

# 土中埋設羊毛繊維の高圧示差走査熱量計分析

## *HPDSC Analysis on Structure Change of Deteriorated Wool Fiber by Soil Microorganism*

菅井 実夫\*  
Jitsuo Sugai

(2000年7月10日 受理)

キーワード：熱分析，高圧示差走査熱量計，HPDSC，天然繊維，羊毛，FT-IR 分析，微生物分解，生分解

### 1. はじめに

われわれは、繊維産業の今後の展開における大きなキーワードの一つが『環境適合型』あるいは『生分解』であると考えている。天然繊維の綿や羊毛などは典型的な環境適合型繊維といえる。しかし、生分解の基礎知識となるべき土壌中での分解挙動および構造変化等に関する知見が十分であるとは言い難い現状にある。そこで羊毛繊維の分解挙動に関する基礎データを得ることを目的として、土中埋設ならびに水中浸漬実験を行い、その中で、微生物による劣化を受けた羊毛繊維内部にどのような構造変化を生じているか、高圧示差走査熱量計により、熱量変化を解析した。また、微生物作用により羊毛繊維の分子構造にどのような変化が生じ始めているか、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) による分析あるいはアミノ酸分析の結果から考察を行った。本報では羊毛繊維の劣化現象を、高圧示差走査熱量計での分析によって、損傷程度の予測を行うことが可能になる知見が得られたので報告する。

### 2. 高圧示差走査熱量計 (High Pressure Differential Scanning Calorimeter) の特徴

示差熱分析 (DTA; differential thermal analysis) は、試料と測定の対照とする物質を同時に加熱あるいは冷却等を行い、何らかの温度変化が生じる温度を検出する方法である。原理的には、試料に熱転移や融解あるいは化学変化が生じて吸発熱が起きれば、試料の温度変化が遅れ、基準物質との温度差が増大し、反応が終了すると温度差が急速に解消されることを利用している。この DTA を基に、定量的な熱量 (エンタルピ

一) 変化を計測することを可能にしたものが、示差走査熱量計 (DSC; differential scanning calorimeter) である。

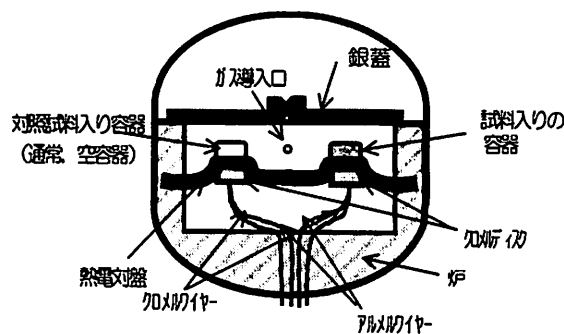


図1 熱流束型 DSC の模式図

DSC は熱量計測機構の違いから入力補償型と熱流束型に大別される。熱流束型 DSC の模式図を図1に示す。測定時には、試料を入れた容器と対照試料を入れた容器 (通常は空容器のまま) を熱電対盤の隆起した小さい台 (約 5mm 径) 上にセットする。熱は炉から熱電対盤により、試料容器と対照試料容器に移動する。炉の温度を直線的に上げた (または下げた) 場合に、試料表面と対照試料表面に生じる温度差を、熱電対盤に固定され連結された2個のクロメルディスクにより検出しており、この温度差に比例した熱量差を測定する。

DSC 測定において、例えば昇温時に図2のような曲線が描かれる。このような下に凸なピークは、融解、蒸発、昇華、相転移、脱水、熱分解が吸熱反応として現れたものである。一方、結晶化、熱重合、加工歪の回復ならびに酸化反応の場合、上に凸な発熱によるピークが観察され、ベースラインとピークが囲む面積から、定量的な熱量変化を得ることができる。

これに対し、今回用いた熱分析機器は 7,000kPa まで

\* 生産技術部 繊維加工グループ

の高圧下で解析が可能になるように工夫された構造をもつ DSC である。高圧をかけること以外の基本的な測定操作は、ベースとなる通常の DSC と変わらない。高圧示差走査熱量計（以下、HPDSC と記す）では、文字

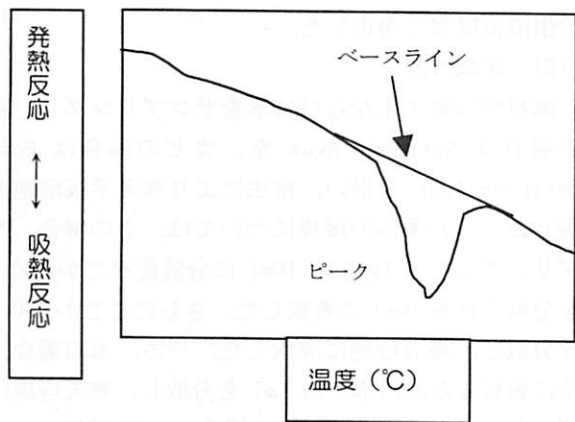


図2 熱分析による測定チャートの概略図

通り、高圧をかけた条件下で熱挙動を追跡することが可能である。これにより、通常では水分の蒸発に由来し 100°C 付近から生じる吸熱ピークの影響を、例えば 3000kPa の高圧条件下（常圧は 100kPa）で測定すると、300°C 以上の位置に移動させることができる。その結果 100°C から 200°C 前後の領域で生じる微小な（特に天然繊維の場合）熱挙動変化を観察する場合、HPDSC による熱分析は非常に有効な手段になる。

実際の測定では DSC を用いた場合と HPDSC を用いた場合、どのような違いがあるか、羊毛繊維を例として紹介する。羊毛繊維は図 3 に示すように複雑な多層構造

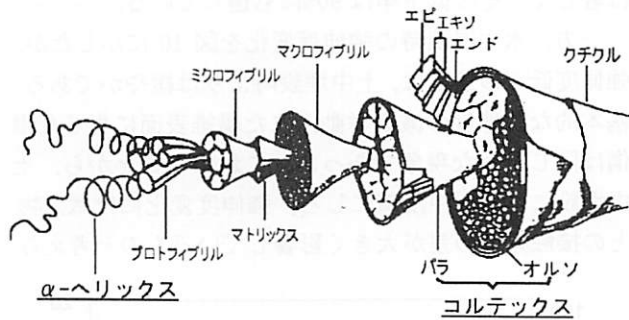


図3 羊毛繊維の多層構造

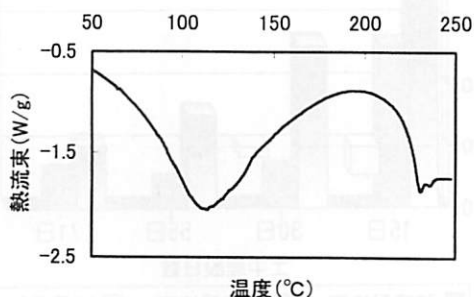


図4 通常型の DSC による羊毛繊維の熱分析例

造をもち、それぞれの組織が異なる機能を発揮したり、協奏的に働き、羊毛繊維の特徴を発現している。中でも特に α-ヘリックス結晶が、その特徴を演出する大きな役割を担っている。ところが α-ヘリックス結晶の熱融解挙動は、図 4 に示すように通常の DSC では水の蒸発ピークの影響を受け分析が困難である。それに対し高圧下の DSC を用いた場合、図 5 に示すように水分の影響を排除することで分析が可能になる。

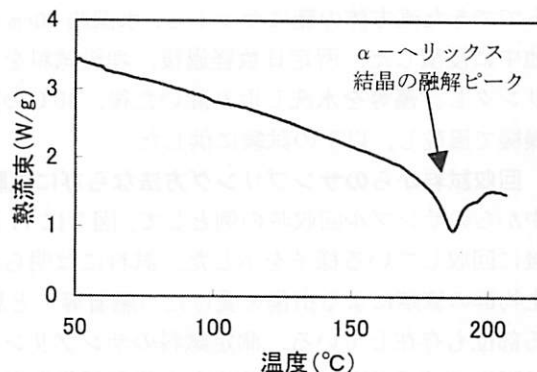


図5 HPDSC による羊毛繊維の熱分析例

### 3. 実験方法

#### (1) 試料準備と埋設方法

##### (A) 試料準備

羊毛 60 番手双糸を、長方形の中抜き塩ビ枠（10×32cm：1cm の枠幅）にできるだけ繊維同士が重なり合わないよう、枠の長軸方向と平行に、ゆとりを持たせて（繊維の収縮による切断を防ぐため）結びつけた。

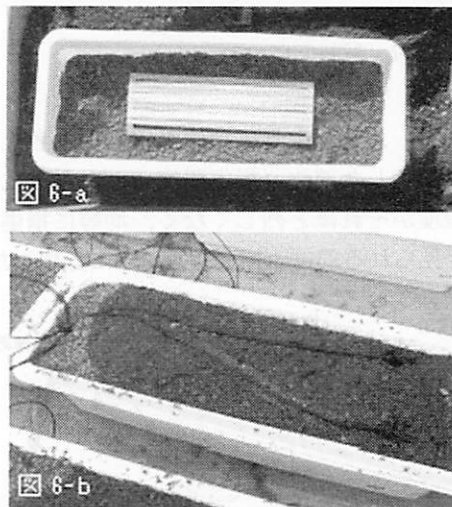


図6 羊毛試料の土中埋設実験準備

##### (B) 土中埋設方法

20L 容積の市販プランターを実験容器とし、最下層に排水性を向上させるため法定土壌改良材（黒曜石パーライト）を約 3L 敷いた。さらに、植裁用の真砂土な

らびに樹皮原料の堆肥を 30:4 の比率で混合した試験土を約 7L 敷き、水平にならし、各試料を設置した (図 6-a) . さらにその上から試験土を約 6L (試験片面から約 5cm) 被せ、300ml/日の散水量にセットした自動散水装置を設置 (図 6-b) した. 所定日数経過後、埋設試料をサンプリングし、土等を水洗し取り除いた後、40°Cの熱風乾燥機で風乾し、以下の試験に供した.

(C) 水中浸漬

(A) の方法で準備した羊毛サンプルを、ステンレスネットのできた直方体の籠にセットし、水深約 60cm の人工池中に浸漬した. 所定日数経過後、埋設試料をサンプリングし、藻等を水洗し取り除いた後、40°Cの熱風乾燥機で風乾し、以下の試験に供した.

(2) 回収試料からのサンプリング方法ならびに試験

土中からのサンプル回収時の例として、図 7 に 71 日埋設後に回収している様子を示した. 試料には明らかに微生物群の繁殖による損傷を受けた (融着等) と思われる部位も存在している. 測定試料のサンプリング方法は図 8 のように行った. すなわち融着損傷などの部位から約 5cm 離れた部位を損傷程度の著しい部位

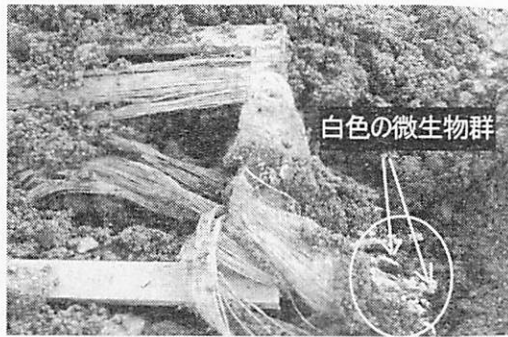


図 7 試料回収 (71 日目)

(損傷程度 1) , それよりは損傷が緩やかと考えられる茶褐色に変色した部位 (損傷程度 2) ならびに外観上は損傷程度がそれほど烈しくなく、均等に損傷を受けていると見られる部位 (損傷程度 3) に分類した.

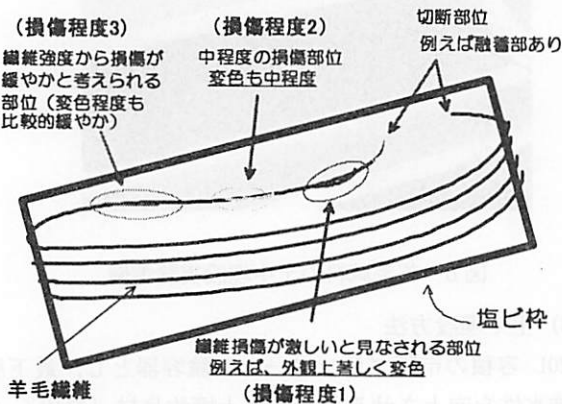


図 8 試験用試料のサンプリング方法

各試料の損傷程度 1, 2, 3 の部位についてアミノ酸分析, FT-IR 分析ならびに熱分析測定を行った.

(A) 強伸度測定

各試料とも損傷程度 3 の部位から採取した試料について、(株)島津製作所製オートグラフを用い 20°C, 65%RH の恒温恒湿室で測定した.

(B) 菌数計測

試料回収時の土ならびに水をサンプリングし、細菌の場合は Nutrient Agar を、カビの場合は Potato Dextrose Agar を用い、常法により寒天平板培地を調製した. なお菌体の接種については、土の場合、サンプリングした土 1g を水 10ml に分散後そこから 0.1ml を分取これを 10ml に希釈した. さらにここから 0.1ml を分取し、寒天培地に混釈した. 一方、水の場合、10 倍に希釈した池の水から 1ml を分取し、寒天培地に混釈した. 菌数計測は、細菌の場合、48 時間後のコロニー数を計測した. またカビの場合は 5 日後のコロニー数を測定した.

(C) 形態観察

走査型電子顕微鏡 (日本電子(株)製 JSM-T100) により、それぞれの部位の表面形態変化ならびにギ酸により分離・抽出したコルテックス細胞の形態変化を観察した.

4. 結果と考察

(1) 強伸度

土中埋設羊毛サンプルの強伸度変化を図 9 に示した. 埋設後 30 日で約 50%も強度が低下した. また伸度低下は著しく、その低下率は 90%にも達している.

一方、水中浸漬時の強伸度変化を図 10 に示したが、強伸度低下の速度は、土中埋設時よりは緩やかである. 基本的な強伸度の減衰挙動、また繊維表面に生じた損傷は同じような現象であった. これらのことから、土中埋設にしろ水中浸漬にしろ、強伸度変化には微生物との接触頻度の差が大きく影響しているものと考えら

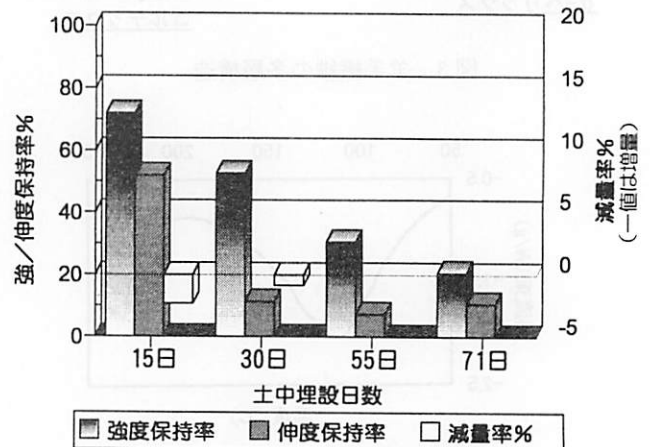


図 9 土中埋設羊毛繊維の物性変化

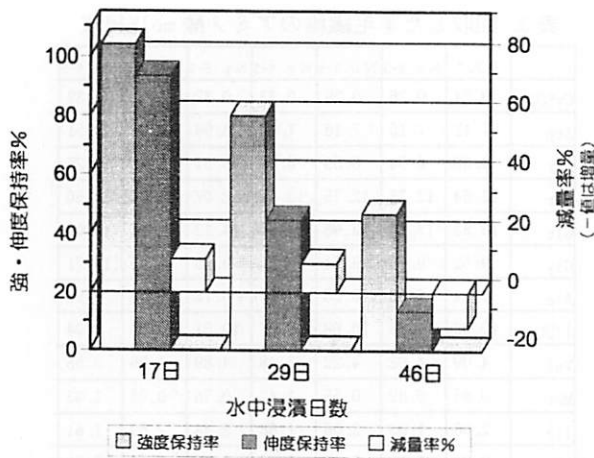


図10 水中浸漬羊毛繊維の物性変化

れる。すなわち水中の細菌・黴の数を，土中の細菌・黴の数と比較（表1,2）すると，多く見積もっても1万分の1以下の菌数しかいないことになり，試料の羊毛繊維と微生物が接触する頻度が低かったため，水中での強伸度低下の進行が緩やかだったと考えられる。

表1 土中の細菌とカビの菌数変化

測定対象/埋設日数	15日後 97/10/16	30日後 97/10/31	55日後 97/11/25	71日後 97/12/11	145日後 98/2/23
土中細菌数	19	20	22	28	128
土中カビ数	41	42	50	58	25

表中数値は， $\times 10^5$  個/g

表2 浸漬羊毛試料回収時の水中微生物の数

菌種\採水採取回	1	2	3
水中細菌	8	10	3
水中黴	14	36	53

表中数値は， $\times 10^1$  個/g

(2) 回収試料の形態変化

微生物作用により形態変化を生じた羊毛繊維の例として，71日埋設後の繊維表面のSEM観察写真を図11に示す。この部分では羊毛や毛髪などの獣毛の繊維表面にある鱗片様組織（クチクル）が消失した様子が観察された。さらに劣化の進行が著しい損傷部では，フ

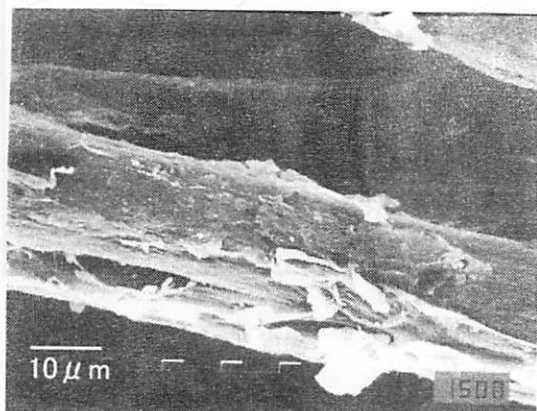


図11 71日埋設後の羊毛繊維表面のSEM写真

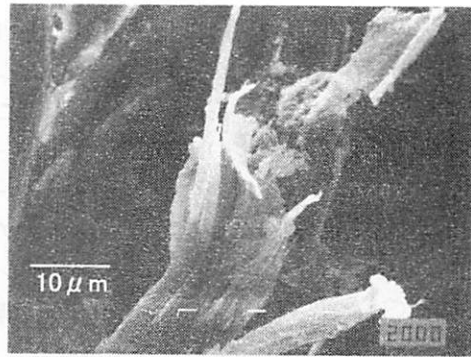


図12 フィブリル化した羊毛繊維部位のSEM写真

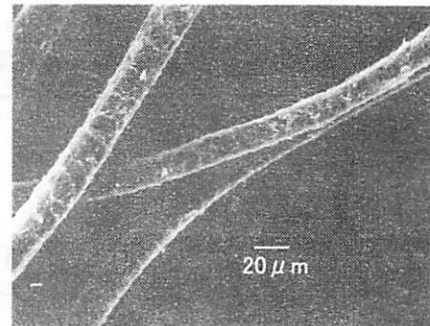


図13 明瞭なクチクルが確認できる部位

ィブリル化（羊毛繊維が縦方向に裂け目を生じることで，内部組織のコルテックス細胞等が露出すること）が観察された（図12）。一方，145日埋設後の試料においては，烈しい損傷を受けて損傷程度1と分類した部分であっても，明瞭なクチクルが確認できる部位もあった（図13）。

(3) 羊毛繊維の内部構造変化

(A) コルテックス細胞の形態変化

サンプリングした試料を鋏で細かく切断し，微粉末を調製した。この微粉末をギ酸処理して，コルテックス細胞を抽出した。未埋設羊毛から抽出したコルテックス細胞では図14の特徴的な形態が観察された。それに対し，55日埋設後の試料から抽出した，損傷程度3の部位からサンプリングしたコルテックス細胞の写真を図15に，同一試料の損傷程度1の部位からのコルテックス細胞の写真を図16に示した。図15では比較的しっかりとした外観を保持しているが，図16のコルテックス細胞には大きくヨジレによる歪みが生じ，表面にスジ様の溝が生じている形態変化が確認できた。

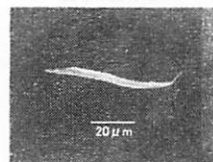


図14 未処理羊毛から抽出したコルテックス細胞



図15 55日埋設後の損傷程度3の部位から抽出したコルテックス細胞



図16 55日埋設後の損傷程度1の部位から抽出したコルテックス細胞



(B) 土中埋設で損傷を受けた羊毛の FT-IR 分析結果

土中埋設試料について、繊維の内部構造に生じた変化を FT-IR を用いて分析し、結果の一例を図 17 に示した。原糸では、アミド I バンド 1680cm<sup>-1</sup> 付近の β-シートあるいはランダムコイル由来のショルダーピークが確認されるが、損傷程度 1 の試料では、ショルダーピークの消失が確認された。さらに、アミド II バンドにおいて、原糸では確認されていた 1512cm<sup>-1</sup> の β 構造由来のピーク（上に凸な曲線部位）が、損傷程度 1 の試料では α-ヘリックスに由来する 1538cm<sup>-1</sup> 付近へ移動していることが確認される。また、損傷程度 1 の試料では 1041cm<sup>-1</sup> 付近に新たなピークが生じている。このことからジスルフィド (-S-S-) 結合が酸により開裂し、

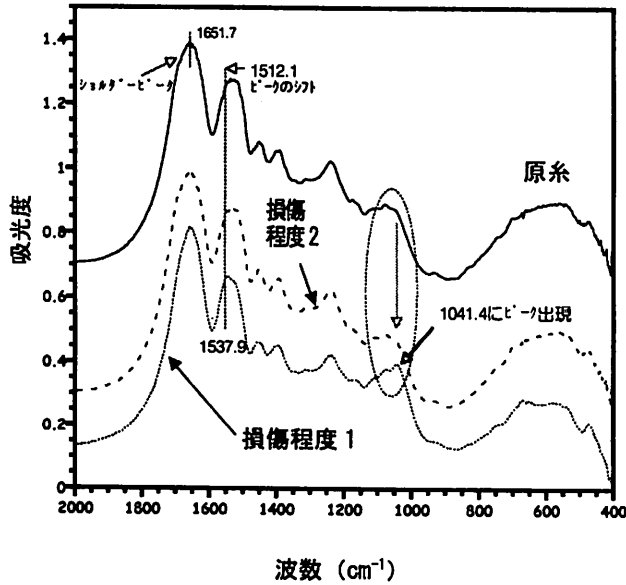


図 17 55 日土中埋設した羊毛繊維の FT-IR チャート

スルフィン酸基 (SO<sub>3</sub>H-) を生じていることが分る。すなわちタンパク質の骨格構造であるアミノ酸結合に損傷が及んでいることが分かる。

(C) 土中埋設で損傷を受けた羊毛のアミノ酸分析結果

試料のアミノ酸分析結果を表 3 に示した。損傷程度 1 の部位から取った試料では、スルフィン酸基 (SO<sub>3</sub>H-) の含有率 (mol%) が若干増加しているように見えるが、シスチンの値には変化が認められなかった。その他のアミノ酸の含有量変化を見ると、全体的には、大きな変動は見うけられない。

(4) 土中埋設で損傷を受けた羊毛の熱分析結果

55 日間埋設後に回収した羊毛繊維の HPDSC 測定例を図 18 に示す。測定は 20°C/min の昇温速度、3,000kPa の圧力下で、55ml/min の窒素ガスを排気する条件で測定している。この図で示される吸熱ピークは、羊毛繊維の α 型結晶の融解に由来するものである。また同一の回収試料 (55 日土中埋設) からサンプリングしたものはあるが、損傷程度 3 から損傷程度 1 になるにつれ、融解熱量が小さくなっており、α-ヘリックス構造

表 3. 回収した羊毛繊維のアミノ酸 mol% 組成

	アミノ酸	No. 2-3	No. 3-1	No. 4-3	No. 5-1	No. 5-2	No. 5-3
CysO <sub>3</sub> H	0.24	0.26	0.29	0.33	0.32	0.32	0.39
Asp	7.12	7.15	7.18	7.42	6.98	6.98	7.51
Thr	6.52	6.54	6.59	6.23	6.51	6.63	6.25
Ser	12.64	12.75	12.75	13.45	12.07	11.88	13.50
Glu	13.83	13.90	13.96	14.01	14.13	13.81	14.07
Gly	9.62	9.65	9.74	10.46	9.45	9.36	10.71
Ala	6.14	6.23	6.28	6.67	6.18	6.08	6.96
1/2Cys	10.62	10.83	10.69	9.67	10.51	10.80	9.04
Val	4.09	4.02	4.22	3.48	4.89	4.96	3.55
Met	0.85	0.89	0.55	1.42	0.76	0.75	1.33
Ile	2.06	1.93	2.06	1.58	2.48	2.59	1.61
Leu	8.21	7.93	7.87	7.58	7.93	8.12	7.58
Tyr	4.45	4.33	4.29	4.39	4.06	4.02	4.25
Phe	2.92	2.92	2.91	3.07	2.86	2.80	3.12
Lys	2.81	2.79	2.76	2.62	2.78	2.85	2.59
His	0.97	1.01	0.98	0.98	1.21	1.12	0.95
Arg	6.89	6.87	6.88	6.64	6.88	6.93	6.59

\* 表中のサンプル名、例えば No5-1 は、土中から 5 回目に回収したサンプルで、損傷程度 1 の羊毛部位である。

は堅持されているものの、損傷が進むにつれ α 型結晶量が減少していることがわかる (図中の数値 (J/g) は羊毛 1g 換算の融解熱量で、値が小さいほど α-ヘリックスの結晶領域量も減少している)。顕微鏡観察結果とあわせると、コルテックス細胞に生じた変形の度合いすなわち受けた損傷程度の大小が、融解熱量の変化に対応していることが示唆される。

微生物劣化により、羊毛繊維に生じた外観変化と内部構造体 (コルテックス細胞) の形態変化を顕微鏡下で観察した結果が密接にリンクしていたが、同時に HPDSC 熱分析によっても、微生物劣化による損傷程度が推測できることが分かった。

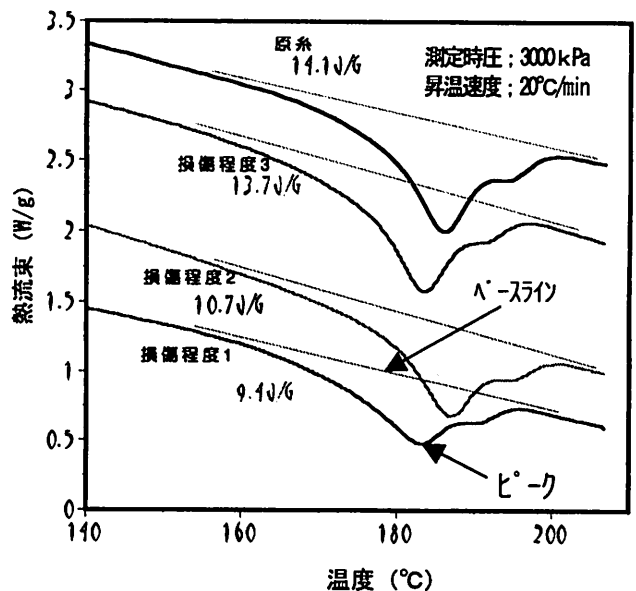


図 18 土中埋設により損傷を受けた羊毛の HPDSC チャート

## 5. むすび

羊毛繊維の土中埋設あるいは水中浸漬による劣化現象のうち、微生物分解による羊毛の繊維表面の形態変化と内部構造体であるコルテクス細胞の形態変化とが、密接にリンクしている事実が観察された。また羊毛繊維の損傷程度が、HPDSC を用いることにより、かなり詳細に変化を追跡することができた。羊毛繊維に強制的に劣化を生じさせるため今回は特殊な条件設定を行った。しかし酵素処理などの染色加工工程の一連の操作では、羊毛繊維に損傷を与えることにより、何らかの加工がなされている。したがって HPDSC 測定による羊毛繊維の熱分析が、加工段階での損傷程度を予測する方法あるいは工程管理の上で、新たな分析方法として利用できる可能性があるものと思われる。

## 参考文献

- ・熱分析の基礎と応用 第3版, 日本熱測定学会編, (株)リアライズ社(1997)
- ・応用熱分析, 日本熱測定学会・応熱測定研究グループ編, 日刊工業新聞社(1996)
- ・DSC2920 示差走査熱量計オペレーティングマニュアル, TA・インスツルメント・ジャパン(株)
- ・おもしろい繊維のはなし[第2版], 繊維学会(1993)
- ・繊維応用技術研究会第6回要旨集(1998)