

天然素材による生糸のセリシン定着加工（第1報）

渡辺 誠・上垣良信

Sericin Fixation of Raw Silk by Natural Materials (1st Report)

Makoto WATANABE and Yoshinobu UEGAKI

要 約

天然素材によるセリシン定着条件を確立するため、タンパク質の変性を引き起こす成分（タンニン類）を有する各種植物抽出エキスを用いて、セリシン定着性能を比較評価した。市販されている代表的な天然タンニンエキスである、ミモザ、ゲブラチョ、チェストナット、ミラボラムについて検討した結果、最も効果のあったのはミモザで、石けん精練による減量率は12%であった（未処理は約25%）。また、草木染め材料のうちタンニン類の含有量が高い、阿仙、タンガラ、ゲンノショウコ、柿渋エキスについて検討した結果、柿渋エキスでミモザと同程度の効果が認められた。

1. 緒 言

多くの絹織物は、石けんや酵素を用いた精練によって生糸の周囲の蠶状タンパク質であるセリシンを除去し、残ったフィブロインタンパク繊維を用いている。一方、シャリ感のある絹織物を得る目的で、セリシンを除去しない生糸使いの織物も一定の市場を有しているが、生糸のセリシンは非常に堅ろう性が悪く、染色や洗浄の工程で脱落しやすいことから、これを防止する目的で定着加工が行われている。セリシンの定着加工には、タンニン酸を用いた方法が知られているが、単独では効果が低いため吐酒石や重クロム酸カリといった薬剤を併用する必要がある。また、ホルムアルデヒドやシアヌール酸塩およびその誘導体などの薬剤を用いる方法もある。近年、環境に配慮した製品作りへの消費者の関心の高まりから、化学品を避けたモノづくりが支持されており、染色においても草木染め製品が注目されている。そこで本研究では、セリシン定着加工において現在使われているような薬剤を用いず、天然素材のみでの加工法について検討することとした。

2. 実験方法

2-1 セリシンの水による溶出

本実験および以下の全ての試験において、生糸（21^中/2）は、約3gのカセ状の糸を用いた。また、処理は、染色試験機 MINI-COLOR（㈱テクサム技研）により行った。D.W.（蒸留水）200mlと生糸を MINI-COLOR の試験ポットに投入し、60～100°Cの範囲で1hそれぞれ処理したときの処理前後の重量減少率を測定した。なお、重量測定は、全ての実験において、試料を一旦105°Cの乾燥機で絶乾状

態とした後にデシケーター中へ移し、室温まで冷却してから行うこととした。処理により溶出されたセリシンは、限外ろ過器ナノセップ 3K（Pall co.）を用いて遠心濃縮した後に、5～20%のグラジエントゲル（アト一株）による SDS-PAGE を行い、イージーステインアクア（アト一株）による染色によってタンパク質のバンドを検出した。

2-2 タンニン酸の処理効果

タンニン酸（関東化学㈱）は、各種濃度（0～8g/200ml·D.W.）で調製した。生糸を調製した各濃度のタンニン酸溶液にそれぞれ投入し、70°C×1h 処理してから水洗・乾燥後に重量を測定した。引き続いてタンニン酸処理後の生糸は、100°C×1.5h の石けん精練（マルセル石けん 5g/L、トリポリリン酸ソーダ 2g/L）を行い、温水で十分水洗してから再度乾燥して重量測定を行った。

2-3 市販のタンニンエキスの処理効果

ミモザ、ゲブラチョ、チェストナットおよびミラボラムの4種の市販植物タンニンエキス粉末（全て川村通商㈱）3gを、それぞれ200mlのD.W.に溶解後、生糸を投入して70°C×1h 処理を行った。処理後の生糸は、2-2 の石けん精練以降と同様の操作を行って重量を測定した。

2-4 タンニン含量の高い草木染め材料の処理効果

阿仙（㈱誠和）とタンガラ（㈱誠和）は、それぞれ3gを200mlのD.W.に溶解して処理液とした。五倍子（㈱誠和）とゲンノショウコ（自家採取乾燥品）は、6gを1h熱水抽出し、ろ過した抽出液をD.W.で200mlに希釀して処

理液とした。柿渋エキス（藍熊染料株）および無臭柿渋エキス（藍熊染料株）は、それぞれ 100ml を D.W.100ml で 2 倍に希釈して処理液とした。調製した処理液による生糸の処理と評価は、2-3 と同様に行った。

3. 結果および考察

3-1 セリシンの水による溶出

表 1 に、各温度の水で処理した生糸の減量率を示した。温度が高いほど減量率が増大する傾向が認められたが、 $100^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ の処理でも減量率は 6%程度であった。同じ生糸を石けん精練すると約 25%の減量率となることから、アルカリがセリシンの脱落に効果的であることがわかる。生糸のセリシンは、 $30 \times 10^4 \sim 40 \times 10^4$ の高分子量の値が報告^{1,2)}されているが、精練により加水分解し低分子化されながら溶解する。アルカリを用いず、水のみで高圧高温精練（ $100^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ ）した場合においても、 10×10^4 程度に低分子化することが示されている³⁾。本実験において、処理後の各温度の抽出水を、SDS-PAGE で確認した結果（図 1）， 60°C 処理では、分子量 5.5×10^4 付近にバンドが確認されたが、それ以上の温度の処理では、明瞭なバンドを確認することができなかつた。これは、温度が高くなるに連れて加水分解が順次進行しているため、一定の分子量を示すバンドが認められなかつたものと考えられた。なお、比較のため分子鎖の切断を抑制しながらセリシンを可溶化する条件である 8M 尿素水溶液により溶出を行い、同様の条件で SDS-PAGE を行った結果（図 1 レーン 6），分離不能なゲル上端部、分子量 25×10^4 および 14×10^4 の高分子量バンドと、それより小さな分子量のバンドが複数検出された。これらのうち、高分子量域のバンドは、既に報告⁴⁾されているセリシンの分子量 40×10^4 , 25×10^4 および 15×10^4 に相当するものと思われた。

3-2 タンニン酸の処理効果

表 2 は、各種濃度のタンニン酸で生糸を処理したときの增量率とその後の石けん精練による減量率をまとめたものである。処理するタンニン酸の濃度を上げることにより処理後の生糸の重量も増大した。そして、タンニン酸による增量が大きい生糸ほど精練による重量減少が抑制された。高濃度のタンニン酸溶液で生糸を処理すれば、精練などの後工程に対してある程度の抵抗性を確保することは可能であったが、実用を考えると処理する生糸の重量より多くのタンニン酸を使用すること（本実験では 3g を超える量）は、実用的ではない。 100% o.w.f.のタンニン酸濃度で生糸を処理した場合、従来法である吐酒石による後処理を行うと、精練による減量率は数%程度であったが、これを行わない場合には、減量率は 15%程度の値であった（データ

表 1 生糸の水処理における温度と減量率の関係

処理温度(°C)	60	70	80	90	100
減量率(%)	1.5	1.9	2.6	3.1	5.8

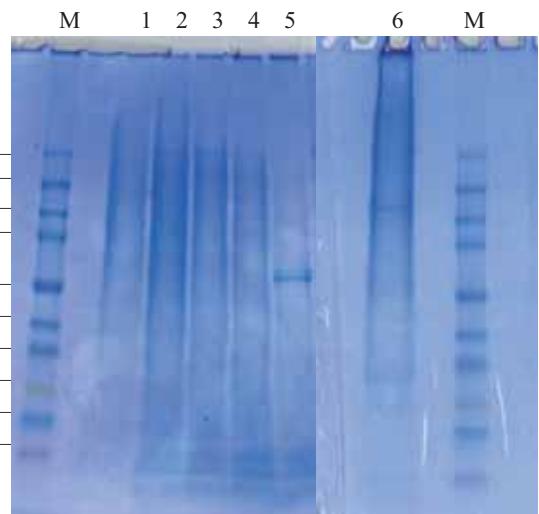


図 1 各温度で水抽出したセリシンの SDS-PAGE
レーン 1 : 100°C , レーン 2 : 90°C , レーン 3 : 80°C ,
レーン 4 : 70°C , レーン 5 : 60°C , レーン 6 : 8M 尿素
抽出, M : 分子量マーカー

表 2 生糸の增量率とその後の精練による減量率に及ぼす
タンニン酸処理濃度の影響

タンニン酸濃度 (g/200ml・D.W.)	0.0	0.4	1.0	2.0	4.0	8.0
タンニン酸処理 による增量率	-2	6	14	20	26	32
タンニン酸処理 後の精練による 減量率(%)	26	25	21	17	12	7

表 3 タンニンエキス処理後の精練による生糸の減量率

タンニンエキス	ミモザ	チェストナット	ミラボラム	ゲブラチヨ
減量率(%)	12	16	21	25

未掲載）。従って、タンニン酸単独での処理は、難しいものと考えられた。

3-3 市販のタンニンエキスの処理効果

市販の各種タンニンエキス粉末を用いて処理した生糸の石けん精練による減量率をまとめた結果を表 3 に示した。その結果、縮合型タンニンであるミモザが最も低い減量率 12%を示し、次いでチェストナットが 16%であり、その他の 2 種はほとんど効果が認められなかった。

3-4 タンニン含量の高い草木染め材料の処理効果

草木染めに使用されている植物の中で、タンニン含量が高いものを選定して試験をした結果、柿渋エキスおよび無臭柿渋エキスで処理することで、ミモザと同程度の減量率の値を得ることができた（表4）。しかしながら、この値は、多量なエキスの使用量条件（3gの生糸に対して100ml使用）で得られたものであることや、図2に示すように処理後の生糸の色斑が激しいことから実用は困難と思われた。

現在、ある種の植物の葉から抽出したエキスで生糸を処理することで、石けん精練による減量率が5%程度の結果が得られている。図3は、生糸を100°Cおよび90°Cの熱水処理したときのセリシン溶解液に、このエキスを添加したときの様子である。熱水処理により可溶化したセリシンが、エキスの添加により不溶化して沈殿していることが分かる。今後は、こうした有効と思われる植物エキスを含め、引き続き検討する予定である。

4. 結 言

天然素材のみの処理による生糸のセリシン定着加工について検討した結果、高濃度のタンニン酸や柿渋エキス処理で、一定の効果が示された。また、検討した市販のタンニンエキスでは、ミモザが有効との結果を得た。しかしながら、これらの実用化には、使用量の軽減や効果の向上などの課題が残されているため、引き続き処理の最適化や他の素材の利用を検討する必要があると思われる。

参考文献

- 1)Y.Takatsu, H.Yamada, and K.Tsubouchi, *Biosci.Biotechnol. Biochem.*, 66, 2715(2002).
- 2)T.Yamamoto, T.Miyajima, K.Mase, and T.Iizuka, *Bio Review*, 20, 13(2003).
- 3)Y.Hamaoka, S.Kobayashi, S.Asada, M.Yamazaki and K.Hayakawa, Japan Patent Open 131318(1999).
- 4)高須陽子：農業生物資源研究所資料，第7号（2008）。

表4 草木染め素材により処理した生糸の精練後の減量率

草木染め素材	阿仙	タンガラ	柿渋エキス	無臭 柿渋エキス	ゲンショウコ
減量率(%)	25	22	12	10	24



図2 柿渋エキスで処理した生糸

1:柿渋エキス処理, 2:無臭柿渋エキス処理

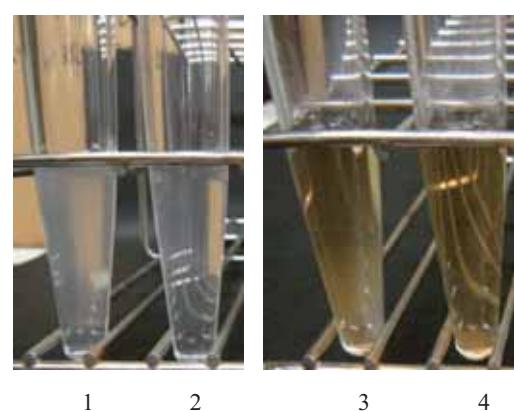


図3 热水抽出されたセリン溶液と

植物エキス添加後の不溶成分析出の様子

1:100°C抽出, 2:90°C抽出,

3:100°C抽出+エキス, 4:90°C抽出+エキス