

マイクロプラスチック測定のための前処理方法の検討

横浜市環境創造局下水道水質課 ○吉澤 真人、高橋 繁

1. はじめに

横浜市では、水再生センターの各工程におけるマイクロプラスチック（以下、MP と表記）の挙動を把握すべく、水再生センターに流入する下水と放流水それぞれについて試料中の MP を顕微 FT-IR により解析、計数することを目指している。既往の論文¹⁾²⁾の方法を参考にして下水試料中から MP を採取し、光学顕微鏡により解析した結果、トイレットペーパーに由来すると思われるセルロース等が夾雑物として多く見られた。そこで、東京農工大学高田研究室において MP 分析の前処理方法として有効視されている、過酸化水素水に硫酸鉄(II)を混合したフェントン試薬により有機物を分解する方法を試みた。本論文では、プラスチック様顆粒のろ過、フェントン試薬による夾雑物分解に関する前処理（フェントン処理）の方法の検討結果について述べる。

2. 本研究の流れ

まず、夾雑物がフェントン処理によりどの程度除去できるかを観察した。次に、下水試料をプランクトンネットですろ過した場合に夾雑物がどの程度除去できるかを観察した。最後に、フェントン処理によりプラスチック自体が溶解してしまうことを懸念し、身近なプラスチック製品を細かく粉砕した試料を含んだ超純水を用いてフェントン処理を行う添加回収試験を行い、フェントン処理による化学的ロスの有無を確認した。

3. フェントン処理による夾雑物分解

(1) 検討方法・材料

横浜市中部水再生センターにおける下水試料から MP を採取するに当たり、1.で述べた東京農工大学高田研究室で用いられている前処理方法を参考に下水試料中の夾雑物分解処理を行った。

1) 流入下水、放流水の採取

流入下水を最初沈殿池の流入手前にて採取し、放流水を塩素接触タンクにて採取した。

2) 孔径 5mm の篩（ふるい）ですろ過

MP の大きさは一般に 5mm 以下とされているので、流入下水 500mL および放流水 4L を孔径 5mm の篩に通し、5mm を超える大きさの夾雑物を除去した。

3) 真空吸引ろ過

孔径 5 μ m のニトロセルロースフィルターをろ紙として用い、2)の篩を通過した流入下水および放流水をそれぞれ真空吸引ろ過することで、ニトロセルロースフィルターに MP を含む顆粒を吸着させた。ろ過済みのニトロセルロースフィルターは、300mL コニカルビーカーに入れた。

4) ニトロセルロースフィルターの分解

1M 水酸化ナトリウム溶液を 25mL を、ニトロセルロースフィルターの入ったビーカーに注いだ。その後、40°Cの恒温器内にビーカーを静置し、ニトロセルロースフィルターを溶解した。

5) 塩酸による中和

ビーカーに 1M 塩酸を 25mL 加えて、アルカリを中和した。

6) 過酸化水素水および硫酸鉄(II)の添加

ビーカーに 30%過酸化水素水 50mL を注入した。硫酸鉄(II)の量を変更した場合に夾雑物の分解にどう影響を与えるかを調べるため、放流水の入ったビーカー3本に硫酸鉄(II)をそれぞれ 0.07g、0.08g、

0.09g、流入下水の入ったビーカー3本にそれぞれ0.10g、0.11g、0.12gと量を変えて添加した。

7) 日なたで静置

日光がよく当たる実験室の窓際にビーカーを置き、過酸化水素水・硫酸鉄(II)混合物によるフェントン処理を進行させた。

8) フィルターへの真空吸引ろ過

フェントン処理を終えた試料を、孔径10 μ mのメンブレンフィルターを通し真空吸引ろ過した。

9) 顕微鏡による観察

フィルターに残ったMPを含む顆粒を光学顕微鏡で観察した。

(2) 結果と考察

1) フェントン処理後の反応液の様子

フェントン処理後の反応液を観察すると、液は透き通っていたが、流入下水、放流水ともにセルロースと思われる、もや状の夾雑物が見られた。図-1にフェントン処理後の流入下水試料を示す。

2) 硫酸鉄(II)の量の変更による影響

硫酸鉄(II)の量によるフィルター上の夾雑物量の違いは、流入下水、放流水ともに差はみられなかった。

3) 顕微鏡によるMPの観察

図-2のように、MPと考えられる塊が確認できた。これより、フェントン処理によりMPの観察が可能な程度に夾雑物は除去できていると考えられる。

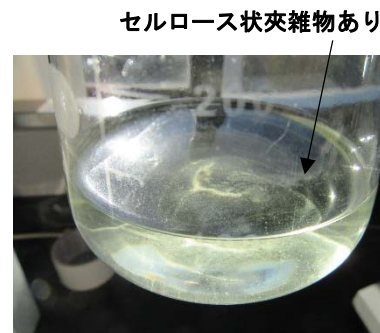


図-1 フェントン処理後の流入下水



図-2 フィルター上のMP

4. 篩(ふるい)およびプランクトンネットによるろ過

(1) 検討方法・材料

3.(1)で述べた前処理方法のうち、「2)真空吸引ろ過」の前で、流入下水(500mL)を孔径1mmの篩、および孔径330 μ mと孔径10 μ mのプランクトンネットを用いてろ過をした。ここで上記の篩およびプランクトンネット、それぞれに付着した顆粒を超純水でビーカーに洗い落とすことで採取した。これにより、粒径別に「1~5mm」「330 μ m~1mm」「10 μ m~330 μ m」の3種類にMPを分類できる。一方、放流水(5L)は孔径10 μ mのプランクトンネットのみでろ過した。なお、孔径10 μ mのプランクトンネットを通過した流入下水および放流水は廃棄した。ここで、粒径別に分かれたMPを含む流入水3個および放流水1個のビーカーについて、3.(1)の前処理方法と同様の手順で1)から7)までを行った(過酸化水素水は3.(1)と同様50mL、硫酸鉄(II)は0.07g添加)。こうしてフェントン処理後の試料を見て、夾雑物が篩およびプランクトンネットによるろ過によりどの程度取り除かれるかを観察した。

(2) 結果と考察

流入下水および放流水を3.(1)に示す方法で事前ろ過をした場合、3.(2)で述べた、上述のろ過をしなかった場合(図-1)に比べ、フェントン処理後にビーカー内の溶液中に残る夾雑物はなく、溶液は澄み切っていた。図-3に流入下水を孔径330 μ mののち10 μ mのプランクトンネットでのろ過を経た後にフェントン処理したものの写真を示す。これは、篩およびプランクトンネット、および超純水による洗浄によりセルロース状の夾雑物を除去できたことが理由と推察された。

セルロース状夾雑物なし

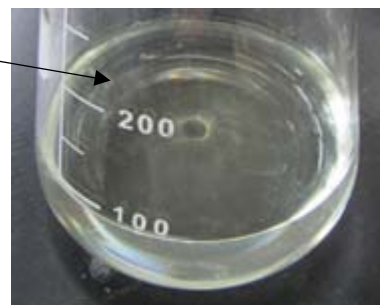


図-3 プランクトンネットろ過の後フェントン処理を行った流入下水

5. プラスチック試料添加回収試験

(1) 検討方法・材料

- 1) 表-1 に示す7種の細かく粉砕したプラスチック材料（ポリエチレン(PE)1種、ポリエチレンテレフタレート(PET)2種、ポリプロピレン(PP)2種、ポリスチレン(PS)2種）を用意し、これらを1種ずつ別々の超純水 5L に混入した検体を作成した。粒径 1mm 未満の PET に関しては2検体用意した。こうして、プラスチック材料を含む超純水を8検体用意した。
- 2) 粒径 1mm 未満の材料を含む検体については、330 μ m および 10 μ m のプランクトンネットでもろ過した（粒径 1mm 以上の材料を含む検体についてはろ過を省略）。粒径 1mm 未満の PET は2検体あるが、一方を「ろ過有」、もう一方を「ろ過無」とした。
- 3) 3.(1)と同様の前処理手順を1)から7)まで行った（過酸化水素水は 50mL、硫化鉄(II)は 0.07g 添加）。
- 4) 3)を終えたビーカー内の溶液に 250mL の 6.7M ヨウ化ナトリウム溶液（密度約 1.6g/mL）と混合し、密度約 1.45g/mL の溶液とし、その溶液に浮く顆粒を真空吸引ろ過で採取した（表-1 のプラスチックは全て密度が 1.45g/mL より小さい）。

表-1 添加回収試験に用いたプラスチック

プラスチック種類	材料	実験前(g)
粒径 1mm 以上	PE レジ袋	0.1
	PET ペットボトル	0.2
	PP 飲料容器	0.2
	PS 発泡スチロール	0.1
粒径 1mm 未満	PET ペットボトル	0.01
	PP 飲料容器	0.01
	PS フロッピーディスクのケース	0.01

(2) 結果と考察

添加回収試験の結果は表-2 のようになった。粒径 1mm 以上の試料、および粒径 1mm 未満でプランクトンネットによるろ過を省いた PET 試料においては、回収率は 90% を超え、実験前と後で形も変わらず溶解した様子もなかった（100% を超えたものは水分を吸収したと考えられる）。一方で、プランクトンネットによるろ過を行った試料については、回収率が 50~80% だった。このことから、アルカリ・酸処理やフェントン処理に起因する化学的ロスが少なく、むしろろ過作業によるロスの方が多いと考えられた。

表-2 添加回収試験結果

プラスチック種類	ろ過	回収質量(g)	回収率(%)
粒径 1mm 以上	無	0.1093	109.3
	有	0.1867	93.35
	有	0.1947	97.35
	有	0.1036	103.6
粒径 1mm 未満	無	0.0054	54
	有	0.0091	91
	有	0.0055	55
	有	0.0077	77

6. まとめと今後の課題

下水中の MP を採取するにあたり「篩およびプランクトンネットによるろ過」および「フェントン処理」を行うことで、セルロース等の夾雑物を多く取り除くことができ、またフェントン処理により観察すべき MP が化学的にロスすることも少ないことが確認できた。今後はろ過作業による物理的ロスの縮減について検討の必要があると考えられる。また、近日当課に顕微 FT-IR（日本分光製、FT/IR-6600）が導入され、下水中の MP の調査が大きく進展することが期待される。

参考文献

- 1) 田中周平：下水処理過程におけるマイクロプラスチックの除去過程
用水と廃水 60(1), pp.41-47 (2018)
- 2) 二瓶泰雄、片岡智哉：市街地のごみ堆積状況と河川水中のマイクロプラスチック汚染状況
用水と廃水 60(1), pp.48-55 (2018)

問い合わせ先

横浜市 下水道施設部 下水道水質課 吉澤真人 Email: ma05-yoshizawa@city.yokohama.jp
〒231-0803 神奈川県横浜市中区本牧十二天 1-1 TEL:045-621-4343