

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K23368

研究課題名（和文）網羅的微量元素分析による環境中のプラスチックの起源推定法の開発

研究課題名（英文）Development of estimation method for the origin of plastics in the environment by comprehensive trace elemental analysis

研究代表者

榎納 好岐（Makino, Yoshiki）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究員

研究者番号：10879844

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：近年プラスチック片が環境中において広く拡散していることが報告され、その環境放出の起源推定の必要性が高まっている。プラスチックは様々な添加剤や不純物元素を含むため、原料あるいは製品ごとの微量元素組成分析はプラスチックの起源推定に有効と考えられる。本研究では微量元素組成を分析するための手法として、フェムト秒レーザーアブレーション-誘導結合プラズマ質量分析法を用いた高感度かつ迅速な局所分析法を開発した。また、開発した手法を用いて市販のプラスチック原料を分析し、分析対象とした70元素のうち添加剤由来と考えられる11元素と不純物と考えられる46元素の計57元素を検出することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

プラスチックの環境汚染は、生態や人体への悪影響が懸念されている重要な問題である。しかしながら、環境中に放出されたプラスチック片は形状や主要な化学組成が変化しているため、元の製品情報を辿ることは困難である。元の製品に関する情報を得ることができれば、排出源の特定に利用できると考えられる。本研究では環境に放出されたプラスチック片の起源を調べるための手法として、微量元素組成に着目し新しい化学分析法を開発した。開発した分析法により実際のプラスチック原料を用いて起源推定法としての有効性を示した。

研究成果の概要（英文）：Recently, it has been reported that plastic debris are widely diffused in the environment, and there is a growing need to estimate the origin of their release to the environment. Since plastics contain various additives and impurity elements, trace elemental analysis of raw materials or individual products is considered effective for estimating the origin of plastics. In this study, a rapid and sensitive in-situ analytical method using femtosecond laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry was developed to determine trace elemental composition. Using the developed method, we analyzed commercially available plastic materials and succeeded in detecting 57 elements out of 70 elements, 11 of which were considered to originate from additives and 46 of which were considered to be impurities.

研究分野：環境分析化学

キーワード：プラスチック 環境汚染 マイクロプラスチック 微量元素 起源推定 レーザーアブレーション 誘導結合プラズマ質量分析法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、プラスチック片が環境中において広く拡散していることが報告され、その環境放出の起源推定の必要性が高まっている。プラスチックは、合成プロセスにて要する様々な添加剤や金属触媒、合成・成形時に混入する不純物元素を含有するため、プラスチックの微量元素組成は原材料の組成及び製造工程での混入プロセスを反映する。そのため、プラスチックの微量元素は、プラスチック原料あるいは製品ごとに特異的な組成を示す。したがって、プラスチック中の微量元素組成について、環境中のプラスチックの起源推定法 (trace elemental fingerprint) として有用であると考えられる。(図1)

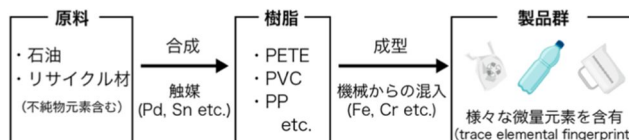


図1 プラスチック中の微量元素の混入の概略図

現在、プラスチックの微量元素分析法としては、蛍光 X 線分析法 (XRF) や、溶液化処理後に誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) 等で分析する手法が用いられている。しかしながら、いずれの分析法も膨大な数の環境中の微小なプラスチックの分析に適応するには分析感度、空間分解能、迅速性の点で不十分であった。そのため微小なプラスチック中の微量元素組成を元にした起源推定を行うためには、高感度かつ高空間分解能をもつ分析技術が必要であった。

加えて、微量元素組成を起源推定の指標として利用するためには、市販のプラスチック原料においてどのような元素が添加剤あるいは不純物として取り込まれているのかについての調査が必要となっていた。

2. 研究の目的

本研究では、環境中のプラスチックの起源解析のため、微小プラスチックの網羅的な微量元素分析を開発し、原材料及び製品の微量元素組成の解析を通して環境中のプラスチックの起源推定法の創出を目的とした。

3. 研究の方法

微量元素分析法としてレーザーアブレーション-誘導結合プラズマ質量分析法 (LA-ICP-MS) を用いた (図2)。LA-ICP-MS はマイクロメートルまで集光したレーザーによって試料を気化し、ICP-MS へ導入することにより分析を行う手法である。この手法では、数マイクロメートルの空間分解能で ppb レベルの局所分析が可能である。

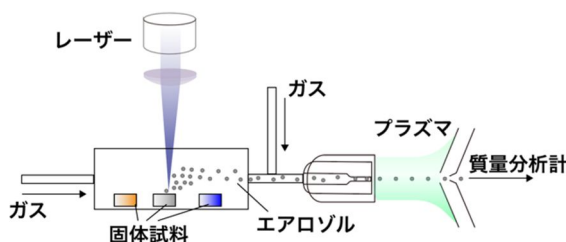


図2 レーザーアブレーション-誘導結合プラズマ質量分析法の原理

しかしながら、一般的に使用されてきたナノ秒パルスレーザーを用いたアブレーションでは、レーザーで気化する際にプラスチックが溶融するため高精度な分析が困難であった。そこで本研究では新たにフェムト秒パルスレーザーを用いた fsLA-ICP-MS 法によるプラスチック中の微量元素分析法を開発した。フェムト秒の超短パルスレーザーを用いることで、プラスチックの加熱影響を低減することにより、高精度な分析を試みた。開発した分析法の評価のための試料として5材質 (ポリエチレン、ABS樹脂、塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル) の認証標準物質を用いた。各試料にはクロム、臭素、カドミウム、水銀、鉛のうち4~5元素含有されている。

また、開発した分析手法を用いて、日本国内で供給されている主なプラスチック原料 (ABS樹脂、ナイロン66、ポリ乳酸、アクリル樹脂、ポリプロピレン、ポリフェニルサルファイド、ポリスチレン) の70元素の網羅的な微量元素分析を実施し、各原料に含まれる添加剤や不純物元素の種類について調査を行なった。

4. 研究成果

ポリエチレンを用いた fsLA-ICP-MS による分析条件検討の結果、レーザーのエネルギーが小さいときは元素比が不安定であり、揮発性が高い元素（炭素や臭素）の選択的な蒸発が生じていることが示唆された。しかしながら、レーザー出力を 8 J/cm² 以上まで増加させることで、元素比が安定し選択的な蒸発を抑制できることがわかった（図 3）。

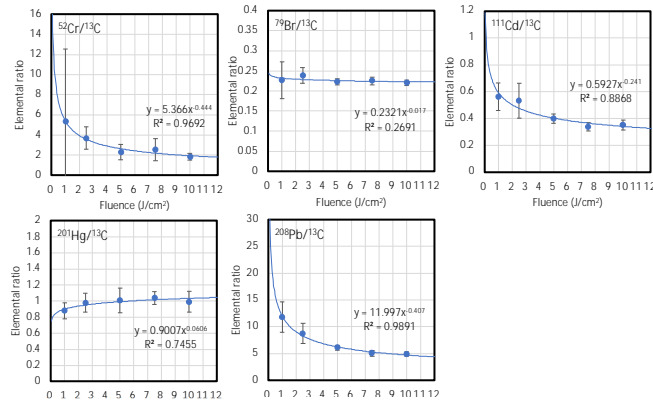


図 3 ポリエチレンにおけるレーザーエネルギーの違いが観測される元素比に与える影響

最適化されたレーザー条件で各試料の測定を行った結果、各試料の分析感度は最大 2 倍程度異なることがわかった（図 4（a））。これは同一のレーザー条件で、試料の気化効率が異なることに起因すると考えられた。そこで、各プラスチックに含まれる主成分元素である炭素の信号強度（¹³C のイオン強度）及び濃度を用いた内標準補正を適応することで、検量線の直線性が向上し 5 種類の材質がほぼ全て同一の直線状にプロットされ、材質ごとの感度差を補正することに成功した。（図 4（b））。検討した分析条件及び濃度校正方法を用いて、各認証標準物質の定量分析を行い、各試料の認証値と ±30% 以内で一致した（表 1）。

以上の結果から、濃度校正用の標準物質とサンプルの材質が異なる場合の定量分析においては、各試料の主成分である炭素の信号強度および濃度を用いることで、定量分析が可能であることを示した。

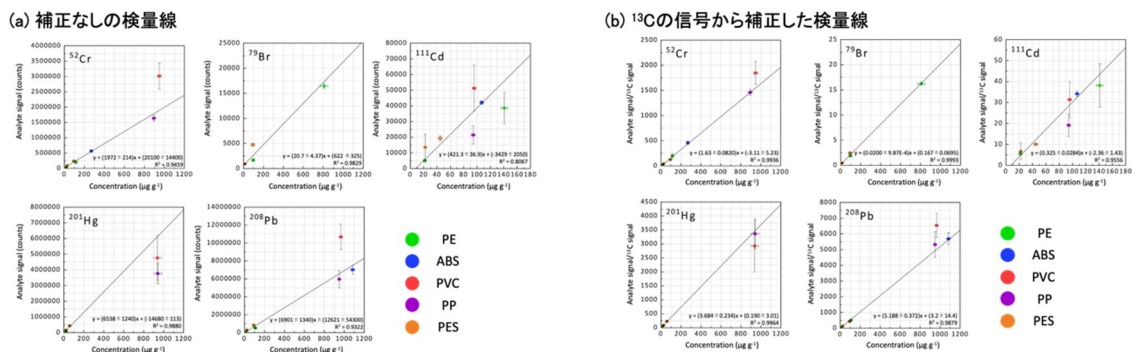


図 4 各種プラスチック材質における検量線

表 1 プラスチック認証標準物質の定量分析結果

Name	Type	Cr			Br			Cd			Hg			Pb		
		Conc. (μg g ⁻¹) ¹	%RSD	Dev. ²	Conc. (μg g ⁻¹) ¹	%RSD	Dev. ²	Conc. (μg g ⁻¹) ¹	%RSD	Dev. ²	Conc. (μg g ⁻¹) ¹	%RSD	Dev. ²	Conc. (μg g ⁻¹) ¹	%RSD	Dev. ²
EC680	Certified	114.6 ± 2.6	-	-	808 ± 19	-	-	140.8 ± 2.5	-	-	25.3 ± 1.0	-	-	107.6 ± 2.8	-	-
	Measured	108 ± 25	24%	-6.2%	High level concentration	-	-	High level concentration	-	-	22.33 ± 1.9	8.6%	-12%	99.78 ± 7.6	7.6%	-7.3%
EC681	Certified	17.7 ± 0.6	-	-	98 ± 5	-	-	21.7 ± 0.7	-	-	4.50 ± 0.15	-	-	13.8 ± 0.7	-	-
	Measured	Low level concentration	-	-	87.0 ± 8.8	10.1%	-11%	Low level concentration	-	-	Low level concentration	-	-	Low level concentration	-	-
NMIJ8103-a	Certified	269.5 ± 4.5	-	-	-	-	-	106.9 ± 1.37	-	-	-	-	-	1084 ± 9.4	-	-
	Measured	240 ± 18	7.4%	-11%	-	-	-	126 ± 5	3.8%	18%	-	-	High level concentration	-	-	
NMIJ8123-a	Certified	949.0 ± 9.7	-	-	-	-	-	95.62 ± 1.39	-	-	937.0 ± 19.4	-	-	965.5 ± 6.6	-	-
	Measured	High level concentration	-	-	-	-	-	116 ± 31	27%	21%	819 ± 259	31.6%	-13%	1246 ± 149	12%	29%
NMIJ8133-a	Certified	895.2 ± 9.6	-	-	-	-	-	94.26 ± 1.39	-	-	941.5 ± 19.6	-	-	949.2 ± 7.5	-	-
	Measured	752 ± 32	4.3%	-16%	-	-	-	71 ± 20	27%	-25%	High level concentration	-	-	1015 ± 156	15%	6.9%
JSAC0631	Certified	26.2 ± 1.1	-	-	14.6 ± 1.4	-	-	22.3 ± 0.7	-	-	19.6 ± 0.8	-	-	24.9 ± 0.7	-	-
	Measured	26.82 ± 0.91	3.4%	2.4%	Low level concentration	-	-	26 ± 15	59%	15%	21.19 ± 0.65	3.1%	8.1%	29.89 ± 0.94	3.1%	20%
JSAC0632	Certified	94.9 ± 3.4	-	-	94.1 ± 8.4	-	-	44.7 ± 1.4	-	-	58.7 ± 2.4	-	-	93.2 ± 2.5	-	-
	Measured	68.5 ± 3.1	4.5%	-28%	115.4 ± 4.0	3.5%	23%	37.7 ± 1.7	4.6%	-16%	64.1 ± 3.1	4.9%	9.3%	83.7 ± 4.5	5.3%	-10%

¹ Measured value, error 2SD (N=5)

² Percentage relative deviation from certified value

開発した分析法を用いて、入手できた 25 種類（ABS 樹脂 5 種類、ナイロン 66 3 種類、ポリ乳酸 1 種類、アクリル樹脂 2 種類、ポリプロピレン 4 種類、ポリフェニルサルファイド 3 種類、ポリスチレン 1 種類）の市販のプラスチック原料に含まれる微量元素組成を分析した。まず、難燃剤、グラスファイバー、タルクなどの添加剤を含む原料と含まない原料から、添加剤ごと特徴的な元素の種類について調べた。その結果、難燃剤を含む難燃グレードと呼ばれる原料群では、リン、臭素、アンチモンのいずれかが含まれていることがわかった。また、グラ

スファイバーが添加されているものではガラス由来のホウ素、ケイ素が検出され、タルクが添加されているものは、マグネシウム及びケイ素が検出された。これらは各添加剤に含まれる元素であり、添加剤の有無や含有量のトレーサーとして使用できる。その他には、安定剤として使用される金属石鹸であるカルシウム、バリウム、鉛、亜鉛、錫が検出された。その他の元素では、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、アルミニウム、カリウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、ルビジウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、インジウム、テルル、セシウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、水銀、タリウム、トリウム、ウランの計 46 元素の検出が検出された。以上の結果から、対象とした 25 種類のプラスチック原料から、測定した 70 元素のうち添加物由来と考えられる 11 元素及び不純物と考えられる 46 元素の計 57 元素の検出に成功した（図 5）。これらの元素のうちのほとんどは意図せず混入した不純物元素であると考えられ、微量元素組成による起源推定法としての有効性を示唆する結果が得られた。

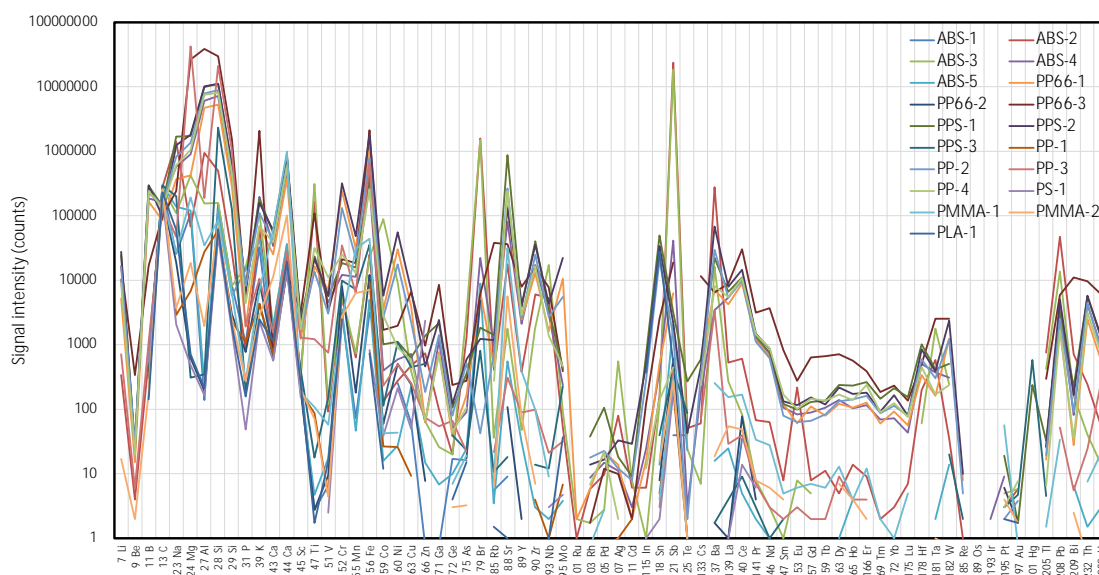


図 5 fsLA-ICP-MS により測定した各プラスチック原料の信号強度

本研究成果の一部は、「Y. Makino and T. Nakazato, Determination of trace elements in polymers using fsLA-ICP-MS with internal standardization by carbon, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **36**, 1895-1899, 2019.」で論文発表を行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Makino Yoshiaki, Nakazato Tetsuya	4. 巻 36
2. 論文標題 Determination of trace elements in polymers using fsLA-ICP-MS with internal standardization by carbon	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Analytical Atomic Spectrometry	6. 最初と最後の頁 1895 ~ 1899
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1JA00198A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 MAKINO Yoshiaki	4. 巻 94
2. 論文標題 Trace Elemental Analysis by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Colour Material	6. 最初と最後の頁 231 ~ 233
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4011/shikizai.94.231	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 横納好岐、中里哲也
2. 発表標題 LA-ICP-MSによるプラスチック中の微量元素分析
3. 学会等名 日本質量分析学会 同位体比部会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横納好岐
2. 発表標題 LA-ICP-MSの応用
3. 学会等名 レーザーアブレーションワークショップ
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------