

マイクロプラスチックに関する日本でのHORIBAグループの活動

Microplastics related activities in HORIBA group Japan

沼田 朋子

NUMATA Tomoko

山内 進

YAMAUCHI Susumu

近年、プラスチックが環境中で微細化したマイクロプラスチックによる環境汚染が注目を集めている。HORIBA グループは国内外でマイクロプラスチックの計測技術確立に取り組んできた。本稿では、マイクロプラスチックの分析ニーズに対する日本でのHORIBAグループの取り組みを分析事例も交えて紹介する。

In recent years, plastics pollution has become a widely discussed international problem. Drifting into the ocean from the urban areas, plastics gradually miniaturize into small particles called microplastics, that affect ecosystem in many various ways. HORIBA Group engineers and scientists in Japan and worldwide, are working to establish the measurement techniques for microplastics analysis. In this paper, we will introduce our HORIBA Group's efforts in Japan, in response to the microplastics analysis needs, including application examples.

はじめに

プラスチック材料はその利便性から広く用いられているが、近年、廃棄されたプラスチックによる海洋汚染が国際的な課題となっている。市街地からの流入や海洋への直接の投棄によるプラスチックごみは、物理的な破壊や紫外線などで劣化し微小化する。一般的に5 mm以下のプラスチックの微小片や微粒子がマイクロプラスチック (Microplastics: MPs) と呼ばれている。2019年6月に開催されたG20大阪サミットでは、2050年までに海洋プラスチックごみによる追加的な汚染をゼロにまで削減することを目指す「大阪ブルー・オーシャン・ビジョン」が共有された。日本においても、このビジョンの達成に向け、環境省及び経済産業省が中心となり、(1)リデュース及び代替素材への転換、(2)リサイクル及び資源循環、(3)海洋プラスチックごみ対策、(4)国民運動及び普及啓発など様々な施策が取り組まれている。

MPsの測定と分析機器

MPsの測定は、海洋、河川、湖沼、下水処理水、工場排水処理水、浄水、飲料水など測定対象と目的により、測定範囲や評価項目が異なる。測定対象と分析機器(振動分光)の関係をTable 1に示す。海洋MPsの計測範囲は、粒子サイズが300 μm~5 mmを対象としているが、下水処理水や飲料水では300 μm以下のより小さなMPsを対象とした研究もあ

り、生態系への影響の研究分野では10 μm以下の更に小さなMPsが対象となる。

MPsの測定方法は、一つに限定するのではなく、目的に応じた測定手法を選択することが有用であると考えられる。

Table 1 MPsの測定対象と分析機器(振動分光)

調査対象・目的	MPsサイズ	前処理	分析機器
海洋、河川、湖沼	300 μm~5 mm	ピッキング	FT-IR
下水、工場排水	10 μm~300 μm	1次ろ過 ↓ 酸化処理	顕微FT-IR 顕微ラマン
浄水、飲料水	10 μm以下	↓ 比重分離	顕微ラマン
食品、化粧品		↓ 2次ろ過	
生態系影響 (細胞)			

MPs測定における課題

MPsの測定は、粒子サイズ、粒子形状、組成、質量、表面積、有害化学物質含有量など評価目的により測定項目が異なり、分析方法も異なる。また、対象とする試料により、試料の採取方法、夾雑物の除去や前処理方法が異なり、MPsの粒子サイズが小さくなればなるほど難しくなる。これらは、それぞれの研究者のノウハウとなっているものも多く、試料採取から前処理を含めたMPs測定方法の標準化が重要となる。また、試料採取から前処理は、ほとんど手動で行われるため、多数の試料を測定するには多大な労力を必要と

している。試料の前処理の自動化・半自動化についても今後の課題といえるだろう。

日本での活動事例

前述の背景のもと、日本のアカデミアや産業界では、MPsに関するシンポジウムやセミナーが活発に開催されるようになった。HORIBAは、複数のセミナーにおいて、「MPsの粒子計測とラマン分析」をテーマに、HORIBA製品による測定事例を紹介してきた。

粒子計測においては、静的光散乱法によるレーザ回折／散乱式 粒子径分布測定装置、動的光散乱法によるナノ粒子解析装置、ナノトラッキング法によるナノ粒子径分布・濃度測定装置を紹介し、広い粒子径範囲(mm~ μm ~nm)における粒子径分布、粒子数濃度、凝集状態の測定を高い再現性で自動化できることを示した。ラマン分析においては、顕微ラマン分光装置と粒子解析機能(ParticleFinder)を組み合わせた測定の自動化への対応事例を紹介し、粒子サイズ、形状、粒子数計測と組成を関連付けて解析できることを示した。Table 2にHORIBAが参加したMPs測定に関するシンポジウムとセミナーの一覧を、Figure 1にセミナーで紹介した装置の外観を示す。

MPs模擬試料の分析事例

MPsは海洋や河川のような環境水中以外にも、大気、飲料水、食品パッケージから検出の報告^[2]がされている。ここでは、環境水中からサンプリングされたMPsを想定した模擬試料の計測例と、大気中から得られたMPsの分析例を紹介する。

試料には、ポリプロピレン(PP)、ポリウレタン(PU)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリエチレンテレフタレート(PET)を粉碎したMPs模擬試料を供し、赤外分光分析により組成分析を、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置および、装置内蔵オプションのImaging Unit を用いて粒子径分布と画像観察を行った^[3]。以下に、それぞれの測定原理を説明する。

赤外分光分析は、試料に赤外線を照射した際の吸収波長と吸収量から得られる赤外吸収スペクトルから組成分析を行う分析手法である。顕微型のフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)は、赤外線を集光することで約10 μm ϕ の空間分解能を持ち、かつ電動ステージとの組み合わせによりイメージングが可能な分析装置である。

レーザ回折／散乱式 粒子径分布測定装置は、試料の粒子径分布を計測することができる。試料に一定波長の入射光を照射すると、散乱光強度角度分布は、粒子径の大きさに応

Table 2 HORIBAが参加したMPs測定に関するシンポジウム, セミナー

イベント名	開催日	テーマ	主催
JASISカンファレンス	2019年9月6日	マイクロプラスチックの計測と環境影響	(一社)日本環境化学会 (一社)日本分析機器工業会
JETAセミナー	2019年11月28日	環境水中におけるマイクロプラスチックの測定技術	(公社)日本環境技術協会
AISTシンポジウム	2019年12月2日	マイクロプラスチックの計測・評価を考える	(国立研究開発法人)産業技術総合研究所



Figure 1 MPsの測定に応用できるHORIBAの分析装置

じて変化する。この回折/散乱光角度分布のパターンを解析することで、試料に含まれる粒子径分布を得ることができる。試料はフローセル内を循環し、数百万個のレベルで粒子を計測することから、顕微鏡などを使った計数方法と比較し、統計的に高い精度と測定再現性を得ることができる。レーザ回折/散乱式 粒子径分布測定装置の光学配置図をFigure 2に示す。また、この装置には画像解析に用いるImaging Unitを内蔵することができる。測定装置内のセル背面から白色光を照射し、セル内の粒子をストロボカメラ

で透過像を撮影する。液中の湿式循環システム内の粒子をリアルタイムに観察し、画像粒子解析結果から粒子径分布のヒストグラムなどを確認することができる。

MPsの分析には、海洋や河川から採水後、MPsのみを前処理により分離したのち、粒子数の計測とFT-IRによる組成分析を行う手法が広く取り入れられている。そこで、PP、PU、PMMA、PETのバルク材料を粉碎した粉末を作成し模擬試料とした。試料の写真をFigure 3(a)に示す。得られた模擬試料を金属基板上に分散し、顕微FT-IRにて赤外反射吸収イメージングを行った。各測定ポイントから得られたスペクトルを主成分解析し、PP、PU、PMMA、PETの分布図を得た。測定結果(Figure 3(b), (c))に示すように、観察像で見られたすべての粒子を同定することができた。

次に、同一の模擬試料をレーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置で計測した結果、10 μm~2 mmの範囲で粒子径分布が確認できた。Figure 3(d)に示すように、高精度な結果を得られることがわかる。

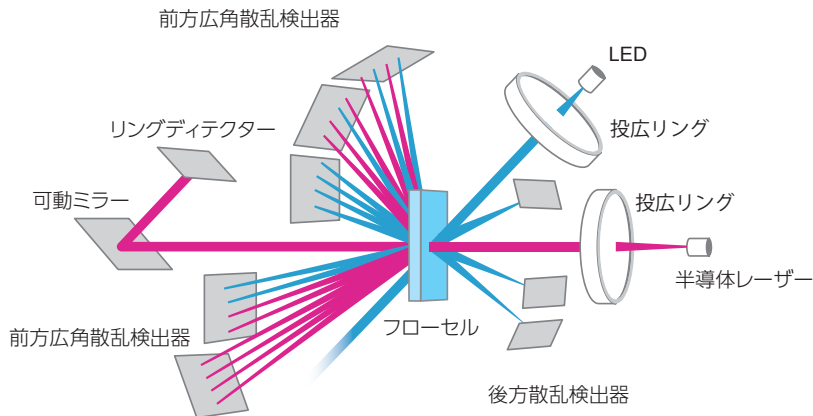


Figure 2 レーザ回折/散乱式 粒子径分布測定装置の光学配置図

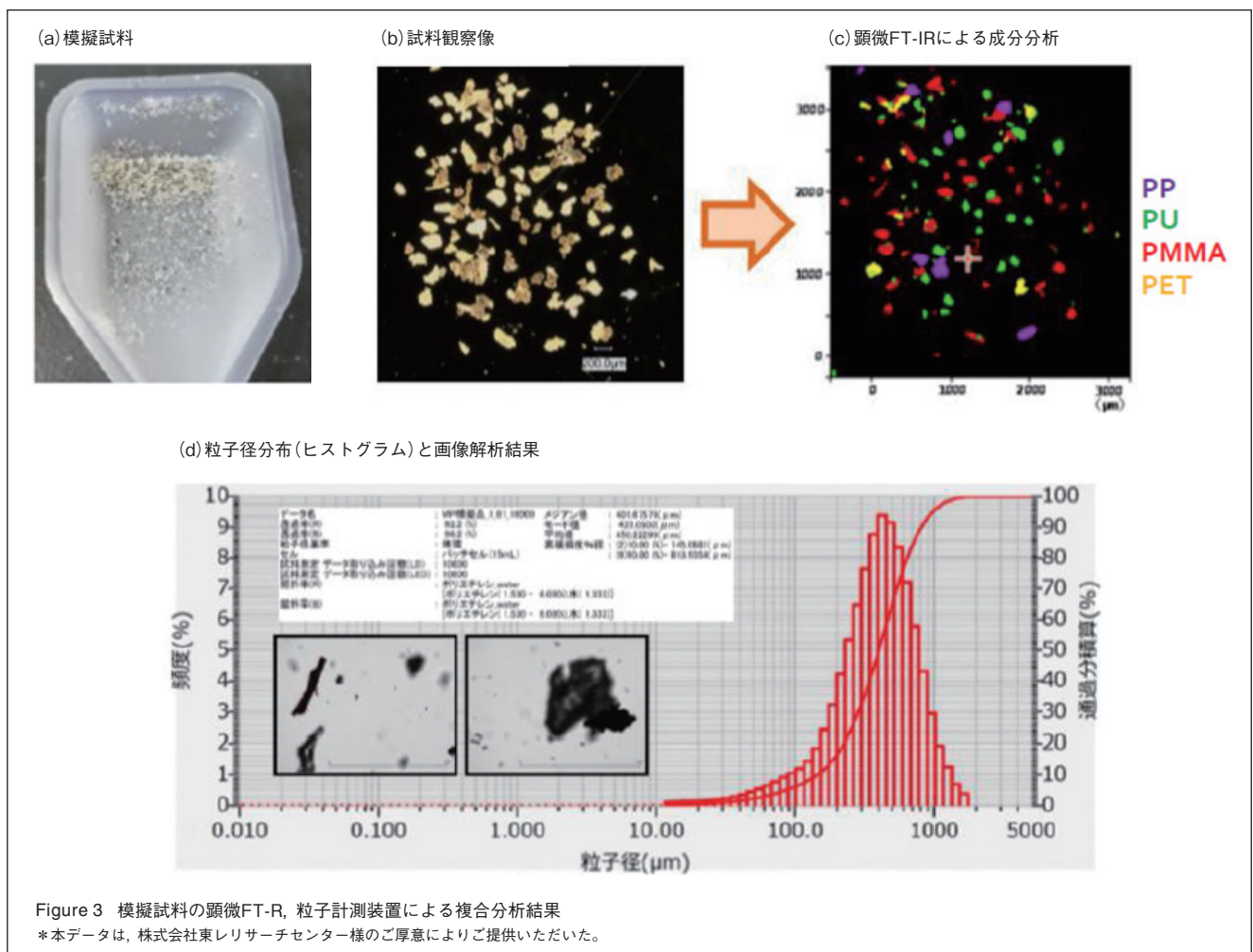


Figure 3 模擬試料の顕微FT-R、粒子計測装置による複合分析結果

*本データは、株式会社東レリサーチセンター様のご厚意によりご提供いただいた。

また、挿入画像に示すように、同時に画像を確認することで、形状の異なる様々な粒子がある様子を観察することができた。

大気中マイクロプラスチックの分析事例

大気中のMPs(Airborne microplastics: AMPs)は、都市部だけでなく、高山、北極圏からも発見の報告があり、大気を通じてマイクロプラスチック汚染が広がっている可能性が示唆されている^[4]。また、大気中に浮遊する直径10 μm以下のMPsは、呼吸を通して体内に取り込まれる可能性があり、環境への影響だけでなく、健康への影響が懸念されている^[5]。

自由対流圏におけるAMPsの測定を行った。富士山頂で夜間にサイクロン式PM2.5分級装置付ハイボリウムエアサンプラー(柴田科学)によりテフロンフィルター上にPM2.5を採取し、前処理を行った後、組成分析を行った。AMPsは、想定されるサイズが10 μm以下と小さいため、顕微FT-IRによる測定は困難と考え、空間分解能に優れた顕微ラマン分光装置を組成分析に用いた。

顕微ラマン分光装置は、試料にレーザを照射することで得られるラマン散乱光を測定することで、組成分析や結晶性評価を行うことができる。顕微鏡と電動ステージとの組み合わせにより、サブマイクロオーダーでのイメージングができる。

採取されたAMPsをアルミナフィルター上に移し、4領域(1 mm²/領域)をマッピング測定し、有機物由来のCH基伸縮振動由来のラマンピーク強度を用いてAMPsを含む有機物粒子の分布図を得た。測定領域からは約30個のAMPsが検出された。顕微ラマン分光装置によってCH基由来のピークが検出された部位をポイント分析し、スペクトル解析したところ、15種類の樹脂に同定された。参考にフィルター上の1粒子の試料観察像をFigure 4に、1領域からのCH基のラマンピークの強度分布図をFigure 5に示す。また、Figure 5の領域から得られたAMPsのサイズと組成をTable 3に示す。4領域のマッピングにより検出されたAMPsにはPPの粒子数が37%と最も多く含まれていた。他には、PUに加え、生分解性プラスチックであるポリヒドロキシ酪酸などが同定された。本測定により検出されたAMPsの数を大気中個数濃度に換算すると4.47個/m³であった。これらの結果から、直径10 μm以下のMPs粒子を含む広い粒子径範囲に対して、組成分析への顕微ラマン分光装置の応用が期待される。

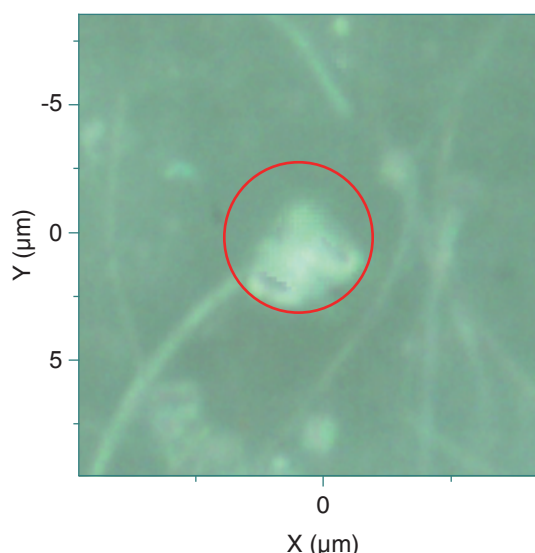


Figure 4 1粒子の観察像

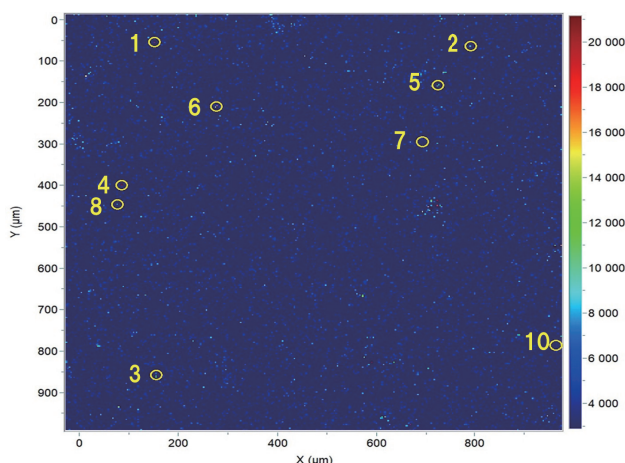


Figure 5 ラマンピーク(CH基由来)強度分布
ポイント1~10から有機物由来のピークを確認。

Table 3 検出したAMPsのサイズと組成

target	Size/μm	identified compound by Library search
1	8(diameter)	Polystyrene (PS)
2	6(Maj axis), 4(Min axis)	Unidentified polymer + TiO ₂
3	3(diameter)	Polyester
4	4(diameter)	Polypropylene (PP)
5	6(Maj axis), 4(Min axis)	Polyurethane (PU)
6	12(Maj axis), 3(Min axis)	Polyethylene (PE)
7	1.4(diameter)	Poly-3-Hydroxyl Butyl acid
8	2(diameter)	Polyolefin
9	28(Maj axis), 2(Min axis)	Polytetrafluoro ethylene (PTFE)
10	ND	Polyolefin

謝辞

本稿の掲載に当たり模擬MPsのアプリケーションデータをご提供いただいた株式会社東レリサーチセンター 竹本紀之様と、AMPsの試料をご提供いただき、解析についてご指導いただいた早稲田大学 創造理工学部教授 大河内博先生に感謝申し上げます。

*編集局注：本内容は特段の記載がない限り、本誌発行年時点での自社調査に基づいて記載しています。

参考文献

- [1] 亀田豊, 公益社団法人 日本環境技術協会 第28回技術交流会講演集(2019)
- [2] Laura M. Hernandez, Elvis Genbo Xu, Hans C. E. Larsson, Rui Tahara, Vimal B. Maisuria, Nathalie Tufenkji, Plastic Teabags Release Billions of Microparticles and Nanoparticles into Tea, Environ. Sci. Technol., 53, 21, 12300-12310(2019)
- [3] 株式会社東レリサーチセンター, No.0386 マイクロプラスチック分析法の検討と関連技術の研究開発動向調査, https://cs2.toray.co.jp/news/trc/news_rd01.nsf/0/DB586848DFC3BEDF492584B20024AA1B?open, (参照20200424)
- [4] 大河内博 他, 東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 大気科学研究部門 第4回 成果報告会 要旨集, (2020)
- [5] 大河内博, 認定NPO法人富士山測候所を活用する会 第13回成果報告会 要旨集, (2020)



沼田 朋子

NUMATA Tomoko

株式会社 堀場テクノサービス
分析技術本部 マネジャー
Manager
Analytical Technology Department
HORIBA TECHNO SERVICE CO., LTD.



山内 進

YAMAUCHI Susumu

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
事業戦略本部 産学官連携推進室 室長
General Manager
Industry-Academia-Government Relations Office
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.