

環境ホルモンの除去のためのシクロデキストリン担持キトサンの合成と評価

(東京工芸大工・*神奈川産総研) ○新井 亮、青木 信義*、服部 憲治郎

【緒言】 環境水中に存在する内分泌攪乱化学物質が生体へ影響を与えていることが示唆されている。シクロデキストリン(CD)は、その包接機能を利用した内分泌攪乱化学物質の選択的吸着分離剤としての応用が期待できる。本研究では、水溶液中でのアミド結合生成反応において、従来の水溶性縮合剤に比べ活性が高く、合成が容易で優れた水溶性縮合剤として期待されている縮合剤 4-(4, 6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチル-モルホリニウムクロリド(DMT-MM)を用いた不溶性 CD 担持キトサン(CDC)の合成法及びビスフェノール A(BPA)、*p*-ノニルフェノール(NP)の水溶液からの除去への応用を検討した。

【実験】 (a)合成:縮合剤として DMT-MM を用い、既報の手順に従って CDC を合成した。6-アミノ-6-デオキシ-β-CD(ACD)と、市販のキトサン(脱アセチル化度 0.27)から調製したスクシニル化キトサンを、縮合剤 DMT-MM 存在下に反応させて CDC を調製した。

(b) 吸着実験: 20mL の試験管に所定量の CDC(CD 含有量 42.2%)と BPA 水溶液または NP 水溶液 10mL を入れ 25°C、90 回/分の条件で 24 時間振とうした。その後水溶液を濾過し、濾液に含まれる BPA、NP の濃度をそれぞれ吸光度及び蛍光強度から求めた。

(c) 回収実験:300mL の三角フラスコに、所定量の CDC と BPA 水溶液または NP 水溶液 100mL を入れ、100%吸着させた。その後吸着している CDC30mg とメタノール 30mL を入れ、メタノール中に溶出した BPA および NP の濃度を UV により定量した。

【結果と考察】

本研究では、縮合剤を用いて CD 担持反応とキトサン分子の架橋不溶化反応を同時に行った。縮合剤として DMT-MM を用いた反応の結果、縮合剤として WSC を用いた場合に比べ、反応時間を大きく短縮でき、数分の一の量の ACD 添加量で WSC の場合と同等あるいはより高い CD 含有量(約 50wt%)の CDC を得ることができた。

吸着実験の結果より、低濃度での除去率に関しては BPA よりも NP の方が高く、 10^{-5} mol/L の BPA または NP を吸着させた場合、CDC は溶液中の約 98~100%の BPA または NP を吸着した。また CDC は、Langmuir 型の吸着挙動を示し、吸着は導入した β-CD 残基で起きていることが示唆された。

回収実験では、CDC に吸着されている 10^{-5} mol/L の BPA または NP をメタノールで振とうすることにより、5 時間程度で回収することができ、我々が合成した CDC は繰り返し使用可能であることが分かった。

Synthesis and evaluation of the cyclodextrin-bearing chitosan for the removal of endocrine disrupters

Ryo ARAI, Nobuyoshi AOKI*, and Kenjiro HATTORI

Tokyo Institute of Polytechnics and *Kanagawa Industrial Technology Research Institute

In order to develop a novel selective adsorbent for removal of endocrine disrupting chemicals, insoluble cyclodextrin-bearing chitosan (CDC) with high CD content was prepared by a condensation between *mono*-6-amino-*mono*-6-deoxy-β-cyclodextrin and succinyl chitosan in the presence of a condensation reagent. CDC adsorbed 98 - 100 % of bisphenol A and *p*-nonylphenol from their aqueous 10^{-5} mol/L solutions. Judging from the fact that the adsorption behavior of CDC was a Langmuir type, it was considered that the adsorption of *p*-nonylphenol and bisphenol A occurred at only CD moieties. The adsorbed *p*-nonylphenol and bisphenol A was easily isolated from CDC by methanol.