

絹セリシンの回収・有効利用技術開発

—回収の実用化—

田 中 裕 美*
片 山 哲 郎**
山 崎 正 夫**

凍結解凍法によりセリシンを回収する方法を確立し、実用化へつなげるためのテストプラントを試作して実際にセリシンの回収を行ったところ、無薬剤精練でも仕上精練を行うことにより反物の仕上がりには問題なく、実際に反物からセリシンを粉末として回収できることが分かった。

1 はじめに

絹セリシントタンパク質は高価な絹繊維の4分の1を占めるにもかかわらず、精練時に排水中に廃棄され環境汚染物質ともなっている。しかし近年、このセリシントタンパク質は、アトピー性皮膚炎の抑制に効果が認められたり¹⁾、その保湿効果²⁾により化粧品の原料として利用されたりするなど有効タンパク質として注目されている。

平成8年度技術開発研究費補助事業「未利用天然タンパク質の回収・有効利用技術に関する研究」において、絹セリシンの効率的な回収法として無薬剤精練と精練廃液の凍結解凍法を開発した³⁾。本方法は、まず従来のアルカリ精練のかわりに無薬剤高温精練法を用いることによって、精練中のセリシンのアルカリ加水分解を防ぎ、更にセリシン水溶液を緩速に凍結後解凍し、セリシンを分離回収する方法である。

本年度は、課題対応新技術開発事業、(環境・リサイクル技術分野)「絹セリシンの回収・有効利用技術開発」の一環として、これまでに開発した方法を使い、セリシンを高品質、低コストで回収するテストプラント(図1)を製作して運転試験を行った。

2 材料

2.1 試料

試験糸(平均繊度:30.39 デニール、日本産繭)、試験布(変り古代ちりめん、変り三越ちりめん、紋意匠ちりめん)

2.2 試薬

試薬は、すべて特級(和光化学)を用いた。

2.3 機器

高圧蒸気処理装置(日阪製作所、RCS-60/10SR)、恒温恒湿機(田葉井製作所、PR-1)、高速液体クロマトグラフ(HPLC)(島津製作所、LC-10A)、プログラムコンピュータフリーザ(SY-LAB社、アイスキューブ1810)、限外濾過装置(日本ボール株式会社、ミニセット)、窒素測定装置(住友化学、GST-16N)、小型遠心分離機(コクサン、H-112型)、温度記憶計(佐藤計量器製作所、SK-L200T)、粒度測定機(島津製作所、SALD-2000A)

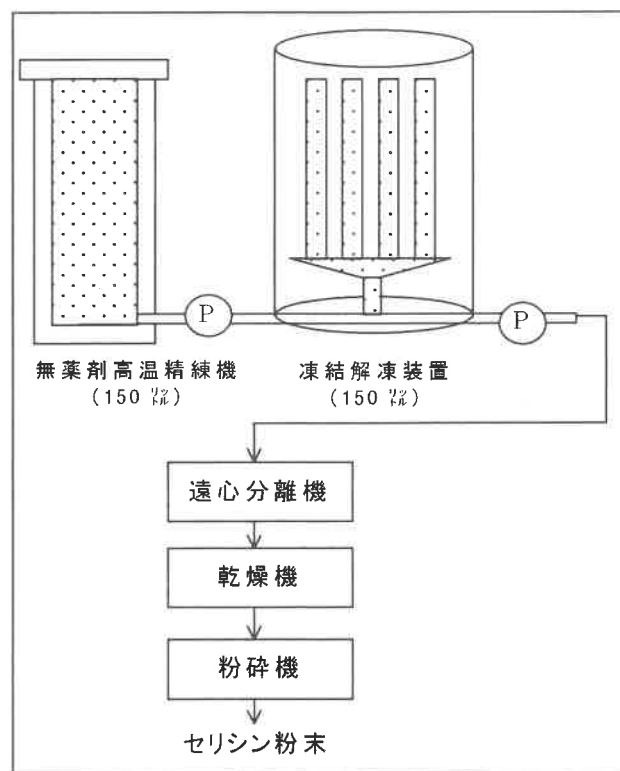


図1 セリシン回収の工程

* 技術課技師

** 技術課主任研究員

3 方法

3. 1 精練

試験布を耐圧ビンに入れ、沸騰水を用い、高圧蒸気処理装置で精練を行った。特記のない場合は浴比 1:40、精練温度 120℃、精練時間 30 分とした。

3. 2 セリシンの平均分子量の測定

HPLC で、GPC カラム (Asahipak・GS-520HG) 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 + 0.3M NaCl (pH 7.0)、検出器；紫外分光光度計 SPD-10Ai (測定波長 210nm) の条件で測定した。分子量計算は、溶出曲線のピーク時間を、あらかじめ分子量マーカー (MW-Marker, オリエンタル) を使って作成した検量線にあてはめて行った。

3. 3 精練条件の検討

2 種類の試験布 (変り三越、変り古代: 36cm × 5cm) について各条件にて精練を行った。精練前後の布の絶乾重量変化から練減率を計算し、精練液を HPLC 分析することにより平均分子量を求めた。



図 2-A 無薬剤高温精練機

<主な仕様>

種類・型式	角型精練機 LK-3
寸法 (内寸, mm)	360W × 770D × 710H
内容積	0.194m ³
有効容積	0.148m ³
最高使用圧力	0.2MPa
制御方式	シーケンス制御
蓋開閉方式	締め付け手動 開閉自動

3. 4 凍結条件の検討

ステンレスのパイプを用いて作成した容器 (直径 7cm または 11cm; 高さ 20cm) とポリプロピレンの容器 (直径 9cm) に精練液をそれぞれ 600ml ずつ入れて、プログラムフリーザを用いて凍結させた。プログラムフリーザの槽内温度を -5℃、-10℃ に一定にして、液中の温度変化を記録計を用いて記録した。凍結終了後はただちに解凍、濾過してセリシンを分離し、絶乾重量を測定して回収率を計算した。



図 2-B 凍結解凍装置

<主な仕様>

外観寸法 (mm)	2200W × 3000D × 2562H
有効容積	約 178m ³ (SUS パイプ 148m ³ マニホールド及び配管 約 30m ³)
重量	400kg
温度制御	シーケンサ直結型 電子温度調節ユニット
冷凍方式	空冷式 冷凍チラーユニットと強制送風
解凍方式	温水 (20℃ 以上) 強制循環

3. 5 同浴複数回精練

約 5g の試験布を耐圧ビンに入れ、浴比 1:50 で高圧蒸気処理装置で 120℃30 分間処理を行い、同じ溶液で更に次の試験布の精練を繰り返した。セリシン濃度は、TN(全室素量)測定により算出し、セリシン分子量は HPLC を用いて測定した。

3. 6 限外濾過濃縮

オメガシリーズ(膜面積 0.07m²、10K、スクリーンチャンネルタイプ)の濾過膜を用いて濃縮試験を行った。運転条件は供給圧 0.2MPa、還流圧 0.05MPa、pH 7、40℃とした。

3. 7 セリシン残留油脂分の測定

円筒濾紙に粉末化したセリシンを入れ、n-ヘキサンを用いてソックスレー抽出器で 8 時間抽出したときの絶乾重量変化より算出した。

3. 8 精練前処理法(ソーピング)試験

精練前に油脂分等の不純物を除去するために精練前処理を行った。試験布(変り三越、変り古代、紋意匠)を用い、温度 60℃、80℃、100℃にて水のみによる前処理を行った。60℃、80℃は振盪式の恒温槽中、100℃は還流式のフラスコ中で、浴比 1:50 でそれぞれの時間処理し、試料の絶乾重量の変化より減量率を求めた。また、処理後の試料をソックスレー抽出器に入れ n-ヘキサンで 8 時間抽出したときの絶乾重量の変化から油脂分を算出した。

3. 9 テストプラントの運転試験

図 2-A、B のような無薬剤高温精練機及び凍結解凍装置によりなるテストプラントを実際に運転し、セリシンを回収した。

4 結果と考察

4. 1 精練条件の検討

2 種類の試験布で精練の試験を行った結果を図 3 に示す。高温で精練するほど短時間で精練が進行するが、得られるセリシンの分子量は低下してしまう。また図 4 に示すように、セリシンの分子量が 100,000 以上であれば高い回収率でセリシンの回収が可能になるが、分子量が 100,000 を下回ると急激に回収率が低下することが分かった。したがって、分子量が 100,000 以上と分子量低下が小さく練減率も最大となる精練条件としては、120℃~125℃30 分間が適当であると考えられる。

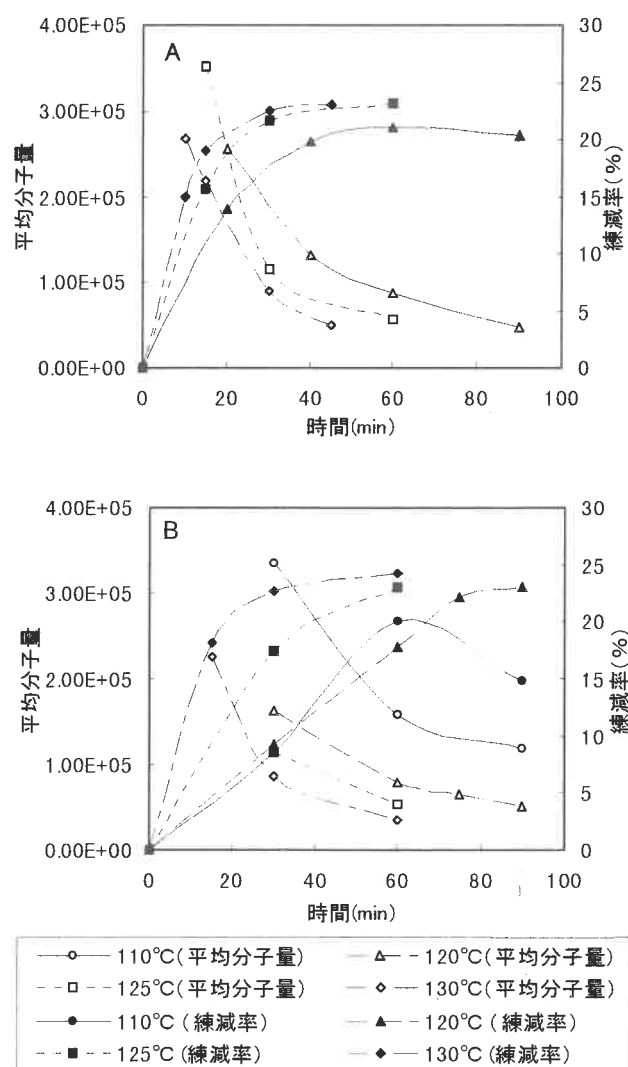


図 3 精練時間と練減率・平均分子量
A: 変り三越、B: 変り古代

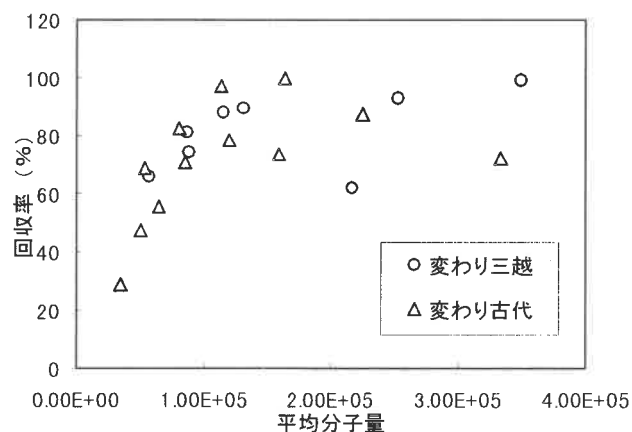


図 4 平均分子量と回収率の関係

4. 2 凍結条件の検討

各凍結条件における温度変化とセリシンの回収率を図5-A、Bに示す。容器の材質がステンレスの場合とポリプロピレンの場合とでは凍結の進行速度に違いが見られ、ステンレスの方が熱伝導が良いため速く凍結する。槽内温度を -5°C としてゆっくり凍結させた場合はセリシンの凝集は良好で分離しやすいのに対し、回収率には差がないが、槽内温度を 10°C にし短時間で凍結を行うと解凍後のセリシンの凝集状態が悪くなり、ろ過での分離性が悪く脱水がしにくくなった。試作するテストフラントにおいては、メンテナンス・耐久性の面からステンレスハイツを用いる方が望ましいと考えられる。また凍結条件としては、 -5°C で8時間以上かけてゆっくりと凍結させるのが適当と思われる、テストフラントでのセリシン回収が可能であると示唆された。

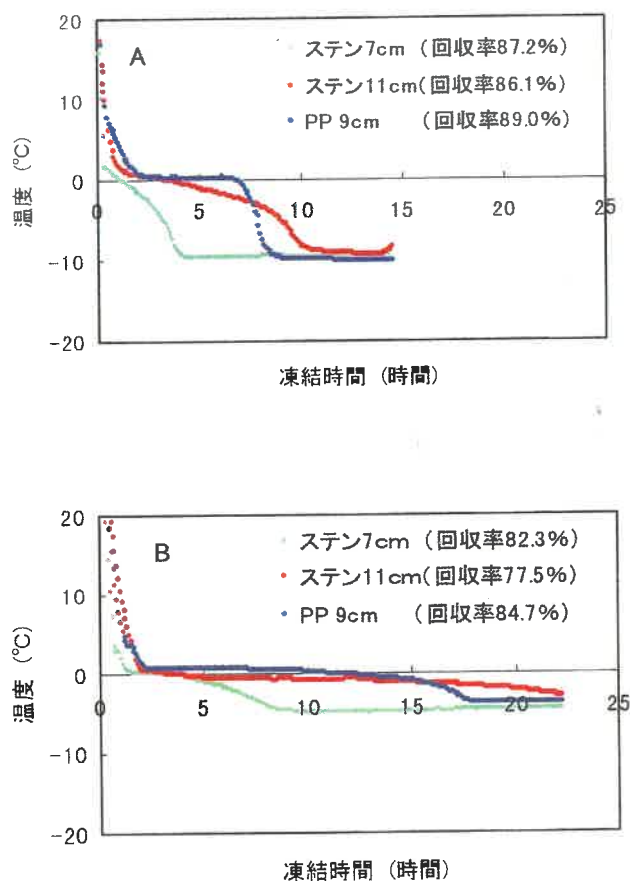


図5 凍結中のセリシン水溶液の温度変化
A:凍結温度 -10°C 、B:凍結温度 -5°C

4. 3 同浴複数回精練

同じ液で4回精練することによりセリシン濃度を2%以上にまで上げることができたが、平均分子量は低下した(図6-A)。HPLCの溶出曲線(図6-B)からも分かるように、分子量の幅が大きくなり、分子量の小さいものが増加している。練減率は、精練1回目16.8%、2回目16.1%、3回目15.8%、4回目16.4%で、4回目までは精練が可能であると思われる。また、セリシンの回収率は60%とまずまずの値であり、この方法を採用できる可能性があると思われるが、得られるセリシンの分子量が小さくなり、バラつきが生じるのが問題点である。

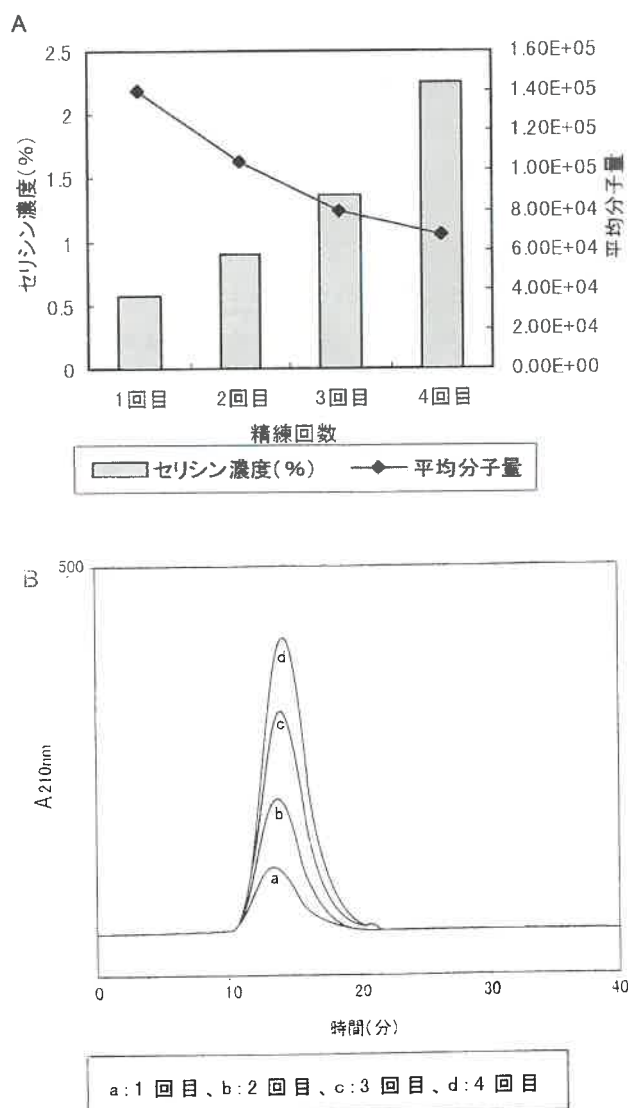


図6 同浴精練における精練液中のセリシン濃度と平均分子量の変化(A)、及び HPLC 溶出曲線(B)

4. 4 限外濾過濃縮

40℃においてゲル化が生じるまで限外濾過による濃縮を行ったところ表 1 のような結果になった。セリシンの分子量が 100,000 以上の溶液は、セリシン濃度が 1.5~2% でゲル化した。一方セリシンの分子量が 100,000 より小さい溶液は、なかなかゲル化せず高濃度まで濃縮された。また、限外濾過によってベレンス^{注 1)}は濾液側に排除され、濾液がベレンスの色に着色しているのが確認された。更に回収したセリシンの油脂分も、濃縮なしのものが 4.2% であったのに対して濃縮後のものは 1.6% にまで下がった。

表 1 の 5 の濃縮前後の溶液について凍結試験を行ったところ、セリシン濃度が 0.4% から 3.5% になると、多少凍結に時間がかかることが分かった(図 7)。また、セリシンの回収率については、濃縮前も濃縮後も約 90% でほぼ同じであった。

以上より、限外濾過がセリシン溶液の濃縮と油脂分・ベレンス等の除去に有効であることが示された。

4. 5 精練前処理法の検討

3種の試験布について温水による前処理を行ったところ、図 8-A~F のような結果が得られた。100℃の処理では、セリシンの溶解・脱落が多く、好ましくない。60℃と 80℃とでは減量率にはあまり差がみられないが油脂分の除去率に差がでてくる生地もある。これらの結果より 80℃10 分間以上の前処理が効果的であると考えられるが、いずれにしても温水のみでの前処理では、すべての油脂分を除去することは難しいと思われる。

表 1 セリシン溶液の限外濾過による濃縮

	分子量	セリシン濃度 (%)		濃縮率 (倍)
		濃縮前	濃縮後	
1	173,000	0.381	1.75	4.59
2	152,000	0.266	2.03	7.63
3	128,000	0.497	1.66	3.34
4	113,000	0.427	1.41	3.30
5	84,000	0.403	3.51	8.71

4. 6 テストプラントの運転試験

試験運転中の凍結解凍装置内は、図 9 のような温度変化を示した。計 13 回の運転試験を行ったが、セリシンの回収率は最高でも 44.1% と低いものであった。回収率が低いのは、凍結解凍後に装置を開け内部を確認したところ、分離されたセリシンが凍結解凍装置の内部に残留して、すべて回収されていないため、装置の構造上の問題であることが分かった。今回の試験運転の結果を以下にまとめた。

<最適精練条件>

精練前処理: 温度 60℃、時間 30 分
無薬剤高温精練: 温度 120℃、時間 30 分

<セリシン分子量>

120,000~150,000

<セリシン回収率>

最高で 44.1%

<セリシン粉末粒度>

メディアン径: 16.473 μm
モード径: 20.716 μm
平均値: 13.680 μm
標準偏差: 0.386

<消費電力量>

高温精練槽: 4.2kWh/1 サイクル
凍結解凍装置: 50.9kWh/1 サイクル

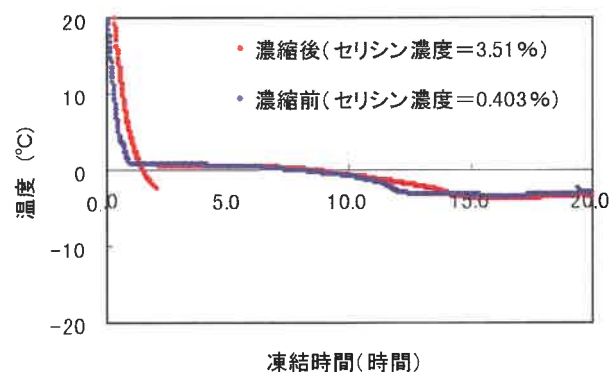


図 7 濃縮前後の凍結曲線の変化

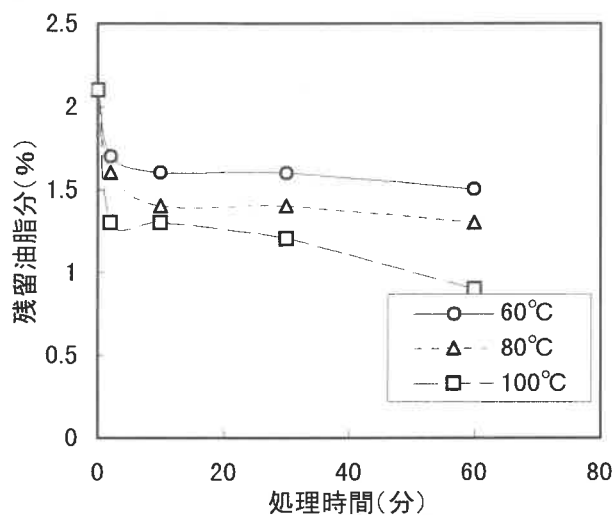


図8-A 前処理時間と残留油脂分
(変わり三越)

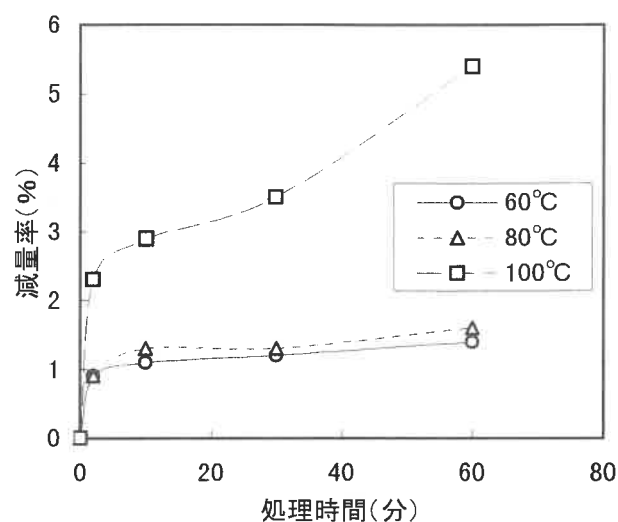


図8-B 前処理による減量率(変わり三越)

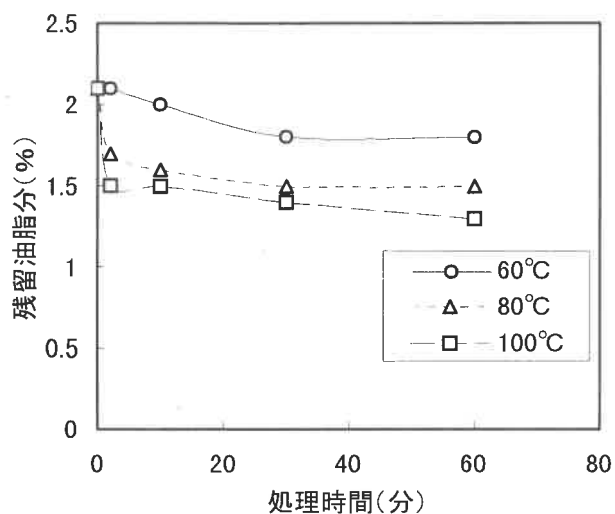


図8-C 前処理時間と残留油脂分
(変わり古代)

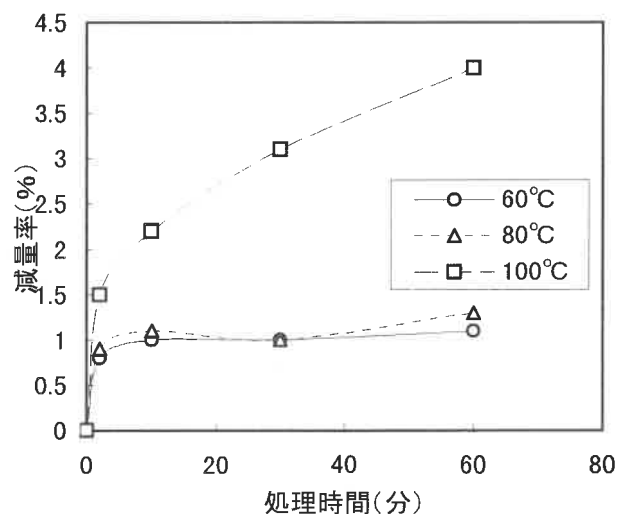


図8-D 前処理による減量率(変わり古代)

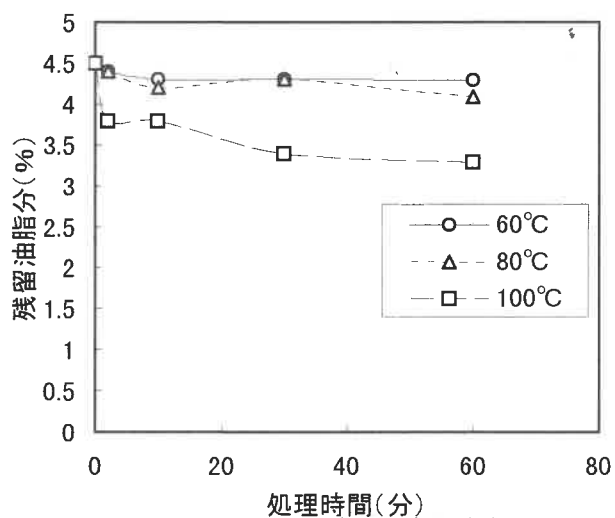


図8-E 前処理時間と残留油脂分
(紋意匠)

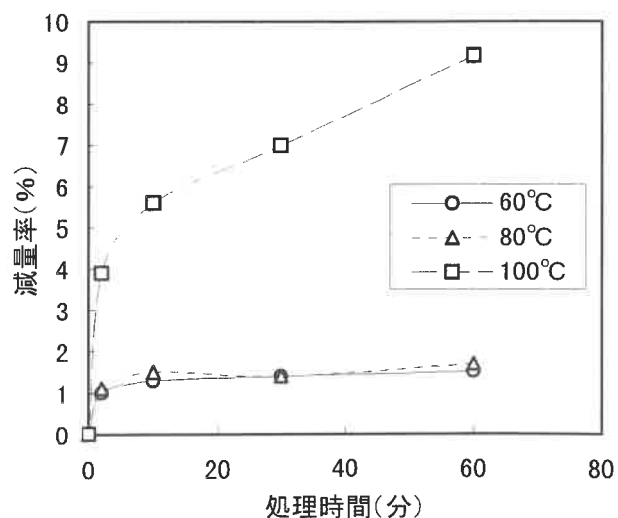
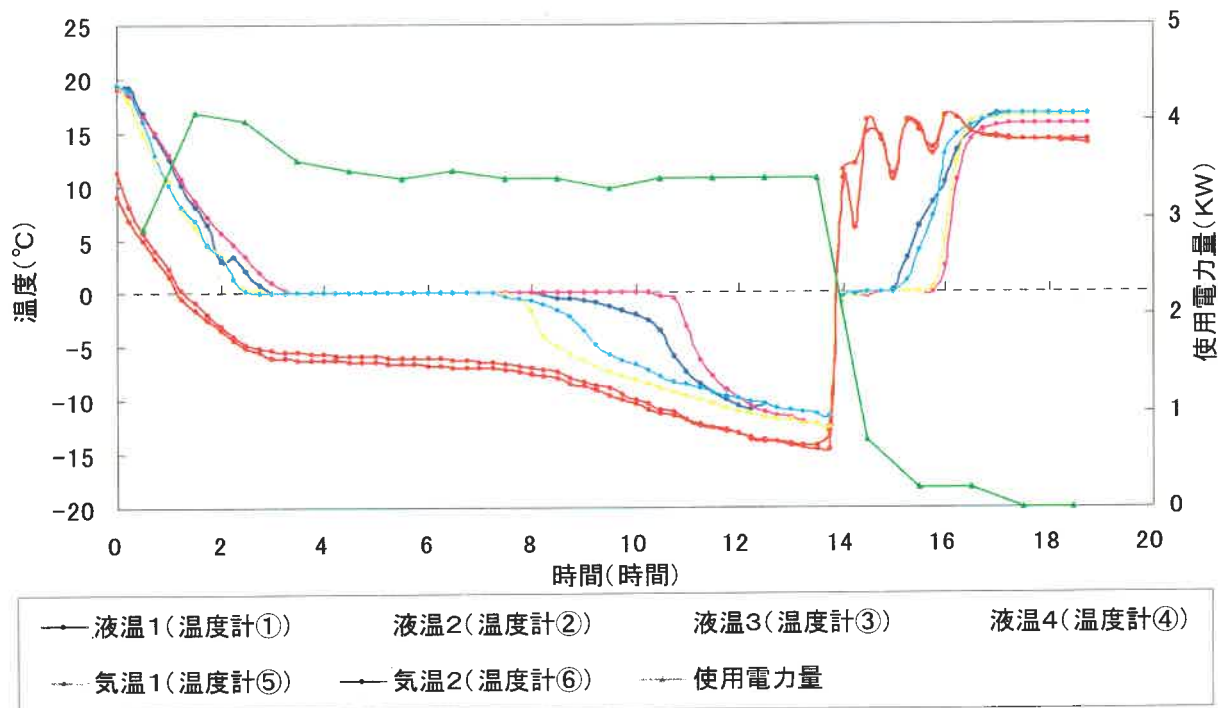


図8-F 前処理による減量率(紋意匠)

A

《運転スキーム》

凍結プログラム開始→温度計①②③④の平均が -5°C になるまでフルパワーで冷凍→
2時間放置→解凍プログラム開始



B

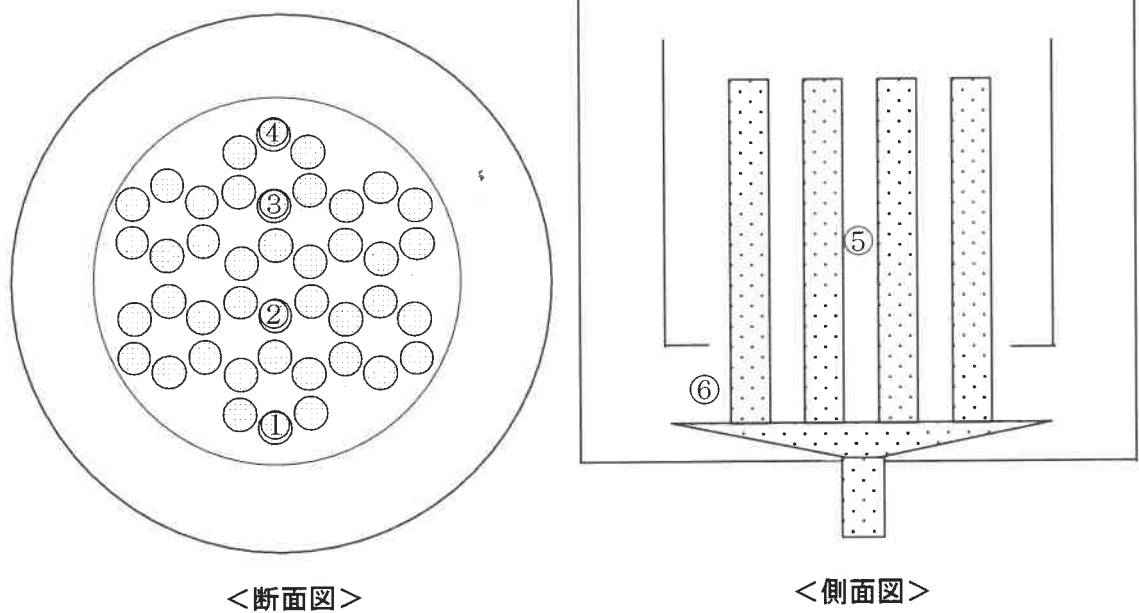


図9 凍結解凍装置内の温度変化(A)と温度計の位置(B)

5 まとめ

今回 3 反の反物を精練できる規模のテストプラントによって、実験室レベルでの研究の成果を実際に確認することができた。無薬剤精練でも仕上げ精練を行うことによって、反物の仕上がりには問題なく、製品としての価値を失わずセリシン回収が可能になることが分かった^{注 2)}。

また、精練液中のセリシン濃度を上げる方法として、同浴で数回の精練を行う方法や、限外濾過を利用する方法が有効であることが分かった。

しかし一方で、いくつかの問題点もある。まず第一に、セリシンの回収率の低さである。分離されたセリシンが凍結解凍装置の内部に残留したことが原因であり、装置の構造上の問題で、改造する必要がある。

第二に回収したセリシン粉末に油脂分が残留する点である。食品や医薬品に利用するためには等閑に付せない問題であるが、利用分野によっては問題にならない場合もある。また、限外濾過によってもかなりの不純物が取り除かれることが分かっている。

今後はこれらの問題点を改善するとともに、回収されたセリシンの有効利用について検討を進める必要がある。

注 1) ベレンスとは、異なった品種やロット、混紡撚糸の撚り方向等作業工程中における混合や混入を防ぐため、繊維が簡単に識別できるように用いる識別着色剤である。

注 2) 丹後織物工業組合中央加工場の試験結果による。

6 参考文献

- 1) 加藤範久ら:『新規バイオ素材としての絹タンパク質セリシン』 *BIO INDUSTRY*, 15, 15-20 (1998)
- 2) Rainer Voegeliら:『セリシンの皮膚保湿・抗シワ効果』 *FRAGRANCE JOURNAL*, 70-74 (1998)
- 3) 浜岡容子ら:平成 8 年度技術開発研究補助事業成果普及講習会用テキスト, III (1997)