総説

電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いた大線量測定

小嶋拓治, 田中隆一

日本原子力研究所高崎研究所

370-12 群馬県高崎市綿貫町 1233

Key Words: high-dose dosimetry, electron spin resonance (free radical) dosimeter, alanine/electron spin resonance dosimetry system, dosimeter characteristics, application, electron spin resonance reader

1. はじめに

固体状の有機物または無機物に電離放射線を照射すると、その吸収線量に比例して安定なフリーラジカルまたは不対電子をもつ格子欠陥が生じる。電子スピン共鳴 (electron spin resonance, ESR) 法¹⁾は、これらの不対電子が強磁場中でゼーマン効果と呼ばれるエネルギー分離を起こし、この分離エネルギーに等しいマイクロ波を吸収することを利用して、不対電子の量を ESR 信号強度として測定するものである。この ESR 信号強度から、考古学的年代推定に必要な化石・鉱物類の自然放射線被曝量^{2),3)}、放射線治療⁴⁾や放射線加工処理における被照射体の吸収線量などが測定可能であり、このような目的に使用される ESR 法を用いた線量測定システムを一般的に ESR 線量計あるいはフリーラジカル線量計と呼ぶ。

毛髪、衣類、ボタン等からの ESR 信号を利用した事故時の人体被曝線量の推定^{5),6)}や放射線照射処理された食品の検知⁷⁾等にもこの ESR による線量測定法の応用が研究されている。

ESR 法は熱ルミネッセンス線量計 (TLD) のように読取りによって線量計応答の情報が消失することがないため、一素子での積算線量測定が可能であり、また線量計素子自体を線量記録として保存できる等の利点をもつ。読取りに用いる ESR スペクトロメータは、通常多くの機能をもつ分析装置であるため価格も高く、また線量測定に要求される簡便さに欠けるとともに良い

再現性を得ることが困難であった。しかし、永久磁石を利用した廉価な小型 ESR スペクトロメータの開発が行われるとともに⁸⁾⁻¹⁰⁾コンピュータ制御による測定の自動化などが進められており、線量測定専用の単機能 ESR 装置の普及も遠くない将来に可能と考えられる。またこれに伴い、線量測定に要求されるような高精密な定量が可能となっており、試料中のラジカルの濃度分布を測定する ESR イメージング¹¹⁾の技術開発による線量分布測定の可能性も出てきている。一方、線量計素材の開発は、本論文で取り上げた高線量域分野よりも、年代測定や放射線治療等の低線量域の分野において盛んに行われており、生体材料、一般生活用品、医薬品など多くの材料について線量計特性が調べられている。このような新材料は高線量域においても応用が予想される。

アミノ酸の一種であるアラニン¹²⁾を主成分とするアラニン線量計は、放射線照射によりその吸収線量に比例して結晶中に生じるラジカルの相対濃度を測定することを利用した ESR 線量計であり、生成ラジカルが室温で非常に安定であるため、高精密で安定な線量計としてその研究開発が行われてきた。従来の測定線量範囲が狭い液体化学線量計や、照射後の線量応答の安定性が劣るプラスチック線量計などの他の大線量測定用線量計¹³⁾と比較して、アラニン/ESR 線量計は線量測定範囲が広いこと ($1-10^5$ Gy)、線量率やエネルギー依存性が少ないこと、生体組織に近い組成をもち標準照射場で校正しやすいこと、温湿度環境の影響を受けにくいこと、非破壊で読取れ積算線量測定が容易であるなど優れた特徴を有している¹³⁾。

このようなことから、アラニン/ESR 線量計は、これまで放射線の厳密な線量校正に用いられてきたカリメータ¹⁴⁾、電離箱¹⁴⁾あるいは硫酸第一鉄溶液 (フリ

† High-Dose Dosimetry Using Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy. Takuji KOJIMA and Ryuichi TANAKA: Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, 1233, Watanuki-machi, Takasaki-shi, Gunma-Pref. 370-12, Japan.

ック) 線量計¹⁵⁾に代り, これらと同等の高い精度と安定性をもち, しかも取扱い易い基準線量計として使用できる。また, 各放射線照射機関における線量の国家線量基準へのトレーサビリティ (遡及性) の確認, さらには国際的な線量標準化を目的として, 線量計素子を研究機関や使用施設間で郵送・運搬することによる線量保証・線量測定相互比較を行うトランスファー線量測定にも適している¹⁶⁾。

最近では放射線による医療器具, 食品包装材などの滅菌を主目的とした放射線加工処理が工業プロセスとして定着しており, 品質の健全性・安全性のため厳密な線量測定による工程管理が重要となっている¹²⁾。このような目的に使用されるルーチン測定にも, とくに線量応答が照射中照射後の環境変化や経過時間に影響されない特性が有効であり, また線量計の読取り後もその情報が変化することがないため, 工程の記録として保存できる利点がある。さらには, 原子力施設, 大型加速器, 人工衛星などに使用される機器部品の耐放射線性試験あるいは劣化診断, 中性子線場の n - γ 分離測定および重荷電粒子線, 電子線の線量測定にも用いることができる。

本稿では, 放射線治療や放射線加工処理等のとくに高線量域を対象とした ESR 線量計, 主にアラニン/ESR 線量計について, その線量計素子の開発について種々の形状の素子製造, 基本的な線量計特性およびその応用例, 線量測定用 ESR スペクトロメータおよび ESR 測定システムの開発について最近の研究を中心として述べる。

2. アラニン線量計

ESR 線量計の素子材料としては, ①室温で安定なラジカルを生成すること, ②すでに ESR スペクトルが十分に解明されてラジカル種の同定が信頼できること, ③材料が微結晶粉末状で結晶の配向性等による ESR スペクトルの変化がないこと, ④純度の高い材料が入手し易いこと, などが必要とされる¹³⁾。これまで, 数多くのアミノ酸を始めとする有機物質が線量計素子の材料として調べられた。二番目に分子量の小さいアミノ酸である α -アラニンは, 放射線照射によって図 1 に示すような一次微分スペクトルをもつ, 室温で安定なラジカル $\text{CH}_3\text{CHCOOH}\cdot$ を生じる¹⁷⁾。この ESR スペクトルの形状は線量に依存しないため, ラジカル濃度に比例するスペクトルの中央ピークの高さを線量応答として用いることができる。また, L-または DL- α -アラニンは高純度の精製および結晶化が容易であり, 安

図 1 α -アラニンラジカルの典型的な ESR 一次微分スペクトル²⁰⁾
 γ 線照射したポリスチレン成形アラニン線量計素子, 線量 1 kGy, ESR 測定条件: マイクロ波出力 4 mW, 磁場変調 0.1 mT (100 kHz)

価に試薬として入手できる。このことから, アラニンは ESR 線量計の素子材料の要件をいずれも満たしている。最も分子量の小さいアミノ酸であるグリシンも類似の性質をもつが, 放射線誘起ラジカルが室温で十分に安定でないため, 素子材料には適さない¹⁸⁾。

1962年に Bradshaw ら¹⁹⁾は, アラニンを用いた ESR 測定によって, 1–100 kGy の線量域のガンマ線, X線の線量測定が可能であることを示し, その後, 多くの研究者によって中性子^{20), 21)}や重荷電粒子^{20)–25)}を含む他の放射線種についてもその応用が試みられてきた。とくにドイツ放射線環境防護研究所 (GSF) の Regulla らにより, ESR 測定法も含めて精密計測の観点からの総合的な検討が進められた^{13), 16), 23)}。通常結晶粉末であるアラニンは, その取扱いを容易にするためにアラニンラジカルの ESR 測定に影響を与えないバインダーを用いて固形の素子に成形することが不可欠であるが, Regulla らは, L- α -アラニン 90 wt%, 高融点パラフィン 10 wt% の組成比, 直径 5 mm, 長さ 10 mm の素子を用いて, 線量計としての基本的な特性を詳しく調べるとともに, ESR 測定の不確定さの追求により, アラニン/ESR 線量計がトランスファー線量計および基準線量計として優れた特性を持つことを明らかにした。これらにより, 現在ではアラニン線量計は最も精密度が高い固体線量計として広く認められるに至っている。

しかし, これらの高精密な素子は実験室規模で製造されていたこと, および線量測定に適した簡単な ESR 装置の開発がなされなかったため, アラニン/ESR 線量計は広く普及されるに至らなかった。これまで, アラニン結晶粉末の成形にはパラフィン^{13), 16), 20)–24)}, セルロース²²⁾, および直鎖状ポリマー^{25), 26), 29)} が用いられており, 一定の形状をもち密度が均一な固体線量

計素子を再現性良く成形する技術の開発が進められている。一方、線量計応答の読取りに用いる通常の ESR スペクトロメータについては、強磁場を得るため冷却機能付きの大きな電磁石を装備していること、分析パラメータの設定やその同調に訓練が必要なこと、高精度の ESR 線量計測のためには試料固定の再現性や装置感度の安定性チェックや校正などが必要であることなどから、ハードおよびソフトウェア両面において専用の線量測定装置としては使いにくい。また、線量測定専用として購入するには高価すぎる欠点があり、小型でかつ測定操作の簡単な ESR 装置の開発が望まれている。

2.1 素子の開発

アラニンは分子構造の違いにより α -および β -体、またその旋光性の違いにより D-, L-およびラセミ体の DL-があるが、放射線に対する感度、線量応答性の直線性の点から L-と DL- α -アラニンが線量計の材料として適している^{16),20)}。また、アラニン結晶としては、ESR 測定の良い再現性が得られる数10-数100 μm の粒径のものが選ばれている¹⁶⁾。粉末状のアラニンを固形化するためのバインダーとして、著者らは放射線誘起ラジカルが生じないかあるいは室温で速やかに消滅するポリマーの使用を提案し²³⁾、従来主に使用されてきたパラフィンに比べ応用性の広い素子の開発研究を行っている。ポリマーの最大の利点は、組成および密度が均一で形状が一定の素子を大量に再現性良く製造できる点であり、図2に示すように放射線の種類やエネルギーに応じていろいろな形状の素子の製造も可能である。

アラニン試薬は高温で適当なポリマーバインダーと混合され、プレス、押出し、射出等により成形することができる。バインダーは、アラニンとの混合が容易

図2 ポリマー成形による種々形状のアラニン線量計素子

かつ均一となること、高い寸法精度が得られること、アラニン単独の場合と比較してバインダーに生じるラジカルの寄与が無視しうるほど小さいことなどにより選択された。素子製造工程で、とくに組成比の大きいアラニン粉末がバインダー物質に比べて流れ性が悪いため、微量の滑材等の添加も試みられている³¹⁾。線量計特性の面からは、これに関係して、成形過程において機械的衝撃によってもアラニンラジカルが生成したり、また成形過程での昇温によりポリマーの酸化ラジカルが生じて照射前においても見かけ上ある線量値を与える応答を示す^{23),27)}。この線量値をゼロ線量値あるいはブレードズと呼ぶ。バインダーを用いた成形では、ゼロ線量値の低減が重要であり、そのための効果的な手段が試みられてきた³¹⁾。

このようにして、これまで開発された素子は、主にガンマ線・X線用のロッド状素子および電子線用のフィルム状素子であり、以下に詳述する。

2.1.1 ポリスチレン成形ロッド状素子²⁵⁾⁻²⁷⁾

現在国内で広く利用されているポリスチレンで成形されたアラニン素子（日立電線株、アミノグレイ）は、DL- α -アラニン 70 wt%, ポリスチレン 30 wt%の組成比からなり、直径 3 mm、長さ 30 mm のロッド状である。素子形状は、ESR 測定時における試料室（キャビティ）内の均一磁場の有効体積を考慮し決定された。また、素子の試料室内の位置固定精度を高めるとともに、充分長い素子を用いることによって素子の長さに起因する ESR 測定のばらつきを低減した。素子の直径のばらつきの変動係数は 1000 素子について $\pm 0.3\%$ であった。この素子の主な線量計特性を後述のフィルム状素子の特性とともに表1に示す。また代表的な線量校正曲線を図3に示す。図3において、100 Gy 以下の線量域では約 2-3 Gy のゼロ線量値の補正を行った。応答は 2 Gy 以上の広い線量域にわたってよい直線性を示すが、5 kGy を超えると徐々に飽和の傾向が見れる。これは生成したラジカルの放射線による崩壊によるものと考えられる³²⁾。また、2 Gy 以下の線量域では、約 0.3 Gy の線量応答に相当する ESR 装置自体のノイズの寄与を考慮する必要がある。任意抽出した 20 個の素子を同時に γ 線照射したときの素子間の線量応答のばらつきを変動係数で表すと、100 Gy 以上の線量域については、良好な ESR 測定条件のもとで、 $\pm 1\%$ 以内の高精密度が得られている。

線量応答は図4に示すように、照射下の温度に若干依存し、1-100 kGy、0-70 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で $+0.24\%/^{\circ}\text{C}$ の正の温度係数で応答は温度とともに増大する。線量

表1 アラニン-ポリマー線量計素子の特徴

		ロッド状素子		フィルム状素子	
組	成	DL- α -アラニン 70 wt%		DL- α -アラニン 60 wt%	
		ポリスチレン 30 wt%		低密度ポリエチレン 40 wt%	
密 度 (g/cm ³)		1.30		0.81	
形 状 (mm)		ϕ 3×30		8×30×0.223	
線 量 範 囲		2-10 ⁵ Gy		10 ³ -10 ⁵ Gy	
減 衰 速 度			< 2 %/年		
応 答 精 密 度		≤± 1 %		≤± 1 % (重量補正)

図 3.1 線量校正曲線 (0.1-100 Gy)²⁷⁾

相対 ESR 応答 (ESR スペクトル中央ピーク高さ, ゼロ線量値の補正) と線量 (標準物質: 水) の関係。点線は 1 kGy における線量応答に基づく 45° の外掃線。照射温度 25 °C, 湿度 60%, 磁場変調 1 mT

図 3.2 線量校正曲線 (10²-10⁵ Gy)²⁷⁾

相対 ESR 応答 (ESR スペクトル中央ピーク高さ) と線量 (標準物質: 水) の関係。点線は 1 kGy における線量応答に基づく 45° の線。照射温度 25 °C, 湿度 60%, 磁場変調 0.2 mT

応答は照射中の湿度にも依存し, 高線量かつとくに高湿度では線量応答は低下する傾向が見られる。照射後の線量応答の安定性は高く, 室温で保存するかぎりフェーディングは 2%/年以下と見積られるが, 図 5 に示すように高温, 高線量になるほどフェーディング速度が早くなる。フェーディング速度は温湿度にも依存するため, とくにトランスファー線量計として線量測定比較に用いるときは補正が必要である。

2.1.2 ポリエチレン成形フィルム状素子^{27), 33)}

ロッド状素子は透過力の大きい放射線や放射線の照射方向が線量計応答に影響しない照射場には適しているが, 放射線加工に利用されている数 MeV 以下の電子線や高エネルギーでも飛程の短いイオンビームなどには, 薄いフィルム状の素子が適している。フィルム状素子の実現には, アラニン微結晶の試薬を細粒化し

図 4 線量応答に与える照射中の温度の影響⁴⁸⁾
各照射温度における線量応答は照射温度 25 °C における線量応答に規格化。線量:
○1.4 kGy △14 kGy □100 kGy

図5 照射後 40℃ 保存における線量応答のフェーディング⁴⁸⁾
線量: ○1.4 kGy △14 kGy □100 kGy
照射温度: 25℃

て、厚さの均一な素子を開発するとともに、測定にかかるアラニン分子の絶対数が少ないことからくる ESR 測定精度の低下を改善することが必要とされる。

アラニン結晶の細粒化について機械的粉碎法と再結晶法の二つの方法が検討された。粉碎により得られたアラニンは機械的衝撃によってラジカルが生成し、素子のゼロ線量値が大きいこと、一方再結晶法で得られたアラニンはゼロ線量値は元の試薬より低下するが、放射線照射後の ESR 信号のフェーディングが非常に大きい。フィルム状素子については、高線量域の測定が主目的であるため、粉碎アラニンのゼロ線量信号値が測定線量に対して無視できることおよび照射後の応答安定性が他に替え難い大きな利点であることから、粉碎により得られた平均粒径 12 μm のアラニンを採用した。素子の組成は混合の均質性や形状の一定性が得られる条件を満たすため、アラニン 60 wt%，低密度ポリエチレン 40 wt% とし、形状は厚さ $223 \pm 3 \mu\text{m}$ 、幅 8 mm、長さ 30 mm とした。ESR 試料室内における試料位置および方向の再現性を確保するため、厚さ 0.5 mm の 2 枚の石英板間に素子を固定するように作られた特殊ホルダーを用い、また ESR 試料室上部下部 2 か所においてこのホルダーを固定する方法を採用した。図 6 に通常の分析用 ESR スペクトロメータ (JEOL, FE-3X) および後述の専用線量測定システムを用いて測定された ^{60}Co γ 線および 2 MeV 電子線についての線量応答曲線を示す。 γ 線量は電子技術総合研究所で校正された平行平板型自由空気電離箱³⁴⁾で校正され、電子線量は電子流密度測定器³⁵⁾で校正された三酢酸セルロース (CTA) 線量計³⁶⁾を用いて決定された。フィルム状素子では、ロッド状素子に比べてゼロ線量値が大きく、かつ測定にかかるアラニン分子の絶

図6 フィルム状素子の ^{60}Co γ 線および 2 MeV 電子線の線量校正曲線³³⁾
相対 ESR 応答 (ESR スペクトル中央ピーク高さ、素子重量による補正) と線量 (標準物質: 水) の関係。磁場変調 1 mT
—○—: FE-3X(γ) —●—: FE-3X(e)
…△…: 専用線量測定システム(γ)
—▲—: 専用線量測定システム(e)

対数が少ないため、ESR 応答が小さく、S/N 比が低い。このためロッド状素子の応答曲線に比べて低い線量域での精密度がよくない。しかしどちらの測定装置を用いても、現在大線量域での実用線量計として使用されている CTA フィルム線量計 (10–150 kGy) やラジオクロミックフィルム線量計 (RCD) (1–20 kGy)¹²⁾ の測定可能線量域をカバーできる。また、任意に抽出した 20 個の素子を同線量になるように γ 線を同時に照射し、後述の専用線量測定システムで測定したときの線量応答のばらつきを変動係数として表 2 に示す。ロッド状素子と異なり、高精度測定のためには素子重量の補正が必要であるが、1 kGy 以上の線量域では変動係数 $\pm 1\%$ の高精度測定が可能である。これより低線量域では精密度は低くなるが、ESR 感度の高い通常の分析用 ESR スペクトロメータを用いれば若干改善で

表2 フィルム状素子の線量応答精密度*

線量(kGy)	重量補正前(%)	重量補正後(%)
0.1	6.0	3.0
1	5.1	0.9
10	8.5	0.8
100	9.2	0.9

* 任意抽出した 20 素子を同時に同線量 ^{60}Co - γ 線照射したときの変動係数 (平均値に対する標準偏差の割合)

きる。したがって、高線量域の線量測定を主目的とした工業用の電子線量測定では、専用線量測定システムを用いることにより、充分な高精度が得られる。

アラニン線量計素子の光子に対する質量エネルギー吸収係数は0.5-5 MeV の範囲でエネルギーによってあまり変動しない³⁷⁾。また、図6に見られるように、⁶⁰Co γ 線と2 MeV 電子線の異なった線種の間で線量応答に差がないことが実験的に確認されている。

フィルム状素子はトランスファー線量計および基準線量計としての基本的な性能条件を充たしており、放射線加工処理用の電子線についての線量計測の標準化、高いエネルギーの陽子線³⁸⁾、重荷電粒子線の線量測定への応用などが期待される。

2.1.3 その他の素子

以上の素子のほかに、最近ヨーロッパ共同体核物理研究所(CERN)とカベルメタルエレクトロ社で共同開発されたエチレンプロピレンゴムで成形したコード状素子“ELCUGRAY”が市販されており、大型加速器施設内の材料・機器部品の劣化診断に用いられている³⁰⁾。研究室規模では、英国立物理学研究所(NPL)³⁹⁾、ドイツ放射線環境防護研究所(GSF)^{13), 16), 23)}、イタリア国立衛生研究所(ISS)^{4), 40)}、フランス放射線度量衡研究所(LMRI)⁴¹⁾、デンマークRIS ϕ 研究所⁴²⁾等が直径4-5 mm、長さ1.5-15 mmのパラフィンで成形したベレット状素子を開発している。チェコスロバキア核物理研究所(NRI)²⁹⁾では厚さ200 μ m のフィルム状素子の開発も行われている。国内では、(株)日本アイソトープ協会甲賀研究所において低密度ポリエチレンを用いて直径5 mm、長さ10 mmの円筒状素子に射出成形した形状が均一な実用線量計素子の大量製造、線量計特性試験が行われている²⁸⁾。日本原子力研究所では日立電線(株)と共同して、上述の素子のほかに、成形方法を簡易化したロッド状素子、および1 MeV 以上の電子線量測定用として厚さ1.5 mmの板状素子も開発中である⁴³⁾。

2.2 ESR 線量測定システムの開発

これまでは ESR スペクトロメータは分析用測定装置としての需要しかなかったため、小型で扱い易い専用装置の開発が進まなかった。しかし、線量測定や年代測定への ESR 装置の応用が盛んになってきたこと、および希土類合金を用いた強磁場の永久磁石が製造されるようになってきたこと⁴⁴⁾から、最近小型の ESR スペクトロメータが試作され始めた⁸⁾⁻¹⁰⁾。アラニン線量計では、線量応答としての ESR 一次微分スペクトル

の中央ピーク高さの精密な測定だけがポイントになるが、通常の ESR 装置では多くの可変パラメータの調整が測定手順を複雑なものとし、測定の不確定さを増大させる結果となるので、単一機能化された簡単な専用装置開発が必要である。

簡易 ESR 装置開発の先駆けとして、日本原子力研究所では小型の市販の ESR 装置(JEOL, JES-3000)を改造し、簡単かつ高精度に線量応答を読み取る専用リーダーとしての利用を目的とした、コンピュータ制御による専用線量測定システムの開発を行ってきた^{27), 45)}。図7および図8にそれぞれの外観およびシステム構成を示す。

このシステム²⁷⁾は、自動試料交換機構を装備した ESR 本体(改造した JES-3000)、I/O インターフェース(A/D, D/A 変換器、デジタル電圧計、スイッチ切

図7 アラニン/ESR 専用線量測定システム^{27), 45)}
右: 自動試料交換機構を付属した小型 ESR 装置 (JEOL JES-3000 を改造)
左: ESR 測定制御およびデータ処理システム

図8 アラニン/ESR 専用線量測定システムの構成ダイアグラム²⁷⁾

替え制御器等), ESR 制御とデータ処理用小型コンピュータ, および入出力表示装置等からなる。ESR 測定は、共振周波数検知・磁場変調・マイクロ波出力等の ESR 測定パラメータの自動チューニング, スペクトル中央ピーク近傍だけの磁場掃引などをプログラムし精密度を犠牲にすることがない範囲で測定時間の短縮を行った。また, ESR 強度が小さくノイズの寄与が無視できない低線量域では, 数値フィルタによるスペクトルの平滑化を行い, S/N 比を改善した。この自動測定により, 1 素子当たりの線量読取り時間は10秒以内に短縮できた。自動試料交換機構⁴⁶⁾は圧縮空気による素子移動方法を採用するとともに, 試料室における素子の位置検知は光センサによって磁場への影響を回避している。現在ロボット制御による素子交換器もいくつか開発されている^{39), 41)}が, 本機構は大掛かりな装置を必要とせず, コンパクト化を実現している。工業放射線滅菌の工程管理や放射線治療管理では大量の素子の読取りを行うため, このような素子の自動交換が便利であるが, 自動化に伴い試料室内の素子固定位置の再現性が若干低下する可能性がある。

同一素子についての応答再現性については, 素子を試料室に入れたまま ESR 同調パラメータを変えない場合の繰返し測定では変動係数は $\pm 0.1\%$, 出し入れごとに同調した場合は $\pm 1\%$ 以内であった。また, 20 個の同一ロットの素子を同一の線量(1 kGy)を与えるように同時に照射した場合の測定値のばらつきは, 投与された吸収線量自体のばらつきも含めて $\pm 1\%$ 以内であり, 高線量域におけるアラニン/ESR 線量測定システム全体の精密度が充分高いことが実証された。

本システムは, アラニン線量計としては最初の専用測定システムであり, 線量計素子の郵送を利用して線量を集中的に評価するトランスファー線量測定に優れた能力を発揮できる。しかし, 工業放射線滅菌プロセスにおけるルーチンの工程管理用としては, 小型で取扱いが簡便なこと, 他の実用線量計システムと同等の価格であることなどが要求されるので, システムの一層の小型化, 簡易化, および専用化が望まれている。

最近, ネオジム鉄合金(NdBF_e)などを利用した強磁場をもつ小型永久磁石が開発され, これを ESR スペクトロメータに利用することにより, 従来の大型電磁石や冷却装置を不要とすることが可能となっており⁴⁴⁾, これを利用した線量計リーダーの開発も行われている⁴⁷⁾。また, 電源やコイルを必要とする従来の磁場掃引方式に代って周波数を掃引する方式の可搬 ESR スペクトロメータ³⁰⁾も試作され始めている。

分光光度計と異なり一般的に ESR 装置は測定パラメータを同じにしても装置間で感度の差が見られる。このためヨーロッパでは CERN と ISS 間で同一試料をたがいに郵送で交換することによって装置感度の相互比較が試みられている³⁰⁾。感度校正のための ESR 標準試料の選択や校正手順の標準化が今後の課題である。

2.3 アラニン線量計の応用

アラニン線量計素子は, 当初大線量域の線量計測におけるトレーサビリティ確立を目的としたトランスファー線量測定のために開発されたが, 現在ではフリッケ線量計等の液体化学線量計に代って照射施設の基準線量計としても利用されている。また, フェーディングが非常に小さいこと, 線量計素子が組織等価であること, 熱ルミネッセンス線量計とは異なり, 応答が非破壊的に読取れることなどの優れた特徴を生かして, さまざまな応用開発が試みられている。ここでは最近のいくつかの特徴的な応用例について紹介する。

2.3.1 トランスファー線量計としての利用

前述のアラニン/ESR 線量測定システムを用い, 国内の10か所の⁶⁰Co γ 線照射施設の協力によって線量測定相互比較を行った²⁷⁾。日本原子力研究所で用意された未照射素子は放射線滅菌プラントを含む各施設に郵送され, そこで照射した後に送り返され, 同システムによる集中線量評価を行った。この結果, 国内の標準機関である電子技術総合研究所で照射された素子の基準線量値と日本原子力研究所も含めた各施設の公称線量値の差異は, 2施設を除いて 5% 以内であった。また, 同時に照射した5素子間のばらつきは $\pm 1\%$ 以内であった。これから, アラニン/ESR 線量測定システムのトランスファー線量計としての有用性が実証されるとともに, 国内のガンマ線照射施設における線量基準の現状が把握された。

アラニン線量計を用いた国際的なトランスファー線量測定の活動については全世界的なものとして, 国際原子力機関(IAEA)の国際線量保証サービス(IDAS)があるが, これについては5節で述べる。地域的な活動も始まっており, アジアでは, 日本原子力研究所と東南アジア諸国の研究機関との予備的な線量測定相互比較が進められている。線量校正機関を持たない発展途上国にとっては, 先進国間とのトランスファー線量測定を利用した相互比較がトレーサビリティを裏づける重要な役割となっている。

アラニン線量計によるトランスファー線量測定は技術的に確立されつつあるが, 10 kGy 以上の大線量で

表3 40℃保存温度における照射160日後の減衰率*

照射温度 (℃)	線量 (kGy)		
	1.4	14	100
10	3	6	17
25	2	6	13
70	3	5	9

* 照射直後の測定値を100とする

は保存中の温度によってフェーディングの影響を考慮する必要がある。表4に照射後の長い保存時間(160日)にわたる線量応答のフェーディングを示す⁴⁸⁾。これからわかるように、照射温度にも依存性がみられるが、高い保存温度ではフェーディングが大きくなる傾向があり、この補正を考慮する必要がある東南アジアのように高温多湿な地域でのトランスファー線量測定においては、とくにこうした問題についての配慮が重要である。フェーディングはバインダーの種類によって異なる可能性もあるので、今後さらに追求する必要がある。

2・3・2 線質の異なる放射線への応用

アラニン線量計は、素子組成が生体組織に近く、かつ大線量域用の他の固体線量計より感度が高いことから、光子や電子線だけでなく、放射線治療等に用いられている重粒子線や中性子線の線量測定にも応用できる。重粒子については、Hansenらが2.5-4 MeV/amuの⁴Heから³²Sまでの幅広いLETをもつ各種イオンについて⁶⁰Co γ 線を基準とした場合のアラニン線量計の相対感度を照射実験とトラック構造理論を用いた計算から求めて比較を行っており、相対感度とトラックからの距離の相関を報告している⁴²⁾。また高エネルギー中性子線についても、0.5-15 MeVエネルギー範囲では、0.35-0.7の相対感度が報告されている²¹⁾。素子のバインダー中の水素重量比によって高エネルギー中性子に対する感度が異なることを利用したエネルギー弁別等も可能であると考えられる。こうしたデータを積み重ねることによって、放射線治療分野に限らず、線量効果の評価を含めた材料や生物の照射効果の新しい標準的な試験法の確立にアラニン線量計が最重要な役割を担うことが期待される。このためにも多種多様な形状のアラニン線量計素子の開発が必要である。

2・3・3 放射線環境下の材料・機器部品の劣化診断

アラニン線量計応答が照射中および照射後きわめて安定性であり、かつ熱ルミネッセンス線量計と異な

り、応答読取りが非破壊的であることを利用すると、放射線環境に長時間曝された原子力施設、加速器施設、核融合実験施設、宇宙衛星等の材料や機器部品の放射線劣化を線量という客観的な尺度によって評価することができる。たとえば、原子力発電所内で用いられている電線類の健全性および余寿命を評価することが可能である。原子力発電所内には、毎年数回の定期点検時にしか立ち入ることができないことや、使用されている材料・機器部品の一部を取り外して劣化を評価することは実際上困難であった。アラニン線量計を応用すればこれらの対象物に添付し、点検ごとに線返し読取ることによって長期にわたる積算測定が可能である。現在、低線量率照射におけるアラニン線量計の照射温度依存性等について試験を行っている。

2・3・4 ESR イメージングの応用

近年、目覚ましいNMRの画像処理の発展に伴って、ESRにおいても磁場勾配を利用した物質中のスピンの濃度分布測定が試みられている。技術的詳細は文献に譲る^{3),11)}が、池谷らは数 μm の分解能で物質中のスピン分布測定が可能なESR顕微鏡の開発を報告している^{3),8)}など、この技術の進展には最近著しいものがある。この技術の線量測定への応用として、大野ら⁴⁹⁾および三木⁵⁰⁾は、X線照射したL-アラニン単結晶およびポリスチレン成形アラニン素子中のスピン濃度の二次元分布を測定した結果を報告しており、フィルム状あるいはシート状線量計素子の実用化によって、ESR線量計による線量分布測定が可能となると考えられる。

2・4 基礎研究

アラニン線量計は測定技術としては定着しつつあり、その精密度は信頼度の高い液体化学線量計と同等のレベルに達している。しかし、その物理的・化学的機構の研究はまだ充分なされていない。基準線量計としての充分な信頼性を得るためには、ラジカル生成・減衰挙動や結晶配向性の影響などの基礎的な研究が重要である。とくに、アラニンラジカルの安定性を与えている機構⁵¹⁾および減衰機構に関しては充分には明らかにされていない。高LETの重粒子線について飛跡に沿って高密度に生成したラジカルの再結合による減衰挙動の推定が実験データをもとにしてHansenらによってなされている⁴²⁾が、どのようなラジカル反応あるいは二次反応が関与しているかについての議論はほとんどされていない。著者らは、放射線分解した後もアミノラジカルが会合状態でカルボキシル基付近に留まり、この2種のラジカル再結合の二次反応を

仮定し⁴⁸⁾、実験的な立証を進めている。

また、2・1・1 に述べたように、ラジカルの生成量は照射中の温度とともに増加するが、この傾向はフェーディング速度が温度とともに早くなることと相反していること、高LET放射線照射では感度低下が見られることなどについての解明も今後の課題である。また、単結晶の ESR 測定では信号強度が結晶配向に依存することが知られているが、多結晶を用いた線量計素子についても ESR 測定時における素子の方向依存性が報告されており²⁸⁾、この解明が進められている。

3. その他の ESR 線量計

チェルノブイリ事故の例を引くまでもなく、放射線被曝事故が発生したときの被曝線量評価が被曝者の治療方法を決定するための前提として重要である。実測による評価の手段としては、これまでボタン、プラスチック、衣類等一般の生活に使用される材料の安定な ESR 信号を利用して事故時の被曝線量を知る方法が試みられている。中島ら⁵²⁾は、身近にある砂糖（サクロース）のフリーラジカルが長期間安定であり、低線量においても測定可能な強度の ESR 信号が得られることを見だしている。測定できる線量範囲は 0.4–100 kGy であり、放射線治療分野にも適用できると考えられる。

石英は放射線照射によって、E' 中心と呼ばれる欠陥を生じ、三つのピークをもつ ESR スペクトルを示すことは古くから知られるが、Wieser らは、粒径 200–800 μm の天然高純度石英粉末を用いて E' 中心に起因する大きい二つのピーク高さの和を測ることによって、100 kGy–50 MGy の超高線量域の測定が可能であることを報告している⁵³⁾。ESR 信号の強度を安定化するため、照射後 300 $^{\circ}\text{C}$ で昇温アニールを必要とすること、直線的でない照射温度依存性をもつことなどの問題はあがあるが、超高線量域を測ることができる数少ない方法として注目される。

その他には、テフロン(5–100 kGy)⁵⁴⁾、セルロース粉末(1–500 kGy)⁵⁵⁾、マンノース・サクロース(10–10 kGy)⁵⁶⁾、ラクトース(100–100 kGy)⁵⁷⁾、ルウコ色素含有プラスチックフィルム(50–200 kGy)⁵⁸⁾、メタロフタロシアニン溶液(2–100 kGy)⁵⁹⁾等が高線量域の線量計材料として研究されている。

5. 国内および国際的な協力活動

国内においては、「ESR 応用計測研究会」が、年代測定を主目的とする線量測定や ESR 画像処理等の新

技術の研究開発を中心に活発な活動を続けており、学際領域の情報交換の場を提供するとともに、新しい ESR 装置開発の推進母体として貢献している。国際的には、「ESR 線量測定およびその応用」に関する国際シンポジウムが1984年に日本で最初に開催され⁶⁰⁾、第2回(1988年)はドイツの GSF で⁶¹⁾、第3回(1991年)は米国立標準技術研究所(NIST)⁶²⁾で開催されている。参加国や参加者の数も増え続けており、年代測定、放射線加工における線量測定、医学利用における線量評価、ESR 測定の新技術など広い分野を包含する会議に発展しつつある。

国際原子力機関(IAEA)では、1977年から高線量標準化プログラムを開始し、トランスファー線量計を用いたガンマ線・電子線の国際線量測定相互比較、セミナー等を行うことによって国際的な線量標準化を進めている。その成果をもとにして1985年からは GSF と協力してアラニン/ESR 線量測定法を用いた国際線量保証サービス(IDAS)を開始した⁶³⁾。このサービスは、IAEA 加盟国のガンマ線照射施設を対象として、アラニン線量計素子の郵送によって100 Gy–100 kGy の範囲の線量を一つの国際的に標準化された方法で評価するものであり、照射製品の国際流通における品質保証の一つの手段として役立つことを目的としている。また、これによって、年々各照射施設における線量評価技術の進歩が確認されている。国内においても、大線量測定研究委員会((財)放射線照射振興協会)の活動の一環として、大線量計測の標準化や工程管理のために、アラニン線量計の応用開発を進めていくことを目的とした専門部会の活動が進められている。

一方、放射線治療分野における線量計測の国際的標準化の一つの手段として、IAEA が TLD を郵送する方法がとられてきたが、IDAS の実績から、アラニン線量計が TLD より優れた結果を与えることが期待できるため、IAEA はアラニン/ESR 線量計システムの治療レベル線量測定への応用開発を目的とした国際協力研究プログラム(CRP)を1992年から開始する⁶⁴⁾。すでに、IAEA を介した GSF と ISS 間で行われた20 Gy 以上の線量域における予備線量比較試験では $\pm 1\%$ という良い一致が得られている⁶⁵⁾。

6. 結 び

アラニン線量計を中心に ESR を用いた線量測定法の概要について述べたが、線量計素子に関しては、すでに市販製品が入手できる段階まで至っている。読取りに使用する ESR スペクトロメータについても現在

開発が進んでおり, 近い将来に使い易く廉価な専用リーダーが実用化されると考えられる。また, アラニン/ESR 線量測定システムにおいては, 線種が異なる放射線の測定に適した高精度な素子の改良, ESR 装置自体の感度校正法の確立, システムが与える線量値の校正・標準化がこれからの課題である。

ここで扱ったのはアラニンなど主に有機物を使用した高線量域の線量測定技術についてであり, 主に無機物を利用した考古物性研究や医学放射線利用などの分野における線量測定技術とは測定対象の材料も線量域も異なるが, これらの分野において探索された ESR 線量計の素子材料, ESR 試料調製技術や高感度 ESR 装置の開発など, また 2・3・5 で述べた ESR イメージングや周波数掃引 ESR スペクトロメータのような新しい ESR 技術を積極的に高線量の測定分野に取り込むことによって, 新しい ESR 線量計の開発が加速されるとともにそれらの一層の高度化が期待される。

文 献

- 1) たとえば, 石津和彦編: “実用 ESR 入門”, 講談社サイエンティフィク, 東京 (1981)
- 2) Grun, R.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 1045 (1989)
- 3) 池谷元伺: “ESR (電子スピン共鳴) 年代測定”, アイオニクス(株), 東京 (1988)
- 4) Bartolotta, A., Benassi, M., Caccia, B., Indovina, P.L., Onori, S. and Rosati, A.: *Int. J. Fed. Med. Biol. Eng.*, **23**, (1) 572 (1985)
- 5) Dalgarno, B.G. and McClymont, J.D.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 1013 (1989)
- 6) Nakajima, T.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**, 1077 (1982)
- 7) Bögl, K.W.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 1203 (1989)
- 8) Ikeya, M. and Furusawa, M.: *ibid.*, **40**, 845 (1989)
- 9) Hara, H. and Ikeya, M.: *ibid.*, **40**, 841 (1989)
- 10) Nakanishi, A., Sugawara, N. and Furuse, A.: *ibid.*, **43**, to be published (1992)
- 11) 大野桂一編: “ESR イメージング=電子スピン共鳴断層映像と応用=”, (株)アイビシー, 東京 (1990)
- 12) McLaughlin, W.L., Boyd, A.W., Chadwick, K.H., McDonald, J.C. and Miller, A.: “Dosimetry for Radiation Processing”, Taylor & Francis, London (1989)
- 13) Regulla, D.F. and Deffener, U.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**, 1101 (1982)
- 14) “The Dosimetry of Ionizing Radiation”, Vol. II (Kase, K.R., Bjangard, B.E. and Attix, F.H. eds.), Academic Press, Inc., Florida (1987)
- 15) ASTM-E1026, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1984)
- 16) Regulla D.F. and Deffner, U.: STI/PUB/567 (IAEA, Vienna), p. 391 (1981)
- 17) Sinclair, J.W. and Hanna, M.W.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 84 (1967)
- 18) Thomet, P., Passat, A., Servoz-gavin, P. and De Choudens, H.: CEA R-3250 (1967)
- 19) Bradshaw, W.W., Cadena, D.C., Crawford, E.W. and Spetzler, H.A.W.: *Radiat. Res.*, **17**, 11 (1962)
- 20) Bermann, F., De Choudens, H. and Descours, S.: STI/PUB/269 (IAEA, Vienna), p. 311 (1971)
- 21) たとえば, Katsumura, Y., Tabata, Y., Seguchi, T., Morishita, N. and Kojima, T.: *Radiat. Phys. Chem.*, **28**, 337 (1986); Schraube, H., Weitzenegger, E., Wieser, A. and Regulla, D.F.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 941 (1989)
- 22) たとえば, Hansen, J.W. and Olsen, K.J.: *Radiat. Res.*, **104**, 15 (1985)
- 23) Regulla, D.F. and Deffner, U.: STI/PUB/671 (IAEA, Vienna), p. 221 (1985)
- 24) Yinfen, Z., Hongbin, P., Linqing, X. and Ruiying, Z.: *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 783 (1990)
- 25) Kojima, T., Tanaka, R., Morita, Y. and Seguchi, T.: *Appl. Radiat. Isot.*, **37**, 517 (1986)
- 26) 小嶋拓治, 田中隆一, 森田洋右, 瀬口忠男, 吉田健三: JAERI-M86-137 (1986)
- 27) Kojima, T. and Tanaka, R.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 851 (1989)
- 28) 立石恒夫, 小林敏和, 磯 勝明, 曾根宏治, 真室哲雄: *Radioisotopes*, **41**, 49 (1992)
- 29) Janovský, I.: STI/PUB/846 (IAEA, Vienna), p. 173 (1991)
- 30) Coninkx, F., Schönbacher, H., Onori, S. and Bartolotta, A.: STI/PUB/846 (IAEA, Vienna), p. 411 (1991)

- 31) Kojima, T., Morita, Y., Tanaka, R., Kashiwazaki, S. and Matsuyama, S.: *Hitachi Cable Review*, No.7, p. 85 (1988)
- 32) Horan, P.K. and Snipes, W.: *Int. J. Radiat. Biol.*, **15**, 157 (1969)
- 33) Kojima, T., Ranjith, H.L.A., Haruyama, Y., Kashiwazaki, S. and Tanaka, R.: *Appl. Radiat. Isot.*, **43** to be published (1992)
- 34) 田中隆一, 三友昭一, 須永博美, 松田光司, 田村直幸: JAERI-M82-033 (1982)
- 35) Tanaka, R., Kaneko, H., Tamura, N., Katoh, A. and Moriuchi, Y.: STI/PUB/671 (IAEA, Vienna), p. 203 (1985)
- 36) Tanaka, R., Sunaga, H. and Agematsu, T.: STI/PUB/671 (IAEA, Vienna), p. 317 (1985)
- 37) Miller, A.: STI/PUB/671 (IAEA, Vienna), p. 425 (1985)
- 38) Kojima, T., Tanaka, R. and Uwamino, Y.: Annual Report of Institute for Nuclear Study, University of Tokyo, p. 43 (1987)
- 39) Arber, J.M. and Sharp, P.H.G.: *Appl. Radiat. Isot.*, **43** to be published (1992)
- 40) Bartolotta, A., Onori, S. and Pantaloni, M.: *ibid.*, **40**, 1003 (1989)
- 41) Sollier, T.J.L., Mosse, D.C., Chartier, M.M.T. and Joli, J.E.: *ibid.*, **40**, 961 (1989)
- 42) たとえば, Hansen, J.W., Olsen, K.J. and Wille, M.: *Radiat. Prot. Dosim.*, **19**, 43 (1987)
- 43) 小嶋拓治, 春山保幸, 田中隆一, 岡本次郎, 柏崎 茂, 柳生秀樹: 第28回理工学における同位元素研究発表会要旨集, p. 144 (1991)
- 44) Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, N., Yamamoto, H. and Matsuwa, Y.: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2083 (1984)
- 45) 小嶋拓治: 放射線化学, **44**, 55 (1987)
- 46) 小嶋拓治, 上松 敬, 田中隆一, 荒巻 寛: 日本特許出願公開, 平1-138484
- 47) Kojima, T., Haruyama, Y., Tachibana, H., Tanaka, R., Okamoto, J., Hara, H. and Yamamoto, Y.: *Appl. Radiat. Isot.*, **43**, to be published (1992)
- 48) Kojima, T., Chen, R., Haruyama, Y., Tachibana, H. and Tanaka, R.: *ibid.*, **43**, in press (1992)
- 49) Morita, Y., Ohno, K., Ohashi, K. and Sohma, J.: *ibid.*, **40**, 1237 (1989)
- 50) Miki, T.: *ibid.*, **40**, 1243 (1989)
- 51) Kuroda, S. and Miyagawa, I.: *J. Chem. Phys.*, **76**, 3933 (1982)
- 52) 中島敏行, 大槻敏子: 応用物理, **57**, 105 (1988)
- 53) Wieser, A. and Regulla, D.F.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 911 (1989)
- 54) 瀬口忠男: JAERI-M7394, p. 144 (1977); Tamura, N., Oshima, Y., Yotsumoto, K. and Sunaga, H.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **9**, 1148 (1970)
- 55) Wieser, A. and Regulla, D.F.: STI/PUB/846 (IAEA, Vienna), p. 203 (1991)
- 56) Azorin, J., Gutiérrez, A., Muñoz, E. and Gleason, R.: *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, 871 (1989)
- 57) Oommen, I.K., Nambi, K.S.V., Sengupta, S., Gundu Rao, T.K. and Ravikumar, M.: *ibid.*, **40**, 879 (1989)
- 58) Uribe, R.M., McLaughlin, W.L., Miller, A., Dunn, T.S. and Williams, E.E.: *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 1011 (1981)
- 59) Pykhtina, E.V., Ulanova, L.A., Kovaleva, M.A., Surovtsev, N.A., Ovchinnikova, N.A., Tomilova, L.G. and Luk'yanets, E.A.: STI/PUB/846 (IAEA, Vienna), p. 107 (1991) (in Russian)
- 60) "ESR Dating and Dosimetry", (Ikeya M. and Miki, T., eds.), Ionics Co., Tokyo (1985)
- 61) *Appl. Radiat. Isot.*, **40**, No. 10-12 (1989)
- 62) Proceedings will be published in *Appl. Radiat. Isot.*, **43** (1992)
- 63) Nam, J.W.: STI/PUB/846 (IAEA, Vienna), p. 397 (1991)
- 64) Nette, H.P., Onori, S. and Regulla, D.F.: *Appl. Radiat. Isot.*, **43**, to be published (1992)
- 65) Regulla, D.F., Bartolotta, A., Deffner, U., Onori, S., Pantaloni, M. and Wieser, A.: *ibid.*, **43**, to be published (1992)