

## 技術資料

## 有機酸洗浄処理によるステンレス鋼の耐溶出性改善技術

原田 和加大\* 名越 敏郎\*\*

Organic Acid Prewash to Prevent Iron from  
Dissolving from Stainless Steel

Wakahiro Harada, Toshiro Nagoya

## Synopsis :

Using stainless steel in pipes and storage tanks for sake causes the sake to turn yellow and its quality deteriorates due to iron dissolving from the steel into the sake. This paper investigates the resistance to iron dissolution offered by certain stainless steels as well as methods to prevent iron from dissolving away. Main results we obtained are as follow:

- 1) The stainless steel NSS447M1 followed by NSS445M2, SUS316, and SUS304 proved highly resistant to iron dissolution. However sake discoloration occurred even when using NSS445M2. The resistance offered by NSS447M1 to iron dissolution was excellent and even equaled that of titanium.
- 2) Welding or metal polishing accelerated the dissolving of iron from stainless steel.
- 3) Iron dissolved away in higher quantities at the start of the reaction between the sake and steel but this decreased over time and finally stopped.
- 4) Iron dissolved out from the stainless steel because the organic acid in the sake reacted with the iron in the stainless steel passivation film.
- 5) Prewashing with organic acid proved effective in preventing iron from dissolving into the sake. Prewashing the stainless steel with organic acid helps prevent iron in the steel from dissolving away. SUS304 subjected to organic acid prewash will prove a satisfactory material for sake pipes and storage tanks.

## 1. 緒言

食品製造業、食品加工業などの食品工業においてタンク、配管および製造機械などにステンレス鋼が多用され、主にSUS304が80%使用されている<sup>1)2)</sup>。これらの分野にステンレス鋼が使われる理由としては耐食性、美観に優れ衛生的であることがあげられる。しかし、金属であることから食品中への微量の金属の溶出があり、食品によっては溶出した金属イオンが品質に影響を及ぼす場合がある。

醸造業において、酒貯蔵タンクにプラスチックライニング鋼板や琺瑯が用いられているが、前者は高温・高

圧洗浄ができないこと、後者は耐震性に問題があることから、酒貯蔵タンクのステンレス化が検討されている。本用途に対するステンレス化の問題としては、溶出した金属イオンにより酒の色、味、香りが変化することがあげられる。特に酒の色は鉄イオン濃度の影響を受け、使用材料からの鉄溶出にともなって酒が黄変し、品質の低下をもたらす。したがって、本用途へのステンレス鋼の適用においては、鉄の溶出が極めて少ないことが必要要件である。

本報では、ステンレス鋼からの鉄溶出挙動に着目して、各種ステンレス鋼の酒貯蔵タンク環境における耐溶出性の検討結果ならびに開発したステンレス鋼の溶出性改善技術について報告する。

\*技術研究所 ステンレス高合金研究部 主任研究員 \*\*技術研究所 (財)大阪科学技術センター派遣

## 2. 酒貯蔵タンク的环境と酒の着色

表1に酒の製造工程および図1に酒貯蔵タンクの例を示す。酒のつくりこみは冬期に行われ、精米に始まりビン詰めまでの工程をたどり、酒貯蔵タンクはその最終工程において使用される。仕込み以前の工程においては、金属イオンの溶出が問題にならないため、SUS316などのステンレス製タンクが用いられている。酒は、火入れ作業により55～65℃に加温された後、酒貯蔵タンクに移され、室温で最長6ヶ月間ほど貯蔵される。その貯蔵用タンクにステンレス鋼を用いると鉄が溶出して酒の品質に影響を及ぼす可能性がある。

表1 酒の製造工程

Table 1 Production process of sake

工 程	目 的・内 容
精 米	品種に応じた歩合で米を調合する。
蒸 米	米を入れたセイロを連続蒸米機などで蒸す。
仕込み	酒造用水とブレンドする。
発 酵	酵母によりアルコール発酵させる。
圧 搾	モロミを搾り、酒と酒粕に分ける。
ろ 過	酒をろ過し、にごりを取り除く。
火 入 れ	殺菌および腐敗防止のために一度55～65℃に加温する。
貯 蔵	室温で最長6ヶ月間（品種によって異なる）貯蔵し、酒を熟成させる。
ビン詰め	出荷用にビン詰めする。



図1 酒貯蔵タンクの例(1kl級)

Fig. 1 An example of storage tank of sake

酒の着色の原因は、麹菌が生成したデフェリクリシンに鉄イオンが反応し、赤褐色のフェリクリシンを生成するためである。したがって、酒醸造用水の鉄イオン濃度は0.02ppm以下に規制されているが、酒自体に含まれる

鉄イオン濃度の許容値は規制されていない。図2に日本酒の色と鉄イオン濃度の関係を示す。鉄イオン濃度が高いほど、酒が黄色に着色し、鉄イオン濃度が0.10ppmを超えると黄変が明らかである。吟醸酒などの上級酒では、着色は品質の低下をもたらす。酒貯蔵タンクに用いるステンレス鋼は、酒への鉄溶出量を0.02～0.03ppm以下にする必要があると言われている<sup>3)</sup>。

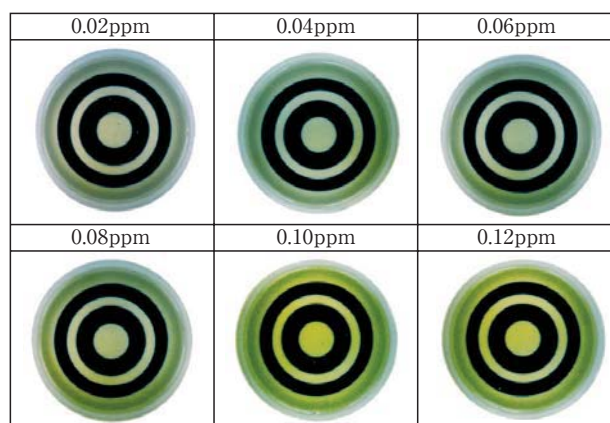


図2 日本酒の色に及ぼす鉄イオン濃度の影響

Fig. 2 Effect of ferrous ion concentration on color of sake

## 3. 酒貯蔵タンク環境におけるステンレス鋼の鉄溶出量

酒貯蔵タンク環境におけるステンレス鋼からの鉄溶出に関して、鋼種、溶接および表面研磨の影響を検討した。

### 3.1 供試材

耐溶出性の評価にはオーステナイト系ステンレス鋼としてSUS304とSUS316、フェライト系ステンレス鋼としてNSS445M2とNSS447M1の酸洗仕上材を用いた。表2に供試材の化学成分を示す。また、比較には酒貯蔵タンクへの使用例がある純チタンを用いた。試験片は30mm×30mmに加工し、端面を#600番まで湿式研磨した。酸洗仕上の試験片と表面を#600番で乾式研磨した試験片で耐溶出性を評価した。

表2 供試材の化学成分

単位：mass%

Table 2 Chemical compositions of stainless steels used

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	Nb
SUS304	0.064	0.50	0.59	0.036	0.009	8.06	18.16	-	-	-	-
SUS316	0.041	0.56	1.04	0.024	0.005	10.84	16.69	2.06	-	-	-
NSS445M2	0.009	0.14	0.20	0.022	0.001	0.14	21.96	1.18	0.20	0.11	0.25
NSS447M1	0.007	0.22	0.21	0.027	0.001	0.21	28.88	1.90	0.20	0.16	0.19

- は未分析

タンクの成形，加工においては溶接をとまなうことから，溶接部の耐溶出性についても検討した。供試材には SUS304 と NSS445M2 を用いた。溶接部には溶接ビードの形状修正のためバフ研磨が一般的に施されるため，溶接-研磨後の耐溶出性も検討した。試験片中央部を TIG なめ付け溶接し，溶接ままの試験片と表面を #600 乾式研磨した試験片および研磨後にフッ硝酸で酸洗した試験片の耐溶出性を調査した。酸洗処理は 50℃ の 1% HF + 10% HNO<sub>3</sub> 中への 1 分間浸漬で実施した。

3.2 耐溶出性試験方法

酒に試験片を一定期間浸漬した後，酒中に溶出した鉄イオン濃度の比較で，ステンレス鋼の耐溶出性を評価した。酒貯蔵工程をシミュレートするために，火入れを想定し 60℃ の酒に 1 日浸漬する方法と，単純に 30℃ の酒に 30 日浸漬する方法の 2 条件で行った。試験用の酒には吟醸酒を用いた。ガラス製のセルに吟醸酒を 0.5l 入れ，試験片を浸漬した。試験片の酒に対する接触比率は 0.25m<sup>2</sup>/l である。2kl 級のタンクの接触比率は 0.05m<sup>2</sup>/l 程度であり，溶出は実機より加速される環境にある。鉄イオン濃度は原子吸光度法により分析した。

3.3 実験結果

3.3.1 ステンレス鋼酸洗仕上材の鉄溶出量

図 3 に酒浸漬試験による各種ステンレス鋼の溶出鉄イオン濃度を示す。用いた日本酒には鉄イオンが 0.025ppm 含まれている。ステンレス鋼からの鉄溶出量は，試験後の酒の鉄イオン濃度から 0.025ppm を差し引いた値とした。また，ニッケル，クロムの溶出量も測定したが検出限界の 0.01ppm 以下であり，酒に対してステンレス鋼から溶出しないことを確認している。

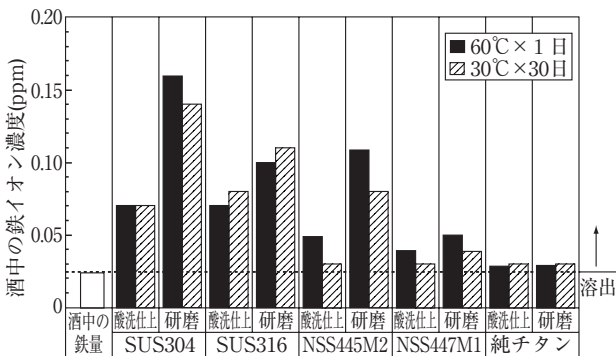


図 3 酒浸漬試験による各種ステンレス鋼の鉄溶出量  
 ・試験液：吟醸酒  
 ・接触比率：0.25m<sup>2</sup>/l (2.3kl タンクの場合：0.05m<sup>2</sup>/l)  
 ・浸漬条件：① 60℃ × 1 日浸漬 (火入れ作業想定)  
 ② 30℃ × 30 日浸漬 (室温貯蔵を想定)

Fig. 3 Dissolution of iron from stainless steels after dipping test in sake

60℃ × 1 日の浸漬試験と比較すると，NSS447M1 が最も鉄溶出量が少なく，0.01ppm 程度の溶出であった。NSS445M2 の溶出量は 0.02ppm 程度であり，酒変色抑制のための鉄溶出量に対して許容値内にあった。しかし，SUS304 と SUS316 の溶出量は同じで，0.04ppm 以上の鉄が溶出し，酒貯蔵タンクへの適用は難しいと考えられる。一方，純チタンでは鉄の溶出はほとんど認められなかった。

30℃ × 30 日の浸漬試験と比較すると，NSS447M1 および NSS445M2 ではほとんど鉄の溶出は認められず，チタンと同等であった。しかし，SUS304 および SUS316 では 0.04ppm 以上の鉄が溶出した。

また，60℃ × 1 日の浸漬試験の方が 30℃ × 30 日の浸漬試験より鉄溶出量が多いことから，火入れ作業により鉄溶出は促進されると考えられる。

3.3.2 研磨後のステンレス鋼の鉄溶出量

60℃ × 1 日の浸漬試験と比較すると，各鋼種とも研磨によって溶出量が増加した。NSS447M1 が最も鉄溶出量が少なく，0.02ppm 程度であった。しかし，NSS445M2 や SUS316 の溶出量は 0.07ppm 以上あり，SUS304 では 0.13ppm 以上の鉄が溶出した。

30℃ × 30 日の浸漬試験と比較しても，各鋼種とも研磨によって耐溶出性が低下した。NSS447M1 が最も鉄溶出量が少なく，0.01ppm 程度であった。しかし，NSS445M2 や SUS316 の溶出量は 0.05ppm 以上あり，SUS304 では 0.11ppm 以上の鉄が溶出した。

以上のことから，研磨により鉄の溶出は促進され，研磨仕上げでは NSS447M1 に代表される高耐食鋼でない酒貯蔵タンクへの適用は難しいと思われる。

3.3.3 溶接部の鉄溶出量

溶接部の溶出量を 60℃ × 1 日の浸漬試験により評価した。図 4 に酒浸漬試験による溶出鉄イオン濃度に及ぼす

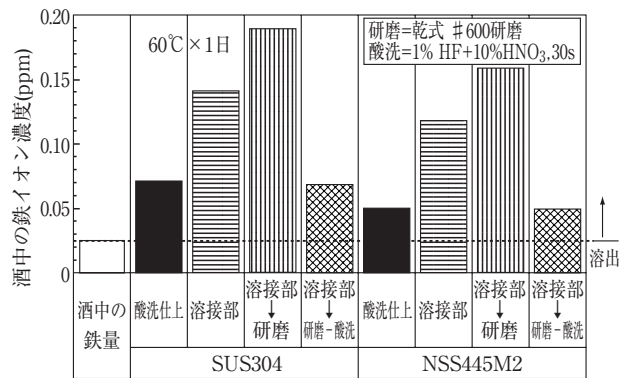


図 4 酒浸漬試験によるステンレス鋼溶接部の鉄溶出量  
 ・試験液：吟醸酒  
 ・接触比率：0.25m<sup>2</sup>/l (2.3kl タンクの場合：0.05m<sup>2</sup>/l)

Fig. 4 Dissolution of iron from welding point stainless steels after dipping test in sake

溶接部の影響を示す。溶接試験片では、SUS304からの鉄溶出量は0.11ppm以上、NSS445M2のそれは0.08ppm以上であり、溶接部は酸洗仕上材と比較して溶出量が大きかった。さらに、溶接部を研磨すると鉄の溶出は促進され、溶接後の研磨部が最も溶出量が大きかった。ただし、溶接部の研磨後にフッ硝酸酸洗を行うことで、鉄の溶出量はSUS304、NSS445M2ともに酸洗仕上材と同等になった。

以上の検討結果から酸洗仕上げのステンレス鋼は、高耐食鋼であれば耐溶出性が得られるが、実際のタンクの加工を考慮した溶接部、研磨部では酒が着色するレベルの鉄が溶出することがわかった。

#### 4. ステンレス鋼への耐溶出性改善処理の検討

酒貯蔵環境におけるステンレス鋼からの鉄の溶出メカニズムを検討し、鉄の溶出を抑制する技術に関して検討した。

##### 4.1 供試材および実験方法

SUS304とNSS445M2の酸洗仕上材および#600研磨材を用いた。

日本酒に浸漬後のステンレス鋼の不動態皮膜変化をESCAにより分析した。スパッタ速度は0.5nm/minである。また、耐溶出性改善処理による電気化学特性をアノード分極曲線で評価した。試験液には上級酒を用い、20mV/minで走査した。

##### 4.2 実験結果

##### 4.2.1 ステンレス鋼からの鉄の溶出に及ぼす環境側要因

表3に酒に含まれる主成分を示す。上級酒と吟醸酒で

表3 日本酒中の成分分析結果 (単位: ppm)

分析項目	上級酒	吟醸酒
乳酸 (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> )	460	70
リンゴ酸 (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> )	160	260
クエン酸 (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> )	170	200
コハク酸 (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> )	<50*	60
Cl <sup>-</sup>	36	63
Fe	0.04	0.02
Mn	1.4	2.2
pH	4.2	4.3

\*: 高速クロマトグラフ検出限界値

は多少濃度が異なるが、日本酒には乳酸、リンゴ酸、クエン酸およびコハク酸などの有機酸が含まれる。これらは食品添加物として指定され、各種食品に添加されている。また、酒には塩素イオンも含まれ、吟醸酒には63ppm存在する。ステンレス鋼からの鉄の溶出に及ぼすこれらの有機酸およびイオン種の影響を把握するために、単独の有機酸と塩素イオンを含む試験液におけるステンレス鋼の鉄溶出量を調査した。

図5に各試験液におけるSUS304/酸洗材の鉄溶出量を

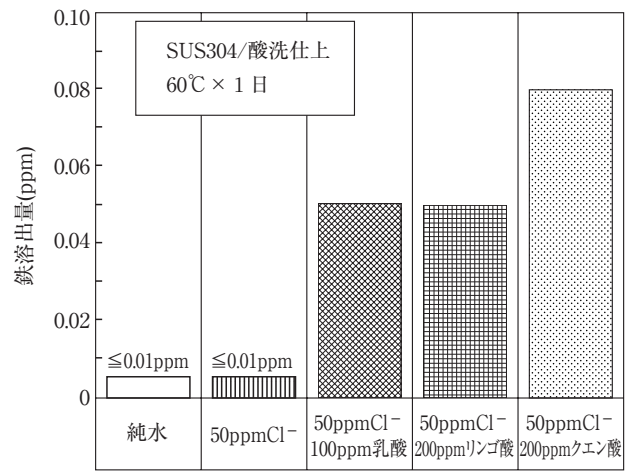


図5 SUS304の鉄溶出量に及ぼす有機酸の影響

Fig. 5 Effect of organic acid on dissolution of iron for SUS304

示す。試験は60°C×1日の浸漬試験で行った。純水に浸漬した場合や酒と同程度の50ppmの塩素イオンを含む液に浸漬した場合には、鉄の溶出はほとんど認められなかった。しかし、酒と同程度の濃度の有機酸と塩素イオンを含む試験液では、酒に浸漬した場合と同濃度の鉄が溶出した。特にクエン酸を含む試験液では、最も溶出量が多く、0.08ppmの鉄が溶出した。このことから、ステンレス鋼からの鉄溶出は有機酸の存在下で生じるものと考えられる。

##### 4.2.2 ステンレス鋼からの鉄溶出の経時変化

図6に吟醸酒にSUS304とNSS445M2を浸漬した時の酒中の鉄イオン濃度変化を示す。60°Cの浸漬試験では鋼種や表面仕上げによらず数時間で鉄の溶出が起り、時間の経過とともに濃度増加量が小さくなった。また、30°Cの浸漬試験では、浸漬後3日間までの鉄イオン濃度は大きく増加し、以降は徐々に増加して、90日程度で安定する傾向が認められた。SUS304の方がNSS445M2よりも増加傾向が大きかった。

ステンレス鋼から酒中への鉄の溶出は酒との接触初期に多量に起り、時間の経過とともに溶出は止まると考えられる。

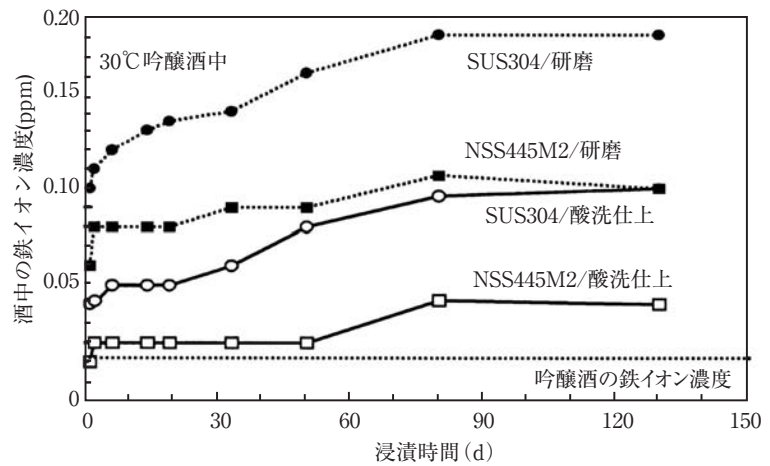
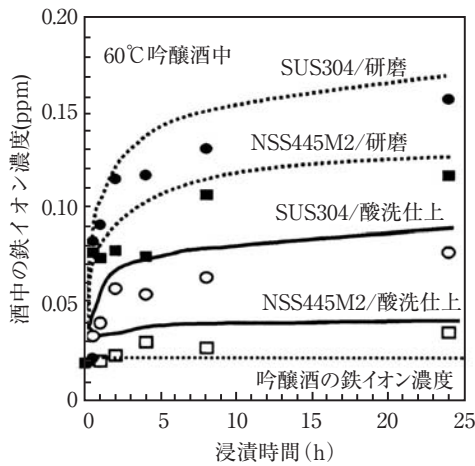


図6 ステンレス鋼からの鉄イオンの溶出量変化

Fig. 6 Change of ferrous ion concentration in sake during as function of dipping test in sake

4.2.3 鉄の溶出と不動態皮膜の関係

図7にSUS304およびNSS445M2の酒浸漬後の不動態皮膜のFeとCrの結合状態の変化についてESCAにより解析した結果を示す。浸漬試験条件は60°C×1日である。Crの結合状態において、両鋼種ともに酒浸漬前後とも

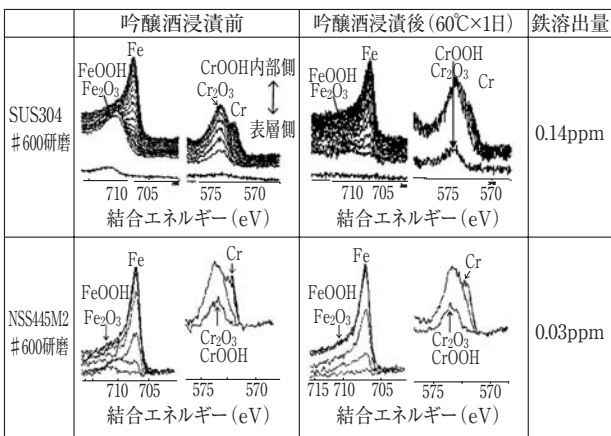


図7 酒浸漬前後のステンレス鋼の不動態皮膜変化 (エッチング速度: 0.5nm/min, 深さ=約10nm)

Fig. 7 Change of ESCA spectra of stainless steels by dipping test in sake

表面にはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrOOHのエネルギー位置にピークが認められ、エッチングが進むと金属Crのエネルギー位置にピークがシフトしており、Cr組成は酒浸漬の影響を受けなかった。一方、Feの結合状態においては、両鋼種ともに酒浸漬前の不動態皮膜表面にはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeOOHのピークが認められたが、酒浸漬後にはこれらのエネルギー位置にピークがなくなり、Feのエネルギー位置にのみピークが認められた。このことはステンレス鋼からの鉄の溶出が不動態皮膜中のFe濃度変化に起因した現

象であることを示唆している。

図8に酒環境におけるステンレス鋼の溶出機構の想定図を示す。ステンレス鋼が酒と接することにより、不動態皮膜中のFeが選択溶解されるものと考えられる。

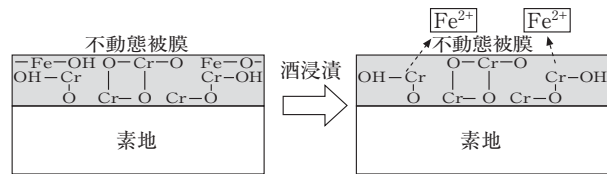


図8 酒環境におけるステンレス鋼の鉄溶出メカニズム

Fig. 8 Mechanism of iron dissolution from stainless steel by dipping test in sake

4.2.4 有機酸による耐溶出性改善処理

図9にクエン酸(200ppm,60°C×1日)およびフッ硝酸(1%HF+10%HNO<sub>3</sub>, 50°C×1分)に浸漬後のSUS304 #600研磨材のESCAによる不動態皮膜の解析結果を示す。クエン酸に浸漬した不動態皮膜には、酒に浸漬した場合と同様に最表層にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeOOHのピークが確認

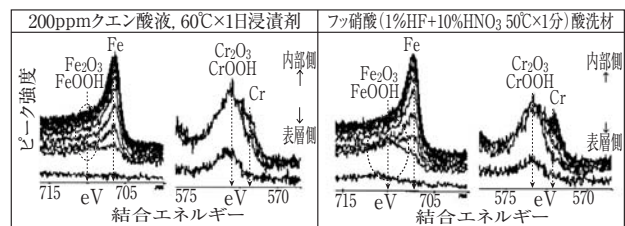


図9 SUS304研磨材の不動態皮膜変化に及ぼす酸の影響 (エッチング速度: 0.5nm/min, 深さ=約10nm)

Fig. 9 Effect of acid on ESCA spectra for polished SUS304 after dipping test

できなかった。これは、クエン酸により不動態皮膜中のFeが溶解除去されたことを示唆する。本結果はクエン酸浸漬後、約4ヶ月間大気中に放置した試験片を測定したものである。このことから、不動態皮膜中のFeを溶解除去した皮膜の持続性が確認された。一方、フッ硝酸酸洗では表層にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeOOHのピークが認められた。これはフッ硝酸では不動態皮膜中のFeが溶解しても、不動態皮膜直下のFeが新たに酸化するためと考えられる。したがって、図2に示したように溶接部を研磨し、フッ硝酸酸洗を施しても鉄の溶出は起り、酸洗仕上材レベルの回復にとどまるものと考えられる。なお、低濃度の無機酸でも有機酸と同様に不動態皮膜中のFeを溶解除去する効果を確認した。

図6に示した溶出の経時変化および図7に示した不動態皮膜の組成変化から、酒中へのステンレス鋼からの鉄の溶出を抑制するためには、あらかじめ不動態皮膜中のFeを溶解除去すればよいことがわかった。その手段としては有機酸あるいは酒などのように金属に対して溶解力の弱い非酸化性の酸で酸洗・洗浄することが有効であると考えられる。

4.2.5 ステンレス鋼の耐溶出性の改善処理条件

酒貯蔵タンクへのステンレス鋼の適用に対して、溶接加工後のタンクの後処理条件を検討した。酒に含まれる濃度のクエン酸、乳酸およびリンゴ酸などの有機酸あるいは酒を用いて酸洗・洗浄することを前提に、不動態皮膜中のFeを選択溶解する処理条件を検討した。適正処理条件の選定基準は、図6に示した各ステンレス鋼の鉄の飽和溶出量相当を溶出できる処理条件とした。例えば、NSS445M2の酸洗材であれば0.04ppm程度、SUS304の研磨材であれば0.14~0.17ppm溶出する処理条件である。

図10にクエン酸を用いた場合の鉄溶出量に及ぼすク

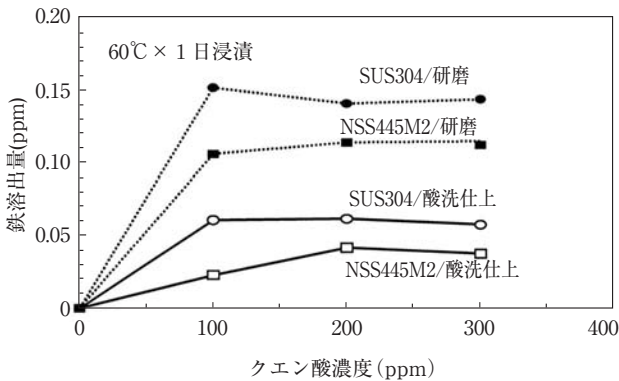


図10 ステンレス鋼からの鉄溶出に及ぼすクエン酸濃度の影響  
Fig.10 Effect of citric acid concentration on dissolution iron from stainless steel

エン酸濃度の影響を示す。200ppmの濃度であれば、SUS304、NSS445M2ともに目標とする鉄イオン量を溶出することができた。図11にクエン酸を用いた場合の鉄溶出量に及ぼす処理温度の影響を示す。鉄の溶出

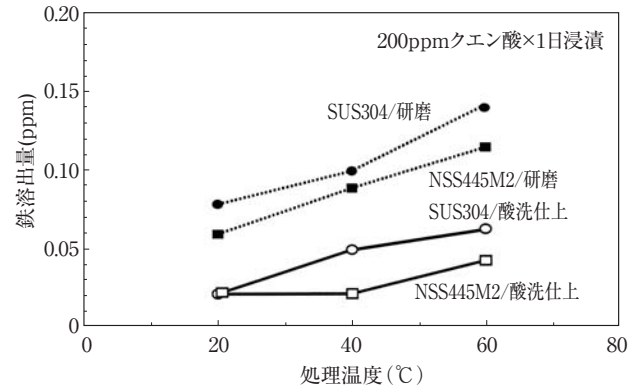


図11 ステンレス鋼からの鉄溶出に及ぼす処理温度の影響  
Fig.11 Effect of treatment temperature on dissolution of iron from stainless steel

に対しては温度の影響が強く、60°C以上の温度でなければ、1日間浸漬してもSUS304、NSS445M2ともに目標とする鉄イオン量を溶出することができなかった。したがって、処理温度は60°C以上の高温処理の必要がある。図12にクエン酸を用いた場合の鉄溶出量に及ぼす処理時間の影響を示す。6時間以上の処理でSUS304、NSS445M2ともに目標とする鉄イオン量を溶出することができた。これらはクエン酸だけでなく、乳酸、リンゴ酸および上級酒でも同様の結果が得られた。

以上のことから、酒貯蔵タンク向けのステンレス鋼

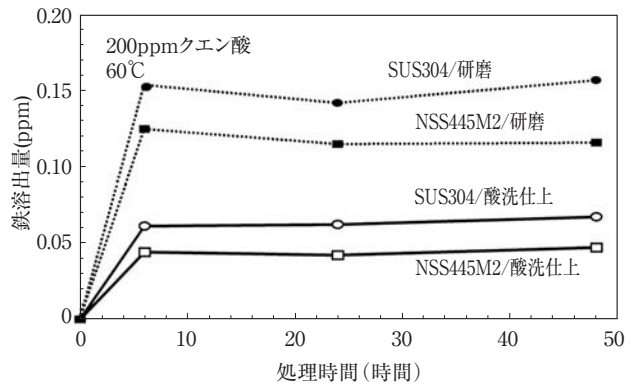


図12 ステンレス鋼からの鉄溶出に及ぼす処理時間の影響  
Fig.12 Effect of treatment time on dissolution of iron from stainless steel

の耐溶出性改善処理条件としては、酒に含まれる有機酸（クエン酸、乳酸およびリンゴ酸）あるいは酒を用い、有機酸であれば200ppm程度の濃度で、60℃以上に加温し、6時間以上酸洗・洗浄することが適正条件であると考えられる。この酸洗・洗浄はタンクの溶接・加工後に行う必要がある。以下、本処理を有機酸洗浄処理と称す。

#### 4.2.6 有機酸洗浄処理したステンレス鋼の耐溶出性

図13にクエン酸水溶液および上級酒により有機酸洗浄処理したステンレス鋼の吟醸酒への浸漬前後の鉄溶出量を示す。クエン酸による有機酸洗浄処理は200ppmの

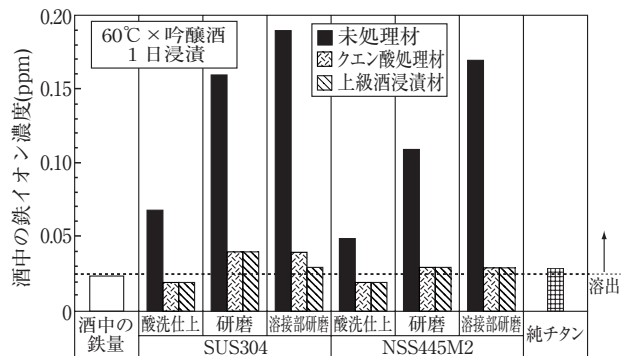


図13 有機酸洗浄処理材の酒への浸漬試験における鉄溶出量（有機酸洗浄処理=200ppmクエン酸、60℃×1日浸漬、上級酒、60℃×1日浸漬）

Fig.13 Dissolution of iron from organic acid-treatment stainless steels after dipping test in sake

クエン酸を60℃に加温し、1日間試験片を浸漬した。上級酒による有機酸洗浄処理は60℃の上級酒中に1日間試験片を浸漬した。SUS304とNSS445M2を用い、酸洗仕上材と#600乾式研磨材および溶接部を全面研磨した試験片を用いた。耐溶出性の評価はそれらの試験片を60℃の吟醸酒中に1日浸漬する方法で行った。クエン酸あるいは酒に浸漬した試験片は、未処理材と比較して鉄溶出量が低下した。酸洗仕上材においてはSUS304、NSS445M2ともにほとんど溶出は認められなかった。研磨材および溶接部を研磨した試験片においては若干の溶出が認められたが、SUS304が0.02ppm程度、NSS445M2が純チタンと同レベルの0.01ppm程度であり、いずれも許容溶出量以下と思われる。有機酸洗浄処理は溶接部に対しても、鉄の溶出を抑制するのに有効であることがわかった。

#### 4.2.7 有機酸洗浄処理後のステンレス鋼の電気化学特性

図14に酒中におけるステンレス鋼のアノード分極特性に及ぼす有機酸洗浄処理の影響を示す。滝沢ら是有機酸中ではステンレス鋼の不動態化限界電流密度が上昇することを報告しているが<sup>4) 5)</sup>、有機酸洗浄処理することによ

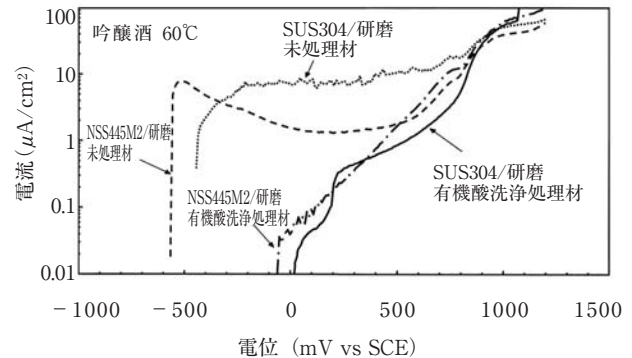


図14 酒中のアノード分極曲線に及ぼす有機酸洗浄処理の影響（有機酸洗浄処理=200ppmクエン酸、60℃×1日浸漬）

Fig.14 Effect of organic acid-treatment on anode polarization curves of stainless steels in sake

りSUS304、NSS445M2ともに未処理材と比較して、不動態化限界電流密度が低下した。アノード分極曲線からも有機酸洗浄処理による耐溶出性の改善効果がうかがえる。

## 5. ステンレスタンクを用いた有機酸洗浄処理の耐溶出性の実証

小型の酒貯蔵タンクを作製し、酒を貯蔵することにより有機酸洗浄処理の耐溶出性を検討した。

### 5.1 試験容器

図15に用いたタンクの外観を示す。SUS304をTIG溶



図15 ステンレス鋼製小型タンクの外観（材質：SUS304、サイズ：300mmφ×1000mm×1.2mmt）

Fig.15 Storage tank of sake made of SUS304

接により容器に加工し、酒採取用にSUS304製の蛇口を溶接により取り付け付けた。容量は20lであり、接触比液率は $0.04\text{m}^2/\text{l}$ である。溶接部は市販のスケール除去材で酸洗処理を行った。有機酸洗浄処理は200ppmのクエン酸水溶液をタンクに充填し、 $60^\circ\text{C}$ に加温後、1日間放置する方法で行った。タンクの1つには実際に酒貯蔵タンクに用いる品質保持の目的で添加される活性炭を添加した。比較として暗幕により光を遮断した20lのガラス容器をタンクとして用いた。

5.2 試験方法

吟醸酒をタンク内に充填し、火入れを想定し、 $60^\circ\text{C}$ に加温した後、室温で180日間貯蔵した。試験開始90日間は10日おきに、それ以降は30日おきに酒中の鉄濃度を原子吸光度法で分析した。さらに、90日おきに酒を0.2l採取して着色度、官能試験を実施した。山口産業技術センターにおいて着色度ならびに官能試験として味、香りの評価を行った。着色度は吸光度で評価した。官能試験は審査員3人が優、良、可、不可の基準でもち点法により採点した平均点で評価した。

5.3 試験結果

図16に180日間のタンク内の酒中の鉄イオン濃度変化を示す。未処理のタンクの酒中の鉄濃度は10日後には0.03ppmを超え、180日後には0.04ppmの溶出が認められた。しかし、有機酸洗浄処理したタンク内の酒中の鉄濃度は溶出許容範囲である0.02ppmを維持した。有機酸洗浄処理によって鉄の溶出が抑制されることがわかった。

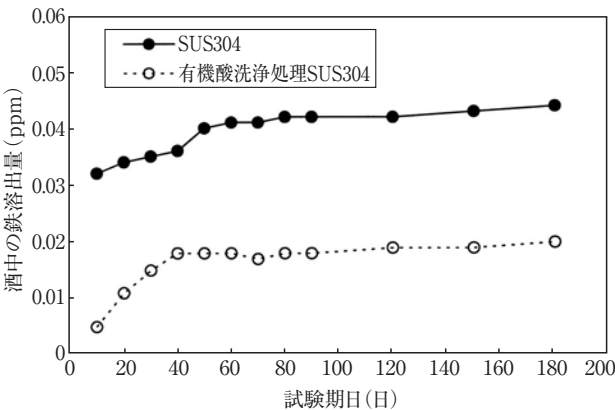


図16 ステンレス鋼製タンクからの鉄溶出量の経時変化  
Fig.16 Change of the amount of ferrous iron in sake as a function of storage days

図17に試験90日後ならびに180日後の酒の着色度を示す。着色度は180日経過すると差が明確となり、未処理のタンク中の酒の着色度は高く、鉄の溶出により着色したことが示唆された。一方、有機酸洗浄処理を施したタンク中の酒の着色度はガラス容器中の酒より着色度が低かった。活性炭を添加したものは活性炭による着色因子の吸着作用により、最も着色度が低かった。

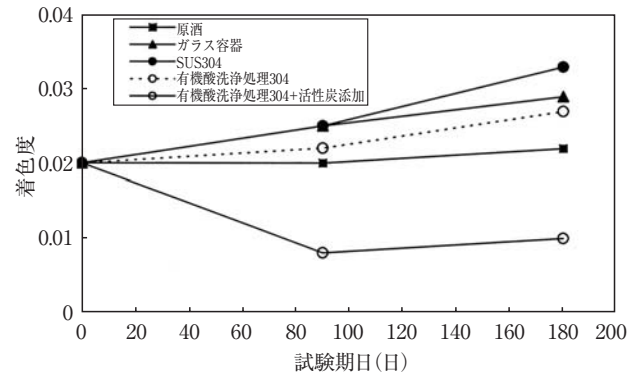


図17 ステンレス鋼製タンク中の酒の着色度変化  
Fig.17 Change of sake color as a function of storage days

図18に試験90日後ならびに180日後の官能試験結果を示す。未処理のタンク中の酒の味、香りは最も評価が低く、有機酸洗浄処理を施したタンク中の酒の味、香りはガラス容器に保管したものと同レベルであった。活性炭を添加したものは最も官能評価が高く、有機酸洗浄処理を施し、活性炭を添加することにより、酒の品質は維持できることが確認できた。

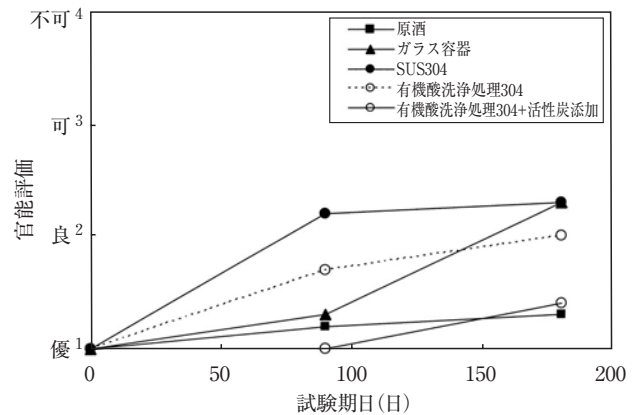


図18 ステンレス鋼製タンク中の酒の官能試験結果  
官能評価：1=優、2=良、3=可、4=不可の基準で審査員3人が採点した平均点  
Fig.18 Quality of sake at storage



## 6. 製品例

本技術を適用して、現在、ステンレス鋼製の小型酒サーバーが製品化されている<sup>6)</sup>。有機酸洗浄処理を施した小型酒サーバーを図19に示す(フジテクノ(株)製)。本技術によりSUS304などの汎用ステンレス鋼を酒貯蔵



図19 ステンレス鋼製小型酒サーバー (フジテクノ(株)製)  
Fig.19 Storage tank of sake tank made of stainless steel

タンクあるいは容器に用いても鉄の溶出による酒の品質低下をもたらすことはなくなった。また、有機酸洗浄処理は一般に食品に添加される有機酸を用いるために、人体に対して害をもたらすこともなく、環境に優しい処理である。今後、本技術により美観、耐久性に優れたステンレス鋼製酒貯蔵タンクの需要が増加することを期待する。

## 7. 結 言

ステンレス鋼の酒貯蔵タンク環境における耐溶出性ならびにステンレス鋼の耐溶出性改善技術について検討した。得られた知見は以下のとおりである。

1) 酸洗仕上材の鉄溶出量はNSS447M1>NSS445M2>SUS316>SUS304の順に前者ほど少なかった。しかし、NSS445M2でも酒を着色するレベルの鉄の溶出が起こった。NSS447M1は純チタンと同等レベルであった。

- 2) ステンレス鋼から酒中への鉄の溶出は、溶接および研磨により促進された。溶接部を研磨すると最も鉄が溶出しやすい。溶接研磨部をフッ硝酸酸洗すると素材レベルの鉄溶出量を呈した。
- 3) ステンレス鋼から酒中への鉄の溶出は、酒に含まれるクエン酸、乳酸およびリンゴ酸などの有機酸の作用により生じる。また、鉄の溶出は酒との接触初期に多量に起こり、時間の経過とともに減少し、止まった。
- 4) ステンレス鋼からの酒中への鉄の溶出は、不動態皮膜中のFeが酒に含まれる有機酸により溶解除去されるために生じた。
- 5) 鉄の溶出を抑制するためには、あらかじめ不動態皮膜中のFeを選択溶解することが有効である。有機酸や酒でステンレス鋼を洗浄処理することにより、ステンレス鋼の耐溶出性は改善された。
- 6) 小型の酒貯蔵タンクを用いた実機評価により、有機酸洗浄処理を施したSUS304は酒中の鉄溶出を抑制し、長期間、酒の品質を維持できることがわかった。

### 参考文献

- 1) ステンレス：ステンレス協会編，(1999)，22.
- 2) 産業機械器具におけるステンレスの使用実績調査報告書，ステンレス協会編，東京，(1995)
- 3) 酒師必携，柴田書店，東京，(1982)，179.
- 4) 滝沢貴久男，中山佳則，志水康彦，田村今男：防食技術，35(1986)，551.
- 5) 滝沢貴久男，中山佳則，黒河圭子：防食技術，39(1989)，417.
- 6) 特許公報：特許第3386750号