

助成番号 0131

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—ダイオキシンと農薬の濃縮分離

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）

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（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。本年は、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海水、ジュース等の分析を試みた。

供給液を様々な温度に設定することによる分離性の向上を検討するために、1,2-dibromo-3-chloropropane(DBCP)水溶液と 2-sec-butylphenylmethylcarbamate(BPMC)（農薬）水溶液を用いて透過実験を行った。供給液を高温でPVすることにより分離性を向上させることが可能であった。DBCP水溶液では、供給液温度が60°C前後では分離係数が平均で約1900であった。BPMC水溶液を用いて透過実験を行った結果、供給液温度を60°C以上に設定することにより分離性の向上が明らかとなった。これらの結果より供給液温度を高温に設定することにより、駆動力である物質の蒸気圧を上昇させることが可能となったために透過性が上昇したと考察した。PV法により様々な内分泌攪乱物質の濃縮除去が可能であるかを検討した結果、分離性の向上には駆動力である物質の蒸気圧が大きく関係していることに注目した。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、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検討した。個々の物質が有する飽和蒸気圧とオクタノール-水分配係数の積の値が高くなるに従い、高い分離性が得られることが明らかとなった。

海水中の内分泌攪乱物質の濃縮・除去を目的として、カルバメート系農薬含有供給溶液に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、分離性両方ともに増加しており、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を行なった結果、フタル酸系可塑剤を濃縮・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PV法により分離除去が可能であると考察した。

31

助成番号 0131

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—ダイオキシンと農薬の濃縮分離

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

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、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海水、ジュース等の分析を試みた。

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15.2cm²、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2μm、MTR社 Ingo Pinnau 博士提供、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、パーバ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。膜を透過してきた透過蒸気をコールドトラップにて捕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。

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

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、パーバレーション装置中の膜面積（本実験では15.2 cm²）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）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（ α ）を式2より測定した。

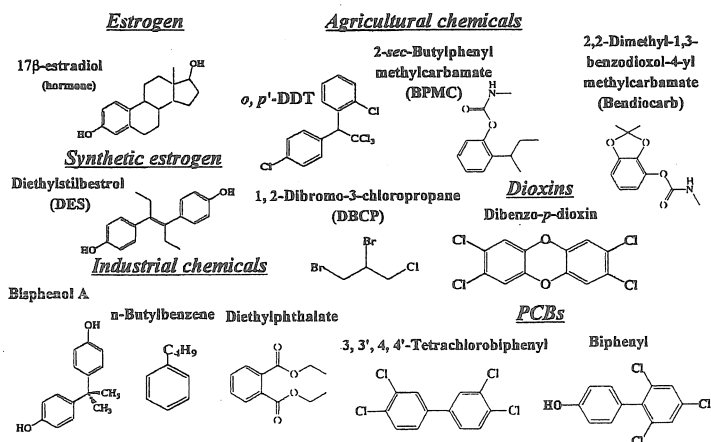
$$\alpha = (C_{\text{permeate}}(2) / C_{\text{permeate}}(1)) / (C_{\text{feed}}(2) / C_{\text{feed}}(1)) \quad (2)$$

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て、供給溶液にNaClを添加して海水と同濃度（3.5%）にな



Scheme 1 Chemical structure of some endocrine disrupting chemicals.

ーパ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。

3. 結果並びに考察

3.3.1 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¹⁻³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。

3.3.2 パーベーパレーション（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。パーベーパレーション法におけるパラメーターには、

- (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

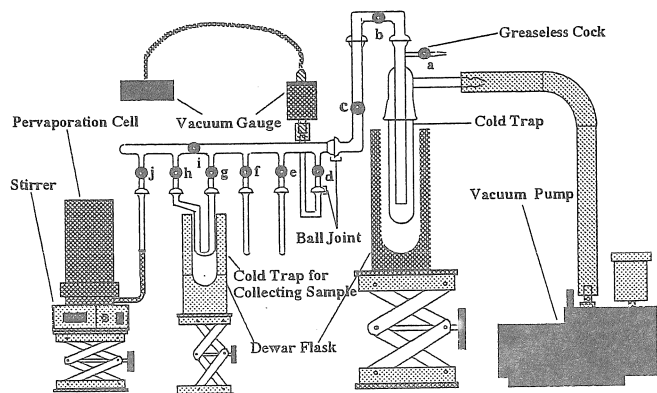


Fig. 1 Pervaporation apparatus.

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 (PDMS) 膜 (この理由は3.3.1節を参照) を用いた。

室温におけるパーバレーション実験では、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水溶液の浸透気化を試みた。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D

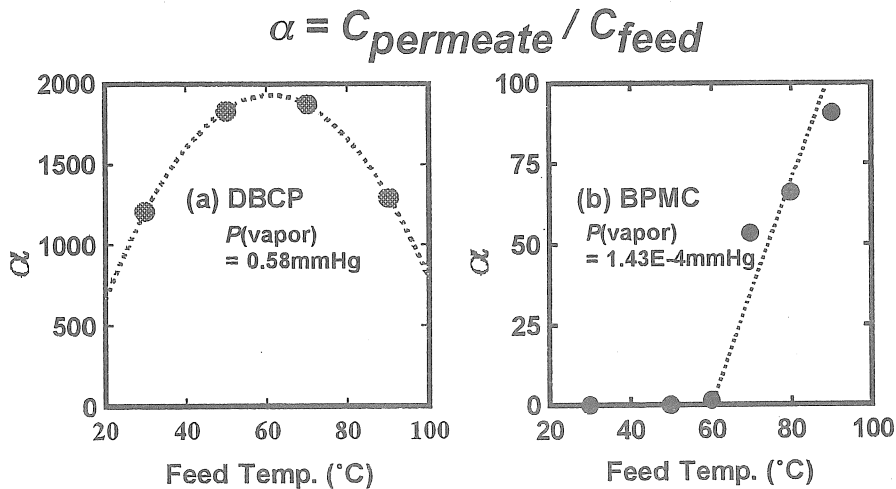


Fig. 2 Dependence of the separation factor on the temperature of the feed solution by pervaporation of 10 ppm DBCP solution (a) and BPMC solution through PDMS membranes at $T_{interface}=150^{\circ}\text{C}$.

BCP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

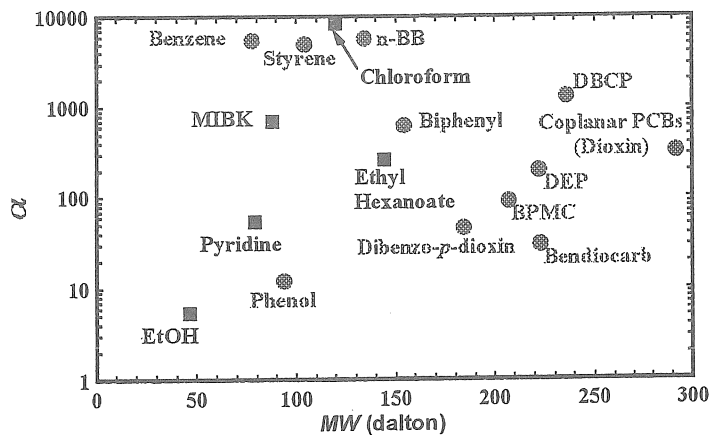


Fig. 3 Relationship between the separation factor of various endocrine disrupting chemicals and their molecular weights in pervaporation.

に固定して浸透気化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分離係数の関係を図2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℃近辺が最適温度であることが明らかとなった。60℃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℃を越えると、DBCPの蒸気圧より水の蒸気圧が上昇したために分離性が低下したと考察した。

前述のように、透過側真空ライン温度を150℃に固定して、供給液の温度を30℃から50℃、70℃及び90℃に変化させて蒸気圧が極度に低い0.000125 mmHg (25℃)の2-sec-butylphenyl methyl carbamate (BPMC、農薬)水溶液のパーベーパレーション測定を行った。10ppmのBPMCを供給液として用いた時の温度に対する分離係数の関係を図2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℃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。

3.3.3 様々な分子量を有する環境ホルモン水溶液のパーベーパレーション

有機物質選択性である疎水性高分子膜を用いたパーベ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0.58 mmHg (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

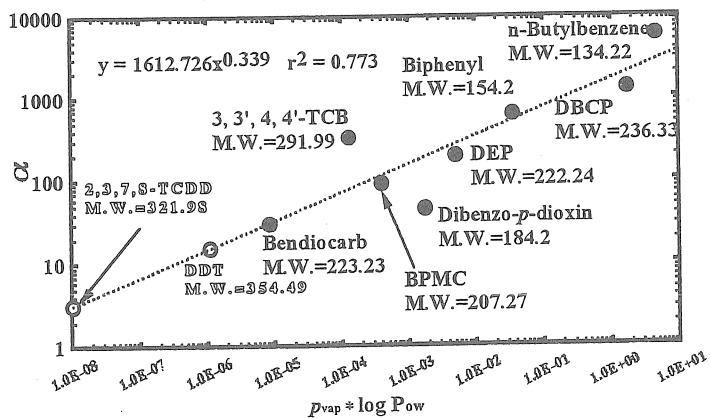


Fig. 4 Relationship between the separation factor of endocrine disrupting chemicals and $\log K_{ow} \times \log P_{ow}$ (ED).

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 (図3参照)。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。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 膜によりパーペーパー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4に示す。分子量に関係なく (図3参照)、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。

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 α は以下の式で表わされる。

$$\alpha = [J(\text{ED}) / J(\text{H}_2\text{O})] / [X_f / Y_f] \quad (5)$$

ここで $J(\text{ED})$ 並びに $J(\text{H}_2\text{O})$ はパーペーパー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。

$$\alpha = [J(\text{ED}) / J(\text{H}_2\text{O})] / X_f \quad (6)$$

(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。

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

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

ここで L は膜厚、 $p_{\text{vap}}(\text{ED})$ 並びに $p_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})$ 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。

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

(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 $\log P_{ow}$ が増加するにつ

れて増加する。本研究においては $S(ED)$ は環境ホルモンの $\log P_{ow}$ と直線関係があると仮定する。

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

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。

$$\begin{aligned} \alpha &= [D(ED) \cdot S(ED) \cdot \rho_{vap}(ED)] / [D(H_2O) \cdot S(H_2O) \cdot \rho_{vap}(H_2O)] \\ &= \beta \cdot D(ED) \cdot \log P_{ow} \cdot \rho_{vap}(ED) \end{aligned} \quad (11)$$

ここで $\beta = \gamma / [D(H_2O) \cdot S(H_2O) \cdot \rho_{vap}(H_2O)]$ 、 $D(ED)$ は PDMS 膜中における環境ホルモンの拡散係数、 $D(H_2O)$ は PDMS 膜中における水の拡散係数、そして $S(H_2O)$ 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。

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

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。

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

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 ($\log P_{ow}$) 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 $\rho_{vap}(ED)$ が優先的に作用するために

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

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。

3.3.4 塩水溶液中における内分泌攪乱物質の PV 法による濃縮・除去

海水中における内分泌攪乱物質の濃縮・除去・モニタリングを目的として、10ppm の 2-sec-butylphenyl methylcarbamate (BPMC, カルバメート系農薬) 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。その結果を図5に示す。非塩存在下での平均 Flux は 7.7 g/m²h (図5参照) であり、塩存在下での平均 Flux は 8.5 g/m²h と、塩存在下の方が 10%ほど透過量は多かった。さらに、非塩存在下での分離係数は 1.5~4.0 であり、塩存在下での分離係数は 5.0~7.5 と塩存在下の方が格段に分離性が優れていた。以上より、塩含有溶液(すなわち海水)からの内分泌攪乱物質のパーペレーション法による除去は非塩含有溶液よりも容易であることが明らかとなった。

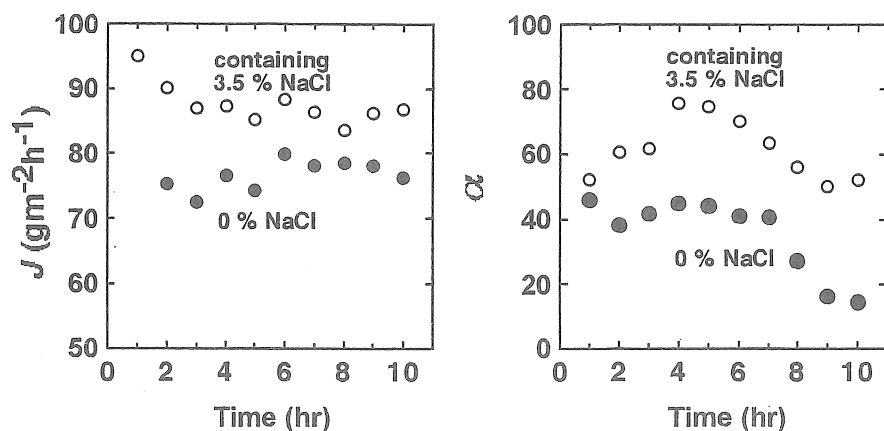


Fig. 5 Time course of flux and separation factor of aqueous BPMS solution containing 0% and 3.5 % NaCl in the pervaporation through PDMS membranes at $T_{\text{feed}}=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $T_{\text{interface}}=150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

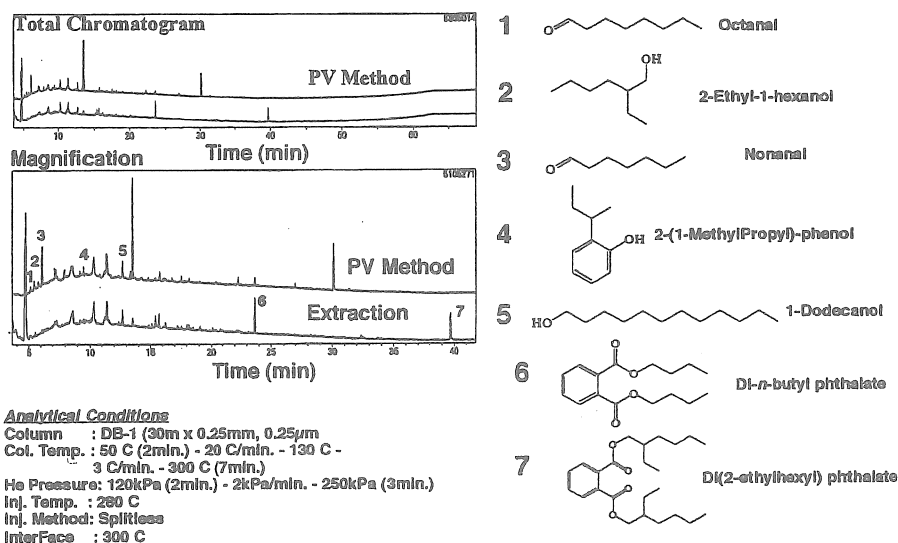


Fig. 6 GC/MS analysis of sea water at Enoshima permeated in the pervaporation using PDMS membranes at $T_{\text{feed}}=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $T_{\text{interface}}=150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. 3. 5 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、実際にパーバ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(図6参照)。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、3 L採集した。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、パーベーパーレーション法による透過実験を行った。パーベーパーレ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 6 に示す。パーベーパーレ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レ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レ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 $2.01E-5$ mmHg、フタル酸ジエチルヘキシルの蒸気圧は $7.23E-8$ 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、パーベーパーレ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。

3.3.6 クランベリージュース中における有機物質の PV 法による分析

市販されている飲料水中に内分泌攪乱物質が含まれているかを検討するために、クランベリージュース（原産国：米国、Kirkland）のパーベーパーレーション法による内分泌攪乱物質の濃縮実験を行なった。また、クランベリージュースを加水分解した後に濃縮抽出法により、ジュース中に含有する有機物質並びに内分泌攪乱物質の GC/MS 分析も合わせて行なった。これらの実験結果を図 7 に示す。82.5 倍濃縮された抽出液中には、 α -テルピノール（5.9 分）、megastigmatrienone（12.1 分）、9-octadecenamide（43.4 分）、 γ -シトステロール（54.4 分）等が観察された。 α -テルピノールはユーカリの葉油成分であり、抗菌力がある。さらにアロマテラピーにも使用されている。これは、ジュース中に芳香料として添加された物質であると考察した。Megastigmatrienone は、タバコ等に含まれている毒性物質であるが、この暴露経路については不明である。しかしながら、クランベリー自身に含有している可能性も否定できない。9-octadecenamide は、化粧品の原料として使われており、着色料としてジュース中に添加されたものと考察した。

今回の実験では、パーベーパーレーション法より得られた透過液中には、芳香物質である

α -テルピノール並びに 3-シクロヘキセン-1-メタノール等が検出されたが、内分泌攪乱物質の検出には至らなかった。しかしながら、芳香成分の濃縮にパーペーパーレーション法は有効であると考察した。

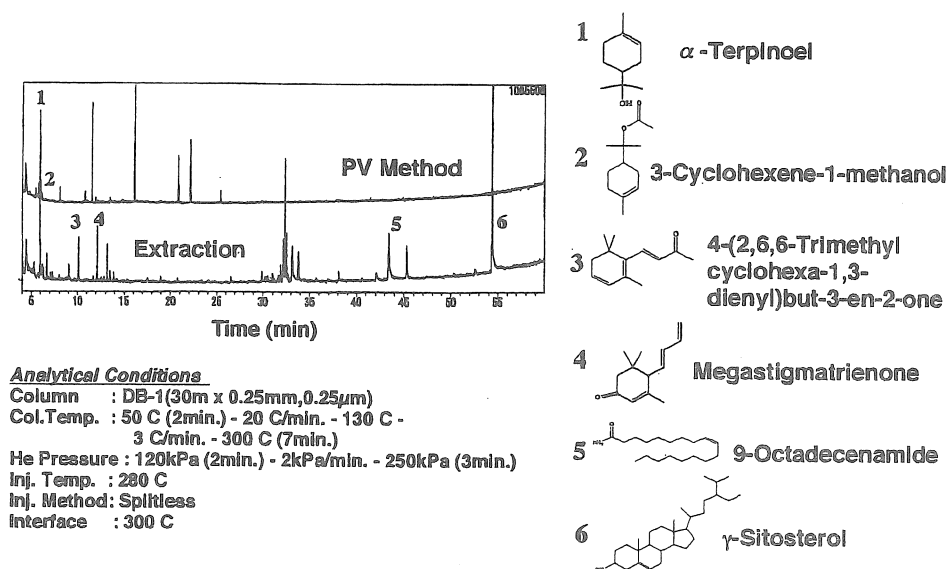


Fig. 7 GC/MS analysis of cranberry juice in the pervaporation using PDMS membranes at $T_{\text{feed}}=90^{\circ}\text{C}$ and $T_{\text{interface}} = 150^{\circ}\text{C}$.

4. 今後の課題

本研究においては、供給側の温度を90 $^{\circ}\text{C}$ まで上げる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ー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、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. 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 - Concentration and Separation of Dioxin and Agricultural Chemicals

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, separation from aqueous solutions of several endocrine disruptors such as dibenzo-*p*-dioxin, diethylphthalate (DEP) and co-planar PCB (3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl, TCB) has been investigated by pervaporation. The relationship between the separation factor of endocrine disruptors and their physical properties, i.e. saturated vapor pressure and hydrophobicity ($\log K_{ow}$, octanol-water partition coefficient) was discussed.

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., $\log p_{vap}$ and $\log K_{ow}$ [octanol-water partition coefficient]) has been developed in this study as follows.

$$\alpha \propto \log K_{ow} \cdot p_{vap} \text{ (ED)} \quad (1)$$

Figure 1 shows the relationship between the separation factor of endocrine disruptors and $\log K_{ow} \cdot p_{vap}$ (ED) based on the theoretical equation Eq. (1). A relative good relationship ($r^2 = 0.773$) was obtained in the figure as theoretically predicted.

We also succeeded to remove endocrine disrupting chemicals by PV of sea water at Enoshima island.

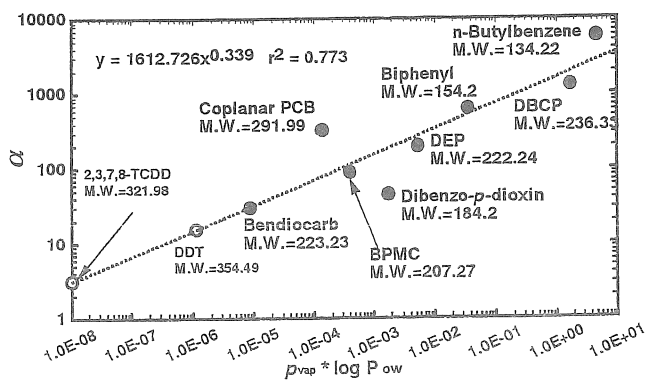


Fig. 1 Relationship between Separation Factor and $p_{vap} \cdot \log P_{ow}$ in PV through 300 μm PDMS Membrane at $T_{feed} = 90^\circ\text{C}$ and $T_{interface} = 150^\circ\text{C}$.