

海洋環境改善に向けた多角的な マイクロプラスチック分析ソリューション



海洋環境改善に向けた多角的なソリューション

大きさ数µm~5 mm程度の微細なプラスチックはマイクロプラスチックと呼ばれ、近年このマイクロプラスチックが海洋 環境や生態系に及ぼす影響が懸念されています。マイクロプラスチックの素材だけでなく、それに含まれる添加剤や自然界 で吸着する有害物質は、食物連鎖により人間にも潜在的に影響を及ぼす可能性があります。

島津製作所は、さまざまなプラスチック材料に対して、その研究開発から素材自体の特性評価、製品としての品質管理、 劣化解析などを目的とした分析・計測機器を提供しています。これらの多角的な分析・計測技術を活かしてマイクロプラス チックの研究課題に最適なソリューションを提供し、環境問題の改善に取り組んでいきます。



マイクロプラスチック分析 アプリケーション

litie	Products	Page
マイクロプラスチック自動前処理装置とFTIRを用いた 環境水中のマイクロプラスチック分析	マイクロプラスチック自動前処理装置 フーリエ変換赤外分光光度計	6
環境中のマイクロプラスチックの定性分析	フーリエ変換赤外分光光度計	8
マイクロプラスチックの定性分析とマッピング分析	赤外顕微鏡	10
赤外ラマン顕微鏡を用いた微小なマイクロプラスチックの定性分析	赤外ラマン顕微鏡	12
海洋生物から採取したマイクロプラスチックの分析	赤外顕微鏡	14
海洋ごみの成分判別と元素分析	フーリエ変換赤外分光光度計 蛍光X線分析装置	16
プラスチックペレットの成分判別と元素分析	フーリエ変換赤外分光光度計 蛍光X線分析装置	18
環境水中マイクロプラスチックの粒子形状観察・粒子濃度測定と定性分析	ダイナミック粒子画像解析システム 赤外顕微鏡	20
プラスチック混合試料の成分比率測定	示差走査熱量計	22
プラスチック樹脂混合試料の定性分析	熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計	24
環境サンプル中のマイクロプラスチックの定性・定量分析	熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計	26
マイクロプラスチックに吸着した有害化学物質の分析	ガスクロマトグラフ質量分析計 液体クロマトグラフ質量分析計	28

マイクロプラスチックと海洋環境問題

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使用され るプラスチックビーズといった一次マイクロプラスチックと、プラスチ ックが環境へ排出され紫外線による劣化や物理的な磨耗で砕けて小 さくなった二次マイクロプラスチックに分類されます。

近年、マイクロプラスチックの海洋環境への影響が問題視されてい ます。海洋生物が誤って摂取することにより、摂食器官や消化管が物 理的に閉塞したり損傷を受けたりするリスクがあります。また、プラス チック自体に含まれる難燃剤、可塑剤、酸化防止剤などの添加剤、あ るいは海洋環境中で付着した有害物質が海洋生物の体内で蓄積さ れ、海洋生物に悪影響を及ぼす恐れがあります。



健康へのリスク

海洋生物に取り込まれたマイクロプラスチックは、食物連鎖を通して 人間の健康にも影響することが懸念されています。また、海洋など環 境水中の汚染が最も注目されていますが、大気中でもマイクロプラ スチックが検出されたという報告があります。しかしながら、現時点で はマイクロプラスチックによる人間の健康への影響については十分に 解明されておらず、さらなる調査が必要とされています。

調査ガイドライン

2016年のダボス会議を発端とし、G20サミットなどで取り組みや指 針の宣言が行われています。これにより、3Rの促進、生分解性プラス チックの開発、ガイドラインや規格の制定が世界中で進んでいます。 国内でも海洋プラスチックごみに関する各種調査ガイドラインが発 表されています。

2023年3月には「河川・湖沼のマイクロプラスチック調査ガイドライン」が環境省より公開されました。本ガイドラインでは、海に面していない都道府県も調査の対象となります。調査結果を元に、自治体や関係機関はマイクロプラスチックの削減に向けた連携が必要とされています。





マイクロプラスチックモニタリングのワークフロー

現在、マイクロプラスチックによる環境汚染やリスクの評価のため、世界各国の研究機関、地方自治体などでモニタリン グ調査が進められています。調査は河川や海洋などの環境水だけでなく、水道水や土壌中、生体内など、多様なサンプ ルが対象となります。各対象に合わせて、サンプリング、前処理、測定方法などを取りまとめた調査ガイドラインがそれ ぞれの国や機関で作成されています。ここでは、その一例を紹介します。



がらの作業などにも最適な実体顕微鏡です。また、専用のソ フトウェアと組み合わせることにより、マイクロプラスチック の粒子径の計測も可能です。

り劣化するため、市販されているデータ ベースでは定性が容易ではありませ ん。Plastic Analyzerには紫外線や熱 によって劣化したプラスチックの赤外 スペクトルが収録されており、マイクロ プラスチック分析における定性精度を 飛躍的に向上させることが可能です。

ML

― ポリプロピレン 125 時間紫外線照射

— 白色プラスチック

分析・計測法の選択フロー

マイクロプラスチックの分析・計測法は、測定対象により異なります。下記に分析・計測法の選択フローを示します。 フーリエ変換赤外分光光度計、赤外顕微鏡、蛍光X線分析装置などは非破壊で簡便に成分分析が可能です。熱分解ガス クロマトグラフ質量分析計、熱分析などは測定により試料が破壊されてしまいますが、素材の内部まで分析ができるこ とやプラスチック種が異なる複数成分の混合試料でも同時分析が可能です。



マイクロプラスチックの試料サイズ別 測定可能機器

下記に試料の大きさ1 µm~10 mmの範囲における測定可能な分析・計測機器を示します。



*¹サンプル量 約5mg、*²サンプル量 約0.1mg

環境水中のマイクロプラスチック分析

マイクロプラスチック自動前処理装置MAP-100は、環境表層水の試料からマイクロプラスチックを抽出する ための代表的な前処理法を自動化した装置です。この装置は、環境省が2021年より公開している「河川マイク ロプラスチック調査ガイドライン」(2023年改訂)に準拠した前処理が行えます。さらには島津製作所の独自技 術により"省力化"、"再現性"、"安全性"という特長も実現しています。



- 前処理の自動化により作業者による手作業が軽減され、作業工数の削減と再現性の高い前処理が可能となります。
- 試薬取り扱いが簡素化されるため、夾雑物の除去が安全に実施できます。

前処理工程

ິດດີດ

近年、マイクロプラスチックの分布状況や科学的知見を得る ため、世界各国でモニタリング調査や研究が盛んに行われて います。マイクロプラスチックの調査では、試料をサンプリン グし前処理を実施した試料に対して、サイズおよび個数の計 測やプラスチックの材質解析が行われます。しかし、これらの 計測と解析を正確に行うには、サンプリングした試料に含ま れる環境夾雑物を適切に除去する前処理が重要となります。 前処理には、A:サンプリングした試料のふるい分け、B:30% 過酸化水素水を用いた夾雑物である有機物の酸化分解、 C:5.3 mol/Lヨウ化ナトリウム水溶液を用いた比重分離によ る石など比重の重い無機夾雑物の除去、D マイクロプラスチ ックの抽出、の4工程があります。特にB~Dの工程は、複雑で 時間を要する作業であるため、作業者の負担が大きくなって います。また、手作業でこれらの作業を実施した場合、作業者 や分析機関ごとで結果の差が生じる原因となります。さらに、 腐食性の試薬である過酸化水素水の扱いは危険が伴います。 MAP-100では、図1に示した工程を自動化することで、作業 の省力化、再現性の向上、安全性の向上を実現しました。な お、MAP-100による前処理で抽出可能なマイクロプラスチッ クのサイズは、長径0.3~5 mmです。河底や海底、砂浜など、 砂や泥を多く含む場所から採取した試料については、配管 のつまりを起こす可能性がありますので対象外となります。

環境表層水中から採取した マイクロプラスチックの前処理

沖縄県の河川から採取した試料を、MAP-100を用いて前処 理しました。環境省のガイドラインをもとに、酸化分解処理 を3日間、比重分離を3時間行いました。処理前後、および酸 化分解処理中(処理開始1日後)の試料の様子を図2(a)~(c) に示します。図2(c)からは、環境夾雑物が効果的に除去され たことがわかります。



図2 処理前後および酸化分解処理中の試料の様子 (a) 処理前、(b) 分解処理中(処理開始1日後)、(c) 処理後



FTIRによる定性分析

MAP-100を用いた前処理により得られたマイクロプラスチ ックについて、FTIRを用いて材質解析を行いました。今回 は、劣化したマイクロプラスチック分析に効果的なプラスチ ック分析システムPlastic Analyzerを使用しました。測定条 件を以下に示します。また、測定した2個のマイクロプラス チックの外観を図3、取得した赤外スペクトルの測定結果と 島津オリジナルデータベースである紫外線劣化プラスチッ クライブラリを用いた検索結果を図4、5に示します。 図4よりマイクロプラスチック(a)に対しては紫外線を25時 間照射したポリプピレン(PP)が、図5よりマイクロプラスチ ック(b)は紫外線を550時間照射したポリエチレン(PE)が ヒットしました。それぞれヒット率は(a)が876点、(b)は 904点と非常に高いスコアを示しました。これは、自動前処 理装置によって環境夾雑物を除去したことで、プラスチック 単体の赤外スペクトルが取得できたためであると考えられ ます。



マイクロプラスチック自動前処理装置 MAP-100

海洋、河川、湖沼等の環境表層水中のマイクロプラスチックの存在は、世界中で環境問題としてクローズアップさ れ、多くの調査結果が報告されています。マイクロプラスチックの調査では、試料のサンプリング、前処理、サイ ズ・個数計測、定性分析などの工程があります。分析機関等で調査結果を比較する際には、各工程の標準的な手法を 用いることが重要となります。環境表層水からサンプリングした試料に含まれるマイクロプラスチックを正しく評価 するためには、混在する環境夾雑物を除外する適切な前処理が必要となります。本製品は、環境表層水の試料からマ イクロプラスチックを抽出するための代表的な前処理法を自動化し、"省力化"、"再現性"、"安全性"を実現する自動前 処理装置です。





環境中のマイクロプラスチックの定性分析

マイクロプラスチックの定性分析には、有機化合物の定性を得意とするフーリエ変換赤外分光光度計(FTIR) が適しています。Plastic Analyzerは環境中のマイクロプラスチックの劣化状態を反映したライブラリを備えて おり、誰でも簡単にマイクロプラスチックの分析が行える最適なシステムです。



 プラスチック分析システム Plastic Analyzerを用いることで、マイクロプラスチックの劣化評価が 容易に行えます。

Benefits ● FTIRの測定に慣れていない方でも簡単にマイクロプラスチックの分析を行うことができます。

環境中の劣化したプラスチックの定性分析

റ്റ്റ്

河川や海洋から採取したマイクロプラスチックは紫外線に よる劣化が進んでいます。プラスチックは紫外線の照射によ り表面が酸化され、分解により構造が変化します。FTIRで測 定すると、劣化が進んでいないプラスチックと比べて赤外ス ペクトルに違いが見られます。これは経験の浅い分析者にと っては、劣化によるものか、混合物によるものか、プラスチッ ク由来であるか、付着物であるのか判別が難しくなります。 海洋で採取したマイクロプラスチックをFTIRで測定しまし た。試料の外観を図6に示します。

ー般的なライブラリで検索をすると標準的なPPがヒットし、 一致度は1000点中918点でした(図7)。これに対し、劣化状 態を反映した紫外線劣化プラスチックライブラリを使用す ると紫外線を50時間照射したPPがヒットし、一致度は943 点と25点上がりました(図8)。紫外線劣化プラスチックライ ブラリにより正確かつ高精度な定性分析ができます。

測定条件		
装置 分解 積算回数 アポダイズ関数	: IRSpirit-T、QATR-S : 4 cm ⁻¹ : 20 : Sqr-Triangle	(Diamond prism)



図6 試料の外観





図8 劣化状態を反映したライブラリを使用した検索結果

プラスチックの劣化

プラスチックは紫外線により表面が酸化され、分子切断が 生じると同時にC=O基やC-O基、O-H基などが発生すること が知られています¹⁾。紫外線を照射したポリエチレンの赤外 スペクトルを図9に示します。100時間照射した赤外スペク トルあたりから矢印の個所がピーク強度が大きくなってい ます。これは劣化による官能基の発生によるものといえます。 紫外線を照射したポリプロピレンの赤外スペクトルを図10 に示します。こちらも同様に劣化によるピーク強度の増大 が確認できます。

紫外線による劣化を反映した紫外線劣化プラスチックライ ブラリは、紫外線を照射した14種類のプラスチックの赤外 スペクトルをデータベース化した島津製作所独自のライブ ラリです。岩崎電気株式会社製の超促進耐候性試験機を用 いて、各プラスチックに強度150 mW/cm²で1~550時間の 紫外線を照射しました。なお、超促進耐候性試験機による 550時間の紫外線照射は、約10年分の紫外線暴露量に相当 します。このように、環境中のマイクロプラスチックの劣化を 赤外スペクトルに反映することで、精度の高い定性が可能 になります。



プラスチック分析システム Plastic Analyzer

Plastic Analyzerは、島津フーリエ変換赤外分光光度計IRSpiritまたはIRXross、1回反射型ATR測定装置、Plastic Analyzer メソッドパッケージから構成されるシステムです。メソッドパッケージには、島津製作所オリジナルの紫外線劣化 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、測定条件などが含まれるマクロプログラムが搭載さ れています。さらに、付属する分析ハンドブックには、プラスチック14種類の構造式や赤外スペクトル、特徴的な ピークが収録されているため、分析の経験によらず誰でも簡単に分析を始められます。



フーリエ変換赤外分光光度計 IRSpirit 1回反射型ATR測定装置 QATR-S



フーリエ変換赤外分光光度計 IRXross 1回反射型ATR測定装置 QATR 10



マイクロプラスチックの定性分析とマッピング分析

マイクロプラスチックの分析には、有機化合物の定性を得意とするフーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)が適しています。赤外顕微鏡により、100 µm以下の微小な試料を感度良く測定でき、豊富なライブラリを併用することで迅速な検査が可能です。



- 環境中のマイクロプラスチックの材質を正確に判別可能です。
- ろ紙上に捕集したマイクロプラスチックを直接マッピング分析することができます。
- Benefits

 広視野カメラや15倍反射対物鏡で取得した画像から、対象物の長さを計測することができます。

マイクロプラスチックのマッピング分析

水中のマイクロプラスチックをポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製のろ紙を用いて捕集しました。ろ紙上に捕集した マイクロプラスチックをAlMsightのステージに設置し、マッ ピング分析を行いました。15倍反射対物鏡で撮影したろ紙 上マイクロプラスチックの画像を図11に示します。 PTFEは1200 cm⁻¹付近以外に赤外吸収がなく、ろ紙上にマイ クロプラスチックを捕集したまま、透過法で測定することが 可能です。測定条件を下記に示します。

測定条件

ስስሶ

装置	: IRTracer-100、AIMsight
分解	: 8 cm ⁻¹
積算回数	: 10
アポダイズ関数	: Sqr-Triangle
アパーチャサイズ	: 30 μm × 30 μm
検出器	: T2SL

ろ紙上に捕集したマイクロプラスチックについて、赤外顕微 透過法によるマッピング分析を行いました。マッピング分析 から得た赤外スペクトル2種類と、島津オリジナルデータベ ースである紫外線劣化プラスチックライブラリを用いた検索 結果を図12および図13に示します。

1200 cm⁻¹付近の吸収は、ろ紙の素材であるPTFEによるもの です。図12より、赤外スペクトル(a)に対しては、紫外線を550 時間照射したポリエチレン (PE) が、図13より、赤外スペクト ル(b)に対しては、紫外線を125時間照射したポリプロピレン (PP) がヒットしました。



図11 15倍反射対物鏡で撮影したろ紙上のマイクロプラスチックの画像







次に、PEに特徴的なピークであるCH₂横揺れ振動による718 cm⁻¹と、PPに特徴的なピークであるCH₃対称変角による1373 cm⁻¹ の補正高さ(ベースラインからのピーク高さ)を用いてケミカルイメージを作成した結果を図14(a)および図14(b)に示します。 数値の大きなところを赤色、数値の小さなところを青色で示しています。

今回のマッピング分析により、PTFE製ろ紙上に捕集したマイクロプラスチックは、その大部分がPPであり、一部にPEが存在していることが視覚的にわかりました。



図14(a) PEの分布 (CH2横揺れ振動による718 cm⁻¹のピークの補正高さを使用)



図14(b) PPの分布 (CH₃対称変角振動による1373 cm⁻¹のピーク補正高さを使用)

測長機能

今回測定したマイクロプラスチック画像を用いて、 AIMsight制御用ソフトウェアAMsolutionの新機能である 測長機能をご紹介します。AIMsightの広視野カメラや15倍 反射対物鏡により取得した画像上の対象物に対し、始点と 終点を設定することで長さを測ることができます。操作画面 を図15に示します。この機能により、マイクロプラスチック のサイズ情報も得ることができます。

PTFE製ろ紙上に捕集した複数のマイクロプラスチックを測 長し、図15に示すような結果が得られました。



図15 測長機能の操作画面と測長結果

赤外顕微鏡 AlMsight

赤外顕微鏡システムは、赤外光をアパーチャによって 指定の大きさに絞り、微小部位の情報を高感度に取得 することが可能です。



赤外ラマン顕微鏡を用いた微小なマイクロプラスチックの定性分析

評価対象となるマイクロプラスチックのサイズは年々小さくなっており、適切な分析機器の選択が必要になり ます。赤外ラマン顕微鏡を用いることで、赤外顕微鏡では難しい数µmオーダーの微小なマイクロプラスチッ クが測定できます。



 ● 赤外ラマン顕微鏡を用いることで、試料を動かすことなく、同一ステージ上で赤外測定とラマン測 定が可能です。

 広視野カメラや赤外測定用およびラマン測定用の対物レンズで取得した画像から、試料長を計測 することができます。

顕微赤外分光法による定性分析

ስስሶ

Benefits

赤外測定用およびラマン測定用の対物レンズ(図16)で撮影したPTFEろ紙上のマイクロプラスチックの(a)、(b)、(c)の画像を図17に示します。(a)について、赤外顕微透過法による測定を行いました。測定条件を下記に示します。 また、図18には、得られた赤外スペクトルについて、島津オ

リジナル紫外線劣化プラスチックライブラリを用いて検索 した結果を示します。

マイクロプラスチック(a)は、紫外線を100時間照射したポ リプロピレン(PP)と類似したスペクトルであることがわか りました。なお、1200 cm⁻¹付近に見えるノイズは、ろ紙の素 材であるPTFEによる吸収の影響です。

測定条件	
装置	: IRXross、AlRsight
分解	: 8 cm ⁻¹
積算回数	: 30
アボダイズ関数	: Happ-Genzel
アパーチャサイズ	: 25 μm × 25 μm
検出器	: T2SL



①の拡大図







図17 対物レンズで撮影したマイクロプラスチックの画像



図16 赤外測定用およびラマン測定用の対物レンズ



顕微ラマン分光法による定性分析

赤外顕微分光法では測定困難な、より微小サイズのマイク ロプラスチックを測定するために、顕微ラマン分光法にて 測定を行いました。測定条件を下記に示します。

対物レンズによって撮影したマイクロプラスチック(b)および(c)の画像を図19に、得られたラマンスペクトルを図20 に示します。

得られたラマンスペクトルから、マイクロプラスチック(b) はポリエチレン (PE)、マイクロプラスチック(c)はポリスチ レン (PS) であることがわかりました。

: IRXross、AIRsight

: 40 : 5.0 sec

:100倍

: CCD

: 785 nm



図19 対物レンズにより取得したマイクロプラスチックの画像



図20 ろ紙上マイクロプラスチック(b)および(c)のラマンスペクトル

測長機能

測定条件

積算回数

露光時間

検出器

対物レンズ 励起波長

装置

広視野カメラや赤外測定用およびラマン測定用対物レンズ により取得した画像上の対象物に対し、始点と終点を設定 することで長さを測ることができます。操作画面を図21に 示します。この機能により、マイクロプラスチックの材質情 報に加え、サイズ情報も得ることができます。 今回測定したマイクロプラスチック(a)、(b)、(c)の長径 は、それぞれ97 µm、10 µm、5 µmでした。

	TE VIVALAPARA	No	7796	
1000000000	and the second se	1 97	3,021	
1000	State of State of State	2 10		
State of the second second		3 5		
	The Sales of St			
Section and				

図21 測長機能の操作画面



海洋生物から採取したマイクロプラスチックの分析

マイクロプラスチック等の海洋ごみによる汚染が深刻な問題となっており、世界中の科学者がその実体を探る べく、海洋生物に蓄積したマイクロプラスチックについて調査しています。海洋ごみの影響は食物連鎖を通じ、 北極海に生息する北極タラや、深海に生息する端脚類の深海エビなど、汚染が届きにくいはずの海域に棲む 生物にまで広がっています。また、極地の氷中からもマイクロプラスチックが見つかっています。



イギリスのNewcastle大学や、オランダのWageningen Marine Researchでは、さまざまな生物の胃の内容 物から100 μm程度のマイクロプラスチックを分離し、海洋ごみの影響を調査しています²⁾。

ここでは、北極タラおよび深海エビの体内から採取したマイクロプラスチック(図22、23)の赤外顕微鏡を使用した分析例を紹介します。

- 赤外顕微鏡を用いることで、生物中に含まれるような微小なマイクロプラスチックが感度よく測定できます。
- Benefits 島津独自の豊富なライブラリを用いて、簡単かつ正確な定性分析が可能です。



ñññ



測定時の注意と試料の前処理

マイクロプラスチックの分析は、試料へのコンタミネーション に注意が必要です。直接触れることで皮脂やホコリが試料 に付着する恐れがあります。また、衣服からのマイクロファ イバーや空気中に浮遊する微小物が試料に付着しないよう 注意が必要です。

試料が汚れている場合、有機溶剤や水でタンパク質などの 残留物を除去します。ただし、有機溶剤の使用により試料 本来の情報まで失われる可能性に留意します。

ここでは、試料に影響がなく、かつ有機性付着物を除去 できる水酸化カリウム水溶液を用いて試料を洗浄しました。



図22 北極タラから採取したマイクロプラスチック



図23 深海エビから採取したマイクロプラスチック



深海エビ

測定結果

図22に示す北極タラから採取した青色のマイクロプラス チックを顕微ATR法にて、図23に示す深海エビから採取し たマイクロプラスチックをダイヤモンドセルで圧延した後、 顕微透過法で測定しました。前者の測定結果を図24に、後 者の測定結果を図25に示します。

図24より、北極タラから採取したマイクロプラスチックの 主成分はポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) で、添加剤 としてケイ酸アルミニウム (KAOLIN) を含むことがわかりま した。PMMAは軽くて強靭で、耐候性・耐水性・耐衝撃性に も優れ、雑貨や日用品に使用されている樹脂です。

図25より、深海エビから採取したマイクロプラスチックは、 ポリエチレン(PE)、炭酸カルシウム(CaCO₃)、ケイ酸アルミ ニウム(KAOLIN)の混合物であることがわかりました。PEは 包装材や容器などに使用されている非常に汎用的な樹脂 です。マイクロプラスチックとしてもよく検出されます。

測定条件

装置	: IRTracer-100、AIM-9000
分解	: 8 cm ⁻¹
積算回数	: 100 (図22)、50 (図23)
アポダイズ関数	: Happ-Genzel (図22)
	Sqr-Triangle (図23)
アパーチャサイズ	: 25 μm × 25 μm (図22)
	15 μm × 15 μm (図23)
検出器	: MCT



4000 3600 3200 2800 2400 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 cm 図24 北極タラから採取したマイクロプラスチックの測定結果



図25 深海エビから採取したマイクロプラスチックの測定結果

赤外顕微鏡 AIMsight

数十〜数百μmサイズのプラスチック微粒子の分析には、 有機物と一部の無機物の定性が可能な赤外顕微鏡を 利用することで、迅速にその樹脂成分と添加剤成分を 判断することが可能です。



参考文献

2) In every ocean, at every depth – microfibers and microplastics Micro FTIR analysis of smallest particles from deep sea to polar ice, Susanne Kühn, Wageningen Marine Research, The Netherlands Alan Jamieson, Newcastle University, Great Britain Robert Keighley, SUK, Great Britain Marion Egelkraut-Holtus, Shimadzu Europa GmbH, Germany, SHIMADZU NEWS, 2. 2018

海洋ごみの成分判別と元素分析

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、現在は機能性をもたせる ことが容易な合成樹脂製のものが一般的です。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。



漁網に含まれる有害物質や金属元素は、蛍光X線分析装置で簡便に定性・定量できます。
 漁網や釣り糸に使われている繊維の主成分であるプラスチックは、FTIRを用いることで複合的に成分の評価ができます。

魚類への銅の影響とリサイクルの課題

漁網は魚や藻類、石との接触、また太陽からの紫外線照射等により 劣化します。このような自然に起こる破損を防ぐために、例えば養 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³⁾。 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。重元素の銅(Cu)は抗菌 効果をもち、細菌やウイルスから養殖網を保護するとともに汚染 防止の機能も有していますが、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⁴⁾。また、漁網のリサイクルにおいては、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。

試料と測定条件

測定試料は、スペインのマヨルカ島のプラヤデムーロの浜辺 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(図 27)で、加工や特別な前処理をせずにFTIRとEDXを用いて分 析を行いました。FTIRのATR法は、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(図26)。光のもぐり込み深さは数µmです。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、ø3 mmを選択しました。

FTIRの測定条件

装置
分解
積算回数
アポダイズ関数
検出器

: IRTracer-100、Quest (Diamond prism) : 4 cm⁻¹ : 45 : Happ-Genzel : DLATGS

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	: ø3 mm
フィルタ	:なし
積分時間	: 50 秒



養殖に使用される漁網



図26 ATR測定の様子

フーリエ変換赤外分光光度計 IRSpirit 漁網や釣り糸に使われている繊維の材質が判別できます。





フーリエ変換赤外分光光度計 IRSpirit 1回反射型ATR測定装置 QATR-S

蛍光X線分析装置 EDX-8100

保護膜に利用される銅 などの元素分析が簡単 に行え、リサイクル原料 の管理に活用すること ができます。



測定結果

FTIRの測定の結果、図27(a)、(b)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、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27(c)、(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27(c)が15 wt%、図27(d)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。



参考文献

- "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
- "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。

プラスチックペレットの成分判別と元素分析

私たちは日常生活の中で、生活用水や工業用水として大量の水を使用しています。地球上には水資源が豊富 ですが、その中で私たちが安全に飲める水は大変乏しいのが実情です。したがって、廃水を再利用して飲み水 を確保することが重要な課題となっています。



下水処理場における水処理の工程には、物理的に固形物などを分離・除去する一次処理(物理学的処理)と、 微生物などを利用し、有機物を除去する二次処理(生物学的処理)があります。生物学的処理では、下水中の溶 解・浮遊性有機物を、培養した微生物の餌とすることで酸化分解しており、プラスチックペレット(水処理用担 体)は、汚水中でその表面に微生物を担持して浄化力を向上させる機能をもっています。プラスチックペレット は、さまざまな分野の水を浄化する役割を担う一方、大雨等で下水が溢れた際に海や河川に流れ出て、海洋ご み(マイクロプラスチック等)となることが懸念されています。

ここでは、水処理使用前後のプラスチックペレットに対して、FTIRとEDXを使用した分析例を紹介します。



FTIRは有機物と一部の無機物の定性が可能であるため、迅速にプラスチックペレットの主成分を判断できます。
 EDXで得られる元素情報は、付着物や添加剤の消耗の有無など素材の詳細な違いを示すことができます。

試料と測定条件

プラスチックペレットは、図28(左)に示すように、大きさは5 mm程度です。また、図28(右)に示すように、断面を観察する と多数の細孔が確認できます。

測定試料は、未使用と使用済のプラスチックペレットです(図29)。 使用済は元の形が崩れ、表面の凹凸が大きくなっています。

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を取り付けたシステムと、蛍光X線 分析装置 EDX-8000を用いて、測定試料には加工や特別な前 処理をせずに分析を行いました。



図28 5 mm程度のプラスチックペレット(左)と断面の様子(右)

FTIRの測定条件

装置	: IRTracer-100、Quest (Diamond prism)
分解	: 4 cm ⁻¹
積算回数	: 100
アポダイズ関数	: Happ-Genzel
検出器	: DLATGS
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	: ø10 mm
フィルタ	:なし
積分時間	: 100 秒

フーリエ変換赤外分光光度計 IRXross

FTIRは、有機物と一部の無機物の定性が可能であるため、

迅速にプラスチックペレットの主成分を判断できます。

蛍光X線分析装置 EDX-8100 EDXで得られる元素情報は、付着物や添加剤の消耗の

図29 未使用(左)と使用済(右)のプラスチックペレット

有無など、素材の詳細な違いを示すことができます。



フーリエ変換赤外分光光度計 IRXross 1回反射型ATR測定装置 QATR 10







測定結果

図30にFTIRとEDXの測定結果を示します。FTIRでは、試料の表面と断面をそれぞれ測定しました。 FTIRによる測定の結果、未使用・使用済のプラスチックペレット両方とも、表面はポリエチレンとセルロースが混合し ていること、断面はポリエチレンからなることがわかりました。

EDXによる定性定量分析の結果、未使用のプラスチックペレットからは15P(図30赤枠)が検出されましたが、使用済において は検出されませんでした。しかしながら、両者に大きな組成の違いはみられず、使用によって表面に付着したものや、摩耗した 成分が微量である可能性が考えられます。



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。

環境水中マイクロプラスチックの粒子形状観察・粒子濃度測定と定性分析

溶液中に分散したマイクロプラスチックの形状や粒子濃度(個/mL)の解析には、大きさ5~100 µmの粒子を自動検出し、その形状や粒子濃度を短時間で解析することができるダイナミック粒子画像解析システムが適しています。また、ろ紙に捕集された大きさ100 µm以下のマイクロプラスチックの定性分析には、有機化合物の分析を得意とする赤外顕微鏡が適しています。



ここでは、ダイナミック粒子画像解析システムと赤外顕微鏡を用いて、環境水に含まれる粒子の形状、粒子濃度の解析と定性分析を行った事例を紹介します。

- ダイナミック粒子画像解析システムは、100 μm以下のマイクロプラスチックの粒子画像および 最大長や濃度情報が簡便に得られます。
 - 100 µm以下のマイクロプラスチックは、赤外顕微鏡を用いることで感度よく測定できます。
- Benefits ひとつずつ試料をピックアップする負担の大きい作業が不要になり、短時間で分析可能です。

マイクロプラスチックの粒子形状と 粒子濃度の解析

試料にマイクロプラスチックを含む環境水を用い、そこに含ま れる粒子の形状と粒子濃度の解析をiSpect DIA-10により行い ました。

取得した粒子画像(図31)により、大きさ100 µm以下の粒子の 形状が鮮明に捉えられており、棒状や繊維状など形状がさま ざまであることが確認できます。図32にスキャッタグラム(散布 図)、図33にヒストグラム(度数分布図)を示します(横軸の表 示範囲:10~100 µm)。これらの図は、任意の測定項目(最大 長、アスペクト比、円形度等)から2項目を選択することで作成 できます。粒子濃度は5,309個/mLであることが明らかになり ました。また、大きさの平均値は24.315 µmで、図33赤枠で示 す10~30 µmの粒子が多いことがわかりました。

測定条件	
装置	: iSpect DIA-10
分解	: 8 fps
分析流量	: 0.1 mL/min
分析総量	: 150 μL

ダイナミック粒子画像解析システム iSpect DIA-10

撮影可能な狭いエリアに粒子を通過させることで撮影効率 を高めたマイクロセル方式により測定を行います。本方式 は、従来方式に比べて撮影エリア外(左右方向の領域外) の粒子通過や前後方向のピンボケが少なく、ほぼ全ての 粒子を捉え、信頼性の高い粒子検出が可能です。また、最少 50 µLのサンプルで測定が行えるため、希少なサンプルの 測定にも対応できます。







マイクロプラスチックの定性分析

iSpect DIA-10による測定後、試料に含まれる粒子をポリ テトラフルオロエチレン (PTFE) 製のろ紙に捕集し、AIM-9000によるマッピング分析を行いました。

可視観察画像を図34に示します。赤丸部分における赤外 スペクトル(図35)を定性した結果、ポリプロピレン(PP) と定性できました。

次に、PPに特徴的な1,400~1,339 cm⁻¹(CH₃変角振動)ピーク の補正面積値(ベースラインからのピーク面積値)を用い て作成したケミカルイメージを図36に示します。赤色は成 分が多い箇所、青色は少ない箇所を示します。可視観察画 像で確認できる棒状のマイクロプラスチックがすべてPP であることが明らかになりました。

測定条件	
 測定条件 装置 分解 積算回数 アポダイズ関数 アパーチャサイズ 	: IRTracer-100、AIM-9000 : 8 cm ⁻¹ : 40 : Sqr-Triangle : 20 μm × 20 μm
マッピング範囲	: 460 μm×1780 μm
検出器	: MCT



図34 可視観察画像



図35 棒状のマイクロプラスチックの赤外スペクトル ⁶⁷⁻¹ (赤枠は、ケミカルイメージの作成に使用したピークを示します。)



図36 PPの分布(1,400~1,339 cm⁻¹ピークの補正面積値)

赤外顕微鏡 AIMsight

赤外顕微鏡システムは、赤外光をアパーチャによって指定 の大きさに絞り、微小部位の情報を高感度に取得すること が可能です。また、当社独自の広視野カメラと顕微カメラに よる330倍のデジタルズーム機能により、ろ紙上のマイクロ プラスチックの可視観察が容易に行えます。



謝辞

本測定を行うにあたり、サンプルおよびマイクロプラスチックに関する知見を 千葉工業大学 亀田 豊 教授より、ご提供いただきました。 厚く御礼申し上げます。

プラスチック混合試料の成分比率測定

高分子材料は、機械的性質の向上を図るために2種類以上の高分子物質をブレンドし、それぞれの物質が持っていなかった 特性を付加することがよく行われます。しかし、このような高分子材料が環境へ排出されてしまうと、さまざまな種類のプラス チックが混在したマイクロプラスチックが発生することになります。ブレンドされた高分子材料は、それぞれの成分の融解、 結晶化などの特性が現れるため、示差走査熱量計(DSC)で測定すると各成分由来の複数の変化が観察されます。この性質 を利用し、ブレンドされた高分子材料の成分比率を求めることができます。このような測定手法はマイクロプラスチックの測 定にも活用することができます。



ここでは、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンおよびポリプロピレンを用いてブレンド試料を測定した事例を紹介します。

- プラスチックごとの融解熱量を用いることで、プラスチック混合試料の成分配合比が簡便にわかります。
 - 試料量は約5 mgとわずかな量で測定が可能です。

Benefits ●構造が似通っており、FTIRでは判別の難しいプラスチックも熱分析では判別可能です。

各融解熱量を用いる方法

成分ごとの融解熱量を用いる方法

低密度ポリエチレン(以下LDPE)とポリプロピレン(以下PP) の単体の融解熱量およびブレンド試料の各成分の融解熱量 から含有量を求めました。

図37に示すブレンド試料のデータを見ると、LDPEおよびPP 各々の融解ピークは充分な温度差があり、分離して検出され ています。このような場合には、単純に単体の融解熱量(J/g) で未知試料の融解熱量(mJ)を割ることで含有量を求めるこ とが可能です。

ブレンド比がLDPE:PP=80:20である既知の試料を準備し、 本方法で比率の確認を行いました。結果80:20のLDPE:PP の比率は79.1%:20.9%と良好な結果が得られています。

部分熱量を用いて求める方法

高密度ポリエチレン(以下HDPE)とPP(前項とは異なる試料) およびそれらのブレンド試料において測定した融解ピーク から試料の成分比率を求めました。

HDPEとPPの融解ピークは非常に近接した温度に検出され るため、完全に分離することができずにピークが重なります。 そのような場合は図38に示すように、ピークを左右に分割 し、それぞれの熱量(部分熱量)を各成分の融解熱量として 計算します(オプションの部分面積解析プログラムが必要で す)。

この方法によるデータを図39に示します。100% HDPEおよび PPの融解熱量と部分熱量から求めたブレンド試料の成分ご との融解熱量を用いて前項と同様に計算したところ、ブレン ド比HDPE: PP=79.7%:20.3%に対して測定結果がHDPE: PP=85.1%:14.9%とおおむね近い値が得られました。2つの ピークの重なりが大きいと精度が低下します。



図39 HDPEとPP単体とブレンド試料のDSC曲線

全融解熱量を用いる方法

ピークが重なっているような場合、前項の部分熱量を用いる方法以外に全融解熱量(図40で示す通り、2つのピーク面積を1回で積分した値)から含有比率を求めることも可能です。

まず図41のように、単体(100%)の試料それぞれの融解熱量 をプロットし直線で結び検量線を作成します。この検量線 はブレンド比と全融解熱量の関係を表します。この検量 線を用いて、全融解熱量測定結果からブレンド比を求め ることが可能です。

例えば、全融解熱量が200.68 (J/g)の場合、PE:PP= 77.4:22.6と求まります。A~E(ブレンド比既知)の各 試料に対して本方法により全融解熱量からブレンド比を 求めた結果をまとめたものを表1に示します。

このように、検量線とDSCにより測定した全融解熱量から おおよそのブレンド比が求まることがわかります。

	ブレン	ド比率	全融解熱量	検量線より求めた結果	
Sample	HDPE	PP	(J/g)	HDPE	PP
PP	0.00	100.00	97.07	0.00	100.00
А	19.72	80.28	122.11	18.70	81.30
В	40.64	59.36	151.95	40.99	59.01
С	49.90	50.10	159.98	46.99	53.01
D	60.16	39.84	174.53	57.86	42.14
E	79.88	20.12	200.68	77.40	22.60
HDPE	100.00	0.00	230.94	100.00	0.00

表1 種々比率ブレンド試料と測定結果



示差走査熱量計 DSC-60 Plus シリーズ

DSCは、一定の熱を与えながら基準物質と試料の温度差 を計り、吸熱反応や発熱反応を測定し、高分子材料や金属 などの物性評価に使用できます。マイクロプラスチックの測 定では、種類の特定や成分比率を求めることができます。



プラスチック樹脂混合試料の定性分析

分析装置として、比較的大きなマイクロプラスチックの定性分析にはフーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)、 FT-IRの全反射測定法(ATR法)で分析できないような微小なマイクロプラスチックに対しては、赤外顕微鏡を 用いた顕微FTIRが主に使用されています。顕微FTIRは、粒子単位であれば10μm程度の微小なマイクロプラ スチックも高感度で分析が可能です。しかしながら、複数種類の微小な粒子が混在し、マイクロプラスチックの 分別が困難であるような場合には、熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析(Py-GC/MS)法が有用な手法とし て報告されています。Py-GC/MS法は、各樹脂に特有の熱分解生成物を高感度に検出することで、混在した微 量の樹脂それぞれを個別に定性することが可能です。



- 複数種類の微小な粒子が混在している場合でも分析が可能です。
- マイクロプラスチックの分別が困難な場合は熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計(Py-GC/MS) が有用です。
- 混在した微量の樹脂それぞれを個別に定性することが可能です。

試料と測定条件

Benefits

JUU

マイクロプラスチックを模した複数の樹脂を混在させた試料を 準備し、Py-GC/MS法を用いて各樹脂の定性解析を行いました。 実試料として、市販されている4種類の樹脂標準試料(ポリエチ レン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリ塩化ビ ニル(PVC))の粉末をそれぞれ約0.05 mgずつ試料カップに入 れ、飛散防止用にウールを約1 mg入れました。この試料を加 熱炉型熱分解装置(パイロライザー)のオートショット・サンプ ラーにセットしました。

下記に装置および測定条件を示します。また、参考文献^{5)、6)}を 参考にして、表2の熱分解生成物(一部の化合物は独自に選 定)が検出されていることにより、樹脂の含有を判定しました。

測定条件

装置	
パイロライザー	:マルチショット・パイロライザー
	EGA/PY-3030D、
	オートショット・サンプラー AS-1020E
	(フロンティア・ラボ)
GC-MS	: GCMS-QP2020 NX
カラム	: UA-5(MS/HT)-30M-0.25F
	(長さ30 m、0.25 mm I.D.、df=0.25 μm)
	(フロンティア・ラボ)

:600 °C

:300 °C

: ヘリウム : 線速度一定

: 100 mL/min

: 3 mL/min

320 °C (16 min)

:スプリット (1:50) :361 cm/min

: 40 °C (2 min) \rightarrow 10 °C /min \rightarrow

パイロライザー条件 熱分解炉温度

※刀阱炉温度 :000 ℃ インターフェース温度 :300 ℃(Manual)

GC部条件

気化室温度 カラムオーブン温度

キャリアガス 制御モード 注入モード 線速度 Split Flow パージ流量

MS部条件

インターフェース温度	:300 °C	
イオン源温度	:230 °C	
イオン化法	: El	
測定モード	: Scan/SIM	(<i>m/z</i> 29~700)
Scanイベント時間	: 0.3 sec	
SIMイベント時間	:0.15 sec	

表2 各樹脂の検出に用いた熱分解生成物と解析条件

樹脂	熱分解生成物	保持時間 (min)	SIM モニタリング イオン
PE	C20, alkane	20.937	99, 85
	C20, α-alkene	20.879	97, 83
	C20, α, ω-alkene	20.817	95, 82
PP	2,4-dimethylhept-1-ene	5.231	126, 70
	2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene	12.908	111, 69
	2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene	13.027	111, 69
	2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene	13.145	111, 69
PS	Styrene	6.17	104, 78
	3-butene-1,3-diyldibenzene	18.136	208, 91
	5-hexene-1,3,5-triyltribenzene	25.032	312, 207
PVC	Benzene	2.498	78, 51
	1-Chloroindan	8.874	116, 115
	Dihydronaphthalene	10.835	130, 115
	Azulene	11.145	128, 102

熱分解分析システム

熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計(Py-GC-MS)は、ポ リマー、プラスチック、ゴム、塗料、染料、樹脂、コーティン グ、セルロース、木材、繊維などあらゆる形態の不溶性材 料や複合材料の微量な試料を通常の前処理を行うことな く分析することが可能です。



測定結果

図42に複数樹脂を混合した試料を分析して得られたトータルイオンカレントクロマトグラム(TICクロマトグラム)を示しま す。それぞれの樹脂の熱分解生成物が混在した複雑なクロマトグラムとなっており、これだけでは含有する樹脂それぞれを特 定することは困難でした。

図43にそれぞれの樹脂の熱分解生成物のSIMクロマトグラムを示します。各樹脂に特有の熱分解生成物をそれぞれ追跡することにより、複数の樹脂が混在した中でも、個々の樹脂の含有を正確に特定することができました。



図43 樹脂混合試料に含まれる各樹脂の熱分解生成物のSIMクロマトグラム

Py-GC/MS法で熱分解した各樹脂の熱分解生成物をモニターすることで、複数の樹脂が混合した試料でも各樹脂を定性解 析できることが分かりました。今回は分析対象を4物質としましたが、さらに多くの種類の樹脂へも応用可能であると考えら れ、本手法がマイクロプラスチックを解析する新しい分析法になると期待できます。

参考文献

5) M. Fisher and B. M. Scholz-Böttcher, Environ. Sci. Technol., 51, 5052-5060 (2017)

6) S. Tsuge, H. Ohtani, C. Watanabe: Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers – Pyrograms, Thermorgams and MS of Pyrolyzers–, 1st Edition, Elsevier, 420 (2011)

環境サンプル中のマイクロプラスチックの定性・定量分析

マイクロプラスチックは、海洋汚染や生態系に及ぼす影響が懸念されており、マイクロプラスチックの実態調 査や有害性評価が行われています。ASTMなどでは、Py-GC/MS法を用いたマイクロプラスチックの試験方法 が検討されており、簡便に定性、定量が可能なスクリーニング分析のワークフローの構築が求められていま す。



ここでは、Py-GC/MS法を用いて世界で生産量の多い12種類のマイクロプラスチックについて検量線の直線 性、再現性、回収率、定量下限を確認しました。

> ● Py-GC/MS法により環境サンプル中のマイクロプラスチックを個別に定性・定量分析することが可 能です。

● MP校正標準試料を用いることで簡単に検量線が作成できます。

● 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す。

試料と測定条件

Benefits

ဂိဂိ၊

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-CaCO3、フロンティア・ラボ社) を用いました。MP校正標準試料における各樹脂の割合を 図44に示します。

MP校正標準を天秤で秤量し、試料カップに入れて、飛散防 止のため1~2 mgの石英ウールを入れて分析しました。評価 目的に合わせて試料①~④を準備しました(表3)。

表3 使用した試料と評価目的				
試料	評価目的	試料重量 (mg)	繰り返し	
1	検量線	0.2、0.4、0.8、2.0、4.0	n=4	
2	再現性、回収率	0.2	n=7	
3	定量下限	0.1、0.2、0.4、0.6、1.0	n=1	
(4)	検量線適合性	0.8	n=4	

N6 N66 PET 1.5% 6.4% 8.9% PU 0.7% **PVC** PE 13.1% 45.2% PC 1.6% **PMMA** 1.6% SBR 4.6% ABS PS PP 3.7% 1.6% 11.1%

図44 MP校正標準試料におけるポリマー組成の割合

測定条件

装置	
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-QP2020 NX
カラム	:UAMPカラムキット(フロンティア・ラボ社)
	UA precolumn 50:
	Ultra Alloy-50 (2 m x 0.25 mmID x 1.0 μm)
	Separation column:
	Ultra Alloy-5 (30 m x 0.25 mmID x 0.5 μm)

パイロライザー条件

熱分解炉温度 :600 °C インターフェース温度 :300°C

GC部条件

試料気化室温度	: 300 °C
キャリアガス	: He
注入法	:スプリット
スプリット比	: 50
制御モード	: 圧力(150 kPa)
オーブン温度	:40 °C (2.0 min) - 20 °C/min - 280 °C
	(10 min) -40 °C/min -320 °C (15 min)

MS部条件

イオン源温度	:230 °C
インターフェース温度	: 300 °C
イオン化法	: EI
則定モード	: Scan (<i>m/z</i> 29~350)
イベント時間	: 0.2 sec

熱分解分析システム

熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計(Py-GC-MS)は、マ イクロプラスチックをひとつずつ取り出す煩雑な前処理 を必要とせずに、複数樹脂を個別に定性・定量することが できます。



測定結果

TIC (1.00)

4.0 mgのMP標準試料のTICクロマトグラムを図45に示しま す。各樹脂特有の熱分解生成物に基づいて定性を行いまし た。熱分解生成物および保持時間を表4に示します。 試料①を分析し、MP校正標準試料中の各樹脂の重量に対 する定量イオンの面積値より、12種類の検量線を作成しま した。検量線の直線性(R²)は全樹脂で0.9947以上となり、 良好な結果となりました(表4)。12種類のうち、PEの検量線 を図46に示します。

(N66)

- C9' (PP)^{CP ()}

6.0

(MMA) (PMMA)

4.0







試料②を分析し、再現性および回収率を確認しました。作成し た検量線を用いて各樹脂の重量を算出し、算出した定量値の 相対標準偏差(%RSD)および回収率を確認しました。 %RSDは3.6~24%、回収率は66~145%となりました(表4)。

試料③を分析し、定量下限(LOQ)を確認しました。本分析で は、12種類の樹脂のうち最も感度が低いポリマーのS/Nが 10以上となる重量をLOQとしました。12種類の樹脂のLOQ は0.1~7.3 µgとなりました(表4)。

樹脂	熱分解生成物	保持時間 (min)	R ²	%RSD	回収率 (%)	LOQ (µg)
PE	1,20-Heneicosadiene (C21')	16.2	0.9999	9.7	100	7.3
PP	2,4-Dimethyl-1-heptene(C9')	6.60	0.9999	9.2	111	1.8
PS	Styrene trimer(SSS)	21.3	0.9947	24	66	0.3
ABS	2-Phenethyl-4-phenylpent-4-enenitrile (SAS)	18.1	0.9999	7.8	107	0.6
SBR	4-Phenylcyclohexene (SB)	11.7	0.9997	6.8	122	0.8
PMMA	Methyl methacrylate (MMA)	5.00	0.9985	8.5	104	0.3
PC	4-Isopropenylphenol (IPP)	11.4	0.9999	7.1	123	0.3
PVC	Naphthalene (Nap)	10.6	0.9997	9.3	114	2.1
PU	4,4'-Methylenedianiline (MDA)	18.1	0.9972	3.6	145	0.1
PET	Benzophenone (BP)	14.1	0.9995	13	127	1.4
N6	ε -Caprolactam (Capro)	11.4	0.9998	11	112	0.3
N66	Cyclopentanone (CP)	6.40	> 0.999	8.1	122	1.0

表4 メソッドのパフォーマンス結果



環境サンプル中のマイクロプラスチックを分析した事例はこちらをご覧ください。 前処理を行わずに、路肩の堆積物中のマイクロプラスチックを分析しました。

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に吸着した有害化学物質が、マイクロプラスチック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、マイクロプラス チック分析の一環としてマイクロプラスチックへの化学物質吸着特性の評価に取り組んでいます^{フ,8}。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およびポリフル オロアルキル化合物 (PFAS) のマイクロプラスチックに対する吸着特性を評価した例を紹介します。



● 毒性や蓄積性があることで知られる多環芳香族(PAHs)およびパーフルオロアルキル化合物(PFAS) のプラスチックチックへの吸着量の定量的な評価が可能です。

● 化合物によるプラスチック種への吸着量特性の評価が可能です。

試料と測定条件

0 C

חחר

Benefits

マイクロプラスチック試料として、ポリプロピレン(PP)、ポリス チレン(PS)、ポリエチレン(PE)の3種類のプラスチック粒子を 用いました。

最初に、マイクロプラスチック試料へのPAHsおよびPFASの吸 着試験を行いました(図47)。PAHsまたはPFASを添加した水 にマイクロプラスチックを沈め、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300 mLにPAHsを100 ng、 PFASを8 ngとしました。

吸着試験実施後、試験系よりマイクロプラスチックを取り出し 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(図48)。

ここで得られた抽出液をそれぞれGC-MS/MSおよび LC-MS/MSに注入し、PAHsおよびPFASを定量しました。

GC-MS/MSの測定条件

GC部条件	: DB-5ms (30 m×0.25 mm (id), 0.25 μm)
カラム	: 60 °C (1 min) - 15 °C/min - 200 °C (0 min)
昇温条件	- 8 °C/min - 320 °C (10 min)
注入方法	:スプリットレス
注入口温度	:300 ℃
注入量	:2 μL

MS部条件

イオン化方法	: EI法
イオン化電圧	:70 V
インターフェイス温度	: 300 °C
検出モード	: MRM

LC-MS/MSの測定条件

LC部条件 : Inertsil ODS-SP (150 mm×2.1 mm (id), 3 µm) カラム カラム温度 · 40 ℃ 注入量 :10 uL 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

ブ

MS部条件

イオン化方法	: ESI
ポラリティ	:ネガティ
測定モード	: MRM









	94
Product	;

トリプル四重極 ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-TO8040 NX

測定結果



図49にPAHs標準液(各2 ng/mL)、図50にPFAS標準液(各0.5 ng/mL)のMRMクロマトグラムを示します。

GCMSによるPAHsの分析結果を図51に、LCMSによるPFASの分析結果を図52に示します。PAHsの全物質とPFASの一部の物質で、マイクロプラスチック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では化学物質ごと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、マイクロプラスチックへの吸着特性は化学物質ごとに異なり、マイクロプラスチックの材質、すなわち分子構造の影響を受けやすいものと、そうでないものがあると考えられます。





参考文献

7) 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(札幌;2019)

8) 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(岡山; 2019)

国内の研究

FTIR-ATR法を用いた水環境における マイクロプラスチックのモニタリング

片岡 智哉

愛媛大学大学院理工学研究科生産環境工学専攻准教授 (ご所属・役職は2022年12月発行時)



世界各地の河川・湖沼・海洋で5 mm以下のプラスチックが発見されている⁹⁻¹¹⁾。この細かなプラスチックは、"マイクロプラスチック (MP)"と呼称され、 現在では国際的に広く認知されるようになった。MPのサイズは0.3 mm~5.0 mmと定義され¹²⁾、水生生態系では動物プランクトンと同オーダーのサ イズであり、多様な生物に取り込まれる。プラスチックは製造過程で安定剤や難燃剤として化学物質が添加される他、海洋中に拡散し低濃度に分布 している残留性有機汚染物質 (Persistent Organic Pollutants; POPs)を吸着する¹³⁾。プラスチックに含有する化学物質が生物の組織内に移行される と、食物連鎖にプラスチック由来の化学物質が混入し、生態系汚染が進行する。現時点でプラスチックを媒介として化学物質が移行することが実験 的に確認されている¹⁴⁾とともに、北太平洋で捕獲された海鳥の消化管からプラスチックの難燃剤として添加されるポリ臭化ジフェニルエーテル (Polybrominated Diphenyl Ether; PBDE)が検出された¹⁵⁾。多様な生物に取り込まれる潜在性をもつMPの発生は、プラスチックによる生態系汚染を 顕在化させる。プラスチックの劣化は水域に比べて陸域で著しく進行することから、人間生活圏ですでにMP化して河川を介して海域に流出すること が考えられる。しかしながら、国内において河川を含む陸域でのMP汚染実態は不明確であった。そこで、本研究室では日本全国の河川でMPを採取 して各河川のMP濃度(単位河川水量当たりのMP個数やMP質量)を計測してきた。本稿では、これまで当研究室で計測してきた全国河川のMP濃度 を示すとともに、河川で採取されたMPのIRスペクトルの特徴について述べ、水環境におけるMPモニタリングの課題について解説する。

河川におけるマイクロプラスチック濃度

2015年8月から2018年8月までの3年間をかけて45河川69調査点でMP濃度を計測した結果、69調査点の内67調査点でMPが発見された(図53)。 最も濃度が高かったのは、埼玉県から東京都を流れる一級河川である荒川の新船堀橋であり、MP濃度は94個/m³(49 mg/m³)であった。MP濃度の 中央値および平均値はそれぞれ1.3個/m³(0.12 mg/m³)および5.0個/m³(1.1 mg/m³)であり、最大値に比べ1-2オーダ低い。また、MP濃度の標準偏 差は12個/m³(4.8 mg/m³)であり、調査点によるMP濃度のばらつきが非常に大きいのが特徴である。



図53 全国における河川MP濃度マップ ※なお、ここではMP濃度を単位水量当たりの個数(MP数密度)で示す。

河川におけるマイクロプラスチックのIRスペクトル

河川で採取されたMPには、製造過程に混入させる添加物や河川等を浮遊・堆積する際に付着する自然由来の有機物が含まれる。近年、30%の過酸化水素水(H₂O₂)等の酸化剤に一定時間浸水させることで、後者の付着物を除去して材質の特定精度の向上が図られている¹⁰。ここでは、河川 MPの主要な材質であるPE、PP、PSのIRスペクトルを示すとともに、H₂O₂による酸化分解前後でのIRスペクトルの違いについて示す。

今回使用したサンプルは、荒川の新船堀橋で採取されたプラスチックの中からPE、PP、PSの3種類(図54(d)-(f))を選出して自然乾燥した後、FTIR-ATRでIRスペクトルを取得する(図54(a)-(c)中の赤線)。30 mLの30% H₂O₂に24時間浸した後、再びIRスペクトルを取得した。30% H₂O₂に浸したことにより、付着する有機物が除去できていることがわかる(図54(g)-(i))。これによりセルロース系化合物の吸光度(波数帯:900 cm⁻¹-1100 cm⁻¹)を低減し、各ポリマー特有の波数帯のピークが鮮明になっており、各材質の標準IRスペクトル(図54(a)-(c)中の黒線)とよく類似している(図54(a)-(c)中の青線)。



図54 30% H₂O₂処理前後のIRスペクトルの比較

地球規模の環境問題としてプラスチックによる海洋汚染が懸念される中、国内における陸水の調査はまだまだ進んでいない現状がある。その主要な原因の一つとしては、ここで示してきたように現状MPの一粒一粒をFTIR-ATR法でIRスペクトルを取得する必要があり、水環境におけるMPの分析手法が煩雑なことが挙げられる。今後、現在のMP分析手法を基に、懸濁物質の中からプラスチックを自動判別できる検出器が開発されれば、 水環境におけるMPのモニタリングが容易となり、陸域におけるプラスチック管理の改善に寄与できることが期待される。

参考文献

- 9) Kataoka, T., Y. Nihei, K. Kudou, H. Hinata, Assessment of the sources and inflow processes of microplastics in the river environments of Japan. *Environ Pollut*, 2019, 244, 958-965.
- 10) Cózar, A., et al., Plastic debris in the open ocean. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2014, 111(28), 10239-10244.
- 11) Eerkes-Medrano, D., R.C. Thompson, D.C. Aldridge, Microplastics in freshwater systems: a review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Res.*, 2015, 75, 63-82.
- 12) Kershaw, P.J., Rochman, C. M., Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: A Global Assessment. *Rep. Stud.*, 2016, 90, 97.
- 13) Ogata, Y., et al., International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Mar. Pollut. Bull.*, 2009, 58(10), 1437-1446.
- 14) Browne, Mark A., Stewart J. Niven, Tamara S. Galloway, Steve J. Rowland, Richard C. Thompson, Microplastic moves pollutants and additives to worms, reducing functions linked to health and biodiversity. *Curr Biol*, 2013, 23(23), 2388-2392.
- 15) Tanaka, K., et al., Facilitated leaching of additive-derived PBDEs from plastic by seabirds' stomach oil and accumulation in tissues. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49(19), 11799-11807.
- 16) Matsuguma, Y., et al., Microplastics in Sediment Cores from Asia and Africa as Indicators of Temporal Trends in Plastic Pollution. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2017, 73(2), 230-239.



島津製作所のプラスチック分析・評価技術

当社はマイクロプラスチックに限らず、プラスチック材料全般に対して分析・評価のソリューションを提供しています。

試験評価項目	素材特性	測定装置
		走査型プローブ顕微鏡
	観祭	3D測定レーザー顕微鏡
	非破壊内部観察	マイクロフォーカスX線透視システム、マイクロフォーカスX線CTシステム
観察、解析評価	元素分析	エネルギー分散型蛍光X線分析装置
	観察・元素分析	電子線マイクロアナライザ
	観察・成分分析	イメージング質量顕微鏡
	元素分析、化学状態分析	イメージングX線光電子分析装置
		探針エレクトロスプレーイオン化質量分析計
	合成反応解析	直接イオン化質量分析計
		フーリエ変換赤外分光光度計
		光反応評価装置
材質評価	立 公 翊 4 唐 制	分取用液体クロマトグラフ
(研究開発、品質管理)	同刀離雨殺	超臨界流体クロマトグラフ
	分子量分布 分子量測定	ゲル浸透クロマトグラフシステム
		MALDI質量分析計
	材質判定	フーリエ変換赤外分光光度計、赤外ラマン顕微鏡
	色彩測定、光学特性	紫外可視近赤外分光光度計
	異臭、発生ガス	GCMS異臭分析システム、GCMSサーマルデソープションシステム
		高周波プラズマ発光分析装置、ICP質量分析計
	重金属、微量元素	原子吸光分光光度計
添加物・		イオンクロマトグラフ
有害物質評価	添加剤同定・定量	高速液体クロマトグラフ
		高速液体クロマトグラフ質量分析計
		GCMS熱分解分析システム
	残存溶媒	GCMSヘッドスペース分析システム
	した しん	「小売走査熱重計、小売熱・熱重重同時測定装置」
熱的特性評価		
	然先·分解、刀人吸有、水分重、耐熱性 動形正	「赤た熱・熱里重回時測定装直 熱機+どへどは黒
	熱膨張・収縮率、軟化品	糸(横)の桁装置
	粒子汉公本	松丁住刀印刷と表直
怖≖的性米≕∞/≖	松士侄万中	アイノミノノ松丁回家時付ノヘノム 清心フィールドフローフラクション
彻垤的付注計Ⅲ	しまの積 細乳分布	
	直家府	られて、 したので計
	美山及	「「「「」」「「」」「」」「」」「」」「」」「」」「」」「」」「」」「」」「」
	引張、圧縮、曲げ	微小压缩試路機
		マイクロビッカース硬度計
	摩擦力 (トライボロジー)	、 ドノロビジジジン(QQ) 走 杏型 プローブ 顕微 6
機械的性能評価		<u>に出生シーン気候気</u> 疲労・耐久試験機
	疲労ひずみ試験	電磁力式微小試驗機
	高速引張、高速打抜き	高速衝撃計算機
	粒子強度	微小压縮試驗機
	粘度特性	細管式レオメータ フローテスタ
レオロシー特性評価	粘弹性評価	ムーニービスコメータ
	比重	比重測定装置
質量評価	質量	分析天びん、上皿天びん、台はかり
	水分	水分計

本文書に記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、本文中では「TM」、「@」を明記していない場合があります。 本製品は、医薬品医療機器法に基づく医療機器として承認・認証等を受けておりません。 治療診断目的およびその手続き上での使用はできません。 トラブル解消のため補修用部品・消耗品は純正部品をご採用ください。 外観および仕様は、改良のため予告なく変更することがありますのでご了承ください。

株式会社 島津製作所

東京支社	(官公庁担当)	(03) 3219-5631	つくば支店
	(大学担当)	(03) 3219-5616	
	(会社担当)	(03) 3219-5622	北関東支店
関西支社		(06) 4797-7230	
札 幌 支 店		(011) 700-6605	横浜支店
東北支店		(022) 221-6231	
郡山営業所		(024) 939-3790	静岡支店

名古屋支店	(官公庁·大学担当)	(052) 565-7521
	(会社担当)	(052) 565-7531
京 都 支 店	(官公庁·大学担当)	(075) 823-1604
	(会社担当)	(075) 823-1603
神戸支店		(078) 331-9665
岡山営業所		(086) 221-2511
四国支店		(087) 823-6623

604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

分析計測事業部

広島支店		(082) 236-9652
九州支店	(官公庁·大学担当)	(092) 283-3332
	(会社担当)	(092) 283-3334

製品情報

 価格お問合せ

回的恐回

島津コールセンター 300 0120-131691 (操作・分析に関する相談窓口) IP電話等:(075)813-1691