

# パイン触媒リジン処理ペクチンの凝集効果と構造解析

著者	佐藤 駿佑
学位名	博士(海洋科学)
学位授与機関	東京海洋大学
学位授与年度	2017
学位授与番号	12614博甲第478号
URL	<a href="http://id.nii.ac.jp/1342/00001538/">http://id.nii.ac.jp/1342/00001538/</a>

博士学位論文内容要旨  
Abstract

専攻 Major	応用環境システム学	氏名 Name	佐藤 駿佑
論文題目 Title	パパイン触媒リジン処理ペクチンの凝集効果と構造解析		

水は生物にとって生命維持のために欠かせない飲料であり、人々の生活においては主として衛生や洗浄を目的として利用される。利用後の水は川や海に放流されるが、これらの水は不純物を大量に含むため、適切な処理を行った上で放流されなければならない。水の利用の前後に施される不純物除去処理は水処理と呼ばれ、水処理は凝集沈殿、濾過、殺菌等のプロセスからなる。

凝集剤は水処理における凝集沈殿プロセスで使用される薬剤であり、水中に浮遊し、濁りを与える微粒子同士を接着し、大きな塊とすることでそれらの沈降速度を速める働きを有する固液分離の促進剤である。近年において、石油由来の合成系凝集剤の難分解性や毒性が指摘され、天然物由来の天然系凝集剤への関心が高まっており、高性能な天然系凝集剤の研究開発が進められている。

高性能な天然系凝集剤の研究開発手法の一つとして、既知の天然高分子を化学的に改変させてその凝集性能を改善する方法、すなわち天然系凝集剤の高性能化が挙げられる。水処理に使用される凝集剤の量は膨大になるため、凝集剤の原料としての天然高分子は、必然的に賦存量の多い物質に限られる。天然高分子の一つであるペクチンは、ほぼ全ての陸上植物の各器官に含まれており、細胞レベルでは細胞壁や中葉組織を形成する成分として存在し、賦存量が多い。ペクチンは、化学的には、主としてカルボキシ基を有するガラクトuron酸が  $\alpha$ -1,4 結合したポリガラクトuron酸によって構成される複合多糖類であり、そのカルボキシ基は一部がメチル化されている。ペクチンは、工業的に柑橘類の果皮や林檎の搾搾残渣などから抽出されており、古くから食品添加物などにも使用され、したがって生産体制が確立されており、安価に手に入れることのできる多糖類の一つでもある。さらに、ペクチンには  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Al}^{3+}$  等の多価カチオンと結合してゲルを形成する性質があり、ペクチンはこれらの多価カチオンを助剤として加えることで凝集効果を発揮する。

ペクチンの酵素触媒修飾の一例として、Cheng ら (2000, US patent 6,159,721) によるパパイン触媒によるリジンの  $\alpha$ -アミノ基とペクチンのカルボキシ基のアミド化の報告がある。ペクチンをリジンによってアミド化すればペクチンにカチオン性側鎖を導入できるため、凝集効果の改善が見込める。そこで、本研究では、ペクチンを植物由来の酵素であるパパインとアミノ酸である L-リジンによって処理し、ペクチンの凝集性能を改善し、そのメカニズムを構造解析によって明らかにすることを目的とした。まず、パパイン触媒リジン処理ペクチン (PKP) のリジン処理での凝集性能改善のメカニズムを確かめるために、予め PKP と同量のリジンをパパインで処理して得られた回収物をペクチンと混ぜ、PKP と同様の方法で回収したサンプル (対照凝集剤①、PmPK) 及びペクチン水溶液を PKP と同様の方法で回収したサンプル (peciFD) を作成し、これらの 3 種類のサンプルの凝集効果の確認と構造解析を行うことで、PKP に特有の構造変化とリジン処理時のリジン量に対する構造変化の強度及び凝集性能改善の強度を確認し、PKP の凝集性能改善のメカニズムを考察した。

PKP の凝集効果の確認は伝統的なカオリン懸濁液のジャーテストで行った。助剤として投入した  $\text{CaCl}_2$  と共に発揮した凝集効果は、最適濃度条件下において、現在報告されているどのペクチン系凝集剤の凝集効果よりも高く、静置 5 分後における濁度除去率は 99.93 % ( $\text{CaCl}_2$ ; 100 ppm, 凝集剤; 5 ppm) であった。ここで、凝集効果の定量は処理液の吸光度で行い、濁度除去率は未処理の懸濁液の吸光度に対する処理液の吸光度の減少率の百分率である。一方で、それぞれの試験濃度範囲内における最適濃度条件下の PmPK 及び peciFD の静置 5 分後における濁度除去率はそれぞれ、98.16 % ( $\text{CaCl}_2$ ;

1000 ppm、凝集剤; 10 ppm)、95.08 % (CaCl<sub>2</sub>; 1000 ppm、凝集剤; 1 ppm) であり、これらは凝集効果の発揮に多量の CaCl<sub>2</sub> を必要とし、かつその凝集効果も試験濃度範囲内において PKP より劣っていた。

PKP を元素分析、電気伝導度滴定、FTIR、SEC、NMR によって構造解析した結果、PKP はリジン処理時のリジン量に従ってメチル化度が減少したペクチンとリジン塩酸塩を主体とする混合物であることがわかった。これらは <sup>1</sup>H-NMR 測定及び <sup>13</sup>C-NMR 測定によってメチル化度の減少が確認されたこと、Diffusion NMR 測定によってリフォーカスされた拡散の遅い高分子のリジン由来のピークが完全に消失し、リジン由来のピークの減少から計算した拡散係数が非常に高かったこと、PKP 及び PmPK 中のリジン由来のピークの化学シフト値はリジン塩酸塩のものとほぼ同値であったことから判断された。また、SEC によってカチオン性側鎖が導入されていないことが確認された。以上の結果から、PKP の凝集性能の向上は、メチル化度減少による多価カチオンとの結合力の増大とリジン塩酸塩による懸濁粒子の荷電中和作用及び凝集剤中のペクチン分子の分散力向上によると結論付けられた。