

CDP を用いた下水処理水中からのエストロゲン様物質の除去

九州大学工学部 学生会員 ○森内亜弓

九州大学工学研究院 正会員 大石京子

1. はじめに

環境中に放出された内分泌攪乱物質による魚類等の生殖異常は、下水や畜産廃液由来のエストロゲン様物質に起因することが疑われている。その中でも 17β -エストラジオール(E2)は極めて高いエストロゲン活性を持つ。一方シクロデキストリン(CD)はグルコースが環状に連なったオリゴ糖であり、グルコースの結合数が 6,7,8 個のものをそれぞれ α , β , γ -CD という。CD の環内は疎水性、外部は親水性であり、空孔内に疎水性物質を取り込んで包接錯体を形成することが可能である。さらに、CD を重合化したシクロデキストリンポリマー(CDP)は水や有機溶剤に不溶であり、CD と同様の包接作用に加えて架橋部分に物質を吸着する作用を持つ。

β -CD は E2 と包接錯体を形成してエストロゲン活性を抑制させるが、包接錯体は水溶性であるため水中からの回収は困難であった^{1,2)}。

そこで本研究では E2 をエストロゲン様物質の代表物質として CDP による E2 の除去効果を検討し、さらに CDP による下水処理水中からのエストロゲン様物質除去の可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 α , β , γ -CDP の E2 吸着特性

10^{-4} mol/L の E2 溶液(10%メタノール)、およびこの E2 溶液に α , β , γ -CDP をそれぞれ 0.2%(w/v)添加した溶液を 90 分間撹拌した。さらに各溶液を遠心分離し、上澄水の紫外外部吸光スペクトルを測定した。

2.2 低濃度域の E2 に対する β -CDP の E2 吸着特性

10^{-8} , 10^{-9} , 10^{-10} , 10^{-11} mol/L の E2 溶液(1%メタノール)にそれぞれ β -CDP を 0.2%(w/v)添加し 60 分間撹拌した。さらに各溶液を遠心分離して上澄水の E2 濃度を ELISA 法により測定し、E2 の除去率(%)を算出した。

2.3 β -CDP による下水処理水のエストロゲン活性の抑制

下水二次処理水(塩素処理前)、 10^{-6} mol/L の E2 標準液(1%メタノール)、および E2 とコレステロールがそれぞれ 10^{-6} mol/L である混合溶液(1%メタノール)について、それぞれに β -CDP を 0.2%添加して 90 分間撹拌した。各溶液を遠心分離し、得られた上澄水のエストロゲン

活性を酵母 Two-Hybrid Assay により測定し、更にその活性値から E2 換算濃度を算出した。

2.4 E2/ β -CDP からの E2 の回収

10^{-9} mol/L の E2 溶液(1%メタノール)に β -CDP を 0.2%(w/v)添加し 90 分間撹拌して β -CDP に E2 を吸着させた後、溶液を遠心分離して上澄水 L_1 と沈殿物(E2/ β -CDP)に分離した。E2/ β -CDP に 70%または 80%メタノールを添加して 60 分間撹拌して E2/ β -CDP から E2 を脱離させ、この溶液を遠心分離して上澄水 L_2 と沈殿物に分離した。 L_1 と L_2 の E2 濃度を ELISA 法により測定し、溶液中からの E2 の除去率(%)および E2/ β -CDP からの E2 の回収率(%)を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 α , β , γ -CDP の E2 吸着特性

CDP 添加 90 分後に得られた各試料の紫外外部吸光スペクトルを図 1 に示す。CD の E2 包接作用は β -CD、次いで γ -CD との親和性が高く、 α -CD とはほとんど包接錯体を形成しない¹⁾。しかし図 1 において α -CDP を添加した試料においてもピーク波長の吸光度が減少している。これは α -CD の包接作用によるものではなく主に架橋部分に E2 が吸着されて溶液中から除去されたものと考えられる。一方 β および γ -CDP を添加した試料は α -CDP を添加した試料と比較するとピーク波長の吸光度が大幅に減少しており、高い E2 除去効果を示した。従って以降の実験では添加剤として β -CDP を用いた。

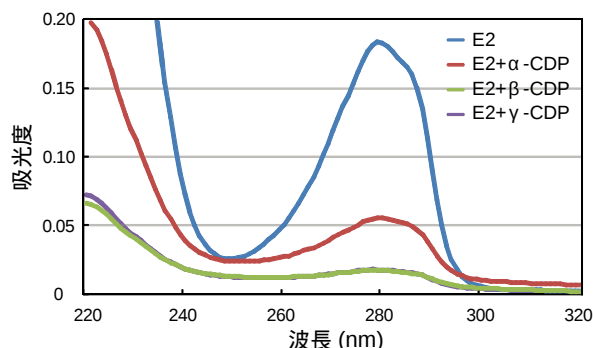


図 1 α , β , γ -CDP 添加 90 分後の E2 の吸光スペクトル

3.2 低濃度域の E2 に対する β -CDP の吸着特性

図 2 に β -CDP による各濃度の E2 溶液からの E2 除去率を示す。 10^{-8} mol/L の E2 溶液に対しては 98%の除去率が得られた。E2 濃度の低下に伴い除去率も低下したが、

10^{-11} mol/L の E2 溶液からでも 66%除去できた。下水二次処理水のエストロゲン濃度は 10^{-11} mol/L オーダーであることから、下水二次処理水に対しても CDP によるエストロゲン様物質の除去効果を期待できる。

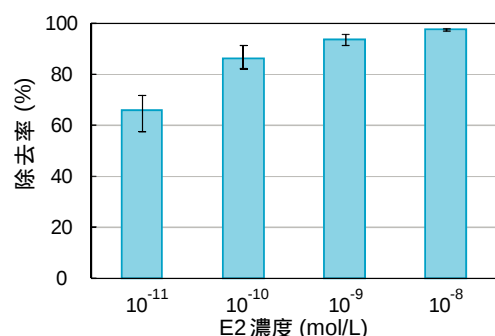


図2 低濃度域の E2 に対する β -CDP の E2 除去率

3.3 β -CDP による下水処理水のエストロゲン活性の抑制

各試料のエストロゲン様物質の E2 換算濃度および除去率を表 1 に示す。下水二次処理水中のエストロゲン様物質は主にエストロンであると考えられるが、E2 換算では約 5.5×10^{-11} mol/L のエストロゲン様物質が含まれていた。 β -CDP 添加後は 0.4×10^{-11} mol/L 未満となり 91.9%以上が除去され、エストロゲン活性が抑制された。下水二次処理水中には多くの夾雑物質が存在しているが、その中には代謝産物としてコレステロール類が含まれると考えられる。コレステロールはエストロゲン活性を持たないが、E2 と同じステロイド環を持っており β -CD と包接錯体を形成する。従って E2 とコレステロールが共存した状態では β -CD との包接錯体形成の競合を起こすことが予想される。しかし表 1 に示すようにコレステロールが E2 と同濃度で存在していても除去率は 94.9%となり、E2 標準液に対する除去効果と同程度であった。従って包接競合物質が同濃度で存在していても除去率に影響はないことが示された。

表 1 各試料の E2 換算濃度および吸着除去率

	β -CDP	E2換算濃度 (nmol/L)	除去率 (%)
下水二次処理水	—	0.055	—
	0.2%添加	0.004未満	91.9以上
10^{-6} mol/L の E2標準液	—	767	—
	0.2%添加	40.0	94.8
E2+コレステロール	0.2%添加	38.9	94.9

3.4 E2/ β -CDP からの E2 の回収

CDP は吸着した物質を有機溶媒中で脱離する性質があり、吸着物質の回収が可能である。この性質を利用すれば CDP を再生可能な吸着剤として利用することができる。 β -CDP による溶液からの E2 の除去率および

E2/ β -CDP からの E2 回収率を図 3 に示す。E2 の除去率は約 95%となった。得られた E2/ β -CDP に 70%及び 80%メタノールを加えて E2 を回収した結果、前者の回収率は 43.9%、後者は 60.1%となりメタノール濃度が高い方が回収率は高くなった。これは E2 が疎水性であるため、メタノール濃度が高いほど E2/ β -CDP からの E2 の脱離が容易であったものと考えられる。未回収の E2 は操作段階での損失、あるいは CDP 中に残存している可能性があるが現段階でこれを確認することはできなかった。

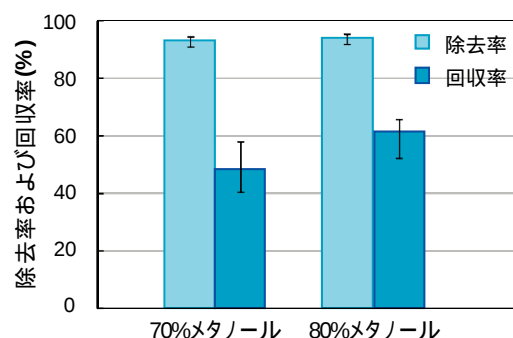


図3 メタノール濃度が E2 の回収率に及ぼす影響

4. 結論

- 1) CDP による E2 除去効果は β -CDP が最も高く、次いで γ, α の順であった。
- 2) $10^{-10} \sim 10^{-8}$ mol/L の E2 溶液に対しては β -CDP によって 85%以上の E2 の除去率が得られた。下水二次処理水のエストロゲン濃度のオーダーである 10^{-11} mol/L に対しても 66%の除去率が得られた。
- 3) β -CDP を添加することにより下水二次処理水のエストロゲン活性を 90%以上抑制することが可能であった。
- 4) 包接競合物質が同濃度で存在していても除去率に影響は及ぼさなかった。
- 5) E2/ β -CDP から E2 を回収するために用いるメタノール濃度は 70%よりも 80%の方が高い回収率が得られた。

5. 参考文献

- 1) Kyoko Oishi, Keita Toyao, Yoshihiro Kawano(2008) Suppression of estrogenic activity of 17β -estoradiol by β -cyclodextrin, Chemosphere, 73, 1788-1792.
- 2) Chanhjung Jeon: β -シクロデキストリンによる廃水からの 17β -エストラジオールの回収、平成20年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集、pp.893-894

6. 謝辞

本研究を進めるにあたり青森県産業技術センター工業総合研究所より各種 CDP を提供していただいた。ここに感謝の意を表する。