

マイクロプラスチックの測定と 加熱劣化プラスチックライブラリの活用

大きさ数 μm ~5 mm以下の微細なプラスチックをマイクロプラスチックと呼びます。近年、このマイクロプラスチックが沿岸及び海洋の生態系に悪影響を与え、ひいては人間の健康にも潜在的に影響を及ぼす可能性がある海洋環境問題として、世界的な課題となっています。地球環境を保護するためには早期の対処が必要であり、マイクロプラスチックの発生源の特定や、改善策の検討に各種分析装置が用いられています。

マイクロプラスチックは一次と二次の二種に分類されます。一次マイクロプラスチックは、工業用研磨剤やスクラブ剤などに原料として使用されるものを指し、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) がよく使用されます。一方、二次マイクロプラスチックは、大きなプラスチック製品が紫外線等の外的要因により5 mm以下の大きさに微細化したものを指し、多種のプラスチックが対象になります。

プラスチックの定性分析には一般にFTIRが用いられ、河川への流出の実態調査等に活かされています。ただし、実際のマイクロプラスチックの多くは環境中において主に紫外線により劣化しており、FTIRの標準的なライブラリを用いた解析では完全一致しない場合があります。

ここでは、大きさ数mm程度のマイクロプラスチックの測定と加熱劣化プラスチックライブラリの活用について紹介します。

R. Fuji

■使用装置 コンパクトFTIR IRSpirit™

フーリエ変換赤外分光光度計 IRSpiritは持ち運びができる小さなボディで本体サイズは390(W)×250(D)×210(H)mmとA3サイズ以下です。さらに、間口の狭い場所でも設置できるように、二面からのアクセスを可能にしたユニークなデザインを採用しています。また、クラス最高のSN比と分解能を兼ね揃え、当社製付属品や市販の付属品も搭載できるクラス最大幅の試料室は高い拡張性を実現しています。

本測定には、IRSpiritにIRSpiritの試料室と一体化したATR測定装置 QATR™-S を付属したシステムを使用しました。図1にIRSpirit+QATR-Sの外観を示します。



図1 IRSpirit™+QATR™-Sの外観

■測定試料

図2に海岸で採取したマイクロプラスチックを示します。形状は球やペレットなど様々であり、色もそれぞれ異なります。



図2 海岸で採取したマイクロプラスチック

■測定方法 ATR法

FTIRのATR法とは、Attenuated Total Reflection (全反射測定法)の略です。ATRプリズム上に試料を設置し、試料表面で全反射する光を測定することで、試料表面の吸収スペクトルを得ることができます。光のもぐり込み深さは数 μm です。測定の様子を図3に示します。

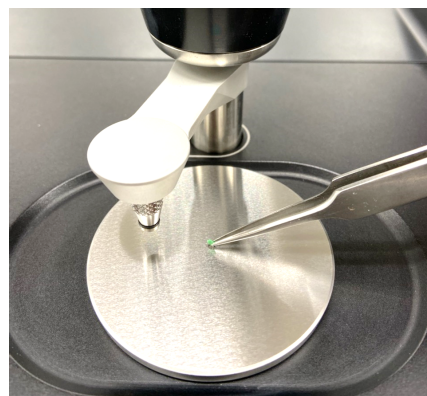


図3 測定の様子

■加熱劣化プラスチックライブラリ

加熱劣化プラスチックライブラリは、13種類のプラスチックで、未加熱と200℃～400℃で加熱劣化させたものを収録したライブラリです。

プラスチックの劣化は、熱や光のエネルギーにより、炭素-水素結合の水素が引き抜かれて炭素中心のラジカルが生成することから始まります。このラジカルに酸素が付加してラジカル生成と水素の引き抜きが連鎖的に起こり、さらにラジカル同士が結合して不活性物質が生成します。この過程により、プラスチックは分子切断や架橋などを伴いながら劣化します¹⁾。紫外線劣化と熱劣化は劣化の進行に大きな相違がみられますが、劣化の進行を左右する因子はほぼ同じです²⁾。赤外スペクトルに現れる変化も同様であることが多いため、紫外線劣化したマイクロプラスチックの定性には加熱劣化プラスチックライブラリが使用できる場合も少なくありません。

図4に紫外線を照射したアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン (ABS) 樹脂の赤外スペクトルを、図5に加熱したABS樹脂の赤外スペクトルを示します。ABS樹脂の場合には、いずれの場合も、OH基やC=O基の伸縮振動に帰属されるピークが現れており、紫外線や熱により酸化劣化したことがわかります。

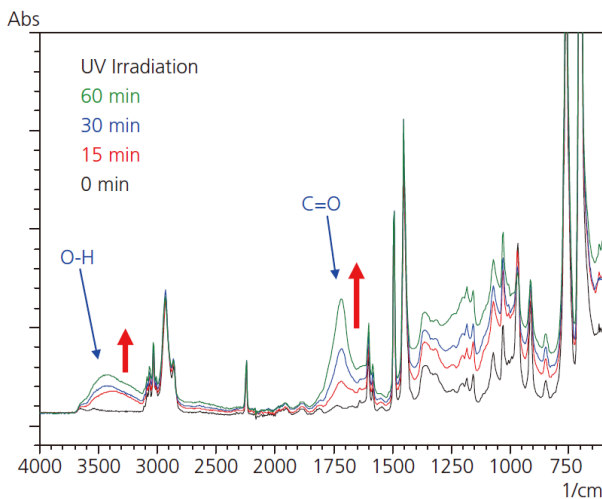


図4 紫外線を照射したABS樹脂の赤外スペクトル

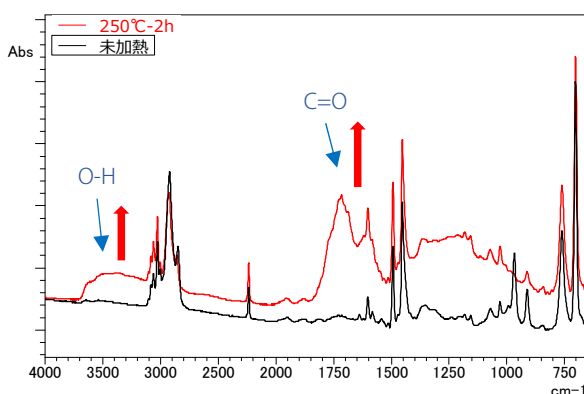


図5 加熱したABS樹脂の赤外スペクトル

IRSpiritおよびQATRIは、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

■測定結果

海岸で採取したマイクロプラスチックのうち、大きさ5 mm以下のものを測定しました。測定条件を表1に、試料画像と測定結果を図6, 7に示します。

図6より白色マイクロプラスチックに対しては、加熱劣化プラスチックライブラリから200℃で4時間加熱したポリプロピレン (PP) が、図7より赤色マイクロプラスチックには、200℃で2時間加熱したポリエチレン (PE) がヒットしました。いずれのマイクロプラスチックも紫外線により酸化劣化していることが推測できます。

表1 測定条件

装置	: IRSpirit-T, QATR-S (ダイヤモンドプリズム)
分解	: 4 cm ⁻¹
積算回数	: 40
アポダイズ関数	: Happ-Genzel
検出器	: DLATGS

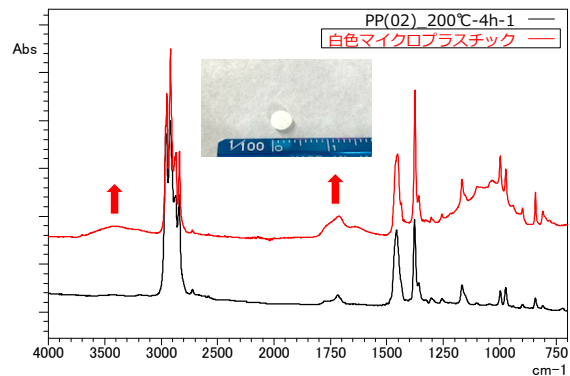


図6 白色マイクロプラスチックの測定結果とライブラリの検索結果

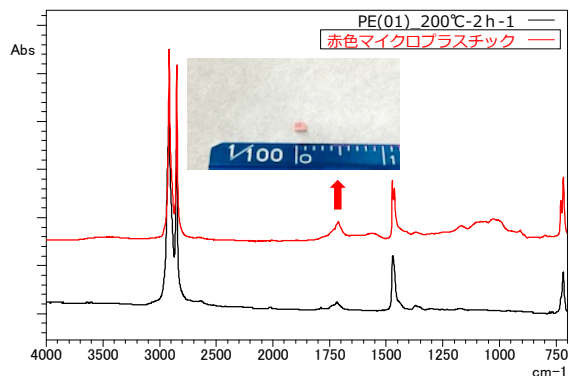


図7 赤色マイクロプラスチックの測定結果とライブラリの検索結果

■まとめ

コンパクトFTIR IRSpiritを用いて、海岸で採取したマイクロプラスチックを測定しました。ATR法により簡便に測定が行えます。また、当社オリジナルの加熱劣化プラスチックライブラリを活用することで、劣化したマイクロプラスチックの定性を迅速に行うことができました。

より確実な方法での定性をご希望の場合には、紫外線を照射することによって劣化させたプラスチックを測定し、実サンプルと比較することをお勧めします。

参考文献

- 1) 山野井博. (2007) “高分子材料の劣化・変色メカニズムとその安定化技術,” マテリアルライフ学会誌, 19 (3), 103～108
- 2) 沖慶雄. (1973) “プラスチック材料の劣化,” 金属表面技術, 24 (4), 229～238