

●——マイクロプラスチックの熱分解分析

近年、マイクロプラスチック (Microplastics, MP) による環境汚染やそれに関連する生態系破壊、人体への影響などの問題に世界中が注目し、学際的研究が活発に行われている。問題を正しく把握するためには、環境中 MP に対する定性的および定量的な分析、さらには空間的および時間的な比較を行う必要がある。顕微鏡と組み合わせられたフーリエ変換赤外分光法 (FT/IR) やラマン分光法は MP の分析に広く用いられており、主に単一の MP 粒子についての定性的な分析結果を与える。しかし、これらの分析は分離が困難な混合物試料やナノスケールの試料などには適しておらず、定量的な情報を得るのも難しい。そのため、熱分解分析、特に熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析計 (Py-GC/MS) の MP 分析への応用が注目され、様々な研究が行われている¹⁾。Py-GC/MS は試料サイズの小さに制限はなく、非常に少量の試料で分析を行うことができる。また、定性的および定量的な情報を両方とも得ることができるため、MP の分析で一般的に使用される分析法の候補の一つとなっている。しかし、Py-GC/MS においても混合物試料の分析は簡単ではない。通常、混合 MP 試料を Py-GC/MS によって分析する場合には、それぞれの MP を構成するポリマー種を特徴づける熱分解生成物を特定し、トータルイオンクロマトグラムから特徴的な m/z イオンのみを抽出する必要があるが、このプロセスには時間がかかり、煩雑である。そこで、このデータ処理を自動化するアルゴリズムが提案された²⁾。これにより、11 種類の混合合成ポリマーの識別が自動化され、実際の海洋 MP 試料から 4 種類のポリマーが識別された。さらに、別のアプローチとして Py-GC と大気圧化学イオン化飛行時間型質量分析計 (APCI-TOF-MS) を組み合わせた手法が提案されている³⁾。一般的に使用されている電子イオン化四重極質量分析計 (EI-Q-MS) は、上記のプロセスを行うには感度および選択性、分解能が十分とはいえない。APCI は EI に比べてソフトなイオン化であるため分子イオンに関する情報を豊富に得ることができ、また、TOF-MS は Q-MS に比べて一般的に高分解能である。これにより、混合された合成ポリマーにおいても高い信頼性で特徴的な熱分解生成物を特定することができ、実際に 5 種類のポリマーの識別が可能であったと報告されている。

MP は地球規模の問題であり、今後も活発に研究が行

われるだろう。その中で、熱分解分析は主要な分析手法となる候補の一つであり、さらなる発展が期待される注目すべき分野である。

- 1) J. L. Nasa, G. Biale, D. Fabbri, F. Modugno : *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **149**, 104841 (2020).
- 2) K. Matsui, T. Ishimura, M. Mattonai, I. Iwai, A. Watanabe, N. Teramae, H. Ohtani, C. Watanabe : *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **149**, 104834 (2020).
- 3) K. Harata, S. Kitagawa, Y. Iiguni, H. Ohtani : *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **148**, 104828 (2020).

[明治大学研究・知財戦略機構 永井義隆]

●——腐植物質の凝集への金属イオンの効果

腐植物質は生物の遺骸が変性してできた高分子有機化合物の複雑な混合物であり、土壌や河川、海など環境中のあらゆるところに存在している。その化学構造にカルボキシル基やフェノール基などの官能基を持つことから、腐植物質は金属イオンと容易に結合して錯体を形成し、その存在形態を変化させる。このように、腐植物質は環境中に存在する有害金属の移行挙動に影響を与えている可能性がある。そこで、環境中の有害金属の移行挙動が問題となる鉱山・工業廃水の処理や地層処分分野において、金属イオンと腐植物質が共存した場合の挙動の理解が課題となっている。

これまで、腐植物質の物理的・化学的性質は詳しく調べられてきている。しかし、環境中での腐植物質や金属イオンの移行挙動に影響していると考えられる、腐植物質の凝集機構やそれに対する金属イオン共存の効果はあまり調べられていない。Tan ら¹⁾は、実験と計算化学的手法とを組み合わせることで、 Co^{2+} 共存時の腐植物質 (フミン酸, HA) の凝集機構を、速度論や動力学的な観点から調べた。HA は官能基の H^+ が解離し、溶液中で負電荷を帯びている。 Co^{2+} は HA の負電荷を中和し、また HA 分子間の架橋をすることによって HA の凝集速度と凝集サイズを劇的に増大させており、凝集は次の三つの段階を経て進行していた。

- (1) Co^{2+} と HA との速い結合によって HA の負電荷が中和され、HA 分子間の斥力が減少する。
- (2) HA が分子内および分子間結合をすることで、小さな Co^{2+} -HA クラスターが形成される。
- (3) Co^{2+} による分子間架橋によってクラスターが凝集する。

これらの凝集過程においては、 Co^{2+} と HA のカルボキシル基との結合が大きな役割を果たしていたが、HA 官能基間の水素結合や Co^{2+} と HA のベンゼン環との間のカチオン- π 相互作用も凝集に寄与していた。一方、 Co^{2+} 濃度が低い場合、このような顕著な凝集促進効果は見られず、腐植物質の凝集挙動は、pH や金属イオンの濃度などの溶液条件によって大きく変化した。HA と

金属イオンの錯形成は互いの化学挙動に強く影響しており、環境中の金属イオンや腐植物質の移行挙動を議論するためには、共存物質間の反応の機構解明が重要となる。今後、実験的手法と計算化学的手法とを相補的に組み合わせることで、実環境中のように腐植物質や有害金属イオンの他に多くのイオンが共存するような複雑系に

おいても、詳しい現象解明が可能となることを期待したい。

- 1) L. Tan, C. Zhao, X. Tan, X. Wang, J. Feng, M. Fang, Yuejix Ai, T. Hayat, L. Sund, X. Wang : *Sci. Total Environ.*, **674**, 544 (2019).

〔日本原子力研究開発機構 江口綾乃〕

日本分析化学会研究懇談会の御案内

日本分析化学会の研究懇談会に入会御希望の方は下記に照会ください。

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ① ガスクロマトグラフィー研究懇談会 ② 高分子分析研究懇談会 ③ X線分析研究懇談会 ④ 液体クロマトグラフィー研究懇談会 ⑤ 分析試薬研究懇談会 ⑥ 有機微量分析研究懇談会 ⑦ 溶液界面研究懇談会 ⑧ 化学センサー研究懇談会 ⑨ 電気泳動分析研究懇談会 ⑩ イオンクロマトグラフィー研究懇談会 ⑪ フローインジェクション分析研究懇談会 ⑫ 環境分析研究懇談会 ⑬ 表示・起源分析技術研究懇談会 ⑭ 熱分析研究懇談会 ⑮ レアメタル分析研究懇談会 ⑯ 溶液反応化学研究懇談会 ⑰ 受託分析研究懇談会 ⑱ 電気分析化学研究懇談会 ⑲ ナノ・マイクロ化学分析研究懇談会 ⑳ バイオ分析研究懇談会 ㉑ スクリーニング分析研究懇談会 | <ul style="list-style-type: none"> ⑨ : 〒501-1196 岐阜市大学西1-25-4 岐阜薬科大学機能分子学大講座薬品分析化学研究室 江坂幸宏 [TEL: 058-230-8100 (内線3640), E-mail: esaka@gifu-pu.ac.jp] ⑩ : 〒780-8520 高知市曙町2-5-1 高知大学教育研究部総合科学系複合領域科学部門 [TEL: 088-844-8306, E-mail: IC@jsac.jp] ⑪ : 〒470-0392 豊田市八草町八千草1247 愛知工業大学工学部応用化学科 村上博哉 [TEL: 0565-48-8121, E-mail: jafia@aitech.ac.jp] ⑫ : 〒192-0392 八王子市堀之内1432-1 東京薬科大学生命科学部 熊田英峰 [E-mail: kumata@ls.toyaku.ac.jp] ⑬ : 〒120-8551 東京都足立区千住旭町5 東京電機大学工学部環境化学科内 保倉明子 [TEL: 03-5284-5445, E-mail: kigen@jsac.jp] ⑭ : 〒259-1293 平塚市土屋2946 神奈川大学理学部 西本研究室 [TEL: 0463-59-4111, E-mail: y24moto@kanagawa-u.ac.jp] ⑮ : 〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ304号 (公社)日本分析化学会事務局 [TEL: 03-3490-3351, E-mail: rare_metals@jsac.or.jp] ⑯ : 〒950-2181 新潟市西区五十嵐2の町8050 新潟大学教育研究院自然科学系 梅林泰宏 [TEL: 025-262-6265, E-mail: yumescc@chem.sc.niigata-u.ac.jp] ⑰ : 〒590-0984 大阪府堺市堺区神南辺町1-4-6 (株)総合水研究所 中田邦彦 [TEL: 072-224-3532, E-mail: k_nakata@mizuken.com] ⑱ : 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町1 京都工芸繊維大学大学院 前田耕治 [TEL: 075-724-7523, E-mail: maedak@kit.ac.jp] ⑲ : 〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目 北海道大学大学院工学研究院 渡慶次 学 [TEL: 011-706-6744, E-mail: tokeshi@eng.hokudai.ac.jp] ⑳ : 〒153-8902 東京都目黒区駒場3-8-1 東京大学大学院総合文化研究科 吉本敬太郎 [TEL: 03-5454-6591, E-mail: keitaro@yoshimotolab.c.u-tokyo.ac.jp] ㉑ : 〒110-0015 台東区東上野4-10-3 ASANOビル1階101号室 (株)神戸工業試験場生産本部技術開発部 三島有二 [TEL: 03-3843-5691, E-mail: scr-info@jsac.jp] |
|---|--|
- ◇照会先
- ① : 〒859-3298 佐世保市ハウステンボス町2825-7 長崎国際大学薬学部薬学科 佐藤 博 [TEL・FAX: 0956-20-5668, E-mail: satoh@niu.ac.jp]
 - ② : [E-mail: infopacd.jp]
 - ③ : 〒558-8585 大阪市住吉区杉本3-3-138 大阪市立大学大学院工学研究科 辻 幸一 [TEL・FAX: 06-6605-3080, E-mail: tsuji@a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp]
 - ④ : 中村 洋 [TEL: 03-3490-3351, E-mail: nakamura@jsac.or.jp]
 - ⑤ : 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町7-1 上智大学理工学部物質生命理工学科分析化学研究室内 [TEL: 03-3238-3370, FAX: 03-3238-3361, E-mail: ta-hayas@sophia.ac.jp]
 - ⑥ : 〒263-8522 千葉県稲毛区弥生町1-33 千葉大学共用機器センター 榎 飛雄真 [TEL: 043-290-3810, E-mail: masu@faculty.chiba-u.jp]
 - ⑦ : 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町1-1 大阪大学大学院理学研究科化学専攻分析化学研究室 塚原 聡 [TEL: 06-6850-5411, E-mail: sxt@chem.sci.osaka-u.ac.jp]
 - ⑧ : 〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1-1 大阪府立大学大学院工学研究科 久本秀明 [TEL: 072-254-9285, E-mail: hisamoto@chem.osakafu-u.ac.jp]