

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์



มะละกอ

มะละกามีชื่อทางวิทยาศาสตร์ *Carica papaya* อยู่ในวงศ์ Caricaceae มีถิ่นกำเนิดในประเทศแถบร้อนอเมริกากลาง เม็กซิโกตอนใต้ และคอ스타ริกา ในประเทศไทยพันธุ์มะละกอที่พบ ได้แก่ แยกคำ สายน้ำผึ้ง ไซโล และชันไรส์ แต่พันธุ์ที่นิยมนำมาใช้แปรรูปมากที่สุด คือ แยกคำลักษณะผลจะมีส่วนหัวและปลายเกือบเท่ากัน ผลสุกเนื้อมีสีแดงเข้ม เนื้อแน่น รสหวาน มีเมล็ดน้อย และมีช่องว่างภายในแคบมีน้ำหนัก 0.60-1.70 กิโลกรัมต่อผล(เลอศักดิ์ จตุรภูษ, 2527 ; กรมเศรษฐกิจการพาณิชย์, 2529) เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของมะละกอสุกต่อเนื้อที่รับประทานได้ 100 กรัม ดังในตารางที่ 2.1 พบว่ามะละกอเป็นแหล่งที่ให้คุณค่าทางโภชนาการหลายชนิด โดยเฉพาะกรดแอสคอร์บิกและวิตามินเอ สำหรับปริมาณรงควัตถุ(pigment)จะแสดงอยู่ในรูปของ total carotenoids โดยไม่ได้พิจารณาถึงความแตกต่างของชนิด carotenoids ที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในมะละกอ

Jagtiani, Chan และ Sakai(1988) ได้รายงานว่าชนิดและปริมาณของ carotenoids ที่พบมีความสัมพันธ์โดยตรงกับสีของเนื้อมะละกอสุก ทำให้เนื้อมะละกอมีความแตกต่างของสีในช่วงสีเหลืองถึงสีแดง โดยมีปริมาณ total carotenoids 3.7 และ 4.2 mg/100g ในมะละกอเหลืองและมะละกอแดงตามลำดับ ชนิดของ carotenoids ที่พบในมะละกอ ได้แก่ เบตาแคโรทีน (β -carotene) คริปโตแซนทีน(cryptoxanthin) และไลโคพีน(lycopene) เป็นต้น สำหรับมะละกอเหลืองมีคริปโตแซนทีนอยู่ปริมาณมากและมีสมบัติเป็นโปรวิตามินเอ(provitaminA) แต่ไม่พบไลโคพีนทำให้เนื้อมะละกอเหลืองไม่มีสีชมพู หรือสีแดง ส่วนในมะละกอแดงพบว่าปริมาณไลโคพีนสูงมากและไม่มีสมบัติเป็นโปรวิตามินเอ นอกจากชนิดของรงควัตถุที่กล่าวถึงข้างต้นแล้วยังพบว่ามีการพบรงควัตถุในกลุ่มcarotenoidsชนิดอื่น ได้แก่ เซตาแคโรทีน(ξ -carotene) คริปโตแซนทีนโมโนอีพอกไซด์(cryptoxanthin monoepoxide) และ unresolved mixture ที่พบอยู่ในมะละกอ และมีปริมาณค่อนข้างต่ำ(Jagtiani, Chan and Sakai, 1988) ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ปริมาณกรด

ที่มีอยู่ในมะละกอมีค่าต่ำมาก โดยมีค่าความเป็นกรดที่คำนวณอยู่ในรูปกรดซิตริกคิดเป็นร้อยละ 0.099 โดยส่วนมากจะเป็นกรดอินทรีย์ ได้แก่ กรดซิตริก และกรดมาลิก ซึ่งมีค่าน้อยมาก เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของกรดแอสคอร์บิก และมีค่าความเป็นกรด-ด่างอยู่ในช่วง 5.5 - 5.9 นอกจากนี้ในมะละกอยังมีเอนไซม์หลายชนิด ได้แก่ ปาเปน(papain) เพคตินเอสเทอเรส (pectinesterase) และโพลีกาแลคทูโรเนส(poly galacturonase) โดยมีความสำคัญต่อคุณภาพและเสถียรภาพของกระบวนการแปรรูปของผลิตภัณฑ์มะละกอ

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของมะละกอสุกต่อเนื้อที่รับประทานได้ 100 กรัม

องค์ประกอบ	ปริมาณ
ความชื้น	86.8 เปอร์เซ็นต์
พลังงาน	46 แคลอรี
โปรตีน (x6.25)	0.36 กรัม
ไขมัน	0.06 กรัม
คาร์โบไฮเดรต	12.18 กรัม
เส้นใย	0.58 กรัม
เถ้า	0.57 กรัม
แคลเซียม	29.9 มิลลิกรัม
ฟอสฟอรัส	11.6 มิลลิกรัม
เหล็ก	0.19 มิลลิกรัม
วิตามินเอ	10.93 มิลลิกรัม
โทอามีน	0.027 มิลลิกรัม
ไรโบเฟลวิน	0.043 มิลลิกรัม
ไนอะซิน	0.33 มิลลิกรัม
กรดแอสคอร์บิก	84.0 มิลลิกรัม
total carotenoids	3.7-4.2 มิลลิกรัม

ที่มา : Jagtiani, Chan และ Sakai, 1988

ตารางที่ 2.2 ชนิดของ carotenoids ที่พบในมะละกอเหลือง และมะละกอแดง

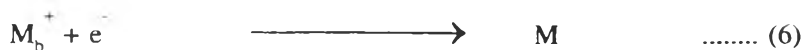
Pigment	Yellow-fleshed	Red-fleshed
ξ-carotene	4.8	4.8
β-carotene	24.8	5.9
Cryptoxanthin monoepoxide	15.6	4.4
Cryptoxanthin	38.9	19.2
Lycopene	0.0	63.5
Unresolved mixture	15.9	2.2

ที่มา : Jagtiani, Chan และ Sakai, 1988

กระบวนการทางเคมีไฟฟ้าของการกัดกร่อน

การกัดกร่อน คือ การที่วัสดุต่างๆ ถูกทำลาย โดยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าเมื่อสัมผัสกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากวัสดุเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนแปลงเป็นสารใหม่ที่มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกมากขึ้น(Mannheim and Passy, 1982)

กระบวนการทางเคมีไฟฟ้าเกิดขึ้นระหว่างโลหะที่ตัวกระป๋องกับน้ำ หรือสารละลายของกรด หรือสารละลายของเกลือที่บรรจุอยู่ โดยทั่วไปการละลายของโลหะมิได้เกิดขึ้นจาก direct chemical attack เพียงอย่างเดียว ส่วนใหญ่แล้วจะเป็นผลมาจากกระแสไฟฟ้าไหลผ่านระหว่างชั้นโลหะกับส่วนที่เป็นของเหลว และเนื่องจากปฏิกิริยาการกัดกร่อนเป็นปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าจึงต้องเกิดทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชันควบคู่กันด้วยอัตราเร็วเท่ากันเสมอ



โลหะเกิดการกัดกร่อนโดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังสมการ 1 ส่วนปฏิกิริยรีดักชัน เกิดได้หลายแบบขึ้นกับสิ่งแวดล้อมที่สัมผัสกับโลหะนั้น ถ้าโลหะสัมผัสกับตัวกลางที่มีสภาพเป็นกรดในสภาพไร้ออกซิเจน ปฏิกิริยาจะเกิดการรับอิเล็กตรอนของไฮโดรเจนไอออนกลายเป็นก๊าซไฮโดรเจน ดังสมการที่ 2 โลหะที่สัมผัสกับออกซิเจนและอยู่ในตัวกลางที่มีสภาพเป็นกรดจะเกิดปฏิกิริยา ดังสมการที่ 3 แต่ถ้าอยู่ในตัวกลางที่มีสภาพเป็นด่างหรือเป็นกลางจะเกิดปฏิกิริยา ดังสมการที่ 4 นอกจากนี้ปฏิกิริยรีดักชันอาจเกิดจากการรับอิเล็กตรอนของโลหะไอออนในสารละลาย แล้วเกิดเป็นโลหะไอออนที่มีเลขออกซิเดชันต่ำลง หรือเปลี่ยนรูปเป็นโลหะเกาะอยู่ที่ผิวแคโทด แต่ในกระบวนการกัดกร่อนโดยทั่วไปจะเกิดปฏิกิริยา ดังสมการที่ 5 และ 6 น้อยมาก

การเกิดปฏิกิริยรีดักชันในกระบวนการกัดกร่อนใดๆ อาจเกิดเพียงปฏิกิริยาเดียวหรือเกิดร่วมกันหลายปฏิกิริยาก็ได้ (Gabe, 1972)

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

เมื่อ E คือ ความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้า

E° คือ ศักย์รีดักชันมาตรฐานของขั้วไฟฟ้า

n คือ จำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยา

M คือ ความเข้มข้นของโลหะไอออนในสารละลาย

เมื่อเกิดปฏิกิริยาการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ขั้วไฟฟ้าที่มีค่าศักย์รีดักชันมาตรฐาน(E°)ต่ำกว่าจะทำหน้าที่เป็นแอโนดเกิดการสึกกร่อน ทำให้ขั้วไฟฟ้าที่มีค่า E° สูงกว่าคงสภาพไว้ ดังนั้นการป้องกันการกัดกร่อนของโลหะทำได้โดยการเคลือบโลหะนั้นด้วยโลหะอีกชนิดหนึ่งที่มีค่า E° ต่ำกว่า เช่น การป้องกันการกัดกร่อนของเหล็กโดยเคลือบด้วยสังกะสี E° ของเหล็กและสังกะสีมีค่าเท่ากับ -0.44 โวลต์ และ -0.76 โวลต์ ตามลำดับ นอกจากผลของศักย์รีดักชันมาตรฐานของขั้วไฟฟ้าของโลหะ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นแล้ว ยังพบว่าความเข้มข้นของโลหะไอออนในสารละลายมีผลต่อความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้า(E) และมีความสัมพันธ์ต่อปฏิกิริยาการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าของโลหะ (Gabe, 1972 ; Mannheim and Passy,1982) ดังสมการที่ 7 คือ โลหะที่มีความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าต่ำกว่าจะทำหน้าที่เป็นแอโนดและสูญเสียอิเล็กตรอน ส่วนโลหะที่มีค่า E สูงกว่าจะทำหน้าที่เป็นแคโทด

การเคลือบดีบุกบนแผ่นเหล็กที่ใช้ทำกระป๋อง มีวัตถุประสงค์เพื่อป้องกันการกัดกร่อนของเหล็ก แต่ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกจะเป็นปฏิกิริยาการผกผันศักย์ไฟฟ้า(potential reversal) เนื่องจากค่า E° ของเหล็กต่ำกว่าดีบุก E° ของเหล็กและดีบุกมีค่าเท่ากับ -0.44 โวลต์ และ -0.14 โวลต์ตามลำดับ ในระยะแรกเหล็กจะทำหน้าที่เป็นแอโนดเกิดการสึกกร่อนในขณะที่ดีบุกทำหน้าที่เป็นแคโทด แต่ในระยะหลังการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะกลับกัน โดยดีบุกทำหน้าที่เป็นแอโนดและเหล็กทำหน้าที่เป็นแคโทด ซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโลหะไอออนในสารละลายทำให้มีผลต่อค่า E ดังแสดงความสัมพันธ์ ในสมการที่ 7 จากสมการจะพบว่าถ้าความเข้มข้นของดีบุกไอออนในสารละลายต่ำลงค่า E ก็จะลดลง เมื่อใดที่ค่า E ของขั้วดีบุกต่ำกว่าค่า E ของขั้วเหล็ก ดีบุกจะทำหน้าที่เป็นแอโนดป้องกันการกัดกร่อนของเหล็กปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ เรียกว่า การผกผันศักย์ไฟฟ้า ซึ่งสามารถเกิดขึ้นเมื่อสัดส่วนของดีบุกไอออนต่อเหล็กไอออนในสารละลาย $[Sn^{2+}] / [Fe^{2+}]$ มีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ 5×10^{-11} การลดลงของดีบุกไอออนในสารละลายเกิดจากการเปลี่ยนรูปดีบุกไอออนเป็นดีบุกไฮดรอกไซด์ ซึ่งมีค่าคงที่การละลายต่ำ $K_{sp} = 5 \times 10^{-26}$ นอกจากนี้ยังเกิดการรวมตัวของดีบุกไอออนกับกรดอินทรีย์ต่างๆ ที่ปะปนในอาหาร เช่น กรดซิตริก กรดออกซาลิก แล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่ละลายน้ำ (Board, 1973 ; Board and Steele, 1975)



รูปแบบการกักร่อน

อาหารที่บรรจุกระป๋องเคลือบดีบุก สามารถแบ่งรูปแบบการกักร่อนออกได้เป็น 4 ชนิด ขึ้นกับสภาพต่างๆ ภายในอาหารกระป๋อง ได้แก่

1. ในสภาพไร้อากาศและไม่มีสารเชิงซ้อนที่สามารถรวมตัวกับดีบุก อีออน ดีบุกทำหน้าที่เป็นแคโทดและเหล็กเกิดการกักร่อน
2. ในสภาพไร้อากาศและมีสารเชิงซ้อนที่สามารถรวมตัวกับดีบุก ทำให้ความเข้มข้นของดีบุกอีออนในอาหารต่ำลง ดีบุกจึงทำหน้าที่เป็นแอโนดและป้องกันการกักร่อนของเหล็กอย่างสมบูรณ์
3. ในสภาพมีอากาศและไม่มีสารเชิงซ้อน เหล็กจะเกิดสนิมอย่างรวดเร็วเนื่องจากออกซิเจนที่มีอยู่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกักร่อน ดังสมการ 3 และ 4 ทำให้อาหารมีเหล็กปนเปื้อนในปริมาณสูง
4. ในสภาพมีอากาศและมีสารเชิงซ้อนในอาหาร ออกซิเจนและตัวออกซิไดซ์ต่างๆ ในอาหารจะเป็นตัวช่วยเร่งปฏิกิริยาการกักร่อนทั้งของดีบุกและเหล็ก ทำให้ปริมาณดีบุกและเหล็กในอาหารเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

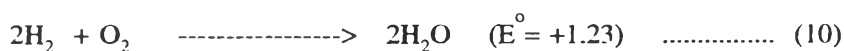
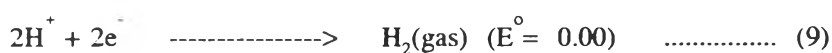
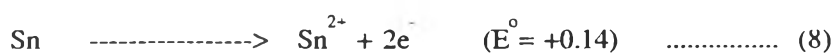
การกักร่อนในสภาพไร้อากาศ (1 และ 2) ส่วนมากจะเกิดขึ้นในอาหารกระป๋องที่มีสภาพปกติ และการกักร่อนในสภาพมีอากาศ (3 และ 4) จะเกิดขึ้นเมื่อพบว่ามีการรั่วซึมของอากาศเข้าสู่ภายในอาหารกระป๋อง หรือเมื่อเปิดกระป๋องอาหารตั้งทิ้งไว้ในอากาศ (Gabe, 1972)

การกักร่อนของกระป๋องบรรจุอาหาร

1. การกักร่อนในกระป๋องเคลือบดีบุก

แม้ว่ากระป๋องชนิดนี้มีพื้นที่ส่วนใหญ่ปกคลุมด้วยดีบุก แต่ยังมีพื้นที่บางส่วนที่ดีบุกเคลือบไม่ติดเหลือเป็นจุดเล็กๆ อีกเป็นจำนวนมาก เมื่อนำอาหารบรรจุลงในกระป๋องอาหารจะสัมผัสกับดีบุกและเหล็กที่จุดเหล่านี้ และเนื่องจากอาหารทุกชนิดมีสมบัติเป็นอิเล็กโตรไลต์บ้างไม่มากก็น้อย จึงเทียบได้กับการนำแผ่นเหล็กและดีบุกจุ่มลงในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ จึงเกิด

มีกระแสไฟฟ้าขึ้นระหว่างโลหะทั้งสอง ในระยะแรกการกัดกร่อนของดีบุกเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว เพราะกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านโลหะทั้งสองเพิ่มขึ้นตามปริมาณของพื้นที่ผิวของเหล็กที่สัมผัสอาหาร จนกระทั่งถึงจุดหนึ่งจะมีกระแสไฟฟ้าสูงสุดต่อจากนั้นกระแสไฟฟ้าจะลดลง และในที่สุดกระแสไฟฟ้าจะเหลือน้อยมากเนื่องจากดีบุกเหลือน้อยลง จึงเกิดการกัดกร่อนเหล็กออกมาแทน ซึ่ง Board และ Steele(1975) ได้เสนอปฏิกิริยาการกัดกร่อนของดีบุกที่เกิดขึ้นในกระป๋องเคลือบดีบุกดังปฏิกิริยาที่ 8-10



ดีบุกไอออน(Sn^{2+})ที่เกิดขึ้นจากการละลายของดีบุก ดังสมการที่ 8 สามารถรวมตัวกับสารอื่นๆ ที่อยู่ในอาหารเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ และผลของการกัดกร่อนที่เกิดขึ้น ดังสมการที่ 9 ทำให้เกิดก๊าซไฮโดรเจนที่ตำแหน่งเหล็กสัมผัสกับอาหารชั้นของเหล็กจึงถูกปกป้องไว้ แต่ถ้าในกระป๋องมีออกซิเจนอยู่ด้วย การรวมตัวของก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจนจะเกิดขึ้นทันที ดังสมการที่ 10 มีผลให้ก๊าซไฮโดรเจนหมดไปการกัดกร่อนของอาหารจะเกิดเร็วยิ่งขึ้น เนื่องจากเป็น aerobic detinning mechanism หลังจากออกซิเจนหมดไปแล้วจะเกิด anaerobic detinning mechanism อัตราเร็วของปฏิกิริยาเหล่านี้ขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ในการเก็บ

การกัดกร่อนในกระป๋องเคลือบดีบุกเกิดขึ้นได้หลายลักษณะ ขึ้นกับสมบัติแผ่นเหล็กที่ใช้ทำกระป๋อง สมบัติของอาหาร และสารเร่งหรือหน่วงปฏิกิริยาที่ปะปนมาในอาหาร การกัดกร่อนที่เกิดขึ้นมีลักษณะต่างๆ ดังนี้(Mantell, 1970 ; Board and Steele, 1975)

1.1 การละลายของดีบุกอย่างปกติ(normal detinning) เป็นกลไกที่ต้องการให้เกิดขึ้นภายในกระป๋อง โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นการผกผันศักย์ขั้วไฟฟ้าของเหล็กและดีบุก ดีบุกจึงทำหน้าที่ป้องกันการกัดกร่อนของเหล็ก เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยากัดกร่อนมีอัตราเร็วที่พอเหมาะ ทำให้อาหารมีอายุการบริโภคเป็นที่น่าพอใจ การกัดกร่อนลักษณะนี้จะเกิดขึ้นกับอาหารที่มีความเป็นกรดต่ำ และมีสารประกอบเชิงซ้อนต่างๆ ปะปนในอาหาร เช่น น้ำผลไม้ ลูกพีช และผลแอปเปิ้ลคอกในน้ำเชื่อม

1.2 การละลายของดีบุกอย่างรวดเร็ว (rapid detinning) การกัดกร่อนลักษณะนี้คล้ายคลึงกับการกัดกร่อนลักษณะแรก(1.1) คือ ดีบุกทำหน้าที่เป็นแอโนดเกิดการสึกกร่อน แต่ปฏิกิริยามีอัตราเร็วสูงมาก ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากการใช้กระป๋องที่ทำจากแผ่นเหล็กเคลือบชั้นดีบุกบางเกินไป หรือชนิดของอาหารที่มีสมบัติการกัดกร่อนสูง หรือมีสารเร่งปฏิกิริยาที่ปะปนมาในอาหาร การที่ดีบุกละลายอย่างรวดเร็วทำให้พื้นที่เหล็กกล้าที่สัมผัสอาหารกว้างขึ้น และมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาสูงขึ้นทำให้อาหารมีช่วงอายุการบริโภคต่ำลง อาหารที่เกิดการกัดกร่อนในลักษณะนี้ ได้แก่ น้ำผลไม้ที่มีความเป็นกรดสูง เช่น น้ำมะนาว น้ำส้ม และน้ำมะเขือเทศ

1.3 การละลายของดีบุกและการกัดกร่อนแบบรูพรุน(detinning and pitting corrosion) การกัดกร่อนลักษณะนี้สามารถเกิดขึ้นทั้งที่ผิวหน้า และภายในรูพรุนของชั้นดีบุก ในช่วงแรกดีบุกจะทำหน้าที่เป็นแอโนดและเกิดการกัดกร่อนบริเวณผิวหน้า เมื่อเวลาผ่านไปปริมาณออกซิเจนในอาหารเกิดการเปลี่ยนแปลงทำให้ค่า E ของดีบุกมีค่าสูงกว่าเหล็ก เหล็กจึงทำหน้าที่เป็นแอโนดเกิดการผุกร่อนตามรูพรุนในชั้นดีบุก ปัจจัยที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ คุณภาพชั้นเหล็กกล้า และสมบัติของอาหารที่บรรจุ เช่น ลูกพรุน และลูกแพร์ในน้ำเชื่อม

1.4 การกัดกร่อนแบบรูพรุน (pitting or pin hole corrosion) เป็นกลไกการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นตรงข้ามกับวัตถุประสงค์ของการเคลือบดีบุก เพื่อป้องกันการกัดกร่อนของเหล็ก โดยเหล็กทำหน้าที่เป็นแอโนดและเกิดการสึกกร่อนเป็นร่องลึกภายในรูพรุนของชั้นดีบุก การกัดกร่อนในลักษณะนี้พบน้อยมากในอาหารทั่วไป แต่จะพบในอาหารที่มีสารขัดขวางการกัดกร่อนของดีบุก เช่น อาหารที่มีองค์ประกอบของสารให้ความข้นหนืด ได้แก่ เพคติน และเจลาติน เป็นต้นหรือพบในอาหารที่มีสมบัติการกัดกร่อนรุนแรงมาก เช่น อาหารหมักดอง และเครื่องดื่มคาร์บอนेटที่มีส่วนผสมกรดฟอสฟอริก

2. การกัดกร่อนในกระป๋องเคลือบแลกเกอร์

กระป๋องเคลือบแลกเกอร์ คือ การทำให้พื้นที่ผิวดีบุกถูกปกคลุมด้วยแลกเกอร์ แต่จะมีบางส่วนที่แลกเกอร์เคลือบไม่ติดหรือหลุดออกไป ซึ่งส่วนที่แลกเกอร์และดีบุกเคลือบไม่ติดมักจะเป็นที่จุดเดียวกัน ทำให้เกิดการกัดกร่อนเฉพาะที่(localized corrosion) จึงมีส่วนที่อาหาร

สัมผัสกับเหล็กและดีบุก แต่พื้นที่ดีบุกที่สัมผัสกับอาหารมีน้อยกว่าระป้องกันเคลือบดีบุกมาก ทำให้มีอัตราการสูญเสียออกซิเจนที่ช้ากว่า และเป็นผลให้เกิดการกัดกร่อนได้ผิวแล็กเกอร์ เมื่อดีบุกละลายออกมาหมดแล้วก็จะเหลือแต่เหล็กเท่านั้นที่สัมผัสกับอาหาร การละลายของเหล็ก จึงเป็นไปอย่างอิสระและรวดเร็ว และส่งผลให้กระป๋องเกิดการรั่วแบบรูเข็ม(Mahadeviah, 1976)

ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการกัดกร่อน

1. ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับอาหาร

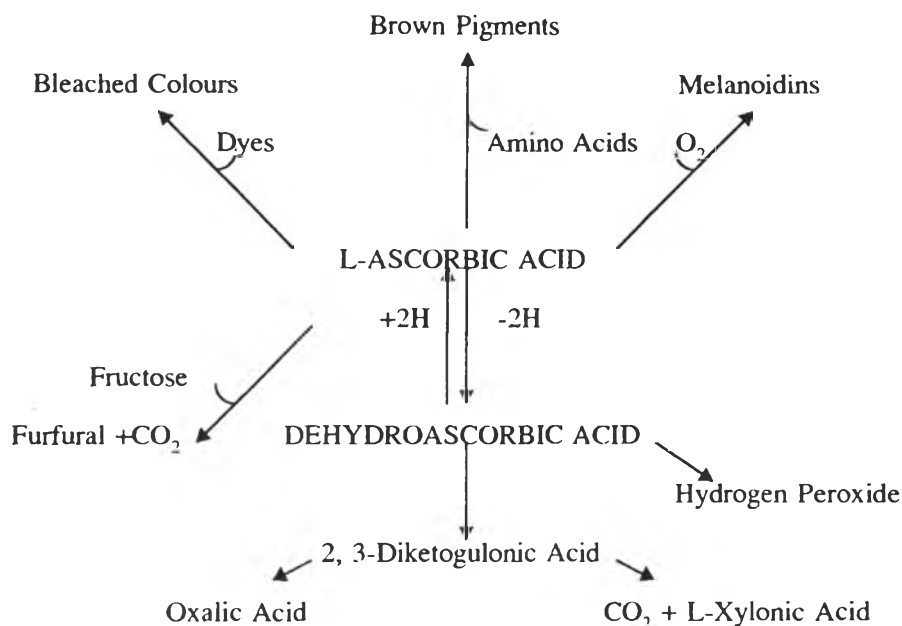
อาหารมีสมบัติที่ช่วยหรือเอื้อต่อการกัดกร่อนที่แตกต่างกันในช่วงกว้าง ทั้งนี้เนื่องจากอาหารเป็นระบบที่มีความซับซ้อนมาก และมีองค์ประกอบทางเคมีของอาหารที่มีความแตกต่างกันหลายอย่าง เช่น ความเป็นกรดต่าง สมบัติในการรักษาสภาพความเป็นกรด-ด่าง(buffer) ชนิดของวัสดุ ปริมาณไนเตรด และความชื้นหนืด สิ่งเหล่านี้อาจเป็นตัวเร่งหรือยับยั้งการกัดกร่อนได้ (Chatterji and Lange, 1986)

1.1 ความเป็นกรด(acidity)และชนิดของกรด อาหารที่มีความเป็นกรดสูงจะมีอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาการกัดกร่อนสูง(Monier, 1979) Rouseff และ Ting(1985) ศึกษาการเพิ่มปริมาณโลหะหนักในน้ำส้มกระป๋องที่มี pH ต่างกัน พบว่าน้ำส้มที่มี pH 3 มีการละลายของดีบุกมากกว่าที่ pH 4 ประมาณ 3 เท่า ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ กนกทิพย์ สันตะบุตร (2533) ที่ได้ศึกษาผลของ pH ต่อการละลายดีบุกในสัปดาห์กระป๋องที่ pH 3.4 และ 4.0 โดยเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ปี พบว่าสัปดาห์กระป๋องที่มี pH 3.4 มีการละลายของดีบุกมากกว่าที่ pH 4.0 อย่างไรก็ตามแม้ว่าความรุนแรงของการกัดกร่อนจะเกี่ยวข้องกับความเป็นกรด แต่ความสัมพันธ์ ดังกล่าวก็มีได้เป็นสัดส่วนกันโดยตรง(Mannheim and Passy, 1982)

Chatterji and Lange(1986)ได้อ้างถึงรายงานการวิจัยของ Hirst และ Adam (1967)ที่พบว่าการเติมกรดซิตริกในผลไม้กระป๋องจะมีผลต่อการกัดกร่อน โดยอาจมีผลต่อการเร่งหรือยับยั้งการกัดกร่อนทั้งนี้ขึ้นกับปริมาณความเข้มข้นของกรดซิตริกและชนิดผลไม้ เช่น การเติมกรดซิตริกในเชอร์รี่กระป๋อง 0.2-0.3% จะสามารถช่วยยับยั้งการกัดกร่อนได้ แต่ถ้าเติมในปริมาณที่มากขึ้นกว่านี้จะเป็นการเร่งปฏิกิริยาการกัดกร่อน การเติมกรดซิตริกในมะม่วงกระป๋อง0.3-0.4% จะมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการกัดกร่อน ผลของการเติมกรดซิตริกที่มีต่อการเร่ง หรือยับยั้งการ

กัลดกร่อนขึ้นกับความสามารถของกรดซิดริก ในการที่จะรวมตัวกับดีบุกออกไซด์แล้วทำให้ค่าความต่างศักย์รีดักชันของดีบุกลดลงเป็นผลให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาการกัลดกร่อน หรือเกิดการรวมตัวกับสารเร่งปฏิกิริยาที่มีอยู่ในผลไม้หรือมีในผลิตภัณฑ์ แล้วทำให้สารดังกล่าวไม่สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นผลให้เกิดการยับยั้งปฏิกิริยาการกัลดกร่อน

กรดแอสคอร์บิกเป็นส่วนประกอบที่มีอยู่ในผัก-ผลไม้ และมีความสำคัญต่อคุณภาพผลิตภัณฑ์ผลไม้กระป๋อง เนื่องจากกรดแอสคอร์บิกสามารถสลายตัวเกิดปฏิกิริยา browning ดังรูปที่ 2.1 ทำให้ผลิตภัณฑ์เกิดสีคล้ำและผู้บริโภคไม่ยอมรับ Kefford, McKenzie และ Thompson (1989) ได้ทำการศึกษาผลของการเติมกรดแอสคอร์บิกต่อคุณภาพของน้ำส้มกระป๋อง พบว่าเมื่ออายุการเก็บน้ำส้มกระป๋องเป็นเวลานานขึ้น มีการสลายตัวของกรดแอสคอร์บิกมากขึ้น และเป็นผลให้มีผลิตภัณฑ์สีน้ำตาลที่เกิดจากการสลายตัวของกรดแอสคอร์บิกมากขึ้น ซึ่งขัดแย้งกับผลการทดลองของ Hope (1961) ที่ศึกษาผลของการเติมกรดแอสคอร์บิกลงในแอปเปิ้ลกระป๋อง พบว่ากรดแอสคอร์บิกจะสามารถช่วยลดการเกิดสารสีน้ำตาลของผลิตภัณฑ์ แต่ไม่ได้อธิบายถึงกลไกและเหตุผลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น นอกจากนี้กรดแอสคอร์บิกยังมีผลต่อการละลายของดีบุกจากการทดลองของ Mahadeviah (1976) ที่ได้ศึกษาการเติมกรดแอสคอร์บิกในปริมาณ 50, 100 และ 150 mg/100g ลงในน้ำมะม่วงที่บรรจุกระป๋องเคลือบดีบุก พบว่าการกัลดกร่อนจะเพิ่มมากขึ้น เมื่อความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิกเพิ่มขึ้น โดยมีปริมาณกรดแอสคอร์บิกที่เหลืออยู่ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ รัตน์จิกา ชานะมัย (2535) ที่ได้ศึกษาการเติมกรดแอสคอร์บิก 700 ส่วนในล้านส่วน (ppm) ลงในสับปะรดที่บรรจุกระป๋องชนิดต่างๆ กัน พบว่าการเติมกรดแอสคอร์บิกจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกัลดกร่อน Hernandez (1961) ได้ทำการศึกษาผลของการเติมกรดแอสคอร์บิก และสารที่ได้จากการสลายตัวของกรดแอสคอร์บิก คือ dehydroascorbic acid และ diketogulonic acid ลงในน้ำมะเขือเทศกระป๋อง พบว่ากรดแอสคอร์บิกและสาร dehydroascorbic acid และ diketogulonic acid สามารถเร่งให้เกิดการละลายของดีบุกได้มากขึ้น และจากรายงานของ Mahadeviah และคณะ (1975) ที่ได้ศึกษาการเติมกรดแอสคอร์บิกลงในน้ำส้มกระป๋อง โดยมีการติดตามปริมาณ furfural ซึ่งเป็นสารที่ได้จากการสลายตัวของกรดแอสคอร์บิก พบว่าผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณ furfural อยู่สูงจะมีผลต่อการเร่งการละลายของดีบุกให้เกิดได้เร็วขึ้น



รูปที่ 2.1 การสลายตัวของกรดแอสคอร์บิก

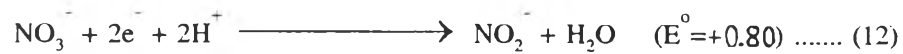
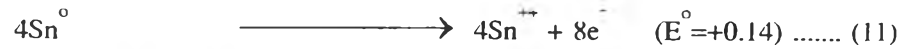
ที่มา : Counsell และ Horn(1982)

ชนิดกรดอินทรีย์ที่พบในอาหาร ได้แก่ กรด malonic, succinic, citric และ malic เป็นต้น โดยที่กรดอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาการกักกร่อนเพิ่มขึ้นไม่เท่ากัน(Gowramma et al., 1980) เนื่องจากกรดอินทรีย์เหล่านี้มีความสามารถที่แตกต่างกันในการรวมตัวกับโลหะหนักชนิดต่างๆ ในอาหาร โดยเฉพาะกับดีบุก ทำให้ความเข้มข้นของดีบุกไอออนอิสระในอาหารลดลงเป็นผลให้ค่าความต่างศักย์รีดักชันของดีบุกต่ำลง ดีบุกจึงเปลี่ยนรูปเป็นไอออนอิสระเพิ่มขึ้นทำให้เกิดการกักกร่อนเพิ่มขึ้น(Mannheim and Passy, 1982) Mahadeviah และคณะ (1975) ได้ศึกษาผลการกักกร่อนของกรดอินทรีย์ชนิดต่างๆ ที่มีต่อแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก พบว่าการกักกร่อนที่เป็นผลมาจากกรดอินทรีย์เรียงลำดับจากมากไปน้อย ดังนี้ oxalic, citric, succinic, citric+malic+succinic และ malic

ดังนั้นในกรณีที่ผลิตภัณฑ์สองชนิดมี pH หรือค่าความเป็นกรดเท่ากันก็ไม่จำเป็นต้องมีการกักกร่อนเท่ากัน นอกจากนี้การกักกร่อนไม่เพียงสัมพันธ์กับปริมาณกรดแต่ยังขึ้นกับชนิดของกรดด้วย(Hartwell, 1951) ฉะนั้นการที่ผักและผลไม้ต่างชนิดกันจะทำให้มีกรดแตกต่างกันทั้งชนิดและปริมาณ ย่อมมีผลต่อการกักกร่อนที่แตกต่างกันได้

1.2 ความหนืด ความหนืดของผลิตภัณฑ์จะมีความสัมพันธ์กับการเคลื่อนไหวของอออน ที่ความหนืดของผลิตภัณฑ์ยิ่งน้อยการเคลื่อนที่ของอออนจะเกิดได้เร็วและมีอัตราการ diffusion สูงเป็นผลให้สารที่มีสมบัติในการกักกร่อนสามารถเคลื่อนที่เข้ามาอยู่ใกล้กับกระป๋องได้มากขึ้น และยังสามารถกำจัดผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการกักกร่อนได้เร็ว หรือกล่าวได้ว่าเมื่อความหนืดเพิ่มสูงขึ้นจะทำให้อออนต่างๆเคลื่อนที่ได้ช้าลง ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการกักกร่อนมีการสะสมตรงบริเวณที่มีการกักกร่อนมากขึ้น และส่งผลให้ปฏิกิริยาการกักกร่อนเกิดช้าลง(Mahadeviah et al., 1975) สารที่มีสมบัติให้ความหนืดและสามารถลดอัตราการกักกร่อน ได้แก่ เจลลาติน เพคติน น้ำเชื่อม หรือ thickeners อื่นๆ นอกจากนี้ยังพบว่าน้ำตาลซูโครสสามารถถูกไฮโดรไลต์ได้ในสภาพที่เป็นกรดหรือมีความร้อน แล้วได้สารละลายผสมของ D-glucose และ D-fructose หรือน้ำตาลอินเวอร์ต(invert sugar) ซึ่งมีสมบัติในการเป็น chelating agent และมีความสามารถในการจับกับโลหะโดยเฉพาะทองแดงได้จึงมีผลทำให้ลดการกักกร่อน(Kollonitsch, 1970) ลดาวัลย์ โชติมงคล และคณะ(2532) ได้ศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการสีกร่อนของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกมาตรฐาน โดยใช้สารละลายซูโครสที่มีความหวานระหว่าง 14-26 °Brix พบว่าอัตราการสีกร่อนลดลงเมื่อความหวานเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Chatterji และ Lange(1986) ที่ได้กล่าวว่าอาหารกระป๋องที่มีการเติม sugar syrup จะทำให้มีการกักกร่อนน้อยลง ซึ่งสามารถสังเกตเห็นความแตกต่างนี้ได้เมื่อนำผลิตภัณฑ์ชนิดเดียวกันมาบรรจุกระป๋องโดยไม่เติมน้ำตาล พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ไม่เติม sugar syrup จะมีการกักกร่อนสูงกว่าผลิตภัณฑ์ที่มีการเติม sugar syrup โดยเฉพาะเมื่ออาหารนั้นอยู่ในสภาพเป็นกรด

1.3 ไนเตรต แหล่งที่มาของไนเตรตในอาหาร ได้แก่ ธรรมชาติของอาหาร น้ำที่ใช้เตรียมอาหาร และการสะสมของไนเตรตในผักผลไม้ เนื่องจากมีการใช้ปุ๋ยไนโตรเจนในระหว่างที่มีกระบวนการละลายดีบุกเกิดขึ้น ไนเตรตจะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนหรือ depolarizer ซึ่งจะถูกเปลี่ยนไปเป็นไนไตรท์ และสารประกอบแอมโมเนีย (Board, 1973) ดังปฏิกิริยาที่ 11-13



จากสมการ 13 แอมโมเนียจะเป็น nitrogen end product เพียงชนิดเดียวที่เกิดขึ้น แต่ความจริงแล้วยังอาจมี products อื่นๆ เกิดขึ้นด้วย เช่น nitric oxide, nitrous oxide, nitrogen และ hydroxylamine นอกจากนี้ Chakravorty และ Ghos(1981) ยังพบว่ามียังยัยที่มีผลคือ nitrate-induced detinning ดังนี้ คือ

1. ค่าความเป็นกรดด่าง (pH) จากสมการที่ 12 และ 13 แสดงให้เห็นว่า อัตราการละลายของดีบุกขึ้นกับความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนหรือ pH ยิ่งค่า pH ลดลง การละลายของดีบุกจะเพิ่มขึ้น โดยพบว่าอัตราการละลายของดีบุกเนื่องจากไนเตรตจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อ pH < 6 โดยเฉพาะที่ pH อยู่ในช่วง 2.5-3.5 และมีค่าน้อยมากที่ pH 6-7

2. ปริมาณไนเตรต ที่ความเข้มข้นของไนเตรตมีค่ามากจะมีผลต่อการละลายของดีบุกมากขึ้น

3. ออกซิเจน ภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจน ซึ่งมักจะพบว่ามีอยู่ปริมาณเล็กน้อยในบริเวณ head space หรือละลายอยู่ในอาหาร จะพบว่าดีบุกละลายอยู่ตั้งแต่เริ่มแรกโดยออกซิเจนถูกใช้ไปและมี Sn^{2+} เกิดขึ้น ทำให้ไนเตรตถูกรีดิวซ์ไปเป็นไนไตรท์และแอมโมเนียเป็นผลให้เกิดการละลายของดีบุกอย่างรุนแรง

4. ระยะเวลาของการเก็บผลิตภัณฑ์ การกักร้อนของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเนื่องจากไนเตรตมิได้เป็นสัดส่วนโดยตรงกับเวลาเสมอไป อัตราการละลายของดีบุกจะเกิดขึ้นเร็วมากในระยะเริ่มแรกและต่อมาจะค่อยๆ ลดลง

5. อุณหภูมิ ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการละลายของดีบุก Chakravorty และ Ghos(1981) ได้ศึกษาการละลายของดีบุกโดยการเติมไนเตรต 100 mg/kg ลงในสารละลายกรดซัลฟิวริกที่มี pH 2.6 และทำการเก็บไว้ที่อุณหภูมิต่างกัน พบว่าอัตราการละลายของดีบุกลดลงร้อยละ 30-40 เมื่อลดอุณหภูมิจาก 24 °C เป็น 12 °C

Mahadeviah และคณะ(1975) ได้ศึกษาการละลายของดีบุกในน้ำมะม่วงกระป๋องที่มีปริมาณไนเตรตแตกต่างกัน พบว่าน้ำมะม่วงที่มีความเข้มข้นไนเตรต 2 ppm ไม่พบความ

แตกต่างกันกักร่อน แต่ที่ระดับความเข้มข้น 5 และ 10 ppm จะทำให้เกิดการกักร่อนที่มีลักษณะเป็นเส้นหรือรอยขีดเล็กๆ คล้ายขนนก หรือเรียกว่าการกักร่อนแบบขนนก(feathering) และมีการละลายดีบุกมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ control ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับการทดลองของ Fu และ Tuan (1983) ที่ได้ศึกษาผลการเติมไนเตรดต่อการละลายของดีบุกในมะเขือเทศกระป๋อง พบว่ามะเขือเทศที่มีการเติมไนเตรด 5-10 และ 30-50 ppm จะมีปริมาณดีบุกในช่วง 60-120 และ 160-350 ppm ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่ายิ่งความเข้มข้นไนเตรดมีค่าสูงขึ้นจะมีผลต่อการละลายดีบุกเพิ่มขึ้นด้วย

1.4 รงควัตถุ(pigments) สีต่างๆ ของผลิตภัณฑ์ที่สังเกตเห็นเกิดจากรงควัตถุ หรือ สารให้สีต่างๆ ที่มีอยู่ภายในเซลล์ ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม ได้แก่ กลุ่มที่สามารถละลายในน้ำพบในแควคิวโอล เช่น แอนโทไซยานิน(anthocyanin) และกลุ่มที่สามารถละลายในไขมัน พบในพลาสติกเซลล์ เช่น คลอโรฟิลล์(chlorophyll) แคโรทีน(carotene) และไลโคพีน(lycopene) รงควัตถุเหล่านี้มีการเปลี่ยนแปลงอยู่ตลอดเวลา จึงส่งผลให้สีของผลิตภัณฑ์เปลี่ยนไปตามองค์ประกอบของสารให้สีเหล่านี้(จิรา ณ หนองคาย, 2534) นอกจากนี้ยังพบว่าสารแอนโทไซยานิน ซึ่งเป็นรงควัตถุที่มีอยู่ในผลไม้บางชนิดมีสมบัติเป็นตัวรับอิเล็กตรอน ซึ่งจะมีผลต่อการเร่งการกักร่อนของกระป๋องเคลือบดีบุกให้เกิดได้เร็วขึ้น(Mahadeviah, 1976) ผลที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยากักร่อนทำให้แอนโทไซยานินมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติในการให้รงควัตถุสีแดง ส่วนรงควัตถุในกลุ่ม carotenoids จัดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน หรืออนุพันธ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน มีสีเหลือง ส้ม จนถึงสีแดง ไม่ละลายน้ำแต่ละลายในตัวทำละลายไขมัน และบางชนิดมีสมบัติเป็นโปรวิตามินเอพบได้ทั้งในพืชและสัตว์(พร้อมจิตร และคณะ, 2532) โมเลกุลของแคโรทีนอยด์ประกอบด้วยหมู่ไอโซพรีน(isoprene unit)ที่ต่อกันเป็นสายยาวมีหลายพันธะคู่(conjugated double bond) และมีสมบัติเป็น highly unsaturated ฉะนั้นโครงสร้างจึงไม่คงตัวสามารถเปลี่ยนแปลงได้ง่ายและไวต่อการถูกออกซิไดซ์ โดยเฉพาะเมื่อสัมผัสกับอากาศ แสง ความร้อน หรือมีโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ด้วย เช่น ทองแดง แมงกานีส และเหล็ก(Counsell and Horning, 1982) ดังนั้นในการแปรรูปและการเก็บรักษามักทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง และสูญเสียสมบัติดั้งเดิม ในกระบวนการแปรรูปผักผลไม้บรรจุกระป๋อง ต้องมีการใช้ความร้อนในกระบวนการแปรรูป ความร้อนที่ใช้จะเป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เร็วขึ้น และทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแคโรทีนอยด์ โดยเกิดไอโซเมอร์ไรซ์(isomerize)เปลี่ยนจากรูปทรานส์(trans)ไปเป็นซิส(cis) ถ้าความร้อนที่ใช้มีอุณหภูมิสูงขึ้นหรือเวลานานขึ้นอาจเกิดการแตกหักของโครงสร้างได้โมเลกุลที่สั้นลง จึงเป็นผลให้แคโรทีนอยด์มีสมบัติเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมอาจขาด

สมบัติการเป็นโปรวิตามินเอหรือมีสีที่จางลง Onyewu, Daun, และ Tang(1982) ได้ทำการศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเมื่อ β -carotene ได้รับความร้อน โดยนำ β -carotene 2 กรัมผสมกับกลีเซอรอล 12 มิลลิลิตร แล้วอัดภาชนะในโตรเจนและปิดหลอดแก้วให้สนิท นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 210°C นาน 4 ชั่วโมง ส่วนชุดควบคุมใช้กลีเซอรอลเพียงอย่างเดียว พบว่าในชุดตัวอย่างที่มี β -carotene จะได้ผลิตภัณฑ์ของ carotenoids ที่มีโครงสร้างสั้นลงกว่าเดิม เนื่องจากเกิดการแตกตัวให้โทลูอิน(toluene)ออกมา นอกจากนี้ยังมีการทดลองให้ความร้อนแก่ carotenoids ที่สภาวะต่างๆ เป็นผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ในแต่ละสภาวะมีความแตกต่างกันขึ้นกับสภาวะที่ได้รับความร้อนดังในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจาก carotenoids เมื่อได้รับความร้อน

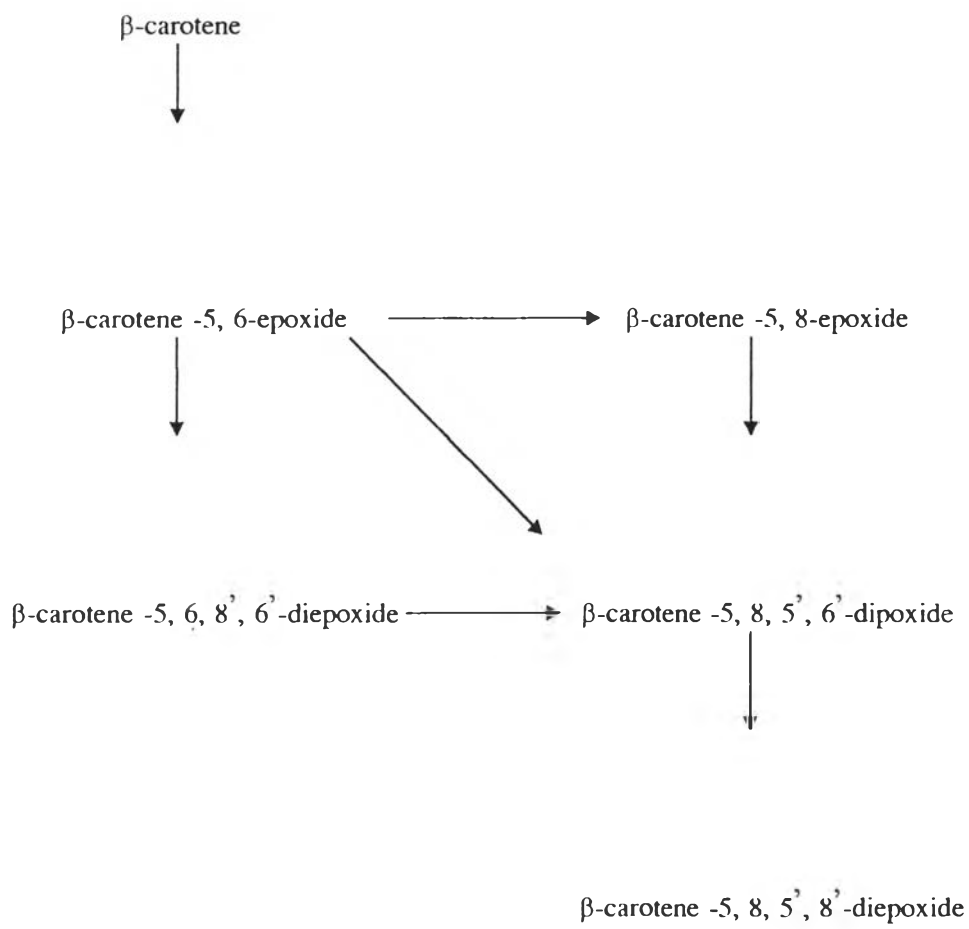
thermal degradation conditions	compounds identified
β -carotene and other carotenoids were heated	m-xylene, toluene, 2, 6-dimethylnaphthalene
a dispersed sample of β -carotene in water was heated in a sealed glass ampule at 188°C for 72 hr.	m-xylene, toluene, dimethylnaphthalene
β -carotene was heated under vacuum at 300°C for 2 hr.	m-xylene, toluene, 2, 6-dimethylnaphthalene p-xylene, ionone
pyrolytic degradation of lycopene and β -carotene , heated to 250°C for 10 min under CO_2	xylene, toluene, dimethylnaphthalene
β -carotene in water was heated at 100°C for 30 min	α -ionone, β -ionone

ที่มา : Onyewu, Daun, และ Tang(1982)

กลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้าง carotenoids เมื่อได้รับความร้อน รวมทั้งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัด(Onyewu, Daun and Chi-Tang, 1982 ; Chandler and Schwartz, 1987)

จากโครงสร้างโมเลกุลของ carotenoids ที่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุลหลายพันธะ ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย และมีผลทำให้โครงสร้างของโมเลกุลเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม Goldman, Horev, และ Saguy(1983) ได้ทำการศึกษาผลของกาซออกซิเจนต่อการเปลี่ยนแปลงของ β -carotene โดยการสร้างรูปแบบอาหารขึ้นมาจากไขมันในลักษณะผงแห้ง ซึ่งประกอบด้วยสารละลาย β -carotene 0.4 % และ microcrystalline cellulose(CMC) 1 % กำจัดอากาศออกจากตัวอย่างที่ภายใต้สภาวะสูญญากาศ 10^{-2} มิลลิเมตรปรอท 2 ชั่วโมง แล้วเก็บในเคสติกเตอร์ที่อุณหภูมิ 35°C และควบคุมบรรยากาศภายในให้มีความเข้มข้นของกาซออกซิเจนต่างๆกัน คือ 1, 2, 10, 15, 30% พบว่ากาซออกซิเจนมีผลทำให้เกิดการทำลายของ β -carotene และถ้ามีปริมาณความเข้มข้นของกาซออกซิเจนเพิ่มขึ้นจะสูญเสีย β -carotene มากขึ้น แม้แต่ความเข้มข้นกาซออกซิเจนต่ำเพียง 1.0-2.0 % ก็สามารถทำลาย β -carotene อย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้ Marty และ Chichester(1986) ได้ศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเมื่อ β -carotene ถูกออกซิไดซ์ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะเป็นสารอีพอกไซด์ชนิดต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ β -carotene จะมีค่า R_f ลดลง และมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดในช่วงคลื่นที่ต่ำลง(El-Tinay และ Chichester, 1970) จากสมบัติของ carotenoids ที่กล่าวมาแล้วข้างต้นพบว่า carotenoids มีสมบัติที่ไม่เสถียรและไม่คงตัวสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย ด้วยเหตุนี้เมื่อมีการนำผัก-ผลไม้มาผ่านกระบวนการแปรรูปเพื่อบรรจุกระป๋อง เช่น กระบวนการแปรรูปมะละกอในน้ำเชื่อมบรรจุกระป๋อง แต่ละขั้นตอนที่ใช้ในการแปรรูปมะละกอกระป๋อง ทำให้มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมบัติของ carotenoids จากเดิม ลักษณะการเปลี่ยนแปลงหรือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอาจมีความแตกต่างกันในแต่ละชนิดของโครงสร้างของ carotenoids ซึ่งทำให้กลไกของปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีความแตกต่างกันออกไป ผลของการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นอาจมีส่วนเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการละลายของดีบุกหรือไม่ก็ได้ ซึ่งเป็นที่น่าสนใจที่ควรมีการนำมาศึกษา โดยเฉพาะในงานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาความสัมพันธ์ของชนิด carotenoids ได้แก่ lycopene, β -carotene และ cryptoxanthin ต่อการละลายของดีบุก เนื่องจากการใช้มะละกอต่างชนิด คือ มะละกอแดง และมะละกอเหลือง ซึ่งมีความแตกต่างของชนิด carotenoids อย่างชัดเจน ถึงแม้ว่าได้มีรายงานวิจัยของ Mahadeviah และคณะ(1975) ที่ศึกษาผลของ β -carotene ต่อการกัดกร่อนของดีบุกในมะม่วงกระป๋อง โดยใช้วิธีการสกัดแยกสาร β -carotene ออกจาก

มะม่วง เพื่อให้มะม่วงกระป๋องมีปริมาณ β -carotene ที่แตกต่างกัน พบว่าไม่มีความแตกต่างต่อการกักตร่อนของคีนูก แต่ก็ไม่สามารถสรุปได้ว่าชนิดของ carotenoids ทั้งหมดไม่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการละลายของคีนูก ซึ่งเป็นประเด็นที่น่าสนใจและเห็นว่าควรมีการนำมาศึกษาในรายละเอียดเพิ่มเติม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้มีศึกษาชนิดของ carotenoids โดยทำการศึกษา lycopene ในมะละกอแดง β -carotene และ cryptoxanthin ในมะละกอเหลืองต่อการละลายของคีนูก



รูปที่ 2.2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ β -carotene

1.5 การปนเปื้อนของโลหะหนักบางชนิด เช่น ทองแดง และเหล็กซึ่งอาจปนเปื้อนมาจากแหล่งเพาะปลูก แหล่งน้ำ การใช้ปุ๋ย และธรรมชาติของผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้ยังรวมถึงขั้นตอนในกระบวนการแปรรูป โลหะดังกล่าวจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกักกร่อนให้เกิดได้เร็วขึ้น Davis, Cockrell and Wiese (1979) ได้ศึกษาผลการกักกร่อนในถั่วกระป๋องที่มีการเติมทองแดงและเหล็กในปริมาณที่แตกต่างกัน พบว่าถั่วกระป๋องที่มีการเติมทองแดงและเหล็กในปริมาณสูงจะมีผลต่อการเร่งอัตราการกักกร่อนให้เกิดขึ้นได้มากกว่า โดยเฉพาะในสภาพที่มีความเป็นกรดสูง

2. ตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการผลิตอาหารกระป๋อง

2.1 ออกซิเจน มีสมบัติเป็นdepolarizerจึงสามารถเร่งปฏิกิริยาการกักกร่อน ฉะนั้นในกระบวนการแปรรูปผลิตภัณฑ์อาหารกระป๋อง ต้องมีกระบวนการไล่ออกซิเจนหรืออากาศออกจากอาหารก่อนทำการปิดผนึก(Chatterji and Lange, 1986) เช่น การลวก(blanching) การไล่อากาศก่อนปิดผนึก(exhausting sealing) Mahadeviah และคณะ (1975) ได้รายงานว่าการกำจัดอากาศในน้ำมะม่วงก่อนบรรจุกระป๋องจะช่วยลดการกักกร่อน

2.2 ความเป็นสุญญากาศ(vacuum) เนื่องจากความเป็นสุญญากาศมีความสัมพันธ์กับปริมาณออกซิเจนในอาหารกระป๋อง ฉะนั้นจึงเป็นการยากที่จะแยกผลของแต่ละปัจจัยให้เด่นชัด ค่าความเป็นสุญญากาศขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพการ exhaust และรวมถึงปัจจัยอื่นๆที่เกี่ยวข้องด้วย เช่น ลักษณะชิ้นอาหาร การ exhaust ร่วมกับการใช้อุณหภูมิปิดกระป๋องให้สูงขึ้น มีแนวโน้มที่จะกำจัดปริมาณออกซิเจนออกได้มากขึ้นและขณะเดียวกัน vacuum ที่ได้ก็มีค่าสูงขึ้นด้วย ซึ่งเป็นผลให้ผลิตภัณฑ์อาหารกระป๋องมีอายุการเก็บนานขึ้น โดยปกติแล้ว vacuum ไม่ควรต่ำกว่า 5 นิ้วปรอท(กองฝึกอบรมการส่งออก กรมพาณิชย์สัมพันธ์, 2531)

2.3 ช่องว่างบริเวณเหนืออาหารภายในกระป๋อง (headspace) ที่ค่า headspace สูง แสดงแนวโน้มถึงการเพิ่มขึ้นของปริมาณออกซิเจน ซึ่งมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการกักกร่อนให้เกิดได้เร็วขึ้น อย่างไรก็ตามโดยทั่วไปแล้วจะพิจารณาถึง “hydrogen reservoir” theory กล่าวคือ headspace ยิ่งมากยิ่งมีที่ว่างให้ก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดจากการกักกร่อนมีที่สะสมได้มากขึ้น จึงเป็นการยืดเวลาการเกิด hydrogen swell โดยกำหนดค่า safe limit ค่าสุดของ gross headspace

เท่ากับ 10/32 นิ้ว(กองฝีกอบขนมการส่งออก กรมพาณิชย์สัมพันธ์, 2531) ในทางปฏิบัติการใช้ headspace เพียงอย่างเดียวไม่สามารถที่จะใช้เป็นปัจจัยในการตัดสินใจการเก็บผลิตภัณฑ์ เพราะว่ายังมีปัจจัยอื่นๆ ที่มีส่วนเกี่ยวข้องกับ headspace เช่น ปริมาตรหรือน้ำหนักบรรจุ ค่าความเป็นสุญญากาศ และประสิทธิภาพในการไล่อากาศ(Hartwell, 1951)

2.4 กระบวนการแปรรูปและการทำให้เย็น(processing and cooling) ได้มีการศึกษาถึงปัจจัย processing และ cooling ที่มีผลต่อการกักความร้อนของผักและผลไม้กระป๋อง โดยพบว่าในการ cooling ถ้าอุณหภูมิในอาหารกระป๋องยังคงสูงอยู่หลังจากผ่านการ cooling แล้วจะมีผลต่อการกักความร้อนเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตามได้มีข้อเสนอแนะเกี่ยวกับความรุนแรงของ processing ก่อนข้างจำกัด เนื่องจากไม่สามารถลดอุณหภูมิและเวลาในการฆ่าเชื้อให้ต่ำกว่าจุดที่จำเป็นต้อง sterilize ได้(Hartwell, 1951)

3. คุณลักษณะของภาชนะบรรจุ

3.1 องค์ประกอบของแผ่นเหล็ก แผ่นเหล็กที่ใช้ทำแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกควรเป็นแผ่นเหล็กชนิดที่มีคาร์บอนต่ำ ซึ่งมีธาตุต่างๆเจือปนอยู่มากและได้มีการกำหนดปริมาณธาตุต่างๆที่ยอมให้เจือปนได้ในแผ่นเหล็กคำที่จะนำมาเคลือบดีบุก ให้เป็นตามเกณฑ์มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก(สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม, กระทรวงอุตสาหกรรม, มอก. 16-2524) สำหรับธาตุต่างๆ ที่เจือปนพบว่ามีธาตุซัลเฟอร์ ทองแดง และฟอสฟอรัส ที่มีผลต่อการเร่งการกักความร้อนให้สูงขึ้น ส่วนธาตุอื่นๆ ไม่มีผลมากนัก (Chatterji and Lange, 1986)

3.2 ความหนาดีบุกที่เคลือบ เมื่อความหนาชั้นดีบุกที่เคลือบเพิ่มขึ้น แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกจะมีความต้านทานต่อการกักความร้อนเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากพื้นที่ผิวแผ่นเหล็กจะถูกปกคลุมด้วยชั้นดีบุกได้ดีกว่า แต่อย่างไรก็ตามความต้านทานต่อการกักความร้อน หรืออายุการเก็บที่เพิ่มมากขึ้นไม่ได้เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความหนาของดีบุกที่เคลือบเสมอไป เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงตัวแปร(variables)ต่างๆ ที่ไม่อาจควบคุมได้(Hoar, Hedges and Barry, 1965)

3.3 ความสม่ำเสมอของดีบุกที่เคลือบ ดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กจะมีส่วนที่ไม่ต่อเนื่องกันเรียกว่า รูพรุน(pores) ส่วนที่ไม่ต่อเนื่องกันอาจเกิดขึ้นทั้งในชั้นดีบุกและชั้นโลหะผสม (compound layer) รูพรุนเหล่านี้อาจมองไม่เห็นด้วยตาเปล่า แต่มีผลต่อสมบัติแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก โดยอาจไปลดสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนของชั้นดีบุกที่เคลือบ(Chatterji and Lange, 1986) ความสม่ำเสมอของชั้นดีบุกที่เคลือบจะมีความสัมพันธ์กับความหนาของดีบุก โดยรูพรุนจะมีจำนวนมากขึ้นเมื่อความหนาของชั้นดีบุกลดลง

3.4 การเคลือบแล็กเกอร์ ทำให้อัตราการกัดกร่อนลดลง เนื่องจากแล็กเกอร์ไปขัดขวางการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างโลหะกับอาหาร ดังนั้นถ้าจำนวนชั้นแล็กเกอร์หรือความหนาของแล็กเกอร์เพิ่มขึ้น อัตราการกัดกร่อนยิ่งลดลง(Greger and Baier, 1981)

ชนิดของแล็กเกอร์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมอาหารมีดังนี้ คือ

1. Oleoresinous เป็นแล็กเกอร์ที่ทำจาก natural gums และ resins แบ่งออกได้เป็น 2 ชนิดคือ

1.1 "R"-enamel เป็นแล็กเกอร์ที่ใช้เคลือบกระป๋องบรรจุผักและผลไม้ที่มีสีตามธรรมชาติจำพวก anthocyanins เช่น cherries ผลไม้พวกนี้ถ้าบรรจุในกระป๋องเคลือบดีบุก ดีบุกที่ละลายออกมาจะเกิดการฟอกสีทำให้ผลไม้มีสีซีด

1.2 "C"-enamel เป็นแล็กเกอร์ที่มีส่วนผสมของ zinc oxide ซึ่งสามารถป้องกันการเกิด "black sulfide" ได้

2. Phenolics เป็นแล็กเกอร์ที่ใช้กับผลิตภัณฑ์อาหารทะเลและเนื้อสัตว์ แล็กเกอร์ชนิดนี้ทนต่อการเปลี่ยนแปลงได้ดีกว่า Oleoresinous แต่มีความยืดหยุ่นต่ำมาก และทำให้สีและรสชาติอาหารเปลี่ยนแปลง

3. Epoxy เป็นแล็กเกอร์ที่ทนความร้อนสูงๆ ได้ดี และมีความยืดหยุ่นสูงไม่ทำให้เกิดรสชาติที่ผิดปกติขึ้นในอาหาร โดยทั่วไปจะมีการนำ Epoxy ไปผสมกับ Phenolics เพื่อให้ได้สมบัติของแล็กเกอร์ที่มีความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น และเหมาะสมต่อการใช้บรรจุอาหารได้หลายชนิด เช่น ปลา ผัก และผลไม้

4. Vinyl เป็นแล็กเกอร์ที่ใช้เคลือบทับ Oleoresinous หรือ Phenolics โดยมักลักษณะเป็น double coating มักใช้กับอาหารที่มีการกัดกร่อนสูง แต่ไม่ทนต่อความร้อนจึงเหมาะที่จะใช้กับผลิตภัณฑ์ที่ฆ่าเชื้อที่อุณหภูมิต่ำ

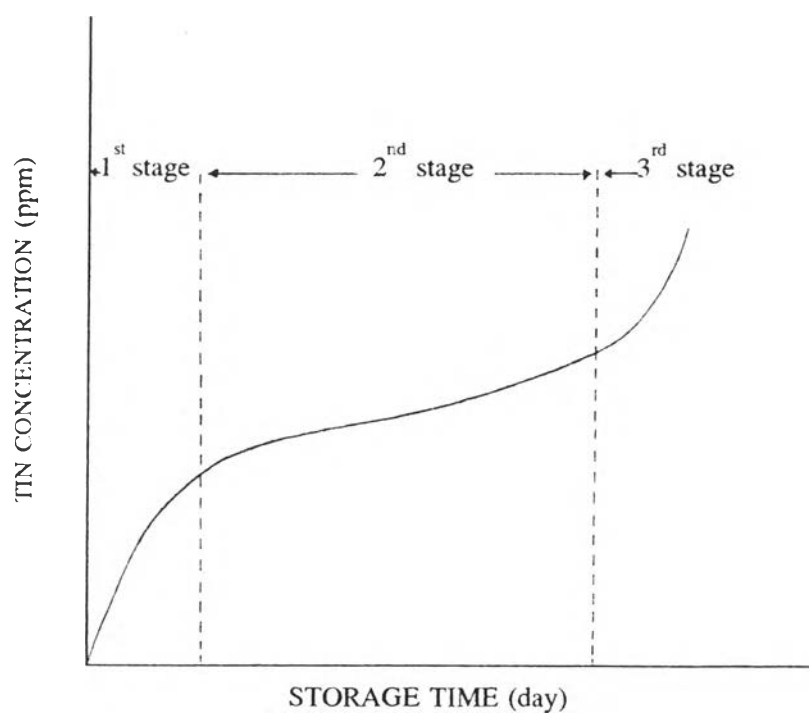
4. อุณหภูมิและระยะเวลาการเก็บ

ที่อุณหภูมิสูงขึ้นอัตราการสลายตัว(degradation) ของผลิตภัณฑ์จะเกิดได้เร็วขึ้น ทำให้สามารถเร่งการกักกร่อนให้เกิดได้เร็วขึ้น เช่น การสลายตัวของกรดแอสคอร์บิกจะให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัว คือ dehydroascorbic acid, diketogulonic acid และ furfural ซึ่งสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกักกร่อนให้เกิดได้เร็วขึ้น(Mahadevieh et al., 1975) ฉะนั้นในการเก็บผลิตภัณฑ์อาหารกระป๋องไว้ที่อุณหภูมิสูงจะทำให้มีการละลายดีบุกสูงขึ้น และมีอายุการเก็บผลิตภัณฑ์สั้นลง(Khaidutov and Shabaklieva, 1983) Nagy, Rouseff และ Ting(1980) ได้ศึกษาอัตราการละลายของดีบุกในน้ำส้มกระป๋องเมื่อเก็บไว้ที่อุณหภูมิต่างๆกัน พบว่าที่อุณหภูมิการเก็บสูงขึ้นอัตราการละลายดีบุกจะเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับการทดลองของ Brekke และคณะ (1976) ที่ได้ทำการศึกษาในเนคด้ามะละกอกระป๋อง โดยพบว่าเมื่อระยะเวลาการเก็บผลิตภัณฑ์อาหารกระป๋องนานขึ้นปริมาณโลหะหนักในอาหารจะเพิ่มขึ้น แต่อัตราการเพิ่มไม่คงที่ตลอดระยะเวลาการเก็บ(Rouseff and Ting, 1985) Chakravorty และGhosh(1981) กล่าวว่า การเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาการกักกร่อนมิได้มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงกับระยะเวลาการเก็บ แต่จะเพิ่มสูงขึ้นในช่วงแรกและค่อยๆ ต่ำลงเมื่อเวลาผ่านไป ดังแสดงในรูปที่ 2.3 โดยสามารถแบ่งปฏิกิริยาการกักกร่อนที่เกิดขึ้นเป็น 3 ระยะ(Mannheim and Passy, 1982)

ระยะที่ 1 ปฏิกิริยาการกักกร่อนจะเกิดขึ้นสูงและเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากมีการรีดิวซ์ของออกซิเจนและ depolarizers อื่นๆ แต่ไม่ได้มีการระบุถึงรายละเอียดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ระยะนี้เกิดในช่วง 4-15 วันหลังการบรรจุ หรือเกิดขึ้นในช่วงระยะเวลาที่นานกว่านี้ขึ้นกับชนิดของอาหาร

ระยะที่ 2 ปฏิกิริยาการกักกร่อนจะต่ำลงและเพิ่มช้ามากจนเกือบคงที่ เป็นระยะที่มีช่วงเวลาการเกิดนานที่สุด ทั้งนี้ขึ้นกับชนิดของอาหารที่บรรจุ การกักกร่อนในระยะนี้ทำให้ชั้นเหล็กกล้าสัมผัสกับอาหารมากขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากการละลายของดีบุกทำให้รูพรุนและรอยขีดข่วนที่มีอยู่ขยายตัวถึงชั้นเหล็กกล้า

ระยะที่ 3 ปฏิกิริยาการกักกร่อนกลับเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากชั้นเหล็กกล้าสัมผัสกับอาหารเป็นพื้นที่กว้างขึ้นทำให้มีการละลายของดีบุกและเหล็กสูงมาก อาหารที่เกิดการกักกร่อนในระยะนี้ไม่เป็นที่ยอมรับของผู้บริโภค และเป็นช่วงของอาหารที่หมดอายุการบริโภค



รูปที่ 2.3 ลักษณะการกักคร่อนในกระป๋องบรรจุอาหาร
ที่มา : Mannheim และ Passy(1982)