

毛織物の酵素加工技術に関する研究

酵素によるはっ水性付与技術の研究

北野道雄、板津敏彦

要 旨

最近、各方面でバイオテクノロジーに関する話題が盛んであるが、繊維産業への導入利用についても実用化されつつある。実施例としては、酵素の利用に関するものが多く、ウールやセルロース系繊維の改質等に用いられている。一方、改質の目的についてみると、風合いの改良やケバ取り、光沢度の向上、防縮性、抗ピリング性等が主なもので、この他、吸放湿性等の機能の向上を付与するものもみられる。そこで、羊毛を酵素処理することにより、はっ水性能を付与する加工法について研究を行った。この結果、転移酵素や合成酵素を用いて羊毛を処理することにより、羊毛の表面と内部のはっ水性を高めることが可能なことが判明した。また、得られた改質羊毛を分子レベルで調べた結果、酵素による羊毛構造中の分子の架橋反応を確認した。

1. はじめに

酵素による羊毛の改質加工では、通常、蛋白質分解酵素であるプロテアーゼを使用して、羊毛表面のスケール部分に作用させる加工や内部の蛋白質主鎖や側鎖を一部分解する加工法がとられている。しかし、羊毛の改質加工への酵素利用範囲を拡大する目的で、酵素による羊毛のはっ水加工試験を試みた。この結果、酵素によるはっ水性の付与が確認できた

のでこの研究成果について報告する。

2. 実験方法

2-1 試料

毛織物 トロピカル (2/60×2/60)
ギャバジン (2/60×2/60)

2-2 酵素及び薬剤

酵素

転移酵素 (トランスグルタミナーゼ=以下T・G)
T・G-K、T・G-S、T・G-B、
T・G

(以上全て味の素製)

合成反応酵素 (プロテアーゼ利用)

トヨチームNEP (東洋紡製)

プロテアーゼN

パバインW-40

プロテアーゼS

(以上全て天野製薬製)

加水分解酵素 (プロテアーゼ)

プロテアーゼNL (天野製薬製)

薬剤等

チオグリコール酸アンモニウム (50%in water)、アスコルビン酸、過酸化水素水 (35%)、D.C.C.A. (ハイライト60G:日産化学工業製)、尿素、アサヒガードLS6030 (明成化学製)、メイカネートMF

(明成化学製)、スミテックスレジ
ンM-3 (住友化学製)、スミテッ
クスアクセラレーター (住友化学
製)、アンモニアテストキット (和
光純薬工業製)、エチルアルコール、
酢酸、ギ酸 (試薬は全て特級)

2-3 試験装置と試験条件

2-3-1 試験装置

恒温振とう培養装置 (Bio-Shaker)

BR-30L型 (大洋工業製) を用いて、前
処理や酵素処理 (加水分解、T・G反応、合
成反応) 試験を行った。

液体クロマトグラフ (1)

インテリジェントHPLCシステム/G
ulliverシリーズ (日本分光工業製)

液体クロマトグラフ (2)

Farmacia FPLC System (ファルマシ
ア製)

走査型電子顕微鏡 (SEM)

T330型 (日本電子製)

アミノ酸分析計

835-50型高速アミノ酸分析計 (日立製作

所製)

蛋白質加水分解装置

加水分解用試験管及び加熱炉 (いずれもビ
アス製)

風合い計測装置

KES-FB1、KES-FB2、KE
S-FB3、KES-FB4 (全てカトーテ
ック製)

乾熱処理装置

ヤマトファイノオープンDF-41型 (ヤマ
ト科学製)

ジェットドライヤー DK-3M型 (大
栄科学製)

2-3-2 試験条件① (試料毛織物の前処 理条件)

酵素 (T・G) 処理を施す前に、試料毛織
物に対して酸化剤や還元剤等を用いた前処理
を行った。目的は、羊毛繊維表面のエピキュー
ーティクル層や細胞膜複合体 (CMC) 等へ
の酵素反応効率を上げるためで、処理条件を
表1に示した。

表1 T・G処理前処理条件

薬剤種類	使用濃度	処 理 条 件	略記号
過酸化水素	1~100g/ℓ	50℃×10~30分 浴比: 1:50	H
D.C.C.A.	0.1~3%o.w.f.	50℃×10~30分 浴比: 1:50	D
チオグリコール 酸アンモニウム	1%o.w.f.	50℃×10~30分 浴比: 1:50	T
アスコルビン酸	1%o.w.f.	50℃×10~30分 浴比: 1:50	A
尿素	1g/ℓ	50℃×10分 浴比: 1:50	U
プロテアーゼNL	10~20%o.w.f.	50℃×30分~2時間 浴比: 1:50 中性塩(Na ₂ SO ₄) 400g/ℓ	E

2-3-3 試験条件② (酵素 (T・G) 処 理条件)

T・Gによる酵素処理は、前処理を施した
試料毛織物に対して三角フラスコ中で、恒温
振とう培養機を用いて行った。処理条件は、

図1のとおりで、最適温度50℃、処理時間1
~4時間、pH調整なし、酵素使用量0.5~
20%o.w.f.、浴比1:20~50、巡回振とう120
回/分、失活90℃×15分で試験した。



図1 酵素による毛織物はっ水加工試験工程フロー

2-3-4 試験条件③ (合成酵素反応処理条件)

プロテアーゼを利用した合成酵素反応試験については、処理浴を合成条件に適した溶媒系(エチルアルコール/水混合液)で行った。一般にプロテアーゼの合成反応は少量の水の存在下において進行するとされる。また、有機溶媒中における酵素活性については、50%濃度において最も低下することが知られている。このため、エチルアルコール(80~95%) / 水(20~5%)の混合比率(V/V)で酵素反応試験を行った。酵素使用量は0.5~10% o.w.f.とし、温度50℃、浴比1:30~50、回転振とう120回/分、失活90℃×15分で試験した。

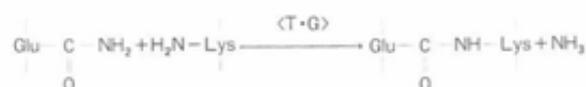


図2 蛋白質に対するT・Gの作用機構

2-4 酵素反応確認試験

2-4-1 T・G処理羊毛のアミノ酸分析条件

T・Gを蛋白質に反応させた場合、親水性アミノ酸であるグルタミンのCONH₂基と、同じく親水性アミノ酸のリジンのNH₂基の

間でイソペプチド結合の架橋反応を生じる(図2)。そこで、このT・Gを羊毛に作用させ、羊毛蛋白質構造中のグルタミン残基(グルタミン+グルタミン酸では全羊毛中に14.9wt%含有)とリジン残基(全羊毛中に3.1wt%含有)との間に架橋反応を形成させて、羊毛の改質を行った。この反応を施した羊毛のアミノ酸分析条件は、試料5mgを加水分解用試験管に入れ、6-N定沸点塩酸2mlを加えた後、真空にしてキャップシールで封管した。つぎに、加水分解炉を用いて110℃で22時間の加熱条件で加水分解を行った。加水分解完了後、減圧乾燥を行って試料を結晶化し、0.02-N塩酸10mlで溶解してアミノ酸分析用試料とした。加水分解物中のアミノ酸量は、5~10倍に希釈した後、孔径0.45μmのメンブランフィルターでろ過して、アミノ酸分析計により分析した。

2-4-2 架橋結合生成反応の確認試験

(1) T・G架橋反応により発生するアンモニアの定量

T・Gによる羊毛蛋白質中のグルタミンとリジンの架橋結合の形成に伴って、アンモニアが発生する(図2)。このアンモニアをニトロプルシッド法により生成したインドフェ

ノール（青色）の吸光度を測定することにより定量した。

(2) T・G処理羊毛から抽出したCMC蛋白質中のアミノ酸分析

T・G処理羊毛（2 g）からギ酸（40 v/v %）抽出したCMC蛋白質を6-N塩酸により加水分解後、アミノ酸分析を行った。抽出条件は、25℃の40%ギ酸40 ml で20時間旋回振とう（100回/分）した。アミノ酸分析法の詳細については、前述2-4-1に同じ。

(3) T・G処理羊毛から抽出したCMC蛋白質の分子量分布測定

T・G処理羊毛（2 g）からギ酸（40 v/v %）及び酢酸（20 v/v %）抽出したCMC蛋白質の分子量分布測定を液体クロマトグラフ（ゲルろ過クロマト）で行った。抽出条件は、25℃の40%ギ酸40 ml で20時間旋回振とう（100回/分）した。分子量マーカー並びに分析条件と分子量分布検量線を表1と図3に示した。

表2 ゲルろ過クロマトグラフィーによる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/ Gulliverシリーズ)	液体クロマトグラフ (Farmacia FPLC System)
測定条件	カラム: 日本分光工業 (Biofine PO-700 K-L) 溶媒: 20mM, pH7, phosphate buffer 50mM, KCl Flow rate: 1.5ml/min Detector: 280nm Sample Charge: 200 μ l	カラム: Farmacia (Superose 12) 溶媒: 50mM, pH7, phosphate buffer 150mM, KCl Flow rate: 0.75ml/min Detector: 280nm Sample Charge: 500 μ l
M.W. Standard	67000: Bovine Serum Albumine 25000: Chymotrypsinogen A 12300: Cytochrome C 6500: Trypsin-inhibitor	

2-5 はっ水性付与毛織物の性能評価法

酵素によるはっ水加工試験を行った試料については以下の方法で性能評価試験を行った。はっ水性をJ I S L 1092スプレー法のはっ水度とJ I S L 1096吸水性C法準用（非イオン活性剤0.5 g/l 添加）で評価した他、吸湿性を環境試験室内で90% R.H.における吸湿水分重量の変化で調べた。その他、風合いの変化についてもK E Sにより特性値を測定し、未処理織物と比較した。また、繊維表面の変化をS E Mにより観察した。

2-6 はっ水性の向上対策

羊毛繊維表面及び内部（主としてCMCやコルテックス部分）が酵素による架橋反応によって疎水化していると考えられるため、バインダー用の樹脂や架橋剤を使用しないではっ水加工試験を行ってのはっ水度を調べた。

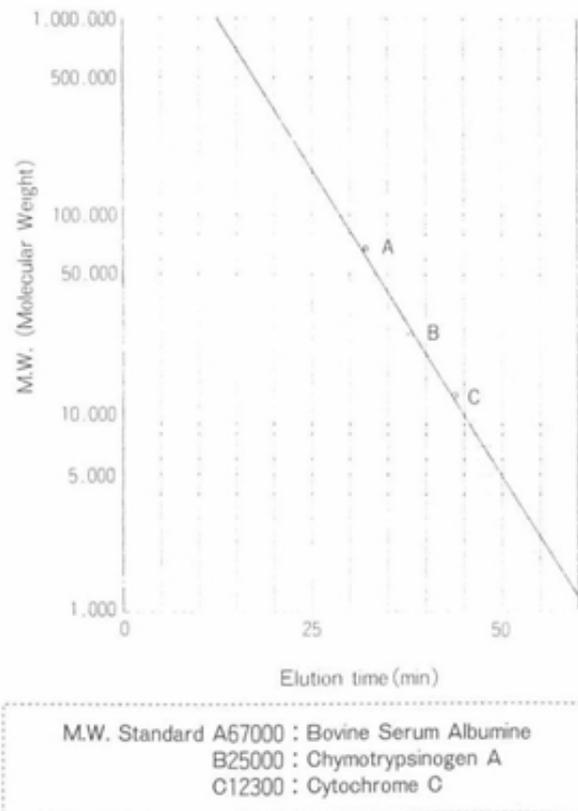


図3 分子量分布検量線

3. 試験結果

3-1 酵素反応及び架橋反応確認試験結果

3-1-1 T・G処理羊毛のアミノ酸分析結果

T・G処理前及び後の羊毛を塩酸で加水分解してアミノ酸分析を行った結果、表3のとおりであった。表から明らかなように、酵素処理羊毛ではグルタミン酸 (Glu) とリジン (Lys) のモル比の増加を確認した。

表3 酵素処理羊毛のアミノ酸分析結果
(単位mol%)

アミノ酸種類	D	ND	NDS	NDK
Asp	6.21	6.25	6.25	6.27
Thr	5.92	5.98	5.98	5.98
Ser	9.37	9.52	9.45	9.49
Glu	11.66	11.88	11.91	11.89
Pro	6.80	6.82	6.85	6.78
Gly	8.47	8.50	8.44	8.48
Ala	5.32	5.31	5.42	5.39
Cys	1.06	1.00	0.87	0.93
Val	5.72	5.68	5.75	5.71
Met	0.54	0.51	0.53	0.52
Ile	3.10	3.09	3.12	3.10
Leu	7.50	7.52	7.55	7.56
Tyr	3.58	3.66	3.63	3.63
Phe	2.72	2.73	2.72	2.74
Lys	2.70	2.73	2.77	2.75
NH ₃	11.93	11.41	11.28	11.33
His	0.78	0.79	0.79	0.79
Arg	6.61	6.63	6.68	6.68
Total	100	100	100	100

(注1) D: 酸化処理, ND: 酸化処理+酵素処理 (プロテアーゼNL), NDS: ND+酵素処理(TGS) NDK: ND+酵素処理(TGK)

表4 羊毛T・G処理におけるアンモニア発生量の比較

酵素種類	アンモニア定量値 (ppm)
T・G-K (Blank)	167.3
T・G-K	13,557.7
T・G-S (Blank)	144.2
T・G-S	346.2
T・G-B (Blank)	467.3
T・G-B	5,838.5

(注1) Blank: 羊毛なしで酵素反応
(注2) 酵素処理条件: 酵素濃度1%o.w.f., 50℃×1時間, 浴比1:50

3-1-2 T・G架橋反応により発生するアンモニアの定量結果

T・G処理による架橋反応に伴って発生するアンモニアを定量分析した結果を表4に示した。結果からT・G処理によるアンモニアの発生が確認できた。

3-1-3 T・G処理羊毛から抽出したCMC蛋白質中のアミノ酸分析結果

T・G処理羊毛からギ酸抽出したCMC蛋白質を塩酸により加水分解した後、アミノ酸分析を行った。この結果、グルタミン酸 (Glu) とリジン (Lys) の増加を確認した。結果を表5に示した。

表5 T・G処理羊毛のCMC抽出物中のアミノ酸組成 (mg/1gWool)

アミノ酸	T・G処理羊毛			
	Blank	DK	HK	TK
Glu	3.69	4.92	5.38	6.31
Lys	0.92	0.92	1.23	1.23

(注1) T・G処理=T・G-K 1%o.w.f., 50℃×1時間処理
(注2) D=D.C.C.A., H=過酸化水素, T=チオグリコール酸アンモニウム
(注3) 試料: CMCギ酸抽出物を加水分解

3-1-4 T・G処理羊毛から抽出したCMC蛋白質の分子量分布測定結果

T・G処理羊毛からギ酸及び酢酸で抽出したCMC蛋白質の分子量分布を液体クロマトグラフ (GFC) で調べた結果、ギ酸抽出画分では低分子量物質が多く、分子量分布にも差が認められなかった (図4)。しかし、酢酸抽出画分では、T・G処理羊毛と未処理羊毛で分子量に差が認められ、前処理条件が異なっても全てT・G処理羊毛の方が分子量が大きく、CMC中の蛋白質の架橋反応が推定された。クロマトグラムを図5, 図6に示した他、分子量分布検量線から分子量を算定した結果を表6に示した。

3-2 末端基変換反応条件の最適化試験結果

酵素種類 (T・G) 及び前処理条件を組み合わせ、酵素反応試験を行った結果、T・G 酵素による架橋試験では、前処理を過酸化水素またはD.C.C.A.で行った後、T・G-Kを用いた場合、最大の架橋形成を示した。また、アンモニア発生量もT・G-Kが最大であった。

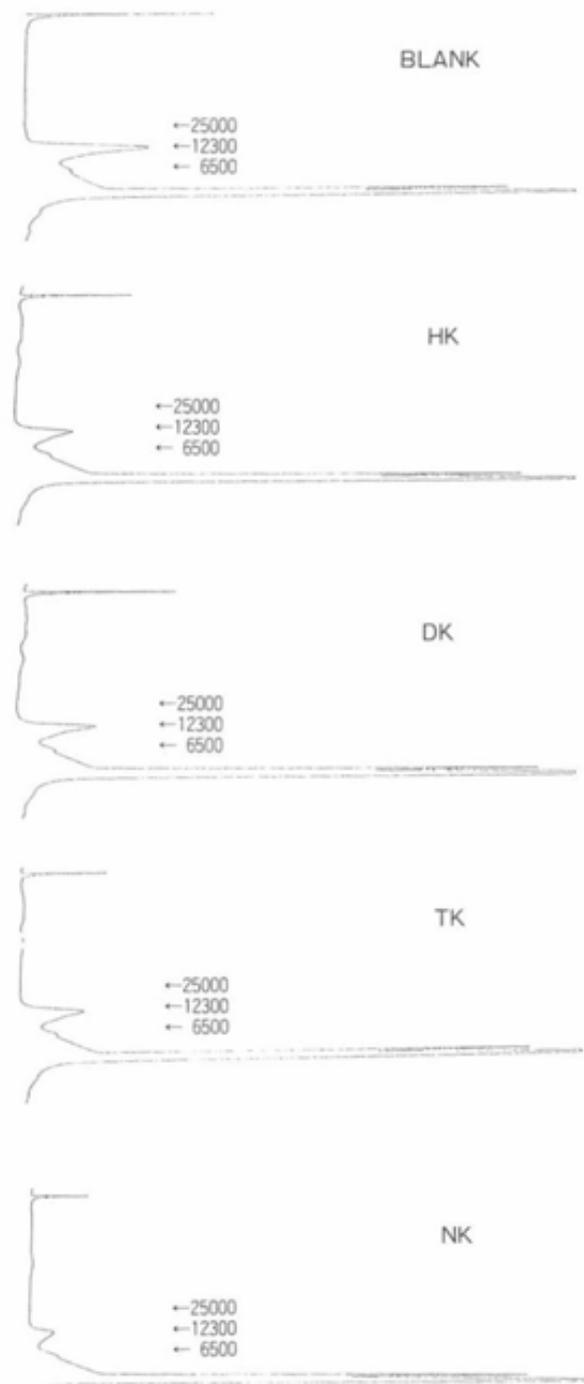


図4 CMC中のギ酸抽出物質の分子量分布 (GFC)

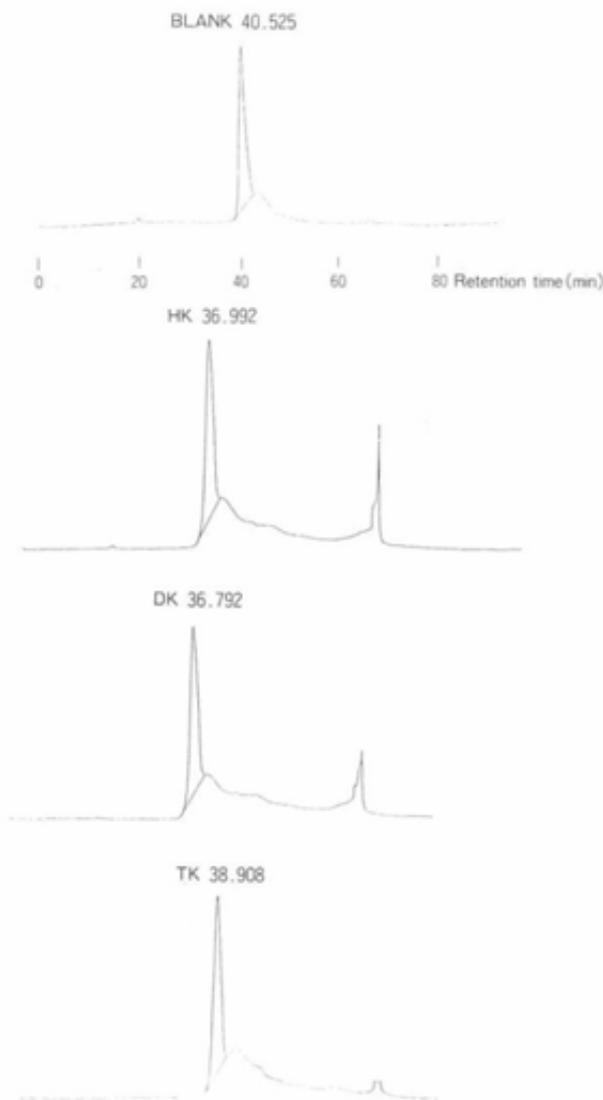


図5 CMC中の酢酸抽出物質の分子量分布 (GFC)

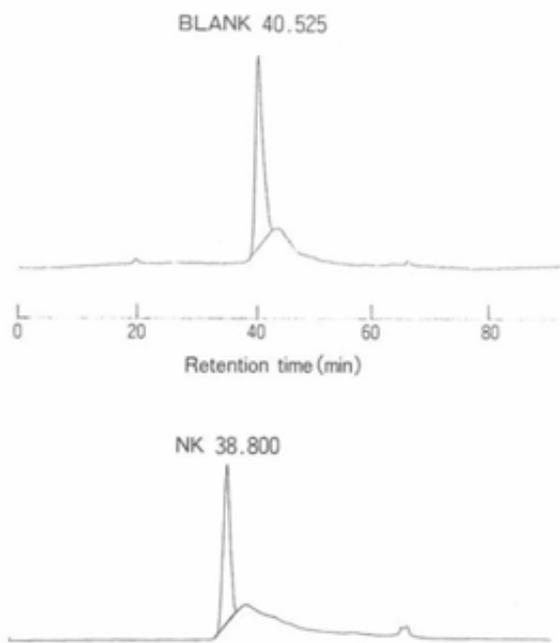
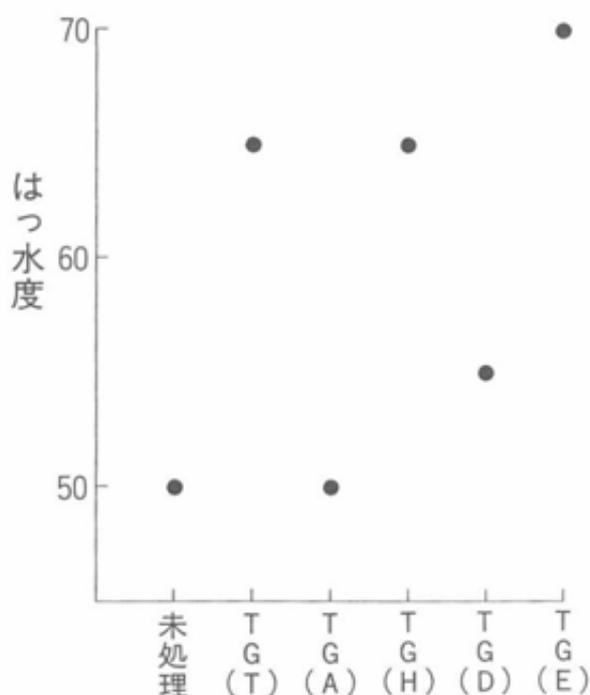


図6 CMC中の酢酸抽出物質の分子量分布 (GFC)

表6 T・G処理羊毛のCMC酢酸抽出物の分子量

試料 (処理条件略記号)	Retention Time R.T. (min)	分子量 (M.W.)
Blank	40.525	19,000
T・G-TK	38.908	23,500
T・G-NK	38.800	24,000
T・G-HK	36.992	32,000
T・G-DK	36.792	33,000

(注1)略記号：T・G-(前処理)
 K=酵素トランス・グルタミナーゼK
 T=チオグリコール酸アンモニウム
 N=プロテアーゼNL
 H=過酸化水素
 D=D.C.C.A.

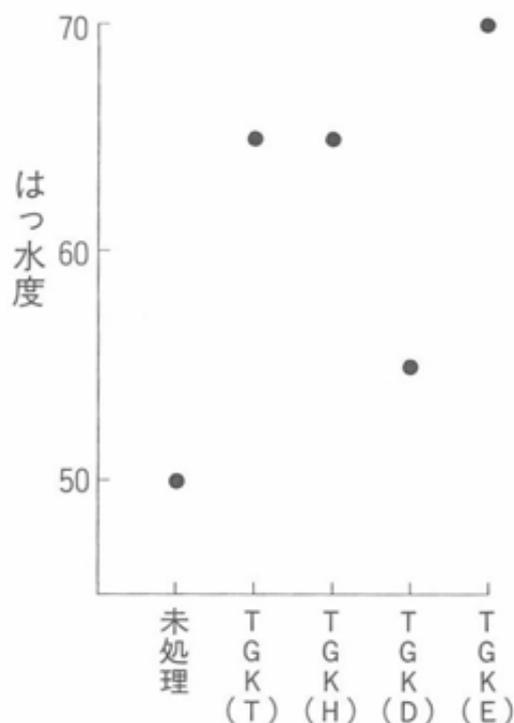


T・G : 1% o.w.f.
 前処理：T=チオグリコール酸アンモニウム
 H=過酸化水素
 D=D.C.C.A.
 E=プロテアーゼNL

図7 T・G処理羊毛のはっ水度

3-3 はっ水性付与毛織物の性能評価結果

毛織物に対してT・Gによるはっ水加工試験を行い、性能評価試験を行った。この結果、はっ水性は前処理をプロテアーゼNL (20% o.w.f.) で行った後、T・G 1% o.w.f. 処理で最大(はっ水度70)となった。結果を図7、図8及び表7、8に示した。また、吸水性に



TG-K : 1% o.w.f.
 前処理：T=チオグリコール酸アンモニウム
 H=過酸化水素
 D=D.C.C.A.
 E=プロテアーゼNL

図8 T・G処理羊毛のはっ水度

表7 T・G処理羊毛のはっ水性試験結果

試料	はっ水度	吸水率(秒) (沈降時間)
未処理	50	10.3
T・G-T	60-70	12.8
T・G-A	50	13.6
T・G-H	60-70	14.0
T・G-D	50-60	12.3
T・G-E	70	14.0

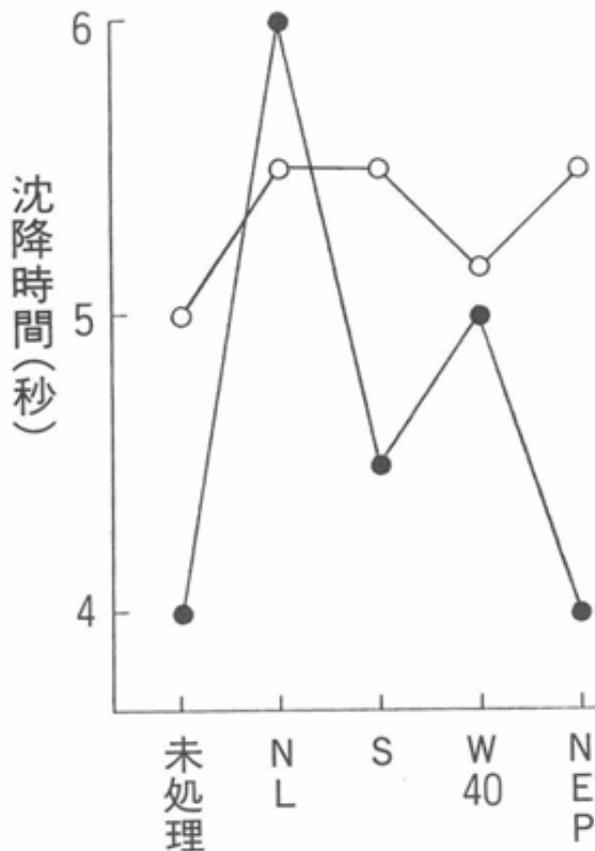
(注1)はっ水度：JIS L1092スプレー法
 (注2)吸水率：JIS L1096吸水性C法準用
 (注3)酵素：T・G 1% o.w.f.
 (注4)前処理：T=チオグリコール酸アンモニウム 1% o.w.f.
 A=アスコルビン酸 1% o.w.f.
 H=過酸化水素 1g/l
 D=D.C.C.A. 0.1% o.w.f.
 E=プロテアーゼNL 10% o.w.f.

ついても表7、8中に示した。

この吸水性については、プロテアーゼを用いた合成反応の方が大きい結果が得られた。中でもババインW-40を用いてエタノール/水(90/10V/V%)系の溶媒で処理した場合、沈降時間が未処理の8.8秒に対して、26秒と大きい結果であった(図9, 10)。

この他、90% R.H.における吸湿性を調べた結果、いずれの処理条件においても非常に小さな差しか認められなかった(表9)。しかし、消費性能の観点からみれば吸湿性の低下は少ないほど優れている。

なお、経緯2/60のギャバジンについても試料織物として試験した結果、はっ水性、吸水性、吸湿性ともに、経緯2/60のトロピカルを試料に用いた試験結果と違いが認められず、試験結果については割愛した。



酵素種類

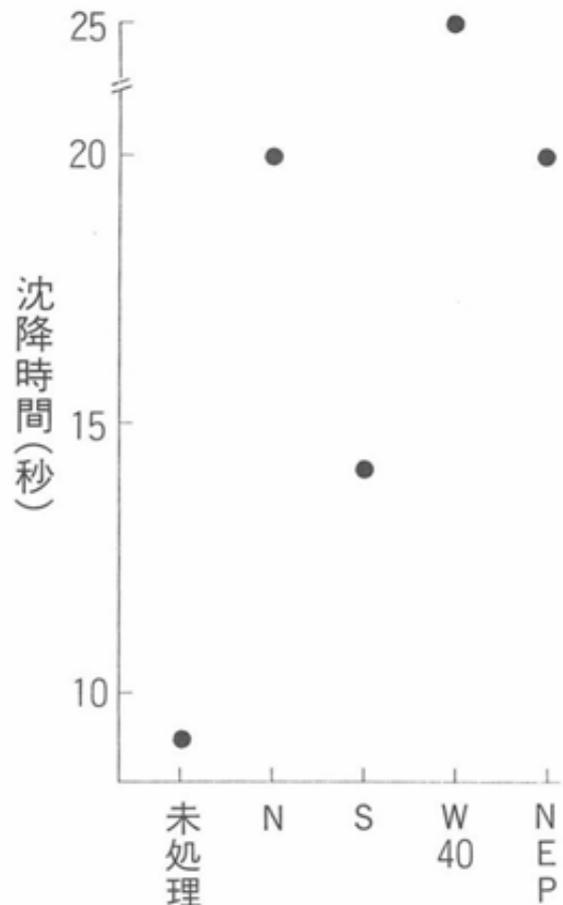
試料: 2/60×2/60トロ
 酵素濃度: 1%o.w.f.
 浴比: 1:30
 50℃×1時間処理
 ○: エタノール/水系(80/20%, V/V)
 ●: エタノール/水系(95/5%, V/V)
 酵素略記号
 NL = プロテアーゼNL
 S = プロテアーゼS
 W-40 = パバインW-40
 NEP = トヨチームNEP

図9 合成酵素反応によるはっ水性能

表8 T・G-K処理羊毛のはっ水性試験結果

試料	はっ水度	吸水率(秒) (沈降時間)
未処理	50	10.3
TG-K(T)	60-70	10.9
TG-K(H)	60-70	12.7
TG-K(D)	50-60	17.0
TG-K(E)	70	12.0

(注1)はっ水度: JIS L1092スプレー法
 (注2)吸水率: JIS L1096吸水性C法準用
 (注3)酵素: T・G-K 1%o.w.f.
 (注4)前処理: T=チオグリコール酸アンモニウム 1%o.w.f.
 H=過酸化水素 1g/l
 D=D.C.C.A. 0.1%o.w.f.
 E=プロテアーゼNL 10%o.w.f.



酵素種類

試料: 2/60×2/60トロ
 酵素濃度: 1%o.w.f.
 浴比: 1:30
 50℃×1時間処理
 エタノール/水系(90/10%, V/V)
 酵素略記号
 N = プロテアーゼN
 S = プロテアーゼS
 W-40 = パバインW-40
 NEP = トヨチームNEP

図10 合成酵素反応によるはっ水性能

3-4 はっ水性付与毛織物の電子顕微鏡による観察像

はっ水性毛織物の繊維表面を走査型電子顕

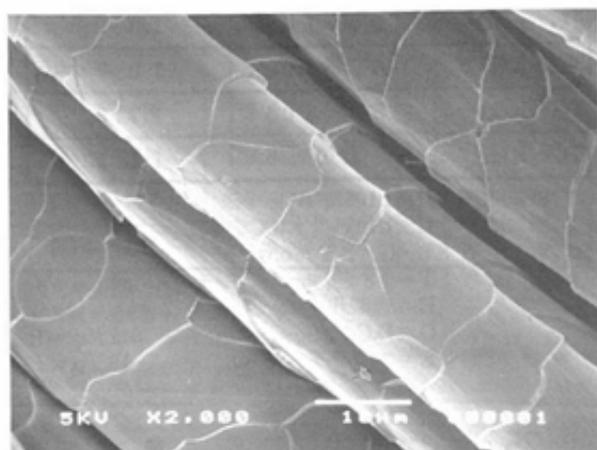


写真1 未処理羊毛

微鏡 (SEM) により観察した結果を写真1～写真5に示した。

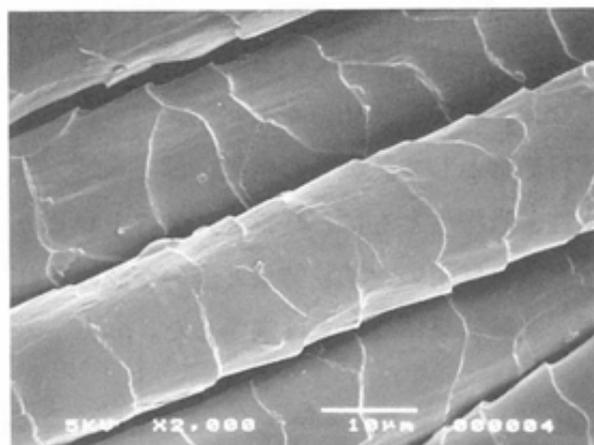


写真2 TG-K処理羊毛
(前処理:チオグリコール酸アンモニウム)

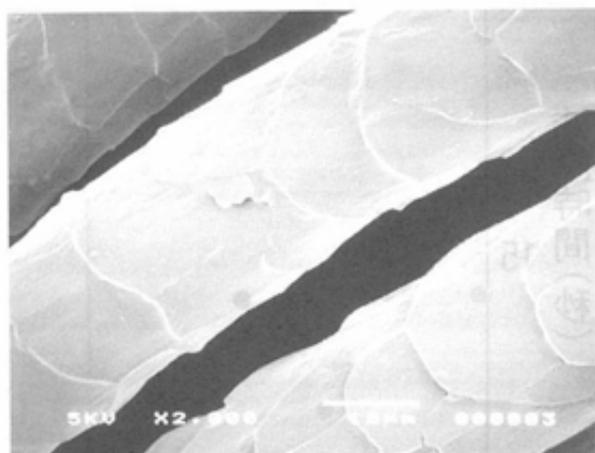


写真3 TG-K処理羊毛
(前処理:過酸化水素)

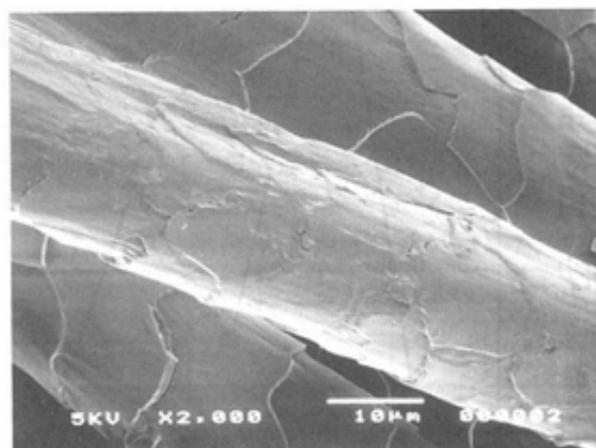


写真4 TG-K処理羊毛
(前処理:D.C.C.A.)

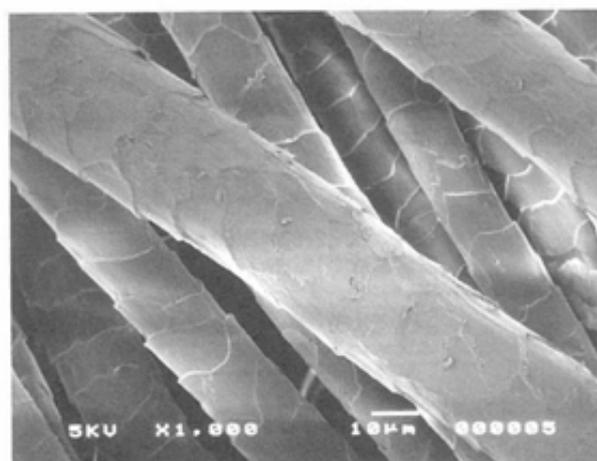


写真5 TG-K処理羊毛
(前処理:プロテアーゼNL)

表9 酵素による合成反応処理羊毛の吸湿性比較試験結果

酵素種類	吸湿性評価 (対絶対乾水分重量%)
未処理	23.98
プロテアーゼN	23.68
プロテアーゼS	23.86
ハバインW-40	23.20
トヨチームNEP	23.24

(注1) 酵素処理条件: 処理浴組成 (エタノール/水 90/10 (V/V)), 酵素1% o.w.f., 浴比1:50, 50°C × 1時間処理

(注2) 測定条件: 標準状態=72時間放置、90%R.H=3時間放置

3-5 はっ水性付与毛織物の風合い特性値

酵素処理によってはっ水性を付与した毛織物の風合い変化を、KES-FBシステムを用いて計測した。結果については、最も羊毛物性に変化が認められた還元剤前処理並びに尿素前処理後にT・G処理を行った試料の測定データを表10に示した。

表10 T・G処理羊毛の風合い特性

風合い項目	未処理	T・G処理(1)	T・G処理(2)
こし	6.7249	6.2393	6.6231
はり	7.5361	7.0533	7.3610
ふくらみ	4.9936	5.5423	4.5265
しゅり	5.6658	5.9564	6.3262
きしみ	3.7799	3.6739	3.5787
しなやかさ	3.2219	3.4226	3.1293

(注1)試料：経・緯梳毛糸2/60トロピカル

(注2)風合い値は、婦人外衣用薄地としての値

(注3)T・G処理条件

前処理：T・G処理(1)=チオグリコール酸アンモニウム1%o.w.f. 50℃×30分、浴比1:50

T・G処理(2)=尿素1g/l

50℃×10分、浴比1:50

T・G処理：T・G-K5%o.w.f.、50℃×1時間、浴比1:50

酵素失活：90℃×15分

表11 はっ水加工試験毛織物の耐久性

試料	はっ水度(ドライクリーニング試験後)		
	ドライ0回	ドライ3回	ドライ10回
Blank	50	50	50
T・G(T)	100	80	50-60
従来法加工	100	50-60	50

(注1)試料：毛トロピカル(2/60×2/60)

(注2)酵素処理条件：酵素T・G1%o.w.f.(チオグリコール酸アンモニウム1%o.w.f.添加)、50℃×1時間処理

(注3)はっ水剤：アサヒガードLS-6030 0.04%
従来法加工剤：マイカネートMF 0.0075%
スミテックスレジンM-3 0.0025%
スミテックスアクセラレーターACX 0.0015%

(注4)はっ水処理条件：はっ水剤溶液を絞り率80%でパッド後、予備乾燥90℃×3分、熱処理170℃×1.5分

(注5)ドライクリーニング：JIS L0217(401法)

3-6 はっ水性の向上対策試験結果

酵素によるはっ水加工によって、羊毛繊維表面や内部が疎水化していると考えられるため、バインダー用の樹脂や架橋剤を使用しな

いではっ水加工試験を行い、はっ水度を調べた。結果は表11のとおりで、通常はっ水剤を5~8%程度使用して加工が行われているが、酵素処理羊毛では100~200分の1の使用量で同様の効果(はっ水度=80)が得られることが判明した。

4. 結果の考察

以上、酵素による羊毛のはっ水性付与技術の開発並びに評価結果を述べたが、結果を順に考察してみると、以下のように考えられる。

4-1 架橋結合生成反応の確認試験

4-1-1 T・G処理羊毛のアミノ酸分析並びにアンモニア発生量の定量試験

トランスグルタミナーゼ(T・G)は、蛋白質に作用させた場合、構成アミノ酸のポリペプチド鎖中のグルタミン残基の γ -カルボキシアミド基と各種の一級アミン間のアシル転移反応を触媒する機能を持っている。このアシル受容体として、蛋白質中のリジン残基の ϵ -アミノ基が作用すると、分子内や分子間に ϵ -(γ -Glu)Lysの架橋結合が形成される。¹⁴⁾そこで、T・G処理を施した羊毛中のアミノ酸組成の変化を調べることにした。これは、羊毛を構成しているアミノ酸に対して、外部から新たに導入されたアミノ酸が結合反応したと仮定したならば、加水分解によって全羊毛中のアミノ酸を測定することによりアミノ酸組成の変化を生じると考えたためである。この外部のアミノ酸源としては、酵素中に存在する遊離のアミノ酸あるいは羊毛を酵素処理中に酵素の自己分解等によって酵素からもたらされるもの等がある。

上記の理由に基づいて、羊毛蛋白質中のアミノ酸組成の変化を調べた結果、架橋反応が推定された。また、蛋白質に対するT・G反応に伴うアンモニアの発生をブランク(基

質＝羊毛を投入しないで、酵素のみ添加）と比較した結果発生が認められ、架橋反応が進んでいるものと推定された。

4-1-2 T・G処理羊毛から抽出したCMC蛋白質の分析試験

T・G処理羊毛から抽出したCMC蛋白質を分析して架橋結合の生成を確認した。羊毛構造中のCMC蛋白質抽出方法は現在までに内外の文献でいろいろなものが報告されているが、ここでは主に蛋白質の抽出が目的であり、CMC中に含まれる脂質については対象にしなかった。このため、できるだけマイルドな条件でCMCの抽出を試みた。この結果、40%ギ酸により抽出したT・G処理羊毛蛋白質中のグルタミン酸とリジンの増加が確認できた。また、分子量分布による確認試験については、ギ酸抽出した蛋白質では低分子量物質が多く分子量分布には差が認められなかった。このため、20%酢酸により抽出した蛋白質について分子量分布を調べた結果、T・G処理羊毛の方が分子量が大きく、架橋反応が推定された。文献でも、ギ酸抽出したCMC中の蛋白質分子量は小さいものが多いとの報告がある。⁹⁾また、ギ酸と酢酸による抽出では異なった反応を示すとの報告もある。⁴⁾

4-2 酵素処理条件

T・Gによる羊毛処理にあたり、羊毛構造中のアミノ酸末端基の増加が必要と考えられ、酸化剤や加水分解酵素等を用いた各種前処理を施してその効果を検討した。結果は酵素や酸化剤による処理が有効なことが判明したが、末端基の変化についてはさらに詳しく調べて明らかにする必要がある。

プロテアーゼによる合成反応を応用した加工については、酵素による合成反応自体が比較的新しい技術であり、例としてプラステイン反応を利用したものが食品分野でみられる。

これは、不純物を含んだ蛋白質から不純物のみを取り除くもので、一度臭いや苦みを含む蛋白質をプロテアーゼで加水分解して不純物を除いた後、プロテアーゼで合成（プラステイン反応）するものである。⁵⁾また、この合成反応の最適条件としては、一般にプロテアーゼによる合成反応はわずかな水の存在する状態で進行するとされ、有機溶媒／水系の溶媒を利用する必要があった。また、有機溶媒／水系に対する酵素の活性については、50%混合割合下で最も低下するとされるため⁷⁾、有機溶媒の多い混合割合で最適条件を見出す試験を行った。

4-3 はっ水性付与羊毛の性能評価結果

毛織物に対してT・Gによるはっ水加工試験を行い、性能評価試験を行った。はっ水性評価についてはスプレー法により織物表面のはっ水度を調べたほか、羊毛内部の膨潤度の評価法として吸水性試験法と高湿度下における吸湿性試験を採用した。この結果、はっ水度で評価した場合最大70のはっ水値しか得られなかった。これは、目標値の80以上に満たない結果であり、はっ水度向上のためにはT・G処理の前処理条件やT・G処理条件の再検討が必要と考えられる。一方、吸水性で評価した場合には、エタノール／水溶媒系(90/10v/v%)による酵素処理でパインW-40を用いた場合、沈降時間が未処理(8.8秒)に対して26秒と大きい結果であった。このことから、プロテアーゼによる合成反応は羊毛内部において進行しているものと考えられる。さらに、吸湿性を調べた結果から羊毛内部への水蒸気の吸湿性は酵素処理によってほとんど低下せず、消費性能上は有利な結果が得られた。

4-4 はっ水性の向上対策

通常、繊維製品のはっ水加工は、ポリエス

テルのような疎水性の合成繊維素材に対して施す場合、フッ素系はっ水剤を用いて加工するが、比較的容易に耐久性が得られる。これは、フッ素系はっ水剤が非常に疎水性の強い物質であるため、ポリエステルとの親和力が大きく、洗濯によっても脱落しにくいわけである。しかし、繊維とはっ水剤の性状が合わない場合、樹脂のような仲立ち剤（アンダーコート剤）を用いて接着する方法（アンダーコート法）や架橋剤を用いて繊維の反応基とはっ水剤の反応基を化学反応により結合（共有結合）する方法がとられている。そこで、羊毛繊維表面及び内部（主として羊毛内部構造中のCMCやコルテックス部分）が酵素による架橋反応によって疎水化していると考えられるため、バインダー用の樹脂や架橋剤を使用しないではっ水加工試験を行ってのはっ水度を調べた。この結果、通常はっ水剤を5～8%程度使用して加工を行うが、T・G処理羊毛では0.04%で同様の効果（はっ水度=80）を得られることが判明した。この理由としては、転移酵素の架橋反応により、羊毛表面のエピキューティクル層及び内部のコルテックス部分やCMC部分が改質されて疎水化されたためと推察される。

5. まとめ

以上、酵素を用いた羊毛のはっ水加工について試験した結果を紹介した。羊毛は、本来ある程度の疎水性をその表面において示す繊維であるが、ここでは、表面をよりはっ水度の高い状態に改質するとともに、内部につい

ても疎水化を進めようと試みた。この結果、各種の反応確認試験法を取り入れて調べたにもかかわらず、試験試料の性能を評価した結果は十分に満足のゆくものではなかった。しかし、現在まで羊毛の改質に利用されてきたプロテアーゼ等の加水分解酵素とは、全く異なった反応メカニズムを持つ酵素であるトランスグルタミナーゼを用いての試験は、改良の余地はあるものの今までになかったユニークな研究と考えている。また、加水分解酵素による、溶媒/水系での合成反応試験については、大変新しい技術を応用したものであり、一部食品関係で実用化例があるのみで、繊維関係では例のない利用法と思われる。現在、各方面で注目されているバイオテクノロジーを応用した加工法であり、引き続いて性能向上をめざした研究を行う予定である。

参考文献

- 1) 添田ら：ジャパンフードサイエンス, No.8, 52 (1993)
- 2) 添田ら：食品と科学, No.12, 98～99 (1993)
- 3) J.D.Leeder：クリンプ, No.61.16
- 4) J.D.Leeder：クリンプ, No.61.17
- 5) 小巻：酵素応用の知識、247～248、幸書房 (1992)
- 6) 一島：プロテアーゼ、313～315、学会出版センター (1982)
- 7) 小巻：酵素応用の知識、24～25、幸書房 (1992)