「エコ・フレンドリー繊維加工」特集

繊維産業における酵素利用の現状と今後の展開

佐 藤 整

1. はじめに

酵素を用いた繊維加工はこの10年余りで新たな用途が急速に広がった。特にセルラーゼの利用は綿や麻などのセルロース系繊維の柔軟加工やそれら繊維の表面の毛羽を除去するため¹⁾、また、ジーンズの中古加工の製品洗い用として幅広く利用されている。最近の応用例としては、パルプを原料とした再生セルロース繊維であるリヨセルやポリノジックの毛羽の除去がその代表的なものとしてあげられる。

酵素はもともと生物が生み出す、特定の反応を触媒する天然物で、自然の条件で穏やかに働く。産業用に利用されている酵素のほとんどは、バクテリアやカビなどの天然の微生物を大量に培養して生産されたもので、高温や強アルカリ、強酸、高圧下での化学処理をマイルドな反応に置き換えることができる。繊維加工においては綿の精練に強アルカリで処理するため大量のカセイソーダが使われ、また、漂白のためには塩素系化合物などが用いられている。また、柔軟性を付与するために界面活性剤が、そしてジーンズなどの製品洗い加工には天然の軽石が大量に掘り出され、消費されてきた。これは繊維そのものや自然環境にとって決して良い加工方法とはいえない。

これらの加工を酵素に替えることで、安全な作業環境と繊維および自然にやさしい加工へと変換することができる。たとえば、精練用のカセイソーダの代わりにペクチン分解酵素を、漂白には酸化酵素が利用されている。また、柔軟性を向上させるためや軽石の代替としてはセルロース分解酵素が用いられ、ケミカルな方法とほぼ同

等の効果を得ることができている。

2. 酵素利用の現状

繊維加工に利用されている代表的な酵素を表1にまとめた。セルラーゼと α -アミラーゼの需要が多く、ここ数年は、特にセルロース系の繊維でのセルラーゼの利用が増えている。酵素によっては生産性を向上させるためや性能を改良するために遺伝子組換え技術や酵素タンパク質の一部を他のアミノ酸に置換するタンパク質工学的手法が用いられている。

デンプン分解酵素(α -アミラーゼ)は織物の糊抜き用として利用されてきた。この酵素には中温タイプ(至適温度70℃)と高温タイプ(至適温度90℃)の温度耐性の違う2種類の酵素が長い間使われてきたが、数年前に遺伝子組換え技術によって全温度域で使用できる酵素が量産され、その需要が伸びている。この酵素は遺伝子組換えの*Bacillus*属の微生物を液中培養して生産されたもので、従来の中温タイプの酵素に比べて70℃の溶液中での酵素活性が約4.5倍あり、非常に高い糊抜き効果を示す。また、高温域での熱安定性にも優れており、90℃までの糊抜き溶液でも使用することができる。

セルラーゼの本格的な使用は、1986年頃に綿や麻の減量加工として始まった²⁾。その加工の主な目的としては、次の5つがあげられる。

- ①柔軟性の付与
- ②毛羽や毛玉の除去
- ③耐ピリング性の向上
- ④繊維表面の光沢の増加
- ⑤吸水性の向上

The Present Situation and Development for Enzyme Application in the Textile Industry

著者紹介 TADASHI SATO

Novo Nordisk Bioindustry Ltd., Application Technology, Department 2

ノボルディスクバイオインダストリー(株)応用技術部第2課 課長

著者は、産業用酵素の応用技術開発を専門とされている。著書に、「バイオテクノロジー事典」(シーエムシー、1986年)がある。趣味は、スポーツ(水泳、スキー、ゴルフなど)とのこと。

本稿では、繊維加工用酵素として加水分解酵素のセルラーゼが有効に利用されているなかで、酸化酵素のラッカーゼやペルオキシダーゼも実用化が始まってきていることについて解説していただいた。

表1 繊維加工に利用されている酵素

繊維の種類	用途	酵素	酵素生産/改良の新技术
セルロース系繊維	のり抜き (含む捺染のり)	α -アミラーゼ	遺伝子組換え
		リパーゼ	遺伝子組換え
		プロテアーゼ	
		ヘミセルラーゼ	
	麻のレッティング	ペクチナーゼ	
	風合い改良	セルラーゼ	遺伝子組換え/タンパク質工学
	毛羽の除去	セルラーゼ	遺伝子組換え/タンパク質工学
タンパク質系繊維	ジーンズの加工	セルラーゼ	遺伝子組換え/タンパク質工学
	タオルの吸水性向上	セルラーゼ	
	絹の精練	プロテアーゼ	
	ウールの改質	プロテアーゼ	
その他	ウールの洗毛	リパーゼ	遺伝子組換え
	過酸化水素の除去	カタラーゼ	遺伝子組換え

日本でのセルラーゼの利用は主に綿織物の柔軟性の向上に利用されてきたが、欧米では洗濯条件の違いにもよると考えられるが、耐ビリング性を良くした綿ニットの加工に用いられている(表2)。また、ここ数年、セルラーゼはテンセルに代表されるリヨセル(一般名)やポリノジックなどの繊維の毛羽を除去するために利用されている。これらの繊維は、繊維表面に多量の長い毛羽があり、衣料用としてはあまり使われていなかったが、セルラーゼがこれらの繊維の毛羽を取り除く有効な加工剤として用いられ、その実用性と品質を向上させた。

減量加工用以外のセルラーゼの用途としては、ジーンズ製品の洗い加工がある。ジーンズのストーンウォッシュはジーンズを軽石などと一緒に大型のドラム型洗濯機で洗い、物理的に染料(主にインジゴ染料)を脱落させる

加工である。その軽石の代替品としてセルラーゼが有効に利用されている。カビの一種である *Trichoderma* 属が産生する酸性セルラーゼと *Humicola* 属由来の中性セルラーゼがその代表的なものである³⁾。

これらの酵素は天然の微生物が産生する酵素で、一般的に数種類から十数種類の複合のセルラーゼ成分からできている。その成分の中から繊維加工に有効な成分のみ(モノコンポーネント)を取り出し、大量に生産する技術が確立され、繊維加工用に応用されている⁴⁾。たとえば、繊維強度の異なる綿やテンセルなどのセルロース系の複合素材で、繊維強度の弱い綿にできるだけ作用させず、テンセルの毛羽の除去にのみ酵素を働かせることや⁵⁾、ジーンズのセルラーゼでの洗い加工の際に、インジゴ染料のポケット地や白糸への移染の少ないセルラーゼの利用などがある。

タンパク質系の繊維においては絹の精練に古くから植物起源のパパインが用いられてきたが、家庭用洗剤に微生物起源の活性の高いアルカリプロテアーゼが大量に配合されるようになり、それらの酵素がこの用途に利用されている。絹の精練は、繭が吐き出した2層構造のタンパク質繊維で、外層のセリシタンパク質を取り除くことが目的である。従来から用いられている精練方法は、セッケンやアルカリを用いたもので高温(100℃)で処理し、セリシを溶解、除去するというものである。酵素精練は50-60℃というマイルドな温度で、シルクの本体であるフィブロイン繊維を傷めることなくセリシだけを分解し、除去する方法である。

ウールの防縮加工や風合いの改良にもプロテアーゼが使われている。ウールは通常の洗濯によりウール表面のスケールが絡み合い縮んでしまうが、プロテアーゼでス

表2 綿ニットのビリング性の向上

	ビリングランキング		
	125rev.	500rev.	2000rev.
酵素未処理	2	2	2
酵素処理	5	5	5
5回洗濯			
酵素未処理	2	2	2
酵素処理	5	5	4
20回洗濯			
酵素未処理	2	2	1.5
酵素処理	5	5	4

*マーチンデールビリングテストで摩擦後のビリングを評価
ランキング5がビリングがない状態
ランキング1が最もビリングがある状態

ケールを除去もしくは一部を取り除くことによって防縮効果を持たせることができる。また、柔らかい手触りに改質するためにもプロテアーゼが有効である。

3. 新規酵素の開発

新しい産業用酵素を開発する方法としては、さまざまな土壌や植物などのサンプルを数多く集め、それらに含まれている微生物を培養する方法が一般的に行われているが、近年は、遺伝子を組み換えた微生物に新規酵素を作らせたり、特定の酵素を大量に発現させる手法が使われている。

具体的には、ある酵素を作るDNAを酵母や麹菌などの安全な他の微生物に導入して大量に同一の酵素を作る方法で、DNAクローニングと呼ばれている。この方法の場合、ある微生物に特定の遺伝子を組み込んで実際には酵素を作ってくれないことが多いため、最近はこの方法を改良したエクспRESSIONクローニングという方法がとられている。これは遺伝子を色々な微生物にバラまき、出てきたコロニーから有効なものだけを分離するという方法で、ここ数年盛んに利用されている手法である。

タンパク質工学によって特徴のある新規酵素が開発されている。既存の酵素分子の特定のアミノ酸を他のアミノ酸に組み替えることで、耐薬品性や耐熱性などの特性を替えることができる。たとえば、家庭用洗剤に配合されているアルカリプロテアーゼのアミノ酸の一つであるメチオニンをアラニンに換えることで、従来は持たなかった漂白剤耐性がその酵素に備わることが知られている。

また、繊維加工用のセルラーゼの中には遺伝子組換え技術とタンパク質工学の両方の技術を用いて開発、製造されている酵素もある。再生セルロース繊維の毛羽の除去や柔軟性の改良に用いられている酸性タイプの酵素で、従来の酵素に比べて繊維に対するダメージが少ないという特徴を持っている。

4. 繊維用酵素の新規用途と問題点

綿の加工工程は糊抜き、精練、漂白、染色、仕上げ工程があり、前述のように糊抜き工程と仕上げ工程で酵素が利用されている。しかしながら、これら2つの工程以外でも酵素の利用が検討され、一部では実用化も始まっている。

綿の精練にはペクチン質、綿ろう、タンパク質、脂肪などの夾雑物を取り除くため、高濃度のカセイソーダが使われているが、高温、強アルカリ条件下で処理されるため、作業環境の安全性と排水に対する負荷やエネルギーコストなどが問題となっている。

ペクチンは Cotton のセルロース繊維の表面に付着し

ている不溶性の物質で、他の夾雑物のバインダーともなっている。ペクチナーゼはこのペクチン質を分解、除去することができる⁶⁾。酵素の処理条件は50℃でpH8というマイルドであるため、低エネルギーで作業環境が良好であるとともに、アルカリ精練に比べ廃水汚染が少ない。また、必要以上に Cotton の脂質分を取り除かないので、ソフトな風合いが得られる^{7,8)}。

しかしながら、この酵素精練法は原綿の色が残ることとはごみ(綿カス)を完全に取り除くことができないという短所がある⁹⁾。また、現行の方法は液流染色機などのバッチ処理であり、連続処理の技術の確立が必要である。

漂白工程では一般的に塩素系もしくは酸素系の漂白剤が使われているが、塩素系の漂白剤はダイオキシンなどが社会問題となり、また、作業環境の安全性なども問題視されている。漂白効果のある酵素としてはラッカーゼ、ペルオキシダーゼ、グルコースオキシダーゼなどの酸化酵素が注目されている。昨今、グルコースオキシダーゼによる綿織物の漂白についての報告があり¹⁰⁾、酵素の生産性の向上次第で実用化が期待されている。

また、染料を分解することができる酸化酵素のラッカーゼが繊維加工用として商品化された。このラッカーゼは糸状菌 *Trametes villosa* 由来の酵素で遺伝子工学の手法で有用宿主菌に遺伝子を組み込み大量生産されている¹¹⁾。この酵素には酸化反応を強力にするために反応伝達物質(メディエーター)として Phenothiazine-10-propionic acid (PPT) が用いられている。ラッカーゼは還元状態の PPT から電子を受け取り PPT をラジカル状態にする反応を触媒し、このラジカル状態になった PPT が染料を酸化する。大部分の PPT は再び還元状態にもどり何度も同じ動きをする(図1)。

図1 ラッカーゼとメディエーター(PPT)による反応機作

この酸化酵素はさまざまな染料を分解する。インジゴ染料も効率よく分解することから、ジーンズの脱色に応用されている。ジーンズ用の生地は縦糸がインジゴ染料で染色されており、染着したインジゴを表面から分解除去することで古着感を生み出している。ラッカーゼは

染料だけに作用し、横糸の白糸には作用しないため次亜塩素酸などの塩素系漂白剤で加工した場合とは異なった自然な色調を表現することができる。また、漂白のスピードも次亜塩素酸に比べて緩やかであるため、希望する色合いに調整することも容易である(図2)。

図2 ラッカーゼと次亜塩素酸による色差と時間

繊維の染色に利用されている代表的な染料300種類余りを溶解した状態でラッカーゼを反応させたところ、約56%がほとんど脱色もしくはかなりうすくなることが確認された。少しうすくなったものも含めると70%近くの染料が分解された報告¹²⁾があり(図3)、繊維加工場や染料工場の廃液処理に利用できる可能性も考えられる。

図3 ラッカーゼによる染料の脱色

グルコースオキシダーゼは天然色素の分解に効果が認められており、繊維の漂白にも利用が期待されている。産業用酵素としてまだ安価で効率のよい酵素が開発されていないため実用化に至っていない。

また、ペルオキシダーゼ(商品名ガードザイム)を用いて白場汚染(移染)を防止する効果を、ヨーロッパの洗濯条件下で7種の染料で染色された布を用いて実験した(表3)。この酵素は糸状菌の一種である *Coprinus cinereus* から得られた酵素で、ラッカーゼと同様に遺伝子組み換え技術を利用し量産されている。

ガードザイムが過酸化水素の存在下でPPTをラジカル

表3 色物生地サンプル

AR151	酸性染料Acid red151で染色したナイロン布 (Textile Innovators社提供)
DB1	直接染料Direct blue1で染色した木綿布 (Textile Innovators社提供)
DB71	直接染料Direct blue71で染色した木綿布 (EMPA社提供)
RB7	反応染料Reactive brown7で染色した木綿布 (EMPA社提供)
RR158	反応染料Reactive red158で染色した木綿布 (EMPA社提供)
AB113	酸性染料Acid blue113で染色した木綿布 (EMPA社提供)
DB22	直接染料Direct black22で染色した木綿布 (EMPA社提供)

状態に触媒し、溶液中に出た色素を酸化する。白生地に移染したそれぞれの色の濃さをハンターの ΔE で表した。図4に示したように、移染を防ぐために洗剤に一般的に配合されているポリビニルピロリドン(PVP)と比較した場合、染料の種類によって顕著な差が見られた。

図4 ヨーロッパの洗濯条件下でのガードザイム/PPTの移染防止効果

5. おわりに

近年、繊維加工にいろいろな酵素が利用されてきてはいるものの、まだまだその範囲は狭く、改良されなくてはならない問題点も多い。当面の課題としては、綿の精練用酵素の能力向上と漂白用に有効な酵素の開発がある。綿織物の糊抜き、精練、漂白の工程が酵素で一浴処理できる可能性も十分に考えられる。

繊維加工そのものだけではなく、繊維加工工場から出される染色廃液の脱色や廃物の処理にも酵素が利用されつつある。また、繊維加工工場での不良品や縫製工場

の裁断の残り繊維の再利用などへの酵素の利用も興味ある課題である。

参考文献

- 1) 山岸政昭, 静岡県浜松工業試験場研究報告, 25, 5 (1986).
- 2) 佐藤 整, 加工技術, 23, 664 (1988).
- 3) 佐藤 整, 加工技術, 26, 183 (1991).
- 4) H. Dalboege, H.P. Heldt-Hansen: MolGenGenet, 243, 253 (1994).
- 5) 佐藤 整, 加工技術, 31 (5), 310 (1996).
- 6) 特開, 昭51-149976
- 7) 前嶋義夫ら, 静岡県浜松工業技術センター研究報告, 4, 17 (1994).
- 8) 坂井拓夫, 染色工業, 43, 162 (1995).
- 9) 船山正孝ら, 日本生物工学会講演要旨集, 139 (1995).
- 10) 石原彰浩ら, 静岡県浜松工業技術センター研究報告, 7, 21 (1997).
- 11) P.H. Nielsen, Novo Nordisk Enzyme Symposium, 32 (1997).
- 12) 石原彰浩ら, 静岡県浜松工業技術センター研究報告, 7, 19 (1997).

第4回高分子分析討論会

(高分子の分析及びキャラクタリゼーション)

— 研究発表募集 —

期 日: 11月11日(木)・12日(金)

会 場: 名古屋市工業研究所〔名古屋市熱田区六番3-4-41, 交通: JR名古屋駅から地下鉄東山線「栄」駅乗換え, 名城線名古屋港行「六番町」下車〕

討論主題: 討論内容は化学的手法, 分光学的手法, 各種クロマトグラフ法, 熱分析法などによる組成, 分子構造, 高次構造, 構造と物性の相関, 物性発現機構, 重合機構等の解析に関する基本原理, 手法開発, 解析実例などです。

発表形式: 発表はすべてポスター発表とし, これに先立ちOHPを用いて3分間の口頭による概要説明をして頂きます。このほか特別講演及び総合討論を予定しています。

研究発表申込方法:

1. 発表内容には既発表のものを含んでいても構いません。また新しい試みであれば, 研究途中のものでも差し支えありません。
2. A4判用紙に, a) 申込者連絡先(氏名・勤務先名, 所属, 住所, 電話・FAX), b) 講演題目, c) 発表者所属・氏名(ふりがな・講演者に○印)を明記のうえ, 下記あてお申し込み下さい。
3. 発表申込締切終了後, 「講演要旨執筆要領」と「要旨用原稿用紙」をお送りします。
4. ポスター発表のプログラム編成は実行委員会にご一任願います。

発表申込締切: 6月18日(金)

発表要旨締切: 9月30日(木)

研究発表申込: 〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ304号
日本分析化学会高分子分析討論会
〔電話: 03-5487-2790, FAX: 03-3490-3572〕