

# ガンマ線照射ナイロンにおけるラジカルの フェーディングにおよぼす線量効果について

—Organic Dosimeter の試み—

川崎医療短大 放射線技術科

西村 明久・橋本 道信

(昭和52年9月30日受理)

Dose Effect on Fading of Free Radical in Irradiated Nylon  
—An Experiment in Organic Dosimeter—

**Akihisa Nishimura and Michinobu Hashimoto**

*Radiological Technology Course, Kawasaki Paramedical College*

*Kurashiki 701-01, Japan*

*(Received on Sept 30, 1977)*

## 概 要

ガンマ線を照射した高分子物質中に生じるフリーラジカルのフェーディングに対する温度、光およびカーボン・コーティング等の影響については、中島等<sup>1)</sup>が検討している。本報告では高分子物質を線量計として用いる事が出来るかどうかという点に着目して、まだ検討されていないガンマ線の線量の違いによるフェーディングへの影響について調べた。試料には、人体軟組織の実効原子番号に近く、ESR吸収スペクトルが複雑でないという点も考慮して、ナイロン (Nylon-6) を選んだ。その結果、室温における大気中および真空中に保存した場合には影響が現われたが、0°Cに冷却保存した場合には影響が見られないと同時に、殆んどフェーディングを示さなかった(7日間保存で3%減衰)。

従って、照射後、直ちに0°C以下に保存するならば、ナイロンを線量計として用いる事が可能となろう。また、照射後、約1時間加熱するとラジカルが殆んど消滅してしまうので、この事を熱処理の条件として用いる事が出来よう。

## ABSTRACT

The effects of such factors as temperature, light, and carbon-coating upon fading of the free radical, emerged from the gamma-irradiated high molecular substances, have been studied by Nakajima, et al.

The present report demonstrates the results of our study on the effects of varying gamma ray doses on the fading, yet unscrutinized to date, with special reference to the feasibility of using the high molecular substances as dosimeter.

Nylon-6 was selected for the study sample for its proximity to the effective atomic number of human soft tissue and non-complexity in the spectrum of electron spin resonance absorption.

The study revealed that the effects were observed when the sample was stored either in atmosphere or in vacuum at room temperature. When stored in refrigerator at 0°C, however, the fading was scarcely observable (3% at a lapse of 7-day storage time).

It appears feasible to utilize Nylon as dosimeter by storing at it 0°C or below immediately following irradiation.

A decay of the radical which was nearly complete was observed after 1-hour heating following irradiation. This may also well be a condition applicable to the heat treatment.

## §1. 緒言

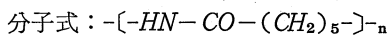
人体軟組織と等価に近く、身の囲りに豊富に存在している有機高分子物質を放射線線量計として用いる事が出来るかどうかという点に目標をおき、ひとつの実験を行った。有機物質と放射線との相互作用により発生するフリーラジカルの電子常磁性共鳴 (ESR) 吸収を測定し、その吸収量と照射した線量との間に相関関係があり、照射後の吸収量測定時でのフェーディング、照射線量その他の因子による影響が無視出来るならば、用いた物質は線量計として可能となる。

中島<sup>1)</sup>は、すでに放射線作業従事者および一般人の放射線被曝事故において<sup>2)3)</sup>、従来の方法と比較する事により、ESR吸収という手段を用いて被曝者の着用物質に吸収した被曝線量を推定するという新しい試みと同時に、二三の手近かな有機物質での線量測定の試みを行っている。彼等は、高線量領域では可能であるが、従来の固体線量計で検出可能な低い線量域では感度が著しく劣るという欠点を指摘している。一方、試料の照射、保管、測定における雰囲気を考慮する事により、この領域での欠点を改良し得る事を進言している。

そこで、上記の欠点はあるにしても有機高分子物質が身の囲りに豊富に存在しているという従来にない点に着目し、出来る限り目的にふさわしい有機物質を探す事により線量計として用いる事が可能な種々の条件を改良してゆく。今回、ひとつの実験として、ナイロン製のつり糸を用いて試料の照射時からの時間経過と共にラジカル量がどのように変化してゆくのか、即ちフェーディングについて、特に照射線量による影響について検討を行った。

## §2. 試料の選択

人体軟組織と等価に近く、安価で身近に存在する物質という点に着目し、ナイロン製のつり糸 (Nylon-6) を試料として選んだ<sup>7)</sup>。



X線およびガンマ線における人体軟組織との等価性を調べるため、実効原子番号の計算をした。実効原子番号を  $Z_r$  とすると、

$$Z_r^{m-1} = \sum_i \alpha_i Z_i^{m-1} \quad (m \approx 4) \quad (1)$$

$\alpha_i$ :  $Z_i$  の原子の持つ電子の数の割合,  $m$ : 光電エネルギー吸収の吸収端以上のエネルギー領域でほぼ 4 となる。また、

$$\alpha_i = \frac{P_i N_A Z_i}{N_o A_i}, \quad N_o = N_A \sum \frac{P_i Z_i}{A_i} \quad (2)$$

$Z_i$ : 原子番号,  $A_i$ : 質量数,  $P_i$ : 重量比,  $N_A$ : アヴォガドロ定数 ( $6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ ),  $N_o$ : 混合物質 1g 中の電子の数 (電子密度) を表わす。Nylon-6 の元素の含有率 ( $P_i$ ) は, 水素 9.7%, 窒素 12.4%, 酸素 14.2%, 炭素 63.7% となるので,  $Z_r = 6.13$  となった。筋肉および水の実効原子番号は, それぞれ 7.46, 7.42 である<sup>4)</sup>。これ等の値と比較すると, 中島等が用いた Acryl ( $Z_r = 6.48$ ), Polyethylene ( $Z_r = 5.70$ ) と同様に, やや低い値を示しているが, 200KeV 程度以上の光子エネルギー領域では人体軟組織と等価な物質と考えて良い事が分る。

### §3. 測定原理

物質が放射線に照射されると種々の相互作用により遊離基を生ずる。生じたラジカルの濃度は ESR の吸収強度から分る。電子スピン共鳴の条件を示す基本式は

$$h\nu = g\beta H$$

ここで,  $h$ ,  $\beta$  は物理学上の基本的定数で, それぞれプランク定数, ボーア磁子,  $g$  は試料中の電子スピンの環境によってきまる分光学的分離定数である。そこで, フリーラジカルの共鳴周波数  $\nu$ , およびゼーマン分裂を起すためにかける磁場の強さ  $H$  の 2 つが測定上の変数である。そして, 生じたフリーラジカル数  $N$  と ESR 吸収強度  $P$  との関係は<sup>5)</sup>

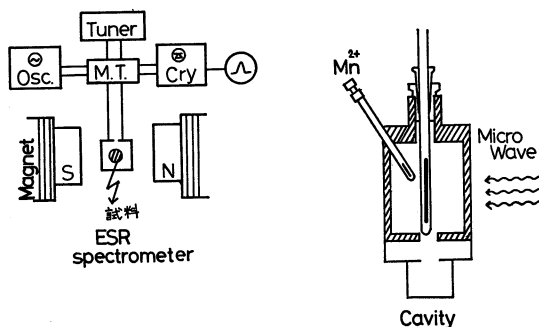
$$P \propto (N/T) g^2 S(S+1) \quad (4)$$

ここで,  $S$ : 電子スピン  $T$ : 測定時の温度 ( $^{\circ}\text{K}$ )。それ故, ESR の吸収強度から試料に含まれるラジカル量を決める事が出来るので, 照射によって生じたラジカル量によって試料が受けた線量を決める事が出来る。

用いた測定装置は 100KHz 変調ユニットを備えた日本電子製 JES-PE 型電子常磁性共鳴装置で, 最大 200mW のマイクロ波出力が取り出せる。また, 空洞の Q 値を上げるため TE<sub>011</sub> モード円筒型空洞を用いている。(Fig-1)

$$Q \propto \frac{\text{Cavity に蓄えられる micro 波エネルギー}}{\text{Cavity における micro 波損失}}$$

図1. ESR (電子スピン共鳴) 装置のブロックダイアグラム。左図はマイクロ波ユニット部, 右図は TE<sub>011</sub> モード円筒型空洞で, 内部はナイロンの入った試料管および Mn<sup>2+</sup> マーカー試料。



#### §4. スペクトル曲線の検討

ガンマ線を照射した試料の ESR スペクトル曲線を Fig-2 に示す。(I) が照射後一時間経過後測定した ESR 吸収曲線 (一次微分) である。今回、試みた  $5.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6$  (rads) (線量については後述) のどの線量でも殆んど同じ形のスペクトルを示した。(II) は  $0^\circ\text{C}$  の温度で一週間以上保管した後測定したスペクトルである。

ESR Spectra of Irradiated Nylon-6

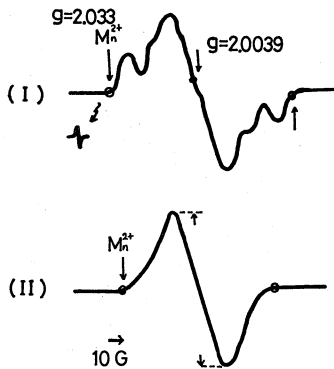


図2. ガンマ線を照射した Nylon-6 ESR スペクトル。(I): 照射後 1 week ( $0^\circ\text{C}$ ) 保存の吸収曲線。

この両者の曲線に現われたラジカルの種類<sup>6)</sup>として、(II) は、比較的安定なラジカルである事が分り、非局在性の amide radical  $-\overset{\cdot}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$  と推定した。また、(I) の方は、この安定ラジカルを main peak として、その他反応性の高い、より不安定なラジカルが存在している事が分る。この不安定ラジカルは吸収強度比を 1:1:2; 2:1:1 の 6 本ピークとみれば Alkylradical  $-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{CH}_2-$  と推定し得るし、等強度の pair peak とみれば methyne radical  $-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-$ ,  $-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-$ ,  $-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-$  と推定し得る。この不安定ラジカルが、上記のどちらの種類か、あるいは全く別のものであるかは試料を単結晶状態にして究明する必要がある。いずれにしても、この研究で必要なのは、吸収曲線の main peak (安定ラジカル) の peak-to-peak の長さであるので (実験の項参照)、不安定ラジカルについてはこれ以上言及しない。

#### §5. 実験方法

i) 照射  $60^\circ\text{C}$ 。ガンマ線、 $5.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6$  rads の線量を室温、大気中、暗所で試料に照射した。1.5mm $\phi$   $\times$  30mm の Nylon 3 本を一試料とし、各線量、各条件について三試料ずつ用意し Build up 用の 4.2mm 厚ルサイトケースに挿入して三試料同時に照射した。

ii) 保存 照射した試料は出来る限り光の影響を除くため、一試料ずつアルミ箔に包んで保存した。保管の条件は、室温で①大気中、②真空中、および大気中で①  $0^\circ\text{C}$ 、②室温、③  $50^\circ\text{C}$ 、④  $100^\circ\text{C}$  とした。その他、 $0^\circ\text{C}$  および  $100^\circ\text{C}$  保存後照射して室温保存についても行った。

大気中保存というのは、測定時以外はアルミ箔に包んだまま大気中に放置しておいたものをいう。一方、真空中保存というのは、照射後、直ちに試料を試料管に入れ、ロータリーポンプでおよそ1分間排気(～1mmHg)し、その試料管を密封したものをいう。

iii) 測定 照射した試料は、各々の保存条件のもとで保存し、照射後1時間の時点でESR共鳴吸収を測定し、その後は初めに定めておいた時刻ごとに測定をくり返し、同じ保存の条件を保持しながら、168時間(1週間)以上の経過時間にわたり、種々の線量によるフェーディングを調べた。

試料管には、空洞のQ値を上げESRの感度を増加させるため石英管を用いた。また、測定中の装置の感度の変化を補正するために、試料の測定ごとにESRマーカの測定を同時に行った。用いたESRマーカ試料はMgOに $Mn^{2+}$ 熱拡散して作られたものである。また、測定試料の微分波形とマーカの微分波形とが逆位相になるように、マーカ試料の長さを35mmとした。

ESR測定条件を下記に示す。

	(マーカ試料)	(測定試料)
Temp.	R.T.	R.T.
R.F.	10mW	10mW
Field	$3285^{\circ} \pm 100^{\circ}$	$3370^{\circ} \pm 100^{\circ}$
Sweep Time	16min	4 min
Mod.	100KHz 2.0G	100KHz 6.3G
Response	0.3	0.3
Freq.	9.47GHz	9.47GHz

なお、フェーディング測定における測定値というのは、得られた吸収曲線のmainpeakのpeak-to-peakの長さで表わし、あくまでも相対値である。

## §6. 結果と考察

各々の保存条件でのフェーディングを調べる前に、照射した線量と発生するラジカル量との相関関係を求めた。 $5 \times 10^3 \text{ rads} \sim 1 \times 10^6 \text{ rads}$ の領域内での8種類の線量について、照射後1hr大気中保存直後、測定した結果をFig-3に示す。 $\pm 4.7\%$ の誤差で直線が得られ、この領域の線量について線量と発生量との間に比例関係があると考えられる。

ESR信号を測定する場合には、出来る限り試料による不必要な信号を取り除いた方が良い訳で、この事は他の線量計と同じである。そこで、試料の汚れによる影響を調べる目的で“Benzene”と“Water”でのWashing effectを調べた。その結果(Fig-4)、両方の溶液共、 $\pm 5\%$ 以内の変動におさまったので今回の実験ではWashing effectは考慮せずに行った。

各々の条件でのフェーディングを求める場合、試料の照射、測定は全て大気中とし保存の状

態を変化させて調べた。Fig-5 に大気中、室温で保存した時の結果を示す。線量の違いによるこのようなフェーディングの差は、線量が大きくなればより安定なラジカルが増加すると同時

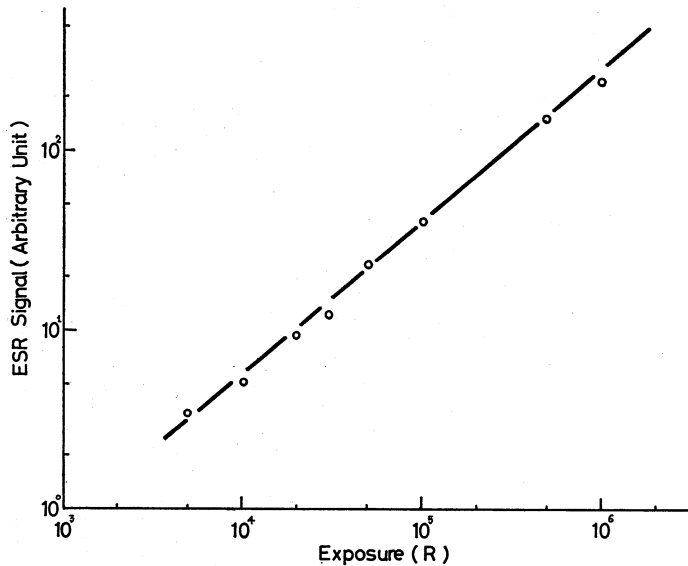


図3. 照射線量と発生ラジカル量との相関関係。

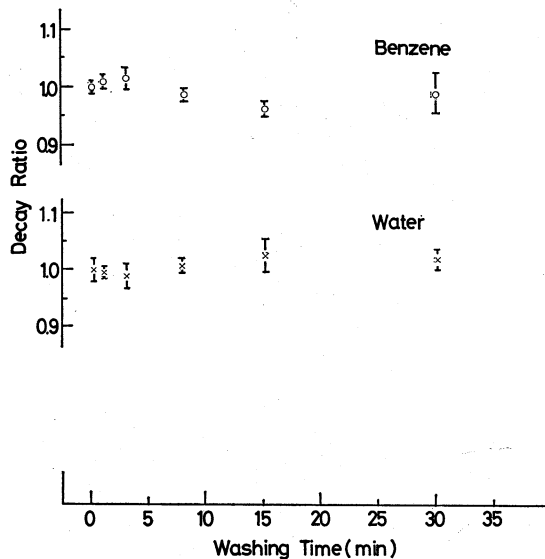


図4. 照射試料を水およびベンゼンで washing した時のフリーラジカルの減衰。

に、一方で main peak にかさなっている不安定なラジカルも増加している結果、生ずるものと推定される。1 × 10<sup>4</sup> rads の場合で 24hr (1 day) で 89 ± 7%, 168hr (1 week) で 52 ± 12% という可成りのフェーディングを示した。

“in Air” でのフェーディングの現象、即ちラジカルの減衰の原因の主なものに、生じたラジカルと酸素との反応<sup>8)</sup>が考えられる。そこで、わずかでも酸素成分を減らすため、rotary pump でおよそ 1 分間程度 (~ 1 mmHg) 排気してフェーディングを調べた (Fig-6)。1 ×

10<sup>4</sup>rads の場合、1 day で 94 ± 5 %、1 week で 83 ± 8 % となり、ややフェーディングが減少した。“in Air” および “in Vacuum” における相違を 1 × 10<sup>6</sup>rads 照射の場合について、さらに詳細に調べてみる。照射後 500hr (20day) 以上にわたり全体として “in Air” より

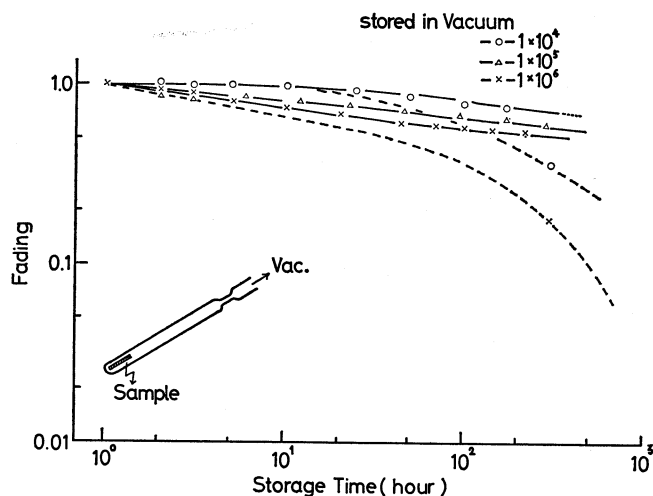


図5. 照射試料を室温、大気中に保存した時のフェーディングにおよぼす線量の影響。

“in Vacuum” の方が減衰が少ないという結果になっているが、照射後 1hr~10hr までの減衰率を両者について比較した場合、必ずしも有意な差はみられなかった。即ち、10hr では “in Air” で 65.8 ± 6.8%、 “in Vacuum” で 73.5 ± 6.5% となり overlap が生ずる。およそ 10hr から差があらわれ、100hr 後では “in Air” は急降下の曲線を描いたのに対し、“in Vacuum” は曲線の傾きがゆるやかで徐々に減衰してゆく現象を示した。このような現象は、放射線により生じたラジカルが空気中の酸素と反応しやすい事を裏づけているものと考えられよう。

次に、室温以外の温度 (0 °C, 50 °C, 100 °C) によるフェーディングの違いを調べた (Fig-

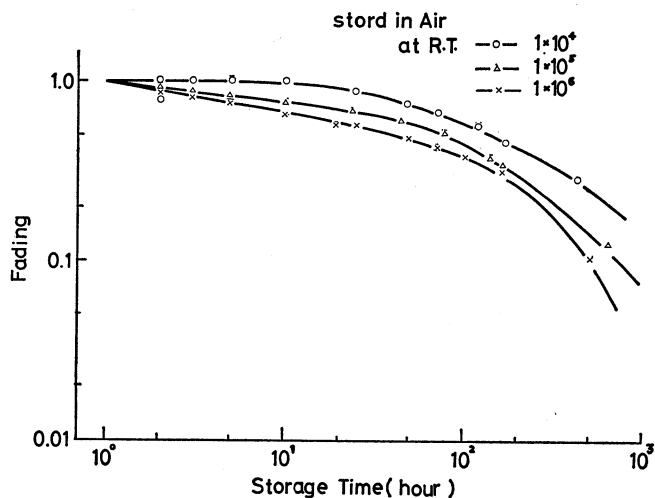


図6. 照射試料を室温、真空 (~1 mmHg 排気) 中に保存した時のフェーディングにおよぼす線量の影響。

7)。Heating には TLD (Thermo Luminescence Dosimeter) 用の電気炉を、温度計には  $0^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$  計測範囲のものを用い、 $\pm 5^{\circ}\text{C}$  の範囲で温度制御した。 $50^{\circ}\text{C}$  では 1 week でおおよそ 1% に減衰、 $100^{\circ}\text{C}$  では 1 hr 経過でラジカルの検出が殆んど不可能になってしまった。一方、 $0^{\circ}\text{C}$  に保管した場合は、1 week 以上経過しても  $97\pm 2.8\%$  という値を示し、減衰は殆んど生じなかった。(前記各線量)

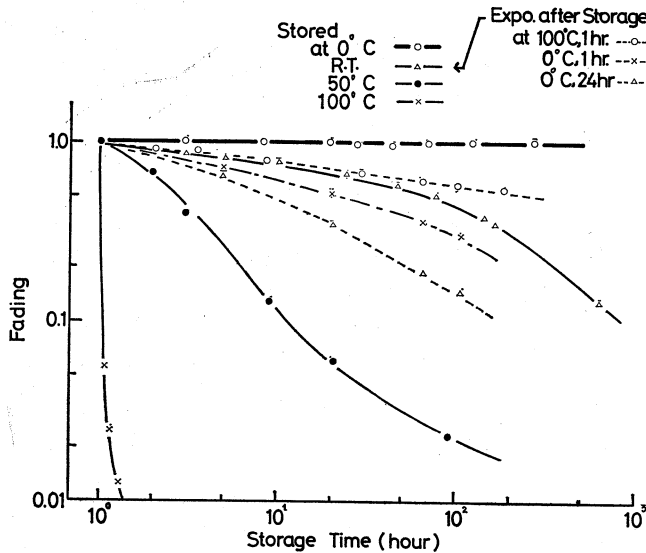


図7. 種々の温度 ( $0^{\circ}\text{C}$ , 室温,  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$ ) および前処理の違いによる室温での保存におけるフェーディング。 $0^{\circ}\text{C}$  の太実線は、図5, 6での3つの線量の重なりを示す。

同図 (Fig-7) に、同じ条件 (in Air の場合) でも、前処理によってどう変化するかを3本の点線カーブで示した。 $0^{\circ}\text{C}$ , 24hr 保存後照射、そして室温保存した場合、フェーディングが可成りはげしいのは、低温 ( $0^{\circ}\text{C}$ ) から、より高温 (室温) に上昇する事によってラジカルの再結合が活発になるからであろう。一方、 $100^{\circ}\text{C}$ , 1 hr 保存後照射、室温保存の場合は、初めから室温のみ保存の場合より減衰率が緩和するのは、高温より低温に移動する事によりラジカルの再結合が鈍化するものと推定されよう。

以上、種々の保存条件でのフェーディングにおよぼす線量の違いによる影響について調べた。その結果、“in Air at R.T.” および “in Vacuum at R.T.” に保存した場合には影響があらわれたが、 $0^{\circ}\text{C}$  に冷却保存した場合には影響があらわれたが、 $0^{\circ}\text{C}$  に冷却保存した場合には殆んど影響がみられないと同時に、フェーディング現象も無視出来るものと思われる。従って、試料照射後、直ちに  $0^{\circ}\text{C}$  以下に保存するならばナイロンを線量計としている事が可能となろう。また、照射後、一時間加熱すると、ラジカルが殆んど消滅してしまうので、この事を線量計測に必要な熱処理の条件として用いる事が出来よう。

この報告は、日本医学放射線学会・物理部会 (1976) にて口述発表を中心にまとめたものである。また、実験に用いた ESR 装置は、科学技術庁・放医研所有のものを借用したことを加筆する。



謝 辞

稿を終るにあたり、有益なる御助言を頂いた川崎医科大学核医学教室 伊藤安彦教授、川崎医療短大 佐々木匡秀副学長、ESRスペクトルの検討での北大（農芸化学教室）西村助手、さらに、Abstract 英文において御校閲頂いた川崎医療短大（医療秘書科主任）岡田助教授に深謝の意を表します。

References

- 1) Nakajima, T. Watanabe, S. : J. Nucl. Sci. Technol., **11** [12], 575~582 (1974)
- 2) Brown, J.K., McNeil, J.R. : Health Physics., **21**, 519, (1971)
- 3) Nakajima, T., Hashizume, T., Fujimoto, K. : J. Nucl. Sci. Technol., **10** (4), 202 (1973)
- 4) Kato, T. : 放射線科学 **17** (10), 199, (1974)
- 5) Hirota, K. : No.13, 238 (1967) 電子スピン共鳴吸収 (実験化学講座) 丸善
- 6) Raymond S. ALger ESR 実験技術とその応用, (1973) 現代科学
- 7) 桜内著プラスチック材料読本 (1971) 工業調査会
- 8) Miller, A.A. : J. Phys. Chem., **63**, 1755 (1959)