

中性プロテアーゼによる綿の精練

三輪幸弘^{*1} 加藤一徳^{*2} 浅井弘義^{*2}

Scouring of Cotton with Neutral Proteases

Yukihiro Miwa, Kazunori Katoh, Hiroyoshi Asai

Owari Textile Research Center, AITEC^{*1*2}

従来の染色加工技術に対し、化学薬品を天然（生体）由来物質に置き換えた、環境に優しい染色加工技術（環境対応型染色加工技術）について検討した。本研究では、綿糸について、中性プロテアーゼ（タンパク質分解酵素）を用いて、中温・中性の温和な条件での精練処理をした後、中性漂白処理をした。その結果、従来の高温でのアルカリ精練・アルカリ漂白処理に比べ、白色度や綿かす（葉ごみ）の除去性はやや劣るが、吸水性や染色性は実用に十分であり、手触り感は良好であることを確認した。

1. はじめに

繊維製品を染色加工する工程においては、多量の化学薬品、エネルギー、水が消費されている。そこで、環境に優しい繊維の加工法として、化学薬品を天然（生体）由来物質に置き換えた繊維加工に関する研究が注目されている [1,2]

たとえば、綿繊維はセルロース繊維であるが、ペクチン質、ろう・脂肪質、タンパク質などの疎水性の夾雑物を繊維の表層に含んでいる。これらの夾雑物は水に濡れにくく、染色むらなどの原因となるので、通常は染色の前に精練・漂白して除去される。精練は、現在、水酸化ナトリウムなどのアルカリと界面活性剤とによる高温処理で行われており、強アルカリ性の廃液が排出されるなどの問題がある。そこで、従来綿のアルカリ精練法に代わる、酵素を用いた環境に優しい精練法が試みられている [3-6]。酵素精練には、綿のペクチン質と選択的に反応してペクチンを加水分解する、酸性またはアルカリ性ペクチナーゼに関する研究が多く見られる。しかし、綿のタンパク質を加水分解するプロテアーゼに関する研究は少ない [7,8]

そこで本研究では、中性プロテアーゼを用いて、中温・中性の温和な条件での綿の精練法について検討した。

酵素は2種類の中性プロテアーゼ（プロテアーゼN「アマノ」G/天野エンザイム製、トヨチームNEP/東洋紡績製）を用いた。また、界面活性剤は、酵素精練には生分解性に優れるシヨ糖脂肪酸エステル（DKエステル F-140、HLB=13/第一工業製薬製）を用い、アルカリ精練には、非アルキルフェノールエトキシレートであるラウリルアルコールエトキシレート（DKS NL-75、HLB=12.6/第一工業製薬製）を用いた。

精練処理は、アルカリ精練法（pH12、95℃×60分）に対し、温和な処理条件である酵素精練法（pH7、プロテアーゼNは55℃・トヨチームNEPは65℃×30分+95℃×30分）を行った（図1）。

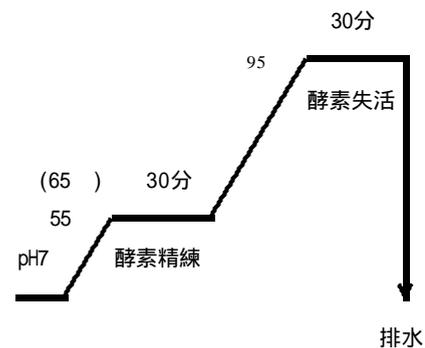


図1 精練処理

2. 実験

2.1 試料

試料は綿糸（番手20/1）を用いた。

2.2 精練・漂白処理

*1尾張繊維技術センター応用技術室 *2尾張繊維技術センター加工技術室

次いで、漂白処理は、漂白剤として過酸化水素を用いて、アルカリ漂白法 (pH10、95 × 60分) に対し、過酸化水素活性化剤 (Prestogen SP / BASF社製) を用いた中性付近での漂白法 (pH8、95 × 60分) [9] を行った。

どの処理も回転ポット染色試験機 (ミニカラー / テクサム技研製) を用い、浴比1:20で行った。処理後は、水洗、湯洗、水洗、脱水、乾燥した。詳細な処方を表1に示す。

表1 精練・漂白の処理条件

[酵素精練法 (55 × 65 × 30分 + 95 × 30分)]	
精練剤: プロテアーゼ N (55)	0.05、0.5g/L (0.1、1.0%owf)
トヨチムNEP (65)	0.05、0.5g/L (0.1、1.0%owf)
界面活性剤: DKSフル F-140	0.05g/L (0.1%owf)
pH7 (リン酸水素塩緩衝液)	
[中性漂白法 (95 × 60分)]	
漂白剤: 過酸化水素 (30%)	10mL/L (20%owf)
過酸化水素活性化剤: Prestogen SP	5g/L (10%owf)
界面活性剤: DKSフル F-140	0.1g/L (0.2%owf)
pH8 (炭酸水素ナトリウム)	
[アルカリ精練法 (95 × 60分)]	
精練剤: 水酸化ナトリウム	2g/L (4%owf)
界面活性剤: DKS NL-75	0.5g/L (1%owf)
(中和: 酢酸1g/L)	
[アルカリ漂白法 (95 × 60分)]	
漂白剤: 過酸化水素 (30%)	5mL/L (10%owf)
活性剤: 水酸化ナトリウム	1g/L (2%owf)
安定剤: ケイ酸ナトリウム	5g/L (10%owf)
界面活性剤: DKS NL-75	0.5g/L (1%owf)

回転ポット染色試験機 (浴比 1:20)

2.3 評価方法

繊維表面の精練によるタンパク質の除去性は、タンパク質の染色剤であるクーマシーブリリアントブルー (CBB) G250を用いた呈色法により評価した。呈色反応は常温で10分間行い、水洗、湯洗、水洗、脱水、風乾した。その後、分光測色計 (CM-3600d / ミノルタ製) を用いて呈色濃度 (K/S値、 $K/S = (1-R)^2 / 2R$ 、Rは610nmでの反射率、Kは繊維の吸収係数、Sは散乱係数) を測定した。また、繊維の表面形状を、走査型電子顕微鏡 (SEM、JSM-T330 / 日本電子製) で観察した。

精練後の吸水性は、滴下法 (JIS L1907吸水性試験方法) により、蒸留水を1滴 (50mL) 滴下し、濡れ時間 (秒) を測定した。引張強さ及び伸び率 (JIS L1095一般紡績

糸試験方法) の測定は、定速伸長形引張試験機 (AG-500A / 島津製作所製) を用いて測定した。測定条件は、つかみ間隔20cm、引張速度20cm/分、標準状態 (20 °C、65%RH) で行った。油脂分は、エーテル抽出法 (JIS L1095一般紡績糸試験方法) で測定した。

漂白後の綿かす (葉ごみ) の除去性は、外観で目視判定した。漂白後の吸水性は、滴下法により濡れ時間を測定した。漂白後の白色度 (JIS L1916繊維製品の白色度測定方法) 染色後の染色濃度 (K/S値、600nmでの反射率) は、分光測色計 (CM-3600d / ミノルタ製) で測定した。また、風合は、試料を筒編地 (18G) として、圧縮試験機 (KES-FB3 / カトーテック製) を用いて、圧縮特性を測定した。測定は、20cm × 20cmの試験片を用い、標準測定条件で、標準状態で行った。染色後の染色堅牢度は、耐光 (JIS L0843キセノンアーク灯光) 洗濯 (JIS L0844) 汗 (JIS L0848) 摩擦 (JIS L0849) 試験を行った。

3. 結果と考察

綿糸の精練に、中性プロテアーゼを用いて、中温 (55 °C) ・中性の温和な条件で処理を行った。綿繊維表面のタンパク質の除去性を確認するため、タンパク質の染色剤 (CBB) で呈色させた。未処理の綿繊維の表層は濃い青色に染まり、アルカリ精練した綿繊維では薄い青色となって K/S 値は下がった。酵素精練した綿繊維では酵素濃度が高い方が K/S 値はアルカリ精練での K/S 値に近づいた (表2)。

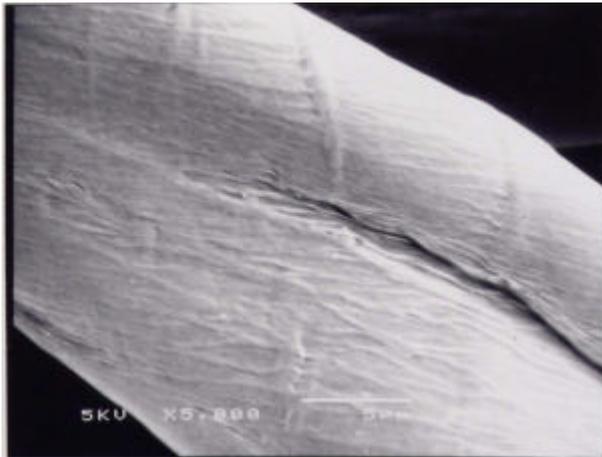
表2 精練の酵素濃度と呈色濃度

試料	酵素濃度 (%owf)	呈色濃度 (K/S)
未処理	-	0.72
酵素精練 1	0.1	0.47
酵素精練 1	1.0	0.45
酵素精練 2	0.1	0.57
酵素精練 2	1.0	0.54
アルカリ精練	-	0.43

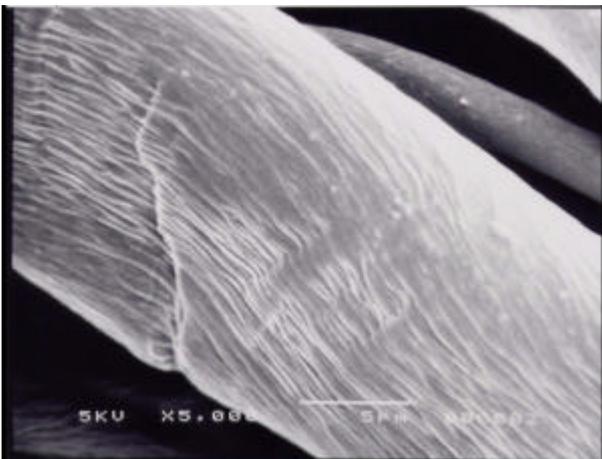
酵素精練 1: プロテアーゼN。

酵素精練 2: トヨチムNEP。

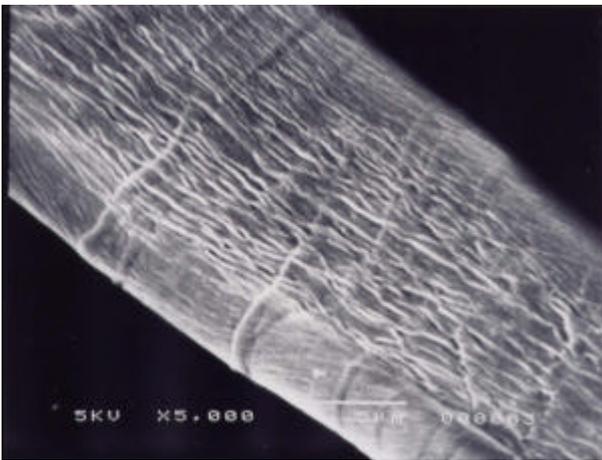
また、綿繊維の表面を電子顕微鏡で観察すると、未処理繊維は平滑な表面を示すが、精練処理すると畝や窪んだ溝が認められた (図2)。これらのことから、繊維表面から夾雑物であるタンパク質が除去されていることが確認できた。



(a)未処理



(b)酵素精練 1 0.1%owf



(c)アルカリ精練

図2 綿繊維表面の電子顕微鏡写真

酵素精練により、吸水性は5秒以下となった(表3)。滴下法は精練効果を評価する簡便法としてよく用いられ、通常5秒以下になると良好と言われる。また、引張強さ及び伸び率は精練前とほとんど変わらず、油脂分は酵素の失活を兼ねた界面活性剤による高温処理(95 × 30分)で少なくなった。(表3)

表3 精練効果

試料	吸水性 (秒)	引張強さ		油脂分 (%)
		強さ(N)	伸び(%)	
未処理	> 60	3.1	6.6	0.40
酵素精練 1	< 5	3.3	6.4	0.24
酵素精練 2	< 5	3.4	6.2	0.22
アルカリ精練	< 1	3.7	5.5	0.19

酵素精練 1 : プロテアーゼN。
酵素精練 2 : トヨチームNEP。

なお、界面活性剤の濃度の影響については、ブランク処理(pH7、55 × 30分+95 × 30分)で、濃度を10倍量にしても油脂分はほとんど変わらなかった(表4)。

表4 精練の界面活性剤濃度と油脂分

試料	界面活性剤濃度 (%owf)	油脂分 (%)
未処理	-	0.40
ブランク	0.1	0.26
ブランク	1.0	0.25

酵素精練した後、中性漂白を行った。その結果、アルカリ精練・アルカリ漂白に比べ、綿かすの除去性はやや劣った。しかし、濡れ時間は1秒以下となった(表5)。濡れ時間が1秒以下であれば、水吸水性は実用染色・仕上加工にとって十分であると言われている。また、酵素精練・中性漂白した後の白色度は、アルカリ精練・アルカリ漂白に比べ、やや劣ったが、同一条件で染色した後の染色濃度(K/S値)はほとんど同じであった(表5)。

表5 精練・漂白効果

試料	漂白		染色
	吸水性 (秒)	白色度 (W)	染色濃度 (K/S)
未処理	> 60	48.5	-
酵素精練 1・中性漂白	< 1	80.2	20.7
酵素精練 2・中性漂白	< 1	80.1	20.2
アルカリ精練・アルカリ漂白	< 1	82.5	20.9

酵素精練 1 : プロテアーゼN0.1%owf。

酵素精練 2 : トヨチームNEP0.1%owf。

染色条件 : 直接染料(メタルフリー)SIRIUS Blue K-CF 2%owf、硫酸ナトリウム 15g/L、98 × 40分+80 × 20分(浴比1:20)、フィックス剤 TASFIX PLS5%owf、60 × 20分(浴比1:20)。

表 6 染色堅牢度

試料	耐光	洗濯		汗(酸)		汗(アルカリ)		摩擦		
		変退色	汚染		変退色	汚染		乾	湿	
			綿	絹		綿	絹			
酵素精練 1・中性漂白	5	5	4	5	5	5	5	5	3-4	2-3
酵素精練 2・中性漂白	5	5	4	5	5	5	5	5	3-4	2-3
アルカリ精練・アルカリ漂白	5	5	4	5	5	5	5	5	3-4	2-3

酵素精練 1 : プロテアーゼN0.1%owf、酵素精練 2 : トヨチームNEP 0.1%owf。

染色堅牢度も両者に差は認められなかった(表 6)。これらの結果から、酵素精練・中性漂白は実用に十分であると考えられる。なお、酵素精練・中性漂白した綿糸は、アルカリ精練・アルカリ漂白に比べ、手触り感が良好であった。圧縮試験機を用いて、圧縮特性を評価したところ、アルカリ精練・アルカリ漂白に比べ、圧縮に対する回復性がやや優れていた(表 7)。

中性プロテアーゼ処理により綿繊維表面のタンパク質が除かれることが、呈色試験や電子顕微鏡観察から確認できた。また、酵素精練・中性漂白法は、従来のアルカリ精練・アルカリ漂白法に比べ、白色度や綿がすの除去性はやや劣ったが、手触り感は良好であった。中性プロテアーゼによる精練法は、アルカリ精練法と比べると、中温・中性の温和な条件での処理ができ、その廃水処理は微生物分解法でよいのが特長である。

表 7 圧縮特性

試料	圧縮特性		
	LC	WC	RC
未処理	0.527	0.842	49.8
酵素精練 1・中性漂白	0.437	0.613	36.1
酵素精練 2・中性漂白	0.443	0.628	37.2
アルカリ精練・アルカリ漂白	0.400	0.585	32.2

酵素精練 1 : プロテアーゼN0.1%owf。
 酵素精練 2 : トヨチームNEP0.1%owf。
 LC : 圧縮特性 大きいほど剛い。
 WC : 圧縮仕事量 (g/cm²) 大きいほど圧縮しやすい。
 RC : 圧縮レジリエンス(%) 大きいほど回復性がよい。

4. 結び

本研究では、綿糸の精練処理に、中性プロテアーゼを用いた。

文献

- [1] 高岸徹; 繊維誌(繊維と工業), 54, P417-418(1998-12).
- [2] 高岸徹; 繊維誌(繊維と工業), 57, P34(2001-1).
- [3] J. Buchert, J. Pere, A. Puolakka, P. Nousiainen; TCC & ADR., 32, 48-52(2000-5).
- [4] J. N. Eppers, A. K. Sarkar, L. A. Henderson, J. Liu; AATCC REVIEW, 22-24(2001-5).
- [5] T. Takagishi, R. Yamamoto, K. Kikuyama, H. Arakawa; AATCC REVIEW, 32-34(2001-8).
- [6] 前嶋義夫, 田端孝光; 科学と工業, 76, 273-277(2002-6).
- [7] Y. L. Hsieh, L. Cram; Textile Res. J., 69, 590-597(1999-8).
- [8] C. H. Lin, Y. L. Hsieh; Textile Res. J., 71, 425-432(2001-5).
- [9] 前嶋義夫, 田端孝光; 静岡県浜松工業技術センター 研究報告書, 56-59(2000).