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8報)

表面処理の耐食効果についての予備試験
(白ブドウ酒における年間腐食試験) *

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. (8th Report)

(UDC 620.193.46:661.72:669.715)

The preliminary testing on the anti-corrosion on the surface treatment
during a year in the case of white dry wine.

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

It is already known from the study on anti-corrosive property of aluminium alloys against wines that the alloy is seriously attacked by wines. To materialize the practical use of aluminium in wine industry, it is essential to make such special treatment as, for example, protection of alloys by making certain film on its surface, development of new alloy with strong anti-corrosive property, use of agent to be added into wine for stopping the corrosive reaction of wine, etc.

This is a report on the experiment on the effect of anti-corrosive property of surface treatment to aluminium alloy against white wine, which has been continuously carried out for one year.

The applied surface treatment methods are "Alumilite", the "MBV" and the "Alodine". In each method, the protective film was attacked by white wine, when the material was kept touched for long time. But, in case of "Alodine" and "MBV" methods, the corrosion was not so hard as in the "Alumilite" method. The flavor and palate were deteriorated particularly in the "Alodine" method.

By this preliminary testing, however, it was found that the Alumilite method and MBV method could be possible to be utilized in practice, if some improvement is developed for them in future.

It is highly appreciated that this research was made at the expense of the "Grant-in-aid" of the Scholarship from the Institute of Light Metal Foundation.

(Received Jan. 7, 1959)

1. 緒 言

1S・2S・3S および 52S 材などの耐食性材料として用

いられるアルミニウム材料のブドウ酒類に対する耐食性
について種々検討を加えた結果、現在の状態では白ブド
ウ酒に対して約1ヶ月程度のごく短日月の一時的な使用

* 本報告は一部日本金属学会北陸信越支部昭和33年秋期大会(33-11-9)において講演した。

** 東京工業大学教授(金属工学教室)工博 Prof. Tokyo Institute of Technology, Dr. Eng.

*** 山梨大学工学部助教授(機械工学科) Assit. Prof. Faculty of Engineering, Yamanashi University.

**** 山梨大学工学部助教授(醸造研究所) Assist. Prof. Research Institute of Fermentation, Yamanashi University.

に耐える程度で、一般にはこれらの材料はブドウ酒類によつてほとんど激しく浸され、しかもブドウ酒類の香・味などに与える影響も芳ばしくなかつた¹⁾。従つてアルミニウム材料をブドウ酒類に使用できるようにするため前報では重合リン酸塩を添加剤として用いて有効な例の2~3を報告した²⁾が、添加による酒の熟成状態などさらに長年月の実験を行なわなければならない状況にある。

白ブドウ酒では前述のように短期間ではアルミニウム材料によつて顕著な劣化が認められなかつた³⁾ので、2S にアルミライト処理および化学処理を施した試料を用いて、長期使用に表面処理の効果があるかどうかを確かめ、今後の表面処理対策の資料を得るための予備実験として、白ブドウ酒を用いて1年間の浸漬試験を行なつた。ここにその結果の概要について報告する。

2. 試料および表面処理

使用したアルミニウム試料は2Sの内径16mm・肉厚1.5mm・長さ25mmの管状試験片で、これは浸漬の際の試料の支持に都合よいようにしたためである。

Table 1 The specimen used for corrosion test.

Specimen	Material	Surface treatment	Film thickness	Colour
No. 1	2S	Anode oxidation process Alumilite-method	12 μ	White
No. 2	2S	Chemical process MBV-method	2 μ	Minaral gray
No. 3	2S	Chemical process Alodine-method	1.5 μ	Duck blue

これに表面処理として**Table 1**のように3種類行なつた。すなわち、No. 1は陽極酸化処理として硫酸処理によるアルミライト加工を施し、大体の仕様は15%硫酸溶液を用いて1.5 A/dm²の電流密度で20°C 30分、No. 2は化学処理としてMBV法により処理し、大体の仕様はNa₂CO₃とNa₂CrO₄の混合溶液に100°C 15分浸漬、No. 3は化学処理としてアロダイン法⁴⁾によりH₃PO₄、CrO₃およびNaFの混合溶液に室温で15分浸漬して得たもので、アルミニウム材料に施される表面処理の代表的なものを3種選んで予備実験に供した。

3. 実験用白ブドウ酒および実験方法

実験に供した白ブドウ酒は昭和31年10月山梨県勝沼町で採取したブドウ品種「甲州種」より醸造した**Table 2**に示す成分のもので、前報の実験用白ブドウ酒⁵⁾に比べると、ややアルコール%が少ないが、大体白ブドウ酒²⁾と近い成分のものである。

Table 2 The analysis of the raw white dry wine.

	Al- chol	Total acid	Ex- tract	pH	Main mineral contents (mg/l)				
	Vol %	g/100 ml	g/l		Ca	Fe	Cu	Mg	Al
Wine	12.7	0.67	18.0	3.1	205.5	12.1	27.0	88.1	1.01
Re- mark	Raw materials of wine: Koshu (1956)								

前項の試料を白ブドウ酒中に浸漬して、試料の重量変化・表面状況の変化などの表面処理の効果と、浸漬にともなう白ブドウ酒の変化、すなわち、色調・香・味などの変化、アルコール・総酸量・pHの値の変化あるいは主要金属成分量の変化などについて、1年間にわたつて調べた。

その際採用した分析方法は従来行つてきた方法と同様な方法である。すなわち、

アルコールおよび総酸 AOAC 法⁶⁾によつた。

エキス分 重量法⁶⁾によつた。

pH: ガラス電極 pH メーターによつた。

Ca および Mg: EDTA 試薬 [Acetic acid(ethylene binitro) tetra.] によるキレート滴定法⁷⁾によつた。

Fe: 硫シアン化カリによる比色定量⁸⁾によつた。

Cu: SDDG 試薬 (Sodium diethyldithio carbamate) によるカルバミン酸により比色定量⁹⁾。

Al: アルミン法による比色定量¹⁰⁾によつた。

4. 試料の変化

浸漬日数の経過にともない試料表面の外観上の変化を調べれば**Table 3**のように5~6ヶ月よりビツトの発生がみられ、次第に腐食された部分が拡大されて行くようである。1ケ年後にはNo. 1は局部的に非常に腐食が大きく、No. 3も局部的にかなり浸され、かついくらかむらのような模様もみられ、No. 2は最もその度合いが少なくまだらな模様状にみられる(表中一印は変化なき状態、+

Table 3 The change of the surface of specimen.

Specimen	Months							Observation (after 1 year)
	0	4	5	6	8	10	12	
No. 1	—	—	±	±	+	++	+++	Local corroded hard.
No. 2	—	—	—	±	±	+	±	Dappled figure.
No. 3	—	—	±	+	+	++	+++	Local corroded, slight dappled figure.

— Immutable state, +~+++ Degree of corrosion.

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

～++++印は腐食の度合を示す。)従つて浸漬による試料の重量変化を調べてみれば Fig. 1 のようになり、大局的にみればほぼ直線的とみられる傾向の大きい重量の減少がみられ、Table 3 に対応してNo. 2が最も重量減少が少なく、No. 3, No. 1 の順に激しくなっている。Table 1 よりわかるようにMBV 法によつたものは処理被膜は2μで非常にうすいがかなり有効なことがうかがえ、硫酸処理被膜の厚さの割合にあまり効果がなく、アロダイン法では膜も薄く効果はよくない。Table 3 にみるように腐食にむらのあることを考えれば、被膜の附着が一樣でなかったとも考えられ、今後表面処理の際に操作に一層の注意を払う必要があると思う。また硫酸処理では効果がよくなかつたので、修酸処理あるいは修酸と硫酸の混酸処理を検討してみる必要がある。

5. 白ブドウ酒の変化

試料の浸漬日数の経過につれて白ブドウ酒の鮮明な黄金色は、5ヶ月程度より次第に微少な浮遊凝物の析出によつて白濁が認められ、白濁してきたのはTable 4(表中一印は変化なき状態、++++は白濁の度合を示す)のとおりである。また同時に6～7ヶ月程度より褪色が認

Table 4 The change of the inspection of turbidity in white wine.

Manths	0	4	5	6	8	10	12
Specimen							
No. 1	—	—	—	±	±	+	±±
No. 2	—	—	—	±	±	+	±±
No. 3	—	—	±	+	+	±±	++

— Immutable state, +～++ Degree of turbidity.

Table 5 The organoleptic testing of white wine in index expression.

Specimen	Months	Flavor	Palate	Colour	Character	Remark
No. 1	0	1	1	1	1	Control
	6	2	2	2	2	Faded state
	12	2	3	2	3	Faded state
No. 2	0	1	1	1	1	Control
	6	2	2	2	2	Faded state
	12	3	3	3	3	Faded state
No. 3	0	1	1	1	1	Control
	6	3	3	3	3	Faded state
	12	5	5	4	5	Faded state

められ、鮮明さは失われ錆びたような色調になる。このように褪色した状態の白ブドウ酒および1ヶ年浸漬したものを「きき酒」試験によつて調べるとTable 5を得た。表中1なる原酒(control)に比べて香・味の劣化によつて、「きき酒」試験の習慣に従つて1～5の指数で表わし、指数が1より大きくなるに従つて悪化のはなはだしいことを現わすものである。まだ白ブドウ酒の品格はこれらの指数の平均値で表わされる。これよりみればNo. 1は最も香・味の劣化が少なく、No. 2がこれにつぎ、No. 3は非常に悪化しとくに刺激的な味が加わってくる。いづれにしてもこの程度では実用性はないようである。しかしアルミライト処理とMBV法とはアロダイン法に比べて品格の低下は少なく、白ブドウ酒に与える悪影響は腐食の割合に比べて少ないことがわかる。

以上のような香・味などの劣化にあらわれた白ブドウ酒の変化を分析によつて調べた。すなわち、浸漬日数の経過とともに金属成分の変化を調べればTable 6を得る。表中Caは試料の成分に直接関係のない成分である

Table 6 The analysis of the main material contents in white wine.

Specimen	Manths	Main mineral contents(mg/l)				
		Ca	Fe	Cu	Mg	Al
No. 1	0	205.5	12.1	27.0	88.1	1.01
	6	205.5	12.0	27.0	88.2	1.02
	12	205.0	12.1	27.0	88.2	1.02
No. 2	0	205.5	12.1	27.0	88.1	1.01
	6	205.0	12.2	26.9	88.5	1.05
	12	205.0	11.8	26.8	88.3	1.10
No. 3	0	205.5	12.1	27.0	88.1	1.01
	6	205.5	12.1	27.1	88.3	1.05
	12	205.8	12.2	26.9	88.3	1.08

が、分析値の信頼度を確認するため分析を行なつたものである。いづれの成分も多少の変動があるが、実験誤差範囲とみられ大した変動はないといえる(主要成分のアルミニウムはいづれも数値の上では増加しているようであるが、この程度では何ともいえない)。

Table 7 The change of the wine composition by dipping the aluminium alloy.

Specimen	Months	Alcohol	Total acid	Extract
		Vol %	g/100 ml	
No. 1	0	12.7	0.67	18.0
	6	12.5	0.65	20.0
	12	12.5	0.61	21.0
No. 2	0	12.7	0.67	18.0
	6	12.5	0.65	18.0
	12	11.9	0.62	19.0
No. 3	0	12.7	0.67	18.0
	6	12.7	0.64	20.0
	12	12.5	0.59	21.0

Fig. 2 The change of pH-value in white wine.

さらにアルコール・総酸量・エキス分の変化について **Table 7** のような結果を得た。1 年浸漬によつてアルコールはわずかに減少するようであり、とくに総酸量は低下がわずかながらはずきりとみられる。また沈澱物の増加などによつてエキス分も増加するような分析結果が得られた。今までのせいぜい 2～3 ケ月の比較短期間の観察結果では総酸量の明瞭な減少は認めにくかったが、ここでは減少が認められた。

また pH の値は **Fig. 2** のように増加し No. 3, No. 2 No. 1 の順にその程度は少ないが、この傾向は **Table 5** の「きき酒」試験と対応し、香・味の劣化の度合の大きいもの程 pH 上昇が大きく現われたことは、今までしばしば報告した香・味の劣化と pH 値の上昇とは密接な関係があるとする考え方の裏付けとなる。ただし **Fig. 1** を考えると必ずしも重量減少率の大ききの順とは対応してはいなかった。

以上のようにみると、白ブドウ酒の変化からもこの程度の表面処理ではまだ長期の実用性は少ないことがいえる。

6. 総 括

以上要約すれば **Table 1** のような 3 種類の表面処理

を 2S に施して、白ブドウ酒において 1 年間の腐食試験を行つて表面処理の効果を調べる防食対策の予備実験を行なつた結果、

(1) 約 5～6 月程度の浸漬でいづれの処理表面も浸され重量減少も直線的に認められた。被膜のうすい MBV 法によるものが最も減少が少なく、アルミライト、アロダイン法の順に重量減少が大きかつた。

(2) 浸漬日数の経過に応じ白ブドウ酒の香・味・色調などの劣化は進み、6 ヶ月程度よりかなり品格の低下が認められた。とくにアロダイン法によるものでは刺戟的な薬品臭が付き非実用的であつた。

(3) 品格の低下に応じ pH 値の上昇は顕著で、この際アルコール%も総酸量も低下するようであつた。

(4) 従つて、この程度の表面処理ではまだ処理は不充分であることがわかつたが、処理が表面に一樣に行なわれていなかったと思われる点もあり、この点に注意すればアルミライトおよび MBV 法は実用の可能性を検討する価値があるようである。またアルミライト法では硫酸処理でなく硫酸と修酸の混酸あるいは修酸による処理も検討すべきである。

なお、本研究は一部財団法人軽金属奨学会より研究資金を受けて行なつたものである。ここに同会の御好意に深甚なる感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 森永, 財満, 加賀美: 軽金属 Vol. 9, No. 33 (1959), P. 77
- 2) 森永, 財満, 加賀美: 軽金属 Vol. 9, No. 33 (1959), P. 84
- 3) 森永, 財満, 加賀美: 軽金属 Vol. 8, No. 31 (1958), 48.
- 4) United State Patent Office 2, 438, 877 (Patent Mar. 30, 1948).
- 5) Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, 7th ed., Washington (1950).
- 6) 東京大学農学部農芸化学教室編: 実験農芸化学 (下巻) (東京朝倉書店, 昭25年版) 569.
- 7) B.C. Rankine: Australian J. Appl. Sci. 6 (1955), 529.
- 8) J. Ribereau-Gayon, E. Peynaud: Analyse et Control de Vins, (Polytechnique, Berager, Paris) (1951), 263.
- 9) R.G. Ault, E.G. Hundson and A.G.R. Whitehouse: J. Inst. Brew., 61, 39 (1955), 39.
- 10) 例えば, 重松: 比色分析法 (Ⅱ) (共立出版, 分析化学講座 3A) (1955), 57.