

羊毛・絹の染色加工プロセス管理に関する研究 —染色・化学加工の識別手法—

三輪幸弘、吉村 裕

要 旨

羊毛・絹の染色・化学加工における事故原因の解明のため、赤外分光法や電気泳動法を応用して、タンパク質の化学的な変化（損傷）の原因を識別、推定する可能性を検討した。

その結果、羊毛の化学処理（酸化剤、還元剤）によって生成するアミノ酸残基の種類が、赤外分光法で評価できることから、処理の識別が可能であった。また、羊毛・絹の染色処理（pH値、温度）によって変化するタンパク質の分子量が、電気泳動法で評価できることから、処理の識別が可能であった。

1. はじめに

羊毛の染色・化学加工における事故原因を解明するため、化学的な損傷の評価法として、溶解度（アルカリ溶解度、尿素・亜硫酸水素ナトリウム溶解度）と着色法（キトンレッドG法、メチレンブルー法）とが広く用いられている [1]。しかし、処理が複合した場合、損傷の原因を識別、推定できないなどの問題がある。

最近、羊毛の繊維表面の化学的な変化を、フーリエ変換赤外分光／減衰全反射法を用い、反応生成物（アミノ酸残基）の特性吸収帯を2次微分スペクトル（ピークの分離）で解析する評価法が報告されている [2,3]。また、羊毛のタンパク質の化学的な変化を、ゲル電気泳動法で分析する評価法が報告されている [4]。そこで、赤外分光法と電気泳動法とを応用して、羊毛の化学的な変化（損傷）の原因を識別、推定する可能性について検討した。

また、絹の損傷の評価法として、電気泳動法の応用も検討した。

2. 実験

2. 1 試料

羊毛試料は、メリノ種羊毛のトップ（平均繊維直径19.8 μ m）と梳毛糸（2/60）とを用いた。トップは、ジエチルエーテルでソックスレー抽出して脱脂し、エタノールと蒸留水でそれぞれ洗い、脱水した後、調湿（20℃、65%RH）した。

羊毛トップは、表1に示す漂白・防縮処理（浴比1:25）を行い、蒸留水で十分に洗い、脱水した後、風乾した。

梳毛糸は、湯洗いたした後、ブランク染色処理 [均染剤1%owf (AVOLAN SCN150、バイエル社)、pH2-8 (McIlvaine緩衝液—クエン酸・リン酸水素二ナトリウム)、温度100-120℃、時間30-120分、浴比1:30] を行い、蒸

表1 羊毛の漂白・防縮処理

処理剤		処 理 条 件	
漂白剤	酸化漂白 (酸化剤)	過酸化水素(30%)	20-40mL/L, 70-90℃, 45-90分
		Prestogen W(酸性媒体, BASF社)	4-8g/L (pH=5)
		Kieralon OL-S(浸透剤, BASF社)	1g/L
	還元漂白 (還元剤)	Blankit IN(亜ジチオン酸ナトリウム, BASF社)	5-10g/L, 70-90℃, 45-90分
		Blankit IN(亜ジチオン酸ナトリウム, BASF社)	5-10g/L, 70-90℃, 45-90分
防縮剤	塩素酸化 (酸化剤) /脱塩素 (還元剤) /還元漂白 (還元剤)	過酸化水素(30%)	20mL/L, 70℃, 45分
		Prestogen W(酸性媒体, BASF社)	4g/L (pH=5)
		Kieralon OL-S(浸透剤, BASF社)	1g/L
	酸素酸化 (酸化剤) /還元剤	Blankit IN(亜ジチオン酸ナトリウム, BASF社)	5g/L, 70℃, 45分
		Blankit IN(亜ジチオン酸ナトリウム, BASF社)	5g/L, 70℃, 45分
防縮剤	塩素酸化 (酸化剤) /脱塩素 (還元剤) /還元漂白 (還元剤)	Laventin LNB(湿潤剤, BASF社)	0.2%
		硫酸ナトリウム(無水)	10%
		酢酸	pH=4-5
	酸素酸化 (酸化剤) /還元剤	Basolan DC(ジクロロイソシアヌール酸塩, BASF社)	5%, 20℃, 45分
		ニリン酸ナトリウム(無水)	2%
防縮剤	塩素酸化 (酸化剤) /脱塩素 (還元剤) /還元漂白 (還元剤)	/亜硫酸水素ナトリウム	2%, 35℃, 20分
		/Blankit IN(亜ジチオン酸ナトリウム, BASF社)	5g/L, 50℃, 60分
	酸素酸化 (酸化剤) /還元剤	Blankit IN(亜ジチオン酸ナトリウム, BASF社)	5g/L, 50℃, 60分
		Blankit IN(亜ジチオン酸ナトリウム, BASF社)	5g/L, 50℃, 60分
	酸素酸化 (酸化剤) /還元剤	Blankit IN(亜ジチオン酸ナトリウム, BASF社)	5g/L, 50℃, 60分
		Blankit IN(亜ジチオン酸ナトリウム, BASF社)	5g/L, 50℃, 60分
防縮剤	塩素酸化 (酸化剤) /脱塩素 (還元剤) /還元漂白 (還元剤)	Basolan 2448(ペルオキソー硫酸塩, BASF社)	5%, 20℃, 10分
		Leophen M(浸透剤, BASF社)	1%
		炭酸ナトリウム(無水)	0.5% (pH=6-7)
	酸素酸化 (酸化剤) /還元剤	/亜硫酸ナトリウム	5%, 30℃, 10分
		/亜硫酸ナトリウム	5%, 30℃, 10分

留水で十分に洗い、脱水した後、風乾した。

処理した羊毛試料は、アルカリ溶解度を測定した。アルカリ溶解度は、羊毛試料(糸は長さ約1cmに切断)1gを、0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液100mL中で、温度65℃で1時間処理した後の試料の減量を質量割合(%)で表す。羊毛繊維の損傷の程度を示し、ポリペプチド鎖(主鎖結合)の切断と架橋(主鎖間結合)の切断とに関係する[1]。未処理の試料のアルカリ溶解度は、トップは14.3%、梳毛糸は14.7%であった。

絹試料は、絹糸(織度21中、練減率25%)を用いた。

絹糸は、湯洗いした後、ブランク染色処理[均染剤1%owf (AVOLAN SCN150、バイエル社)、pH2-8 (McIlvaine緩衝液)、温度80-100℃、時間45分、浴比1:30]を行い、蒸留水で十分に洗い、脱水した後、風乾した。

2. 2 赤外分光法

処理した羊毛試料(トップ)は、フーリエ変換赤外(FTIR)分光/減衰全反射(ATR)法で、吸光度スペクトルを測定した。測定は、フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR-8300、島津製作所)に全反射測定装置(IR-ATR100、日本電子—Specac社)を取り付け、焦電検出器(TGS)を用い、分解能4cm⁻¹、積算回数100回で行った。内部反射素子(光学結晶)はセレン化亜鉛(ZnSe、入射角45°)を用いた。試料の大きさは結晶の大きさ(48mm×20mm)と同じにした。試料と結晶との密着性を一定にするため、試料裏面とホルダーとの間にアルミニウム箔で覆ったシリコンゴム(厚さ1mm)を置き、手動式トルクドライバ(6RTD-N、東日製作所)を用い、40N・cmで固定した。

測定した後、吸光度スペクトルの2次微分

処理 (Savitsky-Golay法 [5]) を行った。2次微分スペクトルとは、吸光度 E の波長 λ による微分値 $d^2E/d\lambda^2$ を、波長の関数として表したものである。2次微分スペクトルをとると重なり合ったピークが別々のピークとしてはっきり現れる。2次微分スペクトルにおける下向きのピークは、元のスペクトルの上向きのピークに対応する。また、2次微分スペクトルではベースラインが一定になる [6]。

2. 3 電気泳動法

羊毛タンパク質 (ケラチン) の調製は、還元ミセル抽出法 [7-9] で行った。試料50mgと可溶化剤 [ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、2-メルカプトエタノール (2-ME、0.1M)、尿素 (7M)] 1mLとを混合 (pH6-8) し、50℃で5-6時間振盪した後、蒸留水1mLを加えてガラス繊維濾紙 (GS-25、アドバンテック東洋) で不溶物 (表皮に由来) を濾別し、透析膜 (スペクトラ/ポア、分画分子量5000、スペクトラム社) で透析 (蒸留水、室温、2-3時間) して、ケラチン (ケラテイン) 水溶液を調製した。ケラチンを界面活性剤 (SDS) の共存下で、還元剤 (2-ME) とタンパク質変性剤 (尿素) で抽出すると、界面活性剤が還元ケラチン分子と会合してミセルを形成する。ミセルは静電的反発で互いに離され、還元ケラチン分子の凝集と隣接したチオール基 (-SH) の酸化 (S-S結合の形成) とを抑えるため、安定なケラチン水溶液が得られる [7-9]。

絹タンパク質 (フィブロイン) の調製は、中性塩法 [10] で行った。試料50mgと臭化リチウム溶液 (9M) 1mLとを混合し、30℃で5時間振盪して溶解した後、蒸留水1mLを加えて透析膜 (スペクトラ/ポア、分画分子量5000、スペクトラム社) で透析 (蒸留水、

室温、24時間) して調製した。

タンパク質の電気泳動は、電気泳動システム (ミニプロテイン3、パワーバック300、ゲルエアドライヤー、バイオ・ラッド社) を用い、変性—ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (SDS-PAGE) 法で行った。泳動条件は、試料10 μ L (2-MEを含む試料溶液を沸騰水浴中で4分間処理して調製)、10-20%濃度勾配ゲル (レディーゲルJ、バイオ・ラッド社)、不連続緩衝液系 (Laemmli法 [11]、トリス/グリシン/SDS、プレミックスバッファー、バイオ・ラッド社)、分子量マーカー (プレジジョンプロテインスタンダード、バイオ・ラッド社) を用い、200V (定電圧) で行った。泳動した後、タンパク質の検出は、ゲル染色剤 (Bio-Safe CBB G-250ステイン、バイオ・ラッド社) で行った。

3. 結果と考察

3. 1 赤外分光法

羊毛の化学処理 (酸化剤、還元剤) による影響を評価するため、種々の漂白・防縮処理を行った。羊毛ケラチンの最大の特徴は、ポリペプチド主鎖間を架橋するシスチン残基の硫黄—硫黄結合 (-S-S-結合) である。酸化漂白 (過酸化水素) では、S-S結合は開裂して酸化され、システイン酸 (-SO₃⁻) 残基が生成する [12]。還元漂白 (亜ジチオン酸塩、二酸化チオ尿素) では、通常漂白処理のpH条件下では、これらの分解生成物として亜硫酸塩が生成する。このため、S-S結合は亜硫酸分解され、システイン-S-スルホン酸塩 (ブンテ塩、-S-SO₃⁻) 残基が生成する [13]。また、塩素酸化防縮 (ジクロロイソシアヌール酸塩) では、システイン酸残基が、酸素酸化防縮 (モノ過硫酸塩) では、ブンテ塩残基が

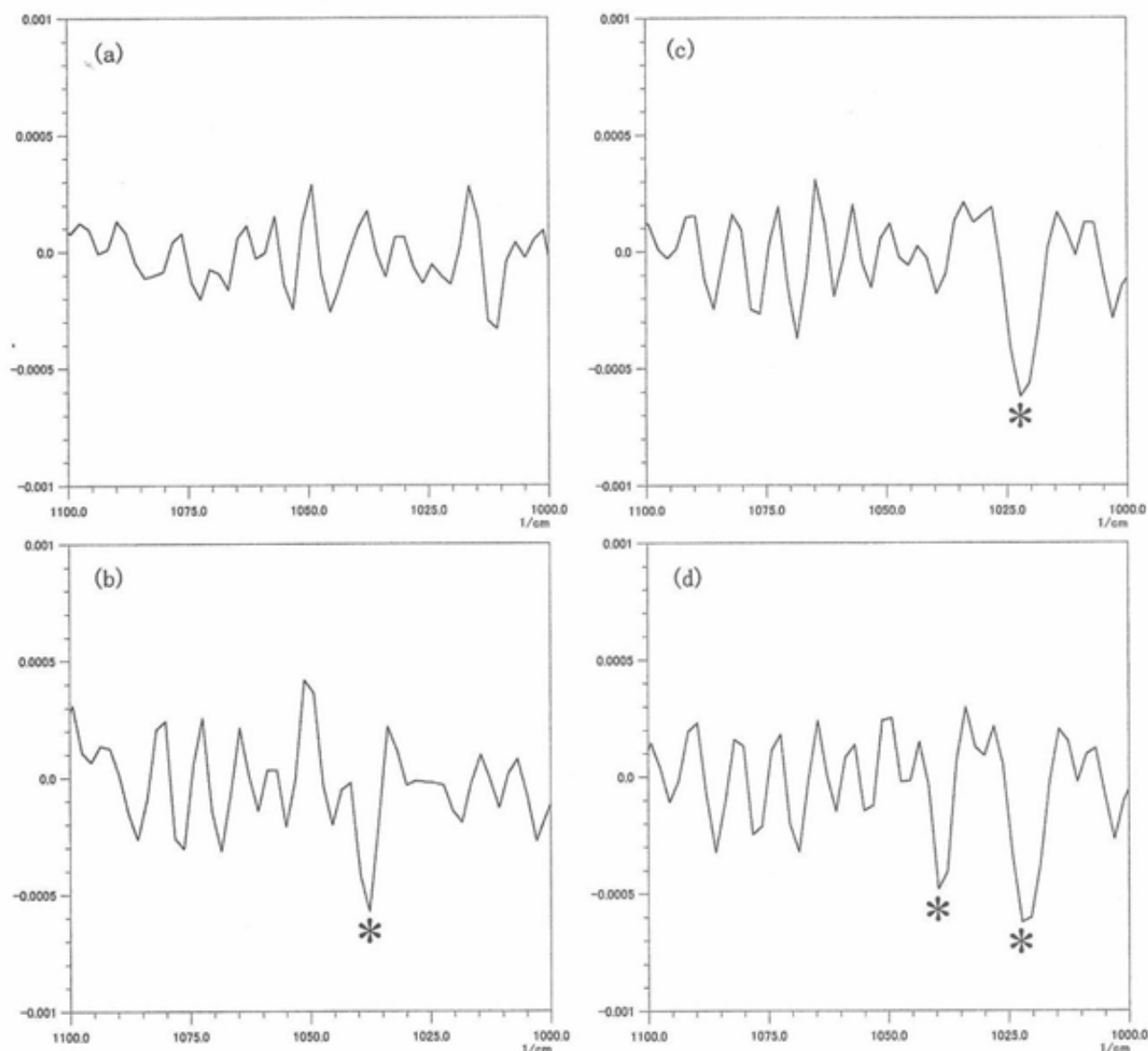


図1 漂白処理羊毛の2次微分スペクトル
(a)未処理, (b)酸化漂白, (c)還元漂白, (d)混合(酸化/還元)漂白

生成する [14]。これら残基の赤外光の吸収帯 (S-O対称伸縮振動)は、システイン酸は 1040 cm^{-1} 、ブンテ塩は 1022 cm^{-1} 付近にある [2, 3]。

漂白処理した羊毛の2次微分スペクトルを図1に示す。また、そのアルカリ溶解度(AS)を表2に示す。アルカリ溶解度では、処理の識別はできない。しかし、それぞれに、その

特性吸収帯(図1の*印)が認められ、漂白法の種類が、生成物の種類 [酸化漂白法: システイン酸、還元漂白法: ブンテ塩、混合(酸化/還元)漂白法: システイン酸/ブンテ塩] から識別することが可能である。

酸化漂白した羊毛試料のアルカリ溶解度(AS)を表3に示す。アルカリ溶解度とシステイン酸との間には、相関関係が見出されている [12]。酸化漂白した試料は、アルカリ溶解度が大きく増加する。そして、その増加は処理条件(過酸化水素の濃度、温度、時間)に関係し、濃度や時間に比べ、温度の影響が

表2 漂白法とアルカリ溶解度

漂 白 法	AS(%)
未処理	14.3
酸化(酸性媒体)	23.3
還元	21.6
混合(酸化/還元)	22.0

表3 羊毛の酸化漂白処理

媒体	濃度 (mL/L)	温度 (°C)	時間 (分)	AS (%)	システイン量 ($\times 10^{-4}$)
—	—	—	—	14.3	—
酸性	20	70	45	23.3	5.7
	20	70	90	31.4	6.2
	20	90	45	59.6	7.7
	40	70	45	29.8	6.0
アルカリ性	20	50	45	18.2	3.1
	20	50	90	18.9	4.0
	20	70	45	31.3	6.8
	40	50	45	18.4	5.4

大きいことが認められる。また、2次微分スペクトルによるシステイン酸 ($-\text{SO}_3^-$) のピークの高さを表3に示す。処理条件による損傷の程度は、生成するシステイン酸の量 (ピークの大きさ) から、濃度や時間に比べ、温度の影響が大きいことが認められる。媒体 (酸性、アルカリ性) の比較では、システイン酸含量/アルカリ溶解度の比は、両媒体で異なる傾向を示すことが報告されている[15]。アルカリ性媒体の方が、同じ程度のアルカリ溶解度 (AS=31%) でも、システイン酸の量が少し大きいことが認められる。しかし、未知試料からの識別は困難であると考え。

還元漂白した羊毛試料のアルカリ溶解度 (AS) と2次微分スペクトルによるブンテ塩 ($-\text{S}-\text{SO}_3^-$) のピークの高さを表4に示す。アルカリ溶解度は増加するが、処理条件 (亜ジチオン酸塩の濃度、温度、時間) との関係は明確ではない。しかし、生成するブンテ塩の

表4 羊毛の還元漂白処理

濃度 (g/L)	温度 (°C)	時間 (分)	AS (%)	ブンテ塩 ($\times 10^{-4}$)
—	—	—	14.3	—
5	70	45	21.6	4.9
5	70	90	20.8	8.3
5	90	45	18.7	8.8
10	70	45	28.2	6.5
10	70	90	24.1	10.7
10	90	45	17.8	11.6

表5 防縮法とアルカリ溶解度

防 縮 法	AS(%)
未処理	14.3
塩素酸化 (酸化/脱塩素)	26.1
塩素酸化/還元漂白 (還元)	24.8
酸素酸化 (酸化/還元)	22.9

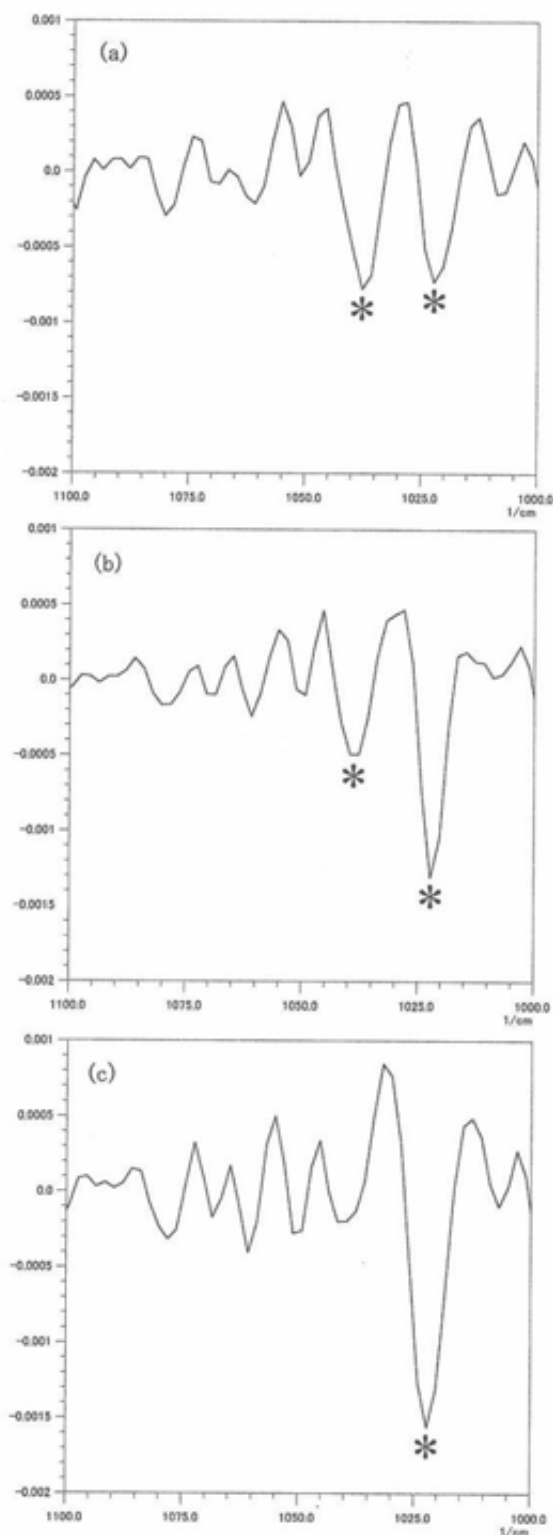


図2 防縮処理羊毛の2次微分スペクトル
(a)塩素酸化 (酸化/脱塩素)
(b)塩素酸化/還元漂白
(c)酸素酸化 (酸化/還元)

量（ピークの大きさ）から、濃度や時間に比べ、温度の影響が大きいことが認められる。

防縮処理した羊毛のアルカリ溶解度（AS）を表5に、その2次微分スペクトルを図2に示す。それぞれに、その特性吸収帯（図2の＊印）が認められ、防縮法の種類が、生成物の種類〔塩素酸化（／脱塩素）法：システイン酸（／ブンテ塩）、酸素酸化法：ブンテ塩〕から識別することが可能である。

なお、羊毛の混紡試料について、赤外分光法によるシステイン酸残基とブンテ塩残基の検出を検討した。毛／ポリエステルでは、システイン酸残基はポリエステルのピークとは重なり合わないが、ブンテ塩残基は重なり合うこと、毛／ナイロン、毛／アクリル、毛／絹では、両残基ともナイロン、アクリル、絹のピークとは重なり合わないことを確認した。また、毛／綿（麻、レーヨン）では、両残基とも重なり合うことを確認した（表6）。

表6 羊毛混紡試料のFTIR/ATRによる生成アミノ酸残基の検出

混 紡 試 料	システイン酸	ブンテ塩
ポリエステル	○	×
ナイロン	○	○
アクリル	○	○
絹	○	○
綿（麻、レーヨン）	×	×

○：羊毛と重なり合わない
×：羊毛と重なり合う

3. 2 電気泳動法

羊毛の染色処理（pH値、温度）による影響を評価するため、種々のブランク染色処理を行った。羊毛は通常は沸点（100℃）近くの温度で染められる。100℃での染色で、染浴のpH値と羊毛の損傷との関係は、羊毛の等電点領域（pH3.5-4.5）では羊毛の損傷が最小になり、これより低いpH値（pH3以下）では主鎖のペプチド結合の切断が、高いpH

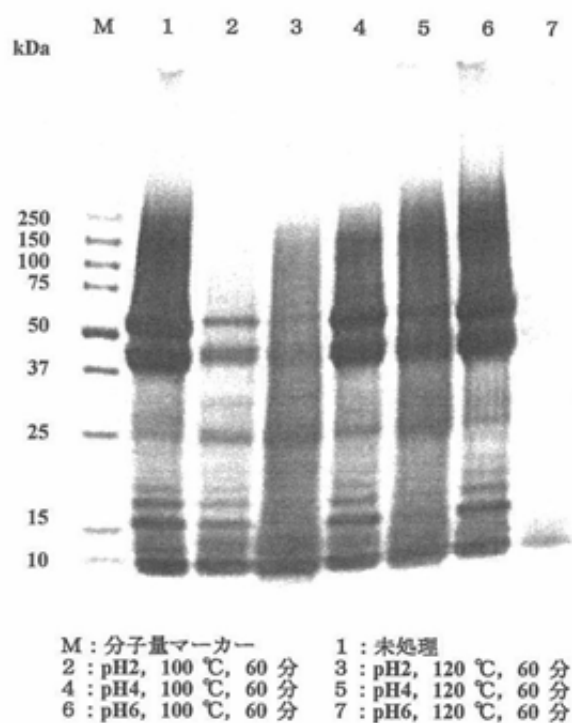
値（pH3以上）ではこの結合とS-S結合との切断が起こる〔16〕。また、ポリエステルを混紡したものは高温（120℃）で染められる。120℃の染色では羊毛は著しい損傷を受け、その程度はpH4よりもpH2のときにより大きい〔17〕。

ブランク染色処理した羊毛試料のアルカリ溶解度（AS）を表7に示す。アルカリ溶解度は、同じpH値では、染浴の温度が高くなると大きく増加することが認められる。また、染浴のpH値が低くなると増加し、高くなると減少することが認められる。アルカリ溶解度の減少はランチオニン架橋（主鎖間結合）が生成するためである〔18〕。

表7 羊毛のブランク染色処理

pH	温度 (℃)	時間 (分)	AS (%)
—	—	—	14.7
2	100	60	31.6
2	110	60	53.9
2	120	60	71.5
4	100	60	19.0
4	100	120	24.7
4	110	60	23.8
4	120	30	33.7
4	120	60	49.4
6	100	60	13.5
6	110	60	14.9
6	120	60	29.8
8	100	60	8.4
8	110	60	12.1
8	120	60	34.4

羊毛ケラチンの電気泳動（SDS-PAGE）の結果を図3、4に示す。処理条件により、泳動パターンが変化することが認められる。羊毛ケラチンには、大きく分けて、シスチン（Cys）含量の低い（低硫黄成分）タンパク質（分子量約5万）と高い（高硫黄成分）タンパク質（分子量約2万）との2種類が含まれている。前者は、中間（径）フィラメントタンパク質と呼ばれ、ミクロフィブリルに由来



分子質量	成 分	由 来
40-60kDa	低硫黄(LS)タンパク質	マイクロフィブリル
10-30kDa	高硫黄(HS)タンパク質	マトリックス

図3 羊毛ケラチンのSDS-PAGE

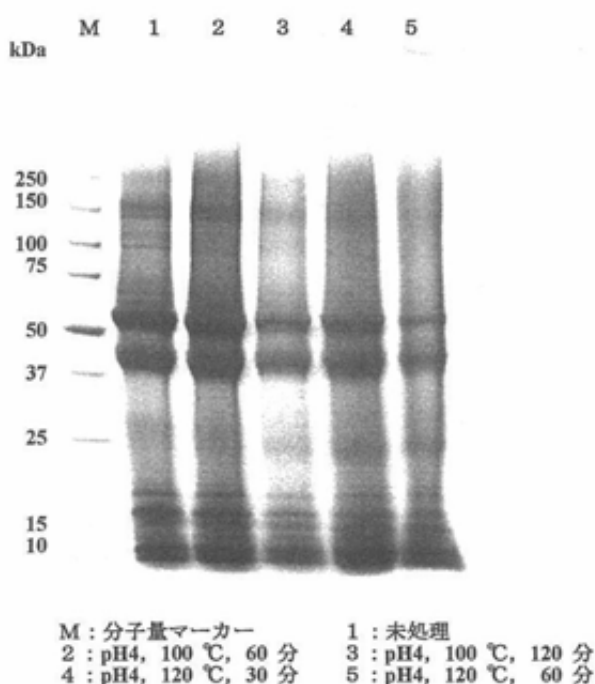
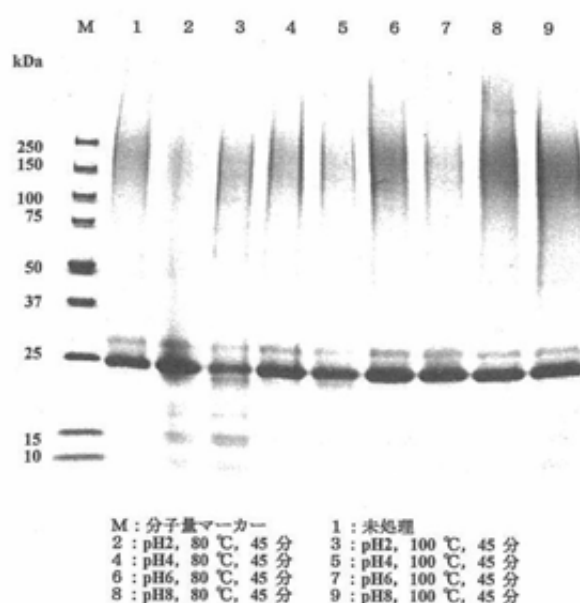


図4 羊毛ケラチンのSDS-PAGE

する。後者は、中間（径）フィラメント関連タンパク質と呼ばれ、非晶性のマトリックスに由来する [19,20]。処理条件がpH2（図3

のレーン2,3）では、低硫黄成分タンパク質のバンドが減少し、120℃（図3のレーン3,5）では、高硫黄成分タンパク質のバンドも減少することが認められる。また、同じpH値では、時間よりも温度の影響が大きいことが認められる（図4）。なお、処理条件がpH6で120℃（図3のレーン7）とpH8とでは、タンパク質の抽出が困難（不溶）であった。これは、S-S結合の一部がランチオニン架橋（チオエーテル結合、-S-）になり、S-S結合の還元では溶解しないためと考える。

また、絹についても、染色処理（pH値、温度）による影響を評価するため、種々のブランク染色処理を行った。絹フィブロインの電気泳動（SDS-PAGE）の結果を図5に示す。絹フィブロインは、長鎖成分（分子量約35万）と短鎖成分（分子量約2.5万）の大小の2つのサブユニットがS-S結合で結合した構造をとっている [21]。処理条件がpH2で100℃では、短鎖成分の減少が大きく、pH4で100℃でも、短鎖成分の減少が認められる。また、pH2で



分子質量	成 分
350kDa	長鎖(H鎖)タンパク質
25kDa	短鎖(L鎖)タンパク質

図5 絹フィブロインのSDS-PAGE

は、短鎖成分以下の分子量成分が増加するのが認められる。

4. おわりに

羊毛の化学的な変化（損傷）の原因を識別、推定する評価法について検討した。赤外分光法（FTIR/ATR法）を応用して、羊毛の化学処理（酸化剤、還元剤）による繊維表面のアミノ酸残基の変化を評価できた。その変化の主体は、一部のシスチン残基のS-S結合（主鎖間結合）が切断して、酸化剤による処理ではシステイン酸残基が生成し、還元剤による処理ではブンテ塩残基が生成することである。これらの残基の種類から、処理の識別が可能であった。さらに、電気泳動法（SDS-PAGE法）を応用して、羊毛の染色処理（pH値、温度）によるタンパク質の泳動パターンの変化を評価できた。その変化は、ペプチド結合（主鎖結合）の切断による分子量の低下であり、低いpH値（pH2）では低硫黄成分（LS）が低下し、高い温度（120℃）では高硫黄成分（HS）も低下した。これらのことから、処理の識別が可能であった。これらのまとめ（染色・化学加工の推定表）を表8に示す。

また、絹の染色処理（pH値、温度）についても、電気泳動法を応用して、タンパク質の分子量の変化から、処理の識別の可能性が

示唆された。

文 献

- [1] JIS L1081-1998 羊毛繊維試験方法（解説-1992）.
- [2] C.M.Carr, D.M.Lewis ; *J.Soc. Dyers Colour.*, **109**, 21-24 (1993-9).
- [3] F.J.Douthwaite, D.M.Lewis, U.Schumacher-Hamedat ; *Textile Res. J.*, **63**, 177-183 (1993-6).
- [4] C.Wilrich, G.Wortmann, F.-J.Wortmann, H.Hocker ; *Proc. 9th Int. Wool Text. Res. Conf., Biella, II*, 289-295 (1995).
- [5] A.Savitzky, M.J.E. Golay ; *Anal. Chem.*, **36**, 1627-1639 (1964-7).
- [6] 田中丈幸, 尾崎幸洋 ; *分光研究*, **49**, 306-321 (2000-6).
- [7] 山内清 ; *高分子加工*, **43**, 14 (1994-1).
- [8] K.Yamauchi, A.Yamauchi, T.Kusunoki, A.Khoda, Y.Konishi ; *J.Biomed. Mater. Res.*, **31**, 439-444 (1996).
- [9] 山内清 ; *高分子*, **50**, 240-243 (2001-4).
- [10] 小林計一 ; 「シルクへの招待」, サイエンスハウス, 167-169 (1998).
- [11] U.K.Laemmli ; *Nature*, **227**, 680-685 (1970-8).
- [12] J.Cegarra, J.Gacén ; *クリンプ*, **59**, 5-27

表8 羊毛の染色・化学加工の推定表

評価法	漂白処理		防縮処理		染色処理		
	酸化	還元	塩素酸化	酸素酸化	pH3>	pH7<	高温
AS	増加	増加	増加	増加	増加	減少	増加
FTIR/ATR							
-SO ₃ ⁻	増加		増加				
-S-SO ₃ ⁻		増加	増加	増加			
SDS-PAGE						不溶	
LS					減少		減少
HS							減少

(1985).

- [13] M.Kwasny, H.Deutz, H.Höcker ; *Melliand Textilber.*, **75**, 906-910(1994-11).
- [14] F.J.Douthwaite, D.M.Lewis ; *J.Soc. Dyers Colour.*, **110**, 304-307(1994-10).
- [15] J.Gacen, D.Cayuela ; *J.Soc. Dyers Colour.*, **116**, 13-15(2000-1).
- [16] D.M.Lewis ; *Rev. Prog. Coloration*, **19**, 49-56(1989).
- [17] D.M.Lewis ; *J.Soc. Dyers Colour.*, **106**,

270-274(1990-9).

- [18] I.Steenken, H.Zahn ; *J.Soc. Dyers Colour.*, **102**, 269-273(1986-9).
- [19] 新井幸三 ; 繊維学会誌(繊維と工業), **45**, P512-516(1989-12).
- [20] 新井幸三 ; 「繊維便覧 第2版」, 繊維学会編, 丸善, 89-90(1994).
- [21] 小林計一 ; 「シルクへの招待」, サイエンスハウス, 75-78(1998).