# 

# Measurement of Microplastics in Water by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer

寺本慶之

TERAMOTO Yoshiyuki 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 環境創生研究部門 界面化学応用グループ (原稿受付:2022年11月28日)

近年話題となっているマイクロプラスチック(MP)は、海洋汚染をはじめ、飲料水や食品への混入も報告 されており、非常に身近な環境問題といえる。特に微小な MP は人体へのリスクが高いにも関わらず、迅速か つ正確な計測手法が存在しないため、定量的な実態把握がされていないのが現状である。本稿では、喫緊の課題 を解決すべく開発に取り組んでいる時間空間分解誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-OES)について紹介す る.本手法は、試料のプラズマ中における原子化発光過程を高い時間空間分解で詳細に観察することで、そのサ イズ・化学構造に起因する原子発光過程の特徴から粒子分析を試みるものである。疑似 MP 分散液を用いた計測 では、試料導入の安定化を図ることで、ハイスループットに高精度な粒度分布計測が行えることを確認した。ま た、混入物が多い系における MP 計測について発光過程の特徴から検討した。

#### Keywords:

plasma, ICP, microplastic, spectroscopy, water, environmental

# 1. はじめに

近代社会においてプラスチックは様々な用途に用いら れ、生活に欠かせないものである.世界全体のプラスチッ ク生産量は1950年あたりから増加し続け、現在では年間 約4億トンに達し、その総量は80億トンを超えた.これ に伴いプラスチック廃棄物も急激に増え、日本において は1人当たりのパッケージ用プラスチックごみの発生量 が、アメリカに次いで世界で2番目に多い国となった. 約半数が使い捨て目的で生産され、リサイクルされるプ ラスチックは10%以下と極めて少ない.何らかの要因に より回収経路から漏れたプラスチックは自然環境へ流出 しており、日本でも年間数万トンのプラスチックが海洋 に流出していると推算されている[1,2].

自然環境中のプラスチックは紫外線による劣化,摩擦 や温度差による伸縮などの影響を受け,破砕を繰り返し て次第に「マイクロプラスチック(MP)」と言われる 5 mm以下のプラスチック片となる[3-6]. MP はこの他 にも製品原料など製造時から微小なプラスチックも含ま れる.これら様々な要因で生じた MP による環境汚染が 年々深刻になっており,現状の把握と今後の対策に向け て世界中で活発な調査,議論が行われている[7].

# 1.1 生態系への影響

プラスチックは軽量で丈夫という利点を有している反 面,一度海洋へ流出すると数百年間消えないゴミとして 海洋を漂う.このため北極海に浮かぶ海氷中や海洋生物 の体内においても MP が確認されている[8-10]. また MP は海洋を漂いながら化学物質を吸着するため, 食物連 鎖を通じて汚染物質が生体濃縮されることも明らかになっ ている.

そんなさなか,自然環境中における MP の化学変化に よる「知られざるリスク」が明らかになった.アメリカ 北西太平洋のギンザケが小川で原因不明の大量死に至る 事象が毎年発生しており,この原因が自動車タイヤ由来 MP の「未知の毒物」であることが判明した[11].タイヤ に使われている酸化防止剤がオゾンと反応し,未知の毒 性物質となっていたのである.タイヤは最大の MP 排出 源であるため,今後同様の被害が拡大していくものと予 想される.

被害の予測,及び対策には海洋・河川における MP の 定量的な実態把握が必要不可欠となる.特に数 µm サイズ 以下の微小な MP は生体に取り込まれやすく,数が多い ためリスクが高い[12-15].しかし,現状の調査結果では MP サイズが小さいほど,予測値と計測値との間に大きな 乖離が生じており,定量的な実態把握が困難な状況であ る[16].要因として混入物が多い液中において,微小な MP の量やサイズを迅速かつ正確に把握する手段が現状存 在せず,これが MP の全貌を解明する上で大きな壁となっ ている.

### 1.2 人体への影響

今年に入り、人の血液中から PET をはじめとした MP

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, IBARAKI 305-8569, Japan

author's e-mail: yoshiyuki-teramoto@aist.go.jp

が検出されたというショッキングなニュースが流れた. 健康な被験者から採取した血液サンプルを調べたところ, 4分の3の被験者の血液中から数10µm以下のPETをは じめとした5種類のMPが検出された[17].一人当たり 耳かき数杯程度の量にあたり,MPが血流に乗って臓器に 運ばれる可能性[18]は科学的に十分にありうると推測さ れている.

血液への侵入経路は、飲食や呼吸による粘膜接触の可能 性が高く、我々が日頃から口にするものの多くに MP が 含まれていることを暗示している.この推測を支持する かのように、多くの食料品から続々と MP の検出が報告 されている.主要な国際ブランドのペットボトル入り飲 料水においては、93%から MP が検出され、多いもので は1本あたり1万個以上にのぼり、その95%が100 µm 以 下であった[19,20].また合成繊維を使用したティーバッ グでお茶を入れると、1袋から約100億個の MP と約30億 個のナノプラスチック (NP: MP の中でも非常に微小な ナノサイズのプラスチック)が液中に放出されることが 報告されている[21].この他にもスーパーで売られてい る調味料や野菜などからも MP が検出されている[22-24].

一方で,食料品中の微小 MP を計測することは難度が 高く,実用レベルの計測法が無いのが現状である.近い 将来,健康リスクへの関心の高まりから,MP 計測需要と 共に計測難度も上昇していくことが予測されるため,多 様な条件下においても微小 MP の量やサイズを迅速かつ 正確に把握する計測手法の確立が急務である[25].

## 2. MP 計測

MP 計測は、その計測環境や対象サイズを考慮し最適な 手法を用いることが重要となる。特に混入物が多く、計 測対象サイズが小さい場合には難度が高くなる。主な計 測手法とその対象サイズ域・計測速度の概要を図1に示 す.一般的に液中 MP を計測する際は、一週間程度かけ て化学処理による有機物の除去と比重分離の前処理を行 う必要があり、計測手法によっては追加の前処理を要す る.このため1サンプルの計測に要する時間は非常に長く、 対象サイズが小さくなるほど回収率も下がるといった課 題が残る.

#### 2.1 現在の主な計測手法



最も安価で容易な手法として、 プラスチック表面に付

着する蛍光性染色試薬を用いた染色法による顕微鏡観察 が挙げられる.一方で、プラスチック種の同定は行えな いため、例えばペットボトル入り飲料水の MP 計測など、 計測対象溶液中の粒子が既知な系に使用が限られ、計測 サイズ域は顕微鏡の分解能に依存する.プラスチック種 の識別が必要な場合はラマン顕微鏡、顕微 FT-IR(フー リエ変換赤外分光光度計)が用いられ、実用レベルで 10 μm 程度まで測定可能である[26].これらの手法も前 処理が必須となるため、測定には時間を要する.

NPにおいては電子顕微鏡(SEM, TEM)による観測し か現状選択肢がなく,追加の前処理,及び測定毎におけ るサンプル交換時間も含め測定には非常に時間がかかる [27,28]. ここで紹介した装置はそれぞれ一長一短がある ものの,シチュエーションに合わせて利用することで MP 計測における大きな武器となる.

# 2.2 新たな計測法

MP 実態把握に向けて計測が律速となっている現状を 打破すべく、様々な機関・企業において新たな計測手法 の開発が行われている[29,30]. 我々(国研)産業技術総 合研究所においても領域横断プロジェクトとして高分解 能走査電子誘電率顕微鏡,シングルパーティクル (sp)-ICP-MS (Mass Spectrometry), 時間空間分解 ICP-OES (Optical Emission Spectrometry) などの手法を用い、微 小 MP の計測に取り組んでいる。開発した高分解能誘電 率顕微鏡は、電子顕微鏡であるにもかかわらず試料を大 気圧の状態にある特殊ホルダーに密閉することで、水溶 液中のナノ粒子やエマルジョンなどを、前処理なく非破 壊で10nm以下の分解能で観察できるという特徴を有 し、生体への影響が危惧される NP の簡便な計測に重点 を置いている[31,32]. 一方, sp-ICP-MSと時間空間分解 ICP-OESは、前処理なく微小な MP の量やサイズを迅速 かつ正確に把握することを目的としている.時間空間分 解 ICP-OES については次節で詳しく述べる.

(国研)海洋研究開発機構では,船上における海洋 MP の材質・形状・サイズ・個数を迅速かつ自動で分析可能 なシステム開発に取り組んでいる.ハイパースペクトル カメラと呼ばれる波長を細かく分光し,連続した数多く の波長要素(約100以上)を画像として取得できる特殊カ メラと機械学習を活用した映像解析技術を組み合わせる ことを特徴としている.測定サイズ域などは未知な部分 もあるが,海洋 MP の現状を把握する上で非常に強力な 武器になると期待されている.

#### 時間空間分解 ICP-OES による MP 計測

ー般的な ICP-OES 装置では高温アルゴンプラズマ (6000~10000 K)中に、ネブライザーを用い溶液試料を 霧状に導入する.プラズマ中で試料は原子化、励起、発 光し、そのスペクトルを回折格子により分光後、光電子 増倍管や CCD で測定することにより元素の同定と定量を 行う.プラズマヘランダムに導入された試料の発光を時 間平均で測定するため、液中に粒子が存在していても平 均濃度のみしか得られず、粒子数、粒子サイズといった

図1 主な MP 計測手法の位置付け.

Commentary

情報までは得られない.そこで試料を微小液滴として任 意のタイミングで一滴ずつプラズマへ導入し,その挙動 を計測する分析法が開発された(ドロプレット法).この 液滴に粒子を内包して射出することで,粒子個々の計測 を可能とする.通常液滴生成にはピエゾ素子や電磁バル ブを用いた装置を使用し,pL~nL程度の液滴を任意の サイズ・周波数で高精度に射出できる[33,34].

産総研では、粒子のプラズマ中における原子化発光過 程をより高い時間空間分解で詳細に観察することで、そ のサイズ・化学構造に起因する原子発光過程の特徴から, 従来では行えなかった粒度分布計測・構造分析といった 粒子分析可能な ICP-OES の開発に取り組んでいる[35]. 装置の概要を図2に示す. ICP トーチは一般的な ICP 装 置と異なり、ガス流が重力方向になるように設置されて いる (倒立型). これは後述する試料液滴の安定導入を目 的とするものである.全ての実験において ICP RF 電源 (T161-6227HAA, THAMWAY)の周波数は27.12 MHz, 電力は1000Wとし、プラズマガス、補助ガス、キャリア ガスの流量はそれぞれ16, 1, 0.26 L/min とした. MP を 含む試料分散液は、ピエゾ式液滴射出装置から直径 50 µm の液滴として400 Hz でプラズマへ導入した. この際,液 滴の直径誤差は1%以下であることを CCD カメラにより 確認している. プラズマ中の試料を含む液滴の原子化発 光過程は、石英レンズを装着したダブルモノクロメーター (M25-DP, Bunkoukeiki, 2400/mm (Blaze: 200 nm)) K より ICP 側面から集光する.入口と中央スリット幅は, それぞれ 100 μm, 1 mm とし, MP 計測の際は波長を C (I) 193.09 nm に合わせ調整した. その後、イメージングイ ンテンシファイア (C10880-13F, Hamamatsu Photonics K.K.) により増幅させ、ハイスピードカメラ (FASTCAM Nova S12, Photron) により撮影した. フレームレートは 40000 fps, 空間及び波長分解能はそれぞれ 15 µm/pixel, 0.1 nm/pixel とした. 予備実験として10 µm の疑似 MP 分散液を計測した例では、プラズマ中で気化した液滴の 水由来のOH発光が現れた後、この消失と共に疑似 MP 由来のC発光が徐々に現れるのが見て取れる(図3).

3.1 ハイスループット計測に向けた取り組み

微妙な原子化発光過程の特徴を捉えるためには,プラ ズマの変動を極力抑制し,計測起点となる原子化発光開



図 2 時間空間分解 ICP-OES 装置の概要(参考文献[35]の図 1 を引用).

始位置を一定に保つ必要がある.一方で、ドロプレット 法は従来法と比べ液滴サイズが3桁ほど大きいため、 導 入時のプラズマインピーダンス変化も大きく、プラズマ 明滅など ICP 擾乱の原因となる [36, 37]. 条件にもよるが, 安定状態への収束には数10msを要するため、ドロプレッ ト法の導入周波数は通常数10 Hz である[38]. 本研究では 液中MP計測時のハイスループット化(処理速度の高速化) に向けて、400 Hz と高い周波数に設定しているため、液 滴間の時間間隔が2.5 msと短く、直前の液滴がプラズマ 状態に与える影響が大きくなる. このため液滴がプラズ マへ到達する際の時間間隔を一定に保つことが計測精度 において重要となる.しかし、射出された液滴は外的要 因によりプラズマへ導入される際の速度・経路がわずか に変動するため、液滴がプラズマに到達するタイミング、 及び原子化開始位置にばらつきが生じ、計測誤差の要因 となる.

そこで、従来と異なりプラズマトーチを倒立に設置し、 重力方向(重力とガス流の向きを揃える)へ試料を導入 することで、試料をプラズマへ導入する際の速度・経路 の安定化を図り、液滴到達タイミングと原子化開始位置 のばらつきを抑制し、高周波数時における計測制度の向 上を試みた. 図4は液滴がプラズマに到達する際の時間 誤差を示している.従来法では誤差が数 ms あったが、倒 立型では約 200 µs と一桁の改善が見られた[39].次に Ag ナノ粒子分散液を用い原子化発光開始位置を観測したと ころ、従来法と比較し倒立型では発光開始点にばらつき はみられなかった(図5).これらの結果から、従来と異 なり重力方向へ試料を導入することにより試料導入の安 定性が向上し、液滴到達タイミング及び原子化開始位置



図3 液滴に含まれる MP の原子化発光過程の様子.



図 4 液滴がプラズマへ導入到達する際の時間誤差(参考文献 [35]の図 4 を引用).



図 5 従来法(重力逆方向)と倒立型(重力方向)における Ag 粒子の発光開始点のばらつき(計測波長:328.07 nm).

のばらつきを抑制できることがわかった.これにより, ハイスループットで原子化発光過程の微妙な特徴を正確 に捉えることが可能となる.

# 3.2 粒子サイズが原子化発光過程に及ぼす影響

疑似 MP として直径 1.5  $\mu$ m と 3  $\mu$ m のポリスチレン ビーズ (Polysciences, Inc., USA) を使用し、粒径が 発光過程に与える影響を調査した. 3  $\mu$ m ポリスチレン (PS) ビーズの分散液は、液滴に 2 個以上の PS ビーズ が極力含まれないよう、1 液滴あたりの存在確率が 1/40 (3.82×10<sup>5</sup> particles/ml) になるように超純水で希釈した. また1.5 & 3  $\mu$ m PS ビーズの混合分散液は共に存在確率が 1 /60 (2.55×10<sup>5</sup> particles/ml) になるように希釈した.

図 6 (a-c) に 3  $\mu$ m PS ビーズ分散液の典型的な計測結 果を示す. (a) は各画像データの発光強度積分値をプロッ トしたものである. 図 6 (a) から, 1 秒間 (= 400 shots) において PS ビーズ由来の炭素発光ピークが12回あり, そ の各発光強度から 1 液滴に 2 個以上の PS ビーズが含まれ ていないことがわかる. 粒径 3  $\mu$ m では frame 2 より原子 化及び発光が開始し, frame 3 で発光強度がピークを迎 え,その後拡散により減衰している.一方,図7に示す 1.5 & 3 μm PS ビーズ混合分散液計測時の1.5 μm PS ビー ズの典型的な発光過程では,発光開始と発光強度ピーク が共に frame 2 で確認され,粒径により発光過程が大き く変化することが見て取れた.また,図6 (c),7 (c)より 見積もったトータル発光強度比1.5 μm/3 μm は約1/8 と なり,質量比の1/8 とよく一致した.これらの結果から, 発光強度のみならず発光過程の特徴からも粒径の見積も りが可能であることがわかった.また発光強度比と質量 比の一致は、プラズマ中において粒子が完全に原子化し ていることを示しており,10 μmのPS ビーズにおいても 同様の傾向を確認したことから、ターゲットとする計測 サイズ範囲において定量的な計測が行えることがわかっ た.

#### 3.3 粒度分布計測

3 μmPS ビーズ分散液を用い75秒間(= 30000 shots) の連続計測を行った結果,733回の発光を確認した.理論 上での発光回数750回に対し、実験値はその約98%にあた る. 一般的なネブライザーを用いた PS ビーズの導入効率 は高くとも50%程度であるため、本手法は非常に高い効 率で試料がプラズマに導入されていることを示している [30]. 図8(a)は発光強度のヒストグラムを示したもので あり、各粒子の発光強度は図6(b,c)より得られる一連の 発光積分値である。PS ビーズを球と仮定した場合、その 粒度分布は発光強度 (∞炭素原子数)の三乗根で表される. 図8(b)は図8(a)の発光強度を三乗根で示したものであ り、PSビーズの粒度分布に相当する.このとき、CV値 (Coefficient of Variation) は6%と見積もられ、オリジ ナルのCV値(<5%)と非常に近い値が得られた.図9(a. b)は PS ビーズ混合分散液を25秒間連続計測した際の発光 強度のヒストグラム,及びこれを三乗根で示したもので



図 6 3 µmPS ビーズ分散液の計測例 (a) 1 秒間の発光強度, (b) 典型的な発光過程, (b) z 軸方向の発光強度分布(参考文献[35]の図 2 を引用).



図 7 1.5 µm & 3 µmPS ビーズ混合分散液の計測例 (a) 1 秒間の発光強度, (b) 1.5 µmPS ビーズの典型的な発光過程, (b) z 軸方向の発 光強度分布(参考文献[35]の図 6 を引用).



図8 3 µmPS ビーズ分散液計測時における(a)発光強度のヒストグラムと(b)その発光強度三乗根表記(参考文献[35]の図5を引用).



図 9 1.5 µm & 3 µmPS ビーズ混合分散液計測時における (a) 発光強度のヒストグラムと (b) その発光強度三乗根表記 (参考文献 [35] の 図 7 を引用).

ある. 1.5 μm, 3 μm に対応した144回と157回の発光が確 認され, 2つのピークが明確に区別できる.本研究では, 従来と比較し非常に高い周波数で液滴を射出しているた め,プラズマインピーダンスの変動により,発光強度に 大きな影響を及ぼす懸念があったが,良好な CV 値が得ら れたことから,ハイスループットにおいても高精度に計 測が行えることが示された.

#### 3.4 同一元素が計測に与える影響

MP 計測では炭素原子の発光を利用しているが,多く のケースでは液中に他由来の炭素原子が含まれる.例え ば海洋水では,木片や微生物など多種多様な炭素源が混 在する.このため前処理なく迅速に計測を行うためには, 同一元素存在下において MP の識別が行えなければなら ない.図10は 0.1 ppm の酢酸(CH<sub>3</sub>COOH)水溶液を射 出した際の典型的な炭素原子の発光過程である.MP 計測 時と異なり(図6),発光開始位置がより上流で,発光開 始時から縦方向にブロードに発光していることが見て取 れる.これは互いの気化温度を考慮すれば、リーズナブ ルな結果といえる.同様に同じ固体であっても,融点に 差があれば発光過程に差が生じる.現在,PS 以外の炭素 含有粒子における発光過程を調査しており,これを基に 同一元素存在下における MP 計測,及びプラスチック種 の同定に取り組んでいる.一方で,様々な発光過程パター ンの微妙な特徴を迅速かつ正確に判別することは人間に は困難であるため,機械学習による特徴量の抽出,及び 判断モデルの作成を計測と並行で行っている.

# 4. まとめ

本稿では MP 問題,及び将来のリスク予測・対策に必 要不可欠な計測手法の現状と,新たなアプローチの一つ として時間・空間分解 ICP-OES 法について述べた.様々 な条件下における,微小 MP の迅速かつ正確な計測を実 現とすることで,早急な実態把握をめざしており,現在 は食品をはじめとした実サンプル中の MP 計測に取り組 んでいる.

シミュレーションにおいて、日本近海に浮遊する MP 濃度が2030年には現在の2倍になると予測されており、 世界規模で環境・健康リスクの上昇は避けて通れない[40]. この来るべき未来の問題解決に向けて、計測・対策が両 輪となって発展していくことが必要不可欠である.

#### 参考文献

- [1] J.R. Jambeck et al., Science 347, 768 (2015).
- [2] R. Geyer et al., Sic. Adv. 3, e1700782 (2017).
- [3] B. Nguyen et al., Acc. Chem. Res. 52, 858 (2019).
- [4] J. Gigault et al., Environ. Sci. Nano 3, 346 (2016).
- [5] A. Jahnke et al., Environ. Sci. Technol. 4, 85 (2017).
- [6] A.L. Andrady, Mar. Pollut. Bull. 62, 1596 (2011).
- [7] J.P. da Costa *et al.*, Sci. Total Environ. 566, 15 (2016).
- [8] A.L. Lusher et al., Mar. Pollut. Bull. 67, 94 (2013).
- [9] C.M. Boerger *et al.*, Mar. Pollut. Bull. **60**, 2275 (2010).
- [10] D. Neves et al., Mar. Pollut. Bull. 101, 119 (2015).
- [11] Z.Y. Tian et al., Science 371, 185 (2021).



- [12] S.L. Wright and F.J. Kelly, Environ. Sci. Technol. 51, 6634 (2017).
- [13] H. Bouwmeester *et al.*, Environ. Sci. Technol. 49, 8932 (2015).
- [14] S. Anbumani and P. Kakkar, Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 14373 (2018).
- [15] S.A. Strungaru et al., TrAC 110, 116 (2019).
- [16] A. Isobe et al., Mar. Pollut. Bull. 101, 618 (2015).
- [17] H.A. Leslie et al., Environ. Int. 163, 107119 (2022).
- [18] C. Schwaferts et al., TrAC 112, 52 (2019).
- [19] A.A. Koelmans et al., Water Res. 155, 410 (2019).
- [20] S.A. Mason et al., Front. Chem. 6, 407 (2018).
- [21] L.M. Hernandez *et al.*, Environ. Sci. Technol. 53, 12300 (2019).
- [22] A. Karami et al., Sci Rep 7, 46173 (2017).
- [23] J.S. Kim *et al.*, Environ. Sci. Technol. **52**, 12819 (2018).
- [24] C. Dessi et al., J. Hazard. Mater. 416 (2021).
- [25] T. Rocha-Santos and A. C. Duarte, TrAC 65, 47 (2015).
- [26] S.M. Mintenig et al., Environ. Sci. Nano 5, 1640 (2018).
- [27] L.M. Hernandez *et al.*, Environ. Sci. Technol. 4, 280 (2017).
- [28] Q.Q. Chen et al., Sci. Total Environ. 584, 1022 (2017).
- [29] J. Jimenez-Lamana et al., Anal. Chem. 92, 11664 (2020).
- [30] E. Bolea-Fernandez *et al.*, J. Anal. At. Spectrom. 35, 455 (2020).
- [31] T. Okada and T. Ogura, Sci. Rep. 7, 43025 (2017).
- [32] T. Ogura, Biochem. Biophys. Res. Commun. 459, 521 (2015).
- [33] K. Shigeta *et al.*, J. Anal. At. Spectrom. **30**, 1609 (2015).
- [34] S. Groh et al., Spectrochim. Acta B64, 247 (2009).
- [35] Y. Teramoto and H. H. Kim, J. Anal. At. Spectrom. 36, 1594 (2021).
- [36] G.C.Y. Chan and G.M. Hieftje, Spectrochim. Acta B 121, 55 (2016).
- [37] 宮原秀一 et al., BUNSEKI KAGAKU 63, 109 (2014).
- [38] C.C. Garcia *et al.*, J. Anal. At. Spectrom. 25, 645 (2010).
- [39] G.C.Y. Chan et al., Spectrochim. Acta B76, 77 (2012).
- [40] A. Isobe et al., Nat. Commun. 10, 417 (2019).

