

放射線を検出し、高い感度で発色する新しい機能性色素材料を開発

この色素を利用し、放射線照射の有無が一目で判定できる高感度放射線検出ラベルを実現した

わずかな量の放射線に対しても、高い反応性で無色体から（下図のカラーフォーマー分散フィルム（0Gy）では、試料作成時に蛍光灯などの自然光からの紫外線により多少発色体に変化してしまっているが、カラーフォーマー自体は未照射時には無色である。）発色体に変化する新規のカラーフォーマー材料の合成とその固相化を研究。人間が全身に被爆しても臨床的症状が見られないγ線線量200mSv（シーベルト）（注2）をさらに下回る100mSvでの検出を可能にしました。これは人間の健康管理にも使用できるレベルであり、放射線関連施設での作業員の健康安全管理に役立つ。

- 電子線、X線、γ線、粒子線などの放射線を利用するさまざまな分野で利用可能。滅菌や血液照射などに用いる医療分野、ゴムやプラスチックの着色・強化などに用いる工業分野、ジャガイモの発芽防止や品種改良に用いる農業分野、非破壊検査などのさまざまな産業分野において、被照射物への放射線の照射の有無を確認するインジケータ（検知器）として利用できます。
- 放射線照射施設での作業員の健康安全管理のためのインジケータ、照射位置や照射強度の確認をするインジケータとして利用できます。
- 非破壊検査での放射線透過写真フィルムへの応用も期待されます。

競合技術への強み

	感度	タイプ	その他
(1) NAmSD社 UVラベル	△ 1-25kGy	フィルム	—
(2) 日油技研 UVラベル	○ 5-250mJ/cm ² (注3) (水銀灯(紫外光)による)	フィルム	紫外線の当たらない状況で、100℃、10分による発色は確認されず。
(3) 本研究技術	○ 1Gy以下0.25mM濃度のアセトニトリル中で、100Gyのγ線照射で約5の吸光度変化を示す	溶媒（水や有機溶媒）、フィルムに分散して使用	置換基を換えることで、広範囲の検出が可能

▲機能性色素材料の従来技術と本研究の比較

- ① **高感度**：200mSvのγ線を視認できる放射線検出ラベルをアセトニトリル溶液として実現。これは従来品の1,000倍の感度であり、これまで感度が低すぎて色素線量計を利用できなかった分野での実用が可能となります。また、人間の健康管理にも使用できるレベルまで感度を上げられたことは、革新的な成果といえます。
- ② **高い安定性**：新規開発のカラーフォーマー材料は冷暗所で保存すれば約1か月発色せず、保存性に優れています。
- ③ **取り扱いが容易**：固相化することで、従来の液相系にあった液漏れなどの懸念がなく、容易に取り扱うことができます。
- ④ **高い安全性**：引火性や毒性が低く、安全性が高まっています。
- ⑤ **環境負荷を低減**：固相あるいは水溶液の検出ラベルでは、従来の液相系にあった有機溶媒を使用することによる廃液処理にかかる環境負荷がなくなります。

ここがポイント

現在、電子線、X線、γ線、粒子線などの放射線は、多くの産業分野で利用されています。そのため、人体の放射線被曝の監視や被照射物への照射確認などについて、低線量の放射線検出がきわめて重要となっています。本研究では、100mSvのγ線を視覚により検出できる実用的な固体ラベルの開発を目標に、放射線照射に対して高い反応性で無色体から発色体に変化するカラーフォーマー材料を開発しました。

フェノキサジン系カラーフォーマー、カルバモイル基で保護されたフェノキサジン系カラーフォーマー、フェナジン系カラーフォーマーを中心に40種近くの新規カラーフォーマーを合成し、γ線照射による発色能を評価。その結果、フェナジン系カラーフォーマーの0.25mM濃度のアセトニトリル溶液において、100Gyの照射で約5の吸光度変化を示すことを見出しました。シヒドロフェナジン系カラーフォーマーは同条件の照射で吸光度変化が約0.1であることから、目標であった1Gy以下で視認可能な発色系の実現が可能と考えられます。

また、シヒドロフェナジン系カラーフォーマーの固相

化をめざし、光硬化性樹脂中へカラーフォーマーを分散させることを考え、分散媒体としてBis(3,4-epoxycyclohexylmethyl) adipate (resinB) を用いて作製した試料で、放射性照射による発色を確認しました。

ブレイクスルーへの道のり

2001年：フェノキサジン系のカラーフォーマーがγ線照射で良好な発色を示すことを見出す。

2002年：カラーフォーマーを種々検討しながら、フェノキサジン系カラーフォーマーにおいてもさまざまな保護基を導入。固体分散試料を検討。

2003年：カルバモイル置換フェノキサジン系カラーフォーマーで従来の100倍の発色感度を実現。

2004年：それまでに得たカラーフォーマーとその保護基の組み合わせから、高感度な放射線検出材料の創製が可能と考え、平成17年度第一回産業技術研究助成に応募し採択される。

2005年：産業技術研究助成が開始。設計指針にもとづき、新規カラーフォーマーの合成に着手。溶液でのγ線に対する応答を評価するとともに、カラーフォーマーをポリマーへ分散させた試料の作成と評価にも着手。

2006年：フェノキサジン系カラーフォーマーで保護基の評価を行い、より高い発色能を持つカラーフォーマーの前駆体となるフェナジン系色素の合成に着手。

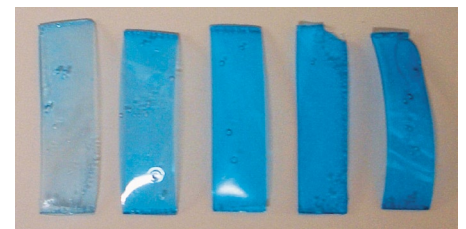
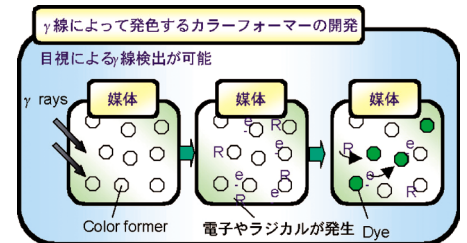
2007年：新しいフェナジン色素の合成方法が確立し、当初予定していたカラーフォーマーの合成を完了。一方で、ポリマーに分散して固体化した発色材料の感度が思わしくなく、カラーフォーマーのみで発色させるアモルファスカラーフォーマーやゲル化への鍵となる水溶性カラーフォーマーの合成、及びさまざまな増感剤の検討を行う。

■サクセス・キー

最初のアイデアを、本プロジェクトの前身となる研究「高感度γ線検出のための機能性色素の開発」（平成12～14年度、日本原子力研究所公募研究）の際に得ていたことが、結果として成功の鍵となりました。新しい発色を考えるときに、従来のフェノキサジン系色素に電子線以外で外れやすい保護基を導入すれば、よりよい発色形態ができるのではないかと発想です。放射線においてはどんな構造が外れやすいかが良く分かっていなかったため、最初に「あたり」がっていたことは幸運でした。

■ネクスト・ストーリー

現在、我々の研究グループでは高感度に発色するカラーフォーマー材料を無色のまま感度を落とさずに固相化する事に課題があります。それは固相化は実現したものの固相化の際、紫外光などにより発色したり、目視で確認できる際感度が予想されたものより低い等です。うまく固相化できれば、より感度が上がると考えており、研究をすすめています。今後は、この技術分野に明るい異分野の企業・研究機関の方々と連携し、共同研究を



▲ガンマ線で発色するカラーフォーマーの概念図（上）。γ線の照射により生じた電子（e⁻）や媒体が分解してできたラジカル（R）がカラーフォーマーに作用してカラーフォーマーが発色体へと変化する。カラーフォーマー分散フィルム左から0、100、300、500、700Gy(注4)の強度のγ線を照射したもの（下）

を進めたいと考えています。

カラーフォーマー材料は光強度パターンを色の濃淡として感じることから、本研究のコンセプトを応用すれば、ナノパターンニングの感光物質として応用でき、周期的に色の濃淡構造をもつ光学材料を実現する革新的な材料となる可能性があります。またこの材料は、電子線や重粒子線(注5)などの電磁波以外の放射線にも応用でき、X線や電子線リソグラフィ（電子線描画によるナノレベルのパターンニング）や放射線治療の分野への応用展開も期待できます。さらに、媒体をゲル化することにより、ガン治療に用いられる重粒子線の三次元検出への展開も望めます。

(注1) 機能性色素のひとつ。それ自体は無色だが、顕色射と出会うことによって発色する。本研究ではカルバモイル基保護基を有するフェノキサジン系カラーフォーマーを材料に用いた。

(注2) Sv（シーベルト）は人体が放射線にさらされる（被曝）大きさの単位。SvはGrの値に放射線の種類ごとに定められた放射線荷重係数をかけて算出する。

(注3) 数字はメーカのカタログに記載されているデータ。試料の厚さを1mmとすると、1mJ/cm²=0.1Gyを意味するため、感度としては0.5～25Gyとなる。

(注4) Gr（グレイ）は放射線に照射されたときの、物質の吸収線量の単位。1キログラムの物質に1ジュールの放射エネルギーが吸収された時の吸収線量が1グレイ。

(注5) 加速器から得られる重粒子線は、放射線療法のひとつとしてガン治療に用いられている。病巣部に効果を集中できることから、X線や陽子線に比べて治療効果が高く、また副作用も少ない。

