خوردگی در بسته‌بندی‌های فلزی مواد غذایی

راضیه ثانی [1*]، مهرداد محمدی [2]، میترا زارع [3]

تاریخ دریافت مقاله: اردیبهشت ماه ۱۳۹۷

تاریخ پذیرش مقاله: اسفند ماه ۱۳۹۷

چکیده

واژه خوردگی معمولاً به تشکیل زنگ و یا اکسید شدن سطح فلز اطلاق می‌شود. خوردگی در قوطی‌های کنسرو به وسیله حل شدن فلز قوطی در مواد غذایی صورت می‌گیرد. مواد غذایی شامل ترکیباتی مانند نیترات، نیتریت، گوگرد، ترکیبات سولفیت و آمینو اسیدها می‌باشند. این ترکیبات می‌توانند سبب خوردگی قوطی فلزی گردند. واکنش‌های شیمیایی بین ماده غذایی و قوطی فلزی در ابتدا منجر به آزاد شدن الکترون و سپس تولید هیدروژن می‌گردد. با ادامه واکنش شیمیایی، در سطح فلز حفره‌هایی ایجاد می‌شود. این حفره‌ها منجر به انتقال فلز از سطح قوطی به ماده غذایی می‌گردد. بنابراین اثر نهایی خوردگی، تغییرات ارگانولیپتیکی، از بین رفتن خلأ، تورم هیدروژنی و یا سوراخ شدن قوطی است. موارد ذکر شده باعث از بین رفتن محصول و عدم فروش آن می‌شود. با شناخت بهتر مکانیزیم‌های خوردگی و بکارگیری مواد و پوشش‌های نوین می‌توان مشکل خوردگی را به طور قابل توجّهی کاهش داد. مقاله حاضر مروری بر مکانیزم‌های خوردگی و واکنش‌های شیمیایی محتمل بین فلز قوطی و ماده غذایی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی

خوردگی، قوطی فلزی، بسته‌بندی

۱- مقدمه

خوردگی قوطی فلزی، نتیجه انجام واکنش شیمیایی بین قوطی فلزی و اجزاء تشکیل‌دهنده ماده غذایی است [۱].

محصولات حاصل از این واکنش‌ها، منجر به فساد مواد غذایی خواهد شد[۱]. عوامل مختلفی در خوردگی قوطی فلزی تأثیر دارند این عوامل شامل: عوامل داخلی مربوط به قوطی فلزی، عوامل داخلی مربوط به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد غذایی و عوامل خارجی می‌باشند[۵،۱و۶]. در این مقاله ابتدا مفهوم خوردگی و مکانیزم‌های مطرح در خوردگی فلزات، و سپس عوامل مؤثر در خوردگی قوطی‌های فلزی مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۲- خوردگی

خوردگی، از بین رفتن و یا پوسیدن یک ماده در اثر انجام واکنش با محیط و یا از بین رفتن مواد در اثر عواملی است که صد در صد مکانیکی نیستند. واکنش‌های خوردگی جنبه الکتروشیمیایی دارند یعنی در آن‌ها ردوبدل شدن الکترون وجود دارد. طبیعت الکتروشیمیایی

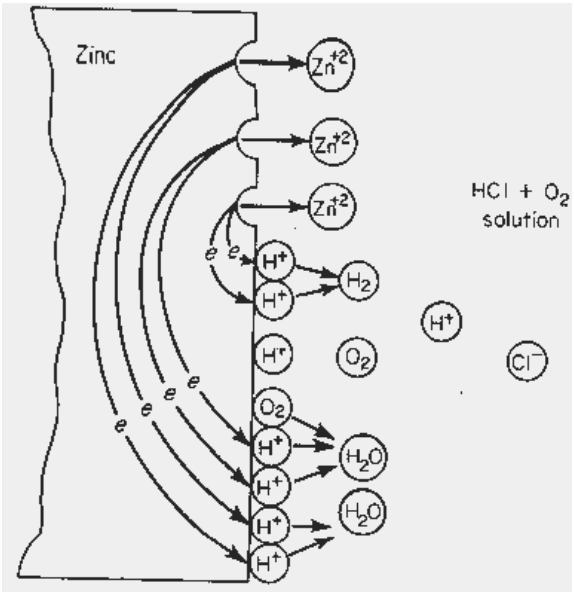
۱- استادیار و عضو هیات علمی، گروه مهندسی مواد، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی ، شیراز، ایران.

(× نویسنده مسئول: sani.razieh@gmail.com)

۲- استادیار و عضو هیات علمی، گروه مهندسی مکانیک، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی ، شیراز، ایران (mehr4457@gmail.com).

۳- مربی و عضو هیات علمی، گروه مهندسی پلیمر، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی ، شیراز، ایران(m.zare2006@yahoo.com).

واکنش‌های خوردگی را می‌توان به طور نمونه، با خورده شدن فلز روی[1] در محلول اسید کلریدریک نشان داد. هنگامی که یک قطعه فلز روی در داخل اسید کلریدریک فرو می‌رود، واکنش سریع و مداومی اتّفاق می‌افتد. گاز هیدروژن آزاد شده و فلز روی وارد محلول می‌شود و تشکیل محلول کلرید روی می‌دهد. (شکل ۱)، خورده شدن فلز روی در محلول اسید کلریدریک[2] را نشان می‌دهد.



شکل ۱- واکنش فلزروی و اسید کلریدریک[۵].

واکنش(۱)، واکنش فلز روی در محلول اسید کلریدریک[3] است.

$Zn+2HCl \rightarrow Zncl_2+H_2$ (1)
$Zn+2H^+ \rightarrow Zn^{+2}+H_2$ (2)
$Zn \rightarrow Zn^{+2}+2e^-$ (3)
$2H^++2e^- \rightarrow H_2$ (4)

با توجّه به اینکه یون کلر در واکنش دخالتی ندارد، این واکنش را به صورت واکنش (۲) می‌توان نوشت. در طی واکنش (۳) فلز روی، اکسید شده و تبدیل به کاتیون روی گردیده است. این واکنش را واکنش آندی و یا واکنش اکسید شدن و فلز روی را آند می‌گویند. در واکنش (٤)، یون‌های H^+ موجود در محلول با به دست آوردن الکترون و یا مصرف کردن الکترون، احیاء گردیده است. این واکنش را واکنش احیاء شدن و یا واکنش کاتدی می‌گویند. در برخی واکنش‌های خوردگی، واکنش‌های احیاء شدن و یا مصرف الکترون توسط کاتیون فلز دیگر و یا در بستر فلز دیگری رخ می‌دهد. فلزی که الکترون مصرف می‌کند و یا در سطح آن واکنش احیایی انجام می‌گردد، کاتد نامیده می‌شود [۲،۳و۷].

بنابراین واکنش‌های خوردگی را به واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء می‌توان تقسیم‌بندی کرد. در فرآیندهای خوردگی، واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء به طور همزمان و با سرعت یکسان رخ می‌دهد. مطلب ذکر شده یکی از مهم‌ترین اصول خوردگی است. در بعضی حالات، واکنش‌های اکسیداسیون به طور یکنواخت روی سطح فلز واقع می‌شود. در حالی که در برخی موارد دیگر، موضعی بوده و در نواحی خاص اتّفاق می‌افتد[۲،۳و۷].

۲-۱- انواع مکانیزم‌های خوردگی

به روش‌های مختلف، خوردگی را می‌توان طبقه‌بندی کرد. یکی از روش‌های مطرح در طبقه‌بندی خوردگی فلزات، ظاهر و شکل فلز خورده شده می‌باشد. به این ترتیب، صرفاً با مشاهده فلز خورده شده می‌توان نوع خوردگی را مشخص کرد. برای تشخیص نوع خوردگی در اکثر موارد، چشم غیرمسلح کافی است. در بین انواع خوردگی می‌توان ۸ نوع خوردگی را مطرح کرد. این ۸ نوع عبارت است از:

۱- خوردگی یکنواخت و یا سرتاسری؛
۲- خوردگی گالوانیک یا دو فلزی؛
۳- خوردگی شیاری؛
٤- خوردگی از نوع حفره‌دار شدن؛
۵- خوردگی بین دانه‌ای؛
٦- جدایش انتخابی؛
۷- خوردگی سایشی؛
۸- خوردگی توأم با تنش [۲،۳و۷].

1- Zinc
2- Zinc Chloride (ZnCl)
3- Hydrochloric Acid (HCl)

با توجّه به موضوع مورد بحث، برخی از موارد ذکر شده توضیح داده می‌شود.

۱- خوردگی یکنواخت و یا سرتاسری: در خوردگی یکنواخت که متداول‌ترین نوع خوردگی است، یک واکنش شیمیایی و یا الکتروشیمیایی بین فلز و محیط به طور یکنواخت در سر تاسر قطعه رخ می‌دهد. در حین این واکنش‌های شیمیایی و یا الکتروشیمیایی، فلز نازک و نازک‌تر شده و در نهایت از بین می‌رود.

۲- خوردگی گالوانیک یا دو فلزی : خوردگی گالوانیکی نوع دیگری از خوردگی است. وقتی که دو فلز غیرهمجنس در تماس الکتریکی با هم هستند و در معرض یک محلول هادی یا خورنده قرار بگیرند، اختلاف پتانسیل بین دو فلز، باعث برقراری جریان الکترون بین آن‌ها می‌شود. در مواقعی که این دو فلز در تماس الکتریکی با یکدیگر نباشند، خوردگی فلزی که مقاومت خوردگی کمتر دارد، افزایش یافته و برعکس، خوردگی فلز مقاوم‌تر، کاهش می‌یابد. فلزی که مقاومت خوردگی کمتر دارد آندی شده و فلز مقاوم‌تر(از نظر خوردگی) کاتدی می‌شود. معمولاً کاتد یا فلز کاتدی در این نوع خوردگی یا اصلاً خورده نمی‌شود و یا اگر خورده شود، مقدار خوردگی آن خیلی کم خواهد بود. ویژگی برقراری جریان الکتریکی بین فلزات غیرهم‌جنس باعث شده است که این نوع خوردگی، خوردگی گالوانیکی نامیده شود.

۳- خوردگی شیاری: خوردگی شیاری، نوع دیگری از خوردگی است. اکثراً در شیارها و نواحی دیگری روی سطح فلز که حالت مرده دارند و در معرض محیط خورنده نیز می‌باشند، خوردگی موضعی شدیدی اتّفاق می‌افتد. این نوع خوردگی معمولاً همراه با حجم‌های کوچک محلول‌ها یا مایعات که در اثر وجود سوراخ، سطوح واشرها، محل روی‌هم قرار دادن دو فلز و ... رسوبات سطحی ساکن شده‌اند و یا به اصطلاح حالت مرده پیدا کرده‌اند، می‌باشند. در نتیجه، این نوع خوردگی را خوردگی شیاری یا خوردگی لکّه‌ای می‌نامند.

٤- خوردگی از نوع حفره‌دار شدن : خوردگی حفره‌ای، نوعی خوردگی شدیداً موضعی است که باعث سوراخ شدن فلز می‌شود. حفره‌دار شدن یکی از مخرب‌ترین و مؤذی‌ترین نوع خوردگی می‌باشد و در اثر سوراخ شدن تجهیزات یا قطعات فلزی، باعث بلا استفاده شدن آن‌ها می‌گردد[۳،۲و۷].

۳- قوطی‌های فلزی

امروزه برای تهیه ظروف بسته‌بندی فلزی مواد غذایی، با توجّه به نوع ماده غذایی، قدرت اسیدیته و وزن آن، از ورق‌های فولادی بدون پوشش قلع[1] و ورق‌های فولادی با پوشش قلع[2] (قلع اندود) ، با پوشش لاک و یا بدون پوشش لاک، همچنین از ورق‌های آلومینیوم با پوشش لاک و یا بدون پوشش لاک، استفاده می‌شوند[۱].

قوطی‌های فلزی در اشکال و اندازه‌های مختلف ساخته می‌گردند. انتخاب اندازه و شکل مناسب قوطی‌های حاوی مواد غذایی، در کیفیت بسته‌بندی و طول عمر نگهداری این مواد حائز اهمیت است.

کارخانه‌های پر کننده، باید ابعاد ظرف‌های مورد مصرف را با توجّه به روند تولید و یا بر اساس انواع محصول با اصول خاصی که در مرحله تولید مورد استفاده قرار می‌دهند، انتخاب کنند. ساخت قوطی در کارخانه‌ها به دو صورت سه پارچه (بدنه، کف و در) و یا به صورت دو پارچه، انجام می‌گیرد. در فرآیند ساخت قوطی، ابتدا ورق‌ها با ابعاد خاص بریده و سپس فرآیند شکل‌دهی و دوخت یا لحیم‌کاری انجام می‌گردد[۱].

٤- خوردگی در قوطی‌های فلزی

٤-۱- واکنش بین قوطی و مواد غذایی

مواد غذایی با سطح داخلی قوطی، زمانی که فرآیند بسته‌بندی رخ می‌دهد، واکنش می‌دهند. معمول‌ترین

1- Tin Free Steel (TFS)
2- Tin Plate

واکنشی که بین مواد غذایی و سطح داخلی قوطی رخ می‌دهد، واکنش‌های خوردگی است. در تهیه قوطی کنسرو از ورق‌های فولادی قلع اندود با پوشش لاک و یا بدون پوشش لاک استفاده می‌گردد. در صورتی که قدرت اسیدی ماده غذایی کم و یا متوسط باشد، ورق قلع اندود بدون پوشش لاک استفاده می‌شود. همانگونه که ذکر گردید، از جمله ورق‌هایی که در تهیه قوطی کنسرو استفاده می‌شوند، ورق‌های قلع اندود با پوشش لاک و یا بدون پوشش لاک می‌باشند. در صورتی که قدرت اسیدی ماده غذایی کم و یا متوسط باشد، این امکان وجود دارد که ورق قلع اندود (با توجه به وزن لایه پوشش) بدون پوشش لاک استفاده شود. چون قلع می‌تواند مقاومت مطلوب در برابر خوردگی در این محیط‌ها ایجاد کند؛ اما اگر قدرت اسیدی ماده غذایی زیاد باشد، برای پیشگیری از خوردگی، ورق قلع اندود باید به وسیله لاک پوشش داده شود. مثال در این مورد، پوره گوجه فرنگی است که محیطی بسیار خورنده برای فلز قلع محسوب می‌شود. همچنین مواد غذایی گوشتی نیز زمانی که با ورق قلع اندود بسته‌بندی می‌گردند، می‌توانند سبب خوردگی از نوع حفره‌ای و یا سبب ایجاد لکّه روی سطح ورق شوند. در این موارد اعمال پوشش لاک بر ورق قلع اندود جهت جلوگیری از خوردگی الزامی است[۵،۶و۸].

بنابراین در یک قوطی فلزی قلع اندود شده بدون پوشش لاک، در محیط‌های با خصوصیت خورندگی زیاد(قدرت اسیدی زیاد)، خوردگی می‌تواند از نوع حفره‌ای یا شیاری و یا ایجاد لکّه باشد. برای رفع این عیب، همان گونه که ذکر گردید، سطح داخلی قوطی‌های کنسرو را، به وسیله لاک پوشش می‌دهند تا مانعی بین غذا و دیواره فلزی ایجاد شود و به این صورت، خوردگی کاهش یابد [۱،۵و۶].

لاک‌ها علاوه بر ایجاد ممانعت در برابر واکنش‌های خوردگی، بکارگیری فلزات دیگر(مثل: فولاد فاقد قلع و یا ...) را جهت ساختن بدنه قوطی، میسّر می‌کنند. بدون استفاده از پوشش و یا لاک، بر روی بدنه فلزی قوطی، فلزات بسیار سریع خورده می‌شوند. در بین ورق‌های فلزی بدون پوشش آلی و یا بدون لاک، فقط ورق‌های فلزی قلع اندود، نسبت به مواد غذایی با قدرت اسیدی کم و یا متوسط، مقاومت به خوردگی دارند و بقیه ورق‌های فلزی برای ساخت بدنه قوطی را باید با پوشش لاک بکار برد.

٤-٢- نقش قلع

قوطی‌های معمولی از یک ورق فولادی که دو طرف آن لایه نازکی از قلع پوشش داده شده است، تشکیل شده‌اند. پوشش قلع، یک جزء اصلی برای ساخت قوطی کنسرو است و نقش مهمی در تعیین عمر مفید قوطی کنسرو دارد. مهم‌ترین نقش پوشش قلع، حفاظت از ورق فولادی است که به عنوان یک جزء ساختاری مهم در قوطی کنسرو می‌باشد. بدون پوشش قلع، آهن در معرض حمله مواد خورنده مربوط به محتوای قوطی قرار می‌گیرد.

این موضوع سبب تغییر رنگ و مزه مواد غذایی و باد کردن قوطی کنسرو می‌شود. در برخی موارد حتّی می‌تواند قوطی را سوراخ کرده و یکپارچگی قوطی را از بین ببرد. نقش دیگر قلع، ایجاد یک محیط شیمیایی احیائی است. هر اکسیژنی که در زمان دوخت مضاعف[1] وجود داشته باشد، به وسیله قلع مصرف می‌شود. این کار سبب به حداقل رساندن فرآیند اکسید شدن و در نتیجه کمک به ثبات رنگ و طعم غذای درون قوطی می‌کند. این جنبهٔ مثبت بکارگیری قلع است. کاربرد قلع به منظور خاصیت ذکر شده، نگهداری محصولات خاص، در ظرف‌هایی بدون پوشش لاک را میسر می‌کند[۵و۶].

در مورد بکارگیری قلع در قوطی‌های کنسرو، تحقیقات دیگری نیز صورت گرفته است. مثلاً معرفی لاک‌هایی که شامل عنصر قلع باشد و یا اضافه کردن نمک‌هایی که در آن‌ها یون قلع در حد مجاز وجود داشته باشد، اما نتایج آزمایشات، بیانگر این است که هیچ یک از موارد ذکر شده جایگزین ورق با روکش قلع نمی‌تواند باشد[۵و۶]. مطالعات دیگر به منظور کاهش مصرف قلع صورت گرفته است. محققین قوطی‌هایی را مطرح کردند که تمام سطوح آن‌ها به

1- Seal

وسیله لاک پوشش داده شده است. اما تولیدکننده‌های غذای بسته‌بندی شده به این نتیجه رسیدند که با اعمال این نوع پوشش‌ها، تا حدودی کیفیت مواد غذایی کاسته می‌شود[۵و۶].

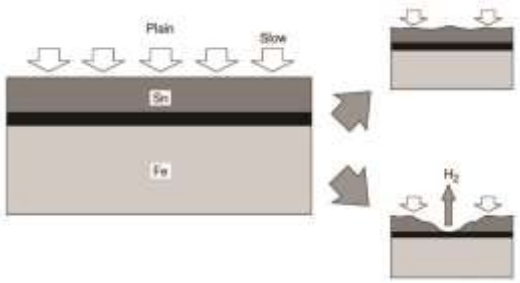
با توجّه به مزایای بکارگیری قلع در قوطی‌های کنسرو، این نکته نیز قابل ذکر است که بکارگیری قلع، سبب حل شدن آن در ماده غذایی می‌شود. سرعت حل شدن قلع در ماده غذایی به طور نسبی کم است. می‌توان گفت مقدار حد مجاز قلع حل شده در ماده غذایی، معیاری برای تعیین عمر مفید یک محصول است[۵،۶ و۹].

در بعضی از مواد غذایی بسته‌بندی شده، مشخص گردید که قلع حل شده از ساختار قوطی، باعث سفید شدن مواد غذایی بسته‌بندی شده می‌گردد. مثلاً می‌توان به قارچ، شیر تغلیظ شده و کرفس بسته‌بندی شده در قوطی فلزی اشاره کرد.

در آلمان، انگلستان، فرانسه و سوئیس، میزان قلع در مواد غذایی به بیش از ۲۰۰ppm (۲۰۰ میلی‌گرم برای یک کیلوگرم مواد غذایی) می‌رسد، در صورتی که حداکثر مجاز قلع در مواد غذایی ۱۵۰ppm می‌باشد. کاهش میزان قلع به ppm ۱۵۰ –۱۰۰ در آبمیوه‌ها و غذای کودکان پیش‌بینی شده است[۱، ۵، ۶ و۹].

قلع به دلیل ایفای نقش آند فدا شونده (در محیط قوطی)، می‌تواند خوردگی ورق قلع اندود را کاهش دهد[۲و۵و۶]. شکل(۲) بیانگر این مطلب است که چرا لایه نازک قلع قادر است سطح فولاد را از خوردگی حفظ کند[۵].

همانگونه که در (شکل ۲) مشاهده می‌شود، قلع در محیط ماده غذایی حل شده و اگر به صورت موضعی حل گردد آهن موجود در زیر لایه دچار خوردگی شده و گاز هیدروژن تولید می‌گردد[۵].



شکل ۲- مراحل خوردگی در یک صفحه بدون پوشش لاک، از فولاد قلع اندود می‌باشد. [۵].

خوردگی قلع در محیط ماده غذایی کم است و این مطلب به دلیل مقاومت به خوردگی آن و همچنین وجود هیدروژن در محیط قوطی فلزی می‌باشد. تمام عوامل ذکر شده سبب می‌گردد تا بدنه فولادی به وسیله پوشش قلع از خوردگی حفظ گردد[۲، ۵ و۶].

٤-۲-۱- حل شدن قلع در سطح قوطی

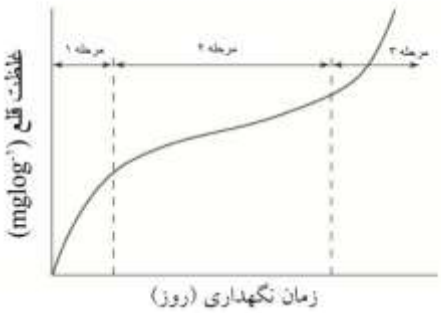
مقدار قلع در مواد غذایی نگهداری شده در قوطی کنسرو، از پوشش قلع قوطی، در طی مدّت زمان نگهداری به دست آمده است. زمان، یکی از عوامل مؤثر در حلالیت قلع (در ماده غذایی) بشمار می‌آید. البته عوامل دیگر نیز در تعیین درصد قلع حل شده در ماده غذایی مهم می‌باشند[۴، ۵، ۶ و۱۰].

به جرأت می‌توان بیان کرد که سطح قلع و یا غلظت قلع در قوطی‌هایی که با لاک پوشش داده شده است، بسیار کم است. خوردگی در قوطی‌هایی که به وسیله لاک پوشش داده نشده‌اند، یک مسئله مهم محسوب می‌شود. در این قوطی‌ها، از نظر الکتروشیمیایی آهن که عضو مهمی از ساختار قوطی است، باید از خوردگی حفظ شود[۵،۶ و۱۰]. در بسیاری از مواد غذایی، غلظت قلع از یک حد مجاز نباید بالاتر رود. مثلاً در یک قوطی که در آن هلو نگهداری شده، غلظت قلع در مدّت زمان نگهداری نباید از یک حد معین بالاتر رود؛ اما تحت شرایط غیرقابل پیش‌بینی، این امکان وجود دارد که حلالیت قلع در ماده غذایی زیاد شود، زیرا

عوامل زیادی به صورت پیچیده روی سرعت حل شدن قلع اثر دارند. بنابراین تنها راه قابل اطمینان برای پیشگویی درصد خورده شدن قلع و عمر مفید محصول، انجام آزمایشات قبل از تولید محصول است[۴،۵، ۶و۱۰].

عوامل متعدّد روی سرعت حل شدن قلع و ورود آن به ماده غذایی درون قوطی عبارت است از: میزان خلأ درون قوطی، دمای نگهداری قوطی، سطح تماس قوطی فلزی و ماده غذایی، وزن پوشش قلع، نوع و ترکیب محصول، حضور یون-های مشخص در ماده غذایی که باعث سریع‌تر شدن سرعت خوردگی قلع می‌شوند [۴،۵،۶و۱۰].

شکل(۳)، حلالیت قلع در مجاورت یک غذای اسیدی را نشان می‌دهد.



شکل ۳- منحنی حل شدن قلع در غذاهای اسیدی[۵].

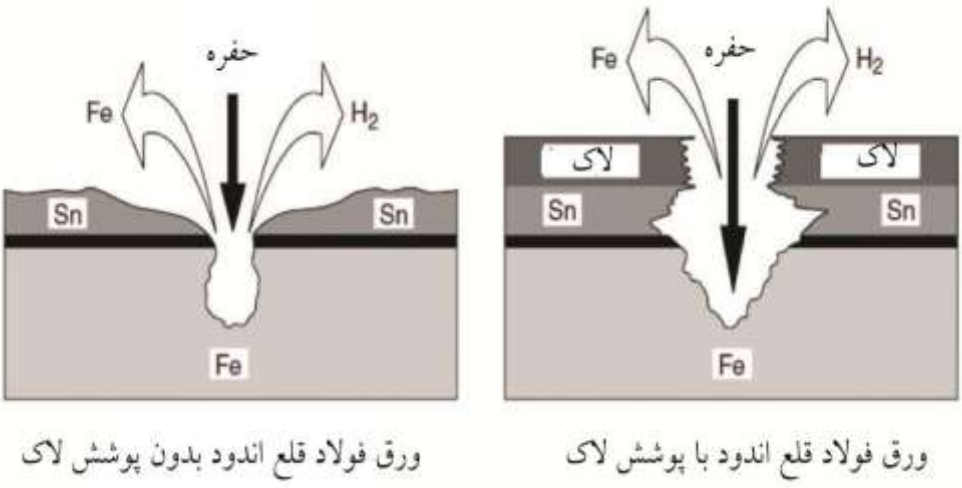
همانگونه که در (شکل ۳) معین گردیده، در مرحله اول سرعت خوردگی زیاد است. در مرحله دوم یا فاز دوم، سرعت حل شدن قلع کم می‌شود و مرحله سوم، مربوط به زمانی است که تقریباً بیشتر قلع کاملاً حل شده و قسمت مهمی از سطح آهن در معرض غذا قرار گرفته است. این سه مرحله که در (شکل ۳) نشان داده شده است معمولاً خارج از عمر مفید یک ظرف فلزی است. بنابراین به ندرت به حد بالایی از حل شدن قلع، به طوری که کاملاً پوشش قلع برداشته می‌شود و آهن در معرض غذا قرار گیرد، می‌رسیم[۵].

٤-۲-۲- مسمومیت قلع

غلظت زیاد قلع در غذا، سبب تحریک دستگاه گوارش می‌شود و ممکن است در برخی افراد، ناراحتی معده را ایجاد کند. علائم در این افراد ممکن است به صورت تهوع، استفراغ، اسهال، گرفتگی شکمی، تب و سردرد باشد. البته انتظار می‌رود این علائم با شروع بهبودی کم کم از بین برود. گاهی علائم ممکن است در برخی افراد زمانی که غلظت قلع بالاتر از $۲۵۰mg.Kg^{-1}$ باشد، دیده شود. شایان ذکر است که طیف گسترده‌ای از مواد غذایی در داخل قوطی‌های قلع به مدّت چندین سال مصرف شده و تأثیر آن بر سلامتی در دراز مدّت مشخص نگردیده است.خوردگی قلع در طول عمر مفید محصول رخ می‌دهد. بنابراین ضروری است که اقدامات لازم برای کاهش میزان خوردگی انجام گردد [۵،۶و۹].

٤-۳- آهن

برای غلظت آهن در ماده غذایی نگهداری شده در قوطی بسته‌بندی(بجز روغن)، هیچ حد قانونی وجود ندارد. آهن یک عنصر ضروری در رژیم غذایی است؛ اما این جنبه هیچ نقشی را در مورد محدودیت عمر مفید مواد غذایی بازی نمی‌کند. غلظت زیاد آهن در ماده غذایی آن را غیرقابل مصرف و بد مزه می‌کند. حل شدن آهن از ورق قلع اندود و یا از محفظه‌ها یا ورق‌های TFS رخ می‌دهد. سرعت حل شدن آهن به وسیله عوامل فیزیکی مانند: مقدار آهن (آهن موجود در لایه فولاد) موجود در فلز پایه که به وسیله لایه قلع و یا لاک پوشانده شده است تحت تأثیر قرار می‌گیرد. تمام محفظه‌های قلع اندود، دارای حفره‌های میکروسکوپی در لایه‌های قلع هستند که در زیر لایه فولادی قرار گرفته است.



شکل٤- مقایسه خوردگی حفره‌ای در ورق آهنی (و یا فولادی) قلع اندود با پوشش لاک و بدون پوشش لاک[۵].

در حالت عادی، فرآیند خوردگی از همین حفرات با سرعت کم رخ می‌دهد[۵]؛ اما تحت شرایط مشخص، خوردگی حفره‌ای ممکن است رخ دهد و منجر به صدمات جدّی به لایه فولادی شود. این صدمات شامل تولید حفرات عمیق است که می‌تواند حتّی باعث سوراخ شدن قوطی و فساد محصول گردد. شکل(۴) خوردگی حفره‌ای در صفحات با پوشش لاک و بدون پوشش لاک را نشان می‌دهد[۵].

معمولاً خوردگی زیاد آهن در انتهای خوردگی قلع، رخ می‌دهد و در اکثر مواقع، هنگامی رخ می‌دهد که سطح قابل توجّهی از آهن در معرض مواد خورنده قرار گیرد. هنگامی که فولاد پایه در معرض مواد غذایی قرار می‌گیرد، ممکن است اجزاء تشکیل‌دهنده ماده غذایی (مثل: اسید میوه‌جات) سبب خوردگی آهن شوند و گاز هیدروژن را تولید کنند که باعث باد کردن قوطی کنسرو می‌شود. [۵].

سطح آهن وقتی در معرض ماده غذایی قرار می‌گیرد در حقیقت عمر مفید محصول به سر آمده و نتیجه آن تغییر رنگ و تغییر مزه محتوی قوطی است. حتّی در مقادیر نسبتاً کم، جدایش آهن در قوطی‌هایی با پوشش لاک می‌تواند باعث فساد محصولات کنسرو شده شود(مثلاً در قوطی‌های ماءالشعیر و یا کولا) [۵]. برخی نوشیدنی‌ها را به طور موفقیت‌آمیزی نمی‌توان در قوطی‌های قلع اندود[1] DWI (قوطی‌های قلع اندود دو تکّه)، بسته‌بندی کرد. این موضوع به دلیل حساسیت زیاد این محصولات به آهن است. بجای آن، این نوشیدنی‌ها را در قوطی‌هایی از جنس آلومینیم DWI (قوطی‌های دو تکّه آلومینیومی) بسته‌بندی می‌کنند [۵].

٤-٤- سرب

امروزه جهت جوشکاری درز در کنار قوطی فلزی، کارخانجات تا حد ممکن باید از لحیم‌کاری و استفاده از سرب جلوگیری کنند. سرب در مورد لحیم‌کاری قوطی‌ها، به عنوان یک مشکل قدیمی محسوب می‌شد؛ در حال حاضر، حد سرب یا مقدار سرب، بسیار پایین است، اما همین میزان کم برای بدن مضر و سمّی است. در حال حاضر، برخی ورق‌های قلع اندود با مقدار بسیار کمی سرب آلوده شده‌اند؛ اما گروه‌های مشخص، مربوط به حفاظت در کشورهای مختلف دنیا برای کاهش مقدار سرب به کارخانجات تهیه مواد غذایی کنسرو شده، فشار زیادی وارد می‌کنند. ساخت قوطی‌های لحیم‌کاری شده با سرب، در دنیای پیشرفته هنوز جای تحقیق و بررسی دارد و هنوز در حال توسعه می‌باشد[۵] .

1- Drawn and Wall Iron

٤-٥- آلومینیوم

آلومینیم در مقابل اکسیژن و رطوبت، از حساسیت کمتری برخوردار است. این موضوع به تشکیل اکسید آلومینیم برمی‌گردد. لایه اکسید آلومینیم، یک لایه محافظ در برابر خوردگی است[۱،۲ و۵].

آلومینیم غیرقابل نفوذ به نور بوده و به همین دلیل مواد بسته‌بندی آلومینیمی از نفوذ رطوبت، نور، اکسیژن، میکروارگانیسم‌ها و کاهش مواد معطر جلوگیری می‌کند و خود نیز از لحاظ بو و مزه خنثی می‌باشد. مزیت دیگر آلومینیم، سمّی نبودن آن است[۱و۵]؛ اما انتقال آلومینیم از مواد اولیه بسته‌بندی بدون لاک به مواد غذایی نباید در اثر خوردگی بیش از ۵۰ میلی‌گرم برای هر کیلوگرم ماده غذایی تجاوز نماید[۱]. شایان ذکر است که در آلومینیم لاک اندود شده، انتقال آلومینیم به مواد غذایی فقط حدود ۱ میلی‌گرم برای هر کیلوگرم ماده غذایی خواهد بود. به همین دلیل، اکثر بسته‌بندی‌های آلومینیمی را با لاک پوشش می‌دهند[۱و۵].

٤-٦- لکّه‌های سولفیدی

لکّه‌های سولفور و یا لکّه‌های سولفید، روی سطح داخلی قوطی‌های از جنس ورق قلع اندود و یا فولاد بدون قلع به رنگ‌های قهوه‌ای و یا آبی تیره دیده می‌شود. در قوطی‌هایی که پوشش لاک دارند، این اثرات را می‌توان در طی فرآیند تولید دید. دلیل آن، وجود سولفور از پروتئین‌ها در مراحل تولید است. ترکیبات سولفور که از پروتئین‌ها ناشی می‌شود به همراه اکسیژن باقیمانده در قوطی و آهن (که اغلب از لبه‌های برش مربوط به قوطی به صورت محلول در سیستم وجود دارد) تولید لکّه‌های سولفیدی را می‌کنند. لکّه‌های سولفیدی می‌تواند با محصولاتی که شامل پروتئین است نیز ایجاد گردد (مانند لوبیا سبز، ذرّت شیرین، ماهی و گوشت) [۵].

این لکّه‌ها، اکثراً در فضای بالای قوطی دیده می‌شوند و به هیچ وجه مضر نیستند؛ اما محصول را غیرقابل فروش می‌کند، زیرا مشتریان چنین محصولی را نمی‌پسندند[۵]. برای رفع این عیب، هنگامی محصولات حساس به لکّه‌های سولفیدی بسته‌بندی می‌گردند، یک لاک معین انتخاب شده تا از ایجاد لکّه‌های سولفیدی جلو گیری کند. این لاک‌ها شامل: ترکیبات روی و یا آلومینیم هستند. روی و یا آلومینیم موجود در لاک با ترکیبات سولفور واکنش می‌دهند و تولید سولفید فلزی سفید می‌کنند. این سولفید فلزی سفید رنگ، مضر نیست و قابل رؤیت نیز نمی‌باشد؛ اما این دیدگاه برای محصولات اسیدی مناسب نیست چون اسید ممکن است به پوشش حمله کند و نمک‌های روی یا آلومینیم تولید گردد که گاهی می‌تواند برای سلامتی مضر باشد [۵].

٤-٧- دیگر عوامل داخلی مؤثر بر خوردگی قوطی فلزی

علاوه بر حلالیت تدریجی قلع و یا آهن از سطح داخل قوطی‌ها در طول عمر مفید خود، که در مقاله مورد بررسی قرار گرفت، همچنین ممکن است شکست قوطی‌ها توسط خوردگی داخلی رخ دهد. این نوع خوردگی، به دلیل واکنش‌های غیرمعمول و تهاجمی بین قوطی و محتوی آن و در ادامه ایجاد خوردگی حفره‌ای، می‌باشد[۱ و۵]. عوامل داخلی، مربوط به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد غذایی می‌باشند. این عوامل عبارت است از: pH ماده غذایی، ترکیبات سولفور و نیترات، آمینو اسیدها، پیگمنت‌های مواد غذایی، اکسیژن باقیمانده در ماده غذایی، درجه حرارت انبار و ... تمام عوامل ذکر شده به صورت‌های گوناگون می‌تواند در واکنش‌های بین ماده غذایی و قوطی مؤثر باشد[۱و۵و۶]. بحث در موارد ذکر شده خود مربوط به مبحث دیگری است که باید به تفضیل به آن پرداخته شود.

٤-٨- عوامل خارجی

آسیب‌های مکانیکی به قوطی، مثل فرورفتگی، که به دلیل حمل ونقل نادرست ایجاد می‌شود، می‌تواند سبب ایجاد ترک در سطح داخلی لاک گردد. این ترک سبب

می‌گردد تا محصول با فلز زیر لایه تماس پیدا کند. نتیجه آن، یک خوردگی سریع موضعی و یا شیاری که وابسته به جنس قوطی و یا ماده غذایی می‌باشد، است[۵،۱و۶].

علت اصلی بروز این مشکلات اغلب، شکل‌پذیر نبودن لاک می‌باشد. همچنین به دلیل مناسب نبودن ضخامت لاک ویا نادرست بودن شرایط پخت، محیط مناسبی برای خوردگی‌های شیاری و حفره‌ای ایجاد می‌گردد. حکاکی کردن کدهای خاص بر قوطی کنسرو نیز می‌تواند سبب ایجاد ترک در لاک و در نهایت خوردگی موضعی گردد[۵،۴،۱و۶].

از سوی دیگر، شرایط محیط نگهداری قوطی‌های فلزی نیز دارای اهمیت است. در صورتی که شرایط تهویه و یا دمای محیط مناسب نباشد می‌تواند خوردگی را در سطح خارجی قوطی‌های فلزی ایجاد کند، زیرا برای شروع و ادامه واکنش‌های خوردگی به رطوبت، اکسیژن و فلز نیاز است.

تغییرات دمایی محیط نگهداری، تغییرات رطوبت محیط، خشک شدن ناکافی سطح خارجی قوطی فلزی، ضخامت کم و یا نامناسب پوشش قلع در لایه خارجی قوطی، ضخامت کم و یا نامناسب لایه لاک در لایه خارجی، بکارگیری مواد شیمیایی نامناسب در مورد برچسب‌های قوطی، می‌تواند از جمله عوامل مؤثر در خوردگی خارجی قوطی‌های فلزی باشد [۵،۱و۶].

۵- نتیجه گیری

عمر مفید یک قوطی کنسرو، به نوع محصول، مشخصات قوطی و شرایط نگهداری قوطی بستگی دارد. هر محصول کنسرو شده می‌تواند جهت فروش، منحصر بفرد باشد و به همین منظور، تولیدکنندگان باید از قوانین و مکانیزم‌های مرتبط اطّلاعات کافی داشته باشند. به دلیل وجود شاخص‌های مختلف که روی عمر مفید محصول اثر دارد، پیشگویی دقیق و یا پیش‌بینی عمر مفید امکان‌پذیر نیست و آزمایش با محصول واقعی، بهترین شیوه عمل است. تحقیقات بسیاری در تهیه بسته‌بندی‌های فلزی برای محصولات غذایی صورت گرفته است. این نوآوری‌ها نشان می‌دهد که فلزات همچنان نقش مهمی در بسته‌بندی مقرون به صرفه مواد غذایی برای شرایط ذخیره‌سازی کوتاه مدّت و یا بلند مدّت خواهند داشت. استحکام ذاتی فلزات و این واقعیت که آن‌ها در برابر برخی عوامل محیطی و نور غیرقابل نفوذ هستند، فلزات را مواد منحصر بفردی جهت بسته‌بندی نشان می‌دهد. مشکل اصلی در مورد فلزات، خوردگی فلزات می‌باشد. خوردگی قوطی فلزی، نتیجه انجام واکنش‌های شیمیایی و یا الکتروشیمیایی بین فلز قوطی و اجزاء تشکیل‌دهنده ماده غذایی است.

همانگونه که مطرح گردید، محصولات خوردگی سبب تغییرات ارگانولیپتیکی، فقدان خلأ، ایجاد تورم هیدروژنی و یا سوراخ شدن قوطی می‌گردند. با بررسی دقیق مکانیزم‌های خوردگی بین فلز قوطی و محیط داخلی و خارجی و بکارگیری لاک‌های مقاوم و مناسب، همچنین ایجاد اتمسفر خلأ و یا احیائی، می‌توان در جهت بهبود کارایی فلزات و رفع نقص آن‌ها قدم برداشت.

٦- منابع

۱. میر نظامی ضیابری ح، (بهار ۱۳۸۹)، «**اصول بسته‌بندی مواد غذایی**»، چاپ ششم، شابک: ۴-۷۶-۷۰۰۶-۹۶۴، انتشارات آییژ.

۲. فونتانا مارس،(۱۳۹۴)، مترجم: دکتر احمد ساعتچی، «**مهندسی خوردگی**»، چاپ سوم، ISBN:978-964-6122-26-0، انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه اصفهان.

۳. باردل اینار، (۱۳۹۳)، مترجم: دکتر محمود پاکشیر، مهندس خشایار مرشد بهبهانی، «**خوردگی و حفاظت**»، چاپ اول، شابک: ۸-۴۶۹-۴۶۲-۹۶۴-۹۷۸، انتشارات دانشگاه شیراز.

٤. عظیمی آ. ، شعبانی ع.، طرقی نژاد م.، تدین م.، برنجیان ا.، جمشید یانج.، دهقانیا م.، کارگر ح.،رحیمی د. (۱۳۹۳)، «**بررسی**

خـوردگی قـوطی‌هـای قلـع انـدود حـاوی کمپوت گلابی بر مبنای پوشش لاک اعمالی»، سمپوزیم فولاد ۹۳، ص. ۷۶۹– ۷۷۵.

5. COLES R. , MCDOWELL D., KIRWAN M. J. , (2003), **"Food packaging technology",** ISBN: 1-84127-221-3, Black Well Publishing. CRC PRESS.
6. Abdel-Gayoum Abdel-Rahman N., (2015), **"Tin-plate corrosion in canned foods",** Journal of Global Biosciences ,ISSN 2320-1355 , Volume 4, Number 7, pp. 2966-2971.
7. West J.M., 1986, "Basic Corrosion and Oxidation",second edition, ISBN: 0-470-20297-19, Halsted Press-Paperback.
8. Jafari S.M., Amanjani M., Ganjeh M., Katouzian I., Sharifi N., 2018, "The influence of storage time and temperature on the corrosion and pressure changes within tomato paste cans with different filling rates", Journal of Food Engineering, Volume 228, July, Pages 32-37.
9. Blunden S. ,Wallace T. ,2003, "Tin in canned food: a review and understanding of occurrence and effect ",Food and Chemical Toxicology ,Volume 41, Issue 12, Pages 1651-1662.
10. Gonzalo J. Benitez,Pablo A. Cirillo,Marcelo J. L. Gines,Walter A. Egli, 2006, "INTERNAL CORROSION IN TINPLATE CANS" ,16 th IAS Rolling Conference, San Nicolas, Argentina, PP. 583-590.

آدرس نویسنده

استان فارس– شیراز – دانشـگاه آزاد اسـلامی– گروه مهندسی مواد– واحد شیراز