

羊毛クチクル分解酵素NS-11による羊毛ニット糸の防縮加工

*Improving Shrink-Proofing of Wool Knitting Yarn
Using Wool Cuticle Degrading Enzyme NS-11*

高塚 正* 木村 和臣** 上甲 恭平***

Tadashi Takatuka Kazutomi Kimura Kyohei Joko

井上 一成**** 松浦 明***** 荒井 基夫*****

Kazusige Inoue Akira Matsuura Motoo Arai

宮本 武明*****

Takeaki Miyamoto

(2003年7月15日 受理)

Optimum conditions of the felt- and shrink-proofing processing with an enzyme for wool knitting yarns were examined using wool cuticle degrading enzyme NS-11. Raw knitting yarns were treated with a mixture of the enzyme and hydrogen peroxide or with a solution of the enzyme. Feltability and shrinkage tests were performed with the Aachen Felt Ball Tester. Processing by the mixture of the enzyme and hydrogen peroxide effectively decreased the feltability of loose wool. The enzyme treatment greatly improved shrink-proofing of pre-chlorinated loose wool.

キーワード：防縮，羊毛クチクル分解酵素，羊毛ニット糸，フェルト性，過酸化水素

1. 緒言

フェルト収縮は羊毛繊維の表面特性に依存する羊毛繊維製品特有の収縮挙動である。このフェルト収縮を抑制する方法として多くの方法が知られているが、主に用いられている方法は塩素系酸化剤によるクチクル層の改質および樹脂によるマスキングである¹⁻⁴⁾。

ところが、最近の環境問題の高まりから排液中の吸

収性有機ハロゲン(AOX)が問題となる塩素系薬剤による防縮加工方法の見直しが迫られ、それに替わる防縮加工の実用化研究が盛んに行われるようになった。その一例として酵素による防縮加工がある。酵素による防縮加工は古くから知られているものの、研究が盛んに行われたのはこの10数年である^{5,6)}。しかし、多くの酵素が試験されたが実用的に満足する成果は見いだされていない。

そこで、我々は羊毛繊維の改質目的に合致する酵素を産出する微生物の検索を行い、羊毛クチクル分解酵素NS-11を見だし、試験した結果、1) ウールケラチンへの大きい作用に比較して、ミルクカゼインへの作用は小さかった、2) 高次構造を保持した羊毛ケラチン基質へは作用が小さく、無定型性のケラチンへの作用は大きかった、3) 過酸化水素と併用すると、無定型ケラチン基質に対する酵素分解は促進されたが、

* 生産技術部 繊維高分子加工グループ

** 元 大阪府立産業技術総合研究所

*** 京都女子大学 家政学部

**** 元 東亜紡織株式会社

***** 元 天野製薬株式会社

***** 大阪府立大学農学部

***** 松江工業高等専門学校

羊毛繊維の高次構造を保持した粉碎羊毛基質に対しては顕著な分解促進は見られなかった、4)しかし本酵素処理後の羊毛表面はクチクルの一部が脱落し、クチクルエッジが削られていたがフィズリル化は見られなかったことなどを報告した^{7,8)}。これらのことから酵素NS-11の減量効果は小さいが防縮効果はあるものと予想された。そして、学生服用羊毛サージ織物に酵素NS-11/H₂O₂処理を適用して引張り強さなどの物性値を低下させずにIWS緩和収縮率3%未満、フェルト面積収縮率5%未満の基準値を達成できた。因みにH₂O₂単独および既存プロテアーゼ酵素/H₂O₂併用処理では洗濯により生地損傷が激しく、防縮性も不十分であった⁸⁾。

本報告では、酵素NS-11を用いて羊毛糸を酵素単独および酵素/過酸化水素同浴処理を行い、その防縮効果について検討した。

2. 実験

(1) 試料

市販ニット用ソ毛双糸(2/48, S250/Z500, 平均繊度21.5 μ m; 以下未処理原糸と呼ぶ)と東亜紡織製ニット用軽塩素加工ソ毛双糸(2/48, S260/Z500, 平均繊度21.5 μ m; 以下軽塩素加工糸と呼ぶ)の2種類のニット糸を用いた。

酵素は既報⁷⁾の粗酵素NS-11を使用した。その他の薬品は試薬特級品を精製せずに使用した。

(2) 酵素処理方法

(A) 酵素溶液

酵素溶液は、pH8.0に調整したリン酸・酢酸・ホウ酸系0.5N緩衝液で酵素が5g/L, 非イオン界面活性剤(リポノックス)が2g/Lとなるように調整した。酵素/過酸化水素(H₂O₂)溶液は、処理直前に同一酵素濃度の酵素溶液に過酸化水素濃度2.8, 4.9, および5.6% w/vとなるようにH₂O₂を加えて調整した。

(B) 処理方法

酵素処理は加工中にフェルト収縮を起こさないよう、X型のアクリル板枠に糸5gを巻き、広口瓶(0.5L)に入れて広口瓶を横倒にして振とうすることで行った。条件は浴比1:50とし、37℃で18時間処理後、さらに50℃で7時間行った。処理後直ちに80℃に昇温して酵素を失活させ、水洗、乾燥した。

(3) 防縮評価法

防縮性の評価には、アーヘンフェルトボール試験機(IWTO-20-69E)を使用した。まず、オープンエンド精紡機用の開織ローラに酵素処理後の糸2gを徐々

に供給して、一本一本の単繊維に開織、わた状にした。この繊維1gを良く捌いて両手で軽く丸めて、蓋付きビーカー(蒸留水50cc入り)に入れ、約1時間(10,000回)3次元振とうすることでフェルトボールを形成させた。形成されたボールを試験機より取り出し乾燥した後、ボール径を測定した。未処理羊毛よりも処理羊毛のボール径が大きくなればフェルト性が失われ、防縮性が向上するとして評価した。

(4) 単繊維および糸の引張強伸度測定^{9,10)}

酵素処理前後の単繊維および糸をJIS L 1081羊毛繊維試験方法に準じ、乾湿両状態で強伸度測定した。単繊維の乾燥状態での引張強伸度測定は、テンシロンII型(東洋測器製)を用い、20℃, RH65%の標準状態で行った。湿潤状態での測定は、20℃の水中に試料を1時間以上浸漬放置し十分に湿潤させた後、20℃, RH65%の標準状態で行った。いずれも引張り速度8mm/分で行った。単繊維の測定は試料から単繊維を取り出し、測定長が長さ2cmになるよう台紙に接着、400倍の光学顕微鏡で直径を測定し、ほぼ同じ直径(直径22 μ)の繊維を測定した。

糸の測定も単繊維と同様に乾燥状態および湿潤状態で測定した。測定は、装置にインストロン試験機を用い、試長200mm, 引張速度200mm/分で行った。

(5) FTIR-ATR測定

測定装置は日本分光工業製のFTIR-200型と付属のATR-500M型(入射角45°固定式)を用い、反射板結晶はKRS-5を用いた。測定方法は試料糸を厚紙台紙(巾1cm×長さ5cm)の長さ方向に糸間に空隙ができないよう平行に巻いて作製し、測定面に十分に圧着固定して測定した。

3. 結果と考察

(1) 未処理羊毛繊維に対する酵素作用

表1に酵素および酵素/H₂O₂系で処理したニット原糸のフェルトボール径と乾および湿状態の引張破断強伸度を示した。表1より、まず酵素単独処理であるサンプルNo.2は、フェルトボール径が未処理のそれとかわらず防縮効果は認められない。このことは、前報^{7,8)}で観察したクチクル細胞の脱落あるいはエッジの損傷は収縮抑制には不十分であることによると考えられる。また、乾および湿強伸度においても酵素処理の影響はないと思われる。これらのことから、酵素NS-11は高次構造を保持した羊毛繊維に対してはほとんど作用していないと考えられる。

一方、H₂O₂併用処理したサンプルNo.3~5では、

表1 ニット原糸の酵素処理と過酸化水素の影響
Effect of hydrogen peroxide on the enzyme-treatment of raw yarn for knit

Sample No. & Name	Felt ball (mm ^φ)	DRY		WET	
		Strength(N)	Elongation(%)	Strength(N)	Elongation(%)
1.Untreated origin ^{a)}	23	3.19	16.7	2.87	47.5
2.Enzyme ^{b)}	24	2.93	15.8	3.04	46.1
3.Enzyme/ H ₂ O ₂ ^{c)}	28	2.85	25.8	2.97	62.9
4.Enzyme/ H ₂ O ₂ ^{d)}	30	2.86	19.4	2.09	63.0
5.Enzyme/ H ₂ O ₂ ^{e)}	*	2.72	13.6	1.67	64.0
6.Enzyme/H ₂ O ₂ ;Enzyme ^{f)}	34	2.87	15.7	2.45	60.2

(a) Raw knitted yarn

(b) 1st step 37°C, 18hr. 2nd and 3rd step 50°C, 8hr(c) H₂O₂: 2.8%w/v. 1st step 37°C, 8hr. 2nd step 50°C, 8hr.(d) H₂O₂: 4.2%w/v. 1st step 37°C, 8hr. 2nd step 50°C, 8hr.(e) H₂O₂: 5.6%w/v. 1st step 37°C, 8hr. 2nd step 50°C, 8hr.

(f) process (c) and then process (b)

* measurement impossible due to fiber-breakdown

表2 軽塩素加工ニット糸の酵素処理時間の影響
Effect of the time on the enzyme-treatment of mild chlorinated yarn for knit

Sample No. & Name	Felt ball (mm ^φ)	DRY		WET	
		Strength (N)	Elongation(%)	Strength(N)	Elongation(%)
7.mild chlorinated origin ^{g)}	29	2.69	15.9	3.21	49.6
8.mild chlorinated,Enzyme ^{h)}	38	3.08	7.8	2.59	46.0
9.mild chlorinated,Enzyme ⁱ⁾	39	2.87	8.1	2.88	49.0

(g) Untreated by Enzyme.

(h) Treated by Enzyme at 37°C for 27hr.

(i) Treated by Enzyme at 37°C for 55hr.

わずかであるが防縮効果が認められ、H₂O₂濃度が2.8%でフェルトボール径28mm、4.6%で30mmとなった。しかし、5.6%濃度では繊維の損傷が激しく、繊維が短くちぎれ測定不能であった。また、これら試料の強伸度は、2.8%濃度では乾強度が若干低下するものの、湿強度はほとんど変化がない。しかし、H₂O₂濃度が高くなると乾、湿ともに強度は低下している。一方、伸度は乾および湿ともに全般的に増加している。このように酵素/H₂O₂系処理では、過酸化水素濃度が大きくなるに従い繊維内部にも作用がおよび、繊維は損傷するようである。

次に、酵素/H₂O₂系処理での酵素の作用を確かめるため、H₂O₂濃度2.8%処理試料をさらに酵素単独溶液で再度処理を行った。その結果をサンプルNo.6とし

て表1に示したが、強伸度では湿強度および乾伸度が若干低下したものの、フェルトボールはこれまで最も大きい34mmが得られ、酵素が主に繊維表面に作用していることが推察された。

(2) 酵素/H₂O₂系処理糸のFTIR-ATR

次に、酵素/H₂O₂併用処理による繊維表面での化学変化をFTIR-ATRにより調べた。その結果を未処理羊毛と併せて図1に示す。酵素/H₂O₂併用処理糸では1040cm⁻¹と1170cm⁻¹に鋭いピークが認められた。これらの吸収はシステイン酸の特性吸収であり、クチクル表面のシスチンが酸化分解されたことを示すものである。このように、酵素/H₂O₂併用処理では繊維表面のシスチンが酸化分解を受け、その部分に酵素が作用したものと考えられる。

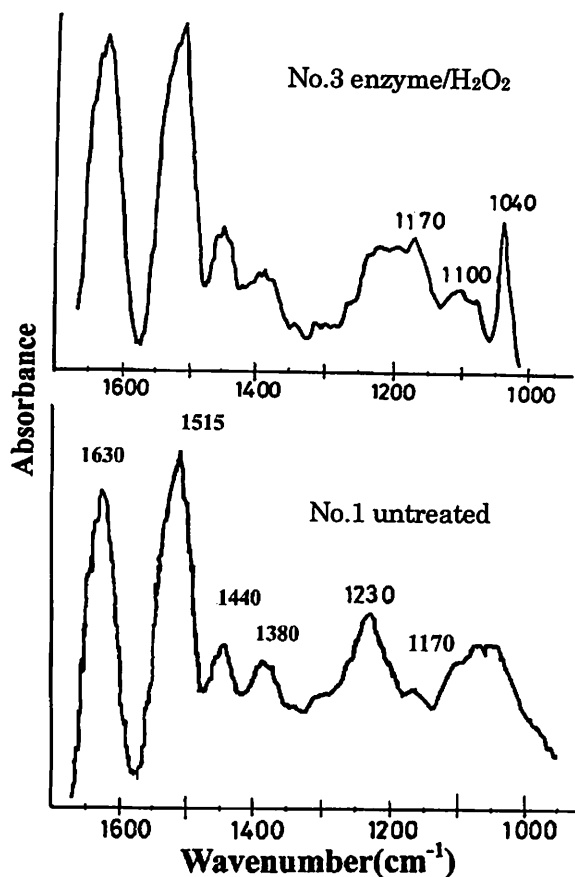


図1 未処理と酵素/過酸化水素併用処理羊毛のFTIR-ATRスペクトル
FTIR-ATR spectrum of wool untreated (No.1) and enzyme/H₂O₂ treated (No.3)

(3) 酵素/H₂O₂系処理系の強伸度曲線

酵素/H₂O₂併用処理が繊維内部にどのように作用しているかを知るため、酵素/H₂O₂併用処理系より取り出した単繊維の乾および湿状態での引張強伸度曲線を測定し、その結果を図2および図3に示す。図2の原系より取り出した未処理羊毛繊維(サンプルNo.1)では、フック弾性領域から降伏領域への変換点が滑らかな曲線を描き、傾斜の急なポスト降伏領域が観察される。一方、サンプルNo.3の酵素/H₂O₂(2.8%)系処理系では、降伏点で応力緩和が起きているように折れ線となり、さらに、降伏領域ではジグザクの増減線を描いている。これは、繊維の伸長下で接着界面のズレにより応力の分布に不均一性が生じた結果であると考えられる。このことから、酵素/H₂O₂併用処理はコルテックス細胞間およびクチクル細胞とコルテックス細胞間に存在するジスルフィド(-SS-)結合の少ない細胞膜複合体中の δ 層の分解に関与しているものと推察される。

また、図3に示された湿状態の曲線では、サンプル

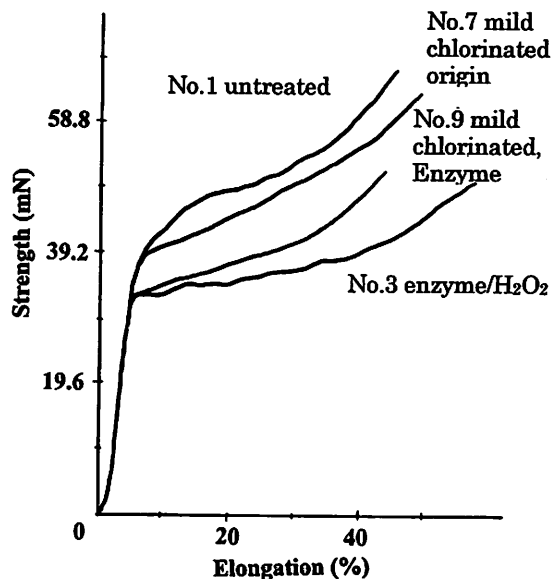


図2 乾燥羊毛の強伸度曲線
Stress Strain curve of wool (DRY)

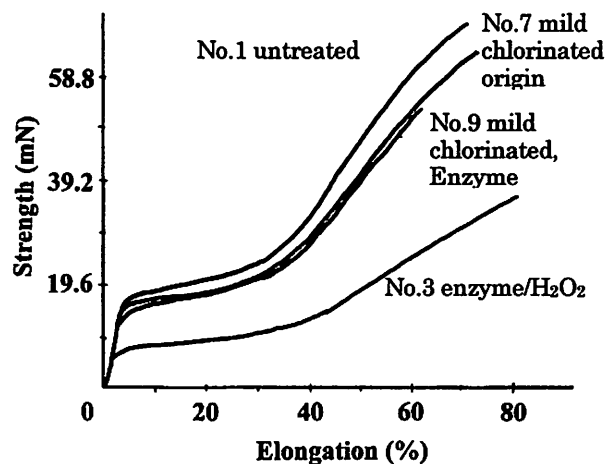


図3 湿潤羊毛の強伸度曲線
Stress Strain curve of wool (WET)

No.3の曲線は、フック弾性領域から降伏領域への変換点が滑らかな曲線を示し、降伏領域後もなめらかな曲線を描いている。これは、水分の侵入により繊維組織が膨潤し、応力分布の不均一性が解消されたためと考えられる。しかし未処理繊維の曲線と比べ降伏点強度が著しく低下し、かつポスト降伏領域での直線の傾きが小さくなっている。これまでに強伸度特性と羊毛繊維構造との関係については多くの報告がなされており、十分に湿潤した羊毛繊維のフック弾性領域では、 α -結晶の弾性的変形が主として起こるとされている。続く降伏領域では α -ヘリックスの伸長とともにケラチン分子鎖が繊維軸方向に引き延ばされ、ポスト降伏領域ではケラチン分子鎖間が引き延ばされると考

えられている。これらのことから、酵素/H₂O₂併用処理は、細胞膜複合体だけでなく、コルテックス細胞内部のジスルフィド結合やポリペプチド鎖をも分解しているものと考えられる。

(4) 軽塩素化加工糸に対する酵素作用

これまでの結果からも明らかなように、酵素NS-11は羊毛繊維表面をある程度酸化分解してやれば酵素が働くことから、軽塩素前処理羊毛に対する酵素作用について検討した。因みに塩素でスケールのケラチン結合を損傷させた後に、酵素加工することで繊維表面から脱スケールできることは知られているが、今回は軽塩素化であり、SEM観察等ではほとんど変化が見られない加工糸を試料とした。酵素処理条件は未処理糸のそれに準じて、得られた結果を表2に示した。

まず、軽塩素加工糸のフェルトボール径は29mmであり、酵素/H₂O₂ (2.8%)併用処理糸とほぼ同じであった。それに対し、酵素処理時間にかかわらずフェルトボール径は38mmあるいは39mmを示し、明らかに酵素が作用し、防縮性が向上したことが認められる。また、酵素作用は、処理後の湿強度で約20%、乾伸度で10%ほど低下させた。

図2および図3に軽塩素加工糸より取り出した単繊維の強伸度曲線を併記した。まず、乾燥状態(図2)での軽塩素加工単繊維(サンプルNo.7)は、フック弾性領域から降伏領域への変換点は曲線を描かず、降伏領域以降では未処理単繊維のそれとほとんど変わらないことが観察される。酵素処理された単繊維では、降伏点強度の低下、切断伸度の低下が認められた。一方、湿润状態(図3)ではサンプルNo.9の酵素処理単繊維の切断強伸度が低下するものの、軽塩素加工単繊維および酵素処理単繊維のいずれも未処理単繊維の曲線とほぼ同じ挙動を示した。

これらのことから、軽塩素加工糸に対する酵素作用は、繊維内部の細胞膜複合体領域等に作用するものの、主に繊維表面に働いていると考えられる。

4. 結 言

本研究では、羊毛繊維の有用な酵素加工をめざし創製した酵素NS-11の防縮加工ニットへの適応性について検討した。

酵素NS-11は、高次構造を保持した未処理羊毛繊維に対してはほとんど防縮効果を示さなかった。そこで、酵素/H₂O₂併用処理を試みたところ、酵素は過酸

化水素により作用を受けた部位、特に繊維表面付近に働くことによって防縮性の向上が認められた。しかし、過酸化水素の作用は繊維表面にとどまらず、 α -結晶およびマトリックスにおよび、ジスルフィド結合やケラチン分子鎖を酸化分解した。また、あらかじめ繊維表面を改質した軽塩素加工糸に対しても酵素処理を行ったところ、酵素は繊維表面に作用し防縮性が向上した。これらのことから、この酵素は酸化剤とともにできるだけ繊維表面にだけ作用するような条件下で処理を行うように用いれば、物性低下を伴うことなく防縮加工に有効であり、実用化が期待される。

謝 辞

この研究は大阪府産学官共同研究事業の一環として行った研究の一部をまとめたものである。本共同研究に積極的なご参画を頂きました参加企業の皆様に深甚なる謝意を表すとともに、FTIR-ATRによる測定については当研究所の住好一主任研究員並びに、羊毛繊維の強伸度測定および構造については群馬大学の新井幸三名誉教授の適切な助言に対し感謝する。

参考文献

- 1) K. Baird, and R. A. Foulds: Textile Res. J., **40**, 628 (1970)
- 2) K. Baird, and R. A. Foulds: J. Text Inst., **64**, 328 (1973)
- 3) J. E. Algie, K. Baird, R. A. Foulds and V. N. Robinson: Textile Res. J., **44**, 767 (1974)
- 4) K. Kawahara: J. Text. Mach. Japan (Japanese Ed), **34**, 175 (1981)
- 5) R. Leven, Y. Cohen and D. Barkai: J. Soc. Dyers Col., **112**, 6 (1996)
- 6) H. Nolte, D. P. Bishop and H. Hocker: J. Text. Inst., **87**, 212 (1996)
- 7) T. Takatsuka, Y. Hamano, A. Matuura, K. Joko, K. Kimura, T. Miyamoto and M. Arai: Seibutsu-kogaku Kaishi, **76**, 43 (1998)
- 8) T. Takatsuka: Sen-i Gakkaishi (Japanese Ed), **55**, 155 (1999)
- 9) F. J. Wortmann, H. Zahn: Textile Res. J., **64**, 737 (1994)
- 10) M. Feughelman: Textile Res. J., **64**, 236 (1994)