

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์



ในการศึกษานี้ได้ใช้ผลไม้ 4 ชนิดคือ สับปะรด มะละกอ ฝรั่ง และกล้วย และใช้น้ำผลไม้ 2 ชนิด คือ น้ำสับปะรดและน้ำเสาวรส บรรจุในกระป๋องเคลือบดีบุกที่ไม่ได้เคลือบแลกเกอร์ ซึ่งผลไม้แต่ละชนิดมีผลต่อการละลายของดีบุกในกระป๋องแตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับองค์ประกอบในผลไม้เหล่านั้น ๆ (Frankenthal, Carter, and Laubscher, 1959 ; Sanchez-Nieva, Bueso, and Mercado, 1983)

สับปะรด

สับปะรด (*Ananas comosus*) พันธุ์ที่นิยมปลูกกันมากคือพันธุ์ปัตตาเวีย ซึ่งมีคุณสมบัติเหมาะสำหรับใช้ในอุตสาหกรรมการแปรรูปสับปะรด สับปะรดมีปริมาณกรดทั้งหมดในรูปกรดซิตริก 0.6-1.62% โดยน้ำหนักเนื้อ ส่วนใหญ่เป็นกรดซิตริก รองลงมาคือกรดมาลิกและกรดออกซาลิกตามลำดับ มีปริมาณของแข็งที่ละลายน้ำได้ 10.8-17.5% โดยน้ำหนักเนื้อ ส่วนใหญ่เป็นน้ำตาลซูโครส รองลงมาคือ น้ำตาลกลูโคส รงควัตถุส่วนใหญ่เป็น carotene (0.13-0.29 มิลลิกรัมต่อน้ำหนักเนื้อ 100 กรัม) สารฟีนอลิกที่มีมากคือ p-coumaric acid (33-73 ไมโครกรัมต่อน้ำหนักเนื้อ 1 กรัม) (Hulme, 1971) สับปะรดมีวิตามินซีประมาณ 24 กรัมต่อส่วนที่กินได้ 100 กรัม (Wilson, Fisher, and Fugua, 1966) pH ของสับปะรดประมาณ 4.2 (วัลลีย์ ชาญสุสรุโชติ, 2537) องค์ประกอบของสับปะรดและคุณค่าทางอาหาร แสดงในตารางที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

ตารางที่ 1 องค์ประกอบของสับปะรด

Analysis composition	Quantity
soluble solid	10.8 - 17.5 % fresh wt.
sucrose	5.9 - 12.0 "
glucose	1.0 - 3.2 "
titrable acid (as citric acid)	0.6 - 1.62 "
citric acid	0.32 - 1.22 "
malic acid	0.10 - 0.47 "
oxalic acid	0.0 - 0.005 "
total nitrogen	0.045 - 0.115 "
amino acid	0.331 "
asparagine	1251 ppm
alanine	407 ppm
pigment	
carotenes	0.13 - 0.29 mg/100g fr.wt.
xanthophylls	0.03 "
phenolic	
p - coumaric acid	33 - 73 $\mu\text{g/g}$ fr.wt.
ferulic acid	20 - 76 $\mu\text{g/g}$ fr.wt.

ที่มา : Hulme, 1971

ตารางที่ 2 คุณค่าทางอาหารในผลไม้ต่อส่วนที่กินได้ 100 กรัม

สารอาหาร	สับปะรด ¹	มะละกอ ¹	ฝรั่ง ²	กล้วย ¹	เสาวรส ³
พลังงาน (Cal)	75	70	51	85	100.5
โปรตีน (g.)	1	1	0.9	1	0.88
ไขมัน (g.)	tr	tr	0.1	tr	0.35
คาร์โบไฮเดรต (g.)	19	18	11.6	23	23.45
แคลเซียม (mg.)	24	36	13	8	3.78
เหล็ก (mg.)	0.7	0.5	0.5	0.7	0.2
วิตามินเอ (IU)	100	3190	89	190	-
วิตามินบี 1 (mg.)	0.12	0.07	0.06	0.08	ไม่พบ
วิตามินบี 2 (mg.)	0.04	0.08	0.13	0.06	0.13
ไนอะซิน (mg.)	0.3	0.5	-	0.7	311.30
วิตามินซี (mg.)	24	102	160	10	2.86

หมายเหตุ tr : พบน้อยมาก

- : ไม่ได้ตรวจ

ที่มา 1 : Wilson, Fisher, and Fugua , 1966

2 : กองโภชนาการ กรมอนามัย กระทรวงสาธารณสุข , 2530

3 : กรมวิทยาศาสตร์บริการ , 2531

มะละกอ

มะละกอ (*Carica papaya*) มีปริมาณกรดทั้งหมดในรูปกรดซิตริกประมาณ 0.099 % โดยส่วนใหญ่เป็นกรดซิตริกและกรดมาลิกในปริมาณเท่า ๆ กัน และมีกรดชนิดอื่นเล็กน้อย (Jagtiani, Chan, and Sakai, 1988) ปริมาณของแข็งทั้งหมดประมาณ 10.45 % pH ประมาณ 5.1 (Kulwal, Patwardham, and Sullachmath, 1985) มีน้ำตาลรีดิวิซ์ 7.18 % (Hulme, 1971) สารฟีนอลิกที่มีมากคือ 4-hydroxyphenyl-2-ethyl- β -D-glucoside (Macheix, Fleuriet, and Billot, 1990) มีวิตามินซีประมาณ 102 กรัมต่อส่วนที่กินได้ 100 กรัม (Wilson, Fisher, and Fugua, 1966) รังควัตถุเป็นพวกแคโรทีนอยด์ (3.7-4.2 มิลลิกรัมต่อส่วนที่กินได้ 100 กรัม) โดยแคโรทีนอยด์ในมะละกอแดงส่วนใหญ่เป็น lycopene และในมะละกอเหลืองส่วนใหญ่เป็น cryptoxanthin (Jagtiani, Chan, and Sakai, 1988) คุณค่าทางอาหารของมะละกอ และองค์ประกอบของแคโรทีนอยด์แสดงในตารางที่ 2 และ 3 ตามลำดับ

ตารางที่ 3 องค์ประกอบของแคโรทีนอยด์ในมะละกอ

Carotenoid	ปริมาณ (ร้อยละ) ใน	
	มะละกอแดง	มะละกอเหลือง
β -carotene	4.8	4.8
ζ -carotene	5.9	24.8
Cryptoxanthin	4.4	15.6
Cryptoxanthin monoepoxide	19.2	38.9
Lycopene	63.5	0.0
Unresolved mixture	2.2	15.9

ที่มา : Jagtiani, Chan, and Sakai, 1988

ฝรั่ง

ฝรั่ง (*Psidium guajava*) มีปริมาณกรดทั้งหมดในรูปกรดซิตริก 0.48 % โดยกรดอินทรีย์ที่มีมากที่สุดคือกรดซิตริก (10-20 mg/100g) ปริมาณน้ำตาลทั้งหมด 3.3-10 % โดยมีน้ำตาลรีดิวิซ์ 3.66 % (Hulme, 1971) ส่วนใหญ่เป็นน้ำตาลฟรุคโตส (58.9 %) รองลงมาคือน้ำตาลกลูโคส (35.7 %) (Jagtiani, Chan, and Sakai, 1988) pH ของฝรั่งประมาณ 4.3 (Chyan, Chen, and Wu, 1992) มีวิตามินซีประมาณ 160 กรัมต่อส่วนที่กินได้ 100 กรัม (กรมอนามัย, 2530) คุณค่าทางอาหารของฝรั่งแสดงในตารางที่ 2

กล้วย

กล้วย (*Musa spp.*) มีปริมาณน้ำตาลทั้งหมดประมาณ 11.4-21.7 % โดยมีน้ำตาลซูโครสมากที่สุด (6.58 % ของน้ำหนักส่วนที่กินได้) รองลงมาคือ กลูโคส (5.82% ของน้ำหนักส่วนที่กินได้) กรดอินทรีย์ที่มีมากที่สุดในกล้วยคือ กรดมาลิก (4 mg/100g) รองลงมาคือกรดซิตริก มีสารฟีนอลิก 0.53 mg/100g dry wt. ส่วนใหญ่เป็นแทนนิน (Hulme, 1971 ; Macheix, Fleuret, and Billot, 1990) pH ของกล้วยประมาณ 5.2-5.6 (Sanchez-Nieva, Bueso, and Mercado, 1983) มีวิตามินซีประมาณ 10 กรัมต่อส่วนที่กินได้ 100 กรัม (Wilson, Fisher, and Fugua, 1966) คุณค่าทางอาหารของกล้วยแสดงในตารางที่ 2

เสาวรส

เสาวรส (*Passiflora foetida* Linn.) มีปริมาณน้ำตาลทั้งหมดประมาณ 7.4-13.3 % เป็นน้ำตาลรีดิวิซ์ประมาณ 3.6-8.3 % มีปริมาณสารฟีนอลิกประมาณ 1.4mg/100g (Hulme, 1971) มีของแข็งที่ละลายน้ำได้ 14.4-21.9 % มีปริมาณกรดอินทรีย์ 2.4-4.8 % ส่วนใหญ่เป็นกรดซิตริก รองลงมาคือกรดมาลิก pH ประมาณ 2.6-3.2 รงควัตถุเป็นพวก xanthophyll, β -carotene และ phytofluene (Pruthi, and Lal, 1955, อ้างถึงใน จิระภา จิระอนันต์กุล และ

สุนทรี วราอุบล, 2534) มีวิตามินซีประมาณ 2.86 กรัมต่อส่วนที่กินได้ 100 กรัม (กรมวิทยาศาสตร์บริการ, 2531) คุณค่าทางอาหารของเสาวรสแสดงในตารางที่ 2

แผ่นเหล็กเคลือบดีบุก

แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกหมายถึงแผ่นเหล็กอ่อนชนิดคาร์บอนต่ำที่มีความหนาตั้งแต่ 0.15-0.5 มิลลิเมตร มีการเคลือบดีบุก 2.8-17 กรัมต่อแผ่นเหล็ก 1 ตารางเมตร (คือความหนาของดีบุกประมาณ 0.4-2.5 ไมโครเมตร) บนผิวแต่ละด้านของแผ่นเหล็ก ทำให้แผ่นเหล็กที่ได้มีความแข็งแรงและยืดหยุ่นขึ้น สามารถเชื่อมหรือบัดกรีได้ดีขึ้น ไม่เป็นพิษ เป็นมันวาว สามารถเคลือบแล็กเกอร์ได้ และทนต่อการกัดกร่อน ดังนั้นจึงนิยมใช้แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกในอุตสาหกรรมอาหารทั่วไป (Robertson, 1993)

1 วิธีการเคลือบดีบุก

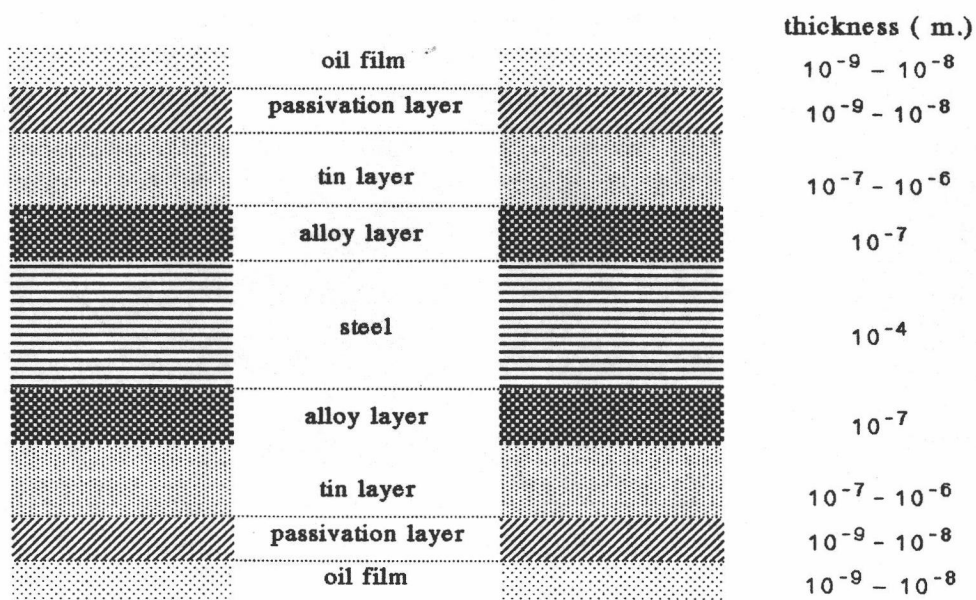
การเคลือบดีบุกทำได้ 2 วิธี คือ วิธีจุ่มแผ่นเหล็กลงในดีบุกหลอมเหลว และวิธีเคลือบดีบุกโดยใช้ไฟฟ้า วิธีแรกจะได้แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่หนากว่า มีรูพรุนน้อยกว่า และต้านทานการกัดกร่อนได้มากกว่าวิธีหลัง แต่ไม่สามารถควบคุมความหนาของชั้นดีบุกได้ ส่วนวิธีเคลือบดีบุกโดยใช้ไฟฟ้าเป็นที่นิยมใช้กันมากกว่าในอุตสาหกรรมอาหาร เนื่องจากสามารถเคลือบดีบุกได้บางกว่าทำให้ลดปริมาณการใช้ดีบุก ต้นทุนการผลิตต่ำกว่า และสามารถกำหนดให้เคลือบดีบุกบนแผ่นเหล็กสองด้านไม่เท่ากันได้ โดยทั่วไปปริมาณดีบุกที่ใช้ในการเคลือบกระป๋องบรรจุอาหารอยู่ในช่วง 2.8-11.2 กรัมต่อแผ่นเหล็ก 1 ตารางเมตร (Mannheim, 1987)

2 โครงสร้างของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก

แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกมีโครงสร้างเป็นชั้น ๆ ดังแสดงในรูปที่ 1 โดยมีวัสดุพื้นฐานคือ แผ่นเหล็ก ซึ่งมีชั้นของดีบุกเคลือบอยู่ทั้งสองด้านตามกรรมวิธีในข้อ 1 แผ่นเหล็กที่ใช้ทำกระป๋องมีหลายชนิดแตกต่างกันตามวัตถุประสงค์การใช้งานและองค์ประกอบทางเคมี ตัวอย่างชนิดของแผ่นเหล็กแสดงได้ดังตารางที่ 4 ความหนาของแผ่นเหล็กในการผลิตกระป๋องขึ้นกับขนาด

ของกระป๋อง โดยทั่วไปอยู่ในช่วง 0.2 มิลลิเมตร สำหรับกระป๋องขนาดเล็ก ถึง 0.29 มิลลิเมตร สำหรับกระป๋องทั่วไป (Mannheim, 1987)

เมื่อเคลือบดีบุกบนแผ่นเหล็กจะเกิดขึ้นของ tin-iron alloy (FeSn_2) ขึ้นระหว่างชั้นของดีบุกกับแผ่นเหล็ก ชั้นของ tin-iron alloy นี้ มีบทบาทสำคัญในการต่อต้านการกัดกร่อน ยิ่งชั้นนี้เรียงตัวกันแน่นและสม่ำเสมอ ยิ่งทำให้แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกมีความต้านทานการกัดกร่อนสูง โดยธรรมชาติแล้วบนผิวหน้าของชั้นดีบุกจะเกิดขึ้นของ tin oxide ขึ้น ทำให้ยากแก่การบัดกรี ลดความสามารถในการเกาะติดของแลกเกอร์ และทำให้เกิดคราบสีเหลืองในอาหารบางชนิด เพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชันของดีบุกซึ่งทำให้เกิดผลดังกล่าว จึงมีการทำ passivation ขึ้น Passivation เป็นปรากฏการณ์ของโลหะที่สามารถทนต่อการกัดกร่อนหรือมีอัตราการกัดกร่อนต่ำในสารละลายที่ไม่เสถียร ในกรณีของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกนิยมใช้สารละลายโซเดียมไดโครเมต ทำให้เกิดแผ่นฟิล์มใสบาง ๆ ต่อจากชั้นของดีบุก ซึ่งนอกจากสามารถแก้ปัญหาดังกล่าวได้แล้ว ยังเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนของแผ่นเหล็กอีกด้วย ชั้นสุดท้ายของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกคือชั้นน้ำมัน ทำหน้าที่ลดความเสียหายเนื่องจากการขัดสีและการลำเลียงแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกในระหว่างกระบวนการผลิตกระป๋อง (Mannheim, 1987)



รูปที่ 1 ภาพตัดขวางแสดงโครงสร้างของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก

ตารางที่ 4 ชนิดของแผ่นเหล็กที่ใช้ในการผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก

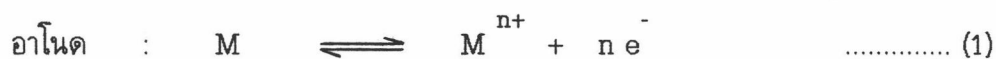
ชนิด	องค์ประกอบ % (สูงสุด)						คุณสมบัติ
	C	Mn	P	S	Si	Cu	
L	0.13	0.60	0.015	0.05	0.01	0.06	ต้านทานการกัดกร่อนภายในสูง
MR	0.13	0.60	0.02	0.05	0.01	0.20	ต้านทานการกัดกร่อนภายในไม่สูงมาก ใช้ในการบรรจุผักและเนื้อสัตว์
N	0.13	0.60	0.015	0.05	0.01	0.06	แข็ง ไม่ยืดหยุ่น ใช้ในการทำฝาหรือกันกระป๋อง
D	0.12	0.60	0.02	0.05	0.02	0.20	ใช้ในกระบวนการที่มีการรีดรุนแรง เช่น การผลิต Drawn and Ironed can

ที่มา : Robertson, 1993

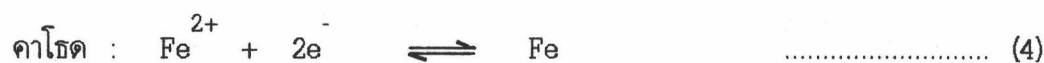
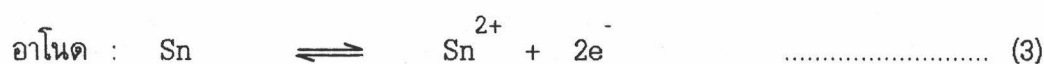
การกัดกร่อนของกระป๋องเคลือบดีบุก

แม้ว่ากระป๋องชนิดนี้มีพื้นที่ส่วนใหญ่ปกคลุมด้วยดีบุก แต่ก็ยังมีบางส่วนที่ดีบุกเคลือบไม่ติด เหลือเป็นจุดเล็ก ๆ อีกเป็นจำนวนมาก เมื่อนำอาหารบรรจุในกระป๋อง อาหารจะสัมผัสดีบุกและเหล็กที่จุดเหล่านี้ เนื่องจากอาหารทุกชนิดมีสมบัติเป็นอิเล็กโทรไลต์อยู่ไม่มากก็น้อย จึงเทียบได้กับการนำแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกจุ่มลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Mahadeviah, 1976) ซึ่งเมื่อโลหะต่างชนิดกันแช่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้น โลหะที่มีความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานต่ำกว่าจะทำหน้าที่เป็นแอโนดและสูญเสียอิเล็กตรอน กลายเป็นไอออนละลายออกมาในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังคาโทดซึ่งเป็นโลหะที่มีค่า

ความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานสูงกว่า และรวมตัวกับไฮโดรเจนไอออน (H^+) เกิดเป็นกาซไฮโดรเจน (H_2) ดังสมการที่ 1 และ 2 คือ



เมื่อพิจารณาค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E_0) ของเหล็กและดีบุก (ตารางที่ 5) พบว่าเหล็กมีค่า E_0 ต่ำกว่าดีบุก เหล็กจึงควรทำหน้าที่เป็นแอโนด และกลายเป็นไอออนละลายออกมา แต่ในกระป๋องเคลือบดีบุกซึ่งบรรจุอาหารที่เป็นกรด (acidic food) ในสภาวะไม่มีอากาศ จะเกิดปรากฏการณ์การกลับขั้วไฟฟ้า (reversal of polarity) ขึ้น ทำให้เหล็กทำหน้าที่เป็นคาโทด และดีบุกทำหน้าที่เป็นแอโนด ดังนั้นดีบุกจึงเกิดการกัดกร่อนกลายเป็นไอออน ละลายออกมาในกระป๋อง (Mannheim, 1987) ปฏิกิริยาการกัดกร่อนแสดงได้ดังสมการที่ 3, 4 (Board, 1973) และ 5 (Robertson, 1993)



ตารางที่ 5 ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของดีบุกและเหล็ก

ปฏิกิริยาสมมูล	E_0 (โวลต์)
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0.141
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.440

ที่มา : Koryta, Dvorak, Bohackova, 1970.

1 การกลับขั้วไฟฟ้า

ในกระป๋องเคลือบดีบุกที่บรรจุอาหารที่เป็นกรดในสภาวะไม่มีอากาศ ช่วงแรกเหล็กทำหน้าที่เป็นแอโนดให้อิเล็กตรอนและละลายออกมาในกระป๋อง หลังจากนั้นเกิดการกลับขั้ว ดีบุกกลายเป็นแอโนด ดังนั้นดีบุกจึงละลายออกมาแทนเหล็ก เรียกว่าดีบุกป้องกันการกัดกร่อนของเหล็กโดยการทำให้ตัวเองเป็นแอโนด การกลับขั้วนี้เกิดขึ้นเนื่องจาก มีสารบางอย่างในอาหาร เช่น สารประกอบเชิงซ้อนของอ๊อสนลบ ทำปฏิกิริยากับอ๊อสนของ Sn^{2+} เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของดีบุก ทำให้ activity ของอ๊อสน Sn^{2+} ในสมดุลลดลงมาก

จากสมการของ Nernst (สมการที่ 6) สามารถคำนวณอัตราส่วนความเข้มข้นของดีบุกต่อเหล็ก ($[\text{Sn}^{2+}] / [\text{Fe}^{2+}]$) ที่ทำให้เกิดการกลับขั้วขึ้นในกรดซิตริกเข้มข้น 0.1 M ที่ pH 3.8 ได้ดังนี้



$$E = E_H - 2.303 (RT / nF) \log (a_M / a_M^{n+}) \quad \dots\dots\dots(6)$$

เมื่อ E คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยา

a_M คือ activity (= molarity x activity coefficient) ของ reduced metal ion

a_M^{n+} คือ activity ของ oxidized metal ion

F คือ ค่าคงที่ของ Faraday = 96500 coulomb mole⁻¹

$$\begin{aligned} 2.303 (RT / F) &= 2.303 (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}) (298.2 \text{ K}) / (96500 \text{ coulomb mole}^{-1}) \\ &= 0.0592 \end{aligned}$$

n = จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทในปฏิกิริยา = 2

$$E_H = E_{\text{cathod}} - E_{\text{anode}}$$

เมื่อเกิดการกลับขั้ว ดีบุกกลายเป็นแอโนด ดังนั้น

$$E = 0.0 \quad \text{และ}$$

$$E_H = E_{\text{เหล็ก}} - E_{\text{ดีบุก}} \approx -0.44 - (-0.14)$$

เมื่อแทนค่าลงในสมการจะได้ $0 = (-0.44 - (-0.14)) - (0.0592 / 2) \log ([Sn^{2+}] / [Fe^{2+}])$

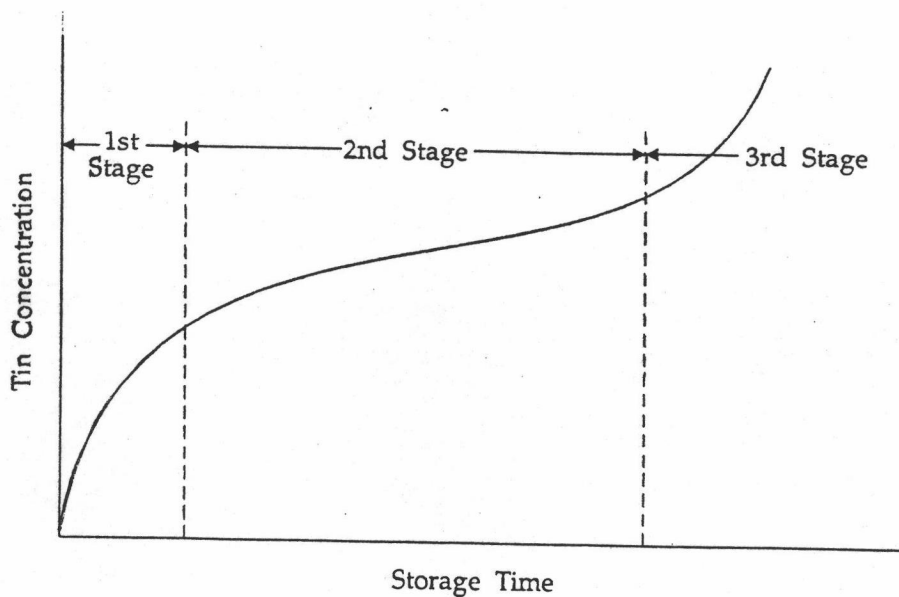
$$\log ([Sn^{2+}] / [Fe^{2+}]) = -0.30 (2 / 0.0592) = -10.30$$

และได้ $[Sn^{2+}] = 5 \times 10^{-11} [Fe^{2+}] \dots\dots\dots(7)$

จากสมการที่ 7 แสดงให้เห็นว่า ความเข้มข้นของ Sn^{2+} ต่ำมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของ Fe^{2+} ซึ่งอัตราส่วนความเข้มข้นนี้สามารถเป็นไปได้โดย Sn^{2+} ทำปฏิกิริยากับสารในอาหาร เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของดีบุกเท่านั้น ดังนั้นการกลับซั้วเกิดขึ้นได้เมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของดีบุก (Robertson, 1993)

2 อัตราการกัดกร่อน

การกัดกร่อนในกระป๋องเคลือบดีบุกที่บรรจุอาหารที่เป็นกรดในสภาวะไม่มีอากาศ ประกอบด้วย 3 ช่วงเวลา (รูปที่ 2)



รูปที่ 2 การละลายของดีบุกในอาหารที่เป็นกรดในสภาวะไม่มีอากาศ

ในช่วงแรก ชั้นของน้ำมันและ tin oxide ละลายออกจากผิวของกระป๋อง อัตราการละลายของดีบุกในช่วงนี้สูง มีการรีดิวซ์ของออกซิเจนและ depolarizers อื่น ๆ แต่ไม่ได้รับบุถึงรายละเอียดของ depolarizers ช่วงนี้กินเวลา 4 - 15 วันขึ้นกับชนิดของอาหาร

ในช่วงที่ 2 อัตราการกัดกร่อนช้าและค่อนข้างคงที่ การละลายของดีบุกทำให้รูพรุนและรอยขีดข่วนที่มีอยู่ขยายตัวถึงชั้นเหล็กและ alloy ในช่วงที่ 2 นี้ เหล็กทำหน้าที่เป็นคาโทดและปลดปล่อยไฮโดรเจน การกัดกร่อนในช่วงนี้เกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์ของชั้น tin-iron alloy ถ้าชั้น alloy สม่าเสมอมากจะยิ่งป้องกันการกัดกร่อนได้ดี

ในช่วงที่ 3 เป็นช่วงที่มีการละลายของดีบุกและเหล็กสูงมาก มีไฮโดรเจนเกิดในอัตราเร็วสูงและสะสมในกระป๋องจนเกิด vacuum loss และอาจเกิด swelling หรือ perforation ได้ ผลลิตภักณ์ในช่วงนี้ไม่เป็นที่ยอมรับของผู้บริโภค และได้หมดอายุไปแล้ว (Robertson, 1993)

ปัจจัยที่มีผลต่อการละลายของดีบุกในผลไม้กระป๋อง

1 แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่ใช้ทำกระป๋อง

1.1 ความหนาของชั้นดีบุก

มีการศึกษาผลของความหนาของชั้นดีบุกในน้ำมะม่วงเข้มข้นและชั้นลัมบรจกระป๋อง (Mahadeviah et al. , 1976) พบว่า อัตราการกัดกร่อนของแผ่นเหล็กเพิ่มขึ้นเมื่อความหนาของชั้นดีบุกลดลง

1.2 กรรมวิธีการผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก

การเคลือบดีบุกแบบจุ่มหนการกัดกร่อนได้ดีกว่าการเคลือบดีบุกแบบใช้ไฟฟ้า (Mahadeviah et al. , 1976)

1.3 การเคลือบแลกเกอร์ทับแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก

มีการศึกษาผลของแลกเกอร์ที่ใช้ต่อการละลายของดีบุกในสับปรวดกระป๋อง โดยใช้กระป๋องที่ไม่เคลือบแลกเกอร์ กระป๋องเคลือบแลกเกอร์ชนิด epoxy phenolic ชั้นเดียว และกระป๋องเคลือบแลกเกอร์ชนิด epoxy phenolic สองชั้น พบว่าการกัดกร่อนในกระป๋อง

ชนิดแรกมีมากกว่าชนิดที่สอง และสาม แต่ในสลับประดกระปองที่เคลือบแลกเกอร์ทั้งชั้นเดียวและสองชั้นให้กลิ่นและรสชาติไม่เป็นที่ยอมรับของผู้บริโภค (รัตนจิภา ชานะมัย, 2535)

2 องค์ประกอบของอาหาร

2.1 ชนิดของผลิตภัณฑ์

สารที่มีผลต่อการกัดกร่อนของดีบุกมีชนิดและปริมาณแตกต่างกันในผลิตภัณฑ์อาหาร 3 ชนิดคือ พรุนในน้ำ น้ำเกรพฟรุต และน้ำมะเขือเทศ (Frankenthal, Carter, and Laubscher, 1959) พบว่า ในพรุน ปริมาณดีบุก เหล็ก และกาซไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่เก็บ และ กาซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมีความสัมพันธ์กับการกัดกร่อนของเหล็ก แต่ในน้ำเกรพฟรุตและน้ำมะเขือเทศ เหล็กมีปริมาณคงที่, ปริมาณดีบุก และกาซไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่เก็บ และกาซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมีความสัมพันธ์กับการกัดกร่อนของดีบุก แสดงให้เห็นว่ากลไกการละลายของดีบุกในพรุนแตกต่างจากน้ำเกรพฟรุตและน้ำมะเขือเทศ และจากการใช้ polarography ได้ polarogram ที่แสดงว่า ในพรุนมีสาร depolarizer อย่างน้อย 1 หรือเป็นไปได้ถึง 3 ตัว แต่ไม่ได้ระบุถึงชนิดของสาร depolarizers และไม่พบ depolarizer เลยในน้ำเกรพฟรุต และเนื่องจากการใช้ polarography นี้ต้องใช้น้ำผลไม้ที่กรองเอาอนุภาคของแข็งที่อาจ adsorb บนผิวหน้าของ electrode และอาจรบกวน current-voltage curve ดังนั้นน้ำมะเขือเทศซึ่งมีปริมาณของแข็งมากจึงไม่สามารถทดสอบได้ แสดงให้เห็นว่าสารบางชนิดในผลิตภัณฑ์ทำให้เกิดการกัดกร่อนของดีบุกต่างกัน

2.2 ค่าความเป็นกรด-ด่าง

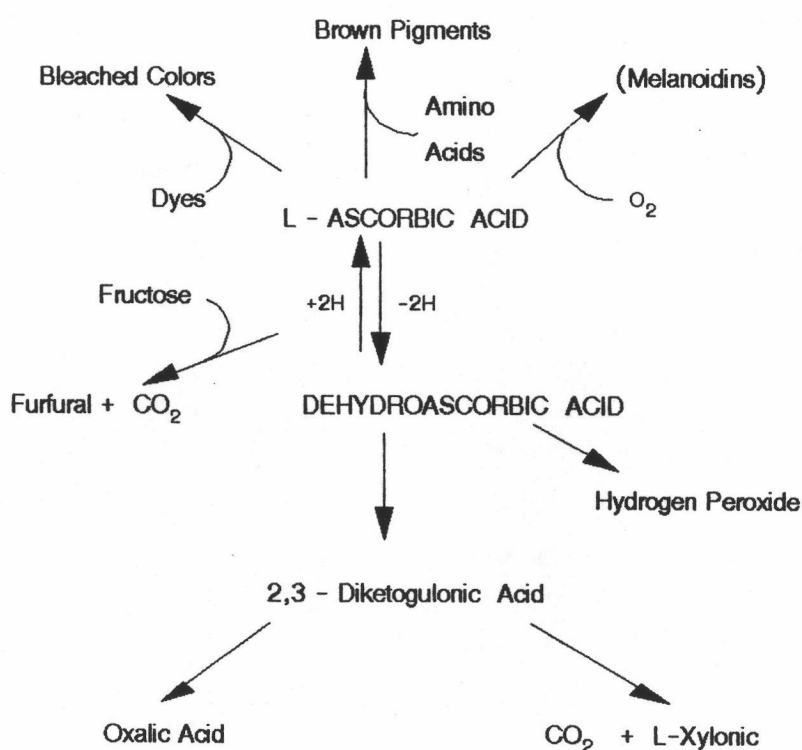
มีผู้ทำการศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-ด่างต่อการละลายของดีบุกในน้ำเกรพฟรุตบรรจุกระปอง (Rouseff and Ting, 1985) ที่ค่าความเป็นกรด-ด่าง 3.0, 3.5 และ 4.0 และในสลับประดกระปอง (กนกทิพย์ สันตะบุตร, 2533) ที่ค่าความเป็นกรด-ด่าง 3.4 และ 4.0 พบว่า เมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างลดลง การละลายของดีบุกมีค่าเพิ่มขึ้น แต่การละลายของดีบุกไม่ได้ขึ้นกับค่าความเป็นกรด-ด่างอย่างเดียว ยังขึ้นกับชนิดของกรดอินทรีย์และผลไม้ที่บรรจุในกระปองด้วย (Mannheim, 1987)

2.3 ชนิดของกรดอินทรีย์

กรดอินทรีย์แต่ละชนิดมีผลต่อการละลายของดีบุกแตกต่างกัน ในสารละลายกรดออกซาลิกมีปริมาณดีบุกที่ละลายออกมามากที่สุด รองลงมาคือในกรดซิตริก, กรดมาลิก และ กรดทาร์ทาริก ตามลำดับ ที่สภาวะเดียวกัน (Sherlock and Britton, 1972 quoted in Mannheim, 1987)

2.4 กรดแอสคอร์บิก

มีการเติมกรดแอสคอร์บิกลงไปในผลิตภัณฑ์เพื่อวัตถุประสงค์บางอย่าง เช่น ป้องกันการเกิดสารสีน้ำตาล หรือเพื่อเพิ่มกลิ่นและรสชาติของผลิตภัณฑ์ เป็นเวลาหลายสิบปีมาแล้ว (Crues, 1958) กรดแอสคอร์บิกสามารถสลายตัวได้ dehydroascorbic acid และ diketogulonic acid ซึ่งมีความไวในการเกิดปฏิกิริยา (Counsell, and Horning, 1982) ดังแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 การสลายตัวของกรดแอสคอร์บิก

จากผลการทดลองของ Kefford, McKenzie และ Thompson (1959) ซึ่งทำการศึกษาในน้ำส้มกระป๋อง พบว่า เมื่อกรดแอสคอร์บิกสลายตัวมากขึ้น ผลิตภัณฑ์มีสีน้ำตาลมากขึ้น ซึ่งขัดแย้งกับการทดลองของ Hope (1961) ที่ได้ศึกษาการเติมกรดแอสคอร์บิก 300 มิลลิกรัมต่อปอนด์ของผลไม้ลงในชั้นแอปเปิ้ลในน้ำเชื่อมกระป๋อง พบว่ากรดแอสคอร์บิกช่วยลดการเกิดสารสีน้ำตาลของผลิตภัณฑ์ นอกจากนั้น Hope ยังพบว่า sodium isoascorbate และ isoascorbic acid ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของกรดแอสคอร์บิกสามารถลดการเกิดสารสีน้ำตาลในชั้นแอปเปิ้ลในน้ำเชื่อมกระป๋องได้ด้วย แต่จากการศึกษาของ Clegg (1966) ในน้ำมะนาวที่มีการปรับ pH เป็น 2.5 พบว่า ในผลิตภัณฑ์ที่มีกรดแอสคอร์บิกร่วมกับกรดอะมิโน มีสารสีน้ำตาลเกิดขึ้น และจากการศึกษาการเติมกรดแอสคอร์บิก 700 ppm ลงในสับปะรดที่บรรจุกระป๋องเคลือบดีบุกที่ไม่ได้เคลือบแลกเกอร์ และกระป๋องเคลือบดีบุกที่เคลือบแลกเกอร์ชั้นเดียวและสองชั้น (รัตนจิภา ชานะมัย, 2535) พบว่าการเติมกรดแอสคอร์บิกลงในผลิตภัณฑ์ช่วยทำให้การยอมรับสีของผลิตภัณฑ์ดีขึ้น

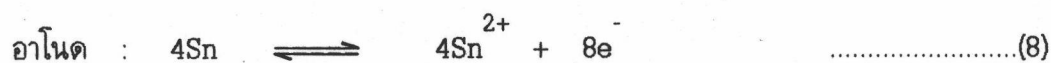
จากการทดลองของ Hope (1961) ที่ได้ศึกษาการเติมกรดแอสคอร์บิกลงในชั้นแอปเปิ้ลในน้ำเชื่อมกระป๋อง ยังพบว่ากรดแอสคอร์บิกช่วยลดปริมาณออกซิเจนใน headspace และช่วยป้องกันการกัดกร่อนของดีบุก แต่จากการศึกษาโดยการติดตามปริมาณกรดแอสคอร์บิกและสารที่ได้จากการสลายตัวของกรดแอสคอร์บิกคือ dehydroascorbic acid และ diketogulonic acid ที่อายุการเก็บต่าง ๆ ในน้ำมะเขือเทศเข้มข้น (Hernandez, 1961) พบว่าสารทั้ง 3 ชนิดเร่งการกัดกร่อนของดีบุก นอกจากนั้น Hernandez ยังได้ทดลองเติม dehydroascorbic acid ความเข้มข้น 10 และ 25 มิลลิกรัมต่อ 100 กรัมลงในน้ำมะเขือเทศเข้มข้น พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ dehydroascorbic acid การกัดกร่อนของดีบุกเพิ่มขึ้นตามลำดับ และจากการศึกษาการเติมกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 50, 100 และ 200 มิลลิกรัมต่อ 100 กรัม ลงในน้ำมะม่วงเข้มข้นที่มีปริมาณเนื้อมะม่วง 20%, ปริมาณกรดทั้งหมด 0.3% (Mahadavieh et al., 1974) พบว่าการกัดกร่อนเพิ่มมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิกเพิ่มขึ้น และจากการศึกษาโดยการติดตามปริมาณไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟิวรอลซึ่งเป็นสารชนิดหนึ่งที่ได้จากการสลายตัวของกรดแอสคอร์บิก ในน้ำส้มเข้มข้น (Mahadavieh et al., 1975) และในสับปะรดกระป๋อง (รัตนจิภา ชานะมัย, 2535) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณ

ไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟิวรอลมาก การกักตรอนของดินุกมาก และรัตนจิกา (2535) ยังได้ศึกษา การเติมกรดแอสคอร์บิก 700 ppm ลงในสับปะรดที่บรรจุกระป๋องเคลือบดินุกที่ไม่ได้เคลือบ แล็กเกอร์ และกระป๋องเคลือบดินุกที่เคลือบแล็กเกอร์ชั้นเดียวและสองชั้น พบว่า การเติมกรด แอสคอร์บิกเร่งปฏิกิริยาการละลายของดินุกในทั้ง 3 ผลิตภัณฑ์ จากงานวิจัยทั้งหมดที่กล่าวมา เป็นไปได้ว่าการเติมกรดแอสคอร์บิกลงในผลิตภัณฑ์ทำให้เร่งการละลายของดินุก

กรดแอสคอร์บิกเป็นส่วนประกอบในผลไม้ ผลไม้ต่างชนิดกันมีปริมาณกรด แอสคอร์บิกแตกต่างกัน เช่น เสาวรส กัลย สับปะรด มะละกอ และฝรั่ง มีปริมาณกรด แอสคอร์บิก 2.86 (กรมวิทยาศาสตร์บริการ, 2531), 10, 24, 102 (Wilson, Fisher, and Fugua, 1966) และ 160 (กรมอนามัย, 2530) มิลลิกรัมต่อส่วนที่กินได้ 100 กรัม ตามลำดับ ซึ่ง ปริมาณกรดแอสคอร์บิกที่แตกต่างกันนี้มีผลต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น นั่นคือในผลไม้ที่มีกรดแอสคอร์บิกในปริมาณมากอาจทำให้ดินุกละลายออกมามาก ซึ่งจะได้ศึกษา ต่อไป

2.5 ไนเตรต

มีการศึกษาผลของไนเตรตในน้ำเกรพฟรุตบรรจุกระป๋อง โดยใช้ไนเตรตในรูป ของ NaNO_3 (Saguy, Mannheim, and Passy, 1973) ผลิตภัณฑ์มี headspace 3 และ 33 มิลลิเมตร เก็บผลิตภัณฑ์ไว้ที่ 35°C พบว่า ไนเตรตเป็นสารเร่งการกักตรอนของดินุกในทั้ง 2 ผลิตภัณฑ์ มีผู้อธิบายสมการการกักตรอนของดินุกโดยไนเตรต (Board, 1973) ว่าอาจเป็นดัง สมการ 8, 9 และ 10



สมการแสดงให้เห็นว่า การกักตรอนของดินุกขึ้นกับความเข้มข้นของไนเตรต และค่าความเป็นกรด-ด่างของผลิตภัณฑ์ ไนเตรตไม่ได้เข้าทำปฏิกิริยาตั้งแต่ต้น แต่ไนเตรตเริ่มมีบทบาทหลังจากที่ดินุก และเหล็กได้ละลายออกมาแล้ว

2.6 ซัลเฟอร์ไดออกไซด์

จากการศึกษาผลของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ต่อการละลายของดีบุกในน้ำ เกรฟฟรุตบรรจุกระป๋อง โดยใช้ในรูปของ NaHSO_3 ผลิตภัณฑ์มี headspace 3 และ 33 มิลลิเมตร เก็บผลิตภัณฑ์ไว้ที่ 35°C (Saguy, Mannheim, and Passy, 1973) พบว่าซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นสารเร่งการกัดกร่อนของดีบุกในทั้ง 2 ผลิตภัณฑ์ และมีรายงานว่า สารประกอบซัลเฟอร์จากสารเคมีทางการเกษตร เช่น อนุพันธ์ของ thio- และ dithiocarbamic acid สามารถเร่งการกัดกร่อนใน acidic food ได้ เช่น ในแอปเปิ้ลคอก และพีช (Robertson, 1993)

2.7 สารประกอบฟีนอลิก

มีผู้ทำการศึกษางค์ประกอบต่าง ๆ ของเนื้อและเปลือกมะม่วงที่มีผลต่อการละลายของดีบุก (Mahadeviah et al. , 1975) พบว่า สารประกอบฟีนอลิก คือ ellagic acid และ tannic acid ไม่มีผลต่อการกัดกร่อน แต่ catechin, rutin, pyrocatechol และ gallic acid เป็นสารเร่งปฏิกิริยาการกัดกร่อน และ quercetin เป็นสารยับยั้งการกัดกร่อน Robertson (1993) ยังได้รายงานว่า แทนนินสามารถทำปฏิกิริยากับดีบุก ทำให้เกิดสเกล้ำขึ้นในผลิตภัณฑ์ เช่น ในแครนเบอร์รี่กระป๋อง และ มาราซซิโนเชอร์รี่กระป๋อง

2.8 รงควัตถุในผลไม้

จากการศึกษาผลของรงควัตถุในเนื้อและเปลือกมะม่วง คือ β -carotene ต่อการละลายของดีบุก (Mahadeviah et al. , 1975) พบว่า β -carotene ไม่มีผลต่อการกัดกร่อน

จากการศึกษาผลของ anthocyanins เช่น cyanidin glucosides ในราสเบอร์รี่ ซึ่งในโครงสร้างมี ortho-dihydroxy group สามารถเกิดสารประกอบ blue-tinted complex กับโลหะเช่นดีบุกได้ แต่ pelargonidin-3-glucoside ซึ่งเป็น anthocyanins ในสตรอว์เบอร์รี่ ไม่มี ortho-dihydroxy group ในการเกิดสารประกอบกับโลหะ ดังนั้นสตรอว์เบอร์รี่จึงไม่สามารถทำปฏิกิริยากับดีบุกเกิดสารสีน้ำเงิน (Robertson, 1993)

2.9 องค์ประกอบต่าง ๆ

Mahadeviah และคณะ (1975) ทำการศึกษาองค์ประกอบต่าง ๆ ของเนื้อ และเปลือกมะม่วงที่มีผลต่อการละลายของดีบุก พบว่าการดออะมิโนและน้ำตาลไม่มีผลต่อการกักร่อน และกรดอินทรีย์เป็นสารเร่งปฏิกิริยาการกักร่อน

3 อุณหภูมิที่ใช้ในการเก็บ

เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเก็บผลิตภัณฑ์สูงขึ้น การละลายของดีบุกจะเพิ่มขึ้น เช่น ดีบุกที่ละลายออกมาในน้ำมะละกอเข้มข้น (13.4 °Brix, pH 3.5) ที่เก็บที่อุณหภูมิ 100 °F มีปริมาณมากกว่าที่ 75 °F และที่ 55 °F ตามลำดับ (Brekke et al. , 1976) ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Mahadeviah และคณะ (1976) ที่ทำการทดลองเก็บผลิตภัณฑ์มะม่วงกระป๋องไว้ที่อุณหภูมิห้อง และที่ 37 °C พบว่าที่อุณหภูมิห้องดีบุกละลายออกมาน้อยกว่าที่อุณหภูมิ 37 °C

4 เวลาที่ใช้ในการเก็บ

เมื่อใช้เวลาในการเก็บนานขึ้น ปริมาณดีบุกที่ละลายออกมาจะมากขึ้น เช่น Lopez (1965) ได้ทดลองเก็บข้อสอแปปเปิ้ลกระป๋องเป็นเวลา 8 เดือน Nagy และ Nikdel (1986) ทดลองเก็บน้ำเกรพฟรุ้ตกระป๋องเป็นเวลา 12 สัปดาห์ , กนกทิพย์ สันตะบุตร (2533) และ รัตน์จิภา ชานะมัย (2535) ทดลองเก็บสับปะรดกระป๋องเป็นเวลา 12 เดือน งานวิจัยดังกล่าวข้างต้นให้ผลการทดลองสอดคล้องกันคือ ปริมาณดีบุกละลายออกมามากขึ้น เมื่ออายุการเก็บผลิตภัณฑ์นานขึ้น