

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, 齋木敏治  
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AのDSC結果  
210.8 °C

ティーバッグBのDSC結果  
121.6 °C, 245.4 °C

乾燥させた抽出液AのIRスペクトル  
1296: Amide II, 1382, 1444, 1636: Amide I, 3298: N-H stretching

乾燥させた抽出液BのIRスペクトル  
1153: C-O-C stretching, 1219: C-O stretching

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  
DDW + Teabag → Incubate 92 °C, 30 min → NPs solution

AuNP二量体溶液の調製  
AuNP → Addition of NPs solution → Adsorption of NPs → Prevention of further aggregation → × 0.5 TBE Resuspension → Gel electrophoresis Recovery

プラスチック粒子が吸着したAuNPの凝集  
ナイロン6粒子が吸着した場合  
PE粒子が吸着した場合  
NaCl濃度  
高い場合→ 過度な凝集が起こる  
低い場合→ 単量体のみ存在  
二量体の作成には、NaCl濃度の最適化が必要

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 は点で計算  
 $SERS\ EF \propto |EF|^4 = \left(\frac{E}{E_0}\right)^4$   
 $|E_0| = 10^6\ V/m$   
 $R = 25\ nm$   
 $\lambda = 633\ nm$

EF分布 (d=2 nm)

SERS EFの粒子間距離依存性  
センシングが可能  
 $|EF|^4 \geq 10^6$ が必要

縦モードLSPRピークの波長と粒子間距離の関係  
近似的  
 $d = 1.41 \times 10^{12} \exp(-0.0462\lambda_{LSPR}) + 20.9 \exp(-0.00312\lambda_{LSPR}) - 1.69$   
粒子間距離を、縦モードLSPRピークの波長 ( $\lambda_{LSPR}$ ) から求められる

実験結果

ナイロン6粒子を加えた時の電気泳動結果  
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  
PE粒子を加えた時の吸光度スペクトル  
NP濃度が下がるにつれ、LSPRピークがブルーシフトする  
× 16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

LSPRピークと計算で得られた粒子間距離

	ナイロン6	PE		
	$\lambda_{LSPR}$ [nm]	d [nm]	$\lambda_{LSPR}$ [nm]	d [nm]
Ctrl	716	0.557	716	0.557
× 1	662	1.04	609	2.28
× 2	661	1.05	606	2.43
× 4	609	2.28	592	3.45
× 8	604	2.55	587	3.99
× 16	666	0.99	685	0.804
× 32			721	0.521
× 64			719	0.536

粒子間距離が4 nm未満  
どの濃度においてもNPsの検出が可能

TEM画像  
ナイロン6  
PE

SERS  
Laser  
SERS Wavelength: 633nm  
Microscope: NA0.5  
Acquisition time: 1sec  
Laser beam: 8mW  
Accumulate: 200 times

ナイロン6粒子を加えた時のラマンスペクトル  
1087, 1125: C-C stretching  
1219: N-H wagging, C-H bending  
1538: amide II  
1636: amide I  
1296: amide III

CtrlとPE粒子を加えた時のラマンスペクトルの比較  
1087, 1130: C-C stretching  
Ctrl: 溶液にNPsを加えていない時の結果  
CtrlとNPsを加えた時のスペクトルの比較  
→ NPs由来のピークを特定できる

ナイロン6およびPE粒子の同定ができた

結論

- 2種類のティーバッグ (①ナイロン6、② PE, PET) からシングルナノサイズのプラスチック粒子を検出・同定することができた
- この検出法は他の異なる種類のシングルナノサイズのプラスチック粒子でも活用できると考えられる