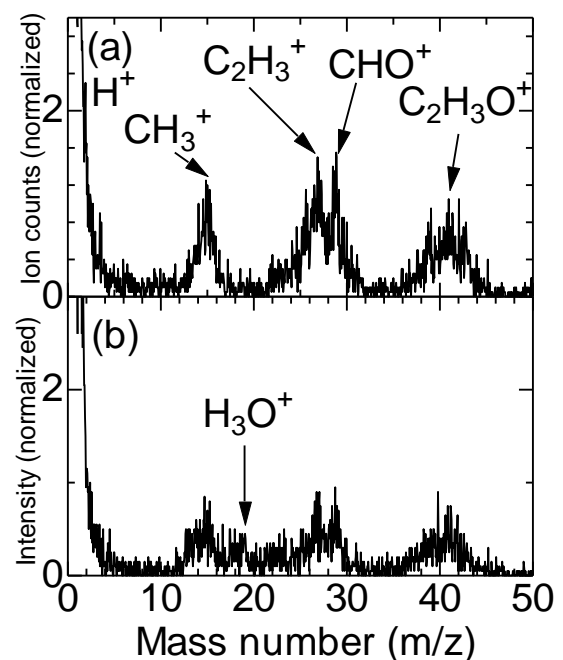


Fig. 1. Desorbed positive ion mass spectra of (a) dry dR and that of (b) hydrated dR film obtained from during the irradiation with 560 eV soft X-rays.

持つ軟 X 線 (560 eV) を照射し、照射中に表面から脱離するイオンの質量分析の結果から分解過程を推察した。

【結果・考察】 乾燥試料の表面からは、フラノース五員環の分解に由来する CH_3O^+ などのイオンの脱離が観測された。表面にわずか 1 分子層の水を吸着させることで、これらのイオン脱離が大幅に抑制される一方で、 H_3O^+ イオンのような水の放射線分解によって生成するイオンの脱離が観測された (Fig. 1)。酸素 *K* 殻イオン化状態 (価電子帯 2 正孔) を模擬した分子動力学シミュレーションを実施し、その結果イオン化直後の 10 fs という早い時間に、dR 分子から水と水分子へプロトン移動が起こることによって H_3O^+ が生成することが予想された [2]。さらに、イオン脱離観測前後の X 線吸収スペクトルの変化から、乾燥 dR 薄膜への軟 X 線照射では、フラノース五員環の分解に由来した C-O 結合の切断が観測されたが、水和 dR 薄膜では、その変化は大幅に抑えられる一方、新たにカルボキシル基の生成に由来したスペクトルの変化が見られた。カルボキシル基の生成する過程として、Fig. 3 のような過程が起こると予想した。

この過程が DNA 主鎖で起こった場合は、OH 基が鎖切断の末端に現れることになる。これに対して、乾燥 dR で見られたフラノース五員環の分解によって生成する鎖切断末端構造は、フラノースが欠失した構造になる可能性がある。このような末端構造は、その後の修復過程では、修復が困難な損傷になることが知られている [3]。OH 基が末端に存在した場合は、修復酵素ではほとんどが修復されることも知られている。これらのことから、水と水分子は電離放射線の直接効果によって dR 部位が修復困難な構造になることを抑える働きを持つと推察した。

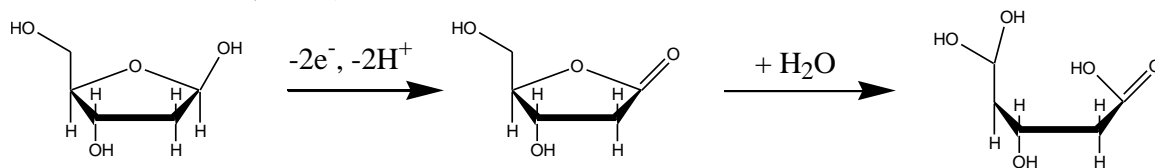


Fig. 3. Proposed reaction scheme.

【参考文献】

- [1] A. Yokoya, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 8859-8866.
- [2] K. Fujii, et al., *Radiat. Res.* **189** (2018) 264-272.
- [3] M.H. David-Cordonnier, et al., *Nucl. Acids Res.* **29** (2001) 1107-11113.

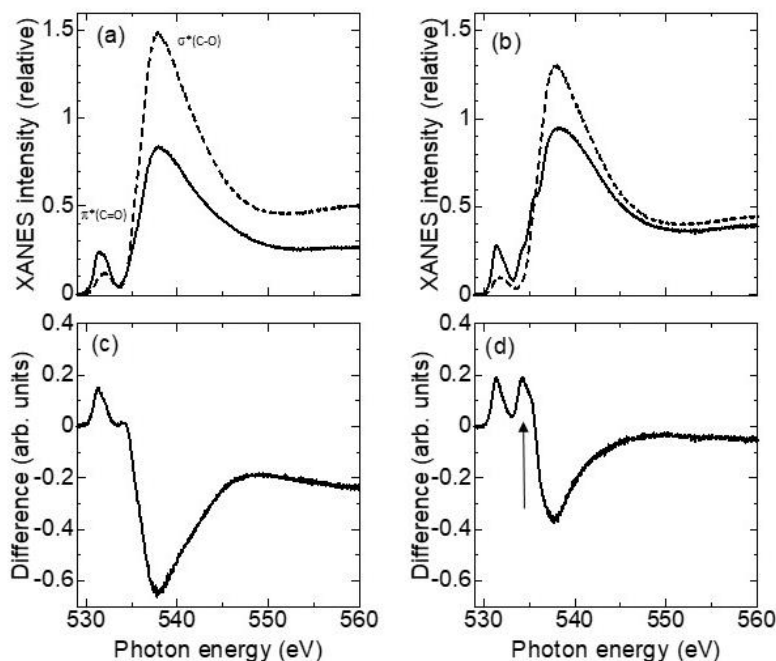


Fig. 2. Oxygen *K*-edge X-ray absorption spectra obtained before (dashed line) and after (solid line) the *K*-ionization of oxygen of (a) dry and (b) hydrated dR film. Each of subtraction spectrum is shown in (c) and (d), respectively.