

## 硫酸化ジルコニアを用いた羊毛由来タンパク質からのアミノ酸製造 Production of amino acids from wool derived proteins using sulfated zirconia

○坂上亜樹<sup>1</sup>, 安部堯<sup>2</sup>, 有菌香里<sup>2</sup>, 伊田彩奈<sup>2</sup>, 角田雄亮<sup>3</sup>

\*Aki Sakagami<sup>1</sup>, Takashi Abe<sup>2</sup>, Kaori Arizono<sup>2</sup>, Ayana Ida<sup>2</sup>, Yusuke Kakuta<sup>3</sup>

Abstract: In this study, amino acid production by hydrolysis of wool-derived protein using sulfated zirconia as a catalyst was investigated. In this report, the preparation method of sulfated zirconia was examined. As a result, it was found that sulfated zirconia containing a lot of acid sites with high acid strength can be produced by adjusting the temperature at firing to 525 to 550 °C. In addition, hydrolysis reaction conditions using sulfated zirconia were examined. It was accelerated by raising the reaction temperature during hydrolysis.

### 1. 緒言

衣料品等の繊維製品は海外からの安価な輸入品の急増に伴い、使用から廃棄までのサイクルが短縮化されつつあり、年間約 170 万 t 排出されている<sup>1)</sup>。一部回収された繊維廃棄物はウエス（工場用ボロ雑巾）、反毛製品（フェルト等）、作業用手袋等に再商品化されるが、再生用途が硬直化しているため有効利用率は繊維廃棄物全体の約 10%と低い<sup>2)</sup>。そこで、繊維廃棄物の中でも約 94%がタンパク質で構成されている羊毛に着目した。羊毛由来のタンパク質を加水分解し、付加価値の高いアミノ酸を製造することで新規有効利用用途の開拓を図る。

羊毛は難分解性のケラチン構造を有しているため、酸触媒を使用して加水分解を行う抽出法が有効である。しかし、既存の固液抽出法では高濃度の塩酸を使用するため装置腐食や中和時の薬品コスト、また、最終製品であるアミノ酸を得るために必要な濃縮、透析分離、晶析工程に掛かるエネルギーコスト等が問題となっており、塩酸を使用しない加水分解法の開発が求められている。

本研究室では、塩酸の代替触媒として固体酸触媒に着目した。固体酸触媒を用いて加水分解を行うことによって、透析分離工程の省略や装置腐食の軽減が期待できる。そのため、固体酸触媒として硫酸化ジルコニアを用いることを検討した。この硫酸化ジルコニアは固体超強酸に分類されることから、水溶性タンパク質の加水分解の促進が期待される。また、高い耐熱性を有するため、反応温度の上昇が可能となり、反応速度の上昇が期待される。

本研究では、タンパク質の加水分解反応に適した硫酸化ジルコニアを調製するため、硫酸化ジルコニアの調製条件の策定を行った。また、硫酸化ジルコニアを用いて加水分解を行った際の各反応条件の検討を行い、アミノ酸収率の向上を図った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 触媒調製

オキシ塩化ジルコニウム八水和物 5g に対し純水 31mL を加え、0.5mol/L オキシ塩化ジルコニウム水溶液とした。28% アンモニア水溶液を加え、水酸化ジルコニウムを沈殿させた後、スターラーにて 2h 攪拌後、ろ過および純水にて洗浄し水酸化ジルコニウムを回収した。回収した水酸化ジルコニウムを所定温度で 3h 乾燥したのちメノウ乳鉢で粉碎した。粉碎後、所定濃度の硫酸に 1h 含浸し、70°C で 20h 以上乾燥させた。その後、電気炉で昇温速度 5°C/min で所定温度まで昇温した後 3h 焼成し、得られたものに対してアミン滴定により酸量の定量を行った。

#### 2.2 加水分解

2mm 以下に裁断した羊毛 0.38g と蒸留水 150g、触媒として硫酸化ジルコニア 7.6mmol を内容積 300ml の電磁誘導攪拌式オートクレーブに装入し、窒素ガスを 0.7MPa で充填した。内容物を 1000rpm で水平攪拌を行いながら外部電気炉にて昇温速度 5°C/min で所定温度まで加熱した。その後 6h 温度を保持して反応させた。反応終了後は直ちに室温まで空冷し、ろ過により触媒と液相に分離した。回収した触媒にアンモニア水溶液を添加し、吸着物を抽出した。抽出液に対してロータリーエバポレーターによるアンモニア水溶液の除去を行い、得られた抽出物を吸着分とした。液相および吸着分に対して高速アミノ酸分析計によるアミノ酸の定量分析を行った。

1：日大理工・院（前）・応化，2：日大理工・学部・応化，3：日大理工・教員・応化

### 3. 結果および考察

#### 3.1 硫酸化ジルコニアの調製方法の検討

硫酸化ジルコニアの最適調製条件の策定のため、各調製条件変更による硫酸化ジルコニアの調製を行った。水酸化ジルコニウムの乾燥温度の変更により得られた硫酸化ジルコニアの酸量分布の変化を Table 1 に、焼成温度の変更により得られた硫酸化ジルコニアの酸量分布の変化を Table 2 に示す。Table 1 より、いずれの条件においても硫酸含浸を行わなかった試料には検出されなかった高酸強度の酸点の発現が確認されたが、乾燥温度を変更した際の酸量分布にはほとんど変化はなかったことがわかる。このことから、硫酸に含浸することによって硫酸根が担持されたが、前駆体として用いる水酸化ジルコニウムの状態は乾燥温度 200°C 以上では変化はないため、乾燥温度変更によって得られた硫酸化ジルコニアの酸量分布に変化がなかったと考えられる。Table 2 より、焼成温度を変更した際、525~550°C においては酸強度の高い pKa-3.0~-8.2 の酸量が増加したが、575°C 以上では温度の上昇に伴い pKa-3.0~-8.2 の酸量が減少したことがわかる。このことから、酸強度のより高い酸点を多く有することによってタンパク質の加水分解の促進が期待されるため、本実験条件中では焼成温度 525~550°C において焼成した硫酸化ジルコニアが加水分解に適していると考えられる。

**Table 1.** Changes in acidity distribution of sulfated zirconia with change in drying temperature of zirconium hydroxide (Firing temperature:600°C)

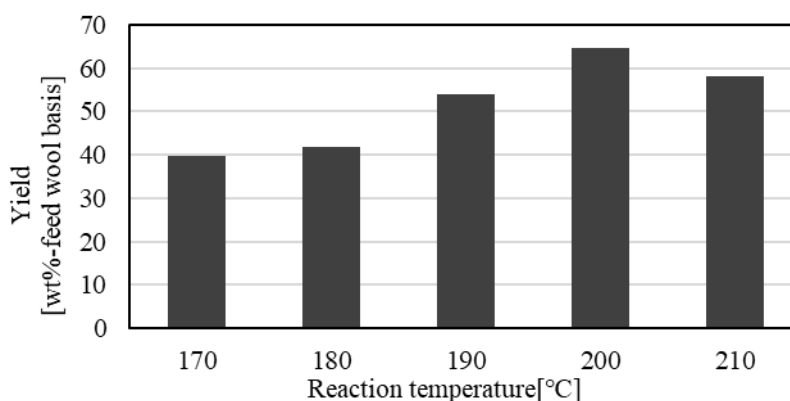
	Acid strength (pKa)	Zirconia (Not sulfated)	Drying temperature[°C]			
			200	300	400	600
Acidity[mmol/g]	6.8~-3	0.090	0.219	0.210	0.230	0.230
	-3~-8.2	N.D.	0.160	0.170	0.150	0.150

**Table 2.** Changes in acidity distribution of sulfated zirconia with change in firing temperature (Drying temperature:200°C)

	Acid strength (pKa)	Firing temperature[°C]				
		500	525	550	575	600
Acidity[mmol/g]	6.8~-3	0.311	0.110	0.099	0.140	0.219
	-3~-8.2	0.190	0.401	0.402	0.301	0.160

#### 3.2 加水分解反応条件の検討

加水分解時の反応温度変更によるアミノ酸収率の変化を Figure 1 に示す。Figure 1 より、反応温度 170°C から 200°C においては温度の上昇に伴いアミノ酸収率が上昇したが、反応温度 210°C においては 200°C と比較してアミノ酸収率が低下したことがわかる。このことから、硫酸化ジルコニアは高温において触媒活性が上昇するため、反応温度の上昇に伴ってアミノ酸収率が上昇したが、反応温度 210°C においては生成したアミノ酸の熱分解が生じたことにより、反応終了時のアミノ酸収率が低下したと推察される。以上のことより、アミノ酸収率の向上には反応温度 200°C において、反応時間及び触媒添加量の変更など、更なる検討を行うことが必要であることが示唆された。



**Figure 1.** Changes in amino acid yield with change in reaction temperature (Drying temperature:200°C, Firing temperature:550°C)

### 4. 参考文献

- 1) 独立行政法人中小企業基盤整備機構：「繊維製品 3R 関連調査事業」報告書，p.56 (2010)
- 2) 近畿経済産業局：廃天然繊維製品等のカスケーティング活用に係る 3R システム調査事業報告書，p.3 (2007)