

天然物の機能開発に関する研究 —繊維染色加工用リポソームの開発—

北野道雄、山本周治

要 旨

最近、各方面でバイオテクノロジーに関する話題が盛んであるが、繊維産業への導入利用も急速に検討され、一部は実用化されている。一方、食品や化粧品分野における天然志向ブームを背景に、染色加工業界においても薬品による加工を天然系の加工剤に置き換える新しい加工技術の開発が求められるようになった。このため、数年前から繊維加工への酵素利用技術や天然物による繊維加工に関する研究に取り組んできた。ここでは、脂質やその類似化合物のリポソームを用いて各種繊維を染色加工する技術を研究するとともに、染色加工した繊維の持つ機能についても明らかにした。この結果、リポソームを利用することにより、従来の染色加工をより効果的に行うことが可能なのか、バイオ加工に応用することにより、高い添加効果を示すことが判明した。

1. はじめに

リポソーム (Liposome) は脂質人工膜の一種で、リン脂質等に機械的な振動を与える方法等により二分子膜層で包まれた小胞が得られる。この小胞はベシクル (Vesicle) と呼ばれ、この中に蛋白質やコレステロール、あるいは種々の機能性分子を組み込むことにより、生体膜のモデル膜として膜物性や膜透過性の研究が盛んに行われている。さらに最近では、医薬品のカプセル化利用に大きな期待がかけられる徐放コントロールに対するリポソームの応用が注目されている。これは、薬物を生体内の特定の器官や組織などに選択的あるいは集中的に運び届ける機能と放出速度や期間などを任意にコントロールする機能を併せ持たせることを目的としており、一般にDDS

(Drug Delivery System) と呼ばれている。

ここでは、このリポソームやベシクルを生体への利用と同様の目的で、繊維の染色加工に応用する技術について研究を行った結果を報告する。

2. 実験方法

2. 1 試料

織物 (JIS添付白布) : 毛 (略記号: W)、ナイロン (N)、ポリエステル (P)
糸 : 梳毛糸 2/60、麻糸 (ヘンプ100%) 20/1、綿/麻糸 (70/30%) 10/1、16/1

2. 2 天然系加工剤及び薬剤等

リボソーム原料	卵黄由来PC=ヨークオイルL-301 (太陽化学製)	Erionyl Blue LE-RF (Ciba-Geigy製)
	大豆由来PC=SLP-ホワイト (ツルレーシチン工業製)	試験菌 黄色ぶどう球菌 (Staphylococcus aureus)
ベシクル原料	ポリグリセリンモノウンデシレン酸エステル (豊国製油製)	保存番号及び機関 (IFO 12732・発酵研究所)
天然高分子	絹フィブロイン加水分解物 (シルクゲンGソルブルKE) (一丸ファルコス製)	肺炎桿菌 (Klebsiella pneumoniae)
	コラーゲン加水分解物 (PA-10L) (ニッピ製)	保存番号及び機関 (IFO 12732・発酵研究所)
	羊毛ケラチン加水分解物 (プロモイスWK-H) (成和化成製)	
酵素	蛋白質加水分解酵素 オリエンターゼ10NL (阪急バイオインダストリー製)	2. 3 試験装置と試験条件
	蛋白質加水分解酵素 ビオプレーゼAPL-30 (ナガセケムテックス製)	2. 3. 1 試験装置
	ペクチン分解酵素 プロトペクチナーゼ (ナガセケムテックス製)	恒温振とう培養器 (Bio-Shaker)
	ペクチン分解酵素 Bioprep 3000L (ノボザイムズジャパン製)	BR-30L型 (大洋工業製)
	脂質分解酵素 リパーゼPS (天野エンザイム製)	超音波発生機
抗菌剤	植物性抗菌剤 ニーム (ダイカジャパン製)	GSD-300T (エスエムテー製)
染料	Kayanol Milling Blue GW (日本化薬製)	ガスクロマトグラフ
		GC14APTF (島津製作所製)
		熱分解装置
		JHP-22型キューリーポイントパイロライザー (日本分析工業製)
		帯電性測定装置
		スタチックオネストメータ (H-0110型) (シシド静電気製)
		風合い計測装置
		KES-FB2 (純曲げ試験機)、KES-FB4 (表面試験機) (カトーテック製)
		引張試験機
		全自動糸強力試験機ST-2000型 (敷島紡績製)
		走査型電子顕微鏡 (SEM)
		T330型 (日本電子製)
		顕微鏡TV画像撮影装置
		微細構造解析装置 (明伸工業製)
		測色機
		カラーセブン分光光度計 (倉敷紡績製)

変角光沢計

デジタル変角光沢計UGV-5D型（スガ試験機製）

乾熱処理装置

ヤマトファインオープンDF-41型（ヤマト科学製）

マングル

手回しマングル（大栄科学製）

ニューマチックエアー加圧3Ton堅型バグダー（上野山機工製）

2. 3. 2 試験条件

(1) リボソームの調製

卵黄や大豆等の天然物由来のリン脂質（PC=Phosphatidyl colin）等を出発原料として、ベシクル（リボソーム）の形成試験を行った。有機溶媒注入法、超音波法によりリボソームのサイズや安定性等を調べた（図1、2、表1）。

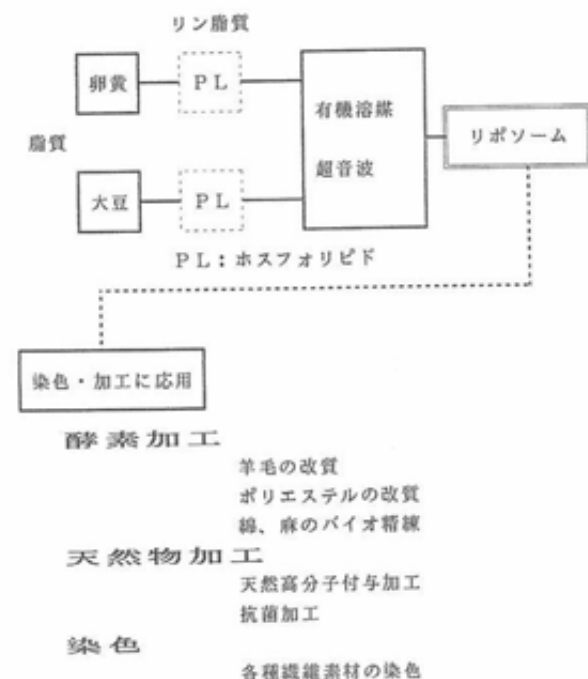


図1 染色加工へのリボソームの応用

この他、ベシクル形成剤として、抗菌性を持つポリグリセリンモノウンデシレン酸エステルを応用する試験も行った。この結果、超音波照射による方法が最適であることが判明し



図2 薬物封入リボソームの調製法

表1 各種リボソームの調製法

有機溶媒法

エーテルやエタノールに溶解した脂質を急速に水と混和する。

有機溶媒注入法

加温してある水に脂質の有機溶媒を徐々に注入するとLUVを形成する。

コール酸除去法

界面活性剤であるコール酸と脂質の混合液からコール酸のみを透析等で除去する。

EDTA添加法

PCのSUV（単ラメラ小胞）を Ca^{2+} の存在下で融合させたのち、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）を添加するとLUVを形成する。

逆相蒸発法（REV）

脂質の有機溶媒混液を水と混和させたのち、有機溶媒を除去し、相の転換を行って調製する。

た。超音波処理は図3の装置を用いて温度50℃で20kHz、出力300Wで3分間照射した（図3）。

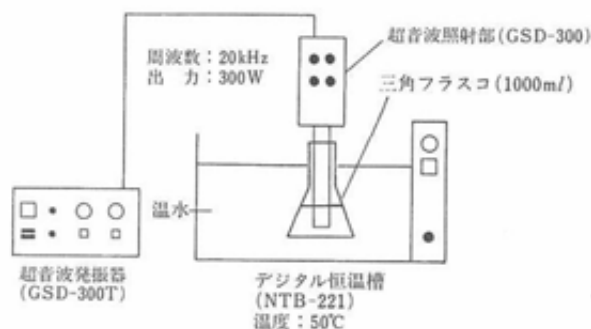


図3 超音波処理装置構成概要

(2) 加工繊維中のリポソーム分析

リポソームを応用して薬剤を付与加工した繊維に吸着されたリポソームの存在確認については、加工繊維の溶剤抽出物を熱分解ガスクロマトグラフで分析する方法によった。これは試料をキューリーポイントパイロライザーで熱分解し、発生したガスをガスクロマトグラフで分析するもので、パイログラムのピーク時間の比較とパターンの違いから解析を行った。システム構成及び分析条件を図4並びに表2に示した。

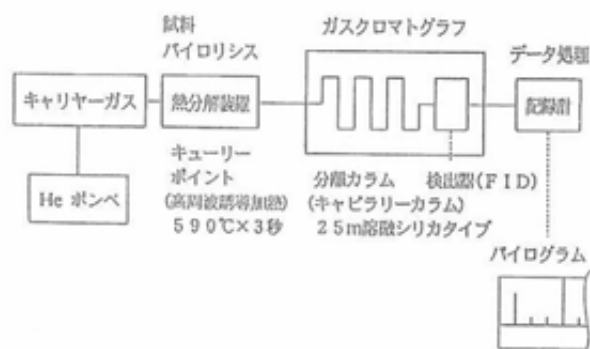


図4 熱分解ガスクロマトグラフ(Py-GC)のシステム構成

表2 熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析条件

分析装置：ガスクロマトグラフ (GC-14 APTF) (島津製作所製)
カラム：溶融シリカキャピラリーカラム (CBM10-M25) (島津製作所製)
カラム温度：50℃-270℃ (10℃/min)
キャリアーガス：He (スプリット比 1:50)
検出器：FID
試料注入口及び検出器温度：280℃
試料：0.5mg
熱分解装置：JHP-22型キューリーポイントパイロライザー (日本分析工業製)
熱分解時間：3秒
熱分解温度：590℃ (590℃ホイル使用)

(3) 天然高分子の分子量測定

天然高分子の分子量分布については、液体クロマトグラフを用いてゲルろ過法 (GFC) で測定した。測定条件については図5並びに表3によった。

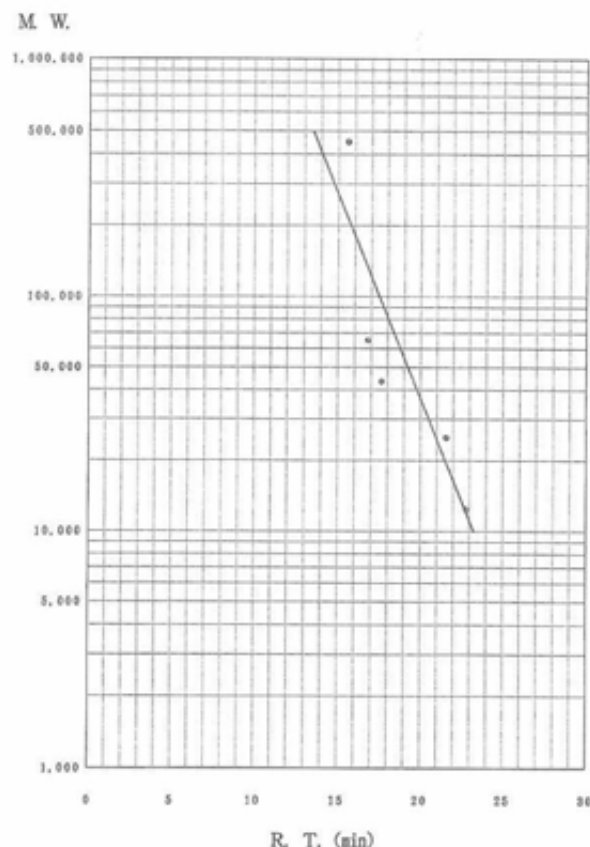


図5 分子量検量線

表3 分子量分布試験測定条件

使用機器：液体クロマトグラフ インテリジェントHPLPシステム/ Gulliver (日本分光工業製)	
カラム：Shodex OHpak SB-804 HQ (昭和電工製)	
溶媒：20mM phosphate buffer (pH 7) 50mM KCl	
Flow rate	: 0.5ml/min
Detector	: 280nm
Sample Charge	: 500μl
M. W. Standard	R. T. (min)
450000 : Ferritin	15.567
67000 : Bovine Serum Albumin	16.900
43000 : Ovalbumin	17.717
25000 : Chymotrypsinogen A	21.642
12400 : Cytochrom C	22.817

(4) 各種繊維の酵素処理加工へのリボソームの応用

ア. 羊毛酵素処理への応用

プロテアーゼによる羊毛の酵素処理に対するリボソームの利用効果について調べた。試料として梳毛糸2/60を用い、酵素には細菌起源の中性またはアルカリプロテアーゼを5～20% o.w.f. 用いて50℃で60分間振とう培養機で処理した。

イ. セルロース系繊維の酵素精練への応用

セルロース系繊維の酵素精練（バイオ精練）へのリボソームの応用について調べた。試料には麻糸（ヘンプ100%）20/1、綿/麻糸（70/30%）10/1ならびに16/1を用い、ペクチン分解酵素としてはプロトペクチナーゼ1g/LおよびBioprep3000L0.1% o.w.f. を使用してpH8.0、55℃で30分間振とう培養機で処理した。

ウ. ポリエステル繊維の酵素加工への応用

ポリエステル繊維の酵素加工に対するリボソームの使用効果について検討した。試料としてはJIS添付白布を用い、酵素にはリパーゼPSを100% o.w.f. 使用して40℃で5時間処理した。

エ. 天然高分子付与加工への応用

リボソームを応用して各種繊維に天然高分子を付与加工する試験を行った。試料は梳毛糸2/60とJIS添付白布（毛、ナイロン、ポリエステル）を用い、絹フィブロイン、コラーゲン、羊毛ケラチンの加水分解物をリボソームを併用して付与加工した。加工した試料については諸特性の評価試験に供した。評価は、強伸度や吸水性、帯電性等を測定して行った。

オ. 抗菌加工への応用

繊維の抗菌加工へのリボソームの効果について検討した。天然由来の植物性抗菌剤ニ-

ムをリボソームに内包して羊毛やナイロン生地が付与加工し、抗菌活性をSEK試験法で評価した。（表4）

表4 天然抗菌剤による加工条件

植物性天然抗菌加工剤：ニーム抽出物	2.5% sol.
リボソーム：卵黄PC（L-301）	0.5% sol.
パディング法：絞り率90%（one dip one nip）	
熱処理：130℃×3分	
水洗：20℃×3分	

(5) リボソーム添加加工条件（A）

各種繊維素材に対して、リボソームを応用した加工を施した。各種加工試験は振とう培養機を利用して浸漬法により行った（加工条件を表5～10に示した。）。リボソーム濃度0.5～5% o.w.f.、酵素濃度0.1～100% o.w.f. ならびに1g/L、天然高分子濃度10～20% o.w.f.、その他の薬剤濃度0.03～3% o.w.f. ならびに8g/Lとした。この他、パディング法による処理は、バッド浴に布を浸漬した後、マングルで絞り率80～100%で付与する方法とした。固着のための加熱条件は乾熱100℃×5分とした。後処理の水洗は20℃×3分とした。

表5 ベシクルを用いたセルロース系繊維の酵素処理条件

試料No.	酵素濃度 (% o.w.f.)	ベシクル形成剤 (% o.w.f.)
1	—	—
2	BioPrep 3000L 0.1%	—
3	BioPrep 3000L 0.1%	PC 0.1%
4	BioPrep 3000L 0.1%	MUD-10 2.5%
5	プロトペクチナーゼ 2.5%	MUD-10 2.5%

(注1) 酵素：BioPrep（ノボザイムズジャパン製）
：プロトペクチナーゼ（ナガセケムテックス製）

(注2) ベシクル形成剤：MUD-10（豊国製油製）
：PC＝ヨークオイル L-301（太陽化学製）

(注3) 試料：ヘンプ20/1、C/F（70/30）10/1、
C/F（70/30）16/1

(注4) 温度・時間：50℃×30分

(注5) 浴比：1：20

表6 セルロース系天然繊維の酵素精練条件

酵素：プロトベクチナーゼナガセ (ナガセケムテックス) 酵素使用量：1g/L
処理pH：pH8.0 pH調整＝リン酸緩衝液 A：30M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ B：30M KH_2PO_4 浴 比：1：50 処理温度・時間：50℃×30分
失活処理：90℃×15分

表7 リボソーム応用酵素処理条件（1）

酵素処理条件
試 料：梳毛糸 2/60 10g 酵 素：プロテアーゼ（オリエンターゼ10NL ＝阪急バイオ製） 浴 比：1：20 温 度：50℃ 時 間：90分 処理装置：振とう培養機（旋回振とう：120回／ min） リボソーム調製条件 リボソーム原料：卵黄由来PC＝ヨークオイルL －301（太陽化学製） ：大豆由来PC＝SLP－ホワイト （ツルレーシチン工業製） リボソーム調製：超音波使用 20kHz 300W 3min ：超音波発生機：GSD－300T （エスエムテー製）

試料No.	酵素使用料 (%o.w.f.)	リボソーム使用量 (%o.w.f.)
1	5	無添加
2	5	5
3	10	無添加
4	10	5
5	20	無添加
6	20	5

表8 リボソーム応用酵素処理条件（2）

酵素処理条件
試 料：JIS添付白布（ポリエステル） 1g 酵 素：リパーゼPS（天野エンザイム製） 酵素濃度：100%o.w.f. 浴 比：1：400 温 度：40℃ 時 間：5時間 処理装置：振とう培養機（旋回振とう：120回／ min） リボソーム調製条件 リボソーム原料：卵黄由来PC＝ヨークオイルL －301（太陽化学製） PC濃度：5%o.w.f. リボソーム調製：超音波 20kHz 300W 3min ：超音波発生機：GSD－300T （エスエムテー製）

表9 プロテアーゼによる羊毛の酵素処理条件

試料 羊毛糸：梳毛糸 2/60 毛織物：JIS毛添付白布
酵素 バイオブラーゼ APL－30 10%o.w.f. オリエンターゼ 10NL 10%o.w.f. pH調整 バイオブラーゼ APL－30 pH8.5 30mM磷酸二水素カリウム 16mL 30mM磷酸水素二ナトリウム 10mL オリエンターゼ 10NL pH調整無し 浴 比 1：40 温度・時間 50℃×90分 失 活 90℃×10分

表10 ベシクル形成剤を用いたウールの酵素処理条件

試料No.	酵 素 濃 度 (%o.w.f.)	ベシクル形成剤(MUD-10) (%o.w.f.)
1	5	—
2	5	2.5
3	10	—
4	10	2.5
5	20	—
6	20	2.5

- (注1) 酵素：オリエンターゼ10NL
(阪急バイオインダストリー製)
(注2) ベシクル形成剤：MUD－10（豊国製油製）
(注3) 試料：梳毛糸 2/60
(注4) 温度・時間：50℃×60分
(注5) 浴比：1：20

2. 4 リボソーム応用加工試料の性能評価 試験法

(1) リボソーム加工布の染色特性

リボソーム添加による染色特性の違いについては、酸性染料（Kayanol Milling Blue GW、Erionyl Blue LE－RF：1%o.w.f.）ならびに分散染料（Kayalon Polyester Blue TS）による加工試料の染色試験を行って、分光光度計により染色試料のK/Sや色差 ΔE^*ab を測色して比較した。染色条件については、内外のリボソーム応用加工に関する文献を参考とした。そして、多くの文献で40～60℃の低温域で染色が可能としており、ここでも60～80℃で染

色試験を行って評価した。

(2) 吸水性

リボソーム応用加工試料の吸水性については、JIS L1096 A法（滴下法）により吸水速度を比較した。

(3) 帯電性特性

リボソーム応用加工試料の帯電性については、スタチックオネストメータを用いてJIS L1094 A法（半減期測定法）、印加電圧（+）10kVにより20℃、65%R.H.で測定した。

(4) 強伸度

リボソーム応用加工による強力と伸度変化については、各種加工を施した試料糸の強伸度をJIS L1095 7.5.1（定速伸長型）によって測定した。

(5) 防縮性

リボソーム応用加工による洗濯収縮特性については、JIS L1042 G法（電気洗濯機法）を準用し、洗い方はJIS L0217 105法、洗剤には中性洗剤を用いた。各種加工を施した試料の繰り返し洗濯（最高40回）に対する経緯方向の収縮率から計算した面積収縮率で比較した。

(6) 風合い特性

リボソームを付与加工した織物の風合い変化については、KES-FBシステムにより計測した。結果については、未加工布と加工布の風合い値を比較して評価した。

(7) 抗菌性（定量試験法＝SEKマーク認証試験法）

抗菌剤を付与加工した試料の抗菌性については、JIS L1902-98により試験した。試験には黄色ぶどう球菌と肺炎桿菌の2種類の細菌を用いた。

抗菌剤を付与加工した試料の抗菌性については、繊維製品新機能評価協議会（JAFET）

のSEKマーク認証基準の試験法である統一試験方法により静菌活性値並びに殺菌活性値を求めた。試験には黄色ぶどう球菌と肺炎桿菌の2種類の細菌を用いた。また、試験の活性値の判定は次の2式によった。

活性値の計算

$$S = Mb - Mc \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$L = Ma - Mc \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで S : 静菌活性値

L : 殺菌活性値

Ma : 無加工試料の接種直後の生菌数（3検体の平均）の常用対数値

Mb : 無加工試料の18時間培養後の生菌数（3検体の平均）の常用対数値

Mc : 加工試料の18時間培養後の生菌数（3検体の平均）の常用対数値

（注）（1）式および（2）式により求められる静菌活性値および殺菌活性値はその試料の抗菌性を定量的に示している。

繊維製品新機能評価協議会では、静菌活性値が2.2以上で抗菌防臭効果の基準値の目安としている。

菌数測定法

$$\text{増減値差} = \log (B/A) - \log (C/A)$$

A : 未処理布に接種、直後に分散回収した分散液の生菌数

B : 未処理布に接種、18時間培養後に分散回収した分散液の生菌数

C：加工布に接種、18時間培養後に
分散回収した分散液の生菌数
SEK抗菌力評価基準：

増減値差=1.6以上

シェークフラスコ法

減菌率(%) = $[(A-B) / A] \times 100$

A：生菌数(初発菌数) = 振とう前
の生菌数

B：生菌数=振とう後の生菌数

SEK抗菌力評価基準：

減菌率=26%以上

(8) 光学特性

リポソーム応用加工試料の光学特性の変化については、分光光度計により色差や白色度並びに黄色度を調べて評価した。

(9) リポソーム応用加工繊維の表面観察

加工した繊維表面の変化を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

3. 試験結果と考察

3. 1 リポソームの特性試験

3. 1. 1 リポソーム形成試験結果

試験に用いるためのリポソームについては、内外の報告文献を参考に有機溶媒注入法や超音波法、界面活性剤除去法などにより形成試験を行った。そして、リポソームのサイズ安定性等を顕微鏡TV画像撮影装置(微細構造解析装置)により調べた。この結果、超音波照射による方法が、最も簡単で確実な方法であることが判明した。

3. 1. 2 加工繊維中のリポソーム分析

リポソームを応用して加工した繊維に吸着されたリポソームの含有量を熱分解ガスクロマトグラフで調べた結果、加工繊維中にリポソームの存在が確認できた。(図6~9)

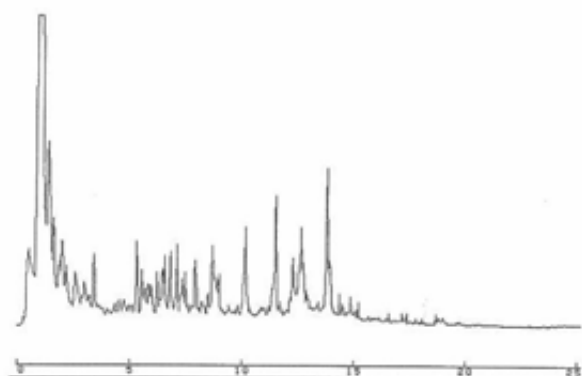


図6 リポソーム(大豆レシチン)の熱分解ガスクロバイログラム(SLP-ホワイト)

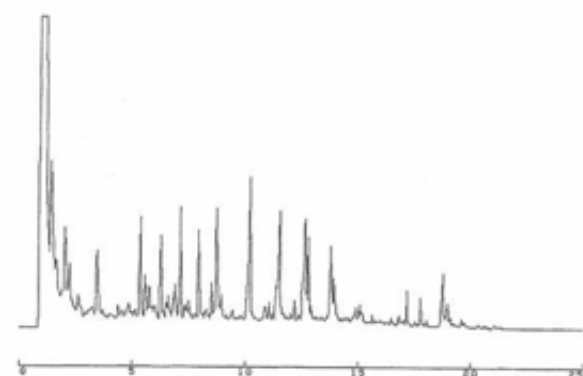


図7 リポソーム(卵黄レシチン)の熱分解ガスクロバイログラム(L-301)

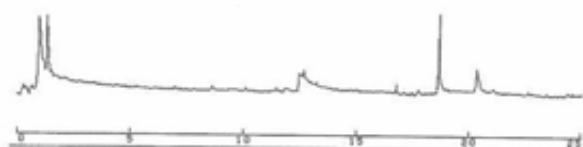
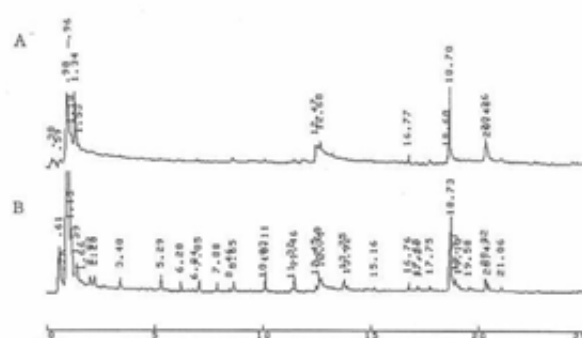


図8 絹フィブロイン加水分解物の熱分解ガスクロバイログラム



A：絹フィブロイン加水分解物(Gソルブルー-KE)
B：絹フィブロイン加水分解物(Gソルブルー-KE)+リポソーム
(L-301) 付与加工ウールからエタノール・水混液(50/50)により80℃×15分抽出した物質

図9 絹フィブロイン並びにリポソームの熱分解ガスクロバイログラム

3. 1. 3 リボソーム応用加工繊維の染色性比較

リボソームを併用した各種繊維素材の染色性については、リボソーム濃度=2.5%o.w.f.を染色浴に添加した後、図3の超音波処理装置を用いて超音波を50℃で3分間照射して染色し、分光光度計で測色して比較した。この結果、羊毛やナイロンを半均染タイプあるいはミールンタイプ酸性染料で染色した場合は、K/Sで比較してリボソームの添加効果は確認できなかった。内外の文献では、リボソームを添加した場合40～60℃の染色温度で染料の吸収が増加するとの報告が多い。このため、同様な染色条件で試験したがリボソーム濃度を増加しても染色性の違いはなかった。また、ポリエステルを分散染料で染色した場合においても、染色温度域による染色性の違いは認められなかった。しかし、ナイロンを分散染料で染色した場合のみ違いが認められ、60℃の低温でも濃染化が得られた。これらの結果を表11～13に示した。

表11 ウール並びにナイロンの染色性に及ぼすリボソームの影響

試料 No.		測色値 (K/S)		リボソーム 添加量 (%o.w.f.)
		Kayanol Milling Blue GW 1%o.w.f.	Erionyl Blue LE-RF 1%o.w.f.	
1	W	2.4	6.4	0.5
2		2.1	5.8	
3	N	4.4	5.8	0.5
4		4.0	6.0	

(注1) 試料：JISウール (W) 並びにナイロン (N) 添付白布

(注2) 染色助剤：無水硫酸アンモニウム2%o.w.f.

(注3) 染色温度・時間：60℃×30分

(注4) リボソーム：L-301

(超音波処理：300W×3分)

表12 ウール並びにナイロンの染色性に及ぼすリボソームの影響

試料 No.		測色値 (K/S)		リボソーム 添加量 (%o.w.f.)
		Kayanol Milling Blue GW 1%o.w.f.	Erionyl Blue LE-RF 1%o.w.f.	
1	W	4.3	11.4	2.5
2		4.2	11.1	
3	N	10.3	12.7	2.5
4		9.7	12.8	

(注1) 試料：JISウール (W) 並びにナイロン (N) 添付白布

(注2) 染色助剤：無水硫酸アンモニウム2%o.w.f.

(注3) 染色温度・時間：80℃×30分

(注4) リボソーム：L-301

(超音波処理：300W×3分)

表13 リボソーム添加染色試験結果

染色条件 (染料濃度%)	色 差 (ΔE^*ab)	K/S
60℃×30分	基準色	2.44
(0.02%)	P C	0.50
60℃×30分	基準色	6.41
(0.2%)	P C	0.48
100℃×30分	基準色	18.21
(0.2%)	P C	4.31

(注1) 試料：JISナイロン添付白布

(注2) 染色装置：振とう培養機(回転120r.p.m./min)

(注3) 染料：Kayalon Polyester Blue TS

(注4) PC=リボソーム：卵黄由来 (L-301)

2.5%o.w.f.

(注5) 染浴調製超音波照射条件：超音波発生機=

GSD-300T 20kHz 300W 3min

3. 1. 4 各種繊維の酵素処理加工へのリボソームの応用試験結果

(1) 羊毛酵素処理への応用

羊毛酵素処理へのリボソームの応用については、プロテアーゼによる羊毛改質に対する添加効果について調べた。酵素濃度を5、10、20%o.w.f. と変化させた場合の改質効果を

破断強力と破断伸度を測定して評価した。この結果、酵素を10%o.w.f. 使用した場合に最も処理効果が高く、リポソームを添加しないで酵素濃度20%o.w.f. で処理したときを上回った(図10、11)。また、繊維表面の走査

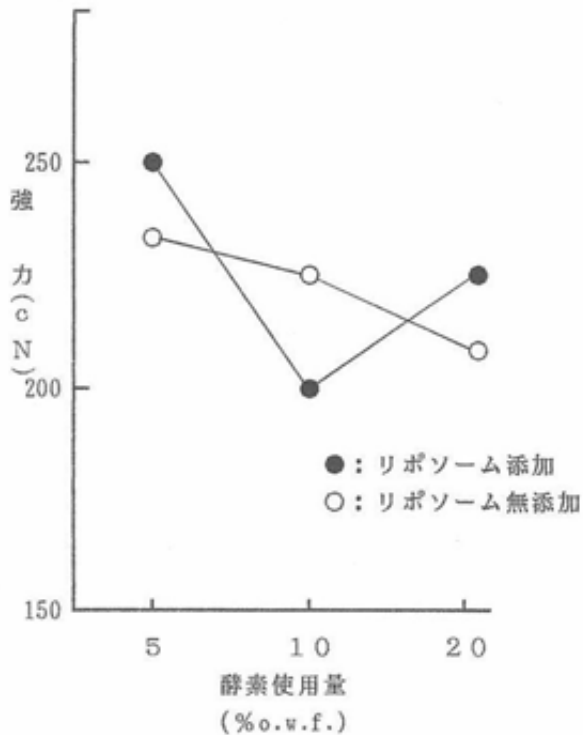


図10 羊毛酵素処理におけるリポソームの繊維強力への影響

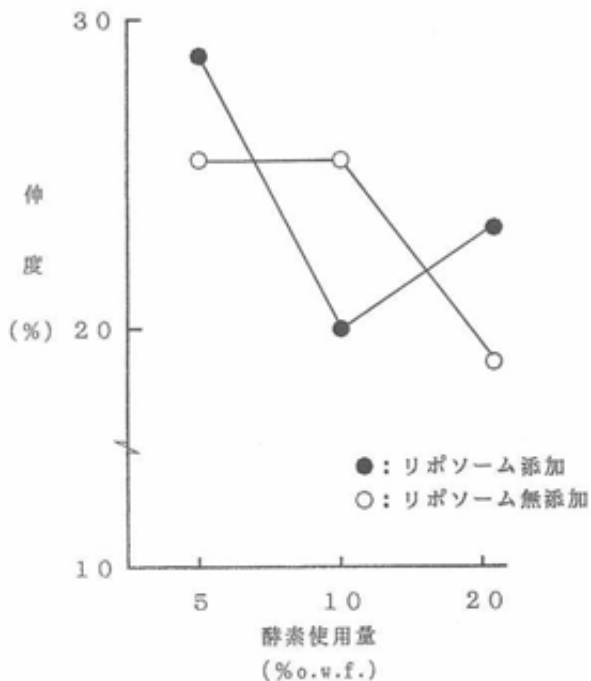


図11 羊毛酵素処理におけるリポソームの繊維伸度への影響

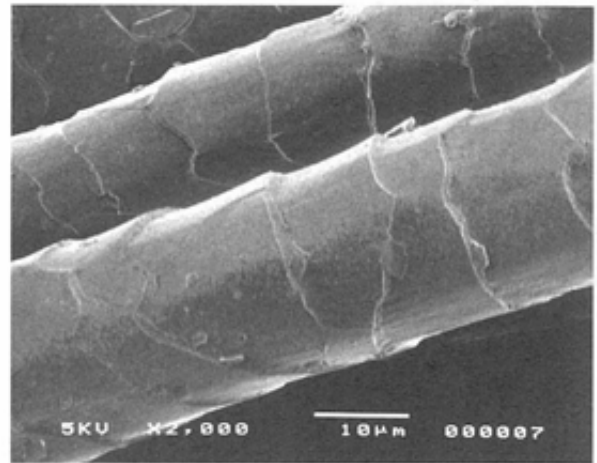


写真1 羊毛繊維の電子顕微鏡像(未処理)

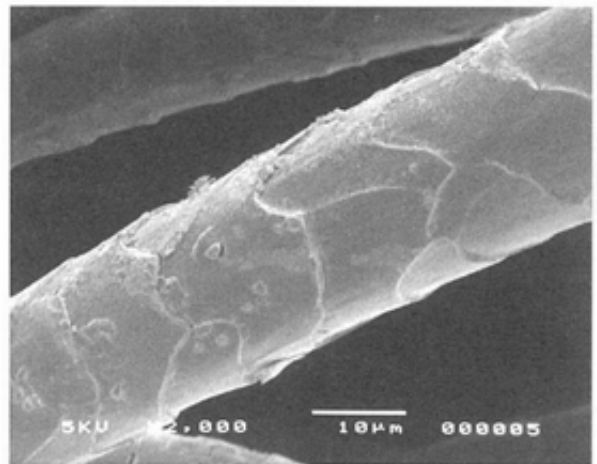


写真2 羊毛繊維の電子顕微鏡像
酵素：オリエンターゼ10NL(10%o.w.f.)

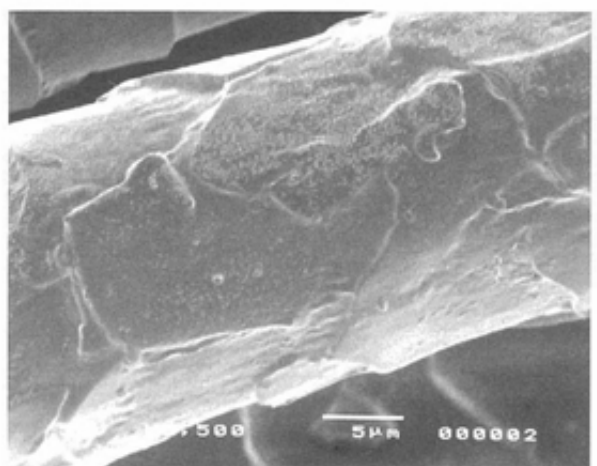


写真3 羊毛繊維の電子顕微鏡像
酵素：オリエンターゼ10NL(10%o.w.f.)
リポソーム：卵黄PC (L-301)

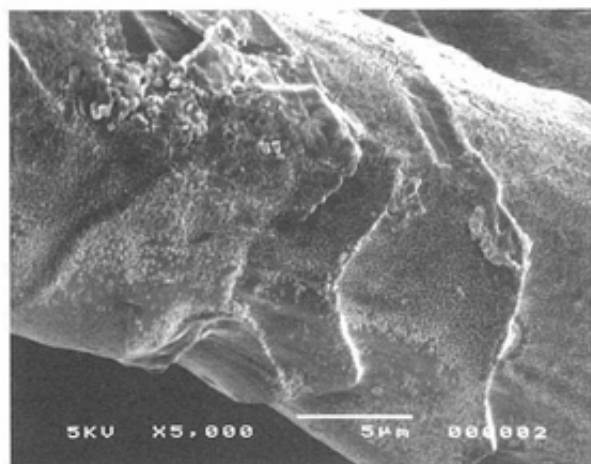


写真4 羊毛繊維の電子顕微鏡像
酵素：オリエンターゼ10NL(10%o.w.f.)
リボソーム：卵黄PC (L-301)

型電子顕微鏡による観察結果から、リボソームを添加した場合、無添加と比較してスケールに対する酵素作用がより促進されると推察された(写真1~4)。以上の結果から、羊毛の酵素処理時にリボソームを適量添加することにより、処理効果を向上させることが可能なことが判明した。このことから、リボソームを使用することにより、酵素使用量の低減化が可能となると考えられる。

(2) セルロース系繊維の酵素精練への応用

綿等のセルロース系繊維は、通常、染色や加工の前に繊維中に含まれるペクチン質やワックス、タンパク質、脂質等の夾雑物を取り除くため、高濃度のカセイソーダが使用される。しかし、その使用条件は高温、強アルカリであるため、作業環境が悪く、安全性に問題がある。また、排水に対する負荷が大きく、エネルギーコストも大きい。ペクチン質はセルロース系繊維の表面に存在している不溶性の物質であるとともに、他の夾雑物のバインダーの役割を果たしている。このペクチン質を分解することができる酵素がペクチナーゼで、50℃前後でpH8付近のマイルドな処理条件で精練が可能である。この精練法はバイオ

表14 精練法の違いによるセルロース系繊維の強伸度比較(1)

試料 No.	素材番手	酵素or炭酸 ナトリウム o.w.f./g/L	リボソーム o.w.f.	強 力 (cN)	伸 度 (%)
1	Hemp20/1	炭酸ナトリウム	—	571.9	2.5
2	C/F10/1	(8g/L)	—	951.3	7.7
3	C/F16/1		—	546.9	7.1
4	Hemp20/1	プロトベク	—	815.6	2.4
5	C/F10/1	チナーゼ	—	861.2	8.0
6	C/F16/1	(1g/L)	—	561.3	8.5
7	Hemp20/1	プロトベク	2.5	840.2	2.5
8	C/F10/1	チナーゼ	2.5	819.3	3.3
9	C/F16/1	(1g/L)	2.5	579.8	8.7
10	Hemp20/1	BioPrep	—	818.2	1.9
11	C/F10/1	3000L	—	950.5	8.5
12	C/F16/1	0.1%o.w.f.	—	524.8	9.1
13	Hemp20/1	BioPrep	2.5	764.2	2.3
14	C/F10/1	3000L	2.5	894.4	10.5
15	C/F16/1	0.1%o.w.f.	2.5	509.0	8.8
16	Hemp20/1	—	—	823.1	1.5
17	C/F10/1	—	—	841.3	6.7
18	C/F16/1	—	—	499.2	6.0

(注1) 試料：Hemp (100%)、C/F10/1 (70/30)、C/F16/1 (70/30)

(注2) 酵素処理条件：温度・時間=55℃×30分
処理pH=8.0 (リン酸緩衝液)
浴比=1:25
失活処理=90℃×15分

(注3) リボソーム：ヨークオイルL-301

表15 精練法の違いによるセルロース系繊維の強伸度比較(2)

試料 No.	素材番手	酵素 (g/L)	ベシクル 形成剤 o.w.f.	強 力 (cN)	伸 度 (%)
1	Hemp20/1	プロトベク	2.5	776.2	2.3
2	C/F10/1	チナーゼ	2.5	906.3	10.7
3	C/F16/1	(1g/L)	2.5	529.9	7.5
4	Hemp20/1	BioPrep	2.5	735.1	2.6
5	C/F10/1	3000L	2.5	896.6	10.9
6	C/F16/1	(0.1g/L)	2.5	517.1	7.8
7	Hemp20/1	—	—	823.1	1.5
8	C/F10/1	—	—	841.3	6.7
9	C/F16/1	—	—	499.2	6.0

(注1) 試料：Hemp (100%)、C/F10/1 (70/30)、C/F16/1 (70/30)

(注2) 酵素処理条件：温度・時間=55℃×30分
処理pH=8.0 (リン酸緩衝液)
浴比=1:25
失活処理=90℃×15分

(注3) ベシクル形成剤：MUD-10 (豊国製油製)

精練と呼ばれて、最近、多方面から注目されている。この方法によれば、低エネルギーで作業環境が良く、排水汚染も少ない。

ここでは、綿や麻素材をペクチナーゼによりバイオ精練を施す場合、リボソームの添加効果について明らかにした。結果は、表14、15のとおりで、繊維の強力や伸度の低下は、アルカリによる従来の精練法（化学精練法）と比較して同等あるいは少なくなることが分かった。さらに、SEMによる繊維表面観察像から推察して、化学精練法と比較して明らかにリボソームを併用したバイオ精練法による方が繊維表面の凹凸が少なく、平滑性に優れていることが判明した（表16、17、写真5～11）。また風合いもソフトでしなやかな他、吸水性能も変わらない結果が得られた。

表16 精練法の違いによるセルロース系繊維表面の平滑性（1）

試 料		酵素or炭酸 ナトリウム (o.w.f.,g/L)	リボソーム (o.w.f.)	電子顕微鏡 による繊維 表面観察像
No.	素材番手			
1	Hemp20/1	炭酸ナトリウ ム (8g/L)	—	△
2	C/F10/1		—	△
3	C/F16/1		—	△
4	Hemp20/1	プロトペクチ ナーゼ (1g/L)	—	○
5	C/F10/1		—	○
6	C/F16/1		—	○
7	Hemp20/1	プロトペクチ ナーゼ (1g/L)	2.5	◎
8	C/F10/1		2.5	◎
9	C/F16/1		2.5	◎
10	Hemp20/1	BioPrep 3000L 0.1%o.w.f.	—	○
11	C/F10/1		—	○
12	C/F16/1		—	○
13	Hemp20/1	BioPrep 3000L 0.1%o.w.f.	2.5	◎
14	C/F10/1		2.5	◎
15	C/F16/1		2.5	◎
16	Hemp20/1	—	—	×
17	C/F10/1	—	—	×
18	C/F16/1	—	—	×

(注1) 試料：Hemp（100%）、C/F10/1（70/30）、C/F16/1（70/30）

(注2) 酵素処理条件：温度・時間＝55℃×30分
処理pH＝8.0（リン酸緩衝液）
浴比＝1：25
失活処理＝90℃×15分

(注3) リボソーム：ヨークオイルL-301

(注4) 平滑性：×△○○◎の順に凹凸少ない

表17 精練法の違いによるセルロース系繊維表面の平滑性（2）

試 料		酵 素 (g/L)	ベシクル 形成剤 (o.w.f.)	電子顕微鏡 による繊維 表面観察像
No.	素材番手			
1	Hemp20/1	プロトペクチ	2.5	◎
2	C/F10/1	ナーゼ	2.5	◎
3	C/F16/1	(1g/L)	2.5	◎
4	Hemp20/1	BioPrep	2.5	◎
5	C/F10/1	3000L	2.5	◎
6	C/F16/1	(0.1g/L)	2.5	◎
7	Hemp20/1	――	――	×
8	C/F10/1	――	――	×
9	C/F16/1	――	――	×

(注1) 試料：Hemp（100%）、C/F10/1（70/30）、C/F16/1（70/30）

(注2) 酵素処理条件：温度・時間＝55℃×30分
処理pH＝8.0（リン酸緩衝液）
浴比＝1：25
失活処理＝90℃×15分

(注3) ベシクル形成剤：MUD-10（豊国製油製）

(注4) 平滑性：×△○○◎の順に凹凸少ない

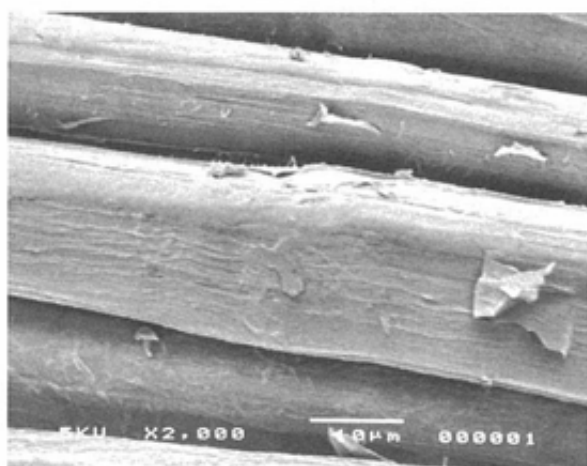


写真5 麻繊維の電子顕微鏡像
未処理繊維

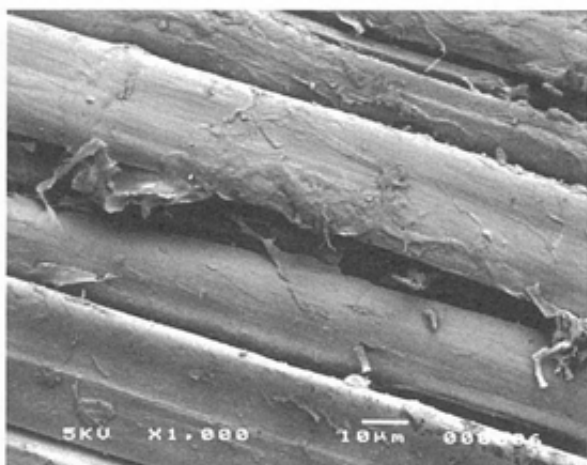


写真6 化学精練麻繊維の電子顕微鏡像
精練剤：炭酸ナトリウム

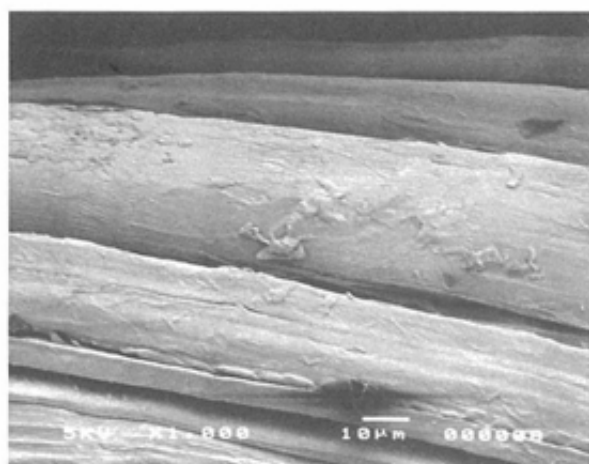


写真7 バイオ精練麻繊維の電子顕微鏡像
酵素：プロトペクチナーゼ

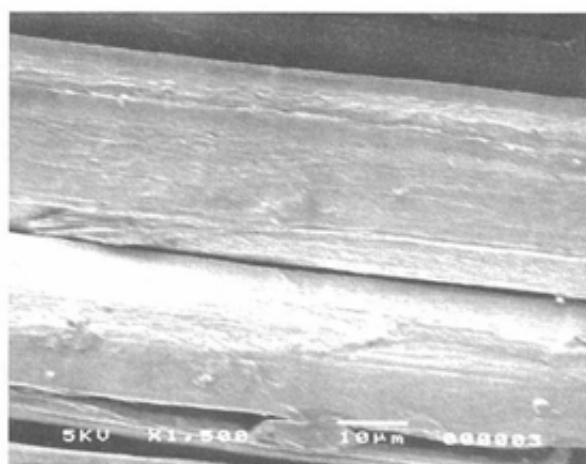


写真10 バイオ精練麻繊維の電子顕微鏡像
酵素：Bioprep3000L
リボソーム：卵黄PC (L-301)

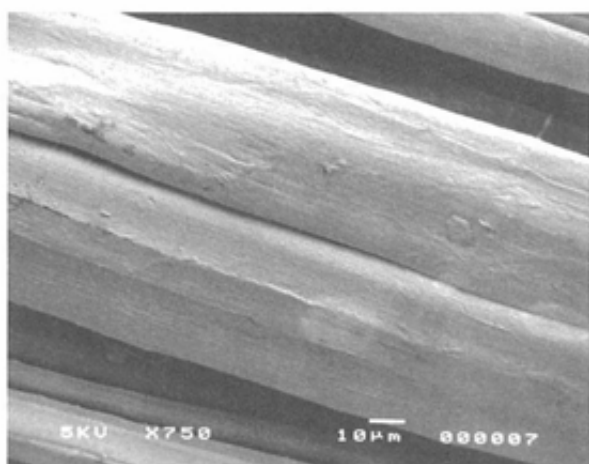


写真8 バイオ精練麻繊維の電子顕微鏡像
酵素：プロトペクチナーゼ
リボソーム：卵黄PC (L-301)

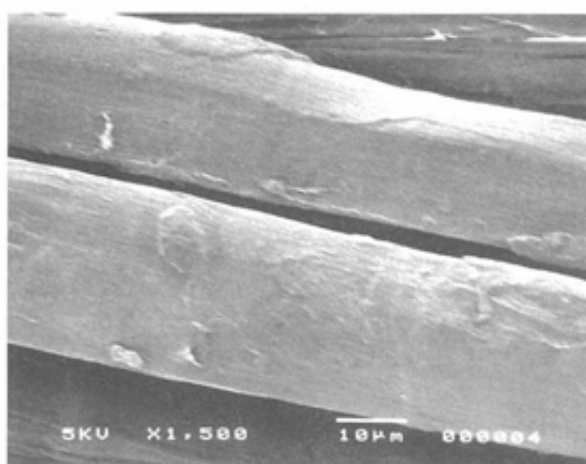


写真11 バイオ精練麻繊維の電子顕微鏡像
酵素：Bioprep3000L
ベシクル形成剤：MUD-10

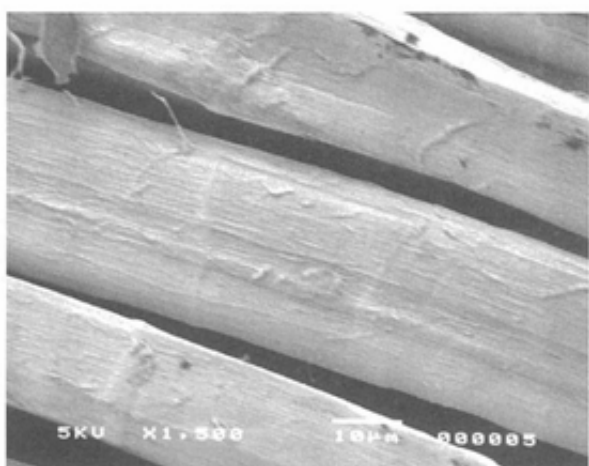


写真9 バイオ精練麻繊維の電子顕微鏡像
酵素：プロトペクチナーゼ
ベシクル形成剤：MUD-10

(3) ポリエステル繊維の酵素加工への応用

ポリエステル繊維の酵素加工については、先にその可能性について研究したが¹⁾、改質に適した酵素（リパーゼ）をうまく選択すれば、繊維表面にわずかなクラック程度の分解を生じさせることが確認できた。しかし、処理条件には問題があり、酵素濃度100%o.w.f.、処理時間が5時間程度といまだ改善の余地が多い。ここでは、このポリエステルの酵素処理対してリボソームを添加した場合の効果について調べた。この結果、リボソームを添加することによって明らかに酵素による繊

維分解が促進されることが判明した（写真12、13）。ただし、ここでは単なる現象をとらえたに過ぎず、添加による促進効果に関する詳しい考察については、さらに試験を重ねた後に機会があれば報告したい。単純に考察すれば、染色の場合と同様にリエステルに対する酵素のキャリアー効果によるものと推察できる。

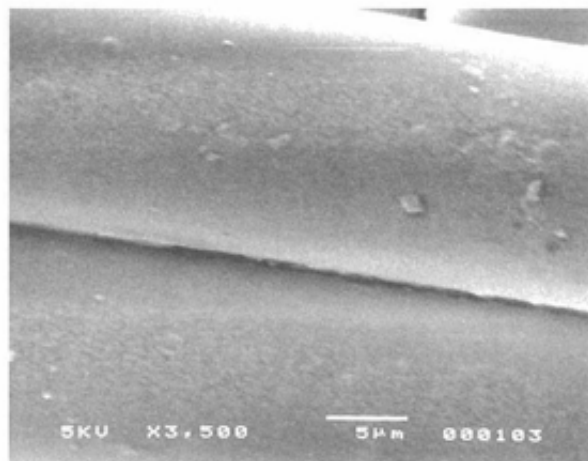


写真12 ポリエステル繊維の電子顕微鏡像
未処理

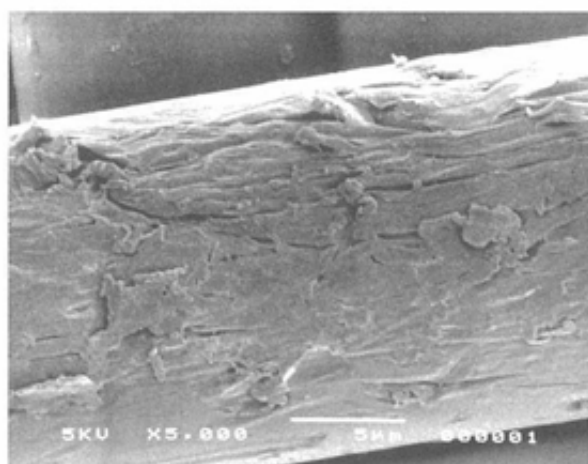


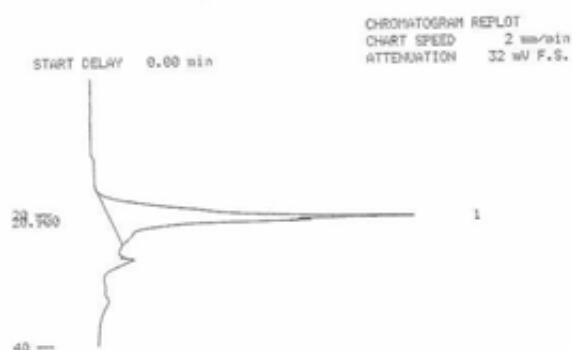
写真13 ポリエステル繊維の電子顕微鏡像
酵素：リパーゼPS
リポソーム：卵黄PC（L-301）

(4) 天然高分子付与加工への応用

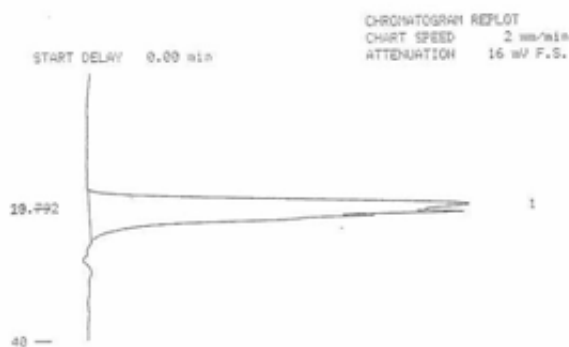
天然高分子を用いた繊維加工については、現在までに内外の文献で数多く報告されており、当センターにおいても過去に研究に取り組み、成果を報告した^{2,3)}。なかでも羊毛の形態安定加工に関しては、数年前に報告して多方面から注目され、現在も工場レベルで実

施されている技術となっている。これは、具体的には天然高分子として絹フィブロインや羊毛ケラチン、コラーゲン等の繊維状タンパク質の加水分解物を羊毛内部に吸着させるもので、セツト性が向上してしわ回復性が増加する。ここでは、これら3種類の天然高分子を用いてウールに加工する場合に、リポソームを併用する効果について調べた。ここで用

絹フィブロイン加水分解物
(G・S-K E)



コラーゲン加水分解物
(PA-10 L)



羊毛ケラチン加水分解物
(W K-H)

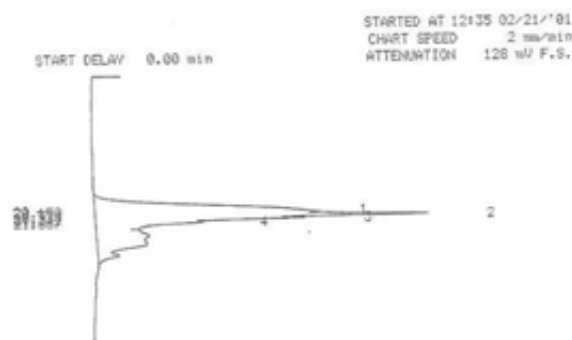


図12 天然高分子の分子量分布

表18 天然高分子付与加工繊維の強伸度比較

試料 No.	高分子	天然高分子 添加量 (%o.w.f.)	リボソーム (%o.w.f.)	強 力 (cN)	伸 度 (%)
1	GS	10	—	251.8	26.9
2	PA	10	—	265.6	26.8
3	WK	10	—	249.4	26.8
4	GS	10	2.5	251.8	27.4
5	PA	10	2.5	245.2	26.4
6	WK	10	2.5	252.8	26.4
7	GS	20	—	252.8	27.2
8	PA	20	—	259.8	28.3
9	WK	20	—	251.4	28.5
10	GS	20	2.5	250.0	30.2
11	PA	20	2.5	259.4	31.4
12	WK	20	2.5	246.0	30.4
13	Blank	—	—	252.1	26.0

(注1) 試料：梳毛糸 2/60

(注2) 天然高分子：GS=GソルプルKE、PA=PA-10L
WK=プロモイスWK-H

(注3) リボソーム：L-301

表19 リボソーム応用天然高分子付与加工繊維の特性評価試験結果

試料 No.	高分子	天然高分子 添加量 (%o.w.f.)	リボソーム (%o.w.f.)	KES 表面特性値		
				MIU	MMD	SMD
1	GS	10	—	0.193	0.0228	5.71
2	PA	10	—	0.187	0.0172	6.37
3	WK	10	—	0.204	0.0217	6.16
4	GS	10	2.5	0.200	0.0180	6.05
5	PA	10	2.5	0.206	0.0173	5.27
6	WK	10	2.5	0.212	0.0209	4.89
ブランク1				0.204	0.0217	7.08
7	GS	10	—	0.162	0.0290	3.35
8	PA	10	—	0.199	0.0185	3.36
9	WK	10	—	0.176	0.0312	2.86
10	GS	10	2.5	0.200	0.0221	3.95
11	PA	10	2.5	0.194	0.0164	3.70
12	WK	10	2.5	0.211	0.0100	3.97
ブランク2				0.217	0.0443	4.47
13	GS	10	—	0.208	0.0377	3.40
14	PA	10	—	0.205	0.0283	3.55
15	WK	10	—	0.197	0.0385	3.51
16	GS	10	2.5	0.212	0.0365	3.71
17	PA	10	2.5	0.191	0.0291	3.65
18	WK	10	2.5	0.196	0.0345	3.74
ブランク3				0.231	0.0332	3.71

(注1) 試料：JIS添付白布（毛=W、ナイロン=N、ポリエステル=P）

(注2) 天然高分子：GS=GソルプルKE、PA=PA-10L
WK=プロモイスWK-H

(注3) リボソーム：L-301

(注4) KES表面特性試験：経・緯それぞれ3回測定した値の平均

いた天然高分子の分子量は全て1万前後に分布のピークを持ち、羊毛の内部へ浸透させる目的のセツト剤としては理想的な物質である。GFCで測定した分子量分布クロマトグラムを図12に示した。この結果、羊毛内部における架橋結合の指標となる強力や伸度測定結果については表18のとおりで、この表からリボソームの添加によって伸度の増加が確認できた。また、風合いについてはKES-FBシステムにより調べたところ、表面特性についてはわずかに摩擦係数の向上が認められた程度（表19）であったが、曲げ特性についてはB、2HBともにリボソームを添加した試料の方が特性値が小さく、柔らかくしなやかになることが判明した。（表21～23）

表21 風合い測定結果

試料 (天然高分子)	リボソーム	曲 げ 特 性	
		B	2HB
Blank(W)	—	100	100
W-S	—	127.9	382.6
	添 加	106.8	219.3
W-C	—	98.0	122.9
	添 加	97.8	109.2
W-K	—	101.8	166.9
	添 加	95.6	118.3

(注1) 試料：W=ウール、N=ナイロン、P=ポリエステル

(注2) 天然高分子：S=絹フィブロイン、C=コラーゲン、K=羊毛ケラチン

(注3) リボソーム添加量：2.5%o.w.f.

(注4) 天然高分子添加量：10%o.w.f.

表22 風合い測定結果

試料 (天然高分子)	リボソーム	曲げ特性	
		B	2HB
Blank (N)	——	100	100
N-S	——	61.9	437.0
	添加	54.5	200.0
N-C	——	44.1	131.1
	添加	32.8	159.7
N-K	——	109.0	411.6
	添加	59.1	172.2

(注1) 試料：W=ウール、N=ナイロン、P=ポリエステル

(注2) 天然高分子：S=絹フィブロイン、C=コラーゲン、K=羊毛ケラチン

(注3) リボソーム添加量：2.5%o.w.f.

(注4) 天然高分子添加量：10%o.w.f.

表23 風合い測定結果

試料 (天然高分子)	リボソーム	曲げ特性	
		B	2HB
Blank (P)	——	100	100
P-S	——	113.4	398.2
	添加	56.0	223.2
P-C	——	58.1	100.9
	添加	47.5	101.8
P-K	——	116.4	395.6
	添加	56.4	164.5

(注1) 試料：W=ウール、N=ナイロン、P=ポリエステル

(注2) 天然高分子：S=絹フィブロイン、C=コラーゲン、K=羊毛ケラチン

(注3) リボソーム添加量：2.5%o.w.f.

(注4) 天然高分子添加量：10%o.w.f.

3. 1. 3 リボソーム応用加工繊維の吸水性

リボソームを応用して天然高分子を付与加工した繊維の吸水性について調べた結果、羊毛、ナイロン、ポリエステルともリボソームを添加して加工した試料の方が吸水速度が速くなった。何れの素材も吸水速度は平均5秒前後となったが、特に羊毛の場合にブランクとの差が大きく、羊毛ケラチンでは最大60倍速くなった。(図13)

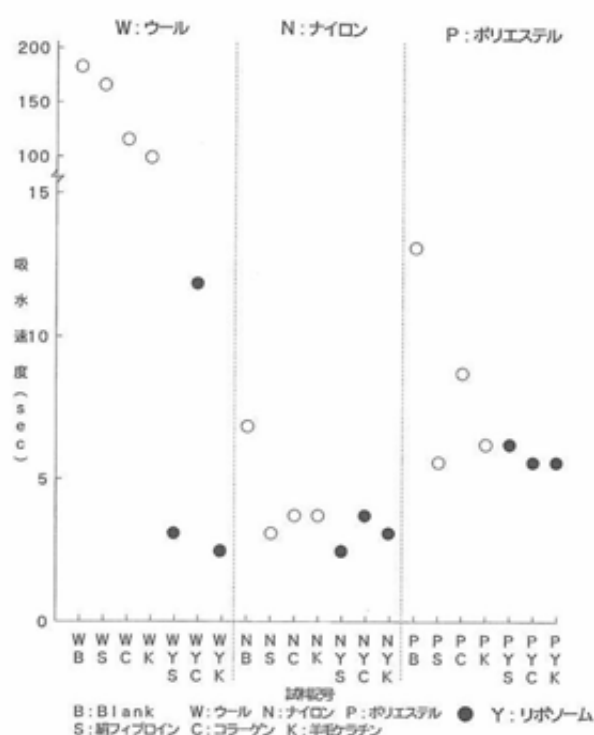


図13 天然高分子付与加工繊維の吸水性

3. 1. 4 リボソーム応用加工繊維の帯電性

リボソームを応用して天然高分子を付与加工した繊維の帯電性について比較した結果、羊毛の場合は絹フィブロイン、羊毛ケラチンで飽和電圧が低くなり、半減期については3種類の天然高分子とも低くなることが分かった。この他、ポリエステルの場合でも半減期については3種類の天然高分子とも低下が認

められた。(図14~16)

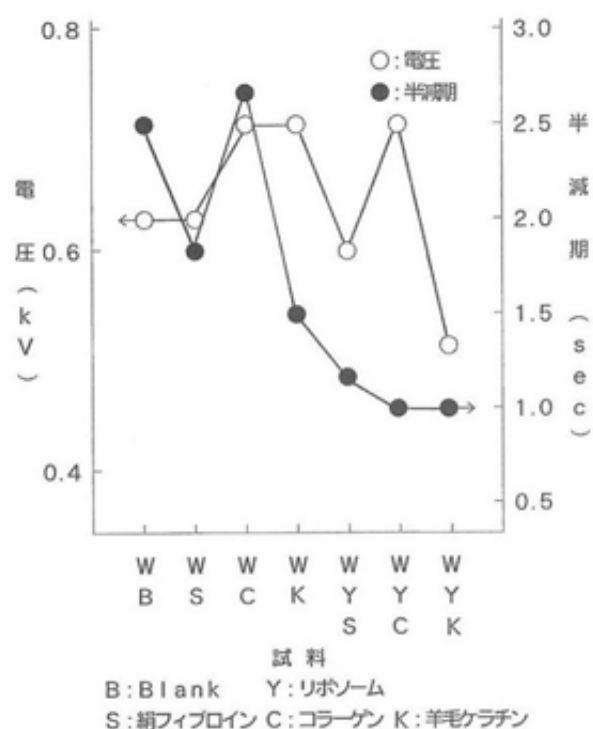


図14 天然高分子付与加工毛織物の帯電性

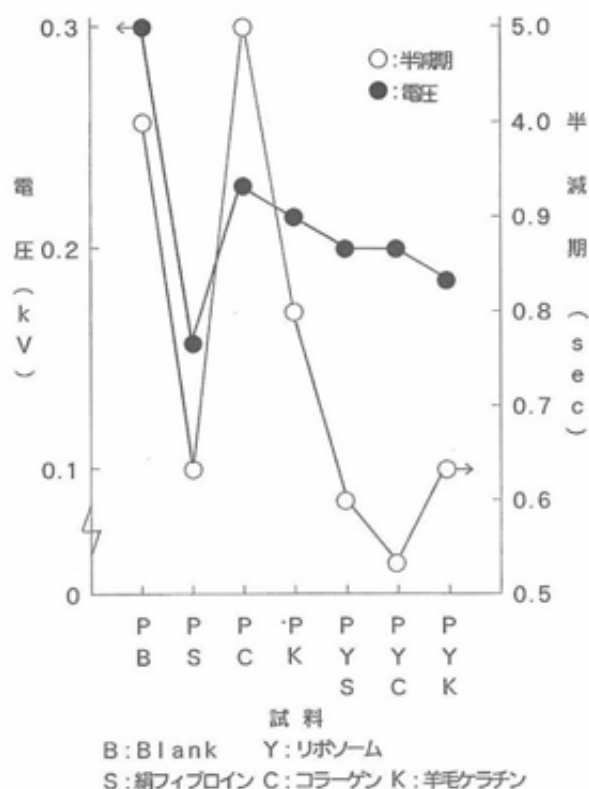


図16 天然高分子付与加工ポリエステル織物の帯電性

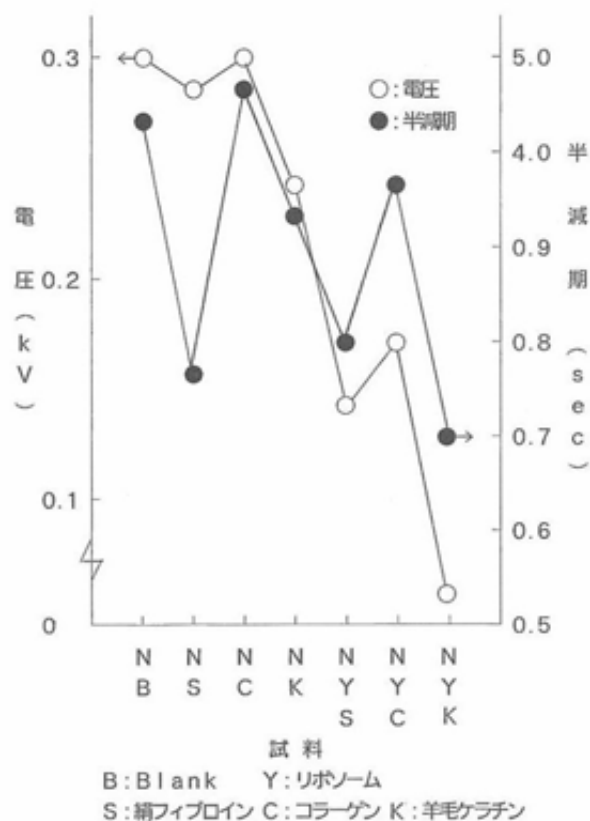


図15 天然高分子付与加工ナイロンの帯電性

3. 1. 5 リボソーム応用加工毛織物の洗濯収縮性

リボソームを応用して天然高分子を付与加工した毛織物の洗濯収縮性について評価した。結果は、図17のとおりで、繰り返し洗濯5~40回まで経・緯の収縮率を調べた。図から明らかなように、blankと比較して絹フィブロイン、コラーゲン、羊毛ケラチンともリボソーム無添加の場合でも収縮率は低く、3種類天然高分子とも防縮性を発現することが確認できた。さらに、リボソームを添加して加工した試料の収縮率は、3種類の天然高分子とも無添加と比較してさらに低い結果であったが、特にコラーゲンでこの低下率は顕著であった。

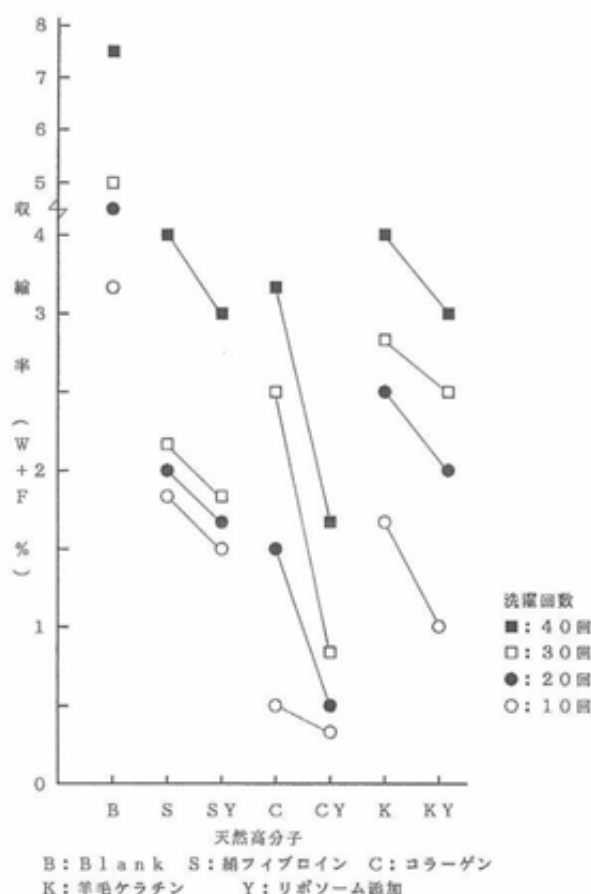


図17 リボソーム応用天然高分子付与加工ウールの洗濯収縮

3. 1. 6 リボソーム応用抗菌加工繊維の抗菌活性

リボソームを応用した抗菌加工繊維の抗菌性について調べるため、天然系の抗菌剤をリボソームを利用してウールやナイロン生地に付与加工する方法について検討した。この結果、ニームのような植物から抽出された油性の物質（精油）でも、樹脂なしで（通常はマイクロカプセル化してバインダーで繊維に付与加工する。）加工することが可能ことが明らかになった。また、抗菌性についても静菌活性値（S）は黄色ブドウ球菌、肺炎桿菌とも2.2以上で、抗菌防臭加工のSEKマーク認証基準値をクリアーした。（表20）

表20 天然系抗菌加工剤を付与加工した布の抗菌試験結果

〈JIS毛添付白布〉

使用菌種	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
接種菌濃度(個/mL)	0.72×10^5	1.2×10^5
増殖値 (F)	3.0	4.1
静菌活性値(S)	3.2	5.8
殺菌活性値(L)	0.25	1.7

抗菌加工剤：ニーム

〈JISナイロン添付白布〉

使用菌種	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
接種菌濃度(個/mL)	1.2×10^5	0.75×10^5
増殖値 (F)	1.0	1.8
静菌活性値(S)	3.0	4.7
殺菌活性値(L)	2.0	2.8

抗菌加工剤：ニーム

3. 1. 7 リボソーム応用加工繊維のSEMによる表面観察像

リボソーム応用加工繊維の表面をSEMで観察した結果、前述のとおり一般の樹脂等を用いた加工と異なり、ウール、ナイロン、ポリエステルとも非常に平滑な表面を呈していた。

4. まとめ

以上の結果をまとめると、次のように要約できる。

- (1) リボソームを各種酵素加工（バイオ精練、羊毛やポリエステルの改質）に応用することにより、加工効果が向上することが判明した。
- (2) 天然高分子による各種繊維素材の機能性加工にリボソームを応用することにより、吸水性の向上、帯電防止効果や防縮性の増大等が確認できた。
- (3) 羊毛やナイロン、ポリエステルの染色に対するリボソームの添加効果について調べた

結果、分散染料によるナイロン染色においてのみ差異が認められ、低温でも濃染化が得られた。

(4) 抗菌性を持つ天然物による羊毛やナイロンの抗菌加工にリボソームの応用を試みたところ、SEKの制菌や抗菌防臭基準をクリアすることが分かった。

5. おわりに

以上、リボソームやその類似化合物の持つ機能を有効に利用する目的で、これらの調製法と特性解析、加工した試料の持つ機能について評価した結果について述べた。最近、マスコミでは「エコロジー」なる言葉をよく耳にするが、繊維関連分野では環境問題と同様に、時代の強い要望から、「エコ・フレンドリー繊維」や「エコ・フレンドリー繊維加工」⁴⁾としてにわかにクローズアップされるようになった。そして、この加工のためには環境に対する負荷が少ないとされる天然由来物質の利用に関する研究が不可欠である。そこで我々は、繊維染色加工への応用が最近始まったばかりのリン脂質およびその類似化合物に関する研究を行った。この研究については、まだ国内、海外とも研究者が少なく、少ない文献を参考に試行錯誤の繰り返しであった。

種々の加工においてリボソームの添加効果が高くなった理由についての考察はまだ明らかになっていないが、リボソームに染料や加工剤を内包した小胞体は、粘度やコロイド浸透圧が低いため、繊維表面や内部への浸透や拡散時に染料や加工剤濃度を高くできるためであろうと考察される。

この結果、現在までの研究で蓄積したデータを繊維染色加工工程にいろいろと応用を試みる手法を採ったが、得られた評価試験デー

タに関しては十分な考察ができなかった部分も多かった。しかし、リン脂質やその類似化合物は、生体適合性や生分解性も高く、環境負荷やエネルギーの削減等の観点から将来的には有望な加工助剤となる可能性が高いと考えられる。このため、機会があればさらに試験を重ねて検討を加えたい。

最後に、本研究で用いたような加工薬剤は天然由来のため、地球環境問題に対しては極めて有利な物質と考えられる。このため、本研究の成果が少しでも企業の発展に貢献できることを願っている。

6. 謝 辞

本研究の遂行にあたって、抗菌活性試験についてご指導とご助言を頂いた一丸ファルコス(株)の伴野規博氏に深く感謝いたします。また、酵素剤や薬剤をご提供頂きました天野エンザイム(株)の平野賢一氏、阪急バイオインダストリー(株)の宮腰強氏、ノボザイムズジャパン(株)の大門浩作氏、ナガセケムテックス(株)の春日井利光氏、阪急共栄物産(株)の新美智久氏、太陽化学(株)の坂中専二氏、豊国製油(株)の小西良広氏に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 茶谷、北野：繊維学誌, Vol. 55, No. 5, P150~154 (1999)
- 2) 北野、橋本、山本、坂川：テキスタイル & ファッション, Vol. 9, No. 6, 254~282 (1992)
- 3) 北野：染色工業, Vol. 43, No. 4, 180~194 (1995)
- 4) 高岸：繊維学会誌, Vol. 54, No. 12, P417 (1998)