(2000年4月10日受付・2000年7月20日受理)

セルロース系繊維の市販セルラーゼ処理にともなう 引張破断強度および水分保持量の変化

京都女子大学短期大学部 上甲恭平
大阪府立産業技術総合研究所 菅井実夫、木村和臣
大阪府立大学先端科学研究所 林 壽郎
大阪府立大学農学部 荒井基夫

Changes in Breaking Strength and Water Retention of Cellulosic Fibers hydrolyzed by Commercial Cellulases

*Kyohei Joko ^{*1}, Jitsuo Sugai ^{*2}, Kazuomi Kimura ^{*2},
Toshiro Hayashi^{*3} and Motoo Arai^{*4}*

^{*1}Junior College, Kyoto Women's University, Kita-Hiyoshi, Imakumano, Higashiyama-ku,
Kyoto 605-8501, Japan

^{*2}Technology Research Institute of Osaka Prefecture, Ayumino, Izumi, Osaka 590-0002,
Japan

^{*3}Research Institute for Advanced Science and Technology, Osaka Prefecture University,
Gakuenn-cho, Sakai, Osaka 599-8570, Japan

^{*4}College of Agriculture, Osaka Prefecture University, Gakuenn-cho, Sakai, Osaka
599-8531, Japan

Abstract: The changes in weight loss, breaking strength and water retention of the cellulosic fibers; cotton, viscose rayon filament and cuprammonium rayon filament yarns, by the enzymatic hydrolysis were investigated with the commercial cellulase A and cellulase B from *Aspergillus niger* and from *Trichoderma viride*, respectively. Under the hydrolysis conditions used in this study, the surface fibrils of cotton and rayon yarns did not easily eliminated. The cellulase B lost weight at faster rate than the cellulase A for all samples: the weight loss increased in the order viscose rayon < cotton < cuprammonium rayon. In all cases, although the fall in breaking strength was totally progressive with increasing weight loss, the relationship between the breaking strength and weight loss appears to be markedly affected by the fine structure of cellulosic fiber. Retention of strength after 240 min incubation time increased in the order cotton < cuprammonium rayon < viscose rayon. It was especially noted, in the case of cellulase B, that there was the range of weight loss which the strength remains constant for all samples. Water retention value of hydrolyzed yarns was found to reach a minimum at initial stages of hydrolysis and then increase at more advanced stages of hydrolysis in all cases.

(Received April 10, 2000; Accepted July 20, 2000)

1. 緒 言

セルラーゼを用いた繊維加工は、この10年余りで汎用加工法として確立された。今日では、綿、レーヨン、麻などのセルロース系繊維の柔軟加工および毛羽除去に基づくBiopolishing加工として広く行われている[1-3]。これら加工効果としては、柔軟性付与、表面光沢付与、耐ピリング性の向上などあげられるが、その一方で、繊維骨格セルロースの加水分解による強度低下を引き起こす。そのため、セルラーゼ処理にともなう物性変化に関する基礎的研究や、強度低下を極力抑え風合いのソフト化、外観、ピリング性の改善をめざした研究が行われてきた。その中には、処理程度を表す指標に減量率を、その処理効果として風合い、強伸度、吸水性や染色性などとの関係を論じた報告が多く見られる[4-11]。

これらの報告での減量率の求め方は大きく2つに分けることができる。その一つは試料重量の減少量より求める方法であり[6-9]、もう一つは生成グルコース量より算出する方法である[10,11]。これら方法によって求められた減量率には、前者では減量率に除去された毛羽量が含まれているかどうか、後者では除去された毛羽からもグルコースが生成する、ことなどが十分に考慮されているとは言い難く、被処理繊維の構成セルロース分子の分解が物性変化とどのように対応しているか不明な点が残されている。

そこで、セルラーゼ処理による減量挙動と被処理繊維物性との相関を論じる上で、まず、繊維構成セルロース分子の分解が被処理繊維物性にどのような影響を与えているかについて検討することにした。本報告では、試料に綿糸およびレーヨンを選り、毛羽脱落を抑えた処理条件を用いて、起源の異なる2種のセルラーゼにより実用範囲時間で処理した場合の減量率と引張破断強度および水分保持率の変化について報告する。

2. 実 験

2.1 試料

綿糸は市販の精練30番双糸(30/2's)を、レーヨンはビスコースレーヨン(125 d/25本フィラメント糸：(株)クラレ製)とキュプラレーヨン(75 d/46本フィラメント糸：旭化成工業(株)製)を使用した。綿糸は洗浄せずに、レーヨンはジエチルエーテルで洗浄したものを試料とした。

2.2 酵素および試薬

起源の異なる市販セルラーゼとして、天野製薬(株)提供のアマノセルラーゼA: *Aspergillus niger* (以下ではセルラーゼAと表す)と、長瀬生化学(株)提供のナガセセルラーゼ: *Trichoderma viride* (以下ではセルラーゼBと表す)をそのまま使用した。両酵素の活性は、市販のアビセルとカルボキシメチルセルロースを用い、ネルソン-ソモギ(Nelson-Somogyi)法[12]によって測定し、求めた活性値を表1に示した。なお、酵素活性は国際単位(IU/ml)で表記した。

他の試薬は試薬等級を精製せずに使用した。

Table 1 Activities of commercial cellulase obtained from *Aspergillus niger* and *Trichoderma viride*

Cellulase	CMCase (unit/mg)	Avicelase (unit/mg)	Specific activity (CMC/Avicel)
Cellulase A: <i>Aspergillus niger</i>	0.97	< 0.001	> 970
Cellulase B: <i>Trichoderma viride</i>	0.32	1.32	16

2.3 酵素処理と減量率

試料を約1 gの糸かせとし、80℃の酢酸緩衝液(pH 5.0)で1時間湿潤処理を行った。所定濃度の酵素溶液(酢酸緩衝液;pH 5.0)を溶比1:40となるように入れた容量50 mlおよび200 mlの三角フラスコに膨潤試料を入れ、振とう器付き恒温槽中で振とう速度165回/分で振とうさせながら、50℃で所定時間処理した。その後、直ちに溶液より取り出し10分間煮沸処理することにより酵素を失活をさせ、続いて水洗、乾燥(105℃)した。

減量率は酵素処理前後の絶乾重量より求めた。なお、値は3サンプルの平均値とした。

2.4 引張破断強度および水分保持率測定

引張破断強度は、インストロン試験機を用い、65%RH、20℃で測定した。測定条件は試験長を200 mm、引張速度を200 mm/minとした。結果は20サンプルの平均値で求めた。

水分保持率は以下のようにして求めた。約0.5 gの試料を50 mlのリン酸緩衝液(pH 6.0)中、40℃、24時間十分に膨潤させた後、膨潤試料を底に水溜をもつ遠心分離管に詰め、遠心分離器(国産(株)製)にて回転数8000 rpm(6800g)、10℃、20分間遠心分離処理を行った。分離後の試料重量(A)を測定し、真空乾燥機にて絶乾とし試料重量(B)を求め、これら乾燥前後の重量から、

$$\text{水分保持率(\%)} = (A - B) / B \times 100$$

の式により水分保持率を求めた。値は3サンプルの平均値とした。

3. 結果と考察

3.1 かくはん状態と毛羽脱落との関係

Fig.1 Effect of agitation on rate of weight loss for scoured 30/2's cotton yarns treated under the conditions of pH5.0, 40 °C, 165 strokes/min (reciprocal shaker) and a liquor ratio for 1:40 with 1.0g/l cellulase B.

綿繊維のセルラーゼ処理において、かくはん条件が毛羽脱落や繊維のフィブリル化および破断強度などに影響することは既に報告されている[13,14]。このかくはん条件の違いは毛羽や短繊維にかかる力学的作用やセルラーゼの吸脱着機構に影響をおよぼすものと考えられている。そこで、毛羽の脱落やフィブリル化を最小限に抑えた処理条件を試料のかくはん状態によって制御する方法について検討した。

図1は、セルラーゼBを用い同一のセルラーゼ濃度、浴比、温度、振とう速度で処理容器の容量のみを変え、綿糸を処理した場合の処理時間と減量率の関係を示した図である。図1の結果では、200 mlフラスコを用いた場合の減量率が、処理時間が長くなるにしたがい50 mlフラスコのそれより明らかに大きい値を示している。

この実験での容器容量の違いは容器内での酵素溶液と試料の動きに影響し、容量が大きくなるにしたがい運動が激しく試料にかかる衝撃、剪断、曲げ等の力学的作用が増大する。この力学的作用が糸に含まれている毛羽の脱落に影響をおよぼしている。事実、200 mlフラスコでは処理残液に繊維状あるいは毛羽状の微少繊維が見られたのに対し、50 mlフラスコでは認められなかった。さらに、240分処理サンプルの残液中に含まれる微少繊維の重量を測定したところ、その値は200 mlフラスコ処理繊維の減量率と50 mlフラスコ処理のそれとの差にほぼ相当した。以上のことから、毛羽脱落を最小限に抑えた条件として、図1に示した50 mlフラスコを使用した条件を採用することにした。

Fig.2 The relative breaking strength and elongation of hydrolyzed yarn samples shown in Fig.1.

さらに、図1に示した各サンプルの強伸度変化を調べ、その結果を図2に強伸度保持率で示した。図から明らかのように、同一時間処理した試料間で比較したところ、強度、伸度のいずれも値にほとんど差が認められない。しかし、Pauloらは、綿布のセルラーゼ処理に対するかくはんの強弱の影響を調べ、かくはんが強い方が破断強度を低下させることを報告している[14]。この違いは、まず使用したセルラーゼの特性が異なることが挙げられる。また、彼らの処理条件が容器中にステンレスディスクを加えかくはん条件を変化させていたのに対し、我々は容器内の試料運動の強弱により変化させており、このかくはん条件の違いが関係しているとも考えられる。いずれにせよ、本実験条件下でのセルラーゼ処理による毛羽脱落および処理溶液内での衝撃力の強弱は、処理試料の強伸度変化そのものにはほとんど影響していないものと考えることができる。

3.2 処理時間と減量率、強度保持率および水分保持率との関係

3.2.1 綿

綿糸を毛羽脱落のない条件で処理した後、綿糸重量減より減量率を求め、各々の処理綿糸について破断強度と水分保持量を測定した。図3には、セルラーゼAを用いた場合の結果を、図4にはセルラーゼBを用いた結果を、処理時間に対する減量率、破断強度保持率および水分保持率の変化で示した。

まず、セルラーゼAの減量速度曲線[図3-(A)]では、90分処理までに0.6 %の減量率を示した後、処理時間とともにわずかに増加する減量曲線を描いた。また、処

Fig.3 Effect of cellulase A hydrolysis on the relationship between weight loss and incubation time (upper graph [A]), between relative breaking strength and incubation time (middle graph [B]) and between water retention and incubation time (lower graph [C]) of scoured 30/2's cotton yarns treated in 50ml flask with 0.2g/l cellulase under the conditions of pH5.0, 40°C, and 165 strokes/min.

理試料の破断強度[図3-(B)]では、90分処理まで処理時間とともになだらかな曲線を描きながら25%程度低下し、その後若干低下するもののほぼ一定の強度を保つ関係が得られた。さらに、水分保持挙動[図3-(C)]においても、強度保持挙動と同様に90分処理まで処理時間とともに漸次低下し、ほぼ1.5%程度低下した後一定の水分保持率を保つ関係を得た。

一方、図4に示したセルラーゼBの減量速度曲線[図4-(A)]では、減量初期に減量率は大きく増加するが、60分処理後は緩慢になるものの徐々に増加する減量挙動を示した。処理綿糸の破断強度[図4-(B)]では、初期の減量に合わせ強度も10%程度低下し、その後、処理時間とともに減量が進んでいるにもかかわらず、90分処理までは一定の強度を保ち、その後、再び急激な強度低下する強度変化を示した。また、水分保持挙動[図

Fig.4 Effect of cellulase B hydrolysis on the relationship between weight loss and incubation time (upper graph [A]), between relative breaking strength and incubation time (middle graph [B]) and between water retention and incubation time (lower graph [C]) of scoured 30/2's cotton yarns treated under the same conditions as that shown in Fig.3.

4-(C)]においても、初期減量にともない水分保持率は急激に低下し、その後90分処理までは、強度低下と対応するかのように水分保持率も一定に保たれ、その期間を経た後、水分保持率は増加に転じ、未処理綿糸の保持率へと近づく関係が得られた。図3および4から明らかに、綿糸に対する処理効果はセルラーゼの起源によりかなり異なる。この違いは市販セルラーゼを構成する成分酵素の分解作用およびその組成比率に起因している。今回使用したセルラーゼの構成成分は不明であるが、その複合酵素としての作用は表1に示したCMC活性およびアビセル活性で便宜的に表される。表1の結果からは、セルラーゼAはエキソ型分解作用が低く、エンド型分解作用が優先的に働く酵素であり、セルラーゼBはセルラーゼAに比べエキソ型分解作用が20倍強く、さらにエンド型分解作用も1/3程度有している酵素である。すなわち、結晶性セルロースに対して、セルラーゼAは

セルロース分子鎖をランダムに切断し一連のセロオリゴ糖を遊離させるエンド型分解が優先的に起こるのに対し、セルラーゼBでは、エンド型分解に加え、分子鎖を非還元末端から順次セロビオース単位で切断するエキソ型分解作用が働くと考えられる。

また、これまでの研究から、エンド型セルラーゼおよびエキソ型セルラーゼのいずれも非結晶領域の分解が先行し、次いで結晶領域の非晶化が進行すること [15]、エンド型およびエキソ型セルラーゼのいずれもセルロースへの吸脱着が分解作用に重要な要因となること [16] が明らかにされている。さらに、エンド型セルラーゼの分解では、1回の加水分解反応ごとに酵素の活性中心からセルロース分子鎖が脱離していく non-processive 的分解が、エキソ型セルラーゼの分解は、ひとたびセルロース分子鎖が活性中心に補足されると、加水分解後もセルロース分子鎖は容易に脱離されることなく活性中心の中を逐次的に移動しながら、連続的に順次加水分解が進行する processive 的分解が作用していると考えられている [17]。

さらに、酵素処理綿繊維の結合水量の変化を調べることからエンド型およびエキソ型セルラーゼの分解作用の違いを検討した結果 [18] によれば、エンド型セルラーゼによる分解では、分解初期において非晶領域が著しく増大し、その後急激に減少し、その後再度増大することが、エキソ型セルラーゼでは分解初期から非晶領域は減少し、その後徐々に増大することが認められている。

以上述べた成分セルラーゼの分解特性および研究結果に基いて、図3および図4の結果は次のように説明することができる。まず、セルラーゼAでの減量挙動は、エンド型分解が優先するため分子鎖が分解されたとしても重量減少として検出されないためであると考えられる。ところが、分子鎖を切断することから破断強度が低下する。

さらに、この分解作用が非晶領域で起こることから水分保持能も低下する。また、90分処理以降の処理においてほぼ一定の減量率を示し、強度低下もほとんどなく、水分保持率も一定値を示したことは、今回用いた実験条件では、セルロースへ吸着した酵素の脱着が起こり難く、新たな分解反応の進行が遅いためであると考えられる。このことは、エンド型セルラーゼの減量作用がかくはん条件の強弱に依存し、弱かくはんでは減量せず破断強度も低下しないのに対し、強かくはんでは減量率が増加し、それにともない破断強度も低下するとして Pauloら [14]の結果からも支持される。

一方、図4に示されたセルラーゼBでの減量挙動は、エンド型セルラーゼとエキソ型セルラーゼの協同作用により、特にエキソ型作用が働いたことによるものであると考えられる。しかし、図4-(B)および(C)の結果は、これらの

成分酵素の協同作用が一様に働くのではないことを示唆している。まず、初期減量による強度および水分保持率が低下した現象は、強度および水分保持能に寄与する繊維表面付近に局在する非結晶領域のセルロース分子鎖がエンド/エキソ型協同作用により分解溶出したためであると考えられる。引き続き見られる減量しているにもかかわらず強度および水分保持率が変化しない減量域は、セルラーゼが強度低下および水分保持率の低下に関与しない非晶部位に作用しているか、あるいは、エンド型分解作用の働きが小さくエキソ型分解作用が優先的に働いていることを示している。すなわち、この非晶部位とは減量初期にエンド型分解作用で切断され溶出せずに残存している分子鎖が想像され、減量は主にこの分子鎖の非還元末端を分解するエキソ型分解作用によると考えることができる。さらに、長時間処理で見られた急激な強度低下と水分保持率の増加は、エンド型セルラーゼとエキソ型セルラーゼが繊維内部の新たな部位に協奏的に作用することにより、強度低下を引き起こすセルロース分子鎖の分解溶出とその周辺の分子配列を乱す分解作用が並列して起こったことによるものと考えられる。

なお、我々は、結果には示さなかったが、図3に見られた一旦強度低下が緩慢になる時間範囲は、酵素濃度が高くなるにつれその範囲が短くなり、ある濃度以上では、そのような現象が見られず漸次強度低下する曲線となることを見出している。このような現象は、セルロースの分解が酵素の吸着量に依存すること、分解作用は成分酵素の協同作用であることに深く関係しているものと推察される。すなわち、全酵素濃度が低い場合には、セルロース繊維への成分酵素の吸着量が低く、作用機構の異なる酵素が見かけ上単独で作用しているように検出されたのに対し、酵素濃度が高い場合には、成分酵素の吸着量が多く酵素作用が同時に進行し、結果としてその複合されたものが現れたと考えられる。

以上示した綿糸に対するセルラーゼの作用には、綿単繊維の高次構造が影響している。綿繊維はリボン状によじれた形態をしており、歪みが部分的に集中した不均一な分子凝集構造を有している。したがって、図3および図4の結果は、それぞれのセルラーゼが歪みが大きくアクセシビリティの高い部分に作用し、繊維表面を不均一に分解作用した結果である [19]。そこで、次に形態および微細構造が異なるビスコースレーヨンおよびキュブラレーヨンに対しても同様の処理条件によるセルラーゼ処理の効果を検討した。

3.2.2 ビスコースレーヨン

ビスコースレーヨンに対するセルラーゼ処理時間と減量率、破断強度および水分保持率との関係を図5およ

び図6に示した。図5はセルラーゼA, 図6はセルラーゼBで処理した場合の結果である。

まず, 図5-(A)に示された減量挙動では, 数10分処理で減量率0.5%に達した後, 重量変化が見られずほぼ一定の値を示した。この挙動は綿の場合と類似しているが, 処理試料の破断強度[図5-(B)]に対しては, 綿繊維とは異なり未処理よりもわずかに増加し, 240分処理においても強度低下は見られなかった。しかし, 水分保持挙動[図5-(C)]においては, 減量にともない減少し60分処理で3%強の減少があり, その後, 減量は見られなかったが水分保持率は増加する傾向が見られた。

以上の結果, 減量挙動に関して見かけ上綿繊維の場合に類似していることから, ビスコースレーヨンに対するセルラーゼAの作用は綿セルロースに対するそれと同様の分解作用であると考えられるが, この分解によりもたらされる物性への影響は明らかに異なっている。この相違は基質の高次構造の違いが現れたものと考えられる。一般にレギュラータイプのビスコースレーヨンはスキンコ

ア構造を有しており, スキン層はコア層に比べ酵素分解を受け難い緻密で不均一な構造であることが知られている[20-22]。すなわち, このスキン構造によりセルラーゼの作用が制限され, 本実験処理時間内では繊維強度に寄与するセルロース分子鎖は加水分解を受けず, スキン層の非晶セルロースが分解溶出され, それにともない水分保持率が低下したと考えられる。また, 60分処理以後の水分保持率が増加する現象は, 酵素がスキン層のセルロース分子鎖を分解溶出させるまでには働かないが, セルロース分子配列を乱すように作用したためと考えられる。この実験結果は, セルラーゼの作用が減量として表われない場合でも, 基質であるセルロース分子鎖に何らかの分解作用をしていることを示唆している。

他方, セルラーゼBでの分解であるが, まず減量挙動としては, 処理時間とともに減量率が漸次増加し, 240分処理では1.0%強の減量率を示した[図6-(A)]。それに対し, 図6-(B)の強度変化では, 150分処理まで強度低下が起こらず, その後240分までの処理で約10%低下

Fig.5 Effect of cellulase A hydrolysis on the relationship between weight loss and incubation time (upper graph [A]), between relative breaking strength and incubation time (middle graph [B]) and between water retention and incubation time (lower graph [C]) of viscose rayon filaments treated under the same conditions as that shown in Fig.3.

Fig.6 Effect of cellulase B hydrolysis on the relationship between weight loss and incubation time (upper graph [A]), between relative breaking strength and incubation time (middle graph [B]) and between water retention and incubation time (lower graph [C]) of viscose rayon filaments treated under the same conditions as that shown in Fig.3.

した。また、水分保持率では、処理初期に急激に低下し、30分処理で極小値となる保持率70 %を示した。その後、処理時間とともに緩やかに増加した。

この結果において、セルラーゼBの分解作用は綿繊維に対する分解機作と基本的には変わらないものと考えられる。しかし、減量率そのものは綿の場合と比べかなり小さい。これは既に述べたようにビスコースレーヨンの高次構造に由来するものであろう。すなわち、ビスコースレーヨンのスキン層はセルラーゼBに含まれるエンド型およびエキソ型セルラーゼの協同反応に対しても抵抗性を示し、150分以上の処理によって強度低下を引き起こすセルロース分子鎖の切断が起こるものと考えられる。また、水分保持率の変化は、スキン層の非晶領域に存在するセルロース分子鎖の分解溶出とその周辺のセルロース分子配列が乱れることによるものであるが、その作用効果は綿あるいはキュブラレーヨンのそれと比較し最も大きい。

3.2.3 キュブラレーヨン

キュブラレーヨンに対するセルラーゼ処理時間と減量率、破断強度および水分保持率との関係を図7および図8に示した。図7はセルラーゼA、図8はセルラーゼBで処理した場合の結果である。

セルラーゼAで処理した場合、減量挙動[図7-(A)]では、処理時間とともに漸次増加する減量曲線が得られた。

セルラーゼ処理に伴う強度変化[図7-(B)]では、減量初期(30分処理)に強度が85 %まで急激に低下し、その後150分処理まで強度はほとんど低下せずに一定に保たれ、その後、再び強度低下を起こした。また、図7-(C)の水分保持率の変化では、初期減量は水分保持率の低下を引き起こし、30分処理付近で極小値67.5 %を示した後、処理時間とともに徐々に増加する曲線が得られた。次に、図8に示したセルラーゼBで処理した場合、減量挙動[図8-(A)]では、処理時間とともに減量率が漸次増加し、240分処理では3.0 %強の減量率を示し、これまでで最も高い減量率となった。それに伴う強度変化[図8-(B)]では、80分処理までほぼ直線的に20 %ほど低下した後、240分までその強度を保持する曲線が得られた。また、水分保持率[図8-(C)]では、強度変化と同様に80分処理まで急激に低下し、その後、緩やかに増加、240分処理後では若干低いながらも未処理の値にまで保持率は回復した。この水分保持率の減少値は高減量率を反映して他の繊維の値と比べ最も高い値であった。

以上得られた結果、特に減量曲線と強度保持曲線は、綿およびビスコースレーヨンでの結果と比較しかなり趣の異なる結果であった。この違いは主にキュブラレーヨンの高次構造が綿およびビスコースレーヨンと異なり、セ

ルラーゼの作用機作や加水分解速度が異なることによると考えられる。

キュブラの高次構造については、その断面の干渉顕微鏡観察から密度の異なる3~4層の高次構造をとることが示されているが[23]、川野ら[20]はキュブラの繊維断面方向からの酵素分解挙動から、内部層は外部層よりも酵素分解されやすいことを報告している。佐藤ら[21]は酵素処理したキュブラ繊維の断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果、外部層はボイドが多く存在する疎な膨潤しやすい構造であるが、酵素反応に対して抵抗力が強い構造を有していると考えられるのに対し、内部層はボイドが少ない密な構造であるにもかかわらず酵素により分解されやすいことを明らかにしている。

これらの観察結果に従えば、キュブラレーヨンの酵素分解過程は、まず最外層の非晶領域が酵素の攻撃を受け、内部層に通ずる経路が生じ、そこから内部層に酵素が進入し内部側から酵素分解が進行する過程が推定される。

したがって、図7および図8に示された減量は、外層部の非晶領域での分解・溶出が関与した後、内層部での分解による減量に加算された減量挙動であると考えられる。より詳しくは、これら減量に伴う強度[図7-(B)、図8-(B)]および水分保持変化[図7-(C)、図8-(C)]から次のように推察される。まず、セルラーゼAでは、外層部の分解にともない17 %程度強度を低下させた後、強度低下に関与しない非晶セルロース分子鎖に作用し減量を促進させ、その後強度低下を引き起こす内層部のセルロース分子鎖を分解しているものと推察される。また、水分保持率についても、分解初期の急激な保持率の減少は外層部の非晶セルロース分子鎖の切断・溶出によるものであり、その後の減量をともなう分解作用は、一方では非晶領域の減少に寄与し、他方ではセルロース分子配列を乱し新たな水分吸着領域を産生するように働き、その結果として保持率をわずかに増大させていると考えられる。

一方、セルラーゼBでは、この処理時間内では外層部のみに反応し、90分処理までの分解は強度を20数%程度低下させ、また、水分保持率も3%低下させるように作用し、その後の減量を伴う分解は、強度がほぼ一定に保たれていることから、強度低下にほとんど関与しない外層部の非晶セルロース分子鎖に作用し、その分解はセルロース分子配列を乱し新たな水分吸着領域をつくり出していると考えられる。

3.3 処理後の形態変化

綿をはじめとしたセルロース系繊維が酵素処理により形態がどのように変化するかについては、既に多くの研究者により詳しく検討され多くの知見が得られている[24]。

Fig. 7 Effect of cellulase A hydrolysis on the relationship between weight loss and incubation time (upper graph [A]), between relative breaking strength and incubation time (middle graph [B]) and between water retention and incubation time (lower graph [C]) of cuprammonium rayon filaments treated under the same conditions as that shown in Fig. 3.

我々も上述した酵素処理による強度および水分保持変化を形態変化から考察するため、各処理試料の側面を走査型電子顕微鏡により観察した。その結果、いずれの繊維試料においても、酵素処理繊維側面の形態と未処理繊維側面のそれとに有意な変化を見いだすことができず、これまでに報告されているような顕著な形態変化を与えていないことがわかった。すなわち、上述した減量挙動と強度および水分保持量の変化は走査型電子顕微鏡レベルで検出できるマクロな形態変化によるものでなく、よりミクロな構造変化によるものであるといえる。

4. 結 論

繊維構成セルロース分子鎖の分解が被処理繊維物性にどのような影響を与えているか明らかにするため、起

Fig. 8 Effect of cellulase B hydrolysis on the relationship between weight loss and incubation time (upper graph [A]), between relative breaking strength and incubation time (middle graph [B]) and between water retention and incubation time (lower graph [C]) of cuprammonium rayon filaments treated under the same conditions as that shown in Fig. 3.

源の異なる2種のセルラーゼを用い毛羽脱落を抑えたセルラーゼ処理条件にて綿糸およびレーヨン糸を処理し、処理時間に対する減量率、破断強度および水分保持量の変化について検討した。その結果、以下のような知見が得られた。

同一セルロース系繊維に対するセルラーゼ処理効果はセルラーゼの起源により異なったが、アスペルギルス系セルラーゼの処理効果はエンド型分解作用により、トリコデルマ系セルラーゼの処理効果はエンド型分解とエキソ型分解の協同作用により説明することができた。また、基質である繊維の高次構造がセルラーゼの分解作用にかなり影響した。減量作用の受け易さは、キョプラ>綿>ビスコースの順であったが、この差はこれら繊維の高次構造、特に繊維表面層のセルロース分子の配列構造および粗密度の差異によって説明された。

さらに、繊維構成セルロース分子鎖の分解が被処理

繊維の強度あるいは水分保持能に一律に影響を与えていないことが、1) セルロース分子鎖を溶出させず、セルロース分子配列を緩め新たな非晶領域を形成するような分解、2) セルロース分子鎖を溶出させるが強度および水分保持量を変化させない分解、すなわち、エンド型分解作用の働きが小さくエキソ型分解作用が優先的に働く分解が見出されたことなどから明らかとなった。これらのことから、減量率と被処理繊維物性を直接関連づけることは、必ずしも正しい評価とはなり得ないことが示唆された。

文 献

1. M.Wadham, *J. S. D. C.*, **110**, 367 (1994).
2. A.Kumer, M-Y.Yoon and C.Purtell, *Text. Chemist and Colorist*, **29**, No.4, 37 (1997).
3. L.G. Snyder, *Text. Chemist and Colorist*, **29**, No.6, 27 (1997).
4. 山崎政昭, 浜松繊維工業試験場報告, **24**, 54 (1986).
5. M.Tyndall, *Text. Chemist and Colorist*, **24**, No.6, 23 (1992).
6. R. Mori, T. Haga, and T. Takagish, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1869 (1992).
7. H.Koo, M.Ueda and T.Wakida, *Textile Res. J.*, **64**, 70 (1994).
8. G.B.Diller, S.H.Zeronian, N.Pan and M.Y.Yoo, *Textile Res.J.*, **64**, 270 (1994).
9. E.K. Choe, S.Y. Park, H.C. Cha and B.D. Jeon, *Textile Res. J.*, **67**, 155 (1997).
10. M.R. Padhye and U.V. Arvindekar, *Polymer Bulletin*, **7**, 391 (1982).
11. A.C.Paulo and L.Almeida, *J. Text. Inst.*, **87**, Part 1, No.1, 227 (1996).
12. M. Somogy, Notes on Sugar Determination, *J. Biol. Chem.* **195**, 19 (1952).
13. M.P.Vaheri, *J. Appl. Biochem.*, **4**, 356 (1982).
14. A.C.Paulo and L.Almeida, *Textile Res.J.*, **66**, 287 (1996).
15. 星野栄一, 神田鷹久, 応用糖質科学, **44**, 87 (1997).
16. 神田鷹久, 天野良彦, *Cell. Commun*, **2**, No.2, 2 (1995).
17. 神田鷹久, 鮫島正浩, 繊維学会誌, **55**, P- 193 (1999).
18. E.Hoshino, Y.Kubota, M.Okazaki, K.Nisizawa and T.Kanda, *J. Biochem.* **115**, 837 (1993).
19. P. Kessenbeck, *Textile Res. J.*, **40**, 330 (1970).
20. 川野道則, 光石一太, 武内民男, 繊維学会誌, **51**, 44 (1995).
21. 佐藤淳也, Niamh O'Mara, 斉藤政利, 宮部宗利, 今田清久, 繊維学会誌, **54**, 624 (1998).
22. 上出健二, 飯島秀樹, 山口恵子, 栗木登美男, 繊維機誌, **46**, T1 (1993).
23. "繊維工学(II)", 日本繊維機械学会, p.215 (1983).
24. E.Hoshino, Y.Sasaki, K.Mori, M.Okazaki, K.Nisizawa and T.Kanda, *J. Biochem.* **114**, 236 (1993).