

絹セリシントタンパク質の回収・有効利用技術に関する研究*

浜岡 容子** 小林 哲***
浅田 聡*** 清水 孝彦***
山崎 正夫**** 岡川 逸郎****
中田 英敏*****

絹精練廃液からセリシンを分離回収する方法は、凍結・解凍法が簡易な方法として有効であり、回収したセリシンをポリエステル繊維に加工したところ、吸湿性と帯電性に改善がみられた。

1 はじめに

タンパク質は人間にとって非常に重要な物質である。食物としての重要性もさることながら、衣料用のタンパク質である絹及び羊毛は天然繊維としてそれぞれ重要な価値ある材料として利用されている。この高価で価値ある天然タンパク質を衣服等に製造加工する工程において必然的に浪費される部分、あるいは屑として処分される部分についてこれを有効利用あるいは再生利用する技術は、昔から重要な課題となっている。

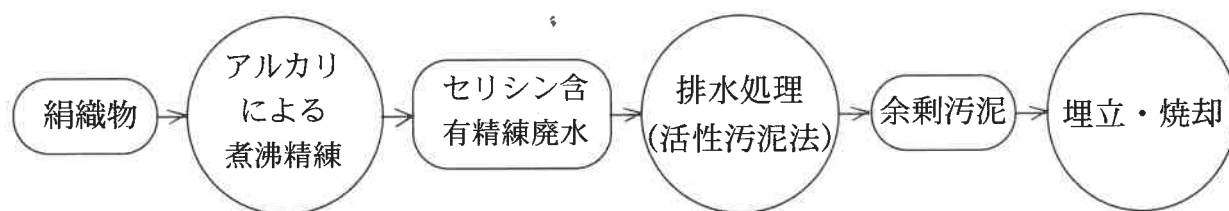
絹織物の原料糸である生糸は、繊維状タンパク質のフィブロインを水溶性タンパク質のセリシンが被覆した構造をしているが、絹織物を製造する場合、材料として用いた生糸の重量の20～25%を占めるセリシンは精練工程で溶解され不純物として廃棄されている。一般にタンパク質廃液は活性汚泥法という最も管理の困難な排水処理を必要とする。絹精練排水は高BODのため長時間の曝気(エアレーション)が必要で大量の電力

を消費し、更に大量の余剰汚泥が生じる。また、その運転管理には豊富な知識と経験を要する。平成5年に丹後では700トン以上の大量のセリシンが排出処分され、最終的には産業廃棄物の有機汚泥として焼却、埋立等で処分されており、排水処理の運転管理とそれににかかる経費は大きな負担となっている。

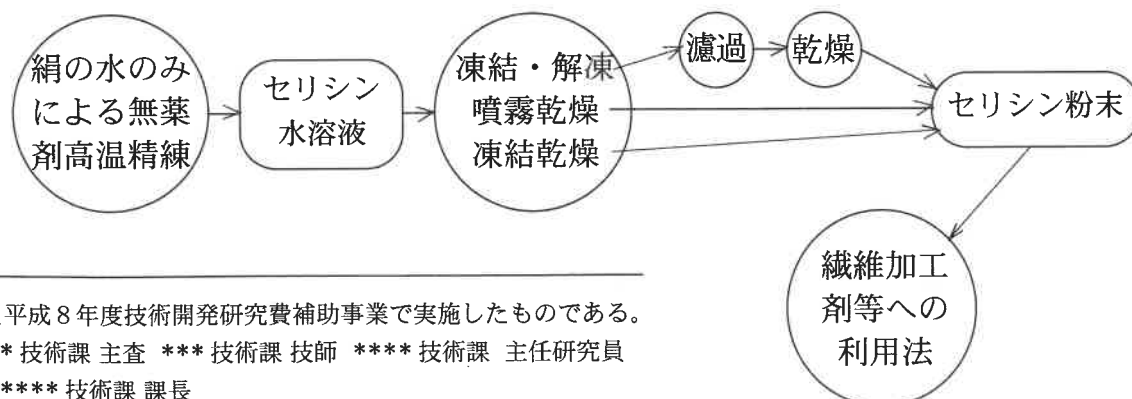
廃液中に溶解され経費をかけて処分されている水溶性タンパク質のセリシンを有効なタンパク質として見直すと、その生体適合性や反応性の良さ等から繊維加工剤、飼料、食品、化粧品、更にバイオ分野等において優れた有機素材としての利用が考えられる。

そこで、本研究では、絹精練排水中に廃棄されているセリシンを有効に分離回収する方法として、生糸を水のみで高温高压精練する方法と、その精練液からセリシンを粉末として回収する方法について検討した。更に、分離回収したセリシンの有効利用法として、繊維加工剤としての応用についても検討した。

「現状」



「研究：セリシンの分離回収方法、有効利用法」



* 平成8年度技術開発研究費補助事業で実施したものである。

** 技術課 主査 *** 技術課 技師 **** 技術課 主任研究員

***** 技術課 課長

2 セリシンの分離・回収法

絹精練は、通常マルセルセッケンやアルカリ等の薬剤を用いて常圧で煮沸して行われるが、100℃以上の高温にするとセリシンの溶解度は急激に増大し、薬剤を使用しなくても、水のみによる精練が可能となる¹⁾。精練排液からセリシンを分離回収するためには、できるだけ精練液に不純物が含まれていないことが望ましい。

そこで、生糸を水で高温高压精練する方法について検討したところ、セリシンを効率的に抽出することができた。

この方法で得られたセリシン抽出液は、凍結乾燥、噴霧乾燥等により粉末化することができる²⁾が、よりコストの低い実用的な回収法として、凍結解凍法を検討した。

また、セリシンの平均分子量を測定し検討した結果、精練条件等によってセリシンの平均分子量は大きく変化し、凍結解凍法の収率にもセリシンの平均分子量が影響することがわかった。

2.1 実験方法

2.1.1 材料

生糸(平均繊維度 30.39 デニール、日本産繭)

2.1.2 試薬

n-ヘキサン(片山化学製 試薬特級)をそのまま用いた。

2.1.3 分離回収装置及び方法

(1)精練

生糸をn-ヘキサンで8時間ソックスレー抽出し油脂分を除去した後、耐熱びんに所定の浴比になるように生糸と蒸留水を入れ、高压蒸気処理装置(日阪製作所製)中で、所定温度、所定時間処理してセリシンを抽出した。

(2)凍結乾燥

セリシン抽出液をクールパイプ(東京理化製)で凍結させた後、凍結乾燥機(東京理化製)で約2日間凍結乾燥した。

(3)噴霧乾燥

セリシン抽出液を噴霧乾燥機(東京理化製)で、入口温度 120℃、100ml/hr の乾燥速度で噴霧乾燥した。

(4)凍結解凍法

セリシン抽出液をポリびんに入れ、凍結時間を制御して凍結させた後、30℃の恒温槽中で解凍し、吸引ろ過によりろ取したセリシンを風乾した。

2.1.4 分析装置及び方法

(1)平均分子量の測定

高速液体クロマトグラフ(島津製作所製、LC-10A)で、GPC カラム(Asahipak・GS-520HQ)を用い、カラム温度 40℃、流速 0.6ml/min、移動相は 50mM リン酸緩衝液+0.3MNaCl(pH7)とし、検出器には測定波長 210nm とした紫外分光光度計 SPD-10AVI を用いて測定した。

検量線は、高度に精製した5種類のタンパク質の混合物(オリエンタルMW-Marker(HPLC))を用いて作成し、分子量分布の計算は CLASS-LC10 用 GPC オプションソフトウェアにより行った。

(2)アミノ酸分析

高速液体クロマトグラフ(島津製作所製、LC-10A)アミノ酸分析システムで、強酸性カチオン交換樹脂充填カラム(Shim-packAmino-Na)を用いて分析した。

(3)熱分析

示差走査熱量計(セイコー電子製 DSC6100)を用い、アロジン処理済アルミ製簡易密封容器に試料を入れ、昇温速度 2℃/min で DSC 測定した。

(4)電子顕微鏡写真

走査型電子顕微鏡(日本電子製 JSM-5400)を用いて試料を観察し、写真撮影を行った。

2.2 結果と考察

2.2.1 セリシンの抽出条件の検討

絹の精練排液からセリシンを回収してその利用を図る試みは昔から考えられているが、その回収を困難にしている最大の要因は、セリシンが精練工程で部分加

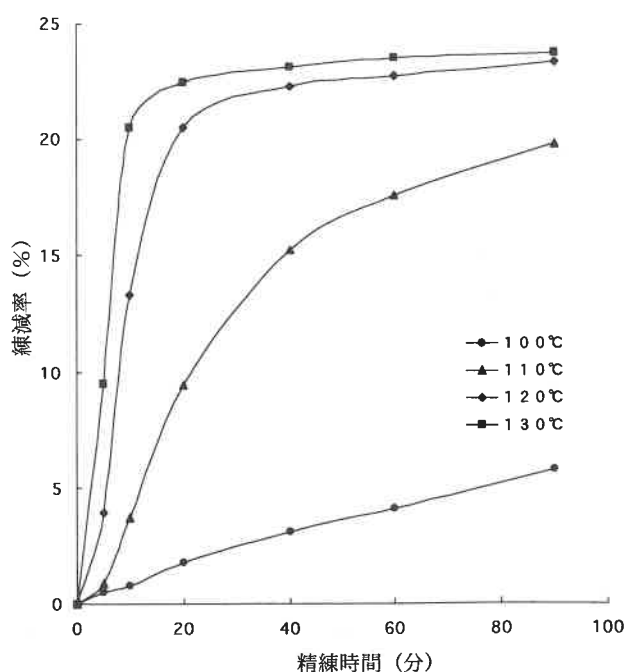


図1 生糸の精練曲線

水分解を受けて低分子化している点にある。アルカリのような強いセリシン溶解力を持つ精練剤を用いると、セリシンは一部加水分解されて低分子化しセリシン回収が困難となる¹⁾。また、アルカリ・界面活性剤等が混在する精練排液から高純度のセリシンを分離することは困難である。

そこで、水によるセリシンの抽出について検討した。

脱脂した生糸 2 g を耐熱びんに入れ蒸留水 100ml を注入して密閉し、これを 110℃ 以上の場合には高圧蒸気処理装置、100℃ の場合には沸騰水浴中に静置して、5～90 分間精練を行った。精練による生糸の絶乾状態の重量減少率(%)を練減率(%)とした。

精練時間と練減率の関係は図1のとおりで、高温で精練するほど短時間で高い練減率を示した。120℃ の場合 60 分間、130℃ の場合 30 分間の精練で練減率は約 23% となり、大部分のセリシンが効率よく抽出された。110℃ では、90 分間精練後も練減率は 20% 以下で、100℃ では約 6% の練減率しか得られなかった。

また、精練直後の精練液(セリシン抽出液)をメンブランフィルタ(0.45 μ m)でろ過し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に供することにより、セリシンのみかけの平均分子量(以下「平均分子量」と呼ぶ)を測定した。精練時間と抽出されたセリシンの平均分子量の関係を図2に示す。

精練温度が高いほど、精練時間の経過とともにセリシンの平均分子量が急速に低下することがわかった。これは、水のみで精練した場合にも、高温長時間の精練では抽出されたセリシンが逐次加水分解されて低分子化するためと考えられる。

次に 130℃ 15 分間の精練で得られたセリシン抽出液を用いて、精練時と同様に高圧蒸気処理装置中で熱処理をしてセリシンの平均分子量の変化を調べた。結果は図3のとおりで、やはり高温で長時間処理するほどセリシンは低分子化することがわかった。このことから、セリシン抽出液を高温で処理した場合には、セリシンの加水分解物であるポリペプチドが酸・塩基両方の性質を持つため、自己触媒的に加水分解が起こって、セリシンは逐次崩壊的に低分子化するのではないかと考えられる。また、精練温度を 140℃ 以上にすると、セリシンだけでなくフィブロイン自体の損傷も考えられる¹⁾。

以上のことより、生糸から蒸留水でセリシンを抽出する条件としては、精練温度は 120～130℃、精練時間は 120℃ の場合 30～60 分間、130℃ の場合 10～30 分間程度の精練が適当であり、より高分子のセリシンを得るためには、できるだけ精練時間を短縮した方がよいこと

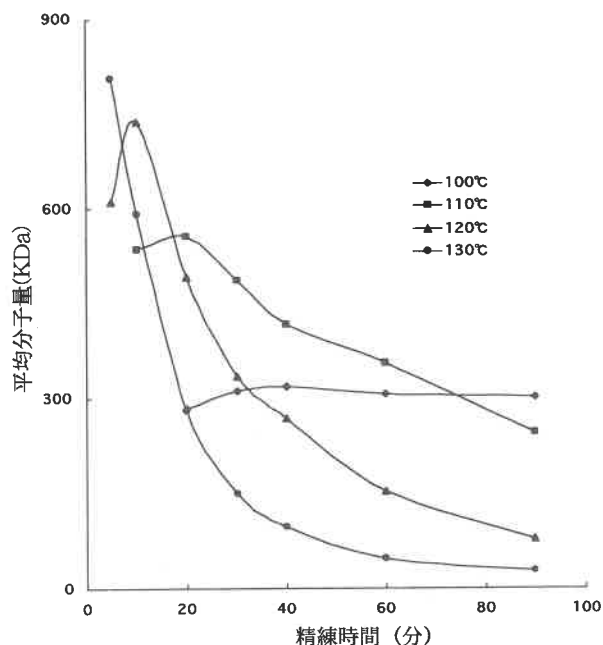


図2 精練時間と平均分子量の関係

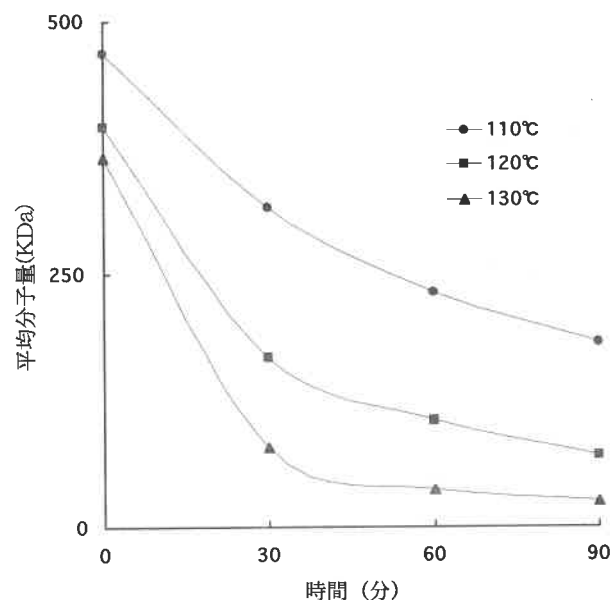


図3 セリシン抽出液の熱処理時間と平均分子量の関係

がわかった。

2.2.2 セリシン抽出液の保存条件の検討

セリシンは水溶液の状態では非常に不安定で、そのまま放置するとゲル化したり、数個の分子が会合したり、あるいは加水分解が進行すると言われている³⁾。

そこで、セリシン抽出液を温度を変えて保存し、平均分子量の変化を調べた。

脱脂した生糸を浴比 1 : 50 で 130℃ 10 分間精練して得られたセリシン抽出液を耐熱びんに入れて密閉し、

各温度の恒温器中に4日間保存して、セリシンの平均分子量を測定した。保存によるセリシンの平均分子量の変化を精練直後の平均分子量(約600kDa)を1として規格化し、図4に示す。精練直後からセリシンの平均分子量は急激に低下するが、40℃以下の保存温度では、10～20時間以降はほぼ一定の値となった。一方、60℃以上の保存温度では、高温になるほどセリシンの平均分子量は急速に低下した。50℃では翌日までの平均分子量の低下は緩やかであったが、その後保存日数の経過とともに徐々に低下する傾向がみられた。

後述するセリシン粉末の熱分析結果から、吸湿したセリシンの熱変性温度は42～45℃付近である。この変性温度より低い40℃以下でセリシン水溶液を保存した場合には分子量の低下があまりみられないが、変性温度を越える50℃以上の温度で保存した場合には保存時間の経過とともに分子量の低下が起こり、高温ほど顕著であることがわかった。

このことから、セリシン抽出液の低分子化は、セリシンタンパク質の熱変性と関係があり、加熱によってその水和した状態の高次構造が壊れることによって進行するものと考えられる。

次に、セリシン抽出液の濃度と保存温度を変化させて、ゲル化について調べた。

120℃60分間の精練で得られた1%セリシン抽出液を段階的に希釈して濃度を変化させ、直径90 mmのシャーレに10ml注入して密封し、各温度の恒温器中に静置してゲル化を観察した。シャーレを約30度傾けても溶液が流動しなくなった時点をゲル化したと判定した。

セリシン水溶液の保存温度とゲル化時間(ゲル化するまでに要した時間)の関係を図5に示す。20～40℃の保存温度では、セリシンの濃度が高いほど、また保存温度が低いほどゲル化時間は短くなった。これは、濃度が高いほどセリシン分子が接近し易く、また温度が低いほどセリシン分子の運動エネルギーが減少するために、分子間の水素結合が形成され易くなり、ゲル化し易くなるものと考えられる。10℃付近におけるゲル化時間の変動は、セリシン濃度が高いほど顕著であった。これは、形成するゲルの形態に変化が起こったものと推測される。

以上、セリシン抽出液の保存による平均分子量の変化やゲル化について若干の知見が得られた。いずれにしても、セリシン抽出液は精練条件や精練直後からの時間経過によってその平均分子量が大きく変動し、50℃以上の加熱によって低分子化し、また保存温度や濃

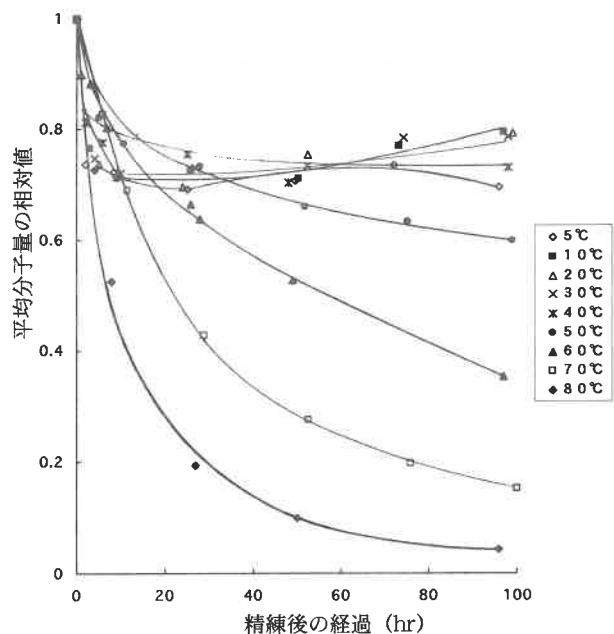


図4 セリシン抽出液の保存による平均分子量の変化

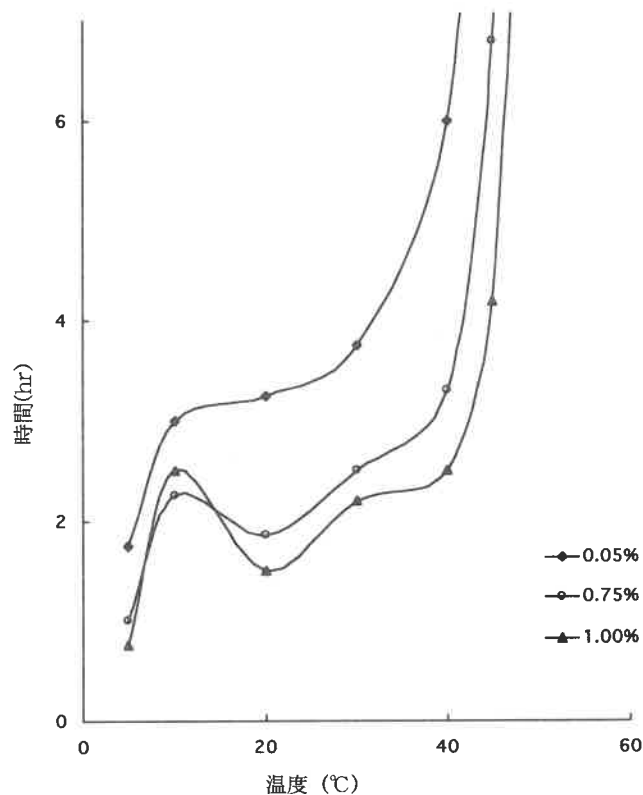


図5 セリシン抽出液の保存温度とゲル化時間の関係

度によってもゲル化の状態が変化する等非常に不安定で扱いにくいものである。また、セリシン抽出液を長期保存すると保存条件によっては腐敗してしまう。したがって、セリシン抽出液はできるだけ低温で保存するとともに、速やかに乾燥・粉末化することが望ましい。

2.2.3 セリシン抽出液の乾燥・粉末化法の検討

セリシン抽出液は、上述のとおり不安定で、室温に放置すると数日で腐敗する。また、常圧で加熱乾燥しても水分蒸発に伴って乾燥物が収縮し、最終的には板状に乾固してしまい、その後の有効利用には適さない。

そこで、液状食品等の乾燥に常用されている凍結乾燥法と噴霧乾燥法について検討したところ、両者とも良好な乾燥物が得られた。

しかしながら、凍結乾燥は回収率も高く優れた乾燥法ではあるが、膨大なエネルギーを必要とし、コストがかかるため実用化は困難である。また噴霧乾燥は凍結乾燥に比べると経済的な乾燥法であるが、乾燥塔内で乾燥されたセリシン粒子が軽いために吸引されて外部へ放出され、回収率が低くなる²⁾。

そこで、よりコストの低い実用的な回収法として凍結解凍法を検討した結果、効率的にセリシンを回収で

きることがわかった。

(1)凍結解凍法についての検討

(a)凍結・解凍の回数によるセリシン回収率の変化

セリシン抽出液を凍結処理するとセリシンが不溶化し、凍結解凍を繰り返すことにより固液分離が進行することがわかった。そこで、凍結回数による収率の変化を調べるために、凍結解凍を1～5回繰り返し行い、その収率を求めた。

脱脂した生糸を浴比1:50の蒸留水で120℃60分間精練して得られたセリシン抽出液500mlを100mlずつポリびんに分注し、-20℃の冷凍庫で凍結させた。その後、凍結・解凍を繰り返すことにより、凍結回数1～5回の試料を作成し、最終日にすべての試料を解凍して定性ろ紙No.1を用いて吸引ろ過を行った。ろ紙上の固形物を風乾し、得られた乾燥セリシンの回収率を次式により求めた。

$$\text{回収率(\%)} = \frac{\text{精練液 100ml から回収したセリシン粉末重量(g)}}{\text{精練液 100ml 中の生糸の精練損失重量(g)}} \times 100$$

凍結解凍回数とセリシンの回収率の関係は表1のとおりで、凍結回数3回までは凍結回数の増加とともに収率

は高くなった。

表 1 凍結回数と収率の関係

凍結回数 (回)	1	2	3	4	5
回収率 (%)	77.9	81.5	84.4	84.5	84.4

(b)凍結速度によるセリシン回収率の変化

セリシン抽出液を急速に凍結した場合とゆっくり凍結した場合では、セリシンの不溶化の状態が異なることが予想される。そこで、凍結速度を変化させて凍結解凍を行い、セリシンの回収率の変化を調べた。

脱脂した生糸を浴比1:50の蒸留水で120℃60分間精練して得られたセリシン抽出液400mlをポリびんに100mlずつ分注し、凍結速度を変えて凍結した後解凍

し、定量ろ紙No.5Aを用いて吸引ろ過した後風乾し、セリシン回収率を求めた。

①急速冷凍は、約-60℃のクールパイプで行い、凍結後は-20℃の冷凍庫内に保管した。②普通冷凍は、-20℃の冷凍庫内にそのまま静置して行った。③緩速冷凍は、セリシン抽出液100mlの入ったポリびんを断熱性の箱に入れて密封した上で-20℃の冷凍庫内に静置することにより行った。④ゲル化後緩速冷凍は、2℃の冷

表 2 凍結時間と収率の関係

凍結方法	凍結に要した時間	ろ過に要した時間	セリシンの回収率(%)
急速冷凍	約 1 時間	70 分	73.3
普通冷凍	約 5 時間	30 分	76.8
緩速冷凍	約 26 時間	15 秒	81.7
ゲル化後緩速冷凍	約 26 時間	10 秒	85.1

蔵庫内に一夜静置してゲル化させた後、③と同様の方法で緩速冷凍した。

凍結速度とセリシンの回収率の関係は表2のとおりで、緩速に凍結するほど回収率は高くなった。また、ろ過に要する時間も緩速冷凍、ゲル化後緩速冷凍では、急速冷凍、普通冷凍と比べて極端に短時間となり、ろ過性の良好な乾燥物が得られた。

(c)セリシンの平均分子量と凍結解凍法の収率

高分子のセリシン抽出液と低分子化したセリシン抽出液では、凍結時の不溶化の状態が異なり、凍結解凍法の収率にも影響を与えることが予想される。

そこで、セリシンの平均分子量と凍結解凍法の収率の関係を調べるために、精練条件を変えることによって分子量を変化させたセリシン抽出液を用いて凍結解凍法(ゲル化後緩速冷凍法)による回収を行い、その収率を比較した。

セリシンの平均分子量と凍結解凍法の収率の関係を図6に示す。凍結解凍法ではセリシンの平均分子量が高くなるほど高収率となり、セリシンの平均分子量が300kDa以上になると、90%以上のセリシン回収率が得られた。

(2)各種回収法の比較

精練条件によりセリシンの平均分子量が大きく異なることは、先に述べた。そこで、精練条件を変えることによって得られた平均分子量の異なるセリシン抽出液から各種回収法によってセリシンを回収し、その収率等の比較を行った。

脱脂した生糸を蒸留水により浴比1:30で、精練温度・時間を変化させて精練し、得られたセリシン抽出液300mlを100mlづつ分注し、各々凍結乾燥、噴霧乾燥、凍結解凍法によりセリシンを回収してその収率を求めた。

凍結乾燥は、セリシン抽出液100mlを500mlのナス

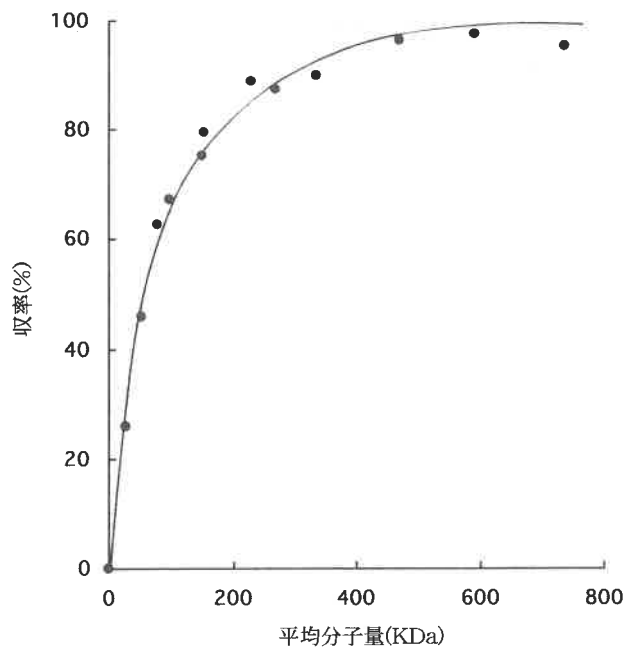


図6 平均分子量の異なるセリシン抽出液を凍結解凍法で回収したときの収率の変化

型フラスコに入れ、約-60℃のクールパイプで凍結させた後、凍結乾燥機で2日間凍結乾燥した。

噴霧乾燥は、セリシン抽出液100mlを噴霧乾燥機で入口温度120℃、100ml/hrの乾燥速度で噴霧乾燥した。

凍結解凍法は、セリシン抽出液100mlをポリびんに入れ、5℃の冷蔵庫内に一夜保存した後、断熱性の箱に入れて密封し-20℃の冷凍庫内に放置することにより、緩速に冷凍した。試料温度の測定結果から、凍結時間(冷凍開始から凍結終温に至る時間)は120℃30分の精練液で約54時間、130℃10分の精練液では、約68時間を要した。凍結終了後ポリびんを取り出し、30℃の恒温器中に放置して解凍し、定量ろ紙No.5Aを用いて吸引ろ過を行った。ろ紙上の固形物は室温で風乾し、前

表3 各種回収方法により回収したセリシンの収率

精練条件		練減率 (%)	精練直後の平均分子量 (kDa)	セリシンの回収率(%)		
温度 (℃)	時間 (分)			噴霧乾燥法	凍結乾燥法	凍結解凍法
120	10	5	660	9	100	96
120	30	20	390	38	98	95
120	60	23	220	34	95	87
130	10	15	660	43	100	100
130	30	23	200	45	97	86
130	60	23	76	43	95	59

述の式によりセリシン回収率を求めた。

これらの回収法により回収したセリシンの回収率を表3に示す。

凍結乾燥は、いずれの精練条件の場合も95%以上の高い回収率であった。

噴霧乾燥は、収量の少ない120℃10分の場合が極端に低い値となったが、他の精練条件の収率は34～45%で、顕著な差はなかった。噴霧乾燥では乾燥したセリシンが軽くて吸引されるため、乾燥塔内に付着したのももかき取って回収する。それ故収量の少ない場合には、器壁に付着して回収できなくなる割合が高くなるため収率が低下したものと考えられる。

凍結解凍法では、精練直後のセリシンの平均分子量が高いほど高い回収率を示し、セリシンの平均分子量がその回収率に影響を与えることがわかった。

生糸を水で高温高圧精練することによって得られた高分子のセリシン抽出液を極めて緩速に冷凍すると、セリシン分子が集合して結晶状に析出してくる。この緩速凍結によって析出したセリシンはもはや水には難溶で煮沸しないと溶解しないため、解凍しろ過するこ

とにより、容易に固液分離することができると考えられる。好適条件で緩速凍結し解凍・ろ取すると、回収したセリシンは板状の結晶状で、ろ過性もよく、風乾するとすぐに乾燥し、手でつぶすと粉末になる良質のものが得られた。

2.2.4 セリシン粉末の分析

回収したセリシン粉末の性状を調べるために、各種分析を行った。

(1)セリシン粉末の平均分子量

上述の各種回収法により回収したセリシン粉末について、乾燥直後と20℃65%RHの恒温恒湿室に14日間保管した後の平均分子量を測定した。

平均分子量は、セリシン粉末5mgを1mlの蒸留水に煮沸溶解後冷却し、メンブランフィルタ(0.45 μm)でろ過後、HPLCに供することにより測定した。

各種回収法で回収したセリシンの平均分子量を表4に示す。いずれの回収法で回収した場合も、セリシン粉末の平均分子量は、精練直後のセリシン抽出液の平均分子量に近い値となった。また、恒温恒湿室に14日間保存しても顕著な差はみられなかった。

表4 各種回収法により回収したセリシンの平均分子量

温度 (℃)	精練条件 時間 (分)	精練直後 (精練液)	乾燥直後			恒温室保管 14 日後		
			噴霧乾燥法	凍結乾燥法	凍結解凍法	噴霧乾燥法	凍結乾燥法	凍結解凍法
120	10	660	560	650	570	680	580	480
120	30	390	350	390	430	370	360	370
120	60	220	200	200	240	190	200	210
130	10	660	530	560	510	570	580	530
130	30	200	200	200	220	190	190	200
130	60	76	64	69	83	64	62	83

単位 (kDa)

このことから、セリシン抽出液を乾燥しても平均分子量は乾燥前とほとんど変化せず、その差は精練条件によるセリシン抽出液の平均分子量の差を示していることがわかった。また、いったん乾燥させたセリシンは、長期保存が可能であると考えられる。

(2)セリシン粉末の熱分析結果

セリシン粉末のDSC測定を行うことにより、セリシンタンパク質の熱変性について調べた。

セリシン粉末は、いずれの回収法で回収した場合も乾燥直後は熱変性ピークがみられなかったが、試料を20℃65%RHの恒温恒湿室に保管して吸湿させると熱変性ピークがみられるようになった。

抽出条件120℃60分の凍結乾燥セリシンについて、乾燥直後から恒温恒湿室保管4日目まで、一日毎にDSC測定した結果を図7に、恒温恒湿室保管日数と変性温度の関係を図8に示す。恒温恒湿室保管1日目で熱変性ピークが現れ、保管日数の増加とともに熱変性温度は高くなった。

乾燥直後のセリシン粉末を20℃65%RHの恒温恒湿室に保管すると、徐々に吸湿し、保管4日後では水分平衡に至る過程にあると考えられ、水分の吸着に伴って含水状態での高次構造が徐々に形成されて安定化するため、保管日数の経過とともに熱変性温度が高くなったのではないかと推測される。また、乾燥状態では熱変

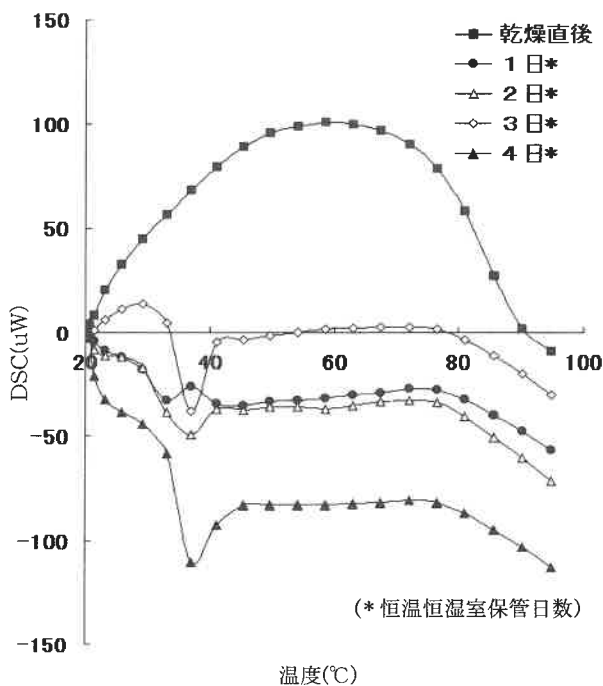


図7 恒温恒湿室に保管した凍結乾燥セリシンのDSC 曲線

性ピークがみられないことから、セリシンの熱変性には水分が関与していると考えられ、恒温恒湿室に14日間保管すると、試料はほぼ水分平衡に達していると考えられる。

そこで、各種回収法により回収したセリシン粉末を恒温恒湿室に14日間保管し、DSC測定を行った。各種回収法により回収したセリシンの熱変性温度を表5に示す。恒温恒湿室保管14日後のセリシンの熱変性温度は、約42～45℃であった。また、凍結解凍法により回収したセリシンの熱変性温度は、他の回収法と比べて高い傾向を示した。

タンパク質の熱変性ピークは、一般に天然状態(秩序のある立体構造)から熱変性状態(より乱雑な状態)への転移をあらわすが、分子会合が起きている場合には熱転移に伴って解離が起こることも考えられる⁴⁾。これらのことより凍結解凍法で回収したセリシンは、分子集合体としての高次構造(四次構造)が他と異なり、他より安定であるために熱変性温度が高くなったのではないかと推測される。

(3)電子顕微鏡による観察

120℃30分の精練で得られたセリシン抽出液から各種回収法で回収したセリシン粉末を走差型電子顕微鏡を用いて観察した。

写真1は、噴霧乾燥セリシンの電子顕微鏡写真である。噴霧乾燥セリシンは、へこんだボールのような特異

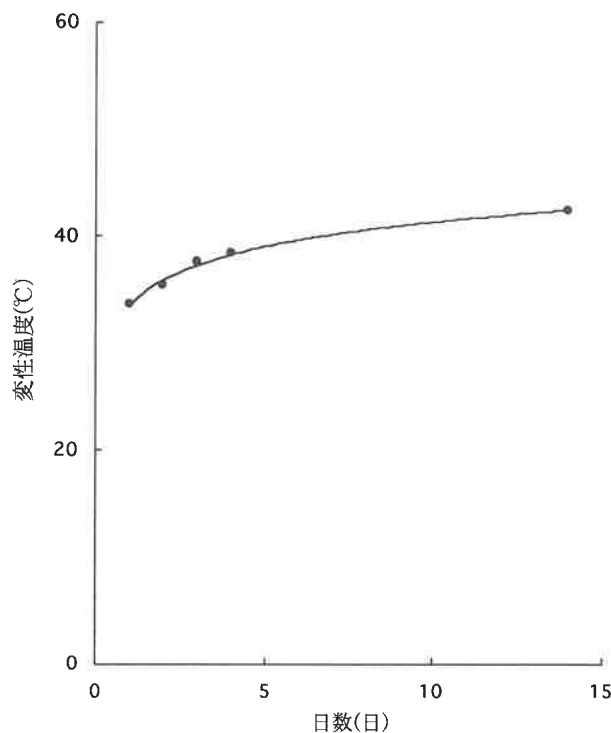


図8 恒温恒湿室保管日数と変性温度の関係

表5 各種回収法で回収したセリシンの熱変性温度

精練条件		熱変性温度(°C)		
温度(°C)	時間(分)	噴霧乾燥法	凍結乾燥法	凍結解凍法
120	10	43.4	43.1	43.2
120	30	42.8	42.7	44.4
120	60	42.2	42.4	44.5
130	10	42.0	42.5	44.5
130	30	42.3	42.3	44.8
130	60	41.8	42.1	45.0

な形をしている。これは、噴霧乾燥の過程で次のようにして生成するものと考えられる。セリシン抽出液はノズルから乾燥塔内に噴霧される時に直径数ミクロンの小滴となり、外部から急激に乾燥される。乾燥に伴い小滴表面のセリシン濃度が急激に上昇して小滴表面で成膜する。その後も膜を通して内部の水分は蒸発し、サイクロンを通り試料瓶に落下し冷却される。冷却に伴い粒子の内部陰圧が増大し、セリシン膜が内部に陥没した特異な形が形成され则认为られる。

写真2は、凍結乾燥セリシンの電子顕微鏡写真である。セリシン抽出液は凍結時に氷結晶の間で凍結濃縮されて板状となり、真空で氷結晶が昇華した後は乾燥した板状物として残る²⁾が、急速冷凍のために、氷晶は小さな球状晶となって板状のセリシンの中にも生成している

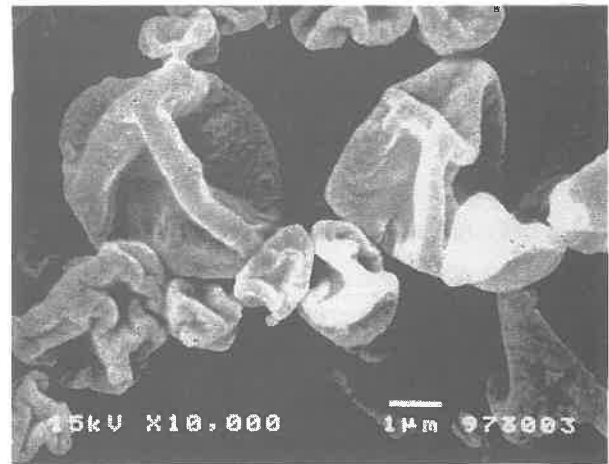
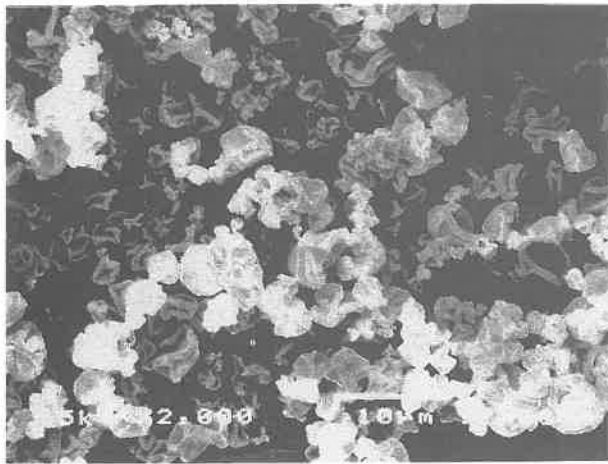


写真1 噴霧乾燥セリシンの電子顕微鏡写真

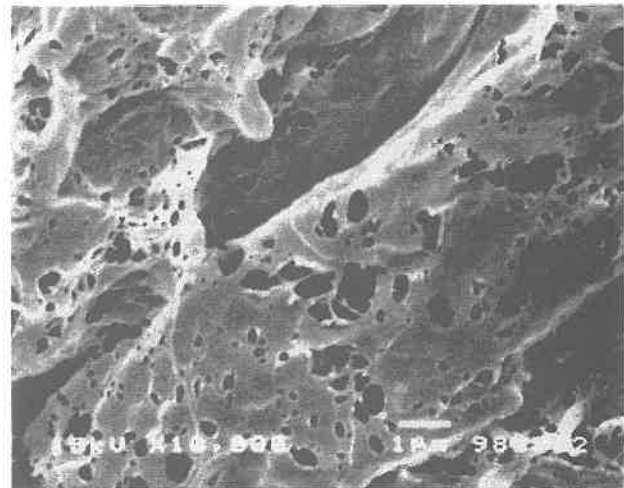
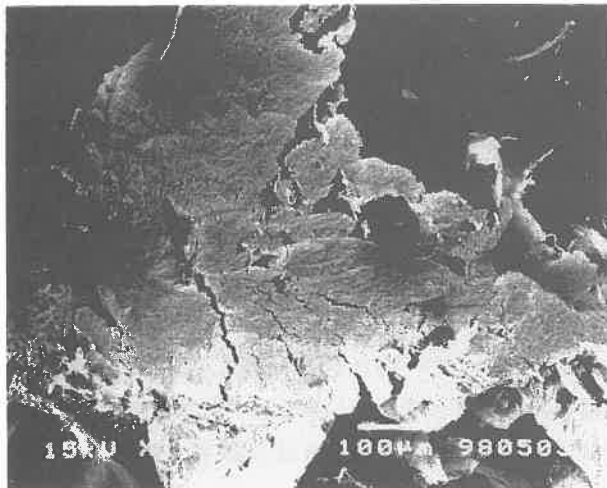


写真2 凍結乾燥セリシンの電子顕微鏡写真

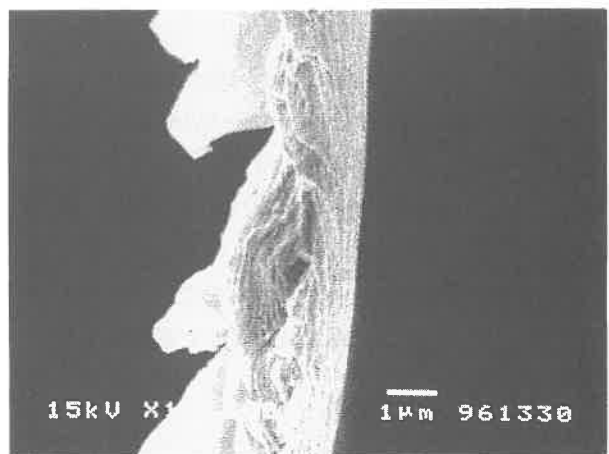
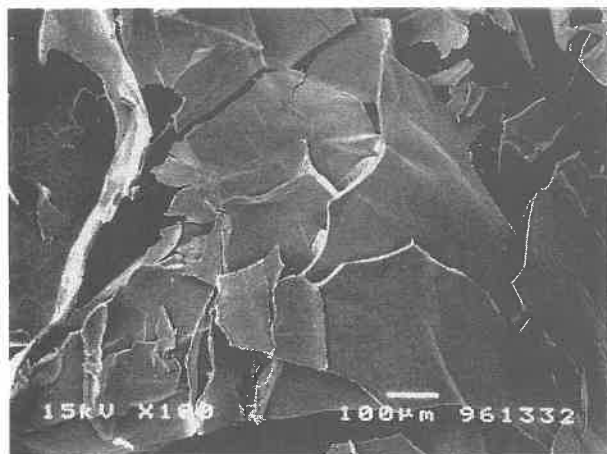


写真3 凍結解凍法(ゲル化後緩速凍結法)により回収したセリシンの電子顕微鏡写真

ため、氷晶の昇華後には、板状物に小穴が開いてスポンジ状になったものと考えられる。

写真3は、凍結解凍法(ゲル化後緩速凍結法)により回収したセリシンの電子顕微鏡写真である。セリシンは板状の結晶状となっている。その断面を拡大して観察すると、薄い板状のものが何枚も重なり合った構造をしていることがわかった。

セリシン抽出液を極めて緩速に冷凍すると、氷は大きな氷結晶に成長し⁵⁾、水和しているセリシンから徐々に水が氷として取り除かれて、セリシン分子のまわりの水和の構造が変わる。一方、低温になるとセリシンの分子運動も低下し、そこでエネルギー的に安定な状態をとるためにセリシン分子同士が整然と集合して結晶化したものと推測される。

(4)アミノ酸分析結果

各種回収法により回収したセリシン粉末のアミノ酸組成を調べるためにアミノ酸分析を行ったが、回収法によるアミノ酸組成の差はほとんどみられなかった。

このことから、120℃、130℃の精練により大部分のセリシンを抽出した場合には、いずれの回収法でセリシンを回収してもアミノ酸組成はほとんど変わらないことがわかった。

そこで、精練温度を100℃、110℃、120℃として抽出したセリシンの凍結乾燥物について、アミノ酸分析を行った。各温度で抽出したセリシンのアミノ酸組成を表6に示す。

いずれの温度で抽出した場合も、セリン、グリシン、アスパラギン酸、トレオニンの順に多く含まれていた。抽出温度が高くなるとともに、アスパラギン酸やグリシン等は減少し、トレオニン等は、増加する傾向がみられた。

繭糸セリシンは、溶解性の異なる4分画のセリシンがほぼ層状構造を形成しており、そのアミノ酸組成に差があることが知られている⁶⁾。セリシンの抽出過程においては、生糸の表面から徐々にセリシンが溶出し、精練温度が高くなるとその抽出液はいくつかのサブタイプのセリシンの混合物となる。これらのことがセリシンの抽出温度によるアミノ酸組成の変化に影響を与えたと考えられる。

2.3 セリシンの分離回収法に関するまとめ

(1)生糸からセリシンを抽出する方法について検討したところ、水のみを用いても、精練温度を120～130℃とすることで、効率的にセリシンを抽出することができた。

表6 セリシンの抽出温度とアミノ酸組成

	100℃	110℃	120℃
Asp	18.1	17.6	17.1
Thr	4.9	6.7	7.0
Ser	32.7	34.6	34.4
Glu	5.0	3.3	3.4
Pro	0.5	0.4	0.5
Gly	22.9	21.1	20.2
Ala	4.2	4.0	4.4
Cys	0.1	0.1	0.1
Val	2.0	2.3	2.4
Met	0.02	0.02	0.03
Ile	0.4	0.4	0.6
Leu	0.8	0.8	1.0
Tyr	2.0	2.7	2.8
Phe	0.4	0.3	0.4
His	1.0	1.2	1.2
Lys	2.5	1.9	1.9
Arg	2.3	2.6	2.6

単位(%)

(2)セリシンの平均分子量を測定し検討した結果、精練条件等によってセリシンの分子量は大きく変化し、特に高温処理による低分子化は顕著であることがわかった。

(3)セリシン抽出液は、凍結乾燥、噴霧乾燥等により粉末化することができるが、よりコストの低い回収法として凍結解凍法を開発した。

凍結解凍法では、緩速冷凍によりセリシンが結晶化して不溶化するため、解凍・ろ過することにより、容易にセリシンを回収することができる。

(4)凍結解凍法では、セリシン抽出液の分子量が高いほど高い回収率を示し、セリシンの分子量がその回収率に影響を与えることがわかった。

3 セリシンの有効利用法

ー 繊維加工剤としての利用法の検討 ー

分離回収したセリシンを有効利用する一例として、繊維加工剤としての利用法について検討した。

著者らは数年来、絹の耐スレ、防縮加工であるハイパーシルクの加工技術について研究を続けてきており、そのひとつとして相間移動触媒として第四級アンモニウム塩を用いることにより、従来の耐スレ等の効果に

加えて、帯電防止、抗菌効果を兼ね備えた加工の開発を行った。

セリシンの繊維加工剤としての利用を検討するにあたり、上述の加工において、樹脂を付与する工程でセリシンを水性樹脂と混合して用いる方法を開発した。

更にこの方法を合成繊維のポリエステルに応用したところ、セリシンを用いた加工の方が吸湿性や帯電防止効果に優れていることがわかった。

3.1 実験方法

3.1.1 材料：試験布

絹：平りんずちりめん(経糸：生糸27中×2本平糸、緯糸：生糸21中×6本強撚諸)

ポリエステル：ポリエステルクレープ(経糸：ポリエステル(リピエラ)異収縮混繊糸75D×1本、緯糸：ポリエステル(テトファン)極細糸60D×1本)

3.1.2 試薬

エチレングリコールジグリシジルエーテル(EDGE)は和光純薬製、塩化ベンザルコニウム(オスバン)は局方品をそのまま用いた。

洗剤は、中性洗剤モノゲンユニ(プロクターアンドギャンブル社製)を用いた。

3.1.3 加工方法

試験布を1%塩化ベンザルコニウム水溶液中に浸漬し、密封して沸騰水浴中で30分間加熱し、マングルで絞り率約100%に絞った後、所定温度の熱風で10分間乾燥した。

その後セリシン約0.5%、EDGE20%の混合水溶液を試験布にパディングし、直ちにマングルで絞り率約100%に絞った後、所定温度で所定時間反応させた。反応後流水でソーピングし、更に水洗した後、風乾して加工を完了した。

付着率は、加工前後の試験布の絶乾重量の変化から求めた。

この加工(①セリシン加工)と、対照としてセリシンを含まないEDGE20%水溶液を用いた加工(②EDGE加工)を行い、二種類の加工布について、各々の加工後と洗濯処理を10～20回繰り返して行ったものを試験布として各種性能試験を行った。

3.1.4 性能評価試験方法

(1)洗濯方法

JIS L-0217-103法に準じて行い、すすぎのみ流水すすぎとした。

(2)帯電圧測定方法

JIS L-1094 B法(摩擦帯電圧測定法)に準拠して行っ

た。(摩擦布：毛、温度：20℃、湿度：65%RH)

(3)抗菌性試験方法

(a)ハロー法

JIS L-1902に準拠して行った。

(b)菌数測定法

繊維製品衛生加工協議会の加工効果評価試験方法(I)菌数測定法に準拠して行った。

3.2 結果と考察

3.2.1 付着率

加工後の付着率は表7のとおりである。いずれの試験布も、セリシンを樹脂と混合して加工した方が樹脂のみで加工した場合より付着率が高くなった。その増加分としてはセリシンの付着が考えられる。

3.2.2 吸湿率及び帯電圧

加工布を20℃、65%RHの恒温室に放置後重量を測定し、絶乾重量との差から吸湿率を求めた。また、加工布の摩擦帯電圧を測定した。ポリエステルの吸湿率と帯電圧の測定結果を表8に示す。

表7 付着率

加工方法	付着率(%)	
	絹	ポリエステル
セリシン加工	12.3	3.1
EDGE加工	9.2	2.1

表8 ポリエステルの吸湿性と帯電性

加工方法	吸湿率(%)	帯電圧(kV)
セリシン加工	1.05	0.9
EDGE加工	0.84	2.1
未加工	0.67	3.9

表9 ポリエステルの抗菌性

加工方法	洗濯回数	ハロー幅	菌数測定法
	(回)	(mm)	増減誤差
セリシン加工	—	5.3	2.6
	10	2.0	3.6
	20	1.5	4.8
EDGE加工	—	4.0	4.5
	10	4.0	3.8
	20	1.0	1.0

ポリエステルにセリシンを用いて加工すると、吸湿率が向上するとともに、帯電防止効果のあることがわかった。

3.2.3 抗菌性

ポリエステル加工布と、洗濯処理を10～20回繰り返し行ったものを試験布として抗菌性試験を行った。繊維製品の抗菌性試験方法(JIS L-1902)のハロー幅(mm)と、菌数測定法の増減値差を表9に示す。いずれの試験布も抗菌効果のあることがわかった。

3.3 セリシンの有効利用法に関するまとめ

セリシンの有効利用の一例として、セリシンを繊維加工剤として用いて加工を行ったところ、ポリエステルの吸湿率と帯電性を改善することができた。

4 総括

セリシンの分離回収方法については、凍結解凍法が効率的な回収法と考えられるので、今後は実用化の検討を行い、早期に実用化していく必要がある。

セリシンの有効利用法に関する研究はまだ緒についたところであり、今後も繊維加工剤としての加工方法等の検討を継続して行うとともに、他の利用法についても検討する必要がある。

最後に、本研究を推進するに当たり格別な御配慮と御指導をいただいた工業技術院物質工学工業技術研究所有機材料部 平谷 和久部長、名古屋工業技術研究所セラミックス応用部 芝崎 靖雄部長及び御協力いただいた共同研究機関の岐阜県紙業試験場、三重県工業技術センター、広島県立東部工業技術センターの研究員の方々に対して深く感謝します。

参考文献

- 1)加藤 弘：絹繊維の加工技術とその応用(繊維研究社 1987)29～35
- 2)早川 潔ら：京都府中小企業総合センター技術情報 No.197(1992)3
- 3)岡川 逸郎：昭和55年度京都府織物指導所研究報告(1980)31
- 4)日本熱測定学会編：熱分析の基礎と応用(リアライズ社 1994)50
- 5)F.Franks:PROTEINBIOTECHNOLOGY(培風館 1996)349
- 6)北條 舒正：続絹糸の構造(信州大学繊維学部 1980) 392
- 7)浜岡 容子ら：京都府織物指導所研究報告 No.31 (1997)13