総 説

有機酸塩による生体組織等価な高感度ESR放射線量計素子[†]

田丸浩太郎^{*1}, 手島豊志^{*1}, 岡 俊英^{*1}, Gamal Mohamed HASSAN^{*1}, 池谷元伺^{*1}

^{*1} 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻
560-0043 大阪府豊中市待兼山 1-1

Key Words : dosimetry, tissue equivalent, electron spin resonance, ESR, radical, alanine, organic acid, fading, G-value, MOPAC, γ -ray, neutron

1. はじめに

原子力・放射線は我々にとってますます身近なものになってきた。原子力発電は現在日本の電力の約36%を占め、医療現場に放射線は必要不可欠なものとなっている。また食品への放射線の照射も海外では盛んになりつつある。その恩恵を受ける一方、放射線事故による深刻な被害が出ている。原発事故としては史上最大の被害をもたらしたチェルノブイリの事故、アメリカやソ連の核実験場付近の住民や環境への放射能汚染などに加え、一昨年茨城県東海村で発生したJCOの臨界事故などは記憶に新しい。これらの事故放射線計測にも、人間の歯のエナメル中の放射線誘起ラジカルを電子スピン共鳴(ESR)で検出して被曝線量を求めるESR線量計測が用いられた^{1), 2)}。

線量計は放射線により物質中に生じた物理的・化学的反応を利用している。「ESR線量計測」は、物質中に不対電子を持つラジカルのESR信号強度から被曝線量を測定する手法であり、他の手法と比べて試料選択の幅が広く、測定に

よって線量の情報が消えないなどの利点がある³⁾。これまでは有機物質のアラニンを用いたESR線量計が利用されてきた。

また、医療現場における磁気共鳴画像(MRI)による断層撮像の普及は著しいが、ESR画像計測では不対電子濃度分布を画像化するので、空間線量分布計測が実現できる。たとえば、テープ状の線量計を放射線環境に置いた後で、ラジカル分布を測定すれば、放射線場の空間線量分布を求めることができる。またESR顕微鏡を使えば、粒子線の局所的なエネルギー損失のミクロな空間分布を求める「マイクロドジメトリ」に利用できる^{2), 3)}。

この総説ではESR放射線線量計測に有機金属のキレート化合物を用いることによる新しい高感度ESR線量計素子材料の開発について紹介し、無数にある化合物から筆者らとは異なる視点で新しい物質を見つける研究への参加を呼びかけたい。

2. これまでのESR線量計測

2.1 人体被曝線量計測

被曝者の衣類の貝ボタンや歯治療時の抜歯歯牙は、人体被曝線量をラジカル濃度からESRで直接評価できる貴重な試料である。これまでに広島、長崎の原爆放射線の線量や、イギリスの放射線技師の被曝線量評価などが行われてきた^{4) - 7)}。

[†] High Sensitive Electron Spin Resonance (ESR) Dosimeter Materials Using Tissue-Equivalent Organic Salts. Kotaro TAMARU, Toyoshi TESHIMA, Toshihide OKA, Gamal Mohamed HASSAN and Motoji IKEYA : Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka University, 1-1 Machikaneyama, Toyonaka-shi, Osaka 560-0043, Japan.

2・2 アラニン線量計

医療器具の滅菌や、タマネギやジャガイモなどの発芽防止に γ 線照射が用いられ、吸収線量を校正するために高線量領域の線量計として、アラニンをういた「ESR線量計」が開発された。放射線によって生じるアラニンラジカル($\text{CH}_3\text{CHCOOH}\cdot$)が室温では少なくとも数年の間安定であり、そのESR信号強度は0.1 Gyから100 kGyまでは放射線量に比例している。アラニンとポリスチレンとの混合物を成型したアラニン線量計素子(日立電線製 商品名「アミノグレイ」)が市販されており、アラニン線量計のJIS規格も制定されている^{8)・11)}。

アラニンは有機物ゆえに放射線エネルギーに対しては、生体と等価な応答(組織等価性)を示すが、放射線の検出感度は決して高くない。アラニンの他には、ショ糖の照射により生じるラジカルが安定なことから、これを線量計素子や事故放射線の計測に利用することも提案されている^{12)・13)}。

アラニンをういた現在のESR線量計測は感度の点では1 μGy まで測定できる熱ルミネッセンス線量計(TLD)におよばないが、TLDとは異なり繰り返し計測できる点で「法的証拠能力」もある。さらに最近ではNd-B-Fe永久磁石(Neomax:住友特殊金属)を用いた小型で安価なESR分光器が実用化されており^{14)・16)}、アラニンよりも優れた線量計の材料が見つければ、ESR線量計は21世紀には放射線線量計の中でも確固とした地位を占めるようになるだろう。

3. 有機酸塩を用いたESR線量計

3・1 ESR線量計の特性

ESR線量計測の特徴のひとつに、生体組織と等価な有機物を線量計素子材料に使用できる点がある。しかし有機材料は水素原子を多く含むため、放射線照射により生じた不対電子は周辺分子の水素原子による「超々微細構造(super hyperfine structure, shf)」を持ち、ESR信号の線幅が広くなり感度が低くなることが多い。

ESR線量計の感度は、素子物質の G 値(100 eVあたりに作られるラジカル対の数)に依存する。1 Gy($=1 \text{ J/kg}$)の吸収線量により生じるラジカルの数 N は、 $G=1$ の物質では、 6.7×10^{16} 個/kgであり、1 g当たり

$$N = 6.7 \times 10^{13} \cdot G$$

となる。 $G=1$ の試料1 gが1 mGyの吸収線量で生じるスピン数は 6×10^{10} となり、ESR信号の線幅が0.1 mTの信号に対する市販の装置の最高検出感度 10^{10} スピンに近い。実際には、試料重量が200 mg、線幅が1 mT近くある試料では、10 mGyが現行の最高検出感度である。

実用的な線量計素子材料に求められる条件は以下のとおりである¹⁷⁾。

- (1) 放射線により生成されるラジカル信号の線幅が狭い。
- (2) 未照射時に信号を持たない。
- (3) ラジカルの生成効率である G 値が大きい。
- (4) ラジカルは少なくとも数年間は熱的に安定。
- (5) 生体組織と等価なエネルギー依存性。

3・2 アラニンから有機酸金属のイオン結晶へ

現在商用として普及している中高線量領域での「アラニンESR線量計」の素子の主要組成はアミノ酸であるため、放射線応答のエネルギー依存性は生体組織と等価である。しかし、TLDなどと比べると線量計としての感度が低い。その理由は、shfにより信号の線幅が広く、 G 値が小さいためである。不純物添加によって電離電子を効率よく捕獲したり、分離した水素原子を安定化する素子をアラニンではまだ作れないのである。これは一時期新しい素子材料として期待されたショ糖でも同じである。

そこで有機物質そのものを放射線線量材料に用いるのではなく、有機酸と軽金属イオンからなるイオン結晶の有機錯体を用いる。さらに金属イオンの価数が変わった不純物の添加す

る。このような錯体中では、放射線により生じた電子または正孔は不純物に捕獲されるため、放射線照射効果の効率は著しく増大する。価数の異なる金属イオンで格子欠陥も導入され、アルカリハライドのイオン結晶ではF中心など色中心の生成効率が増大することも知られている。イオン結晶の陽イオンが重い金属イオンであると、内殻電離のため40 keV以下の低エネルギー放射線に対してエネルギー依存性を持つ。しかし Li^+ や Mg^{2+} でないと「組織等価」ではなくなり、人体線量計としては適さない。価数が異なる金属不純物をドーブする手法は、これまで写真感光材としてのハロゲン化銀や熱ルミネッセンス放射線線量計としての LiF , CaF_2 , CaSO_4 などに用いられてきた。これをそのままESR線量計の開発に利用するのである¹⁷⁾。

有機酸と金属イオンは数多くその結びつきも無数にあるが、放射線線量計としての「生体組織への等価」特性を考え、軽元素を用いた一例として乳酸リチウムおよびマグネシウム、クエン酸リチウムおよびマグネシウムの例を紹介する。

4. 乳酸塩・クエン酸塩を用いた線量計測

4.1 試料および実験

一般に市販されている粉末の乳酸リチウムおよびマグネシウム、クエン酸リチウムおよびマグネシウムをそのまま試料として用いた。さらに乳酸マグネシウムを1%ドーブした乳酸リチウム、乳酸リチウムを1%ドーブした乳酸マグネシウムをそれぞれ溶液から再結晶させて作り、これを試料とした。4種の試料は50 mgずつわけて ^{60}Co 線源を用いて20 Gyから1 kGy

の範囲で γ 線照射を行った¹⁸⁾⁻²¹⁾。市販のアミノグレイ(260 mg)にも同様に照射して、これらとの比較を行った。

4.2 ESRスペクトル

図1 および図2に乳酸リチウムおよび乳酸マグネシウムのESRスペクトルを示す。メチル基

図1 乳酸リチウムおよびマグネシウムのESRスペクトル

図2 乳酸リチウム中の2種類のラジカル信号
(a) 10 Gy照射した試料を磁場変調幅0.25 mTで測定(1本線)
(b) 300 Gy照射した試料を磁場変調幅1 mTで測定(4本線)

表1 実験に使用した試料の一覧(ラジカル構造の「 $\cdot$ 」は不対電子を表す)

試料名	化学式	ラジカル構造
乳酸リチウム	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOLi}$	$\text{CH}_3\text{C}\cdot(\text{OH})\text{COOLi}$
乳酸マグネシウム	$(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Mg}$	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{C}\cdot(\text{OH})\text{COO})(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO})$
クエン酸リチウム	$(\text{CH}_2\text{COOLi})_2\text{C}(\text{OH})\text{COOLi}$	図4参照
クエン酸マグネシウム	$\text{Mg}_2(\text{CH}_2\text{COO})_4\text{Mg}(\text{C}(\text{OH})\text{COO})\text{Mg}$	図4参照

(CH₃) プロトンにより四つに分裂した信号が観測された。また磁場変調幅を 0.25 mT にすると OH 基による信号も観測された。

図3 にクエン酸リチウムおよびマグネシウムの ESR スペクトルを示す。クエン酸リチウムは大きく 2 本に分かれ、さらにそれが数本に分かれた信号が観測された。またクエン酸マグネシウムは大きく 3 本、そしてさらに細かく 2-3 本に分かれた信号が観測された。

クエン酸中のラジカルについては Finch らに

図3 クエン酸リチウムおよびマグネシウムの ESR スペクトル

クエン酸リチウム: $[(CH_2COOLi)_2C(OH)COOLi]$

ラジカルA (C8,O9,10, Li11からなるカルボキシル基の離脱)

ラジカルB (C12についているHのうち H21が脱離)

図4(a) クエン酸リチウムとそのラジカルの構造

クエン酸マグネシウム: $[\text{Mg}_2(\text{CH}_2\text{COO})_4\text{Mg}(\text{C}(\text{OH})\text{COO})\text{Mg}]$

ラジカルD(C14についているHのうち H35が脱離)

ラジカルE (O22, H39からなる水酸基の脱離)

図4(b) クエン酸マグネシウムとそのラジカルの構造

より報告されており²²⁾, それをもとに試料中のラジカルを推定し, 図4のような構造を得た。ラジカルAおよびBのESRスペクトルをシミュレーション結果から, 図3のESR信号はラジカルB起源とわかった。同様にクエン酸マグネシ

ウムはラジカルEの信号とわかった。

4・3 線量依存性

図5に乳酸塩試料の信号強度の線量依存性を示す。20-1 kGyの範囲ではどの試料も線量に比

例して信号強度が増大しているのがわかる。乳酸リチウム、乳酸マグネシウムのいずれも不純物をドーブした方が感度がよくなっている。不純物ドーブによる感度の上昇は不純物元素が電子トラップ材として働いていることを示している。すなわちLi-lactateにMg-lactateが導入されるとLi⁺イオンの空格子ができ、これがMg²⁺と複合体を形成する。この複合体がラクテイトから遊離された水素原子をトラップする。これによりラクテイトラジカルと水素原子の再結合が妨げられ、結果乳酸ラジカルの生成効率が上昇する。アラニン線量計と比較するといずれの試料も感度がよいことがわかる。低線量域ではESRにおいて信号を同定するための主要なパラメータである g 値が $g=2.0035$ を示す信号が4本線の信号の影響をうけずに観測され、こちらの方が感度はよいが、10 Gy以上では観測できなくなる。

図6にクエン酸リチウムおよびマグネシウム中のESR信号の線量依存性を示す。アラニンと比較して5-6倍強度が大きいことがわかる。またクエン酸リチウム、マグネシウムの両者の信号強度に大きな違いはなかった^{18)・21)}。

4・4 熱安定性

試料に生じたラジカルの熱安定性を調べるため、等時焼鈍実験および等温焼鈍実験を行った。等時焼鈍実験の結果を図7に示す。乳酸リチウムは、4本線の信号は温度上昇に伴いゆるやかに減衰するが、 $g=2.0035$ の信号は150℃程度までは電子・正孔対の再結合により減衰するもののその後大きくなる。これは何らかの化学反応でラジカルが生成したものと考えられる。乳酸マグネシウムは不純物をドーブしたものも同様に168℃付近で急速に信号強度が弱くなる。これは結晶中の水と水がとれ、分子の結晶構造が変化したためと考えられる。

乳酸リチウムおよびマグネシウムに生じるラジカルの室温での平均寿命を求めるため、等温焼鈍実験で高温時の寿命を求め、その結果を

図5 (a) アラニンと、乳酸リチウムおよびマグネシウムのESR信号強度の線量依存性
(b) アラニンと、乳酸リチウム乳酸リチウム中の2種類(4本線と1本線)のESR信号の線量依存性
1本線の信号の方が感度はよいが、10 Gy以上では観測されなくなる。

図6 アラニンとクエン酸リチウムおよびマグネシウムのESR信号強度の線量依存性

図7 (a) 乳酸リチウムおよびマグネシウム中のラジカルの熱安定性
(b) 乳酸リチウム中の2種類のラジカルの熱安定性 (アニーリング実験)
1本線の信号が180℃付近で大きくなるのは化学反応によりラジカルが生成されるためと考えられる。

アレニウスプロットした (図 8)。直線を外挿した結果, 室温での寿命はそれぞれ表のような結果となった。線量計として要求される寿命は数年以上であるから, いずれも線量計素子としては十分な寿命を持つことがわかった。

クエン酸リチウムおよびマグネシウムに関しては等時焼鈍実験の結果, クエン酸リチウムでは100℃以上で熱するとESR信号が観測されなくなった。これは水和水が結晶から取れ, 結晶構造が変化したものと考えられる。またクエン酸マグネシウムでは160℃付近で信号強度が増大するが, これはより安定なラジカルへ変化したものと考えられる (図 8)。

クエン酸リチウムおよびマグネシウムとも

図8 (a) 乳酸リチウムおよび (b) マグネシウム中のESR信号強度のアレニウスプロット

高温で構造が変化するため, 高温時の寿命からアレニウスプロットにより室温での平均寿命を求めることができない。そこで室温で3か月放置しその間の信号強度を調べたが, 両方の試料について信号の減衰は観測されなかった。したがって数年は安定であろうと思われる¹⁸⁾⁻²¹⁾。

4.5 分子軌道計算

試料中に生じるラジカルの g 値などのESRパラメータや光吸収は理論計算によっても求まる。表2は市販の分子軌道計算ソフトであるMOPACを用いて乳酸塩中のラジカル種のESRパラメータおよび光吸収を求めた結果である。

有機酸アルカリを分子軌道法で計算すると, 価電子帯と伝導帯の幅の広い電気絶縁体を構成している。さらに分子軌道法でラジカル種を計算すると, 金属イオンと有機酸のイオン結合エネルギーは大きく, 分子から水素原子が外れたラジカル種ができると推測できる。光吸収を

表2 計算した乳酸およびマグネシウム中のラジカル種の g 値および超微細構造結合定数

ラジカル種	g_1	g_2	g_3	g_{av}	g_{exp}
$CH_3CH(OH)COO\cdot$	2.0060	2.0044	2.0024	2.0042	2.0035
$CH_3C\cdot(OH)COOLi$	2.0034	2.0021	2.0023	2.0026	2.0029
$(CH_3C\cdot(OH)COO)Mg$ $(CH_3CH(OH)COO)$	2.0023	2.0035	2.0027	2.0028	2.0032

ラジカル種	H(1)	H(2)	H(3)	Average	$A_{av}(mT)$	$A_{exp}(mT)$
$CH_3CH(OH)COO\cdot$	0.00011	0.00010	0.0071	0.00099	0.050	—
$CH_3C\cdot(OH)COOLi$	0.02302	0.04884	0.0124	0.03198	1.625	1.82
$(CH_3C\cdot(OH)COO)Mg$ $(CH_3CH(OH)COO)$	0.0332	0.0480	0.021	0.03406	1.731	1.92
$CH_3C\cdot CH_2$	0.05255	0.05565	0.00171	0.04420	2.248	2.69*

* Fessenden and Schuler (1963)²⁴⁾ より引用

見ると、分子では光に対する感度がなかったのに対して、ラジカル種ではUV領域に吸収があることが予測される。ラジカルの構造を推定し、あらかじめ理論計算によりESRスペクトルをシミュレーションすることで最適な素子材料に短時間で到達でき、不純物のドーピングによる感度向上も容易になるであろう。

4・6 中性子線量計とESR画像計測

乳酸リチウムはLiの同位元素である 6Li が熱

中性子と反応して(n, α)反応で, 3H になり、そのときに4 MeVのエネルギーを α 線と 3H に与える。このために電離が起こり、ラジカルが生成する。 6LiF を用いた中性子線量計と同じように、乳酸リチウム中性子線量計ができる。 γ 線線量と中性子線量の分離には、 6Li を除去した乳酸リチウムと 6Li 含有量をかえた乳酸リチウムのラジカル生成量を比べることにより、混成放射線場を分離できるだろう。さらに、このような材料を埋め込んだ樹脂でイメージプレー

表3 測定を行った有機酸塩の特性

	相対感度*	熱安定性 (25°C)**	G値	光に対する 感度***	線量範囲 (Gy)
アラニン	1	○	0.46 ± 0.14	×	$3 \sim 10^4$
乳酸リチウム	3.5	○	0.46 ± 0.15	×	$0.1 \sim 10^4$
乳酸リチウム+Mg	7	○	0.78 ± 0.24	×	$0.03 \sim 10^4$
乳酸マグネシウム	7.5	○	1.15 ± 0.32	○	$5 \sim 10^4$
乳酸マグネシウム+Li	8.5	○	1.35 ± 0.35	△	$5 \sim 10^4$
クエン酸リチウム	6	○	0.77 ± 0.25	×	$3 \sim 10^5$
クエン酸マグネシウム	5	○	1.11 ± 0.35	×	$3 \sim 10^5$
Li-TFMS	9	×	1.23 ± 0.4	×	$0.5 \sim 10^4$
酢酸リチウム2水和物	10	×	0.4 ± 0.13	×	$0.1 \sim 10^4$
リン酸リチウム	7.5	○	1.02 ± 0.31	×	$3 \sim 10^4$
シュウ酸リチウム	5	○	0.4 ± 0.1	×	$0.2 \sim 10^4$
シュウ酸マグネシウム	10	○	0.21 ± 0.06	×	$0.1 \sim 10^4$

* 相対感度…アラニンの信号強度を1としたときの相対信号強度

** 熱安定性…○:安定、×:不安定

*** 光に対する感度…○:ブリーチしやすい、△:わずかにブリーチする、
×:不感

トを作ることにより, 走査型ESR顕微鏡を用いて放射線画像^{2), 23)}を測ることが可能となる。

5. ま と め

乳酸塩やクエン酸塩以外に表3に示すような物質で同様の実験を行った。これらの物質にはMg結合物の微弱な Mn^{2+} 信号を除いて照射前には, ESR信号は存在しない。特にシュウ酸塩は水素原子を含まないラジカルであるために, ESR信号の線幅が小さくなり, 線量計素子として有望である。

軽金属イオンを含む有機酸金属錯体からなるESR線量計は, 従来のアラニン線量計より信号の線幅もシャープで, 放射線線量に対しては1桁以上感度がよく, 生体組織等価な特性を持つ。さらに, 金属イオンの価数の異なる不純物をドーピングして放射線に対する感度を増大することができる。また理論計算により特性をあらかじめ予測し, さらに感度の向上した新材料を開発することも可能である。ESR線量計素子の開発は21世紀に新しい段階に入ったと言えるだろう。20世紀を総括し21世紀の新しい展望を示す国際会議も計画されている。ESR線量計測とその応用のESR年代測定について, JCO事故の線量計測の特別セッションも含めた「2001ESRDD—Osaka」の国際シンポジウムが大阪大学で10月26-27日に開催されることになっている。

文 献

- 1) 池谷元伺: “ESR年代測定”, アイオニクス (1987)
- 2) 池谷元伺, 三木俊克: “ESR顕微鏡”, シュプリンガー・フェアラーク東京 (1992)
- 3) Yamamoto, M. and Ikeya, M.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 4887-4890 (1994)
- 4) Hoshi, M., Sawada, S., Ikeya, M. and Miki, T.: ESR dating and dosimetry, *Ionics*, 407-417 (1985)
- 5) Tatsumi M. j. and Okajima S.: ESR dating and dosimetry, *ibid.*, 397-405 (1985)
- 6) Hoshi, M., Takada, J., Kim, R. and Nitta, Y. ed.: Effects of low-level radiation for residents near Semipalatinsk nuclear tests site. Proceedings of the Second Hiroshima International Symposium (1996)
- 7) Lloyd, D. C., Edwards, A. A., Fitzsimons, E. J., Evans, C., D., Raiton, R., Jeffrey, P., Williams, T. G., White, A. S., Ikeya, M. and Sumitomo H.: *Occup. Environ. Med.*, **51**, 713-718 (1994)
- 8) Regulla D. F. and Deffner, U.: *Appl. Radiat. Isot.*, **33**, 1101 (1982)
- 9) Kojima T. and Tanaka R.: *ibid.*, **40**, 851 (1989)
- 10) Nette, H. P., Onori, S., Fattibene, P., Regulla, D. and Wieser, A.: *ibid.*, **44**, 7 (1993)
- 11) 小島拓治, 田中隆一, 森田洋右, 瀬口忠男, 吉田健三: JAERI-M, 86-137 (1986)
- 12) 中島敏行, 大槻敏子: 応用物理, **57**, 277-280 (1988)
- 13) Nakajima, T.: *Appl. Radiat. Isot.*, **46**, 819-825 (1995)
- 14) Yamanaka, C. and Ikeya, M.: *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **18**, 279-282 (1991)
- 15) Kojima, T., Haruyama, Y., Tachibana, R., Tanaka, J., Okamoto, J., Hara, H. and Yamamoto, Y.: *Appl. Radiat. Isot.*, **44**, 361-366 (1993)
- 16) Oka, T., Ikeya, M., Sugawara, N. and Nakanishi, A.: *ibid.*, **47**, (11/12), 1589-1594 (1996)
- 17) Ikeya, M., Hassan, G. M., Sasaoka, H., Kinoshita, Y., Takaki, S., Yamanaka, C.: *Appl. Radiat. Isot.*, (2000)
- 18) Hassan, G. M. and Ikeya, M.: *J. Nucl. Sci. Tech.*, **34**, 1185-1187 (1997)
- 19) Hassan, G. M., Ikeya, M. and Toyoda, S.: *Appl. Radiat. Isot.*, **49**, 823-828 (1998)
- 20) Hassan, G. M., Ikeya, M. and Takaki, S.: *Radiat. Measur.*, **30** (2), 189-196 (1999)
- 21) Hassan, G. M., Uesugi, A. and Ikeya, M.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (12A), 6703-6710 (1999)
- 22) Finch, L., Joe Johnson E. and Grace Moulton C.: *J. Chem. Phys.*, **70** (8), 3662-3668 (1979)
- 23) Ikeya, M.: “New Applications of Electron Spin Resonance —Dating, Dosimetry, and Microscopy—”, World Scientific (1993)
- 24) Fessenden, R. W. and Schuler, J.: *Chem. Phys.*, **39**, 2147 (1963)