ノート

(平成3年3月29日受理)

プロテアーゼ処理羊毛の染色性

京都工芸繊維大学工学部 柳 章美・田中 康子・脇田登美司

DYEING PROPERTY OF WOOL TREATED WITH PROTEASE

Jangmi Ryu, Yasuko Tanaka, and Tomiji Wakida

Department of Chemistry and Materials Technology, Faculty of Engineering and Design,
Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606 Japan

ABSTRACT: Merino wool fibers were treated with neutral protease which is a kind of enzyme to decompose protein. The surface structure of the fibers was observed using a scanning electron microscope. Weight loss by the treatment and the influence of the treatment on dyeing with acid dyes were also investigated. Although the fibers received almost no damage by the treatment in short time and weight loss was negligibly small, rate of dyeing was increased by the treatment. From these results, it seemed likely that the structural relaxation of interscale micellar substance facilitated the dye penetration into the fibers.

(Received March 29, 1991)

1. 緒 言

染色加工への酵素の利用は、ババインによる絹の精練などが古くから行われて来た。洗剤への酵素の添加〔1〕をはじめ、最近ではセルロース分解酵素セルラーゼによる木綿の減量加工が関心を集め、綿布の柔軟化を目的とした風合加工が実用化されている〔2〕。羊毛のプロテアーゼ処理による改質もすでにいくつか報告されている〔3-5〕。本研究ではメリノ羊毛繊維を非限定タンパク質分解酵素中性プロテアーゼで処理した場合の走査型電子顕微鏡による表面状態の観察、重量減少率、および酸性染料による染色性などについて検討した。

2. 実験方法

試料としてメリノ羊毛トップを用いトルエン、エタノールでそれぞれ10時間ソックスレーで抽出した。これをタンパク質分解酵素として非限定分解型中性プロテアーゼ(プロチン PS-10, 協和発酵)を使用し、pH 7.0の10% o.w.f. 水溶液で、浴比20:1, 50°Cで1, 2, 5時間処理した後、蒸留水で繰り返し洗浄した。これを日立製作所製電界放射形走査電子顕微鏡 S-800を使用し、500倍と3000倍で表面状態を観察した。また1, 2, 5時間処理した場合の重量減少率を調べた。さらにこれらの羊毛について、均染型酸性染料 Orange II (C. I. Acid Orange 7)と

ミリング型酸性染料 Kayanol Milling Cyanine 5R (C. I. Acid Blue 113)の10% o.w.f. 染浴を、 KH_2PO_4 と Na_2HPO_4 の緩衝溶液でpH 4.3および5.5に調整した後、浴比1:1000, 60°Cで時間を変えて染色した。染色後25%ピリジン水溶液で抽出し、C. I. Acid Orange 7については $\epsilon = 1.937 \times 10^4$, $\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ nm}$ で、C. I. Acid Blue 113については $\epsilon = 3.256 \times 10^4$, $\lambda_{\text{max}} = 595 \text{ nm}$ で比色定量によって染色量を求めた(ϵ : 分子吸光係数, λ_{max} : 最大吸収波長)。

3. 結果と考察

3.1 走査型電子顕微鏡による表面の観察

プロテアーゼ処理した羊毛の電子顕微鏡写真を図1に示した。500倍では繊維集合体としてみた場合の全体的な損傷の状態を、さらに3000倍では一本の繊維の損傷の状態を観察した。未処理羊毛ではスケールの損傷は全く認められなかった。2時間処理した場合も全体的に目立った変化は認められなかったが、部分的にスケールが浮き上がり、スケール剥離の前駆的な状態が認められた。5時間処理した場合は、全く損傷の受けていない部分も多いが、部分的には明らかにスケールの剥離が起り、コルテックスが露出し、さらにフィブリル化の進んでいる部分も認められた。

これらの結果から、プロテアーゼ処理によって羊毛の

Fig. 1. SEM photographs of protease-treated wool ($\times 500$ and $\times 3000$). Protease treatment was carried out with 10% o.w.f., at 60°C for 0, 2, and 5 h, respectively. (1) and (4) untreated; (2) and (5), 2 h; (3) and (6), 5 h.

表面全体が一様に分解されるのではなく、表面のごくわずかな損傷部分から細胞間接着層にプロテアーゼが浸透して酵素反応が進み、構造弛緩と部分的なスケールの剝離、さらにコルテックスのフィブリル化が起り、繊維の部分的な損傷が加速されたと考えられる。

3.2 重量減少率

羊毛繊維のプロテアーゼ処理によって細胞間接着層の分解、スケールの剝離、脱落によって重量減少が起ると考えられる。pH 7.0の10% o.w.f. プロテアーゼ水溶液で1-5時間処理した場合の重量減少率を表1に示した。

Table 1 Weight Loss of Wool by Protease Treatment

	Time of protease treatment			
	1 h	2 h	3 h	5 h
Weight loss (%)	0.36	0.67	1.22	2.57

重量減少率は処理時間とともに増加する傾向にあるが、2時間までは約1%以下の無視できる程度で、5時間でも約2.5%であった。

3.3 染色性

1, 2, 5時間プロテアーゼ処理した羊毛のC.I. Acid Orange 7とC.I. Acid Blue 113の染色速度曲線を図2に示した。プロテアーゼ処理によって染色量が増大するが〔5〕, プロテアーゼ処理時間が長くなるほど、染色量が増大した。2時間のプロテアーゼ処理では、SEMによる観察から繊維表面の損傷がほとんど認められないにも拘わらず染色速度が著しく増大した。これを $\sqrt{t}$ と C_t/C_∞ に書き変えると図3が得られた。染色速度(直線の勾配)は処理時間が長いほど速くなった。とりわけミリング型染料の染色速度増大の傾向が大きくなった。染色速度曲線から求めた半染時間を表2に示した。またプロテアーゼ処理羊毛の飽和染色量を表3に示した。2時間までのプロテアーゼ処理でも染色速度が増大した。2

ig. 2. Relationship between dye exhaustion and dyeing time for C. I. Acid 7 and C. I. Acid Blue 113. Protease treatment was made at 60 °C for 1, 2, and 5 h, respectively. Untreated (○), 1 h (●), 2 h (◐), and 5 h (◑).

ig. 3. Relationship between C_t/C_∞ and $\sqrt{t}$ for C. I. Acid 7 and C. I. Acid Blue 113. Protease treatment was made at 0 °C for 1, 2, and 5 h, respectively. Untreated (○), 1 h (●), 2 h (◐), and 5 h (◑).

Table 2 Time of Half Dyeing of Protease-treated Wool

Dye	Time of half dyeing (min)			
	Time of protease treatment			
	Untreated	1 h	2 h	5 h
I. Acid Orange 7	64	52	50	39
I. Acid Blue 113	869	849	475	380

Table 3 Saturated Dye Exhaustion of Protease-treated Wool

Dye	Saturated dye exhaustion (mol-dye/g-fiber $\times 10^4$)			
	Time of protease treatment			
	Untreated	1 h	2 h	5 h
C. I. Acid Orange 7	2.08	2.06	2.05	2.13
C. I. Acid Blue 113	1.07	1.14	1.20	1.34

Dyeing was carried out at pH 4.3 and temperature of 60 °C for 120 h with C. I. Acid Orange 7, and at pH 5.5 and temperature of 60 °C for 360 h with C. I. Acid Blue 113.

時間のプロテアーゼ処理では繊維はほとんど損傷を受けていないので、染色速度の増大はプロテアーゼによってスケールの細胞間接着層の構造が弛緩されるために染料の移動が起り易くなったと考えられる。一方飽和染着量は均染型酸性染料 C. I. Acid Orange 7 については、プロテアーゼ処理によってほとんど変化は認められないが、ミリング型酸性染料 C. I. Acid Blue 113 の場合は処理時間が長くなるにしたがって、約 20% 飽和染着量の増大が認められた。同様な飽和染着量増大の効果は羊毛を酸素あるいはテトラフルオロメタンで短時間低温プラズマ処理した場合にも認められた [6]。1 分間の短時間低温プラズマ処理ではスケールの損傷は全く認められないにも拘わらず染色速度が速くなり、とりわけミリング型酸性染料の飽和染着量が著しく増大した。

この様に短時間のプロテアーゼ処理によるミリング型染料の飽和染着量の増大は、細胞間接着層のわずかな構造弛緩によって、染料の移動が促進され、繊維内部に浸透した染料のイオン結合による染着以外に、水素結合や疎水性結合などによる染着が増え、全体的に飽和染着量増大に寄与したと考えられる。この点についてはさらに

検討中である。

4. 結 論

羊毛のプロテアーゼ処理によって、染色性とりわけミリング型酸性染料の平衡染着量が増大した。しかし走査電子顕微鏡による観察では、処理時間が 2 時間まではほとんど繊維の損傷が認められなかった。これより細胞間接着層のわずかな構造弛緩が染色速度の増大に大きく関与していると考えられる。

文 献

1. G. Jakobi, A. Lohr, "Detergents and Textile Washing", p. 87 (1987)
2. 谷田 治, 染色工業, **37**, 122 (1989)
3. H. R. Haefely, *Textilveredlung*, **25**, 271 (1989)
4. A. Riva, J. Cagarra, and R. Prieto, *Proc. 15th Int. Text. Chem. Color. Conf.*, (1990)
5. 東洋紡績(株), 特公昭 58-48669
6. 柳 章美, 脇田登美司, 李 文澈, 織学誌投稿中 (No. 91027)