

繊維製品の汚れに関する研究 (第 6 報) 澱粉糊付綿布の酵素・石けん併用洗浄

松川 哲哉・長命 俊子

Studies on the Soiling of Fabrics. Part 6
Detergency of Amylase and Soap Solution on the
Starched Cotton Fabric

Tetsuya Matsukawa and Toshiko Chômei

Laboratory of Textiles, Faculty of Home Economics,
Ochanomizu University, Tokyo.

Abstract

Soils on the starched cotton fabric are difficult to be deterged when washed by soap solution, owing to the insolubilizing characteristics of starch. Amylase solution without soap had no deterative effect, as compared with water, on the unstarched original fabric, but showed higher detergency than soap solution on the starched fabric. Effective concentration of amylase was found lower than 0.02~0.03%, and the detergency of this solution was higher than that of 0.3% soap solution.

Binary solution of amylase and soap had not so effective detergency as expected from both the detergency of amylase solution and that of soap solution. Therefore we assumed the presence of some interaction between amylase and soap. When amylase was used at first for washing, and then after about ten minutes soap was added in washing medium, the deterative efficiency of starched fabric was extremely increased. This fact showed that the adsorption of soap by the starched fabric interfered the activity of amylase, and amylase must be adsorped by the fabric before soap was adsorped.

緒 言 Introduction

織物の糊付けには各種の目的があるが、その中でいわば末端的な効果の 1 つとして、汚れが付きにくく、また付いた汚れを洗浄に際して落ち易くするといわれる。しかし少くとも澱粉糊付布にあつては、若干の防汚性は認められても、付いた汚れはむしろ未糊付布の場合よりも洗浄し難くなることを認めて来た¹⁾⁶⁾。この現象は、澱粉の品種や糊化条件によつてはほとんど影響を受けず³⁾、織物上で乾燥した澱粉の不溶性化 (β 澱粉化) が主因であるものと考えられる。

澱粉の老化に伴う不溶化が主因であろうとする根拠の一つは、澱粉糊付布に付いた汚れをアルカリ液 (洗剤は含まない) で洗浄すると、アルカリの濃度の上昇に従つて、未糊付布に付いた汚れよりも洗浄性がむしろ増大することがある³⁾⁴⁾⁶⁾。すなわちアルカリによ

つての若干の洗浄効果のために、未糊付布自体の洗浄率*も幾らかは上昇するが、その上昇率よりは、織物上の澱粉がアルカリ（実験例は主として苛性ソーダを用いた）によつて可溶化されるための洗浄率の上昇率のほうが遥かに著しいことを示している。

このような現象は、ポリビニルアルコール（PVA, ポバール）による糊付布についても現われる。つまり PVA 糊付布の洗浄率ことに蒸溜水だけによる洗浄率は、未糊付布による洗浄率よりもむしろ低めであるが、アルカリ洗浄によつてはやや増大する傾向を示す。一方、部分鹼化の PVA（残存酢酸基 12 モル% 程度）は冷水可溶性をもつくらいであるため、それによる糊付布の洗浄性は、未糊付布に比べて高いが、アルカリ洗浄率はむしろ蒸溜水洗浄率よりも低下する³⁾⁴⁾⁶⁾。これらの現象からみて、糊付布の洗浄性において、付着した糊料の不溶化は、かなり大きな要素であるといえることができる。

カルボキシメチルセルロース（SCMC）やアルギン酸ソーダ（SA）などのような電解質糊料による糊付布は、アルカリ濃度の上昇によつて、却つて蒸溜水による洗浄よりも洗浄率が低下する³⁾⁻⁶⁾。この現象については、布上の糊料ポリマーがアルカリの共存によつて解離を抑制されることを認め⁷⁾、従つて、いわゆる汚れの再吸着防止の効果を減少することが主因であると考えられるが、本報には主題と外れるので省略する。

織物の製織工程における澱粉質系の経糸糊の糊抜きには、周知のごとく各種の澱粉分解酵素（アミラーゼ）が使用され、酵素の性能向上にもいろいろと研究が行われている。しかし酵素を汚れた糊付衣料の洗浄に応用するという観点からみると、当然ふつうの洗剤と併用することが効果を上げることになる。さらに一步を進めて、洗剤と酵素との安定な複合体ないしは混合物を作ることができるならば、使用にも簡便であり洗浄効果も著しく上げることができるものと期待される。

予備実験によれば、澱粉糊付布についた汚れは、酵素溶液だけで洗浄するほうが、酵素と石けんととの共存溶液で洗浄をするよりも洗浄率が高いという、予期に反した結果が得られ、酵素と石けんとの間には何らかの交互作用があることを発見した。すなわち両者の間に結合物が生じて相互の洗浄性能をそれぞれに低下しているか、または澱粉糊付布への吸着に選択性があつて、酵素の澱粉可溶化能を阻害しているものと推測された。

本報には上記の趣旨によつて実施した諸実験のうちで、直接、洗浄性を比較した部分だけを述べ、それらの原因を解析するために行つた実験結果については別報とする⁸⁾。

実験方法 Experimental

1. 澱粉 Starch

精製小麦澱粉を用いた。主として使用した試料は次のごとき組成をもち、粒子は 15μ 以上の大粒子の多いものである（味の素社製⁹⁾）。

水分 13.2%, 粗蛋白質 0.23%, 酸度（乳酸として）0.10%, 灰分 0.14%

上記の試料につき、アミログラフ（Brabender 社製）によつて 温度-粘度関係を測定した例を第 1 図に示す。10% 水溶液を用いて測定した例であり、温度の上昇率（図の実線）および降下率（図の点線）は毎分 2.5°C である。この結果から試料とした澱粉の糊化温度は 95°C 以上であると認められるので、糊液調製に際しては $97\sim 100^{\circ}\text{C}$ で 30 分

* 原布洗浄率や糊付布洗浄率として以下に略記するが、それらの布に付着させた汚れの洗浄率のこととする。原布や糊付布そのものを洗浄するものではない。

間の加熱を行つた。

第1図には参考として SCMC の場合 (ただし 4.0% 水溶液による) も併記したが、このような冷水溶性をもつ糊料には、いわゆる糊化温度は現われない。なお、図には省略したが、同様に完全鹼化の PVA は糊化温度を示すが、部分鹼化の PVA (冷水溶性のもの) には糊化温度が認められない。

2. 綿布および糊付け

Fabric and Starching

晒金巾 (Bleached cotton shirting) を主として用いた。用糸は経緯ともに 60 番手 (60×60 S) であり、糊抜き・精練・漂白を施し、標準状態で乾燥して用いた。

澱粉糊の濃度 (無水物換算) は、主として 1.0% および 3.0% とした。室温のまま浴比 1:30 で上記の綿布を 5 分間浸漬し、絞水率 200% に絞り、換気扉のある乾燥室内において室温のまま風乾した。加熱乾燥や温度の高い状態での乾燥によると、澱粉の不溶化性がことさらに助長されるので避けた¹⁰⁾。

3. 酵素 (アミラーゼ) Amylase

経糸糊抜き用の細菌アミラーゼ (大和化成社製品) を主として用いた。これは B. Subtilis の α アミラーゼ (液化型アミラーゼ) を主体とし、少量の β アミラーゼ (糖化型アミラーゼ) を含むものであり、カルシウム塩として安定化されている。使用に際しては水に溶解したあと濾過をし、不溶解成分を除去した。

本試料の作用温度範囲は 30~70°C であるが、最適条件は 65~70°C, pH 7 付近, 1~4 時間である。したがって本報の実験条件は、この酵素については必ずしも最適条件で用いているわけではない。もし普通の衣料の洗浄条件 (本報の実験条件はほぼそれに近い) に最適条件をもつ酵素を使用すれば、本報に述べる酵素の効果はさらに顕著に現われるものと考えられる。

4. 洗浄試験 Evaluation of Detergency

糊付布および原布の汚染方法、並びにそれら汚染布の洗浄試験とそれに続く洗浄率の評価の方法とは、油化学協会洗浄力試験法委員会による暫定規格¹¹⁾¹²⁾¹³⁾に準じた。ただし連続式汚染は行わず、バットによる汚染を施し、上記の標準法における分散媒 CCl_4 の代わりに水を分散媒としたもの⁶⁾¹⁴⁾も比較のために併用した。本報の実験における汚染液の組成および洗浄方法は、本誌に発表した第4報⁶⁾と同一なので省略する。40°C, 30 分間の洗浄を主としたが、条件の異なる場合には各種実験結果のところに明示してある。

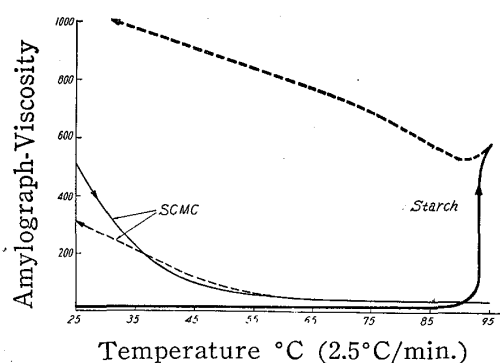


Fig. 1. Relation of Temperature and Viscosity of Samples. (10% Starch and 4% Sodium-carboxymethylcellulose)

実験結果および考察 Results and Discussion

洗浄試験の主な結果だけについて述べ、酵素と洗剤との共存液の諸性質に関しては別報とする⁸⁾。

1. 酵素液の洗浄効果 Detergency of Amylase Solution

酵素液そのものが洗浄効果をもつものならば、糊付布上の澱粉を可溶化することに伴う

洗浄性の向上については論議をしにくくなる。これに関する知見を得るために、第 1 表および第 2 表のごとき実験を行った。

第 1 表は澱粉 1% 液による糊付布と未糊付布との、蒸溜水・石鹼液・酵素液・共存液による洗浄率の比較であり、標準の CCl_4 汚染を施し、 40°C , 30 分間の洗浄を行った予備実験の結果である（同一条件の反覆数 3 回）。

Table 1. Deterative Efficiency of Original and Starched Cotton Eabrics

Washing Solution	Soap (%)	0	0	0	0.3	0.3	0.3
	Amylase (%)	0	0.1	0.3	0	0.1	0.3
Deterative Efficiency (%)	Starched Fabric	19.3	55.1	60.7	45.4	55.9	66.9
	Original Fabric	34.3		31.0	77.8		58.8

第 2 表は澱粉のほかに、第 4 報の実験⁶⁾に用いた 3 種のポリマーも糊料として加え、いずれも 1% 液として糊付布を調製し、蒸溜水洗浄と酵素液 (0.3%) 洗浄とを比較したものである。 CCl_4 汚染法 (S_1) のほかに水汚染法 (S_2) による汚染布も加えた。同じく 40°C , 30 分間の洗浄結果である。

第 3 表は第 2 表の実験結果（繰返し数 2 の 3 元配置）の原数値（省略）による分散分析表を示す。

（おもな結果）

1) 酵素液そのものは未糊付布に対しては洗浄能力を示さず、むしろ蒸溜水だけによる洗浄率よりも低下させる。

2) 酵素液の糊付布洗浄性は、少くも第 2 表に選んだ糊料に関しては、澱粉糊の場合にだけ著しく有効であり、他の糊 (CMC・PVA・PVA-Ac) の場合には蒸溜水洗浄率よりも却つて低い。この現象は、水汚染法によつたものでも CCl_4 汚染布と同様である。したがつてこれは、酵素による澱粉の可液化が原因であるものと考えることができる。

3) 澱粉糊付布に対し、石けん液と酵素液とをそれぞれ単独に用いるならば、酵素による洗浄率のほうがずっと高く、0.1% 酵素液による洗浄率は 0.3% 石けん液による洗浄率

Table 2. Deterative Efficiency of Sized Cotton Fabric with Various Sizing Materials.

Soiling Medium	S_1 CCl_4 -medium		S_2 H_2O -medium		Mean
Sizing Material	W_1 Water	W_2 Amylase*	W_1	W_2	
F_1 None	21.0	20.5	49.5	42.6	33.4
F_2 Starch	25.5	51.2	35.6	61.5	43.4
F_3 SCMC	89.1	75.5	100.0	86.7	87.8
F_4 PVA	12.9	11.7	34.9	35.0	23.6
F_5 PVA-Ac	42.7	33.1	57.9	47.5	45.3
Mean	38.2	38.4	55.6	54.7	46.7

* 0.3% Aqueous Solution.

Table 3. Analysis of Variance

Source of Variance	Sum of Square (SS)	Degree of Freedom (ϕ)	Mean Square (V)	Variance Ratio (F)
F (Sizing Material)	19,479.8	4	4,870.0	238**
S (Soiling Medium)	2,840.9	1	2,840.9	139**
W (Washing Solution)	1.7	1	1.7	—
F \times S	364.1	4	91.0	4.45*
F \times W	1,938.8	4	484.7	23.68**
S \times W	2.9	1	2.9	—
F \times S \times W	18.5	4	4.6	—
E (Residual)	408.8	20	20.44	
Total	25,036.9	39		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 4.521$$

** Significant at 1% Level $F_{20}^1 = 8.10$, $F_{20}^4 = 4.43$

* 5% Level $F_{20}^1 = 4.35$, $F_{20}^4 = 2.87$

よりも遥かに高い。(あとの諸実験によれば、さらに低濃度でもこの傾向を認める)

4) 石けんと酵素とを併用して用いれば、酵素だけの洗浄率よりはやや増大するが、しかし両者を単独で用いたときに示す洗浄率から期待される洗浄率よりはかなり低く、相互に洗浄能を抑制していることが考えられる。

5) 洗浄は 40°C, 30 分間であり、これは酵素の最適条件(実験方法 3 参照)よりもずっと低い。したがって最適条件を用いれば 3) 項の傾向はさらに助長されるものと云えよう。ちなみに、液の pH (20°C) は次のごとくであり、石けん液に酵素を共存させると、ほぼ直線的に pH は低下してゆくが、最適条件は pH=7 付近とされている。

0.15% 石けん液 10.58, 0.15% 酵素液 5.92,

両者共存液 7.25, 0.15% 石けん・0.075% 酵素共存液 8.95

2. 石けん液への酵素添加量と洗浄性 Detergency of Soap and Amylase Solution and the Concentration of Amylase

本項目に関しては、以下の第 5~6 表・第 2 図の実験および 3~6 項の諸実験においても重ねて検討を加えてあるが、予備実験としての結果を第 4 表に述べる。

第 4 表は 1% 澱粉糊液による糊付布に、CCl₄ 汚染を施し、洗浄液の石けん濃度は、0.3% と一定にし、共存する酵素の濃度を 0~0.3% まで変化させたときの、40°C, 30 分間の洗浄結果である。

Table 4. Detersive Efficiency of Starched Cotton Fabric Soiled by C-CCl₄ Medium (Washed at 40°C, 30 min.)

Washing Solution	Soap (%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	Amylase (%)	0	0.019	0.038	0.075	0.15	0.3
	Amylase/Soap	0	1/16	1/8	1/4	1/2	1
Detersive Efficiency (%)		50.1	66.1	75.2	78.9	57.6	66.5

(おもな結果)

1) 酵素を添加することにより、石けん液だけによる洗浄率よりも上昇することは、前項の実験 1 の結果と同様であるが、酵素の添加量が多くなると、むしろ再び低下する傾向が認められる。

2) この実験結果ならびに実験 3 の結果によれば、酵素の添加量は石けんの 1/4~1/8 が最適範囲と考えられる。

Table 5. Detersive Efficiency of Starched Cotton Fabric

Soiling Medium		S ₁ CCl ₄ -Medium		S ₂ H ₂ O-Medium		Mean
Amylase (%)		W ₁ Water	W ₂ 0.3% Soap	W ₁	W ₂	
A ₁	0	14.9	26.3	8.7	8.9	14.7
A ₂	0.019	46.7	35.6	47.9	17.7	37.0
A ₃	0.038	43.2	42.0	47.7	21.8	38.7
A ₄	0.075	43.7	49.4	45.0	28.4	41.6
A ₅	0.15	40.9	71.1	48.3	49.1	52.4
Mean		37.9	44.9	39.5	25.2	36.9

Amylase (%)	Mean of S		Mean of W		
	S ₁	S ₂	W ₁	W ₂	
A ₁	20.6	8.8	11.8	17.6	
A ₂	41.2	32.8	47.3	26.7	
A ₃	42.6	34.8	45.5	31.9	
A ₄	46.5	36.7	44.4	38.9	
A ₅	56.0	48.7	44.6	60.1	
Mean	41.4	32.4	38.7	35.1	

Table 6. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
S (Soiling Medium)	1,194.4	1	1,194.4	95.61**
W (Washing Medium)	191.7	1	191.7	15.35**
A (Amylase Concentration)	9,074.4	4	2,268.6	101.57**
S×W	1,736.4	1	1,736.4	139.01**
S×A	45.0	4	11.3	—
W×A	2,490.3	4	625.6	49.84**
S×W×A	167.2	4	41.8	3.34*
E (Residual)	499.6	40	12.49	
Total	15,399.0	59		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 3.53$$

** Significant at 1% Level $F_{40}^1 = 7.31$, $F_{40}^4 = 3.83$

* 5% Level $F_{40}^1 = 4.09$, $F_{40}^4 = 2.61$

第5表は同じく1% 澱粉液による糊付布を、それぞれ CCl_4 汚染布 (S_1) と水汚染布 (S_2) とに分け、蒸溜水 (W_1) および 0.3% 石けん水 (W_2) に、酵素を 0~0.15% ($A_1 \sim A_5$) 添加して、40°C, 30 分間の洗浄試験を行つた結果である。同一条件の繰返し数 3 の 3 元配置とし、同一実験計画内で行つたものの平均値だけを示す。

第6表は上記の結果の原数値 (省略) による分散分析表である。

第2図には第5表の結果を参考のために図示した。

(おもな結果)

1) 酵素だけによる洗浄率は、いずれの場合にも、蒸溜水による洗浄よりはもちろん石けん液による洗浄率よりも高い。本実験における最小濃度 ($C_2=0.019\%$) でもすでにその効果を示す範囲にあり、それ以上の添加量による洗浄率はほとんど同程度である。むしろ却つて低下する傾向も見られるが、これは誤差範囲に入るものと認められる。

2) 石けん液に酵素を添加した場合には、酵素の濃度と共に洗浄率はほぼ比例して上昇し、ある濃度からは、酵素だけによる洗浄率を上廻ることになる。しかし実用的な立場から考慮すると、石けんに対してかなりの比率を占める量の酵素を用いることは困難であると思われ、むしろ少量の酵素を用いる洗浄の際に、石けんの共存が却つて洗浄率を低下させていることに重大な意味があるものと云えよう。

3) 前記の2項の結果によると、少量の酵素が石けんの共存によつて性能を失つていると考えるほかはない。これに関してはあとの実験7において共存の時間的要素について検討を加える。

4) 汚染液の分散媒による影響は、酵素だけによる洗浄ではほとんど現われず大差がないが、石けんとの併用洗浄率にはかなりの開き (第6表における $S \times W$ の交互作用効果は、 S および W のそれぞれの主効果よりも遥かに有意性が高い。) がある。これに関しては、次項 実験3 のあとに一括して考察を加える。

3. 糊付け濃度および洗浄温度の影響 Effect of Starch Concentration and Washing Temperature on the Detergency

澱粉の可溶化が洗浄性増加の大きな要素であるとする、糊付け濃度の上昇に伴う、繊維そのものへの汚れ成分の付着防止や、洗浄温度の上昇による酵素の活性化は、いずれも澱粉糊付布の洗浄性を高めるものと考えられる。

第7表は1% (C_1) および3% (C_2) の澱粉液による糊付布を、 CCl_4 汚染液によつて汚染し、蒸溜水 (W_1) および 0.15% 石けん液 (W_2) に、酵素を 0~0.075% ($A_1 \sim A_5$) 添加して、20~60°C ($T_1 \sim T_3$) で30分間の洗浄試験を行つた結果である。繰返し数2の4元配置による実験であり、汚染順は完全に無作為化してあるが、洗浄のほうは実験の都合上、

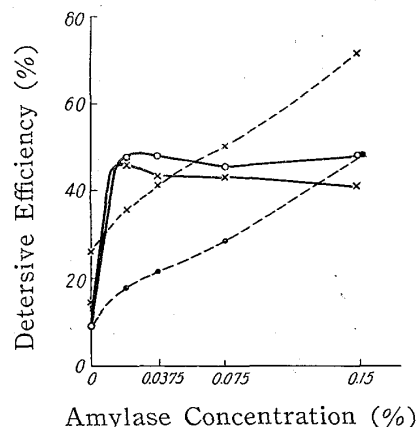


Fig. 2. Detergent Efficiency of Starched Cotton Fabrics in Amylase Solution. (40°C, 30 min.)

×---, ×— Soiled by CCl_4 -Medium
 ●—, ○— Soiled by H_2O -Medium
 ×—, ○— Washed in Amylase Solution without Soap
 ×---, ●— Washed in 0.3% Soap and Amylase Solution

Table 7. Deterative Efficiency of Starched Cotton Fabric Soiled by C-CCl₄ Medium.

Washing Temp.	Amylase (%)	C ₁ 1% Starch			C ₂ 3% Starch			Mean
		W ₁ Water	W ₂ 0.3% Soap	Mean	W ₁	W ₂	Mean	
T ₁ 20°C	A ₁ 0	9.7	27.8	18.8	15.9	23.3	19.6	19.2
	A ₂ 0.025	56.3	37.5	46.9	69.0	32.3	50.7	48.8
	A ₃ 0.038	51.0	37.7	44.4	72.4	32.4	52.4	48.4
	A ₄ 0.050	46.2	40.8	43.5	69.8	38.0	53.9	48.7
	A ₅ 0.075	42.7	37.8	40.3	58.2	36.4	47.3	43.8
	Mean	41.2	36.3	38.8	57.1	32.5	44.8	41.8
T ₂ 40°C	A ₁	36.5	30.4	33.5	26.2	28.2	27.2	30.4
	A ₂	68.0	38.2	53.1	74.7	42.3	58.5	55.8
	A ₃	61.6	43.0	52.3	81.1	39.5	60.3	49.9
	A ₄	53.4	46.0	49.7	75.0	50.6	62.8	56.3
	A ₅	62.6	52.7	57.7	75.0	49.4	62.2	60.0
	Mean	56.4	42.1	49.3	66.4	42.0	54.2	51.8
T ₃ 60°C	A ₁	33.5	34.6	34.0	30.3	36.2	33.2	33.6
	A ₂	71.3	36.6	54.0	81.4	49.3	65.4	59.7
	A ₃	68.1	41.1	54.6	80.4	41.6	61.0	57.8
	A ₄	72.1	44.9	58.5	83.1	50.0	66.6	62.6
	A ₅	64.7	41.0	52.9	83.5	49.4	66.5	59.7
	Mean	61.9	39.6	50.8	71.7	45.3	58.5	54.9

Table 8. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
C (Sizing Concentration)	11,232.7	1	11,232.7	523.42**
T (Washing Temperature)	3,647.1	2	1,823.6	84.92**
W (Washing Medium)	1,098.1	1	1,098.1	51.16**
A (Amylase Concentration)	13,978.9	4	3,494.7	162.84**
C×T	32.6	2	16.3	—
C×W	1,026.7	1	1,026.7	47.84**
C×A	644.9	4	161.2	7.51**
T×W	437.5	2	218.7	10.19**
T×A	26.8	8	3.4	—
W×A	4,929.8	4	1,232.4	57.43**
C×T×W	298.5	2	149.3	6.75**
C×T×A	457.6	8	57.2	2.66*
C×W×A	464.8	4	116.2	5.41**
T×W×A	607.7	8	76.0	3.54**
C×T×W×A E (Residual)	1,459.2	68	21.46	
Total	40,342.6	119		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 4.63$$

** Significant at 1% Level $F_{68}^1=7.02$, $F_{68}^2=2.79$, $F_{68}^4=3.60$, $F_{68}^8=2.79$

* 5% Level $F_{68}^1=3.98$, $F_{68}^2=3.13$, $F_{68}^4=2.50$, $F_{68}^8=2.08$

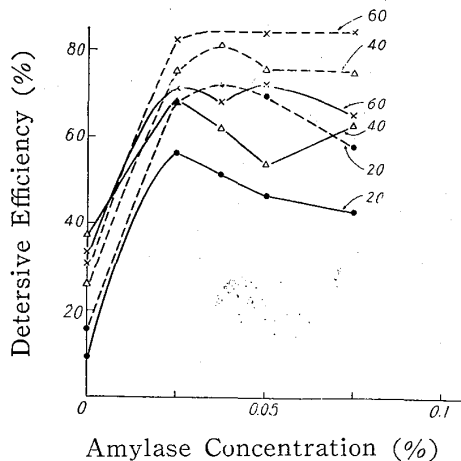


Fig. 3. Deterptive Efficiency of Starched Cotton Fabrics (Soiled by CCl_4 -Medium) in Water at Various Temperature.

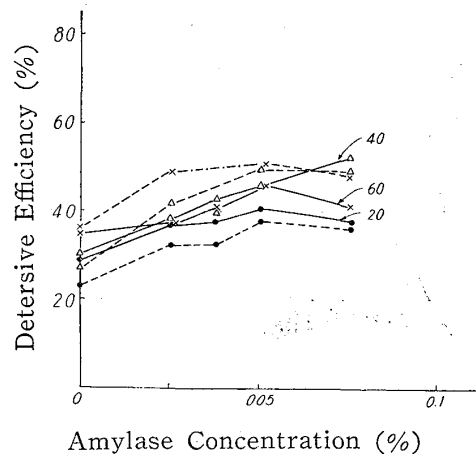


Fig. 4. Deterptive Efficiency of Starched Cotton Fabrics (Soiled by CCl_4 -Medium) in 0.3% Soap Solution at Various Temperature.

— 1% Starched Fabrics
 ---- 3% Starched Fabrics

温度については層別してある。

第 8 表は上記の結果の原数値 (省略) による分散分析表である。

第 3, 4 図には第 7 表の結果を参考のために図示した。第 3 図は蒸留水に酵素添加の場合 (W_1), 第 4 図は石けん液に添加の場合 (W_2) である。

(おもな結果)

1) 糊付け濃度の高いもの, したがって糊付着量も多いほう* ($C_2=3\%$, 第 3, 4 図における点線) が, 予期した通り酵素による洗浄率はずつと高くなる。濃度主効果で比較すれば, 次の如くになって, 各要素の主効果中でも最も有意性が著しい。

$$C_1 \ 46.44 \ll C_2 \ 52.50$$

2) しかしながら, 第 3, 4 図でも明らかであり, また 2 因子交互作用の中で $C \times W$ が最も有意性が高く現われているように, 前項 1) の現象は酵素だけの洗浄 (W_1) において特に顕著であつて, 石けんと共存洗浄 (W_2) ではむしろ完全に逆転している場合 ($T_1=20^\circ\text{C}$) もある。このことに関してはあとの 4) に再び触れる。

3) 洗浄温度の上昇による洗浄率の増大も予想通りに現われ, 温度主効果で比較すれば, 次の如くに各温度間での高度の有意差 (1% 水準) を認める。

$$T_1 \ 41.88 \ll T_2 \ 51.73 \ll T_3 \ 54.81$$

差の信頼限界 1% 水準 2.74, 5% 水準 2.06

4) 洗浄温度と糊付け濃度との間の交互作用 $T \times C$ が高度の有意性をもつて検出されるのは, 2) にも示した通り, 石けん・酵素併用洗浄において, 40°C 洗浄 (T_2) を境として逆転しているからである。これは, 実験 2 において述べたように, 石けんと酵素との共存によつてそれぞれの作用が抑制されることに加え, 20°C 洗浄は酵素の作用温度よりもか

* 予備実験によれば, 糊付着量は糊液濃度にほぼ比例し, 浸漬直後を除いては浸漬時間にはあまり関係がない。

なり低温なので、石けんによる普通の洗浄作用のほうが、酵素による澱粉の可溶化に伴う洗浄性の向上よりは、むしろ効果が残っているためと考えられる。

そうすると、酵素を用いない洗浄試験においてすでに得られている結果、つまり糊付布の澱粉付着量が増すと共に、蒸留水洗浄率・石けん液洗浄率がいずれも低下する現象¹⁾²⁾に類似して来るわけである。

5) 酵素添加量の効果は、有意性は高度であるが最適濃度は明らかではない。その主効果をみると次の如くになり、いずれも無添加の場合 (A_1) に比べれば高度の有意差を示すが、各濃度相互間 ($A_2 \sim A_5$) には有意差が現われない。

$$A_1 \ 27.91 \ll A_2 \ 54.70 \sim A_3 \ 54.53 \sim A_4 \ 55.74 \sim A_5 \ 54.45$$

差の信頼限界 1% 水準 3.54, 5% 水準 2.64

Table 9. Detersive Efficiency of Starched Cotton Fabric Soiled by C-H₂O Medium

Washing Temp.	Amylase (%)	C ₁ 1% Starch			C ₂ 3% Starch			Mean
		W ₁ Water	W ₂ 0.3% Soap	Mean	W ₁	W ₂	Mean	
T ₁ 20°C	A ₁ 0	23.7	27.6	25.6	26.6	30.7	28.7	27.2
	A ₂ 0.025	57.0	38.9	48.0	55.0	29.7	42.4	45.2
	A ₃ 0.038	52.5	48.0	50.2	59.7	51.1	55.4	52.8
	A ₄ 0.050	50.7	54.6	52.6	54.1	57.1	55.6	54.1
	A ₅ 0.075	49.3	58.3	53.8	53.3	59.2	56.2	55.0
	A ₆ 0.10	44.8	65.1	54.9	55.0	70.5	62.8	58.9
	A ₇ 0.15	50.3	56.3	53.3	58.5	69.2	63.9	58.6
	A ₈ 0.25	51.9	51.1	51.5	58.0	69.1	63.6	57.6
	Mean	47.5	50.0	48.7	52.5	54.6	53.6	51.2
T ₂ 40°C	A ₁	34.1	34.3	34.2	26.0	24.9	25.4	29.8
	A ₂	42.6	37.8	40.2	48.2	31.1	39.7	40.0
	A ₃	40.2	38.0	39.1	47.1	40.0	43.6	41.9
	A ₄	42.6	41.0	41.8	46.4	45.2	45.8	43.8
	A ₅	40.1	44.1	42.1	42.2	49.2	45.7	43.9
	A ₆	40.8	48.0	44.4	51.5	49.5	50.5	47.5
	A ₇	41.1	56.0	48.6	43.6	53.2	48.4	48.5
	A ₈	38.4	48.3	43.4	46.0	51.4	48.7	46.1
	Mean	40.0	43.4	41.7	43.9	43.1	43.5	42.7
T ₃ 60°C	A ₁	32.9	27.8	30.4	30.3	31.5	30.9	30.6
	A ₂	45.4	39.4	42.4	47.0	44.3	45.6	44.0
	A ₃	40.0	39.2	39.6	48.4	41.1	44.7	42.2
	A ₄	41.8	40.1	40.9	43.9	42.6	43.2	42.1
	A ₅	40.3	44.5	42.4	43.7	63.0	54.8	48.6
	A ₆	42.0	48.9	45.5	44.3	65.1	54.7	50.1
	A ₇	42.9	50.0	46.4	43.0	62.9	52.9	49.7
	A ₈	42.8	50.4	46.6	43.2	62.9	53.0	49.8
	Mean	41.0	43.7	41.8	43.0	58.1	47.5	44.6

Table 10. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
C (Sizing Concentration)	825.0	1	825.0	22.93**
T (Washing Temperature)	2,531.4	2	1,265.7	35.10**
W (Washing Medium)	396.8	1	396.8	11.00**
A (Amylase Concentration)	9,575.6	7	1,367.9	37.95**
C×T	84.5	2	42.2	1.17
C×W	9.2	1	9.2	—
C×A	518.8	7	74.1	2.06
T×W	193.2	2	96.6	2.68
T×A	1,065.6	14	76.1	2.11*
W×A	3,140.6	7	448.7	12.45**
C×T×W	364.2	2	182.1	5.04**
C×T×A	413.1	14	29.5	—
C×W×A	206.5	7	29.5	—
T×W×A	718.8	14	51.4	1.43
C×T×W×A E (Residual)	3,964.8	110	36.04	
Total	24,007.9	191		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 6.00$$

** Significant at 1% Level $F_{110}^1 = 6.88$, $F_{110}^2 = 4.80$, $F_{110}^7 = 2.81$, $F_{110}^{14} = 2.25$

* 5% Level $F_{110}^1 = 3.93$, $F_{110}^2 = 3.08$, $F_{110}^7 = 2.09$, $F_{110}^{14} = 1.78$

6) 酵素添加量と糊付け濃度との間の交互作用効果 $A \times C$ はかなり著しい有意性を示している。酵素だけの洗浄率のほうをみると、高濃度の糊付布 (C_2) が最大の洗浄率を示す酵素添加量は、低濃度の糊付布 (C_1) が最大値を示す濃度範囲よりは、かなり高い濃度になっている。

7) 酵素添加量と洗浄母液との間の交互作用効果 $A \times W$ も有意性を示し、酵素だけによる洗浄 (W_1) では、ある濃度範囲を超えるとむしろ低下する。

第9表は第7表と同様な実験を、水汚染液による汚染布について実施した結果である。酵素濃度だけは第7表の実験よりもやや高濃度までとり、0~0.25% ($C_1 \sim C_8$) 添加してある。なお、本表の実験における温度条件 (T) だけは、都合によつて各温度を別個に行つたものであり (例えば、60°C 洗浄は汚染後 1 カ月ほど経つてから洗浄したものである)、この結果から温度効果を論じることが避け、他の要素だけについて吟味したい。

第10表は上記の結果の原数値 (省略) による分散分析表である。温度効果 (T) を含めて解析することは、前述のような理由からみて意味が少いが、第8表と対照しやすくするため T を含めたものを示す。

第5, 6図には第9表の結果を参考のために図示した。第5図は蒸留水に酵素添加の場合 (W_1)、第6図は石けん液に添加の場合 (W_2) である。

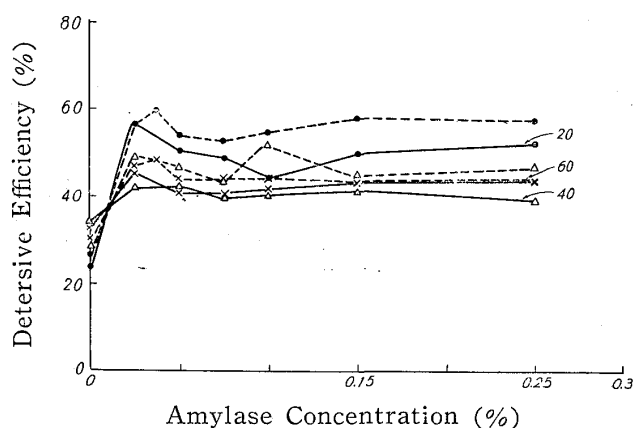


Fig. 5. Deteritive Efficiency of Starched Cotton Fabrics (Soiled by H₂O-Medium) in Water at Various Temperature.

— 1% Starched Fabrics
--- 3% Starched Fabrics

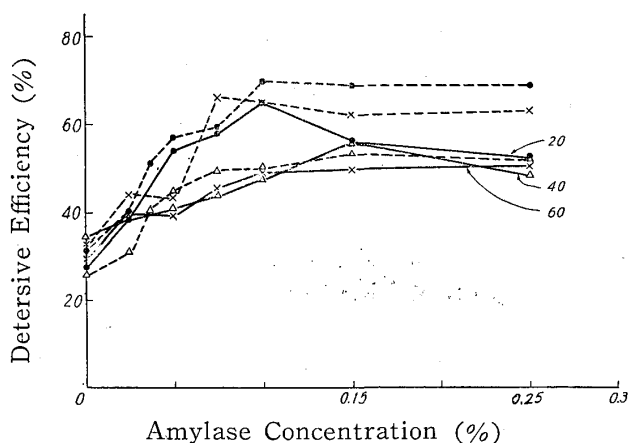


Fig. 6. Deteritive Efficiency of Starched Cotton Fabrics (Soiled by H₂O-Medium) in 0.3% Soap Solution at Various Temperature.

3) 酵素添加量と洗浄母液との間の交互作用効果 $A \times W$ は高度の有意性を示し、第 7 表の実験結果とはほぼ同様な傾向に現われる。すなわち、酵素だけによる洗浄 (W_1) では、酵素濃度がある濃度に達するとほぼ一定になつて変化がなく、石けんへの併用による洗浄 (W_2) では、添加濃度が増すに従つて上昇する。しかも CCl_4 汚染布の場合よりも、なお高濃度に至るまで上昇の傾向を示している。

4. 汚染液分散媒の影響 Effect of the Dispersing Medium of the Soiling Bath

糊付布の汚染やこれに続く洗浄にあつては、人工汚染液における汚れ成分の分散媒の影響が、未糊付原布の場合よりも大きくなるものと思われる。これに関してはさきの第 3~4 報⁶⁾にも検討を加えた。

澱粉糊付布を水分散系の人工汚染液にて汚染 (これを 水汚染と略称する) するときには、僅か汚染時間 1 分間の汚染ではあつてもかなり吸水し、乾燥も CCl_4 汚染 (水汚染に準ずる略称) 布よりは遅く、その間に汚れ成分の層に皮膜内にまでいわば移動してゆく現

(おもな結果)

一般に CCl_4 汚染法による第 7 表の結果に比べ、交互作用効果が少なく主効果がはつきりとしてゐる。

1) 糊付け濃度の効果は第 7 表の場合と同様であり、主効果は次のようになる。

$$C_1 \ 44.71 \ll C_2 \ 48.29$$

ただし第 7 表の結果とは異なり、洗浄母液 (W)・酵素添加量 (A)・洗浄温度 (T) との 2 因子交互作用効果は生ぜず、いずれの場合にも、3% 糊液糊付布 (C_2) のほうが 1% によるもの (C_1) よりも洗浄率が高い。

2) 酵素添加量の効果もまた高度の有意性をもつが、洗浄母液との交互作用 $A \times W$ が著しいので、主効果としては無添加の場合 (A_1) との間に有意差を認めるだけであつて、添加濃度間には有意差が少くない。

$$A_1 \ 29.35 \ll A_2 \ 42.98 \sim A_3 \ 45.32 \sim A_4 \ 46.61 \sim A_5 \ 49.52 \sim A_6 \ 51.02 \sim A_7 \ 52.31$$

ただし、 $A_2 \ll A_5, A_8, A_6, A_7$,

$A_2 < A_4$ 差の信頼限界

1% 水準 4.65, 5% 水準 3.50

象を生ずるものと思われる。したがって、酵素の能力の効果は、水汚染布のほうが CCl_4 汚染布の場合よりも、なお一層重要な役割を果たすものと考えられる。

第2表(実験1)・第5表(実験2)・第7・9表(実験3)に示した諸結果から、次のようなことが考察されよう。

1) 酵素だけによる洗浄の場合には、水汚染布も CCl_4 汚染布も、酵素の濃度に関してほぼ同様な傾向を示す。これは両種の汚染布を同一実験計画内で比較した場合(第5表, 第2図)にはなお明らかである。

2) 石けんと併用による洗浄の場合には、水汚染布の洗浄率の上昇のためには、 CCl_4 汚染布よりも、やや大量の酵素を必要とする。これは水汚染後の乾燥の際に、汚れの成分が澱粉糊層の内部にまで入るためと考えられる。

5. 合成洗剤と酵素との共存による洗浄性 Detergency of Synthetic Detergents and Amylase Solution

石けんと酵素との共存洗浄においては、前項までの諸実験の結果から、石けんと酵素とが相互に性能を抑制されるような結果を得た。この現象が、石けんと酵素との何らかの複合物形成によるものか、あるいはまた単にアルカリ性の問題(次の6項に再び述べる)であるかを検討する一助として、ごく代表的な合成洗剤(市販品)を選んで、石けん液・蒸溜水を洗浄母液とするものとの比較を行った。

第11表は澱粉1%液による糊付布を CCl_4 汚染し、次の各洗剤(要素D)の0.3%水溶液(ただし D_1 は洗剤なし)を母液とし、酵素を0~0.15% ($A_1 \sim A_5$) 添加した液に

Table 11. Detersive Efficiency of Starched Cotton Fabric

Detergent Amylase (%)	D_1 None	D_2 Soap	D_3 Na-Alkyl Sulphate	D_4 Na-Alkyl Aryl Sulphonate	Mean
A_1 0	29.0	56.2	62.7	44.3	48.0
A_2 0.019	57.3	74.0	74.1	49.0	63.6
A_3 0.038	63.2	74.4	82.2	48.0	66.9
A_4 0.075	59.8	86.6	82.1	49.6	69.5
A_5 0.15	58.7	85.9	82.3	47.3	68.6
Mean	53.8	75.4	76.7	47.6	63.4

Table 12. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
D (Detergent)	3,744.4	3	1,248.12	88.7**
A (Amylase Concentration)	9,968.3	4	2,492.07	44.5**
$D \times A$	1,355.7	12	112.98	4.0**
E (Residual)	1,123.5	40	28.08	
Total	16,191.8	59		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 5.3$$

** Significant at 1% Level $F_{40}^3 = 4.31$, $F_{40}^4 = 3.82$, $F_{40}^{12} = 2.67$

よる洗浄率の平均値 (繰返し数 3) を示す。洗浄は、40°C, 30 分間である。

D: D₂ 石けん。ただし市販品ではなく、オレイン酸ソーダ精製品。

D₃ 高級アルコール硫酸エステルソーダ系の市販洗剤。0.3% 液の pH=6.95 (20°C)

D₄ アルキルアリルスルホン酸ソーダ系の市販洗剤。0.3% 液の pH=4.42 (20°C)

第 12 表は第 11 表の実験における原数値 (省略) による分散分析表である。

第 7 図は第 11 表の結果を参考のために図示した。

(おもな結果)

1) 石けん (D₂)・アルコール系洗剤 (D₃) との併用による洗浄率は、共に酵素だけの洗浄率よりは高い数値を示している。この結果は第 5 表 (実験 2) における結果とはいくらか一致しないわけであるが、石けんに関しては市販品ではなく精製品 (純度 95%) を用いたためである。

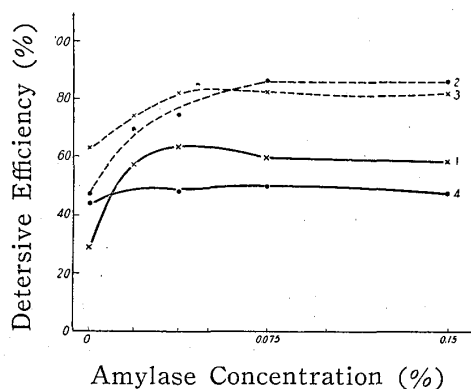


Fig. 7. Effect of the Addition of Amylase to Synthetic Detergent Solution.

1. Amylase only
2. 0.3% Na-oleate (Soap)
3. 0.3% Na-alkylsulphate
4. 0.3% Na-alkylbenzenesulphonate

2) しかしこれも、石けんによる洗浄効果と酵素による洗浄効果とが、仮に無関係に独立に作用するものとする、第 7 図の D₂ の曲線よりもやや上廻つた線となる。すなわち、酵素添加濃度、0.075% (A₄, 石けんの 1/4 量) 以下の低濃度においては、酵素添加による洗浄効果の上昇はかなり抑制されていることがわかる。洗剤 D₃ の場合にも全く同様の推論ができ、酵素濃度がかかなり大きくなつても、抑制の影響がみられる。

3) アルキルアリル系洗剤 (D₄) については、酵素添加の効果がほとんど全く認められなかつた。これは pH だけからみると、pH が低すぎるため (酵素 0.3% は pH 5.92) と考えられるが、それとも関連し、市販品であるために

酵素を不活性化する成分の含まれていることも考慮される。

6. アルカリと酵素との共存による洗浄性 Detergency of Alkali and Amylase Solution

本実験に使用した酵素の作用 pH 範囲は 7 付近が最適であり、アルカリ性液においては能力が劣るとされている。石けんと共存液による洗浄性の抑制が、単に石けん液に基づく pH の上昇 (0.3% 液で pH=10.58) によるものならば、石けんと酵素との複合物の生成や布地に対する吸着の選択性の差などは考慮しにくくなる。したがってこれを確認しておくために、アルカリと酵素との共存液による酵素濃度の効果を検討した。

第 13 表は澱粉 1% 液による糊付布を CCl₄ 汚染し、蒸溜水 (W₁) およびアルカリ性緩衝液 (W₂) を洗浄母液とし、酵素を 0~0.15% (A₁~A₅) 添加した液による洗浄率の平均値 (繰返し数 3) を示す。洗浄は 40°C, 30 分間である。

緩衝液は Kolthoff の次の組成によるものを使用した。これは pH 9.2~11.0 の範囲にあると測定されている¹⁵⁾。したがって石けん液よりもむしろやや高めの pH である。

0.05 M 炭酸ナトリウム (5.3 g Na₂CO₃/l), 0.05 M ホウ砂 (19.07 g Na₂B₄O₇·10H₂O/l)

Table 13. Detersive Efficiency of Starched Cotton Fabric by Alkali Solution

Washing Solution		W ₁ Water	W ₂ Alkali Solution	Mean
Amylase (%)				
A ₁	0	26.6	20.5	23.6
A ₂	0.019	39.9	35.6	37.8
A ₃	0.038	40.3	40.8	40.6
A ₄	0.075	42.1	41.9	42.0
A ₅	0.15	42.4	44.4	43.4
Mean		38.3	36.6	37.5

Table 14. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
W (Washing Solution)	20.2	1	20.17	1.93
A (Amylase Concentration)	1,552.1	4	388.01	37.20**
W×A	67.9	4	16.97	1.63
E (Residual)	208.5	20	10.43	
Total	1,848.6	29		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V_E} = 3.23$$

** Significant at 1% Level $F_{20}^1 = 8.10$, $F_{20}^4 = 4.43$

* at 5% Level $F_{20}^1 = 4.35$, $F_{20}^4 = 2.87$

第14表は前記の実験における原数値(省略)による分散分析表である。

第8図は第13表の結果を参考のために図示したものである。

(おもな結果)

1) アルカリ緩衝液による洗浄効果は認められず、酵素の添加のない場合には、むしろ蒸留水だけによる洗浄率よりも低いほどである。この結果は澱粉糊付布を苛性ソーダ液によつて洗浄した場合に、洗浄率の上昇³⁾⁶⁾する現象とは逆であるが、苛性ソーダは澱粉との反応がある程度まで考えられるから、本実験に用いた緩衝液成分による場合とは別な問題となる。

2) 酵素の添加による効果は高度に有意性をもつが、無添加の場合(A₁)との差が著しいだけで、添加量の増加による洗浄率の上昇効果はほとんどない。主効果で比較をすれば次の如くになり、添加量0.075% (A₄)で始めて添加量0.019%との有意差が生じる。

A₁ 23.55 < A₂ 37.77 ~ A₃ 40.55 ~ A₄ 41.99 ~ A₅ 43.39

ただし A₂ < A₄ ~ A₅

差の信頼限界 1% 水準 5.30, 5% 水準 3.89

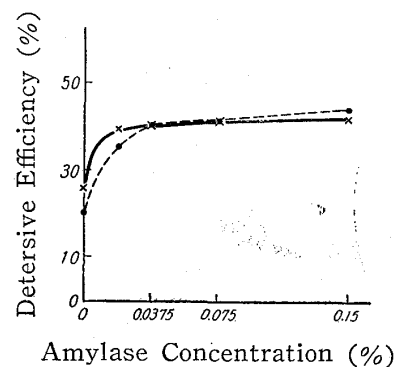


Fig. 8. Detersive Efficiency of Starched Cotton Fabric (Soiled by CCl₄-Medium) in Amylase Solution (40°C, 30 min.).

×—Washed in Amylase Solution Without Alkali
•---Washed in Alkali-Amylase Solution

3) 酵素添加量と洗浄母液との間の交互作用効果 $A \times W$ は、統計上からは有意性を示さない。しかし傾向としては、緩衝液を洗浄母液とする場合 (W_2) のほうが、蒸溜水を母液とする場合 (W_1) よりも、酵素添加量の増加による洗浄率の上昇がやや明らかなである。もちろんこの現象も、石けん液を母液とする前項までの諸実験ほどに著しいものではなく、また W_1 の際の挙動は、前項までの諸実験におけるものと全く同一である。

4) これらの実験結果から、酵素添加による澱粉糊付布の洗浄性は、洗浄液のアルカリ性のために、多少は酵素の活性が低下するとはしても、洗浄率の数値の上に有意差を生じさせるほどには、大きな要素とはなっていないものと認めることができる。

7. 酵素共存の時間的な影響 Effect of the Time of Addition

したがって石けんと酵素との併用による相互の抑制作用を考える上に、残された大きな疑問は、澱粉糊付布に対する石けんと酵素との吸着に選択性があるのではないかという点である。吸着そのものについては別に検討中であり、本報には、それが糊付布の洗浄性の上はどう現われるかについてだけを述べる。

前項までの諸実験において認めて来たように、澱粉糊付布の洗浄に関する限り、酵素の 0.02% ほどの溶液 (洗剤なし) は、石けんの 0.3% 液 (酵素なし) よりも優る洗浄率を示している。ところがその両者を共存させた場合には、予想されるほどの効果がみられないばかりではなく、むしろ酵素だけによる洗浄率よりも低くなることが多い。そこで、布地上の澱粉糊にどちらが先に吸着されて作用をするかを問題点と考え、酵素の添加時間、したがってまた石けんの添加時間を調整することにより、両者の全く別個な洗浄能をそれぞれ有利に発揮させることができるならば、糊付布の洗浄性をさらに上昇させられるはずであろうと推論した。

第 15 表は澱粉 1% 液による糊付布を CCl_4 汚染し、最初の洗浄母液を酵素の 0.03% 液 (W_1) と石けんの 0.3% 液 (W_2) とに分け、他方の成分の添加時間 (M) を次のように変えて、40°C で合計 30 分間の洗浄を行つた結果の平均値 (同一条件の繰返し数 3) を示す。

M_1 0 分後…最初から両者を共存させたものである。

M_2 10 分後… W_1 へは石けん 0.3% 相当分を、 W_2 へは酵素 0.03% 相当分を、それぞれ 10 倍の濃厚液として 10 分後に添加し、さらに 20 分間の洗浄を続けるものである。したがって実験の都合上、あとの 20 分間は、酵素および石けんの濃度は実際には共にや

Table 15. Effect of the Time of Addition on the Detergency (Amylase and Soap)

Time before the Addition of Other Component	Original Washing Solution		Mean
	W_1 0.03% Amylase	W_2 0.3% Soap	
M_1 0 min.	47.1	47.1	47.1
M_2 10	73.5	36.3	54.9
M_3 20	67.6	30.1	48.9
M_4 30	44.5	30.8	37.7
Mean	58.2	36.1	47.1

Table 16. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
W (Original Solution)	2,934.9	1	2,934.9	114.60**
M (Addition Time)	920.2	3	306.9	11.98**
W \times M	1,540.9	3	513.6	20.05**
E (Residual)	409.9	16	25.61	
Total	5,805.8	23		

$$\hat{\sigma} = \sqrt{V} = 5.06$$

** Significant at 1% Level $F_{16}^1 = 8.53$, $F_{16}^3 = 4.49$

や薄く (それぞれ 0.0273%, 0.273%) なっているが, これによる影響は他の実験例かみてごく僅少のはずである。

M₃ 20 分後…同様な操作を, 洗浄試験の開始のあと 20 分後に行つて, さらに共存液による洗浄を 10 分間続けたものである。

M₄ 30 分後…他成分の添加を行わず, W₁・W₂ それぞれ単独で 30 分間の洗浄を実施したものである。

第 16 表は前記の実験における原数値 (省略) による分散分析表を示す。

第 9 図は第 15 表の結果を参考のために図示したものである。

(おもな結果)

1) 酵素だけによる洗浄 (W₁-M₄), 石けんだけによる洗浄 (W₂-M₄), 両者の共存による洗浄 (W₁・W₂-M₁) の各洗浄率の関係は, 前項までの諸実験の結果と同様である。

2) 最初の洗浄母液 (W) による主効果は高度の有意性を示し, 酵素を母液とする場合 (W₁) のほうが, 石けんを母液とする場合 (W₂) よりも遥かに洗浄性が高い。最初に石けん液だけを使用して途中から酵素を添加したもの (W₂-M₂・M₃) は, 始めから両者を共存させて洗浄をするよりも却つて洗浄率が低い。

この結果から, 石けんが糊付布上に吸着しているところへ, 酵素があとになつて接近しても, それらの石けんまたは液中に残存する石けんと, 複合物を生成するなどのことが生じ, 糊付布上の澱粉質へは吸着しにくく, したがつてまた澱粉の可溶化に伴う洗浄性の向上も果せないものと考えられる。

3) 両成分の共存までの時間 (M) による主効果は, とくに高度の有意性を示しているが, これは酵素を母液とする場合 (W₁) に, 途中で石けんを併用させることが, 著しく洗浄性を増大しているためである。つまり酵素によつて糊付布上の汚れを付着した澱粉が

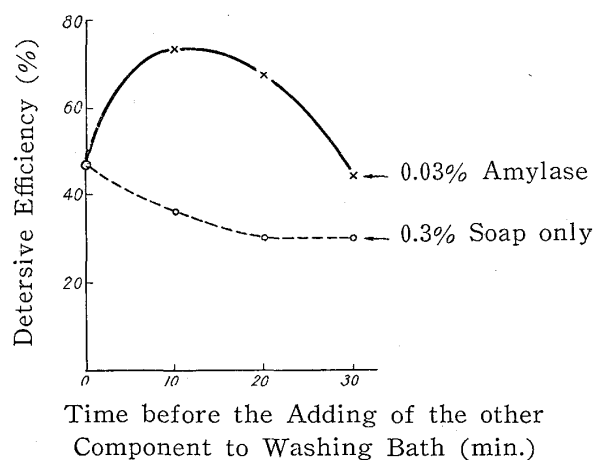


Fig. 9. Effect of the Time of Binary System through Washing (Soap and Amylase)

可溶化されても、それらの汚れを有効に除去し洗浄液中へ運ぶためには、洗剤の作用を借りなければならぬことを示すものと云えよう。

4) 洗浄母液と共存までの時間との交互作用効果 $W \times M$ もまた高度の有意性を示す。これは、 W_1 の場合には途中で共存させることが非常な有効であるのに対し、 W_2 の場合にはなるべく早くから酵素を共存させること、極限としては最初から併用するのが最も良好であるという違いによるものである。

W_1 の場合における石けん添加までの最適時間は、これだけの少ない水準の実験では判断しにくい、 M_2 (10 分後) と M_3 (20 分後) とが大差のないことからみて、さらに短時間 (<10 分間) でもよいものと思われる。3~5% 澱粉液へ 0.03% の酵素を添加して、粘度の低下から澱粉の分解速度を類推した実験結果⁸⁾ (本報には略す) によると、添加後 5 分間ですでにほぼ平衡値に近い値を示している。

第 17 表は第 15 表とほぼ同様な条件による実験を、石けんの代りにアルカリ緩衝液 (実験 6, 第 13 表参照) を用いて行つた結果である。すでに実験 6 において、アルカリ液には洗浄性のないこと、および酵素との間に抑制作用もなさそうなことを認めたので、途中で他成分を共存させる時間は 15 分後 (M_2) だけとした。

第 18 表は前記の実験における原数値 (省略) による分散分析表である。

Table 17. Effect of the Time of Addition on the Detergency (Amylase and Alkali)

Time before the Addition of Other Component	Original Washing Solution		Mean
	W_1 0.03% Amylase	W_2 Alkali Solution	
M_1 0 min.	38.8	38.9	38.9
M_2 15	35.4	32.8	34.1
M_3 30	36.5	17.4	27.0
Mean	36.9	29.7	33.3

Table 18. Analysis of Variance

Source of Variance	SS	ϕ	MS (V)	VR (F)
W (Original Solution)	232.0	1	232.0	552**
M (Addition Time)	283.7	2	141.9	338**
$W \times M$	479.7	2	239.9	569**
E (Residual)	5.0	12	0.42	
Total	1000.4	17		

$$\hat{\sigma} = 0.65$$

** Significant at 1% Level $F_{12}^1 = 9.33$, $F_{12}^2 = 6.93$

第 10 図は第 17 表の結果を参考のために図示したものである。

(おもな結果)

1) 酵素を母液とする洗浄 (W_1) は、アルカリの共存によつてもあまり変化を受けず、

途中で添加をしても、当然のことながら洗浄率の上昇は見られない。

2) アルカリを母液とする洗浄 (W_2) には、酵素の添加が洗浄率を増大させる必須の条件であるが、途中で酵素を添加するよりも、最初から共存させるほうが大きい。この現象は、第15表にあげた石けん液を母液とする場合と同傾向であり、糊付布上で幾らかの抑制作用を示すものとみられるが、石けんの場合ほどに著しくはない。

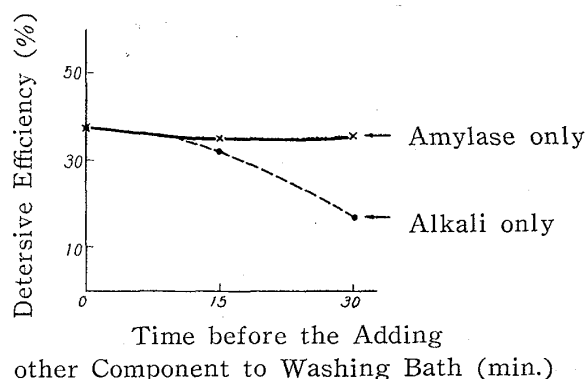


Fig. 10. Effect of the Time of Binary System through Washing. (Alkali and Amylase)

総 括 Summary

澱粉糊付布に付いた汚れを洗浄するのに、澱粉分解酵素（アミラーゼ）を併用すれば、糊付布上で β 化した澱粉が酵素によつて可溶化され、したがつて洗浄率が高まるものと考えて実験を行つたが、石けんまたは他の洗剤との間に、相互に性能を抑制するらしい現象を認めた。この実情を各種の条件による洗浄試験によつて認め、その原因をまた別の立場から考察した。本報には、洗浄試験に関する結果だけについて解析を加えたが、主要な結果は次の通りである。

1) 酵素液そのものは、未糊付綿布に対しては、蒸溜水だけによる洗浄性よりも低いくらいで洗浄効果はもたないが、澱粉糊付布に対しては 0.02% 以下の低濃度でもかなりの洗浄性を示す。SCMC・PVA などによる糊付布に対しては、当然のことながら洗浄効果は現われない。(第1~3表)

2) 酵素液だけによる澱粉糊付布の洗浄の場合に、濃度が増しすぎても効果はなく、0.02~0.05% でじゅう分である。石けんだけを用いて洗浄するよりも、洗浄性は明らかに高い。(第4~12表, 第2~7図)

3) 石けん液に酵素を併用して澱粉糊付布を洗浄する場合には、酵素の濃度が増すに従つて洗浄率が上昇する。しかし濃度の低い範囲ではむしろ酵素だけによる洗浄率よりも低いくらいであり、ある程度の添加量があつてはじめて酵素だけによる洗浄率よりも高くなつて、石けんによるプラスの洗浄効果が認められる。このことから、石けんと酵素との間には何らかの抑制作用が生じているものと考えられる。(第4~12表, 第2~7図)

4) 上述の効果は、澱粉糊付布を標準の $C-CCl_4$ 汚染の代りに水性（水分散）の人工汚染をした場合になお顕著に現われ、石けん液に添加すべき酵素の量は多くなる。すなわち石けんと酵素との抑制作用が増大する。(第2.5.7.9表, 第2~6図)

5) 澱粉糊付けに用いる澱粉糊液の濃度が高いほど、酵素による洗浄効果は明らかになる。洗浄温度も、酵素の性能のために室温では効果が割合に少く、高温によるほどよい。ただし、石けんに併用する場合には、低温（室温）では糊付け濃度による洗浄性増大の効果は現われない。(第7~10表, 第3~6図)

6) 石けんと酵素とを共存させて洗浄する場合に認められる相互の抑制作用は、石けん

のアルカリ性のためではない。すなわち、中性洗剤として知られている市販の合成洗剤(高級アルコール系およびアルキルアリル系の代表品)に酵素を併用しても、石けんの場合と同様な現象が認められるが、これに反し、アルカリ緩衝液(pH 9.2~11.0)に酵素を併用する場合には、酵素だけによる洗浄性とほぼ同一であつて、抑制作用はほとんど現われない。(第 11~14, 17~18 表, 第 7~8, 10 図)

7) 石けんと酵素とを併用する場合に、共存時間にずれをもたせると、洗浄性を上昇できることを認めた。すなわち石けん液を洗浄母液として洗浄を始め、途中で酵素を添加すると、初めから共存させた場合よりも洗浄率は低くなり、洗浄の終りの方で添加したものは石けんだけによる洗浄と大差はない。ところが、酵素液を洗浄母液として洗浄を始め途中で石けんを添加すると、著しく洗浄性を増し、初めからの共存洗浄よりも酵素だけによる洗浄よりも洗浄率が高くなる。洗浄性をもたないアルカリ液と酵素との併用では、このような時間的な影響は現われない。これらの現象から、まず酵素によつて糊付布の澱粉を可溶化し、そこへ石けんの洗浄作用を有効に発揮させることによつて、共存洗浄の抑制作用をある程度まで防止できることを認めた。(第 15~18 表, 第 9~10 図)。

(謝辞) 本報の実験に関し、洗浄試験法につき矢部教授より、酵素について福場助教授より種々助言を賜わったことを感謝する。試料の澱粉は味の素社、酵素は大和化成社からの提供でありこれも謝意を表わす。

引用文献 References

- 1) 松川哲哉・平松富士子・矢部章彦, 油脂化学協会年会発表 (Mar. 31, 1954)
- 2) 松川哲哉・大橋登史子・矢部章彦, 同上 (Mar. 31, 1955)
- 3) 松川哲哉・沢木恭子, 日本化学会第 9 年会発表 (Apr. 3, 1956)
- 4) 松川哲哉, 同上 第 10 年会発表 (Apr. 5, 1957)
- 5) 松川哲哉・沢木恭子・藤本倫子, 日本家政学会総会発表 (Oct. 13, 1956)
- 6) 松川哲哉, お茶の水女子大学自然科学報告, 8, 113, 123 (1957)
上記の文献 3)~5) のうち、汚染・洗浄だけに関する主要結果を総括したものである。
- 7) 松川哲哉・森浦幸子, 繊維学会春期研究発表会 (May 29, 1958)
- 8) 松川哲哉, 日本化学会第 11 年会発表 (Apr. 5, 1958), 油化学誌投稿中
- 9) 河村百合雄, 化繊月報, 6. No. 5, 15 (1953)
- 10) E. Bradbury, J. Text. Inst., 47, P 619 (1956) その他
- 11) 日本油脂化学協会, 洗浄力試験法合同委員会報告書 (油化協, 1956)
- 12) 日本油脂化学協会編, 油脂化学便覧, p. 654 (丸善, 1958)
- 13) 矢部章彦, 油化学, 6, 461 (1957), 小林正雄, 同誌, 6, 466 (1957) ほか
- 14) 松川哲哉, お茶の水女子大学自然科学報告, 5, 109 (1954), 6, 143 (1955)
- 15) 日本化学会編, 化学便覧, p. 1096 (丸善, 1958)

(Received August 30, 1958)