

# การกัดกร่อนของกระป๋องบรรจุอาหาร

## Corrosion of Food Can

พรรัตน์ ลินชัยพานิช

สถาบันวิจัยโภชนาการ มหาวิทยาลัยมหิดล

อาหารกระป๋องเป็นอาหารสำเร็จรูปหรือกึ่งสำเร็จรูปที่ได้จากการนำอาหารนั้นมาผ่านกระบวนการแปรรูปตามขั้นตอนต่างๆที่ได้มีการกำหนดมาตรฐานการผลิตและการควบคุมคุณภาพแล้วนำมาผ่านกระบวนการฆ่าเชื้อโดยใช้ความร้อนในการทำลายเชื้อจุลินทรีย์ที่เป็นพิษและเป็นอันตรายต่อผู้บริโภค การผลิตอาหารกระป๋องเป็นกรรมวิธีการถนอมอาหารรูปแบบหนึ่งโดยการใช้ความร้อน ทำให้สามารถเก็บรักษาอาหารนั้นๆ ไว้รับประทานได้นานขึ้น นอกจากนี้ยังสะดวกต่อการรับประทาน อาหารกระป๋องโดยทั่วไปจะมีอายุการบริโภคนาน 1-3 ปี ขึ้นอยู่กับชนิดของอาหารและการยอมรับของผู้บริโภค ปัญหาสำคัญที่เกิดขึ้นกับอาหารกระป๋องในช่วงระหว่างการเก็บรักษา คือ การกัดกร่อนของภาชนะบรรจุทำให้เกิดการปนเปื้อนของโลหะหนัก โดยเฉพาะการปนเปื้อนของดีบุกอันเนื่องมาจากกระป๋องที่ใช้เป็นภาชนะบรรจุซึ่งทำมาจากแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกซึ่งนิยมใช้กับผลไม้กระป๋อง เพราะมีผลต่อกลิ่นและรสชาติที่ดีของผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้ยังมีการนำแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกมาเคลือบแลคเกอร์เพื่อให้มีความต้านทานต่อการกัดกร่อนมากขึ้น และนิยมใช้กับผลิตภัณฑ์ที่มีการกัดกร่อนสูง ผลของปฏิกิริยาการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นมีผลกระทบต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์ทำให้คุณภาพของ

ผลิตภัณฑ์ที่ได้ต่ำลง เช่น เกิด metallic test กลิ่น รสชาติ และสีเปลี่ยนไป เป็นต้น และที่สำคัญคือ ความเป็นพิษต่อร่างกายของผู้บริโภค ดังจะเห็นได้ว่ามีข้อกำหนดของสำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม ได้กำหนดให้มีปริมาณสูงสุดของโลหะหนักที่ปนเปื้อนแต่ละชนิดในผลิตภัณฑ์อาหาร

### กระบวนการทางเคมีไฟฟ้าของการกัดกร่อน

การกัดกร่อน คือ การที่วัสดุต่างๆ ถูกทำลายโดยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าเมื่อสัมผัสกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากวัสดุเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนแปลงเป็นสารใหม่ที่มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์มากขึ้น (Mannheim and Passy, 1982)

กระบวนการทางเคมีไฟฟ้าเกิดขึ้นระหว่างโลหะที่ตัวกระป๋องกับน้ำ สารละลายของกรดหรือสารละลายของเกลือที่บรรจุอยู่ โดยทั่วไปการละลายของโลหะมิได้เกิดขึ้นจาก direct chemical attack เพียงอย่างเดียว ส่วนใหญ่แล้วจะเป็นผลมาจากกระแสไฟฟ้าไหลผ่านระหว่างชั้นโลหะกับส่วนที่เป็นของเหลว และเนื่องจากปฏิกิริยาการกัดกร่อนเป็นปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าจึงต้องเกิดทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันควบคู่กันด้วยอัตราเร็วเท่ากันเสมอ



โลหะเกิดการกัดกร่อนโดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังสมการ 1 ส่วนปฏิกิริยารีดักชันเกิดได้หลายแบบขึ้นกับสิ่งแวดล้อมที่สัมผัสกับโลหะนั้น ถ้าโลหะสัมผัสกับตัวกลางที่มีสภาพเป็นกรดในสภาพไร้ออกซิเจน ปฏิกิริยาจะเกิดการรับอิเล็กตรอนของไฮโดรเจนไอออนกลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนดังสมการที่ 2 โลหะที่สัมผัสกับก๊าซออกซิเจน และอยู่ในตัวกลางที่มีสภาพเป็นกรดจะเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 3 แต่ถ้าอยู่ในตัวกลางที่มีสภาพเป็นด่างหรือเป็นกลางจะเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 4 นอกจากนี้ปฏิกิริยารีดักชันอาจเกิดจากการรับอิเล็กตรอนของโลหะไอออนในสารละลาย แล้วเกิดเป็นโลหะไอออนที่มีเลขออกซิเดชันต่ำลง หรือเปลี่ยนรูปเป็นโลหะเกาะอยู่ที่ผิวแคโทด แต่ในกระบวนการกัดกร่อนโดยทั่วไปจะเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 5 และ 6 น้อยมาก การเกิดปฏิกิริยารีดักชันในกระบวนการกัดกร่อนใดๆ อาจเกิดเพียงปฏิกิริยาเดียวหรือเกิดร่วมกันหลายปฏิกิริยาก็ได้ (Gabe, 1972)

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log [M^{n+}] \dots (7)$$

เมื่อ  $E$  คือ ความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้า

$E^0$  คือ ศักย์รีดักชันมาตรฐานของขั้วไฟฟ้า

$n$  คือ จำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยา

$M$  คือ ความเข้มข้นของโลหะไอออนในสารละลาย

เมื่อเกิดปฏิกิริยาการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ขั้วไฟฟ้าที่มีค่าศักย์รีดักชันมาตรฐาน ( $E^0$ ) ต่ำกว่าจะทำหน้าที่เป็นแอโนดเกิดการสึกกร่อน ทำให้ขั้วไฟฟ้าที่มีค่าศักย์รีดักชันมาตรฐานของขั้วไฟฟ้าสูงกว่าคงสภาพไว้ ดังนั้นการป้องกันการกัดกร่อนของโลหะทำได้โดยการเคลือบโลหะนั้นด้วยโลหะอีกชนิดหนึ่งที่มีค่าศักย์รีดักชันมาตรฐานของขั้วไฟฟ้าต่ำกว่าเช่น การป้องกันการกัดกร่อนของเหล็กโดยเคลือบด้วยสังกะสี ค่าศักย์รีดักชันมาตรฐานของขั้วไฟฟ้าของเหล็กและสังกะสีมีค่าเท่ากับ  $-0.44$  และ  $-0.76$  ตามลำดับ นอกจากผลของศักย์รีดักชันมาตรฐานของขั้วไฟฟ้าของโลหะที่มีผลต่อปฏิกิริยาการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นแล้ว ยังพบว่า ความเข้มข้นของโลหะไอออนในสารละลายมีผลต่อความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้า ( $E$ ) และมีความสัมพันธ์ต่อปฏิกิริยาการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าของโลหื่อดังสมการที่ 7 คือ โลหะที่มีความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าต่ำกว่าจะทำหน้าที่เป็นแอโนด และสูญเสียอิเล็กตรอนส่วนโลหะที่มีค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าสูงกว่าจะทำหน้าที่เป็นแคโทด

การเคลือบดินบุกบนแผ่นเหล็กที่ใช้ทำกระป๋องมีวัตถุประสงค์เพื่อป้องกันการกัดกร่อนของเหล็ก

แต่ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกจะเป็นปฏิกิริยาการผกผันศักย์ไฟฟ้า (potential reversal) เนื่องจากค่าศักย์รีดักชันมาตรฐานของขั้วไฟฟ้าของเหล็กต่ำกว่าดีบุก ค่าศักย์รีดักชันมาตรฐานของขั้วไฟฟ้าของเหล็กและดีบุกมีค่าเท่ากับ  $-0.44$  และ  $-0.14$  ตามลำดับ ในระยะแรกเหล็กจะทำหน้าที่เป็นแอโนดเกิดการสึกกร่อนในขณะที่ดีบุกทำหน้าที่เป็นแคโทด แต่ในระยะหลังการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะกลับกัน โดยดีบุกทำหน้าที่เป็นแอโนด และเหล็กทำหน้าที่เป็นแคโทด ซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโลหะไอออนในสารละลายทำให้มีผลต่อค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้า ดังแสดงความสัมพันธ์ในสมการที่ 7 จากสมการจะพบว่า ถ้าความเข้มข้นของดีบุกไอออนในสารละลายต่ำลง ค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าก็จะลดลง เมื่อใดที่ค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าของขั้วดีบุกต่ำกว่าค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าของขั้วเหล็ก ดีบุกจะทำหน้าที่เป็นแอโนดป้องกันการกัดกร่อนของเหล็ก ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ เรียกว่า การผกผันศักย์ไฟฟ้า ซึ่งสามารถเกิดขึ้นเมื่อสัดส่วนของดีบุกไอออนต่อเหล็กไอออนในสารละลาย  $\{[Sn^{2+}] / [Fe^{2+}]\}$  มีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ  $5 \times 10^{-11}$  การลดลงของดีบุกไอออนในสารละลายเกิดจากการเปลี่ยนรูปดีบุกไอออนเป็นดีบุกไฮดรอกไซด์ ซึ่งมีค่าคงที่การละลายต่ำ  $K_{sp} = 5 \times 10^{-26}$  นอกจากนี้ยังเกิดการรวมตัวของดีบุกไอออนกับกรดอินทรีย์ต่างๆ ที่ปะปนในอาหาร เช่น กรดซิตริก กรด

ออกซาลิก แล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่ละลายน้ำ (Board and Steele, 1975)

### รูปแบบของการกัดกร่อน

อาหารที่บรรจุกระป๋องเคลือบดีบุกสามารถแบ่งรูปแบบการกัดกร่อนออกได้เป็น 4 ชนิด ทั้งนี้ขึ้นกับสภาพต่างๆ ภายในอาหาร-กระป๋อง ได้แก่

1. สภาพไร้อากาศและไม่มีสารเชิงซ้อนที่สามารถรวมตัวกับดีบุกไอออน ดีบุกทำหน้าที่เป็นแคโทด และเหล็กเกิดการกัดกร่อน

2. สภาพไร้อากาศและมีสารเชิงซ้อนที่สามารถรวมตัวกับดีบุก ทำให้ความเข้มข้นของดีบุกไอออนในอาหารต่ำลง ดีบุกจึงทำหน้าที่เป็นแอโนดและป้องกันการกัดกร่อนของเหล็กอย่างสมบูรณ์

3. สภาพมีอากาศและไม่มีสารเชิงซ้อน เหล็กจะเกิดสนิมอย่างรวดเร็วเนื่องจากก๊าซออกซิเจนที่มีอยู่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกัดกร่อน ดังสมการ 3 และ 4 ทำให้อาหารมีเหล็กปนเปื้อนในปริมาณสูง

4. สภาพมีอากาศและมีสารเชิงซ้อนในอาหาร ก๊าซออกซิเจนและตัวออกซิไดซ์ต่างๆ ในอาหารจะเป็นตัวช่วยเร่งปฏิกิริยาการกัดกร่อนทั้งของดีบุกและเหล็ก ทำให้ปริมาณดีบุกและเหล็กในอาหารเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

การกัดกร่อนในสภาพไร้อากาศ (1 และ 2) ส่วนมากจะเกิดขึ้นในอาหารกระป๋องที่มีสภาพปกติ และการกัดกร่อนในสภาพมีอากาศ (3 และ 4)

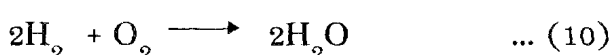
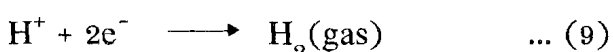
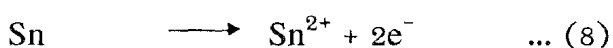
จะเกิดขึ้นเมื่อพบว่า มีการรั่วซึมของอากาศเข้าสู่ภายในอาหารกระป๋องหรือเมื่อเปิดกระป๋องอาหาร . ตั้งทิ้งไว้ในอากาศ (Gabe, 1972)

### การกัดกร่อนของกระป๋องบรรจุอาหาร

ชนิดของโลหะที่เกิดจากการกัดกร่อนของกระป๋องบรรจุอาหารมี 2 ชนิดคือ กระป๋องเคลือบดีบุก และเคลือบแลกเกอร์

#### 1. การกัดกร่อนในกระป๋องเคลือบดีบุก

แม้ว่ากระป๋องชนิดนี้มีพื้นที่ส่วนใหญ่ปกคลุมด้วยดีบุก แต่ยังมีพื้นที่บางส่วนที่ดีบุกเคลือบไม่ติดเหลือเป็นจุดเล็ก ๆ อีกเป็นจำนวนมาก เมื่อนำอาหารบรรจุลงในกระป๋อง อาหารจะสัมผัสกับดีบุกและเหล็กที่จุดเหล่านี้ และเนื่องจากอาหารทุกชนิดมีสมบัติเป็นอิเล็กโตรไลต์บ้างไม่มากก็น้อย จึงเกิดมีกระแสไฟฟ้าขึ้นระหว่างโลหะทั้งสอง ในระยะแรกการกัดกร่อนของดีบุกจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว เพราะกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านโลหะทั้งสองเพิ่มขึ้นตามปริมาณของพื้นที่ผิวของเหล็กที่สัมผัสอาหาร จนกระทั่งถึงจุดหนึ่งจะมีกระแสไฟฟ้าสูงสุดต่อจากนั้นกระแสไฟฟ้าจะลดลง และในที่สุดกระแสไฟฟ้าจะเหลือน้อยมาก เนื่องจากดีบุกเหลือน้อยลง จึงเกิดการกัดกร่อนเหล็กออกมาแทน Board and Steele (1975) ได้เสนอปฏิกิริยาการกัดกร่อนของดีบุกที่เกิดขึ้นในกระป๋องเคลือบดีบุกดังปฏิกิริยาที่ 8-10



ดีบุกไอออน ( $\text{Sn}^{2+}$ ) ที่เกิดขึ้นจากการละลายของดีบุก ดังสมการที่ 8 สามารถรวมตัวกับสารอื่นๆที่อยู่ในอาหารเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ และผลของการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นดังสมการที่ 9 ทำให้เกิดก๊าซไฮโดรเจนที่ตำแหน่งเหล็กสัมผัสกับอาหาร ชั้นของเหล็กจึงถูกปกป้องไว้ แต่ถ้าในกระป๋องมีก๊าซออกซิเจนอยู่ด้วยการรวมตัวของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซออกซิเจนจะเกิดขึ้นทันที ดังสมการที่ 10 มีผลให้ก๊าซไฮโดรเจนหมดไป การกัดกร่อนของอาหารจะเกิดขึ้นเร็วขึ้น เนื่องจากเป็นแบบ aerobic detinning mechanism หลังจากก๊าซออกซิเจนหมดไปแล้ว จะเกิด anaerobic detinning mechanism อัตราเร็วของปฏิกิริยาเหล่านี้ขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ในการเก็บ

การกัดกร่อนในกระป๋องเคลือบดีบุกเกิดขึ้นได้หลายลักษณะ ขึ้นอยู่กับสมบัติแผ่นเหล็กที่ใช้ทำกระป๋อง สมบัติของอาหาร และสารเร่งหรือสารหน่วงปฏิกิริยาที่ปะปนมาในอาหาร การกัดกร่อนที่เกิดขึ้นมีหลายลักษณะต่างๆ ดังนี้ (Board and Steele, 1975)

#### 1.1 การละลายของดีบุกอย่างปกติ

(normal detinning) เป็นกลไกที่ต้องการให้เกิดขึ้นภายในกระป๋อง โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นการผกผันศักย์ไฟฟ้าของเหล็กและดีบุก ดีบุกจึงทำหน้าที่ป้องกันการกัดกร่อนของเหล็ก เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยากัดกร่อนมีอัตราเร็วที่พอเหมาะทำให้อาหารมีอายุการบริโภคเป็นที่น่าพอใจ การกัดกร่อนลักษณะนี้จะเกิดขึ้นกับอาหาร

ที่มีความเป็นกรดต่ำ และมีสารประกอบเชิงซ้อนต่างๆ ปะปนในอาหาร เช่น น้ำผลไม้ ลูกพีช และผลแอปเปิ้ลคอกเทลในน้ำเชื่อม

**1.2 การละลายของดีบุกอย่างรวดเร็ว (rapid detinning)** การกัดกร่อนลักษณะนี้คล้ายคลึงกับการกัดกร่อนข้อ 1.1 คือ ดีบุกทำหน้าที่เป็นแอโนดเกิดการสึกกร่อน แต่การเกิดปฏิกิริยามีอัตราเร็วสูงมาก ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากการใช้กระป๋องที่ทำจากแผ่นเหล็กเคลือบชั้นดีบุกที่บางเกินไป ชนิดของอาหารที่มีสมบัติการกัดกร่อนสูง หรือมีสารเร่งปฏิกิริยาที่ปะปนมาในอาหาร การที่ดีบุกละลายอย่างรวดเร็ว ทำให้พื้นที่เหล็กกล้าที่สัมผัสอาหารกว้างขึ้น และมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาสูงขึ้น ทำให้อาหารมีช่วงอายุการบริโภคที่ต่ำลง อาหารที่เกิดลักษณะการกัดกร่อนประเภทนี้ ได้แก่ น้ำผลไม้ที่มีความเป็นกรดสูง เช่น นํ้ามะนาว น้ำส้ม และนํ้ามะเขือเทศ

**1.3 การละลายของดีบุกและการกัดกร่อนแบบรูพรุน (detinning and pitting corrosion)** การกัดกร่อนลักษณะนี้สามารถเกิดขึ้นทั้งที่ผิวหน้าและภายในรูพรุนของชั้นดีบุก ในช่วงแรก ดีบุกจะทำหน้าที่เป็นแอโนดและเกิดการกัดกร่อนบริเวณผิวหน้า เมื่อเวลาผ่านไปปริมาณฮีออน ในอาหารเกิดการเปลี่ยนแปลงทำให้ค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าของดีบุกมีค่าสูงกว่าค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าของเหล็ก เหล็กจึงทำหน้าที่เป็นแอโนด เกิดการผุกร่อนตามรูพรุนในชั้นดีบุก ปัจจัยที่เกี่ยวข้องได้แก่ คุณภาพชั้นเหล็กกล้า และสมบัติของอาหารที่บรรจุ เช่น

ลูกพรุน และลูกแพร์ในน้ำเชื่อม

**1.4 การกัดกร่อนแบบรูพรุน (pitting or pin hole corrosion)** เป็นกลไกการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นตรงข้ามกับวัตถุประสงค์ของการเคลือบดีบุก เพื่อป้องกันการกัดกร่อนของเหล็ก โดยเหล็กทำหน้าที่เป็นแอโนดและเกิดการสึกกร่อนเป็นร่องลึกภายในรูพรุนของชั้นดีบุก การกัดกร่อนในลักษณะนี้พบน้อยมากในอาหารทั่วไป แต่จะพบในอาหารที่มีสารขัดขวางการกัดกร่อนของดีบุก เช่น อาหารที่มีองค์ประกอบของสารให้ความชื้นชนิด ได้แก่ เพคติน และเจลาติน เป็นต้น หรือพบในอาหารที่มีสมบัติการกัดกร่อนรุนแรงมาก เช่น อาหารหมักดอง และเครื่องดื่มคาร์บอนेटที่มีส่วนผสมกรดฟอสฟอริก

## 2. การกัดกร่อนในกระป๋องเคลือบแลคเกอร์

กระป๋องเคลือบแลคเกอร์ คือ การทำให้พื้นที่ผิวดีบุกถูกปกคลุมด้วยแลคเกอร์ แต่จะมีบางส่วนที่แลคเกอร์เคลือบไม่ติดหรือหลุดออกไป ซึ่งส่วนที่แลคเกอร์และดีบุกเคลือบไม่ติดมักจะเป็นที่จุดเดียวกัน ทำให้เกิดการกัดกร่อนเฉพาะที่ (localized corrosion) จึงมีส่วนที่อาหารสัมผัสกับเหล็กและดีบุก แต่พื้นที่ดีบุกที่สัมผัสกับอาหารมีน้อยกว่ากระป๋องชนิดเคลือบดีบุกมาก ทำให้เกิดอัตราการสูญเสียก๊าซออกซิเจนที่ช้ากว่า และเป็นผลให้เกิดการกัดกร่อนใต้ผิวแลคเกอร์ เมื่อดีบุกละลายออกมาหมดแล้วก็จะเหลือแต่เหล็กเท่านั้นที่สัมผัสกับอาหาร การละลายของเหล็กจึงเป็นไปอย่างอิสระและรวดเร็ว และส่งผลให้กระป๋องเกิดการรั่วแบบรูเข็ม (Mahadeviah, 1976)

## ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการกักกร่อน

### 1. ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับอาหาร

อาหารที่มีสมบัติช่วยหรือเอื้ออำนวยต่อการกักกร่อนที่แตกต่างกันในช่วงกว้าง ทั้งนี้เนื่องจากส่วนประกอบของอาหารมีความซับซ้อนมาก และมีองค์ประกอบทางเคมีกายภาพของอาหารที่มีความแตกต่างกันหลายอย่าง เช่น ความเป็นกรดต่าง (pH) สมบัติในการรักษาสภาพความจุของสารละลายบัฟเฟอร์ (buffer capacity) ชนิดกรดวัตถุ ปริมาณไนเตรต และความชื้นหนืด สิ่งเหล่านี้อาจเป็นตัวเร่งหรือตัวยับยั้งการกักกร่อนได้ (Chatterji and Lange, 1986)

**1.1 ความเป็นกรด (acidity) และชนิดของกรด** อาหารที่มีความเป็นกรดสูงจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาการกักกร่อนสูง แต่อย่างไรก็ตามแม้ว่าความรุนแรงของการกักกร่อนจะเกี่ยวข้องกับความเป็นกรด แต่ความสัมพันธ์ดังกล่าวก็มีได้เป็นสัดส่วนกันโดยตรง (Mannheim and Passy, 1982) นอกจากนี้ชนิดของกรดยังมีผลต่อความแตกต่างในเรื่องของอัตราการกักกร่อน ชนิดกรดอินทรีย์ที่พบในอาหาร ได้แก่ กรด malonic succinic citric และ malic เป็นต้น เพราะความแตกต่างของสมบัติกรดอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีผลต่ออัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาการกักกร่อนเพิ่มขึ้นไม่เท่ากัน เนื่องจากกรดอินทรีย์เหล่านี้มีความสามารถที่แตกต่างกันในการรวมตัวกับโลหะหนักชนิดต่างๆ ในอาหารโดยเฉพาะกับ ดีบุก ทำให้ความเข้มข้นของดีบุกอออนอิสระใน

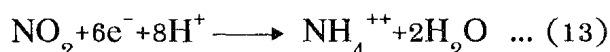
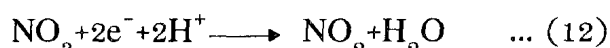
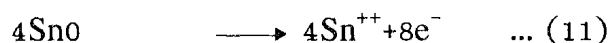
อาหารลดลงเป็นผลให้ค่าความต่างศักย์รีดักชันของดีบุกต่ำลง ดีบุกจึงเปลี่ยนรูปเป็นอออนอิสระเพิ่มขึ้นทำให้เกิดการกักกร่อนเพิ่มขึ้น

ดังนั้นในกรณีที่ผลิตภัณฑ์สองชนิดมี pH เท่ากันก็ไม่จำเป็นต้องมีการกักกร่อนเท่ากัน นอกจากนี้การกักกร่อนไม่เพียงแต่มีความสัมพันธ์กับปริมาณกรดเท่านั้น แต่ยังขึ้นกับชนิดของกรดด้วย ฉะนั้นการที่ผักและผลไม้ต่างชนิดกันทำให้มีความแตกต่างกันทั้งชนิดและปริมาณของกรดย่อมมีผลต่อการกักกร่อนที่แตกต่างกันได้

**1.2 ความหนืด** ความหนืดของผลิตภัณฑ์จะมีความสัมพันธ์กับการเคลื่อนไหวของอออน ที่ความหนืดของผลิตภัณฑ์ยิ่งน้อยการเคลื่อนที่ของอออนจะเกิดได้เร็วและมีอัตราการ diffusion สูง เป็นผลให้สารที่มีสมบัติในการกักกร่อนสามารถเคลื่อนที่เข้ามาอยู่ใกล้กับกระป๋องได้มากขึ้น และยังสามารกกำจัดผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการกักกร่อนได้เร็ว หรือกล่าวได้ว่าเมื่อความหนืดเพิ่มสูงขึ้นจะทำให้อออนต่างๆ เคลื่อนที่ได้ช้าลง ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการกักกร่อนมีการสะสมตรงบริเวณที่มีการกักกร่อนมากขึ้น และส่งผลให้ปฏิกิริยาการกักกร่อนเกิดซ้ำลง (Mahadeviah et al., 1975) สารที่มีสมบัติให้ความหนืดและสามารถลดอัตราการกักกร่อน ได้แก่ เจลลาติน เพคติน น้ำเชื่อม หรือ thickeners อื่นๆ นอกจากนี้ยังพบว่าน้ำตาลซูโครสสามารถถูกไฮโดรไลต์ได้ในสภาวะที่เป็นกรดหรือมีความร้อน แล้วได้สารละลายผสมของ D-glucose และ D-fructose หรือน้ำตาล

อินเวอร์ส (invert sugar) ซึ่งมีสมบัติในการเป็น chelating agent และมีความสามารถในการจับกับโลหะโดยเฉพาะทองแดงได้ดี จึงมีผลทำให้ปฏิกิริยาการกัดกร่อนลดลงได้

**1.3 ในเตรต** แหล่งที่มาของไนเตรตในอาหาร ได้แก่ ธรรมชาติของอาหาร น้ำที่ใช้เตรียมอาหาร และการสะสมของไนเตรตในผักผลไม้ เนื่องจากมีการใช้ปุ๋ยไนโตรเจนในระหว่างที่มีกระบวนการละลายดินุกเกิดขึ้น ในเตรตจะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนหรือ depolarizer ซึ่งจะถูกเปลี่ยนไปเป็นไนไตรท์และสารประกอบแอมโมเนีย ดังปฏิกิริยาที่ 11-13



จากสมการ 13 แอมโมเนียจะเป็น nitrogen end product เพียงชนิดเดียวที่เกิดขึ้น แต่ความจริงแล้วยังอาจมี products อื่นๆ เกิดขึ้นด้วย เช่น nitric oxide, nitrous oxide nitrogen และ hydroxylamine นอกจากนี้ Chakravorty and Ghosh (1981) ศึกษา มีปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา nitrate-induced detinning ดังนี้คือ

**1.3.1 pH** จากสมการที่ 12 และ 13 แสดงให้เห็นว่า อัตราการละลายของดินุกขึ้นกับความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนหรือ pH ยิ่งค่า pH ลดลง การละลายของดินุกจะเพิ่มขึ้น โดยพบว่า อัตราการละลายของดินุกเนื่องจาก

ไนเตรตจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อ  $\text{pH} < 6$  โดยเฉพาะที่ pH อยู่ในช่วง 2.5-3.5 และมีย่าน้อยมากที่ pH 6-7

**1.3.2 ปริมาณไนเตรต** ที่ความเข้มข้นของไนเตรตมีค่ามากจะมีผลต่อการละลายของดินุกมากขึ้น

**1.3.3 ก๊าซออกซิเจน** ภายใต้สภาวะที่มีก๊าซออกซิเจนซึ่งมักจะพบว่ามีอยู่ปริมาณเล็กน้อยในบริเวณ headspace หรือละลายอยู่ในอาหาร จะพบว่า มีดินุกละลายอยู่ตั้งแต่เริ่มแรก โดยก๊าซออกซิเจนถูกใช้ไป และมี  $\text{Sn}^{2+}$  เกิดขึ้น ทำให้ไนเตรตถูกรีดิวซ์ไปเป็นไนไตรท์และแอมโมเนีย เป็นผลให้เกิดการละลายของดินุกอย่างรุนแรง

**1.3.4 ระยะเวลาของการเก็บผลิตภัณฑ์** การกัดกร่อนของแผ่นเหล็กเคลือบดินุกเนื่องจากไนเตรตมิได้เป็นสัดส่วนโดยตรงกับเวลาเสมอไป อัตราการละลายของดินุกจะเกิดขึ้นเร็วมากในระยะเริ่มแรกและต่อมาจะค่อยๆ ลดลง

**1.3.5 อุณหภูมิ** ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการละลายของดินุกเพิ่มมากขึ้น

**1.4 รงควัตถุ (pigment)** สีต่างๆ ของผลิตภัณฑ์ที่สังเกตเห็นเกิดจากรงควัตถุ หรือสารให้สีต่างๆ ที่มีอยู่ภายในเซลล์ รงควัตถุเหล่านี้เกิดการเปลี่ยนแปลงอยู่ตลอดเวลา จึงส่งผลให้สีของผลิตภัณฑ์เปลี่ยนไปตามองค์ประกอบของสารให้สีเหล่านี้ นอกจากนี้ยังพบว่า สารแอนโทไซยานิน ซึ่งเป็นรงควัตถุที่มีอยู่ในผลไม้บางชนิด มีสมบัติเป็นตัวรับอิเล็กตรอน และมีผลต่อการ

เร่งการกักร่อนของกระป๋องเคลือบดีบุกให้เกิดได้เร็วขึ้น (Mahadeviah, 1976)

**1.5 การปนเปื้อนของโลหะหนักบางชนิด** เช่น ทองแดง และเหล็ก ซึ่งอาจปนเปื้อนมาจากแหล่งเพาะปลูก แหล่งน้ำ การใช้ปุ๋ย และธรรมชาติของผลิตผล นอกจากนี้ยังรวมถึงขั้นตอนในกระบวนการแปรรูป โดยโลหะดังกล่าวจะทำให้หน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกักร่อนให้เกิดได้เร็วขึ้น

## 2. ตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการผลิตอาหารกระป๋อง

**2.1 ก๊าซออกซิเจน** มีสมบัติเป็น depolarizer จึงสามารถเร่งปฏิกิริยาการกักร่อน ฉะนั้นในกระบวนการแปรรูปผลิตภัณฑ์อาหารกระป๋อง ต้องมีกระบวนการไล่ก๊าซออกซิเจน หรืออากาศออกจากอาหารก่อนทำการปิดผนึก (Chatterji and Lange, 1986) เช่น การลวก (blanching) การไล่อากาศก่อนปิดผนึก (exhausting sealing)

**2.2 ความเป็นสุญญากาศ (vacuum)** เนื่องจากความเป็นสุญญากาศมีความสัมพันธ์กับปริมาณก๊าซออกซิเจนในอาหารกระป๋อง ฉะนั้นจึงเป็นการยากที่จะแยกผลของแต่ละปัจจัยให้เด่นชัด ค่าความเป็นสุญญากาศขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพการไล่อากาศ และรวมถึงปัจจัยอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องด้วย เช่น ลักษณะชิ้นอาหาร ในการไล่อากาศร่วมกับการใช้อุณหภูมิปิดกระป๋องให้สูงขึ้น มีแนวโน้มที่จะกำจัดปริมาณก๊าซออกซิเจนออกได้มากขึ้น และขณะเดียวกันค่าสุญญากาศที่ได้ก็

มีค่าสูงขึ้นด้วย ซึ่งเป็นผลให้ผลิตภัณฑ์อาหารกระป๋องมีอายุการเก็บนานขึ้น โดยปกติแล้วค่าสุญญากาศไม่ควรต่ำกว่า 5 นิ้วปรอท (พาณิชย์สัมพันธ์, 2531)

**2.3 ช่องว่างบริเวณเหนืออาหารภายในกระป๋อง (headspace)** ที่ค่าช่องว่างเหนืออาหารสูงจะแสดงแนวโน้มถึงการเพิ่มขึ้นของปริมาณก๊าซออกซิเจน ซึ่งมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการกักร่อนให้เกิดได้เร็วขึ้น แต่อย่างไรก็ตามโดยทั่วไปแล้วจะพิจารณาถึง “hydrogen reservoir theory” กล่าวคือ ค่าช่องว่างบริเวณเหนืออาหารภายในกระป๋องยิ่งมากจะยิ่งมีที่ว่างให้ก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดจากการกักร่อนมีที่สะสมได้มากขึ้น จึงเป็นการยืดเวลาการเกิด hydrogen swell โดยกำหนดค่า safe limit ต่ำสุดของช่องว่างบริเวณเหนืออาหารภายในกระป๋องทั้งหมดเท่ากับ 10/32 นิ้ว (พาณิชย์สัมพันธ์, 2531) ในทางปฏิบัติการใช้ช่องว่างบริเวณเหนืออาหารภายในกระป๋องเพียงอย่างเดียวไม่สามารถที่จะใช้เป็นปัจจัยในการตัดสินอายุการเก็บผลิตภัณฑ์ เพราะว่ายังมีปัจจัยอื่นๆ ที่มีส่วนเกี่ยวข้องกับช่องว่างบริเวณเหนืออาหารภายในกระป๋อง เช่น ปริมาตรหรือน้ำหนักบรรจุ ค่าความเป็นสุญญากาศ และประสิทธิภาพในการไล่อากาศ

**2.4 กระบวนการแปรรูปและการทำให้เย็น (processing and cooling)** ได้มีการศึกษาถึงปัจจัยในการแปรรูปและการทำให้เย็น ที่มีผลต่อการกักร่อนของผักและผลไม้กระป๋อง โดยพบว่า ในการทำให้เย็น ถ้าอุณหภูมิในอาหาร



กระป๋องยังคงสูงอยู่หลังจากผ่านการทำให้เย็นแล้ว จะมีผลต่อการกัดกร่อนเพิ่มมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามได้มีข้อเสนอแนะเกี่ยวกับความรุนแรงของกระบวนการแปรรูปค่อนข้างจำกัด เนื่องจากไม่สามารถลดอุณหภูมิและเวลาในการฆ่าเชื้อให้ต่ำกว่าจุดที่จำเป็นต้องฆ่าเชื้อแบบสเตอริไรส์ได้

### 3. คุณลักษณะของภาชนะบรรจุ

**3.1 องค์ประกอบแผ่นเหล็ก** แผ่นเหล็กที่ใช้ทำแผ่นเหล็กเคลือบดินบุกควรเป็นแผ่นเหล็กชนิดที่มีคาร์บอนต่ำ โดยมีธาตุต่างๆ เจือปนอยู่ในช่วงกว้าง ซึ่งได้มีการกำหนดปริมาณธาตุต่างๆ ที่ยอมให้เจือปนได้ในแผ่นเหล็กดำที่จะนำมาเคลือบดินบุกให้เป็นตามเกณฑ์มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดินบุก (มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม, 2524) สำหรับธาตุต่างๆ ที่เจือปนพบว่า มีซิลิเฟอร์ ทองแดง และฟอสฟอรัสที่มีผลต่อการเร่งการกัดกร่อนให้สูงขึ้น ส่วนธาตุอื่นๆ ไม่มีผลมากนัก (Chatterji and Lange, 1986)

**3.2 ความหนาดินบุกที่เคลือบ** เมื่อความหนาชั้นดินบุกที่เคลือบเพิ่มขึ้นแผ่นเหล็กเคลือบดินบุกจะมีความต้านทานต่อการกัดกร่อนเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากพื้นที่ผิวแผ่นเหล็กจะถูกปกคลุมด้วยชั้นดินบุกได้ดีกว่า แต่อย่างไรก็ตามความต้านทานต่อการกัดกร่อน หรืออายุการเก็บที่เพิ่มมากขึ้นไม่ได้เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความหนาของดินบุกที่เคลือบเสมอไป เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงตัวแปร (variables) ต่างๆ ที่ไม่อาจควบคุมได้

**3.3 ความสม่ำเสมอของดินบุกที่แผ่นเหล็กเคลือบ** จะมีส่วนที่ไม่ต่อเนื่องกัน เรียกว่า

รูพรุน (pores) ส่วนที่ไม่ต่อเนื่องกันอาจเกิดขึ้นทั้งในชั้นดินบุกและชั้นโลหะผสม (compound layer) รูพรุนเหล่านี้อาจมองไม่เห็นด้วยตาเปล่า แต่มีผลต่อสมบัติแผ่นเหล็กเคลือบดินบุก โดยอาจไปลดสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนของชั้นดินบุกที่เคลือบ ความสม่ำเสมอของชั้นดินบุกที่เคลือบจะมีความสัมพันธ์กับความหนาของดินบุก โดยรูพรุนจะมีจำนวนมากขึ้นเมื่อความหนาของชั้นดินบุกลดลง

**3.4 การเคลือบแลคเกอร์** แลคเกอร์คือ resin ที่ละลายในสารละลาย และเมื่อเคลือบผิวแผ่นเหล็กแล้วจะแห้งโดยการระเหยของตัวทำละลาย แลคเกอร์ทำหน้าที่เคลือบผิวโลหะ เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างโลหะกับอาหาร ทำให้อัตราการกัดกร่อนลดลง เนื่องจากแลคเกอร์ไปขัดขวางการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างโลหะกับอาหาร ดังนั้นถ้าจำนวนชั้นแลคเกอร์หรือความหนาของแลคเกอร์เพิ่มขึ้น อัตราการกัดกร่อนยิ่งลดลง

ชนิดของแลคเกอร์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร มีดังนี้ คือ

**1. Oleoresinous resin** เป็นแลคเกอร์ที่ทำจาก natural gums และ resins แบ่งออกได้เป็น 2 ชนิดคือ

**1.1 R-enamel** เป็นแลคเกอร์ที่ใช้เคลือบกระป๋องบรรจุผักและผลไม้ที่มีสีตามธรรมชาติจำพวกแอนโทไซยานิน เช่น เชอร์รี่ ผลไม้พวกนี้ถ้าบรรจุในกระป๋องเคลือบดินบุกที่ละลายออกมาจะเกิดการฟอกสีทำให้ผลไม้มีสีซีด

1.2 C-enamel เป็นแลคเกอร์ที่มีส่วนผสมของ zinc oxide ซึ่งสามารถป้องกันการเกิด “black sulfide” ได้

2. *Phenolic resin* เป็นแลคเกอร์ที่ใช้กับผลิตภัณฑ์อาหารทะเลและเนื้อสัตว์ แลคเกอร์ชนิดนี้ทนต่อการเปลี่ยนแปลงได้ดีกว่า oleoresinous แต่มีความยืดหยุ่นต่ำมาก และทำให้สีและรสชาติอาหารเปลี่ยนแปลง

3. *Epoxy amino-lacquer* เป็นแลคเกอร์ที่ทนต่อความร้อนสูงๆ ได้ดี และมีความยืดหยุ่นสูงไม่ทำให้เกิดรสชาติที่ผิดปกติขึ้นในอาหาร โดยทั่วไปจะมีการนำ epoxy ไปผสมกับ phenolic เพื่อให้ได้สมบัติของแลคเกอร์ที่มีความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น และมีความเหมาะสมต่อการใช้บรรจุอาหารได้หลายชนิด เช่น ปลา ผัก และผลไม้

4. *Vinyl resin* เป็นแลคเกอร์ที่ใช้เคลือบทับ oleoresinous หรือ phenolic โดยมีลักษณะเป็น double coating มักใช้กับอาหารที่มีการกัดกร่อนสูง แต่ไม่ทนต่อความร้อน จึงเหมาะสมที่จะใช้กับผลิตภัณฑ์ฆ่าเชื้อที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200°ซ.

#### 4. อุณหภูมิและระยะเวลาการเก็บ

ที่อุณหภูมิสูงขึ้นอัตราการสลายตัว (degradation) ของผลิตภัณฑ์จะเกิดได้เร็วขึ้น ทำให้สามารถเร่งการกัดกร่อนให้เกิดได้เร็วขึ้น ผลของระยะเวลาการเก็บพบว่า เมื่อเก็บผลิตภัณฑ์อาหารกระป๋องนานขึ้น ปริมาณโลหะหนัก

ในอาหารจะเพิ่มขึ้น แต่อัตราการเพิ่มไม่คงที่ตลอดระยะเวลาการเก็บ (Rouseff and Ting, 1985) การเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาการกัดกร่อนมิได้มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงกับระยะเวลาการเก็บ แต่จะเพิ่มสูงขึ้นในช่วงแรกและค่อยๆ ลดต่ำลงเมื่อเวลาผ่านไป โดยสามารถแบ่งอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นเป็น 3 ระยะ

ระยะที่ 1 ปฏิกิริยาการกัดกร่อนจะเกิดขึ้นสูงและเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากมีการรีดิวซ์ของก๊าซออกซิเจน และ depolarizers อื่นๆ ระยะนี้เกิดขึ้นในช่วง 4-15 วันหลังการบรรจุ หรือเกิดขึ้นในช่วงระยะเวลานานกว่านี้ขึ้นอยู่กับชนิดของอาหารที่บรรจุ

ระยะที่ 2 ปฏิกิริยาการกัดกร่อนจะลดต่ำลงและเพิ่มขึ้นช้ามากจนเกือบคงที่ เป็นช่วงเวลาที่มีการเกิดปฏิกิริยานานที่สุด ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของอาหารที่บรรจุ การกัดกร่อนในระยะนี้ทำให้ชั้นเหล็กกล้าสัมผัสกับอาหารได้มากขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากมีการละลายของดีบุก ทำให้เกิดรูพรุนและรอยขีดข่วนที่มีอยู่ขยายตัวถึงชั้นเหล็กกล้า

ระยะที่ 3 ปฏิกิริยาการกัดกร่อนกลับเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากชั้นเหล็กกล้าสัมผัสกับอาหารเป็นพื้นที่กว้างขึ้น ทำให้มีการละลายของดีบุกและเหล็กสูงมาก อาหารที่เกิดการกัดกร่อนในระยะนี้ไม่เป็นที่ยอมรับของผู้บริโภค และเป็นช่วงของอาหารที่หมดอายุการบริโภค

### บรรณานุกรม

- พาณิชย์สัมพันธ์, กรม. กองฝึกอบรมการส่งออก.  
2531. การสัมมนาทางวิชาการเรื่อง การ  
พัฒนาบรรจุภัณฑ์เพื่อการส่งออก. กรุงเทพฯ  
-มหานคร : กรมพาณิชย์สัมพันธ์.
- มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม, สำนักงาน.  
2524. มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม  
แผ่นเหล็กเคลือบดีบุก. มอก. 16-2524.  
กรุงเทพมหานคร : สำนักงานมาตรฐาน-  
ผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม.
- Board, P.W. and Steele, R.J. 1975.  
Diagnosis of corrosion problems in  
tinplate food cans. *Division of Food  
Research Technical Paper. No. 41.*
- Chakravorty, S.C. and Ghosh, B. 1981.  
Role of nitrate in the corrosion of  
tinplates processed food cans-A  
review. *Indian Food Packer.* 35(2) :  
70-75.
- Chatterji, S.H. and Lange, H.J. 1986.  
Guideline for can manufactures and  
food canners. *Italy : Food and Agri-  
culture Organization of the United  
Nations.*
- Gabe, D.R. 1972. Principle of metal  
surface treatment and protection.  
*Oxford : Pergamon Press.*
- Mahadeviah, M. 1976. Internal corrosion  
of tinplate containers with food  
products. *Indian Food Packer.*  
30(2) : 2-23.
- Mahadeviah, M., Gowramma, R.V.,  
Eiperson, W.E. and Sastry, L.V.L.  
1975. Internal corrosion of tinplate  
containers in canned mango (*Man-  
gifera indica* L.) nectar. *J. Sci.  
Food Agric.* 26 : 821-833.
- Mannheim, C. and Passy, N. 1982.  
Internal corrosion and shelf life of  
food cans and methods of evaluation.  
*Critical Review in Food Science and  
Nutrition.* 17(4) : 371-407.
- Rouseff, R.L. and Ting, S.V. 1985.  
Effects of pH storage time and  
temperature on the tin content of  
single-strength canned grapefruit  
juice. *J. Food Sci.* 50(1) : 33-35.