ウールケラチンの製品化技術に関する研究 ウールケラチンの抽出技術-

板津敏彦、茶谷悦司

1. はじめに

エコロジー時代の到来に伴って、健康や快 適性をテーマにした繊維製品の開発が求めら れており、これを実現する素材(加工剤、繊 維)として天然高分子が見直され、それを応 用する技術が注目されるようになってきた。 天然加工剤については、羊毛製品にケラチン 等の溶解物を付与して形態安定や風合い改良 をめざす研究などが行われてきたリ゚゚が、さ らに天然高分子を高度に利用する技術、例え ば微粉末化、膜化することで、より優れた機 能性を有する製品を開発する技術が注目され ている。この技術の確立により天然高分子素 材として羊毛や絹を再生・利用することが可 能となり、環境問題にも寄与できる。

繊維以外の分野においても、この技術を応 用し、より優れた機能性を有する製品の開発、 例えば人間の健康や快適性に関連する新製品 開発の一層の進展が望まれている。

このため、本研究ではウールの主成分であ るウールケラチンの製品化を図るため、膜形 成等が可能な状態 (活性状態) でウールケラ チンを抽出する技術について検討することと した。

2. 実験方法

2-1 羊毛試料

JIS添付白布を細かく裁断し、アセト

ン/エタノール=1/1で5時間×2回洗浄 した後、蒸留水で十分に洗浄し、乾燥させ抽 出用試料とした。

2-2 ケラチンの抽出および精製

羊毛からの還元抽出生成物の標準的調整レ サイプを図1に示す。羊毛と尿素、還元剤、 界面活性剤の混合物を室温~100℃で数時 間振とう撹拌する。得られた溶液と非可溶分 を濾別し、透析や酸性沈澱処理などで可溶化 試薬を除き還元抽出ケラチン水溶液を得た。 この水溶液中の蛋白量をビュレット法で定量 し、元の試料羊毛の重量と抽出されたケラチ ンの重量比から抽出率を求めた。



- トリブルチルホスフィン、亜硫酸水素ナトリウム等 2)蛋白質変性剤:尿素、チオ尿素等 3)界面活性剤:アニオン性、カチオン性、両性、非イオン性

羊毛からの還元抽出生成物の 図 1 標準的調整レサイプ

2-3 ケラチンの分子量分布の測定

抽出ケラチンの分子量分布をBiofine PO-700K-Lカラム(日本分光工業製)を用い、 表1に示した条件で高速ゲル濾過法で測定し た。分子量既知の標準蛋白質により作成した 検量線から分子量を求めた。

2-4 ケラチンフィルムの製膜方法および強 伸度の測定

表 1 抽出したケラチン蛋白質の分子量 分布測定条件

使用機器:液体クロマトグラフ

インテリジェントHPLCシステム/Gullver

(日本分光工業製)

測定条件:カラム 日本分光工業 Biofine Po-700K-L

20mM, pH7, phosphate buffer

50mM、KC1 Flow rate 1.5ml/min

Detector280nm

Sample charge 300 µℓ

分子量マーカー: 67000 Bovine Serum Albumine

25000 Chymotypsinogen A

12300 Cytochrome C

羊毛 10g 5~8モル尿素水溶液100cc 2メルカプトエタノール10g SDS(ドデシル硫酸ナトリウム)5g 50°C×5時間振とう 残留不溶物 圧搾る過したケラチン水溶液 透析、ろ過 ろ過したケラチン水溶液 濃縮 3倍濃縮したケラチン水溶液 ポリエチレンフィルムに上に水溶液滴下して成膜 ケラチンフィルム 大量の水中に放置1時間後、かくはん5分 熱処理、洗浄後の最終ケラチンフィルム

図 2 標準的還元抽出法

抽出、精製したケラチン水溶液を水平なアクリル板上のポリエチレンフィルム上にキャストし、恒温室内(20 $\mathbb C$ 、65 $\mathbb R$ $\mathbb H$)で乾燥させた。水溶液濃度の調整により、数十~百 μ $\mathbb m$ のフィルムを得た。このフィルムの強伸度をつかみ間隔:20 $\mathbb m$ $\mathbb m$ 就料幅:2 $\mathbb m$ $\mathbb m$ 引張り速度:20 $\mathbb m$ $\mathbb m$

表 2 代表的なケラチン抽出法

抽出法	使 用 薬 剤	40 税	問題点
酸化油	选阶酸、過ぎ酸等	S-S酸化切断、スルホン 酸基 (ーSO:H) を持つケ ラトース生成	SH基の反応性なし ペプチド結合切断さ れる
週元法A	メルカプトエタノー ル、チオグリコール 酸/尿素等	チオアルコール (RーSH) に よる置換反応でSーS結合を SH基へと切断、選元処理後 直ちにSH基をカルボキシメチ ル化する	SH基の反応性なし
週元法B	チオ硫酸ソーダ/ 尿素等	S-S結合を水溶性の-S- SO ₅ Na*に変換して抽出し てから、選元してSH基にもどす	工程が複雑で長い、 収量が低い
週元法C	メルカプトエタノー ル、チオグリコール 酸/尿素/界面 活性剥等	チオアルコール (RーSH)に よる置換反応でSーS結合を SH基へと切断、界面活性剤 がケラチンと会合して巨大ミ セルを形成し、水に安定に分 散	

有機過酸による酸化

 $K - CH_2 - S - S - CH_2 - K + 5RCO_3H + H_2O - 2K - CH_2 - SO_3H + 5RCO_3H$

チオール化合物による還元

 $K-CH_2-S-S-CH_2-K+R-SH\rightarrow K-CH_2-S-S-R+K-CH_2-SH$ $K-CH_2-S-S-R+R-SH\rightarrow K-CH_2-SH+R-S-S-R$

3. 結果と考察

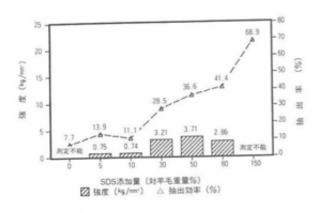
3-1 標準的羊毛抽出方法の検討

羊毛からケラチンを抽出する代表的な方法 を表 2 に示す。それぞれの抽出方法の特徴 と問題点については表に示したとおりであ る。

抽出条件の検討をする際の標準方法を決定するための予備試験として、酸化法(酢酸7:3過酸化水素水(30%)の溶液を用いる方法等3)、還元法(2メルカプトエタノール溶液を用いる方法4)をとりあげ比較、検討した結果、還元抽出法において一定の成膜強伸度が得られたので、この方法を抽出条件の検討を行ってゆく上での標準条件とした。(図2)。

3-1-1 ケラチン抽出条件と抽出率

標準法に対し温度、時間、薬剤濃度、還元 剤種類等を変えて抽出試験を行った。抽出ケ ラチンの評価は、成膜強伸度、抽出率、凝集 性・凝集時の粘性、分子量分布等で行った。 その主な結果はつぎのとおりである。SDS (ドデシル硫酸ナトリウム) 添加量を増加す ると抽出率はそれに比例して増加するのに対 し、強度は対羊毛重量で50%o.w.f.の添加 量でピークを示した(図3)。



<抽出条件> 羊毛10g、8M尿素100mℓ、2-メルカプトエタノー ル10g、SDS各添加量で50℃×5時間抽出

図3 SDS添加量と強度、抽出効率の関係

温度は高いほど抽出率が増加する傾向にあり、 時間については50℃では5時間より長くて も抽出率はあまり増加しなかった。2メルカ プトエタノール、尿素使用量については標準 法自体がそれぞれ羊毛重量の等量、5倍量と 多量のため、添加量を減少して比較したが、 減少すればそれに伴い抽出率も低下した。

3-1-2 各種界面活性剤の効果

SDS添加が抽出効率に与える効果が大きかったため、各種界面活性剤を用いて比較した(表3、図5)。その結果、最も抽出効率が高かったのは、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの43.9%で、つぎにブリジ35(ポリオキシエチレンドデシルエーテル)

抽出率が増加するのは、SDS添加により ケラチン分子間の各種結合力が低下するため で、強度がピークを示すのは、SDSが低濃 度の場合はケラチン分子が本来の直鎖状にな るのを促進するため、分子鎖相互が絡み合い、 そこに各種結合力が働くためで、さらにSD S添加量が増加しケラチンと等量程度になる とSDS自身の物性が全体に大きく影響する ようになるためと考えられる(図4)。

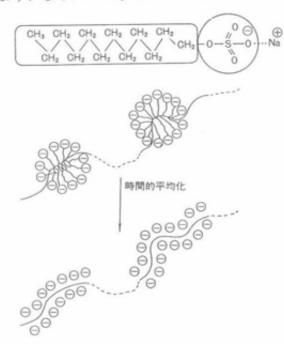
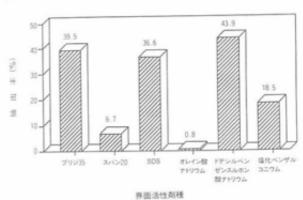


図4 SDS-ポリペプチド複合体のモデル⁵⁾

の39.5%、最も低かったのはオレイン 酸ナトリウムであった。抽出効率はイオン 性に関係ないとみられた。



〈抽出条件〉 羊毛10g、8M尿素100mℓ、2-メルカプトエタノー ル10g、各種界面活性剤5gで50℃×5時間抽出

図5 界面活性剤種類と抽出効率

表3 検討した界面活性剤一覧

品名	化学名			
プリジ35 レオポール0-2 スパン20 アポランSC ノイゲンEA-120 メイセリンH-100 センカノールOM	ポリオキシエチレンド デ シルエーテル (ノニオン) ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル (ノニオン) ソルピタアアシルエステル (ノニオン) アルキルアリルポリテリコールエーテル (ノニオン) アルキルアリル型ルイン活性剤 (ノニオン) オイオン指性剤 (ノニオン) ノニオン系治剤 (ノニオン)			
SDS オレイン酸ナドリウム ドアシルベンゼンスルホン酸 ナドリウム	ドアシル 役散ナトリウム オレイン数ナトリウム ドアシルベンゼンスルホン数ナトリウム	(アニオン) (アニオン) (アニオン)	40 17.6	
スルホこはく数ジー2ーエチル ヘキシルナトリウム 塩化ベンザルコニウム	スルホこは(鉄ジー2ーエチルヘキシルナド)ウム 塩化ペンザルコニウム	(カチオン) (カチオン)		
アルベガールA アルベガールB イルガノジールC	アルキアミンポリグリコールエーテル硫酸 顕微アルキルアミンポリグリコールエーテル アルキル酸塩とアルコールの調合物	(所性) (所性) (所性)		

表 4 界面活性剤種類と成膜性

	抽出 効率(%)	成膜性	強度 (kg/mm2)	伸度 (%)
プリジ35:ポリオキシ エチレンドデジルエ ーテル(非イオン性)	39.5	×	_	-
スパン20:ソルビタン アシルエステル(非 イオン性)	6.7	×	_	_
SDS:ドデシル硫酸 ナトリウム(アニオン 性)	36.6	0	3.71	16.7
オレイン酸ナトリウム :(アニオン性)	0.8	×	-	-
ドデシルベンゼンス ルホン酸ナトリウム: (アニオン性)	43.9	Δ	0.25	2.8
塩化ベンザルコニ ウム:(カチオン性)	18.5	×	-	-

< 植出条件> 羊毛10g、8M尿素100ml、2ーメルカプトエタノール10g、各種界面性利5gで 500~55k型1bk以

(成級性評価)○:透明な説ができる △:白濁した説ができる ×:成骸セず

各種界面活性剤と成膜性の関係については、 SDS使用の場合が最も成膜性に優れ、強度 3.71kg/mm、伸度16.7%となった(表4)。ケラ チン活性を維持しながら効率良く抽出できる のはやはりSDSであるとみられた。

3-1-3 各種還元剤の効果

つぎに各種還元剤を用いて抽出した場合のケ ラチンの分子量分布、活性度を評価する指標と しての凝集性、粘性について示す (表5)。 最も分子量が大きかったのはテトラキス(ヒド キシメチル)ホスホニウムクロリド溶液で、分 子量9万、60万にピークがあった。2N硫酸、 飽和硫酸ナトリウムに抽出液を添加すると、 いずれにも凝集性があったのは2メルカプト エタノール、モナミン(モノエタノールアミンバ イサルファイト)、テトラキス(ヒドキシメチル) ホスホニウムクロリド溶液で、高い粘性のある のは2メルカプトカプトエタノール、メタ重亜 硫酸ナトリウムであった。ウールケラチンの活 性度が高いとみられるのは、2メルカプトエタ ノールによる方法及びメタ重亜硫酸ナトリウ ムによる抽出とみられた。分子量と活性とは あまり関係しないと思われた。ウールケラチ ンモノマーの分子量が4万~6万とされてい るのに対しこのような大きな分子量を示した 理由としては、還元剤によってはケラチンモノ マーが集合した状態になることが考えられる。

表5 各種還元剤による抽出液の凝集性と粘性

か延売力	硫酸2N		飽和硫酸ナトリウム		分子量分布(透析後)のピーク		
各種還元剤	凝集性	粘性	凝集性	粘性	カ 1 並 カ 中 (22711久) マノビ ノ		
2メカルプトエタノール	0	0	0	\times	40,000	20,000	
チオグリコール酸アンモニウム	0	\times	×	\times	10,000		
モナミン (MEABS)	0	\times	0	\times	2,500		
重亜硫酸ナトリウム	0	\times	×	\times	85,000	42,000	20,000
メタ重亜硫酸ナトリウム	0	0	×	\times	20,000	12,000	9,000
テトラキス(ヒドロキシメチル)	0	\times	0	\times	600,000	90,000	
トスホニウムクロリド溶液							

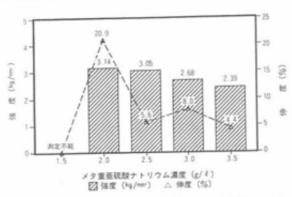
(凝集性)○:凝集沈澱する

×:凝集せず

<抽出条件>羊毛1g、8M尿素10ml,SDS 0.5g、各種還元剤1gで 50℃×5時間抽出 < 粘性>○: 粘性あり ×: 粘性なし

3-2 抽出ケラチンの透析方法

抽出ケラチンの透析において、①透析中に ケラチンの活性SH基が酸化され凝集沈澱す ること、②常温保管時に3%以上のケラチン 溶液は相互に結合し白色のゲルに変わること が問題となった。そこで、①透析中の酸化防 止、②ケラチンの溶解性向上を検討した。ま ず、透析液にメタ重亜硫酸ナトリウムを添加 した還元溶液を用いて透析を行った場合の成 膜の強伸度変化を調べた(図6)。その結果、 強度、伸度ともに、メタ重亜硫酸ナトリウム 濃度2.0g/1にピークがあることがわかっ た。酸化防止することは、成膜の強伸度を向 上させる効果が高いことが明かとなった。そ の理由は、ケラチンが凝集沈澱するとその沈 澱物はろ過して廃棄されることからケラチン 濃度が他の薬剤に比べ相対的に低下する、S H基が酸化されず活性が高い状態を維持して いるためとみられる。



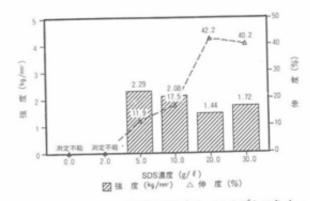
<抽出条件> 羊毛10g、8M尿素100mℓ、2-メルカプトエタノー ル10g、SDS5gで50℃×5時間抽出

〈透析条件〉 抽出したケラチン水溶液(10mℓ)を、各濃度のメタ重亜硫酸ナトリウム水溶液(1L)で15時間×2回透析。

図6 透析液のメタ重亜硫酸ナトリウム濃度 と成膜の強伸度

また、透析液にSDSを用いた場合も同様の効果があることがわかった(図7)。 5g/1に強度のピークがあり、伸度は20g/1にピークがあった。いずれも凝集沈澱は起こらなかった。SH基の酸化については、メタ重亜硫酸ナトリウム2.0g/1添

加で強度3.14kg/m㎡に対し、強度のピーク が2.29kg/m㎡であり、明白ではないが酸化 防止の効果は得られないとみられた。



〈抽出条件〉 羊毛10g、8M尿素100mℓ、2-メルカプトエタノー ル10g、SDS5gで50℃×5時間抽出 〈透析条件〉 抽出したケラチン水溶液(10mℓ)を、各濃度の SDS水溶液(1L)で15時間×2回透析。

図7 透析液のSDS濃度と成膜の強伸度

3-3 ケラチン溶液の安定化、活性維持

ケラチン溶液に界面活性剤SDSを添加 すると、長期間放置してもケラチン溶液は 凝集沈澱せず、ゲルにも変化しないことが わかった(表6)。

さらに、界面活性剤添加ケラチン溶液に よる成膜の強伸度は大幅に向上することが わかった。透析液にSDSを用いた前図の 場合と同濃度を透析後のケラチン溶液に添 加することでほぼ同様の強伸度向上の効果 があった。そこで、各種界面活性剤を0.5% sol.添加してその強伸度を比較した(図8、 図9)。

その結果は、最も強度が高かったのはスパン20 (ソルビタンアシルエステル(ノニオン);前表参照)で3.46kg/mm²、最も伸度が大きかったのは、アルベガールA (アルキルアミンポリグリコールエーテル硫酸(両性))で139.7%であった。それぞれ特有の強伸度への影響を有するが、SDSを標準としてその差で比較すると、強度が高い場合は伸度が小さく、強度が低い場合は伸度が

表 6 SDS添加量とケラチン溶液の安定度

SDS濃度	%SOL.	0	0.1	0.5	1.0	3.0
0		溶液状態	溶液状態	溶液状態	溶液状態	溶液状態
100		同上	同上	同上	同上	同上
150		白濁ゲル化	同上	同上	同上	同上
165			白濁ゲル化	同上	同上	同上
180				同上	同上	同上
195				同上	同上	同上
210				表面膜化	同上	同上
225					表面膜化	同上
240						同上.
255						同上
270						表面膜化

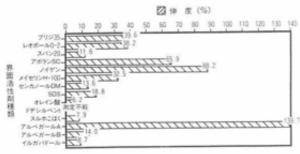
必理:透析後のケラチン溶液(約1.5%sol.)を15ccずつに分けて、80℃常圧乾燥

大きい傾向にあった。そのいずれもSDSを上回ったのは、ブリジ35 (ポリオキシエチレンドデシルエーテル(ノニオン)、レオポール0-2 (ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル〈ノニオン〉であった。

〈界面活性剤添加方法〉

標準還元法で抽出したケラチン水溶液を2g/ℓのメタ重亜 硫酸ナトリウム水溶液で15時間×2回透析。その溶液に対し 各種界面活性剤を0.5%sol添加。

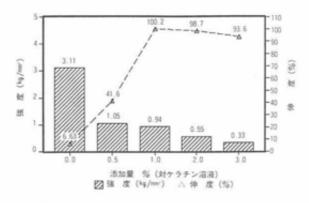
図8 界面活性剤種類と成膜の強度



〈界面活性剤添加方法〉

標準還元法で抽出したケラチン水溶液を2g/ℓのメタ重亜 硫酸ナトリウム水溶液で15時間×2回透析。その溶液に対し 各種活性剤を0.5%sol.添加。

図9 界面活性剤種類と成膜の伸度



〈グリセリン添加方法〉

標準還元法で抽出したケラチン水溶液を2g/ℓのメタ重亜 硫酸ナトリウム水溶液で15時間×2回透析。その溶液に対し 各量のグリセリンを添加。

図10 グリセリン添加量と成膜の強伸度

また伸度の増加を図るためには、通常は グリセリン添加が有効である。グリセリン 添加量と強伸度の関係を見ると、添加量と ともに伸度が上がり、添加量1.0%sol.で伸度 100.2%となった(図10)。1.0~3.0%sol.では やや低下傾向で横ばいとなった。一方、強 度は添加量とともに大幅に減少した。これ らの原因は、グリセリン添加によりケラチ ン分子間の結合力が低下するため、または ケラチン分子が溶液中で形態変化すること 等が考えられる。界面活性剤の添加による 強伸度への影響も同様とみられた。

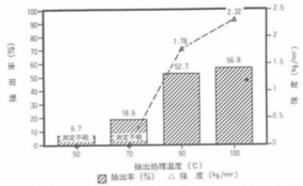
3-4 羊毛の高温抽出方法

低コストで効率の良い溶解方法を見いだすため、試験用染色機(カラーペット)を用いて、高温・短時間の抽出処理を行うことを検討した。メタ重亜硫酸ナトリウムを用い、抽出温度を変えて抽出率と強度の関係を調べた(図11)。抽出温度50~70℃では抽出率は低く、強度については成膜がもろく測定不能となった。温度90℃以上では抽出率は50%を越え、100℃では強度2.32kg/mm²となった。

次に抽出処理時間と抽出率、強度との関係を調べた(図12)。処理時間20分で抽出率41.0%、40分で56.8%と抽出率は大きくなるが、60分を越えるとほぼ横ばいとなった。一方、強度については抽出時間40分では強度2.32kg/mm²だが、60分以上では成膜はもろくなり、測定不能となった。40分、180分の分子量分布を比較するとほとんど変わらなかった(図13)。ケラチン分子が変性する等が考えられる。この還元剤の場合、100℃では40分以内が成膜の条件で、40分より20分のほうが強度が高いことから、90℃前後で抽出時間を変えてみるとさらに高い強度が得られるかも知れない。

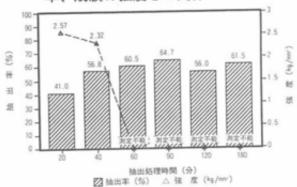
次に尿素添加量と抽出率、強度との関係を調べた(図14)。尿素添加量の増加とともに抽出率は大きくなった。一方、強度については、尿素添加量180g/l(対羊毛重量180%)までは成膜の強度は測定不能となった。300g/l(対羊毛重量300%)で強度2.44kg/mm²、480g/lで2.32kg/mm²となった。尿素添加量が小さい場合で、一定の抽出率があるにも関わらず成膜がもろいのは、尿素濃度とケラチン分子変性及び溶液中での形態変化等との関係によることが考えられる。

以上の試験結果から標準的な高温還元抽出 法を決定した。(図15)



〈抽出条件〉 羊毛10g、8M尿素100mℓ、SDS5g、メタ重亜硫酸 ナトリウム10gで各温度×40分抽出。

図11 高温還元抽出における処理温度と抽出 率、成膜の強度との関係



〈抽出条件〉 羊毛10g、8M尿素100mℓ、SDS5g、メタ重亜硫酸 ナトリウム10gで100℃×各時間抽出。

図12 高温還元抽出における処理時間と抽出 率、成膜の強度との関係

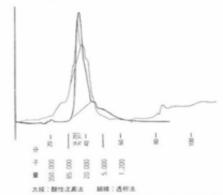
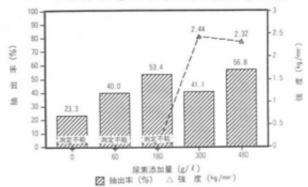


図13 メタ重亜硫酸ナトリウム高温還元抽出 における処理時間別分子量分布比較



〈抽出条件〉 羊毛10g、SDS5g、メタ重亜硫酸ナトリウム10 g、各尿素量で100℃×40分抽出。

図14 高温還元抽出における尿素添加量と抽 出率、成膜の強度との関係

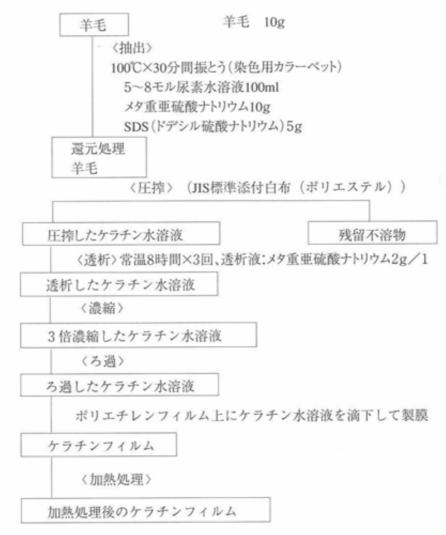


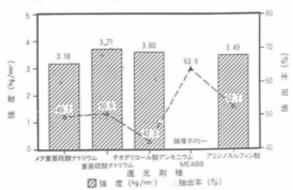
図15 高温還元抽出法

従来法に対し、本研究で検討して新しく提 案した工程は次の3点である。

①メタ重亜硫酸ナトリウムで抽出する:2-メルカプトエタノールのような強い悪臭なく抽出ができ、この還元剤がケラチン抽出に関し有効に働く温度90~100℃でケラチン分子鎖の切断に至らず、反応性を低下させない条件が得られることがわかった。②透析液にメタ重亜硫酸ナトリウム2g/1を加えて透析する:透析中酸化防止することは重要で、ケラチン水溶液の凝集防止、反応性の維持に効果的であることがわかった。③透析後のケラチン水溶液にSDS5g/1を添加する:タンパク水溶液に界面活性剤を加えて、タンパクの凝集を防止することは一般に知られてい

るが、界面活性剤添加が成膜強度にも大きな 効果があることがわかった。

つぎにメタ重亜硫酸ナトリウムを用いる高 温抽出法の条件をそのままに、還元剤を変え て抽出を行った結果を図16に示す。



〈抽出条件〉 羊毛10g、8M尿素100mℓ、SDS5g、各種還元剤 10gで100℃×30分抽出。

図16 各種還元剤による高温還元抽出におけ る抽出率と成膜の強度

3-5 酸性沈澱処理によるケラチンの精製方法

ケラチンの活性が高い状態を維持しなが ら、短時間で精製する方法について検討し た結果は次のとおりである。溶解したケラ チンは、硫酸酸性 (ケラチン溶液と等量の 2 N硫酸添加) で高い粘性のある沈澱物と なる。還元剤メタ重亜硫酸ナトリウムで溶 解した場合だけは3-4で用いた他の還元 剤の場合と異なり、その沈澱物は水に溶け、 再度硫酸酸性にすると同様の沈澱物が得ら れるという可逆変化を示した。この特性を 利用して、精製時間を短縮(30時間→約20 分) する方法を見いだした (図17)。この方 法で精製したケラチンの分子量分布を測定 した結果、透析によるケラチンに比べ、水 に溶解しやすい低分子量のケラチンがほと んど含まれなくなり、分子量45,000前後を主 成分とすることがわかった(図18)。亜硫酸 塩により、ケラチンタンパク質のS-S結 合を開裂すると、チオール化合物による還 元と異なり 1 molの S - S 結合から 1 当量の SHしか生成しない (図19)。他方、1当量 のS-スルフォ塩が生成し、これが上述の ような可逆性に寄与していることも考えら れる。

次に、透析法と酸性沈澱処理法の成膜の 強伸度を比較した結果を示す(表7)。強度 は透析法2.49kg/mm²、酸性沈澱法2.66kg/mm² とやや酸性沈澱法のほうが高くなった。し かし、伸度については酸性沈澱処理法は透 析法に比べ大幅に低くなった。抽出率はそ れぞれ49.7%、49.0%とほとんど変わりなか った。

酸性沈澱法においては、酸沈澱時に低 p H 領域が必要なため、高い硫酸濃度が必要 となる。成膜時には、これを中和するため 羊毛

〈抽出〉

100℃×30分間振とう(染色用カラーペット)

還元処理 羊毛 5~8モル尿素水溶液100ml メタ重亜硫酸ナトリウム10g SDS(ドデシル硫酸ナトリウム)5g

〈圧搾〉(JIS標準添付白布(ポリエステル)

圧搾したケラチン水溶液

残留不溶物

〈酸性沈澱処理〉

- ① ケラチン水溶液100mlに対し、2N硫酸 100ml添加。かくはん10分間で粘性の 高い沈澱物が生成。その沈澱物を残し、 混合液を廃棄。
- ② 沈澱物に水100mlを添加し、かくはん10 分間で沈澱物を水に溶解。
- ③ ②で作成したケラチン水溶液に対し、① ②①の操作を実施(合計3回処理)。
- ④ 沈澱物を水50mlに溶解。
- ⑤ アンモニアで中和処理10%アンモニア水 0.1ml/ケラチン溶液1ml
- ⑥ SDS 5g/1添加

酸性沈澱処理したケラチン水溶液

〈ろ過〉

ろ過したケラチンフィルム

ポリエチレンフィルム上にケラチン水溶液を適 下して製膜

ケラチンフィルム

〈加熱処理〉

加熱処理後のケラチンフィルム

図17 高温還元抽出法 (酸性沈澱処理による精製及び濃縮)

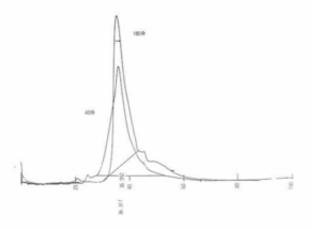


図18 分子量分布の比較

K-CH2-S-S-CH2-K+Na2SO3

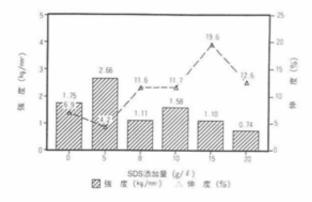
$$\rightarrow$$
K-CH₂-SH+K-CH₂-S-S-O-Na⁺

図19 亜硫酸塩による還元

表 7 透析法と酸性沈殿処理法の成膜の強伸度の比較

	強度(kg/mm2)	伸度(%)	抽出率(%)
透析法	2.46	22.1	49.7
酸性沈殿法 (中和後SDS5g/1添加)	2.66	4.2	49.0

〈抽出条件〉 羊毛10g、8M尿素100mℓ、SDS5g、メタ重亜硫酸 ナトリウム10gで100℃×40分抽出。



(SDS添加方法)

高温還元法で抽出したケラチン水溶液を酸性沈澱処理により精製し、中和処理をした後、各量のSDSを加え攪拌。

図20 酸性沈澱処理、中和後のSDS添加量と 成膜の強伸度

アンモニアを用いるが、この時生成する硫酸 アンモニウムの影響を考慮する必要がある。 その対応策としては、十分に洗浄することで、 数回の繰り返し沈澱、溶解処理後の硫酸濃度 をできるだけ減少させることが必要となると 考えられる。

酸性沈澱処理による精製法から得た成膜は、透析法による成膜に比べ伸度が低いことに対応するため、SDS添加による強伸度への影響を調べた(図20)。その結果、強度についてはSDS添加5g/1で2.66kg/mm²とピークを示し、伸度についてはSDS添加15g/1で19.6%とピークを示したが、その時の強度は1.1kg/mm²と大幅に低下した。

4 成果

以上の内容をまとめると次のようになる。

- (1)還元溶液を用いた透析によりケラチンは凝集せず、透析後のケラチン溶液に界面活性剤を添加すると、溶液は安定化し、その溶液による成膜の強伸度が大きく増加することを明らかにした。
- (2)試験用染色機を用いて、100℃×30~60 分間の抽出処理を行うことで、効率良 く羊毛からケラチンを抽出でき、活性 も維持できることを明らかにした。
- (3) 還元剤メタ重亜硫酸ナトリウムで100℃ 抽出した場合の酸性沈澱、水溶解の可 逆変化を見いだし、精製時間を大幅に 短縮(30時間→約20分)できる精製方 法を明らかにした。

5 おわりに

ウールケラチンの製品化にあたり、ケラチンの抽出方法について基礎的な事項について 検討したが、まだまだ製品化の道のりは遠い ように思われる。コスト的に適合する可能 性へのアプローチという点ではある程度の 進展は得られたものの、再利用的な面、製 品独自の高機能化の面などでケラチン独 自の性質の中から優れた機能を引き出すよ うな成果は得られなかった。今後の研究にお いてこの課題に対応して行きたいと考える。

最後に、この研究を進めるにあたり、多 大なご助言を賜りました大阪市立大学 助教 授 山内清様に深く感謝します。

参考文献

- 北野ら、テキスタイル&ファッション、
 9,254 (1992)
- 2) 北野ら、テキスタイル&ファッション、
 10,578 (1993)
- 3) 野澤、上甲、大阪府立産業技術総合研究 所報告 技術資料No 2 (1992)
- 4) 山内清、高分子加工、43, 14 (1994)
- 5) 高木俊夫ら、蛋白質核酸酵素、21,811 (1978)