

繊維加工における酵素利用 Applications of enzymes to textile finishing

田中 弥江^{*1}, 吉村 由利香^{*2}, 仲西 正^{*1}

Mie TANAKA, Yurika YOSHIMURA, Tadashi NAKANISHI

(*¹お茶の水女子大学大学院・ライフサイエンス専攻, *²大阪市立工業研究所・有機化学)

1. はじめに

酵素の働きが注目されるようになったのは, Payen と Persoz が, 麦芽から抽出した物質に澱粉を糖に変える働きがあることを発見し, これを“ジアスターゼ”と名付けた 1833 年のことである. この物質はその後アミラーゼと呼ばれることになった. 1940 年前後になって, 酵素が触媒作用を持つタンパク質であることが知られるようになり, 1960 年頃には X 線回折法でタンパク質の立体的な構造が明らかにされた. 酵素が初めて抽出されて, さらに科学的な分析が行われるようになったのはごく最近のことである. しかし, 実用面での応用となると, 例えば麦芽が澱粉を糖に変えることは 6000 年位前からビール造りに利用されていた. 紀元前 3000 年頃の古代メソポタミヤのシュメール人が残した粘土板の楔形文字や紀元前 2300 年頃のエジプトの壁画などにはビール造りが記録され, 当時すでにビール造りに麦芽が使われたことがわかっている. また, 醤油, 酒などの食品の製造, 澱粉の分解, 糖の製造など物を作るという点で, 酵素は広範に用いられてきた.

現在, 世界の酵素市場は約 1,700 億円, 日本では 200 億円前後と推定され, 洗剤用と食品加工用酵素が 40%以上を占めている¹⁾. 洗剤用としてはアルカリプロテアーゼ, アルカリセルラーゼ, 食品・澱粉工業にはアルカリアミラーゼが多用されている.

繊維工業における酵素の利用は, 糸を織るときに, 糸切れや毛羽立ちを防ぐために付けられた糊の除去に, α -アミラーゼが用いられたことから始まる. その他にもプロテアーゼが絹の精練に用いられた.

技術開発によって現在では天然繊維のみならず, 合成繊維の加工にも酵素が利用されている.

2. セルロース繊維への酵素利用

セルロース繊維には, 多種多様な酵素処理方法が工業的に行われている. 綿, 麻などの天然繊維をはじめ, テンセルやビスコース, 酢酸セルロースなどの合成繊維の加工に酵素は用いられる. 酵素を用いたセルロース繊維の加工は, 主に次の 5 つを目的としている; 1) 糊抜き, 2) 精練と漂白, 3) ストーンウォッシュ加工, 4) バイオポリッシング.

2-1 糊抜き

木綿繊維の製造工程における糊抜きには, 古くから α -アミラーゼが使われている. 現在ではさまざまな種類の糊抜き用酵素があり, 酵素を選択すれば温度範囲約 20~115°C²⁾での使用が可能である. 酵素処理の利点は, 繊維に悪影響を与えることなく糊剤を分解, 除去できる点である. 現在, 強アルカリ環境で活性を持つアミラーゼをスクリーニングすることで, アルカリ溶媒中で糊抜きと精練を同時に行うことが検討されている. これによって現在 2 段階で行われている工程を 1 つにすることができる.

2-2 精練と漂白

綿やその他のセルロース繊維の精練は, 現在, 水酸化ナトリウムや界面活性剤などを用いて強アルカリかつ高温下で行われているため, 作業環境, 廃液処理などの面で問題点が多い. そこで, プロトペク

チナーゼを用いた木綿精練が検討されている。未精練の木綿には不純物として植物組織の不溶性プロトペクチンが含まれる。これを可溶性のプロトペクチンに分解し遊離させる酵素として、ペクチン酸リアーゼ、アラバナナーゼがある³⁾。また、ペクチナーゼとセルラーゼを組み合わせて処理をすることでぬれ性と保湿性が向上し、アルカリ精練と同等の改質効果が得られるとの報告もある⁴⁾。また、酵素を用いて、繊維の精練と漂白を同時に行う試みもあるが、この場合は、過酸化水素処理に酵素処理や紫外線照射を組み合わせている。セルロースの漂白に関しては、パルプ漂白に酵素を使う研究がなされている。現在パルプの漂白には、塩素や、次亜塩素酸、二酸化塩素などの塩素系化合物が使われている¹⁾が、これらはダイオキシンの生成を誘発する恐れがあり、化学法に代わる酵素法の開発が望まれている。パルプ着色の原因はリグニンである。近年キシラナーゼがパルプ漂白促進効果を示すことが見出され、現行の漂白工程にキシラナーゼを添加することで、活性塩素の消費量を約30%削減できることがわかった。キシラナーゼの作用機構は、リグニン-キシラン複合体に作用してリグニンが遊離するか、再吸着するキシランに作用して薬剤の浸透性が向上するかのいずれかと考えられている¹⁾。

2-3 ストーンウォッシュ加工

ストーンウォッシュ加工とは、ジーンズなどの木綿衣料に古着感を付与するために、布表面のインディゴ染料や反応染料を洗い落とす加工である。従来は軽石などで布表面を摩擦する方法であったが、軽石の利便性の低さからセルラーゼが用いられるようになった。酵素を用いることからバイオウォッシュと呼ばれることもある。洗い加工時に起こるジーンズ同士の強い接触による物理的効果と、セルラーゼがジーンズ表面を分解する作用により、以前の過マンガン酸カリウム存在下での軽石の侵食作用と同じようなストーン効果を得ることができる。酵素を利

用することで、軽石による騒音の解消、機械の磨耗やトラブルの減少だけでなく、薄地デニムや上着デニムの加工を可能にし、軽石加工では得られない生地地の柔軟性を得ることができる。

現在の酵素加工は、中性もしくは酸性セルラーゼを用いた2つに分類することができる。酸性セルラーゼ、つまりエキソ型グルコナーゼはより速い処理に適しており、中性セルラーゼ、つまりエンド型グルコナーゼはより目立った効果を得るための過酷な処理に適しているという報告がある⁵⁾。

2-4 バイオポリッシング

綿や麻、レーヨンやテンスルなどの再生セルロースで作られた生地を、繊維の改質加工を目的にセルラーゼを用いて減量加工することをバイオポリッシングという。繊維表面の毛羽を除去して表面を滑らかにすることで、光沢性、ピリング性を向上させ、麻のような繊維では独特のチクチク感を除去することができる。また、生地地の柔軟性や弾力性といった風合いが向上し、吸水性も改善される。

セルラーゼは、セルロース繊維の β -1,4グルコシド結合を加水分解する酵素である。セルラーゼを用いて加工すると、繊維表面の毛羽を切って生地地の表面を滑らかにし、光沢性やピリング性が向上する。しかし、酵素作用時間が長くなると、繊維そのものの強度低下が起こる。これは、セルロースの改質に使用されるセルラーゼ製剤が、毛羽に多く分布する非結晶域に強く活性を示す酵素と、逆にセルロースのメインファイバーの結晶域に強く作用する酵素の数種類から成る混合体であることが大きな要因である。そこで、毛羽に作用する酵素のみで構成したモノコンポーネント酵素(単一成分酵素)を用いて、強度低下を抑えピリング性を向上させる技術の開発が行われている⁶⁾。

3. 羊毛繊維への酵素利用

羊毛繊維への酵素利用は近年多く研究されている。いくつかの技術がある程度の成功を収めている一方で、羊毛は化学的にも物理的にも複雑であるが故に的確に酵素を作用させることが困難であり、いまだ工業化されている例は少ない。

羊毛繊維に使われる酵素は次の3種類である；タンパク質のペプチド結合を切断するプロテアーゼ、脂質を加水分解するリパーゼ、脂質とタンパク質の組み合わせたりポタンパク質の結合を切断し、疎水性のバリアーを壊すリポタンパク質リパーゼ。これらの酵素を組み合わせ使用しその相乗効果を向上させる研究が進められている。実用化が遅れている要因としては、プロテアーゼにはさまざまな種類があり、それぞれの酵素が異なった基質特異性を有するため、使用する酵素によって得られる効果が大幅に変化すること、減量率の厳密な制御が困難なこと、強度低下が生じることなどが挙げられる。

3-1 防縮加工

羊毛の収縮の原因は、羊毛表面のスケールの摩擦抵抗が異方性を有することにある。そのため、羊毛の防縮加工は、スケールを除去し羊毛繊維の摩擦を低減することによって可能となる。現在工業的に実用化されている羊毛の代表的な防縮加工には、塩素酸化によって収縮の原因となるスケールを除去する塩素酸化法と、羊毛表面を樹脂で覆う樹脂法などがあるが、廃液の問題や残留塩素による羊毛繊維の黄変、樹脂加工による風合いの低下などの問題を抱えている。酵素加工は、環境への負荷やエネルギー消費、安全性などの面から極めて優れた防縮加工法として注目されており、プロテアーゼを用いてスケール部分のタンパクを加水分解する防縮加工技術の研究が行われている。

羊毛繊維にプロテアーゼを作用させると、繊維表面よりも内部がより加水分解される。これは、繊維

表面のスケールは比較的硬いケラチン質でできていて酵素作用を受けにくいのに対し、繊維内部は酵素によって分解されやすい非ケラチンタンパクで構成されているためである。その結果、繊維強度が著しく低下する。羊毛繊維の酵素のみによる防縮を目的とした脱スケール加工は、内部のコルテックスまで分解が及んで、部分的にフィブリル化を生じる⁷⁾。このため、酵素処理を行う前に、羊毛内部が酵素によって分解されるのを抑制する処理が必要である。例として、羊毛にアニオン界面活性剤前処理を行うことによって酵素反応が著しく促進され、さらに界面活性剤の効果で繊維表面から酵素による加水分解が起こるために強度の低下が抑制されるという報告がある⁸⁾。他にも、羊毛表面のスケールを特異的に加水分解するスケール分解性酵素の生産菌株の分離に成功し、そこから得られた酵素で羊毛を加水分解すると、フィブリル化することなくスケールのエッジが削られることが報告されている⁹⁾。

3-2 その他の羊毛の改質加工

酵素を用いた羊毛の改質加工は、その他にもいくつか研究されている。

羊毛の漂白については、アルカリプロテアーゼに、過酸化水素や還元剤などを併用し、より高い漂白効果を得る研究が進められている²⁾。酵素を用いることで漂白と同時に風合いも改善される。

酵素を用いて羊毛の吸水性を抑制する試みも報告されている¹⁰⁾。これは、プロテアーゼによる合成反応を利用したもので、羊毛タンパク質中に含まれるグルタミン残基とリジン残基との間に架橋反応を形成させ、羊毛の改質を行ったものである。この研究では酵素の作用を受けやすい繊維内部の疎水化が起こるが、繊維表面の酵素触媒反応は進行せず、吸湿性や繊維表面の撥水性の低下は起こっていない。酵素を利用すれば、繊維表面だけでなく、繊維内部のみの改質も可能であることを示している。加水分解酵素による合成反応は、一部の食品分野で実用化され

ているが、繊維分野では研究例が少ない。今後の羊毛改質加工への酵素利用範囲の拡大が期待される。

4. 合成繊維への酵素利用

ポリエステル繊維の加工において酵素を用いる研究は盛んである。ポリエステルは剛性、弾性、耐熱性に優れているが、柔軟性、吸湿性、染色性に乏しい。ポリエステル分解酵素を用いてポリエステル繊維表面にカルボキシル基や水酸基を露出させることにより、性質が改良されることが期待される。ポリエステル分解酵素として、リパーゼとクチナーゼが挙げられる。リパーゼは現行のアルカリ減量加工に代わるものとしてスクリーニングにより選出されたもので、ポリエステル繊維に作用させると、吸湿性が向上し、繊維表面の分解が電子顕微鏡で観察される。クチナーゼは、ポリエステルの高温染色の際に繊維内部から溶出されるオリゴマーを分解する酵素として選出され、さらに実用プロセスに合うようにタンパク工学的手法を用いて耐熱性が向上したものが創製された¹⁾。

その他の合成ポリマーでは、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリスチレンを容易に分解する酵素についての報告がある¹⁾。この酵素は、パルプ着色の原因であるリグニンを取り除くリグニン分解酵素として開発されたものである。リグニンは自然界では植物によってセルロースに次いで豊富に生産される物質であるが、微生物によって分解され難い物質である。この研究では、リグニンを脱色する活性を目標にスクリーニングし、得られた酵素はヒドロキノンに対して最も高い活性を示すことからヒドロキノンペルオキシターゼと命名された。この酵素は、過酸化水素からヒドロキシラジカルを発生してリグニンを分解する。この酵素をラジカル中継剤として使用することにより、微生物による分解が困難である合成高分子をリグニンと同様に分解することがで

きる。このように、ラジカルを発生する酵素を利用すれば、より多くの化学物質を迅速に分解できる可能性がある。

酵素を用いたポリマー合成の試みも行われている。脂肪酸ポリエステル、ポリカーボネートおよびポリアミノ酸を基質とし、それらの加水分解酵素を用いた酵素触媒重合による合成が報告されている^{1,2)}。酵素触媒重合に利用される酵素の中で、加水分解酵素は特別な補因子や補酵素の必要がなく、酵素の高い反応特異性により合成されるポリマーは架橋や分岐といった多様性はなく、純度の高い化合物が得られる。また、有機金属触媒を用いるような化学的な重合反応と比較して完全な無水条件や高純度のモノマーを必要とせず、重合条件は一般的に穏和である。さらに、酵素によって合成されたポリマーは、酵素の逆反応によって加水分解される。これによって、モノマー→ポリマー→モノマーへと完全持続型のケミカルリサイクルシステムの構築が期待される。

文献

- 1) 今中忠行, 微生物利用の大展開, エヌ・ティー・エス, 2002, p.950.
- 2) Jose Cegarra, *JSDC*, **112**, 326 (1996).
- 3) T. Sakamoto, R. A. Hours, T. Sakai, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **58**, 353 (1994).
- 4) M. M. Hartzell, Y. L. Hsieh, *Text. Res. J.*, **68**, 233 (1998).
- 5) S. Klarhorst, A. Kumar, M. Mulins, *Text. Chem. Colorist*, **26**, 13 (1994).
- 6) 坂口博脩, 染色工業, **43**(6), 2 (1995).
- 7) 北野道雄, 加藤八郎, 大野博, 横山繁, 繊維加工, **43**(3), 101 (1991).
- 8) 吉村由利香, 大江猛, 安部郁夫, 澤田和也, 繊維学会誌, **59**(1), 69 (2003).
- 9) 高塚正, 濱野米一, 松浦明, 上甲恭平, 木村和臣, 宮本武明, 荒井基夫, 生物工学会誌, **76**(2), 43 (1998).
- 10) 北野道雄, 板津敏彦, 繊維加工, **49**(4), 151 (1997).
- 11) 木下晋一, エコインダストリー, **3**(11), 14 (1998).
- 12) 松村秀一, 繊維学会誌, **58**(4), P-94 (2002).