

大線量標準の構築に向けたアラニン/ESR 線量計システムの予備検討

産業技術総合研究所 山口 英俊*

量子科学技術研究開発機構 清藤 一

High-dose radiation is used for sterilization of medical equipment and food irradiation. For these purposes, dose control is very important because quality of irradiated products depends on the absorbed dose. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology is developing the high-dose standard using an alanine dosimeter. The alanine dosimeter can determine the dose by quantifying the amount of radiation induced radicals using an electron spin resonance (ESR) spectrometer. This article introduces the outline of ESR measurement required to establish the high-dose dosimetry.

Keywords: alanine dosimeter, high-dose standard, calibration curve, dose measurement

1 はじめに

10 Gy から 100 kGy 程度の大線量の放射線は、食品照射や医療機器の滅菌などに使用されている。日本における食品照射は、ばれいしょの芽止めに対してのみ許可されているが、世界的には香辛料や肉類、果実等の様々な食品に対して殺菌や殺虫などを目的とした照射が行われている。放射線滅菌は、日本における放射線工業利用の経済規模の約 14% を占め、その規模は増加傾向にある¹⁾。照射された食品や医療機器は、人体に取り込まれたり人体に侵襲的であったりするので、照射後の安全性が重要視されている。

安全性を担保する手段の 1 つに、線量測定を行い対

象物に照射された線量を管理する、という方法がある。照射目的を達成するための下限線量や上限線量が国際規格²⁻⁴⁾や各国の法で定められているので、線量測定によってその線量範囲内で照射が行われているか確認し、安全性を担保する方法である。線量測定には、測定にともなう不確かさが存在するため、不確かさの範囲を含めて前述の線量範囲内で照射することが望ましい。効率よく照射を行い、より多くの製品に照射を行うためには、より小さい不確かさでの線量測定が必要となってくる。

大線量を照射する施設では、製品を載せたコンベアが大きな線源の周りを移動することで照射が行われることが多い。このような状況下では、たとえば電離箱線量計やカロリーメーターといったケーブルを使用してリアルタイムに電気的な信号を測定する線量測定方法はあまり実用的ではない。そのため、照射中にケーブルを接続して測定する必要がない化学線量計を製品の近くに置き、照射後に信号を読み取ることで線量を測定する方法が一般的である。

大線量の測定に適した化学線量計には、三酢酸セルロース線量計、フリッケ線量計、PMMA 線量計などいくつかの種類がある。その中でも不確かさや測定可能な線量範囲の観点から、アラニン線量計が大線量の標準として適していると考え、日本の国家標準機関である産業技術総合研究所 (AIST) の放射線標準研究グループでは、アラニン線量計と Electron Spin Resonance (ESR) 装置を用いた大線量標準の開発を行っている。本稿では、ESR 測定の点から大線量標準の開発状況を示すとともに、今後の大線量標準の計画について記す。

2 アラニン線量計と ESR 測定

アラニン線量計は、放射線照射によって生じたアラニンペレット中のアラニンラジカルの量を、ESR 装置を用いて測定し、照射された線量と結びつけることで線量測定が可能となる線量計である。放射線照射中のアラニン線量計の周囲の環境条件もアラニン線量計の

Preliminary study of alanine/ESR dosimeter system for development of high-dose standard

Hidetoshi YAMAGUCHI* (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), Haijme SEIRO (National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology), 〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 つくば中央第 2
TEL: 029-861-3255, FAX: 029-861-5673,
E-mail: hidetoshi.yamaguchi@aist.go.jp

信号値に影響を与える因子ではあるが、最も重要なのは、いかに精度良く ESR 測定を行い再現性良くアラニンの信号値を得るか、ということである。これまでにアラニンペレットを隙間なく固定できるような体系を構築し、ESR 測定においてアラニンの信号値に影響を与える要因について評価したので、以下の項で説明する。以下の文章中で示している不確かさは、特に断りのない限り、包含係数 $k=1$ としている。

2.1 ESR 測定のパラメータと ESR スペクトル

アラニン線量計に使用されるアラニンペレットは、直径約 5 mm、高さ約 3 mm の円柱状の形をしている。ペレットはアラニン結晶と結合材の混合物であり、結合材としてはパラフィンやポリスチレンなどが使用される。アラニン線量計の原理は、アラニンペレット中に生じた安定なアラニンラジカルの量を、ESR 装置で測定することに基づいている。放射線照射によって生じたラジカル量は、吸収線量に対して指数関数的に増加するため、吸収線量と ESR 装置によって得られる信号値を結びつけることができれば、線量測定が可能となる。

線量測定を目的としてアラニンペレットの信号値を測定する際の ESR 装置のパラメータは、一般的な ESR 測定と比較して、非常に特異的であると思われる。ESR 測定で得られる一次微分スペクトルは、横軸が磁場、縦軸が信号値の大きさであるが、アラニンペレットの測定では、信号値の大きさが主な関心の対象であるので、信号値の大きさを再現性良く得るためのパラメータを設定する必要がある。詳細なパラメータについての説明は省くが、時定数を非常に大きく設定することで、ノイズの影響をできるだけ低減している。照射されたペレットの信号値と比較すると、未照射のアラニンペレットの信号値（バックグラウンド）は 1 Gy 相当存在するため、10 Gy 程度の低い線量になるとバックグラウンドの影響が大きくなる。

Figure 1 に現在使用しているパラメータで測定されたアラニンとリファレンス物質の Cr^{3+} のスペクトルを示す。実際のアラニンの ESR スペクトルは 15 mT 程度の幅に渡って 5 本のピークが存在する。5 本のピークは超微細相互作用により分裂したスペクトルを表しているが、このスペクトルの形が線量によって変化しないことを前提として、5 本のピークのうち最も大きい中心のピークを信号値として得ることができる。Figure 1 では、測定時間短縮のため、5 本のピークのうち中心のピーク付近の 1 mT のみ磁場を掃引して測定している。線量測定のために Fig. 1 のスペクトル

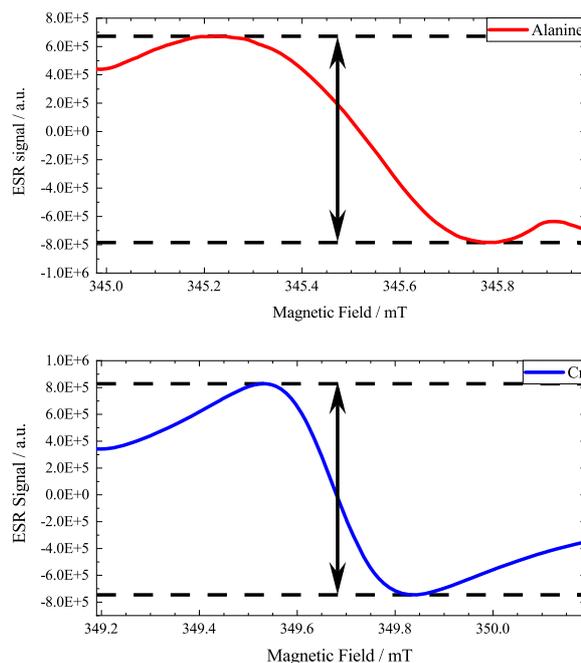


Figure 1. ESR spectra of an alanine and Cr^{3+} .

ルから得る情報は、図の矢印で示されている、上下のピーク間の強度差である。アラニンに照射した線量が増えれば、この強度差も大きくなるので、線量と信号値の関係性（校正曲線）を明らかにすれば、線量測定ができる、というわけである。ESR 測定のためのパラメータには時定数の他にも、磁場の掃引幅や掃引時間、信号の変換時間等のパラメータが存在する。パラメータを変化させると得られる信号値が変化してしまうため、これらのパラメータは常に一定でなければならない。

2.2 共振器内でのアラニンペレットの固定

ESR 測定ではマイクロ波と磁場を用いて、共振器内にセットした試料の信号を測定する。共振器内での磁場の大きさは共振器内の位置によって変化するため、試料を再挿入した際に試料を同じ位置に固定しなければ、前回と同じ信号値が得られるとは限らない。

そのため、イギリスの国家標準機関である National Physical Laboratory やドイツの国家標準機関である Physikalisch-Technische Bundesanstalt のアラニンペレット固定方法^{5,6)}を参考にして、ESR 測定の際にアラニンペレットを高精度に固定できる体系を構築した⁷⁾。その体系の概略図を Fig. 2 に示す。共振器内にアラニンペレットの外径とほぼ同じ内径を持つ外側石英管を

通し、その下側に内側石英管を設置する。外側石英管の上部からアラニンペレットを挿入し、内側石英管の上にペレットが固定される仕組みとなっている。前述したように、共振器内のペレットの位置によって信号値の大きさが変化するため、上下方向の位置を変えられるように、Z軸ステージで内側石英管の位置を調節できるようになっている。また、アラニンペレットは共振器内の角度によって信号値が変化することが知られているため⁹⁾、角度依存性を検証するために、ロータリーアクチュエータ及び真空ポンプを導入している。アラニンペレットを回転させたいときは、真空ポンプによって内側石英管上部にペレットを吸着させた状態で、ロータリーアクチュエータを回転させることで、ペレットの角度を変えることができる。共振器の前面には、ESR 信号の安定性をモニターするためのリファレンス物質 (Cr^{3+}) が入ったマーカーアクセサリ (Bruker 製) を取り付けている。リファレンス物質の有用性については、第 2.4 項で述べる。Figure 2 の固定具を使用してペレットを 10 回出し入れした際の再現性は 0.2 % 程度である。

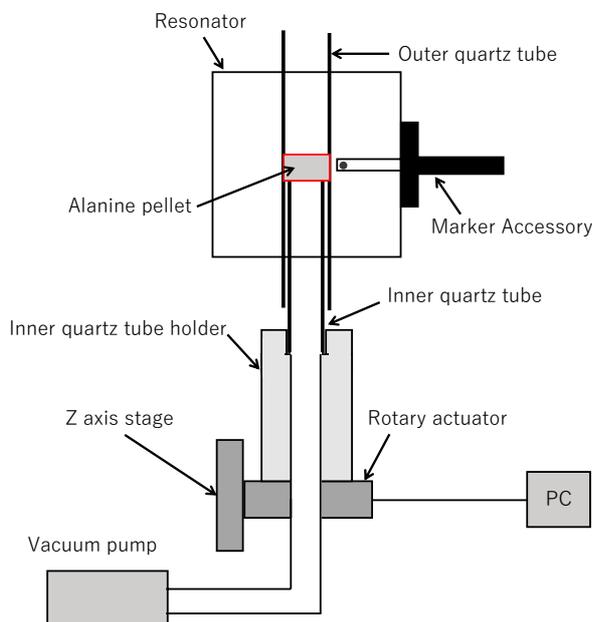


Figure 2. A schematic view of a device for fixing the alanine pellet in the ESR resonator with high precision.

2.3 共振器内での上下方向の位置による信号値の変化

Figure 2 の内側石英管の上に照射したアラニンペレットをセットし、Z 軸ステージを可能な限り最も下げた状態から、上方向に約 1.7 mm ずつ動かしたときの信号値の変化を Fig. 3 に示す。横軸は最もステージを下げた位置からの距離、縦軸はアラニンの信号値が最大となる位置でのそれぞれの ESR 信号値を 100 として表示している。赤色はアラニンの信号値、青色はリファレンスの Cr^{3+} の信号値、緑色はアラニンと Cr^{3+} の信号値の比を表している。各ペレットの位置で、5 回測定し、その平均値と標準不確かさを示している。縦軸の変動量に比べ標準不確かさはごくわずかなのでグラフではほとんど現れていないが、アラニンよりもリファレンス物質の方が標準不確かさが小さい。

アラニンの信号値は位置が上がるにつれて大きくなり、共振器の中心付近と思われる 18.2 mm で最大値となっている。 Cr^{3+} のリファレンス物質の位置は変化させていないが、 Cr^{3+} の ESR スペクトルはアラニンの ESR スペクトルと一部重なる位置にあるため、アラニンの信号値の変化に左右されていることが確認できる。アラニン線量計の不確かさのうち、大部分を占めているのは ESR 測定の不確かさである。ESR 測定の不確かさを小さくするには、アラニンの信号がより大きく、かつ、位置による信号値の変動が少ない場所で測定することが必要である。そのため、アラニンの信号値が最大となる 18.2 mm の位置に固定して ESR 測

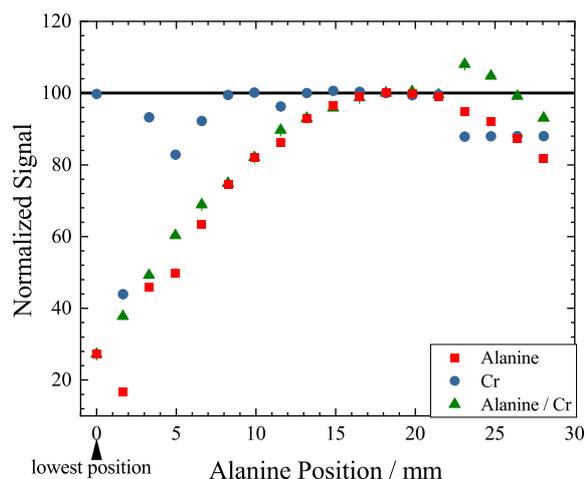


Figure 3. Variation of alanine pellet signal with respect to vertical position in the resonator.

定を行うこととした。

2.4 時間変化による信号値の変化

ESR 測定中に, ESR 共振器内やアラニンペレット中の含水率が変化することにより, ESR 共振器の Q 値がわずかに変化するため, 同じ試料を測定していても得られる信号値が時々刻々と変化する。湿度に影響されないリファレンス物質を使用することで, この Q 値の変化を補正できることが報告されている⁸⁾。

前述した測定系においても, このリファレンス物質の有用性を確認するために, 2 時間以上に渡って信号値の変化を測定した結果を Fig. 4 に示す。アラニンの信号が 2 時間以上経過すると 1.0 % 以上変化していることがわかるが, リファレンス物質の信号値で割った信号値は, ± 0.3 % 以下の変動に抑えられていることがわかる。

2.5 アラニンペレットの角度による信号値の変化

次に, 真空ポンプとロータリーアクチュエータを使用してアラニンペレットの角度を初期位置 (0°) から 360° まで 30° ずつ変化させて測定した信号値を Fig. 5 に示す。横軸はロータリーアクチュエータの回転角度, 縦軸は 0° の信号値を 1 とした各角度での信号値を表している。各ペレットの角度で, 5 回測定し, その平均値と標準不確かさを示している。Figure 5 の (a) と (b) で異なるペレットを測定した結果を載せている。リファレンス物質の Cr^{3+} の信号値をアラニンペレットの測定後に測定することで, 前述した時間経過による信号値の変化を補正している。つまり, アラニンの信号値を Cr^{3+} の信号値で割った値が, アラニンの純

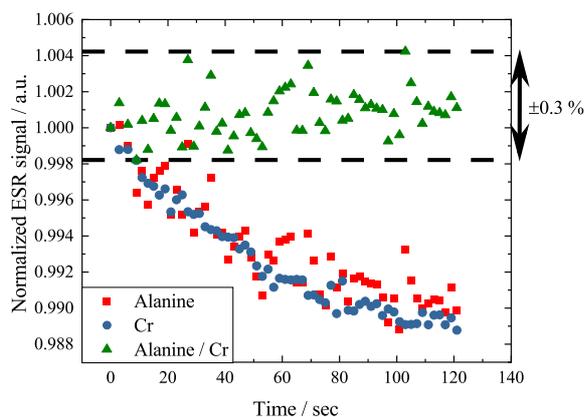


Figure 4. Changes in alanine and reference sample signals over time.

粋な角度依存性を示していると考えられる。(a) と (b) が異なる傾向を示していることから, 角度依存性はペレット毎に個体差があることがわかる。また, 角度によっては 2 % 近く値が変化していることが見て取れる。アラニン線量計の角度依存性の原因としては, アラニン結晶の異方性や, ペレット内の結晶の不均一性であると言われている^{9,10)}。

これらの結果から, 測定時間を考慮して, 1 つのペレットを測定する際に 72° 毎に 5 つの角度で測定を行い, アラニンの信号と Cr^{3+} の信号の比の平均値を, そのペレットの信号値として測定を行っている。Figure 2 の固定具を用いて 72° 毎に 5 つの角度で測定を行った時のアラニンと Cr^{3+} の信号値の比の相対標準不確かさは 0.35 % 程度である。

3 アラニン線量計への大線量の照射

大線量の放射線照射では $\text{Co-}\gamma$ 線源を使用して照射を行うことが多い。そのため, $\text{Co-}\gamma$ 線に対する大線量

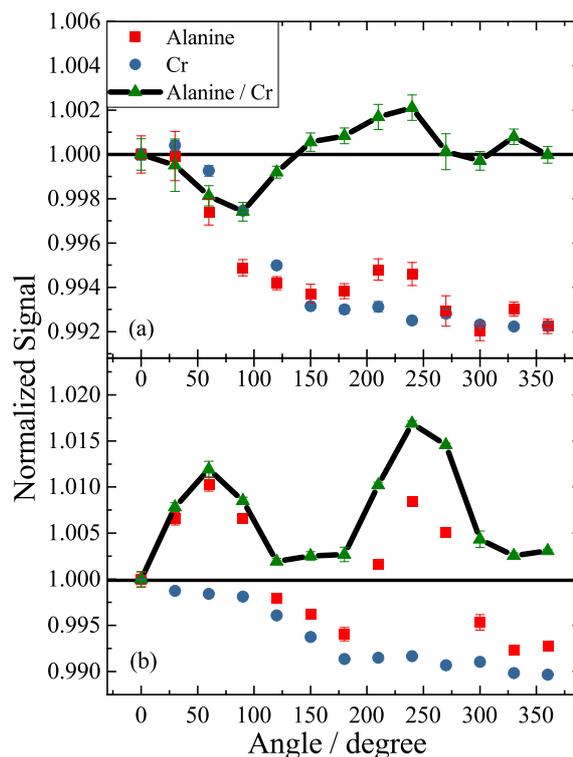


Figure 5. Changes of alanine signal depending on the angle of the pellet. Cr^{3+} reference sample is fixed in the cavity and measured after reading the alanine signal at each angle.

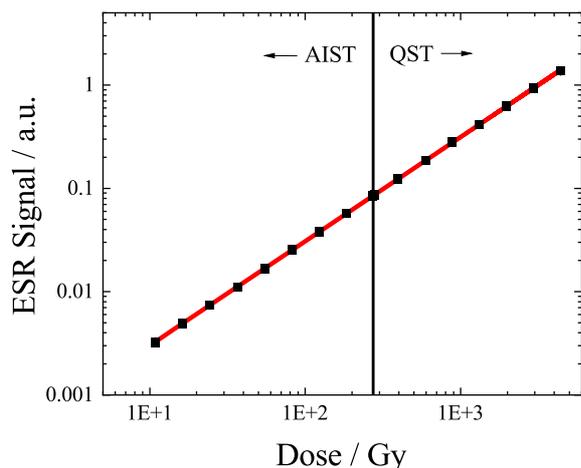


Figure 6. The calibration curve of the alanine dosimeter. The dosimeters were irradiated using Co- γ ray source at the AIST and the QST.

標準の確立を当面の目標としている。アラニン線量計を用いた大線量標準の確立のために、まずは 10 Gy から 100 kGy までの範囲で校正曲線を取得する必要がある。AIST 所有の Co- γ 線源の線量率は、水吸収線量の基準深において 33.8 Gy/h (2020 年 2 月 9 日) であり、この線源を使用して 100 kGy を照射する場合、123 日に渡って照射が必要となり、とても現実的ではない。産総研で照射可能な線量は 1 kGy 程度であるので、より高い線量率の照射場を使用して、線量範囲を拡張する必要がある。そのため、量子科学技術研究開発機構 (QST) 高崎量子応用研究所の線量率の高い照射場を利用して、線量範囲を拡張していく。

アラニン線量計に AIST の Co- γ 線源を使用して 277 Gy まで照射、QST の線源で 4.39 kGy まで照射し、ESR 信号値を測定して得られた校正曲線を Fig. 6 に示す。横軸はアラニン線量計に照射された線量 (吸収線量)、縦軸は ESR の信号値である。QST の照射場は、産総研で空気カーマ率の値で校正された電離箱を使用して線量率を決定している。そのため、質量エネルギー吸収係数の比を乗じることで空気カーマから水吸収線量への変換を行っており、QST の照射場の線量率の不確かさは、1.1 % であると報告されている¹¹⁾。QST で照射したアラニン線量計への線量は、公称線量率、照射時間、線源の昇降の寄与による線量を用いて求めた。Figure 6 は、線形グラフで 3 次関数でフィッティングしたものを、見やすいように両対数グラフで表示している。両研究機関での照射によって得られた

信号値が、1 つの校正曲線を描いていることがわかる。1 kGy の線量でのフィッティングの不確かさは 0.22 % で、小さい不確かさでフィッティングができており、両研究機関の照射により問題なく校正曲線が得られている。

4 まとめと今後の課題

本稿では、大線量標準の開発に係る ESR 測定について記した。大線量標準では、放射線照射によって生じたアラニンラジカルの ESR スペクトルの、ピークとピークの高さをより高精度に測定する必要があるため、試料の位置や ESR 測定のパラメータ等を工夫する必要がある。毎回共振器内の同じ位置にアラニンペレットを固定できるような固定具を導入し、測定を行っている。共振器内にリファレンス物質の Cr³⁺ を固定して、アラニンの信号値の測定後に毎回リファレンス物質も測定することで、含水率の変化による ESR 装置の感度変化を補正している。過去の文献同様に、アラニンペレットの ESR 信号値にはペレットの角度依存性があることが確認されたため、現在は一定の角度毎にペレットの角度を変化させて、その平均値を採用している。

また、現在は Cr³⁺ や Mn²⁺ をリファレンス物質として測定しているが、どちらのリファレンス物質も一長一短で、Cr³⁺ の信号はバックグラウンドが少ないが、スペクトルが得られる位置 (磁場の値) がアラニンに近いという欠点がある。Mn²⁺ はピーク的位置はアラニンの信号よりも離れた位置にあるが、バックグラウンドが大きいという欠点がある。そのため、アラニンの信号から離れた位置にピークが存在し、バックグラウンドが小さいリファレンス物質が大線量標準にとって非常に有用である。Cr³⁺ はアラニンのスペクトルに非常に近い位置にピークが存在するため、kGy レベルの大線量になると、アラニンの信号値に Cr³⁺ の信号値が埋もれてしまう。一方で Mn²⁺ は 6 本のピークが存在し、アラニンのスペクトルから離れた位置にもピークが存在するため、大線量標準は Mn²⁺ をリファレンス物質として使用し、医療レベルの数十 Gy 以下の低線量領域では Cr³⁺ をリファレンス物質として使用する予定である。

AIST と QST の照射場を使用してアラニン線量計に照射した結果、妥当な校正曲線を得ることができた。AIST のみの線源を使用して大線量の照射は不可能であるため、大線量標準確立には QST の線源が必要不可欠である。今後は、各線量点でより多くのペレットに

照射しながら 100 kGy の線量まで校正曲線を拡大すると同時に, アラニン線量計の照射中の温度依存性や, 長期間に渡る信号の減衰について評価を行う必要がある。また, 標準確立のためには, 同一バッチ内のアラニンペレットの均一性の評価や, バッチ間の均一性を評価しなければならない。

最終的には, 産総研から未照射のアラニン線量計を郵送し, ユーザーの照射場で照射した後に返送してもらい, ESR 測定を行い線量を報告する, という方法で標準供給を行う予定である。標準場とユーザー場の環境条件が大きく異なる場合は, 環境条件に対する補正係数を導出する, またはこちらで指定した環境条件のもとで照射を行ってもらうことを考えている¹²⁾。

〈参考文献〉

- 1) 第 29 回原子力委員会定例会議 配布資料 (1-1) 放射線利用の経済規模調査 (平成 27 年度), <http://www.aec.go.jp/jicst/NC/iinkai/teirei/siryo2017/siryo29/siryo1-1.pdf>
- 2) General Standard for Irradiated Food, Codex Stan 106-1983, Rev.1-2003.
- 3) ISO 14470:2011. Food irradiation – Requirements for the development, validation and routine control of the process of irradiation using ionizing radiation for the treatment of food.
- 4) ISO 11137-3:2017. Sterilization of health care products – Radiation – Part 3: Guidance on dosimetric aspects of development, validation and routine control.
- 5) P. H. G. Sharpe, J. P. Sephton, IAEA-TECDOC-1070 (1998).
- 6) M. Anton, *Med. Phys.*, 51 (2006) 5419.
- 7) H. Yamaguchi, M. Shimizu, Y. Morishita, K. Hirayama, Y. Satou, M. Kato, T. Kurosawa, T. Tanaka, N. Saito, M. Sakama, A. Fukumura, in: *IFMBE Proc.* 2019.
- 8) V. Nagy, O. F. Sleptchonok, M. F. Desrosiers, R. T. Weber, A. H. Heiss, *Radiat. Phys. Chem.*, 59 (2000) 429.
- 9) T. Kojima, S. Kashiwazaki, H. Tachibana, R. Tanaka, M. F. Desrosiers, W. L. McLaughlin, *Appl. Radiat. Isot.*, 46 (1995) 1407.
- 10) J. M. Dolo, T. Garcia, *Radiat. Meas.*, 42 (2007) 1201.
- 11) T. Kojima, H. Tachibana, N. Haneda, I. Kawashima, P. H. G. Sharpe, *Radiat. Phys. Chem.*, 54 (1999) 619.
- 12) 山口 英俊, 産総研計量標準報告, 10 (2019) 23.

〈著者略歴〉

山口 英俊：2016 年 東京大学大学院工学系研究科博士前期課程終了後, 産業技術総合研究所入所。放射線標準研究グループにおいてアラニン線量計を用いた線量測定法の開発に従事。現在, 就労しながら東京大学大学院工学系研究科博士後期課程に在籍。

清藤 一：2005 年 日本原子力研究所入所。量子科学技術研究開発機構 主任研究員 (現職)。博士 (工学)。2016 年 カナダ国立研究機構に滞在し、アラニン線量計の高エネルギー電子線応答特性に関する研究に従事。