การศึกษาการเสื่อมสภาพของผักและผลไม้กระป๋องด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า

ธวัช นุสนธรา

ผักและผลไม้เป็นหนึ่งในสิบของสินค้าอาหารส่งออกของประเทศไทยเป็นเวลานานแล้ว มีมูลค่าการส่งออกเป็นหมื่นล้านบาท ขณะนี้เป็นที่ทราบกันดีว่าประเทศผู้นำเข้าอาหารที่สำคัญของโลกไม่ว่าจะเป็นสหภาพยุโรป สหรัฐอเมริกา ญี่ปุ่น และหลายประเทศมีมาตรการเข้มงวดด้านคุณภาพสินค้าอาหารมากขึ้น ปัญหาสำคัญประการหนึ่งที่ทุกประเทศให้ความสนใจก็คือการปนเปื้อนโลหะหนักในอาหารกระป๋องโดยเฉพาะดีบุก ซึ่งสาเหตุของการปนเปื้อนโลหะหนักในอาหารส่วนใหญ่มาจากการกัดกร่อนภายในกระป๋องโดยตรง ในอนาคตมีแนวโน้มว่า Codex Alimentarius Commission (CAC) ซึ่งเป็นโครงการร่วมระหว่างองค์การระหว่างประเทศ FAO และ WHO จะเสนอให้มีปริมาณดีบุกปนเปื้อนในอาหารลดลงจาก 250 มิลลิกรัม/กิโลกรัม เป็น 200 มิลลิกรัม/กิโลกรัม ในปัจจุบันนี้ห้องปฏิบัติการในประเทศไทยที่ให้บริการทางด้านการศึกษาวิจัยการกัดกร่อนของภาชนะบรรจุอาหารยังมีไม่มาก อีกทั้งเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องในงานวิจัยนี้ยังไม่มีการศึกษาวิจัยอย่างจริงจัง ดังนั้นเพื่อเป็นการสนับสนุนอุตสาหกรรมด้านผลิตภัณฑ์อาหารกระป๋องให้มีศักยภาพในการส่งออกทัดเทียมนานาประเทศ โครงการวิทยาศาสตร์ชีวภาพ กรมวิทยาศาสตร์บริการ ได้เห็นความสำคัญของปัญหาดังกล่าว จึงได้ดำเนินการศึกษาปัจจัยการเสื่อมสภาพของอาหารกระป๋องซึ่งจะช่วยแก้ปัญหาในอุตสาหกรรมและลดการสูญเสียเงินและเวลาของผู้ประกอบการ

ปัจจัยที่ทำให้ผักและผลไม้กระป๋องเสื่อมคุณภาพ

1) ชนิดและสมบัติของอาหาร ลักษณะทั่วไปของอาหารและองค์ประกอบของอาหารมีผลต่อการกัดกร่อนแตกต่างกัน ทั้งนี้เนื่องจากอาหารแต่ละชนิดมีส่วนประกอบที่มีความซับซ้อนและองค์ประกอบทางเคมีกายภาพที่แตกต่างกัน เช่น ความเป็นกรด (acidity)และชนิดของกรด อาหารที่มีความเป็นกรดสูงสามารถที่จะละลายดีบุกจากกระป๋องลงสู่อาหารได้ ทำให้เกิดการสัมผัสของเหล็กกับอาหารเกิดก๊าซไฮโดรเจนขึ้น นอกจากนี้ยังมีปริมาณไนเตรตและความข้นหนืด ซึ่งสิ่งเหล่านี้เป็นตัวเร่งหรือยับยั้งการกัดกร่อนได้

2) คุณภาพวัสดุที่ใช้ผลิตกระป๋อง

ประสิทธิภาพในการต้านทานการกัดกร่อนของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการดังนี้

2.1 ความหนาของดีบุกที่เคลือบ ความหนาหรือน้ำหนักของดีบุกที่เคลือบเพิ่มขึ้นจะทำให้แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกมีความต้านทานต่อการกัดกร่อนเพิ่มขึ้น

2.2 ความสม่ำเสมอของดีบุกที่เคลือบ ดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็กจะมีส่วนที่ไม่ต่อเนื่องกันเรียกว่ารูพรุน (pores) รูพรุนนี้เกิดขึ้นทั้งในชั้นดีบุกและชั้นของโลหะผสม ถ้ามีปริมาณรูพรุนมากจะทำให้การกัดกร่อนสูงขึ้น โดยความสม่ำเสมอของชั้นดีบุกที่เคลือบมีความสัมพันธ์กับความหนาของดีบุก โดยรูพรุนจะมีจำนวนมากขึ้นเมื่อความหนาของดีบุกลดลง

2.3 Tin crystal size แผ่นเหล็กที่เคลือบดีบุกที่มี tin crystal size ขนาดใหญ่จะมีความต้านทานสูงกว่าแผ่นเหล็กที่เคลือบดีบุกที่มี tin crystal size ขนาดเล็ก

2.4 ชั้นของโลหะผสม การเคลือบดีบุกจะทำให้เกิดชั้นอัลลอยของเหล็กกับดีบุกซึ่งสามารถ

ต้านทานการกัดกร่อนได้เป็นอย่างดี ทั้งนี้เนื่องจากชั้นโลหะผสมจะช่วยลดพื้นที่ผิวของเหล็กที่จะสัมผัสโดยตรงกับอาหาร

2.5 การผลิตกระป๋อง การขึ้นรูปกระป๋องและการรีดลอนด้านข้างของกระป๋องอาจทำให้เกิดการขีดข่วน ความหนาของชั้นเคลือบเปลี่ยนไป เกิดความเครียดของโลหะ ทำให้เกิดการกัดกร่อนได้สูงขึ้น

3) กระบวนการผลิตอาหารกระป๋อง

3.1 ก๊าซออกซิเจน มีสมบัติเป็น depolarizer จึงสามารถเร่งปฏิกิริยาการกัดกร่อน ฉะนั้นในกระบวนการแปรรูปผลิตภัณฑ์อาหารกระป๋องต้องมีกระบวนการไล่ก๊าซออกซิเจนก่อนทำการปิดผนึก เช่น การลวก

3.2 ความเป็นสุญญากาศ มีความสัมพันธ์กับปริมาณก๊าซออกซิเจน ขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพการไล่อากาศและรวมถึงปัจจัยอื่นที่เกี่ยวข้อง เช่น ลักษณะชิ้นอาหาร โดยปกติแล้วค่าสุญญากาศไม่ควรต่ำกว่า 5 นิ้วปรอทในแต่ละกระป๋อง

3.3 ช่องว่างเหนืออาหารภายในกระป๋อง เป็นค่าที่แสดงแนวโน้มถึงการเพิ่มขึ้นของปริมาณก๊าซออกซิเจน

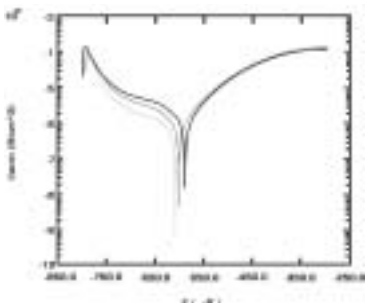
3.4 กระบวนการแปรรูปและการทำให้เย็น การทำให้เย็นเร็วเกินไปหลังการฆ่าเชื้อจะทำให้กระป๋องแห้งช้าและเป็นสนิมได้

3.5 การเติมสารปรุงรสและสารกันเสียต่างๆ อาจจะเป็นตัวเร่งอัตราการกัดกร่อนได้

การศึกษาการเสื่อมสภาพของผักและผลไม้กระป๋อง โดยใช้เทคนิคเคมีไฟฟ้า

อัตราการกัดกร่อนคืออัตราการเสื่อมสภาพของโลหะในช่วงเวลาหนึ่งเป็นการบอกความรุนแรงของการกัดกร่อนโดยติดตามการเปลี่ยนสภาพของโลหะ เช่น ติดตามน้ำหนักโลหะที่ลดลงในช่วงเวลาหนึ่ง หรือติดตามการเพิ่มขึ้นของโลหะที่ละลายลงสู่อาหาร ซึ่งเป็นวิธีที่ต้องใช้เวลานาน ไม่สามารถแก้ปัญหาได้ทันที การใช้วิธีเคมีไฟฟ้าเป็นวิธีที่ทำได้อย่างรวดเร็วและไม่ก่อให้เกิดมลพิษ โดยเร่งการกัดกร่อนของโลหะด้วยไฟฟ้าในเซลล์การกัดกร่อน เช่น เพิ่มศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้าแก่โลหะ เพื่อให้เกิดการถ่ายเทอิเลคตรอน เกิดความสัมพันธ์ของศักย์และกระแสไฟฟ้าในรูปแบบเส้นโค้งต่าง ๆ ซึ่งจะได้ข้อมูลการกัดกร่อนมากมาย เช่น ค่าศักย์ไฟฟ้าของการกัดกร่อน อัตราการกัดกร่อน ความสามารถในการเกิดฟิล์มบางป้องกันตนเอง ความทนทานของฟิล์ม การแตกของฟิล์มที่จะนำไปสู่การกัดกร่อนเฉพาะที่ จากค่าศักย์ไฟฟ้าของฟิล์มสามารถทำนายองค์ประกอบเคมีของฟิล์มได้ ทำให้การวิเคราะห์หาสาเหตุของการเสื่อมสภาพเป็นไปได้อย่างถูกต้อง แม่นยำ และตอบสนองความต้องการของภาคการผลิตอย่างแท้จริง เทคนิคต่างๆ ที่ใช้ศึกษามีดังนี้

1) เทคนิค Tafel polarization เป็นเทคนิคที่ใช้หาอัตราการกัดกร่อนของโลหะ โดยป้อนศักย์ไฟฟ้าเร่งการกัดกร่อน แล้ววัดค่ากระแสไฟฟ้า (i) ที่เกิดขึ้นขณะเร่งการกัดกร่อนด้วยศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้นั้น จากความสัมพันธ์ของศักย์ไฟฟ้าและค่ากระแสไฟฟ้า จะได้เส้นโค้ง (polarization curve) ที่สามารถหาศักย์ของการกัดกร่อน (E_{corr}) และกระแสของการกัดกร่อน (I_{corr}) ได้



ภาพแสดงผลการทดสอบด้วย Tafel polarization

2) เทคนิค Potentiodynamic polarization เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์พฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะทั้งการเกิดขึ้นของฟิล์ม การคงอยู่ของฟิล์ม ความแข็งแรงของฟิล์ม สมบัติปกป้องของฟิล์ม และการแตกของฟิล์ม โดยการป้อนศักย์ไฟฟ้าแก่เซลให้เป็นบวกเพิ่มขึ้นเพื่อเป็นการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน แล้ววัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ

3) เทคนิค Linear polarization เป็นเทคนิคที่ใช้หาอัตราการกัดกร่อนของโลหะ โดยป้อนศักย์ไฟฟ้ารอบๆ ค่าศักย์ของการกัดกร่อน แล้วติดตามค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น

4) เทคนิค Galvanostatic เป็นเทคนิคที่มีการป้อนกระแสไฟฟ้าคงที่แล้ววัดการเปลี่ยนแปลงของศักย์ที่เกิดขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป ทำให้

ได้เวลาที่ฟิล์มโลหะละลายออกมา จึงคำนวณความหนาของชั้นโลหะได้จากกฎของฟาราเดย์

5) การศึกษาอัตราการกัดกร่อนของกระป๋องเคลือบโดยการใช้กระแสไฟฟ้าสลับ (A.C.Impedance) ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูง และให้ผลการวัดที่แม่นยำสำหรับการหาอัตราการกัดกร่อนของพื้นผิวที่มีความต้านทานสูง เช่น เคลือบด้วยน้ำมัน สี แลกเกอร์

ประเมินผลการตรวจวัดพฤติกรรมการกัดกร่อนและอัตราการกัดกร่อนของกระป๋อง เพื่อเป็นแนวทางในการป้องกันและลดอัตราการกัดกร่อน

โครงการวิทยาศาสตร์ชีวภาพ กรมวิทยาศาสตร์บริการได้รับงบประมาณจากรัฐบาลให้ดำเนินโครงการศึกษาปัจจัยการเสื่อมสภาพของอาหารกระป๋องตั้งแต่ พ.ศ. 2546-2548 โดยตรวจวัดพฤติกรรมการกัดกร่อนและอัตราการกัดกร่อนของอาหารกระป๋อง ซึ่งผลิตจากแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกจากโรงงานผลิต 3 แหล่ง เป็นโรงงานในประเทศไทย 2 แหล่ง และโรงงานในต่างประเทศ 1 แหล่ง ซึ่งมี tin crystal sizeต่างกัน ในช่วงเบอร์ 7-9 และใช้น้ำสับปะรดบรรจุกระป๋อง ที่มีค่าความเป็นกรด-ด่าง ในช่วง 3.9-4.2 ปริมาณไนเตรต อยู่ในช่วง 0-10 ส่วนในล้านส่วน ช่องว่างเหนืออาหารอยู่ในช่วง 10-12 มิลลิเมตร ความเป็นสุญญากาศอยู่ในช่วง 230-270 มิลลิเมตรปรอท ความหวานอยู่ในช่วง 13-14° Brix โดยศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนและอัตราการกัดกร่อนโดยใช้เทคนิค Tafel polarization เพื่อหาความสัมพันธ์ของอัตราการกัดกร่อนกับปริมาณดีบุกที่ละลายออกมาตามระยะเวลาการเก็บ พบว่าอัตราการกัดกร่อนของกระป๋องและปริมาณดีบุกที่ละลายในสับปะรดมีความสัมพันธ์ในทิศทางเดียวกันและต่างก็มีความสัมพันธ์กับการลดลงของน้ำหนักดีบุกที่เคลือบด้วย อัตราการกัดกร่อนของกระป๋องบรรจุสับปะรดตามระยะเวลาการเก็บต่างๆ จะไม่สัมพันธ์กันแบบเส้นตรง โดยมีอัตราการกัดกร่อนสูงในช่วงสองเดือนแรกของการเก็บ และในช่วงต่อๆ มามีอัตราการเปลี่ยนแปลงลดลง โดยมีทิศทางไม่แน่นอน ทั้งนี้อาจเกิดจากการสร้างฟิล์มป้องกันการกัดกร่อนของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเองหรือเกิดการยับยั้งการกัดกร่อนของสารประกอบบางอย่างซึ่งจะได้มีการศึกษาต่อไป ข้อมูลดังกล่าวที่ได้สามารถนำไปปรับปรุงกระบวนการผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเพื่อให้สับปะรดกระป๋องมีคุณภาพตามมาตรฐานสากล

เอกสารอ้างอิง

พรรัตน์ สินชัยพานิช. การกัดกร่อนของกระป๋องบรรจุอาหาร. **อาหาร,** กรกฎาคม-กันยายน, 2541, ปีที่ 28, ฉบับที่ 3, หน้า 170-178.

วารุณี วารัญญานนท์. สาระน่ารู้เกี่ยวกับอาหารกระป๋องที่มีความเป็นกรดต่ำ. **อาหาร,** ตุลาคม-ธันวาคม, 2536, ปีที่ 23, ฉบับที่ 4, หน้า 284-290.

วิลาสินี วุฒิถิรสกล. กระป๋องบรรจุอาหาร. **วารสารเทคโนโลยีวัสดุ.** เมษายน-มิถุนายน, 2543, ฉบับที่ 19, หน้า 23-26.

ศิริลักษณ์ นิวิฐธรรยงค์, **การกัดกร่อนและการเลือกใช้วัสดุ.** กรุงเทพมหานคร: ศูนย์ผลิตตำราเรียน สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, 2545.

สุกัญญา มะเหม็ง. **พฤติกรรมไฟฟ้าการกัดกร่อนของกระป๋องเหล็กเคลือบดีบุกและแลคเกอร์.** วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, 2544.