氏　名	吉　村　由利香（よし むら ゆ り か）
学位(専攻分野)	博　士　(工　学)
学位記番号	博　乙　第　100　号
学位授与の日付	平成13年3月26日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	**酵素を利用した繊維加工技術に関する研究**
審査委員	(主査) 教　授　梶原莞爾 教　授　上田充夫　　教　授　前川善一郎　　福井大学教授　堀　照夫 助教授　浦川　宏

論文内容の要旨

国際競争が激化する現代において、日本の繊維製品が、安価な輸入品と差別化をはかり発展していくためには、繊維加工によって製品の高品質化、高機能化を行い、付加価値の高い製品を造ることが非常に重要である。しかしながら、21世紀に求められる繊維加工とは、これまでのように、環境汚染や大量のエネルギー消費の上に成り立つ加工技術ではなく、繊維の製造・加工から廃棄に至るすべての過程において、地球環境、省エネルギー、安全性を考慮したものでなければならない。

このような背景から、近年、環境への負荷やエネルギー消費が少なく、また、過激な化学薬品を使用しないバイオマテリアルを利用した環境調和型の新しい繊維加工が注目され、積極的な研究開発が進められている。

本研究では、環境調和型バイオマテリアルとして注目されている酵素に注目し、セルロース繊維、羊毛繊維の酵素を用いた改質・機能化加工について検討を行った。さらに、近年、環境保護のため使用溶剤が規制され、洗浄性能の低下が問題視されているドライクリーニングに、洗浄助剤として酵素を応用することを目的に、有機溶剤系における酵素反応について検討した。

まず、セルラーゼを用いたセルロース繊維の減量加工において、種々の助剤が酵素触媒反応に及ぼす影響について検討した。その結果、イオン性を有する直接染料や反応染料、あるいは、界面活性剤などの各種助剤が酵素反応浴に共存する場合、セルラーゼの加水分解反応が阻害され、減量率が低下し、酵素触媒反応に大きく影響を与えることが明らかとなった。また、綿の代表的な表面改質加工であるアルカリマーセル化処理は、セルロース繊維の結晶化度を低下させるため、セルラーゼが作用する非結晶部位が増加し、減量速度が増大することが明らかとなった。また、このように、セルラーゼによる酵素反応では、様々な要因によって反応速度が大きく変化するため、種々の条件下におけるセルラーゼの反応速度を把握することを目的に、セルラーゼの反応速度を表わす擬似一次反応経験式の検討を行った。その結果、セルラーゼの酵素触媒反応は、本研究によって提案された経験式によって、種々の条件による速度変化を的確に表現できることが示された。

次に、羊毛繊維に蛋白質分解酵素プロテアーゼを応用し、羊毛表面のスケール組織を酵素処理することによって防縮性を高める加工について検討した。界面活性剤で前処理した羊毛をプロテアーゼで処理したところ、酵素の加水分解速度は飛躍的に高まり、短時間で高い減量率が得られることが見出された。この酵素反応促進効果は、アニオン性界面活性剤のみに認められ、活性剤前処理を行った酵素処理羊毛は、スケール部が酵素によって分解されるため風合いが著しく向上し、非常に高い防縮性示すことが明らかとなった。また、羊毛繊維の酵素処理に特徴的に生じる強度低下の問題を解決するため、酵素反応阻害性金属

(Cr, Co) を分子内に含む含金属染料に注目し、これら染料が羊毛内部に染着するこのによって生じる羊毛繊維の内部保護作用について検討した。その結果、これらの含金属染料が染着した羊毛は、繊維内部が酵素の加水分解作用から保護され、強度低下が軽減されることが明らかとなった。

次に、有機溶剤系洗浄（ドライクリーニング）における酵素の利用を目的として、有機溶剤系の酵素反応について検討した。有機溶剤中に界面活性剤ミセルを介して可溶化されたプロテアーゼは、基質である蛋白質汚染布に作用して、その洗浄率を著しく増大させた。

この有機溶媒系の酵素反応メカニズムについて、合成基質を用い詳細な検討を行った結果、有機溶媒系における酵素活性は、系に添加された可溶化水量およびそのpHによって大きな影響を受け、系に可溶化される水の量が少ないほど、酵素反応速度は大きくなり、酵素反応の最適pHはアルカリ側にシフトした。この結果より、酵素が可溶化されているwater poolの内部環境は、通常のバルクの水系環境と異なることが推測された。そこで、二種類の環境プローブを用いて、逆ミセル内部の極性について調べた結果、可溶化水量の少ない系では、water pool内の極性はエタノール程度であり、水分子はAOTのイオンヘッドに強く水和されて、その水素結合の状態はバルクの水と著しく異なることがわかった。また、系に添加された水の量w値（w=[H_2O]/[AOT]）に対する水のモル体積変化を調べると、モル体積はw=10付近で極小を示し、AOT逆ミセルは、系に添加される可溶化水量によって、その形状や性質が著しく変化することが明らかとなった。このように極めて特殊な物性を有する逆ミセルを酵素反応場として利用する場合、逆ミセル内部の極性や可溶化水の水和状態によって、酵素の活性部位の解離定数や立体構造が変化することが考えられ、通常の水系と異なった特殊な酵素活性が発現するものと推測される。このような有機溶剤系の特殊な酵素活性の研究は、ドライクリーニングのみならず、様々な分野への応用が可能であり、非常に興味深いと考えられる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、酵素を利用してセルロース系繊維および羊毛繊維を改質加工すること、さらには、ドライクリーニングの工程に、洗浄補助剤として酵素を応用することなどを目的として、それぞれの系の酵素反応を調べ、それらの繊維加工工程への応用の可能性について検討を行ったものである。

セルラーゼ酵素を利用したセルロース繊維の改質の研究においては、染料や界面活性剤などの繊維加工剤の存在、および繊維の結晶性の違いなどが酵素の触媒反応にどのような影響を与えるかについて詳細に検討を行っている。プロテアーゼ酵素を利用した羊毛の改質加工の研究においては、羊毛をあらかじめアニオン系界面活性剤で処理することで、著しく酵素触媒反応が加速されることを見出し、てこの促進効果のメカニズムについて考察し、界面活性剤による羊毛タンパクの変性作用が、促進効果の大きな因子になっていることを明らかにしている。界面活性剤処理と酵素処理を併用することによって、羊毛繊維は強度低下を最大限に押さえながら高い防縮性を付与できる機構を考察している。さらに、ドライクリーニングに関しては、非水溶媒系におけるプロテアーゼ酵素の反応を調べ、界面活性剤逆ミセル内部に酵素を可溶化させれば酵素は触媒活性を示すことを明らかにし、この系がドライクリーニングに応用できることを提案している。酵素をドライクリーニング系に応用すると、従来では困難であったタンパク質などの汚れの除去効率が著しく改善できることを明らかにしている。

これらの一連の研究成果は、繊維の加工工程に省エネルギーで低環境負荷である酵素反応を応用できることを明らかにしたもので、学術的にも工業的にも価値が高い独創的な研究であると判断できる。

本論文の内容は以下に示す12編の論文（内2編は投稿中）として内外の国際学術雑誌に掲載されている。

1．Yurika Tagawa, Mitsuo Ueda, Effect of Enzyme on Detergency in Non-aqueous System, *Sen'i Gakkaishi,* **46**, 530-532 (1990)

2．吉村由利香、金田吉春、上田充夫、平島恒亮、非水洗浄系における酵素による蛋白質汚れの除去、*Chemistry Express*, **7**, 81-84 (1992)

3．Mitsuo Ueda, Akimune Kimura, Yurika Yoshimura, Tomiji Wakida, Zoltan A, Schelly, Investigation of the Micropolarity of Reverse Micelles Using Quinolinium Betaine Compounds as Probes, *Journal of Colloid and Interface Science*, **163**. 515-516 (1994)

4．Hon-Lim Koo, Mitsuo Ueda, Tomiji Wakida, Yurika Yoshimura, Taizo Igarashi, Cellulase Treatment of Cotton Fabrics, *Textile Research Journal*, **64**, 70-74 (1994)

5．Mitsuo Ueda, Hon-Lim Koo, Tomiji Wakida, Yurika Yoshimura, Cellulase Treatment of Cotton Fabrics (Part II: Inhibitory Effect of Surfactants on Cellulase Catalytic Reaction, *Textile Research Journal*, **64**, 615-618 (1994)

6．Mitsuo Ueda, Isamu Ohgoh, Yurika Yoshimura, Tomiji Wakida, Cellulase Treatment of Cellulosic Fabrics, (Inhibitory Effect of Ionic Dyes in Treating Solution), *Sen'i Gakkaishi*, **50**, 554-556 (1994)

7．吉村由利香、村田夏美、澤田和也、上田充夫、フィルムおよび綿布に吸着した蛍光増白剤の簡便な光学的定量法、繊維学会誌、**52**, 32-36 (1996)

8．上田充夫、具　泓林、坪倉考徳、脇山尚久、吉村由利香、王　憲迎、セルロース系繊維のセルラーゼ処理による減量速度の解析、繊維学会誌、**53**, 27-83 (1997)

9．Yurika Yoshimura, Mitsuo Ueda, Hong Cheng, Zoltan A. Schelly, Activity of Bacteria-Originated Protease Subtilisin in Reverse Micelles *Sen'i Gakkaishi*, **53**, 27-38 (1997)

10. Yurika Yoshimura, Ikuo Abe, Mitsuo Ueda, Kanji Kajiwara, Teruo Hori, Zoltan A. Schelly, Apparent Molar ume of Solubilized Water in AOT/Isooctane/Water Reverse Micellar Aggregates, *Langumuir*, **16**, 3633-3635 (2000)

11. Yurika Yoshimura, Ikuo Abe, Mitsuo Ueda, Kazuya Sawada, Kanji Kajiwara, Suppression Effect of Metal Complex Dyes on Tensile-strength Deterioration of Wool by Enzymatic Treatment, *J. Society of Dyers and Colourists*, submitted.

12. Yurika Yoshimura, Keiko Gotoh, Mitsuo Ueda, Kazuya Sawada, Kanji Kajiwara, Effect of Surfactant on Enzymatical Wool Processing, *Textile Research Journal*, submitted.