特集

最新放射線化学（応用編）

14 放射線化学を利用した線量計測と国際規格

小嶋拓治^{†, #}

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233

[†]kojima.t@beamope.co.jp

放射線加工や医療分野などにおける吸収線量の測定には、いわゆる化学線量計が用いられており、その原理や製造などに放射線化学が活かされている。放射線利用における品質管理・品質保証などの手段としての有用性、それらの標準化の基盤となる国際規格との関わりなどとともに紹介する。

Key Words: dosimetry, radiation chemistry, radiation applications, quality assurance, standards

1. 放射線化学を利用した線量計測

血液検査や献血時に、包装済みの採血用注射筒が入った箱を見て「電子線滅菌済み」の表示があることに気づかれた方もおられるのではないだろうか。このような表示が必ずしもなされてはいないが、主としてコバルト 60 線源の γ 線や加速器・発生装置で生成した電子（電子線）を利用して、医療機器・ヘルスケア用品や食品包装材・容器などの滅菌、家電製品・自動車用電線の耐熱性被覆材・配線集束用熱収縮チューブや吸着・捕集・選択透過性などを持つ機能性ポリマーへの改質などが、私たちの生活の中で広く行われている。

こうした処理・製造のためには、どれだけの量の放射線をどのように照射するか、また、この処理に伴って生じる材質等の変化などが私たちの健康や安全に及ぼす影響や目的とする製品の品質低下を無視しうる程度にするにはどのように行えば良いのか、などを考える上で、その尺度となるのが、吸収線量（以下線量）であ

る。

この線量を測定する線量計には、国際的に水を標準物質としているので組成がそれに近いこと、一連の照射にわたる積分線量が測定できること、照射場及び照射対象物内の分布も測定できるように小型であること、信号ケーブルを使用せず照射対象物との容易に等価の置き換えが容易で簡便な取り扱いができることなどが求められる。

放射線の利用では、放射線化学反応に基づいているものも多く、同様に放射線化学反応に基づき線量計としての要件をほぼ満たすことができるいわゆる化学線量計が一般的に用いられている。以下、順不同で例を挙げる。

医療機器・ヘルスケア製品の滅菌では、吸収線量に比例してポリメチルメタクリレート（PMMA）中に生成する不飽和結合に起因する着色を吸光度として分光光度計により定量する方法に基づく PMMA 線量計が主として用いられている。この定量において、PMMA に生成したラジカルが照射後の酸素の拡散により別の紫外光吸収スペクトルを持つラジカルに変化して影響を与えることなどの反応機構にかか

[#] 客員研究員

わる研究もなされている¹⁾。透明PMMA線量計RadixW²⁾は、日本原子力研究所(現量子科学技術研究開発機構)が(株)ラジエ工業と共同開発しさらに測定範囲と安定性を改良したもので、異なる色素含有PMMA線量計を複数使用して測定する数-100kGyの線量範囲に利用されている。また、電子線の線量計測には、三酢酸セルロース(CTA)、ナイロン、ポリビニルブチラル、塩化ビニル、ポリエチルテレフタレート(PET)などの透明なフィルムに、トリフェニルフォスフェート、トリフェニルメタンのロイコシアニドやロイコメトキシド、パラロスアニリン、あるいはアゾ色素などをそれぞれ含有させたフィルム状の線量計が用いられている。このCTA線量計RN-125は、日本原子力研究所(現量子科学技術研究開発機構)が日仏協力の下で富士フィルム(株)と研究・開発したものである³⁾。これらのフィルム状線量計については、基材のポリマー及び添加された可塑剤や色素の分解反応や分解生成物間の反応機構、照射後の経時変化における酸素の拡散の影響などの評価に放射線化学研究が活かされている⁴⁾。

わが国での食品の放射線加工処理には、1972年以来北海道で行われているばれいしょの芽止めを目的とした γ 線照射があるが、その工程管理には、放射線の吸収線量に比例して水溶液中に水の分解により生成するOHラジカルによる酸化反応の結果、硫酸第一鉄イオン Fe^{2+} が Fe^{3+} になり、 Fe^{3+} 濃度に比例する吸光度を分光光度計により定量する方法に基づく硫酸第一鉄(フリッケ)線量計が用いられている。水溶液中の有機不純物が酸化反応を阻害することやそれを塩化ナトリウム共存の系で回避する機構などについて1960年代から研究が行われた^{5,6)}。フリッケ線量計は、数10Gyレベルの測定に利点があり、このほかウリミバエ/ゾウムシの不妊化処理施設などでも利用されている⁷⁾。

陽子線や炭素線を用いた粒子線治療における強度変調放射線治療などの治療計画を正確に評価・検証するために高い位置精度や線量精

度が要求される3次元可視化では、アクリルアミドやメタクリル酸、イソプロピルアクリルアミドなどの種々のビニルモノマーのラジカル重合・析出をMRIやX線/光学的CT装置で3次元的に読み出すポリマーゲル線量計の開発・試用が行われている⁸⁾。また、植物由来のセルロース系の電子線架橋によるゲル線量計母材の開発も行われている⁹⁾。なお、治療を計画する上での予備照射には、透明なPETフィルムを表裏サンドウィッチしたジアチレン含有層の放射線着色に基づくGAF線量計が、20cm角程度の広さにわたる0.1Gy-1kGyの範囲の線量分布のイメージング手段として利用されている¹⁰⁾。

宇宙線計測や生物照射実験におけるイオンビーム計測には、CR-39($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7$)というポリマーが放射線照射により、その飛跡に沿って化学結合が切れて化学薬品に溶解しやすくなることを利用した固体飛跡検出器が用いられている。線量が直接読み取れるものではないが、線量評価の基となる粒子のエネルギーと個数が同時に計測できる。従来は軽イオンに対する感度は低かったが、N-イソプロピルアクリルアミドとの共重合体の開発による高感度化がなされ、反跳陽子を利用した中性子の測定への応用までも可能な検出器が市販されている¹¹⁾。

チェルノブイリ原子炉事故での放射線量を評価する目的で、家庭や近隣のレストランの砂糖が用いられたことがある。放射線分解で生じた砂糖のC-H結合が切断されて生じるラジカル濃度を、電子スピン共鳴(ESR)装置で定量するが、もともとのmGyオーダーの被ばくで生じるラジカル数は少ないことや砂糖によって不純物濃度が異なるので、人為的に既知の線量を照射し、その信号強度と線量の関係を原点に外挿する付加線量方式を用いて評価が行われた¹²⁾。

放射線照射機器・施設や放射性廃棄物からの漏えいなどによる0.1-数10Gyの微量放射線を可視化・管理する目的で、有機溶媒やポリマー(酸発生剤を添加する場合もある)に生じ

る酸などにより発色するフルオラン系やベンゾジキサンテン系などラクトン環内包の機能性色素，ジアチレンの固相重合反応，フォトクロミック色素であるジアリールエテンを用いたカラー線量計の研究開発も行われており，実用化に向けて種々の系による高感度化や照射後の安定化に関する研究などが進んでいる¹³⁻¹⁵⁾。

いわゆる線量計測とは若干異なるが，日本で許可しているばいしょ以外で放射線照射された畜産・農林水産物が食品に混入していないかを検知する方法に，野菜・果実やあさり・エビなどに生成したケイ酸塩の欠陥を測定する物理化学的手法として熱ルミネセンス（TL）法がある。このほかに，①食品中の脂肪分中に放射線の電離作用で生成したドデシルシクロブタノン（DCB）及びテトラデシルシクロブタノン（TCB）をGC-MS（ガスクロマトグラフ・質量分析計）で測定する方法，及び②乾燥果物などに含まれる結晶性糖類に生成したラジカルを電子スピン共鳴（ESR）装置を用いて測定する放射線化学に基づく2つの方法が公定法として用いられており，水際での違反食品の検出に役立っている¹⁶⁾。

2. 線量計の役割

放射線を利用した処理・製造では，滅菌などの所期の目的の達成，及びこの処理に伴って生じる材質変化等の抑制にかかわる再現性の確認が重要である。この手段となる化学線量計による線量計測は，次の役割を果たしている。

- ①実験室規模で，好ましい照射効果と線量との相関を得る。また，その効果について，温度や時間などの照射条件の影響を調べ，再現性を把握する。
- ②加工工程を構成する放射線源及び照射対象物の搬送装置など仕様が設計通りであることの確認。据付時適格性確認（IQ）。
- ③運転時における照射場の特性や照射製品内の線量分布などが設計通りであることを確認する。運転時適格性確認（OQ）。

④上記項目と重複するものも多いが，照射対象物について，照射場の特性や照射製品内の線量分布，製品の品質の範囲にかかわる最大最小線量値及びそれらを与える箇所，それらを日常的にモニターするときにそれが難しい場合に相関を明らかにして決定した線量計測参照点の位置などの再現性を確認する。稼働性能適格性確認（PQ）。

⑤最大・最小線量値あるいは，線量計測参照点における日常的にモニターすることにより，全処理工程が許容範囲内で再現性良く実施されていることの確認。

特に，滅菌のように，照射後健康に影響を与えるような残留菌や化学成分の溶出等が製品にないことの保証が不可欠な放射線処理では，この手段となる，読み取りに用いる装置類を含めた線量計測システムについて，その信頼性を確保するため，最適な線量計測システムの選択，的確な取り扱い方法，線量計測値の読み取り方法などを規定した国際規格などが整備されている。さらには，線量値について，国家標準あるいは国際標準にトレーサブル（遡及可能）であり，影響因子の効果を含めた不確かさが導出できることが要求される¹⁷⁾。

この標準への遡及性を確保する手段には，主としてアラニン線量計が用いられている。アラニン線量計は，アラニン粉末結晶中に放射線照射で生じたラジカルの量をESR装置で読み取ることで，1Gy-100kGyの範囲が測定できる。また，室温で長期に安定な信号を保持していることから，校正認定機関からアラニン線量計を放射線処理施設に送り，そこで使用している線量計と同時に照射後返送されたアラニン線量計を線量校正認定機関で読み取り，この結果に基づき処理施設で用いる線量計の線量応答曲線（あるいは算出式）を作成するというトランスファー線量計測という校正方法に用いられている⁴⁾。アラニン線量計は，放射線加工処理における自国及び国際的な基準線量計として英米仏中などの線量標準機関で活用されてい

る。また、日本原子力研究所（現量子科学技術研究開発機構）が1986年に日立電線(株)(現日立金属(株))と共同開発した線量計素子を用いた国際原子力機関（IAEA）の国際線量保証サービス（IDAS）が1992年から2005年まで実施され、加盟国の大線量域の標準化の進展に貢献した¹⁸⁾。

3. 国際規格等との関わり

放射線滅菌等の処理に使用される放射線化学を利用した線量計について、これらの線量計特性を関連規格とともに表1に一覧として示す¹⁹⁻²⁹⁾。線量計は上から下に順に液体、固体、及び結晶の固化体である。

放射線加工処理の中でも、ヘルスケア用品の放射線滅菌のように、滅菌状態や照射後の製品から健康に影響を与えるような残留菌数や化学成分の溶出量等がないことなどの保証が要求されるものについては、放射線処理全体についてICRU Report 80³⁰⁾ 及びISO11137-3（JIS T 0806-3）³¹⁾ などが定められている。また、表1

の化学線量計の使用にあたっては、目的にあった特性をもつ線量計を選択する必要がある、その指針となるISO/ASTM 52628³²⁾（JIS Z 4574）³³⁾ 及び52701³⁴⁾ が制定されている。

以下、個別の規格について、若干補足する。

フリッケ線量計については、日本では、厚生労働省医薬・生活衛生局発出の「フリッケ線量計によるばれいしょの放射線照射線量の測定法について（食安発0916第2号，H23.09.16）」及び同通知の一部改正（生食発0331第9号，H28.03.31）がこの国際規格に準拠したものとして有効である。硫酸第二セリウム及び重クロム酸線量計は、溶液をアンプル化したものがカナダとイギリスでトランスファー線量計として用いられており、日本でも一部ではそれらを利用している。エタノールクロロベンゼンは、日本での使用はなく、ハンガリーやフィリピンで用いられている。この他の表中の固体状線量計は、取扱いが容易で、いずれの線量計も市販品があり、国際的に広く用いられている。

なお、重クロム酸線量計、PMMA線量計

表1 放射線化学反応を利用した線量計測システム例

種 類	原 理	線量範囲 (Gy)	関連規格
硫酸第一鉄（フリッケ）	硫酸水溶液中 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, 吸光度	$20 - 4 \times 10^2$	ISO/ASTM51026 ¹⁹⁾
硫酸セリウム	硫酸水溶液中 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, 吸光度	$5 \times 10^2 - 10^5$	ISO/ASTM51205 ²⁰⁾
重クロム酸	Ag 存在下 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$, 吸光度	$2 \times 10^3 - 5 \times 10^4$	ISO/ASTM51401 ²¹⁾
エタノールクロロベンゼン	HC1 イオン生成, 伝導率	$10 - 2 \times 10^6$	ISO/ASTM51538 ²²⁾
PMMA* (透明、着色)	分解による着色/着色増加, 吸光度	$10^3 - 10^5$	ISO/ASTM51276 ²³⁾ JISZ4572 ²⁴⁾
三酢酸セルロース(CTA)	可塑剤共存下の CTA の着色, 吸光度	$5 \times 10^3 - 2 \times 10^6$	ISO/ASTM51650 ²⁵⁾ JISZ4573 ²⁶⁾
ラジオクロミックフィルム (FWT-60,B3)	ナイロン中の色素の着色, 吸光度	$10^3 - 10^5$	ISO/ASTM51275 ²⁷⁾
同 (GAF)	ポリエチルテレフタレート内の色素の着色, 吸光度	$10^{-1} - 10^3$	(ISO/ASTM51275)
アラニン	ラジカル生成, ESR**信号強度	$1 - 10^5$	ISO/ASTM51607 ²⁸⁾ JISZ4571 ²⁹⁾

*PMMA: ポリメチルメタクリレート, **ESR(EPR): 電子スピン共鳴

(透明及び着色), CTA線量計, 及びアラニン線量計にかかわるISO/ASTM規格には, 日本の基礎的研究成果も寄与している³⁵⁻³⁷⁾。

おわりに

放射線滅菌という製品加工や放射線治療など, 私たちの生活の中の放射線利用関連分野において, それが安全かつ安定に実施されていることを保証する手段の一つとして, 放射線化学を利用した線量計が役立っている。普遍的な結果を生む学術的なものとは異なるが, 1950年代に開始された液体や固体の放射線化学研究の積み重ねが, 「国際規格」という世界共通の実用的計測技術の基盤構築に結び付いた例と考える。

文 献

- 1) Barrett, J. H., Dosimetry with dyed and undyed acrylic plastic, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**, 1177-1187 (1982)
- 2) Seito, H., Ichikawa, T., Haneda, N., Kaneko, H., Sato, Y., Watanabe, H. and Kojima, T., Characteristics study of clear polymethylmethacrylate dosimeter, Radix W, in several kGy range, *Radiat. Phys. Chem.*, **78**, 356-359 (2009)
- 3) Tamura, N., Tanaka, R., Mitomo, S., Matsuda, K. and Nagai, S., Properties of cellulose triacetate dose meter, *Radiat. Phys. Chem.* (1977), **18**, 947-956 (1981)
- 4) McLaughlin, W. L., et al., Dosimetry for radiation processing, Chapter 8, Taylor & Frances, London (1989)
- 5) Fricke, H. and Hart, E. J., Radiatin Chemistry, eds. Attix F. H. and Roesch, W. C., Vol. II, Academic Press, New York (1966)
- 6) Matthews, R. W., Aqueous chemical dosimetry, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**, 1159-1170 (1982)
- 7) <http://www.pref.okinawa.jp/mibae/index.html>
- 8) 林 慎一郎, ポリマーゲル線量計, 放射線化学, **93**, 23-30 (2012)
- 9) Hiroki, A., Yamashuta, S., Kimura, A., Nagasawa, N. and Taguchi, M., Effect of heavy ion irradiation on optical property of radiation-crosslinked hydroxypropyl cellulose gel containing methacrylate monomers, *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. Sec. B*, **365**, 583-586 (2015)
- 10) 成山展照, 光の強度を測るI—電離箱とフィルム—, 放射光, **21**, 99-105 (2008)
- 11) 金崎真聡, 福田祐仁, 榊 泰直, 西内満美子, 近藤公伯, 倉島 俊, 神谷富裕, 服部篤人, 小田啓二, 山内知也, イオンビーム特性評価を目的とした固体飛跡検出器CR-39の利用, *J. Plasma Fusion Res.*, **88**, 261-275 (2012)
- 12) Ikeya, M., New Applications of Electron Spin Resonance—Dating, Dosimetry and Microscopy, World Scientific (1993; 2002)
- 13) 中澄博行, 高感度放射線感応物質の開発とその応用, *Isotope News*, No. 535, 2-3 (1998)
- 14) 時田澄男, 高感度 γ 線検出のための機能性色素, 放射線化学, **76**, 29-33 (2003)
- 15) 入江せつ子, 入江正浩, ジアリアルエテンを用いた高感度カラー線量計, 放射線化学, **85**, 20-24 (2008)
- 16) <http://www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/other/2012/dl/120910-02.pdf>
- 17) ISO/ASTM51707 Standard Guide for Estimation of Measurement Uncertainty in Dosimetry for Radiation Processing
- 18) [http://www.bipm.org/cc/CCRI\(I\)/Allowed/18/CCRI\(I\)07-32.pdf](http://www.bipm.org/cc/CCRI(I)/Allowed/18/CCRI(I)07-32.pdf)
- 19) ISO/ASTM51026 Standard Practice for Using the Fricke Dosimetry System
- 20) ISO/ASTM51205 Standard Practice for Use of a Ceric-Cerous Sulfate Dosimetry System
- 21) ISO/ASTM51401 Standard Practice for Use of a Dichromate Dosimetry System
- 22) ISO/ASTM51538 Standard Practice for Use of the Ethanol-Chlorobenzene Dosimetry System
- 23) ISO/ASTM51276 Standard Practice for Use of a Polymethylmethacrylate Dosimetry System
- 24) JIS Z4572:2013 ポリメチルメタクリレート線量計測システムの標準的使用方法
- 25) ISO/ASTM51650 Standard Practice for Use of a Cellulose Triacetate Dosimetry System
- 26) JIS Z4573:2015 三酢酸セルロース線量計測システムの使用方法
- 27) ISO/ASTM51275 Standard Practice for Use of a Radiochromic Film Dosimetry System
- 28) ISO/ASTM51607 Standard Practice for Use of the Alanine-EPR Dosimetry System
- 29) JIS Z 4571:2001 アラニン線量計測装置
- 30) ICRU Report 80: Dosimetry Systems for Use in Radiation Processing
- 31) <http://kikakurui.com/t0/T0806-3-2010-01.html>

- 32) ISO/ASTM52628 Standard Practice for Dosimetry in Radiation Processing
- 33) JIS Z 4574: 2017 放射線加工処理における線量計測方法
- 34) ISO/ASTM52701 Standard Guide for Performance Characterization of Dosimeters and Dosimetry Systems for Use in Radiation Processing
- 35) 例え ば Mai, H. H., Tachibana, H. and Kojima, T., Effects of temperature during irradiation and spectrophotometry analysis on the dose response of aqueous dichromate dosimeters, *Radiat. Phys. Chem.*, **53**, 85–91 (1998)
- 36) 例え ば Kojima, T. and Tanaka, R., Polymer-alanine dosimeter and compact reader, *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 851–857 (1989)
- 37) 例え ば Kudoh, H., Celina, M., Kaye, R. J., Gillen, K. T. and Clough, R. L., Response of alanine dosimeters at very high dose rate, *Appl. Radiat. Isot.*, **48**,

497–499 (1997)

Abstract

Modern Radiation Chemistry (Applications)

14 Dosimetry on the Basis of Radiation Chemistry and Related International Standards

Takuji KOJIMA[†]: Guest researcher, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, 1233 Watanukimachi, Takasaki-shi, Gunma Pref. 370–1292, Japan [†]kojima.t@beamope.co.jp

Dosimetry systems whose principle or design are base on radiation chemistry, so-called chemical dosimetry systems, are applied to absorbed dose measurements in radiation processing and radiomedical diagnostic treatment. Such dosimetry systems are overviewed associating with their useful roll for quality control/quality assurance, related international standards for their standardization, and so on.