

粒径300 μm 以上のマイクロプラスチックを 対象とした効率的な測定方法の検討

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・増子 敦子

1 はじめに

プラスチックによる海洋汚染が地球規模での課題となっており、生態系への影響も懸念されていることから、世界ではプラスチック問題の解決に向けた動きが広まりつつある。横浜市では、令和元年9月にプラスチック問題の解決に向けて、市が取り組む具体的な行動を示した「よこはまプラスチック資源循環アクションプログラム」を策定し、下水処理施設の流入水や放流水などに含まれるマイクロプラスチック(以下「MP」という。)含有量の調査を行うことをプログラムに盛り込んだ。令和2年度は粒径300 μm 以上のMPを対象として水再生センターに流入する下水等について調査を行うこととした。

下水試料については、MP測定方法が確立されていないことから、調査を開始するにあたり「漂流マイクロプラスチックのモニタリング手法調和ガイドライン(以下「ガイドライン」という。)*1」を参考に調査方法について検討を行った。その結果、下水試料には写真-1に示したような繊維状のMPが多量に含まれていること、また、繊維や粒径の小さな粒子を精密ピンセットによりピックアップし、実体顕微鏡を用いたサイズの測定及びフーリエ変換赤外分光光度計(以下「FT-IR」という。)による全反射測定法(以下「ATR」という。)のセンサー部に設置及び圧着させる作業(以下「ピックアッププロセス」という。)は多くの労力を要するとともに作業者の能力による測定誤差を生じる恐れがあることを確認した。

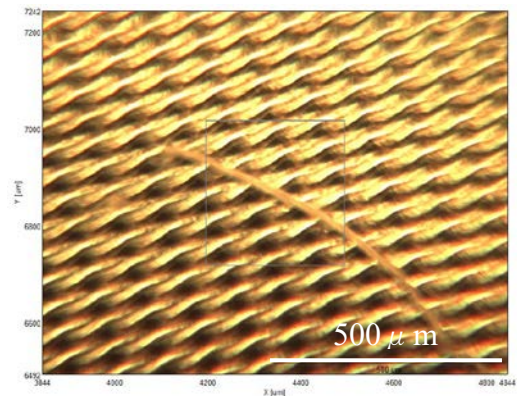


写真-1 最初沈殿池流出水中のPET繊維

MPの識別(以下「定性」という。)作業にFT-IRを用いる場合、粒径300 μm 以上のMPを対象とした調査にはATR、300 μm 未満のMPを対象とした調査には顕微システム付きFT-IRによる正反射法(以下「顕微反射」という。)を用いることが一般的になっている。しかし、下水試料中の粒径300 μm 以上のMPを対象とした調査を行う場合、事前の調査において多数の繊維を確認しており、ピックアッププロセスにおいて効率化及び作業者の能力による測定誤差が課題であると考えた。そのため、本論文では粒径300 μm 以上のMPを対象とした調査において、MP測定の効率化及び測定誤差を抑制することを目的としてピックアッププロセスが不要である顕微反射をATRと併用する方法について検討した結果について述べる。

2 調査・研究方法

(1) 調査概要

今回検討したMP測定方法では定性作業において顕微反射を用いることに伴い、まず初めにガイドラインに記載されている方法及び第57回下水道研究発表会(以下「発表会」という。)で報告した内容*2を参考に、前処理方法等の見直しを行い、下水試料中のMPの定性の可否について確認を行った。また、

ATR 及び顕微反射で定性されたそれぞれの MP について、個数や形状の比率などを確認するとともに、当該測定法について考察を行った。

(2) 調査方法

当該測定法及びガイドラインに記載されている測定方法の概要を表 1 に示す。

表－1 当該測定法及びガイドラインの概要

		当該測定法	ガイドライン(抜粋)
サンプリング	ネットタイプ	目開き 0.3mm の ナイロンメッシュ	メッシュ開口部約 0.3mm の ネット
	ろ過方法	金属バケツまたは陸上ポンプで採 水し、ネットに通水(自然ろ過)	船舶によるネットのけん引
前処理	生物学的消化 および化学処理	過酸化水素と二価鉄溶媒による酸 化	酸化、加水分解、酵素反応によ る消化
	密度分離	NaI	NaCl、PST、NaI、ZnCl ₂
粒子の 取り出し	ろ過	通過粒球子 10 μm のステンレスフ ィルター	ふるいやろ紙
	ピッキング	目視でのハンドピッキング	実体顕微鏡を用いたハンドピ ッキング
粒子のサイズのカウントと測定		実体顕微鏡を用いた直接測定及び 画像処理による測定	画像処理による測定
定性		ATR 及び顕微反射	ATR、ラマン分光法

*上表に記したガイドラインの内容は、ガイドラインに掲載された方法を一部抜粋したものである。

サンプリングは、金属バケツ又は陸上ポンプを用いて目開き 300 μm のナイロンメッシュに通水することにより MP を含む可能性のある粒子(以下「MP 候補粒子」という。)の捕集を行った。

前処理は、過酸化水素及び二価鉄を用いた酸化処理並びにヨウ化ナトリウム溶液(NaI, 6.7M)を用いた密度分離を行った。このとき、酸化処理を行う時間は検体ごとに夾雑物の分解状況を目視で確認し、夾雑物が十分に分解したと判断した状態を終点とした。また、夾雑物の分解が不十分であると判断した際は、同量の試薬を追加で添加し、分解を促進させた。二価鉄の添加により、溶液中に鉄の沈殿物が生じた際は、塩酸を添加することにより鉄の沈殿物を溶解して作業を進めた。なお、発表会で報告したように、各試薬において MP が確認されているため、使用する試薬は溶液とした後にステンレスフィルター(通過粒球子 10 μm)で濾過したものを使用している。

定性は、顕微反射が厚みを持つ粒子の定性に対して不向きとされていることを考慮し、初めにステンレスフィルター上の概ね粒径 1mm 以上の粒子について、目視で確認しながらピンセットでピッキングし、実体顕微鏡及びスケールにより長径、短径を測定した後に ATR で定性を行った。その後、ステンレスフィルター上の残りの粒子については、ステンレスフィルターごと顕微反射のステージに設置し、定性を行った。なお、繊維については粒径が 1mm 以上あり、目視で確認できたものについてもピッキングプロセスにおけるサンプルロス等を考慮し、顕微反射で測定している。

(3) 対象試料

横浜市内にある水再生センターの幹線流入水、最初沈殿池流入水、最初沈殿池流出水、最終沈殿池流出水、最初沈殿池汚泥、調整汚泥、最初沈殿池スカムを対象として検討を行った。サンプリングは、比重等の違いにより捕集される MP に偏りが発生しないよう配慮し、可能な範囲で試料が混合されているような場所を選定した。

3 結果および考察

調査結果を図 1 に示す。調査した全ての検体において MP が確認され、形状に関しては全ての検体で繊維が高い割合であった。ガイドラインにも記載があるが、繊維はメッシュを通過する可能性があるため、今回の結果における繊維の割合は過小評価となっている可能性があり、実際には更に繊維の割合が高いこ

とが考えられる。

幹線流入水及び最初沈殿池流入水では、ATR で確認された MP が 0 個であることに對して、その後の処理工程に位置する最初沈殿池流出水及び最終沈殿池流出水において ATR で確認された MP があることについては、幹線流入水及び最初沈殿池流入水にも概ね 1mm 以上の MP も含まれているものの、その個数がごくわずかであるため、今回調査した MP 候補粒子数では確認されなかったと考えられる。

定性方法について ATR と顕微反射を比較すると、確認された MP の多くが顕微反射により定性されたものである結果となった。実際に定性を実施した MP 候補粒子の数も、概ね粒径 1mm 以上の粒子に比べて 1mm 未満の粒子が圧倒的に多かった。ガイドラインに基づき測定を行う場合、これら 1mm 未満の粒子に対して 1 粒ごとにピッキングプロセスを行い測定する必要がある。しかし、当該測定法を用いてステンレスフィルター上の全ての粒子をフィルターに乗せた状態で測定したことにより、1 粒ごとのピッキングプロセスを省略でき、ガイドラインに基づく測定方法と比較し、労力の削減が図れたと考える。同様に、サンプルロスによる測定誤差についても低減が図れたと考える。

以上のことから、当該測定法を用いることにより MP 測定の効率化及び測定誤差の抑制ができたと考える。

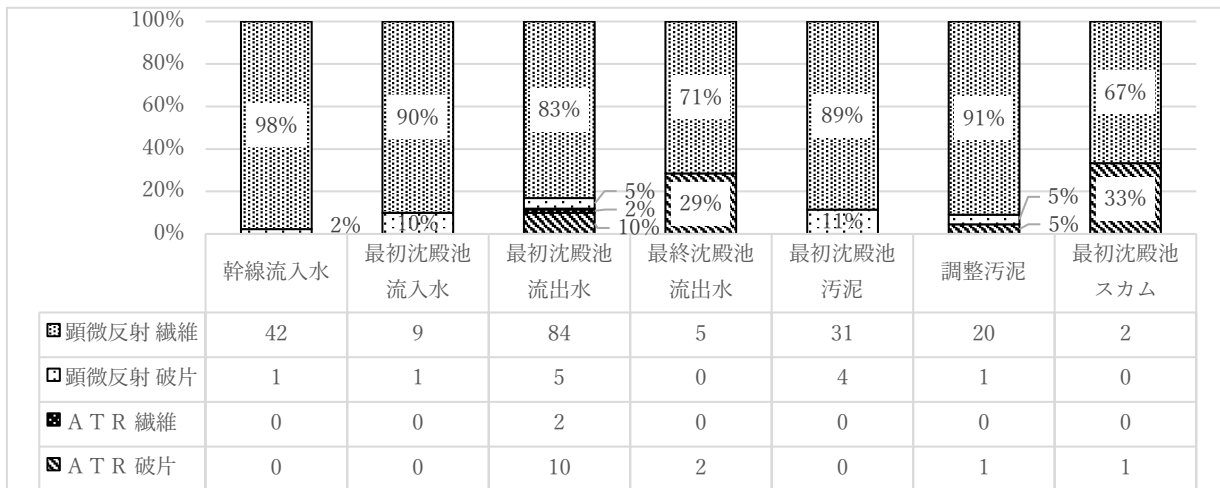


図-1 各試料における MP 調査結果

4 結論

今回の検討では、粒径 $300\mu\text{m}$ 以上の MP を対象として、定性に ATR と顕微反射を併用する方法について検討を行い、繊維状や粒径が小さい MP 候補粒子の定性においてピッキングプロセスを省略することにより、MP 測定の効率化及び測定誤差を抑制することができた。そのため、当該測定法は、繊維状や粒径が小さい MP 候補粒子を多く含む下水試料に対しては有効な方法の 1 つであると考えられる。一方で、顕微反射による定性作業も現状の技術では多くの労力が必要である。今後、MP の測定をより簡便に行うためには、顕微反射による定性の自動化等、分析機器の技術向上が進むことが必要と考えられる。

参考文献

- * 1 環境省, Guidelines for Harmonizing Ocean Surface Microplastic Monitoring Methods, Version 1.0, May 2019
- * 2 熊谷輝真, 安達理文, 岩崎千尋, 大沼夏樹, 吉澤真人, 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, 第 57 回下水道研究発表会講演集, 460-462, 2020

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