

発表番号 26 (0320)

海水中に含有する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（成蹊大学工学部応用化学科）

共同研究者：原万里子（成蹊大学工学部応用化学科）

近年、外因性内分泌攪乱物質(環境ホルモン)が野生動物並びに人の生殖機能を攪乱させていることが明らかとなってきた。内分泌攪乱物質は微量であっても生体内で作用する。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・除去を研究目的とした。特に環境ホルモン中最も有毒であるダイオキシン並びに比較的高濃度で存在する農薬に焦点を当て、モデル物質を用いてこれら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について検討するとともに、市販のミネラル水中並びに江ノ島における海水中の内分泌攪乱物質濃度の分析を試みた。

様々な内分泌攪乱物質をパーバパーレーション法による透過実験を、供給液温度90°Cの条件下で行った。内分泌攪乱物質の分離係数は、その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となった。そこで、得られた様々な内分泌攪乱物質の分離係数と、溶解拡散理論に基づいた飽和蒸気圧とオクタノール-水分配係数の積との関係を理論的に考察した。また、ダイオキシンや PCBs のモデル物質であるジベンゾ-p-ダイオキシンやビフェニルに関しても、パーバパーレーション法を用いることにより分離することが可能であることが明らかとなった。さらに、コプラナーPCBに関しても326という高い分離係数を得ることが可能であった。

1 ヶ月ごとの江ノ島における海水中における内分泌攪乱物質の分析を行った(図1)。結果として、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート(DBP)、そして抗酸化剤として用いられているジブチルヒドロキソトルエン(BHT)が検出された。実際の海水中からの内分泌攪乱物質の濃縮と除去をパーバパーレーション法を用いて行なった結果、フタル酸系可塑剤(DOP 並びに DBP)を濃縮・除去することが可能であった。以上より、海水中の環境ホルモンをパーバパーレーション法により分離除去が可能であると考察した。

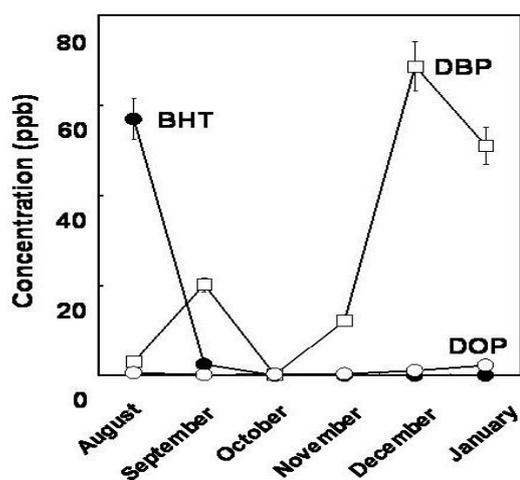


Fig. 1 Concentration of BHT, DBP and DOP in the sea water in every month.

21

助成番号 0320

海水中に含有する内分泌攪乱物質のパーベー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（成蹊大学工学部応用化学科）

共同研究者：原万里子（成蹊大学工学部応用化学科）

1. 研究目的

近年、外因性内分泌攪乱物質(環境ホルモン)が野生動物並びに人の生殖機能を攪乱させていることが明らかとなってきた。内分泌攪乱物質は微量であっても生体内で作用する。従って、環境中の濃度が極微量(ppb レベル)であっても、食物連鎖の過程で生体内中に濃縮されていき、人の健康への影響が心配されている。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ベー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。

具体的には、疎水性高分子膜を用いたパーベーパーレーション法により、疎水性である内分泌攪乱物質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を行った。特に、海水中に含まれているPCB、ダイオキシン、農薬等内分泌攪乱物質を除去し、人間の厚生に貢献することが、本研究の意義である。

本年度は、特に環境ホルモン中最も有毒であるダイオキシン並びに比較的高濃度で存在する農薬に焦点を当て、モデル物質を用いてこれら内分泌攪乱物質のパーベーパーレーション法を用いた濃縮分離について検討するとともに、市販のミネラル水中並びに江ノ島における海水中の内分泌攪乱物質濃度の分析を試みた。

2. 研究方法

今回自作したパーベーパーレーション装置(膜面積15.2cm²、供給側容積1L)を用い、透過側圧力を7mmHg以下に保持しつつポリジメチルシロキサン(PDMS)膜(膜厚350μm、タイガース社製)を用いて透過実験を行った(装置概略は、図1参照)。また、パーベ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。¹⁻³

モデル内分泌攪乱物質(環境ホルモン)として、n-ブチルベンゼン(ディスプレイ用液晶物質)、1,2-ジブromo-3-クロロプロパン(農薬)、2-ブチルフェニルメチルカルバメート(カルバメート系農薬)、ヘキサクロロヘキサン(母乳中に含有する殺虫剤)、オキサミル(カルバメート系農薬)、ベンダイオカルブ(カルバメート系農薬)、フタル酸ジブチル、

ジフェニル (PCBモデル物質)、コプラナーPCB、ジベンゾ-*p*-ダイオキシンを選択した(スキーム1参照)。これらを透過物質として用いて、パーペ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。

さらに、供給溶液として、超純水、水道水、海水あるいはミネラルウォーター(エイビアン(PETボトルならびにビン入り)、クリスタルガイザー、出雲の国のアルカリ天然水、海洋深層水(サントリー))を用いて、パーペーレーション実験を行った。

膜を透過してきた透過蒸気をコールドトラップにて補集することにより透過液を得た。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。

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

ここで、*t*は透過時間、*Q*は*t*時間中に採取された透過溶液重量、*A*は、パーペーレーション装置中の膜面積(本実験では15.2cm²)である。

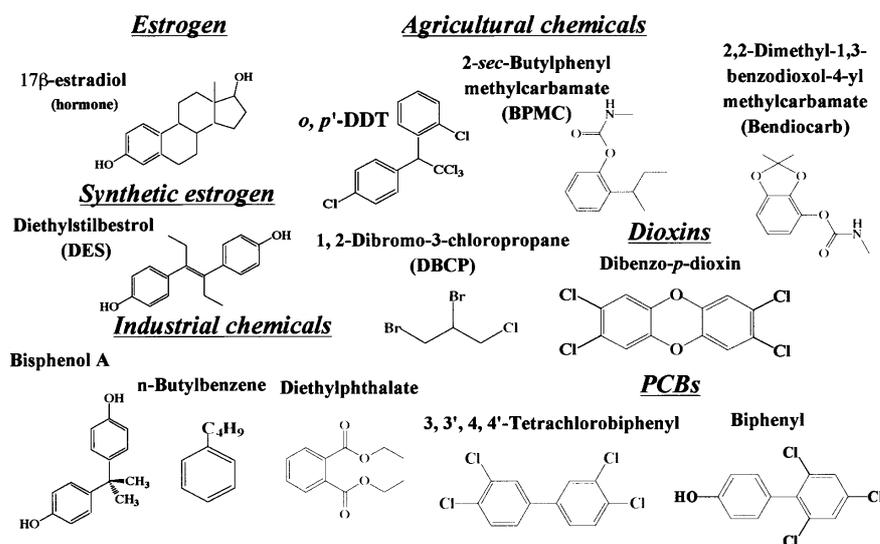
透過溶液、供給溶液の内分分泌攪乱物質濃度の経時変化をガスクロマトグラフィー(島津製作所製、GC-14B、検出器FID、カラムThermon 3000)あるいはガスクロマトグラフィー/質量分析計(GC-MS, QP5050A、島津製作所製)により測定して、PDMS膜により分離係数()を式2より測定した。

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

ここで、*C*_{feed}(1)、*C*_{permeate}(1)は、供給液、透過液中の透過物質濃度であり、1は水、2は内分分泌攪乱物質を表す。本研究では、内分分泌攪乱物質は、水に対して難溶性であるため、*C*_{feed}(1) = *C*_{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。

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

本研究では特に、どの分子量並びに蒸気圧を有する内分分泌攪乱物質(環境ホルモン)が



Scheme 1 Chemical structure of some endocrine disrupting chemicals.

パーベーパーレーション法により分離できるのかを検討した。また、海水中の内分泌攪乱物質の除去を目的として、江ノ島近郊の海水を用いて、内分泌攪乱物質の分析を行うとともに、海水を供給液として用いて、パーベーパーレーション実験を行った。さらに、市販のミネラルウォーター中の内分泌攪乱物質の分析も行なった。

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¹⁻³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。

3.2 パーベーパーレーション(浸透気化)法におけるパラメーターの最適化

パーベーパーレーション法を用いて最適な状態で環境ホルモンを水溶液系から除去するために、パラメーターの最適化を検討した。パーベーパーレーション法におけるパラメーターには、

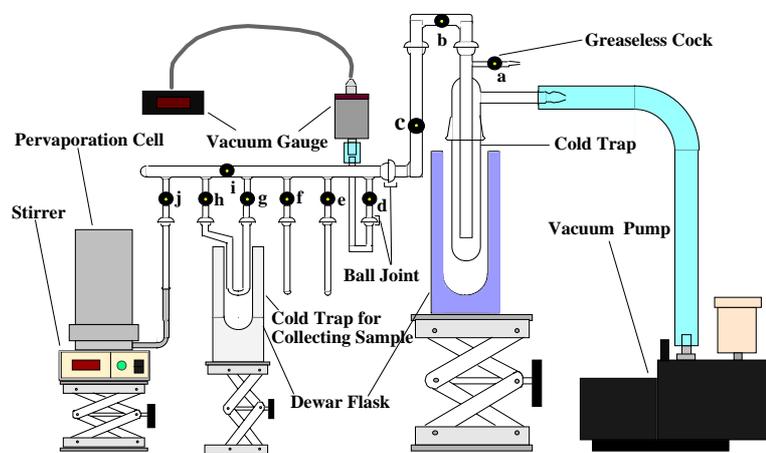


Fig. 1 Pervaporation apparatus.

- (a) 疎水性高分子膜の選択
- (b) 供給液温度、真空ライン温度の設定
- (c) 疎水性高分子膜の膜厚設定
- (d) 環境ホルモンの選択

が考えられる。本研究では、(a) 疎水性高分子膜の選択としてポリジメチルシロキサン(P DMS) 膜を用いた。

3.3 様々な分子量を有する環境ホルモン水溶液のパーペーパレーション

有機物質選択性である疎水性高分子膜を用いたパーペーパレーション法は、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。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20mmHgと今回用いた内分泌攪乱物質に比べて極端に高い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¹⁻³。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0.58mmHg(25℃)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0.000125mmHg(25℃)の2-sec-butylphenyl methylcarbamate(BPMC)、0.0000345mmHg(25℃)の2,2-dimethyl-1,3-benzodioxol-4-yl methylcarbamate(Bendiocarb)、また蒸気圧0.0021mmHg(25℃)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(図2参照)。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。

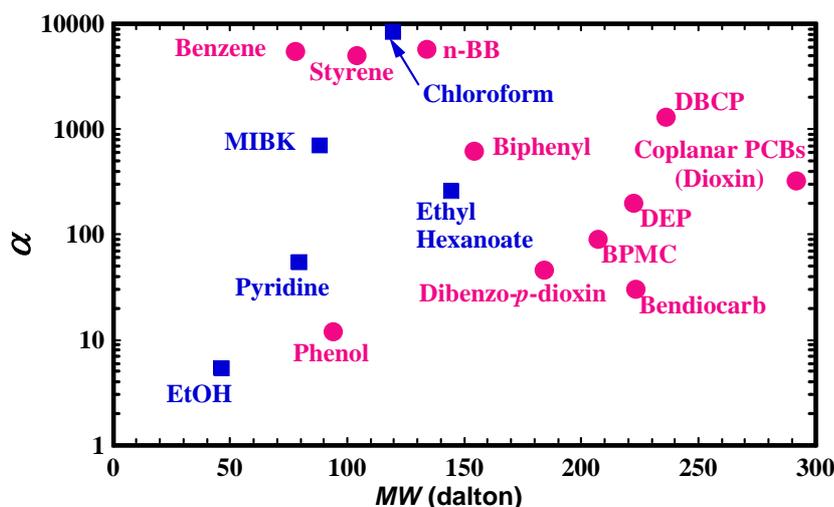


Fig. 2 Relationship between the separation factor of various endocrine disrupting chemicals and their molecular weights in pervaporation.

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 膜によりパーペレーション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オクタノール水分配係数 ($\log P_{ow}$) との積の関係を図3に示す。分子量に関係なく(図2参照) 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となった。また、ダイオキシンやPCBsのモデル物質であるジベンゾ-p-ダイオキシンやビフェニルに関しても、浸透気化法を用いることにより分離することが可能であった。さらに、コプラナーPCBについても326という高い分離係数を得ることが可能であった。

物理パラメータ(蒸気圧とオクタノール水分配係数($\log P_{ow}$))と分離係数との間の理論的關係は以下のように考察した。

(a) Flux は溶解拡散理論に基づく Fick の第一法則により表わされる。

$$J = -D \cdot dc / dx = -D \cdot S \cdot dp / dx \quad (4)$$

ここで D は拡散係数、 S は溶解度、 c は膜中の溶質濃度(水もしくは環境ホルモン)、 x は拡散方向における空間座標、そして p は膜中の溶質の蒸気圧を表す。

(b) 分離係数 は以下の式で表わされる。

$$\alpha = [J(ED) / J(H_2O)] / [X_f / Y_f] \quad (5)$$

ここで $J(ED)$ 並びに $J(H_2O)$ はパーペレーション法における環境ホルモンの Flux 並びに水の Flux である。 X_f 、 Y_f は、供給液中の環境ホルモン並びに水のモル分率である。供給液中の環境ホルモン濃度は希薄であるため、式(5)は以下の式に変形される。

$$\alpha = [J(ED) / J(H_2O)] / X_f \quad (6)$$

(c) 浸透気化法において透過側における溶質の蒸気圧はゼロであると仮定すると、膜を透過する溶質の駆動力は Raoult's の法則から式(7)、式(8)と表わされる。

ここで L は膜厚、 p_{vap} (ED) 並びに p_{vap} (H_2O) は環境ホルモン並びに水の飽和蒸気圧である。 $X_f \ll 1$ なので $Y_f \cong 1$ であるため、式(8)は式(9)のように変形される。

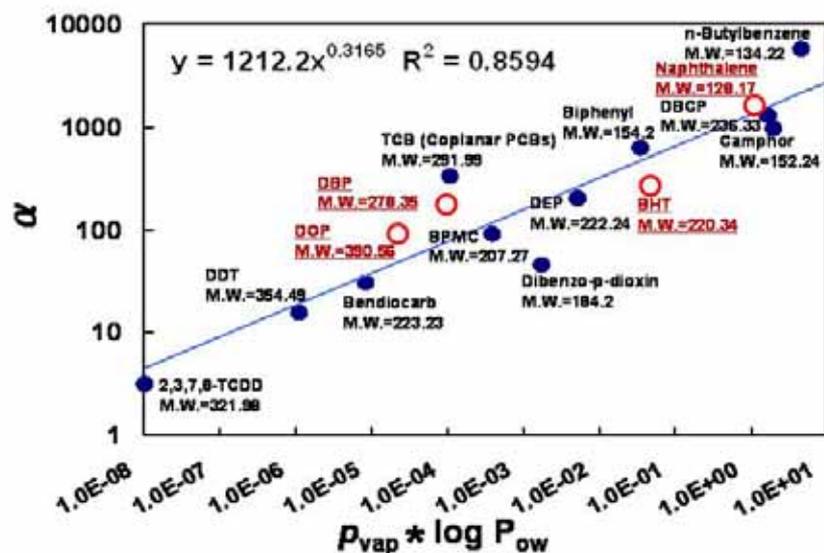


Fig. 3 Relationship between the separation factor of endocrine disrupting chemicals and $\log K_{ow} \times P_{vap}(ED)$.

$$dp / dx = - X_f \cdot \rho_{\text{vap}} (\text{ED}) / L \quad : \text{環境ホルモン} \quad (7)$$

$$dp / dx = - Y_f \cdot \rho_{\text{vap}} (\text{H}_2\text{O}) / L \quad : \text{水} \quad (8)$$

$$dp / dx = - \rho_{\text{vap}} (\text{H}_2\text{O}) / L \quad : \text{水} \quad (9)$$

(d) 環境ホルモンの希薄水溶液において、PDMS 膜中の環境ホルモンの溶解度は式(10)のようなオクタノール-水分配係数と関係がある。なぜならば疎水性 PDMS 膜中における環境ホルモンの溶解度($S(\text{ED})$)は、環境ホルモンの疎水性が増加するにつれて増加する為である。すなわち環境ホルモン等の溶質の疎水性は環境ホルモンの $\log P_{\text{ow}}$ が増加するにつれて増加する。本研究においては $S(\text{ED})$ は環境ホルモンの $\log P_{\text{ow}}$ と直線関係があると仮定する。

$$S (\text{ED}) = \gamma \cdot \log P_{\text{ow}} \quad (10)$$

ここで γ は定数である。

(e) 式(6)、(7)、(9)、(10)を結びつけることにより分離係数は式(11)で与えられる。

$$\begin{aligned} \alpha &= [D (\text{ED}) \cdot S (\text{ED}) \cdot \rho_{\text{vap}} (\text{ED})] / [D (\text{H}_2\text{O}) \cdot S (\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho_{\text{vap}} (\text{H}_2\text{O})] \\ &= \beta \cdot D (\text{ED}) \cdot \log P_{\text{ow}} \cdot \rho_{\text{vap}} (\text{ED}) \end{aligned} \quad (11)$$

ここで $\beta = \gamma / [D (\text{H}_2\text{O}) \cdot S (\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho_{\text{vap}} (\text{H}_2\text{O})]$ 、 $D (\text{ED})$ は PDMS 膜中における環境ホルモンの拡散係数、 $D (\text{H}_2\text{O})$ は PDMS 膜中における水の拡散係数、そして $S (\text{H}_2\text{O})$ は PDMS 膜中における水の溶解度を表わす。

(f) β は定数であるため、分離係数は式(11)より式(12)として得られる。

$$\alpha \propto D (\text{ED}) \cdot \log P_{\text{ow}} \cdot \rho_{\text{vap}} (\text{ED}) \quad (12)$$

もし PDMS 膜中の環境ホルモンの拡散係数が本研究において使用した環境ホルモン中ではほぼ一定であると仮定する(なぜなら本研究における環境ホルモンの分子量は 134-282 Da と類似しているため)ならば、式(13)が導かれる。

$$\alpha \propto \log P_{\text{ow}} \cdot \rho_{\text{vap}} (\text{ED}) \quad (13)$$

以上の結果並びに理論式より、今後新規の内分泌攪乱物質を用いて浸透気化法により透過実験を行う際には、その物質の持つ飽和蒸気圧とオクタノール-水分配係数 ($\log P_{\text{ow}}$) が分かれば、分離性を予想することが可能であることが明らかとなった。

また、様々な内分泌攪乱物質のオクタノール-水分配係数は 1.5 (ベンダイオカルブ) から 7.1 (コプラナー PCB) の値を取るのに対して、飽和蒸気圧は、 10^{-9} から 1 torr と9桁変化する。従って、式(13)中の $\rho_{\text{vap}} (\text{ED})$ が優先的に作用するために

$$\alpha \propto \rho_{\text{vap}} (\text{ED}) \quad (14)$$

となり、分離係数は近似的に飽和蒸気圧と直線的相関関係があることが明らかとなった。

3.4 海水中における有機物質並びに内分泌攪乱物質の PV 法による分析

環境中に存在するサンプルを用いて、実際にパーペレーション法が有効であるかを検討した。今回選定した場所は神奈川県藤沢市にある引地川河口で採取した。ここは以前、荏原製作所よりダイオキシンが流出されて高濃度のダイオキシンが検出された川であることに着目して選定した。海水の採集は、プラスチックからの汚染がないようにガラス製のすりがついた試料びんを用いて、3L採集した。

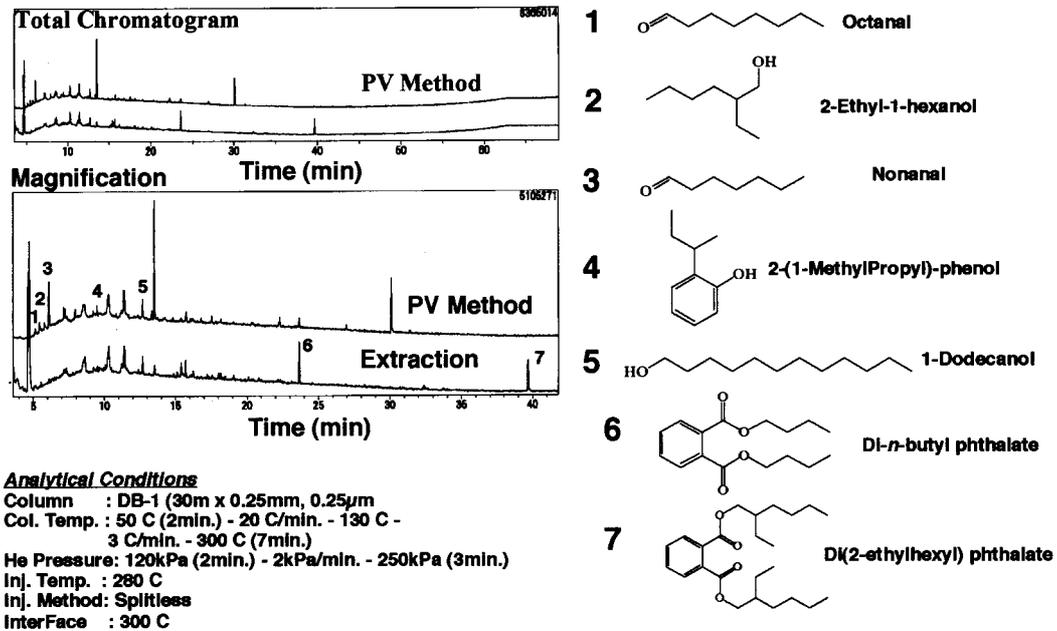


Fig. 4 GC/MS analysis of sea water at Enoshima permeated in the pervaporation using PDMS membranes at $T_{\text{feed}}=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $T_{\text{interface}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

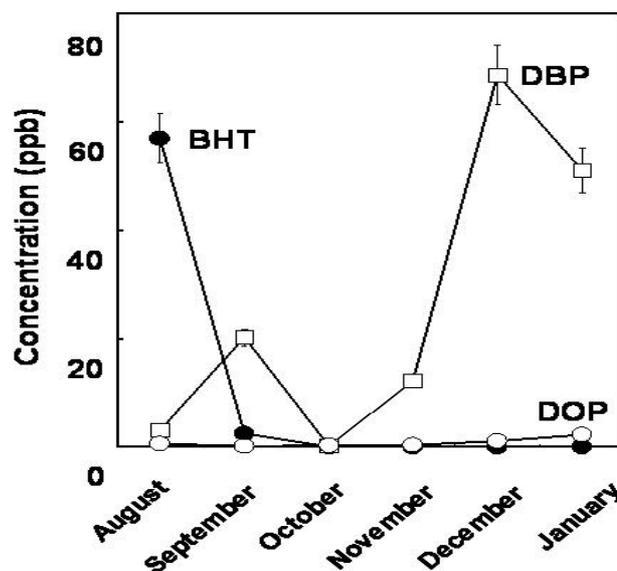


Fig. 5 Concentration of BHT, DBP and DOP in the sea water in every month.

この時、試料びんは海水で何度も共洗いして、試料を採集する際には試料びんに空気が入らないように注意した。供給液を今回採集した海水を用いて、供給液側の温度を 90 °C、透過側の温度を 150 °C に設定して、パーベーパーション法による透過実験を行った。パーベーパーション法により得られたサンプル並びに海水の抽出液の GC/MS 分析の結果を図 4 に示す。パーベーパーション法により得られたサンプルから検出された化学物質(図中、ピーク番号 1-5)は各々5.1、5.5、6.1、9.5、12.7 分に検出された。これらは香料類、石鹼や洗剤等の芳香、可塑剤等に使用されている化学物質(オクタナール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノナール、2-(1-メチルプロピル)-フェノール、1-ドデカノール)であった。海水の抽出液を GC/MS で分析した結果、フタル酸ジブチル(ピーク番号 6)並びにフタル酸ジエチルヘキシル(ピーク番号 7)が、各々23.7、39.7 分に検出された。これらは環境省が定める『内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質』群に含まれている。しかしながらこれらの物質はパーベーパーション法を用いて透過実験を行った際に得られる透過液サンプルから検出することは困難であった。少量ではあるがフタル酸ジブチルに関してはパーベーパーション法により得られたサンプルから検出されたが、フタル酸ジエチルヘキシルは透過液中に検出されなかった。これらの違いは化学物質が有する低い蒸気圧の為であると考察した。すなわち、フタル酸ジブチルの蒸気圧は $2.01\text{E}-5$ mmHg、フタル酸ジエチルヘキシルの蒸気圧は $7.23\text{E}-8$ mmHg であることに起因している。

以上より原液である海水を定性分析することで、パーベーパーション法により如何なる化学物質が分離除去できるかを検討することが可能となった。そこで、1 ヶ月ごとの江ノ島における海水の分析を行った(図 5)。結果として、DOP、ジブチルフタレート(DBP)、そして抗酸化剤として用いられているジブチルヒドロキシトルエン(BHT)が検出された。BHT は酸化防止剤として、プラスチックその他の石油化学製品の製造に使われている。海水を採取した周辺は多くの工場並びに焼却施設があり、ここからのプラスチックの焼却による大気中への放出または、塩化ビニールや酢酸ビニールなどの樹脂製品の製造の際に排出されたものではないかと考察した。

検出された可塑剤や抗酸化剤のパーベーパーション法による分離性を検討するために、海水の透過実験を行った。これにより、パーベーパーション法を用いることによって DOP を 90 倍濃度、DBP を 165 倍濃度に、また BHT においては 250 倍濃度までに濃縮できることを確認した。

3.5 ミネラルウォーター中における有機物質の PV 法による分析

地下水から発癌性物質が検出されたことが報告されている⁴⁴⁾。そこで地下水から製造されるミネラルウォーターについて何かしらの汚染物質が混入していないかどうかを検討した。

市販のミネラルウォーターであるPETボトルの海洋深層水(SUNTORY)についての定性並びに定量分析の結果を図6に示す。PETボトルの海洋深層水をヘキサンで10倍抽出して、GC-MSのEI法で測定したが、内分泌攪乱物質に起因するピークを得ることが出来なかった。そこで、エバポレーターを用いて100倍にまで濃縮して実験を行なった。その結果、DOPのピークが観察された。DOPは可塑剤として用いられる合成化学物質である。そこで感度の高いSIMモードに切り替えて、その濃度を定量した。その結果0.4ppbのDOPがこのサンプル中に存在していることが確認された。

様々なミネラルウォーターや超純水並びに水道水について分析したところ、同様にDOPが検出された。そのDOPを定量した結果を図7に示す。この結果より、分析した全てのサンプルからDOPが検出されておりDOPがいたるところに混入していることが確認された。PETボトルの抽出液の分析よりこのDOPは容器からの流出ではないということを確認した。従って、DOPの汚染は製造ライン中からの混入が原因ではないかと考察した。

様々なミネラルウォーターや超純水並びに水道水についての分析結果である図7より、海洋深層水中には比較的高い濃度でDOPが存在していることが確認された。そこで、海洋深層水のパーベレーション法における透過液中のDOPの濃縮分離性について検討した。その結果、供給溶液として用いた海洋深層水中のDOP初濃度 C_i (Initial)は0.89ppbであった。このDOPは、膜透過することにより除去されて12時間後 C_f (Final)は0.42ppbまでに減少した。透過溶液中のDOP濃度 C_p は65.4ppbにまで濃縮されており、分離係数は75であると算出された。以上より、供給溶液である海洋深層水中からDOPがパーベレーション法により選択的に除去されることが実証された。

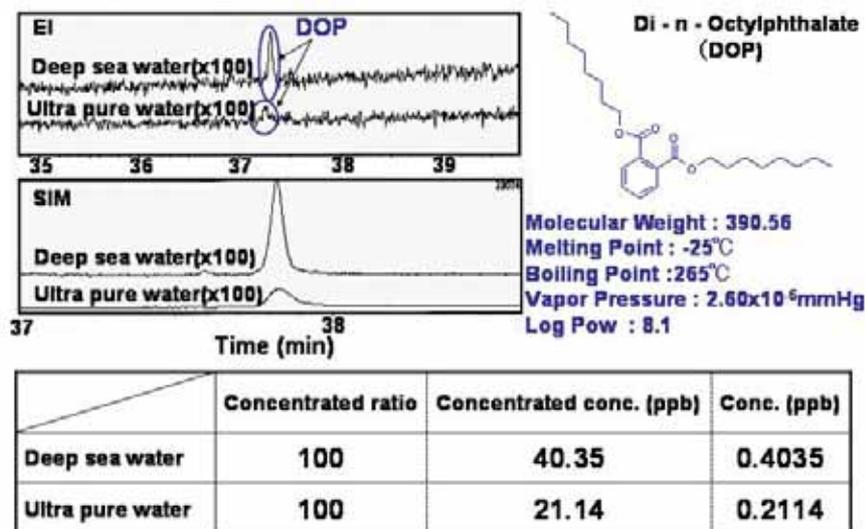


Fig. 6 GC-MS analysis of DOP in deep sea water and ultrapure water after evaporated concentration.

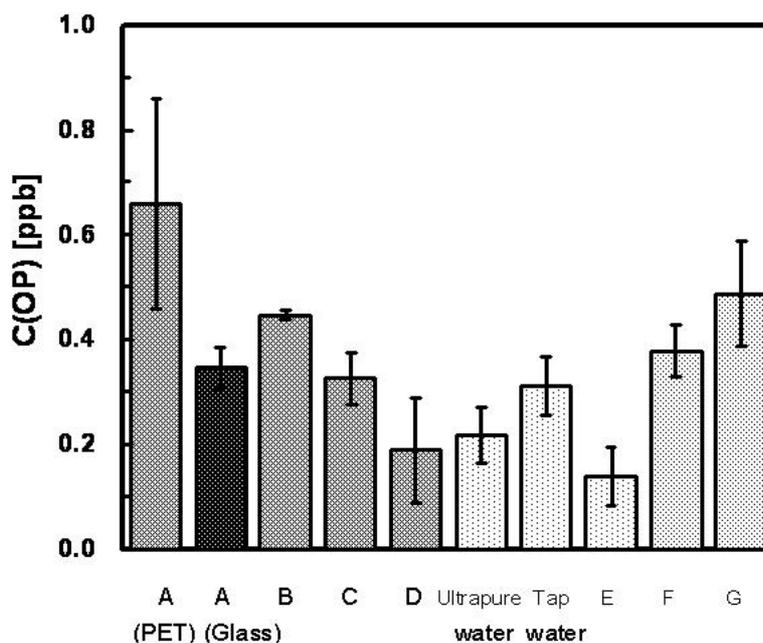


Fig. 7 Concentration of diocylphthalate in drinking water as determined by GC-MS measurements. A, B, C and D indicate the mineral water in PET bottles (A, B, C and D) and glass bottle (A). E indicates tap water after cleaning treatment through water purifier. F and G indicate deep sea water and sea water at Enoshima island.

4. 今後の課題

本研究においては、供給側の温度を90℃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ペ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、新規高分子膜合成をしていくことが望まれる。

今後は、引き続き、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さらに研究を続けていく予定である。

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. A. Higuchi et al., *J. Membrane Sci.*, **198** (2002) 311.

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

Akon Higuchi and Mariko Hara

Department of Applied Chemistry,
Faculty of Engineering, Seikei University

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, separation from aqueous solutions of several endocrine disruptors such as dibenzo-*p*-dioxin, diethyl phthalate (DEP) and co-planar PCB (3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl, TCB) has been investigated by pervaporation.

Pervaporation experiments through polydimethylsiloxane (PDMS) membranes were performed using aqueous feed solutions of several endocrine disrupting chemicals. The theoretical relationship between α (separation factor) and physical parameters (i.e., $\log p_{\text{vap}}$ and $\log K_{\text{ow}}$ [octanol-water partition coefficient]) has been developed in this study. A relative good relationship ($r = 0.883$) was obtained in the figure as theoretically predicted.

The endocrine disrupting chemicals in sea water at Enoshima Island were analyzed using GC-MS and pervaporation method (Fig. 1). We also succeeded to remove endocrine disrupting chemicals by pervaporation of sea water at Enoshima Island. 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.

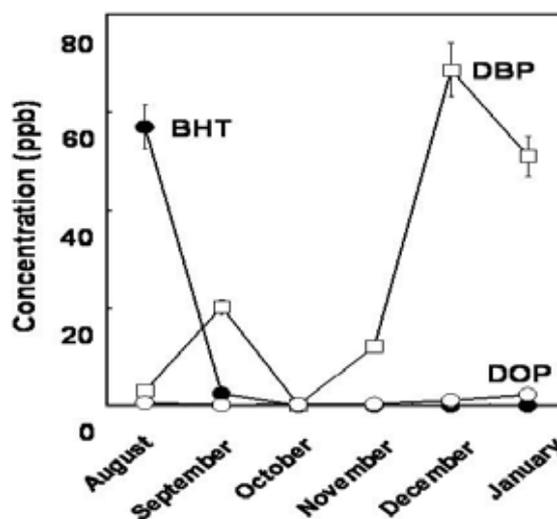


Fig. 1 Concentration of BHT, DBP and DOP in the sea water in every month.