

金ナノ粒子二量体を利用したシングルナノサイズプラスチックの検出

Detection and Identification of Sub-nano Plastics and Single-digit Nanoplastics Using AuNP Dimers

慶大理工 ○袖山力哉, 江刺家恵子, 斎木敏治

Keio Univ. ○Rikiya Sodeyama, Keiko Esashika and Toshiharu Saiki

Email: rikiyasode@keio.jp

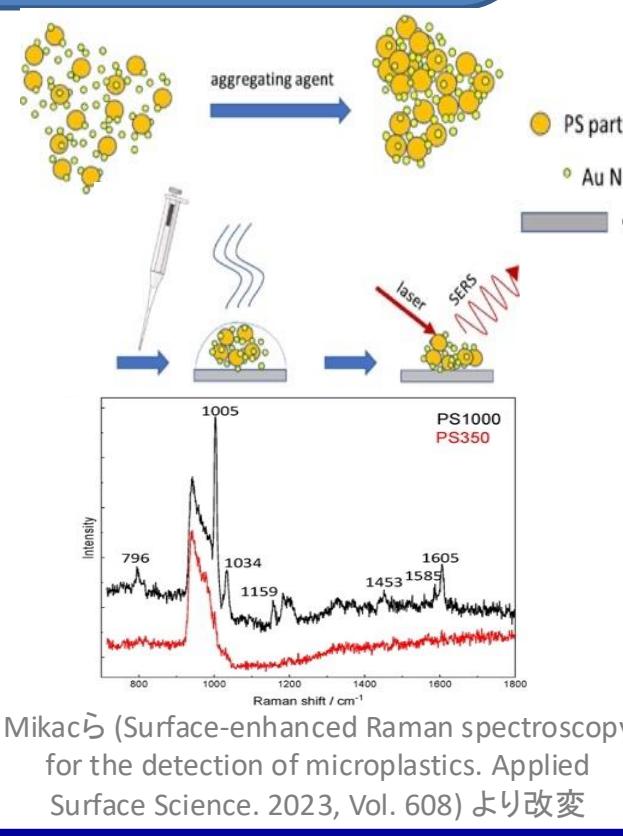
導入：研究背景とプラスチック粒子の検出における従来手法と本研究の比較

プラスチック粒子の危険性

- プラスチック粒子の摂取が健康被害を及ぼすことが懸念されている
- 小さいほど、粒子は摂取されやすく、より健康リスクが高い
- 5 nm以下の粒子は細胞膜を透過でき、免疫に検知されないという性質を持つため、特に危険性が高い

従来手法による プラスチック粒子の同定

- 従来の研究は金ナノ粒子(AuNP)の凝集体を使用し、ナノプラスチックを検出していった
- AuNPの凝集体は形状が様々なため、十分ラマン信号を増強できず、10 nm以下の粒子は検出できない
- シングルナノサイズ(< 10 nm)のプラスチック粒子の検出を行っている研究はない



本研究

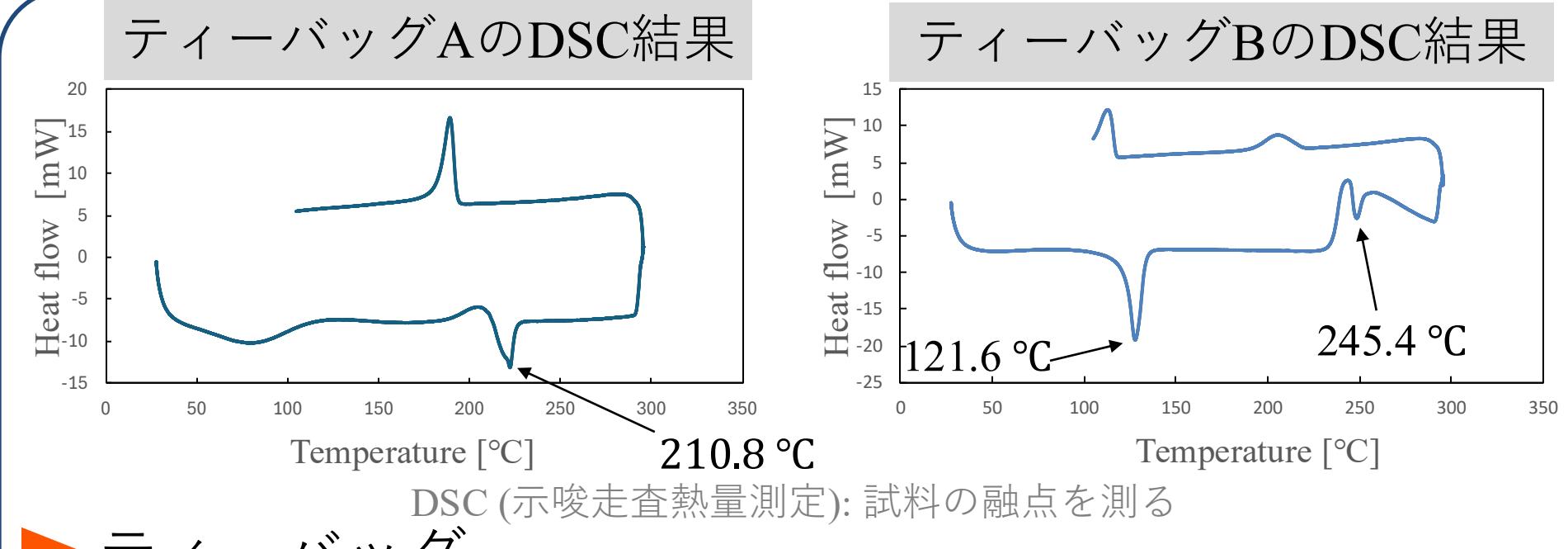
- 本研究では、形状が一様であるAuNP二量体のみの溶液で検出を行った
→ LSPR(局在表面プラズモン共鳴)が一様であるため、ラマン信号が強くなる
- 先行研究によると、ティーバッグはナノプラスチック(NPs)を放出
→ ティーバッグAとBを用意し、シングルナノサイズのプラスチック粒子の検出・同定を行った

実験方法：プラスチック粒子を吸着したAuNP二量体の調製

ティーバッグ・粒子の材質分析

原材料名

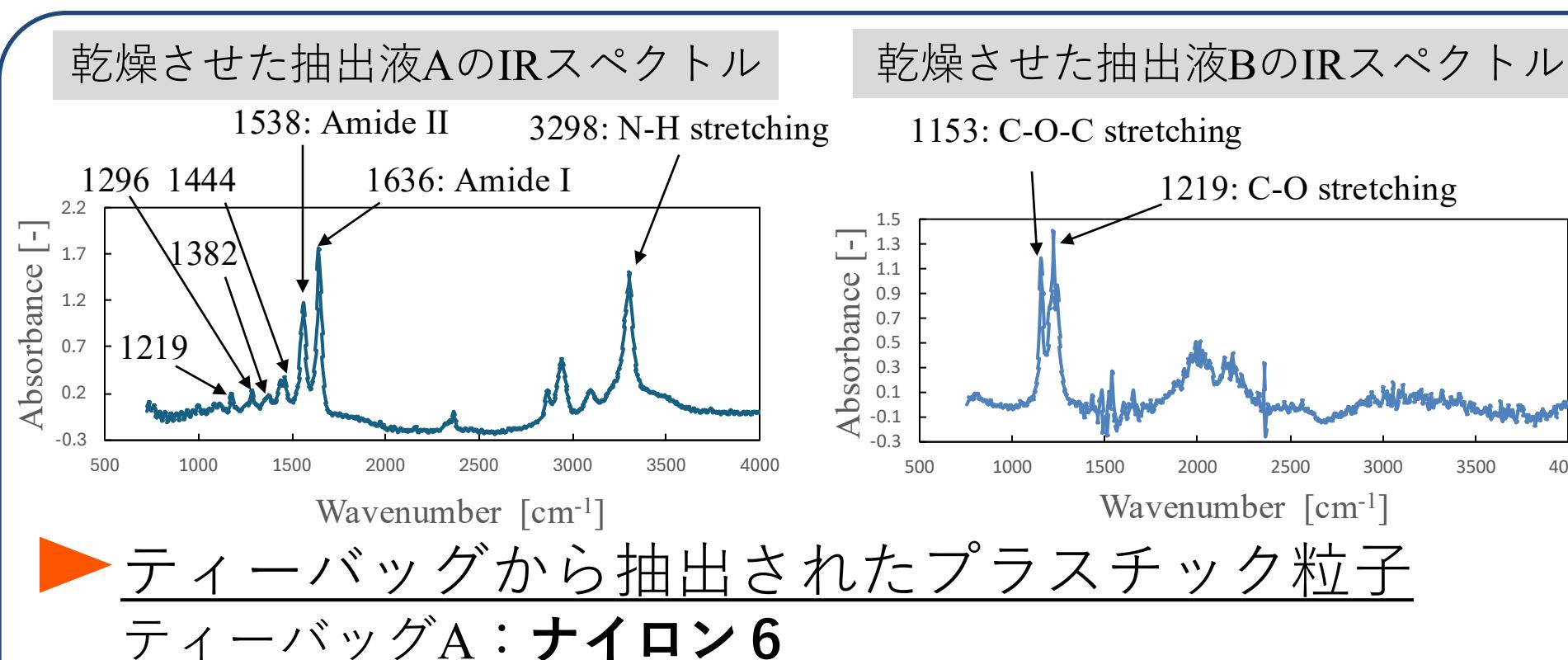
ティーバッグA: ナイロン
ティーバッグB: ポリエチレン、ポリエステル



特定の材質が不明

ティーバッグ

ティーバッグA: ナイロン6
ティーバッグB: ポリエチレン(PE), ポリエチレンテレフタート(PET)



ティーバッグから抽出されたプラスチック粒子

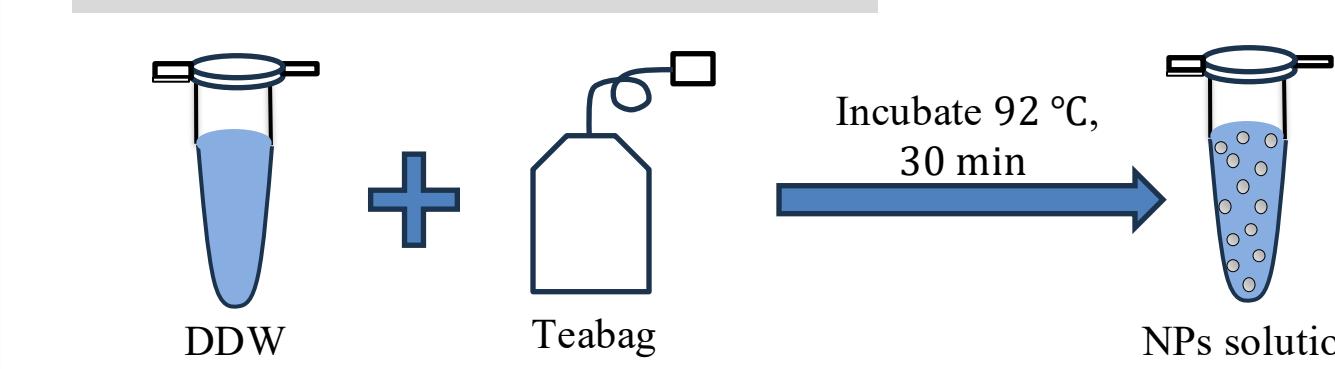
ティーバッグA: ナイロン6

ティーバッグB: PE

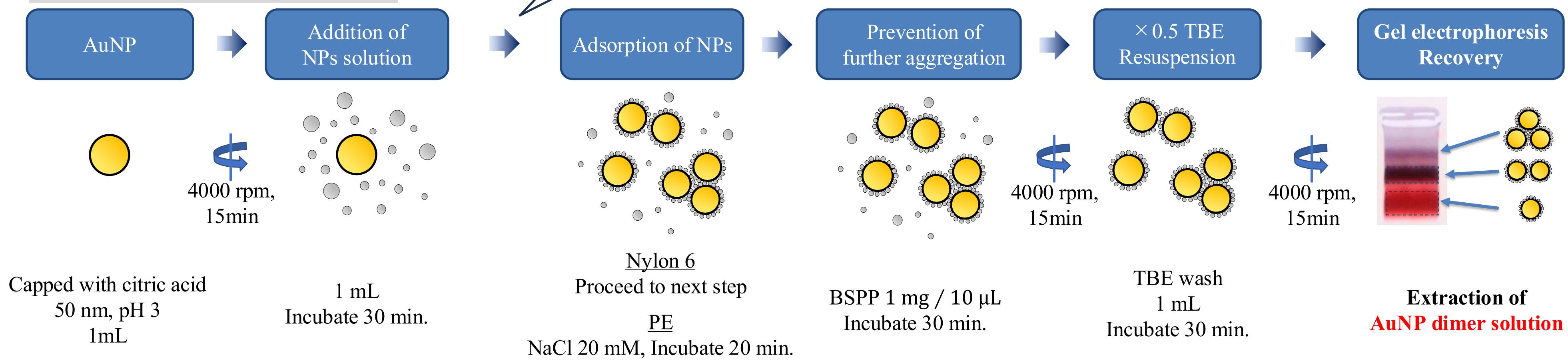
AuNPとプラスチック粒子の性質

	AuNP	ナイロン6	ポリエチレン(PE)
表面電荷	負	正	負
濡れ性	疎水性	親水性	疎水性
AuNPとの吸着法		クーロン力	疎水効果

NPs抽出液の調製



AuNP二量体溶液の調製



実験結果：プラスチック粒子の評価および検出・同定

シミュレーション結果

COMSOL Multiphysics

3次元空間

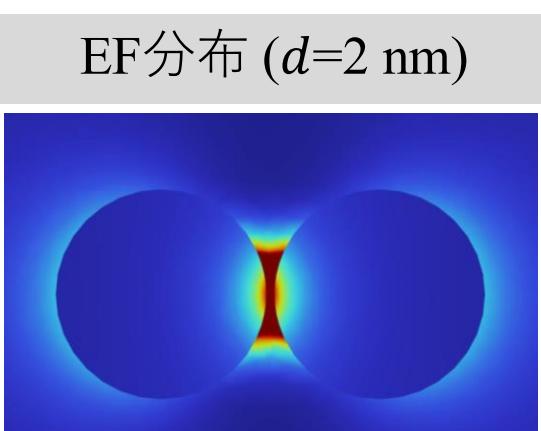
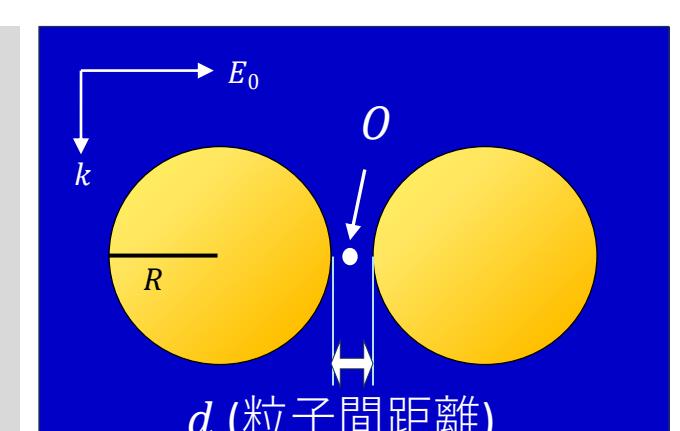
SERS EFは点Oで計算

$$SERS EF \propto |EF|^4 = \left(\frac{|E_0|}{|E_0|}\right)^4$$

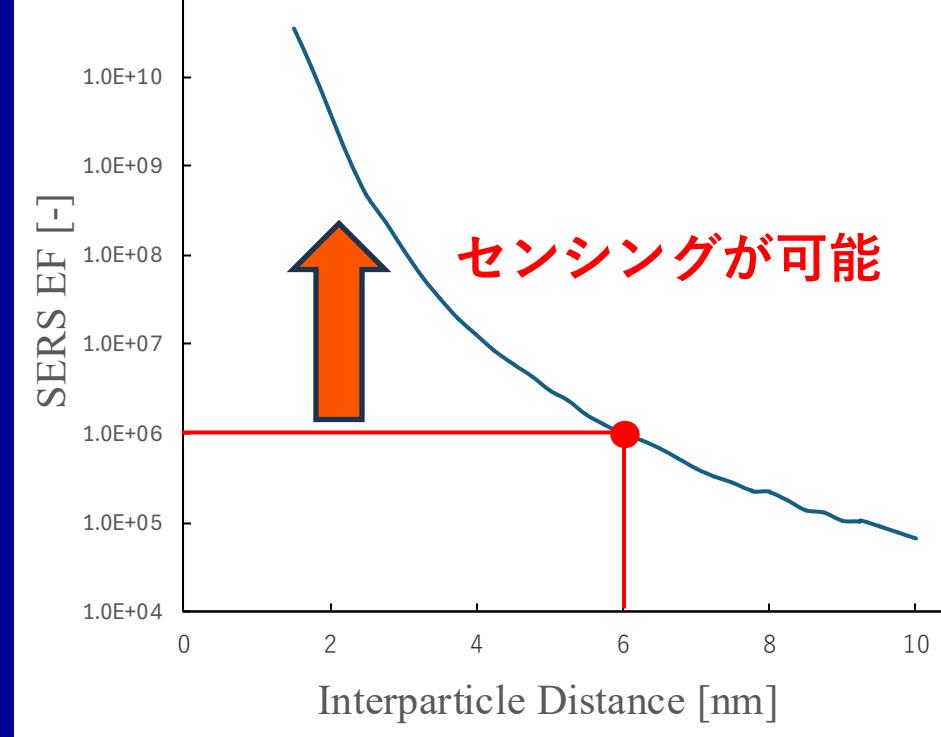
$$|E_0| = 10^6 V/m$$

$$R = 25 nm$$

$$\lambda = 633 nm$$



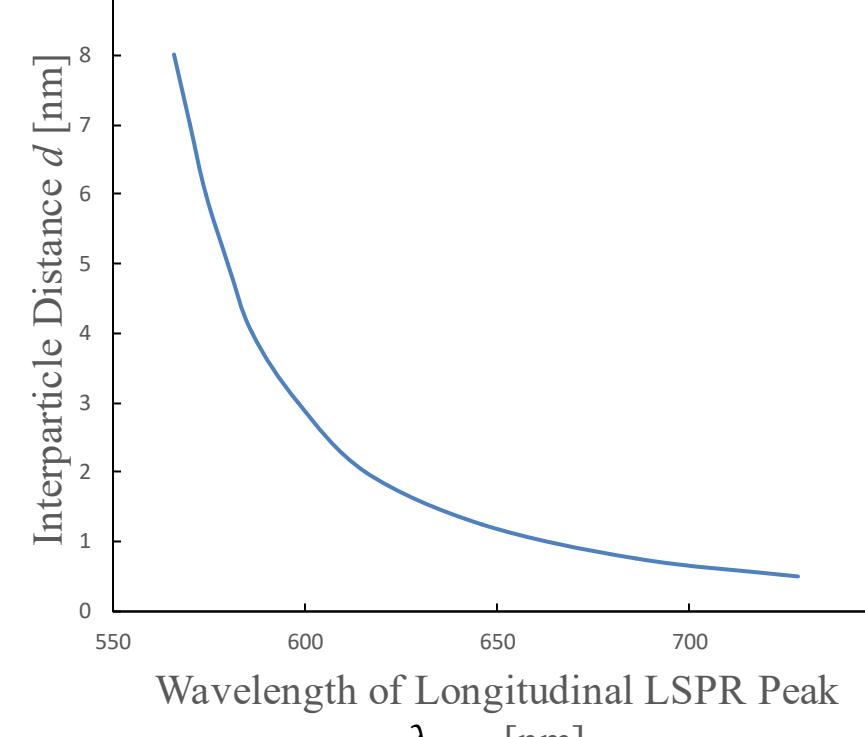
SERS EFの粒子間距離依存性



センシングを可能とするためには、
 $|EF|^4 \geq 10^6$ が必要

$d < 6 nm$ で
検出が可能である

縦モードLSPRピークの波長と 粒子間距離の関係

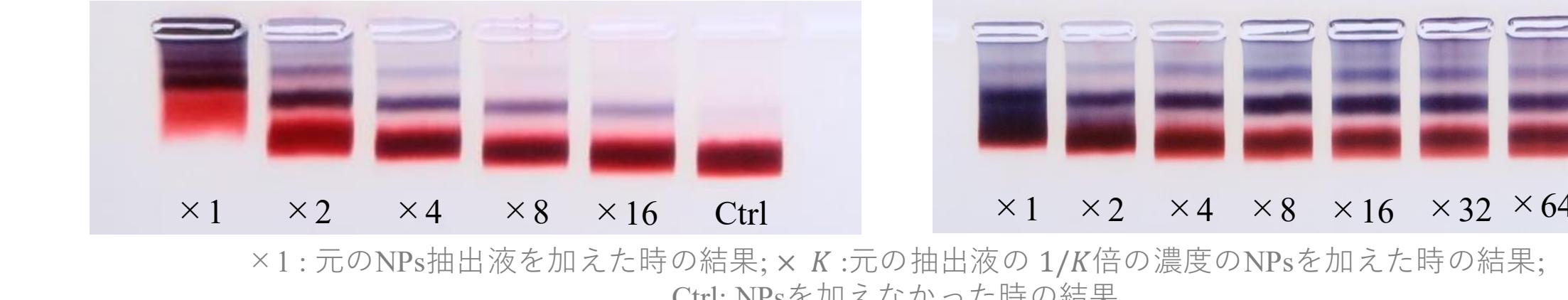


近似式

$$d = 1.41 \times 10^{12} \exp(-0.0462 \lambda_{LSPR}) + 20.9 \exp(-0.00312 \lambda_{LSPR}) - 1.69$$

粒子間距離を、縦モード
LSPRピークの波長 (λ_{LSPR})
から求められる

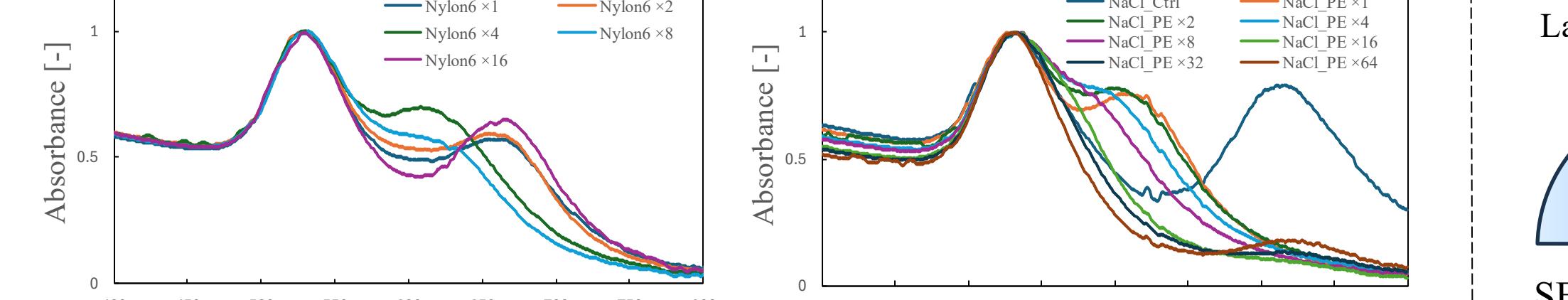
ナイロン6粒子を加えた時の電気泳動結果



×1: 元のNPs抽出液を加えた時の結果; ×K: 元のNPs抽出液の1/K倍の濃度のNPsを加えた時の結果。

Ctrl: NPsを加えなかった時の結果

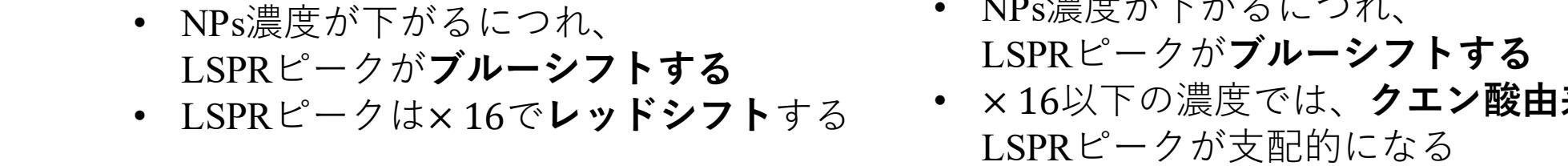
PE粒子を加えた時の電気泳動結果



×1: 元のNPs抽出液を加えた時の結果; ×K: 元のNPs抽出液の1/K倍の濃度のNPsを加えた時の結果。

Ctrl: NPsを加えなかった時の結果

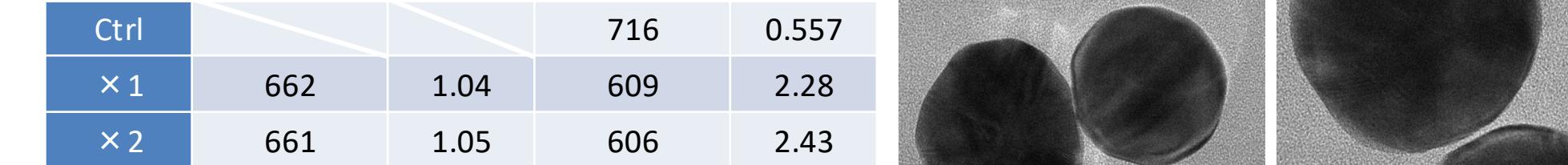
ナイロン6粒子を加えた時の 吸光度スペクトル



• NPs濃度が下がるにつれ、
LSPRピークがブルーシフトする

• x16以下の濃度では、クエン酸由来の
LSPRピークが支配的になる

PE粒子を加えた時の 吸光度スペクトル



• NPs濃度が下がるにつれ、
LSPRピークがブルーシフトする

• x16以下の濃度では、クエン酸由来の
LSPRピークが支配的になる

実験結果

NPs濃度が高くなるにつれて

• 二量体の移動度：低下

• 二量体バンドの濃度：増加

► NPsがAuNP二量体に吸着している

SERS

Laser

TEM画像

Ctrl

NaCl Ctrl

NaCl PE x1

NaCl PE x2

NaCl PE x4

NaCl PE x16

NaCl PE x32

NaCl PE x64

NaCl PE x128

NaCl PE x256

NaCl PE x512

NaCl PE x1024

NaCl PE x2048

NaCl PE x4096

NaCl PE x8192

NaCl PE x16384

NaCl PE x32768

NaCl PE x65536

NaCl PE x131072

NaCl PE x262144

NaCl PE x524288

NaCl PE x1048576

NaCl PE x2097152

NaCl PE x4194304

NaCl PE x8388608

NaCl PE x16777216

NaCl PE x33554432

NaCl PE x67108864

NaCl PE x134217728

NaCl PE x268435456

NaCl PE x536870912

NaCl PE x1073741824

NaCl PE x2147483648

NaCl PE x4294967296

NaCl PE x8589934592

NaCl PE x17179869184

NaCl PE x34359738368

NaCl PE x68719476736

NaCl PE x137438953472

NaCl PE x274877906944

NaCl PE x549755813888

NaCl PE x1099511627776

NaCl PE x219802325552

NaCl PE x439604651104

NaCl PE x879209302208

NaCl PE x175841860416

NaCl PE x351683720832

NaCl PE x703367441664

NaCl PE x1406734883288

NaCl PE x2813469766576

NaCl PE x5626939533152

NaCl PE x11253879066304

NaCl PE x22507758132608

NaCl PE x45015516265216

NaCl PE x90031032530432

NaCl PE x180062065060864

NaCl PE x360124130121728

NaCl PE x720248260243456

NaCl PE x144049652048688

NaCl PE x288