ブドウ酒醸造工業におけるアルミニウム およびその合金の利用について

(第7報) 重合リン酸塩添加によるブランデー中の 1 S
の防食効果について*

森永 卓一**・財満 鎮雄***・加賀美元男****

On the utilization of aluminium and its alloys in the
wine and brandy industry.

(7th Report) The anti-corrosive effect for 1S in brandy
by adding the agent of condensed phosphate.

(UDC:620.193.47:661.733.3:669.715)

MORINAGA Takuichi**, ZAIMA Shigeo***, KAGAMI Motoo****

The corrosion resistance against wines was studied in previous reports on aluminium alloys such as 1S, 2S, 3S and 52S, which were generally used as anti-corrosion materials, and it was found that these alloys were so easily attacked by wines that they could be used little in wine and brandy industries.

This is to report the result of a study on a new method for giving the anti-corrosion effect to aluminium alloys by means of adding an agent to brandy for sealing up the reaction by brandy to the major contents of the alloys.

As the agents, several sorts of condensed phosphate were tried to use. Of these agents, the one consisting of hexameta-sodium, as main content, phyrometa-sodium and tripolysodium gave the remarkable anti-corrosion effect to be alloys and, in addition, it even made the palate and favour of brandy better.

We wish to add that this research owed its expense to the Grant-in-aid of the Scholarship of the Institute of Light Metals Foundation, for which we should like to express our hearty thanks.

(Received Dec. 9, 1958.)

1. 緒 言

前報で耐食性材料として用いられる 2~3 のアルミニウム合金についてブドウ酒類, すなわち, ブランデー・シェリー酒・白ブドウ酒あるいは赤ブドウ酒についての耐食特性について総括し, いずれの場合も材料はブドウ酒類によつて浸され, かつ浸漬日数の経過とともにブドウ酒類はその味・香などの劣化が顕著で, 現状のままでは容器その他の醸造用材料としての実用の可能性は非常に少ないことが判つた¹⁾。従つて実用金属材料中種々の優れた特性をもつアルミニウム材料の, この方面での利用

性を見出すための対策としては, 適当な成分の新しい合金を作成するか, 材料にアルマイトのような防食のための表面処理を施すか, あるいは材料の主要金属成分である Al などのブドウ酒類に対する作用を封鎖する適当な添加剤を加えるなどの, 特殊な方法を考慮することが必要になつてくる。

本報告は以上のような見地から, アルミニウム材料に対してかなり激しく作用したブランデーに¹⁾, 重合リン酸塩を添加剤として使用した場合の材料の防食効果²⁾について, 検討を加え興味ある結果を得た。以下その大要について簡単に報告する。

* 本報告は一部軽金属研究会第15回秋期大会講演会腐食シンポジウム (33-11-13) において講演した。

** 東京工業大学教授(金属工学教室) 工博

*** 山梨大学工学部助教授(機械工学科) 工

**** 山梨大学工学部助教授(醸造研究所) 工

Prof. Tokyo Institute of Technology, Dr. Eng.

Assist. Prof. Faculty of Engineering, Yamanashi Univ.

Assist. Prof. Research Institute of Fermentation, Yamanashi Univ.

添加剤を加えてないブランデーに浸漬した場合の結果と比較した。

なおここで採用した分析方法は前報までに採用した方法と同様で、

総酸	AOAC ⁷⁾ 法によつた。
pH	ガラス電極 pH メータによつた。
Al	アルミン法による比色定量 ⁸⁾ によつた。
Mg	EDTA 試薬 (Acetic acid (ethylene di-nitrilo) tetra.) によるキレート滴定法 ⁹⁾ によつた。
Fe	硫シアン化カリによる比色定量 ¹⁰⁾ によつた。
Cu	SDDG 試薬 (Sodium diethyldithio carbamate) によるカルバミン酸による比色定量 ¹¹⁾ によつた。

などである。

5. アルミニウム材料の変化

添加剤 0.2% を加えたブランデー中に 1S を浸漬して、浸漬日数の経過と重量の変化を求めれば Fig. 1 を得る。図よりみて 1S を浸漬して何ら添加剤を入れないブランデー (図中 Nil 記号、以下同じ) では、今までに報告した傾向¹⁾と全く同様に指数曲線的あるいは近似的にみれば直線的に減少してゐるが、添加剤を加えたものでは P-No. 2・P-No. 3 のように初めから 最初の状態より重量が増加するもの、P-No. 1・P-No. 4 のように浸漬後

5~10日程度で初期腐食により重量が一旦減少した後最初の状態より増加する形態をとるもの、P-No. 5・P-No. 7 および C-No. 1 のように浸漬後初期腐食のため重量の減少をみるが 10~20日程度の範囲で一旦増加した後再び減少を辿るもの、あるいは P-No. 6 のように添加剤を加えない場合と同様にはじめから減少一途のものと、その変化はまちまちである。重量が増加するということは、添加物が試料表面で主としてその主成分である Al と化学反応を行いある種の生成物が生じたと考えられる。

試料表面の金属光沢は Table 4 に示す通り (表中一印は変化なき状態を示し、+印は光沢の消失を示す)、添加剤を加えないものでは前報の場合と同様に 5 日程度で消失が認められるが、添加剤を加えたものでは何れの場合もほとんど金属光沢面の消失は認められなかつた。しかし金属表面を詳細にみれば 5~10 日前後よりピットの発生が認められるものもあり、これを各場合についてまとめれば Table 5 のようになる (表中一印は変化なき状態、+~++++印はピットの発生およびその度合を示す)。添加剤を加えない場合ピットの発生の最も激しいのは当然であるが、P-No. 7 がこれについて激しく、P-No. 6 と P-No. 1 がこれにつぎ、P-No. 4・P-No. 5・C-No. 1 の順にその程度が少なくなり、さらに P-No. 2 と P-No. 3 ではピットの発生は全然認められなかつた。

Fig. 1 The relation between the dipping time and the change of weight in the case of 1S.

6. ブランデーの変化

次に浸漬日数の経過によるブランデーの変化について測定を行った。添加剤を加えない場合、材料の浸漬によつてブランデーは**Table 6**に示すように、5日経過頃から微少な浮遊沈澱物を生じて白濁し、15日程度すぎるとこれら浮遊の沈澱物が微粒の沈澱物として析出沈下して再び清澄化する(表中-印は変化なき状態を示し、+〜++++印は白濁の度合を示す。)が、同時にブランデーはその色調に褪色変化を受け「にぶ黄」(Dull yellow)¹²⁾になる。しかし添加剤を加えたものは何れの場合もその清澄度には変化なく、かえつて添加によつて鮮やかな「赤味黄」(所謂こん色) (Reddish yellow)¹²⁾の美しい色調を帯びるようになる。沈澱物の析出も勿論認められない。

添加剤を加えない場合には試料は**Fig. 1**のように重量が減少するにもかかわらず、その主要成分であるAlは勿論、Fe, Cu, Mgなどの金属成分は**Table 7**にも示す通り実験的には全然溶解しないとみられた。従つて重量減少分は水酸化物のような沈澱物として析出したとみられる。添加剤を加えた場合も同様の分析を行つてみた結果**Table 7**のように何れも金属成分のブランデー中への溶解は考えられないような結果が得られた。

総酸量の変化は無添加の場合**Table 8**のように実験範囲の日数では浸漬日数の経過にかかわらず明瞭な変化はみられなかつたが、¹³⁾ pHは**Fig. 2**のよに次第に増加した。しかし添加剤を加えたものでは総酸量の変化はいささか複雑で、添加剤を添加した直後P-No. 1やP-No. 4のように添加前と比べて大きな変化を認められないものもあるが、P-No. 2, C-No. 1はわずかに総酸量が減少し、P-No. 6・P-No. 7・P-No. 3とくにP-No. 5は減少がはげしかつた。これらは試料を浸漬しなければ表のように10日経過した後でも添加直後と大きな差はみられないが、試料を浸漬した場合は変化が非常にはげしくしかも添加剤の種類によつて非常にことなる傾向をとつた。浸漬後60日経過した場合P-No. 2・P-No. 3・P-No. 6・C-No. 1とくにP-No. 4などでは添加前の総酸量より増加し、P-No. 1・P-No. 5およびP-No. 7ははなはだしく減少した。分析法についての検討も必要であるが、変化が非常に複雑でブランデーと添加剤とアルミニウム材料との相互関係から今後さらに総酸量について吟味の必要があると思う。しかし概略的にみて添加により

Table 4 The disappearing time of the metallic brilliance of 1S in brandy.

Add. ag.	Days					
	0	5	10	20	30	
P-No. 1	-	-	-	-	-	
P-No. 2	-	-	-	-	-	
P-No. 3	-	-	-	-	-	
P-No. 4	-	-	-	-	-	
P-No. 5	-	-	-	-	-	
P-No. 6	-	-	-	-	-	
P-No. 7	-	-	-	-	-	
C-No. 1	-	-	-	-	-	
Nil	-	+				

- Immutable state, + Surface change.

Table 5 The occurrence of the pitting on the surface in brandy.

Add. ag.	Days						
	0	5	10	15	20	25	30
P-No. 1	-	-	±	+	+±	++	++
P-No. 2	-	-	-	-	-	-	-
P-No. 3	-	-	-	-	-	-	-
P-No. 4	-	±	±	±	±	±	±
P-No. 5	-	-	±	±	+	+	+
P-No. 6	-	±	±	±	+±	+±	+±
P-No. 7	-	+	+±	+++	++++	++++	++++
C-No. 1	-	-	-	±	±	+	+
Nil	-	++	+++	+++	++++	++++	++++

-Immutable state, +~+++ Degree of pitting.

Table 6 The change of the inspection of turbidity in brandy added the agent (the change of the transparence and the fading of the colour).

Add. agent	Days						Fading of colour		Remark
	Change of transparence						0	30	
P-No. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	Reddish yellow
P-No. 2	-	-	-	-	-	-	-	-	Reddish yellow
P-No. 3	-	-	-	-	-	-	-	-	Reddish yellow
P-No. 4	-	-	-	-	-	-	-	-	Reddish yellow
P-No. 5	-	-	-	-	-	-	-	-	Reddish yellow
P-No. 6	-	-	-	-	-	-	-	-	Reddish yellow
P-No. 7	-	-	-	-	-	-	-	-	Reddish yellow
C-No. 1	-	-	-	-	-	-	-	-	Reddish yellow
Nil	-	+	++	+++	Fining	-	+	+	Dull yellow

- Immutable state, +~+++ Degree of metallic deposits.

Fig. 2 The change of pH-value in brandy added the agent.

Table 7 The analysis of the main mineral contents in brandy.

Addition agent	Days	Main mineral contents (mg/l)			
		Fe	Cu	Mg	Al
P-No. 1	0	trace	trace	trace	trace
	60	trace	trace	trace	trace
P-No. 2	0	trace	trace	trace	trace
	60	trace	trace	trace	trace
P-No. 3	0	trace	trace	trace	trace
	60	trace	trace	trace	trace
P-No. 4	0	trace	trace	trace	trace
	60	trace	trace	trace	trace
P-No. 5	0	trace	trace	trace	trace
	60	trace	trace	trace	trace
P-No. 6	0	trace	trace	trace	trace
	60	trace	trace	trace	trace
P-No. 7	0	trace	trace	trace	trace
	60	trace	trace	trace	trace
C-No. 1	0	trace	trace	trace	trace
	60	trace	trace	trace	trace
Nil	0	trace	trace	trace	trace
	60	trace	trace	trace	trace

一度上昇した pH が試料浸漬後日数の経過により低下して行く現象と、総酸量の変化が一度減少した後増加して行くことと対応していると見られないこともない。すなわち、pH変化も添加剤を加えたものでは、P-No.1 C-No.1 で pH の増加はわずかであるが他の場合何れも添

Table 8 The change of the total acidity in brandy added the agent.

Testing	Corrosion test with agent					Agent only
Days Added agent	Cotrol	Add-ing	Dipp-ing	30	60	10
	mg/ 100 ml	mg/ 100 ml	mg/ 100 ml	mg/ 100 ml	mg/ 100 ml	mg/ 100 ml
P-No. 1	6.0	6.3	6.3	3.6	3.9	3.6
P-No. 2	6.0	5.3	5.3	7.8	8.4	5.9
P-No. 3	6.0	3.9	3.9	9.0	9.8	4.5
P-No. 4	6.0	6.3	6.3	13.4	15.7	5.0
P-No. 5	6.0	2.6	2.6	2.4	2.6	3.7
P-No. 6	6.0	4.6	4.6	3.0	6.6	4.4
P-No. 7	6.0	4.0	4.0	2.6	2.7	4.4
C-No. 1	6.0	5.4	5.4	7.8	9.0	6.5
Nil	6.0	—	6.0	5.9	5.9	—

加と同時に pH は5.0より6.0～7.0に増加した。これが浸漬日数の経過とともに減少しはじめ30日目まではその度も少ないが、その後の減少の度合は比較的大きい。ただし P-No.1 は他と様相が多少こととなり、10日で添加前の値より低くなり、その後もさらに低下を辿っている。

さらに浸漬直後と浸漬後60日経過した後のブランデーについて「きき酒」試験を行って Table 9 を得た。「き

Table 9 The organoleptic of the brandy added the agent in index expression.

	Days	Flavor	Palate	Character	Remark
Control		3	3	3	
P-No. 1	0	3	3	3	Adding
	60	2	2	2	
P-No. 2	0	3	3	3	Adding
	60	1	1	1	
P-No. 3	0	3	3	3	Adding
	60	2	2	2	
P-No. 4	0	3	3	3	Adding
	60	2	3	2	
P-No. 5	0	3	3	3	Adding
	60	3	2	3	
P-No. 6	0	3	3	3	Adding
	60	3	3	3	
P-No. 7	0	3	3	3	Adding
	60	4	5	5	
C-No. 1	0	3	3	3	Adding
	60	3	2	3	
Nil	0	3	3	3	Control
	60	5	5	5	

The more the index increases, the worse the brandy becomes.

き酒」では味・香は最も優れたものを1とし最も劣るものを5とした5段階に分類するのが習慣で、従つて指数が1に近い程味・香のよいことを示し、またブランデーの品格とは味・香の指数の平均値で表示することになっている。よつて表よりも見るように無添加では試料の浸漬により味・香従つて品格はいずれも低下したが、添加剤を0.2%添加したものではいずれも添加直後では味・香に明瞭な変化はみられなかつたが、60日経過した後にはP-No. 2味・香ともに最もよくなり、P-No. 1・P-No. 3・P-No. 4ではややよくなり、P-No. 5・C-No. 1・P-No. 6では浸漬前のブランデーに比べて浸漬による味・香の悪化は認められず、P-No. 7は味・香に特有の薬品臭をもつようになり品格が低下した。前報までに日数の経過とともに総酸量の変化は何等認められなくともpHが上昇することは、味・香の劣化、従つて品格の低下と密接な関係にあることを述べたのであるが、ここで認められたように日数の経過とともにpHが低下し味・香は向上し品格も向上したことを考えればこれまでの考え方は正しいものと思われる。

7. 添加剤の検討

何れの添加剤を入れた場合もTable 6のようにブランデーには色調（これはむしろよくなる）・清澄度など外観的な変化は見出せないが、Table 4およびTable 5よりアルミニウム材料に外観の変化をおよぼさない添加剤はP-No. 2およびP-No. 3である。またTable 9の「きき酒」試験の結果味・香の向上したものはP-No. 1～P-No. 4であつて、これらの系統はいずれもヘキサメタリン酸ソーダが50%以上にポリリン酸ソーダなどの入つたものである。実験範囲で実用の可能性のあるものはこの系列のものであり、このうちP-No. 3ととくにP-No. 2はその効果が大きかつた。これらの添加剤の作用が他とことなる点は、Fig. 1において説明したように添

加によるアルミニウム材料の重量変化曲線は「～型特性」をもつが、これらの系列のものは試料の浸漬と同時に金属封鎖性が作用し、試料の腐食による重量減少が始まる前に防食効果を挙げると思われ、他の系列のものでは試料の腐食が幾分始まつてから金属封鎖が行われるため、その極く初期の腐食が味・香などに好影響を与え得ないのであらうと思われる。

すなわち、ヘキサメタリン酸ソーダ系は速効性の金属封鎖反応を行ない、ポリリン酸ソーダ系では遅効性反応を行うと考える。

8. 総括

以上要約すれば、Table 1に示す重合リン酸塩を主成分とした添加剤をブランデー中に加えて1Sの防食効果を検討した結果

(1) ヘキサメタリン酸ソーダを主成分としピロリン酸ソーダあるいはトリポリリン酸ソーダを混合したものは添加剤として実用して有効である。

(2) すなわち、添加によりアルミニウム材料には何等の変化も与えず、しかもブランデーの味・香従つて品格は向上する。

(3) その中でもとくに優れているものはTable 1におけるP-No. 2およびP-No. 3であつた。

(4) ブランデーの味・香の向上にともないpHは減少したので、前報までの味・香の劣化とpHの上昇を考えると、「きき酒」試験の結果とpHの値とは密接な関係があることが確認され、非常に熟練を要する「きき酒」試験の代りにpH測定によつてその目安を得ることも可能である。

本報告は一部財団法人軽金属奨学金の研究資金によつたことを附記し、ここに同会の御好意に深甚なる感謝の意を表する。また添加剤の入手・調整に種々御援助いただいたKK千代田化学工業所 浦野敦・山中茂・中山正夫三氏に負う処大きく、ここに厚く御礼申上ぐる次第である。

註) 1) 森永, 財満, 加賀美: 軽金属, 9, No. 34(1959)78

2) 財満, 加賀美, 浦野: 特許出願中 No. 33-32689 (33-11-12受付)

3) 例えば, 中山, 福原: 早稲田応用化学会報 25, 66(1958), 17.

4) "Polygon" K. K. 千代田化学工業所発売

5) "Calgon FG" 日本オルガノ商会発売

6) 森永, 財満, 加賀美: 軽金属 8, No. 29(1958), 107.

7) Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, 7th ed., Washington. (1950)

8) 例えば重松: 比色分析法(Ⅱ)(共立出版 分析化学講座3A)(1955), 57.

9) B. C. Rankine: Australian J. Appl. Sci. 6(1955) 529.

10) J. Ribereau-Gayon, E. Peynaud: Analyse et Control de Vins, (Polytechnique Ch. Berongen, Paris)(1951), 263.

11) R. G. Ault, E. G. Hundson and A. G. R. Whitehouse: J. Inst. Brew., 61, 39(1955).

12) 日本色彩研: 新色名帖(昭31)によつた。

13) 第8報でも報告する通り、例えば6～12カ月と云うようなかなり長期にわたれば、総酸量は減少の傾向をとることもあるようである。