

Application News

No. A586

光吸収分析

海洋ごみのリサイクルに向けて - FTIR と EDX による マイクロプラスチックの分析 -

海洋ごみには、海水中に漂うマイクロプラスチック（微細なプラスチック）だけではなく、プラスチック製品が紫外線等の外的要因により破碎された比較的大きなサイズのプラスチック片や、図1に示すような釣り糸など、漁具の小片も含まれます。



図1 漁具の一例

投網、トロール網、釣り糸等の漁具は、以前は天然素材から作られていましたが、現在は合成樹脂製のものの方が一般的です。これは、合成樹脂のほうが機能性をもたせることが容易であるためです。一方で、このような素材は、適切な管理・処分を行わない場合には、海洋ゴミとなり、環境破壊の要因になります。そこで、こうした海洋ごみを集め、新たな漁具の原料として再利用することが望まれています。

漁網が劣化する、あるいは破壊される要因として、海中や浜辺における魚や藻類、石との接触、また太陽からの紫外線照射等が挙げられます。このような自然に起こる破損を防ぎ、漁網を長期にわたって使い続けるために、例えば、図2に示すような養殖に使用される漁網の表面には銅の保護膜が施されています¹⁾。

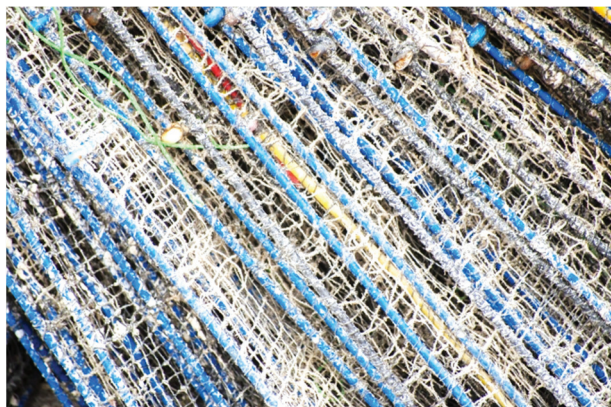


図2 養殖に使用される漁網

保護膜に利用される重元素の銅 (Cu) は抗菌効果を持ち、細菌やウイルスから養殖網を保護しているだけでなく、汚染防止の機能も有し、漁網における重要な役割を担っています。銅は漁網の強度を保つだけでなく、優れた機能を付与しますが、近年魚類や海洋環境へ悪影響を及ぼす可能性が報告され、その使用が懸念されるようになりました。

本稿では、スペインのマヨルカ島のプラヤデムーロ、またオランダのテクセル島のパール 9 の浜辺で収集した実際の漁網と、リサイクル工場から入手した漁網の FTIR と EDX を使用した分析例を紹介します。

R Fuji, E Marion

■ 魚類への銅の影響

過去には、有毒のトリブチルスズを利用した塗料（船舶用防汚塗料）が漁網の保護膜として使われていましたが、環境保護の観点から、銅が利用されるようになりました。しかしながら、近年銅の魚類への悪影響も報告され、Marina Nikolaou らの文献によれば、ティラピア（スズキ目カワスズメ科の淡水魚）の場合は 1L あたり 58 mg、ナマズの場合は 1L あたり 70 mg の硫酸銅で影響があると記されています。魚が高濃度の硫酸銅に長期間さらされると、エラ、肝臓、腎臓、また神経系が損傷する可能性が示唆されています²⁾。

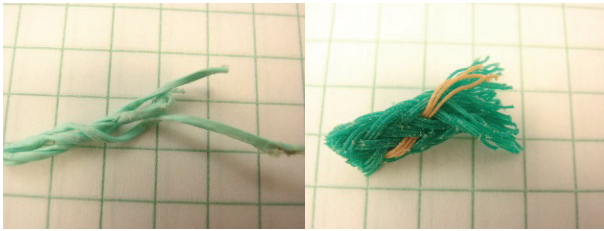
■ リサイクルにおける課題

漁場で使用される漁網のリサイクルにおいては、漁網の材質、保護に使われている銅あるいはその他の有害な物質の厳重な管理が必要で、目的に応じた分析装置での測定が求められます。

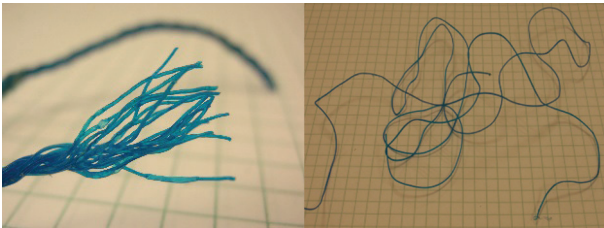
FTIR は漁網や釣り糸に使われている繊維の材質が判別でき、また EDX は保護膜に利用される銅などの元素分析が簡単に行えるので、リサイクル原料の管理に活用することができます。

■測定試料

測定試料は、釣り糸のような単一の繊維のものと、繊維が束になった網類です。図 3 (a)~(d) は、スペインのマヨルカ島とオランダのテクセル島で採取された漁網と釣り糸です。図 4 (a)~(d) は、リサイクル工場で購入した漁網です。



(a) マヨルカ島 プラヤデムーロで採取 (b) マヨルカ島 プラヤデムーロで採取

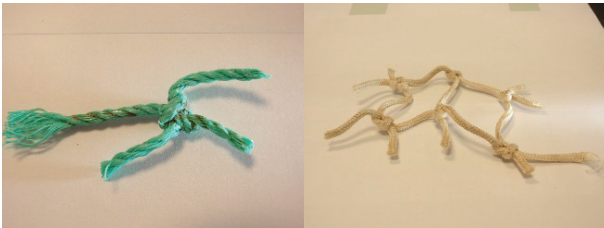


(c) マヨルカ島 プラヤデムーロで採取 (d) テクセル島 パール9で採取

図 3 (a)~(d) 浜辺で採取された漁網と釣り糸



(a) (b)



(c) (d)

図 4 (a)~(d) リサイクル工場で購入した漁網

■使用装置と測定条件

フーリエ変換赤外分光光度計 IRTracer™-100 に付属品の 1 回反射型 ATR 測定装置 Quest を取り付けけたシステムと、蛍光 X 線分析装置 EDX-8000 を用いて分析を行いました。それぞれの装置外観を図 5、6 に、測定条件を表 1、2 に示します。図 3、4 に示す測定試料を、加工や特別な前処理をせずに分析しました。

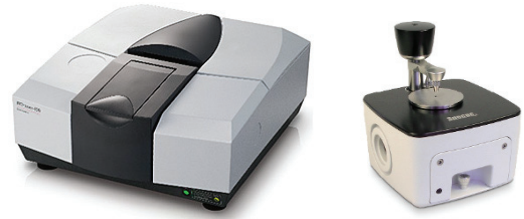


図 5 IRTracer™-100 (左)、Quest (右)

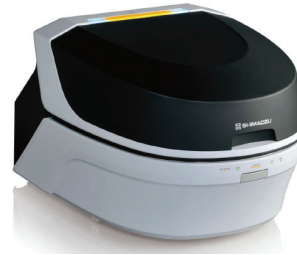


図 6 EDX-8000

表 1 FTIR の測定条件

装置	: IRTracer-100 Quest (Diamond prism)
分解	: 4 cm ⁻¹
積算回数	: 45
アポダイズ関数	: Happ-Genzel
検出器	: DLATGS

表 2 EDX の測定条件

装置	: EDX-8000
X 線管ターゲット	: Rh
電圧/電流	: 50 kV (Al-U) / Auto 15 kV (C-Sc) / Auto
雰囲気	: 真空
分析径	: 3 mmφ
フィルタ	: なし
積分時間	: 50 秒

FTIR の ATR 法とは、Attenuated Total Reflection (全反射測定法) の略です。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 7 に示します。

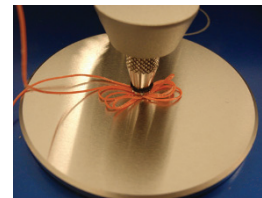


図 7 ATR 測定の様子

蛍光 X 線分析法は、試料に X 線を照射し、試料に含まれる元素から発生する蛍光 X 線を測定することで、その組成を分析する手法です。コリメータ (照射径) は試料サイズに合わせて、3 mmφを選択しました。測定雰囲気は真空としました。

■ FTIR と EDX による測定結果

図 8、9 に FTIR と EDX の測定結果を示します。

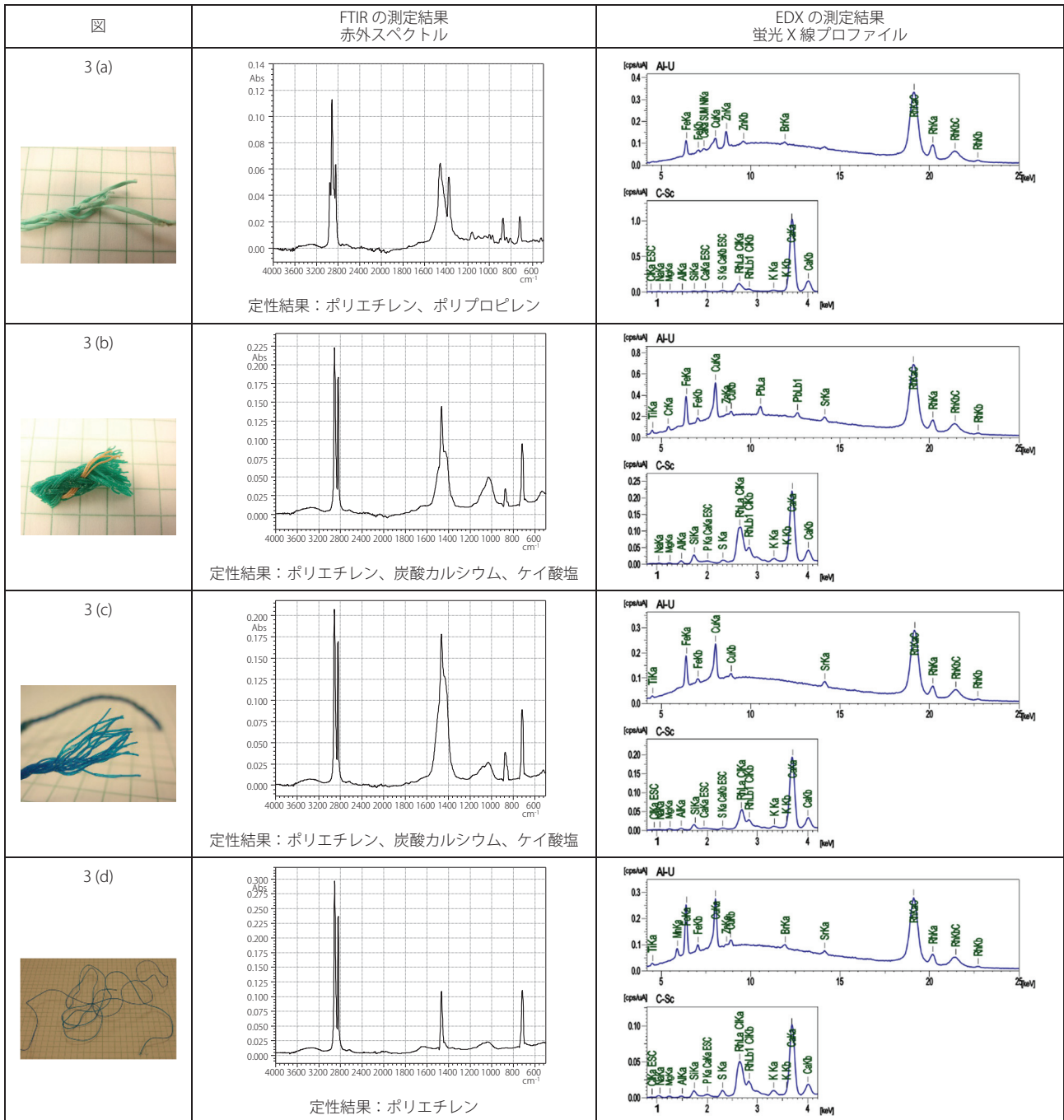


図 8 測定結果

FTIR の測定の結果、図 3 (a)~(d) は、ポリエチレンを主成分とするものが多く、その他にポリプロピレンや、添加剤として炭酸カルシウム、ケイ酸塩を含むことがわかりました。EDX による定性定量分析結果からは、図 3 (a)~(d) の銅含有量はいずれも 0.03 wt% 未満と低く、銅の保護膜を有していないものであることがわかりました。

一方、図 4 (a)~(d) は、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリアミドなど、多種のポリマーが使用されていることがわかりました。また、銅含有量は図 4 (a) が 15 wt%、図 4 (b) が 8 wt% と他に比べて多く、銅の保護膜を有する漁網であることが推測できました。

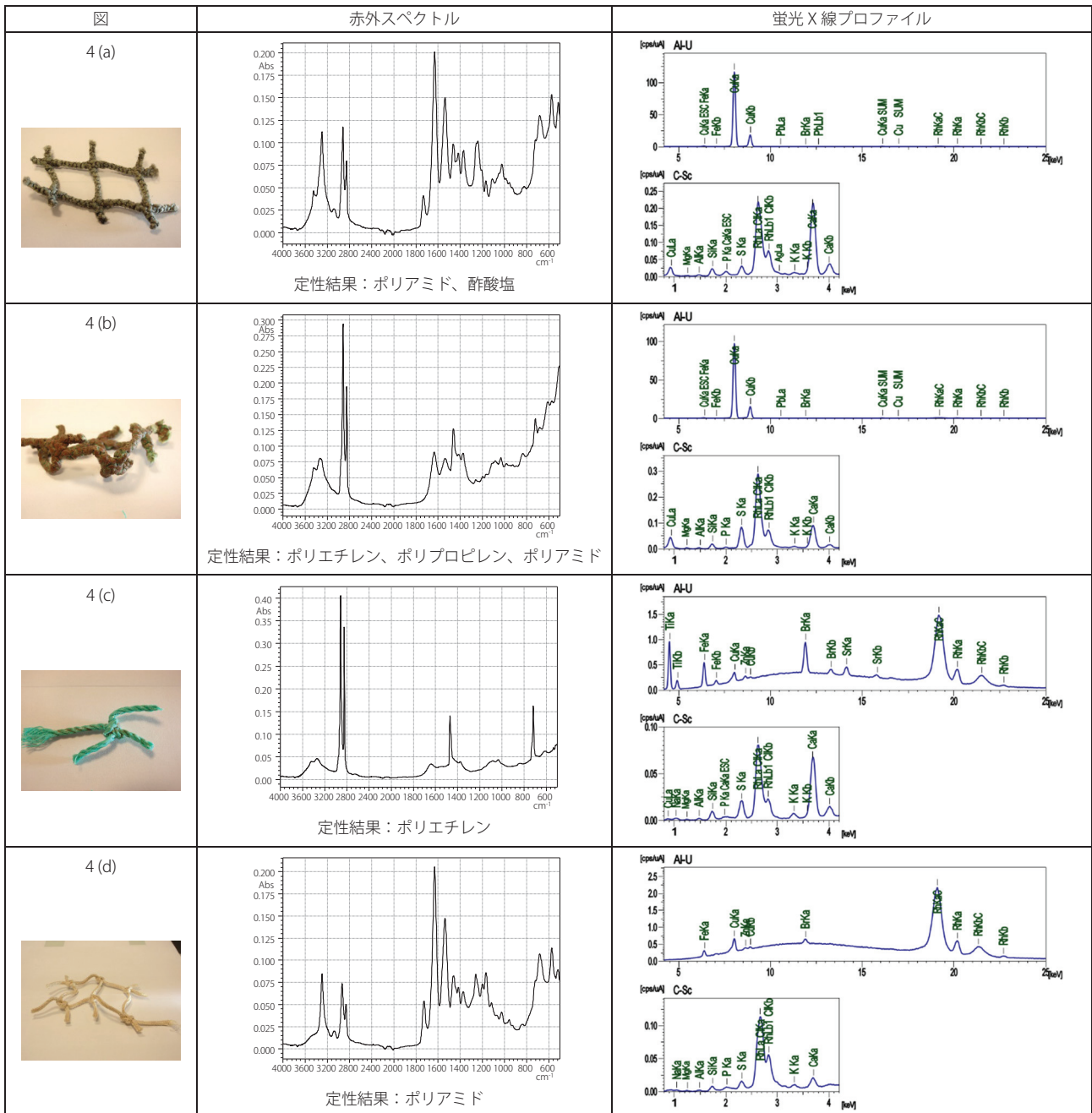


図9 測定結果

■まとめ

本稿では、浜辺で収集した海洋ごみ（プラスチック製の漁網）とリサイクル工場で入手した漁網を分析しました。その結果、漁網の素材にはポリエチレンやポリプロピレン、ポリアミドが多く使用されていました。これらの素材は軽量であり、海中に浮遊して浜辺にたどり着きやすく、海洋ごみとして収集されやすいと考えられます。

FTIRは、有機物と一部の無機物の定性が可能であるため、迅速に漁網の主成分を判断できます。また、EDXで得られる元素情報は、保護膜の有無のような漁網の特徴をより詳細に示すことができます。

マイクロプラスチック等の海洋ごみの分析には、迅速な測定ができるFTIRとEDXをご活用ください。

参考文献

- 1) "Biofouling in the Marine Aquaculture Industry, with Particular Reference to Finfish - Current Status and Future Challenges", Mark G. J. Hartl, Douglas Watson and John Davenport, Nov. 2006, Marine Estate Research Report, (AQU/06/03), The Crown Estate
- 2) "Fish farming and anti-fouling paints: a potential source of Cu and Zn in farmed fish", Marina Nikolaou, Nikos Neofitou, Konstantinos Skordas, Ioanna Castritsi-Catharios, Lamprini Tziantziou, June 2014, Vol.5: 163-171, Aquaculture environment interactions

謝辞

共同研究者である Albert van Oyen (Carat GmbH, Bocholt, Germany) に感謝申し上げます。

IRTracerは、株式会社島津製作所の商標です。

その他、本資料に掲載されている会社名、製品名、サービスマーク、およびロゴは、各社の商標および登録商標です。なお、本文中にはTM、®マークを明記していない場合があります。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2018年12月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。