一般報文

(平成3年11月6日受理)

絹糸の酵素精練における基質の影響

東京都立繊維工業試験場 河原 豊・中島 茂

EFFECT OF SERICIN SUBSTRATE ON DEGUMMING BEHAVIOR OF SILK FIBER WITH PROTEASE

Yutaka Kawahara and Shigeru Nakajima

The Tokyo Metropolitan Textile Research Institute, 3-15-5, Honjo, Sumida-ku, Tokyo, 130 Japan

ABSTRACT: The treatment of raw silk fiber with tannic acid solution and then with the solution of a mixture of potassium dichromate and aluminum chloride greatly reduces the weight loss upon the degumming with a protease. However, the loss is not so much reduced for the fibers treated with tannic acid solution and then with the solution of antimonyl potassium tartarate or only with the solution of the metal salt mixture. These observations suggest that an interaction between tannic metal complex and the tyrosine residue takes place in the fiber, interfering the enzymic hydrolysis at the specific residue. It was also found that the weight loss of raw silk fiber by reducing with appropriate reagent is smaller than that of the untreated one. Such a reduction treatment is not effective for the degumming.

(Received November 6, 1991)

1. 緒 言

生糸に対するタンニン酸定着処理、還元処理がセリシンに含有されるチロシン残基等に及ぼす影響について、蛋白分解酵素を用いた精練挙動から検討を加えた。タンニン酸定着処理〔1〕は増量効果、セリシン定着効果があり古くから行われている繊維加工方法の一つである。しかし、それらの処理が絹繊維と生じる相互作用については明らかにされていない。還元処理は羊毛繊維の酵素精練の前処理として用いられる〔2〕が絹繊維に用いられたという報告はない。

筆者らはこれらの処理を行った生糸の酵素精練挙動を調べた結果、タンニン酸金属錯体とチロシン残基等との相互作用、還元処理の酵素精練に対する効果について知見が得られたので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

家蚕生糸(品種名「朝日×東海」)、野蚕生糸(さく蚕)及び天蚕繭層を使用した。各生糸サンプルは、紡績油等を除くため、エタノール-ベンゼン1:1混合液で6時

間ソックスレー抽出処理し、以下の処理に供した。天蚕繭層は夾雑物を除くため、ノイゲン EA120(第一工業製薬(株)製)でソーピング(95℃, 20分間)した後、同様にソックスレー抽出処理し、以下の処理に供した。

2.2 セリシン改質処理

2.2.1 タンニン酸定着処理

タンニン酸は日本薬局方による特級のものを使用した。試料はタンニン酸水溶液に浸漬した(浴比1:40, 室温, 15-20時間)後、重クロム酸カリウム(0.6%owf)と塩化アルミニウム(4%owf)の混合溶液、または酒石酸アンチモニルカリウム(10%owf)を用いてタンニン酸定着処理した(浴比1:40, 40℃, 30分間)。タンニン酸水溶液の濃度を変えることで繊維重量が0-10%の範囲で増加した。

2.2.2 還元処理

尿素(50%), メタ重亜硫酸ナトリウム(3%), 水酸化ナトリウム(0.4%)からなる還元処理液で処理する(浴比1:200, 65℃, 60分間)ことを還元処理条件「1.0」とした。したがって、処理条件「0.5」は、尿素(25%), メタ重亜硫酸ナトリウム(1.5%), 水酸化ナトリウム(0.2%)からなる還元処理液で処理(浴比1:200, 65

℃, 60分間)することを意味する。また, 処理条件「0」は, 試料を単に湯練り(95℃, 30分間)しただけであることを意味する。

2.3 酵素精練

分解酵素として絹精練用耐アルカリ性細菌プロテアーゼ(エンチロン SAL300, 洛東化成工業(株)製)を使用した。あらかじめ精練条件を検討し, 酵素濃度は5g/Lとした。また, pH調整はフィブリンを分解する恐れのないよう炭酸水素ナトリウムで行った。精練溶液の組成は, エンチロン SAL300(5g/L), ノイゲン EA120(1g/L), 炭酸水素ナトリウム(0.5g/L)とした。また精練条件は浴比1:60, 50℃, 60分間, pH8.0-8.5とした。ただし, タンニン酸定着処理した試料については酵素精練に先立ち湯練りを行った(95℃, 30分間)

練減率は, 次式により算出した。

$$\text{練減率}(\%) = 100 \times (W_0 - W) / W_0$$

ここで, W は精練後の繊維絶乾重量(g), また W_0 は精練前の繊維絶乾重量(g)である。

3. 結果及び考察

3.1 タンニン酸定着処理による精練挙動の変化

家蚕生糸を用い, タンニン酸定着を重クロム酸カリウムと塩化アルミニウムの混合溶液または酒石酸アンチモニルカリウムで行った場合の練減率の変化を図1に示す。酒石酸アンチモニルカリウムは, タンニン酸と比較的安定な錯体を形成することが認められている[3]。酒

石酸アンチモニルカリウムでも練減率の減少が確認されるが, その減少は金属イオンを用いた場合に比べ小さいことがわかる。タンニン酸は, 有機酸塩ではなく金属塩と錯体を形成した場合に, 酵素反応を著しく阻害することがわかる。また, 酵素洗浄で, 重金属イオンは酵素活性を著しく低下させることが認められている[6]。練減率の著しい減少は定着に使用した金属イオンの影響とも考えられるので確認のため金属塩処理(重クロム酸カリウム(0.6%owf)と塩化アルミニウム(4%owf)の混合溶液, 浴比1:40, 40℃, 30分間)のみ行った生糸の練減率の変化を調べた。その結果, 練減率の変化はわずか0.7%であった。使用した酵素は, その活性量を分解で生じるチロシン量で決定している[8]。タンニン酸金属錯体が形体されるときチロシン残基等と何等かの相互作用が生じたため, 酵素精練が著しく阻害されたものと考えられる。

天蚕繭層, さく蚕生糸についても同様にタンニン酸定着処理を行った(図2)。いずれの試料についてもタンニン酸金属錯体の生成により大きく練減率の低下が認められる。また家蚕生糸, 天蚕繭層においてタンニン酸定着3%前後で極小値が認められる。これは過度に定着されたタンニン酸が精練時に溶出するためと考えられる。すなわち, セリシンは非晶質であり微小空隙が多く, 過度に定着されたタンニン酸はこの空隙を封鎖しただけでセリシンの分解とともに溶出したと考えられる。ただ, 練減率は試料により異なっている。天蚕, さく蚕は, とも

Fig. 1. Degumming properties of tannin-weighted silk fibers (*Bombyx mori*) with protease. Samples were treated with tannic acid solution and then treated with 0.6%owf potassium dichromate and 4%owf aluminium chloride (○), or with 10%owf potassium antimonyl tartrate (△).

Fig. 2. Degumming properties of tannin-weighted silk fibers (*Bombyx mori* (○), *Antheraea pernyi* (△)) and wild cocoon shell (*Antheraea yamamai* (●)) with protease. Samples were treated with tannic acid solution and then treated with 0.6%owf potassium dichromate and 4%owf aluminium chloride.

Fig. 3. Effect of reduction treatment on degumming of silk fiber (*Bombyx mori*) with protease. Weightloss of sample was measured after reduction treatment (○) and after degumming with propase (●).

にヤマユガ科に属し、そのセリシンのアミノ酸組成も家蚕のそれとは異なる[4,5]。従ってタンニン酸金属錯体の生成による酵素精練への影響も野蚕生糸と家蚕生糸とは異なるものと考えられる。しかし、天蚕生糸、さく蚕生糸のセリシンのアミノ酸組成にはあまり大きな違いは認められない。両者がタンニン酸金属錯体の生成により異なる酵素精練挙動を示したのは他の原因によるものと考えられる。さく蚕生糸の場合、わずか1%のタンニン酸定着で練減率が0%になることから、新たに定着されたタンニン酸による効果だけでなく、本来セリシン中に存在する二次成分の影響も考慮する必要があると考えられる。

天蚕生糸はうす黄緑色、さく蚕生糸はうす茶褐色に着色している。この色の原因は、天蚕生糸については繭層に含まれるフラボン系色素に由来し、さく蚕生糸については、タンニン成分のためであるとされている[5]。つまり、さく蚕生糸のセリシン中には既に天然のタンニン成分が含有されている。わずかなタンニン増量にもかかわらず練減率が0%になってしまった原因は導入されたタンニン酸だけでなく天然タンニン成分も錯体形成に関与し、この錯体が形成時にチロシン残基等と相互作用することによって酵素反応を阻害したためと考えられる。

ここで生成するタンニン酸金属錯体の構造は、不明だが坂口[7]のタンニン酸スズ錯体と同様な構造になっているものと思われる。つまりタンニン酸を構成する没食子酸残基のフェノール性水酸基とアミノ酸残基の水酸基と金属とが配位結合して錯体を形成しているものと思われる。

3.2 還元処理の精練への効果

還元処理及び還元処理後酵素精練を行ったときの練減率の変化を図3に示す。還元処理条件「1.0」のとき処理後の練減率は10.9%であり、引続に酵素精練すると全練減率は22.1%となった。酵素精練による練減率は11.2%となる。一方、還元処理条件「0」(湯練りのみ)のとき湯練りによる練減率は7.2%であったが、引続き酵素精練すると全練減率は23.9%となった。酵素精練による練減率は16.7%となる。前処理として還元処理は湯練りに比べ練減率を3.7%多く生じさせるが、酵素精練による練減率は還元処理したものの方が5.5%少ない。正味1.8%酵素精練効率が低下していることがわかる。すなわち、還元処理すると酵素精練による練減率が減って減少することがわかる。また逆に、還元処理がセリシンへ何ら影響を及ぼさないとすれば、還元処理条件によらず全練減率に変化は認められないはずである。図3において還元処理条件を厳しくしたとき全練減率の減少が認められる。還元処理によりセリシンが変質し難溶性の成分が生じたためか、構成アミノ酸の分解により基質特異性が減少したため酵素精練効率が低下したと考えられる。羊毛繊維に用いられる還元処理は絹糸の酵素精練ではかえって精練効率を低下させることがわかった。

文 献

1. 越川寿一,「新染色加工講座11」(浅原照三編),共立出版,(1972),p.194
2. 川畑弘一,土屋明人,染色工業,38,431(1990)
3. 吉川清兵衛,土井栄子,織学誌,31,T-491(1975)
4. 小松計一,山田政枝,日蚕雑,44,105(1975)
5. 小松計一,「統絹糸の構造」(北條舒正編),信州大学繊維学部(1980),p.353
6. 皆川基,染色工業,18,255(1970)
7. 坂口育三,「統絹糸の構造」(北條舒正編),信州大学繊維学部,(1980),p.612
8. 洛東化成工業(株)技術資料