

マイクロプラスチック分析と赤外スペクトル： スペクトル範囲選択の重要性



著者

Wesam Alwan, Ciaran Worth,
and Philip Wilson
Agilent Technologies, Inc.

はじめに

マイクロプラスチックによる汚染は、世界中の環境と生態系に対する新たな脅威となっています。マイクロプラスチックとは、水に溶けない合成または変性天然ポリマーの小さな（5 mm 未満）固体片として定義されています。¹ プラスチック粒子は、有害物質への曝露を通じて多数の種類に生物に害を与えることが研究で示されています。^{2,3} このような毒性作用が知られているものの、幅広い種類のマイクロサイズのポリマーを特性解析するための確実なメソッドを開発することの難しさにより、マイクロプラスチックの影響の全容は未だ明らかになっていません。

赤外（IR）分光分析は、マイクロプラスチックを特性解析するための確立された技術です。赤外線吸収を測定することで、材料の分子組成と構造を同定します。分子振動モードに基づく、結果として得られる吸収バンドは、既知のポリマー由来のスペクトルライブラリのスペクトルと比較することで、有機物またはミネラルを特定するのに役立ちます。¹ 現在の指令や標準的な手法では、主要な種類のポリマーを正しく特定し、天然物質から区別できることが求められています。^{1,4}

主要な種類のポリマーには、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリスチレン (PS)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリアミド (PA)、ポリウレタン (PU)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリカーボネート (PC) などがあります。これらのポリマーから、以下のような 5 つのスペクトル範囲⁵ で赤外の情報が得られます：

- 2,980 ~ 2,780 cm^{-1} (CH/CH₂/CH₃ 基の伸縮振動)
- 1,480 ~ 1,400 cm^{-1} (CH₂ 変角振動)
- 1,760 ~ 1,670 cm^{-1} (C=O 伸縮振動)
- 1,800 ~ 1,740 cm^{-1} (C=O 伸縮振動)
- 1,260 ~ 1,087 cm^{-1} (CF₂ 伸縮振動)

図 1 に、減衰全反射 (ATR) モードで FTIR により取得された最も一般的な合成ポリマーのスペクトルを示します。

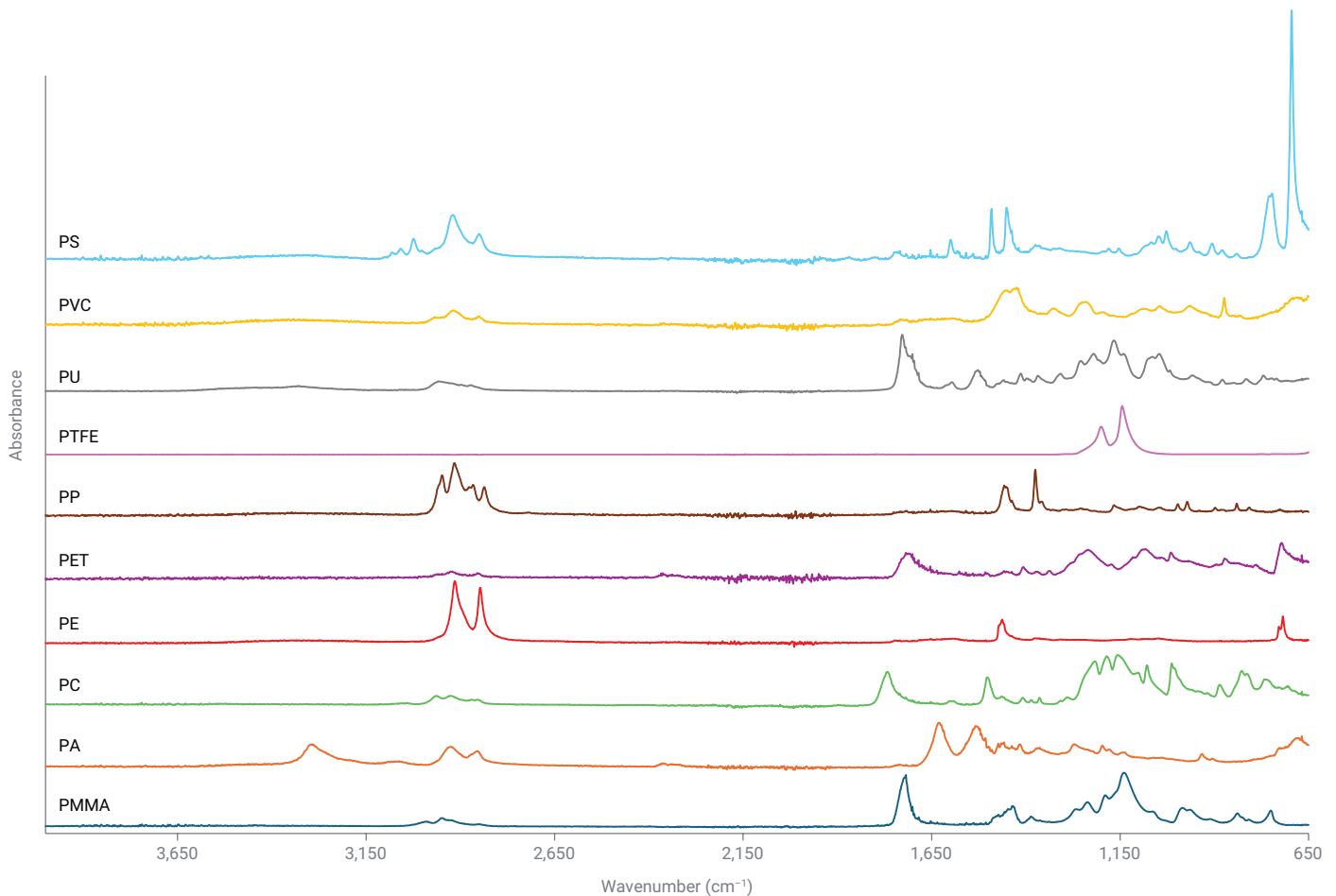


図 1. Agilent Cary 630 FTIR-ATR を使用して測定した、最も一般的な合成ポリマーの FTIR スペクトル

赤外スペクトルの採取は通常、750 ~ 4,000 cm^{-1} の範囲で実行されま
す。ただし、マイクロプラスチックの同定には、特定の範囲のみを使用し
ます。これらのスペクトル範囲は、S/N 比の低い範囲の除外、基板やフィル
タに関する制限、機器メーカーの仕様など、考慮事項に基づいて選択
します。

この研究では、3 つのデータ採取モードと複数のスペクトル範囲を使用し
て、マイクロプラスチックの同定に対する赤外スペクトル範囲を狭めるこ
との影響を調査しました。同じ材料に対してすべての実験手順を適用しま
した。

実験方法

サンプルとサンプル前処理

プラスチックペレット (SP2 Scientific Polymer Products Inc、ニューヨーク州、米国から調達。ポリマーサンプルキット、部品番号 205)、およびポリマーの種類が既知のものを金属ヤスリを使用して粉末状にしました。これらのサンプルの単一粒子を FTIR-ATR (Cary 630 FTIR) で分析しました。

マイクロプラスチックのイメージング分析のために、それぞれの種類のポリマー粒子を、無水エタノール (CAS No. 64-17-5) が入ったバイアルで収集しました。しっかりと振とうした後に、20 μL の懸濁液をピペットを使用して low-e 反射赤外スライドに移し、分析の準備を整えました。

装置構成

マイクロプラスチックの同定に対して赤外スペクトル範囲を狭くすることの効果を評価するために、次の 3 つのシステムを使用して、比較検討を実行しました。

- ATR モジュールを装備した Agilent Cary 630 FTIR、650 ~ 3,945 cm^{-1} をカバー。
- Agilent Cary 670 FTIR 分光光度計と Agilent Cary 620 FTIR 顕微鏡の組み合わせ (生産中止)、650 ~ 3,945 cm^{-1} をカバー。
- Agilent 8700 LDIR ケミカルイメージングシステム、975 ~ 1,800 cm^{-1} で動作。

Cary 630 FTIR-ATR によるデータ採取のために、直径 500 μm を上回る各材料の粒子をプラットフォームに配置し、表 1 に示す操作パラメータを使用して直接測定しました。

表 1. Agilent Cary 630 FTIR-ATR 操作パラメータ

パラメータ	設定
バックグラウンドスキャン回数	64
サンプルスキャン回数	64
スペクトル分解能	2 cm^{-1}
スペクトル範囲	650 ~ 4,000 cm^{-1}
測定モード	ATR
バックグラウンド	空気

2 つのイメージングシステムに対し、各ポリマーの low-e 赤外スライド上の選択領域を、表 2 および表 3 に示す使用条件を用いて分析しました。

表 2. Agilent Cary 670 FTIR と組み合わせた Agilent Cary 620 FTIR 顕微鏡に使用したパラメータ

パラメータ	設定
焦点面アレイ (FPA) サイズ	128 × 128
対物レンズ	15 x
赤外ピクセルサイズ	5.5 μm
タイルあたりのスキャン数	120
スペクトル分解能	2 cm^{-1}
スペクトル範囲	650 ~ 3,954 cm^{-1}
測定モード	反射
基板/バックグラウンド	Low-e スライド

表 3. マイクロプラスチックの Agilent 8700 LDIR 自動メソッド分析に使用したパラメータ

パラメータ	設定
メソッド	粒子解析
最小粒子径	20 μm
最大粒子径	500 μm
スキャンスピード	デフォルト (8)
スイープスピード	デフォルト (3、ハイスピード)
フォーカスオフセット	0
偏光 (°)	デフォルト (0)
減光 (%)	デフォルト (0) / オート
スペクトル分解能	0.5 cm^{-1}
スペクトル範囲	975 ~ 1,800 cm^{-1}
測定モード	反射
基板/バックグラウンド	Low-e スライド
粒子あたりのスキャン数	1

データ処理

スペクトルをエクスポートし、反射データを吸光度に変換し、一次導関数を計算することで、それぞれの手法に対するポリマーの同定と相関演算を実行しました (Microsoft Excel for Microsoft 365 MSO バージョン 2409 ビルド 16.0.18025.20214)。次に、ピアソン法を使用して取得されたデータをリファレンスライブラリのスペクトルと相関付けました。⁶ 一般的な 326 の環境ポリマーの ATR スペクトルを含む siMPLe ライブラリをこの分析のために使用しました。⁷ Cary 620 FTIR 顕微鏡イメージングシステムから取得されたデータに対し、相関付けを適用する前に、CO₂ 吸収範囲 (2,250 ~ 2,450 cm^{-1}) を平坦化しました。

結果と考察

スペクトル範囲の選択

スペクトル範囲を狭めることによる、同定と相関値に対する効果を調査するために、Cary 630 および Cary 620 データセットに対し、下記のように4つの領域を選択しました。

- フルスペクトル範囲：650 ~ 3,945 cm^{-1}
- 低い S/N 範囲の回避：950 ~ 3,590 cm^{-1}
- Anodisc フィルタ範囲：1,250 ~ 3,590 cm^{-1}
- 指紋領域：975 ~ 1,800 cm^{-1}

Cary 630 FTIR-ATR

表 4 に示すように、使用したスペクトル範囲に関わらず、Cary 630 FTIR-ATR を使用してすべてのポリマーが正しく同定されました。範囲全体で特定の同定においてわずかな変化のみ生じましたが、主なポリマー群では必ずしもそうではありませんでした。複数のスペクトル範囲でのスペクトル相関に関して、主に以下の所見が得られました。

- 評価した4つすべてのスペクトル範囲で、PMMA、PC、PE、PUの相関値に最小限のばらつきが観察されました。

- スペクトル範囲を 975 ~ 1,800 cm^{-1} (指紋領域) に狭めると、PA、PP、PVC の相関が向上し、一方で他のポリマーでは一定の値が維持されました。
- PET と PS では、中間の範囲 (950 ~ 3,590 cm^{-1} および 1,250 ~ 3,590 cm^{-1}) と比較し、フルスペクトル範囲 (650 ~ 3,945 cm^{-1}) と最も狭い範囲 (975 ~ 1,800 cm^{-1}) の両方で最高の相関値が得られました。
- PTFE は 975 ~ 1,800 cm^{-1} で優れた結果を示し、0.9782 の相関値が得られました。これは、狭い範囲に良好に適合することを示唆しています。この結果は主に、1,250 cm^{-1} 未満の CF_2 伸縮振動によるものです。

指紋領域では、PMMA、PTFE、PVC などポリマーの相関値は概ね同程度かより高く、多くの場合に 975 ~ 1,800 cm^{-1} のこの狭い範囲でポリマー同定のために十分な情報が得られることを示しています。

表 4. Agilent Cary 630 FTIR-ATR を使用した、同定と相関に対するスペクトル範囲の影響

ポリマー	650 ~ 3,945 cm^{-1}	950 ~ 3,590 cm^{-1}	1,250 ~ 3,590 cm^{-1}	975 ~ 1,800 cm^{-1}
PS ポリスチレン	0.95	0.78	0.78	0.84
PE 低密度ポリエチレン	0.81	0.81	0.81	0.82
PET ポリ (エチレンテレフタレート)	0.61	0.54	0.47	0.62
PC ポリカーボネート	0.89	0.90	0.87	0.91
PVC カルボキシル化ポリ (塩化ビニル)	0.28	0.30	0.26	0.60
PP 染色ポリプロピレン繊維	0.79	0.80	0.80	0.94
PTFE ポリ (テトラフルオロエチレン)	0.96	0.97	0.36	0.98
PA ナイロン66	0.51	0.51	0.50	0.72
PU ポリウレタン	0.77	0.78	0.76	0.82
PMMA ポリメチルメタクリレート	0.85	0.86	0.83	0.88

相関	< 0.4	0.4 ~ 0.6	0.6 ~ 0.8	> 0.8

Cary 620 FTIR 顕微鏡イメージング

Cary 630 のデータと同様に、Cary 620 FTIR 顕微鏡イメージングシステムを使用してポリマーが正しく同定されました。ただし、スペクトルの両端部における低い S/N 比により、フルスペクトル範囲 (650 ~ 3,945 cm^{-1}) では最低の相関値を示しました。表 5 に示すように、範囲を 950 ~ 3,590 cm^{-1} に狭めることにより相関が向上しました。

狭いスペクトル範囲の研究から、主に以下の所見が得られました。

- 評価した 3 つのスペクトル範囲で、PA、PC、PE、PET、PMMA、PS、PU、PVC の相関値にごく小さいばらつきが観察されました。
- スペクトル範囲を 975 ~ 1,800 cm^{-1} に狭めることにより、一定の同定結果を維持しつつ、PP と PTFE の相関が向上しました。

表 5. Agilent Cary 620 FTIR 顕微鏡イメージングシステムを使用した、同定と相関に対するスペクトル範囲の影響

ポリマー	650 ~ 3,945 cm^{-1}	950 ~ 3,590 cm^{-1}	1,250 ~ 3,590 cm^{-1}	975 ~ 1,800 cm^{-1}
PS	0.41 ポリスチレン	0.80 発泡ポリスチレン	0.79 発泡ポリスチレン	0.84 スチレンアクリロニトリル
PE	0.41 低密度ポリエチレン	0.61 低密度ポリエチレン	0.63 低密度ポリエチレン	0.69 発泡ポリエチレン
PET	0.54 ポリエチレンテレフタレート	0.63 ポリエチレンテレフタレート	0.57 ポリエチレンテレフタレート	0.63 ポリエチレンテレフタレート
PC	0.37 ポリカーボネート	0.55 ポリカーボネート	0.60 ポリカーボネート	0.58 ポリカーボネート
PVC	0.17 塩化ビニル_酢酸ビニル_ヒドロキシプロピルアクリレート	0.38 塩化ビニル_酢酸ビニル_ヒドロキシプロピルアクリレート	0.38 ポリ塩化ビニル	0.47 塩化ビニル_酢酸ビニル_ヒドロキシプロピルアクリレート
PP	0.62 ポリプロピレン	0.71 ポリプロピレン	0.70 ポリプロピレン繊維	0.88 ポリプロピレン
PTFE	0.14 ポリテトラフルオロエチレン	0.44 ポリテトラフルオロエチレン	0.37 ポリ (テトラフルオロエチレン)	0.67 ポリテトラフルオロエチレン
PA	0.43 ナイロン66	0.71 ナイロン66	0.71 ナイロン66	0.74 ナイロン66
PU	0.46 アルキドワニス	0.61 アルキドワニス	0.70 アルキドワニス	0.61 アルキドワニス
PMMA	0.31 ポリメチルメタクリレート	0.38 ポリメチルメタクリレート	0.36 ポリメチルメタクリレート	0.39 ポリメチルメタクリレート

相関	< 0.4	0.4 ~ 0.6	0.6 ~ 0.8	> 0.8

8700 LDIR ケミカルイメージングシステム

8700 LDIR では、任意のサンプル位置で量子カスケードレーザー (QCL) 赤外光源により指紋領域 (975 ~ 1,800 cm⁻¹) をスキャンし、ポリマーの同定のために分子固有のスペクトル信号を生成します。他の手法と同様に、ピアソン相関を使用して、表 6 に示すように、エクスポートされた LDIR データですべてのポリマーが正確に同定されました。相関値は 0.629 ~ 0.964 の範囲内でした。

表 6. ピアソン法による、処理された Agilent 8700 LDIR データを使用した同定と相関の結果

ポリマー	975 ~ 1,800 cm ⁻¹
PS	0.94 ポリスチレン
PE	0.92 低密度ポリエチレン
PET	0.82 ポリエチレンテレフタレート
PC	0.92 ポリカーボネート
PVC	0.74 ポリ塩化ビニル
PP	0.96 ポリプロピレン
PTFE	0.63 ポリテトラフルオロエチレン
PA	0.90 ナイロン66
PU	0.75 ポリウレタン
PMMA	0.73 ポリメチルメタクリレート

相関	< 0.4	0.4 ~ 0.6	0.6 ~ 0.8	> 0.8

同じ LDIR スペクトルを、Agilent Clarity ソフトウェアで自動粒子分析ワークフロー (照合はスペクトルの一次導関数のコサイン類似度に基づく) を用いて分析しました。分析では、ポリマーと天然物質のスペクトルデータが含まれた、Agilent Clarity ソフトウェアに付属の高品質 Microplastics Starter 2.1 ライブラリを使用します。^{7,8}

表 7 にまとめられているとおり、0.878 ~ 0.987 のヒットクオリティインデックス (HQI) スコアによって示されるように、このメソッドではすべてのポリマーで正確な同定結果を得ることができました (高信頼性の HQI スコアは 0.85 ~ 0.99 範囲で、1 のスコアは、最高品質の結果を示しています)。

表 7. Agilent 8700 LDIR により取得されたスペクトルに対するポリマーの同定と HQI 結果。Agilent Clarity ソフトウェアおよび粒子分析ワークフローにより処理

ポリマー	Microplastics Starter ライブラリ 2.1 および Clarity HQI
PS	0.978 ポリスチレン
PE	0.987 ポリエチレン
PET	0.954 ポリエチレンテレフタレート
PC	0.953 ポリカーボネート
PVC	0.878 ポリ塩化ビニル
PP	0.984 ポリプロピレン
PTFE	0.976 ポリテトラフルオロエチレン
PA	0.964 ポリアミド
PU	0.943 ポリウレタン
PMMA	0.952 ポリメチルメタクリレート

マイクロプラスチック同定のための専用システムとして、8700 LDIR (図 2) では、FTIR イメージングよりも大幅に高速な分析を実現する完全自動ワークフローを使用します。表 7 と図 3 に示されるように、ソフトウェアに、ポリマーの正確な同定を促進するカスタマイズされたマイクロプラスチックライブラリが含まれているため、外部のデータ処理は必要ありません。ライブラリとの照合結果は、HQI スコアシステムを使用して品質が保証されています。

LDIR ヒットクオリティインデックス (HQI) 照合は、スペクトルの一次導関数のコサイン類似度に基づいており、スコア 1.00 を最高品質とし、0.85 ~ 0.99 のスコアは高い信頼性の照合を示しています。自動粒子分析ワークフロー向けに設計され、マイクロプラスチック分析のスペクトル比較のために最適化されており、堅牢で正確な同定を実現します。

ピアソン相関係数は 2 つの変数における直線性相関を測定し、値は -1 (完全な負の相関) ~ 1 (完全な正の相関) の範囲になります。1 つの変数の変化が他方の変数にどのように影響するかを予測し、統計および科学的分析で広く使用されています。ただし、スペクトルデータに関する特定のニュアンスについては把握できない可能性があります。



図 2. Agilent 8700 LDIR ケミカルイメージングシステム。サンプルに含まれる粒子の数、サイズ、化学組成など、マイクロプラスチックのルーチン分析を高速で実行できます。

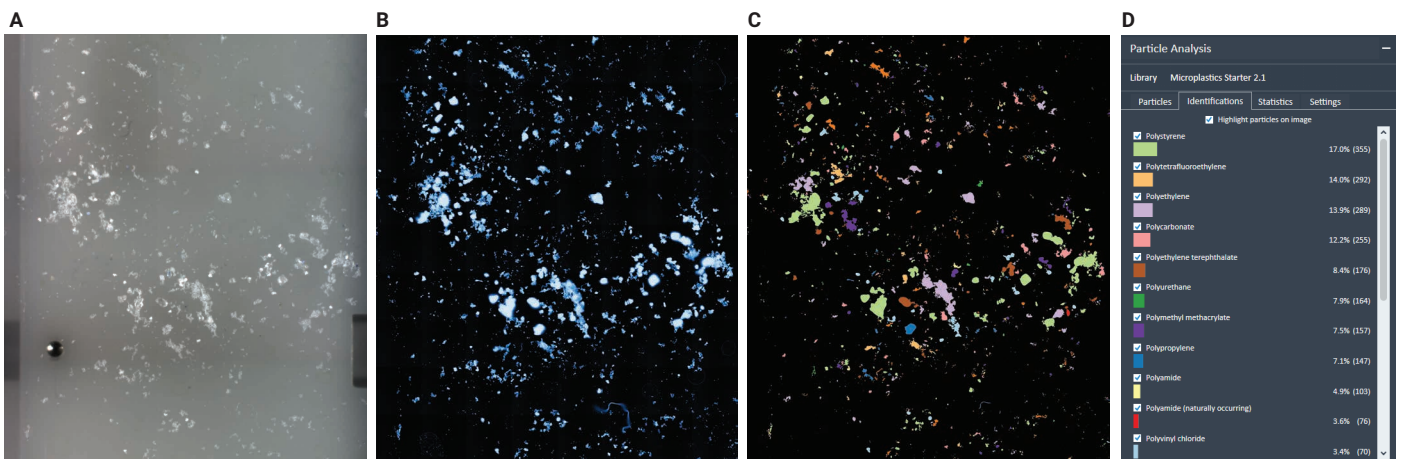


図 3. Agilent 8700 LDIR システムを使用して low-e 反射赤外スライドで分析したマイクロプラスチック混合物の同定および分類データ (39 × 23 mm 領域)。(A) 分析領域の可視イメージ。(B) 1,442 cm⁻¹ でスキャンした IR イメージ。(C) 見つかった粒子の強調画像。粒子は、マイクロプラスチックの同定に基づいて色分けされています。(D) マイクロプラスチックの同定結果に基づいて生成された自動統計データ

結論

赤外 (IR) 分光分析を使用し、スペクトル分析を通じてポリマー組成物を同定することにより、主要な種類のマイクロプラスチックを特定解析しました。複数の測定モードと手法を用いて収集されたスペクトルデータにより、マイクロプラスチックの正確な同定を達成するための、スペクトル範囲の選択という重要な役割に焦点を当てました。これらの多様なメソッドは、Agilent 630 FTIR、Agilent Cary 670 FTIR と組み合わせた Agilent Cary 620 FTIR 顕微鏡、Agilent 8700 LDIR ケミカルイメージングシステムを使用して実行しました。

スペクトル範囲を指紋領域 ($975 \sim 1,800 \text{ cm}^{-1}$) に狭めた場合に、主要な種類のポリマーはすべて、それぞれの手法を使用して良好に同定されました。この領域は 8700 で使用されるスペクトル範囲であるため、この研究ではマイクロプラスチック同定のための信頼性に優れた手法として LDIR を定めています。

ポリマーの同定と HQI の結果は、マイクロプラスチックの包括的かつ正確な同定を実行する上での、8700 LDIR のカスタマイズされたマイクロプラスチックライブラリの有用性を示しています。また、この機器の自動ワークフローにより、異なるマトリックスで優れた効率によりマイクロプラスチックを特性解析でき、高速分析と高いサンプルスループットを実現します。

8700 LDIR は、その独自の設計と性能により、マイクロプラスチックの特性解析に焦点を当てた、ルーチンアプリケーションや大規模なモニタリング研究に最適な製品となっています。

参考文献

1. Commission Delegated Decision (EU) 2024/1441 of 11 March 2024 supplementing Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council by laying down a methodology to measure microplastics in water intended for human consumption (notified under document C (2024) 1459). ISSN 1977-0677.
2. Issac, M. N.; Kandasubramanian, B. Effect of Microplastics in Water and Aquatic Systems. *Environ.Sci.Pollut. Res. Int.* **2021**, *28(16)*, 19544–19562. doi: 10.1007/s11356-021-13184-2. Epub 2021 Mar 2. PMID: 33655475; PMCID: PMC7924819.
3. Ali, N.; Khan, M. H.; Ali, M.; Sidra; Ahmad, S.; Khan, A.; Nabi, G.;

Ali, F.; Bououdina, M.; Kyzas, G. Z. Insight into Microplastics in the Aquatic Ecosystem: Properties, Sources, Threats and Mitigation Strategies. *Sci.Total Environ.* **2024**, *25(913)*, 169489. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.169489. Epub 2023 Dec 28. PMID: 38159747.

4. ISO/DIS 16094-2. Water Quality — Analysis of Microplastic in Water. Part 2: Vibrational Spectroscopy Methods for Waters with Low Content of Suspended Solids Including Drinking Water
5. K ppler, A.; Fischer, D.; Oberbeckmann, S.; Schernewski, G.; Labrenz, M.; Eichhorn, K. J.; Voit, B. Analysis of Environmental Microplastics by Vibrational Microspectroscopy: FTIR, Raman or Both? *Anal.Bioanal.Chem.* **2016**, *408(29)*, 8377–8391. doi: 10.1007/s00216-016-9956-3. Epub 2016 Oct 8. PMID: 27722940.
6. Freedman, D. R.; Pisani, R.; Purves, R. Statistics. 4th Edition, W. W. Norton & Company. **2007**, 415–424, 488–495, 523–540.
7. Primpke, S.; Wirth, M.; Lorenz, C.; Gerdt, G. Reference Database Design for the Automated Analysis of Microplastic Samples Based on Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *Anal.Bioanal. Chem.* **2018**, *410(21)*, 5131–5141. doi: 10.1007/s00216-018-1156-x.
8. De Frond, H.; Rubinovitz, R.; Rochman, C. M. μ ATR FTIR Spectral Libraries of Plastic Particles (FLOPP and FLOPPE) for the Analysis of Microplastics, *Anal. Chem.* **2021**, *93(48)*, 15878–15885. DOI: 10.1021/acs.analchem.1c02549.

詳細情報

- Agilent 8700 LDIR ケミカルイメージングシステム
- Agilent Clarity ソフトウェア
- マイクロプラスチック技術の FAQ
- 水中のマイクロプラスチック分析

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE-003281

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2025

Printed in Japan, January 14, 2025

5994-8037JAJP