

## 技術論文

# 廃棄羊毛の再利用化技術に関する研究

## — 可溶化生成物の色素吸着性について —

### *Application of Waste Wool to Biopolymer Material* — *Dye Sorption Behavior of Solubilized Products* —

野澤 繁夫\*      上甲 恭平\*      菅井 実夫\*\*  
Shigeo Nozawa      Kyohci Joko      Jitsuo Sugai

藤原 信明\*\*\*      山元 和彦\*\*\*      坂井 芳男\*\*\*\*  
Nobuaki Fujiwara      Kazuhiko Yamamoto      Yoshio Sakai

The sorption behavior of an acid dye, C.I. Acid Orange 7, on the wool fibers and the keratine derivatives solubilized from reduced wool has been investigated, in relation to the equilibrium dye uptake and the apparent dyeing affinity.

The equilibrium dye uptake for the supercontracted wool fibers was higher than that for the untreated wool fibers.

The disulfidized keratine (KSSK) had a larger dye uptake than the supercontracted wool fibers.

The S-carboxymethylated keratine (SCMK) showed a low dyeing affinity, probably because of the electrostatic repulsion between acid dyes and carboxyl groups, but gave as much amount of the dye uptake as KSSK. This result suggested that the amount of the dye uptake was markedly increased by the fission of the disulfide bonds of the native wool keratin.

The heat-treated SCMK ( $\beta$ -form) had the same amount of the dye uptake as the untreated SCMK ( $\alpha$ -form).

The S-cyanoethylated keratine (SCEK) showed the maximum dye uptake.

The saturation value of the dye uptake for SCEK was almost double that for the untreated wool fibers.

## 1. はじめに

最近、キチン・キトサンで代表されるように天然高分子の再利用、再資源化が注目されている。泉州地区においては綿、羊毛といった天然繊維が多く使用されており、それにとまなう廃棄繊維も多く排出されている。そこで、廃棄羊毛の高度利用化および再資源化を目的として、羊

毛繊維を構成しているケラチンタンパク質に着目し、抽出ケラチンの機能評価と新素材としての可能性について検討を始めた。今回は、可溶化ケラチンの吸着材としての可能性を探ることを目的として、羊毛繊維を還元抽出することにより可溶化したケラチン誘導体（ケラテイン）に対する酸性色素の吸着性を比較検討した。さらに、得られた結果をケラチン誘導体の分子構造に関連づけて若干の考察を行った。

## 2. 実験方法

### (1) 羊毛試料および色素

メリノ羊毛トップをアセトン、エチルアルコールでそ

\* 泉佐野技術センター 製品開発研究室

\*\* 生産技術部 繊維加工技術研究室

\*\*\* 材料技術部 有機材料研究室

\*\*\*\* 企画調整部 整備計画推進室

それぞれ10時間抽出精製し、試料として用いた。色素はC.I. Acid Orange 7を用い、市販品を蒸留水による再結晶を3回繰り返して精製したものを使用した。その他の試薬は、市販特級品をそのまま使用し、水は脱イオン後蒸留したものを使用した。

## (2) 過収縮羊毛の調製

羊毛を100℃の8 M臭化リチウム水溶液中で30分間浸漬処理し、その後臭化リチウムが残らないように十分に水洗し、乾燥保存した。

## (3) ケラチン誘導体の調製

ケラチン誘導体としては、S-カルボキシメチル化ケラチン (SCMK)、S-シアノエチル化ケラチン (SCEK) およびジスルフィド化ケラチン (KSSK) を用いた。調製は、SCMKについてはO'Donnellらの方法<sup>1)</sup>に、SCEKとKSSKについてはThomasらの方法<sup>2)</sup>に準じて行った。

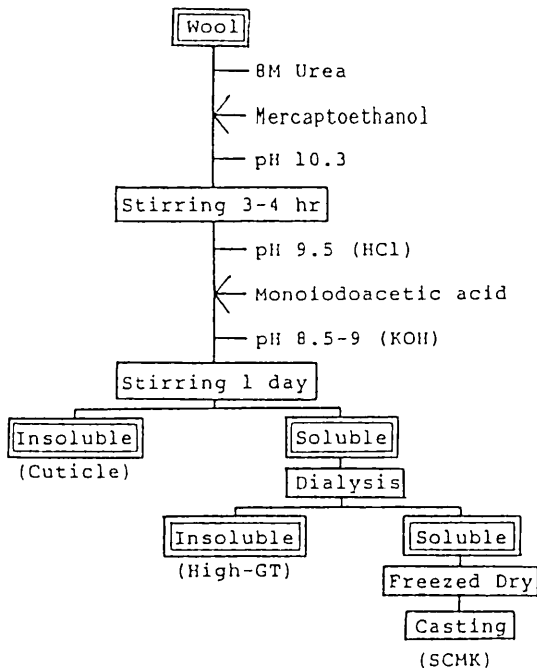


図1 SCMKの調製  
Preparation of SCMK

### (A) SCMKの調製

図1にSCMKの調製手順を示した。すなわち、細かく裁断した羊毛10gを8 M尿素水溶液(0.01Mトリス塩酸, 0.001Mエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム) 550mlに入れ、窒素気流中かくはんした。窒素雰囲気下で2-メルカプトエタノール6mlを加えたのち、5 N水酸化カリウムによりpHを10.3に調整した。この状態で3~4時間かくはんしたのち、6 N塩酸でpHを9.5に下げ、ヨード酢酸16.08gを少しずつ加えた。このときpHの低下が起こるため、5 N水酸化カリウムによりpHを8.5~9.0に調整し

た。さらに遮光した状態で24時間かくはんしたのち、不溶物を濾別し、濾液を蒸留水に対して透析した。透析後、その溶液を遠心分離し、水不溶性のHigh-GT成分を取り除いた。得られた透明な溶液を凍結乾燥することにより、SCMKを調製した。さらにこれを製膜することにより、SCMK膜を調製した。

### (B) SCEKの調製

細かく裁断した羊毛10gを8 M尿素水溶液(0.01Mトリス塩酸, 0.001Mエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム) 550mlに入れ、窒素気流中かくはんした。窒素雰囲気下で2-メルカプトエタノール6mlを加えたのち、5 N水酸化カリウムによりpHを10.3に調整した。この状態で3時間かくはんしたのち、6 N塩酸でpHを7.8とし、アクリロニトリル5.6mlを加えた。さらに12時間かくはんしたのち、不溶物を濾別し、濾液を蒸留水に対して透析した。透析後、その溶液を凍結乾燥することにより、SCEKを調製した。さらにこれを製膜することにより、SCEK膜を調製した。

### (C) KSSKの調製

細かく裁断した羊毛10gを8 M尿素水溶液(0.01Mトリス塩酸, 0.001Mエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム) 550mlに入れ、窒素気流中かくはんした。窒素雰囲気下で亜硫酸ナトリウムを加えて溶液のpHを9.5としたのち、四チオン酸ナトリウム1.5gを加えた。この状態で24時間かくはんしたのち、不溶物を濾別し、濾液を蒸留水に対して透析した。透析後、その溶液を遠心分離し、水不溶性のHigh-GT成分を取り除いた。得られた透明な溶液を凍結乾燥することにより、S-スルホン化ケラチン(KSSO<sub>3</sub>Na)を調製した。

得られたS-スルホン化ケラチン5gを8 M尿素水溶液500mlに溶解し、2-メルカプトエタノール25mlを加えた。その溶液を蒸留水に対して透析したのち、透析膜内に析出した不溶物を濾取した。これを減圧乾燥することによりKSSKを調製した。

### (4) 製膜方法

99%のギ酸にケラチン誘導体を1~2%濃度になるように溶解したのち、その溶液をテフロン板に流延し風乾により製膜した。

### (5) 膜の熱および延伸処理

ケラチン膜を100℃の蒸留水中で30分間熱処理した。熱処理した膜は温水で十分に洗浄したのち、減圧乾燥した。

膜の延伸は、手動延伸機に膜両端を固定し、水蒸気中で15分間放置したのち、ゆっくりと所定の延伸率まで延伸し、延伸機に固定したまま冷風で乾燥した。

### (6) 色素吸着実験

60℃、浴比1:1000の条件下、C.I. Acid Orange 7の緩衝溶液中、平衡に達するまで処理した。羊毛繊維では平

衡に到達するのに24~48時間を必要としたが、可溶性ケラチンにおいては12時間で十分であった。溶液のpHは、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液により4.2に調整した。処理後、吸着試料を十分に水洗し乾燥した。吸着量は、吸着試料から25%ピリジン水溶液を用いて色素を抽出し、吸収スペクトル法で決定した。

3. 結果と考察

(1) 過収縮羊毛の色素吸着性

羊毛繊維は、色素あるいは重金属の吸着材として古くから応用が考えられ、数多く研究されてきた<sup>3)</sup>。そこでまず、可溶性ケラチンの吸着性能を検討する前に、その比較試料となる羊毛繊維について色素吸着性を検討することにした。

著者が注目したのは、過収縮羊毛であった。過収縮羊毛は、非晶領域においては未処理羊毛と同様にジスルフィド結合(-S-S-)による架橋をもち、結晶領域においては未処理羊毛が配向α型であるのに対してランダムβ型であることから、全体が非晶化した羊毛と考えられ、高吸着能をもつものと考えられる。そこで、未処理羊毛と過収縮羊毛を用いて吸着実験を行い、両者における吸着挙動を比較した。図2に60℃、pH4.2における未処理および過収縮羊毛に対するC.I.Acid Orange 7の等温吸着曲線を示す。ここで、 $[D]_s$ は平衡時における溶液の色素濃度、 $[D]_f$ は吸着材1g当りの平衡吸着量である。結

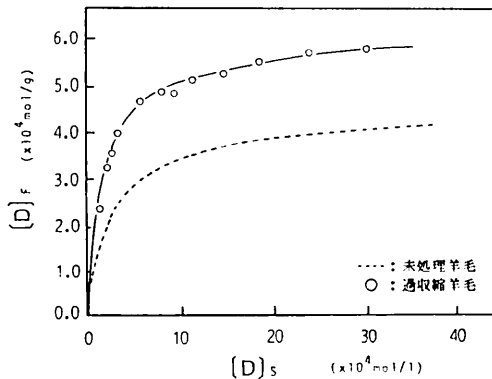


図2 未処理羊毛と過収縮羊毛の色素吸着性  
The adsorption isotherms of C.I.Acid Orange 7 on (---) the untreated and [O] the supercontracted wools at pH 4.2, 60°C

果としては、いずれもラングミュア型の等温吸着曲線が得られ、飽和吸着量は未処理羊毛について $4.2 \times 10^{-4}$  mol/g、過収縮羊毛について $5.7 \times 10^{-4}$  mol/gであった。さらに、両者における親和力(- $\Delta\mu^\circ$ )をAsquithの方法<sup>4)</sup>に準じて次式により求めた、

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) - RT \ln [D] \dots (1)$$

ここで、 $\theta$ は色素の座席占有率を表しており、 $\theta = [D]_f/S$ から求めた。Sは飽和吸着量(等温吸着曲線の逆数プロットにおける切片より求めた値)である。親和力 $\theta$ は、未処理羊毛について5.7kcal/mol、過収縮羊毛について5.8kcal/molであった。以上の結果によれば、過収縮によって飽和吸着量が増大するものの、親和力はほぼ等しく、吸着のしやすさは変わらないことがわかる。したがって、吸着量の増大は、非晶化による吸着領域の増大によるものと考えられ、吸着量を増大させる要因の一つとして、非晶化は効果があるということが認められた。

以下、過収縮羊毛についての結果を基にして、吸着量を増大させることを主な目的とし、同様な条件下でのケラチン誘導体の吸着性能について検討した。

(2) KSSKの色素吸着性

ケラテインは、いずれも二次構造としてα-ヘリックスをもつものの、配向性はなく形態も異なっており、羊毛繊維との単純な比較は困難であると考えられる。しかしながら、熱処理したKSSKの場合、マトリックスに由来する非晶領域ではジスルフィド結合により架橋され、マイクロフィブリルに由来する結晶領域では主にβ-ランダム型を形成している。このことから、KSSKは過収縮羊毛の内部構造のモデルとして見なすことができる。そこで、熱処理したKSSKを用い、羊毛繊維と同様の吸着実験を行った。図3に60℃、pH4.2における熱処理したKSSKに対す

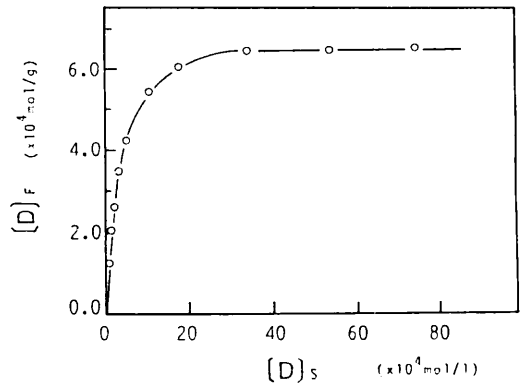


図3 KSSKの色素吸着性

The adsorption isotherm of C.I.Acid Orange 7 on the heat-treated KSSK at pH 4.2, 60°C

る等温吸着曲線を示す。羊毛繊維の場合と同様、ラングミュア型の等温吸着曲線を示しており、同じ吸着機構であることがわかる。また、飽和吸着量は $6.4 \times 10^{-4}$  mol/gであり、親和力としては5.7kcal/molが得られた。この結果を過収縮羊毛の場合と比較すると、飽和吸着量では増大が見られるが、親和力はあまり変わらないことがわかる。すなわち、KSSKの構造は、過収縮羊毛の構造と基本的には異なるものの、吸着座席への色素の吸着のしやす

さは、ほぼ同じと見なされる。したがって、KSSKが吸着能として過収縮羊毛よりも高くなっている原因は、単位重量当りの塩基性アミノ酸残基数が多いことによるものと考えられる。

### (3) ジスルフィド結合(-S-S-)の影響

KSSKにおける-S-S-架橋されている領域は、かな

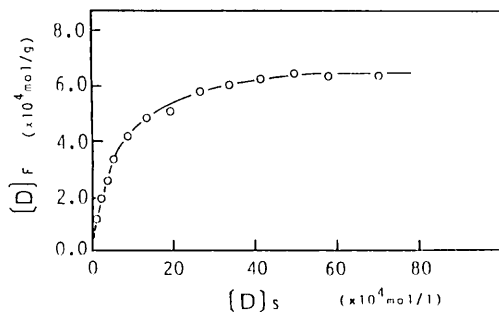


図4 SCMCK膜の色素吸着性

The adsorption isotherm of C.I. Acid Orange 7 on the SCMCK cast films at pH 4.2, 60°C

りリジッドな構造を形成し、色素の拡散および結合を阻害すると推測でき、-S-S-架橋を開裂することは、より高い吸着能を与えるものと考えられる。そこでまず、-S-S-結合を還元開裂して-SHとしたのち、S-カルボキシメチル化により-S-CH<sub>2</sub>COOHとしたSCMKを用い、吸着実験を行った。ここで用いたSCMK膜の構造的特徴は、非晶領域においてはジスルフィド結合が開裂されランダムコイルを形成し、結晶領域はランダムα-型の状態にあることである。図4に60°C、pH4.2におけるSCMK膜に対する等温吸着曲線を示す。結果としては、KSSKの場合と同様にラングミュア型の等温吸着曲線が得られ、飽和吸着量は $6.2 \times 10^{-4}$  mol/g、親和力は4.7 kcal/molであった。この結果をKSSKの場合と比較すると、飽和吸着量はあまり変わらないが、親和力についてはSCMKの方がかなり低くなっていることがわかる。SCMKの場合、カルボキシル基の静電的反発のため、吸着座席に対する酸性色素の吸着のしやすさがかなり低下しているものと考えられる。したがって、親和力の低下にもかかわらず飽和吸着量がKSSKとほぼ同じであるのは、SCMKにおいて有効吸着座席数が増大しているためと考えられる。すなわち、-S-S-結合の開裂は吸着量の増大をもたらすといえる。

### (4) 結晶相の二次構造の影響

KSSKとSCMKとの間における構造上の相違点としては、KSSKでは、熱処理により結晶領域がランダムβ-型であったのに対し、SCMKはランダムα-型であることが挙げられる。そこで、二次構造の相違による色素吸着性を検討した。すなわち、熱処理によってランダムβ-型

となったSCMK膜を用い、吸着実験を行った。また、結晶配向性が吸着挙動に及ぼす影響についてさらに検証するため、延伸処理によって配向β-型としたSCMK膜を用い、同様に実験を行った。図5に60°C、pH4.2における熱処理および200%延伸処理したSCMK膜に対する等温吸着曲線を、図4で示した未処理のSCMK膜についての結

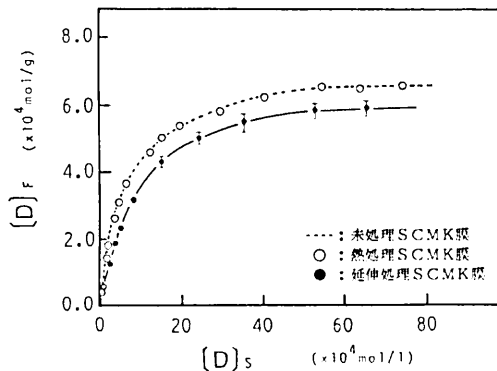


図5 熱処理および延伸処理SCMK膜の色素吸着性

The adsorption isotherms of C.I. Acid Orange 7 on (.....) the untreated, [O] the heat-treated and [●] the 200% stretched SCMCK cast films at pH 4.2, 60°C

果とともに示した。図からわかるように、ランダムα-型とランダムβ-型では、吸着量と親和力が一致している。すなわち、吸着量にはα、β-型の二次構造の影響はなく、先に議論したKSSKとSCMKとの吸着量の差に対し、ペプチド鎖の二次構造の影響はないということがわかった。

また、配向β-型では吸着量が減少するという結果が得られている。親和力を比較すると、ランダムな状態では4.7 kcal/molであるのに対し、配向状態では4.6 kcal/molである。このように親和力がほとんど変わらないことから、配向β-型での吸着量の減少は、配向することによる有効吸着座席数の減少によるものと考えられる。

### (5) チオール修飾基の影響

SCMKの吸着性能に関して、チオール修飾基におけるカルボキシル基が、酸性色素にとって不利に働いているということを既に述べた。そこで、チオール修飾基が吸着量に及ぼす影響を調べるため、チオール修飾基を変化させた場合の色素吸着性を検討した。今回は、チオール修飾基の酸性色素に対する静電的反発が比較的弱いと思われるところのSCEKを用い、吸着実験を行った。ここで用いたSCEK膜の構造的特徴は、非晶領域ではジスルフィド結合が開裂されて-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CNとなっており、結晶領域はランダムα-型になっていることである。図6に60°C、pH4.2におけるSCEK膜に対する等温吸着曲線を示す。結果としては、ラングミュア型の等温吸着曲線が得られ、飽和吸着量は $7.9 \times 10^{-4}$  mol/g、親和力は6.0 kcal/

molであった。この結果をSCMKの場合と比較すると、飽和吸着量が大幅に増大し、親和力も同様に増大していることがわかる。親和力の結果に関しては、チオール修飾基であるところのシアノエチル基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ) の静電的反発が比較的弱いとした予測と一致し、吸着挙動に対するチオール修飾基の影響が顕著に現れたといえる。

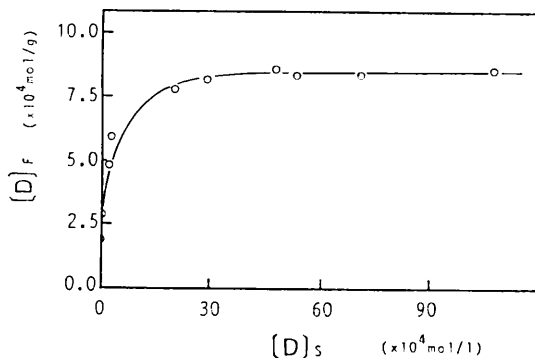


図6 SCEK膜の色素吸着性

The adsorption isotherm of C.I. Acid Orange 7 on the SCEK cast films at pH 4.2, 60°C

なお、飽和吸着量の結果によれば、SCEK膜の吸着能は未処理羊毛の約2倍に到達しており、吸着材としての可能性が十分あるものと考えられる。

以上の結果から、ケラチンの吸着量が羊毛繊維のそれより上回っており、また平衡に達するまでの時間が早く、吸着速度においても羊毛より優れていると考えられることから、抽出ケラチンは吸着材としての可能性が十分にあるものといえる。また、今回のように酸性色素の吸着性を検討する場合、チオール修飾基としてアミノ基 ( $-\text{NH}_2$ ) を導入することで有効吸着座席数を増大させることにより、吸着量が増大するものと予想されるが、このことも含めより多くの色素吸着実験および吸着材としての性能評価などを今後の課題として検討すべきであると考えている。

#### 4. まとめ

還元羊毛から得られたケラチン誘導体に対する酸性色素 (C.I. Acid Orange 7) の吸着挙動を、平衡吸着量と見かけの親和力に関し、検討した。

その結果、次のような知見が得られた。

(1) KSSKは、過収縮羊毛と比べ親和力はあまり変わらないものの、より高い吸着量を示した。この吸着量の増大は、単位重量当りの塩基性アミノ酸残基数の増大によるものと考えられた。

(2) SCMKは非常に低い親和力を示した。これは酸性色素とカルボキシル基との静電的反発のためと考えられた。しかしながら、吸着量についてはKSSKと同様な値が得られたことから、ジスルフィド結合の開裂は吸着量を増大させるように働くことが示唆された。

(3) 熱処理したSCMK (ランダムβ-型) に対する吸着量と親和力は、未処理のSCMK (ランダムα-型) と変わらなかった。吸着量に対して二次構造はほとんど影響しないことが明らかになった。

(4) 延伸処理したSCMK (配向β-型) においては吸着量の減少が見られた。この原因としては、配向結晶化することによる有効吸着座席数の減少が考えられた。

(5) SCEKは、最も高い吸着量と親和力を示した。この親和力の増大は、シアノエチル基の酸性色素に対する静電的反発が比較的弱いことによるものと考えられた。

#### 参考文献

- 1) I.J.O'Donnell, E.O.P.Thompson, Aust.J.Biol.Sci., 17, 973 (1964)
- 2) H.Thomas, R.Greven, M.Spei, Mellind Textilberichte, [4], 297 (1983)
- 3) 宮本武明, 天然高分子の最新利用技術, p.82, シーエムシー (1980)
- 4) R.S.Asquith, W.F.Kwok, M.S.Otterburn, Text.Res.J., 50, 333 (1980)