

マイクロプラスチックの定性・定量分析技術



和田 丈晴

1 はじめに

近年、マイクロプラスチック（MP）による海洋汚染及び生物への影響が懸念されている。MPは、化粧品などに利用されるマイクロビーズ等の一次的MPと多様なプラスチックごみが物理的な作用や紫外線等による劣化によって微粒子化した二次的MPに分類される。その大きさは1 nm～5 mmであり、特に1 nm～100 nm程度の大きさのものはナノプラスチック（NP）と呼ばれる。また、欧州化学庁（ECHA）の定義では、長さ3 nm～15 mmで、長さとの直径の比が3：1以上の繊維もマイクロプラスチックとされる。MPの分析は、得ようとする情報、すなわち、粒子の大きさ（粒度分布）、形状、ポリマーの種類、質量濃度、個数濃度等、あるいは試料の種類によって様々な手法が検討されている。しかしながら、標準的な分析法のガイドライン等がないため、MPの影響を評価するための分析結果について、信頼性をどのようにして確保するかが問題となっている。本稿では、これまでに報告されている主なMP分析法について、その利点と問題点を整理した。また、比較的新しい分析法として高分解能質量分析計を用いたMPの分析法を取り上げ、今後の可能性について考察した。

2 顕微フーリエ変換赤外分光法

顕微鏡と組み合わされたフーリエ変換赤外分光法（顕微FTIR）は、MPの分析に広く用いられている。FTIRはスペクトルライブラリが充実しており、プラスチックの同定に非常に有効であるため、従来から異物分析などの用途で利用されてきた。この手法はMPを構成するポリマーの定性と同時に、MPが粒子状であるか繊維状であるかといった形状の情報や、その大きさについての情報を得ることができるという利点を有する。しかしながら、顕微鏡の視野内に存在するMPを一つ一つマニュアル操作で解析した場合、MPの個数に応じて極めて長時間を要する。そこでPrimpkeらは、二次元アレイ（FPA）顕微FTIRを用い、フィルター上に捕

集したMPを高分子の種類ごとに疑似色化して表示するイメージング技術によって、MPの同定と粒度分布測定を自動化した¹⁾。ただし、この手法では質量濃度を求めることができない。一方Yuらは、熱重量分析（TGA）とFTIRを組み合わせたTGA-FTIRを用い、MPの同定と定量を試みている²⁾。この手法はポリ塩化ビニル（PVC）及びポリスチレン（PS）の同定と定量が可能であり、各々の定量下限値は0.05 mg及び0.025 mgである。しかしながら、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）及びポリアミド（PA）はTGAにおける挙動とIRスペクトルが類似していることから、これらのポリマーについての定量は達成できていない。これに対しCoramiらは、顕微FTIRを用いたMPの定量分析の別のアプローチとして、視野内のMPの個数、MPの体積及びMPの密度からMPの重量を算出する手法を提案している³⁾。顕微FTIRは比較的サイズの大きい数十～数百マイクロメートルのMPの分析は可能であるが、より小さいMPの分析には適用できない。

3 顕微ラマン分光法

顕微ラマン分光法（RM）は、顕微FTIRよりも小さいMPを分析することが可能である。検出可能な粒子の大きさは回折限界に依存し、RMの場合は原理的に300 nm程度が限界といわれている⁴⁾。しかしながら、現時点でRMにより分析可能な最小サイズのMPは1 μmであり⁵⁾、それよりも小さいMPの分析は達成されていない。RMもFTIRと同様にスペクトルにおける指紋領域でポリマーの同定を行う。イメージングが可能であることから、MPの個数、形状、大きさといった情報が同時に得られる。ただし、実サンプルを分析する際には、生物由来の有機物及び無機物の蛍光が妨害となる場合があることから、高度な精製、前処理が必須となる。

4 ガスクロマトグラフィー質量分析法

質量分析計を用いたMPの分析法としては、これまでに熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法（Pyro-GC/MS）、熱抽出ガスクロマトグラフィー質量分析法（TED-GC/MS）が複数報告されている。これらの分析法は、ポリマーの同定のみが可能で、試料がFTIRの対象試料よりも比較的大きい100 μm以上の単粒子に限られ、粒子の大きさや形状についての情報は得られない。また、定量には適用できないため、用途は限定される。

5 液体クロマトグラフィー高分解能質量分析法（LC-HRMS）

前項で述べた理由から、MPの分析において質量分析は主流とはなりえないと考えられてきた。しかし、2019年に液体クロマトグラフィーと高分解能質量分析法を組み合わせたLC-HRMSを用いたMPの分析法⁶⁾が発表されたことから、この状況は一変する可能性がある。Schrinziらは、ガラス繊維ろ紙に捕集したPSのMPをトルエンに溶解し、ACQUITY APCカラム

(Waters) を用いた高速液体クロマトグラフで分離してフーリエ変換イオントラップ型の質量分析計 Q-Exactive (Thermo Scientific) に導入する、選択性が極めて高く、かつ高感度な分析法を開発した。この分析法におけるイオン化法は、大気圧光イオン化法 (APPI) であり、ネガティブモードで m/z 500~ m/z 3000 のイオンをモニターしている。通常、ポリマーのマススペクトルは非常に多くのピークが検出されるため、複数のポリマーの混合物である MP 試料の場合はその解析がさらに困難となる。そこで Schirinzi らは、ポリマー解析の手法として Kendrick mass defect (KMD) プロット法を適用した。KMD 法は、飽和炭化水素からの精密質量のずれ (mass defect) を用いて有機化合物の元素組成解析を行うために考案されたものであるが、後に Sato らによってポリマーの解析への応用が提唱された⁷⁾。この手法では、基準となる化学構造の精密質量を Kendrick 質量 (KM) と定義し、式(1)によってこれを算出する。

$$KM = \text{検出された } m/z \times \frac{\text{round}(R/X)}{R/X} \dots\dots(1)$$

ここで、 R はポリマーのスペクトルにおいて検出されるモノマー由来の繰り返し単位の質量、 X は基準単位となる正の整数で、PS の場合は 102 である。KM を四捨五入して整数化したものが整数 KM (nominal KM: NKM) である。そして、NKM と KM の差が KMD となる。目的化合物中に基準とした化学組成とは異なる部位が存在する場合、そのピークの KM は、整数値からのずれが生じる。このずれが KMD であり、これを NKM に対して二次元的な散布図としてプロットすることにより、共通の繰り返し構造をもつポリマーとそれ以外の成分の分布を識別できるため、複雑なマススペクトルを直接解析するよりもポリマー定性の効率が飛躍的に向上する。

Schirinzi らが開発した分析法は、水質試料 (淡水及び海水) 中の MP (PS) の定性及び定量分析に適用可能であり、装置の検出限界は 20 pg, 分析法としての定量下限値は淡水において 110 pg/L, 海水において 103 pg/L である。

この分析法の問題点は、分析対象物質が PS などの、高速液体クロマトグラフに導入可能な溶媒に可溶性のポリマーに限定されるという点である。しかしながら、ポリマー市場において溶媒難溶性の PP や PE などの割合は高く、MP としてもこれらのポリマーの検出率は高い⁴⁾。こうした観点から、Direct Analysis in Real Time イオン化法 (DART) 及びマトリックス支援レーザー脱離イオン化法 (MALDI) の適用が検討されているが、現時点では感度の面などで改善の余地が残されている。

6 おわりに

今日、その環境汚染等が社会的な問題となっている MP について、標準的な分析法の確立が求められており、顕微 FTIR 及び RM を中心とする様々な方法が研究されている。しかしながら、各々の分析法には一長一短があり、MP のポリマー及び分析の目的が多様である

表 1 マイクロプラスチックの分析法とその特徴

| 分析法 | 粒子形状 | 粒度分布 | 個数濃度 | 質量濃度 | 定性(同定) | 試料のサイズ |
|-----------|------|------|------|------|--------|---------------------|
| RM | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | 1~20 μm |
| 顕微 FTIR | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | 20~100 μm |
| Pyr-GC/MS | × | × | × | ○ | ○ | 500 μm 以上 |
| TED-GC/MS | × | × | × | ○ | ○ | 100 μm 程度 |
| LC-HRMS | × | × | × | ○ | ○ | 20 pg 以上 (重量として) |

ことから、単一の分析法ですべてをカバーするのは困難である (表 1)。現在のところ MP 分析における質量分析法の守備範囲は比較的狭いが、KMD プロット法を用いた LC-HRMS によって、今後は分析法としての重要性が高まると考えられる。この分析法は、イメージングに対応しておらず、顕微 FTIR や RM と比較すると得られる情報が少ないが、ポリマー定性の信頼性が高く、高感度な定量分析法であるという優れた特徴を有する。既に、生体高分子の分析に関しては MALDI を応用したイメージング質量分析技術 (imaging mass spectrometry: IMS) が確立されていることから、将来的には MP にも適用され、生物の組織における MP をその位置情報を保持したまま解析できる可能性がある。また、質量分析の特徴を活かし、MP に含まれる添加剤等の低分子化合物、さらには吸着による同時取込みが懸念される芳香族炭化水素などの有機化学物質の同定分析が可能となることが期待される。

文 献

- 1) S. Primpke, C. Lorenz, R. Rascher-Friesenhausen, G. Gerdtz : *Anal. Methods*, **9**, 1499 (2017).
- 2) J. Yu, P. Wang, F. Ni, J. Cizdziel, D. Wu, Q. Zhao, Y. Zhou : *Mar. Pollut. Bull.*, **145**, 153 (2019).
- 3) F. Corami, B. Rosso, B. Bravo, A. Gambaro, C. Barbante : *Chemosphere*, **238**, 124564 (2020).
- 4) P. M. Anger, E. von der Esch, T. Baumann, M. Elsner, R. Niessner, N. P. Ivleva : *Trends Anal. Chem.*, **109**, 214 (2018).
- 5) BE. Oßmann, G. Sarau, H. Holtmannspötter, M. Pischetsrieder, S. H. Christiansen, W. Dicke : *Water Res.*, **141**, 307 (2018).
- 6) G. F. Schirinzi, M. Llorca, R. Seró, E. Moyano, D. Barceló, E. Abad, M. Farré : *Chemosphere*, **236**, 124321 (2019).
- 7) H. Sato, S. Nakamura, K. Teramoto, T. Sato : *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **25**, 1346 (2014).



和田丈晴 (Takeharu WADA)

一般財団法人化学物質評価研究機構 (〒112-0004 東京都文京区後楽 1-4-25)。埼玉大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》循環型社会における分析化学の役割について。《主な著書》“日本の安全文化-安心できる安全を目指して (安全学入門)” (研成社)。《趣味》自動車の整備, DIY, ゴルフ, 釣り。
E-mail : wada-takeharu@ceri.jp