

ワイン製造副産物による染色技術の確立

宮川理恵・上垣良信・五十嵐哲也・秋本梨恵・塩澤佑一郎

Development of the Dyeing Method with Manufacturing By-product of Japanese Wine

Rie MIYAGAWA, Yoshinobu UEGAKI, Tetsuya IGARASHI, Rie AKIMOTO and Yuichiro SHIOZAWA

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。その結果、澱は搾り滓等他の副産物に比べ容易に水に分散するため染料として扱い易く、また染色においては澱の使用量や pH、染色温度を調整することにより濃い紫色が得られ、染材として有効であることが確認できた。

1. 緒 言

山梨県の地場産業の一つであるワインは、製造時に葡萄の葉・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。この副産物は山梨県内だけで年間 2,000 t 以上排出されており、一部は蒸留酒や食品、肥料等に再利用されているが、それ以外はほとんどが廃棄されている状況にある。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。このため天然由来色素を特徴とする染材は、市販の染料と同じように扱いやすく、水に容易に溶解もしくは分散することが実用上望ましく、染色後は染材廃棄物が極力出ないことが求められる。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について検討を行った。

2. 実験方法

2-1 試料

ワイン製造副産物は、その製造工程から“搾り滓”と“澱”に大別される。搾り滓については、原料となる葡萄の圧搾、搾汁時に発生する皮や種、梗等で構成されている残渣で不溶性である。一方の澱は、ワイン

醸造中に生成するポリフェノール・酒石などから成る沈殿物であり、水溶性ではないが水には容易に分散する。澱は、ワイン醸造における澱引きという工程において固液分離により液体のワインと固体の澱とに分離される。この澱については、通常飲用不適として所定の手続き（国税庁へ酒類・腐敗届出書の提出）を行うことが義務づけられている。実験用試料には、平成 28 年に甲州市勝沼町の丸藤葡萄酒工業株式会社において醸造された赤ワインの澱で所定の手続きを済ませたものを使用した。また、比較に用いた赤ワインの搾り滓については、山梨県産業技術センターワイン技術部が平成 28 年度試験醸造用に圧搾したものを使用した。



図1 赤ワイン搾り滓（左）と澱（右）

2-2 澱の含水率と取り扱い

用いた赤ワインの澱は、固液分離されているため水分をほとんど含まないが、完全な乾燥状態ではない。このため、絶乾状態にして含水率（重量基準含水率）を調べ、染材としての保管方法について検討を行った。澱50 gを80°Cのオーブン（CONSTANT TEMPERATURE OVEM（株）いすゞ製作所）にて5時間乾燥させて重量を測り、更

に1時間乾燥した後、重量減少のないことを確認し、澱の含水率とした。

2-3 澱のEDX分析

赤ワインの澱に含まれる成分が、繊維製品の染着性にどのような影響を与えるのかを確認するため、乾燥させた赤ワイン澱について、SEM（走査型電子顕微鏡 SU3500, (株)日立ハイテクノロジーズ）による観察及びEDX（エネルギー分散型X線分析装置 EMAX Evolution X-Max20, (株)堀場製作所）による元素分析を行った。

2-4 澱の耐光試験

染材としての耐光性を確認するため、湿潤状態の赤ワイン澱をφ5 cmの円筒形（厚さ5 mm）に成形し、オープン（CONSTANT TEMPERATURE OVEM, (株)いすゞ製作所）により、80°Cで5時間乾燥させたものを検体とした。検体の面積の半分をアルミ箔でマスクし、耐光試験（スーパーキセノンウェザメーターSX-75, スガ試験機(株)）を行った。SX-75の試験条件は、300-400nmにおける放射照度を160 W/m², ブラックパネル(BPT)温度63 °C, 槽内湿度50%として、150分照射した。

2-5 先媒染方法

赤ワイン澱を染材とした際の色相バリエーションについて確認を行うため、様々な金属（カリミョウバン(Al), 酢酸銅(Cu), 硫酸第一鉄(Fe), 硫酸バナジル・n水和物(V), 硝酸銀(Ag), 硫酸チタン(IV)溶液(Ti))をそれぞれ1 g/L, 1 ml/Lに調製した媒染剤溶液を用い、小型の回転式ポット染色試験機であるMINI COLOUR ((株)テクサム技研)を用いて多織交織布 10 g (JIS試験布, 日本規格協会)および絹糸10g (MURBERRY K2601白 21/6片)を媒染した(浴比1:20, 95°C, 1時間)。

2-6 色素抽出と染色

赤ワイン澱からの色素抽出について、一定の温度条件による抽出濃度の確認を行うため、赤ワイン澱と比較用として赤ワイン搾り滓について、MINI COLOUR ((株)テクサム技研)を用い抽出を行った。容量300 mLの各試験用ポットに水道水200 mLと試料をそれぞれ20 g入れ、50°Cの低温と80°C, 100°Cの高温により1時間30分の条件設定で色素抽出を行い、抽出後さらに遠心機（H-103N, (株)コクサン）で40分間固液分離を行い、得られた抽出色素の濃度比較を行った。また、抽出した液について、絹布（染色堅ろう度試験用添付白布 絹2-1）を用いた染色試験を行った。染色にはMINI COLOUR ((株)テクサム技研)を用いた。

2-7 澱そのものを染材とした染色

赤ワイン澱に含まれる色素の繊維製品への色の定着状況を確認するため、澱そのものを染材として300~6000% o.w.f.の濃度で絹布（染色堅ろう度試験用添付白布 絹2-

1）への染色（浴比1:40, 50°C, 60分間）を行った。染色後は、5分間流水で洗った試料と2 g/Lのマルセル石鹼溶液で50°C 15分ソーピングした試料とに分け、それぞれ直射日光を避けた冷暗所にて自然乾燥した。

2-8 色彩評価

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φ6.4 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 (K/S_T)値で評価した。K/S_T値は400 nmから700 nm間で20 nm刻みの各反射率Rにおける次式 Kubelka-Munkの理論より得られるK/S値の総和とする。

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

3. 結果および考察

3-1 澱の含水率

2-2により測定した赤ワイン澱の含水率は約50%であった。このため、染材として管理する際、湿潤状態による常温保管では腐敗が加速すると思われる。従って、澱については冷凍または乾燥状態による保管が望ましいと考える。

3-2 澱のEDX分析

図2に赤ワイン澱の電子顕微鏡像を示し、表1に赤ワイン澱のEDX元素分析結果を示す。澱は酵母・タンニン・酒石酸の塊で図2のような凝集物である。表1に示すように媒染剤に用いられるアルミニウム(Al), 鉄(Fe), 銅(Cu)等の金属成分は含まれない。唯一カリウム(K)が検出されたが、これは酒石酸由来と考えられる。K分は10%程度含まれるが残り90%は有機物で構成されている。

電子線像 1

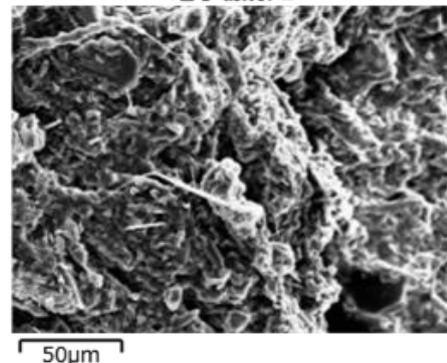


図2 乾燥した澱の電子顕微鏡像

表 1 EDX による乾燥澱の元素分析結果

元素	質量%	質量%σ
C	44.2	0.45
O	39.3	0.42
K	10.3	0.17
N	6.15	0.54
トータル	100	

3-3 澱の耐光試験後の色彩評価結果

表 2 に耐光試験後の赤ワイン澱表面における色彩・色差結果を示す。1440 kJ/m² のエネルギーを露光した澱表面のマスク部分との色差 $\Delta E^*(ab)$ 値は 1.98 であった。1440 kJ/m² は JIS L 0843 の耐光試験において 3 級のブルースケールが標準退色する露光量である。 $\Delta E^*(ab)$ 値 1.98 は一般的な色の許容差事例において、色の離間比較ではほぼ同じ色とみなされる A 級許容差の範囲の色差である。このように、赤ワインの搾り滓のアントシアニン系色素は耐光性が弱いと言われているが、澱の色素は比較的耐光性が高いことがわかった。これは澱に含まれるタンニン等が重合している効果ではないかと推察される。

表 2 赤ワイン澱乾燥物の耐光性

	L*	a*	b*	$\Delta E^*(ab)$
澱マスク部分	22.96	6.76	1.69	0
澱露光部分	24.74	6.46	2.48	1.98

3-4 種々の金属で先媒染・染色した多織交織布の色彩評価結果

図 3 に媒染剤なし（未処理）と実験方法 2-5 に記載した媒染剤溶液（カリミョウバン(Al)、酢酸銅(Cu)、硫酸第一鉄(Fe)、硫酸バナジル・n 水和物(V)、硝酸銀(Ag)、硫酸チタン(IV)溶液(Ti)）で先媒染した多織交織布を、澱水溶液を用いて 95°C・60 分染色したときの布帛色濃度 (K/S_T) を示す。

本研究で行った多織交織布の先媒染・澱染色の実験条件では、シルクを硫酸第一鉄(Fe)媒染したとき最も良い発色を示した。ただし、Fe 以外の金属と繊維の組み合わせによる染色は、条件（温度、時間など）や補助剤の添加により改善できる可能性がある。したがって、シルク以外の素材の澱染色については染色条件を検討する必要があるものと考えられる。

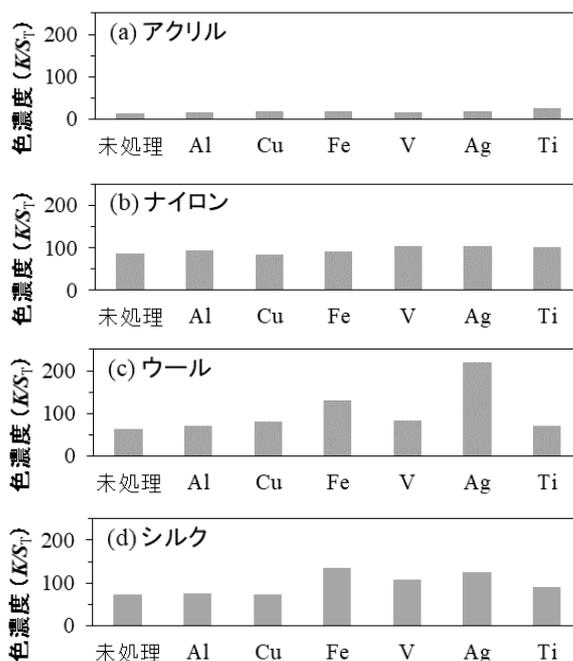


図 3 先媒染・染色した多織交織布の色濃度

3-5 赤ワイン澱と搾り滓からの色素抽出

赤ワイン澱と搾り滓から色素抽出を行った結果を図 4 に示す。得られた抽出色素の濃度比較を行った結果、澱と搾り滓共に低温で抽出を行うよりも高温で抽出する方が K/S_T 値は高くなる傾向となり、特に澱は搾り滓よりも高くなることが分かった。しかし、目視では高温での抽出液は赤系の色素よりも茶系の色素が強くなる傾向となることが確認された。

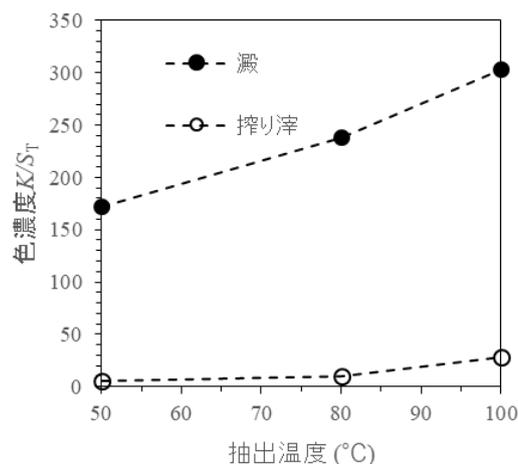


図 4 赤ワイン澱と搾り滓の抽出温度と抽出液の濃度

3-6 染色結果

前述の抽出した液について、絹布（染色堅ろう度試験用添付不白布 絹 2-1）を用いた染色試験を行った。その結果、抽出液では濃い色彩が得られていたが、その抽出液で染色した結果ではほとんどが薄い色彩とな

り、抽出液と同じ濃度、またそれ以上の濃度を得ることはできなかった。目視でも赤系の色彩は 80°Cまでの染色結果では見られたが、それ以上の高温での抽出液では茶系の色彩になることが確認された。図 5 では、搾り滓の抽出温度が 80°C~100°Cの高温になるほど染色結果では濃度が高くなるが、澱は 80°Cをピークに染色による濃度が低い結果となっている。これは、高温により色素成分が茶褐色に変色したことに起因するものと考えられる。また、搾り滓の濃度が高温ほど高くなる理由としては、搾汁時に発生する葡萄の果皮や種、梗等で構成される残渣の中から他の色素成分が抽出されたものと推察される。

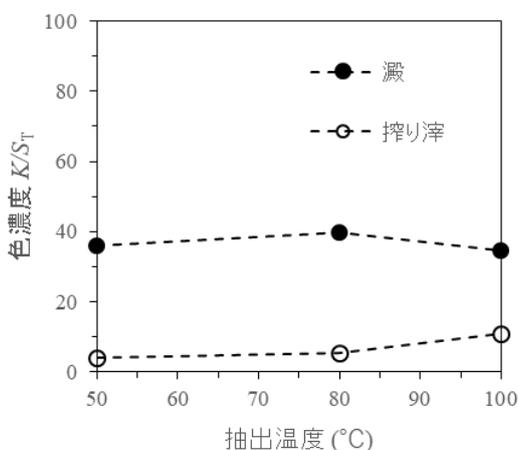


図 5 澱・搾り滓の色素抽出温度と染色絹布の色濃度

3-7 澱を染材とした染色

澱は搾り滓に比べて不純物が少なく水に容易に分散する。このため、染色時は色素の抽出工程を省くことが可能であると考えられる。このことから、澱そのものを染材として 300~6000% o.w.f.の比較的高い濃度で絹布（染色堅ろう度試験用添付白布 絹 2-1）への染色（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。結果を図 6 に示す。



図 6 澱を染材とした染色による濃度変化

搾り滓や澱の色素を抽出した液による染色よりも、

澱そのものを染材として染色した結果の方が、はるかに濃い色彩が得られることが確認された。また、染色布の最大濃度は、目視では 2,000 % o.w.f.付近で色濃度は飽和することが確認されたが、分光測色計 (SD-6000, 日本電色工業(株)) で数値化した結果、図 7 に示すとおり 3000% o.w.f.付近で色が飽和することが確認された。

また、絹糸 (MURBERRY K2601 白 21/6 片) の染色試験を行った結果、染色温度を 20, 30, 40, 50, 60, 70°Cの 6 段階で設定を行ったところ、20°C~50°Cでの低温染色では比較的鮮やかな色彩が得られ、80°C以上で高温になるほど赤けた鈍い色彩となることが分かった。更に、染色後、2 g/L のマルセル石鹼溶液で 50°C30 分ソーピングしたところ、全て茶褐色に変色した。これは、アントシアニン系の色素がアルカリ溶液により変色したものと推察される。

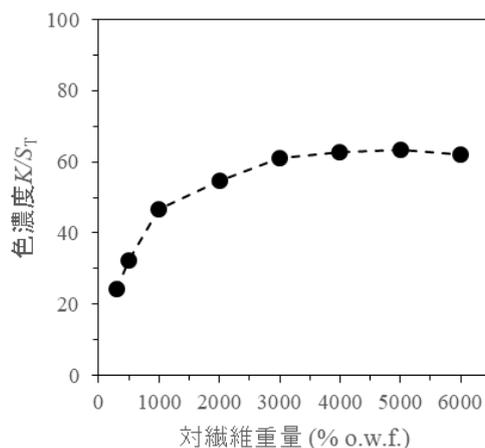


図 7 澱染色絹布の% o.w.f と色の飽和濃度

3-8 色彩評価

赤ワインの澱により得られる色彩のカラーバリエーションを確認するため、10~300% o.w.f.の濃度で絹布（染色堅ろう度試験用添付白布 絹 2-1）への染色（浴比 1:40, 50°C, 60 分間）を行った。結果を表 3 に示す。o.w.f.が上がるほど a^* 値が上がり赤系の色彩が高くなることが確認され、目視でも濃度変化によるグラデーションが確認された。

また、媒染金属の違いによる染色結果を表 4 に示す。使用する金属の種類により、 $L^*a^*b^*$ 値に変化が見られることが確認された。このことにより、媒染金属の違いにより色相に変化をつけることが可能となり、更に多くのカラーバリエーションを得られる可能性が高いことが示唆された。

表3 繊維重量(%o.w.f.)とL*a*b*値

濃度	L*	a*	b*
10% o.w.f.	73.6	4.5	20.3
20% o.w.f.	73.4	3.6	16.5
30% o.w.f.	70.0	4.0	12.7
40% o.w.f.	61.7	5.1	9.6
50% o.w.f.	57.4	6.8	7.3
60% o.w.f.	46.3	9.0	7.0
70% o.w.f.	46.1	10.7	6.2
80% o.w.f.	46.3	11.9	6.4
90% o.w.f.	40.2	13.6	6.8
100% o.w.f.	42.9	14.3	5.5
150% o.w.f.	42.7	14.4	6.1
200% o.w.f.	33.9	14.5	6.4
250% o.w.f.	35.8	15.6	5.1
300% o.w.f.	28.8	14.2	4.2

表4 媒染金属の違いによるL*a*b*値

媒染金属	L*	a*	b*
V	30.4	11.0	3.9
Fe	41.8	13.0	-0.2
Sn	43.8	16.5	0.2
Al	42.0	15.4	-0.1
Cu	41.5	16.3	1.3
Ti	43.4	18.6	1.1

5. 結 言

ワイン澱を染材として活用する方法について、以下の知見を得た。

- (1) 澱は含水率が約 50%であることから、染材として管理する際、冷凍または乾燥状態による保管が望ましい。
- (2) 多織交織布を用いた試験においては、カリミョウバン(Al)、酢酸銅(Cu)、硫酸第一鉄(Fe)、硫酸バナジル・n水和物(V)、硝酸銀(Ag)、硫酸チタン(IV)溶液(Ti)を媒染剤としたが、いずれも多様な色相を得られ、特に鉄の場合、赤ワイン澱に近い濃い赤紫色が得られることが確認された。
- (3) 色素を抽出せず、澱そのものを使用して染色を行うことで濃紫色が得られることがわかった。
- (4) 山梨において盛んなワインをイメージする「濃紫」を工業化できることは、産業廃棄物の有価物としての利用だけでなく地域性を有する商品開発に繋がること示唆された。

- (5) 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) 勢田二郎：葡萄を用いた各種繊維の染色，山梨大学教育人間科学部紀要，**10**（17），pp.57-62（2008）
- 2) 野崎一彦：マスカット・ベリーA 赤ワインの熟成中に形成された澱中のタンパク質画分の組成，日本醸造協会誌，**90**（1），pp.57-64（1995）
- 3) 吉田隆志，児山恵，奥田拓男：タンニンと共存物質との相互作用の効果（第1報）アスコルビン酸Cu(II)触媒自動酸化に対するタンニンの抑制効果，薬学雑誌，**101**（8），pp.695-699（1981）
- 4) 酒井温子：柿渋とその改良品の木材防腐効力，木材保存，**34**（6），261-268（2008）。
- 5) 鮫島沙子，近藤民雄，渡辺忠雄：大島紬におけるシャリンバイの染色性について(I)，九州大学農学部学芸雑誌 **30**（1・2），p15-20（1975）