

3 1

助成番号 0031

海水中内分泌攪乱物質のパーペ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 (II) モデルPCB並びにダイオキシンの濃縮分離

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)

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ペレーション(PV)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。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PV法により分離できるのか、さらに供給溶液の温度を変えることにより分離性がどこまで向上できるのかを検討した。また、海水中の環境ホルモンの除去を目的とし、供給溶液にNaClを添加して海水と同濃度(3.5%)の条件としてPV実験を行い、PV実験に対するNaClの影響について検討を行った。

本研究では、透過側真空ラインを150°Cに固定してPV測定における供給液温度依存性を検討した結果、供給液の温度を上げることによりFluxの増加が観察され、供給液の温度がFluxの律速であると考察した。しかし、分離係数では60°C近辺が最適温度であることが明らかとなった。60°Cまでは、供給液の温度の上昇でDBCPの蒸気圧が上がり、その駆動力でDBCPの分離性が増加するが、60°Cを越えると、DBCPの蒸気圧より水の蒸気圧が上昇したため分離性が低下したと考察した。PV実験において供給液の温度は分離性の向上の為に重要な因子の一つであると考察した。極度に低い蒸気圧を有する不揮発性の有機物質でも供給液を高温にすることにより分離が可能であることが明らかとなった。これは駆動力である蒸気圧を上げることが可能になったために分離性が向上したと考察した。そこで、ポリジメチルシロキサン膜によりPV法を用いて得られた様々な内分泌攪乱物質の分離係数とその蒸気圧との関係を検討した。その結果、分子量に関係なく、駆動力である蒸気圧が高くなるにつれて分離性が向上していくことが明らかになった。

さらに、海水中のDBCPの除去を目的として、10ppmのDBCP含有供給溶液にNaClを添加して海水と同濃度の条件(3.5%)で透過実験を行った。これらの結果から、NaClを添加した系でのPV実験はNaClを添加していない系よりFlux、分離性両方とも増加しており、海水濃度の塩がPV法に影響を与えることが明らかとなった。海水中の環境ホルモンをPV法により分離除去が可能であると考察した。今後は、海水中のモデル内分泌攪乱物質除去の基礎研究に基づいて、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。

31

助成番号 0031

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（Ⅱ）モデル PCB 並びにダイオキシンの
濃縮分離

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独創性である。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、海水中の魚類や海岸付近に棲息している野生の鳥類が正常に繁殖できる環境を蘇生し、究極的には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レーション装置（膜面積 15.2 cm^2 、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 $2\text{ }\mu\text{ m}$ 、MTR社 Ingo Pinnau 博士提供、膜厚 350 、 $470\text{ }\mu\text{ m}$ 、タイガース社製、膜厚 150 、 270 、 520 、 $1020\text{ }\mu\text{ m}$ 、ダウコーニング社製）を用いて透過実験を行った（装置概略は、図1参照）。また、パーバレーション装置における供給液温度、膜近傍温度、透過側温度を調節して分離係数の向上を企むために、サンプル捕集コールドトラップセルからバルブg、hまでのPV真空ライン、供給セルにリボンヒーターを巻いて温度を制御した。

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）、ピフェニル（PCBモデル物質）、ジ

ベンゾ-p-ダイオキシシ (モデルダイオキシシ) を透過物質として用い、パー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。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補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、パーパーバ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Thermon 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、 $C_{\text{feed}}(1)$ 、 $C_{\text{permeate}}(1)$ 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。

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

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) がパーパーバレーション法により分離できるのか、さらに供給溶液の温度を変えることにより分離性がどこまで向上できるのかを検討した。また、海水中の環境ホルモンの除去を目的とし、供給溶液にNaClを添加して海水と同濃度 (3.5%) になるようにしてパーパーバレーション実験を行い、PV実験に対するNaClの影響について検討を行った。

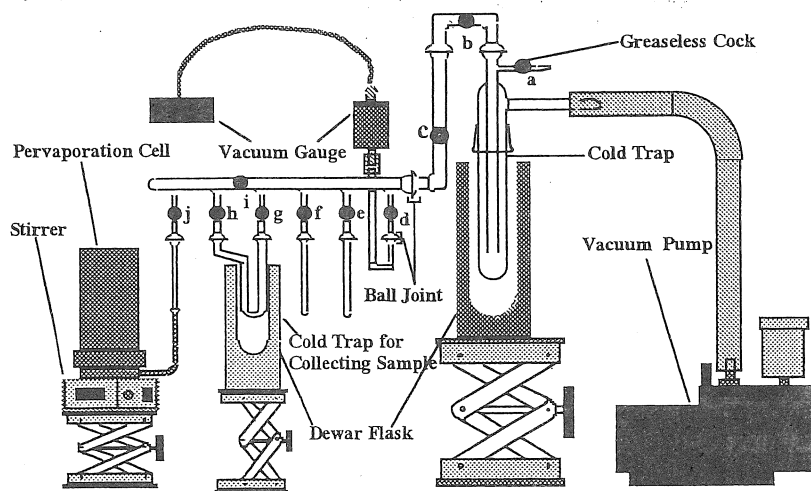


Fig. 1 Schematic Illustration of Pervaporation Apparatus.

3. 結果並びに考察

3-1. 疎水性膜を用いたパーベーパレーション法

パーベーパレーション (PV) 法の原理図を図2に示す。パーベーパレーション法は、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。

3-2. 内分泌攪乱物質のパーベーパ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1,2-ジブromo-3-クロロプロパン (沸点196°C、蒸気圧1.07 hPa) の1-30 ppm水溶液を用いてパーベーパレーション (PV) 法により

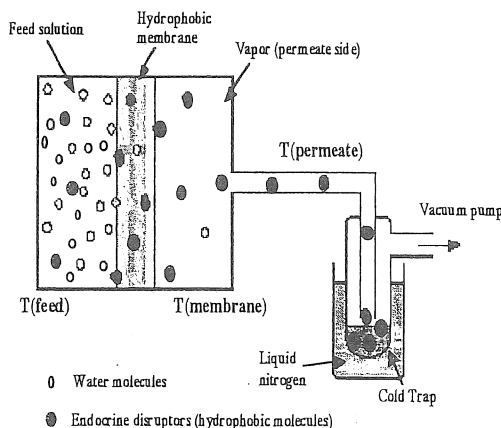


Fig. 2 Pervaporation of Endocrine Disruptors through Hydrophobic Membrane.

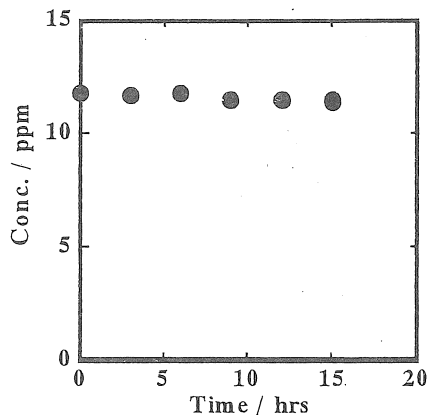


Fig. 3 Time Course of Concentration of 10ppm DBCP Solution in PV. (Blank Test)

1,2-ジブロモ-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行った。その結果を図3に示す。透過側を真空に引かず、10 ppmの1,2-ジブロモ-3-クロロプロパ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、無く供給液濃度の減少が観察されず、1,2-ジブロモ-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かとなった。本研究では、モデル内分泌攪乱物質水溶液のパーバ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。

3-2-2. 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では、1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン(DBCP)水溶液を濃縮・除去することが困難であったため、透過側真空ラインの温度($T_{interface}$)、供給液温度(T_{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4に示す。透過側真空ラインを100°C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°C、供給液を43°C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おり、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。

さらに、透過側真空ラインを150°Cに固定してPV測定における供給液温度依存性を検討した。供給液の温度に対するFluxと分離係数の関係を図5に示す。供給液の温度を上げることによりFluxの増加が観察され、供給液の温度がFluxの律速であると考察した。しかし、分離係数では60°C近辺が最適温度であることが明かとなった。60°Cまでは、供給液の温度の上昇でDBCPの蒸気圧が上がり、その駆動力でDBCPの分離性が増加するが、60°Cを越えると、DBCPの蒸気圧より水の蒸気圧が上昇したため分離性が低下し

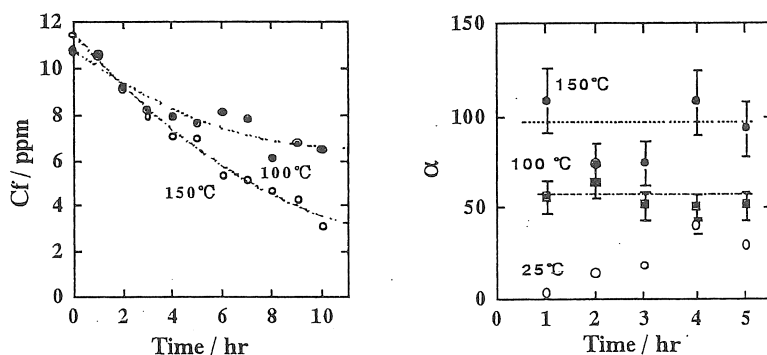


Fig. 4 Time Course of Concentration in Feed Solution (C_f) and Separation Factor in Pervaporation through PDMS Membrane at 100 and 150°C. Feed is 10 ppm Aqueous DBCP Solution.

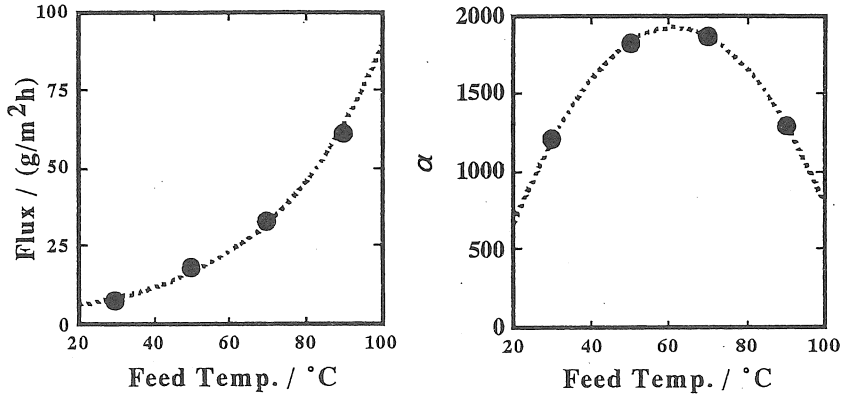


Fig. 5 Dependence of Separation Factor on Operating Temperature in PV through 300µm Tigers PDMS Membrane. Feed is 10ppm DBCP Solution.

たと考察した。パーバレーション実験において供給液の温度は分離性の向上の為に重要な因子の一つであると考察した。蒸気圧が極度に低い 0.000125 mmHg (25°C) の 2-sec-butylphenyl methylcarbamate (BPMC)、0.0000345 mmHg (25°C) の 2,2-dimethyl-1,3-benzodioxol-4-yl methylcarbamate (Bendiocarb)、また蒸気圧 0.0021 mmHg (25°C) の diethyl phthalate (DEP) など様々な内分泌攪乱物質を用いて透過実験を行った。前述のように、透過側真空ライン温度を 150°C に固定して、供給液の温度を 30°C から 50°C、70°C 及び 90°C に変化させて測定を行った。10 ppm の BPMC を供給液として用いた時の温度に対する Flux と分離係数の関係を図 6 に示す。透過物質の多くが水であるため Flux については DBCP の場合と同様であった。しかしながら、分離係数は DBCP の場合と異なり、供給液の温度 50°C 以下では BPMC が透過せず、さらに温度を上昇させることにより分離性の向上が観測された。この結果より、極度に低い蒸気圧を有する不揮発性の有機物質でも供給液を高温にすることにより分離が可能であることが明らかとなった。

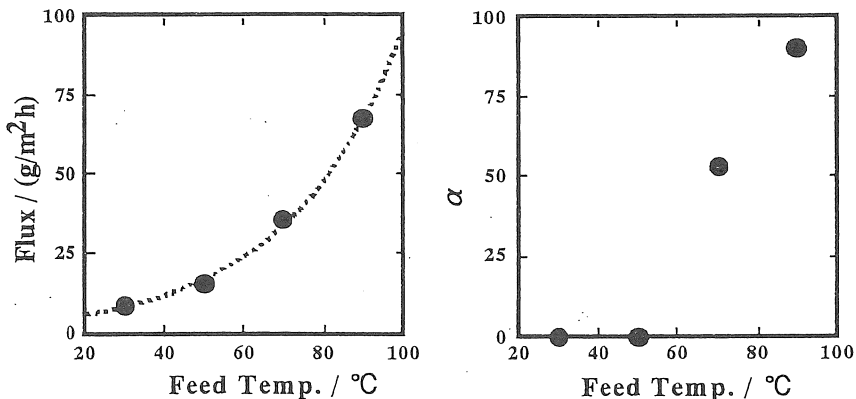


Fig. 6 Dependence of Separation Factor on Operating Temperature in PV through 300µm Tigers PDMS Membrane. Feed is 10ppm BPMC Solution.

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 ($T_{feed}=25^{\circ}\text{C}$) にてポリジメチルシロキサン (PDMS) 膜の膜厚を変化させることにより Flux 並びに分離係数に及ぼす影響について検討した。膜厚に対する分離係数の関係を図 7 に示す。PDMS 膜としては Dow Corning 社製の膜厚 150 μm 、270 μm 、520 μm 、1020 μm と Tigers 社製の膜厚 350 μm 、470 μm の膜を用いた。膜厚が厚くなるほど分離係数は増加するが、分離性には限界が有り、その限界値に達すると膜厚を厚くしても分離係数は一定であることが観察された。また、同膜厚の PDMS 膜、例えば 520 μm の膜厚を有する Dow Corning 社製と Tigers 社製の膜を比べると、Tigers 社製 PDMS 膜の方が Flux、分離係数共に高い値を現していた。この膜の厚さによる分離性の違いは膜の界面に存在する境膜抵抗に基因すると思われる。このため、DBCP は膜厚が薄くなるにつれて境膜抵抗を受けやすくなるので、分離性が減少するという結果になったと考察される。水と内分泌攪乱物質の拡散及び吸収係数が定常状態で一定であれば、パーバレーションにおける Flux は抵抗式 (4) で求めることができる。

$$\Delta p_i / J_i = R_i + L / P_i \quad (4)$$

ここで、 J_i は成分 i の Flux、 R_i は成分 i の境膜抵抗、 P_i は成分 i の透過係数、 Δp_i は供給側並びに透過側での膜間の蒸気圧差を表わす。供給側並びに透過側に対する水と内分泌攪乱物質の蒸気圧が一定であれば ($\Delta p_i = \text{一定}$)、 $1/J_i$ 対 L は直線関係であるので、境膜抵抗を見積もることができる。この関係式に基づき、PDMS 膜厚に対する水並びに DBCP の Flux の逆数を図 8 に示す。水成分の透過については y 切片が存在しない原点を通る直線であるのに対して、DBCP では y 切片が存在し、境膜抵抗があることが明かとなった。

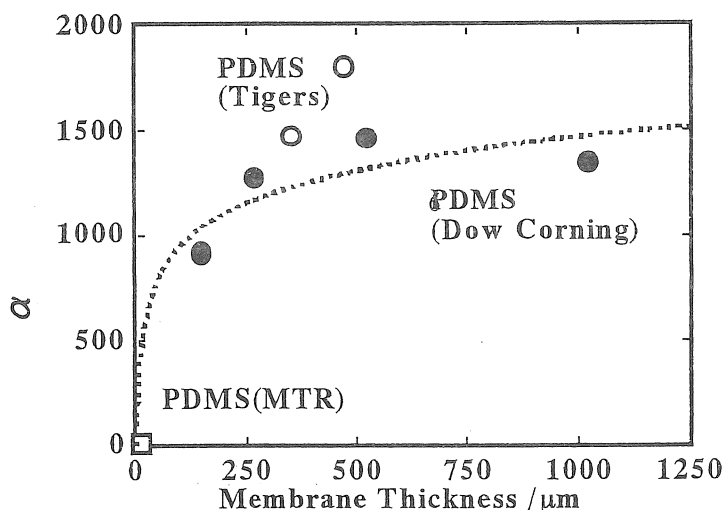


Fig. 7 Dependence of Separation Factor on Membrane Thickness of PDMS Membranes in the PV at $T_{feed}=25^{\circ}\text{C}$ and $T_{interface}=150^{\circ}\text{C}$.

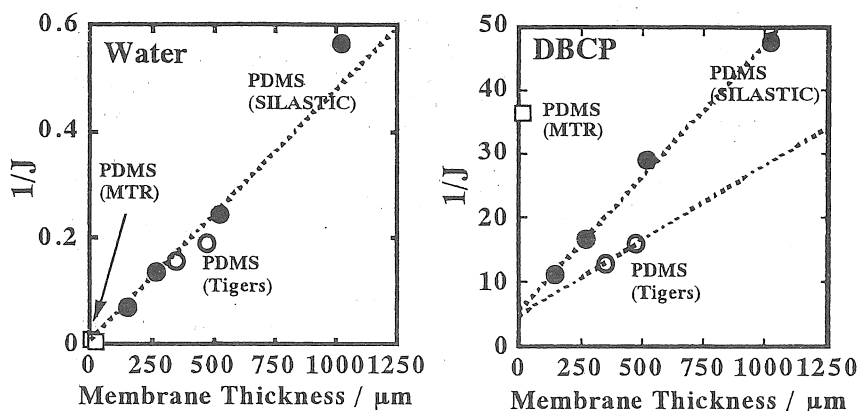


Fig. 8 Relationship between Flux and Thickness of PDMS Membrane in PV. Feed is 10ppm DBCP Solution.

3-2-4. 様々な分子量を有する有機物質含有水溶液のパーバレーション

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⁾ (図9参照)。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⁹⁾。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。今回実験においては、蒸気圧0.58 mmHg (25°C) の1,2-ジブromo-3-クロロプロパン (DBCP、分子量236) から蒸気圧が極度に低い0.000125 mmHg (25°C) の2-*sec*-butylphenyl methylcarbamate (BPMC)、0.0000345 mmHg (25°C) の2,2-dimethyl-1,3-benzodioxol-4-yl methylcarbamate (Bendiocarb)、また蒸気圧0.0021 mmHg (25°C) のdiethyl phthalate (DEP) など様々な内分泌攪乱物質を用いて透過実験を行った。前述のように、供給液を高温にすることにより分離性が向上していた。これは駆動力である蒸気圧を上げることが可能になったために分離性が向上したと考察した。そこで、PDMS膜によりPV法を用いて得られた様々な内分泌攪乱物質の分離係数とその蒸気圧との関係を図10に示す。分子量に関係なく、駆動力である蒸気圧が高くなるにつれて分離性が向上していくことが分かった。また、ダイオキシンやPCBsのモデル物質であるジベンゾ-p-ダイオキシンやピフェニルに関して、PV法を用いることにより分離することが可能であった。これらの結果より、今後新規の内分泌攪乱物質を用いてPV法により透過実験を行う際には、その物質の持つ蒸気圧が分かれば、ある程度分離性を予想できることが明らかとなった。

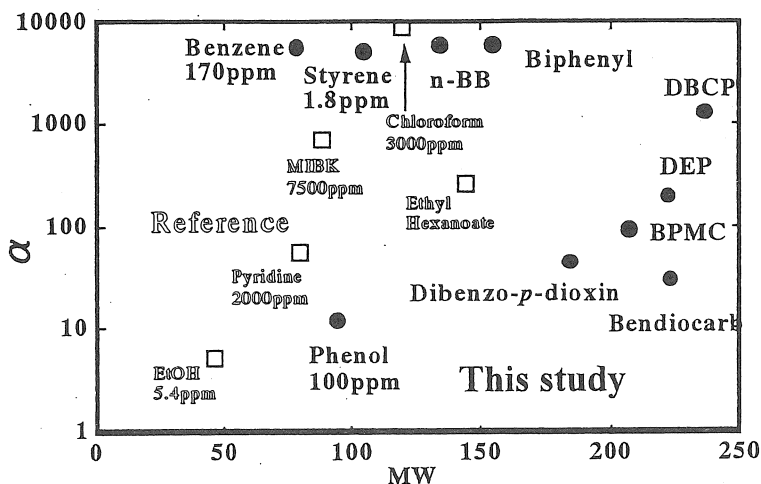


Fig. 9 Relationship between Separation Factor and Molecular Weight of Solutes in PV through PDMS Membranes.

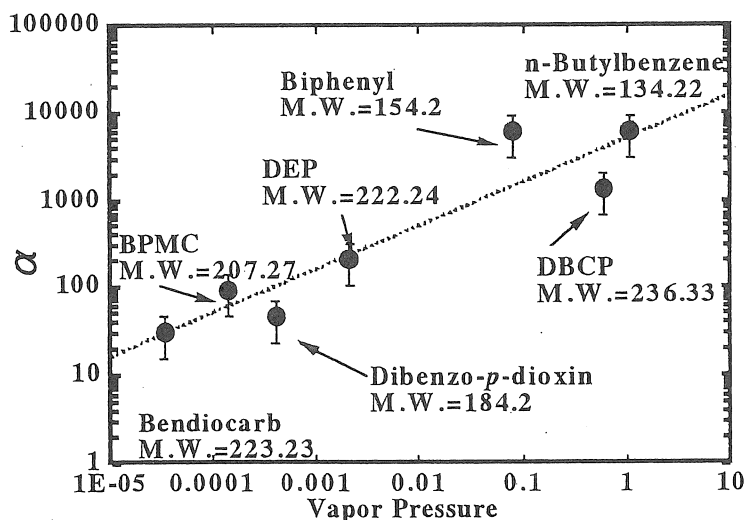


Fig. 10 Relationship between Separation Factor and Vapor Pressure of Solutes in PV through 300µm PDMS Membrane at $T(\text{feed})=90^{\circ}\text{C}$ and $T(\text{permeate})=150^{\circ}\text{C}$.

3-2-5. 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

海水中の DBCP の除去を目的として、10 ppm の DBCP 含有供給溶液に NaCl を添加して海水と同濃度の条件 (3.5%) で透過実験を行った。この際、膜は上記膜厚に対する実験で良い値が得られた Tigers 社製の膜厚 300 µm 並びに 500 µm の膜を用いた。その結果を図 11 及び図 12 に示す。膜厚 300 µm の場合、平均 Flux は 7.237 g/m²h (図 11 参照)、平均分離係数は 2637 (図 11 参照) であり、膜厚 500 µm の場合は、平

均 Flux $5.461 \text{ g/m}^2\text{h}$ (図 1 2 参照)、平均分離係数 2093 (図 1 2 参照) であった。これらの結果から、NaCl を添加した系での PV 実験は NaCl を添加していない系 (膜厚 $300 \mu\text{m}$ の場合、平均 Flux $6.526 \text{ g/m}^2\text{h}$ 、平均分離係数 1466 であり、膜厚 $500 \mu\text{m}$ の場合は、平均 Flux $4.885 \text{ g/m}^2\text{h}$ 、平均分離係数 1804) より Flux、分離性両方とも増加しており、海水濃度の塩が PV 法に影響を与えることが明らかとなった。海水中の環境ホルモンを PV 法により分離除去が可能であると考察した。

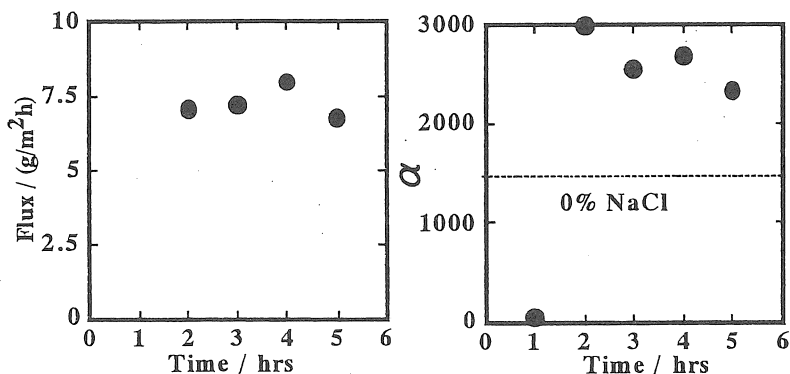


Fig. 11 Time Course of Flux and Separation Factor of Aqueous DBCP Solution with 3.5% NaCl through PDMS Membranes ($300 \mu\text{m}$) by PV.

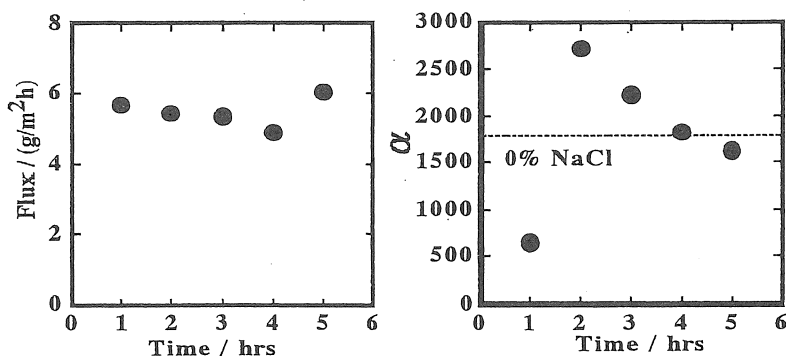


Fig. 12 Time Course of Flux and Separation Factor of Aqueous DBCP Solution with 3.5% NaCl through PDMS Membranes ($500 \mu\text{m}$) by PV.

4. 今後の課題

以上のように、本研究においては供給側の温度を 90°C まで上げることにより分離性の向上を図った。大部分の内分泌攪乱物質は、分子量が比較的大きく、不揮発性であるため、今後、装置自身をより高温下でパーバ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、牛乳、母乳など食品中に含まれているPCB、ダイオキシン等内分泌攪乱物質の除去について研究を行う予定である。さらには、海水中のモデル内分泌攪乱物質除去の基礎研究に基づいて、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).

Development for Monitoring and Concentrated Separation of Endocrine Disruptors in Sea Water by Pervaporation Method (II) Concentration and Separation of Model PCB and Dioxin

Akon Higuchi and Mariko Hara

Department of Applied Chemistry,
Faculty of Engineering, Seikei University

Summary

Endocrine disrupting chemicals, such as dioxin and polychlorinated biphenyl (PCB), are affecting the development and reproduction of humans and animals, and are therefore, of major concern to the environment. In this work, we examined the feasibility of removing endocrine disrupting chemicals from aqueous solution and aqueous salt solution by pervaporation method through hydrophobic polydimethylsiloxane (PDMS) membranes. The goal of this study is to examine the feasibility to separate endocrine disrupting chemicals from extremely dilute aqueous solutions through hydrophobic polydimethylsiloxane membranes by pervaporation.

Pervaporation experiments through PDMS membranes were performed using aqueous feed solutions of other organic chemicals. The relationship of the separation factor obtained by the PV experiments and the vapor pressure of the endocrine disrupting chemicals was investigated and is shown in Fig. 1. It is found that the separation factor in the PV increased when the endocrine disrupting chemicals having high vapor pressure were used for the separation experiments. This is explained by the fact that the vapor pressure is directly related to the driving force of the diffusion of the endocrine disrupting chemicals in the membranes. We also succeeded to improve the separation factors by PV method at high temperature on the feed side. In summary, hydrophobic endocrine disrupting chemicals, such as polychlorinated dioxin and PCBs, can be removed very effectively from an aqueous feed solution and aqueous salt solution using hydrophobic PDMS membranes by pervaporation.

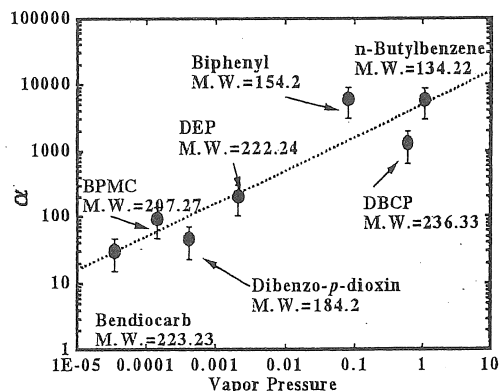


Fig. 1 Relationship between Separation Factor and Vapor Pressure of Solutes in PV through 300 μ m PDMS Membrane at T(feed)=90°C and T(permeate)=150°C.