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11報)

陽極処理被膜の赤ブドウ酒
に対する防食効果について*

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 (11 th Report)
(UDC620・193・46:661・72:669・715)

On the anti-corrosive effect of the treated surface of
aluminium alloy by anode oxidation process in red wine

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

Following the previous report on the anti-corrosive property of protective film on the surface of aluminium in brandy and white wine, this report discusses on same property of the film, produced under anodizing process by use of a mixed acid (sulphalic acid and oxalic acid), in red wine, which attacks aluminium quite hard. Particularly, the anti-corrosive effect of the surface treatment in case of a part (1.78%) of the surface being remained untreated was examined under the corrosion test in red wine.

It is appreciated that this study has owed its expenses to the Grant-in aid of the Scholarship of the Institute of Light Metal Foundation.

(Received May 30, 1959)

1. 緒 言

硫酸・蔞酸の混酸処理による陽極酸化被膜が不十分な
がらもブランデーおよび白ブドウ酒に対して比較的良好
な耐食効果を示したので、¹⁾²⁾ さらにアルミニウム材料
に対して激しい腐食作用を示す赤ブドウ酒に対する耐食
効果を求めてみた。

2. 実験条件

実験に供した試料は前報²⁾に示したものと同一条件の
ものである。すなわち、50×10×1mm の1S 冷間圧延
材に3~15μ の範囲で5種類の膜厚の被膜処理したもの
(以下完全処理試料と称する)と、処理が不完全の場合の

一部生地露出の影響をみるため同寸法の1S および2S
の板状試験片の両端を未処理のままにして(未処理表面
積は全表面積の約1.78%に相当する)6~14μにそれぞ
れ3種類の被膜処理した(以下不完全処理試料と称す
る)Table 1 に示す試料区分に従った。これらの試料を
Table 2 に示す山梨県産ブドウ品種「Black Queen」
を原料として醸造した赤ブドウ酒(1956年製)中に浸漬
して、試料の被膜外観の変化・重量変化などを調べ、他
方浸漬日数の経過による赤ブドウ酒の変化を測定して、
被膜の赤ブドウ酒に対する耐食効果を検討した。

以下に結果を示すが、その際採用した各種分析方法は
アルミニウム材料の赤ブドウ酒に対する耐食性を検討し
た際採用したものと同様の方法³⁾によった。

* 本報告は一部日本機械学会北関東地方講演会(34-6-12)において講演

** 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)

**** 山梨大学工学部助教授(醸造研究所)

Prof. Tokyo Institute of Technology, Dr. Eng.
Assist. Prof. Faculty of Engineering, Yamanashi Univ.
Assist. Prof. Research Institute of Fermentation, Ya-
manashi University.

Table 1 The surface treatment on the specimen for corrosion test by the anode oxidation process.

Specimen	Materials of basis	Film thickness	Treatment	Used acid
No. 1	2S	3 μ	Whole surface	Mixed acid (Saptharic acid + oxalic acid)
No. 2	2S	6	Whole surface	Mixed acid
No. 3	2S	9	Whole surface	Mixed acid
No. 4	2S	12	Whole surface	Mixed acid
No. 5	2S	15	Whole surface	Mixed acid
No. 6	1S	6	A part(1.78% surface) untreated	Mixed acid
No. 7	1S	9	A part(1.78% surface) untreated	Mixed acid
No. 8	1S	14	A part(1.78% surface) untreated	Mixed acid
No. 9	2S	6	A part(1.78% surface) untreated	Mixed acid
No. 10	2S	9	A part(1.78% surface) untreated	Mixed acid
No. 11	2S	14	A part(1.78% surface) untreated	Mixed acid

Table 2 The analysis of the raw red wine.

Al-cohol	Total acid	Ex-tract	Tan-nin	Main mineral contents.					
				pH	(mg/l)				
Vol%	g/l	g/100ml	g/100ml		Ca	Fe	Cu	Mg	Al
13.82	14.04	1.6	0.50	3.2	256.0	15.0	14.5	98.5	2.2
Re-mark	Raw materials of wine=Black queen. (1956)								

3. 処理被膜における変化

浸漬日数の経過にしたがつて被膜はいづれも変化を受け、その実態は **Table 3** に示すとおりである。完全処理試料でも不完全処理試料でも約10日でピットが発生したが、膜厚の厚いもの程その程度が少なかった。しかし約60日程度になればいずれもピットの発生はかなり激しくなり、わずかなピンホール・処理不均一部分などと思われる処より腐食の進行がはじまるようで、また生地材料によるちがいはわずかに 1 S の方が優れているようではあったが、顕著ではなかった。不完全処理試料では生地露出部分での腐食がとくに激しかったのは前報の結果²⁾と同様であった。以上に対応して腐食の進行による試料の重量減少は完全処理試料で **Fig. 1**、不完全処理試料では **Fig. 2** のようになった。完全処理試料では膜厚の増加に従つて重量減少の程度が急激に少なくなつており、不完全処理試料では 1 S が 2 S に比べやや減少の程度が少ないようではあるが、膜厚に関係なくいずれも重量の

Table 3 The change of the treated surface of specimen in red wine.

Days	0	5	10	20	30	60	Remark
No. 1	—	—	+	+	±	++	
No. 2	—	—	+	+	±	++	
No. 3	—	—	+	+	+	+	
No. 4	—	—	±	±	+	+	
No. 5	—	—	±	+	+	+	
No. 6	—	—	±	+	+	±	Untreated surface corrod.
No. 7	—	—	—	±	+	±	Untreated surface corrod.
No. 8	—	—	—	—	±	+	Untreated surface corrod.
No. 9	—	—	±	+	±	++	Untreated shrface corrod.
No. 10	—	—	±	±	±	+	Untreated surface corrod.
No. 11	—	—	—	±	±	+	Untreated surface corrod.

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

Fig. 1 The relation between the dipping time and the change of weight in the case of the whole surface treated specimen.

Fig. 2 The relation between the dipping time and the change of weight in the case of the specimen retained 1.78% untreated surface.

Table 4 The fading of the wine colour in red wine.

Days	0	10	20	40	60	Remark
No. 1	—	—	—	—	+	Dark red purple
No. 2	—	—	—	±	±	Dark red purple
No. 3	—	—	—	—	—	Dark brown purple
No. 4	—	—	—	—	—	Dark brown purple
No. 5	—	—	—	—	—	Dark brown purple
No. 6	—	—	±	±	±	Dark red purple
No. 7	—	—	—	±	±	Dark red purple
No. 8	—	—	—	±	±	Dark red purple
No. 9	—	—	±	±	+	Dark red purple
No. 10	—	—	±	±	+	Dark red purple
No. 11	—	—	—	±	±	Dark brown purple

—Immutable state, +Fading state.

Table 5 The change of the wine compositions in red wine by dipping specimen.

Days	Alcohol g/100 ml		Extract g/100 ml		Tannin g/100 ml	
	0	60	0	60	0	60
No. 1	13.82	13.73	1.6	1.5	0.50	0.45
No. 2	13.82	13.73	1.6	1.2	0.50	0.47
No. 3	13.82	13.82	1.6	1.3	0.50	0.47
No. 4	13.82	13.82	1.6	1.3	0.50	0.45
No. 5	13.82	13.73	1.6	1.3	0.50	0.48
No. 6	13.82	13.82	1.6	1.4	0.50	0.44
No. 7	13.82	13.82	1.6	1.4	0.50	0.45
No. 8	13.82	13.80	1.6	1.4	0.50	0.44
No. 9	13.82	13.80	1.6	1.5	0.50	0.45
No. 10	13.82	13.80	1.6	1.4	0.50	0.44
No. 11	13.82	13.80	1.6	1.6	0.50	0.44

Table 6 The change of the main mineral contents in red wine.

Days	Fe mg/l		Cu mg/l		Al mg/l	
	0	60	0	60	0	60
No. 1	15.0	15.2	14.5	14.3	2.2	2.2
No. 2	15.0	15.3	14.5	14.5	2.2	2.0
No. 3	15.0	15.0	14.5	14.3	2.2	2.0
No. 4	15.0	15.0	14.5	14.3	2.2	2.0
No. 5	15.0	15.2	14.5	14.7	2.2	2.2
No. 6	15.0	14.8	14.5	14.3	2.2	2.4
No. 7	15.0	15.0	14.5	14.3	2.2	2.2
No. 8	15.0	14.8	14.5	14.5	2.2	2.3
No. 9	15.0	15.1	14.5	14.3	2.2	2.5
No. 10	15.0	14.8	14.5	14.5	2.2	2.2
No. 11	15.0	14.8	14.5	14.5	2.2	2.4

減少が甚だしかった。

4. 赤ブドウ酒の変化

白ブドウ酒では浸漬に伴い浮遊沈澱物を生じて一旦白濁するのが普通であつたが、⁴⁾²⁾ 赤ブドウ酒では約100日程度では沈澱物の析出は明瞭には認められなかつた。しかし浸漬日数についてその特有な色調に **Table 4** のように褪色が認められるものがあつた。完全処理試料の中では膜厚の薄いものと不完全処理試料、すなわち試料の重量減少の比較的多いものでは、いわゆる紫根（暗い茶紫 Dark brown purple）調のものが褪色変化してダリアパープル（こい赤紫 Deep red purple）調の鮮やかな色調になつた。⁵⁾ 従つて色素と密接な関係にあるタンニンは **Table 5** のように、いずれも減少の傾向にあることは不思議なことではないように思われる。また、エキス分もアルコール分も日数の経過とともに **Table 5** のように多少減少の傾向にあつた。

試料の重量減少に伴いその主要金属成分の行方を確認するため、60日後の赤ブドウ酒中の金属成分を求めれば

Fig. 3 The change of the total acidity by dipping the whole surface treated specimen. **Fig. 4** The change of the total acidity by dipping the specimen retained 1.78% untreated surface.

Fig. 5 The change of the pH-value in red wine by dipping the whole surface treated specimen.

Fig. 6 The change of the pH-value in red wine by dipping the specimen retained 1.78% untreated surface.

Table 6 のようになり、Fe, Cu いずれも実験誤差範囲とみられる程度の変動であり、またとくに試料の主成分であるアルミニウムについても明瞭な変化はみられないが、生地露出した不完全処理の場合幾分増加の傾向に

Table 7 The organoleptic testing of red wine in index expression.

Specimen	Days	Flavor	Palate	Char-actor	Remark
No. 1	60	2	2	2	Faded state
No. 2	60	2	2	2	Faded state
No. 3	60	2	2	2	
No. 4	60	2	2	2	
No. 5	60	2	2	2	
No. 6	60	4	4	4	Faded state
No. 7	60	4	3	4	Faded state
No. 8	60	2	2	2	Faded state
No. 9	60	3	4	4	Faded state
No. 10	60	5	5	5	Faded state
No. 11	60	3	3	4	Faded state
Control	60	1	1	1	

あるとみれないでもない。

総酸量の変化を求めれば完全処理試料で **Fig. 3**, 不完全処理では **Fig. 4** のようになる。1~2 の例外にもあるが、大体において極くわずかであるが次第に減少の傾向にあるようである。今までの結果では白ブドウ酒の場合でも実験範囲の日数はほとんど変化しないか極くわずかの減少程度であつたが、前回の年間予備実験⁴⁾ではわずかではあるが明らかに減少の傾向をとつた。しかも総酸と密接な関係をもつと思われる pH の変化は **Fig. 5** (完全処理試料), **Fig. 6** (不完全処理試料) にみるように、ほとんど変化しないが多少増加の傾向にあり総酸の変化と相反する変化をとる。このことは今までの結果^{1~4)}と一致しており、かつ pH の上昇とともに赤ブドウ酒の香・味、従つてその品格が劣化するという従来からの著者の見解と矛盾しない。すなわち、「きき酒」試験の結果は **Table 7** のようになり、いずれの場合も香・味従つてその品格は原酒 (control) にくらべてその指数が増加している。とくに不完全処理試料では完全処理試料に比べてさらに指数が大きく、従つて劣化の度合が大きくかつ露出生地が 2S の方が 1S の場合より劣化が甚だしく、膜厚の薄い方が結果がよくない。

5. 総 括

以上、硫酸・酢酸の混酸処理による **Table 1** に示すような区分に従つた陽極酸化処理被膜について、赤ブドウ酒に対する防食効果およびその際の赤ブドウ酒の変化について検討した結果、

(1) 完全処理試料でも実験範囲では膜厚にかかわらず約 10~20 日でビットの発生がみられ、実用化に対してはさらに検討の必要があつた。

(26頁に続く)

Table 9 The organoleptic testing of white wine in index expression.

Specimen	Days	Flavor	Palate	Charactor	Remark
No. 1	60	1	2	2	
No. 2	60	2	2	2	
No. 3	60	1	1	1	
No. 4	60	1	1	1	
No. 5	60	1	1	1	
No. 6	60	3	3	3	Turbid state
No. 7	60	3	3	3	Turbid state
No. 8	60	2	2	2	Turbid state
No. 9	60	5	4	5	Turbid state
No. 10	60	2	3	3	Turbid state
No. 11	60	3	3	3	Turbid state
Control	60	1	1	1	

かわらず pH に明瞭な増加が認められる場合が多く、しかもこの際ブドウ酒類の香・味従つてその品格も低下したが¹⁻⁴⁾、今回は「きき酒」試験の結果は **Table 9** のようになった。すなわち、pH が上昇したものはいずれも香・味が劣化し、かつ不完全処理試料ではいずれもその傾向があり、露出生地は 2S の方が結果がよくなかつた。また完全処理・不完全処理試料を問わず膜厚のうすいもの程劣化が目立つようであつた。

6. 総 括

以上蔭酸、硫酸の混酸処理による **Table 2** に示すよ

うな陽極酸化被膜の白ブドウ酒に対する耐食効果および白ブドウ酒に与える影響について検討した結果、

(1) 完全処理した結果は膜厚 9μ 以上ではビツトの発生が少なく、白ブドウ酒に与える悪影響も少なく実用性が見込みがあつた。(但し 処理不均一と思われる隅角の部位よりの腐食が幾分認められたので、さらに処理に細心の注意と、例えば水硝子などによる被膜処理のようなことを考慮する必要がある。)

(2) 生地材料の露出した不完全処理の場合は露出部分よりの腐食が激しく、白ブドウ酒は香・味従つて品格の低下が甚だしく実用性はなかつた。また、その際は生地材料の影響が認められ、2S は 1S にくらべて劣つていた。

本研究は一部財団法人軽金属奨学会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。また実験に御協力いただいた北陸軽金属(株)池野尚志氏、昭和アルミニウム(株)潮田豊治氏に厚く御礼申上ぐる次第である。

参 考 文 献

- 1) 森永, 財満, 加賀美: 軽金属 Vol. 9, No. 35 (1959), p. 55.
- 2) 森永, 財満, 加賀美: 軽金属 Vol. 9, No. 36 (1959), p. 5.
- 3) 森永, 財満, 加賀美: 軽金属 Vol. 8, No. 30 (1958), p. 26.
- 4) 森永, 財満, 加賀美: 軽金属 Vol. 8, No. 31 (1958), p. 40.

30頁より続く

(2) 一部生地材料が露出した場合には生地材料による耐食性の差がみられた。

(3) 赤ブドウ酒は褪色化の傾向をとり鮮やかな色調となるが、香・味従つてブドウ酒の品格の低下がみられ、とくに不完全処理試料で甚だしかつた。

本報告は一部財団法人軽金属奨学会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。また実験に御協力いただいた北陸軽金属(株)池野尚志氏、昭和アルミニウム(株)潮田豊治氏に厚く御礼申上ぐる次第である。

参 考 文 献

- 1) 森永, 財満, 加賀美: 軽金属 Vol. 9, No. 36 (1959) p. 5.
- 2) 森永, 財満, 加賀美: 軽金属 Vol. 9, No. 37 (1959) p. 22.
- 3) 森永, 財満, 加賀美: 軽金属 Vol. 9, No. 34 (1956) p. 68.
- 4) 森永, 財満, 加賀美: 軽金属 Vol. 9, No. 35 (1959) p. 55.
- 5) 日本色彩研: 新色名帖 (昭31) によつた。

軽 金 属 研 究 会 入 会 手 続

軽金属研究会は軽金属(アルミニウム, マグネシウム, チタニウム等)事業に閑歴又は関係ある個人は誰でも入会できます。会員は「軽金属」に投稿し無償頒布を受け各種会合催し物にも出席出来ます。

御希望の方は、(1)氏名、(2)生年月日、(3)自宅、(4)勤務先の住所名称地位、(5)主な学歴(最終卒業年月日)学位称号、(6)主な学歴を記入した入会申込書(様式適宜)に会費 600 円を添えて御送付下さい。会費は小為替又は振替口座(東京118744番)軽金属協会を御利用下さい。