

自然界に遍在するマイクロプラスチック： モバイル FTIR および FTIR イメージング 技術によるマイクロプラスチックの解析と 同定

概要

マイクロプラスチック (1 μm ~ 5 mm サイズ) による水域、土壌、空気、食品の汚染に対する関心が高まっています。これは主に、環境や人体への悪影響の可能性が顕在化しつつあるためです。

世界中の研究者が、マイクロプラスチック微粒子の化学的同定、サイズ、形状、総質量の解析に最適な分析ソリューションの標準化に取り組んでいます。モバイル FTIR および FTIR イメージング技術によるサンプル前処理、データ測定、分析用のプロトコルも開発されています。マクロ粒子 (5 mm より大きい) は、採取時にモバイル FTIR によって迅速に解析して化学的に同定できます。一方で約 10 μm の小さいマイクロ粒子は、ラボでの FTIR イメージングによって分析できます。マイクロプラスチック汚染の問題に取り組むには、正確で信頼性の高い測定が必要です。

マイクロプラスチック汚染の定量の課題

マイクロプラスチックによる環境汚染が原因で、さまざまな影響が出ています。例えば、微細なプラスチックは生体組織に移行する可能性があります。またプラスチックに含まれる汚染物質 (可塑剤、難燃剤、重金属、殺菌剤、加硫剤など) や吸着した外部汚染物質が移行する可能性もあります。マイクロプラスチックによる食品汚染は、すでに複数の環境研究グループによって報告されています [1 ~ 3]。

今のところ、超微粒子 (50 μm 未満および 10 μm 未満) の実用的な分析技法は開発されていません。これは重大な問題です。これらの微粒子は生物学および毒性学的な影響が非常に大きいからです。粒子が小さいほどリスクが大きくなります。

現在、マイクロプラスチックは新たな環境汚染物質として認識されていますが、そのサンプリング、抽出、精製、同定の方法は標準化されていません。そのため、さまざまなマイクロプラスチック研究の比較が困難または不可能になっています。したがって、環境科学者たちは、汎用的で一貫性のあるマイクロプラスチック定量メソッドの開発に取り組んでいます。

プラスチックには、さまざまな化学的特性を持つ多種多様な材料があります。一般的にリサイクル対象とされているものなど、よく知られる種類のプラスチックも多数あります。

その他にも、一般的であるのに明示されていないプラスチックの材料も数多くあります。例えばゴムには多くの形状と材料があり（タイヤなど）、塗料の配合は樹脂、アクリレート、シリコン、アルキド、エポキシなどのポリマー接着剤が基礎となっています。また、さまざまな共重合体や複合材料も大量に含まれています。このため、マイクロプラスチックの発生源と種類は極めて多岐にわたります。

プラスチック汚染の分析は、粒子のサイズと形状の多様性によってさらに複雑になっています。マクロプラスチック片は肉眼でも簡単に確認できる大きさですが、マイクロプラスチック片は1 µm ~ 5 mm です。1 µm 未満のナノプラスチックの存在も考えられますが、これについてはまだ完全には解明されていません。マイクロプラスチック汚染物質の形状も、球形、繊維状、特殊な形状の大きなプラスチックなどさまざまです。パーソナルケア製品に含まれる球形のプラスチックビーズは、汚染物質全体のほんの一部にすぎません。ほとんどのマイクロプラスチック汚染物質にはさまざまな形状とサイズがあるため、定量が困難です。

マイクロプラスチックの分析は、多くが粒子数でのみ報告されています。しかし、これは根本的に問題のある不正確な方法です。プラスチックはもろく、将来的にはより小さな複数の粒子に簡単に分解されてしまう可能性があります。このため粒子サイズの報告も必要です。またマイクロプラスチックの毒物学的影響を評価するには、サイズと量の両方を考慮する必要があります。注目すべきは、マイクロプラスチックはサイズが小さくなるほど、環境や健康に影響を与える可能性が高くなるという点です。

サイズ測定では通常、粒子の最長寸法のみが報告され、形状は考慮されません。このため、長い粒子は球体やその他の形状と同じであると見なされます。プラスチックを詳細かつ正しく把握するには、サイズ、形状、素材という3要素を考慮した定量が必要です。マイクロプラスチックの発生源や汚染レベルを評価および比較するには、質量も重要な情報です。

マイクロプラスチック分析の標準化に取り組む環境科学者たちは、プラスチックの組成、サイズ、形状、マトリックスなどの多くの課題に取り組む必要があります。これらの要素は、サンプリング方法、サンプルの精製、マイクロプラスチックの抽出、分析の定量メソッド、およびデータの処理を決定する際に非常に重要となります。

分析メソッド

図1に、複数の分析メソッドで使用される一般的なサイズ範囲を示します。世界中の研究グループが、マイクロプラスチックの分析には基本的にFTIR ベースの手法を使用することに同意しています。通常、10 µm ~ 約300 µm の微粒子の分析にはFTIR イメージングが使用されます。それより大きい粒子には、モバイルまたはルーチンラボのFTIR システムを用いたATR-FTIR が使用されます。

FTIR (フーリエ変換赤外分光光度計) は、サンプルとの間で作用する赤外 (IR) 光の吸光、透過、反射を利用する振動分光分析の一種です。独自の化学構造を持つ分子は化学結合振動にも特異性があるため、独自のFTIR スペクトルが生成されます。この結果が分析対象材料の「指紋」となります。この方法で、幅広い有機/無機物質を同定できます。

他の分析手法と同様に、測定の成功には適切なサンプル前処理が重要です。マイクロプラスチック汚染物質を分析するには、そのマトリックスから分離する必要があります。サンプリング/分離手法は、空気、水、土壌、食品などのマトリックスによって異なります。前処理プロトコルは、マトリックスの複雑さと粒子のサイズ、および分析用の機器によってほぼ決まります。図2と図3に、廃水と土壌に含まれるマイクロプラスチックサンプルの分離と前処理の推奨手順をそれぞれ示します。これらのサンプルタイプの採取、前処理、分析、データ解析にかかる時間は、1 サンプルあたり通常50時間です。これに対し、水（飲料水や、海水や天然水などの屋外から採取したサンプル）などのシンプルでクリーンなマトリックスからのマイクロプラスチックの前処理時間は約8時間です。比較的クリーンなサンプルの場合、通常はろ過だけで済むためです。室内空気中のマイクロプラスチックは、フィルタで簡単に採取できる場合があります。サンプルが汚染されないように注意してください。また、サンプルとまったく同じ方法で適切に処理したブランクをワークフローで使用する必要があります。

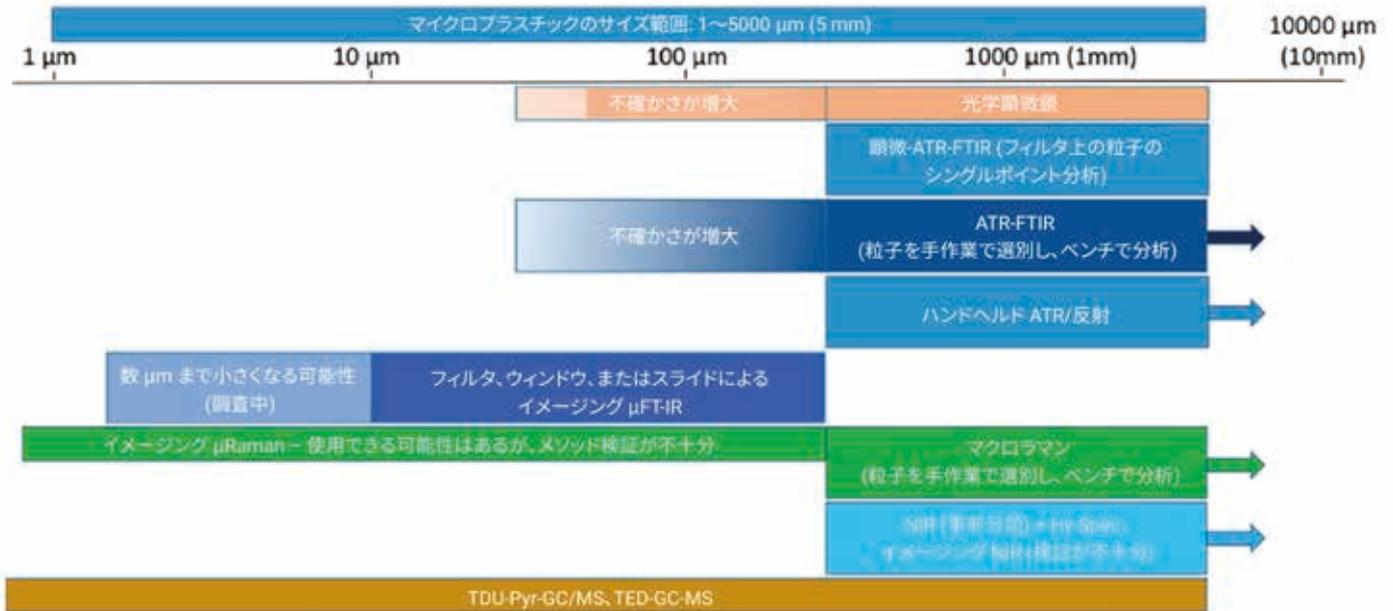


図 1. サイズ範囲と分析メソッドの比較

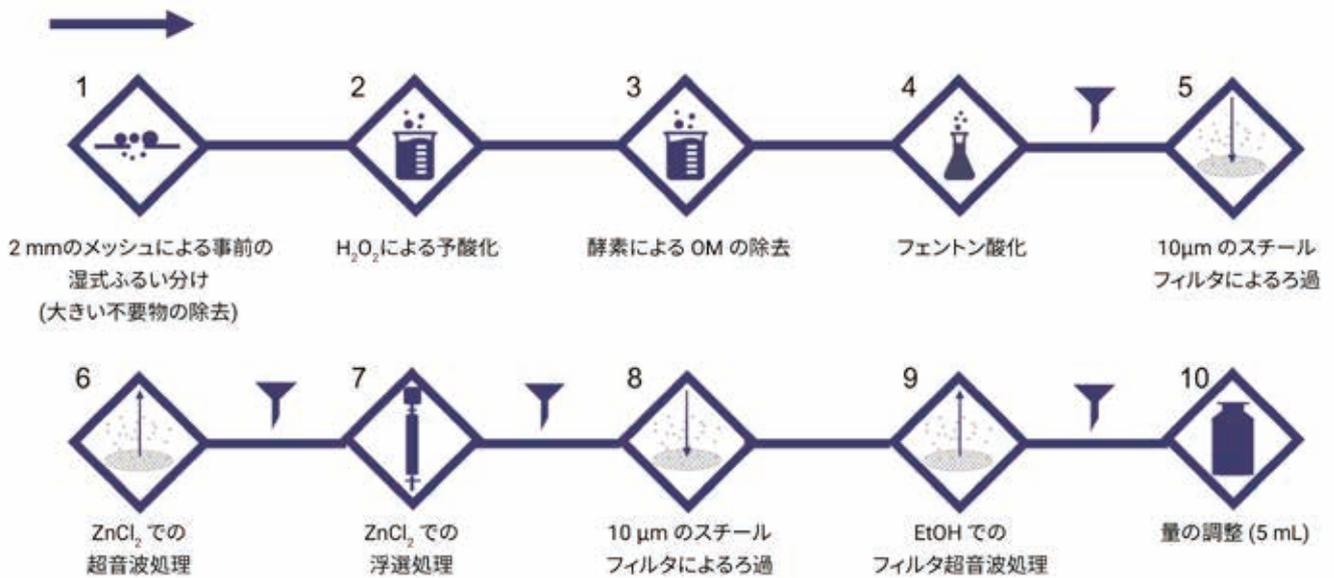


図 2. 2 L の廃水の処理

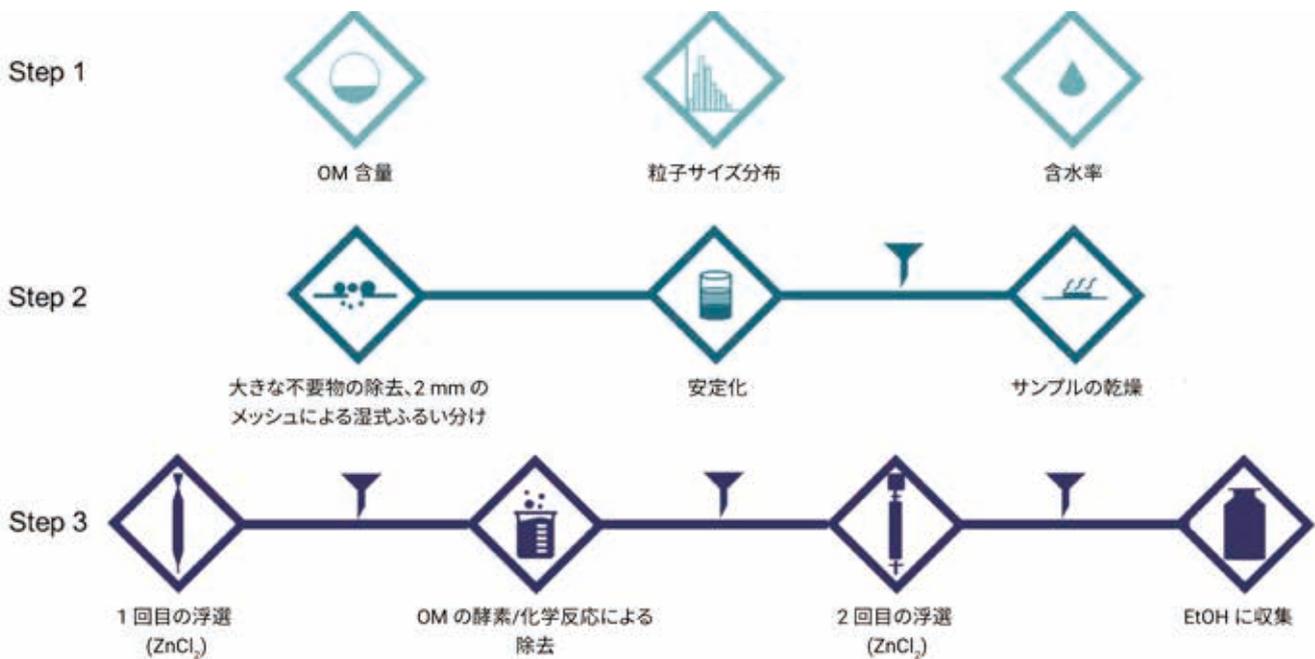


図 3. 1 kg の土壌または堆積物の処理

前処理後に、(300 μm を超える) 大きい粒子のワークフローでは 500 μm のメッシュによるふるい分け、過酸化剤によるクリーニング、目視検査を実施し、FTIR 分光光度計の減衰全反射 (ATR) サンプルング結晶にサンプルを直接配置します。通常は信号強度が良好で、迅速に測定できます。このアプリケーションには、Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計が適しています。この機器は持ち運びやすいため、都市でのプラスチック廃棄物の拡散状況の調査に最適です。アジレントはこの他に、より可搬性に優れた 2 製品をご用意しています。Agilent 4500 シリーズ可搬型 ATR は小さい工具箱サイズで、Agilent 4300 ATR はハンドヘルド型です。どちらの機器も、現場でのサンプル識別や簡単に目視できるサンプルに適しています。

より小さい (10 μm まで) マイクロプラスチックには、Agilent Cary 670/620 FTIR 顕微イメージングシステムをお勧めします。この機器は 14 メガピクセルの可視イメージおよび最先端の 128 x 128 焦点面アレイ (FPA) 赤外線検出器付きで、測定ごとに 16,384 の空間分解能スペクトルを (各ピクセルで) 同時に生成できます。Agilent Cary 620/670 の達成可能なピクセル分解能は 3.3 ~ 19 μm です。ソフトウェア制御によるズーム光学系を使用した場合は、0.66 μm のピクセルを生成できます。さらに新しい広域 ATR (Large-Area ATR: LAATR) では、1 ~ 2 μm の最高分解能で 1 mm 四方の面積をスキャンできます。スキャンが比較的速いという特長もあります。例えば、10 x 10 mm のウィンドウを 5.5 μm ピクセル分解能で 4 時間でスキャンすると、370 万スペクトルが生成されます。ハイスループットラボでは、パラメータの最適化によって 1 回

のスキャン時間をさらに短縮できる可能性があります。前処理が完了したサンプルはバイアルに集められ、スライド、ウィンドウ、またはフィルタに配置された IR 対応のスライドやウィンドウに移されます。

マイクロプラスチック分析からの大規模データセットの管理

FPA では膨大な IR スペクトルが同時に採取されるため、μFTIR イメージングによるマイクロプラスチックの分析時に作成される大規模データセットの管理が必要です。オールボー大学の Jes Vollertsen 氏のグループに属する科学者チームは、FTIR イメージングによる大規模なマイクロプラスチックデータセットを管理するための無料ソフトウェアプログラム「MPHunter」を開発しました。このプログラムでは、膨大な数の IR スペクトルを参照スペクトルと関連付けることができます。特にこのグループは、スペクトルで 1 つ目と 2 つ目の導関数を実行すると、サンプルの形状とサイズに関連するスペクトル拡散効果が大幅に減少し、参照スペクトルとの相関関係が改善されることを発見しました。

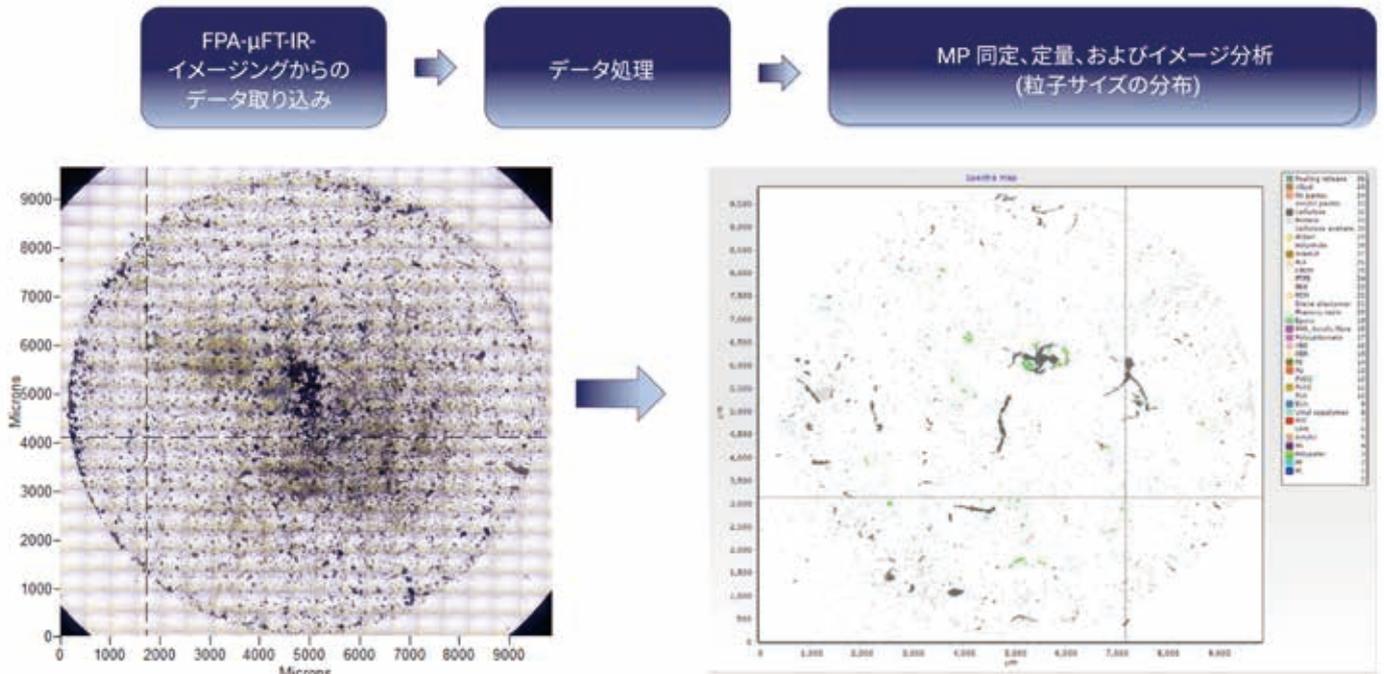


図 4. データの管理と処理 - MPhunter ソフトウェア

図 4 の例は、赤外線対応ウィンドウ上のマイクロプラスチックの可視イメージと、対応する IR イメージを示しています。アルゴリズムによって IR イメージに粒子のカラーコードが表示され、各粒子のプラスチックの種類を判別できました。この調査によって、長年個人の小型船の修理場所となっていたマリーナの土壌に含まれるマイクロプラスチックが同定されました。図 5 の表は、一部の調査結果に基づいてマイクロプラスチックの種類、サイズ、体積、総質量をまとめたものです。図 6 は、調査で分析された土壌中のマイクロプラスチックのほとんどが、船の塗料関連のものであることを示しています。このソフトウェアはサンプル中の特定の種類のプラスチックの検索にも役立ちます。このソフトウェアによって、2～4 週間かかっていたデータ解析時間をわずか数時間に短縮できました。

MP identifier	Coordinates (μm)	Coordinates (μm)	Polymer group	area on img [μm ²]	Major dimension [μm]	Minor dimension [μm]	Volume [μm ³]	Mass [μg]
MP_1	[125,283]	[389,812]	PE	424	39.0	14.0	2270	2.254
MP_2	[170,520]	[361,812]	PE	160	46.1	22.0	8224	8.167
MP_3	[170,172]	[202,492]	PE	4070	122.1	56.4	96277	95.249
MP_4	[287,342]	[292,487]	PE	2287	75.7	31.4	28313	27.928
MP_5	[322,347]	[367,190]	PE	4634	105.2	55.0	144256	142.011
MP_6	[172,148]	[346,244]	PE	121	22.0	1.8	329	0.317
MP_7	[187,812]	[288,126]	PP	276	84.6	29.0	25011	24.760
MP_8	[144,848]	[162,249]	PP	317	35.1	28.0	8111	8.122
MP_9	[220,488]	[1236,2248]	PP	806	44.0	28.4	12233	12.168
MP_10	[222,812]	[1233,2300]	PP	363	25.1	18.2	3496	3.457
MP_11	[276,812]	[1436,4688]	PP	1911	56.2	36.2	23290	23.126
MP_12	[272,286]	[1452,1572]	PP	726	48.8	15.5	1286	1.266
MP_13	[276,342]	[1383,1522]	PP	3960	112.1	39.1	94612	93.882
MP_14	[367,112]	[214,612]	PP	1644	72.1	29.9	22247	22.211
MP_15	[372,148]	[1836,1842]	Polystyrene	2266	36.0	38.8	36462	36.811
MP_16	[72,148]	[292,206]	Polystyrene	3236	88.0	92.7	71811	71.376
MP_17	[212,182]	[1216,1076]	Polystyrene	2292	35.8	40.8	35468	35.246
MP_18	[266,222]	[1236,1276]	Polystyrene	121	17.0	6.7	429	0.424
MP_19	[216,182]	[1436,1382]	Polystyrene	1634	62.2	31.8	24264	24.247
MP_20	[266,222]	[292,342]	Polystyrene	362	22.0	16.8	2236	2.260
MP_21	[266,222]	[1236,1426]	Polystyrene	162	22.0	16.1	211	0.212
MP_22	[272,148]	[1422,2092]	PPC	8280	92.2	28.4	30911	31.791

図 5. マイクロプラスチック粒子とそのサイズ、質量のリスト

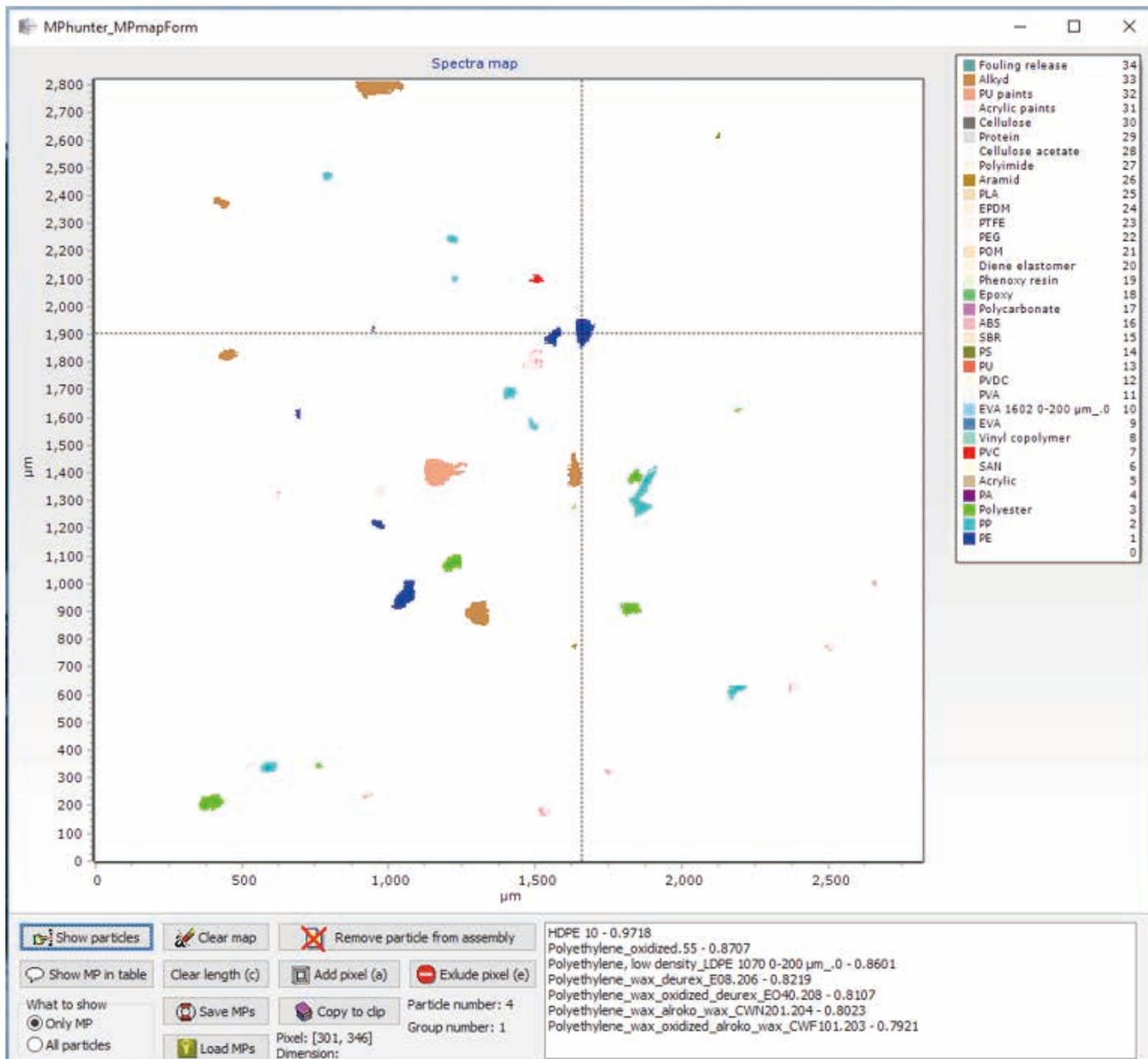


図 6. データベース内の全スペクトルによる検出。相関関係は右下にランク付けされています。

今後の開発

マイクロプラスチックの定量は進歩していますが、高速で再現性の高い定量を実現するにはまだまだ進歩が必要です。データ解析用アルゴリズムと機器 (FPA ベースの FTIR イメージングシステムなど) の向上によりデータ分析が高速化したことで、サンプル前処理がマイクロプラスチック分析のボトルネックになっています (特に廃水や土壌などのマトリックスが複雑なサンプルの場合)。回収率が高く、汚染の少ない迅速なサンプル前処理が必要です。天然素材やプラスチック素材の参照データベースの改良と、質量推定の検証が非常に重要です。粒子が小さいほど生物学お

よび毒性学的な影響が大きくなるため、10 μm 未満の粒子の定量機能が必要となっています。研究者たちは、データ処理用の完全自動化された検証済みのマイクロプラスチック検出パイプラインの改良に継続的に取り組む必要があります。

結論

プラスチックによる環境汚染は進行しており、その世界的な影響を把握することは、マイクロプラスチック汚染の対策に必須です。マイクロプラスチックは、環境に悪影響を与え、人体にも有害である可能性が明らかになりつつあります。このため研究者たちは、FTIR ベースの技法と自動データ処理により、環境/食品マトリックス中のマイクロプラスチックを正確に測定するためのツールの開発に向けて努力しています。不断の努力が分析ソリューションの標準化を実現し、マイクロプラスチック汚染の問題の解決に向けた全世界的な取り組みにつながります。

注:本書は、2018年5月版の Spectroscopy Magazine で公開されたものです。

参考文献

- 1.L.V.Cauwenberghe et al., *Environ.Pollution*, **2014**, 193, 65-70,
- 2.A. Karamani et al., *Sci.Total Environ.***2018**, 612, 1380-1386
- 3.G. Liebezeit et al., *Food Addit.Contamin.***2014**, Part A, 31(9), 1574-1578

関連情報

アジレントのアプリケーションノート「[FTIR イメージングによるマイクロプラスチックの分析](#)」を参照してください。



Jes Vollersten 氏のラボでは、マイクロプラスチックとそれが都市環境の安全性に与える影響について分析しています。詳しくは、こちらの[ビデオ](#) (英語) をご覧ください。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、
医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。
本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに
変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2018
Printed in Japan, May 29, 2018
5991-9485JAJP

