

竹炭による環境阻害物質の除去技術開発に関する基礎研究

Adsorption of Phenol and Bisphenol A from Aqueous Solution onto Bamboo Charcoals

伊原靖二*・青山和也*・今村主税**

Yasuji Ihara, Kazuya Aoyama, Chikara Imamura

Summary

The adsorption isotherms of phenol and bisphenol A onto bamboo charcoals were measured in aqueous solution at 25 °C. The bamboo charcoals used were different types of refinement degree prepared from different route temperature. In general, the adsorption affinities for phenol and bisphenol A increased with decreases in the refinement degree of bamboo charcoals. Phenol adsorbed about 10 times greater than bisphenol A. Adsorption affinities of phenol accelerated in the presence of additives such as β -cyclodextrin and its polymer. On the other hand, adsorption affinities for bisphenol A repressed in the presence of additives. These results indicated that fine pores size of bamboo charcoals played an important role of the adsorption. The relationship between adsorption affinities and OSQR properties were also discussed in order to determine preferred adsorption behaviors of phenol and bisphenol A onto bamboo charcoals.

1. 緒言

山口県は全国的にも竹林の割合がトップクラスであるが、最近ではその手入れがされずに荒廃する竹林の現状がある。そのため、竹林管理の必要性が問題になっており、その解決策として竹林の利用開発が必要である。その利用法の一つとして竹炭が注目されている。竹炭には水質浄化、脱臭、除湿、土壌改良など様々な効用があるとされており、それらの効用が科学的に確立されれば、竹林の整備と竹の有効利用という解決がなされる。

イネ科に属する竹は、タケノコとして食材になるほか、建築材や竹かごなどの日用品の材料にも使われており、竹材の生産量は、プラスチックの代替品や安い輸入品の登場によって年々減少し、県内でも過去10年で3分の1に減っている。一方、タケノコも全国の年間消費量32万トンの約9割は輸入ものでまかなわれており、山口県のタケノコの生産量は全国17位で、竹林面積の割には収穫されていない¹⁾。

竹炭は土壌改良や畜産分野への利用等農業的用途の他に、地球にやさしい環境づくりとして酸性雨対策への利用、木質系廃棄物の炭化による地球温暖化防止への貢献、木質系廃棄物の再利用化、水質浄化等への応用が期待されている。しかしその効用が科学的に解明されておらず、またその利用に関する研究は散発的

あり本格的な取り組みは皆無である。

本研究は地域振興を目的とした竹資源の有効利用として、竹炭による環境阻害物質含有排水の吸着処理の基礎的研究を目的とする。環境破壊が大きな社会問題となっている現在、竹炭の持つ水質浄化・土壌改良作用等の特徴を生かし、水質浄化技術の開発の可能性を追求するものである。

また、学校給食に使われているポリカーボネート製食器類から、環境ホルモン（内分泌かく乱物質）の一種であるビスフェノールA（BPA）が溶けだすことが問題になって久しい。バラの位置に水酸基をもつジフェニル化合物のいくつか、また4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンの代謝産物にエストロゲン活性があることは以前から知られていた。その一つが、二つのメチル基をもつポリカーボネートの原料ビスフェノールA (2)である²⁾。なお、BPAは、化学物質排出把握管理促進法第一種指定化学物質（政令番号：29）として指定されているほか、水質汚濁に係わる要調査項目及び水生生物保全に係わる水質目標を優先的に検討すべき物質として選定されている³⁾。

環境ホルモンは、どのような経路でこのような汚染が生じたかは不明であるが、我々の周りの環境がこのような環境ホルモンでかなり汚染されていることは確かである⁴⁾。以上のことから、環境中への放出を防止するとともに、除去する技術を確認が望まれている。

* 山口県立大学大学院 健康福祉学研究科生活健康科学専攻

** 山口県立大学 生活科学部生活環境学科

Table 1 Physical Properties of Bamboo Charcoals (1)

	煙道温度 [°C]	表面電気抵抗値 [Ω/cm]	精練度	炭化温度 [°C]
竹炭300	300	∞	7.68	500以上 600以下
竹炭350	350	2116000	5.86	600以上 700以下
竹炭400	400	4220	4.14	700以上 800以下
竹炭450	450	35.8	1.50	800以上 900以下
竹炭500	500	7.7	0.70	900以上

Table 2 Physical Properties of Bamboo Charcoals (2)

	煙道温度		JIS-M-8821 分析 [%]			
	[°C]	精練度	水分	灰分	揮発成分	固体炭素
竹炭550	550	5 ~ 7	8.9	3.9	6.8	83.5
竹炭610	610	0 ~ 3	8.1	3.3	3.7	84.9

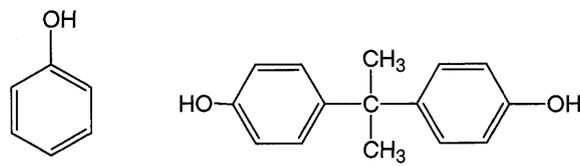
筆者らは界面活性剤含有廃水の吸着処理に関する基礎的知見を得る目的で、活性炭を含む種々のイオン性及び非イオン性吸着剤に対する界面活性剤の吸着性に関して一連の研究を行ってきた⁵⁻¹⁴⁾。本研究は、上記研究の一環として、吸着剤に山口県産の竹材を利用した竹炭を用い、廃水中のフェノールやビスフェノールAのような環境汚染物質の除去技術開発の研究を試み、その基礎的データを基に流動吸脱着処理及び循環再利用システムを構築し水質浄化技術の新規開発を目指す。本研究はフェノールやビスフェノールA等の環境阻害物質を含む廃水の効果的な連続処理法の開発を目指しており、これらの基礎的データは活性汚泥法の前処理及廃水の第3次処理システムへの要求と合致すると考えられ、新しい総合廃水処理の実用化に役立つとともに、水の再利用システムの開発にも寄与しうるものである。本研究の成果は地域振興を目的とした竹炭による水質浄化技術の開発及び地域の環境保護という社会的要請に対して、環境科学の立場から積極的な寄与をなし得るものと考ええる。

2. 実験

2-1 吸着剤

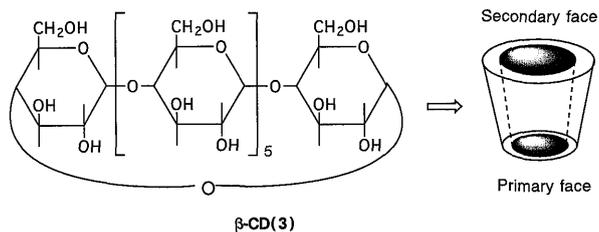
1) 竹炭

山口県山口市小鯖産モウソウ竹からの竹炭を用いて実験を行った。製造時の沿道温度 (300, 350, 400, 450, 500°C) が異なる竹炭をデジタルマルチテスタと木炭精

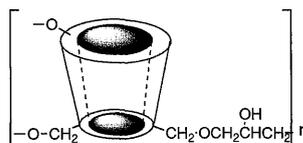


フェノール (1)

ビスフェノールA (BPA, 2)



β-CD(3)



β-CD ポリマー (4)

練計を使い、竹炭の物性を測定した。その結果を表1に示した。(竹炭300, 350, 400, 450, 500は、ドラム缶式竹炭窯で製造した。佐古山氏設計)

そして、竹炭をそれぞれ軽く純水で洗い、定温乾燥機にて110°Cで24時間乾燥させた。また、各沿道温度の竹炭をそれぞれ竹炭300, 350, 400, 450, 500とし、そして、フォースミルでなるべく粉末状になるまで粉碎し使用した。

上記の竹炭とは別に、産地の異なる山口県山口市宮野産モウソウ竹からの竹炭550と竹炭610の物性を表2に示した。また、これらの竹炭は、粉末状でそのまま使用した。(ドラム缶式竹炭窯：佐古山氏設計)。

2) 石炭系粒状活性炭 (DIAHOPE)

活性炭は三菱化成社製の石炭系粒状活性炭 (DIAHOPE) で、比表面積1150m²/g, ヨウ素吸着量1070 mg/g の物性値のものを使用した。

2-2 環境阻害物質

環境阻害物質として、フェノール(1)及びビスフェノールA (BPA, 2)を用いた。これらの物質は市販試薬をそのまま精製せずに使用した。

2-3 シクロデキストリン含有ポリマー

シクロデキストリン含有ポリマーは β -CD (3)の水酸基をエピクロロヒドリンで架橋して得られた水溶性ポリマー(4)であり、平均分子量は14,700, 85.5%の β -CDを含有したものを使用した(日本食品化工社製)。

2-4 吸着剤による環境阻害物質の吸着の時間的変化

吸着剤を栓付き試験管内に入れ、恒温水槽内に25°Cにて振盪させながら、経時的にサンプリングして、ミリポアフィルター(0.45 μ m)でろ過後、その残留濃度を測定した。フェノールは270nm, ビスフェノールAは276nm, の波長にて吸光度を測定した。

2-5 平衡吸着実験

環境阻害物質として、フェノールとビスフェノールAの2種類を純水中に溶解させて使用した。種々の竹炭による平衡吸着実験は栓付き試験管に所定の濃度に調製した環境阻害物質と竹炭をいれ、25°Cにて上記で求められた平衡到達時まで、恒温槽中で平衡になるまで吸着させたのち、上記と同様にミリポアフィルター(0.45 μ m)でろ過後、試験管中の環境阻害物質の濃度を分光光度計で測定し吸着量を求めた。

2-6 OSQR(構造活性相関)値の計算

環境阻害物質の初期構造はあらかじめChemDrawにより平面直鎖状に構造式を作成し、Chem3Dにて3次元に変換後、半経験的分子軌道法計算ソフトであるMOPACのAM1ハミルトニアンを用いて最適化した。今回求めた環境阻害物質の構造活性相関値は疎水性の尺度としてのLog P, 分子屈折率(Molar refractivity), 表面積(Surface area), 体積(Volume), 及び分子量である。

3. 結果及び考察

3-1 竹炭による環境阻害物質の吸着

竹炭の表面は、滑らかで鈍い光沢があり、破断面には維管束が肉眼でも観察でき、竹炭および一般的な炭材は、基本的に素材の性質、化学的特徴を引き継ぎ、炭の性質は、前処理や炭化条件に大きく左右され、炭形成時には、多孔質の孔が数多く生成され、その孔の大きさにより吸着性が左右される¹⁵⁾。竹炭は多孔質と呼ばれるパイプの集合体であり、内部表面積は約250~300m²/gにもなる。約2~3%のミネラル(灰)分を含んでいて、アルカリ性を示す。焼き上げる温度によってその性質が大きく変わる等の特徴があるので、

本研究ではまず種類の異なる竹を用いて350~610°Cの燃焼温度の異なった竹炭を調製した。

はじめに、上記で調製した350~610°Cの燃焼温度(精錬度)の異なった7種の竹炭を用い、環境阻害物質として、フェノールとビスフェノールAの2種類の25°Cにおける吸着に及ぼす時間的変化を求めた。図1に一定量の竹炭によるフェノールの吸着変化の結果を示した。図からも明らかのように、時間経過に伴い吸光度が減少し、それぞれ竹炭の種類により吸着能の違いがあるものの、約144時間で平衡吸着状態に達し、吸光度の減少割合からかなりの吸着が認められた。それに反して、図2に示すビスフェノールの吸着の場合は約72時間でフェノールと同様に平衡吸着状態に達するが、あまり竹炭の種類に影響されなく、また吸着量もフェノールと比べ少ない結果が得られた。ビスフェノールAの分子は後で示すようにフェノールの2倍以上の大きさがあり、竹炭は小さい分子をより多く吸着するようである。また、比較のために、活性炭の結果を図3に示した。活性炭の場合、竹炭と異なり、フェノールよりビスフェノールAの方が吸着量が大きく、また、平衡到達時間はフェノールで168時間、ビスフェノールAで216時間と異なることが認められた。

次に、上記の平衡到達時間を基に、各吸着剤に対するフェノールとビスフェノールAの水溶液中、25°Cにおける等温吸着曲線を求めた。図4に竹炭によるフェノールの吸着等温線を示した。この図において、横軸は平衡時の環境阻害物質であるフェノールの濃度[C](mol/l), 縦軸は竹炭1g当たりの吸着量[r](mol/g吸着剤)を示す。これらの吸着等温線より明らかのように、いずれの場合もフェノール及びビスフェノールA濃度の増加とともに増加し、ある濃度になるとほぼ一定となり平衡に達するようである。吸着量は竹炭の精錬度が低くなるにつれて多く吸着されるようである。それに反して、図5に示すように、竹炭によるビスフェノールAの等温吸着曲線は図4と同様にビスフェノールA濃度の増加とともに増加し、ある濃度になるとほぼ一定となり平衡に達することが認められたが、その吸着量はフェノールの約1/10程度であり、竹炭の精錬度との関係も一定でないようである。また、図6に示した活性炭による等温吸着曲線では、フェノールよりビスフェノールAの方が吸着量も多くまた、低濃度で平衡に達し、かなり吸着されることがわかった。

なお、吸着実験のデータをさらに定量的に取り扱うために、1/rと1/Cの関係、すなわち逆数プロット

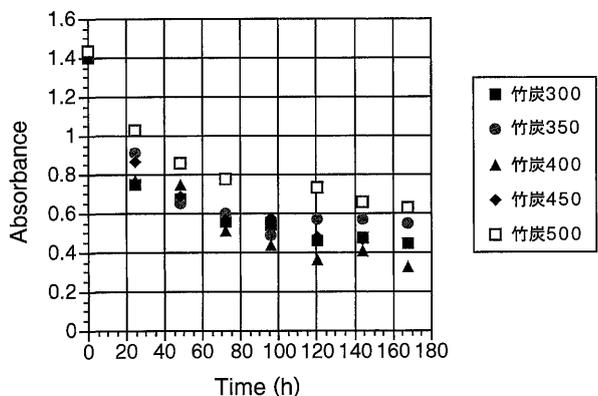


図1 竹炭によるフェノールの吸着に及ぼす時間的变化
25°C, 竹炭0.2 g, [フェノール]= 1.5×10^{-3} M

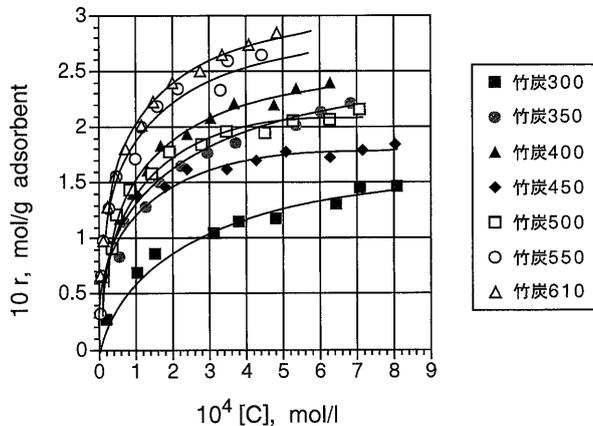


図4 竹炭によるフェノールの平衡吸着等温線25°C,

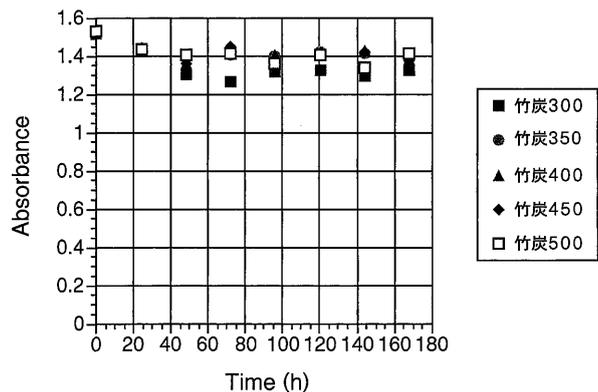


図2 竹炭によるビスフェノールAの吸着に及ぼす時間的变化
25°C, 竹炭0.2 g, [ビスフェノールA]= 5.0×10^{-4} M

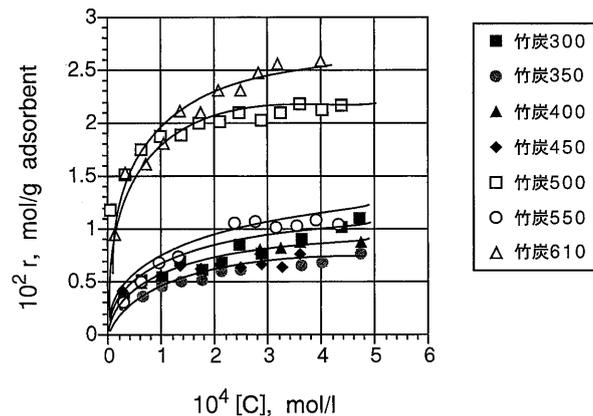


図5 竹炭によるビスフェノールAの平衡吸着等温線
25°C,

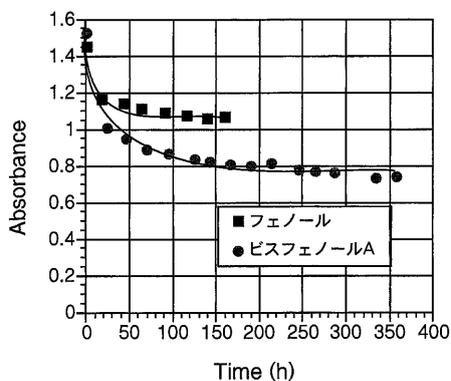


図3 活性炭によるフェノール及びビスフェノールAの吸着に及ぼす時間的变化
25°C, 活性炭0.01 g, [フェノール]= 1.25×10^{-3} M,
[ビスフェノールA]= 5.0×10^{-4} M

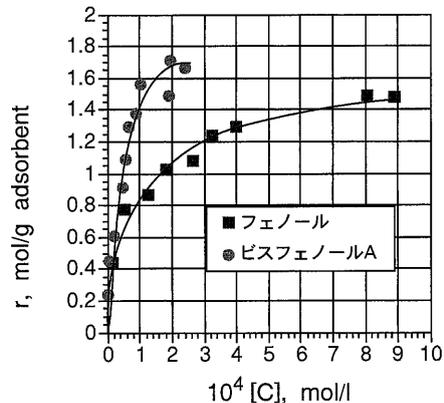


図6 活性炭によるフェノール及びビスフェノールAの平衡吸着等温線
25°C,

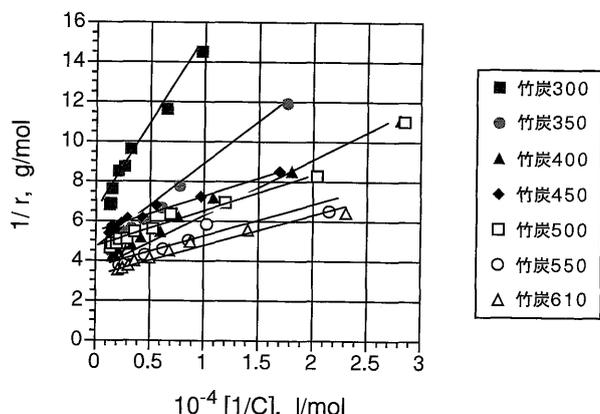


図7 竹炭によるフェノールの吸着の逆数プロット 25°C,

を求めた。その一例を図7に示した。図7は7種の竹炭によるフェノールの逆数プロットの結果である。それぞれ良い直線関係を示した。また、図には示していないが、竹炭によるビスフェノールの結果や活性炭の場合も図7とほぼ同様な結果が得られた。その結果、これらの吸着には見かけ上Langmuir型吸着¹⁶⁾に相当する関係が成立し、したがってその変形であるKlotzの式(式1)¹⁷⁾で整理することにした。

$$1/r = (1/nK [C]) + (1/n) \quad (1)$$

ここでn及びKはそれぞれ吸着座席数および固有吸着定数を示す。又、下の式2に示すように総計的に第一次結合定数(k_1)はnKに等しくなるので、

$$k_i = K [n - (i - 1)] / i \quad (2)$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

$$k_1 = nK$$

このnKを結合の尺度として用いることができる。またnは飽和飽和量を示しているのので、以下nK及びnを用いて吸着機能を比較検討することにした。nK及びn値は先の逆数プロットの勾配及び切片から求めることができるが、本実験においては非線形最小自乗法を適用し算出した。その求めた結果を表3にまとめた。

表3に示すように、竹炭によるフェノールの吸着に伴う吸着定数nKは活性炭のそれと比べ小さい値を示した。竹炭の炭化温度の違いによる吸着結果では、一般にそのnK値は竹炭の炭化温度が増加するにつれて増加する傾向を示した。また竹炭の精練度が増加するにつれて測定したすべてのフェノールのn値は漸次減少する傾向を示した。フェノールの吸着では、飽和吸着量は、精練度に関係なく変動が見られつつあるが、精練度が低くなるにつれて飽和吸着量が増す傾向にある。また、BPAの10倍以上の吸着量の値であった。吸

着平衡定数は、BPA同様に、精練度が4以上の竹炭(竹炭300,竹炭350,竹炭400,竹炭550)で、変化は乏しく低い値であった。精練度が3以下の竹炭(竹炭450,竹炭500,竹炭610)は、精練度が4以上の竹炭と比べ、約2倍の高い値を示した。

また、BPA吸着では、炭化温度が高く、精練度が低い竹炭ほど、飽和吸着量と吸着平衡定数が高くなった。だが、飽和吸着量は、竹炭610が最も高く、次に、竹炭500であった。いずれも、精練度が低い竹炭であった。吸着平衡定数は、竹炭500が最も高い値で、活性炭の約2倍の結果になり、次に、竹炭610となった。精練度が4以上の竹炭(竹炭300,竹炭350,竹炭400,竹炭550)は、吸着平衡定数の変化はあまりなくまた低い値を示した。

フェノール吸着の活性炭の値と竹炭610を比べると、最大吸着量は、竹炭の約5.4倍吸着し、吸着平衡定数では、竹炭の方が約2倍高い値となった。一方、BPA吸着の活性炭の値と竹炭500を比べると、最大吸着量は、竹炭の約80倍吸着し、吸着平衡定数では、竹炭の約0.5倍であった。

3-2 竹炭による環境阻害物質の吸着に及ぼす水溶性高分子の効果

シクロデキストリンは、グルコース単位が α -1,4結合で環状に数個つながった、非還元性の環状オリゴ糖であり、代表的なものは6, 7, 8個のグルコース単位で構成され、 α , β , γ -CDのように区別されている。この環状分子の外側周辺部には親水性を示す-OH基が並んでおり、一方、空洞内部には疎水性を示す-CH基が並んでいる。このため、空洞内に脂肪族、芳香族の炭化水素のような疎水性化合物を取り込み、包接化合物を形成することが知られている¹⁸⁻¹⁹⁾。このように、CDは、芳香族化合物と錯体を形成することが期待できるので、本研究では竹炭610によるフェノール及びビスフェノールAの吸着を一定量の β -CD(3)及び β -CD含む水溶性高分子(4)を添加して、吸着平衡実験より検討した。

図8及び図9にフェノール及びビスフェノールAの等温吸着曲線を、また表4にKlotzの式で処理した結果をまとめた。フェノールの吸着では表3より明らかなように、飽和吸着量nは竹炭単体とさほど変わらなかった。吸着平衡定数nKは、 β -CDやそのポリマーを混合することにより、吸着平衡定数は、 β -CDポリマー添加、 β -CD添加、竹炭単体の順となった。これは、フェノールに対して水溶性吸着剤を入れることによりフ

Table 3 Adsorption Constants of Phenol and BPA for Bamboo Charcoals in Aqueous Solution at 25°C

	フェノール		ビスフェノールA	
	$10^{-4}nK$ (l/g)	10^2n (mol/l)	$10^{-4}nK$ (l/g)	10^2n (mol/l)
竹炭300	0.655	16.6	0.86	1.21
竹炭350	1.10	23.8	1.18	0.83
竹炭400	1.53	25.5	1.50	0.98
竹炭450	4.71	17.8	4.10	0.72
竹炭500	2.11	22.2	6.45	2.20
竹炭550	3.63	26.0	1.05	1.35
竹炭610	3.36	28.0	3.54	2.60
活性炭	1.64	152	3.51	177

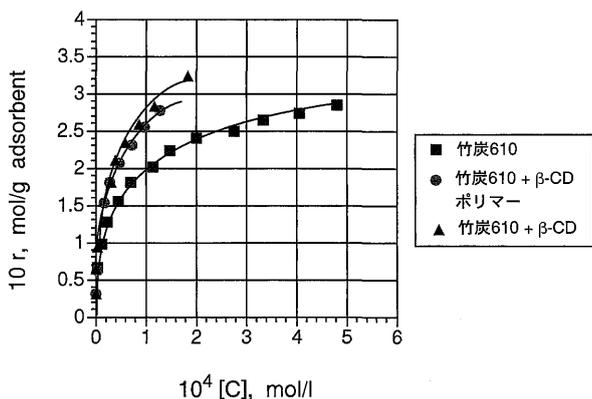


図8 竹炭によるフェノールの吸着に及ぼす添加物の効果 25°C,

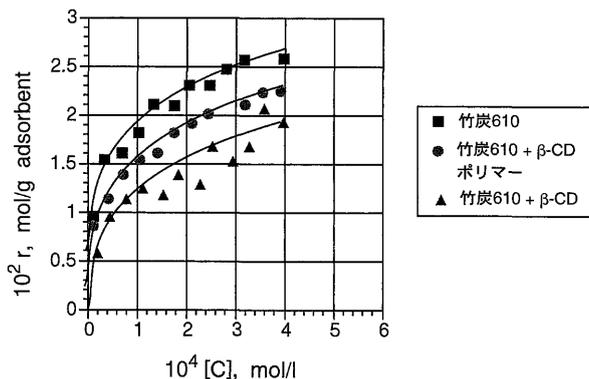
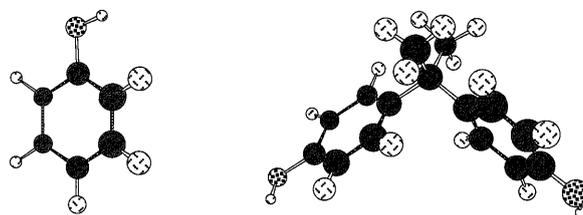


図9 竹炭によるビスフェノールのAの吸着に及ぼす添加物の効果 25°C,

フェノールが、竹炭や水溶性高分子に吸着され吸着が促進したと考えられる。

一方、表4を見ると、 β -CDや β -CDポリマーを混合した竹炭610と、竹炭610単体とを比べると、ビスフェノールAでは、 β -CD混合した竹炭と竹炭単体では、竹炭単体の方が飽和吸着量、吸着平衡定数がともに高い値が得られた。 β -CDポリマーを混合した竹炭と竹炭単体では、 β -CDポリマー混合した竹炭の方が飽和吸着量が高くなり、吸着平衡定数は低くなった。しかし、表4から、飽和吸着量は、さほど大きな変化はなかった。だが、吸着平衡定数は、高い順に竹炭単体、 β -CD、 β -CDポリマーとなり変化が現れた。よって、竹炭では、ビスフェノールAに対してシクロデキストリンのような水溶性吸着剤を入れることによりビスフェノールAが、竹炭に吸着を阻害され吸着に時間がかかることがわかった。BPAとフェノールを比べると、分子の大きいBPAが水溶性吸着剤に吸着を阻害され、分子の小さなフェノールが水溶性吸着剤と共に吸着し、BPAと逆行していた。



フェノール (1) ビスフェノールA (BPA、2)
図10 フェノール及びビスフェノールAの最適化構造

今回使用したシクロデキストリンポリマーは、 β -CDの水酸基をエピクロロヒドリンにて三次元的に架橋した高分子であり、CDの特異的な性質の包接作用は保持されているものと考えられる。それゆえ、ゲスト分子との結合部位は 1) CDの分子空洞空間、及び 2)ゲルの3次元の網目の格子間の2カ所によるものと考えられる。

3-3 吸着能とOSQR値との関係

フェノール及びビスフェノールAの竹炭に対する水

Table 4 Adsorption Constants of Phenol and BPA for Bamboo Charcoals in the Presence of Additives at 25°C

	フェノール		ビスフェノールA	
	$10^{-4}nK$ (l/g)	10^2n (mol/l)	$10^{-4}nK$ (l/g)	10^2n (mol/l)
竹炭610	3.36	28.0	3.54	2.60
竹炭610+ β -CD ポリマー	6.18	29.3	2.18	2.37
竹炭610+ β -CD	4.17	34.3	1.37	2.08

Table 5 Calculated OSQR Properties of Phenol and Bisphenol A

		Phenol	BisphenolA	Ratio
Heat of Formation	kcal/mole	-22.33	-48.40	2.17
Molecular Area	Angstroms Squared	109.31	442.57	4.05
Solvent-Excluded Volume	Angstroms Cubed	76.14	284.31	3.73
LogP		1.48	3.98	2.69
Molar Refractivity	cm. cm. cm/mol	27.75	68.21	2.46
Molecular Weight	Atomic Mass Units	94.11	228.29	2.43

溶液からの吸着性は、両者それぞれの物性の相互作用により種々変化する。吸着性におよぼす吸着物質の物性の主なものは、親水性・疎水性のバランス、分子サイズ、及び親水基の電気的性質である。そこでOSQR値を求めることにより吸着能との関係を考察することにした。OSQR値はChemDrawのオプションであるChemPlusを用いて計算した。フェノール及びビスフェノールAは前もって同じくChemDrawの分子力場計算により構造を極小化し、さらに半経験的分子軌道計算AM1ハミルトニアンを用いて最適化した。この最適化した構造より各種OSQR値を算出した。LogPはオクタノール-水分配係数のLog値で、疎水性の尺度として用いられる。LogPの計算はGhoseら²⁰⁻²¹⁾により導かれた原子パラメータを用いることにより行った。分子屈折率はLogPと同じ方法により推定された²²⁻²³⁾。また表面積及び体積はVan der Waals半径を元に計算された。図9及び表5に示すように、ビスフェノールAはフェノールと比べて分子も大きくまた疎水性であることがわかる。また、その分子は平面構造ではなく折れ曲がっている。それぞれの物性値はフェノールに比べて2-4倍大きい。

竹炭の内部表面積は約250~300m²/g程度であり、これらの事実からも分子の構造が大きくなると表面の吸着サイトを妨害することが推定でき、ビスフェノールAのように分子サイズが大きいものは内部の細孔に入りにくいことを示している。その結果、全体の吸着能

が減少したものと考えられる。活性炭の場合はその表面積が約1100m²/g程度であり、その結果分子が大きく、疎水性のBPAの方が吸着されやすい結果となった。

3-4 結論

吸着剤として精練度の異なる7種の竹炭にフェノール及びビスフェノールAの2種の環境阻害物質水溶液からの吸着能を検討した結果、次のような知見が得られた。

- 1) フェノール及びビスフェノールAの竹炭及び活性炭への吸着は、見かけ上Langmuir型の吸着曲線を示し、したがってKlotzの式で整理することが出来た。
- 2) 精練度の異なる7種の竹炭の吸着性能を比較すると、フェノールの吸着では一部の竹炭を除き、精練度が低くなるにつれて、吸着量は増加する傾向を示した。さらに、精練度が3以下の竹炭では吸着平衡定数nKが高くなる傾向を示した。また、活性炭の飽和吸着量nは、竹炭500よりも68倍も大きく、nKは0.78倍と低い値を示した。
- 3) ビスフェノールAの吸着では飽和吸着量nと吸着定数nKは精練度が低くなるにつれて高くなる傾向を示した。また、活性炭では竹炭500と比べて約80倍大きく、nKは逆に約0.78倍と低い値を示した。
- 4) 竹炭600への β -CD及び β -CDポリマーを添加することによりフェノールではn及びnKは増加し、吸

着が促進されることか認められたが、ビスフェノール A では逆に阻害されることがわかった。

本研究の遂行にあたり、竹炭を製造・供与して頂いた山口県在住の佐古山進氏と、山口県立大学附属地域共生センターの石川正一先生に深く感謝致します。またシクロデキストリン試料の提供をいただいた日本食品化工株式会社に厚く御礼申し上げます。本研究は平成16年度文部科学省科学研究費（課題番号16500479）及び一部、平成17年度山口県立大学研究創作活動助成事業費により行なわれた。

参考文献

- 1) 山口県, “第19回続・おもしろ統計ウォッチング”
- 2) 日本化学会編, “内分泌かく乱物質研究最前線”, 学会出版センター
- 3) 環境省環境保健部環境リスク評価室, “化学物質の環境リスク評価 第3巻”
- 4) 井口泰泉・香山不二雄, “環境ホルモン研究最前線”, 学会出版センター
- 5) Y. Ihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5665(1986) .
- 6) Y. Ihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 3087(1987) .
- 7) Y. Ihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 891(1988) .
- 8) Y. Ihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1837(1992) .
- 9) 伊原靖二, 文部省科学研究費補助金研究成果報告書 (1985).
- 10) 伊原靖二, 斎藤真澄, 山口女子大学特別研究費補助金研究成果報告書 (1987).
- 11) 伊原靖二, 山口女子大学研究報告 家政学部 **17**, 1 (1991).
- 12) 伊原靖二, 山口女子大学研究報告 家政学部 **18**, 57(1992).
- 13) 伊原靖二, 山口女子大学研究報告 家政学部 **22**, 9 (1996).
- 14) 伊原靖二, 山口県立大学生生活科学部研究報告 **25**, 23(1999).
- 15) 近藤精一・石川達雄・安部郁夫, “吸着の科学”, 九善株式会社
- 16) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918) .
- 17) I. M. Klotz, F. Walker, and R. Pivan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1486(1946) .
- 18) A. Harada et. al. *Polymer J.*, **13**, 777(1981)
- 19) 原田 明, 第3回生体機能関連化学シンポジウム講演要旨集, p145, (1988), 岡山
- 20) A. K. Ghose, Prichett, and G. M. Crippen, *J. Comp. Chem.*, **9**, 80 (1988).
- 21) V. N. Viswanadhan, A. K. Ghose, G. N. Revankar, R. K. Robins, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **29**, 163 (1989).
- 22) N. Bodor, Z. Gabanyi, C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3783 (1989).
- 23) A. Gavezotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **10**, 5220 (1983).