

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 15 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18322

研究課題名(和文)自己増殖型の化学反応を用いた極低濃度ストロンチウムの高感度発光センサーの開発

研究課題名(英文)Development of highly sensitive luminescence sensor of extremely low concentration strontium with self-immolative chemical reaction

研究代表者

久松 秀悟(hisamatsu, shugo)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・物質科学研究センター・博士研究員

研究者番号：20736277

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は極低濃度の放射性ストロンチウム90を検出する高感度発光センサー開発が目的である。目的を達成するために「自己増殖型の化学反応システム」を考案した。システムは(1)ストロンチウムイオンを認識・媒介物質を放出する部位( )放出された媒介物質を増幅する部位( )増幅した媒介物質で化学発光する部位の3成分で構成され、各成分を連続的に反応させることで高強度の発光を検出する。媒介物質にフッ化物イオン(Fイオン)を用いて、最も重要な( )から( )の反応過程を重点的に研究した。判明したFイオンの増幅剤と化学発光物の最適混合比を用いて、Fイオンが極微量(0.20 nmol)でも発光による検出を達成した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to develop highly sensitive luminescence sensor for detecting extremely low concentration of radioactive strontium 90. In order to achieve the objective, "self-immolative chemical reaction system" was devised. The system consists of three components: (1) a site that recognizes strontium ion, releases a mediator ( ) a site that amplifies the released mediator ( ) a site that chemiluminesces with the amplified mediator. High-intensity luminescence is detected by continuously reacting. We focused on the most important reaction process ( ) to ( ) by using fluoride ion (F ion) as a mediator. By using the optimal mixing ratio of the F ion excitation agent and the chemiluminescent substance which was found out, detection by luminescence was achieved even in a trace amount (0.20 nmol) of F ion.

研究分野：有機化学

キーワード：化学発光センサー 自己増幅 極微量検出 フッ化物イオン 連鎖的化学分解反応

### 1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所における事故により、環境中に大量の放射性セシウム( $^{137}\text{Cs}$ )が放出された事を受けて、福島県内の汚染地域ではこれに伴う除染作業や汚染土壌の回収が行われている。一方、 $^{137}\text{Cs}$  に対して放射性ストロンチウム( $^{90}\text{Sr}$ )の放出量はその約 100分の1である事が分かっている。しかしながら、 $^{90}\text{Sr}$  は人体に取り込まれると骨成分のカルシウムと交換され、蓄積される性質を持つ。そのため、 $^{137}\text{Cs}$  の生物学的半減期が 70~100日であるのに対し、 $^{90}\text{Sr}$  は約 50年とされ、内部被ばくによる骨肉腫を誘発する事がよく知られている。それにも関わらず、 $^{90}\text{Sr}$  の汚染状況はほとんど明らかにされていないのが実情である。この原因は、放出された $^{90}\text{Sr}$  が $^{137}\text{Cs}$  に比べて量が少なく、かつ、 $^{90}\text{Sr}$  自体が線を放出しない事にある。そのため、サーベイメーターによる簡易的な検出ができず、実態を把握する事に多くの時間を要している。国外における原子力発電所の事故では、未だに $^{90}\text{Sr}$  が環境中に残存しており、人体に与える影響が問題視されている。この事を鑑みると、我が国においても $^{90}\text{Sr}$  に対する対策を考えるべきであり、現在よりも高感度、かつ、短時間で $^{90}\text{Sr}$  を検出できるシステム必要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、極低濃度の $^{90}\text{Sr}$  の検出を目指した高感度発光センサーを開発する事を目的とする。環境中で微量に存在する $^{90}\text{Sr}$  を高感度で検出して処理する必要があるが、線を放出しない $^{90}\text{Sr}$  の検出限界濃度は高く、その定量も多くの時間を要するのが現状である。これに対して本提案では、極低濃度でも簡便に $^{90}\text{Sr}$  を検出できる発光増幅システムを構築する。微量な $^{90}\text{Sr}$  をトリガーとし、系中に多量の自己発光物質を放出させる事で発光強度を増幅させるセンサーを構築する。

### 3. 研究の方法

本研究で考案したセンサーは3成分で構成され図1の(A)-(C)の順に連動し、最終的に発光が発現する。(A) 金属イオンの認識によるF<sup>-</sup>の放出。(B) F<sup>-</sup>の自己増幅による系中F<sup>-</sup>の指数関数的な増加。(C) 多量のF<sup>-</sup>がもたらす多量な自己発光部位の放出による高強度な発光の発現。ここで増幅させたF<sup>-</sup>を効率よく発光へと変換できる発光様式として、化学発光を用いる。化学発光を用いる理由としては、発光の際に励起光や電力といった外部エネルギーを必要とせず、分子の分解エネルギーによって発光が起こるため、反応条件によって発光自体を制御できるからである。これにより、(B)から(C)への過程において、(B)と(C)のそれぞれの分解反応をF<sup>-</sup>を媒介にして、接続できる。特に本研究では、(B)から(C)への過程をセンサー系の最も重要な機関であると考え、この過程について重点的

に研究を行った。各成分の分解・増幅過程は核磁気共鳴(NMR)測定特に、 $^{19}\text{F}$ -NMR測定を用いて追跡した。また化学発光の発光挙動に関しては発光スペクトル測定による分析を行った。

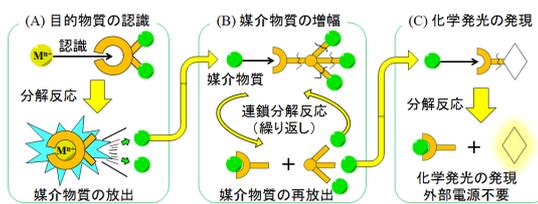


図1. 3成分で構築される発光センサーの模式図

### 4. 研究成果

今回、化学発光光源として、ジオキセタン誘導体である化合物1を採用し、またフッ化物イオンの増幅剤としては増幅剤2を設計・合成した(図2)。

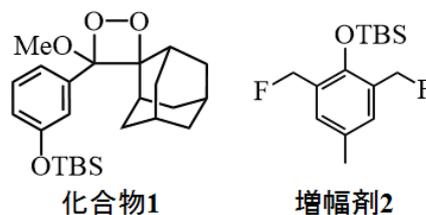


図2. 化学発光化合物1と増幅剤2

最初に化学発光源として用いた化合物1についてその発光特性の調査を行った。化合物1はフッ化物イオンに対して選択的に脱保護される保護基を持ち、この保護基が外れることで化学発光が誘起される。この化学発光スペクトルを測定すると、471 nmに極大波長をもつ青色の発光を観測し、時間経過による波長の変化はなかった。そこで測定波長を471 nmに固定し、添加するTBAFの当量を変えて、発光の経時変化を測定した(図3)。その結果から、加えるF<sup>-</sup>の量によって発光強度が異なり、0.21 μmol以下のF<sup>-</sup>では、発光が検出できないことが分かった。したがって、加えるF<sup>-</sup>の量が0.21 μmol以下の条件で、増幅機構を経由して化合物1の発光が検出できれば、「増幅」から「発光」の過程が達成できたといえる。

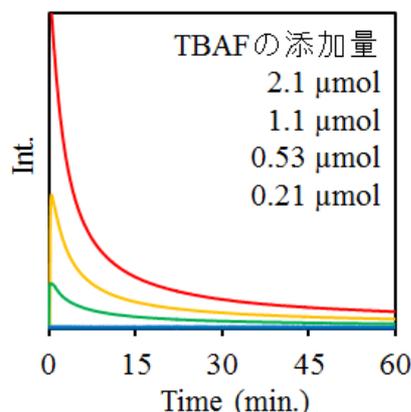


図3. 化学発光の経時変化

次に成分(B)の F<sup>-</sup>の増幅剤として作製した増幅剤 2 を用いて F<sup>-</sup>の増幅を試みた。この増幅剤 2 は 1 つの F<sup>-</sup>に対して、分解反応を起こし、新たに 2 つの F<sup>-</sup>を放出することが性能を有する。またこの増幅剤自体の分解反応は、少量の F<sup>-</sup>であっても、図 4 に示した経路で自己分解反応が繰り返される。そして、最終的に用いた増幅剤 2 は分解反応を起こして全て消費される。理論上、N mol の増幅剤 2 から 2<sup>N</sup> の割合で 2N mol の F<sup>-</sup>が放出されるが、反応に放出された F<sup>-</sup>の半分が再度分解反応に消費されるため、用いた増幅剤 2 と同 mol 数の F<sup>-</sup>が系中に残存することとなる。

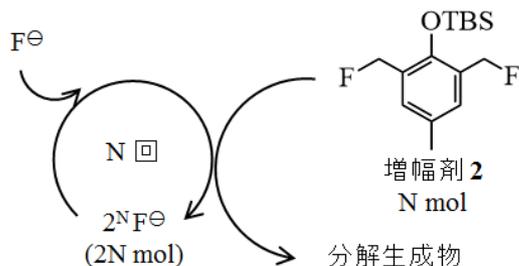


図4. 増幅剤2の自己分解反応

この増幅剤 2 の分解過程における経時変化を <sup>19</sup>F-NMR を用いて、追跡した。増幅剤 2 は F<sup>-</sup>を添加後、時間が経過するにつれて、増幅剤 2 由来のピークが徐々に減少し、分解生成物由来のピークが徐々に増大する現象が観測された。これらの 2 つのピークの関係から増幅剤 2 の転換率を算出し、加える F<sup>-</sup>の量を変化させたときの反応時間と転換率を調査した(図 5)。図 5 のグラフより、いずれの添加量の場合においても、反応が始まると 15 ~ 30 分程度の間迅速に増幅剤 2 が全て消費されることが分かった。また時間はかかるが、加える F<sup>-</sup>が  $2.0 \times 10^{-4} \mu\text{mol}$  というごく少量であっても分解反応が進行して、系中の F<sup>-</sup>を増幅できることが明らかとなった。

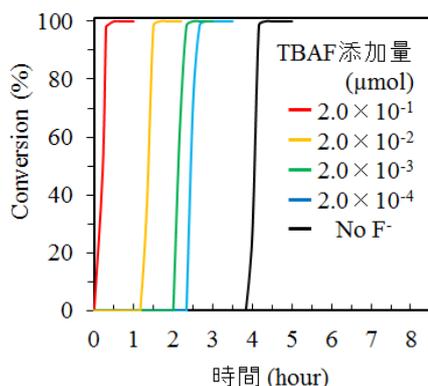


図5. 誘導体2によるF<sup>-</sup>の増幅挙動

これまでに明らかとなった化合物 1 と増幅剤 2 の性質を考慮して、F<sup>-</sup>の自己増幅から化学発光への過程について調査した。具体的には、化合物 1 および増幅剤 2 の増減に対して得られた測定結果から、発光挙動や増幅度合

を考察した。ここで、得られたスペクトルの 2 時間分の面積を発光収量とし、プロットしたグラフも考慮した。図 6 は化合物 1 の使用量を変化させたときの発光スペクトルの経時変化(図 6 a)と発光収量の変化(図 6 b)である。これらの結果より、初期段階において、化合物 1 が増加するにつれて発光強度や発光収量が増加する傾向がある。しかしながら、ある地点から減少傾向へ変化した。これは化合物 1 が多ければ、発光性が高くなるわけではないことを示しており、化合物 1 に対して、増幅剤 2 が 2.3 等量の時、発光収量が最も高くなると算出された。

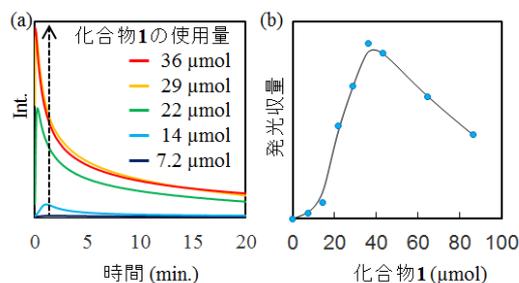


図6. 化合物1の使用量に対する発光性の変化

同様に増幅剤 2 の使用量を変化させた際の結果が図 7 である。化合物 1 の場合と同様に、これらの結果から、発光強度や発光収量は増幅剤 2 の量が増加するにつれ、前半は増加傾向を示すが、さらに量が増える後半において、強度や収量は減少傾向となっている。これは、増幅される F<sup>-</sup>が誘起する「発光」と誘導体 2 の分解生成物による「失活」が競合しているためと考えられる。つまり、誘導体 2 も過剰量では発光性が逆に低下することを示している。またこの結果より、化合物 1 に対して、誘導体 2 が 2 倍量の時、発光収量が最も高くなると算出された。

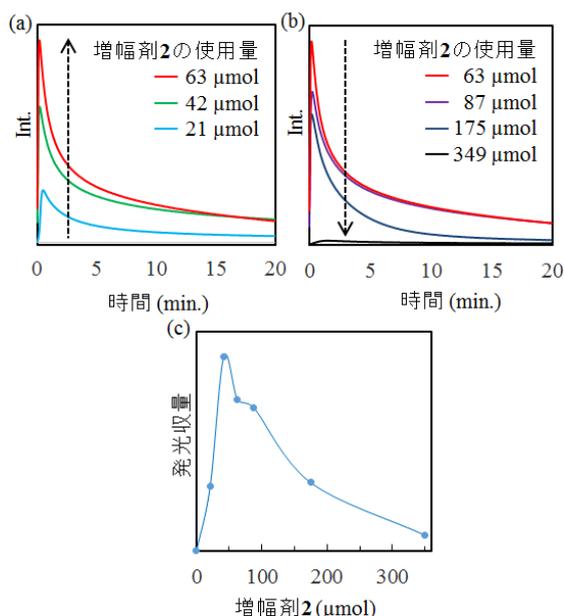


図7. 増幅剤2の使用量に対する発光性の変化

よって、図6及び7の結果と合わせると、発光強度と収量が最高値になる化合物1と増幅剤2の最適な混合比が存在すると考えられる。そして、その最適混合比は化合物1に対して増幅剤2が2~2.3当量の時であると算出された。

算出された化合物1と増幅剤2の最適混合比を用いて、<sup>19</sup>F-NMRで追跡可能(図5)であった最低量のF<sup>-</sup>( $2.0 \times 10^{-4}$  μmol)を添加した場合でも、増幅により発光が検出可能かどうか調査した。その結果、図8に示すように、増幅剤2を用いない場合、当然ながら発光は検出できなかった。これに対して、増幅剤2を用いることで、十分な発光強度を持った発光が検出された。

以上、増幅剤2を用いてF<sup>-</sup>の増幅過程を経ることで、極少量のF<sup>-</sup>( $2.0 \times 10^{-4}$  μmol)であっても、明らかな発光としてF<sup>-</sup>を検出することに成功した。

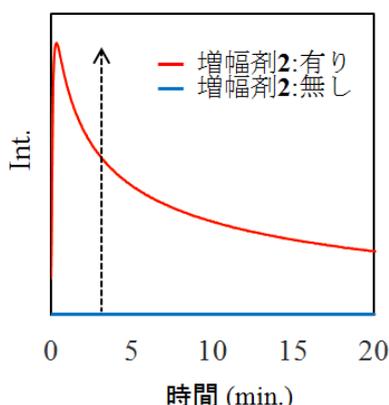


図8. 増幅剤2を用いた際の発光検出  
(F<sup>-</sup>の添加量: $2.0 \times 10^{-4}$  μmol)

以上より、F<sup>-</sup>を媒介物質にすることでセンサー系の成分(B)から(C)の過程について、それぞれの分解反応をつなぎ、極少量のF<sup>-</sup>( $2.0 \times 10^{-4}$  μmol)を、増幅を経て発光として検出する事に成功した。この増幅機構は目的物質を認識し、フッ化物イオンを放出できる認識部位を作製し、それと接続する事で、極少量の目的物質を検出できる発光センサーを構築可能である。また当然ながら、フッ化物イオン自体の発光センサーとしても利用できる可能である。今回、作製した成分(B)F<sup>-</sup>の増幅剤による系中F<sup>-</sup>の増幅から成分(C)増幅されたF<sup>-</sup>による化学発光の発現の過程は現在、論文にまとめ投稿中である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 1件)

発表者:久松秀悟

発表表題:極微量物質を検出するための発光

#### センサーの開発

学会等名:公開シンポジウム「福島環境回復における安心・安全を支える科学を考える」

発表年月日:2016年2月21日

発表場所:ビジョンセンター東京(東京)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

久松 秀悟 (HISAMATSU, Shugo)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機

構・原子力科学研究部門・物質科学研究セ

ンター・博士研究員

研究者番号:20736277

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号:

##### (4) 研究協力者

( )