

# マイクロプラスチックに吸着した有害化学物質の分析

環境中でマイクロプラスチック（MPs）に吸着した有害化学物質が、MPsから脱離して生物の体内に移行し、生物濃縮によって生態系に影響をもたらす可能性が指摘されています。

島津グループでは、MPs分析の一環としてMPsへの化学物質吸着特性の評価に取り組んでいます<sup>1)2)</sup>。

ここでは、毒性や蓄積性があることで知られる多環芳香族炭化水素（PAHs）、パーフルオロアルキル化合物及びポリフルオロアルキル化合物（PFAS）の、MPsに対する吸着特性を評価した例をご紹介します。MPs試料として、市販の粒子状ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリエチレン（PE）を用い、水中のPAHs及びPFASの各プラスチック種への吸着量を、GC-MS/MS及びLC-MS/MSによって定量的に評価しました。

T. Mine, S. Ueno

## MPs試料

MPs試料として、下記3種類のプラスチック粒子を用いました。

- 1) ポリプロピレン（PP）
- 2) ポリスチレン（PS）
- 3) ポリエチレン（PE）

各粒子の長径及び短径を実態顕微鏡の画像から算出し、用いた素材がMPsの定義である5 mm未満であることを確認しました。表1に、上記1)~3)のプラスチック粒子の外観、顕微鏡画像、及び無作為に取り出した10粒の平均サイズを示します。計測には下記機器を用いました。

- ・顕微鏡デジタルカメラシステム : Moticam1080
- ・実態顕微鏡 : STZ-171-TP




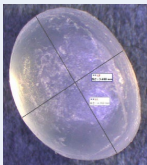
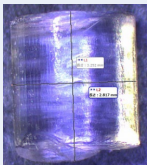
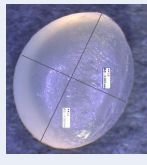
## 試験方法

最初にMPs試料へのPAHs及びPFAS (Per- and polyfluoroalkyl substances)<sup>(\*)</sup>の吸着試験を行いました。図1に吸着試験系概略を示します。PAHs又はPFASを添加した水にMPsを沈め、水を24時間緩やかに攪拌し、吸着を促進しました。添加量は純水300mLにPAHsを100ng、PFASを8ngとしました。

図2に試験フロー概略を示します。吸着試験実施後、試験系よりMPsを取り出して乾燥させました。その一部をPAHs用の前処理としてヘキサンによる超音波抽出を、PFAS用の前処理としてメタノールによる超音波抽出を行いました。ここで得られた抽出液をそれぞれGC-MS/MS及びLC-MS/MSに注入し、PAHs及びPFASを定量しました。

<sup>(\*)</sup> 類縁物質についてはEPA Method 537.1及びEPA Method 533を参照

表1 実験に用いたMPs素材

材質	PP	PS	PE	
外観				
顕微鏡画像				
サイズ [mm]	長径	4.899±0.151	3.191±0.149	4.331±0.194
	短径	3.606±0.151	2.888±0.144	3.564±0.125

超純水300 mLに化学物質を添加

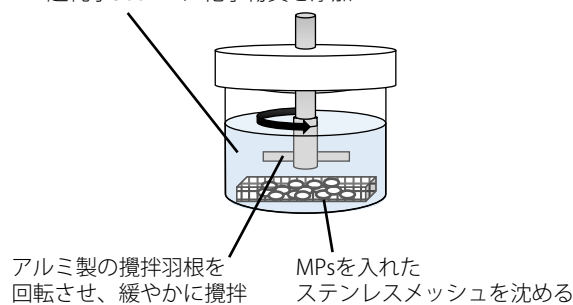


図1 吸着試験系概略

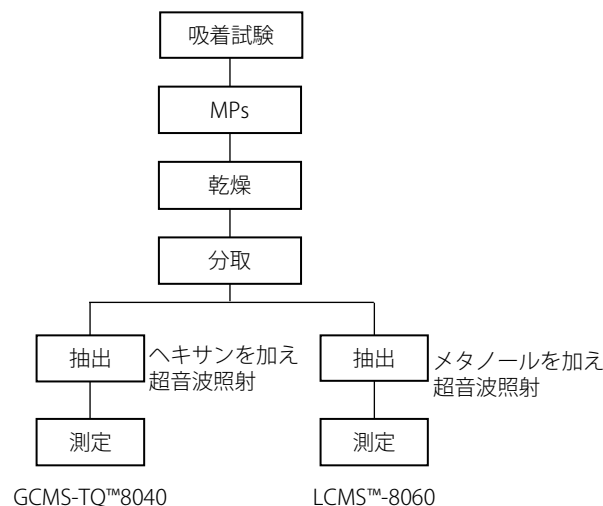


図2 試験フロー概略

## GC-MS/MSによるPAHs測定

PAHsの測定は、トリプル四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計GCMS-TQ8040を用いて行いました。表2にGCMS-TQ8040の測定条件を示します。

測定は選択性の高いMRMモードで行いました。検量線の直線性やピークのS/N比から、各化合物の定量下限値は、0.5~2 ng/mLとしました。図4にPAHs標準液（各2ng/mL）のMSクロマトグラムを示します。定量計算は、内部標準法で行いました。



図3 トリプル四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-TQ<sup>TM</sup>8040NX

表2 GCMS-TQ8040 測定条件

GC					
分析カラム	DB-5ms (Agilent Technologies/J&W) (30 m×0.25 mm I.D., 0.25 μm)				
カラムオープン温度プログラム	60 °C (1 min)- 15 °C/min – 200 °C (0 min)- 8 °C/min – 320 °C (10 min)				
注入モード	スプリットレス				
気化室温度	300 °C				
試料注入量	2 μL				
キャリアガス	ヘリウム (1.0 mL/min)				
MS					
イオン化法	EI法				
イオン化電圧	70 V				
インターフェイス温度	300 °C				
測定モード	MRM				
測定イオン (m/z)					
化合物名 (測定対象物質)	定量イオン	確認イオン	化合物名 (内部標準物質)	定量イオン	確認イオン
ナフタレン	128>128	128>102	ナフタレン- <i>d</i> <sub>8</sub>	136>136	136>108
アセナフチレン	152>152	152>151	アセナフチレン- <i>d</i> <sub>8</sub>	160>160	160>158
アセナフテン	153>153	153>152	アセナフテン- <i>d</i> <sub>10</sub>	162>162	162>160
フルオレン	165>165	165>164	フルオレン- <i>d</i> <sub>10</sub>	174>174	174>171
アントラセン	178>178	178>152	アントラセン- <i>d</i> <sub>10</sub>	188>188	188>160
フェナントレン	178>178	178>152	フェナントレン- <i>d</i> <sub>10</sub>	188>188	188>160
フルオランテン	202>202	202>200	フルオランテン- <i>d</i> <sub>10</sub>	212>212	212>208
ピレン	202>202	202>200	ピレン- <i>d</i> <sub>10</sub>	212>212	212>208
ベンゾ[a]アントラセン	228>228	228>226	ベンゾ[a]アントラセン- <i>d</i> <sub>12</sub>	240>240	240>236
クリセン	228>228	228>226	クリセン- <i>d</i> <sub>12</sub>	240>240	240>236
ベンゾ[b]フルオランテン	252>252	252>250	ベンゾ[b]フルオランテン- <i>d</i> <sub>12</sub>	264>264	264>260
ベンゾ[k]フルオランテン	252>252	252>250	ベンゾ[k]フルオランテン- <i>d</i> <sub>12</sub>	264>264	264>236
ベンゾ[a]ピレン	252>252	252>250	ベンゾ[a]ピレン- <i>d</i> <sub>12</sub>	264>264	264>260
ベンゾ[ghi]ペリレン	276>276	276>274	ベンゾ[ghi]ペリレン- <i>d</i> <sub>12</sub>	288>288	288>284
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	276>276	276>274	インデノ[1,2,3-cd]ピレン- <i>d</i> <sub>12</sub>	288>288	288>284
ジベンゾ[a,h]アントラセン	278>278	278>276	ジベンゾ[a,h]アントラセン- <i>d</i> <sub>14</sub>	292>292	292>288
-	-	-	ヘキサクロロベンゼン- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	292>292	292>292

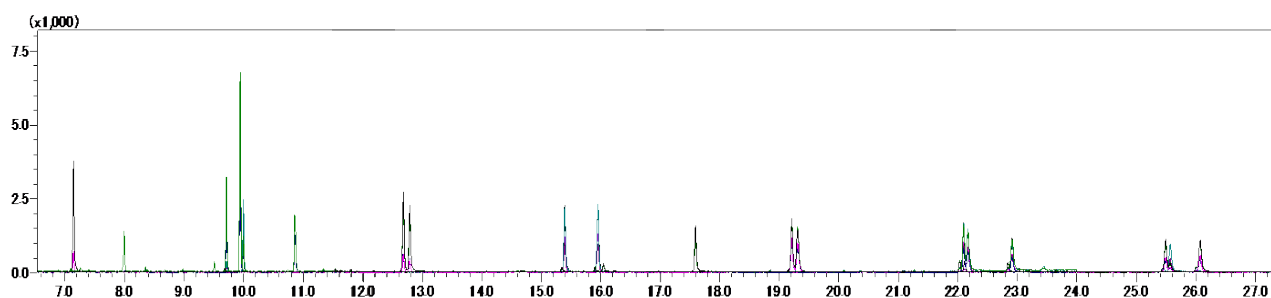


図4 PAHs標準液（各2 ng/mL）のMRMクロマトグラム（内部標準物質除く）

## ■ LC-MS/MSによるPFAS測定

PFASの測定は、トリプル四重極型液体クロマトグラフ質量分析計LCMS-8060（図5）を用いて行いました。表3に測定条件を示します。

測定は選択性の高いMRMモードで行いました。検量線の直線性やピークのS/N比から、各化合物の定量下限値は、0.01～0.5 ng/mLとしました。図6にPFAS標準液（各0.5 ng/mL）のMSクロマトグラムを示します。定量計算は、内部標準法で行いました。



図5 トリプル四重極型液体クロマトグラフ質量分析計 LCMS™-8060

表3 LCMS-8060 測定条件

測定機器	LC : Nexera™ X2 MS : トリプル四重極型質量分析計 LCMS-8060				
<b>LC</b>					
カラム	Inertsil® ODS-SP (GL Sciences) (150 mm × 2.1 mm I.D., 3 μm)				
カラム温度	40 °C				
注入量	10 μL				
移動相A	10 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液				
移動相B	アセトニトリル				
移動相流量	0.2 mL/min				
グラジエント	B conc. 0% (0 min) → 10% (1 min) → 40% (7 min) → 95% (31 - 38 min) → 10% (47 min)				
<b>MS</b>					
イオン化方法	ESI				
ポラリティ	ネガティブ				
測定モード	MRM				
MRM トランジション					
化合物名 (測定対象物質)	定量イオン	確認イオン	化合物名 (内部標準物質)	定量イオン	確認イオン
PFHxA	313>269	313>119	PFHxA- <sup>13</sup> C <sub>5</sub>	318>273	318>121
PFHpA	363>319	363>169	PFHpA- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>	367>322	367>169
PFOA	413>369	413>169	PFOA- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>	421>376	421>172
PFNA	463>419	463>219	PFNA- <sup>13</sup> C <sub>9</sub>	472>427	472>223
PFDA	513>469	513>219	PFDA- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	519>474	519>219
PFUnDA	563>519	563>269	PFUnDA- <sup>13</sup> C <sub>7</sub>	570>525	570>274
PFDoDA	613>569	613>269	PFDoDA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>	615>570	615>169
PFTriDA	663>619	663>169	-	-	-
PFTeDA	713>669	713>169	PFTeDA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>	715>670	715>169
PFHxDA	813>769	813>169	PFHxDA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>	815>770	815>169
PFocDA	913>869	913>169	-	-	-
PFBS	299>80	299>99	PFBS- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>	302>80	302>99
PFPeS	349>80	349>99	-	-	-
PFHxS	399>80	399>99	PFHxS- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>	402>80	402>99
PFHpS	449>80	449>99	-	-	-
PFOS	499>80	499>99	PFOS- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>	507>80	507>99
PFNS	549>80	549>99	-	-	-
PFDS	599>80	599>99	-	-	-
PFDoS	699>80	699>99	-	-	-

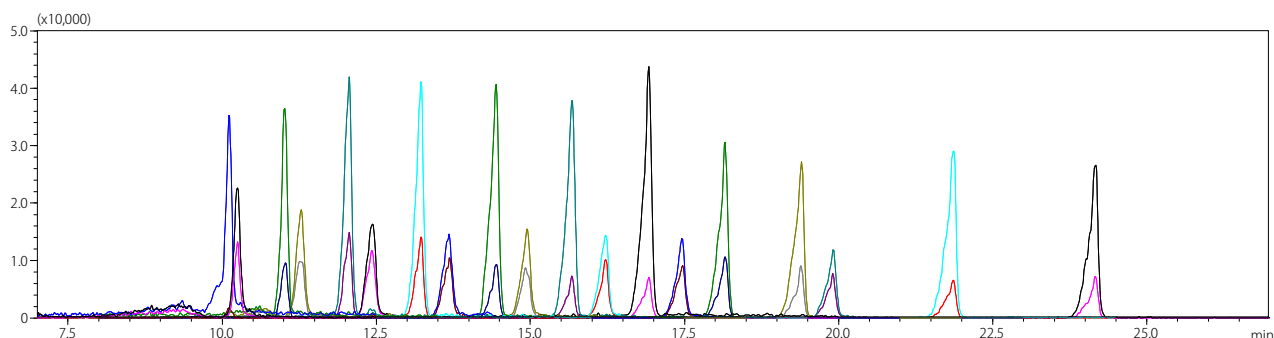


図6 PFAS標準液（各0.5 ng/mL）のMRMクロマトグラム（内部標準物質を除く）

## ■分析結果

図7にGC-MS/MSによるPAHsの分析結果を、図8にLC-MS/MSによるPFASの分析結果を示します。PAHsの全物質とPFASの一部の物質で、MPsへの吸着が確認されました。PAHsではPPまたはPEへの吸着が多い傾向が、PFASでは化学物質毎に吸着量が異なる傾向が見られました。これらの結果から、MPsへの吸着特性は化学物質毎に異なり、MPsの材質、すなわち分子構造の影響を受けやすいものと思えないものがあると考えられます。

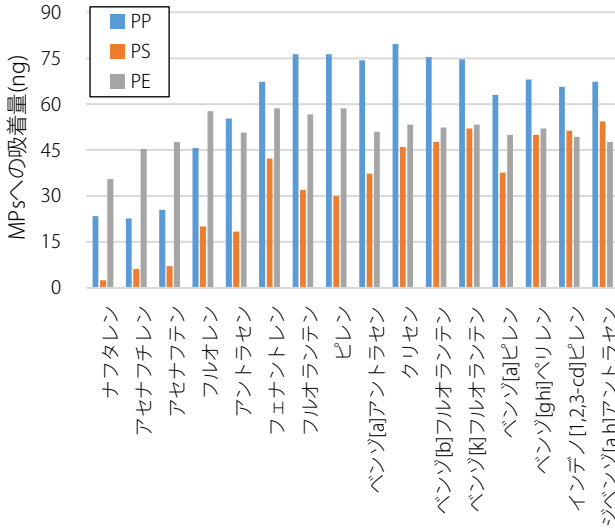


図7 GC-MS/MS分析結果：PAHs

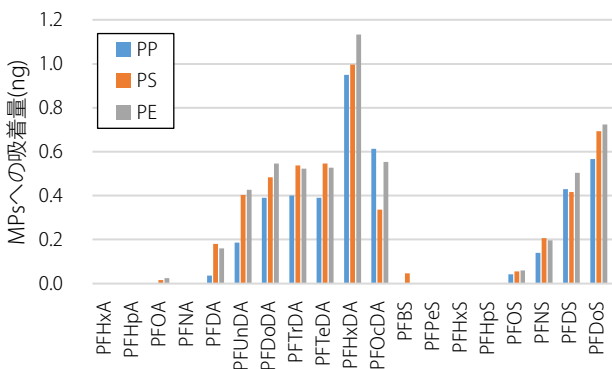


図8 LC-MS/MS分析結果：PFAS

## ■まとめ

MPsへの化学物質の吸着特性を明らかにするため、水中のPAHs及びPFASのMPsへの吸着量をGC-MS/MS及びLC-MS/MSを用いて定量的に評価しました。

MPsへの吸着特性は化学物質毎に異なる事が分かりました。また、その移行割合は、各化学物質の疎水性が重要な要素であることが示唆されました。

MPsへの化学物質の吸着は、主に疎水性相互作用によるものと考えられています。そこで、化学物質の疎水性を示すLog Kow<sup>(\*)</sup>及びLog D<sup>(\*\*)</sup>と、化学物質のMPsへの移行割合との相関を確認しました。化学物質の移行割合は、PAHsとPFASのMPsへの吸着量を水への添加量で除した値です。図9に化学物質の疎水性とMPsへの移行割合の関係を示します。上から順に、PP、PS、PEへの移行割合を示します。今回の結果では、MPs材質に関係なくLog Kow及びLog Dが高いほど移行割合も高くなる傾向が確認されました。

(\*) Log Kow：オクタノール/水 分配係数

(\*\*) Log D：Log Kowに化合物の水中での電離による影響を考慮した分配係数。ここでは、試験時における水のpH6.4で算出した。

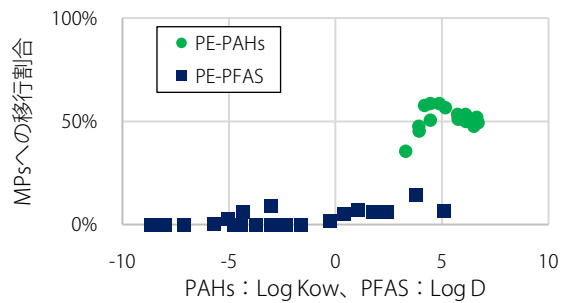
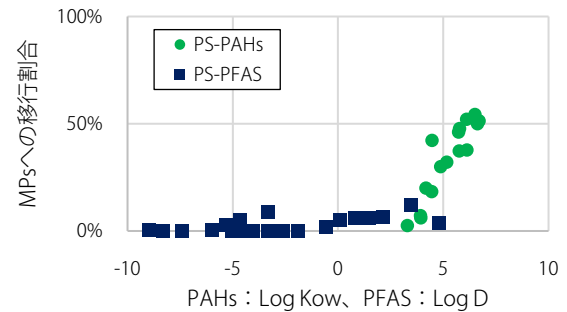
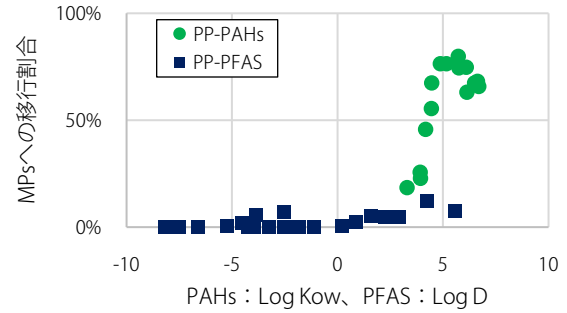


図9 化学物質の疎水性とMPsへの移行割合  
(上：PP、中：PS、下：PE)

## 参考文献

- 八十島誠、見塚はる菜、峯孝樹、嶽盛公昭、竹内慎司、安居嘉秀「化学物質のマイクロプラスチックへの吸着特性」第22回日本水環境学会シンポジウム講演集 (2019)
- 八十島誠、見塚はる菜、峯孝樹、嶽盛公昭「河川に浸漬したマイクロプラスチックに吸着した未知化学物質の存在および化学物質のマイクロプラスチックへの吸着特性」第56回 環境工学研究フォーラム講演集 (2019)

GCMS-TQ、GCMS、LCMS、およびNexeraは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。Moticamは、Motic Deutschland GmbHの商標です。Inertsillは、ジーエルサイエンス株式会社の日本における登録商標です。