

[醸工 第42巻, 第9号, p. 571~575, 1964]

イオン交換樹脂の醸造工業への応用に関する研究

(第14報) ブドウ酒の重金属障害に対する安定化について (その2)

加賀美元男・大村 智

(山梨大学醸酵研究所)

Studies on the Application of Ion Exchange Process to
Fermentation Industries

(XIV) On the Stabilization of Metallic Deterioration of Wines (part II)

Motoo Kagami and Satoshi Omura

(Research Inst. Ferment., Yamanashi Univ.)

This present paper describes some preliminary results we have obtained by treatment of copper-contaminated wines with chelating ion exchange resin, viz. Dowex A-1.

To test the effect of the chelating ion exchanger, portions of each of the contaminated samples were passed at the rate of 10-30 vvh through separate columns containing 7.5ml and 40ml of Dowex A-1, this resin having previously been converted into the hydrogen, sodium and magnesium forms.

This resin removed copper very effectively from the wines. All forms of this resin used in this experiment tested approximately equal in this respect.

前報においてブドウ酒中の重金属障害に対する対策としてキレートイオン交換樹脂の示す選択力の適切なる利用により重金属の除去をバッチ法により試みその優秀性が認められたので、本実験においてはカラム法によりさらにその特性を検討した。

実 験 の 部

(I) 供 試 料

(1) 供試ブドウ酒 (Table 1)

白ブドウ酒：昭和37年度において甲州種を原料として製造したブドウ酒を実験に供した。

赤ブドウ酒：昭和37年度において Black Queen を原料として製造したブドウ酒を実験に供した。

(2) イオン交換樹脂

Dow Chemical Co. 製 Dowex A-1 (キレート樹脂) を使用した。

(II) 再 生 方 法

イオン交換樹脂はいずれも予じめ Cu イオンを吸着せる状態のものについて、下記の4種類の異なつた条件に

Table 1. Analyses of the Wines used.

Wines	Alcohol Vol. %	Extract g/l	Total acids as tartaric g/l	pH	Constituents				
					K mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Cu * mg/l	Fe mg/l
Koshu	12.5	61.9	7.84	3.15	742.5	80.1	78.1	15-34	0.65
Black Queen	14.0	22.9	8.56	3.21	703.5	82.0	72.9	15-34	1.20

* Copper content was adjusted with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

において再生を行なった。

(1) 再生液として 2N NaOH を用い、樹脂容積の15倍量を 5 vvh [単位樹脂容積に対する 1 時間当りの流入液量 (容積) すなわち vol/vol/hr の値を示す] の流速で処理したのち水洗しさらに 2N HCl をもって同様に処理した。

(2) 再生液として 2N HCl を樹脂の15倍量用い流速 5 vvh にて再生し水洗した。

(3) 再生液として 2N HCl により樹脂容積の15倍量を流速 5 vvh にて流し水洗後 2N NaOH によって同様に処理した。

(4) 再生液として 2N NaOH を樹脂容積の15倍量用い流速 5 vvh にて再生し水洗した。

しかして上記各再生における水洗の終点の決定は HCl の場合はメチルレッドに対し中性、NaOH における場合は洗滌液 10 ml にフェノールフタレインを滴下し、淡紅色が 0.1N HCl 1 滴にて消失する点をもって行なった。

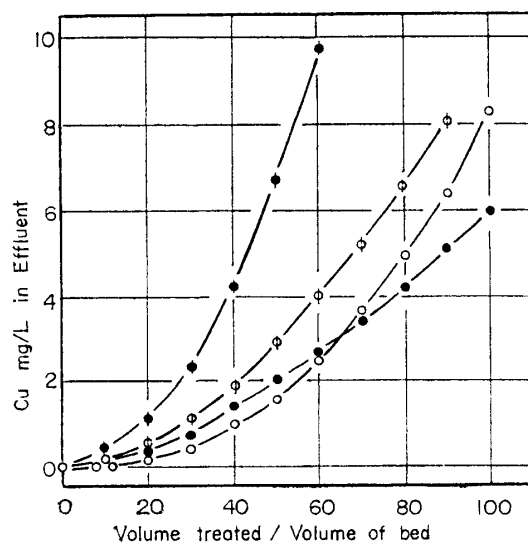


Fig. 1. Effect of generation condition on removal by chelating ion-exchange resin from the white wine. Wine contained 34 mg/l of Cu. Flow rate: 20 vvh. Generation condition
○ : 2N-NaOH→2N-HCl (H-form),
○ : 2N-HCl→(H-form),
● : 2N-HCl→2N-NaOH (Na-form),
● : 2N-NaOH (Na-form),

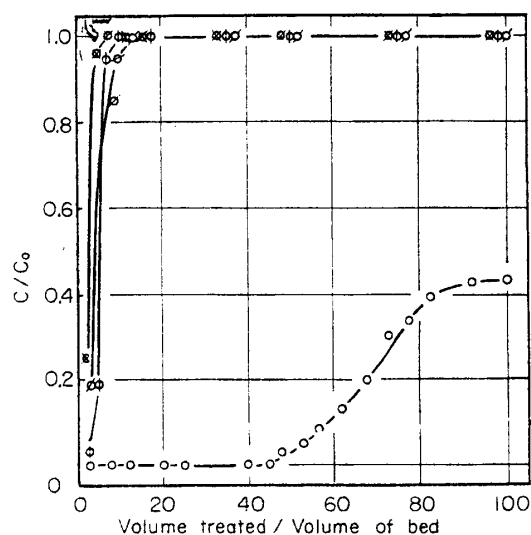


Fig. 2. Effluent concentration histories for the bed Dowex A-1 in sodium ion exchange cycle. C_0 : Concentration of copper in influent wine. C : Concentration of copper in effluent wine. Wine: White wine contained 20mg/l of Cu. Flow rate: 5 vvh.
○ : Cu, ○ : Ca, ○ : Mg, ○ : K.

(Ⅲ) 供試ブドウ酒のイオン交換処理

ガラス製円筒に樹脂 7.5 ml および 40 ml (湿潤状態) を充填し, 再生および試料に対する処理は全て順流法により行なった。

実験結果ならびに考察

(Ⅰ) 樹脂に対する再生条件の相異による影響

前記のごとき異なる再生条件によって処理された Dowex A-1 に対し, 白ブドウ酒を 20 vvh の流速をもって処理し Cu の吸着状態を調べた。その結果は Fig. 1 の通りであって, 再生条件において前記, 再生方法 (1) および (3) の条件によるものが再生方法 (2) および (4) のものに比し優れていることが認められたが, この点に関しては再生後における樹脂の外観による判断が可能であって, (1) および (3) の条件による再生においては樹脂の Cu イオンによる青色着色およびブドウ酒の色素による褐色着色はほとんど完全に消失したが, (2) の条件においてはブドウ酒の色素による着色が残存し, (4) の場合は Cu イオンによる着色の除去が不完全なことが認められた。

以上の点より本実験における Dowex A-1 の再生は HCl および NaOH を併用することによって達成され, その処理順序については樹脂の最終型式によって決定されるものであって, Na 型に対しては前記再生条件 (3) により, H 型に対しては再生条件 (1) により再生され, 本実験においてもこの条件によりそれぞれ Na 型および H 型とした。

(Ⅱ) ブドウ酒中の金属イオンに対して示す貫流特性

Dowex A-1 の Na 型 40 ml を 20×128 mm のカラムに充填し, ブドウ酒 (Cu 20 mg/l) を 15 vvh で流

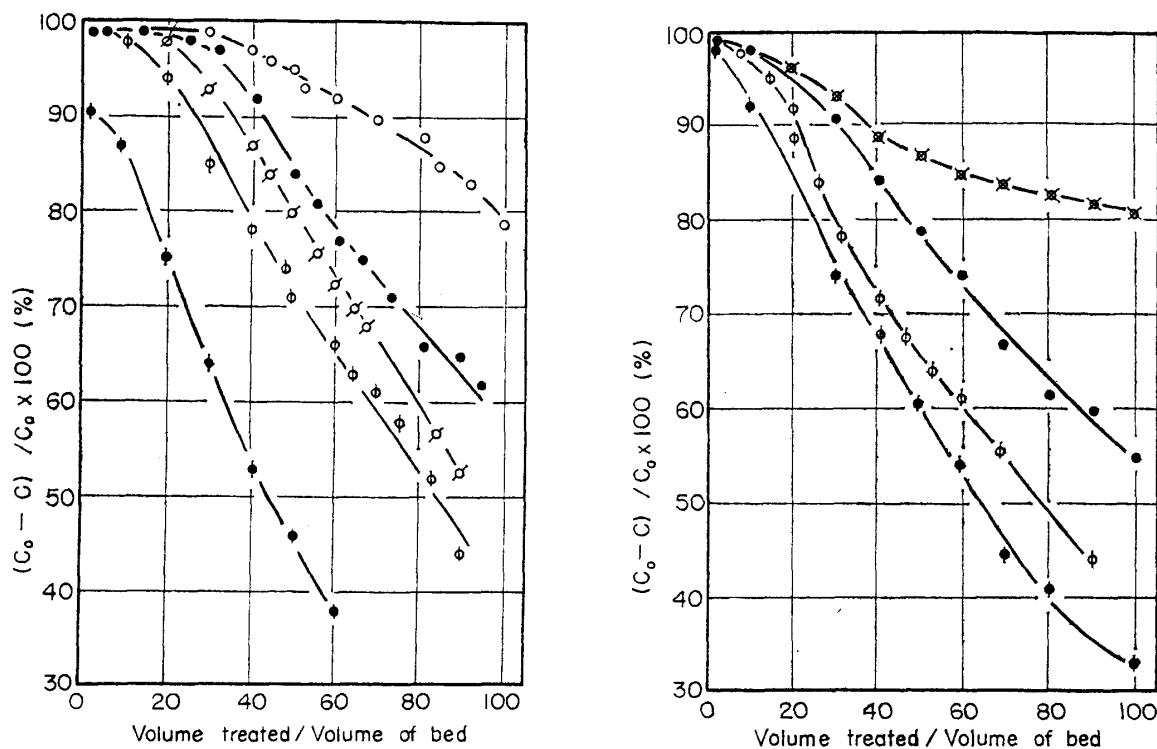


Fig. 3. Effects of flow rate on removal of copper in wine by Dowex A-1 (Na) treatment. Left: Wines contained 15mg/l of Cu. Right: Wines contained 34 mg/l of Cu.

○ : 8.5 vvh (white wine), × : 10 vvh (white wine),
● : 16 vvh (white wine), ◇ : 20 vvh (white wine),
◆ : 20 vvh (red wine), φ : 30 vvh (white wine).

し流出液 100 ml ずつを分取し、各区分につき Cu, Ca, Mg および K を定量した。その結果は Fig. 2 のごとくであって K, Mg および Ca などにおいては樹脂容積の約 2 倍量の処理において漏出が認められ、8~10 倍量において処理前と同濃度に達し吸着が認められなくなったのに対し、Cu イオンに対しては樹脂容積の約 50 倍量において貫流点が認められた。

(Ⅲ) ブドウ酒に対するイオン交換吸着能

ブドウ酒に対して示すキレートイオン交換樹脂のイオン交換吸着能を調べるため、Cu 含有量を 15 mg/l および 34 mg/l に調製せるブドウ酒をDowex A-1 (Na) の 7.5 ml を充填せるカラムを通して処理し、流出液 7.5 ml ずつ分取し流出液中の Cu 含有量を定量し、それより吸着率を計算した。その結果を Fig. 3 に示したが、これより赤ブドウ酒における Cu の除去は白ブドウ酒に比して困難であり、かつ白ブドウ酒においては Cu における初濃度の相異による影響は顕著には認められないが、赤ブドウ酒においては Cu の初濃度の異なるにしろ吸着率の低下の著しいことが明らかとなり、また流速の相異による吸着能の変化も顕著であることが認められた。

次に白ブドウ酒において異なる流速のもとにイオン交換処理を行ない、ブドウ酒中の最終 Cu 含有量を約 2 mg/l とした場合における他の各イオンの濃度、処理可能量などへの影響を調べた結果、Table 2 に示すごとくブドウ酒中の Cu 含有量の相異にかかわらず Cu イオンを極めて選択的に除去しうることを、および流速の変化に伴い処理可能量は変化し、また pH における変化は僅少であり、したがって処理後の酸度の調整の必要のない

Table 2. The influence of chelating ion-exchange resin on the composition of wines.*

	Na-form							H-form
	Wine (A) treated			Wine (B) treated				Wine(B) treated
	30 vvh	16 vvh	10 vvh	30 vvh	20 vvh	16 vvh	8.5 vvh	20 vvh
Cu	2.21	2.13	1.90	2.15	2.08	1.98	2.00	1.95
Fe	0.33	0.20	0.20	0.38	0.22	0.19	0.11	0.32
Ca	75.3	74.9	70.1	74.4	73.9	69.5	69.3	72.1
Mg	77.0	75.0	74.7	77.4	75.2	75.1	74.4	75.2
K	724.0	723.0	713.1	738.0	725.0	721.0	720.0	721.0
Acidity (meq/l)	104.1	104.0	96.7	100.2	97.5	99.6	98.7	104.5
pH	3.18	3.21	3.22	3.15	3.16	3.17	3.20	3.04
Wine treated (ml)	330	555	930	240	345	420	728	645
Vol. treated/Vol. of bed	44	74	124	32	46	56	97	86
$\left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 (\%)$	Cu	85.3	85.8	86.9	93.6	93.8	94.0	94.4
	Fe	49.2	69.2	69.2	41.5	66.2	70.8	50.7
	Ca	6.0	6.5	12.5	7.1	7.7	13.2	10.0
	Mg	1.4	3.9	4.4	0.9	3.7	3.8	3.7
	K	2.5	2.6	4.0	0.6	2.4	2.9	2.9

* Wines : The influent white wines contained 0.65 mg/l of Fe, 80.1 mg/l of Ca, 78.1mg/l of Mg and 742.5 mg/l of K, and the copper contents of the wines were adjusted to 15 mg/l (Wine A) and 34 mg/l (Wine B).
Acidity=104.3 meq/l pH=3.05.

C₀ : Concentration of the exchanging ion in the influent wine.

C : Concentration of the exchanging ion in the effluent wine.

All values in mg/l unless stated. Resin volume 7.5 ml.

い点などが認められた。

総 括

(1) キレートイオン交換樹脂の重金属イオンに対する選択力の適切な利用を試み、ブドウ酒の品質の改良に応用可能なることを認めたので、本実験においてカラム法によりさらにその特性を検討した。

(2) 再生方法において 2 N の NaOH および HCl を用い異なる条件において再生された樹脂の示す Cu イオンの吸着状態を調べた結果、Dowex A-1 に対する再生は NaOH および HCl の併用によって達成され、その処理順序については目的とする樹脂の最終型式によって決定され、Na 型に対しては 2 N HCl を用いて樹脂の15倍量（容積）を 5 vvh の流速にて処理し水洗後 2 N NaOH により同様に処理すること、および H 型に対しては 2 N NaOH を用い樹脂容積の15倍量を上記と同様の流速にて処理したのち水洗しさらに 2 N HCl をもって同様に処理することを明らかにした。

(3) Dowex A-1 の各イオンに対する貫流特性は Cu イオンとその他のイオンとの間に顕著なる相異が認められ、ブドウ酒中の Cu イオンに対する選択除去率の優秀性を明らかにした。

(4) 赤ブドウ酒における Cu イオンの除去は白ブドウ酒に比し困難であり、かつ Cu イオンの初濃度の大きなにしたがい吸着率の低下の著しいこと、および流速の影響も顕著であることなどが明らかとなった。

(5) キレートイオン交換樹脂によりブドウ酒中より Cu を除去し、その最終濃度を一定となしたるのちのブドウ酒に対して示す特性を調べた結果、ブドウ酒中の Cu 含有量の大小にかかわらず極めて選択的に Cu を除去しうることを、流速の相異により処理可能量は変化すること、および pH の変化の小なることなどが認められた。

終りに臨み御懇篤なる御指導、御鞭撻を賜わり、また御校閲下された当研究施設長小原巖教授に深く感謝します。また実験に協力された高山正則および大木勝恵両君に謝意を表します。

なお本実験の一部は昭和38年度文部省科学研究費（各個研究）により行なったことを附記する。

文 献

- 1) 加賀美：本誌，**42**，565（1964）。

（昭39. 6. 16 受付）