

固定化酵素と炭化物を併用したフィルタ素材の検討

森川 豊^{*1}、島上祐樹^{*2}、近藤徹弥^{*3}

Filter Materials Using the Immobilized Enzyme and Charcoals

Yutaka MORIKAWA^{*1}, Yuuki SHIMAKAMI^{*2} and Tetsuya KONDO^{*3}

Food Research Center, AITEC^{*1*3}, Mikawa Textile Research Center, AITEC^{*2}

室内環境中の揮発性有機化合物(VOC)除去を目的として、シリカゲル内に比表面積の大きい炭化物と VOC 酸化酵素を同時包括した素材の開発を試みた。ケナフ芯材を原材料とした炭化物を作成したところ、800 で炭化した場合に 685m²/g という高い比表面積の炭化物(以下、800 炭化物)が得られた。また、コロイダルシリカを用いて *Paecilomyces variotii* (IRI017 株)由来のアルコール酸化酵素を包括固定したゲルは、pH6~8 で高いアルコール酸化活性および蟻酸酸化酵素活性を示した。同様の手法で 800 炭化物を包括固定したゲルは、多孔体である炭化物の細孔径が確認され、表面を塞ぐことなく包括できた。

1. はじめに

近年、室内環境中に存在する揮発性有機化合物(VOC)が原因とされるシックハウス症候群が広く知られるようになった。これに伴い、厚生労働省などの各省庁によって、室内環境中の化学物質濃度に対して基準値が設けられ、建材、木工等の関係業界において VOC 抑制対策がとられるようになった。この結果、VOC 濃度は従来に比べ低く抑えられるようになったものの、未だに高い濃度で検出される VOC がある¹⁾。さらに、殺虫剤の成分や煙草の外煙など人為的に室内に持ち込まれる VOC があることから、依然として VOC 濃度の低減対策は大きな課題となっている。

我々は、新規に取得した微生物 *Paecilomyces variotii* (IRI017 株)由来の酸化酵素を用い、ホルムアルデヒド除去剤を開発してきた²⁾³⁾。安全性が確認された酵素や微生物等の生体触媒を用いて除去する方法は、光や電気などのエネルギーを必要としないことから、他の触媒を用いた方法よりも容易に実用化を図ることが期待できる。そこで、本研究では、多種の VOC に対応する除去剤の開発を目的に、生体触媒と吸着剤(バイオマスを利用した多孔質の炭化物)との併用品の開発を試みた。

2. 実験方法

2.1 炭化物の作成

原材料は、約 90~500 μm の粒子径を有するケナフ芯材の粉を用いた。原材料の加熱には、焼成炉((有)マツ

キ科学、GT 型)を用い、窒素雰囲気下において所定温度で 1 時間保持して炭化した。

2.2 粗酵素液

ホルムアルデヒド分解微生物、*Paecilomyces variotii* (IRI017 株)¹⁾²⁾菌体の無細胞抽出液を既報⁴⁾と同様に精製して得られた透析液をホルムアルデヒド酸化用の粗酵素液として用いた。

2.3 酵素固定化シリカゲルの作成

2 種類のケイ酸溶液は、富士シリシア化学(株)より提供を受けた。ケイ酸溶液 A は、ケイ酸ナトリウム含量が多く、pH の調整のみによるゾル-ゲル法によりゲル化させた。これをシリカゲル A とした。pH の調製には酢酸溶液を用いた。シリカゲル内部への酵素の包括固定は、pH 調整直後に粗酵素液及び酵素保護剤を投入して行った。コロイダルシリカ溶液であるケイ酸溶液 B は、硫酸溶液で pH 調製直後に塩化ナトリウム溶液を添加しゲル化させた(シリカゲル B)。シリカゲル内部への酵素の包括固定は、ゲル化直後に粗酵素液を投入して行った。いずれも、固定化はケイ酸ナトリウム:粗酵素液=16:3(重量比)で行った。固定化後のシリカゲルは直ちに水洗、室温で一晩乾燥後、粉碎し、粒径 500μm 以下のものを使用した。

3. 実験結果及び考察

3.1 炭化物の作成と諸性質

ケナフ芯材の粉を 200 から 800 で炭化した炭化物

*1 食品工業技術センター 応用技術室(現基盤技術部)

*2 三河繊維技術センター 開発技術室

*3 食品工業技術センター 応用技術室

の収率（重量変化）及び比表面積の値を表に示した。炭化物の収率は 200 から 300 で急激に減少し 800 では、初期重量の 19.7%となった。一方、比表面積は 700 まで検出限界以下で、800 で 685m²/g と急激に大きくなった。800 での比表面積の値は、木質系吸着剤としては十分に大きい値であることから、吸着剤として用いることとした。炭化物の赤外部分光スペクトルを測定したところ、600 以上で大きな変化が認められ、水酸基、カルボキシル基のピークがほぼ消失した。また、示唆熱天秤（TG-DTA）によりケナフ炭化中の熱重量変化を調べたところ（結果省略）重量は 300 前後で - 81.1%と急激に変化した。収率と TG-DTA の急激な重量減少を示す温度はほぼ一致した。一方、TG-DTA において 700 から 800 付近の熱量変化は少なく、非表面積の変化と発熱・吸熱反応を示す温度との間に明確な関連は認められなかった。炭化物作成時には、所定温度で 1 時間保持するため、TG-DTA 測定時には保持時間はない。800 での保持時間の違いが細孔形成に影響する可能性が考えられた。

表 炭化温度の異なるケナフの収率と比表面積

炭化温度()	収率(%) ¹	比表面積(m ² /g)
200	83.5	<100
300	32.0	<100
400	27.7	<100
600	24.3	<100
700	22.8	<100
800	19.7	685

¹ 初期重量(g)を100%とした。

3.2 固定化酵素シリカゲルの諸性質

Paecilomyces variotii (IRI017 株)菌体由来の粗酵素液のアルコール酸化酵素（AOX）活性は、0.41 U/mL、蟻酸酸化酵素（FOX）活性は 0.80U/mL であった。

pH5 ~ 6 で固定化した、固定化酵素シリカゲル A の活性は、AOX、FOX 共に 0.00U/g-gel であった。酵素保護のために水酸基を有するグルコース、デキストラン、ケナフ芯材の粉を投入したところ、FOX 活性が 0.01 ~ 0.02U/g-gel に上昇したが、AOX 活性は全て 0.00U/g-gel であり、大きな保護効果は認められなかった。

一方、固定化酵素シリカゲル B の活性の最大値は AOX が 0.81U/g-gel (pH7.5 ~ 8)、FOX が 1.03U/g-gel (pH6) であった（図）。ゲル作成に際し、pH4 より高い条件では、酵素投入後約 5 分でゲル化するように硫酸濃度を調整した。なお、pH4 の条件ではゲル化が遅く一晩放置した。また、pH2 以下の条件では、ゲル化しなかった。さらに、ゲル化した pH の条件においても、固定化酵素シ

リカゲルの活性は、酵素投入からゲル化までの時間及びゲル化後洗浄までの放置時間が長くなるほど低下した。

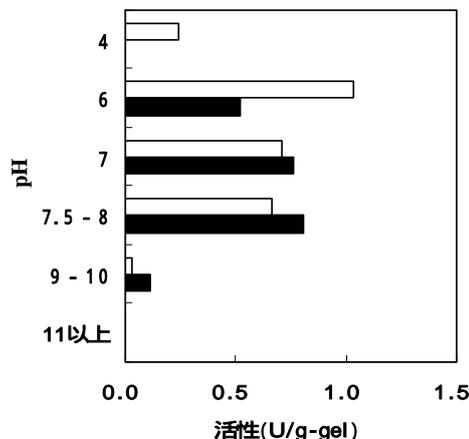


図 様々な pH のケイ酸溶液を用いた固定化酵素の活性
Paecilomyces variotii (IRI017 株)菌体の粗酵素液 = 16:3 の条件で作成した固定化酵素のアルコール酸化酵素活性 () 及び蟻酸酸化酵素活性 ()。

3.3 炭化物包括シリカゲル

800 炭化物をシリカゲル B で包括固定したものを調製し、細孔分布を測定したところ、炭化物の細孔径ピーク約 6nm とシリカゲルの細孔径ピーク約 4.5nm の 2 つのピークが確認された。このことから多孔体吸着物である炭化物の表面を塞ぐことなく、固定化生体触媒との併用品を開発できる可能性が示唆された。

4. 結び

コロイダルシリカ溶液（ケイ酸溶液 B）を用いた固定化剤は、AOX 及び FOX を高効率でシリカゲル内に固定化した。このシリカゲル固定化剤は、内部に高い VOC 吸着能が期待される炭化物を酵素と共に包括固定することが期待できる。今後は、他の生体触媒を併用し、多種の VOC を除去可能なシリカゲル固定化剤の調整を試みる。

文献

- 1) 井上ひとみ, 世羅保美, 大谷亮, 佐藤雅幸, 市瀬正之, 田村行弘: 室内環境学会誌, 1, (2), 147 (2007)
- 2) 特許第 3774774
- 3) 森川豊, 近藤徹弥, 林直宏, 高山卓己: 平成 18 年度室内環境学会総会講演要旨, 62
- 4) 森川豊, 近藤徹弥, 杉山信之: 愛知県産業技術研究所研究報告, 6, 126 (2007)