

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：32507

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23500916

研究課題名(和文) 環境に優しい新規ケラチナーゼ酵素を用いた羊毛の防縮加工法の開発と消費性能評価

研究課題名(英文) Shrink Proofing of Wool Fibers Treated with a New Type of Eco-friendly Keratinase Enzyme: Development and Evaluation of End Use Property

研究代表者

長嶋 直子 (NAGASHIMA, Naoko)

和洋女子大学・生活科学系・助教

研究者番号：30459599

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：新規ケラチナーゼ酵素と食品添加剤としても用いられている天然由来のセラック樹脂を用いて、羊毛の防縮加工法を検討した。セラック単独処理およびセラック/酵素複合処理後の防縮性、強度、形態学的変化、表面化学組成、風合い等について調べた。SEM観察の結果から、酵素単独処理ではフィブリル化及び損傷が見られるが、セラック単独処理およびセラック/酵素複合処理では形態学的変化は観察されず、セラック単独処理によって良好な防縮性と強度が示され、セラック/酵素複合処理によってさらに改善された。

研究成果の概要(英文)：Shrink proofing of wool fibers was examined by using a new type of keratinase enzyme and a naturally-occurring resin, Shellac which is used as a food additive. After the treatment of the fibers with Shellac alone or Shellac/enzyme, shrink resistance, tensile strength, surface morphology, surface chemical composition, and handle were investigated. Although the SEM pictures of fibers treated with the enzyme alone showed fibrillation and damage, morphological changes were not observed by the treatment with Shellac alone or Shellac/enzyme. Excellent shrink resistance and intensity were shown by the Shellac treatment alone and improved furthermore by the dual treatment with Shellac/enzyme.

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：生活科学・生活科学一般

キーワード：ウォッシュブルウール 防縮加工 酵素 ハロゲンフリープロセス 羊毛 フェルト収縮 環境調和型 天然由来樹脂

1. 研究開始当初の背景

羊毛は持続可能な天然繊維で、衣料用繊維素材として最も高機能性であるといわれている。唯一の大きな欠点は洗濯によって収縮することである。そこで防縮加工法として、古くから Chlorination/Hercosett 法、DCCA 法などが開発され、現在広く行われている。しかしながら、これらの方法では塩素を含有する薬剤を使用するため、1985 年頃からドイツを中心に AOX (吸着性有機ハロゲン化合物) の排水中への流出による環境問題として、とくにヨーロッパを中心に大きな問題になりつつある。1987 年ドイツでは $0.5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の規制値が制定された。またドライクリーニング用のテトラクロロエチレンも問題になり、その代替溶剤が模索されているが、現在のところ見つかっていないのが現状である。

そこで 3R の Replace のコンセプトに基づき、防縮加工法に非塩素系薬剤を用いる方法が活発になっている。従来の塩素系薬剤による防縮加工法は、優れた防縮性能が得られるものの、環境への負荷に加え、羊毛の風合いを損ねる懸念があった。このような背景の中、これまでに検討された環境に調和した防縮加工は次の 3 点である。

- (1) 生体由来物質で生分解性のあるタンパク質分解酵素プロテアーゼを利用した水系の非塩素系防縮加工法
- (2) オゾン、モノ過硫酸水素カリウム (PMS) を利用した水系の非塩素系防縮加工法
- (3) 低温プラズマ、常圧プラズマ (パルスコロナ) などの非水系加工法 (ドライプロセス)

(2) については併用処理によって実用化に至っているが、(1) においては十分な防縮性が発現する一方で、強度低下が著しいという問題を抱え、(3) においては風合い不良とランニングコストの面で課題が残り、いずれも単独処理では実用化には至っていない。しかしながら、酵素処理による防縮加工は、環境への負荷が低いことに加え、未処理よりも柔らかな風合いが得られることから、新規の付加価値として期待できる。

最近、ケラチン質に選択的に反応する酵素としてケラチナーゼ (純度 100%) が開発された。ケラチナーゼ酵素においても、従来のプロテアーゼ酵素と同様に単独処理ではフィブリル化が認められ、強度低下が生じる。これは疎水性の羊毛繊維表面に親水性の酵素が均一に反応しないために、部分的に加水分解を受けるためと言われている。

一方、非塩素系酸化剤、プラズマなどの前処理によって表面を親水化したのち、次に酵素処理を行うと強度低下が抑制されることから、前処理によってケラチナーゼ酵素が均一に作用することがこれまでの研究で明らかにされている。

2. 研究の目的

近年、環境への負荷を低減した繊維加工が求められている。とくに、羊毛の防縮加工には塩素系薬剤が使用されているため、生態系への安全性が危惧されている。

本研究では、羊毛のケラチン質に選択的に作用すると期待される新規ケラチナーゼ酵素と安全性が確認され食品添加剤としても使用されている天然由来樹脂 (セラック) を用いて、環境に調和したウォッシュャブルウールの開発を目指す。セラック樹脂が羊毛の細胞膜複合体 (CMC) を充填し、酵素が羊毛表面のみに作用して、強度保持に働く内部コルテックス領域に影響を及ぼさないことが期待される。酵素処理によって羊毛の柔らかな風合いが増すという長所を活かし、かつ実用上必要な寸法変化率の防縮性と強度を得るための処理条件を検討する。得られた加工製品の消費科学的性能評価を行い、さらにリサイクルの可能性すなわち循環型社会に向けた防縮加工法の提案を目指す。

3. 研究の方法

(1) 試料

試料として JIS L 0803 規定の羊毛織物およびメリノウールトップスライバーを使用した。

(2) 酵素処理

酵素処理には *Nocardiaopsis sp.* 由来のケラチン分解酵素 (ピオソーク K、大和化成株) を用いた。酵素処理は、 0.1 M トリス - 塩酸緩衝液 (pH 9.0) を用いて、酵素濃度 $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ に調製し、浴比 1:100、50、0.5~2 時間振とう処理した。酵素処理後 90 の蒸留水中で 1 分間、2 回処理して失活させた。

(3) セラック処理

ラックカイガラムシが分泌する熱硬化性の脂肪酸系の天然樹脂で、無毒の脱色セラック (PEARL - N5、株岐阜セラック製造所) を用い、最適溶媒としてメタノールおよびアンモニア水を選んだ。

セラック (メタノール溶媒) 処理

セラックのメタノール溶液中 ($100 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) で、浴比 1:100、25 および 50、24 時間、1 回または 2 回処理した。処理後、表面に吸着したセラックを除去するため、メタノールで洗浄した。

セラック (メタノール溶媒) / モノ過硫酸水素カリウム (PMS) 処理

の方法で処理した試料を、PMS の 0.1 M 酢酸ナトリウム - 酢酸緩衝液 (pH 4.0) ($2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) 中で、浴比 1:100、50、2 時間処理した。

セラック (アンモニア水) 処理

セラックの 1% アンモニア水溶液 ($50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) 中で浴比 1:100、25 および 50、24 時間処理した。処理後、中和した後、水洗した。

(4) 防縮性

IWTO-20-69(E)法すなわち Aachen Felting Test に準拠して、3次元方向での回転が可能なアヒバ製ラボ用染色試験機(AHIBA IR PRO)を用いて、処理羊毛スライバー0.2g、40、3時間処理し、収縮後のフェルトボールの直径から密度を求めて防縮性の評価を行った。

(5) 物性評価

各種前処理および酵素処理羊毛の引張強度を測定し、さらに KES-FB を用いて処理布の力学的特性について調べた。

(6) SEM 観察

処理羊毛の形態学的変化を知るため SEM 観察を行った。

(7) 表面化学組成

処理後の試料表面について ESCA を用いて表面化学組成分析を行った。

4. 研究成果

(1) セラック(メタノール溶媒)処理

ケラチナーゼには不純物としてプロテアーゼが含まれている。バイオソーク K は粗酵素であり、プロテアーゼを含有する。不純物として含有するプロテアーゼが羊毛のケラチン以外のタンパク質に作用し、強度を低下させることが懸念される。ケラチナーゼ純度が高い酵素の方が強度低下を抑制し防縮性が発現するが、実用的には、高純度のケラチナーゼの使用はコスト的に難しい。

そこで本研究においては、粗酵素のバイオソーク K を用いて、前処理として酵素分解時の強度低下に対して防御効果が期待される、天然樹脂のセラックの前処理効果について検討した。セラックは羊毛の CMC 領域に吸着し、分子量や分子サイズの小さい溶媒たとえばメタノールなどを介して、CMC からコルテックス細胞内へ浸透して沈着していくことが期待される。

セラック(メタノール溶媒)/酵素処理羊毛の SEM 観察の結果を図 1 に示す。

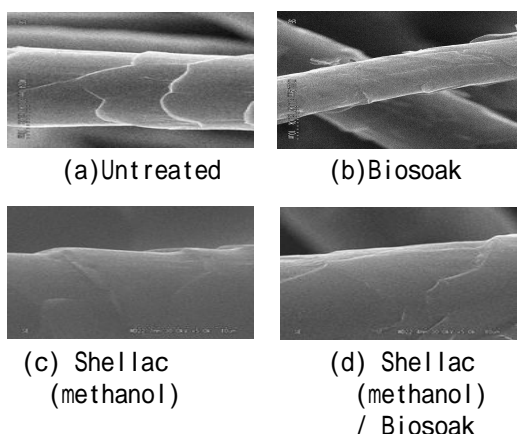


図 1 セラックおよび酵素処理羊毛の SEM 観察

図 1 より、酵素単独処理 (b) では、未処

理羊毛 (a) で観察される明確なスケールの先が崩れ、酵素処理時間が長くなるとスケールの剥離がみられるようになった。これは、スケールの最外層にバリアー層として疎水性の脂質成分 18-メチルエイコサン酸が偏在しているため、酵素が局所的に作用したことによると推察される。

一方、セラック単独処理 (c) ではスケール間が接着しているようにも見られ、セラック/酵素処理 (d) ではスケール先端が滑らかになることが観察された。複合処理において酵素処理時間を長くしても、酵素単独処理のような表面の損傷は見られない。また、セラックが羊毛クチクル表面を覆うように吸着しないことが示唆された。

ESCA 測定の結果からも、セラックが表面を覆っているという情報は得られなかった。

Aachen Felting Test のフェルトボールの形状は、未処理ではボール径は小さく、セラック/酵素処理ではボール径は大きくなる。すなわち未処理では収縮が大きくなることを意味する。定量的に比較するためフェルトボール径から密度を求めた。各処理と密度との関係を図 2 に示す。

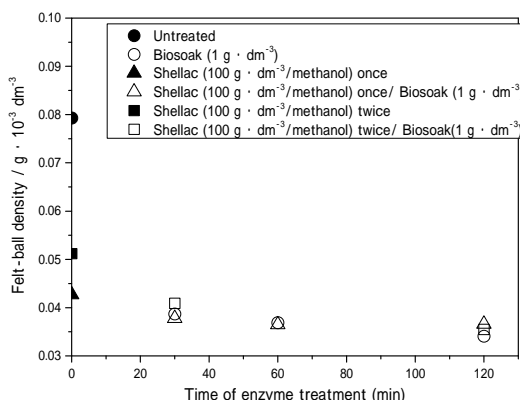


図 2 セラック/酵素処理羊毛の防縮性

未処理羊毛は $0.08\text{g} \cdot 10^{-3} \text{dm}^{-3}$ の値を示し、フェルトボール密度が大きいことは収縮が大きいことを示す。セラック単独処理、酵素単独処理、セラック/酵素処理をするとフェルトボール密度は約半分の $0.04\text{g} \cdot 10^{-3} \text{dm}^{-3}$ まで低下し、未処理に比べて収縮しない、すなわち防縮性が発現していることがわかる。未処理 < セラック単独処理 < セラック/酵素処理 < 酵素処理の順に防縮性は大きくなる。したがって、セラック前処理をするとセラックがクチクル細胞接合域に沈着して酵素の CMC から内部への拡散が抑制され、含有する不純物のプロテアーゼの内部への影響が抑制されたものと考えられる。

未処理羊毛に対する各種処理羊毛の相対強度の結果を図 3 に示す。未処理羊毛に比べて、セラック処理単独では強度低下は見られず、さらにセラック/酵素処理羊毛も未処理羊毛と同じ強度を保っており、セラック/酵素処理 (2 hr) では若干強度が低下した。

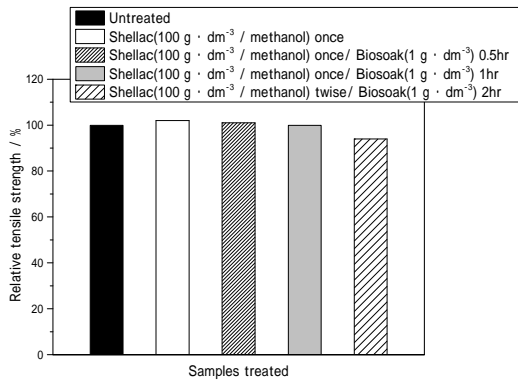


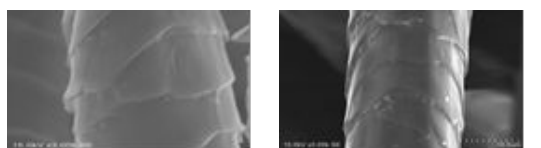
図3 各種処理羊毛の相対強度

KES-FB を用いてセラック/酵素処理羊毛布の力学的性質を調べた結果、未処理に比べ、セラック処理では引張・せん断、曲げ特性などは低下したが、その後の酵素処理によって未処理羊毛と同程度の値を示した。

(2) セラック(メタノール溶媒)/PMS 処理
セラック(メタノール溶媒)で処理後、酸化剤のPMSを用いて処理を行った。その結果、PMSの酸化処理によって防縮性は得られるが、PMS処理無しの場合と比較して処理効果に顕著な影響を及ぼさず、また強度は若干低下すると同時に風合いは固くなるという結果が得られ、セラック処理後にPMS処理をするメリットは見られなかった。

(3) セラック(アンモニア水)処理
メタノールを溶媒として使用することは環境およびコスト面から実用的ではない。セラックは水には溶解しないが、アンモニア水に溶解することを確かめた。そこで溶媒として1%アンモニア水を用いてセラック処理を行った。

処理羊毛のSEM観察結果を図4に示す。



(a) 1% aq. NH₃ (b) Shellac (1% aq. NH₃) (50g · dm⁻³)

図4 セラック(アンモニア水)処理羊毛のSEM観察

図4より、アンモニア水単独処理(a)、セラック(アンモニア水)処理(b)においても羊毛表面の顕著な変化は観察されなかった。

セラック(アンモニア水)処理の防縮性および強度変化の結果を図5および6に示す。

図5から明らかなように、セラック(アンモニア水)処理によって良好な防縮性が得られた。また強度も未処理に比べて同等かそれ以上になることが分かった(図6)。一方、セラック(アンモニア水)処理後に酵素処理を行うと、防縮性試験の際に白濁が検出された。

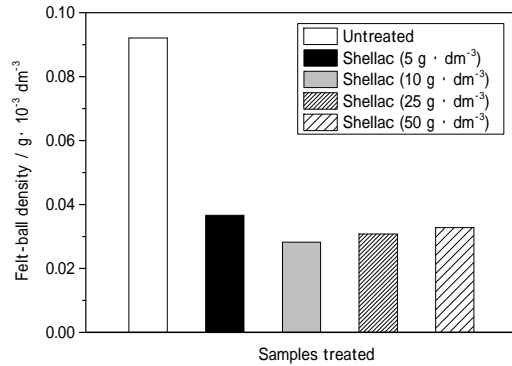


図5 セラック(1%アンモニア水)処理羊毛の防縮性

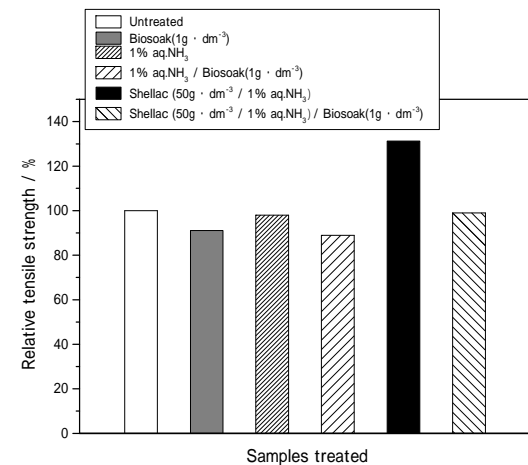


図6 各種処理羊毛の相対強度

この原因は現在のところ明らかでない。しかしながら、セラック(アンモニア水)処理単独でも、良好な防縮性と強度が得られた結果は、酵素処理無しでも防縮加工が可能であることを示唆しており、今後展開の可能性がある。(4) 以上のように本研究において、セラック前処理によってCMCを充填することで、防縮性が発現し強度低下も見られないという結果が得られた。またセラック/酵素処理によっても酵素がCMCを拡散して内部コルテックス層を分解することは抑制され、防縮性と強度に対して良好な効果を及ぼすことが確認された。天然樹脂と酵素併用処理によってAOXの懸念のない環境調和型防縮加工を確立することができた。

現在、繊維加工および消費に関する環境への負荷および安全性について、エコテックススタンダード100において安全基準等が定められている。このような動きはわが国においても同様であり、繊維製品たとえば羊毛衣料についてはグリーン購入法によって環境への負荷を低減する加工が求められている。また、羊毛衣料のリサイクルには羊毛95%以上の組成が望まれているが、現在ウォッシュブル性能を高く掲げた羊毛100%組成の製品は、塩素系薬剤による防縮加工が施されていることが多く、環境への負荷は大きく、規格へ

の適合には課題が残る。本研究によって得られた環境への負荷が少ない防縮加工羊毛100%組成の製品が開発されることによって、リサイクルが可能となり、より高次の循環型社会の実現が期待できる。

今後、本研究において確立した防縮加工法によって処理した羊毛を用いて、その染色性および堅ろう性を中心にデータを集積することで、環境調和型防縮加工羊毛の実用化が可能になると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

Naoko Nagashima, Yoshito Aizawa, Kenjiro Watanabe, Yuuichi Hirata, Kunihiro Hamada, and Toru Takagishi, Shrink Proofing of Keratinase Treated Wool Fibers : Effect of Pretreatments, Proc. of 5th International Symposium on Dyeing and Finishing of Textiles (Proc. of International Symposium on Fiber Science and Technology 2014), 査読有, (2014).

高岸徹, 長嶋直子, 平田雄一, ケラチナーゼによる羊毛の防縮加工: セラック前処理効果, (独)日本学術振興会繊維・高分子機能加工第120委員会年次報告, 査読無, 64, pp.41-44(2013).

[学会発表](計2件)

高岸徹, 長嶋直子, ケラチナーゼを用いる羊毛の防縮加工: セラック前処理の効果, 日本学術振興会繊維・高分子機能加工第120委員会合同分科会, 2014年6月19日, 大阪・ドーンセンター.

長嶋直子, セラック/ケラチナーゼ処理羊毛の防縮性, (一社)繊維学会秋季研究発表会, 2012年9月25日, 福井・福井大学.

6. 研究組織

(1)研究代表者

長嶋 直子 (NAGASHIMA, Naoko)
和洋女子大学・生活科学系・助教
研究者番号: 30459599