

## 天然素材による生糸のセリシン定着加工（第2報）

渡辺 誠・尾形 正岐

### Sericin Fixation of Raw Silk by Natural Materials (2nd Report)

Makoto WATANABE and Masaki OGATA

#### 要約

オリーブ葉およびイボタノキ葉の抽出液により生糸を処理することで、石けん精練によるセリシンの脱落防止が可能であったことから、天然素材によるセリシン定着加工が実現できた。葉の状態や抽出方法の違いでセリシン定着の効果は変動を示したが、処理したい生糸の200%owf(乾燥重量)の葉を用いて常温抽出することで、精練による減量率を数%以内に抑えることが可能であった(未処理の場合は約25%の減量)。また、ポリエステル生地上にセリシンを保持させる加工にも応用可能であることが示された。本手法によるセリシン定着加工と草木染めを併用した天然志向のストールの試作を行った。

#### 1. 緒言

一般的な絹織物は、石けんや酵素を用いた精練によって生糸の周囲の蠟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を行ってきた<sup>1)</sup>。今回、オリーブとイボタノキの葉からの抽出液で生糸を処理することで、石けん精練に対するセリシンの脱落が抑制されることが示されたのでここに報告する。

#### 2. 実験方法

##### 2-1 オリーブ葉およびイボタノキ葉抽出液の調製

剪定(秋季)したオリーブおよびイボタノキの枝の葉をそのまま用いるか、室内自然乾燥させた葉を実験に用

いた。葉の粉碎には、ラボミルサーLM-PLUS((株)岩谷産業)を用いた。生葉からの抽出液は、乾燥時に換算して6gとなる生葉重量(オリーブ:12g,イボタノキ:20g)に対して水200mlをそれぞれ加えた状態で粉碎を行い、これをろ過して調製した。乾燥葉については、粉砕機で粉末化した葉6gに対して、水200mlを加えて100℃×60minまたは室温で一日の抽出を行い、これから得られたろ液を実験に用いた。

##### 2-2 セリシン定着試験

試験には、約3gの小カセ状の生糸(21<sup>#</sup>/2)を105℃で乾燥させた後にデシケーター中で放冷したものを用い、小型の染色試験機MINI COLOR((株)テクサム技研)により処理(浴比1:50~67)を行った。生葉抽出液による生糸の処理は、37℃×60min→60℃×60min→100℃×30minの3段階昇温処理とした。乾燥葉抽出液による処理は、60℃×60min→100℃×30minの2段階昇温処理とした。処理後の生糸は、水洗した後に表1の各種精練剤による精練と温水洗浄を行い、105℃乾燥した後にデシケーター中で放冷してから重量を測定して、処理前の重量との差をセリシンの減量率とした。

表1 絹の各種精練方法

精練方法	処理液組成	処理条件
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	100℃×90min
ソーダ精練	炭酸ナトリウム:3g/L	100℃×90min
酵素精練	アルカラーゼ2.5L(ノボザイムジャパン株): 1g/L	60℃×60min →100℃×
市販精練剤	キヌパーK(洛東化成工業株):3g/L	90℃×30min

### 2-3 セリシン付与加工

生糸に水を加え、120℃×60min 処理を行ったときの可溶性成分をセリシン溶解液とし、濃度を約 20mg/L に調製した。この溶液に JIS のポリエステル添付白布（約 2.5g/枚）2 枚を浸漬して乾燥させる操作を 8 回行った。処理後の布 2 枚のうち 1 枚は、乾燥葉オリーブ熱水抽出液により 60℃×60min→100℃×30min 定着処理を行い、その後 2 枚同時に Kayanol Milling Blue BW により染色（100℃×15min）と水洗、乾燥を行った。

### 2-4 試作

試作品の生地は、たてよこ生糸使いのオーガンジー生地を、必要に応じて絞りなどを施して用いた。セリシン定着用の処理液は、乾燥葉の粉末を室温で 1 日水により抽出してろ過したものを用いた。乾燥葉の使用量は、オリーブが 200%owf、イボタノキでは 100%owf とした。処理条件は、60℃×60min→100℃×30min とし、石けん精練した後に媒染<sup>2)</sup>と草木染めによる染色を行った。なお、媒染剤には、明ばん (Al)、酢酸銅 (Cu)、硫酸第一鉄 (Fe) を用い、草木染めには西洋茜、ヘマチン、クチナシなどを染材として使用した。

## 3. 結果および考察

### 3-1 セリシン定着試験

表 2 は、オリーブ葉とイボタノキ葉から各種調製法により得た抽出液で生糸を処理（乾燥重量で 200%owf）し、石けん精練した後の減量率を示した結果である。熱を加えない抽出法では、どの条件でも数%以内の減量率に抑えることが可能であった。これに対して熱水抽出液で処理した場合には、セリシン定着の効果が低い傾向が示された。

表 2 オリーブおよびイボタノキの葉からの各種抽出液で処理した生糸の減量率

植物	状態	抽出法	減量率(%)
オリーブ	生	常温	2.1
		熱水	10.4
	自然乾燥	常温	1.4
イボタノキ	生	常温	1.0
		熱水	15.1
	自然乾燥	常温	0.0

表 3 は、葉の使用量と処理による生糸の増量率および石けん精練後の減量率の関係を、自然乾燥させたオリーブ葉からの熱水抽出液を用いて調べた結果である。葉の試料量を増やすことで処理後の生糸重量は増加し、その

後の精練による減量率は減少する傾向が示された。処理による生糸の増量は、反応・付着する成分が葉の使用量の増加に応じて増えていることを示しているが、その量は数%以内と小さいことから、石けん精練による減量率の低下は、抽出液の処理により生糸のセリシンの脱落が防がれていることが主因と考えられる。熱水抽出は、常温抽出に比べセリシン定着の効果が低いものの、使用する葉の量を増やせば効果を高めることが可能であったことから、迅速な加工を要求される場合には有効と思われる。

表 3 オリーブ葉使用量と処理後の増量率および精練後の減量率の関係

オリーブ葉使用量 (%owf)	処理後増量率 (%)	精練後減量率 (%)
100	-0.7	19.5
200	0.9	6.9
300	2.3	3.1
400	2.9	1.7

表 4 は、乾燥したオリーブ葉の熱水抽出液で処理（200%owf）した生糸について、各種精練法による減量率の違いをまとめたものである。本法により処理した生糸は、酵素精練に対してはセリシン定着の効果は認められなかった。また、アルカリ精練の中でも過精練となりやすいソーダ精練に対しても効果は低かったが、石けん精練と市販精練剤に対しては有効であることが示された。

表 4 オリーブ抽出液処理後の生糸の各種精練方法と減量率の関係

精練方法	減量率 (%)
石けん精練	11.0
ソーダ精練	22.7
酵素洗練	23.4
市販精練剤	10.6

本法によりセリシン定着処理された生糸は、茶褐色に変色する。そこで、処理後の生糸の漂白試験を行った。その結果、ヒドロサルファイトナトリウムによる漂白処理は、漂白が不十分であった。一方、過酸化水素による漂白は効果が認められたが、同時にセリシンの脱落も激しかった。漂白が困難であったことより、本法によるセリシン定着糸を使つての製品化では、処理による着色の影響を考慮する必要がある。

### 3-2 セリシン定着機構

今野らは、イボタノキの葉の粉碎水抽出液中にタンパク質変性作用があることを見出し、これが葉中の成分であるオレウロペインが葉組織の破壊によって酵素的に変化（グルコースが脱離）した物質に由来することを明らかにした<sup>34)</sup>。オレウロペインは、イボタノキ以外にもオリーブなどにも含まれているので、本法のセリシン定着機構に関与している物質である可能性がある。オレウロペインの試薬を溶解した水溶液で生糸を処理して精練を行った場合、セリシン定着の効果は認められなかったが、 $\beta$ -グルコシターゼを作用させてグルコースの脱離反応を行った後に生糸を処理した場合には、セリシン定着の効果が認められた。図1は、試薬のオレウロペインの水溶液と、これに $\beta$ -グルコシターゼを作用させてグルコースの脱離反応を行った後の水溶液をそれぞれ TLC で分析した結果である。図中記載のアグリコン（糖が取れた残りの物質）がセリシン定着に有効であることは確認されたが、実際の葉からの抽出液を TLC で分析した結果では、同様の位置に明確なスポットを確認することができなかった。また、HPLC による分析でも有効成分の検出に至らなかった。今後は、分析方法の最適化などを検討してさらに詳細を解明する必要があるものと思われる。オレウロペインのアグリコンによるタンパク質変性作用は、グリシンによって阻害されることが知られている<sup>4)</sup>。オリーブ葉抽出液にグリシンを添加して生糸を処理した場合、同様にセリシン定着は阻害された。これは、有効成分がグリシンとの反応に消費されたためと考えられる。セリシン定着に有効な成分が、オレウロペインのアグリコンであるのか、あるいは他にも有効成分があるのかは現時点では不明であるが、有効成分は、アグリコン同様にタンパク質のアミノ基に作用してタンパク質を変性する性質を有するものと推察された。

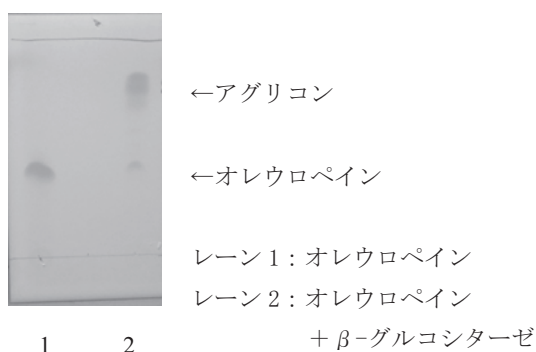


図1 オレウロペイン溶液とオレウロペイン+ $\beta$ -グルコシターゼ処理溶液の TLC 分析

TLC プレート→HPTLC Silicagel60F<sub>254</sub> (Merck)

移動相→酢酸エチル：メタノール：水=100：10：5

### 3-3 セリシン付与加工

図2は、セリシン溶液に浸漬・乾燥を行うことによりセリシンを付与したポリエステル生地について、本法による定着加工の有効性を示したものである。定着加工なしのAの場合、100℃の染色条件で付与されたセリシンがポリエステル上から脱落してしまったため、酸性染料での着色がほとんど認められない。一方、定着処理したポリエステル生地は、セリシンの脱落が防止されたため、表面に残ったセリシンの染色による着色が顕著に認められた。このことは、本法が様々な素材にセリシンなどのタンパク質を機能剤として付与する加工として応用できる可能性を示している。



図2 セリシン付与ポリエステル生地の染色試験  
A：未処理，B：セリシン定着処理

### 3-4 試作

本法によるセリシン定着処理では、処理による着色が避けられない。しかし、この着色を草木染めとして捉えることも可能である。そこで、定着処理後の生地を各種媒染剤で後処理して発色させたストールを試作した（図3）。また、絞り染めの技法を適用し、部分的にセリシン定着加工を施した生地に対して、各種染材にて草木染めを行ったストールを試作した（図4）。







	オリーブ葉による セリシン定着加工	イボタノキ葉による セリシン定着加工
Al 媒 染		
Cu 媒 染		
Fe 媒 染		

図3 セリシン定着加工と各種媒染剤による発色を併用した試作品ストール

#### 4. 結 言

天然素材にこだわったセリシン定着加工について検討し、以下の知見を得た。

- (1) オリーブ葉およびイボタノキ葉の常温抽出液で生糸を処理（200%owf）することで、石けん精練によるセリシンの脱落を数%以内に抑えることが可能であった。
- (2) 本法によりセリシン定着処理した生糸の漂白処理は困難であった。
- (3) セリシンによるポリエステル生地 of 表面加工において、本法の有効性が示された。
- (4) 本法の適用により天然素材にこだわった草木染め商品に生糸使いの仕様を導入することが可能となった。

#### 参考文献

- 1) 渡辺誠, 上垣良信: 天然素材による生糸のセリシン定着加工 (第1報), 山梨県富士工業技術センター平成23年度業務・研究報告, P.20 (2012)
- 2) 三井由香里, 渡辺誠: 地域資源産物の染材としての適応性に関する研究 (第2報), 山梨県富士工業技術センター平成22年度業務・研究報告, P.60 (2011)
- 3) Konno, K., Hirayama, C., Yasui, and Nakamira, M.: Proc. Natl. Sci. USA, Vol.96, P.9159-9164 (1999)
- 4) Konno, K., Hirayama, C. and Shinbo, H: J. Chem. Ecol., Vol.24, P.735-751 (1998)



イボタ抽出液処理, Al媒染, イボタ染め



イボタ抽出液処理, Fe媒染, イボタ染め



オリーブ抽出液処理, Al媒染, 西洋アカネ染め



オリーブ抽出液処理, Fe媒染, ログウッド染め



(左)オリーブ抽出液処理, Al媒染, コチニール染め  
(右)オリーブ抽出液処理, Al媒染, クチナシ染め

図4 部分的なセリシン定着処理と草木染めを併用したストールの試作品