「酵素利用技術」特集

洗剤用アミラーゼによる粒子汚れの綿布への付着防止

社領正樹・坂口博脩

1. はじめに

酵素の洗剤への利用の歴史は長く、日本で本格的に利用され始めてから20年になる。この間、酵素を使用する商品や使用量は安定して増加してきた。日本においては洗剤用酵素としてプロテアーゼが最初に使われ、その後セルラーゼやリパーゼの使用が始まった¹⁻²⁾。ヨーロッパでは日本と同様にプロテアーゼが主として使用されるが、違う点はアミラーゼの使用が多いことである。

日本の家庭での洗濯は低温で行われる。ノボ ノルディスク社は、日本の冬場での洗濯温度でも優れた洗浄効果のあるプロテアーゼの開発に力を注ぎ、昨年新規の低温酵素“カンナーゼ”を上市することができた³⁾。蛋白工学技術の導入により酵素分子中の一部のアミノ酸を置換することでこの酵素の開発に成功した。

世界に先駆け日本で上市された洗剤用油脂分解酵素の“リポラーゼ”は、技術革新により生産効率をあげ、コストの面で現実レベルでの使用が可能となったことで実用化された。その後この酵素の分子構造をアミノ酸を置換し変えることによって、洗剤用によりふさわしい“リポラーゼウルトラ”や“リポプライム”⁴⁾が開発された。

“セルザイム”は複数の種類のセルラーゼを含む洗剤用酵素であるが、この中から洗濯される衣料の色の維持に最適な1種のセルラーゼのみを選択し生産することにより、色の維持により適した酵素を製品化することができた。このセルラーゼは“ケアザイム”という商品名で上市されている⁵⁾。

酸素系漂白剤に対する安定性の改良は酵素分子内の酸化されやすいアミノ酸を置換することにより行われる。プロテアーゼとして“エバラーゼ”⁶⁾、アミラーゼとして“デュラミル”⁷⁾をあげることができる。このように初期に見えられた多くの洗剤用酵素は、上述した最新の技術により改良され、より洗剤に利用しやすくなってきた⁸⁾。

酵素は他の洗剤原料と比べその作用は汚れの成分に特異的である。たとえばプロテアーゼはたんぱく質汚れだけを分解し他のタイプの汚れには直接の効果はない。本稿で取り上げるアミラーゼはでんぷん汚れだけを分解する酵素である。

ほとんどの洗浄用酵素を評価する方法は、それぞれの基質に相当する多量の汚れを付着させた布サンプルの汚れの除去を測定することにより行われる。たとえばプロテアーゼには血液、ミルク、植物たんぱく質などが汚れの成分として使われる。試験布はこれらが多量付着し濃い色をしており、プロテアーゼの効果はこの汚れの除去をどれだけ促進するかにより判断される。アミラーゼ、リパーゼの評価も同様の手法が用いられる。

このようなテスト方法では、明らかな測定可能な白度の変化が観察され、使用した酵素活性とある程度定量的な相関性があるので一般的に広く利用されている。

しかしこのタイプのテストが広く使用されることにより、酵素の効果が酵素の基質となる汚れの除去のみに注目されがちである。酵素がこの目的に優れているのは確かであるが、これ以外にも酵素は家庭の洗濯において生地に付着するごく微量の汚れの除去を促進し“白さを維

社領正樹

坂口博脩

Prevention of Deposition of Soil Particles on Cotton by Detergent Amylase

著者紹介 MASAKI SHARYO and HIROMICHI SAKAGUCHI

Novo Nordisk Bioindustry Ltd.,

ノボノルディスクバイオインダストリー(株) 応用技術部主任(社領氏)、部長(坂口氏)
社領、坂口氏は、産業用酵素の応用を専門とされている。趣味は、釣り(社領氏)、ゴルフ、野球、テニス(坂口氏)のこと。

本稿では、洗剤用アミラーゼによる粒子汚れの綿布への付着防止について解説していただいた。

持する”効果を持つ。白色の生地においては、目に見える“白さの低下”はごく微量の粒子汚れの生地への付着により起こり、その粒子汚れの付着は生地上のごく微量のでんぷんなどの残留物の存在に強く影響をうける。

この報告では生地上に存在する粒子汚れの付着を防止し“白さを維持する”アミラーゼの性能を評価する試験方法とその評価についてGibson(ノボルディスク社)の発表に基づいて紹介する。

2. 洗剤用アミラーゼ

ヨーロッパにおいて、1970年の初期に洗剤に適したアミラーゼが市販され、その後アミラーゼを配合する商品は増加してきた。今日世界的に見てアミラーゼは多くの液体または粉末状家庭洗剤に使用され、また自動食器洗浄機用洗剤にも使用されている¹⁰⁾。洗剤用アミラーゼとして適当な性質は洗剤液のアルカリ性pHで活性があること、安定性と活性維持に必要なカルシウムへの依存性が少ないこと、洗剤中での保存安定性に優れることである。

液体洗剤用および粉末洗剤用アミラーゼとしてはノボルディスク社の製品の中で長年利用されてきた“ターマミル”と酸素系漂白剤への耐性の改善された“デュラミル”があげられる。

3. でんぷん汚れ

でんぷんが衣類の汚れとなる原因として下記のようなことがあげられる。

- 多くの食品の主要成分の一つである。
- 化粧品などのスキンケア製品中に存在することがある。
- アイロンがけの糊として使われることがある。
- 織物の製造工程でサイズ剤として使用されるでんぷんが最終製品に残る可能性がある。

4. アミラーゼによるでんぷん汚れの分解と

粒子汚れ付着防止

4.1 でんぷん汚染布の調製

綿布：漂白された綿布(Testfabrics, Inc. #400)

でんぷん汚染布：食品グレードのポテトスターチを1mg/mlの濃度で5分間煮沸しながらかきまぜゼラチン化したでんぷん溶液を調製した。でんぷん溶液100μlを直径2.5cmに円形に切り取った綿布へしみこませ乾燥させた。綿布上のでんぷん添加量は2mg/gであった。図1Aに示したようにでんぷんの有無は反射率に影響を与えなかった。

粒子汚れの付着：酸化第二鉄(Merck, cat. nr.3924)0.125gを、マグネチックスターラーで激しくかきまぜられた、炭酸ナトリウム(5 ppm)を溶解した1000ml溶液に加え

15分間分散させた。かきまぜを穏やかにした後、直径2.5cmの円形試験布を最大48枚加えすべての布がよくかきまぜられている状態とし、2分間処理した。その後ふるい上にすべての試験布を取り、流水を用いてピーカー中で5分間濯いだ後、吸水性のある紙の上で乾燥させた。

図1Bに示したように上述のでんぷん汚染布には酸化第二鉄の付着が増え、対象実験に比べて反射率が低下した。

4.2 アミラーゼを使用した洗浄実験

4.2.1 ヨーロッパ市販液体洗剤

洗浄液100ml, 洗剤濃度4g/l(pH8), 40℃で30分間洗浄した。水質硬度調整用にCaイオンを3mMとなるよう添加した。綿布はピーカーあたり8g使用した。これは上述のでんぷん汚染綿布10枚と浴比調整用未汚染綿布7.5gからなる。洗浄後酸化第二鉄分散液で汚染した後、反射率を測定した。結果を図1CとDに示した。

4.2.2 日本市販粉末洗剤

洗浄液150ml, 25℃にて12分間洗浄を行った。洗剤濃度0.5g/l(pH10.5)とし、硬度調整用Caイオンを0.6mMとなるよう添加した。その他は上記と同様の操作を行った。結果を図1EとFに示した。

アミラーゼ無しでは洗浄後でもでんぷんによる粒子汚れの付着の増加は明らかに観察された。アミラーゼを使用した場合でんぷんは除去され、粒子汚れの付着は減少した。

4.3 洗浄中洗い出されたでんぷんによる再汚染

上記の観察に加えて、でんぷん汚染布と同時に洗った上述の浴比調整用未汚染綿布が、アミラーゼを使用しない場合、洗浄中に洗浄液に洗い出されたでんぷんで汚染されることがわかった。データは紹介しないが洗浄後、浴比調整用綿布を酸化第二鉄で汚染した場合、アミラーゼを使用しないと、使用した場合に比べて2から5ポイント

図1 でんぷんの綿布への粒子汚れ付着に与える影響
(でんぷんは試験布へ添加)

ト反射率が低下した。再汚染したでんぷん質はごく微量であることは明らかであるが、粒子汚れの付着により目に見える影響となって観察された。

5. でんぷんの洗浄液への添加と再汚染

4.3で述べた洗い出されたでんぷんによる汚染の影響を確認するため、でんぷんを布へは添加せず洗浄液へ添加し実験を行った。

実験5-1 ヨーロッパ市販粉末洗剤

洗浄液75ml, 40℃で30分間洗浄を行った。洗剤濃度5g/l(pH10.2)とし、硬度調整用Caイオンを3mMとなるよう添加した。ピーカーあたり8gの綿布を使用し、4.1で調製したでんぷん溶液を0.5g/kg綿布となるように洗浄前に洗浄液へ添加した。

洗浄後酸化第二鉄で汚染した後、酸化第二鉄未汚染布とともに反射率を測定した。結果は図2に示した。

図2 でんぷんは洗浄液へ添加
(ヨーロッパ製の粉末洗剤)

実験5-2 日本市販粉末洗剤

洗浄液150ml, 25℃で12分間洗浄を行った。洗剤濃度0.5g/l(pH10.5)とし、硬度調整用Caイオンを0.6mMとなるよう添加した。その他は上記と同様の操作を行った。結果を図3に示した。

これら2つの実験からゼラチン化したでんぷんの洗浄液への添加は、酸化第二鉄の付着を増加させた。これは洗浄液中のでんぷんが洗浄中に綿繊維へ付着したことを示す。アミラーゼの添加はこれを防ぐことができた。

データは示さないがゼラチン化していない生でんぷんを用いた実験では、でんぷん量を最大2.5g/kg綿布まで増加させ試験を行ったが、このような影響は観察されなかった。

図3 でんぷんは洗浄液へ添加
(日本製の粉末洗剤)

6. 繰り返し洗浄のでんぷん除去効果

より多くの情報を得るため綿布を2回洗浄した実験を行った。初回洗浄は洗浄液にでんぷんを添加して行い、アミラーゼを加えなかった。2回目の洗浄はでんぷん液を添加せず、アミラーゼを添加して行った。合わせて対照実験も行った。少量の綿布サンプルを初回および2回目の洗浄後抜き取り、酸化第二鉄で汚染した前後の反射率を測定した。結果を図4に示した。

初回洗浄後、酸化第二鉄で汚染した布では、洗浄液に添加され綿布へ付着したでんぷんの影響によって多くの酸化鉄が付着した。(図4A)。

初回洗浄時にでんぷんにより汚染され、2回目の洗浄時にアミラーゼを使用しなかった場合、でんぷんは効果的に除去されず粒子汚れの付着が観察された(図4B)。しかし2回目にアミラーゼを加えた場合(図4C)には、でんぷんを全く添加しなかった対照実験(図4D)と同様の反射率が得られた。

図4 繰り返し2回洗浄
(でんぷんは洗浄液へ添加
2回目にアミラーゼを添加)

7. 考 察

ごく微量のでんぷんによる汚染は綿布の汚れの取り込みを増加させることが明らかになった。この実験では、1kgの綿布あたり0.5gのでんぷんの添加は顕著な影響となって観察された。この10分の1のでんぷん量でも測定可能な影響が観察されることが分かっている。

この実験では、反射率の変化の測定を容易にするため酸化第二鉄を粒子汚れのモデルとして行ったが、いろいろな種類の土でも同様な結果が得られる。たとえばテニススクートの赤土では明らかに目に見える結果が観察された。

8. 結 論

ここに紹介した実験により、衣料表面の汚れとしては目に見えない物質が粒子汚れの接着剤となり得るという考え方を証明することができた。洗剤への適切なアミラーゼの使用により、粒子汚れの付着による白さの低減を予防することができると言える。

見過ごされていた酵素の効果が認識され、洗剤開発の一つのヒントとなれば幸いである。

注：文章中の“ ”内はノボノルディスク社の製品名。

参考文献

- 1) 坂口博脩, 油脂, **41**, 56(1988).
- 2) 坂口博脩, 油脂, **42**, 59(1989).
- 3) T. Beck, Novo Nordisk Enzyme Symposium 1998, 要旨集, p72
- 4) Novo Nordisk A/S 発行, Biotimes No.3(1998).
- 5) Novo Nordisk A/S 発行, Biotimes No.1(1998).
- 6) Novo Nordisk A/S 発行, Biotimes No.2(1997).
- 7) Novo Nordisk A/S 発行, Biotimes No.1(1996).
- 8) 坂口博脩, 油脂, **51**, 124(1998).
- 9) K. Gibson. LA RIVISTA ITALIANA DELLE SOSTANZE GRASSE, LXXV, 207(1997).
- 10) 宇山直人, 安部京子, BioIndustry, **10**, 337(1993).

日本熱物性学会創立20周年記念セミナー

日 時：1999年6月25日(金)10:00～17:00

会 場：東京大学山上会館

題 名：“肌で感じるアメニティー”

—そのメカニズムから熱物性まで—

主 催：日本熱物性学会

協 賛：繊維学会ほか

プログラム：(敬省略)

総合司会：藤本尊子(北海道教育大)

セッション司会：田中明美(日本女子大)

(1)開会挨拶(10:00～10:05)

日本熱物性学会会長 飯田嘉宏(横浜国大)

(2)アメニティーを測る(10:05～10:55)

講師：持田徹(北大)

(3)アメニティーを感じる(10:55～11:45)

講師：彼末一之(阪大)

昼食(11:45～13:00)

セッション司会：松平光男(金沢大)

(4)アメニティーを造る(13:00～13:50)

講師：木部勢至朗(航技研)

(5)アメニティーを創る(13:50～14:40)

講師：荻野毅(ミズノ)

ショートブレイク(14:40～14:50)

セッション司会：町田清(建材試験センター)

(6)アメニティーを熱物性する I (14:50～15:40)

講師：高橋カネ子(秋田大)

(7)アメニティーを熱物性する II (15:40～16:30)

講師：薩本弥生(文化女子大)

(8)総括(16:30～16:50)コメンテーター：諸岡晴美(富山大)

(9)閉会の挨拶(16:50～17:00)丹羽雅子(奈良女子大 学長)

(10)講師を囲んだ懇親会(17:00～19:00)

参加費(含テキスト)：

日本熱物性学会々員5,000円 学生3,000円 非会員10,000円

懇親会費：日本熱物性学会々員, 非会員を問わず3,000円

テキストのみの領布：

日本熱物性学会々員3,000円 非会員5,000円

申し込み方法(下記いずれかの方法でお申し込み願います)：

(1)日本熱物性学会ホームページ(<http://www.soc.nacsis.ac.jp/jstp2/>)のセミナー申し込みフォームでの入力

(2)電子メール(y.abe@etl.go.jp)またはファックス(0298-54-5754日本熱物性学会セミナー事務局宛)で

1)氏名 2)所属 3)住所 4)電話 5)ファックスまたは電子メール 6)会員, 学生, 非会員の別 7)セミナー参加, 懇親会参加, テキストのみの希望の別
を御記入の上, お送り願います。

申し込み頂いた方には, 折り返し電子メール, またはファックスによる返信で, 申し込みの確認を御連絡致します。

*会場の都合により参加人数は先着150名とさせていただきますので, 申し込みはお早めをお願い致します。

*参加費は当日会場で現金でお支払い願います。

*テキストのみの希望者につきましては, セミナー終了後に請求書と共に送付致します。