

令和 5 年 5 月 7 日現在

機関番号：16201

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K20468

研究課題名（和文）マイクロプラスチックの熱分解-GC/MSによる分析法の確立

研究課題名（英文）Establishment of analytical method for microplastics by pyrolysis-GC/MS

研究代表者

中國 正寿（Nakakuni, Masatoshi）

香川大学・農学部・博士研究員

研究者番号：90822643

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、熱分解-GC-MSを用いたマイクロプラスチックの分析法の確立のための基本的な検討を行った。はじめに、いくつかの温度条件のパイロヒールを用いて生成物の生成量を調べた。その結果、590 °Cの条件下で最も高い生成物収量が得られた。堆積物との混合状態では、いずれの条件でも相関が大きく崩れることはなく、熱分解生成物の量はポリエチレン量に比例した。紫外線照射実験では、30日後にn-アルカジエン、n-アルケンの量が増加する傾向を示した。また、炭素数の少ない炭化水素の比率も30日後に増加し、その後減少した。このことから、紫外線照射によるプラスチックの分子構造の劣化にピークがある可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

FT-IRにかけるためには単離（ピックアップ）を必要とした。一方、熱分解GC-MS分析では、熱分解生成物をGCカラム部で単離するため、プラスチック以外との混合物（生体試料や堆積物試料中）であっても、複雑な前処理をすることなくMPの分析が可能である。本研究で、熱分解生成物とプラスチック量との間に相関関係が見出されたことから、これまで、単離することのできなかったマイクロプラスチックの分析が、熱分解-GC-MSを用いて可能となると期待される。この応用は、水圏生物のプランクトンレベルにまで、発展させることができるため、生態系のマイクロプラスチックの生物濃縮メカニズムなどを追うことも可能だろう。

研究成果の概要（英文）：In this study, we conducted several basic investigations to establish a pyrolysis-GC-MS analytical method. As a result, first, linear relationships in n-alkadiene, n-alkene, and n-alkane with the PE amount were found as pyrolysis products using a portable pyrolyzer-GC-MS. The highest product yield was obtained under 590 °C conditions. In the coexistence of two sediments, there was a difference in the PE quantity correlation in the mixings, which depended on GC backgrounds. However, quantifiable correlation were obtained in both conditions. In an UV irradiation experiment of PE, the amount of n-alkadiene and n-alkene showed an increasing with UV exposing time, especially after 30 days. The ratio of short carbon number vs. long carbon number (e.g., C12/C20) increased with the degradation of the plastic. This suggests the possibility that plastics is cracked to short chains due to UV irradiation.

研究分野：分析化学

キーワード：マイクロプラスチック ガスクロマトグラフィー 熱分解法

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

プラスチック製品は、私たちの生活の様々なところで用いられている。それらプラスチック製品は、リサイクルなどにより適切に処理をされるが、自然環境中にそのまま廃棄されることもある。廃棄されたプラスチックは、河川などを通して物理的に細かな粒子となり“マイクロプラスチック(粒径5mm以下)”となって水圏環境に、漂い堆積していく[1]。一方、マイクロプラスチック(以下、MP)は、残留性有機汚染物質(POPs)などの有害物質を吸着し濃縮させ[2]、水圏生物に取り込まれることにより、有害物質の生物内への暴露と蓄積されることが報告されており[3]、水圏環境に与える影響が深刻な問題となっている。MPの海洋への流出量は、年間一千万トンにも及ぶと推測されており[4]、自然環境中のMPの分布とその程度を知ることは、それらの影響の評価や対策立案に不可欠な課題である。

これまでのMPの分布を調べる手法は、一般的に、FT-IR(フーリエ変換赤外分光法)で材料判定を行い、プラスチックを選別し、光学顕微鏡と画像解析ソフトを使用して個数が計算されてきた[e.g., 5]。そのため、肉眼もしくは顕微鏡上では、選定できていないパウダー状のMP(特に、500 μ m以下)は、計測できていない問題があった。さらに、その計測は、個数のカウントによるため、5mm以下のプラスチック片はその大きさに関わらず“1”として計測され、重量的な議論が難しかった。これらの問題は、いずれも環境中のMPの分布と量的議論に対し、過小評価に繋がる可能性があった。

そこで、本研究では、熱分解-ガスクロマトグラフィー・質量分析計(熱分解GC-MS)によるMPの分析により、MPの定性および定量的な分析する手法を提案する。この手法では、ポリマー(高分子)としてのプラスチックを熱分解によりモノマー(熱分解生成物)とし、ガスクロマトグラフィー質量分析計を用い、それらモノマーの分析を行う。GC-MSにより得られたプラスチックの特徴的なモノマーのシグナルにより、プラスチックの同定が可能である。この手法では、試料をパウダー状にすり潰し分析するため、それらの粒径分布の把握は、直接はできないが、目視確認できないパウダー状や混合試料からでも、MPの同定を可能とする。さらには、モノマーからMP濃度に換算することにより、MPの定量的評価が可能となる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ガスクロマトグラフィー質量分析計を用いたMP分析法を確立し、その手法の有用性を自然環境試料を用いて示すことまでを対象とした。そこで、本研究では、MP熱分解の適正温度の把握、熱分解生成物によるMP濃度計算の検討、多種のMPおよび混合物試料を用いた検討を行った。さらに、本研究では、紫外線分解に伴うプラスチック組成の変化を熱分解GC-MS分析によって追うことができるかの検討を実施した。

3. 研究の方法

実験 : MP熱分解の適正温度の把握

熱分解に用いるパイロヒールには、設定温度の種類がいくつかあり、温度条件を変えることができる。そのため、各プラスチックから得られる熱分解生成物の最も収量が多く得られる温度条件の検討を行う必要がある。プラスチックは、比較的広く検出されているポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、PET、塩ビ、アクリル、ポリアミド、ポリカプロラクトン、エチレンプロピレンコポリマー、エチレン酢酸ビニルコポリマーの10種を対象とする。異なった加熱温度をもつパイロヒール(315、445、500、590、670)に、それぞれのプラスチック片を入れ、熱分解GC-MS装置で分析を行った。

実験 : 多種のMPおよび現場試料混合物への応用

多種のプラスチック片混合試料および堆積物(東京湾と瀬戸内海)との混合試料を作成し、熱分解させ、分析を行った。混合状態のGC-MS結果から、それぞれのプラスチック片の特徴的なシグナルを読み取れるかを確認を実施した。

実験 : MPの実験的紫外線暴露

各プラスチック試料を紫外線(UV-A, 315-380 nm)照射下に置き、7、14、30、60、90、150日経過後に熱分解-GC-MS分析を行った。

4. 研究成果

実験 : MP熱分解の適正温度の把握

ポリエチレンからは3本の連続したピークが一定間隔で得られ、それぞれ直鎖のアルカジエン(*n*-alkadiene)、アルケン(*n*-alkene)、アルカン(*n*-alkane)であった。これは先行研究で見られたPEの熱分解生成物の特徴と一致していた[6]。明瞭なピークが得られたC12からC23までの化合物について、315と445条件下では生成物量は低いあるいは不検出となった。つまり、低温条件下での熱分解ではプラスチックがガス化せずに残ってしまうと考えられる。一方で、熱分解温度500以上での条件下では比較的高い生成物量が得られ、中でも590条件下におけ

る *n*-alkene が最も高い生成物量であった (Fig.1) .

実験 : 多種の MP および現場試料混合物への応用

今回用いた東京湾および瀬戸内海堆積物中からは直鎖の *n*-alkadiene, *n*-alkene, *n*-alkane が見られ, 特に東京湾堆積物中からは瀬戸内海堆積物中よりも高いアバンドンスで *n*-alkene が見られた. これを踏まえて各熱分解生成物量の相関を見ると, 比較的バックグラウンドの小さかった瀬戸内海堆積物との共存下の方が高い相関が得られた. しかし, 東京湾堆積物との共存下においても, 大きく相関が崩れることはなく, 生成物量はポリエチレン量に比例していた (Fig.2) .

実験 : MP の実験的紫外線暴露

n-alkadiene, *n*-alkene, *n*-alkane の生成物量について UV-A 照射期間ごとに見ると, *n*-alkadiene, *n*-alkene において 30 日後にかけて増加傾向が見られた (Fig. 3) . それに伴って, alkene/alkane および alkadiene/alkane も同様の傾向が見られた. また, 各炭素数比の推移を見ると, 30 日後にかけて炭素数の低い炭化水素の割合が増加し, それ以降は低下する傾向が見られた. これは劣化がさらに進んだことでより構造が脆くなり, 熱分解時に C12 未満の炭化水素となる割合が増え, C12-C15 の相対量が低下した可能性が考えられる. また, 紫外線照射によるプラスチックの分子構造の劣化にはピークがあるという可能性も考えられる.

< 引用文献 >

- [1] GESAMP (2015). Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment. *Rep. Stud. GESAMP*, 90.
- [2] Ogata et al. (2009) International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 1437-1446.
- [3] Tanaka et al. (2013) Accumulation of plastic-derived chemicals in tissues of seabirds ingesting marine plastics. *Mar. Pollut. Bull.* 69, 219-222.
- [4] Jambeck et al. (2015) Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 347, 768-771.
- [5] Hidalgo-Ruz et al. (2012) Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environmental Science & Technology* 46, 3060-3075.
- [6] Tsuge et al. (2011) *Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers*. Elsevier, Amsterdam.

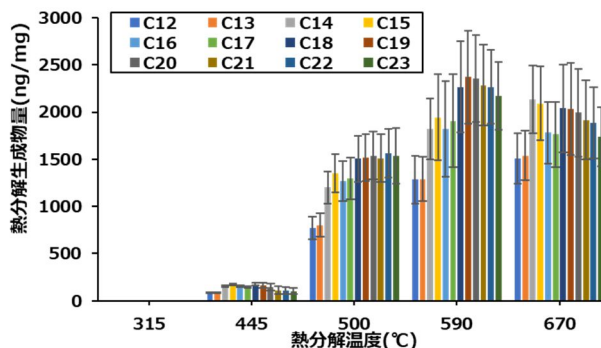


Fig.1 *n*-alkene の各熱分解温度条件下での生成量

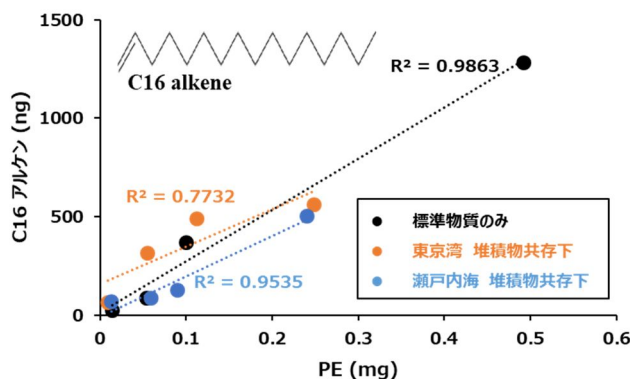


Fig. 2 堆積物共存下における C16 の *n*-alkene

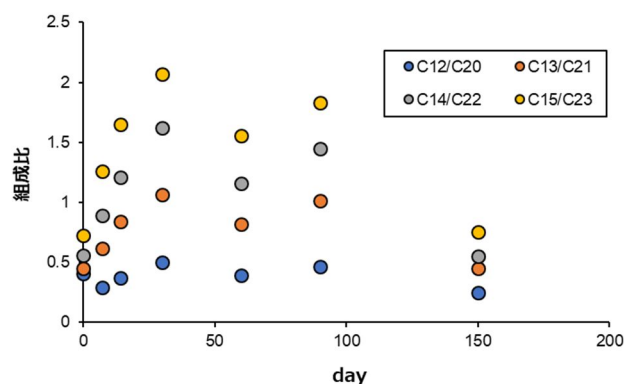


Fig. 3 紫外線照射期間ごとの各炭素数比の推移

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 西田海晴, 中國正寿, 山口一岩, 一見和彦, 石塚正秀, 末永慶寛, 多田邦尚
2. 発表標題 香川県志度湾沖におけるマイクロプラスチックの分布と組成の季節変化
3. 学会等名 第8回海洋環境研究集会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西田海晴, 中國正寿, 西端涼介, 山口一岩, 一見和彦, 石塚正秀, 末永慶寛, 多田邦尚
2. 発表標題 瀬戸内海東部におけるマイクロプラスチック分布と組成の季節変化と特徴
3. 学会等名 2022年度瀬戸内海研究フォーラム in 和歌山
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西端涼介, 中國正寿, 山口一岩, 一見和彦, 石塚正秀, 末永慶寛, 多田邦尚
2. 発表標題 播磨灘における表層海水中のマイクロプラスチックの分布と組成の特徴
3. 学会等名 第7回海洋環境研究集会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千葉祐生, 中國正寿, 山本修一
2. 発表標題 マイクロプラスチックの熱分解-GC-MS分析: 堆積物共存下において
3. 学会等名 2021年度有機地球化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千葉祐生, 大早晃平, 中國正寿, 山本修一
2. 発表標題 マイクロプラスチックの熱分解-GC-MS分析におけるポータブルパイロライザーの検討
3. 学会等名 2020年度有機地球化学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大早晃平, 中國正寿, 野尻翔太, 山本 修一
2. 発表標題 熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法を用いたマイクロプラスチックの分析
3. 学会等名 第45回日本環境学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大早晃平, 中國正寿, 山本 修一
2. 発表標題 マイクロプラスチックの熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法による同定および定量の基礎的検討
3. 学会等名 第37回有機地球化学シンポジウム
4. 発表年 2019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
---------	---------