

Problematika korózie a použitia konzervových plechoviek

I. KAČEŇÁK

Ú v o d

V roku 1960 uplynulo 150 rokov od vynálezu konzervovej plechovky. Udalosť, ktorá sa neobišla bez retrospektívnych pohľadov na rozvoj technológie výroby tohto zdanlivo jednoduchého obalu, ktorý dokazuje stále úspešne súťažiť i s tými najmodernejšími potravinárskymi obalmi a v obalovej technike má neustále veľký význam. K tomuto jubileu uviedol anglický časopis *The Times Review of Industry* (1) seriál článkov najvýznamnejších svetových odborníkov vo výrobe jemných plechových obalov a o tradičných i aktuálnych aspektoch konzervovej plechovky.

Cieľom balenia je chrániť výrobky pred vplyvom vonkajšieho prostredia, zaistiť neporušenosť výrobkov a v mnohých prípadoch aj ich vonkajšiu úpravu a ochrana proti kontaminácii z vonkajšieho prostredia. Pri obehu tovaru je jeho funkciou zaistenie zabalených výrobkov voči mechanickým a klimatickým vplyvom prepravy.

Výroba jemných plechových obalov sa hlavne od konca 2. svetovej vojny znahonásobila. Technológia výroby týchto obalov sa u nás teraz prakticky nelíši v ničom od najvyspelejších západných štátov. Súčasne s rozvojom výroby konzervovej plechovky vzrastá i množstvo konzervovaných potravín; má stále stúpajúcu tendenciu a tento trend sa drží stále. Vďaka novým poznatkom z odboru konzervácie sa na svetovom trhu čoraz častejšie objavujú nové druhy konzervovaných výrobkov. Hlavnými nositeľmi tohto rozvoja sú USA, ZSSR, Anglicko a NSR.

Svetová výroba konzervovaných potravín bola v priebehu roku 1958 18 mil. ton a každým rokom sa zvyšuje priemerne o 5 %.

Konzervované potraviny v 19. storočí používali prevažne prieskumné expedície a armády. No už koncom minulého storočia nastal prudký rozvoj konzervárstva v mnohých štátoch, zvlášť v USA. Hlavnými konzervovanými výrobkami bola zelenina, mlieko, ryby, mäso a ovocie. Najväčšieho rozmachu dosiahol konzervársky priemysel začiatkom nášho storočia v USA, Anglicku, Švajčiarsku a Holandsku, vďaka rozvinutému mliekárenskému priemyslu.

Výroba a charakteristika konzervových plechoviek

Konzervové plechovky sa dnes vyrábajú v prevažnej miere z troch druhov plechu:

1. z pocínovaného oceleového plechu — „biely plech”,
2. z lakovaného pocínovaného oceleového plechu,
3. z hliníkového plechu.

Z nich zatiaľ najväčšie použitie má „biely plech”, ktorý je obojstranne pocínovaný s rôznou vrstvou cínu a s rôznou celkovou hrúbkou. Konzervové plechovky z pocínovaného plechu sa u nás vyrábajú tromi spôsobmi. Sú to tzv. plechovky značky „Bliss”, „Bax” a plechovky vyťahované. Prvé dva druhy sa skladajú z dna, plášťa a veka, plechovky vyťahované majú plášť i dno z jedného kusa plechu. Plechovky bývajú opatrené rôznymi druhmi laku, u nás najčastejšie tzv. zlatolakom — olejovým lakom z kopálovej živice. Najnovšie sa u nás i v zahraničí s úspechom začínajú používať laky z epoxidových živíc.

Pre výroby konzervových plechoviek sa používajú plechy s hrúbkou od 0,1–0,6 mm. Fólie — pod 0,1 mm sa používajú hlavne na výrobu túb, v kozmetickom priemysle atď.

Jediným budúcim výrobcom plechov budú u nás Východoslovenské železiarne. Plech sa tam vyrába valcovaním, cínuje sa ponorovaním v kúpeli roztaveného cínu. Vrstva naneseného cínu na oboch stranách býva v rozmedzí 25–35 g/m². Podľa vrstvy cínu na plechu sa plechy delia na 3 skupiny:

1. do 27 g cínu/m² — plechy so slabou vrstvou cínu,
2. od 27–39 g cínu/m² — plechy so strednou vrstvou cínu,
3. od 40–47 g cínu/m² — plechy so silnou vrstvou cínu.

Vrstva cínu sa volí podľa toho, na aký druh plechovky sa ešte ďalej plech spracuje (lakovanie) a podľa druhu potraviny, ktorou sa budú plniť. Pri sterilizácii hotových konzerv môžu vzniknúť vnútri plechovky šedočierne matné škvrny. Ich tvorba (mapovanie) je v značnej miere závislá od vrstvy cínu. Pre čím menšiu vrstvu cínu hovorí ekonomické hľadisko, pre hrubšiu lepšia uchovateľnosť náplne. V praxi sa volí kompromis a vyrábajú sa plechy so strednou vrstvou cínu. Zahraničné plechy (Francúzsko, NSR, Holandsko) použité na výrobu plechoviek u nás, majú 27–28 gramov cínu na m². Elektrolytické cínovanie dovoľuje vyrábať plechy so značne tenšou vrstvou cínu. Ich výroba bude zavedená v blízkej budúcnosti aj vo VSŽ.

Korózia konzervových plechoviek

Jedným z faktorov, ktoré majú podstatný vplyv na uchovanie akosti potravín, je korózia konzervových plechoviek. Sledovanie tohto javu zasahuje do širokého okruhu základných vedných disciplín, často dosť odľahlých: fyziky tuhých látok, metalurgie, fyzikálnej chémie, klimatológie, mikrobiológie a pod. Náuka o korózii je pomerne mladý vedný odbor, ktorý sa však vzhľadom na svoj značný národohospodársky význam stáva rýchle aktuálnym i v potravinárskom priemysle.

Tažko je vyčíslieť straty, vzniknuté koróziou v národnom hospodárstve. Sú to obrovské sumy a údaje o ich výške sa často veľmi líšia. Bežne sa však odhaduje, že 0,5 % ocele sa ročne stráca koróziou.

Celý rad autorov sa zaoberá vplyvom rôznych zložiek potravín na vnútorný povrch plechoviek v závislosti od teploty, kyslosti, obsahu cukrov, bielkovín, solí atď. Iní sa zaoberajú vplyvom atmosféry na vonkajší povrch plechoviek.

Napr. Böröczné (2) sa zaoberala sledovaním korózie v náleve jemných uhoriek a zistila, že prítomnosťou cukru a benzoátu sodného sa znížil účinok korózie o 50 %. Inhibičný účinok samotného cukru resp. benzoátu sodného sa prejavil znížením účinku korózie o 30 %.

Lát (3) hodnotil konzervy z hľadiska ich výroby a za určujúce faktory, ktoré majú vplyv na ich kvalitu, stanovil výber suroviny, výrobnú technológiu, obalový materiál a ošetrovanie konzerv po výrobe. Uvádza, že používaný zlatolák nevyhovuje pre dlhodobé skladovanie mäsových konzerv dlhšie ako 4 roky a to ešte musia byť v priebehu skladovania dvakrát ošetrované. Dalej možno spomenúť Žáka (6), Čurdu (4), Reinischa (5) a ďalších, ktorí tak isto riešili čiastkové problémy tohto odboru.

Najdôležitejšie z hľadiska korózie plechoviek sú tekuté potraviny. U týchto môže koróziu zvýšiť i kyslíčnik siričitý, ktorý sa používa na ochranu proti plesniam a baktériám. Zníženie obsahu kyseliny askorbovej vplyvom oxidácie kovom je tiež dôležitý faktor. Z týchto príčin sú vhodné pocínované plechovky opatrené lakom, odolným voči kyselinám, resp. voči síre. Pre mlieko napríklad sa odporúča nehrdzavejúca oceľ a hliník.

Príčinou chemických bombáží, perforácií, kovovej chuti, t. j. príčinou korózie vo vnútri plechovky sú zložité chemické a elektrochemické pochody, spôsobované narušovaním oboch kovov (cín a železo) potravinami a vzájomným pôsobením železa a cínu, ako aj ich nečistôt a potravinových zložiek. Význam cinového povlaku nie je však založený len na princípe mechanickej ochrany kovu voči korózii. Hlavný význam cinového povlaku na oceľovom plechu je v elektrochemickej ochrane železa cínom. Cín tvorí so železom nakrátko spojený galvanický článok, v ktorom je cín obyčajne anódou a železo katódou. Elektrické potenciály oboch kovov a tiež aj intenzita prechádzajúceho elektrického prúdu a rýchlosť korózie sa mení s povahou elektrolytu, ktorým je konzervovaná potravina. Potenciálové zmeny oboch elektród môžu mať za následok i zmenu smeru prúdu tzv. polarizáciu, takže železo je potom anódou a cín katódou. Rozpúšťanie cínu (anóda) nie je nebezpečné vzhľadom k polarizácii. Keď je však anódou železo, vplyvom zloženia potraviny vyvíja sa intenzívne vodík, čo spôsobuje bombáže resp. deformácie plechovky a znehodnotenie celého jej obsahu.

Lakové vrstvy sú dobrou ochranou plechovky proti tvorbe sulfitických tmavých škvrín, ktoré vznikajú reakciou cínu so sirovodíkom. Úloha lakovej vrstvy nie je ešte dostatočne vysvetlená. V niektorých prípadoch lakovanie koróziu urýchľuje. Predpokladá sa, že v dôsledku pórovitosti lakového náteru sa poruší cínová vrstva a tak sa znižuje anodická ochrana železa cínom. Lak môže mnohokrát pôsobiť ako depolarizátor (napr. u jahodového kompótu).

Hlavnou príčinou obťažného vysvetľovania priebehu reakcií, ktoré sú príčinou korózie, je ich komplexnosť, na ktorú má vplyv celý rad činiteľov, z ktorých ani jeden nemožno určiť za rozhodujúci.

Medzi najdôležitejšie vlastnosti, ktoré charakterizujú tú-ktorú potravinu, patria: obsah kyselín, cukrov, bielkovín, solí a síry. Stručne o ich vplyve na konzervovú plechovku:

Vplyv kyslosti náplne: So znižujúcim sa pH konzervovanej potraviny sa zvy-

šuje korózia bieleho plechu. Podstatný vplyv má aj druh kyseliny, jej koncentrácia a prípadne prítomnosť iných látok. Súhrnne možno povedať, že rôzne kyseliny pôsobia na koróziu rôzne, pravdepodobne preto, že jednak menia smer prúdu v galvanickom článku cín-železo, jednak tým, že majú rôznu schopnosť tvoriť s cínom komplexné ióny, takže rôzne ovplyvňujú polarizáciu a tým elektrochemickú ochranu železa cínom (7).

Vplyv cukrov: Niektorí autori považujú cukry za spomaľovače, iní za urýchľovače korózie. Všeobecne však prevláda názor, že urýchľovanie alebo spomaľovanie korózných dejov, pripisovaných cukrom, spôsobujú nečistoty, ktoré obsahujú, z ktorých hlavne kyslíčnik siričitý môže spôsobiť značné škody.

Vplyv bielikovín, solí, síry a vzduchu: Bielikoviny pôsobia v niektorých prípadoch ako spomaľovače korózie. Menia potenciály kovov, následkom čoho železo stráca svoj nežiadúci anodický charakter, stane sa katódou, čím je plechovka chránená elektrochemicky pred koróziou. Soľ (2) urýchľuje koróziu bieleho plechu. Pokusy s prídavkom soli ku kyslým roztokom ukázali, že soľ spomaľuje rozpúšťanie cínu, ale urýchľuje oveľa nebezpečnejšie rozpúšťanie železa. Síra sa môže dostať do konzervovaného ovocia napr. z postreku stroinov počas vegetácie (7). Zmenšuje pravdepodobne anodickú polarizáciu, čo má za následok, že železo je k cínu anodické. Zdá sa, že jej význam je z hľadiska korózie u obyčajných i lakovaných plechoviek značný. Kyslík (7) urýchľuje rozpúšťanie cínu. Obvyklé množstvo kyslíka, ktoré zostane v potravine a v plechovke po blanširovaní a evakuovaní, nemá škodlivé následky, vedie len k rozpusteniu malého množstva cínu. Veľké množstvo vzduchu v plechovke alebo prístup vzduchu do plechovky pri nedostatočnom uzávere môže spôsobiť úplné odcínovanie plechu a perforáciu.

Zatiaľ u nás nedoceneným obalovým materiálom pre výrobu konzervových plechoviek je hliník, prípadne jeho zliatiny. Je odolný voči korózii, čoho princíp spočíva vo vytvorení vrstvy kyslíčnika, umele alebo samovoľne, na povrchu kovu, a tým ochrana pred ďalším znehodnotením. Umele sa vytvára vrstva kyslíčnika anodickým okysličovaním, ktorým sa môžu vytvoriť rôzne hrubé vrstvy kyslíčnika — tento pochod sa nazýva eloxovanie.

Hliníková fólia buď samotná, alebo v kombinácii s inou obalovinou (papierom, plastickými hmotami) je ideálnym obalovým materiálom, ktorý neprepúšťa svetlo, vzduch ani vlhkosť. Výhodné je baliť najmä ovocie do hliníkových fólií, čím si udržuje čerstvosť ako i vysokú výživnú hodnotu počas dlhodobého skladovania. Jediným problémom jeho širšieho zavedenia je jeho vyššia cena. Hliník sa veľmi rozrušuje alkáliami a soľou, čím je obmedzené jeho použitie. Nachádza uplatnenie v priemysle mliekárenskom, mäsovom, pivovarníctve, cukrovarníctve, rybnom priemysle, pri výrobe bezalkoholických nápojov atď.

Jednou z málo preskúmaných oblastí účinku korózie je mikrobiálna korózia (9). Je spôsobovaná rôznymi druhmi baktérií a plesní. Z baktérií, ktoré pri tomto druhu korózie najviac účinkujú, sú sírne a železité baktérie, ktoré svojimi agresívnymi produktami metabolizmu rozrušujú kovy. Je známe zo základov mikrobiológie, že tento druh korózie sa uplatňuje vo vlhkých a teplých prostrediach (plesne), ktoré sú optimálnymi podmienkami pre rast a vývoj mikroorganizmov.

U konzervových plechoviek sa môžu uplatňovať aeróbné (poškodenie plechovky) i anaeróbné (pri nedostatočnej sterilizácii) druhy mikroorganizmov a tieto potom svojím špecifickým účinkom pozmeňujú konzervované potraviny

a tým môžu byť zároveň príčinou korózie. Korózia na povrchu konzervových plechoviek sa prejavuje pri vysokých vlhkostiach (90–100 % r. v. v.) a pri teplotách 25–35 °C. Pôsobí jednak na kvalitu náplne, jednak na estetický vzhľad konzervovej plechovky. Na tomto poli je ešte veľmi mnoho nevyriešených problémov; úlohou výskumu v potravinárskom, špeciálne konzervárskom priemysle je zamerať sa na zamedzenie strát spôsobených mikrobiálnou koróziou.

Vyriešenie akéhokoľvek problému súvisiaceho s koróziou je pre naše národné hospodárstvo veľkým prínosom, pretože v konečnom dôsledku sa prejaví ako zisk. Je možné, že v mnohých prípadoch povedie uplatnenie nejakého poznatku k zvýšeniu ceny výrobku, ktoré však bude podstatne nižšie, než zvýšenie jeho celospoločenskej hodnoty, čo iste možno vhodným spôsobom vyjadriť.

S ú h r n

Clánok stručne oboznamuje o zaužívaných metódach výroby konzervových plechoviek. Rozoberá problematiku ich korózie vplyvom charakteru náplne i vplyvom klimatických podmienok.

L i t e r a t ú r a

1. The Times Review of Industry, VIII. 1960.
2. Böröczné, Szabó M.: Kéki Közlemények, 1 ev., 1966.
3. Lát J.: Průmysl potravin, 7, 1966.
4. Curda D.: Průmysl potravin, 2, 1965.
5. Reinisch H. H.: Die neue Verpackung, 3, 1965.
6. Žák J.: Obaly, 6, 1966.
7. Obaly a obalové hmoty v potravinárskom priemysle, SNTL, Praha 1959.
8. Beran K., Sikyta B., Současný stav a perspektivy oboru techn. mikrobiologie, Návrh správy pre ÚV KSČ.
9. Blahník R., Zanolá V., Mikrobiální koroze, SNTL, Praha 1963.

Проблематика коррозии с применением консервных жестянок

Выводы

Статья в короткости знакомит читателей о применяемых методах производства консервных жестяных банок. Разбирает проблематику их коррозии действием характера содержания и действием климатических условий.

Problems of the corrosion and use of cans

Summary

A short survey in used methods of cans production. The analysis of their corrosion problems by climatic conditions.