

ワイン製造副産物による染色技術の確立（第2報）

宮川理恵・上垣良信・塩澤佑一朗・小松正和

Development of the Dyeing Method with Manufacturing By-product of Japanese wine (2nd Report)

Rie MIYAGAWA, Yoshinobu UEGAKI, Yuichiro SHIOZAWA and Masakazu KOMATU

要 約

地域の特色を活かした商品開発を目的に、地域性を有する天然色素としてワイン製造副産物の澱（赤ワイン澱）に着目し、植物染料として繊維製品へ用いるための染色技術について検討を行った。一年次は主に染色の染料としての活用方法について検討を行い、二年次は更に追加試験等を実施し、商品化に向けた各種評価を行った。その結果、澱から色素を抽出せず、澱そのものを染料として使用することにより、媒染剤を使用せずに濃い紫色を得られることが確認された。染色堅ろう度試験においてはいずれも JIS の基準値を満たす結果を得ることができなかったが、色濃度や織組織、密度の組み合わせによりある程度改善できることが示唆された。

1. 緒 言

山梨県の地場産業の一つであるワインは、製造時にぶどうの葉・皮・種・梗などの残さや、酵母、酒石の塊である澱といった副産物が発生する。これらの副産物を有効利用する試みとして、赤系色素を多く含む赤ワインの搾り滓を用いた繊維製品の染色も行われている。しかし、得られる色彩は淡く堅ろう度も低いといった課題がある。また、近年では特に天然由来色素による染色が注目されているが、これらの多くは染材からの色素抽出作業に多くの時間を要し、また抽出後不要となった染材廃棄物処理等の問題もあり工業化の妨げとなっている。そこで、本研究では天然色素としてワイン製造副産物である澱（赤ワイン澱）に着目し、染材としての適応性及び商品化の可能性について検討を行った。

2. 実験方法

2-1 澱に含まれるポリフェノール量

赤ワインの製造工程から排出される副産物には澱と搾り滓があるが、これまでの研究において、搾り滓は色素抽出が必要で、かつ濃い紫色を得ることは難しいが、澱は色素抽出を行わず、そのまま水に分散させて染料として染色を行うと濃い紫色を得られることが確認されている。このことから、澱に含まれるポリフェノールの影響があるものと考え、赤ワイン液、搾り滓、澱、比較として白ワイン液、搾り滓、澱について、フォーリン・チオカルト法を用いてそれぞれのポリフェノール含有量を定

量した。液体試料は適宜希釈した液 1 mL について、固体試料は 10 倍量の 80%エタノール溶液で加熱環流抽出を行った液を適宜希釈した 1 mL について、フォーリン・チオカルト試薬を 1 mL 混合し、30°C、30 分反応後、0.4M 炭酸ナトリウム 5 mL を添加した。60 分水冷後、分光光度計（(株)島津製作所、UV-1800）で 765nm の吸光度を測定し、あらかじめ没食子酸水溶液を用いて作成した検量線の値から、試料溶液の没食子酸相当量 (mg/100g) を算出した。

2-2 染色素材の検討

天然繊維への染色を想定し、代表的な綿、毛、絹について、赤ワイン澱により 500% o.w.f で染色（浴比 1:40、50°C、60 分間）を行った。染色には MINI COLOUR（(株)テクサム技研）を用いた。試料は、染色堅ろう度試験用添付不白布（綿、毛、絹 2-1）を用い、綿は染色前にカチオン化処理を行った。カチオン化については、水道水にカチオン化剤（コーパー P）と水酸化ナトリウムを入れて溶解し、100% o.w.f に試験布を繰り入れて温度を上げ、80°C で 45 分処理を行い、水洗い後、乾燥した。また、色彩の評価は、分光測色計（SD-6000、日本電色工業(株)）を用い、色彩管理ソフト（Color Mate Pro、日本電色工業(株)）の $L^*a^*b^*$ 表色系で行った。測定径 $\phi 6.4$ mm、光源 D₆₅、10°視野、正反射光を含むモードで測定し、色濃度は Total K/S_T (K/S_T) 値で評価した。

$$K/S_T = (1-R)^2 / 2R \quad (0 \leq R \leq 1)$$

2-3 澱と疑似澱の染色比較

赤ワインの澱の染着性が高いことから、人工的に作成した疑似澱との染色比較を行うため、赤ワインの搾り滓20.0 gに200 mL水道水を添加し、小型回転色ポット染色試験機（テクサム技研 UR・MINI COLOR）で100℃ 1時間抽出した。抽出液103gに酒石酸カリウム1水和物を47 g、タンニン及びポリフェノール成分として没食子酸を0.765 g混合し全量を150 gとしたものを疑似澱とした。澱と疑似澱の染色液100mLに対し、絹布（JIS試験布）5gを、それぞれUR・MINI COLOR で50℃ 1時間染色した。また、色彩の評価は、分光測色計（SD-6000, 日本電色工業(株)）を用い、色彩管理ソフト（Color Mate Pro, 日本電色工業(株)）のL*a*b*表色系で行った。

2-4 染色絹糸・絹布の消費性能試験

染色絹糸・絹布の消費性能を確認するため、赤ワインの澱を染料に用い、MINI COLOUR ((株)テクサム技研)で300~6000% o.w.f.の濃度で染色（浴比1:40, 50℃, 60分間）を行った絹布（染色堅ろう度試験用添付白布 絹2-1）および絹糸10g（MURBERRY K2601白 21/6片）について、JIS試験の染色堅ろう度試験（耐光、摩擦、洗濯、ドライクリーニング、汗試験）を実施した。これらの変退色及び汚染の判定は、JISL0801（10 染色堅ろう度の判定, a視感法）で行った。

| | | |
|-----------|------------|----------------|
| 洗濯 | JIS L 0844 | (A-2 法) |
| 汗 | JIS L 0848 | |
| ドライクリーニング | JIS L 0860 | (A-1 法) |
| 摩擦 | JIS L 0849 | (摩擦試験機 II 形法) |
| 耐光 | JIS L 0843 | (A 法, 第 3 露光方) |

また、絹布については更に紫外可視近赤外分光高度計（SolidSpec-3700,(株)島津製作所）を用いて可視領域紫外線遮蔽性（JISL1925繊維製品の紫外線遮蔽評価方法）や抗菌性（JISL1902繊維製品の抗菌性試験方法）等の機能性について確認を行った。紫外線遮蔽評価方法では、測定波長領域280~400 nmにおいて、分光光度計を用いて、試験片に照射した紫外線の透過率(%)を測定し、遮蔽率(%)=100-透過率の式により、測定波長領域における平均値として算出した。抗菌性試験方法については、定性試験（ハロー法）により評価した。

2-5 変色絹布の色彩復元

赤ワイン澱による染色後、マルセル石鹼溶液で50℃15分間ソーピングを行うと、茶色に変色することから、変色絹布の色彩の復元の可能性について検討を行った。100% o.w.f.で50℃ 1時間染色した絹布（染色堅ろう度試験用添付白布 絹2-1）を、染色後、①水洗いと②ソーピン

グを行ったものに分け、特に②について変色を確認後、pHを3.0に調整した酸性溶液に浸し、色彩の復元状況について確認を行った。

2-6 染色工程の手順比較

工業化に向けた染材としての適応性を確認するため、赤ワイン澱そのものを染材として活用した際の一連の作業工程と時間について、色素の抽出工程が必要となる搾り滓と比較を行い試算した。抽出工程については、一般的な草木染で行われる作業工程から平均した時間を算出し、比較対象とした。

2-7 試作

赤ワイン澱を染料としてそのまま用い、濃度の異なる先染絹糸と後染めストールの試作を行った。

先染用絹糸は、MURBERRY K2601白 21/6片でかせ状態のものを、100% o.w.f., 500% o.w.f.の2パターンで、ストールは8匁シルクジョーゼット（経・緯21中2本、密度経107本緯87本）を用い、20% o.w.f., 50% o.w.f., 100% o.w.f., 500% o.w.f.の4パターンとし、染色（浴比1:40, 50℃, 60分間）を行った。染色後5分間流水で洗い、直射日光を避けた冷暗所にて自然乾燥した。先染絹糸は、その後繰返機を用い、かせ状態からコーンへの巻き替えを行った。

3. 結果

3-1 澱のポリフェノール量

フォーリン・チオカルト法により分析を行った結果を表1に示す。一般的に赤ワイン液にはポリフェノールが多く含まれていると言われているが、分析では赤ワイン搾り滓に最も多く含まれている結果となり、赤ワイン澱に含まれるポリフェノールは搾り滓の1/6程度であった。また、白ワイン液、搾り滓、澱はいずれも赤ワインに比べ低い結果となった。しかし、染色結果ではいずれも赤ワイン澱の方が濃い色彩が得られることから、ポリフェノールの量は色彩に直接影響をしないものと思われる。

表1 ポリフェノール含有量の比較

| 試料 | ポリフェノール量 (mg/100g) |
|---------|--------------------|
| 赤ワイン液 | 80 |
| 白ワイン液 | 30 |
| 赤ワイン搾り滓 | 3900 |
| 白ワイン搾り滓 | 3090 |
| 赤ワイン澱 | 510 |
| 白ワイン澱 | 190 |

3-2 染色素材の検討

天然繊維の代表的な綿、毛、絹について染色を行った結果、絹が最も発色が良く、澱を用いた染色には最適であることが確認された。絹については、近年本県においても伝統的な甲斐絹を復活させる取り組みが行われていることから、素材調達から染色加工までを地元で行うことにより、ブランド力の向上に寄与できるものと考えられる。また、綿と毛については絹ほど良い発色が得られなかったが、今後染色温度や pH 等条件を更に細かく検討することにより、ワインを想起させる色彩に近づけることが可能になるものと考えられる。

3-3 澱と疑似澱の染色比較

赤ワインの製造工程で採取した澱の染色液に対して、人工的に作り出した疑似澱の染色液は、澱の元となる各素材を混合すると図 1 に示す通り黒色に変化し、元の赤紫系の色からの変色が生じるため、紫系の染色には不適であることが確認された。

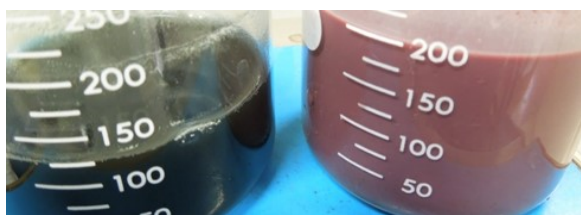


図 1 疑似澱（左）と採取澱（右）

これらの染色液 100mL に対し、絹布（JIS 試験布）5g を、それぞれ UR・MINI COLOR で 50℃ 1 時間染色した。疑似澱と澱の染色結果を図 2、測色結果を表 2 に示す。

表 2 疑似澱と採取澱の染色結果

| 試料 | L^* | a^* | b^* |
|-----|-------|-------|-------|
| 疑似澱 | 61.61 | 0.31 | 12.37 |
| 澱 | 56.57 | 13.31 | -0.43 |

a^* 値をみても疑似澱は 0.31、澱は 13.31 で、澱は赤系の色彩が得られているが、疑似澱ではほとんど得られず、目視でも明らかな色彩の違いが確認されることから、疑似澱による染色では紫色は得られず、染料としての効果が低いことがわかった。

3-4 染色絹糸・絹布の消費性能試験

JIS 試験の耐光、摩擦、洗濯、汗試験では、いずれも化学染料で染めた場合の一般的な基準値を満たせず、耐光と洗濯においては、ほとんどの染色絹糸・絹布で 1 級～1-2 級、汗試験では酸が 2 級、アルカリが 1-2 級、摩擦の乾では 3-4 級～4 級、湿では 2 級～3 級といずれも

低い結果となった。ドライクリーニング試験では基準値を満たす 4-5 級～5 級の堅ろう度が得られたが、取り扱いには注意が必要であることが示唆された。また、摩擦試験では濃色、高密度になるほど基準値より低い結果となることから、色濃度や織組織・密度の組み合わせにより、ある程度改善できるものと思われる。更に、染色絹布の紫外線遮蔽性率について、紫外可視近赤外分光光度計により測定を行った結果、濃度が高くなるほど遮蔽率が高くなる結果が得られたが、一般的な遮蔽率の範囲であり、特に大きな効果は認められなかった。また、抗菌性試験についても特に有効な結果を得ることはできず、抗菌性についても効果が薄いことがわかった。

3-5 変色絹布の色彩復元

赤ワインの澱で染色した染色絹布は、ソーピングにより茶褐色に変色するが、pH を 3.0 以下の酸性に調整すると色彩が赤紫色に復元することが確認できた（図 2）。これは、アントシアニン系色素の色調変化だけが生じていることを示していると考えられる。



図 2 変色絹布の色彩復元（元・ソーピング・復元）

3-6 染色工程の手順比較

染色工程の手順について、染料に搾り滓と澱を用いた場合の作業工程の比較を図 3 に示す。

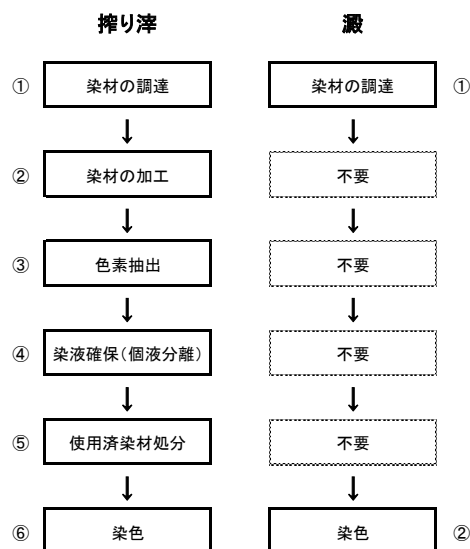


図 3 染料調達から染色までの手順比較

澱は搾り滓に比べ、染材調達後色素を抽出せずそのまま染色に用いることが可能なため、従来の 1/3 の作業工程となる。このことにより、作業時間の大幅な短縮にもつながることが示唆された。

3-7 試作

赤ワイン澱を用い、100% o.w.f., 500% o.w.f.と 2 パターンの濃度の異なる先染絹糸（図 4）、また、20% o.w.f., 50% o.w.f., 100% o.w.f., 500% o.w.f.の 4 パターンの後染ストール（図 5）の試作を行った。先染絹糸及び後染めストールは、いずれも素材が密着している場合染むらの発生原因となることから、染色時は澱が十分に浸透するよう染め上げる必要があることが示唆された。



図 4 先染絹糸



図 5 後染ストール

4. 考察

赤ワイン澱が染材として有効であり、地域の特色を活かした商品となり得る可能性が高いことが示唆されたが、入手可能な澱の状態に加え、使用する状態（温度や湿度等条件）により、同じ濃度でも得られる色彩が若干異なるため、先染絹糸や後染絹布も、より多くの番手や織組織、密度の異なるサンプルで試験を行い、データを蓄積する必要がある。特に、澱には様々な赤ワイン用葡萄品種が混在するなど状態も異なるため、色の再現性を求める場合は澱の情報と合わせて詳細な染色条件の設定が必要となる。また、澱で染色を行った場合、ソーピングの pH により変色する可能性が高いことから、pH3~4 の弱

酸性洗剤で処理することが望まれる。更に、ドライクリーニング試験では、4-5、5 級が得られているが、高温のアイロンや蒸気で変色する可能性もあるため、取り扱いには注意が必要である。

5. 結言

今まで活用されていなかったワインの澱を染料として活用し、新たな商品として展開するための知見を得た。

- (1) ポリフェノールの含有量が染色濃度へ与える影響は少ない。澱の濃度が染色濃度に反映される。
- (2) 絹が最も発色が良く澱を用いた染色には最適であり、媒染剤を使用せずとも発色が可能である。
- (3) 堅ろう度等の改善は厳しいが、摩擦試験では、o.w.f. や織組織、密度の調整等、対策は可能である。
- (4) 澱をそのまま染料として用いることができるため、作業工程を従来の 1/3 に短縮することが可能である。
- (5) 原料の調達から加工までの費用がほとんどかからないため、低コストでの商品開発が可能である。
- (6) 澱の使用については、税務署への届け出等、所定の手続きが必要となる。

謝辞

本研究を実施するにあたり、ご助言とご協力をいただきました。山崎織物株式会社の山崎泰洋様、山梨大学ワイン科学研究センターの久本政嗣様、丸藤葡萄酒工業株式会社の大村春生様、谷本浩人様に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 横塚弘毅：種々の pH をもつマスカット・ベリーA ブドウマストから製造した 赤ワイン新酒の色調と色素パラメータ, ASEV 日本ブドウ・ワイン学会誌, Vol.9, No.1, pp2-12 (1998)
- 2) 樋口かよ, 他：果樹未利用素材の活用に関する研究, 山梨県工業技術センター研究報告 No.27 (2013) p78-83
- 3) 上垣良信, 他：バナジウムを利用したウールの緑色染色, 日本繊維製品消費学会誌, Vol.56, No.5, pp.73-78 (2015)