SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

GC-MS　GCMS-QP™ 2020 NX

熱分解-GC-MSを用いた路肩の堆積物中のマイクロプラスチックの分析

辻畑 仁美

ユーザーベネフィット

- ◆ F-Search MPs 2.0および熱分解-GC-MSを用いることで環境サンプル中に存在する複数のマイクロプラスチックを個別に定性、簡易的に定量することが可能です。
- ◆ 環境サンプルからマイクロプラスチックのみを分別する煩雑な前処理作業が不要で分析者の負担が軽減されます。

■はじめに

大きさ5mm以下の小さなプラスチック粒子はマイクロプラスチック（MPs）と呼ばれ、環境汚染や人体への影響が懸念されています。近年、MPsの化学的特性評価として熱分解-GC-MS（Py-GC-MS）を用いた定性および定量分析による評価が検討されています。

タイヤの摩耗によって道路に残留するタイヤくずは風や雨などによって海に流出し海洋汚染、大気に浮遊することで大気汚染につながることから環境中のMPs汚染物質として大きな要因の一つとなっています。これらのMPsは粒子サイズが小さく複数の粒子が混在しているため、環境サンプル中からMPsのみを分別することが困難です。

本稿では環境中のMPsの定性・定量分析を支援するマススペクトル検索ソフトウェアF-Search MPs 2.0（フロンティア・ラボ社）およびPy-GC-MSを用いてサンプル中からMPsのみを分別する前処理を行わずに砂や土が混在した路肩の堆積物中に存在するMPsを個別に定性、簡易的に定量分析を行った事例を紹介します。

図１　Py-GC-MSの装置外観

■試料調製および分析条件

定性および定量分析用の標準試料には世界で生産量の多い12種類の樹脂で構成されたMP校正標準試料（MPs-$CaCO_3$、フロンティア・ラボ社）を用いました。MP校正標準試料0.4、2.0、4.0 mgを試料カップに入れ、飛散防止のため石英ウールを入れて分析しました。

未知試料は路肩の堆積物を準備しました（図2）。堆積物には砂や土などが混在していました。試料カップに堆積物を約4.1 mg、$CaCO_3$を4 mg入れて飛散防止のため石英ウールを入れて分析しました。

分析条件を表１、MP校正標準試料に含まれる12種類の樹脂の種類および定性に用いた熱分解生成物と定量分析に用いた確認イオンを表2に示しました。

図２　路肩の堆積物

表１　分析条件

パイロライザー	：マルチショット・パイロライザー EGA/PY-3030D（フロンティア・ラボ社） オートショットサンプラー AS-1020E（フロンティア・ラボ社）
GC-MS	：GCMS-QP 2020 NX
カラム	：UAMPカラムキット（フロンティア・ラボ社）
[パイロライザー]	
加熱炉温度	：600 ℃
インターフェース温度	：300 ℃
[GC]	
試料気化室温度	：300 ℃
キャリアガス	：He
注入法	：スプリット
スプリット比	：1:50
制御モード	：圧力（150 kPa）
オーブン温度	：40 ℃（2.0 min）– 20 ℃/min – 280 ℃（10 min）-40 ℃/min -320 ℃（15 min）
[MS条件]	
イオン源温度	：230 ℃
インターフェース温度	：300 ℃
イオン化法	：EI
測定モード	：Scan（*m/z* 29-350）
イベント時間	：0.2 sec

表２　MP校正標準試料に含まれる12種類の樹脂および定性分析に用いた熱分解生成物と定量分析に用いた定量イオン

#	樹脂*	熱分解生成物	定量イオン [*m/z*]
1	PE	1,20-Heneicosadiene	82
2	PP	2,4-Dimethyl-1-heptene	126
3	PS	Styrene trimer	91
4	ABS	2-Phenethyl-4-phenylpent-4-enenitrile	170
5	SBR	4-Phenylcyclohexene	104
6	PMMA	Methyl methacrylate	100
7	PC	4-Isopropenylphenol	134
8	PVC	Naphthalene	128
9	PU	4,4'-Methylenedianiline	198
10	PET	Benzophenone	182
11	N-6	ε-Caprolactam	113
12	N-66	Cyclopentanone	84

＊1 PE（polyethylene）、PP（polypropylene）PS（polystyrene）、ABS（acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer plate）、SBR（styrene-butadiene rubber）、PMMA（poly(methyl methacrylate)）、PC（polycarbonate）、PVC（poly(vinyl chloride)）、PU（polyurethane）、PET（polyethylene terephthalate）、N-6（Nylon-6）、N-66（Nylon-6,6）

■検量線の確認

F-Search MPs 2.0を用いてMP校正標準試料に含まれる12種類の樹脂についてそれぞれ検量線を作成しました。検量線の直線性R^2は12種類の全検量線で0.995以上となり良好な結果となりました。例として図3に0.4、2.0、4.0 mgのMP校正標準試料中のPEのマスクロマトグラム重ね書き、図4にPEの検量線を示しました。

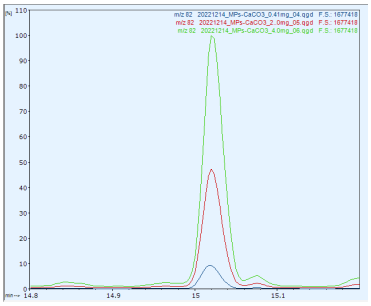


図3　0.4、2.0、4.0 mg MP校正標準試料の重ね書き（PE、*m/z* 82）

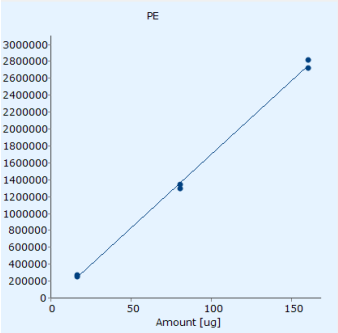


図4　PEの検量線（*m/z* 82、n=2）

■路肩の堆積物の測定結果

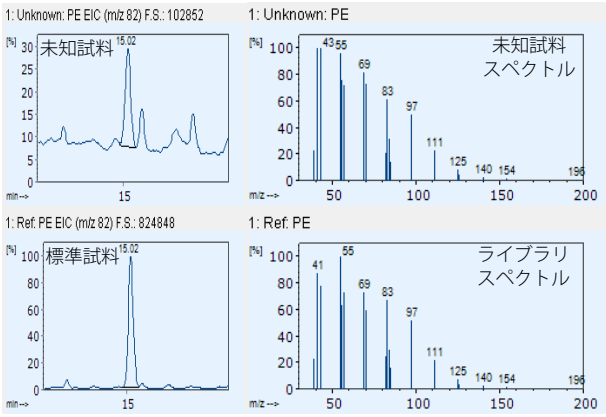
路肩の堆積物（未知試料）を測定し検出されたピークの定性を行いました。その結果、PMMA、N66、SBR、PET、PE、PSの6種類の樹脂が90%以上の合致率となりました。合致率が90%以上の樹脂について、作成した検量線から定量値、割合を算出しました（表3）。割合が多いPEは容器包装材料、農業フィルムなど由来、SBRはタイヤトレッド部分（直接地面に接する部分）に使用されており、タイヤの摩耗によるタイヤくず由来であると推測されました。

例として図5に合致率が90%以上であるPEとSBRについて未知試料と標準試料（MP校正標準試料2.0 mg）のSIMクロマトグラムおよびそのマススペクトルの比較を示しました。

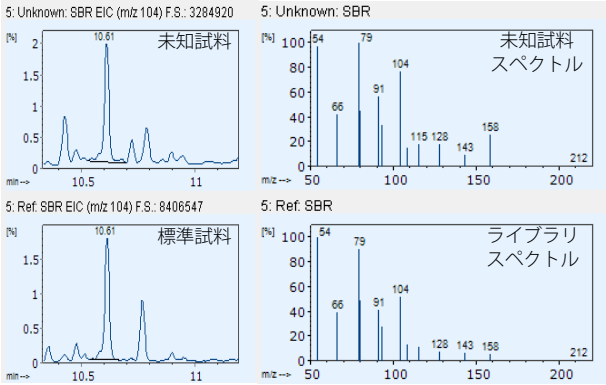
表3　定性および定量結果

樹脂	保持時間 [min]	定量値*2 [μg]	割合*3 [%]	合致率 [%]
PMMA	3.77	(0.062)	0.66	98.3
N66	5.18	(0.47)	5.0	99.8
SBR	10.61	3.5	37	95.4
PET	12.82	(1.0)	11	90.8
PE	15.02	(4.2)	44	98.6
PS	19.05	(0.25)	2.6	97.9

*2 （　）は検量線の外挿から算出しました。
*3 合致率が90%以上の全樹脂の定量値の合計を100%として算出しました。



PEの解析結果



SBRの解析結果

図5　未知試料と標準試料のSIMクロマトグラムおよびそのマススペクトルの比較
（左：SIMクロマトグラム、右：マススペクトル）

■まとめ

本稿では、Py-GC-MSを用いて前処理を行わずに路肩の堆積物中のMPsを分析しました。MP校正標準試料を用いて作成した検量線は良好な結果となりました。熱分解-GC-MSとF-Search MPs 2.0を用いることで環境サンプル中に存在する複数のMPsを個別に定性、簡易的に定量解析することができました。本分析法は、煩雑な前処理を必要とせず、分析の簡便性と効率性を向上させることができます。

GCMS-QP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。

株式会社 島津製作所

01-00499-JP　初版発行：2023年 2月

島津コールセンター　0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

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。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。
https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm
会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただきますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。
新規登録は、https://solutions.shimadzu.co.jp/ よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2023

アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。

GCMS-QP™2020 NX
ガスクロマトグラフ質量分析計

関連分野

マイクロプラスチック

価格お問い合わせ

製品お問い合わせ

技術お問い合わせ

その他お問い合わせ