

フーリエ変換赤外分光光度計プラスチック分析システム「Plastic Analyzer」による劣化プラスチックの分析

藤 里 砂

1 はじめに

大きさ数 μm ~5 mm の微細なプラスチックをマイクロプラスチックと呼ぶ。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る。日本では日本近海に加え、日本から南極に至る広範な海域における分布調査や、マイクロプラスチックに吸着している PCB (poly chlorinated biphenyl, ポリ塩化ビフェニル) 等の有害化学物質の量を把握するための調査が実施されている。また、洗い流しのスクラブ製品におけるマイクロビーズの使用中止や、プラスチック製品の使用を控えるなどの取り組みも行われている。近年では、各国の分析データを比較できるよう、モニタリング調査の方法の標準化も進められている。なお、マイクロプラスチックは一次と二次に分類される。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に使用されるビーズ状等のプラスチック原料、二次マイクロプラスチックはプラスチック製品が紫外線や物理的な摩擦で砕けて微細化したものを指す。

私たちの生活に欠かせない水にもマイクロプラスチックによる汚染が広がっている可能性がある。世界に流通している 11 のブランドのミネラルウォーターを調査した結果、調査対象の 93 % がマイクロプラスチック汚染の兆候を示し、1 L あたり平均 10.4 個のマイクロプラスチック粒子が検出された。破片状が主な形態で、次いで繊維状のマイクロプラスチックが多かったと報告されている¹⁾。

また、日本の研究において、東京湾に生息するカタクチイワシの消化管を調査した結果、カタクチイワシ 64 尾中 49 尾からマイクロプラスチックが検出された。そのうち 52.0 % はポリエチレン (PE)、43.3 % はポリプロピレン (PP) であり、86.0 % は破片状、7.3 % はビーズ状であったと報告されている²⁾。

このように、私たちが摂取する水や食品がマイクロプラスチックで汚染され、食の安全を脅かしている現状がある。これ以上プラスチックごみの流出を増やさないよ

う、プラスチックの使用を控えることや代替素材を用いること、3R (reduce (リデュース), reuse (リユース), recycle (リサイクル)) の強化などが求められている。

一般にマイクロプラスチックの分析は、サンプルの採集、前処理 (過酸化水素による夾雑物の除去、比重分離によるマイクロプラスチックの選別)、分析機器による評価の順に行う。前処理を十分に行うことは、その後の評価を精度良く行う上で欠かせない。

本稿では、当社が新規開発したフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) プラスチック分析システム「Plastic Analyzer」の概要とその応用について紹介する。

2 マイクロプラスチックの前処理と分析法

2.1 マイクロプラスチックの採集と前処理

まず採集について、海洋で調査を行う場合にはニューズトンネットやマンタネットを船舶から海水中に降ろし曳航する。環境省のガイドライン³⁾には、船の走行による波の影響を避けるためサンプリングネットは船の側面から十分に離す、ネットは船の柱などに十分な強度で固定する、治具等の破損を防ぐためロープで補強するなどの留意点も記載されているので、参考にいただきたい。河川の場合には橋などからサンプリングネットを降ろし採集することもできる。

前処理の一例を図 1 に示す。まずは大きな夾雑物を取り除くために目合い 5 mm 以下の篩^{ふるい}通し、篩分けを行うと良い。次に、過酸化水素水 (H_2O_2) を加え、数日間放置して夾雑物を溶解させる。この時、温調付きスターラーを使用して攪拌や加熱を行うことも可能である。最後に、ヨウ化ナトリウム (NaI) を加えて、数時間静置し比重分離を行う。このようにして分離されたマイクロプラスチックを回収し、分析機器にて目的に応じた測定を行う。

2.2 マイクロプラスチックの分析手法

分析・計測法の選択フローを図 2 に示す。分析目的によって適した分析機器は異なる。例えば、マイクロプラスチックの種類判別をする場合、大きさ 100 μm 以上であれば FT-IR が最適である。また、100 μm ~10 μm

は赤外顕微鏡、10 μm 未満はラマン分光光度計が推奨される。一方、マイクロプラスチックに吸着している物質など微量成分を対象とする場合には、液体クロマトグラフ質量分析計 (LC-MS) やガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) など精密に定量が行える分析機器が必要になる。サイズ計測は一般的に実体顕微鏡を用いて行われるが、サイズが小さくなると作業の負担が大きく、正確性や作業効率が低下してしまう。そこで、マイクロプラスチックを含む溶液を流して自動的に画像の取得および統計的な解析が行える粒子画像解析システムも応用が可能である。このように分析目的に合わせて機器を選択することで正しい評価が行える。大きさ数 mm~100

篩い分けをして大きな夾雑物を除去

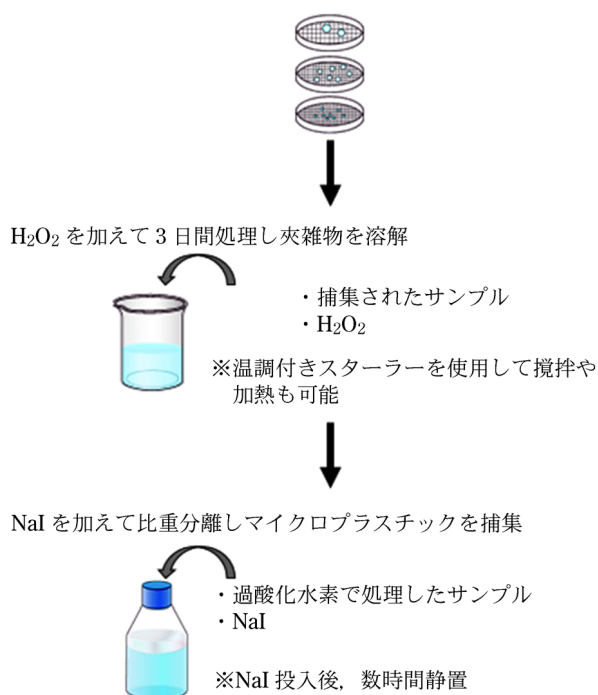


図1 前処理の一例

μm のプラスチックを定性することが可能な FT-IR はマイクロプラスチックの分析で最もよく使用されているといえる。手法は主に ATR 法である。

3 FT-IR プラスチック分析システム「Plastic Analyzer」

当社では、マイクロプラスチックや異物の分析に必要な製品一式をパッケージ化した Plastic Analyzer を開発した。本製品は、FT-IR 「IRSpirit™」、IRSpirit シリーズ用 1 回反射 ATR 測定装置「QATR™-S」、「加熱劣化プラスチックライブラリ」、「紫外線劣化プラスチックライブラリ」、「Plastic Analyzer メソッドパッケージ」で構成されている。紫外線や加熱によって劣化したマイクロプラスチックや異物などの測定に必要なハードウェア・ソフトウェア一式がオールインワンとなっており、分析経験が浅い、または未経験の方でも本製品を用いることで簡単に分析を始めることができる。

3.1 Plastic Analyzer の有用性

熱や紫外線で劣化したプラスチックの赤外スペクトルは、劣化していないプラスチックの赤外スペクトルと比較してピークの変化が起こり、完全に一致しないことが多い。一般のライブラリには劣化していないプラスチックデータしか含まれていないため、これとの比較では正しい同定ができない。この対策として、これまで「加熱劣化プラスチックライブラリ」を提供してきたが、今回「紫外線劣化プラスチックライブラリ」を追加した。このライブラリは、紫外線によって劣化したプラスチックの同定に対応できるデータベースである。両ライブラリを含む Plastic Analyzer は、従来の異物分析の同定精度を大きく改善させた製品で、近年関心が高まっているマイクロプラスチックの分析にも有効である。

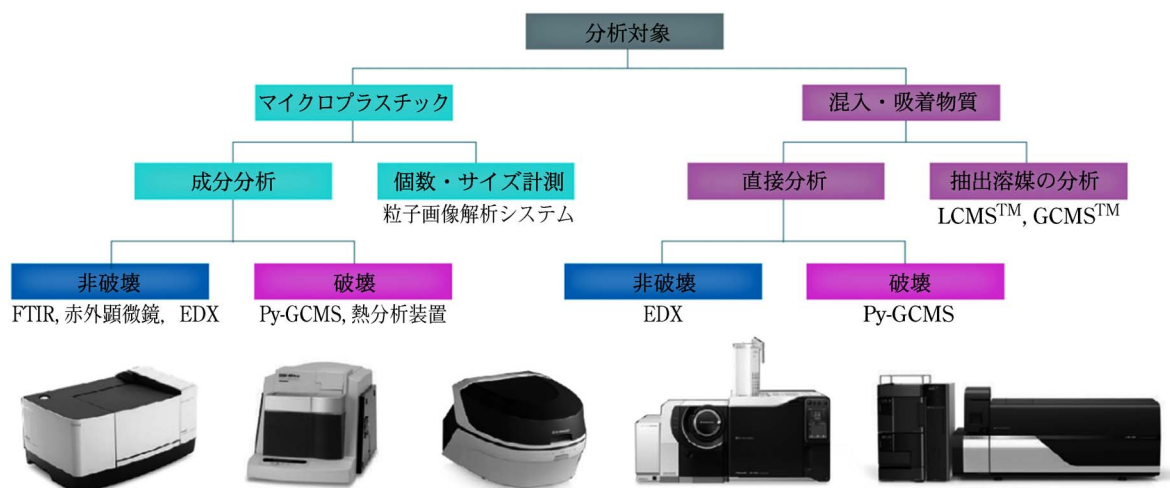


図2 分析・計測法の選択フロー

3・2 Plastic Analyzer の詳細

3・2・1 IRSpirit

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 サイズ以下である。さらに、間口の狭い場所でも設置できるように、2 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る。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る。IRSpirit および IRSpirit に QATR-S を付属した写真を図 3 に示す。

3・2・2 QATR-S

QATR-S は IRSpirit の試料室と一体になる 1 回反射 ATR 測定装置である。ダイヤモンド製の ATR プリズムが付属しており、オプションでゲルマニウム製も搭載することができる。ATR (attenuated total reflection, 全反射) 法は、高屈折率から低屈折率の媒質へ光が進むときに起こる全反射を利用した方法で、ATR プリズムに試料を置き、プリズムと試料を密着させるだけで測定が行えることから、簡便な手法として様々な分析用途に用いられている。

3・2・3 加熱劣化プラスチックライブラリ

静岡県工業技術研究所浜松工業技術支援センターで測定、取得した加熱劣化プラスチックの赤外スペクトルを収録したライブラリである。13 種類のプラスチックについて、200～400℃で加熱劣化させた 100 種類以上の赤外スペクトルを含んでいる。

3・2・4 紫外線劣化プラスチックライブラリ

岩崎電気製 超促進耐候性試験機を使用し、最長 550 時間 (約 10 年分の紫外線暴露量に相当) 紫外線劣化させたプラスチックの赤外スペクトルを収録したライブラリである。14 種類のプラスチックについて、異なった

紫外線照射時間で劣化させた 200 種類以上の赤外スペクトルを含んでいる。

3・2・5 Plastic Analyzer メソッドパッケージ

スペクトル測定およびレポート作成を簡単に行う IR-Spirit 専用プログラム IR Pilot™ とプラスチック測定用パラメータが同梱されており、目的試料の測定、解析、印刷までを簡単に行うことができる。FT-IR の分析に不慣れな方もすぐに分析を始めることが可能である。

4 「Plastic Analyzer」の応用

4・1 Plastic Analyzer による紫外線劣化したブラインドの分析

室内の窓際で長期間太陽光に曝^{さら}されたブラインドの部品を分析した。測定試料の写真を図 4 に示す。部品内部を切り出した破片 (内部)、室内側で直接太陽光が当たらない箇所 (室内側)、そして窓側で太陽光に曝されることにより黄変したと推定される箇所 (窓側) の 3 点を測定した。なお分析は、Plastic Analyzer メソッドパッケージに含まれる専用のマクロプログラム IR Pilot で操作し行った。操作の流れを図 5 に示す。

Plastic Analyzer による赤外スペクトル測定結果の重ね描きを図 6 に示す。ブラインド部品の内部は、紫外線劣化プラスチックライブラリより、紫外線未照射のポリプロピレン (PP) に該当すると考えられる。室内側は、紫外線を 40 時間照射した PP と同等のスペクトルを示した (図 7 参照)。窓側 (黄変部) は、紫外線を 125 時間照射した PP と同等のスペクトルを示した (図 8 参照)。

太陽光つまり紫外線による劣化によって 3400 cm^{-1} や 1710 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} 付近にピークが生成されており、これらは酸化により生じた O-H 基の伸縮振動や C=O 基の伸縮振動、C-O 基の伸縮振動による吸収であると考えられる。Plastic Analyzer によって、紫外線により PP 表面が酸化劣化していることが明らかとなり、またその程度を推測することができた。



図 3 IRSpirit (左) および IRSpirit に QATR-S を付属した写真 (右)

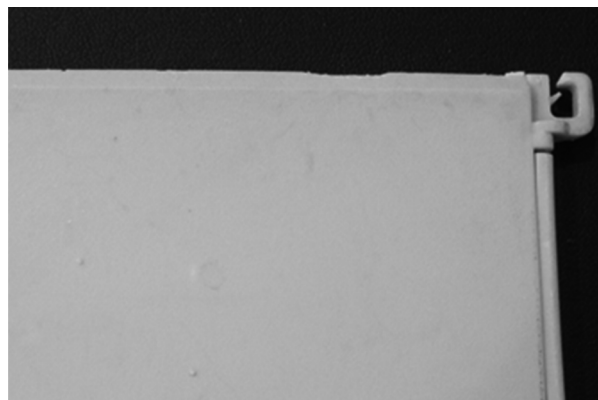
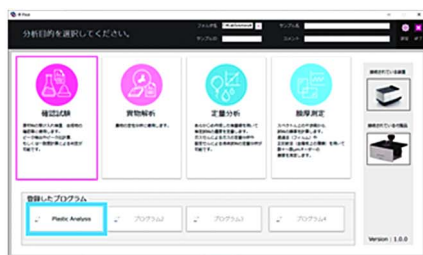


図 4 測定試料

測定プログラム
Plastic Analysis
を選択



バックグラウンド
測定



サンプル測定



スペクトル検索と
レポート印刷

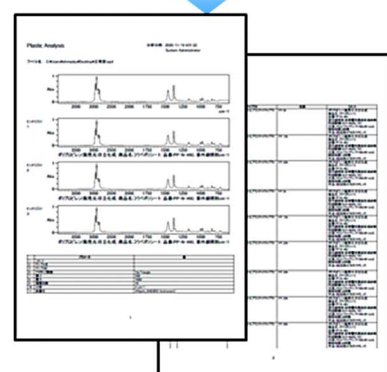


図 5 操作の流れ

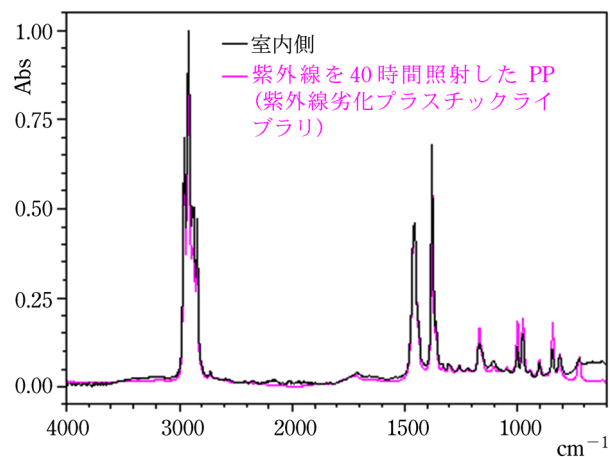


図 7 ライブラリ検索結果（室内側）

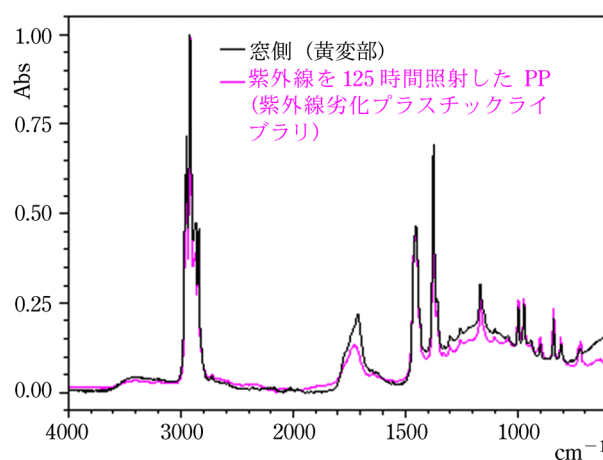


図 8 ライブラリ検索結果（窓側）

4・2 Plastic Analyzer による紫外線劣化したマイクロプラスチックの分析

京都府内の河川において、サンプリングネットを水中に3分間沈めて採集したマイクロプラスチックをPlastic Analyzerを用いて分析した。なお、前処理として H_2O_2 を用いた処理を3日間とNaIによる比重分離を7時間行った。実体顕微鏡による観察画像を図9に、測定条件を表1に示す。

測定結果を図10に示す。紫外線劣化プラスチックライブラリから、紫外線を550時間照射したPEがヒットした。図中灰色枠で示す 3400 cm^{-1} 付近のO-H伸縮振動、 1750 cm^{-1} 付近のC=O伸縮振動による吸収が確認できることから、このマイクロプラスチックは環境中で紫外線により酸化劣化したことが推測できる。また図中青色枠で示す 1050 cm^{-1} 付近のピークからは、ケイ酸塩などが混合している可能性が考えられる。Plastic Analyzerを用いることで、河川で採集したマイクロプラスチックが紫外線により劣化していることが容易に明らかとなった。

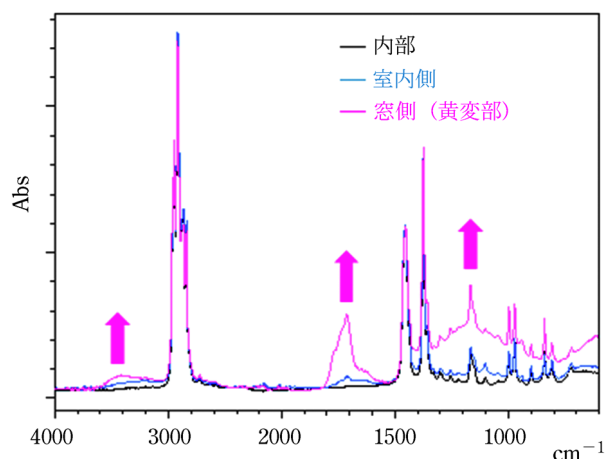


図 6 Plastic Analyzer による赤外スペクトルの測定結果

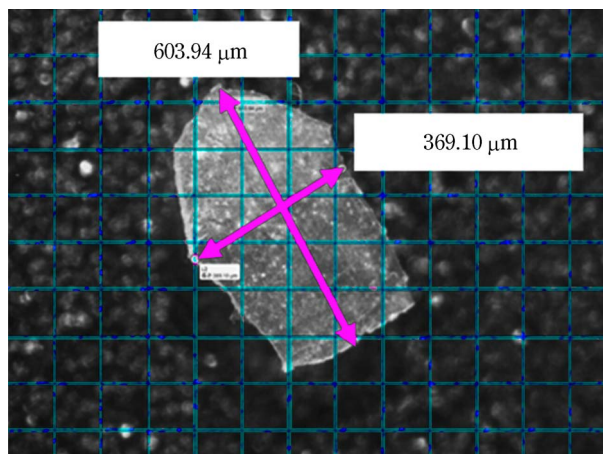


図 9 実体顕微鏡による観察画像

表 1 測定条件

装置：IRSpirit
QATR-S (ダイヤモンドプリズム)
分解：4 cm ⁻¹
積算回数：45
波数範囲：4,000～600 cm ⁻¹
アポダイス関数：SqrTriangle
検出器：DLATGS

5 む す び

本稿では、フーリエ変換赤外分光光度計プラスチック分析システム「Plastic Analyzer」の特長や活用事例を紹介した。Plastic Analyzerに含まれる当社オリジナルのライブラリは、紫外線や熱で劣化したプラスチックの定性に大変有用である。また、環境中で劣化していることが多いマイクロプラスチックの分析において、より一致度が高い解析結果を得やすく、作業の効率化に貢献できる製品となっている。ぜひご活用いただきたい。

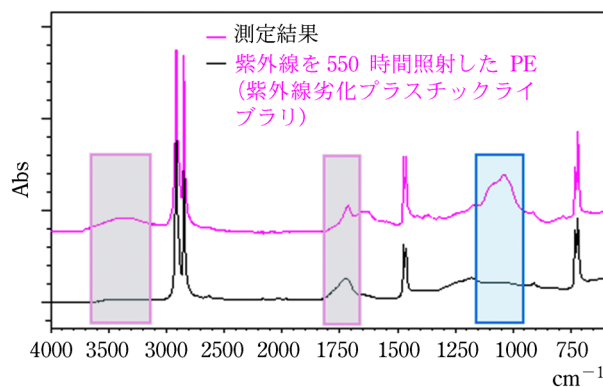


図 10 測定結果

備考：IRSpirit, QATR, IR Pilot, LCMS および GCMS 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。

文 献

- 1) S. A. Mason, V. G. Welch, J. Neratko : *Frontiers in Chemistry*, **6**, 407 (2018).
- 2) K. Tanaka, H. Takada : *Scientific Reports*, **6**, 34351 (2016).
- 3) Guidelines for Harmonizing Ocean Surface Microplastic Monitoring Methods Version1.1 : 環境省, <<https://www.env.go.jp/press/files/jp/114043.pdf>> (2021 年 1 月 6 日, 最終確認).



藤 里 砂 (Risa FUJII)

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 (〒604-8511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1)。修士。《現在の研究テーマ》フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) に関わるアプリケーションや製品の開発。《主な著書》“異物の分析, 検出 事例集”, (株式会社技術情報協会)。《趣味》クライミング。

E-mail : r-fujii@shimadzu.co.jp

株式会社島津製作所 分析計測機器ホームページ：

<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

関連製品ページ URL:

https://www.an.shimadzu.co.jp/ftir/plastic_analyzer/index.htm