

# セルラーゼによる剛直なセルロース系繊維の改質

加工技術部 佐藤嘉洋、丹羽隆治

## 1. はじめに

現在、消費者の自然回帰志向により天然繊維が再注目され、天然繊維の風合いの改質に酵素が利用され始めている。酵素の利点として、温和な条件で加工できるため、環境に優しい加工方法として今後の展開が期待されている。特に本研究では、最近話題になっているケナフに注目し、その酵素処理特性を評価した。

ケナフの特徴として、成長速度が著しく速く、炭酸ガス吸収効果が高いことが挙げられる。これらの理由から、炭酸ガスによる温室効果をやわらげ、地球温暖化防止に効果を発揮することが期待できる。さらに、単位面積当たりの繊維の生産量が植物中、もっとも多いという報告もあり、アメリカ・ケナフ学会ではケナフを“我々の未来の繊維”(Fiber for our Future)と位置付けている。<sup>1,2)</sup>

しかし、ケナフは靱皮繊維のため、硬質であり、用途が限定されている。そこで、環境に優しい繊維加工である酵素処理により、その風合い等の繊維特性を改質し、衣料やインテリア織物などへの用途展開を図ることを目的とし、その繊維加工特性を検討した。

## 2.1 実験方法

### 2.1.1 各種市販酵素の検討

各種市販酵素が繊維に及ぼす影響を検討するために、市販酵素のセルラーゼ活性をカルボキシメチルセルロース(CMC)の液化力として評価した。本実験ではより環境に優しい中性(pH7)での酵素処理の評価を検討した。

具体的にはCMCの粘度低下測定によりセルラーゼ(CMCase)活性を算出した。

CMCは(分子量180,000:セロゲンWS-C:第一製薬工業(株)製)を用いた。

粘度低下は回転粘度計を用い以下のように測定

した。なお、本実験はpH7で行った。

1% CMC溶液5mlに、一定濃度で希釈した市販酵素溶液1mlを加え40℃で5分間反応させた。酵素活性は、次式に従って、CMC液化力として算出した。

CMCase活性(units/ml)

$$= [(1/\eta_s) - (1/\eta_0)] \times 1/\text{反応時間 (min)}$$

$\eta_s$ : 反応後の粘度,  $\eta_0$ : 反応前の粘度 (blank)

得られた結果から、使用した市販酵素の中で最もCMCase活性が低かったセルソフトウルトラLを基準とし、各種酵素の試験糸に対する酵素量(% o.w.f)を決定し、実験を行った。

それぞれの市販酵素のCMCase(units/ml)および試験濃度(% o.w.f)は表1のとおり。

表1 各市販酵素のCMCaseと試験濃度

市販酵素名	CMCase (units/ml)	% owf	メーカー名
セルソフトL	286	0.04	ノボノルディステック クインダストリー
セルソフトプラスL	145	0.08	〃
セルソフトウルトラL	11	1.0	〃
デニマックス992L	195	0.05	〃
デニマックスBT	677	0.016	〃
デニマックス362S	583	0.018	〃
セルラーゼA	807	0.013	アマノエンザイム
セルラーゼT	741	0.015	〃

### 2.1.2 試料

試料にはケナフ糸 トスコ(株) 麻番手7番(綿番手2番相当)を使用した。

### 2.1.3 酵素処理条件

振とう器付き高温槽で振とうさせた。処理条件を以下に示す。

試料 糸かせ 約0.25g

処理温度 60℃×5時間

浴比 1:400

振とう速度 120回/分

pH リン酸緩衝液 (pH7)

### 2. 1. 4 減量率測定

酵素処理後、水酸化ナトリウムを添加し (pH12)、直ちに酵素を失活させた。続いて水洗、105℃で乾燥した。減量率は酵素処理前後の乾燥重量より求めた。

### 2. 1. 5 力学的特性

引張破断強度はテンシロンを用い、65% RH、20℃で測定した。測定条件は試験長 50mm、引張速度 5mm/minとした。

柔軟性は純曲げ試験機 (カトーテック製) により、曲げ剛性を測定した。

## 3. 1 結果及び考察

各種市販酵素を用いた減量率を図1に示す。どの酵素においても、ブランクの緩衝液との差はほとんど見られなかった。また、引張試験および曲げ剛性試験の結果も、明瞭な差は見られなかった。これは、セルラーゼは酸性側 (pH5付近) に至適pHを有するものが多く、また実験濃度もかなり低いため、この条件下では、ケナフ系には有効に作用しなかったと考えられる。そこで、セルラーゼの至適pHでの検討を行った。

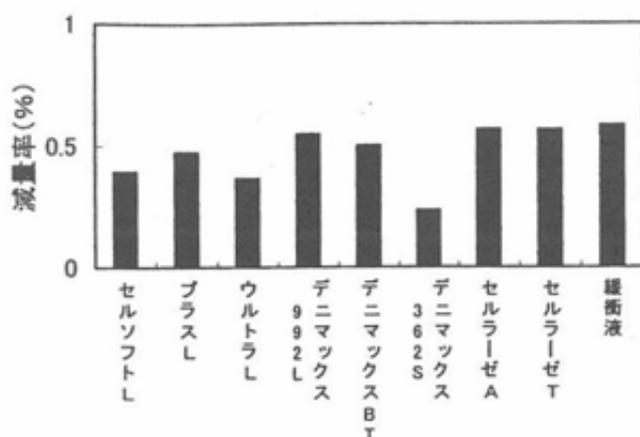


図1 各種酵素の減量率

## 2. 2 実験方法

### 2. 2. 1 C<sub>1</sub>およびC<sub>0</sub>酵素を用いた実験

セルラーゼの至適pHでの検討を行うにあたり、前記実験結果から「セルラーゼT」と「セルラーゼA」を使用酵素に選定した。これは、今回用いた市販酵素のなかで、高いCMCase活性を有し、かつタイプの異なるセルラーゼであるからである。すなわち、セルラーゼTはエキソ型C<sub>1</sub>酵素、セルラーゼAはエンド型C<sub>0</sub>酵素である。ここで、セルラーゼのセルロース分解挙動を図2に示す。

セルラーゼはβ-1,4-グルコシド結合を開裂させる酵素の総称であり、作用様式の異なった多数の酵素の複合体である。分解当初、セルロースをランダムに加水分解するエンド型C<sub>0</sub>酵素が働き、続いてエキソ型C<sub>1</sub>酵素がセルロース鎖の分子末端からセロビオース単位で加水分解すると考えられている。<sup>3-4)</sup>そこで、タイプの異なるセルラーゼを使用し、ケナフ系の諸物性に及ぼす影響を評価した。



図2 セルラーゼによるセルロースの分解の模式図<sup>3)</sup>

使用酵素及び試験条件を以下に示す。試料、減量率測定、破断強度、曲げ剛性ともに前記実験方法と同様とした。

前処理 精練 100℃×2h  
 水酸化ナトリウム 2g/l  
 非イオン界面活性剤 1g/l  
 使用酵素 C<sub>1</sub>酵素 セルラーゼT「アマノ」  
*Trichoderma viride*  
 C<sub>x</sub>酵素 セルラーゼA「アマノ」  
*Aspergillus niger*

試料 糸かせ 約1g  
 濃度 1% .o.w.f  
 温度 50℃  
 浴比 1:50  
 振とう速度 150回/分  
 pH 酢酸緩衝液 (pH4.8)

### 3.2 結果及び考察

セルラーゼT及びAを用い、ケナフ糸に対し酵素処理を行った。処理時間と減量率の関係を図3に示す。セルラーゼAの減量率は処理時間とともにわずかに増加し、4時間ではほぼ一定の値を示した。一方、セルラーゼTは1時間処理で大きく減量し、4時間処理まで減量率は増加した。4時間処理においてセルラーゼTはAに比較して約3倍の減量率を得た。これは、セルラーゼTにはエキソ型セルラーゼの他に、エンド型も含まれており(実験2.1のCMCase測定の結果より)、その協同効果作用に起因すると考えられる。すなわち、セルラーゼAではセルロース分子鎖をランダムに切断するのに対し、セルラーゼTではエンド型分解に加え、分子鎖を非還元末端から順次セロビオース単位で切断するエキソ型分解作用が働いているためと考えられる。

次にセルラーゼTとAを混合し、その混合効果を減量率より検討した。混合率は0.5+0.5% .o.w.fとした。酵素処理を1,2,4時間行った減量率を図4に示す。セルラーゼT+Aの値、それぞれ単独の減量率から予想される値よりも低いものとなった。

セルラーゼAに含まれるなんらかの成分がTの働きを阻害したものと思われる。今回は同じセル

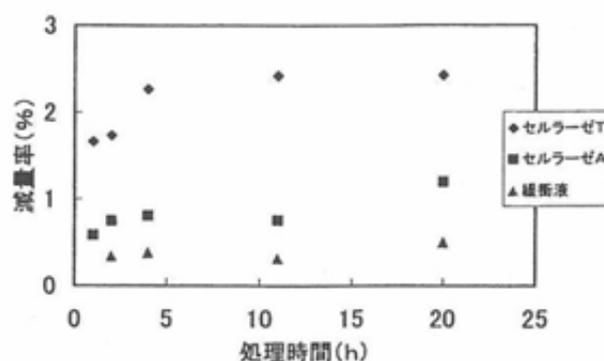


図3 処理時間と減量率の関係

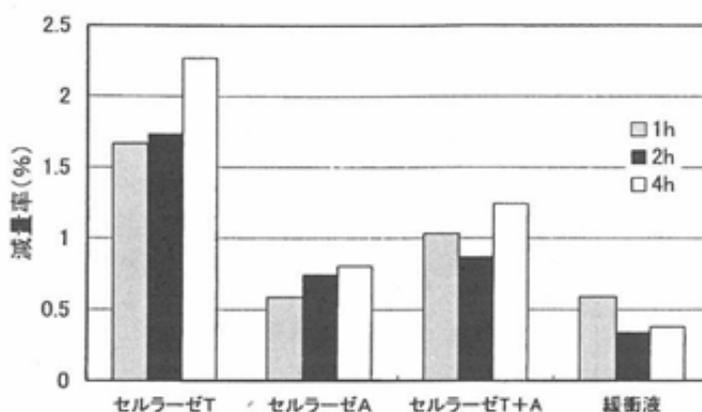


図4 セルラーゼTとAの混合効果

ラーゼ同士の混合であったが、異なる酵素(例えばリグニン分解酵素)を作用させることにより、一層の減量効果や繊維の物性改善効果が期待できる。混合酵素の検討は今後の課題である。

図5に破断強度保持率と処理時間の関係を示す。破断強度はケナフ糸の太さむらの影響を少なくするため、得られた破断強度を試験片重量で割り算出した。処理時間が長くなるにつれ、セルラーゼTは漸次、破断強度が低下した。一方、Aでは比較的大きな強度低下はなかった。これは、減量に起因する強度低下と考えられる。

図6に曲げ剛性と処理時間の関係を示す。同じく、得られた曲げ剛性を試験片重量で割って、プロットした。セルラーゼA及びTともに2h処理において曲げ剛性は低下した。しかし、処理時間が長くなるにつれ、曲げ剛性はともに増加傾向が見られた。特に、セルラーゼAについては未処理試料よりも高い値をとった。ただし、相対的なTとAの位置的な関係は減量率及び強度保持率で観察

された挙動と同様の傾向を示した。これらの原因は現段階では分らないが、ケナフ系の太さムラによる影響か、酵素によるケナフ系内部の構造変化に起因するものか、より一層の検討を行う必要がある。

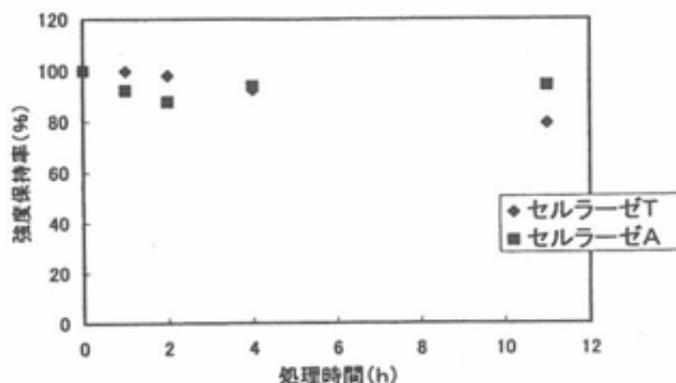


図5 処理時間と破断強度保持率の関係

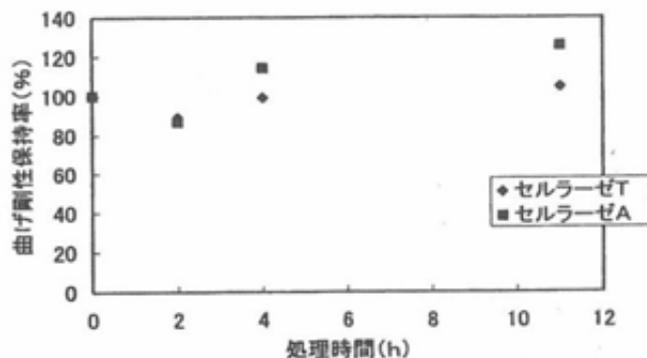


図6 処理時間と曲げ剛性の関係

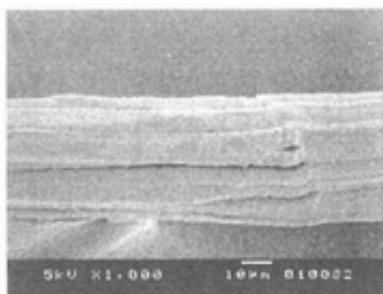
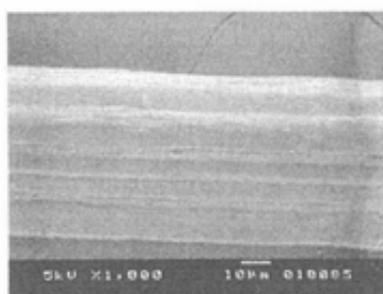


図7 ケナフ系酵素処理

上：セルラーゼT  
下：セルラーゼA

電子顕微鏡観察の結果を図7に示す。セルラーゼA及びTともに繊維表面は明瞭な差は観察されなかった。この酵素処理条件下では、電子顕微鏡観察による評価は難しいことが分かった。

#### 4. まとめ

成長速度が著しく速く、炭酸ガス吸収効果が高いことで最近注目されているケナフに対し、セルラーゼ処理を行った。その諸物性を検討し、次の結果が得られた。

- (1) セルラーゼT (C<sub>1</sub>酵素) とセルラーゼA (C<sub>x</sub>酵素) と比較したところ、セルラーゼTに顕著な減量効果が認められた。
- (2) 破断強度は減量率が高いほど低下した。これは、減量に起因する強度低下と考えられる。また、曲げ剛性はセルラーゼTの方がAよりも低下した。しかし、酵素処理時間が長くなると、未処理試料よりも増加した。ただし、物性試験に際しては、ケナフ系の太さムラが大きく影響するため、更なる検討が必要である。
- (3) 本実験においては、精練した試料を使用した。漂白を行うなど前処理条件の影響や混合酵素系での処理など、酵素を有効に働かせるための検討が必要である。

最後に本研究を行うにあたり、試料を提供いただいた各社、並びに多大なご指導、ご協力をいただきました愛知県食品工業技術センターの皆様には厚くお礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) 稲垣 寛、繊維製品消費科学, 41, 730 (2000)
- 2) 稲垣 寛、繊維製品消費科学, 41, 821 (2000)
- 3) 坂井拓夫、繊維機械学会誌, 52, 397 (1999)
- 4) 上甲ほか、繊維学会誌, 56, 473 (2000)