

助成番号 9941

海水中内分泌攪乱物質のパーバレーション法を用いた濃縮分離とモニタリングシステムの開発

助成研究者：樋口 亜紺 (成蹊大学 工学部 工業化学科)

共同研究者：原 万里子 (成蹊大学 工学部 工業化学科)

1. 野生生物の間に個体数の減少、メス化並びに生殖機能の変調等の異常現象が内分泌攪乱物質(環境ホルモン)により引き起こされていることが明らかとなってきた。本研究は、海水中に広範囲の種類並びに量が放出されている内分泌攪乱物質を疎水性高分子膜を用いたパーバレーション法^{1,2)}により濃縮分離し、極微量の環境ホルモン量を手軽にモニタリングする方法を開発すること、さらに海水中からの環境ホルモンの濃縮・除去を最終的な研究目的とする。

2. 今回自作したパーバレーション装置(膜面積15.2 cm²、供給側容積1 L)を用い、透過側圧力を7 mmHg以下に保持しつつポリジメチルシロキサン(PDMS)膜(膜厚2 μm、MTR社 Ingo Pinnau 博士提供)を用いて透過実験を行った。内分泌攪乱物質であるn-ブチルベンゼン(n-BB、液晶物質)、1,2-ジブromo-3-クロロプロパン(DBCP、農薬)等を用い、パーバレーション法によりどれだけ濃縮・分離できるかを検討した。内分泌攪乱物質を超純水、あるいは3.5 wt%のNaCl水溶液に溶解させた溶液を内分泌攪乱物質含有供給液(1-30 ppm)とした。

3. 10 ppmのn-ブチルベンゼン(n-BB)水溶液を室温にてポリジメチルシロキサン(PDMS)膜を用いてパーバレーションを行った所、透過液中のn-ブチルベンゼン濃度は、1000 ppm以上の濃度を示した。供給液中のn-ブチルベンゼン濃度は、測定時間の経過とともに減少していった。本実験条件下における測定5時間後には、供給液のn-ブチルベンゼンの濃度が初期の値に比べて約40%ほど減少していた。これは、n-ブチルベンゼンは、疎水性であるPDMS膜に水よりも優先的に溶解するため、供給液中のn-ブチルベンゼンが減少したためであると考察した。10 ppmのn-ブチルベンゼンを用いた時の分離係数(α)は250-300と、高い分離係数の値が得られた。

パーバレーション法によりPDMS膜を透過してきた水並びにn-ブチルベンゼン各透過流量(J)について検討した。その結果、n-ブチルベンゼンの供給液濃度1-30 ppmの範囲では、水の透過流量は濃度に依存しなかった。これは、n-ブチルベンゼンの供給液濃度1-30 ppmの範囲内では、n-ブチルベンゼンによるPDMS膜の膨潤はおきらず、供給液中の大部分は、水であるため、水の蒸気圧はn-ブチルベンゼンの供給液濃度1-30 ppmの範囲内では、一定であるためと考察した。また、n-ブチルベンゼンの透過流量は、n-ブチルベンゼン濃度に依存しており、n-ブチルベンゼン濃度が高いほどn-ブチルベンゼンの透過流量は上昇していた。これは、n-ブチルベンゼンの供給液濃度が上昇するにつれ、ヘンリーの法則によりn-ブチルベンゼンの蒸気圧が一次の関係で上昇するためと考察した。すなわち、パーバレーション法による内分泌攪乱物質並びに水の膜透過の駆動力は、各成分物質の蒸気圧であることが明らかとなった。

1. 日本経済新聞、平成11年6月19日朝刊。2. 樋口亜紺、特願平11-144210

助成番号 9941

海水中内分泌攪乱物質のパーバパーレーション法を用いた濃縮分離とモニタリングシステムの開発

助成研究者：樋口 亜紺 (成蹊大学 工学部 工業化学科)

共同研究者：原 万里子 (成蹊大学 工学部 工業化学科)

1. 研究目的

野生生物の間に個体数の減少、メス化並びに生殖機能の変調等の異常現象が内分泌攪乱物質（環境ホルモン）により引き起こされていることが明らかとなってきた。本申請研究は、海水中に広範囲の種類並びに量が放出されている内分泌攪乱物質を疎水性高分子膜を用いたパーバパーレーション法により濃縮分離し、極微量の環境ホルモン量を手軽にモニタリングする方法を開発すること、さらに海水中からの環境ホルモンの濃縮・除去を研究目的とする。

内分泌攪乱物質（環境ホルモン）中最も有害と言われているダイオキシン量は、pptレベルで測定されなければならない、超微量のためガス質量分析（GC-MS）計で直接分析することは現在のところ不可能である。現手法では、前処理段階としてジクロロメタンを用いた抽出濃縮法が用いられている。しかしながら、操作が繁雑であるため半自動的な環境ホルモン濃縮法の出現が望まれていた。本研究課題では、疎水性高分子膜を用いたパーバパーレーション法により、疎水性である環境ホルモンを海水試料中より濃縮し、直接ガス質量分析計で分析するシステムを開発研究することが特色であり獨創性を有すると考えられる。さらに海水中に含まれているPCB, ダイオキシン等環境ホルモンを除去し、人間の厚生に貢献することが、本研究の意義である。

2. 研究方法

今回自作したパーバパーレーション装置（膜面積15.2 cm²、供給側容積1 L）を用い、透過側圧力を7 mmHg以下に保持しつつポリジメチルシロキサン膜（膜厚2 μm、MTR社 Ingo Pinnau 博士提供）を用いて透過実験を行った（装置概略は、図1参照）。

モデル内分泌攪乱物質（環境ホルモン）であるn-ブチルベンゼン（n-BB、液晶物質）、1,2-ジブromo-3-クロロプロパン（DBCP、農薬）並びにスチレンモノマーを透過物質として用い、パーバパーレーション法によりどれだけ濃縮・分離できるかを検討した。透過物質を超純水、あるいは3.5 wt%のNaCl水溶液に溶解させた溶液を内分泌攪乱物質含有供給液（1-30 ppm）とした。ジメチルシロキサン膜を透過してきた透過蒸気を液体窒素を用いたコールドトラップにて捕集することにより濃縮液を得た。単位透過時間当たりの透過溶液の重量を測定して透過流量（Flux、J）を式1より求めた。

$$J \text{ (g/m}^2\text{hr)} = Q / (A \cdot \Delta t) \quad (1)$$

ここで、 Δt は透過時間、 Q は Δt 時間中に採取された透過溶液重量、 A は、パーパーレーション装置中の膜面積 (本実験では 15.2 cm^2) である。

透過溶液、供給溶液の内分泌攪乱物質濃度の経時変化をガスクロマトグラフィー (島津製作所製、GC-14B、検出器 FID、カラム Thermo 3000) により測定して、PDMS 膜により分離係数 (α) を式2より測定した。

$$\alpha = (C_{\text{permeate}}(2) / C_{\text{permeate}}(1)) / (C_{\text{feed}}(2) / C_{\text{feed}}(1)) \quad (2)$$

ここで、 $C_{\text{feed}}(i)$ 、 $C_{\text{permeate}}(i)$ は、供給液、透過液中の透過物質濃度であり、1は水、2は内分泌攪乱物質を表す。本研究では、内分泌攪乱物質は、水に対して難溶性であるため、 $C_{\text{feed}}(1) = C_{\text{permeate}}(1) = 1$ と近似できるため、(2)式は、(3)式に簡略化されることが可能である。

$$\alpha = C_{\text{permeate}}(2) / C_{\text{feed}}(2) \quad (3)$$

パーパーレーション装置における供給液温度、膜近傍温度、透過側温度をコンピューター制御することにより分離係数の向上も検討を行った。本研究では特に、どの分子量並びに蒸気圧を有する内分泌攪乱物質 (環境ホルモン) がパーパーレーション法により分離できるのか、さらにどの濃度まで濃縮できるのかを検討した。

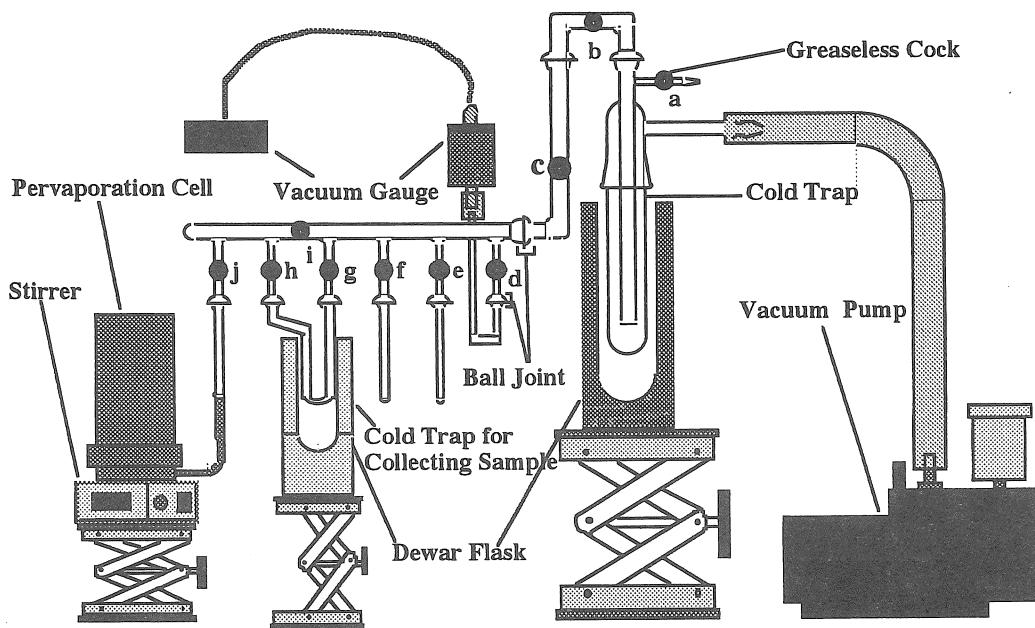


Fig. 1 Schematic Illustration of Pervaporation Apparatus.

3. 結果並びに考察

3-1. 疎水性膜を用いたパーベーパーレーション法

パーベーパーレーション (PV) 法の原理図を図2に示す。パーベーパーレーション法は、液相と気相 (通常真空) が高分子膜により隔てられており、溶質の蒸気圧を駆動力として有機物質を高分子膜に透過させる方法である。通常の膜分離では、分子ふるい機構により物質を分離しているため、今回のような水と内分泌攪乱物質 (環境ホルモン) 系では、内分泌攪乱物質の方が水より分子径が大きいいため水が選択的に膜を透過してしまう。従って、通常の膜分離法では環境ホルモンを濃縮分離することは不可能である。一方疎水性の高分子膜を用いたパーベーパーレーション法では、内分泌攪乱物質は疎水性のため高分子膜に水より数万倍選択的に溶解するため、内分泌攪乱物質が選択的に膜を透過する。従って、疎水性の高分子膜を用いたパーベーパーレーション法を用いることにより、内分泌攪乱物質を濃縮分離することが可能である。(本申請者が内分泌攪乱物質 (環境ホルモン) 濃縮分離にパーベーパーレーション法を適用することを初めて提案^{1,2)}した)。

水-有機溶媒系 (本研究では内分泌攪乱物質が有機溶媒に相当) のパーベーパーレーション実験において、有機溶媒が水より優先的に透過する有機溶媒選択性膜として、これまで、ポリジメチルシロキサン膜、ポリトリメチルシリルプロピン膜、架橋ポリビニルエステル膜等が報告されてきた。本研究では、汎用性があるポリジメチルシロキサン膜を用いて、パーベーパーレーション法による内分泌攪乱物質の分離・除去性を検討した。

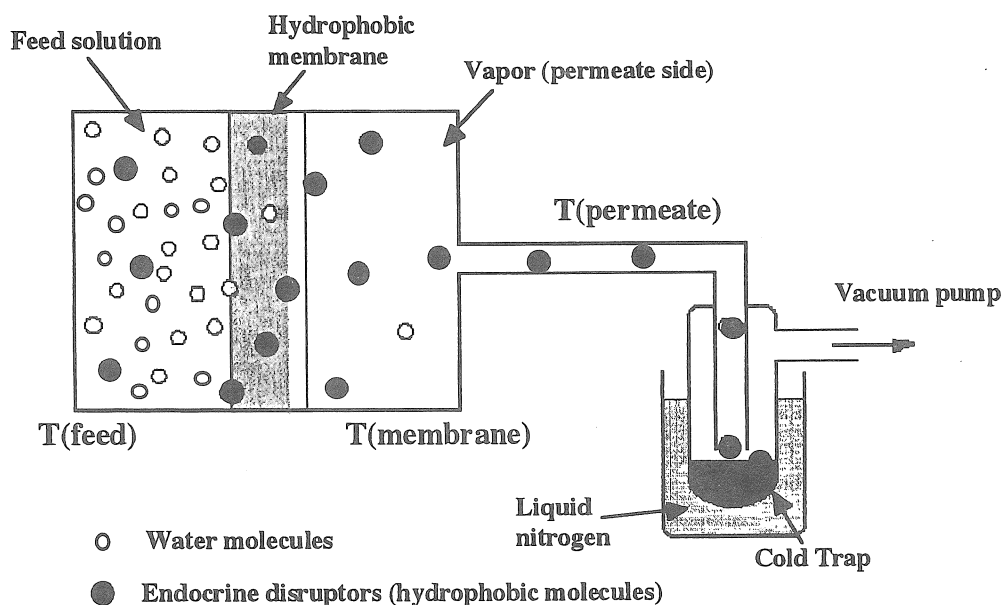


Fig. 2 Pervaporation of Endocrine Disruptors through Hydrophobic Membrane.

3-2. 内分泌攪乱物質のパーベーレーション法による濃縮・除去

3-2-1. ブランクテスト

内分泌攪乱物質として知られるn-ブチルベンゼン(沸点182℃、蒸気圧1.33hPa)並びに1,2-ジブromo-3-クロロプロパン(沸点196℃、蒸気圧1.07hPa)の1-30ppm水溶液を用いてパーベーレーション(PV)法によりn-ブチルベンゼン並びに1,2-ジブromo-3-クロロプロパンが濃縮・除去が可能かどうかを検討する前にブランクテストをおこなった。その結果を図3に示す。透過側を真空に引かず、1ppmと10ppmのn-ブチルベンゼンを供給液として装置に導入した時の供給液濃度の経時変化を室温にて測定した所、供給液濃度の経時変化は10ppm供給液の場合ほぼ観察されなかった(ブランクテスト、図3(a)参照)。ほぼ同沸点で、同蒸気圧である1,2-ジブromo-3-クロロプロパンを用いた10ppm供給液に対するブランクテストでは、無く供給液濃度の減少が観察されず、1,2-ジブromo-3-クロロプロパンが測定時間中に揮発することは無いことが明らかとなった(図3(a))。しかしながら、1ppmのn-ブチルベンゼン水溶液は、時間の経過とともに、顕著に供給液濃度が減少していくことが観察された(図3(b))。

n-ブチルベンゼンの水に対する溶解度は1000ppm以上であるのに対して、1,2-ジブromo-3-クロロプロパンの溶解度は、1000ppmであることから、低濃度(1ppm以下)でなおかつより水溶性の有機物質(内分泌攪乱物質)の水溶液ほど揮発性であり、内分泌攪乱物質の水溶液濃度が室温、大気圧下でも減少することが明らかとなった。この現象は、内分泌攪乱物質の一部が、水和されて水蒸気とともに大気中に蒸散するためと考察した。従って、モデル内分泌攪乱物質水溶液のパーベーレーション法による濃縮と除去を行う時に、常に透過側を大気圧に開放して、供給液濃度変化が無いことを確認した後(ブランクテストを行った後)、以後の実験を行った。

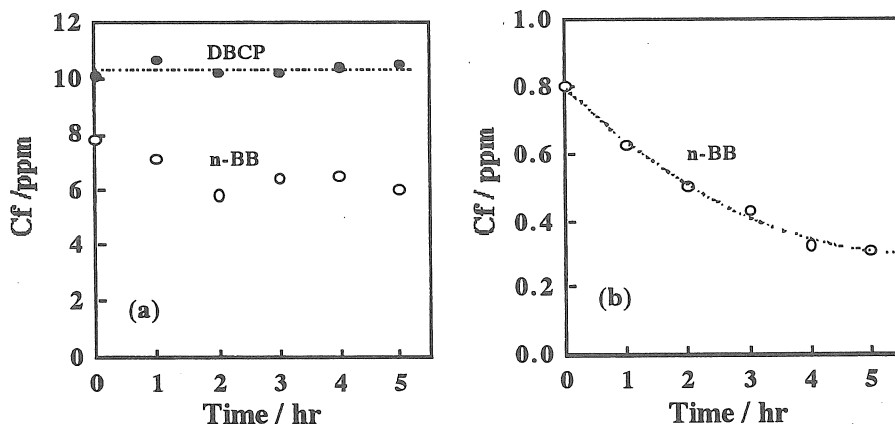


Fig. 3 Time Course of Concentration of Feed Solution in PV Cell at Initial Concentration of Feed=10 ppm (a) and 1 ppm (b) n-BB and 10 ppm DBCP (a) Aqueous Solution and 25 C (Blank Test).

3-2-2. PDMS膜を用いたPV法によるn-ブチルベンゼンの濃縮と除去

10 ppmのn-ブチルベンゼン(n-BB)水溶液を室温にてポリジメチルシロキサン(PDMS)膜を用いてパーバレーションを行った。その結果を図4と5に示す。透過液中のn-ブチルベンゼン濃度は、1000 ppm以上の濃度を示した。特に透過液をトラップしたガラス管中には、水相の底にn-ブチルベンゼンの油滴が見られる場合もあった。これは、透過液がn-ブチルベンゼンで過飽和となり一部n-ブチルベンゼンが相分離して油相として析出したためと考察した。

供給液中のn-ブチルベンゼン濃度は、測定時間の経過とともに減少していった(図4(b)参照)。本実験条件下における測定5時間後には、供給液のn-ブチルベンゼンの濃度が初期の値に比べて40%ほど減少していた。これは、n-ブチルベンゼンは、疎水性であるポリジメチルシロキサン膜に水よりも優先的に溶解するため、供給液中のn-ブチルベンゼンが減少したためであると考察した。10 ppmのn-ブチルベンゼンを用いた時の分離係数(α)は250-300と、高い分離係数の値が得られた。全透過流量も200 g/m²hと比較的高透過性な値が得られた。

パーバレーション法によりポリジメチルシロキサン膜を透過してきた水並びにn-ブチルベンゼン各透過流量(J)について検討した。その結果を図6に示す。n-ブチルベンゼンの供給液濃度1-30 ppmの範囲では、水の透過流量は濃度に依存しなかった。一方n-ブチルベンゼンの透過流量は、n-ブチルベンゼン濃度に依存しており、n-ブチルベンゼン濃度が高いほどn-ブチルベンゼンの透過流量は上昇していた。これは、n-ブチルベンゼンの供給液濃度1-30 ppmの範囲内では、n-ブチルベンゼンによるポリジメチルシロキサン膜の膨潤はおきらず、供給液中の大部分は、水であるため、水の蒸気圧はn-ブチルベンゼンの供給液濃度1-30 ppmの範囲内では、変わらず一定であるためと考察した。また、n-ブチルベンゼンの供給液濃度が上昇するにつれ、ヘンリーの法則によ

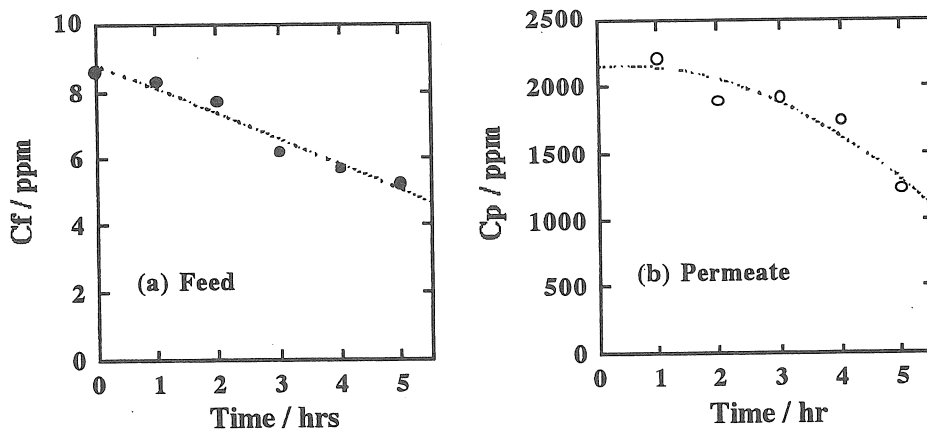


Fig. 4 Time Course of Concentraion of Feed Solution (Cf) and Permeate Solution (Cp) by Pervaporation of 10 ppm Aqueous n-Butylbenzene Solution at 25 C.

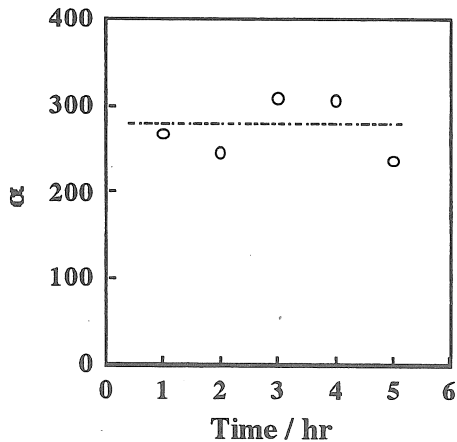


Fig. 5 Time Course of Separation Factor of Aqueous n-BB Solution through PDMS Membrane by PV at 25 C.

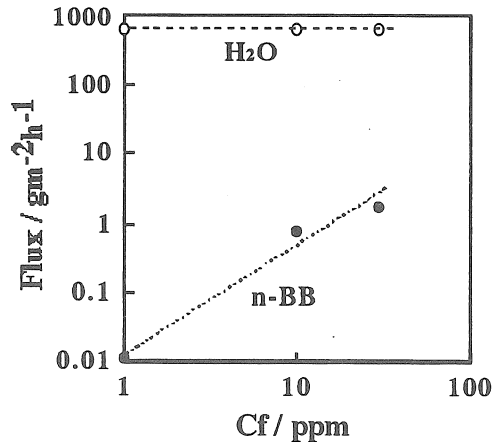


Fig. 6 Dependence of Flux of Water and n-Butylbenzene on Cf through PDMS Membrane by PV at 25 C.

り n-ブチルベンゼンの蒸気圧が一次の関係で上昇するためと考察した。すなわち、パーバレーション法による物質の透過の駆動力は、各成分物質の蒸気圧であるためであり、このことが、図6に反映されたものと考察した。

3-2-3. PDMS 膜を用いた PV 法による DBCP の濃縮と除去

10 ppm の 1,2-ジブromo-3-クロロプロパン (DBCP) 水溶液を室温にてポリジメチルシロキサン (PDMS) 膜を用いてパーバレーションを行った。その結果を図7に示す。n-ブチルベンゼンでは、パーバレーションの実験を行うにつれ、供給液濃度は減少 (n-ブチルベンゼンの濃縮・除去は達成された) したのに対して (図4 (a) 参照)、

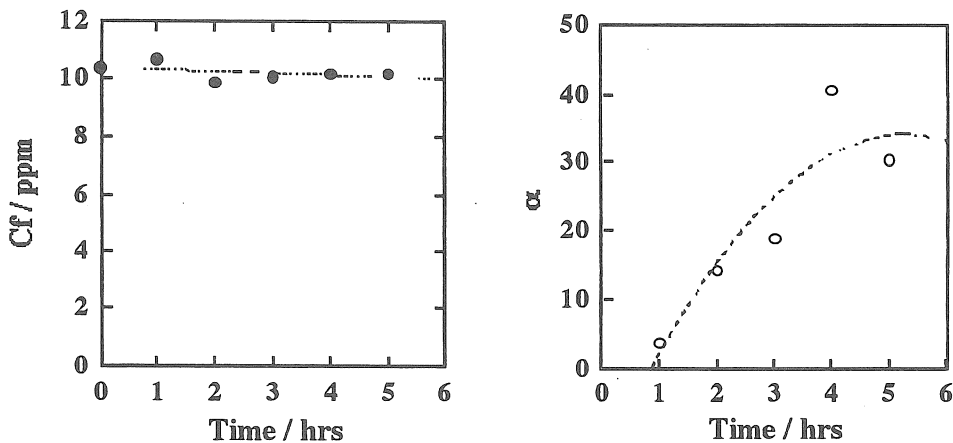


Fig. 7 Time Course of Concentration of Feed Solution and Separation Factor by Pervaporation through PDMS membrane at 25 C. Feed is 10 ppm Aqueous DBCP solution.

DBCP では実験5時間以内では供給液濃度の減少は室温ではほぼ観察されなかった(図7参照)。また透過液中の濃度は、100-400 ppmと初期供給液濃度10 ppmより高かったものの、*n*-ブチルベンゼンの透過液と比べると一桁低い濃度を示していた。この結果、DBCPの室温における定常状態の分離係数は、30前後と*n*-ブチルベンゼン系に比べて一桁低い分離性が観察された。このため、供給液濃度の減少が図7において観察されなかったものと考察した。*n*-ブチルベンゼンの蒸気圧は1.3 hPaに比べてDBCPでは、1.07 hPaと3割程度蒸気圧がDBCPの方が低いため、膜透過における駆動力がDBCPの方が*n*-ブチルベンゼンに比べて減少しているために、DBCPの膜透過速度が遅く、パーバレーションにおける水との分離係数が悪くなったものと考察した。しかしながら、30%程度しか蒸気圧が違わないのになぜ室温では、パーバレーション法によりDBCPを濃縮・除去できないのか現在のところ明らかではない。今後、さらに*n*-ブチルベンゼン並びにDBCPのポリジメチルシロキサン膜に対する溶解度等を検討する必要があるものと思われる。

3-2-4. 加温下におけるPV法によるDBCPの濃縮と除去

室温におけるパーバレーション実験においては、1,2-ジブromo-3-クロロプロパン(DBCP)水溶液を濃縮・除去することができなかつたため、透過側真空ラインの温度($T(\text{permeate})$)、膜近傍の温度($T(\text{membrane})$)、供給液温度($T(\text{feed})$)を昇温させてDBCP水溶液のパーバレーションを試みた。その結果を図8-9に示す。室温では、DBCPを供給液から除去できなかつたのに対して(図7参照)、透過側真空ラインを100℃に昇温させた所、供給液濃度は透過時間の経過とともに減少することが観察された。さらに、透過側真空ライン温度を150℃、膜近傍温度を100℃、供給液温度を

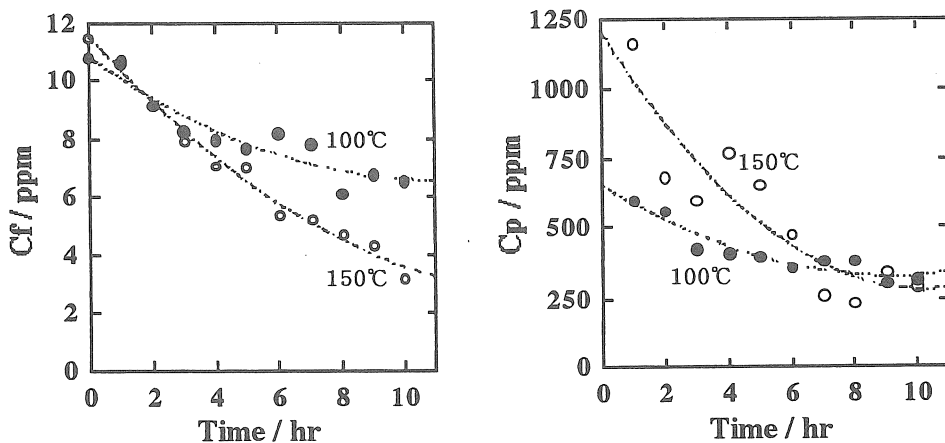


Fig. 8 Time Course of Concentration of Feed Solution (C_f) and Permeate Solution (C_p) in Pervaporation through PDMS Membrane at 100 and 150 C. Feed is 10 ppm Aqueous DBCP Solution.

43℃に昇温させた所、より顕著な供給液中のDBCP濃度の減少が観察された。これは、高温下では、沸点の高いDBCPもPDMS膜を透過した後も蒸気の状態にあり、効率良く冷却トラップ内に捕集されたこと、さらに膜内並びに供給側のDBCPの駆動力が温度の上昇と共に増加したためであると考察した。透過側真空ラインが150℃の場合には、パーベーパーレーション開始から10時間後には、DBCPの供給液濃度は約1/4となっていた(図8参照)。さらに、透過側真空ライン温度が高いほど、透過液中のDBCP濃度は高いことが明らかとなった(図8参照)。

透過側真空ライン温度が100℃と150℃の時の分離係数の経時変化を検討した。分離係数はパーベーパーレーションの透過時間に依存せず一定であることが判明した(図9参照)。透過側真空ライン温度が100℃の時は、分離係数は約55、150℃の時は、約100という比較的高い分離係数値が得られた。

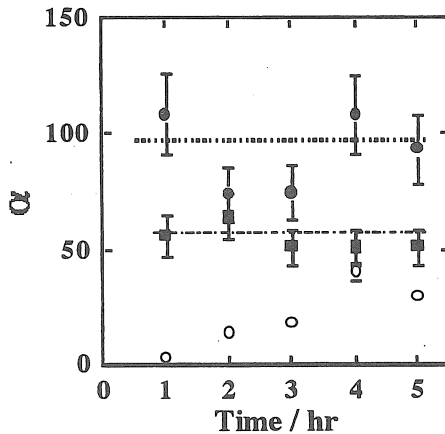


Fig. 9 Time Course of Separation Factor of DBCP by PV through PDMS membrane; (○): T(feed)=T(membrane)=T(permeate)=25℃, (■): T(feed)=T(membrane)=25℃ and T(permeate)=100℃, (●): T(feed)=43℃, T(membrane)=100℃ and T(permeate)=150℃.

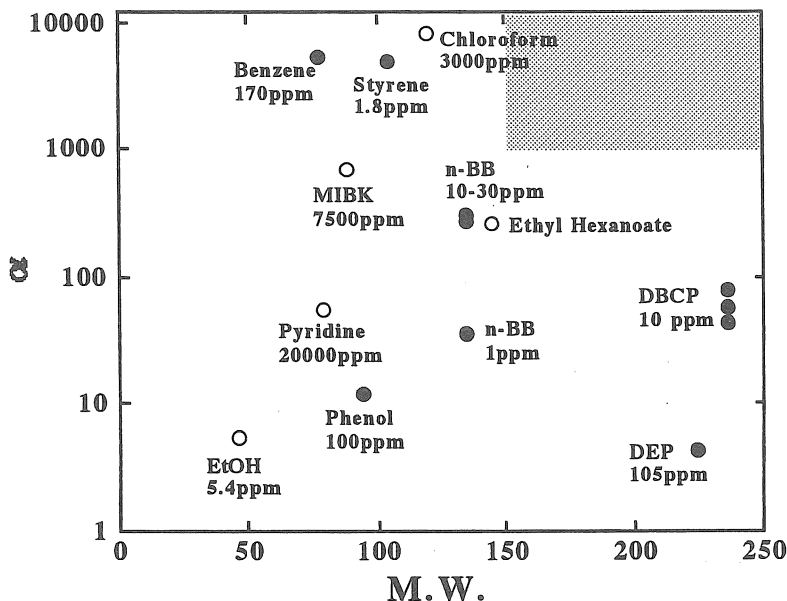


Fig. 10 Relationship between Separation Factor and Molecular Weight of Organic Solutes in Feed Solution by PV through PDMS Membranes.

3-2-5. 様々な分子量を有する有機物質含有水溶液のパーバパーレーション

有機物質選択性である疎水性高分子膜を用いたパーバパーレーションは、これまで、分子量が比較的低く、揮発性な有機化学物質の水溶液からの除去が検討されてきた³⁻⁷⁾（表1並びに図10参照）。例えば、メタノール、エタノール等アルコール類、フェノール、ピリジン、クロロホルム、テトラクロロエチレン等である。テトラクロロエチレンの分子量は166であるが、蒸気圧は20 mmHgと今回用いた内分泌攪乱物質に比べて約20倍の蒸気圧を有しているため、テトラクロロエチレンの分離係数は905と高い値が報告されている⁵⁾。これは、テトラクロロエチレンの蒸気圧が高いために、膜を透過する駆動力も高かったためと考察される。今回実験に用いた1,2-ジブromo-3-クロロプロパン（DBCP）の分子量は236であり、パーバパーレーション法にこれまで用いられてきた有機物質中最大の分子量を有している（図10参照）。分子量の高いDBCP水溶液中から高温下でのパーバパーレーション法を用いることによりDBCPを濃縮・除去できたことより、今後より分子量の大きいダイオキシン、PCB等を水溶液中からパーバパーレーション法により除去するためには、今回新規に提案された高温下におけるパーバパーレーション法が有効であることが示唆された。

3-2-6. 塩水溶液中におけるn-BB並びにDBCPのPV法による濃縮・除去

10 ppmのn-ブチルベンゼン含有塩水溶液を用いて室温においてパーバパーレーションを行った。さらに、10 ppmの1,2-ジブromo-3-クロロプロパン（DBCP）含有塩水溶液を用いて透過側真空ラインを100℃に昇温させてパーバパーレーションを行った。いずれの場合も、塩が供給液中に含まれていない時のデータと実験誤差範囲内で同一であった。すなわち、海水濃度の塩の影響は、今回の系においてはパーバパーレーション実験に影響を与えないことが明らかとなった。

4. 今後の課題

大部分の内分泌攪乱物質は、分子量が比較的大きく、不揮発性である。したがって今後、装置自身をより高温下でパーバパーレーションを行えるように工夫することが必要である。また、内分泌攪乱物質のうち特に有毒であるダイオキシン、PCBの濃縮と除去について早急にデータを取ることが必要である。さらに、ポリジメチルシロキサンよりさらに分離性に優れた高分子膜の選択、さらには、合成をしていくことが望まれる。

今後は、母乳中、さらには、実際の海水中からの内分泌攪乱物質の濃縮と除去についても行っていく予定である。

5. 文献

1. 日本経済新聞平成11年6月19日朝刊. 2. 樋口亜紺、特願平11-144210
 3. Hoshi et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 469 (1997). 4. M. Bennett et al., *J. Membrane Sci.*, **137**, 63 (1997). 5. A. Higuchi et al., *Sen-i Gakkaishi*, **47**, 644 (1991). 6. W.W. Y. Lau et al., *J. Membrane Sci.*, **134**, 209 (1997). 7. K.W. Boddeker et al., *J. Membrane Sci.*, **137**, 155 (1997).

Table 1 Separation Factors of Various Organics by Pervaporation.

ref.	Feed solution (C(feed))	M.W.	Vapor pressure of organics (mmHg)	Solubility of organics in water	T(feed) (°C)	Pressure at permeate side (mmHg)	Membrane	α
3	Phenol (1%)	94.11	0.3 mmHg at 25°C	approx. 6%	60	2.5	Polyurethane	40
4	Phenol (5%)	94.11	0.3 mmHg at 25°C	approx. 6%	70	1.5	PDMS	17.7
4	MIBK (0.75%)	88.15	?	Slightly soluble	70	1.5	PDMS	705
4	Pyridine (2%)	79.10	10 (24.8°C)	Soluble	70	1.5	PDMS	55.7
4	Chloroform (0.3%)	119.39	200 (25°C)	approx. 0.5%	25	1.5	PDMS	8510
5	Chloroform (0.155%)	119.39	200 (25°C)	approx. 0.5%	25	10	Crosslinked acrylate copolymer	467
5	Tetrachloroethylene (65.2ppm)	165.85	20 (26.3°C)	100ppm	25	10	Crosslinked acrylate copolymer	905
6	Toluene (110ppm)	92.13	20 (18.38°C)	Slightly soluble	30	15	Olygosilyl-styrene-PDMS	6801
6	Cumene (30ppm)	120.19	5 (26.8°C)	Very slightly soluble	25	15	Olygosilyl-styrene-PDMS	3413
7	Vanillin (0.6%)	152.14	1 (107.0°C)	approx. 1%	65	?	Polyether-polyamide Block-copolymer	13.3

Development for Monitoring and Concentrated Separation of Endocrine Disruptors in Sea Water by Pervaporation Method

Akon Higuchi and Mariko Hara

Department of Industrial Chemistry,
Faculty of Engineering, Seikei University

Endocrine disrupting chemicals are realized as one of the most major environmental problems. Signals from fish and wildlife populations and evidence from experimental toxicology have led to a fact that some chemicals are affecting reproduction and development of animals including human beings. In this study, we examined concentration and removal of endocrine disruptors from aqueous solution and aqueous salt solution by pervaporation method through hydrophobic polydimethylsiloxane membranes. Pervaporation is a membrane process used to separate liquid mixtures originally. The pervaporation process was being developed to separate water from alcohol, especially in an azeotropic mixture, to separate dissolved volatile organic compounds from water and to separate between organic solvents. The goal of this study is to examine the concentration and separation of endocrine disruptors having relatively low vapor pressure and higher molecular weight than conventional organic solvents from aqueous solution. The concentrated endocrine disruptors will be effective for the analysis and monitoring system of the endocrine disruptors by Gas/mass chromatography, because the direct analysis of trace endocrine disruptors in sea water is impossible from the conventional Gas/mass chromatography due to their trace concentration.

N-butylbenzene (n-BB, M.W. 134) and 1,2-dibromo-3-chloropropane (DBCP, M.W. 236) preferentially permeated through polydimethylsiloxane membranes in pervaporation compared to water. N-BB was effectively removed from 10 ppm aqueous solution of n-BB in pervaporation measurements at 25 °C. The separation factor was calculated to be approximately 300. DBCP was also concentrated in the permeate in the pervaporation measurements on the condition that the interface between the membrane and cold trap was heated at more than 100 °C. This is because the permeated chemicals through the membranes can be effectively removed from the air phase near the membrane in the permeate side at high temperature. This contributes to the enhancement of the driving force of their diffusion through the membrane.