

—資 料— (大気環境学会特別集会 1)

熱分解 GC/MS の大気マイクロプラスチックへの適用

竹内 政樹¹, 水口 仁志¹, 竹田 大登¹, 木下 京輔¹, 田中 秀治¹, 大河内 博²,
大谷 肇³, 寺前 紀夫^{4,5}, William Pipkin⁴, 熊田 和子⁵, 渡辺 忠一⁵

- 1 徳島大学: 770-8505 徳島県徳島市庄町1-78-1, 770-8506 徳島県徳島市南常三島町2-1
- 2 早稲田大学: 169-0072 東京都新宿区大久保3-4-1
- 3 名古屋工業大学: 466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町
- 4 東北大学: 980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻青葉6-3
- 5 フロンティア・ラボ: 963-8862 福島県郡山市菜根4-16-20

1. はじめに

近年、マイクロプラスチック (microplastics, MPs) に関する社会的な関心が急激に高まっている。MPs とは、5 mm 以下のプラスチック片の総称であり、微細なサイズになるように人工的に製造された一次 MPs、断片化や風化によって微細なサイズになった二次 MPs に大別される (高田, 2018)。海洋 (Thompson et al., 2004)、河川 (Hurley et al., 2018) 及び大気中 (Allen et al., 2019) などでの存在が確認されている。しかしながら、大気浮遊粒子状物質として存在している大気マイクロプラスチック (airborne microplastics, AMPs) に関する報告はわずかであり、AMPs の存在量及び動態の把握は喫緊の課題である。AMPs の主な分析法として、顕微フーリエ変換赤外分光法 (μ FTIR) や顕微ラマン分光法などの分光学的手法が挙げられる (Allen et al., 2019; Xu et al., 2020)。これらの手法は AMPs の同定とともに、そのサイズ、形状、色などの情報を得ることができる。さらに、基本的にはプラスチック粒子を一つずつ観察するため、AMPs の個数濃度が算出できる。一方、本研究で用いる熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (Py-GC/MS) は、プラスチックの同定及び質量濃度の算出が可能である。Fig. 1 に Py-GC/MS の概略図を示す。まず、分析試料が入った試料カップを加熱炉に落下させ、試料を瞬時に熱分解する。気体状の分解生成物はヘリウムなどのキャリアガスによりガスクロマトグラフに運ばれるが、大部分の分解生成物はスプリットベントから排出される。ガスクロマトグラフに運ばれた熱分解生成物は、分離カラムで分離され、質量分析計により、 m/z ごとに分離・検出される。試料中プラスチックの同定は、質量分析計で得られる全イオン電流クロマトグラム (Total Ion Chromatogram) の各ピークのマスマスペクトルを、解析ソフトのライブラリと照合して行う。また、試料中プラスチックの定量は、マスマスペクトルにおける特徴的なイオンのイオン強度をあらかじめ作成した検量線に内挿して行う。これまでに、Py-GC/MS による MPs の分析例は、海水などの環境水中 MPs でいくつかの原著論文 (Fries et al., 2013; Hendrickson et al., 2018) が散見されるが、AMPs では事例がなく、サンプリングから

分離検出、同定、定量に至るまでの手法確立が急務となっている。演者らは、いち早くこの研究課題に取り組んでいるが (水口ら, 2022a, b)、ここでは、フィルター上に捕集した AMPs を Py-GC/MS で分析した結果について述べる。

2. 実 験

大気エアロゾルのサンプリングは、徳島市の西部に位置する徳島大学蔵本キャンパスで行った (Fig. 2)。薬学部教育研究棟の屋上 (地上高 23 m) から高さ 1 m の位置にマルチノイズカスケードインパクト (MCI) サンプラー (東京ダイレック) を設置し、大気を 20 L min^{-1} で吸引することで、 $\text{PM}_{>10}$ 、 $\text{PM}_{2.5-10}$ 及び $\text{PM}_{2.5}$ をフッ素樹脂バインダーガラス繊維フィルター (東京ダイレック) に分級捕集した。なお、MCI サンプラーは、プラスチック製の $\text{PM}_{2.5}$ フィルターサポート部をステンレス製フィルターカセットスクリーンとアルミ製パッキンに交換して使用した。

大気エアロゾルを捕集したフィルターは、質量測定後、合金鋼製ホールパンチで円盤状に打ち抜き、そのうちの 3 枚を EGA/PY-3030D マルチショット・パイロライザ (フロ

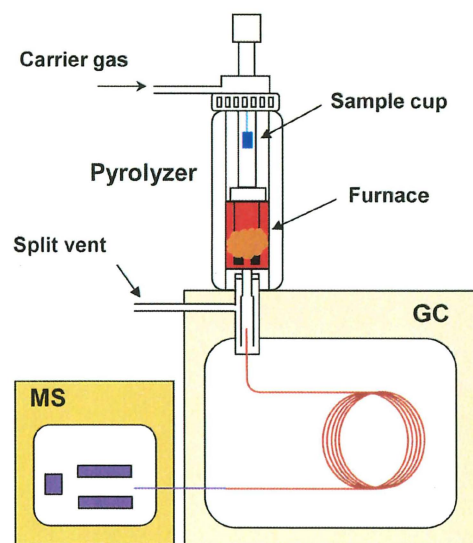


Fig. 1 Schematic of Py-GC/MS.

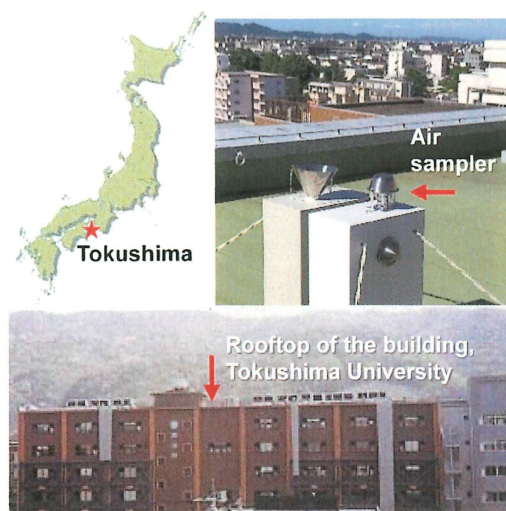
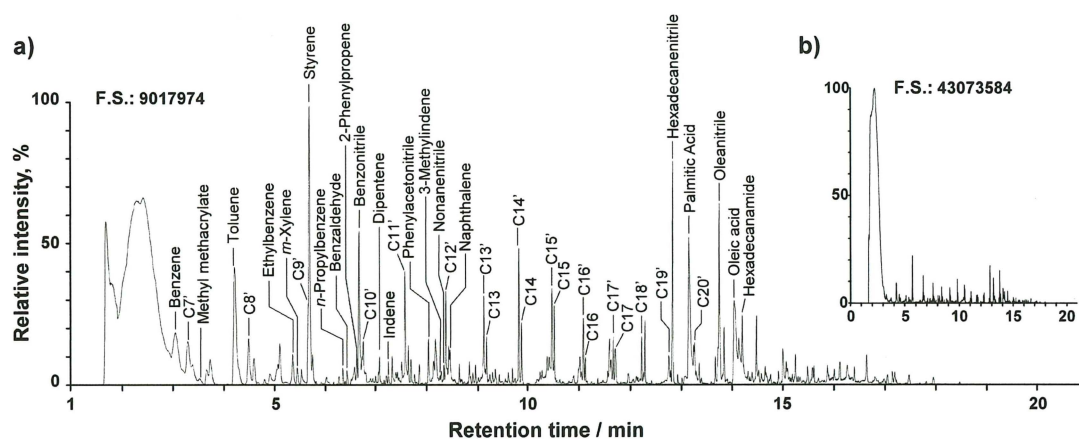


Fig. 2 Sampling point and air sampler.

Table 1 Analytical parameters of Py-GC/MS.

Carrier gas	He, 0.0825 MPa, 1.5 mL/min
Split ratio	1 : 10
Pyrolysis interface temp.	300°C
GC inlet temp.	300°C
GC/MS interface temp.	250°C
GC oven temp.	40°C for 2 min–20°C/min–320°C for 5 min
GC column	Ultra ALLOY® capillary column (Frontier Laboratories), UA+5, 30 m, 0.25 mm i.d., film thickness 0.25 µm
MS scan range	29–500 u
MS scan rate	1562 u/s

Fig. 3 Pyrograms a) with and b) without subtraction of the mass spectrum for sample filter material. Sample: PM_{2.5-10} collected in Tokushima, Japan from October 25 to November 8, 2021. F.S. stands for full scale.

ンティア・ラボ)と8890GC/5977MSDガスクロマトグラフ/質量分析装置(アジレント・テクノロジー)で構成されるPy-GC/MSで分析した(Table 1)。得られたパイログラムは、F-Search System(フロンティア・ラボ)で解析した。

3. 結果と考察

Fig. 3aに、2021年秋季にサンプリングしたPM_{2.5-10}試料のパイログラムを示す。図中には、保持時間と質量スペクトルから同定できた主な分解生成物を示している。C7からC20までの α -オレフィン(Cn')とアルカン(Cn)のピークが検出され、ポリエチレンの存在が示唆された。メタクリル酸メチルとスチレンのピークはこれらを繰り返し単位として含むAMPs、ジペンテンのピークはイソプレン重合体である天然ゴムなどに由来するAMPsの存在を示している。また、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、ベンゾニトリル、ヘキサデカンニトリル及びパルミチン酸なども検出された。以上の結果より、Py-GC/MSはAMPsの分析に適用可能であることが示された。なお、今回用いたエアロゾル捕集フィルターはフッ素樹脂を含むものであり、その熱分解生成

物の大きなピークがイソプレンなどの同定を妨害していた(Fig. 3b)。代替フィルターとしては、石英繊維フィルターなどが有用であろう。

4. 結 言

Py-GC/MSをフッ素樹脂バインダーガラス繊維フィルター上に捕集したAMPsの分析に適用した。代替のAMPs捕集フィルターを検討する必要があるものの、試料の前処理は捕集フィルターのカットのみと非常に簡便であり、Py-GC/MSはAMPs分析の強力な分析ツールになると思われる。

謝 辞

本研究の一部は、環境研究総合推進費、大気中マイクロプラスチックの実態解明と健康影響評価(JPMRRRF20215003)の助成を受けて実施されました。

引用文献

Allen, S., Allen, D., Phoenix, V. R., Roux, G. L., Jiménez, I., P. D., Simonneau, A., Binet, S., Galop, D.: Atmospheric

- transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment, *Nat. Geosci.*, **12**, 339–344 (2019).
- Fries, E., Dekiff, J. H., Willmeyer, J., Nuelle, M.-T., Ebert, M., Remy, D.: Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy, *Environ. Sci. Process. Impacts*, **15**, 1949–1956 (2013).
- Hendrickson, E., Minor, E. C., Schreiner, K.: Microplastic abundance and composition in western Lake Superior as determined via microscopy, Pyr-GC/MS, and FTIR, *Environ. Sci. Technol.*, **52**, 1787–1796 (2018).
- Hurley, R., Woodward, J., Rothwell, J. J.: Microplastic contamination of river beds significantly reduced by catchment-wide flooding., *Nat. Geosci.*, **11**, 251–257 (2018).
- 水口仁志, 竹内政樹, 竹田大登, 木下京輔, 松枝真依, 寺前紀夫, 大谷 肇, 渡辺忠一: 熱分解-GC/MS による大気浮遊粒子状物質中のマイクロプラスチックの分析, マテリアルライフ学会第33回研究発表会, 東京, 2022年7月 (2022a).
- 水口仁志, 竹田大登, 木下京輔, 竹内政樹, 高柳俊夫, 大谷肇, 寺前紀夫, William Pipkin, 松井和子, 渡辺忠一: 熱分解 GC/MS による分級捕集した大気浮遊マイクロプラスチックの分析, 日本分析化学会第71年会, 岡山, 2022年9月 (2022b).
- 高田秀重: マイクロプラスチック汚染の現状, 国際動向および対策, *廃棄物資源循環会誌*, **29**, 261–269 (2018).
- Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W. G., McGonigle, D., Russell, A. E.: Lost at sea: Where is all the plastic? *Science*, **304**, 838 (2004).
- Xu, G., Cheng, H., Jones, R., Feng, Y., Gong, K., Li, K., Fang, X., Tahir, M. A., Valev, V. K., Zhang, L.: Surface-enhanced Raman spectroscopy facilitates the detection of microplastics <math><1\ \mu\text{m}</math> in the environment, *Environ. Sci. Technol.*, **54**, 15594–15603 (2020).