

顕微 FT-IR を用いた マイクロプラスチック測定方法の検討

横浜市環境創造局下水道水質課 ○熊谷 輝真・安達 理文・岩崎 千尋
大沼 夏樹・吉澤 真人

1 はじめに

近年、プラスチックによる海洋汚染が地球規模で問題視されており、世界中で調査が進められている。しかしながら、同調査に関して統一された調査方法は確立されていない。

横浜市では、水再生センター(以下「センター」という。)の各工程におけるマイクロプラスチック(以下「MP」という。)の挙動を把握すべく、水再生センターに流入する下水(以下「流入水」という。)と放流水それぞれについて試料中の MP を顕微イメージング測定システム付フーリエ変換赤外分光光度計(以下「顕微 FT-IR」という。)により定性と計数(以下「解析計数」という。)することを目指している。

昨年の下水道研究発表会において報告した顕微 FT-IR を用いた MP 測定方法にて市内 11 か所のセンターにおける流入水及び放流水について調査を実施したところ、表 1 に示すような結果となり、下水試料と共に解析計数を行ったトラベルブランク(以下「TB」という。)から複数の MP が確認された。また、表 2 に示すように TB より検出された MP の種類も下水試料の MP と類似しており、下水試料中の MP の解析計数に影響を及ぼしていることが確認された。下水試料に対する TB による寄与率を下げる方法として試料量を増やすことも検討したが、試料量の増加に伴い下水試料中の MP 以外の夾雑物も増えてしまい、結果として顕微 FT-IR による解析計数の妨げとなってしまった。そのため、本論文では、顕微 FT-IR を用いた MP 測定方法において課題として確認された TB 中の MP について、MP を増加させたと考えられる要因の調査を行い、より効率的な測定方法について検討した結果について述べる。

表 1 下水試料の MP 個数に対する TB の寄与率

対象試料	下水試料 平均個数	TB 平均個数	試料に対する TB 寄与率		
			平均	最大	最小
流入水	24(n=22)	4.5(n=2)	28 %	100 %	7 %
放流水	66(n=11)	22(n=1)	94 %	367 %	12 %

表 2 下水試料と TB における MP 種類の割合

対象試料	下水試料	存在比				
		PP	PE	PET	PS	others
流入水	下水試料	54 %	33 %	3 %	4 %	6 %
	TB	78 %	0 %	22 %	0 %	0 %
放流水	下水試料	53 %	33 %	7 %	3 %	4 %
	TB	59 %	23 %	14 %	5 %	0 %

PP：ポリプロピレン、PE：ポリエチレン、
PET：ポリエステル系、PS：ポリスチレン、others：その他

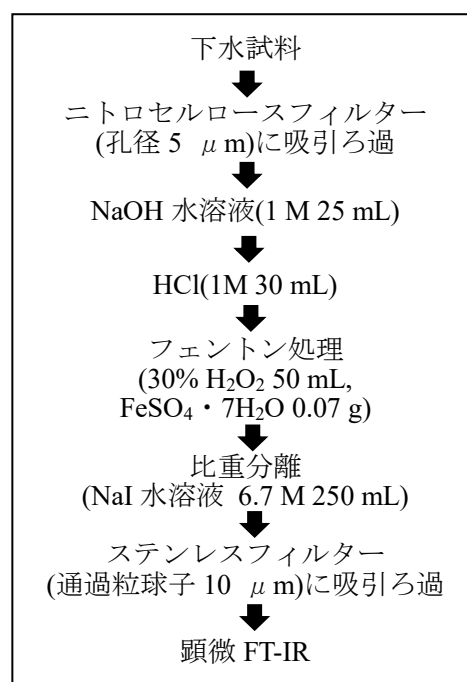


図 1 MP 測定作業フロー

2 調査・研究方法

(1) 調査概要

今回の調査で行った MP 測定の作業フローを図 1 に示す。図 1 において、MP が混入する工程を確認することを目的として、表 3 に示した試料について調査を行った。なお、本論文において、MP の対象粒径は長径 50 μ m 以上である。

表 3 調査対象試料一覧

No.	試料名	試料量	備考
1	ステンレスフィルター	—	取得した状態で解析計数
2	水道水	5 L	中部水再生センター本館水道水
3	PP 製容器内振とう水	50 mL	PP 製容器(250 mL)に水道水 50 mL を入れ、30 分振とう
4	ガラス製試薬瓶内振とう水	3 L	ガラス製の試薬瓶に水道水 3 L を入れ、30 分振とう
5	PE 製洗浄瓶内振とう水	300 mL	PE 製洗浄瓶(500 mL)に水道水 300 mL を入れ、30 分振とう
6	HCl(1 M)	100 mL	HCl(conc.特級)を水道水で調製
7	NaOH 水溶液(1 M)	100 mL	NaOH(特級)を水道水で調製
8	フェントン試薬	—	水道水 100 mL、H ₂ O ₂ (30%、特級) 100 mL、FeSO ₄ ·7H ₂ O(特級)0.07g を混合し、1 週間静置した後、HCl(conc.特級) 10 mL 添加
9	NaI 水溶液(6.7M)	250 mL	NaI(特級) 250 g を水道水で 250 mL に調製
10	NaI 水溶液フィルターろ液	250 mL	No. 9 をステンレスフィルターに通水したろ液
11	PFA 製洗浄瓶内振とう水	300 mL	PFA 製洗浄瓶(500 mL)に水道水 300 mL を入れ、30 分振とう

PFA：ふっ素樹脂の一種

備考 1 試薬の調製には、ガラス及び金属製の器具使用

備考 2 器具の洗浄、試薬の調製には No. 2 と同様の蛇口からの水道水を使用

備考 3 No. 2 の水道水は 1 日 2 検体、2 日に分けて採水

備考 4 No. 3、No. 4 に用いた容器は、検体ごとに別の容器を使用

備考 5 No. 6、No. 7 に用いた試料は、同一試料を分取して使用

備考 6 No. 9、No.10 に用いた試薬は、検体ごとに製造番号の異なる試薬を使用

(2) 調査方法について

表 3 に示した対象試料をステンレスフィルター上に吸引ろ過し、ステンレスフィルターを定温乾燥器内(40°C、24h)で乾燥させ、フィルター上の粒子に対して顕微 FT-IR を用いて解析計数を行った。

3 結果および考察

結果を表 4 に示す。計数の結果では、No. 1、No. 6、No. 8、No.10、No.11 からは MP は検出されなかった。No. 2 については 4 検体中 1 つの検体において PET が 1 つ見つかったものの、下水試料に対する影響は軽微であるという結果であった。一方、下水試料の運搬容器として用いた No. 3 からは最大 3 個、試料の前処理等で使用していた No. 5 からは最大 15 個、ニトロセルロースフィルターの溶解に用いていた No. 7 においては最大 10 個、前処理の比重分離に用いていた No. 9 からは最大 12 個の MP が検出された。MP が検出した試料では、試薬がプラスチック製の容器に入っているなど、前処理を行う以前にプラスチックに接触する機会が多い試料という共通点があり、プラスチック製の各容器から MP が混入し、

結果として TB の MP を増加させていることが示唆された。一方で、No.10 及び No.11 は MP が検出されなかったことから、NaI 水溶液に限らず前処理等に使用する溶液について事前にステンレスフィルターに通水させること、洗浄瓶を PFA 製にすることは、TB の MP を減らすための手段として有効であると考えられる。

定性結果では、No. 5 を除いて、検出された MP において PP の割合が高く、下水試料調査時の TB の結果と類似した結果となったが、PET や PS については異なる結果となり、今回の調査以外の経路からも MP が混入している可能性があることが示唆された。

検出された MP のサイズは、調査対象としている $50\mu\text{m}$ 程度のものから $1000\mu\text{m}$ 程度のものまで幅広く検出された。流入水の運搬容器として用いた PP 製容器から検出された MP はいずれも粒径が $100\mu\text{m}$ 以下と小さいサイズであり、その他の試料で検出された MP についても多くが粒径 $300\mu\text{m}$ 以下であった。

表 4 調査結果

No.	MP 個数			MP 種類存在比					MP 長径		
	平均	最大	最小	PP	PE	PET	PS	others	最大 (μm)	50~100 μm	50~300 μm
1 (n=3)	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-
2 (n=4)	0.25	1	0	0%	0%	100%	0%	0%	260	0%	100%
3 (n=3)	1.7	3	0	100%	0%	0%	0%	0%	98	100%	100%
4 (n=2)	0.50	1	0	0%	0%	100%	0%	0%	200	0%	100%
5 (n=2)	12	15	10	16%	84%	0%	0%	0%	210	48%	100%
6 (n=2)	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-
7 (n=2)	4.5	10	1	44%	28%	6%	0%	22%	1100	50%	89%
8 (n=3)	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-
9 (n=3)	6.7	12	3	100%	0%	0%	0%	0%	600	30%	85%
10(n=3)	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-
11(n=2)	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-

4 結論

今回の調査により、以下のことが確認できた。

- (1) 下水試料の調査で運搬に用いた PP 製容器及び PE 製洗浄瓶に水道水を入れて振とうした試料、並びに前処理に用いた NaOH 及び NaI 水溶液に複数の MP が含まれていた。検出された MP は、PP の割合が高く、粒子の長径は $300\mu\text{m}$ 以下の割合が高かった。
- (2) MP が検出された試料は、共通して試料の調製等においてプラスチックとの接触が多い試料であった。
- (3) 試薬を調査対象粒径以下のフィルターでろ過すること及び洗浄瓶を PFA 製にすることにより TB 中の MP を減らすことが出来る。

今後、顕微 FT-IR を用いた MP 測定を行う際に、(1)及び(2)の結果を意識し、(3)の方法を採用することにより、より効率的に MP の測定を行うことができるものとする。

問合せ先：横浜市環境創造局下水道施設部下水道水質課 熊谷輝真
 〒231-0803 神奈川県横浜市中区本牧十二天 1-1
 TEL 045-621-4343 E-mail ks-suishitsu@city.yokohama.jp