講 義

絹の酵素精練

皆 川 基

1. はじめに

繊維の精練・洗浄分野における酵素の利用は範囲も広く、また歴史的にもかなり古くから行なわれてきた。

絹糸布の精練 (degumming or scouring), 副産糸の絹紡腐化精練 (schapping or scouring by ferment), 麻類の発酵精練 (retting), 木綿および化学繊維の織布の糊抜き (desizing), 織物のしみ抜き (spotting), 絹和服の練抜き (stripping) などの精練加工分野のほか、最近では衣類のクリーニング (drycleaning, laundry, wetcleaning), 衣類および繊維製品の家庭用洗剤 (detergents), 原毛の洗浄 (scouring), ガーゼ, 包帯などの洗浄 (medical washing), 毛髪の洗浄 (shampooing) などの洗浄分野における酵素の利用が注目されている。

絹の精練¹⁻⁹⁾においては古くから中国において豚の膀胱 (膀胱中にはトリプシンが存在する) が経験的に用いられ、わが国においても柞蚕まゆ殻の水浸出液中や、蚕蛾唾液中にそれぞれセリシンを分解する酵素が見出され、その液を用いてまゆ繊維の精練が試みられた。またトリプシン、パペインなどが生糸の精練に試用され、良好な結果が得られたと報告されているが、しかしこれら動植物性のプロテアーゼは量的にも少なく、かつ高価なものであり、精練剤にはなり難い。現在では細菌、放線菌および糸状菌などを生産菌とする微生物プロテアーゼが絹糸布の精練に用いられるようになり、セッケン・ソーダ法に精練では比較的練りにくい縫糸、ちりめんなどの強撚糸および強撚糸使用織物の精練や、アルカリに弱い羊毛、レーヨン、アセテートなどとの交織、混紡織物の精練では特にプロテアーゼのすぐれた精練効果が賞用されている。

絹糸布の酵素精練ではセッケン・ソーダ法と異なり、繊維を損傷させることなく、繊維表面の多量のセリシンが均一に除去されるために、絹繊維の特性が十分生され

たすぐれた織物を得ることができるが、現在ではまだ精練用酵素のコストがかなり高いために、主に高級品の精練に向けられている。

一方富士絹、銘仙などの原料になる副産糸 (生ビソ、ビスなど) の絹紡精練^{1,7)}においては酵素の代りに微生物が直接精練に用いられ、腐化液または発酵液中の微生物が生産するプロテアーゼおよびリパーゼ作用が利用されている。

麻類、桑皮などの精練⁸⁾においては腐化液または発酵液中の菌体が生産するペクチナーゼおよびヘミセルラーゼなどの作用を利用して、じん皮繊維の繊維束の周囲にあるペクチン、リグニン、ゴム質、ヘミセルロースなどの不純物を分解除去し、繊維の軟化をはかる方法がとられてきた。

木綿および化学繊維の織布の糊抜き^{9,10)}においては原綿の精練廃液中に長時間浸せきする自然発酵による腐化法が古くから行なわれ、また 1857 年頃には麦芽アミラーゼが初めて捺染布の糊抜きに用いられた。木綿布、レーヨン布および合成繊維布などの製織時には多くの場合、たて糸糊として小麦、トウモロコシなどのでん粉が用いられるために、精練・漂白・染色に先だってこれらの糊を除去する操作が必要とされ、日本では 1905 年頃から黄麹菌アミラーゼが、ヨーロッパでは麦芽アミラーゼが用いられたが、1935 年頃からは現在の枯草菌を生産菌とする細菌 α -アミラーゼ (液化型アミラーゼ) が使用されるようになった。レーヨン、合成繊維などの織布では風合いの改善などをその主目的としてたて糸にゼラチンなどのたん白質糊が用いられる場合もあり、このたん白質糊を除去するために、現在では細菌、糸状菌などを生産菌とする微生物プロテアーゼが糊抜き剤として使用されている。

しかし近年天然繊維と化学繊維との交織・混紡などの織物が多くなるにつれて、糊剤も従来のでん粉、ゼラチンなどの天然糊剤から温水、希セッケン水などで比較的容易に除去されるポリビニルアルコール (PVA)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリアクリル酸ソー

Degumming of Silk Fabrics with Protease

MOTOI MINAGAWA

大阪市立大学家政学部 助教授

ダ (SPA) などの化学糊剤 (またはでん粉との混合糊剤) に変化してきたので、糊抜き操作には必ずしも酵素を必要としないケースも増す傾向がある。

織物のしみ抜きおよび練抜き¹¹⁾ においては古くから経験的にウグイスの糞 (上質の標品では 200~500 PU/g, Casein-Folin 呈色 B 法で測定) が用いられてきたが、現在では高単位の細菌プロテアーゼにおきかえられている。

衣類および繊維製品の商業クリーニング^{12,13,15)}ならびに家庭洗浄^{11,13-19)}においては主としてプロテアーゼ (シート類の洗浄にはアミラーゼを用いる場合もある) が単独に、あるいは洗剤に配合されて使用されている。ドライクリーニングでは血液、皮膚垢などのたん白質系汚れが特に除去されにくいために、1958 年頃から高単位のプロテアーゼがチャージソープとともに溶剤に可溶化される微量の水 (1~3 ml 水/l 溶剤) に溶解して使用され、ある程度の効果を示すことが認められている。しかしドライクリーニングのササラ液にプロテアーゼを用いる場合には 3~10% 量の水が可溶化されるので、たん白質汚れの除去にさらにすぐれた効果を示すことが認められている。またランドリーおよびウエットクリーニングでは病院、ホテル、旅館などから大量に放出される衣類、シート類の洗浄に細菌プロテアーゼや細菌アミラーゼが用いられ、一般の汚れとも、たん白質汚れやでん粉糊の除去にすぐれた効果を示すことが認められている。一方家庭洗浄においても血液、ミルク、皮膚垢などの多くのたん白質汚れを除去するために主としてプロテアーゼ (アミラーゼも含まれる) を配合したいわゆる酵素入り洗剤が市販されている。この種の洗浄を目的としたプロテアーゼの利用はかなり古くから行なわれている (O. Röme, 1913 年) が、実際に製品として市販されるようになったのは比較的最近であり、1963 年にオランダとスイスで、はじめて酵素入り洗剤が市販されて一般の注目をあび、1968 年から日本でも一部洗剤メーカーによって酵素入り洗剤が市販されるようになった。しかし、M. L. H. Flind, J. Pepys らの調査報告により、枯草菌を生産菌とするアルカリプロテアーゼを配合する洗剤工場の労働者に喘息に似た症状が発生することが明らかにされ、N. E. Jensen, C. Ducksbury らにより、洗剤中のプロテアーゼが皮膚刺激や皮膚炎を起すことが報告され、プロテアーゼの人体に対する影響が問題にされ、現在未解決の状態におかれている。衣類に付着するたん白質汚れは大気中からの細菌の感染をうけやすく、また洗浄液中の細菌の再汚染をひきおこしやすいので、衛生学上からみてもきわめて好ましくない²⁰⁾。したがってこの問題については人体に無害の安定性の高いプロテアーゼの開発の

面から解決することが望ましい。

原毛の洗浄²¹⁾においては特に汚れのひどい原毛を対象として、微生物リパーゼによる洗浄方法も研究されており、羊毛特有の風合いを乱すことなく、また羊毛を全く損失させずに、すぐれた洗浄効果を示すことが認められている。

ガーゼ、包帯などの洗浄²²⁾においては付着した膿血汁が、たん白質汚れの中でもきわめて洗浄しにくい汚れの一つであり、界面活性剤などの使用が医学面から避けられているために、温水洗浄と殺菌を兼ねた塩素系漂白剤による漂白処理によって再生が行なわれているので、その洗浄効果はさらに低くなる傾向が認められる。このような各種の化膿菌により浸出された膿血汁汚れの洗浄においてもプロテアーゼの使用がきわめて有効であることが認められている。

毛髪^{23,24)}においては最近リパーゼが利用され、特に界面活性剤との共存は水と皮脂の相互溶解度を増して、エステルと水との境界面を広げる作用が促進されるために洗浄効果が高められることが認められている。

皮膚の洗浄²⁵⁾においても古くからウグイスの糞などが経験的に洗顔剤として使用されてきたが、これは前記のように糞中に含まれるプロテアーゼの作用に基づくものと思われる。皮膚の洗浄は外部から付着する塵埃汚れや、細菌汚れ、内部から作られた汗に、皮脂、老化した角質層 (垢) あるいは不要な一部の角質層などを除去して、皮膚を清潔に保ち、正常な健康な生活作用を行なわせることを目的としているが、一方美容的な観点からも重視されている。皮膚は表皮、真皮、皮下組織からなり、洗浄の対象とするのは表皮角質層の表面である。プロテアーゼによる皮膚の洗浄においてはセッケンとは異なり、皮膚に刺激を与えたり、皮膚に損傷を与えることなく、ほとんど中性状態で老化した角質層に作用して分解し、除去しやすくする効果が認められ、特に除去しにくいミクロなしわと汗腺、毛穴などにたまった汚れた均一に除去する効果が認められる。またリパーゼによる皮膚の洗浄においてはプロテアーゼと異なり、皮脂 (食塩、リン酸塩、たん白質などの混合物が脂肪酸、コレステロールなどの油脂成分と弱い乳化状態にある) に作用し、皮膚の生理作用を正常に保ったまま、落ちにくい変質した皮脂や過剰の皮脂にほぼ中性状態で作用して均一に除去する効果が認められる。

以上のように酵素が精練・洗浄分野に広く利用されるようになった原因としては、従来のアルカリ塩、セッケンおよび合成洗剤のみでは除去しにくい汚れや不純物を容易に除去することができるということのほか、近年の微生物工業のめざましい発展により、使用目的に適合

第1表 家蚕ならびに野蚕まゆ繊維の一般的組成

蚕 品 種		水 分 量	フィブロイン	セリシン	アルコール抽出物	エーテル抽出物	灰 分
家 蚕 ま ゆ 繊 維		10.76%	72.92%	23.80%	2.59%	0.44%	0.92%
野蚕まゆ繊維	天蚕まゆ繊維	10.17	74.51	17.59	6.40	0.86	5.92
	柞蚕まゆ繊維	9.83	80.82	15.10	3.57	0.61	2.42
	タッサー蚕まゆ繊維	10.04	84.30	12.51	2.66	0.31	2.28
	ムガー蚕まゆ繊維	9.74	82.22	13.06	3.57	0.63	4.90
	エリ蚕まゆ繊維	9.81	89.76	7.73	2.08	0.26	1.71

第2表 家蚕ならびに野蚕セリシンのアミノ酸組成
(たん白質 100g 中のアミノ酸のg数)

蚕品種 アミノ酸		家セリシン蚕	柞セリシン蚕	天セリシン蚕	タセリシン蚕	ムセリシン蚕	エセリシン蚕
無極性アミノ酸	Glycine	8.66	10.17	12.24	10.21	9.50	4.14
	Alanine	3.51	1.78	2.23	2.20	1.81	2.71
	Valine	3.14	0.87	0.71	0.35	2.73	1.85
	Leucine	1.02	0.07	0.45	0.06	1.46	1.42
	Isoleucine	0.77	0.05	0.99	0.12	1.99	1.23
	Proline	0.66	0.55	0.20	0.18	0.45	0.35
	Phenylalanine	0.50	0.12	0.20	0.09	2.16	0.75
酸性アミノ酸	Aspartic acid	17.03	17.54	16.24	17.50	13.47	16.77
	Glutamic acid	7.46	9.58	8.69	8.63	9.68	11.73
塩基性アミノ酸	Arginine	6.07	7.64	7.03	5.06	3.63	5.22
	Histidine	1.88	4.50	4.29	3.91	3.82	3.29
	Lysine	4.95	3.24	2.91	3.58	3.51	9.44
オキシアミノ酸	Serine	27.32	22.41	19.36	18.77	21.61	25.99
	Threonine	7.48	14.28	14.54	18.29	17.24	7.24
	Tyrosine	4.43	6.57	6.46	6.60	6.79	3.67
含硫アミノ酸	Cystine	0.20	0.08	0.10	0.12	0.24	0.15
	Methionine	—	0.17	—	—	0.29	0.40
Total		95.08	99.62	96.64	95.67	100.38	96.35

第3表 家蚕ならびに野蚕セリシンのアミノ酸群分布

蚕品種 アミノ酸	家セリシン蚕	柞セリシン蚕	天セリシン蚕	タセリシン蚕	ムセリシン蚕	エセリシン蚕
無極性アミノ酸	19.20%	13.66%	17.61%	13.81%	20.02%	12.92%
酸性アミノ酸	25.76	27.22	25.80	27.31	23.06	29.58
塩基性アミノ酸	13.57	15.44	14.72	13.12	10.92	18.63
オキシアミノ酸	41.26	43.43	41.76	45.64	45.47	38.30
含硫アミノ酸	0.21	0.25	0.11	0.12	0.43	0.57

* アミノ酸の定量：たん白質 3mg, 4ml の 6N HCl, 115±1°C, 30 時間封管中で加水分解, Amino acid Auto-Analyzer MRK-II 型使用

した高単位の安定性の高い酵素が安価に大量に製造することができ、技術が確立されたことにも大きく基因するものと思われる。

そこで本文ではまず絹繊維を被覆しているセリシンの付着状態を電子顕微鏡で観察した結果と、絹の酵素精練におけるプロテアーゼの基質特異性や、酵素濃度、精練液の pH、精練温度および作用時間などの基本的な精練条件が精練効果におよぼす影響について記してみたいと思う。

2. セリシンの性状について

家蚕 (*Bombyx mori*) によって吐糸されたまゆ繊維の一般的組成についてみると、第1表のごとく、フィブロイン繊維 70~80%、セリシン 20~30% でまゆ繊維の 97% は純粋なたん白質であり、その他ロウ質物、炭水化物、色素、無機物などの少量の2次成分を含んでいるが、その割合は蚕品種や飼育条件などによってかなりの差異が認められている。また家蚕まゆを繰糸して得られる生糸にはさらに製糸薬剤やサナギ成分などが含まれ、ちりめんなどのよこ糸に用いる強撚糸にはさらに下漬油などがかなり多量に含まれている。

一方野蚕まゆ繊維の一般的組成についてみると、フィブロイン繊維は天蚕 (*Antheraea yamamai*) を除くと、80~90% で家蚕まゆに

比し著しく多く、セリシンは 10~20% で家蚕まゆに比し少なく、特にエリ蚕 (*Attacus ricini*) では 10% 以下のものが多く、著しく少ない傾向を示す。また 2 次成分は家蚕まゆ繊維に比し多く、特に、天蚕およびムガー蚕 (*Antheraea assama*) のまゆ繊維ではタンニン分、無機物が多くその傾向が著顕に認められる。野蚕まゆ繊維の一般的組成は蚕品種、産地などによりかなり大きく左右されるが、家蚕まゆ繊維とは異なる特徴を有している。

繊維の周囲を被覆し、単繊維間を固着させているセリシンは多くの場合、精練という操作によってロウ質物、炭水化物、色素、無機物などの 2 次成分と同時に除去されるが、その性状がきわめて複雑であるために、繊維上に不均一に残存し染色効果を低下させる。

セリシンのアミノ酸組成の特徴としては第 2, 3 表のごとく、家蚕セリシンではセリン、スレオニンなどのオキシアミノ酸が著しく多く、アスパラギン酸、グルタミン酸などの酸性アミノ酸や、アルギニン、リジンなどの塩基性アミノ酸も比較的多く含まれ、無極性アミノ酸を主体とする結晶性の高いフィブロインとは著しく異なっている。

野蚕セリシンでは水酸基のような極性基をもつオキシアミノ酸が家蚕セリシンよりも一般に多く含まれ、特にタッサー蚕 (*Antheraea mylitta*)、ムガー蚕、柞蚕 (*Antheraea pernyi*) まゆのセリシンに顕著な差異が認められる。またカルボキシル基のような極性基を側鎖にもつ酸性アミノ酸はエリ蚕、タッサー蚕、柞蚕まゆのセリシンに多く、塩基性側鎖をもつ極性アミノ酸は、エリ蚕、天蚕まゆのセリシンに多いことが認められる。一方不活性側鎖をもつ無極性アミノ酸は一般に家蚕セリシンに比し少なく、特にエリ蚕およびタッサー蚕まゆのセリシンにその傾向が顕著に認められる。

このようにセリシンの化学構造を左右するアミノ酸組成には種属特性性が顕著に認められる。

なおセリシンの溶解性についてはアミノ酸組成以外にも 2 次成分や、セリシンの層状構造や、製糸および燃糸工程に関連しておこる膨潤・乾燥・固化などが大きく影響することが認められている。

家蚕まゆ繊維のセリシンの被覆状態をレプリカ試料により電子顕微鏡下で観察すると、外層部位まゆ繊維の表面では Plate 1 のごとく、セリシンは繊維の長さの方向に、大きい波形状構造を有して繊維を被覆しているが、中層部位から内層部位にかけてのまゆ繊維では、一般に比較的なめらかな形状を示している。

また外層部位から中層部位にかけてのまゆ繊維においては部分的に多量のセリシンが塊状に存在するのが認められるが、一般には Plate 2 のごとく、セリシンは不均

Plate 1 外層部位まゆ繊維の表面
Carbon-Replica, Cr-shadowing, 電子顕微鏡

Plate 2 家蚕まゆ繊維 (光学顕微鏡)

Plate 3 生糸の表面構造
Carbon-Replica, Cr-shadowing, 電子顕微鏡

Plate 4 生ちりめんのたて糸の表面
走査型電子顕微鏡

Plate 5 生ちりめんのよこ糸の表面
走査型電子顕微鏡

一に、2条のフィブリン繊維を固着している状態が認められる。

一方生糸の表面におけるセリシンの被覆状態についてみると、Plate 3 でも明らかなように、セリシンはまゆ繊維に比し、比較的なめらかな形状で繊維の表面を被覆している状態が認められるが、浅煮繭で繰糸した生糸や、低温で繰糸した生糸の表面では、きわめて不均一な被覆状態を示すことが認められる。

つぎに生ちりめんの繊維表面を走査電子顕微鏡により直接観察すると、無然りのたて糸の表面では Plate 4 のごとく、セリシンの被覆状態が生糸の場合に比し、きわめて不均一になり、よこ糸方向に流れる傾向が認められる。

このような現象は製織時における、よこ糸の打込みなどに関連した機械的作用に基因するものと思われる。

一方強然のよこ糸の表面では Plate 5 のごとく、セリ

シンが強く、単繊維間を固着している状態が認められるが、単繊維の表面のセリシンの被覆状態は生糸の場合に比しきわめて不均一になり塊状を呈して付着する状態が多く認められる。ちりめんのよこ糸には湿式の強然糸が使用されるので、膨潤したセリシンが撚糸時に表面に絞り出されるためと思われる。

このように家蚕糸の表面を被覆するセリシンは、まゆから織物に至る諸工程中に加えられる膨潤、乾燥、熱作用や、まさつなどの機械的作用によって形状ならびに性状が変化し、精練にかなりの影響をおよぼすものと思われる。

他方野蚕まゆ繊維のセリシンは外層部位においてしばしば部分的に、塊状に付着している状態も認められるが、一般に家蚕糸に比し少なくなめらかに繊維を被覆している状態が認められる。

また野蚕糸のセリシンは一般に単繊維間の固着が弱く、

家蚕セリシンとはかなり異なる性状を示す。

3. プロテアーゼによる絹糸布の精練について

生糸、撚糸および生織物の精練は繊維の表面を被覆しているセリシンや、単繊維間を固着させているセリシンなどを除去すると同時にロウ質物、炭水化物、色素、無機物などの少量の2次成分ならびに製糸薬剤、サナギ成分、下漬剤などの不純物なども除去して、漂白ならびに染色効果を高め、さらに絹特有の風合いを付与するきわめて重要な基礎加工の一つである。

絹の精練には現在主としてセッケンとケイ酸ソーダ、炭酸ソーダ、重炭酸ソーダ、リン酸ソーダなどのアルカリ性塩とが用いられ、高温のアルカリ性精練液に対するセリシンとフィブロインの溶解度の差を利用して、セッケン精練法、ソーダ精練法およびセッケン・ソーダ精練法などが一般に広く行なわれている。

セッケン精練は光沢が良く、手触りの良い練糸布が得られるが、精練に長時間を要し、また練りむらなどをおこしやすく、水質によってはセッケンカスによるクモリ（またはモヤ、アクダマリ）を生じ、染めむらをひきおこす欠点や、コストが高くなるなどの多くの欠点を有している (Plate 6)。

Plate 6 セッケンで精練した絹繊維の表面
Carbon-Replica, Cr-shadowing, 電子顕微鏡

ソーダ精練は比較的簡単に、しかも安価にできる特徴を有するが、風合いが悪く、精練液のアルカリ性が強いために、適精練に調節することがむずかしく繊維の損傷をまねいて過精練になりやすい欠点を有している。

セッケン・ソーダ精練はセッケン液にケイ酸ソーダ、炭酸ソーダなどのアルカリ性塩が添加され、セッケンの働きを助けて精練効果を増大するので、白上りも良く、操作が比較的簡単で、しかも柔らかい手触りの練糸布が得られると言われているが、実際には処理が少し強すぎたり、精練液の対流や機械的作用によって Plate 7, 8 のごとく、絹繊維の表面に毛羽立ちが生じて損傷したり、織面にはすれが発生して外観を損ねる場合が多く、また処理が多少弱ければセリシンは不均一に繊維上に残存する場合がきわめて多く、特に袋練りにおいてその傾向が顕著に認められる。

このように練りむらとして不均一に繊維表面および単繊維間に残留するセリシンはフィブロイン繊維に比し、染色性が一般に高いので、染めむらの一因をなす可能性が大きい。

Plate 7 過精練状態における絹繊維の表面
上：ケイ酸ソーダ添加
下：炭酸ソーダ添加
Carbon-Replica, Cr-shadowing,
電子顕微鏡

Plate 8 過精練状態における絹繊維の表面
上：重炭酸ソーダ添加
下：トリポリリン酸ソーダ添加
Carbon-Replica, Cr-shadowing,
電子顕微鏡

またちりめん、着尺羽二重などの織組織の密な厚手の後練繊維物では一般に精練条件が強くなり、繊維表面にフィブリルの毛羽立ちが部分的にあるいは全面に発生する場合も多く、これらのフィブリルがもつれて Plate 9, に示されるようなラウジネス (Lousiness) 欠点に成長する傾向が認められる。

近年セリシンを特異的に加水分解するたん白質分解酵素 (Proteolytic enzyme または Protease) を利用する酵素精練法もすでに一部工業化されている。

3.1 プロテアーゼの基質特異性が精練効果におよぼす影響について

プロテアーゼはたん白質やペプチドに作用してペプチド結合部の加水分解を触媒する酵素であるが、絹繊維などの結晶性の高い繊維状たん白質には作用せず、セリシンなどの非結晶性たん白質にきわめて良く作用して、これを低分子化し、精練効果を高める特徴を有している。

そこでまず基質特異性の異なる 26 種類のプ

ロテアーゼを用い、生羽二重 (全セリシン量: 25.73%) を規定条件 (精練液中の酵素活性, 100 PU/ml, $40 \pm 2^\circ\text{C}$) および $65 \pm 2^\circ\text{C}$, 120 分間と一定にした) 下で処理し、プロテアーゼの基質特異性が精練効果におよぼす影響についてみると、第 4 表のごとく、使用した各種プロテアーゼ間にはセリシンに対する酵素作用にかなりの差異があり、精練効率に著しい影響をおよぼすことが認められ、精練時の処理温度によってもまたかなりの差異が認められる。

天然プロテアーゼではトリプシン ($40 \pm 2^\circ\text{C}$) が、中性微生物プロテアーゼでは *Bacillus subtilis* var. を生産菌とする細菌プロテアーゼⅢ ($65 \pm 2^\circ\text{C}$)、細菌プロテアーゼⅤ ($40 \pm 2^\circ\text{C}$, $65 \pm 2^\circ\text{C}$)、*Aspergillus oryzae* を生産菌とする糸状菌プロテアーゼⅠおよびⅡ ($40 \pm 2^\circ\text{C}$) が、アルカリ性微生物プロテアーゼでは *Bacillus subtilis* var. を生産菌とする細菌プロテアーゼⅦ, Ⅷ およびⅩ ($40 \pm 2^\circ\text{C}$, $65 \pm 2^\circ\text{C}$)、*Aspergillus oryzae* を生産菌とする糸状菌プロテアーゼⅢ ($40 \pm 2^\circ\text{C}$, $65 \pm 2^\circ\text{C}$)、*Fungi imperfecti* を生産菌とする不完全菌プロテアーゼ ($40 \pm 2^\circ\text{C}$, $65 \pm 2^\circ\text{C}$) がそれぞれ精練効率を高める特

Plate 9 絹織物上のラウジネス (光学顕微鏡)

Plate 10 ラウジネスの微細構造 (電子顕微鏡)

第4表 プロテアーゼの基質特異性が精練効果におよぼす影響について

酵 素		精練効率 (%)	
		40±2°C	65±2°C
動植物性プロテアーゼ	パン	18.69	43.06
	トリブシン	67.00	26.35
	ペブシン	4.74	21.45
中性微生物プロテアーゼ	細菌プロテアーゼ I	19.24	18.42
	" II	15.66	21.92
	" III	27.75	51.50
	" IV	21.34	34.67
	" V	90.28	72.50
	糸状菌プロテアーゼ I	67.90	24.21
	" II	66.30	36.65
	放線菌プロテアーゼ I	34.47	23.09
アルカリ性微生物プロテアーゼ	" II	3.11	4.12
	細菌プロテアーゼ VII	82.20	87.06
	" VIII	39.84	46.06
	" IX	12.75	13.60
	" X	28.49	16.36
	" XI	41.39	37.58
	" XII	16.52	13.33
	" XIII	25.22	15.12
	" XIV	24.02	21.45
	" XV	17.76	11.15
酸性微生物プロテアーゼ	糸状菌プロテアーゼ III	42.52	35.37
	" IV	9.37	11.39
	不完全菌プロテアーゼ	40.81	36.81
酸性微生物プロテアーゼ	糸状菌プロテアーゼ V	12.40	9.91

第1図 精练液中の酵素活性が精練効果におよぼす影響

- : 細菌プロテアーゼ V (pH 7, 50°C)
- : 糸状菌プロテアーゼ I (pH 7, 40°C)
- : 細菌プロテアーゼ VII (pH 10, 65°C)
- : 細菌プロテアーゼ VIII (pH 10, 55°C)

第2図 プロテアーゼの pH 特性

- A₁: アルカリ性プロテアーゼ
- A₂: アルカリ性プロテアーゼ
- B: 中性プロテアーゼ
- C: 酸性プロテアーゼ

第3図 プロテアーゼの pH 特性が生糸の精練効果におよぼす影響

- : アルカリ性細菌プロテアーゼ VII
- : 中性細菌プロテアーゼ III
- : 酸性糸状菌プロテアーゼ V

性を有し、特に中性細菌プロテアーゼ V およびアルカリ性細菌プロテアーゼ VII では他の酵素に比し、著しく高い精練効率を示し、Endopeptidase 力を主体とする本酵素はすぐれた絹精練用酵素として適当と思われる。

このように絹精練に適応したプロテアーゼは種々のペプチド結合を無差別にかつ強力に分解する基質特異性の広い酵素であることが必要と思われる。

3.2 精练液中の酵素活性が精練効果におよぼす影響について

細菌プロテアーゼ V、糸状菌プロテアーゼ I、細菌プロテアーゼ VII および VIII などの基質特異性の異なる 4 種類のプロテアーゼを用い、生ちりめん (全セリン量:

27.89%)を規定条件(各プロテアーゼの最適 pH および最適温度を用い、120 分間処理した)下で処理し、精練液中の酵素活性が精練効果におよぼす影響についてみると、第1図のごとくなり、使用したプロテアーゼの基質特異性の差異は精練効果にかなり影響をおよぼすことが認められるが、しかしいずれのプロテアーゼにおいても精練液中の酵素活性が増すにつれて、精練効率が増大し、精練液中の酵素活性が 100 PU/ml (プロテアーゼ活性は Casein-Folin 呈色B法に準じて測定) 近くではほぼ平衡に達することが認められる。

3.3 プロテアーゼの pH 特性が精練効果におよぼす影響について

プロテアーゼはそれぞれ最適を有しており、酸性プロテアーゼ、中性プロテアーゼおよびアルカリ性プロテアーゼなどの3種類に大別される(第2図)。

そこでまず pH 特性の異なる中性細菌プロテアーゼⅢ、アルカリ性細菌プロテアーゼⅦおよび酸性糸状菌プロテアーゼⅤなどの3種類のプロテアーゼを用い、pH 3~10 の精練液で生糸(全セリシン量: 23.78%)を規定条件(使用プロテアーゼの最適温度、120 分間、M/50 の緩衝液使用)下で精練し、プロテアーゼの pH 特性が精練効果におよぼす影響についてみると、第3図のごとく、中性プロテアーゼでは精練液の pH 7 前後で、アルカリ性プロテアーゼでは pH 9~10 でそれぞれ精練効率が最高に達することが認められるが、酸性プロテアーゼでは基質特異性が大きく影響してきわめて低い精練効率を示しあまり明確な pH 効果を判定することができない。

このように中性プロテアーゼおよびアルカリ性プロテアーゼの pH 特性はほとんどそのまま精練効果にあらわれるが、一般に精練液の pH がアルカリ性になるほどセリシンは除去しやすくなる傾向が認められる。

3.4 プロテアーゼの温度特性が精練効果におよぼす影響について

一般のプロテアーゼはほとんどすべて 40~65°C に温度特性をもつ、いわゆる中温プロテアーゼであるが、65~80°C に最適温度をもつ耐熱性のすぐれた高温プロテアーゼ(*Bacillus thermoproteolyticus* Rokko を生産菌とするプロテアーゼ)などもある。

そこでまず温度特性の異なる中性糸状菌プロテアーゼⅠ、およびアルカリ性細菌プロテアーゼⅦなどの2種類の中温プロテアーゼと、耐熱性を有する中性細菌プロテアーゼⅥなどの高温プロテアーゼの4種類の微生物プロテアーゼを用い、室温(25°C)から 80°C までの精練温度により、生糸(全セリシン量: 23.78%)を規定条件(使用プロテアーゼの最適 pH, 120 分間)下で精練し、プロテアーゼの温度特性が精練効果におよぼす影響につ

いてみると、第4図のごとく、各プロテアーゼの基質特異性により精練効果にはかなりの差異が認められるが、プロテアーゼの温度特性はほぼそのまま精練効果にあらわれ、中温プロテアーゼでは 40~60°C の処理で精練効率が最高に達し、高温プロテアーゼでは 65~80°C の処理で精練効率がほぼ平衡に達することが認められる。

このようにプロテアーゼによる絹糸布の精練においては使用するプロテアーゼの温度特性と前記特性などを十分に生かした適正な精練条件を選ぶことが必要と思われる。

3.5 プロテアーゼによる精練時間が精練効果におよぼす影響について

第4図 プロテアーゼの温度特性が生糸の精練効果におよぼす影響

- : 中性糸状菌プロテアーゼⅠ (40°C)
- : アルカリ性糸状菌プロテアーゼⅦ (60°C)
- : 中性細菌プロテアーゼⅥ (65~80°C)

第5図 プロテアーゼによる精練時間が精練効果におよぼす影響

- : 生糸, ○: 縫糸, ●: 生羽二重
- : 生ちりめん

第6図 セッケンソーダ法によるちりめんの精练
 ●：ちりめん織物（全セリシン量：27.89%）
 ◐：ちりめんのたて糸
 ○：ちりめんのよこ糸

アルカリ性細菌プロテアーゼⅦを用い、生糸（全セリシン量：23.78%）、縫糸（全セリシン量：25.19%）、生羽二重（全セリシン量：25.73%）およびちりめん（全セリシン量：27.89%）などの4種類の絹糸布を規定条

第7図 セッケンソーダ法によるちりめん用よこ糸の精练
 ○：撚り回数 3030 T/m, 撚り戻率 39%, 21 d×10本
 ●： " 3200 " " 47% "
 ◐： " 3770 " " 66% "
 ●： " 3850 " " 43% "

件（精练液中の酵素活性 100 PU/ml, $65 \pm 2^\circ\text{C}$ ）で精练し、精练時間が、精练効果におよぼす影響についてみると、第5図のごとく、精练時間が増すと精练効率も増大するが、生糸、生羽二重、縫糸、ちりめんの順に精练しにくくなり、糸の撚り数や、織物の糸密度などが、精练効果を大きく左右することが認められる。

3.6 プロテアーゼによるちりめんの精练について

ちりめんは、たて糸に無撚りの生糸と、よこ糸には生糸の弾性的性質を巧みに利用し、糸内部に撚り戻り応力をできるだけ多く有する 3000~4000 T/m の強撚糸とを使用した正則平組織の後練織物で、しば寄せ、精练仕上げ処理してセリシンを除去し、よこ糸の撚り止め効果を解いて撚り戻りの活性化をはかり、布面に特有のしぼを生ぜしめた弾性に富んだ織物である。

したがってちりめんの精练においてはたて糸とよこ糸の精练条件が著しく異なり、他の生織物よりきわめて高度の技術が要求される。

現行法におけるちりめんの精练には主としてセッケンと、ケイ酸ソーダ、炭酸ソーダなどのアルカリ性塩とが用いられており、第6図のごとく、よこ糸が精练しにくいためにアルカリ性の強い精练液で高温長時間処理が行なわれるので、常にたて糸が過精练になる傾向が認め

第8図 アルカリ性プロテアーゼによるちりめんの精练
 E：アルカリ性細菌プロテアーゼⅦによる酵素処理 (pH 10.0, $65 \pm 2^\circ\text{C}$)
 B：漂白処理 ($95 \pm 2^\circ\text{C}$)
 D：ちりめんの全セリシン量 (26.41%)
 ●：精练液中の酵素活性 10 PU/ml
 ●： " 25 PU/ml
 ◐： " 50 PU/ml
 ●： " 75 PU/ml
 ○： " 100 PU/ml

Plate 11 しば立て処理後のちりめんの表面
走査型電子顕微鏡

Plate 12 アルカリ性細菌プロテアーゼにより
精練したちりめんの表面 (65 ± 2°C,
3 時間処理) 走査型電子顕微鏡

Plate 13 アルカリ性細菌プロテアーゼにより
精練したちりめんの表面 (95 ± 2°C,
に昇温後 3 時間処理)
走査型電子顕微鏡

第9図 アルカリ性プロテアーゼによる生ちりめんの精練
 ○：酵素処理 (65±2°C)
 ●：漂白処理 (95±2°C)
 A：酵素処理 1 時間後に昇温
 B " 2 "
 C " 3 "

られ、一方精練時間を増すと、たて糸とよこ糸との間の練減率の差が少なくなる傾向も認められる。

このようにセリシンとフィブロインのアルカリに対する溶解度の差を利用する現行のセッケン・ソーダ精練法では精練条件の著しく異なる、たて糸とよこ糸を同時に適精練することは、きわめてむずかしいものと思われる。

また撚り回数ならびに撚り戻率の異なる 4 種類のちりめん用よこ糸 (いずれも 21 d×10 本) を用い、セッケン・ソーダ法により規定条件下で精練すると、第 7 図のごとく、3000 T/m 以上の強熱糸間においては糸の撚り回数の他に撚り戻率が精練の難易に大きく関連し、撚り戻率の大きい糸は、概して精練しにくいことが認められる。

なお 200 T/m から 3000 T/m の各種の撚糸においては、撚り回数が増すにつれて、急激に精練しにくくなることも認められている。

従来の絹糸布の酵素精練においてはアルカリ浴に弱い中性微生物プロテアーゼが用いられてきたために、酵素作用が容易に行なわれるようにセリシンをあらかじめ膨潤軟化させておく前処理 (第一工程) と酵素処理 (第二工程) とを分離し、最後に分解されたセリシンおよび繊維に付着している酵素などを完全に除去して均一な練糸布を得るための後処理 (第三工程) を行なう、いわゆる三浴式の処理が行なわれてきた。

しかし近年開発されたアルカリ性プロテアーゼによる

絹糸布の精練においては従来からの中性プロテアーゼによる精練の場合と異なり、酵素の pH および温度特性がセリシンの除去に有利であるばかりでなく、アルカリ性緩衝液中でのセリシンの特性をも同時に利用しうるので、一浴式の精練が可能になり、操作が簡略化される特徴を有する。

アルカリ性細菌プロテアーゼ VII を用い、生ちりめん (全セリシン量：26.41%) を規定条件 (精練液中の酵素活性 10~100 PU/ml, M/10 の pH 10 の緩衝液, 65±2°C, 3 時間) 下で精練し、引続き精練液をそのまま 95±2°C まで昇温して 1~3 時間処理すると、第 8 図のごとく、精練液を 95±2°C に昇温すると、その過程でプロテアーゼは失活するが、酵素処理において低分子化されたセリシンは pH 10 の緩衝液の作用により溶解度を増し、急激に精練効果が高めることが認められる。また精練液中のプロテアーゼ活性を増すにつれて練減率が增大し、精練液中のプロテアーゼ活性を 75~100 PU/ml にすると、95±2°C に昇温後 2~3 時間で完全精練されることが認められる (Plate 11~13)。

つぎにアルカリ性細菌プロテアーゼ VII を用い、生ちりめん (全セリシン量 26.41%) を規定条件 (精練液中の酵素活性 100 PU/ml, M/10 の pH 10 の緩衝液, 65±2°C, 1~3 時間) 下で精練し、酵素処理時間が 95±2°C に昇温後の精練効果におよぼす影響についてみると、第 9 図のごとく、酵素処理における精練液の温度を処理途中から昇温すると練減率はいずれも急激に増大するが、酵素処理時間を増して、セリシンの低分子化を増すと、95±2°C に昇温後の処理時間が短縮される傾向が認められる。

以上のようにアルカリ性細菌プロテアーゼによる、生ちりめんの精練においては精練液の温度を酵素処理途中から昇温すると、精練効果が著しく増大するので、95±2°C まで昇温した後に、適量のヒドロサルファイトなどの漂白剤を添加し、pH 10 以下の精練液中でちりめんを処理すると、網繊維のアルカリによる損傷が防止され、過精練になる欠点がなくなり、常に均一に精練され、しかも一浴式で精練操作も簡略化される特徴を有することが認められる。

4. お わ り に

アルカリ性プロテアーゼによる絹糸布の精練は従来からの中性プロテアーゼによる精練に比し、酵素の特性とアルカリ液中でのセリシンの特性とを同時に利用しうるので、きわめて効果的にセリシンが除去され、しかも精練操作がかなり簡略化される特徴を有するので、今後広く工業部門への応用が期待される。

文 献

- 1) 平塚英吉, 皆川 基; 蚕科研究報, 10, 99(1962)
- 2) 皆川基; 織学誌, 16, 507 (1960)
- 3) 皆川基; 繊維, 13, 1, 40., 13, 3, 23., 13, 4, 19., 13, 8, 42., 13, 9, 21., 13, 10, 21., 13, 11, 19 (1961)
- 4) 後藤泰一; 織工誌, 5, 4, 205 (1939)
- 5) 猪又正雄; 蚕糸彙報, 81, 23 (1963)
- 6) 土屋幾雄; 日蚕雄, 36, 120 (1967)
- 7) 片桐英朗, 中浜敏雄; 農化誌, 13, 1003, 13, 1007 13, 1017(1937), 14, 243(1938), 15, 1042(1939), 17, 165(1941)
- 8) 片桐英朗, 中浜敏雄; 農化誌, 16, 1151(1940)
- 9) 日本學術振興会; 染色加工講座, 1, 204, 4, 57 (1958)
- 10) V. Wuidbichler; *Melliand Textilber*, 37, 3297 (1956)
- 11) 皆川基ら; 繊維消費科学会誌, 10, 2, 8(1969)
- 12) 永沢信ら; 洗濯しみ抜き法(高陽書院), 45(1966)
- 13) 皆川基ら; 繊維消費科学会誌, 11, 5, 19 (1970)
- 14) 皆川基; 第1回被服整理学セミナー(日本家政学会)要旨, 117 (1968)
- 15) 皆川基; 第4回被服整理学セミナー(日本家政学会)要旨, 103 (1971)
- 16) 皆川基ら; 繊維消費科学会誌, 10, 2, 2 (1969)
- 17) 山地安夫; 第72回関西石油化学談話会要旨(1968)
- 18) T. Cayle; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 46, 515 (1969)
- 19) R. P. Langguth et al; *Soap Chem Spec.*, 60 (1969)
- 20) 皆川基, 奥山春彦; 第3回洗浄に関するシンポジウム, 12-1 (1971)
- 21) 皆川基ら; 大阪市立大学家政学部紀要, 16, 17 (1968)
- 22) 皆川基ら; 大阪市立大学家政学部紀要, 17, 73 (1969)
- 23) 皆川基; *Cosmetic Medicine*, 8, 1 (1969)
- 24) 皆川基; *Cosmetic Medicine*, 8, 2 (1970)
- 25) 皆川基; *Cosmetic Medicine*, 9, 2 (1971)

(昭和46年11月12日受理)

第7回「日本科学技術情報センター丹羽賞」受賞候補者募集

表記に関し、わが国の科学技術情報活動の一層の発展をはかることを目的として、情報科学技術の分野で、すぐれた業績をあげられた方を表彰いたします。

該当の候補者があります場合は、下記宛へ申請書および要項の書類をご請求下さい。

申請申込み期日：昭和47年2月20日(日)必着

〒100 東京都千代田区永田町 5-2 日本科学技術情報センター総務課内

「丹羽賞」事務局 Tel (03) 581-6411