

シクロデキストリンポリマーの架橋剤の違いが分子認識能及び 17β-エストラジオールの吸脱着に与える影響

九州大学工学部 学生会員 ○新里良輔 九州大学工学研究院 正会員 大石京子

1. 緒言

内分泌攪乱物質のひとつである 17β エストラジオール (E2) は、β-シクロデキストリン (β-CD) と包接錯体を形成して内分泌攪乱活性が抑制される¹⁾。しかし、その錯体が水溶性であることから水中からの回収が困難であった。β-CD をエポキシ樹脂などで架橋した β-シクロデキストリンポリマー (β-CDP) は、E2 など様々な有機化合物の除去に使用されている²⁾。その除去メカニズムは β-CDP 中に存在する β-CD との包接錯体形成に加えて架橋剤への吸着である。β-CDP 最大の特性は β-CD による分子選択性であるため、β-CDP 中の β-CD の寄与が重要である。これまで著者らはエピクロロヒドリン (EPI) で架橋された β-CDP (EPI-β-CDP) の E2 の除去能を検討した³⁾。その結果、高い除去能を示したが、β-CD との包接錯体形成か架橋剤への吸着によるものかは判断できなかった。

そこで本研究では EPI-β-CDP とエチレングリコールジグリシジルエーテル (EGDE) で架橋された β-CDP (EGDE-β-CDP) の二種類の β-CDP を用いて、これらの CDP 中で包接錯体を形成可能な β-CD (有効 β-CD) の量を測定し、これらの β-CDP による E2 の吸脱着特性について比較検討した。

2. 実験方法

2.1 CDP に含まれる有効 β-CD の評価

4×10^{-4} mol/l 炭酸ナトリウム 40ml と 3×10^{-3} mol/l フェノールフタレイン溶液 10ml の混合液に EPI-α-, β-CDP と EGDE-α-, β-CDP をそれぞれ 100mg 加え、20℃で 90 分間インキュベーションし遠沈分離し、上澄水を 540nm の吸光度を測定した。別に求めた β-CD の検量線から β-CDP に存在する有効 β-CD としてその量を算出した。

2.2 E2 の吸着

2×10^{-9} mol/l の E2 溶液 50ml に EPI-α-, β-CDP と EGDE-α-, β-CDP をそれぞれ 100mg 加え、20℃で 90 分間インキュベーションした。遠沈分離した後、

上澄水中の E2 濃度を ELISA キットで用いて測定し吸着量を測定した。

2.3 E2 を吸着した各 CDP からの E2 の回収

2.2 で遠沈分離した CDP をろ過、乾燥させ、50% 及び 70% メタノール 50ml を加えて 20℃で 90 分間インキュベーションした。メタノール中の E2 濃度を測定し、吸着量に対する回収率を算出した。

3. 結果及び考察

3.1 CDP 中の有効 β-CD 量の評価

図 1 に EPI-α-, β-CDP と EGDE-α-, β-CDP の各 CDP1g 当たり吸着されたフェノールフタレイン量を示す。フェノールフタレインは β-CD と包接錯体を形成するが α-CD とは形成しない。したがって図 1 の α-CDP に吸着されたフェノールフタレインは架橋剤に吸着されたことを示している。したがって、β-CDP から α-CDP のフェノールフタレイン吸着量を差し引いた値が有効 β-CD 量と評価できる。EPI-β-CDP は、α-CDP の吸着量と同程度であった (図 1)。これは EPI-β-CDP に吸着されたフェノールフタレインの多くは架橋剤部分であり β-CD と包接錯体の形成は小さいことを示している。一方 EGDE-CDP ではフェノールフタレインの吸着量の約 80% が β-CD との包接錯体と考えられる。したがって、EGDE-CDP は EPI-CDP に比べて分子選択性が高いと評価できる。

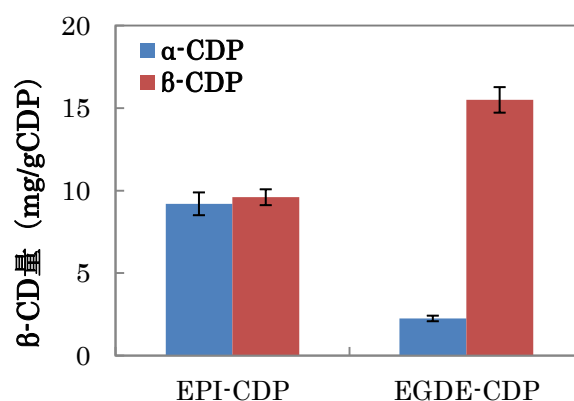


図 1 EPI 又は EGDE で架橋した α 及び β-CDP 単位質量当たりの見かけ上の有効 β-CD 量

3.2 E2 の吸着

EPI-CDP と EGDE-CDP による E2 の吸着量を図 2 に示す。EPI-CDP の場合 α -CDP の吸着量は β -CDP の約 70%であった。EGDE-CDP では α -CDP はほとんど吸着せず、 β -CDP は EPI- β -CDP と同程度の吸着量を示した。これらの結果は図 1 に示す有効 β -CD 量と同じ傾向を示していることから、フェノールフタレインと同様に E2 も、EPI-CDP には β -CD と架橋剤の三次元ネットワーク内に、EGDE-CDP はほとんどが β -CD と錯体を形成することで保持されていると考えられる。

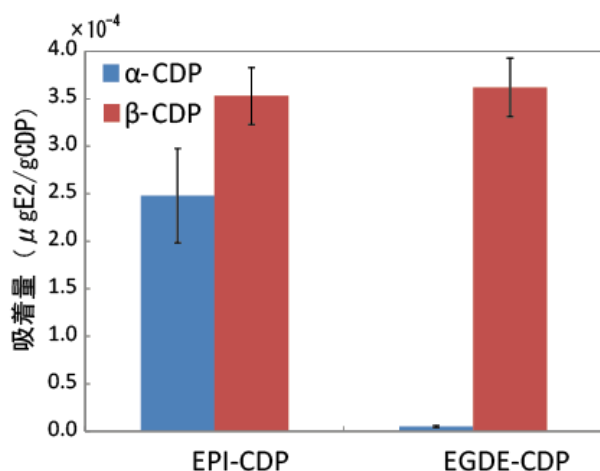


図 2 EPI 又は EGDE で架橋した α 及び β -CDP の単位質量当たりの E2 の吸着量

3.3 E2 を吸着した各 CDP からのメタノールによる E2 の回収

EPI-CDP と EGDE-CDP による E2 の回収率を図 3 に示す。EGDE- α -CDP はほとんど吸着しなかったため回収を行わなかった。EPI-CDP からは 70%メタノールで約 60%、50%メタノールで約 40%の回収率が得られ、 α -, β -CDP 間に大きな差は認められなかった。一方 EGDE-CDP は EPI-CDP に比べ高い回収率を示し、70%メタノールで 90%以上、50%メタノールでも約 70%回収することができた。EGDE- β -CDP の回収率が EPI- β -CDP に比べて高いのは、CDP 中の有効 β -CD の割合が高く包接錯体を形成して存在しているためと考えられる。一般に CD との錯体は希釈や有機溶媒の添加により容易に解離する。CDP の再使用を検討する際、できるだけ有機溶媒の量を削減することが望ましい。したがって、CDP を使用する際は、錯

体を形成可能な有効 CD を保持できる架橋剤の使用や合成方法を検討すべきである。

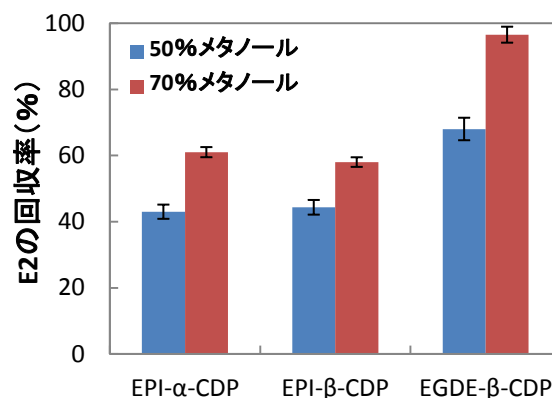


図 3 EPI 又は EGDE で架橋した α 及び β -CDP に吸着した E2 のメタノール (50%及び 70%) による回収率

4. 結論

- 1) EGDE- β -CDP は EPI- β -CDP に比べて CDP 中で包接錯体を形成可能な β -CD の割合が高かった。
- 2) E2 の EGDE- β -CDP への吸着はほとんどが β -CD 部分に、EPI- β -CDP へは約 70%が架橋剤部分であった。
- 3) E2 を吸着した EGDE- β -CDP からの E2 の回収は EPI- β -CDP からよりも高く、70%メタノールで 90%以上、50%メタノールでも約 70%であった。

参考文献

- 1) Oishi K., Toyao K., Kawano Y. (2008) Suppression of estrogenic activity of 17 β -estradiol by β -cyclodextrin, *Chemosphere*. 73, 1788-1792.
- 2) 菊池徹、佐藤和彦、濱田文男、吉村昇 (2003) もみ殻灰- β -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の除去挙動、*素材物性学雑誌*第 16 巻、第 2 号、42-46
- 3) Oishi K., Moriuchi A. (2010) Removal of dissolved estrogen in sewage effluent by β -cyclodextrin polymer, *Sci. Total Environ.* 409, 112-115.

謝辞

本研究で使用した EPI-CDP と EGDE-CDP は(独)青森県産業技術センター工業総合研究所から提供して頂いたものである。ここに感謝の意を表する。