

OECDテストガイドラインのチートシート

Test No. 106: Adsorption-Desorption Using a Batch Equilibrium Method

<https://doi.org/10.1787/9789264069602-en>

2023.08 追記

最近シリコン樹脂を使用したパッシブドーピング法で吸着・脱離試験を行うことが多くなってきました(パラメータの計算や実験デザインはTG106を参考にしています)。

Test No. 106のガイドラインには化学物質が土にどれくらい吸着(adsorption)するのか、また吸着した化学物質がどれくらい土から脱着(desorption)するのかを調べる際に必要な実験条件・解析方法などが書かれています。今のところマイクロプラスチック(MP)の吸着に関するガイドラインはない(見当たらない)ので、このガイドライン(TG106)を参考にMPへの吸着・脱着試験を行なっています。このチートシートは単純にガイドライン中の「土(soil)」を「MP」に読み替えて作成していますので、実験している中で「ここはこうした方が良いんじゃない？」みたいなものがあればどんどん修正・変更してください。高井の主観で抜粋&記述しているので、このチートシートはあくまで参考の参考程度にしてもらって、**詳細は実際のガイドラインを読んでください**(がっと気合い入れれば1日で読み切れます)。チートシートは作成しましたが、実験の責任は負いません。「これ読んで実験したら致命的なミスをやらかしちゃったんですけど！なんでこれ書いてないの！」みたいなクレームには爆裂パンチをお見舞いします。

実験概要

基本的に「Tier 1: 予備試験」で吸着試験の予備試験(条件検討)を行い、その結果を参考に「Tier 2: 吸着試験」で吸着係数を計算、「Tier 3: 脱着試験」で脱着係数を計算する、という流れ。「Tier」という表現がお洒落だなと思って、ガイドラインからそのまま使った。

実験条件

実験器具	- 対象の化学物質が吸着しない(しにくい)材質のものを使用する。 - 攪拌機や遠心機にそのまま使用できるものを使用する(容器の移し替えなど、できるだけ化学物質をロスしそうな作業を減らすために)。
ストック溶液	- 水に溶けにくい化学物質(溶解度 $<10^{-4}$ g/L)では溶媒を使用しても良い。 - 溶媒を使用する場合はメタノールやアセトニトリルなど水に溶けやすい溶媒を使用する。 - 試験時の溶媒濃度は1%以下にする(0.1%以下の方が良い)。
温度	実験は20–25°Cの室温で行い、できるだけ温度は一定にする。

Tier 1: 予備試験

Tier 1 (予備試験) では「MPと試験溶液の最適な比率」「吸着が平衡状態になるまでの時間およびその時の吸着量」「化学物質の試験容器への吸着性および化学物質の安定性」を確認する。

MPと試験溶液の比率	吸着試験を行う際にMPが多すぎるとあっという間に化学物質が吸着してしまつて、平衡に達するまでの様子を観察できなかつたり、逆にMPが少なすぎると吸着量が少なすぎて吸着を検出できなかつたりする。なので、吸着試験に最適な条件 (MPと試験溶液の比率) を探るため、3種類ほど異なる比率のサンプルを準備して吸着試験を行う。 土の場合は以下のような比率がよく使われるとのこと。 a. 50 gの土と50 cm³の試験水 (土:試験水 = 1:1) b. 10 gの土と50 cm³の試験水 (土:試験水 = 1:5) c. 2 gの土と50 cm³の試験水 (土:試験水 = 1:25)
コントロール	・ 化学物質のみの (MPを含まない) 試験区を用意し、対象の化学物質の試験容器への吸着性や試験中の安定性を確認する。 ・ コントロールで化学物質の濃度が減少した場合 (測定誤差よりも減少量が大きい場合) は、試験容器の壁面を適切な溶媒で洗う等して壁面への吸着を確認し、壁面に吸着していた場合は試験容器の材質を変える。壁面に吸着していなかった場合は分解、揮発などが考えられるので頑張って原因を探して対処する。
ブランク	MPのみの (化学物質を含まない) 試験区を用意し、MPから対象の化学物質が溶出しないことを確認する。
サンプル数	全ての試験区で最低2本のサンプルを準備する。
化学物質の濃度	測定の精度を上げるため、測定機器の検出限界よりも2桁以上大きい濃度にする (検出限界が1 µg/Lであれば100 µg/L以上)。
攪拌	サンプルは常に転倒混和などで攪拌する。
サンプリング	・ 金属フィルターで試験溶液をろ過して、そのろ液を測定する (試験水中の化学物質の濃度変化を観察する)。 ・ 可能であればMP自体に吸着している化学物質も測定する (金属フィルター上に残ったMPを適切な溶媒で洗う)。 ・ 吸着が飽和するまで観察を続ける (おおよそ48時間くらいが目安)。 ・ サンプリングは0、4、8、24、48時間目といった感じが目安になるけど、実際の測定データを見ながら臨機応変に。
二つの選択肢	実験方法は以下2つの方法がある (Tier 2、Tier 3も同様)。

Parallel method: 必要なサンプル数分だけサンプルを準備して実験する方法。

例えば6回測定で $n = 2$ でやる場合は12本の試験管を準備する。準備や洗い物は大変だけど、データの解析はこっちの方が楽らしい。

Serial method: 処理区の数だけ試験管を準備して、ちょっとずつ水相を取り出して分析する方法。 $n = 2$ でやる場合は試験管を2本準備して、サンプリング時に測定に必要な分だけ試験水を抜き取っていく。こっちは準備が楽だけど、解析は大変になるらしい。

ガイドラインを読んだ感じだとSerial methodでの解析はごりごりにめんどくさそうだったので、Parallel methodでの実施を基本にします(計算方法もParallel methodでの方法のみ記載しています)。

Tier 2: 吸着試験 (Adsorption test)

Tier 1の結果をもとに吸着試験を行なって吸着係数(K_d)を求める。

試験区	Tier 1を参考に、コントロール、ブランク、MP添加区を準備する(各試験区 $n = 2$)。
サンプリング	吸着が平衡状態になるまで観察する。サンプリングの時間は0、4、8、10、24、48時間目とかを目安にしつつ、臨機応変に。

Tier 3: 脱着試験 (Desorption test)

Tier 1、Tier 2の結果を参考に脱着試験を行なって脱着係数(K_{des})を求める。

試験区	Tier 2と同じ処理区を準備する(各試験区 $n = 2$)。
サンプリング	Tier 2の結果を参考に吸着が平衡状態になるまで攪拌し、平衡に達した段階で試験溶液を金属フィルターでろ過してMPを回収する。その後、MPを対象の化学物質を含まない水に移して攪拌しながら2、4、6時間目を目安にサンプリングし、脱着が平衡になるまで観察する(サンプリング時間は臨機応変に)。

データの解析

吸着率の計算

サンプリングした時点での吸着率(A_{t_i})は以下の式で計算する。

$$A_{t_i} = \frac{m_s^{ads}(t_i)}{m_0} \times 100 \quad (\%) \quad (Eq. 1)$$

このとき

A_{t_i}	時間 t_i でのMPへの吸着率(%)
$m_s^{ads}(t_i)$	時間 t_i においてMPに吸着した化学物質の量(μg)
m_0	実験開始時 t_0 の試験容器中の化学物質の量(μg)

吸着係数(K_d)の計算

吸着係数(K_d)は以下の式で計算する。

$$K_d = \frac{C_s^{ads}(eq)}{C_{aq}^{ads}(eq)} = \frac{m_s^{ads}(eq)}{m_{aq}^{ads}(eq)} \times \frac{V_0}{m_{MP}} \quad (cm^3 \cdot g^{-1}) \quad (Eq. 2)$$

このとき

K_d	吸着係数($cm^3 \cdot g^{-1}$)
$C_s^{ads}(eq)$	平衡状態においてMPに吸着している化学物質の量(μg·g ⁻¹)
$C_{aq}^{ads}(eq)$	平衡状態においてMPに吸着していない(水相の)化学物質の量(μg·cm ⁻³)
$m_s^{ads}(eq)$	平衡状態においてMPに吸着している化学物質の量(μg)
$m_{aq}^{ads}(eq)$	平衡状態においてMPに吸着していない(水相の)化学物質の量(μg)
m_{MP}	MPの重量(g)
V_0	試験水の量(cm ⁻³)

脱着率の計算

サンプリングした時点での脱着率(D_{t_i})は以下の式で計算する。

$$D_{t_i} = \frac{m_{aq}^{des}(t_i)}{m_s^{ads}(eq)} \times 100 \quad (\%) \quad (Eq. 3)$$

このとき

D_{t_i}	時間 t_i でのMPからの脱着率(%)
$m_{aq}^{des}(t_i)$	時間 t_i においてMPから脱着した化学物質の量(μg)
$m_s^{ads}(eq)$	平衡状態でMPに吸着している化学物質の量(μg)

脱着係数(K_{des})の計算

脱着係数(K_{des})は以下の式で計算する。

$$K_{des} = \frac{m_s^{ads}(eq) - m_{aq}^{des}(eq)}{m_{aq}^{des}(eq)} \times \frac{V_T}{m_{MP}} \quad (cm^3 \cdot g^{-1}) \quad (Eq. 4)$$

このとき

K_{des}	脱着係数 ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
$m_s^{ads}(eq)$	平衡状態でMPに吸着している化学物質の量 (μg)
$m_{aq}^{des}(eq)$	平衡状態においてMPから脱着した化学物質の量 (μg)
V_T	試験水の量 (cm^3)
m_{MP}	MPの重量 (g)

最後にもう一度だけお伝えしておきます。このチートシートは高井の主観で抜粋&記述しており、**僕の書き漏れや解釈ミスがないとも言い切れません**。ですので、**実際に実験を行う際は本物のガイドラインにさらっとでも目を通しておいってください**。このチートシートである程度概要が把握できていれば英文ガイドラインでもそこまで苦にはならないと思います(ガイドラインなのでかなり優しい英語で書かれています)。

== 本物のガイドライン =====

OECD (2000), Test No. 106: Adsorption – Desorption Using a Batch Equilibrium Method, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1, OECD Publishing, Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264069602-en>.

=====