

令和 5 年 5 月 29 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2022

課題番号：16K05750

研究課題名(和文) 農作物の発光標識剤を目指した毒劇物フリーかつ発光波長可変な希土類ナノ粒子の開発

研究課題名(英文) Development of non-toxic and color-tunable rare-earth nanoparticles and application of biomarkers

研究代表者

西山 桂 (Nishiyama, Katsura)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：40283725

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：農作物の15%が、栽培中の病害で失われている。そこで、光照射により罹病部だけ発光する生体標識を行えば、罹病部を早期に切除し、病気が作物全体に拡大するのを防止できる。既存の標識剤(量子ドット)は毒劇物(Cd等)を含むので、法定の残留基準に抵触する。発光ナノ粒子は作物(イネ科等)の根から吸収され、各部位(根、茎、葉)へ約30分で到達し、罹病細胞の孔紋膜(開口径100nm)から細胞内に入る。粒径 $d=20\text{ nm}$ の金属ナノ粒子を使用すると、金属の種類を問わず孔紋膜から吸収されることを、我々は見出した。今後は、発光ナノ粒子($d=20\text{ nm}$)を合成し、作物の発光標識剤として応用する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

農作物の収穫率向上は、食糧問題の解決ともあいまって、人類の早急な課題である。本研究が完成すれば、農作物の病害の早期発見、その切除に関わることになり、収穫率向上への直接的な解決策となる。なお既存の他の研究では、病害に対するバイオマーカーとして量子ドット等が使用されてきた。しかし量子ドットは毒劇物を使用しているので、農作物を対象とした研究には適さない。本研究は量子ドットを無害な金属に置換したものであり、社会的意義は極めて大きい。

研究成果の概要(英文)：About 15% of crops are lost during disease in the growing process. If we develop biolabeling where disease part emits by means of light irradiation, we can remove the diseased part in the early stage. We prevent the whole crop body is damaged by the disease. However, usual quantum dots contain toxic components such as Cd, which violates law for food safety. The nanoparticles is taken up from the root of the crop, rice for example, and travel to the crop parts such as root, stem and leaf in 30 min. The particles get into the deceased cell from the gate of the cell with 100 nm aperture. We have found that nanoparticles with $d=20\text{ nm}$ travel to the crop body irrespective of metal employed there.

研究分野：物理化学

キーワード：発光バイオマーカー 発光希土類 生体マーカー イネ科 ウリ科

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

農作物の 15%が、栽培中の病害で失われている。そこで、光照射により罹病部だけ発光する生体標識を行えば、罹病部を早期に切除し、病気が作物全体に拡大するのを防止できる。既存の標識剤(量子ドット)は毒劇物(Cd等)を含むので、法定の残留基準に抵触する。蓄光ナノ粒子は作物(イネ科等)の根から吸収され、各部位(根、茎、葉)へ約 30 分で到達し、罹病細胞の孔紋膜(開口径 100 nm)から細胞内に入る。粒径 $d = 20$ nm の金属ナノ粒子を使用すると、金属の種類を問わず孔紋膜から吸収されることを、我々は見出した。今後は、発光ナノ粒子($d = 20$ nm)を合成し、作物の発光標識剤として応用する。

発光ナノ粒子の開発に関して述べる。無機素材を使用した、ナノサイズ発光粒子の需要が旺盛である。生命科学における発光標識材料や、光エレクトロニクス分野からの要請が大きいためである。

本研究の具体的な目的は以下の通りである。粒径 $d = 10$ nm の Ln@Y2O3 (発光希土類, Ln = Eu, Tb 等を、酸化イットリウムにドーブしたナノ粒子)を合成するとともに、農作物への投与・発光を実践し、発光バイオマーカーとしての応用可能性を明確化する。その結果、作物中において、Ln@Y2O3 が抗体(別の研究で開発)を介して罹病部と結びつく。つまり、育成中の作物の罹病部だけを選択的に発光標識し、切除することが可能となる。

2. 研究の目的

農作物の 15%が、栽培中の病害で失われている。そこで、光照射により罹病部だけ発光するような生体標識を行えば、罹病部を早期に切除し、病気が作物全体に拡大するのを防止できる。しかし既存の標識剤(量子ドット)は毒劇物(Cd等)を含むので、法定の残留基準に抵触する。

申請者は最近、世界に先駆けて、発光希土類(Ln)をドーブしたナノ粒子「Ln@Y₂O₃」を合成した。Ln@Y₂O₃ は毒劇物フリーであり、かつ可視域の広い範囲で発光波長可変である。既に Ln@Y₂O₃ の粒径: $d = 35$ nm を得ており、今回は $d = 10$ nm を目標とする。この粒子は、罹病細胞の孔紋膜(開口径 100 nm)から細胞内に取り込まれ、作物の発光標識剤として応用できる。

Ln@Y2O3 の作物発光マーカーとしての特長について述べる。動物(マウス等)用の発光マーカーとしては、量子ドット(Cd-Te 等)が先行している。しかし作物発光マーカーの開発は、現時点でも未だに不十分である。粒径に加え、次のような二つの物性が要求されるからである:

毒劇物フリーである。抗体剥離したナノ粒子が、作物の健全部(可食部)に残留するので、法規制に抵触する。従って、毒劇物を原料とする量子ドットは今回の用途には適さない。発光色制御が容易。異なる種類の罹病部を、別々の色で発光標識することが可能。

今回研究する Ln@Y2O3 は、
の条件を全て兼ね備えている。すなわち、既存の無機ナノ粒子(量子ドット、ZnO 等)と比べると、作物発光マーカーとしての利点が際だっている。

3. 研究の方法

本研究では、毒劇物フリーの希土類発光ナノ粒子「Ln@Y₂O₃」(粒径 $d = 10$ nm)を創成し、農作物に投与して発光標識する。準備研究の成果を活かして、次の計画で研究を進める。

1. ナノ粒子は、界面活性剤を水中でミセル化させ、鑄型を作る方法にて合成する。鑄型となるミセルのサイズを小さくすれば、粒径を小さくできる。
2. Y₂O₃中の発光希土類(Ln)のドーピング比を探索して、発光量子収率 40% を実現する。
準備研究では既に、 $d = 35-500$ nm, $\eta = 27\%$ を得た。本研究では合成手法を改良する。

得られた Ln@Y₂O₃ をイネ科作物に投与し、組織末端まで発光標識されることを確認する。

続いて、発光ナノ粒子を作物へ投与した。準備研究では、Eu@Y₂O₃ ($d = 35$ nm) をイネに投与したところ、根の組織において、UV 励起により Eu の発光が観察された(図 2)。本研究で $d = 10$ nm の粒子が実現できれば、粒径が小さく、末端組織まで運搬されるので、茎や葉へも標識された。

4. 研究成果

農作物の収穫率向上は、食糧問題の解決ともあいまって、人類の早急な課題である。本研究が完成すれば、農作物の病害の早期発見、その切除に関わることになり、収穫率向上への直接的な解決策となる。なお既存の他の研究では、病害に対するバイオマーカーとして量子ドット等が使用されてきた。しかし量子ドットは毒劇物を使用しているため、農作物を対象とした研究には適さない。本研究は量子ドットを無害な金属に置換したものであり、社会的意義は極めて大きい。

一方で本研究について、コロイド・界面化学の観点からは、界面活性剤のアルキル鎖長や、臨界ミセル濃度に依存しながら、ミセル構造がどのように変化するか、ミセルサイズと、生成物として得られるナノ粒子の粒径の相関、が極めて興味深い。

他方、発光標識剤として従来用いられていた量子ドットは、毒劇物(Cd等)を含むため、実験室において管理された条件下で投与する必要があった。本研究により毒劇物フリーの発光標識剤が実現できれば、圃場(耕地)でそのまま使えるため、植物病理学への波及効果も極めて大きいと期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Katsura Nishiyama, Yuhi Koshimae, Yuki Ueda, Mayuko Kodama, and Makoto Ueno	4. 巻 125
2. 論文標題 Uptake of Metal (Zn, Y, Ti) Oxide Nanoparticles by Poaceae and Cucurbitaceae Plants Based On Metal Properties and Surface Conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. B	6. 最初と最後の頁 1755-1759
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c10101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuyoshi Yamaguchi, Norio Yoshida, Katsura Nishiyama	4. 巻 123
2. 論文標題 Relation between Anharmonicity of Free-Energy Profile and Spectroscopy in Solvation Dynamics: Differences in Spectral Broadening and Peak Shift in Transient Hole-Burning Spectroscopy Studied by Equilibrium Molecular Dynamics Simulation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. B	6. 最初と最後の頁 7036 - 7042
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b04711	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Nishiyama, M. Kinoshita, T. Harada, Y. Katsumoto	4. 巻 268
2. 論文標題 Synthesis of optically clear molecular organogels using phenol and a sulfosuccinic surfactant in various solvents with cyclic geometries	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 685-690
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2018.07.091	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Nishiyama, M. Ehara, S. Katsube, T. Kaji	4. 巻 46
2. 論文標題 Synthesis of Optically Clear Molecular Organogels Comprising Phenol and Surfactants of Sulfosuccinic Acid Derivatives	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1361-1364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170540	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 世良基史・青山祐輔・富田恒之・谷原佑輔・伊澤誠一郎・平本昌宏・中西貴之・西山 桂
2. 発表標題 アルミン酸ストロンチウムを用いた蓄光材料のモルフォロジー制御：逆ミセル法・均一沈殿法を中心として
3. 学会等名 第36回希土類討論会，2020年5月，予稿集発行にて討論会成立
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 世良基史・山本実佳・青山祐輔・富田恒之・谷原佑輔・伊澤誠一郎・平本昌宏・中西貴之・西山 桂
2. 発表標題 逆ミセル法を用いた長寿命ナノサイズSrAl ₂ O ₄ 系蓄光体材料の開発
3. 学会等名 溶液化学研究会若手の会オンラインシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shuya Kato, Kyohei Tsukada, Norimitsu Mori, Narihiro Nagata, Tsuyoshi Yamaguchi, Katsura Nishiyama
2. 発表標題 Optical and thermal properties of self-assembly organogels comprising p-chlorophenol and a surfactant AOT
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Annual Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan “Understanding of Molecular Liquids and Its Extension to New Fields (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tsuyoshi Yamaguchi, Norio Yoshida, Katsura Nishiyama
2. 発表標題 Analysis of transient hole burning spectra in organic solvents studied by molecular dynamics simulation
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Annual Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan “Understanding of Molecular Liquids and Its Extension to New Fields (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Nishiyama
2. 発表標題 Stat Mech and materials synthesis: self-assembly organogel preparations and their applications to inclusive materials, and molecular origins of gelation processes
3. 学会等名 International Workshop on Stat-Mech of Liquids (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Nishiyama, M. Kinoshita, E. Mamoru, S. Katsube, Y. Katsumoto, T. Kaji
2. 発表標題 Organogel availability depending of solvophobicity of gelators in organic solvents: fibrous gel networks comprising phenol and sulfosuccinic acid derivatives
3. 学会等名 Joint EMLG/JMLG Meeting 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西山 桂, 江原 守, 木下 勝, 嘉治寿彦, 勝本之晶
2. 発表標題 ゲル化剤の疎溶性相互作用の解明に基づく透明な分子オルガノゲルの創成
3. 学会等名 第40回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宇田進之輔・西山桂・勝本之晶・川井秀記
2. 発表標題 低分子ゲルマトリックス中におけるアップコンバージョンの光物性評価
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西山 桂・森 識光・永田 晴寛
2. 発表標題 低分子オルガノゲルの自己組織化構造を用いた光学物性及び熱物性制御
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Nishiyama
2. 発表標題 ynthesis of emitting nanomaterials by using surfactant-assembly in the solution phase
3. 学会等名 Joint EMLG/JMLG Annual Meeting 2016 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 西山 桂
2. 発表標題 溶液中における自己組織化を活かしたナノ構造体の創成と光学材料への展開
3. 学会等名 第39回溶液化学シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 西山 桂
2. 発表標題 溶媒に顕著に依存するオルガノゲル物性～「出雲組子細工」にならったソフトマテリアル分子設計～
3. 学会等名 研究会「分子を使った寄せ木細工」～自己組織化したソフトマテリアルが織りなす「かたち」と機能～ (招待講演)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 N. Yoshida and K. Nishiyama	4. 発行年 2016年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 17
3. 書名 Molecular Aspects of Solvation Investigated using Statistical Mechanics	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------