

ブドウ酒のイオン交換処理における 交換速度の特性について

天野 義文, 加賀美元男

(昭和41年10月15日受理)

On the Characteristics of Rate of Ion Exchange in Ion Exchange Treatment of Wine

By Yoshihumi AMANO and Moto-o KAGAMI

The authors measured the heights of the exchange zone (H) for the copper ions in raw wine. It has been noticed that the relation between H and flow rate of the wine (U) under constant concentration is $H_{0.2}^{0.8} = K_c U^{0.295}$ [K_c : Constant], and the relation of K_c to initial concentration of wine (C_0) is $K_c = 0.271 C_0^{-0.400}$

When the upper and lower limits of exchange zone are changed and defined as $k = H_n^{1-n} / H_{0.2}^{0.8}$, the relation between n and k is expressed as follows:

$$k = -1.96n + 1.82$$

緒 言

イオン交換樹脂によりブドウ酒中の銅および鉄による重金属障害を防止する場合、使用するイオン交換樹脂の飽和吸着量のほかに、樹脂層のイオン交換速度の特性を調べておく必要がある¹⁻³⁾。

イオン交換樹脂にブドウ酒を流通させた場合、銅イオン(Cu)、対ナトリウムイオン(Na)交換に着目すると、樹脂層は試料の入口より逐次Cuで交換されて行き入口ではCuで飽和された層が存在し、次に一部がCuで交換された層があり、出口近くは未だ全然Cuで交換されていない層が残っている状態となる。この樹脂層中の一部Cuで交換され一部がNa型として交換力を残している樹脂層を交換帯といっているが^{4,5)}、本実験においてはブドウ酒中の種々のCu含有量および流速の条件下で陽イオン交換樹脂に通して漏出曲線を測定し、これより交換帯の長さおよび流速およびブドウ酒中のCu濃度との関係を調べた。

実 験 の 部

1. 供試料

A. ブドウ酒：昭和39(1964)年度において甲州種より製造したブドウ酒を実験に供した。

B. イオン交換樹脂：強酸性陽イオン交換樹脂としてDowex 50 W-X 8 および弱酸性

陽イオン交換樹脂として Imac C-12 を用いた。

2. 実験方法

A. イオン交換樹脂の再生 :

(a) Dowex 50 W-X 8 : 樹脂容積の10倍量の1*N*塩酸を用いて流速5 *vvh* (単位樹脂容積に対する1時間当りの流入液量) で処理したのちクロール (Cl) イオンの反応のなくなるまで水洗した。次に樹脂容積の10倍量のアセトンで処理して可溶成分を除去し水洗後, 1*N*か性ソーダの樹脂容積の10倍量をもって5 *vvh* の流速で流し水洗した。しかるのち再び処理およびか性ソーダ処理を上記と同様の操作により行い Na 型とした。

(b) Imac C-12 : 市販 Na 型の樹脂を2*N*か性ソーダを用い湯煎上で加温下にアルカリ処理を行い水洗後, 樹脂容積の2倍量の10%塩酸により流速5 *vvh* をもって処理し Cl の反応がなくなるまで水洗する。次に2*N*塩化ナトリウムを樹脂容積の2倍量を用い流速5 *vvh* で流したのち水洗を行う。しかるのち上記の塩酸および塩化ナトリウム処理を再度くり返して行い実験に供した。

B. ブドウ酒の Cu 含有量の調整 : 原料ブドウ酒に対し硫酸銅を添加し, それぞれ約10, 20, 30 および 40 *ppm* の濃度になるように調整した。

C. カラム操作 : 内径5 *mm* のガラス製カラムに上記 Na 型陽イオン交換樹脂を2.5 *ml* 宛充填し, 流下法により樹脂層を10, 20 および 30 *vvh* の流速をもって流通せしめた。

D. Cu の定量⁶⁾

(a) 試薬 : (1) 10%塩酸ヒドロキシルアミン水溶液 (2) 10%酢酸ナトリウム水溶液 (3) 0.02%ピキノリン-イソアミルアルコール溶液 (4) pH 7.0 緩衝液 (1*M* 酢酸アンモニウム溶液)

(b) 操作 : 分液ロートに試薬を次の順序に加える。
10%塩酸ヒドロキシルアミン 5 *ml*, 10%酢酸ナトリウム 5 *ml*, 0.02%ピキノリン 7 *ml*, 試料 5 *ml*

以上の如く調製された混合液を1分間振盪する。アルコール層と水層が完全に分離したところで水層を流し出し, 残ったアルコール層に pH 7.0 の緩衝液 5 *ml* を加え数秒間振盪する。両層の分離後, 水層を除きアルコール層のみを試験管にとり 530 *mμ* で比色定量を行う。

実験結果並びに考察

一般にイオン交換樹脂層中の液自体の特定イオン濃度 (*C*) は原液の通過開始からの時間 (*t*) と樹脂層の入口からの距離 (*H*) の函数であり, *C* (*H*, *t*) で示される。また濃度 *c* の時間による変化, 即ち漏出曲線は実験により求められ, 樹脂層中の液の濃度分布は, 定常状態において層中を平行移動し, その移動速度 (*v*) は一定であるから, 漏出曲線の各時間に対し $H = -vt$ となり, 液中の濃度分布曲線を漏出曲線から得ることができる。

而して樹脂層中の液濃度分布曲線の定常移動速度 (*v*) は近似的に

$$v \doteq C_0 U / q_0$$

C_0 = 試料の特定イオンの濃度 [*eq/l*]

$$U = \text{液線速度 [cm/min]}$$

$$q_0 = \text{樹脂単位充填容当り飽和イオン量 [eq/l wet resin]}$$

の関係があるので、 q_0 を求めれば v は算出できる。

今一例として Imac C-12 によってブドウ酒を処理した場合、流出ブドウ酒に対する実測値を示せば TABLE I の通りである。表の数値を用いて漏出曲線を求め、これより樹脂の飽和量 (q_0) を計算し、(v) を算出してみると次のようである。

TABLE I
Imac C-12 (Na 型) によるブドウ酒より銅の除去
Copper Removal from Wine by Imac C-12 Resin in the sodium Cycle.

Run	Effluent			C/C_0^*	H^*
	per Run ml	Total	C^* ($\times 10^{-3}$ eq/l)		
1	25	25	0.0111	0.0334	1.74
2	25	50	0.0195	0.0590	3.32
3	25	75	0.0271	0.0819	4.82
4	25	100	0.0363	0.1095	6.43
5	25	125	0.0460	0.1390	8.14
6	25	150	0.0615	0.1858	10.00
7	25	175	0.0959	0.2895	11.68
8	25	200	0.1191	0.3600	13.08
9	25	225	0.1566	0.4733	14.46
10	16	241	0.1922	0.5810	15.50
11	15	256	0.2153	0.6455	16.50
12	16	272	0.2495	0.7450	17.60
13	16	288	0.2885	0.8715	18.60
14	16	304	0.331	1.0000	19.70

* C , Cu^{++} concentration in effluent. C_0 , Initial concentration of Cu^{++} in influent, 0.331×10^{-3} (eq/l). H , Height of exchange zone.

$$q_0 = 6.57 \times 10^{-5} / 2.5$$

$$= 0.0263 \text{ [eq/l resin]}$$

$$C_0 = 0.331 \times 10^{-3} \text{ [eq/l]}$$

$$U = 10.3 \text{ vvh} = 2.20 \text{ [cm/min]}$$

$$v = (0.331 \times 10^{-3}) (2.20) / 0.0263$$

$$= 2.77 \times 10^{-2} \text{ [cm/min]}$$

次に濃度分布曲線の形を求めるため樹脂層の入口からの距離 (H) と液中の Cu 濃度の原液中の Cu に対する比 (C/C_0) を算出し (TABLE I), この数値を用い Fig. 1 をかき、曲線を $C/C_0 = 0.2$ および 0.8 で切ってその間の H を $H_{0.2}^{0.8}$ とすると $H_{0.2}^{0.8} = 7.99$ [cm] を得る。

今ここに Imac C-12 に対しブドウ酒の流速および Cu 濃度を上記の如く変化し、処理されたブドウ酒について漏出曲線を実測しこれより前述の方法で $H_{0.2}^{0.8}$ を求め、これの U お

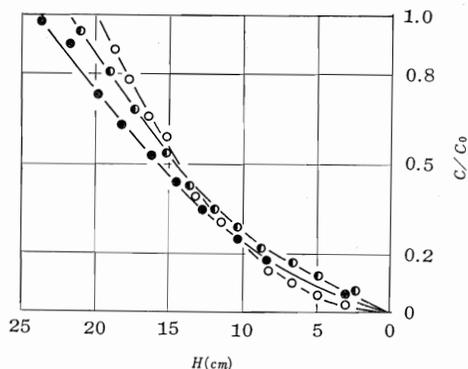


Fig. 1. Distribution curve of copper ions in the resin layer. Ion exchange resin: Imac C-12 (Na-form). Resin volume: 2.5 ml. Initial concentration of copper ion in influent C_0 : 0.331×10^{-3} (eq/l). ○; 2.20 (cm/min); ◐; 4.28 (cm/min); ●; 7.41 (cm/min).

TABLE II

イオン交換帯の長さおよびブドウ酒の流速および銅濃度との関係
The Relation of Exchange Zone Height $H_{0.2}^{0.8}$ to Velocity U and Initial Copper Concentration C_0

No.	C_0 ($\times 10^{-3}$ eq/l)	U cm/min	v^* ($\times 10^{-2}$ cm/min)	$H_{0.2}^{0.8}$ cm
1	0.331	2.20	2.77	7.99
2	0.331	4.28	5.78	10.72
3	0.331	7.41	11.1	11.63
4	0.639	2.36	2.47	6.48
5	0.639	4.18	4.77	8.27
6	0.639	6.08	6.94	12.05
7	0.914	1.87	2.02	5.25
8	0.914	4.08	4.64	6.65
9	0.914	6.00	7.25	7.34
10	1.260	2.26	2.40	4.67
11	1.260	4.21	4.87	7.10
12	1.260	7.20	8.79	10.08

* v , Transfer velocity of distribution curve of concentration.

よび C_0 による変化を調べた結果は Fig. 2 に示した。

まず C_0 一定のもとにおいて $H_{0.2}^{0.8}$ と U との関係を求めると、 \log - \log 紙上に勾配 0.295 の直線となった (Fig. 2)。

従って次の関係式が求められる。

$$H_{0.2}^{0.8} = K_c U^{0.295} \quad (1)$$

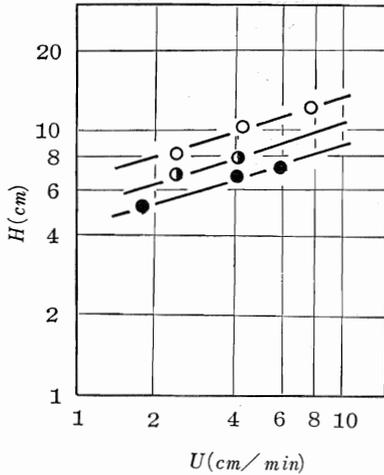


Fig. 2

Fig. 2. Relation between height of exchange zone (H) and linear velocity of wine at different initial copper ions concentration (U). Ion exchange resin: Imac C-12 (Na-form). Resin volume: 2.5 ml. \circ ; 0.331×10^{-3} (eq/l); \bullet ; 0.639×10^{-3} (eq/l); \blacksquare ; 0.914×10^{-3} (eq/l).

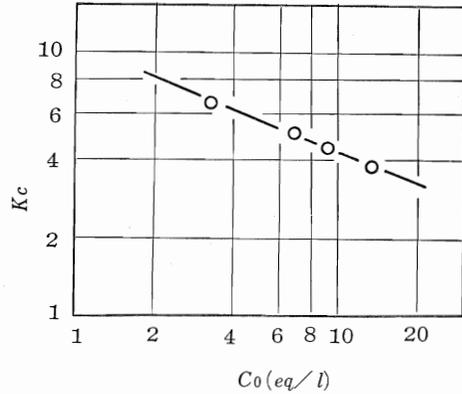


Fig. 3

Fig. 3. Relation between constant K_c and concentration of copper ions in wine (C_0). Ion exchange resin: Imac C-12 (Na-form). Resin volume: 2.5 ml.

次に任意の C_0 に対する $H_{0.2}^{0.8}$ および U の値より K_c を求め、 K_c と C_0 との関係を決めると両対数グラフ上において直線関係となり

$$K_c = 0.271 C_0^{-0.400} \quad (2)$$

が得られた (Fig. 3)。

次に任意の交換帯を H_n^{1-n} (n は交換帯の終端における C/C_0 の値とする) として、ある基準交換帯 (本実験においては $H_{0.2}^{0.8}$ をとった) との関係を探るため

$$k = H_n^{1-n} / H_{0.2}^{0.8} \quad (3)$$

とおき、 U および C_0 の種々な組合せにおける実測値から、 n 対 k の関係を求めると

$$k = -1.96n + 1.82 \quad (4)$$

の関係式が得られる。

従って (1)~(4) 式より Imac C-12 によるブドウ酒中の Cu の除去に関する交換帯の一般式が導かれる。

$$H_n^{1-n} = (-0.531n + 0.493) C_0^{-0.400} \cdot U^{0.295}$$

以上は Imac C-12 についてであるが、Dowex 50 W-8 においても同様の方法により実験式

$$H_n^{1-n} = (-1.07n + 0.511) C_0^{-0.398} \cdot U^{0.328}$$

が得られた。

次に樹脂単位充填容当りの飽和イオン量 q_0 [eq/l] はブドウ酒の流通線速度の小さいほど、またブドウ酒中の Cu 初濃度の大きいほど大きく、線速度の影響は濃度の高い方にお

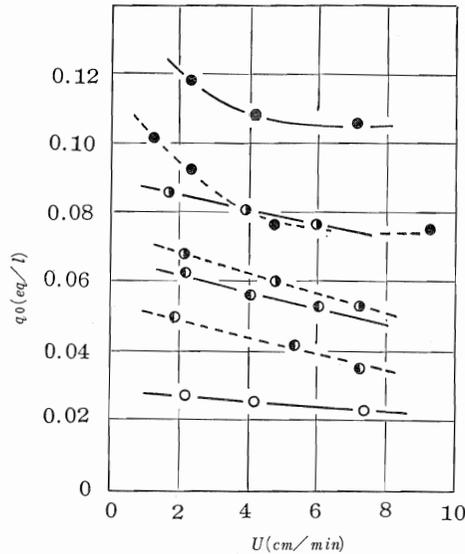


Fig. 4. Relation between linear velocity of wine and total capacity of resin at different initial copper ions concentration. Resin volume : 2.5 ml. Solid lines : Imac C-12 (Na-form), Dotted lines : Dowex 50W-X8 (Na-form).

○; $0.331 \times 10^{-3} (eq/L)$; ◐; $0.639 \times 10^{-3} (eq/L)$; ●; $0.914 \times 10^{-3} (eq/L)$; ●; $1.280 \times 10^{-3} (eq/L)$.

いて特にみられた (Fig. 4)。図から明らかのように $C_0 = 1.260 \times 10^{-3} [eq/L]$ では $U = 1 \sim 5 [cm/min]$ において q_0 の変化は比較的大で $U = 5 \sim 9 [cm/min]$ では一定している。また $C_0 = 0.331 \times 10^{-3} [eq/L]$ では U の q_0 に対する影響は比較的小さい。これは濃度の低いところでは樹脂表面イオン濃度が溶液の交換イオンに対し大きいので、樹脂表面での交換反応が充分支配的であるが、 C_0 の比較的高いところでは粒内拡散が影響しているためであると考えられる。 C_0 の比較的高いところでは各樹脂の公称交換容量は (q) は Imac C-12 : $1 [eq/L]$, Dowex 50W-X8 : $1.9 [eq/L]$ であるから、樹脂利用率 (q_0/q) は Imac C-12 : $2.2 \sim 12\%$, Dowex 50W-X8 : $1.85 \sim 5.26\%$ となり非常に低い値を示した。これは樹脂が色素や有機物に汚染されるほかに Cu 以外の陽イオンをも吸着し、Cu に対する選択率が小さいためと思われる。

交換帯巾は一般に液流速が小さく、溶液濃度が小なるほど小さくなるとされているが、本実験においては溶液濃度について Cu の初濃度の小なるほどイオン交換の長さが大となる結果が得られるが、これはブドウ酒の場合の如く多種のイオンが共存する場合、イオン交換樹脂層内で行われるイオン交換反応が各イオン間の交換速度の差やイオン交換樹脂との交換平衡などにより極めて複雑化しているためと考えられ、従ってブドウ酒に対するイオン交換処理における交換帯に関する種々な特性については、多成分系としてなお詳細なる検討を行うことが必要である。

総 括

ブドウ酒の銅イオン (Cu) による障害に対する対策としてイオン交換による除去において、実測せる漏出曲線から樹脂層中のブドウ酒本体の濃度分布曲線を求め、これより交換帯の長さを求め、これを流速およびブドウ酒中の Cu 濃度との関係を調べた。

まず濃度一定のもとにおいて交換帯の長さ $H_{0.2}^{0.8}$ とブドウ酒の流速との関係は

$$H_{0.2}^{0.8} = K_c U^{0.295}$$

となることが認められた。

任意の Cu 濃度に対する $H_{0.2}^{0.8}$ および U の値より K_c を求め、 K_c と C_0 との関係を求めると、

$$K_c = 0.271 C_0^{-0.400}$$

なる関係が得られた。

次に交換帯の上下端の切り方をかえ、 $k = H_n^{1-n} / H_{0.2}^{0.8}$ とおき、 U および C_0 の種々の組合せにおける実測値から n 対 k の関係を求めると

$$k = -1.96 n + 1.82$$

となった。

ブドウ酒の場合の如く多種のイオンが共存する場合、イオン交換反応が極めて複雑化され交換帯に関する問題を考慮するに当ってはなお詳細なる検討の必要のあることが認められた。

文 献

- 1) NACHOD, F. C. and J. SCHUBERT: *Ion exchange technology*. Academic Press Inc., New York (1956)
- 2) HELFFERICH, F. G.: *Ion exchange*. McGraw-Hill Book Co., Inc. (1962)
- 3) INCZEDY, J.: *Ionenaustauscher und ihre Anwendungen*. Akademiai Kiado, Budapest (1965)
- 4) OSBORN, G. H.: *Synthetic ion-exchangers, Recent developments in theory and application*. Chapman & Hall Ltd., London (1961)
- 5) INCZEDY, J.: *Analytical applications of ion exchangers*. Pergamon Press, New York (1966)
- 6) PEYNAUD, E.: Méthode colorimétrique de dosage du cuivre dans les vins à l'aide du 2,2-diquinolyle. *Chim. Anal.*, **36**, 189 (1954)