

# 分子構造の異なる内分泌かく乱物質の $\beta$ -CDPに対する親和性 -ビスフェノール A と 17 $\beta$ エストラジオールを対象として-

九州大学工学部 学生会員 ○板倉崇理 九州大学工学研究院 正会員 大石京子

## 1. 緒言

環境中に存在する内分泌かく乱物質は、生体内でホルモン同様の働きをすることが問題視されており、これらを削減することが近年必要とされている。 $\beta$ -シクロデキストリンポリマー( $\beta$ -CDP)は、エピクロロヒドリンを用いて $\beta$ -CD を架橋構造にしたもので、17 $\beta$  エストラジオール(E2)やビスフェノール A(BPA)をはじめ、水中の多くの内分泌かく乱物質を吸着除去できることが報告されている<sup>1)</sup>。また、種々の排水中には、 $\beta$ -CDP に吸着する様々な化学物質や薬品が存在しているため、これらが $\beta$ -CDP への吸着に対して相互にどのような影響を及ぼすかについては明らかにされていない。

そこで本研究では、ベンゼン環を持つ BPA とステロイド環を持つ E2 が共存していた場合、および、共にステロイド環を持つ E2 とコレステロールが共存していた場合について、BPA と E2 の $\beta$ -CDP への吸着に共存物質がどのような影響を及ぼすのかについて検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 BPA および E2 の測定方法

BPA および E2 の濃度の測定には、ELISA キット(常磐化学工業株式会社製)を使用した。

### 2.2 E2 共存下における BPA の $\beta$ -CDP への吸着特性

$10^{-10}$ ,  $10^{-9}$ ,  $10^{-8}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$  mol/L の BPA 溶液(10%メタノール)それぞれに対して、E2 を  $10^{-7}$  mol/L で混合した。対照として BPA のみの溶液を作成した。これら 10 種類の溶液に $\beta$ -CDP を 0.1%(w/v)添加したのち 20°C で 60 分間振とうさせた。その後、上澄水の BPA の濃度を測定した。

### 2.3 BPA 共存下における E2 の $\beta$ -CDP への吸着特性

$10^{-10}$ ,  $10^{-9}$ ,  $10^{-8}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$  mol/L の E2 溶液(10%メタノール)それぞれに対して、BPA を  $10^{-6}$  mol/L で混合した。対照として E2 のみの溶液を作成した。これらを 2.2 と同様にインキュベートした後、上澄水の E2 の濃度を測定した。

### 2.4 コレステロール共存下における $\beta$ -CDP による E2 の除去率

$10^{-9}$  mol/L の E2 溶液(10%メタノール)にコレステロールを 0,  $10^{-9}$ ,  $10^{-8}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$  mol/L となるように混合した。これらを 2.2 と同様にインキュベートした後、上澄水の E2 の濃度を測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 BPA および E2 共存下における両者の $\beta$ -CDP への吸着特性

E2 共存下における BPA の $\beta$ -CDP への吸着特性を図 1 に、BPA 共存下における E2 の $\beta$ -CDP への吸着特性を図 2 に示す。実下水処理水中では、BPA および E2 の濃度は共に  $10^{-11}$  mol/L から  $10^{-10}$  mol/L 程度であることが報告されている<sup>2)</sup>。図 1 において、BPA の濃度が実下水処理水中と同程度の  $10^{-10}$  mol/L の場合、BPA と共存する E2 の濃度は BPA の  $10^3$  倍であるが、E2 の有無に関わらず $\beta$ -CDP への BPA の吸着量に大きな差はなかった。さらに、BPA の濃度を  $10^{-10}$  mol/L から  $10^{-6}$  mol/L まで変化させたが、いずれの濃度においても同様に吸着量に大きな差はなかった。図 2 において、E2 の濃度が実下水処理水中と同程度の  $10^{-10}$  mol/L の場合、E2 と共存する BPA の濃度は E2 の  $10^4$  倍であるが、BPA の有無に関わらず $\beta$ -CDP への E2 の吸着量に大きな差はなかった。さらに、E2 の濃度を  $10^{-10}$  mol/L から  $10^{-6}$  mol/L まで変化させたが、いずれの濃度においても同様に吸着量に大きな差はなかった。

$\beta$ -CD は、E2 と 1 対 1、BPA と 2 対 2 で包接錯体を形成することが報告されている。本研究では、E2 と BPA のモル比を変化させても $\beta$ -CDP への吸着量に大きな差はなかったことから、両者は共に $\beta$ -CDP の CD 部分とポリマー部分の両方に吸着され、CD 部分に対する包接形態の違いに関わらず、両者の間で選択性は無かったと考えられる。したがって、 $\beta$ -CDP を 0.1%(w/v)添加した場合、モル比で E2 が BPA の 0.1 倍から  $10^3$  倍のとき、および、BPA が E2 の 1

倍から  $10^4$  倍のときでは、ステロイド環を持つ E2 とベンゼン環を持つ BPA の分子構造の違いが  $\beta$ -CDP への吸着に及ぼす影響はかなり小さいと考えられる。

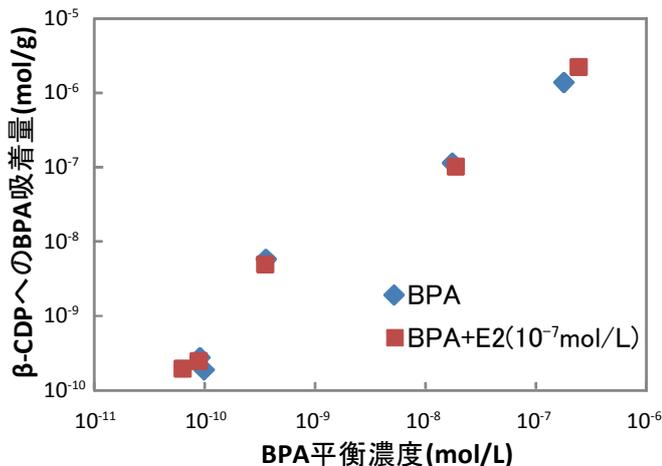


図1 E2 共存下における BPA の  $\beta$ -CDP への吸着特性

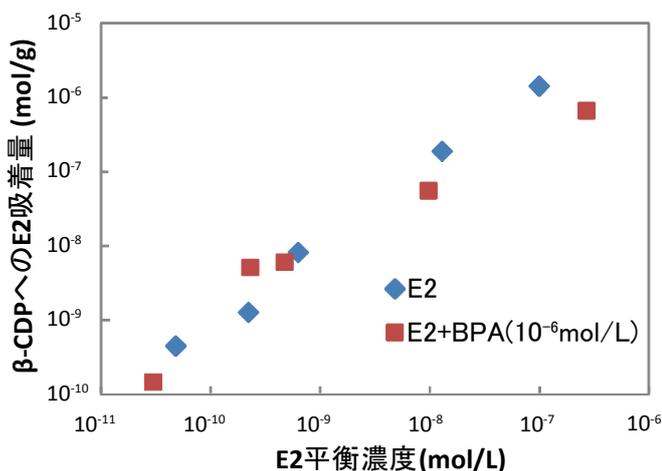


図2 BPA 共存下における E2 の  $\beta$ -CDP への吸着特性

### 3.2 コレステロール共存下における $\beta$ -CDP による E2 の除去率

コレステロール共存下における  $\beta$ -CDP による E2 の除去率を図 3 に示す。実下水処理水中では、コレステロールの濃度は  $10^{-8}$  mol/L から  $10^{-7}$  mol/L 程度であることが報告されており、モル比で E2 の  $10^2$  倍から  $10^4$  倍程度含まれている。また、コレステロールに類似の物質で  $\beta$ -CDP に吸着する物質も存在する<sup>3)</sup>。図 3 に示すように、コレステロールをモル比で E2 の 1 倍から  $10^4$  倍まで変化させたが、いずれの場合もコレステロールが含まれない場合と同程度の E2 が除去されていた。以上の結果より、コレステロールに

よる影響はかなり少なく、実下水処理水中においても、E2 の除去に  $\beta$ -CDP は適用可能であると考えられる。

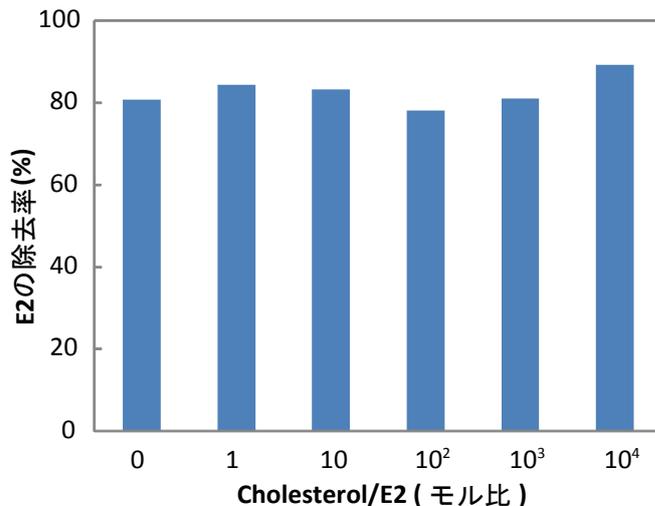


図3 コレステロール共存下における  $\beta$ -CDP による E2 の除去率

## 4. 結論

$\beta$ -CDP を 0.1% (w/v) 添加したとき、

1) BPA と E2 が共存している場合では、モル比で E2 が BPA の  $10^3$  倍、あるいは、BPA が E2 の  $10^4$  倍含まれていても、ベンゼン環を持つ BPA とステロイド環を持つ E2 の分子構造の違いが  $\beta$ -CDP への吸着に及ぼす影響はかなり小さかった。

2) 共にステロイド環を持つ E2 とコレステロールが共存している場合では、モル比でコレステロールが E2 の  $10^4$  倍含まれていても、 $\beta$ -CDP によって E2 は十分に除去できる。

## 5. 参考文献

- 1) 菊地徹, 佐藤和彦, 濱田文男, 吉村昇 (2003) もみ殻灰- $\beta$ -シクロデキストリンポリマー複合体の形状とその環境ホルモン除去挙動, 素材物性学雑誌 第 16 巻, 第 2 号, 42-46
- 2) 国土交通省 (2001) 下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査報告書
- 3) 国立保険医療科学院 (2007) 公共用水域の人畜由来汚染による健康影響リスクの解明と規制影響分析に関する研究

## 6. 謝辞

$\beta$ -CDP は青森県工業総合技術センターより提供して頂いた。ここに感謝の意を表す。