مروری بر مواد و پوشش‌های داخلی قوطی‌های کنسرو جهت بسته‌بندی

راضیه ثانی [1*]، میترا زارع [2]

تاریخ دریافت مقاله: اردیبهشت ماه ۱۳۹۷

تاریخ پذیرش مقاله: آذرماه ۱۳۹۷

چکیده

علم بسته‌بندی در صنایع غذایی، دانش نگهداری مواد غذایی در بسته‌بندی‌هایی است که بتواند غذاها و یا نوشیدنی‌ها را بدون تغییر در طعم، رنگ و همچنین عاری از هر گونه عامل بیماری‌زا نگهداری کند. یکی از انواع بسته‌بندی‌های مطرح در این صنعت، بسته‌بندی در قوطی فلزی است. برای ساخت این قوطی‌ها از فلزات خاصی استفاده می‌گردد. قوطی‌های فلزی معمولاً با لایه‌ای از ماده پلیمری پوشش داده می‌شوند تا فلز تحت تأثیر غذا قرار نگیرد، زیرا مواد غذایی با قدرت اسیدی زیاد باعث پیشرفت خوردگی با بدنه فلزی می‌شوند. خوردگی فلز می‌تواند سبب نشت از قوطی و در نهایت گندیدگی، فساد غذا و یا نوشیدنی گردد. ایجاد پوشش پلیمری از واکنش‌های خوردگی بین غذا و بدنه فلزی جلوگیری می‌کند. مقاله حاضر، مروری است بر فلزات مطرح در صنعت بسته‌بندی مربوط به قوطی‌های کنسرو و همچنین پلیمرهایی که به عنوان پوشش بر روی فلز استفاده می‌گردند.

واژه‌های کلیدی

قوطی کنسرو، پوشش فلزی، پوشش پلیمری

۱- مقدمه

امروزه به وسیله دانش و فن آوری بسته‌بندی می‌توان نوشیدنی‌ها و مواد غذایی را ماه‌ها و یا سال‌ها، بدون آنکه طعم، مزه و یا رنگ آن تغییر کند، بسته‌بندی کرد[۹]. "بسته‌بندی به معنای ساخت، تهیه، تعبیه ظرف یا محافظی است که سلامت کالای مظروف یا محتوی خود را در فاصله زمانی بعد از برداشت، تولید و در مرحله حمل و نقل، انبارداری و توزیع، تا مصرف نهایی حفظ کرده و از صدمات احتمالی فیزیکی یا شیمیایی آن جلوگیری کند"[۱].

تهیه و ساخت قوطی فلزی برای نگهداری مواد غذایی، در کشور ما از سال ۱۳۰۷ شمسی توسط شخصی به نام درخشان مورد توجّه قرار گرفت. تولید قوطی فلزی به طور دستی با استفاده از قیچی، دستگاه برش، لوله کن و ... در سال ۱۳۰۹ شمسی انجام شد[۱].

درخشان از مهاجران ساکن شوروی بود. پس از انقلاب اکتبر به ایران بازگشت و با استفاده از تجربیات خود، اولین خط تولید و یا کارگاه ابتدایی قوطی‌سازی در ایران را، راه انداخت. او با استفاده از ظروف خالی بنزین شرکت نفت و مسطح کردن آن‌ها با دست، ورق به دست آمده را از داخل قلع مذاب عبور داده و از آن قوطی می‌ساخت. نظر به اینکه بسیاری از موادی که در قوطی‌های بسته‌بندی فلزی نگهداری می‌شوند، بسیار فعال بوده و در مدّت زمان کوتاهی با محتوای قوطی واکنش نشان داده و سبب خوردگی می‌گردند، با قرار دادن یک لایه نازک از جنس مواد پلیمری بین بسته و محصول، مانع فرآیند شیمیایی می‌شوند. در سال ۱۳۳۶ شمسی ورق لاک

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران.

(× نویسنده مسئول: sani.razieh@gmail.com)

۲- مربی، گروه مهندسی پلیمر، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز،ایران(zare2006@yahoo.com).

اندود و قوطی آماده از خارج وارد ایران شد و در سال ۱۳۴۴ لاک‌زنی خودکار امروزی در ایران برای نخستین بار نصب و مورد بهره‌برداری قرار گرفت[۲]. امروزه خط تولید قوطی‌های کنسرو به این صورت است که قوطی‌های کنسرو یا به صورت سه تکه شامل یک بدنه و دو درب در دو طرف قوطی و یا به صورت دو تکه و سرباز تهیه می‌گردند. در قوطی‌های سه تکه ابتدا به وسیله فرآیند شکل‌دهی، بدنه استوانه‌ای فرم داده می‌شود. روی تمام سطوح قوطی قبل از شکل‌دهی با پوشش آلی پلیمری مناسب پوشش داده می‌شود. قوطی‌های دو تکه که شامل بدنه (بدون درز) و درب می‌شوند، بعد از فرآیند شکل‌دهی، پوشش پلیمری مناسب اعمال می‌گردد [۲-۳]. شکل(۱) قوطی‌های دو تکّه و سه تکّه را نشان می‌دهد. انتخاب نوع پوشش آلی پلیمری یا پوشش آلی، وابسته به نوع مواد غذایی بسته‌بندی شده، شرایط نگهداری و زمان ماندگاری مواد غذایی می‌باشد. همانگونه که مطرح گردید قوطی‌های کنسرو معمولاً از جنسی انتخاب می‌شود که در برابر خوردگی مقاوم باشد. علاوه برآن، این قوطی‌ها معمولاً با یک لایه پوشش آلی و پلیمری پوشش داده می‌شوند، تا آن‌ها تحت تأثیر غذا قرار نگیرند.

شکل ۱- قوطی فلزی دو تکه و قوطی فلزی سه تکه [۲].

مثلاً غذایی با قدرت اسیدی زیاد و وجود اجزای اسیدی در ترکیبات آن، می‌تواند باعث پیشرفت خوردگی فلز قوطی با مواد غذایی گردد. خوردگی فلز می‌تواند سبب آزاد شدن هیدروژن در داخل قوطی و در پی آن بادکردگی قوطی فلزی و در نتیجه سوراخ شدن و نشت از قوطی شود[۴و۱۰]. همچنین فرآیند خوردگی و نشت می‌تواند سبب گندیدگی و فاسد شدن غذا شود[۴و۱۰]. وجود لایه پوشش پلیمری، از واکنش خوردگی بین فلز قوطی و غذا که می‌تواند مثلاً سبب تغییر رنگ و یا مزه غذا شود، جلوگیری کند[۱۰]. امروزه از استانداردهای خاص جهت تهیه پوشش‌های پلیمری مناسب استفاده می‌گردد[۵، ۷ و ۱۱].

در این مقاله، ابتدا مروری بر فلزات مورد استفاده برای تهیه قوطی فلزی جهت بسته‌بندی و پوشش‌های پلیمری مطرح بر روی بدنه داخلی یا خارجی این قوطی‌ها، و سپس مزایا و معایب قوطی‌های کنسرو، بررسی می‌گردد.

۲- مزایا و معایب بسته‌بندی در قوطی‌های فلزی

قوطی‌های نگهداری مایعات و یا مواد غذایی از سه ماده مختلف ساخته می‌شوند [۱، ۱۰ و۱۲]. نوع اول از جنس فولاد است. به طور کلی، اولین نوع ورق فولادی، فولاد با درصد کربن کم است. این نوع فولاد در برابر خوردگی مقاوم‌تر از بقیه ورق‌های فولادی است. به دلیل مقاومت خوب در برابر خوردگی از این ورق برای بسته‌بندی مواد غذایی و یا میوه‌های که اسیدی هستند، استفاده می‌گردد[۱، ۱۰و۱۲]. از انواع ورق‌های فولادی دیگری که برای بدنه قوطی کنسرو استفاده می‌شود با نام‌های MR ، MC و MS [۱] شهرت دارند[۱، ۱۰و۱۲]. جدول (۱) ترکیبات شیمیایی انواع مختلف ورق‌های فولادی برحسب درصد وزنی را نشان می‌دهد، (با توجّه به داده‌های جدول حرف a بیانگر مقدار غیرقابل اندازه‌گیری است) [۱]. جدول(۲)، کاربرد انواع فولادهای مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی را نشان می‌دهد[۱].

۱- اسامی MS ، MR ، MC نام‌های تجاری ورق‌های فولادی مورد استفاده می‌باشد.

جدول۱- ترکیبات شیمیایی انواع مختلف ورق فولاد بر حسب درصد وزنی[۱].

عناصر ٪	L %	MS %	MR %	MC %
منگنز	۰/۶	۰/۶	۰/۶	۰/۶
کربن	حداکثر ۰/۱۲	اکثر ۰/۱۲	حداکثر ۰/۱۲	حداکثر ۰/۱۲
فسفر	۰/۰۱۵	۰/۰۱۵	۰/۰۲	۰/۱۱
گوگرد	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	حداکثر ۰/۰۵
سیلیکان	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱
مس	۰/۰۶	۰/۲	۰/۲	۰/۰۱
نیکل	۰/۰۴	اکثر ۰/۰۴	a	a
کرومیم	۰/۰۶	۰/۰۶	a	a
مولیبدن	۰/۰۵	۰/۰۵	a	a
آرسنیک	۰/۰۲	۰/۰۲	a	a

جدول ۲- کاربرد انواع فولاد مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی[۲].

گروه ماده غذایی حساس	خصوصیات انواع مواد غذایی	انواع مواد غذایی	نوع فولاد
خوردگی زیاد	مواد غذایی اسیدی حاوی رنگ طبیعی	آب سیب، توت فرنگی، گیلاس، آلو خشک	L
خوردگی متوسط	سبزی‌های اسیدی و میوه‌های اسیدی	کلم ترش	MS
خوردگی کم	فرآورده‌های کم اسیدی	زردآلو، انجیر،گرپیفروت ذرّت،نخودسبز،گوشت و ماهی	MR MR,MC
فاقد خوردگی	محصولات خشک شده محصول خام	آجیل شور،مواد غذایی منجمد شده	MR,MC

برای تهیه ورق فولادی با ضخامت خاص، از روش‌های نورد گرم و سرد استفاده می‌شود[۱]. عموماً ضخامت ورق فولادی بعد از فرآیند نورد، وابسته به کاربرد قوطی فلزی در محدوده ۰/۵ mm – ۲۵/. می‌باشد[۱]. بعد از فرآیند نورد، نوار فولادی از حوضچه‌های محلول قلیایی عبور داده می‌شود تا چربی‌زدایی گردد[۱]. فلز قلع، دومین ماده‌ای است که (به عنوان پوشش روی فولاد کم کربن) در تهیه قوطی‌های کنسرو از آن استفاده می‌شود[۱۰و۱۲]. ضخامت پوشش قلع حدود ۰/۵-۲µm است که یا در هر دو طرف ورق و یا فقط در سطح داخلی ورق پوشش داده می‌شود [۱۰و۱۲].

خلوص قلع مصرفی برای تهیه پوشش قوطی فلزی نباید کمتر از ۹۹٪ باشد. میزان ارسنیک[1] و سرب موجود در آن نیز نباید از محدوده ۰/۰۰۵-۰/۰۰۲ درصد وزنی تجاوز نماید[۱].

قلع اندود کردن ورق فولادی به وسیله دو روش غوطه‌وری و آبکاری الکتریکی انجام می‌گردد[۱و۸]. ورق‌هایی که روی آن‌ها پوشش قلع داده می‌شود به ورق‌های ETP[2] و TP[3] شهرت دارند. به دلیل قیمت زیاد فلز قلع، همچنین مضرّات این عنصر برای بدن (در صورتی که بیش از حد مجاز وارد بدن گردد)، تحقیق بر روی فولادهای بدون پوشش قلع یا TFS[4] با قابلیت رنگ و لاک‌پذیری مطرح شده است[۱،۱۰و۱۲].

ورق‌های فولادی بدون پوشش قلع، مقاومت به خوردگی کمتری نسبت به ورق‌های پوشش داده شده به وسیله قلع دارند[۱و۱۲]، لذا نیاز به استفاده از لاک یا پوشش پلیمری برای این ورق‌ها ضروری است[۱و۱۰].

فلز دیگری که در ساخت قوطی کنسرو استفاده می‌شود، فلز کروم می‌باشد. کروم به صورت فلز کروم و یا اکسید کروم بر روی سطح ورق فولادی پوشش داده می‌شود تا مقاومت به خوردگی آن را بهبود بخشد[۱و۱۲]. روش پوشش‌دهی کروم بر روی سطح ورق فولادی، آبکاری الکتریکی می‌باشد[۸و۱۰]. ضخامت لایه کروم حدود ۰/۲mm است [۱۰]. این ورق‌ها بنام ECCS[5] شهرت دارند[۱و۱۰و۱۲]. ورق‌های ECCS مقاومت مطلوبی در برابر خوردگی اتمسفری دارند[۱]. زیرا کروم در برابر خوردگی اتمسفری مقاوم است[۲]. ورق‌های TP و ECCS قابلیت لحیم کاری دارند[۹].

1- Arsenic
2- ETP: Electrolytic Tin Plate
3- TP: Tin Plate
4- Tin Free Steel
5- ECCS: Electrolytic Chromium Coated Steel

به غیر از ورق‌های فولادی که با قلع و یا کروم ویا اکسید کروم پوشش داده شده و برای ساخت قوطی‌های کنسرو بکار می‌روند، فلز آلومینیوم نیز در ساخت قوطی‌های فلزی کاربرد دارد[۱ و ۱۰ و ۱۲] .

آلومینیوم سبک و نرم است؛ اما استحکام کمی دارد و قابلیت لحیم‌کاری ندارد[۱، ۱۰و۱۲]. آلومینیوم که در صنایع غذایی استفاده می‌شود دارای عناصر آلیاژی مانند منیزیم، سیلیکان، آهن، منگنز، مس و روی است[۱۲]. خصوصیت بسیار مطلوب آلومینیوم و آلیاژهای آن مقاومت به خوردگی اتمسفری می‌باشد(در اتمسفر هوا دچار واکنش‌های شیمیایی مخرب نمی‌گردد) [۴و۱۲]. هنگامی که آلومینیوم و آلیاژهای آن در معرض هوا قرار می‌گیرند، لایه نازکی از اکسید آلومینیوم روی سطح ایجاد می‌گردد. این فیلم اکسیدی بی‌رنگ، سخت و غیرقابل پوسته شدن، می‌باشد و مواد شیمیایی کمی قادرند آنرا حل کنند[۴و۱۲]. اگر از آلومینیوم برای بسته‌بندی مواد غذایی استفاده گردد، باید سطح آن توسط پوشش پلیمری پوشش داده شود[۱]. دلیل این موضوع انتقال عنصر آلومینیوم از مواد اولیه بسته‌بندی بدون پوشش پلیمری به مواد غذایی است[۱].

۳- پوشش‌های آلی

استفاده از پوشش‌های آلی و یا پلیمری، به طور گسترده در تولید ظروف نگهدارنده مواد غذایی استفاده می‌شود تا از فلز در مقابل خوردگی محافظت کند و از تماس فلز با مواد غذایی جلوگیری نماید. پلیمرهای متفاوتی به عنوان پوشش‌های آلی محافظ استفاده می‌شوند. پلیمرها ترکیباتی با وزن مولکولی بالا هستند که از افزایش تعداد زیادی مولکول کوچک یا با متراکم شدن تعداد زیادی مولکول کوچک با حذف آب، الکل یا مواد مشابه دیگر تولید می‌شوند. واژه پلیمر یک کلمه یونانی است که «پلی» به معنی تعداد زیاد و «مر» به معنی واحد است و بنابراین به معنی تعداد زیادی واحد می‌باشد[۶ و۹]. اجزاء اصلی تشکیل‌دهنده پوشش‌های پلیمری که روی فلز اعمال می‌شود شامل: رزین، عامل پخت، افزودنی‌ها و حلال‌ها (در همهٔ پوشش‌ها حضور ندارند) می‌باشد. فلزات متفاوت به پوشش‌های پلیمری متفاوتی نیاز دارند [۵، ۶ و۱۲].

آنچه این پوشش‌ها را از سایر تولیدات مشابه، متمایز می‌سازد جنبه‌های بهداشتی، فرمول‌بندی و نحوه تولید آن‌هاست، زیرا پوشش‌های یاد شده باید فاقد مواد مضر برای سلامتی انسان بوده و اثری بر طعم، رنگ و بوی مواد غذایی نداشته باشند. هچنین مواد اولیه مورد استفاده در آن‌ها باید مطابق استانداردها و موازین سازمان‌های بهداشت جهانی باشند[۱،۵، ۷ و ۱۱].

پوشش‌های پلیمری بسیار زیادی برای جدار داخلی و یا خارجی قوطی‌های کنسرو به صورت تجاری وجود دارند. این پوشش‌ها در ترکیب شیمیایی، فرایندهای تولید، قیمت و خواص با هم متفاوت هستند؛ اما تعداد معدودی از گروه‌های عاملی شیمیایی برای تولید این رزین‌ها استفاده می‌گردد. تنوع زیاد پوشش‌های رزین به دلیل ترکیب شیمیایی این رزین‌ها است و با افزودن عوامل شبکه‌ای کننده و افزودنی‌ها، این تنوع بیشتر می‌شود[۱۰].

مهم‌ترین قسمت پوشش آلی مواد خوراکی را رزین‌ها تشکیل می‌دهند که به دو فرم طبیعی و مصنوعی در تهیه لاک مورد استفاده قرار می‌گیرند.

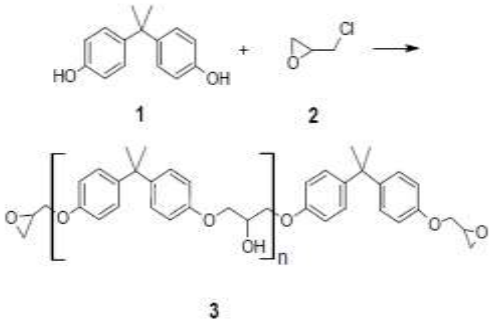
الف- رزین‌های طبیعی نظیر: اولئورزین‌ها[1]، ترکیباتی از صمغ‌های طبیعی و روغن‌های خشک کننده هستند.

ب- رزین‌های مصنوعی نظیر: وینیل‌ها، اپوکسی فنولیک‌ها، وینیل الکل‌ها، فنولیک‌ها، اپوکسی آمین‌ها و آکریلیک‌ها. رزین‌ها در حلال‌ها به صورت محلول بوده و در طول زمان پخت با عمل کیورینگ[2] با ایجاد شبکه‌های محکم و یا عمل پلیمریزاسیون[3] قشر نازکی را بر روی ورق ایجاد می‌نماید[۹]. در ادامه انواع مهم و اصلی رزین‌ها بیان می‌گردد.

1- Oleoresis
2- Curing
3- Bisphenol A-diglycidyl Ether

۳-۱- اپوکسی‌ها

از دهۀ ۱۹۳۰ میلادی تا کنون، رزین‌های بر پایه اپوکسی، معمول‌ترین پوشش برای قوطی‌های کنسرو آلومینیوم و فولاد می‌باشند. در سال۲۰۱۳ میلادی، سهم بازار این پوشش‌ها ۹۵٪ تخمین زده شده است. پوشش‌های اپوکسی از فلزات در مقابل خوردگی محافظت کرده و فلز را در برابر گستره وسیعی از غذاها، گرما و شرایط اسیدی پایدار می‌کنند. به علاوه، آن‌ها به سطوح فلزی مختلف به خوبی می‌چسبند و انعطاف‌پذیری کافی در مدّت زمان فرایند تولید را نشان می‌دهند. شکل (۱) تشکیل رزین‌های اپوکسی بیس فنل A- دی گلیسیدیل اتر[1] (۳) را که از بیس فنل A (BPA.1[2]) و اپی‌کلروهیدرین[3] (۲)، تهیه شده است، نشان می‌دهد. این رزین، معمولی‌ترین پوشش اپوکسی به شمار می‌آید [۱۰].



شکل۲- تشکیل رزین‌های اپوکسی بیس فنل A- دی گلیسیدیل اتر (۳) که از بیس فنل A (BPA.1) و اپی‌کلروهیدرین (۲)، تهیه شده است[۹].

آلیاژهای فراوانی از پوشش‌های اپوکسی تولید شده است که پوشش‌های اپوکسی- فنولیک مهم‌ترین گروه فرعی آن‌ها می‌باشند. دیگر آلیاژهای تهیه شده اپوکسی آمین‌ها، آکریلات‌ها و انیدریدها می‌باشند[۱۰].

در مطالعات محققان[۱۳] تأثیر استریلیزه / پاستوریزه کردن و نگهداری به مدّت طولانی روی مهاجرت آلاینده‌ها از پوشش‌های اپوکسی- فنولیک کنسرو به درون مواد غذایی بررسی گردید. آنالیز کروماتوگرافی[4] عدم مهاجرت بیس فنل F دی گلیسیدیل اتر[5] (BFDGE) از هر دو پوشش A و B را به درون کنسرو گوجه فرنگی و ساردین[6] نشان داد. البته بیس فنل A[7] (BADGE) و مشتق کلره شده و هیدرولیز شده آن در سطوح زیر حد مشخص شده توسط اتحادیه اروپا مشاهده شد. اسپکتروسکوپی[8] مادون قرمز استفاده از رزین‌های اپوکسی- فنولیک را به عنوان پوشش در کنسروهای گوجه فرنگی و ساردین تأیید نمود. عدم حضور ترکیبات مهاجر از پوشش A به درون مواد غذایی آزمایشی، به دلیل شرایط کمتر تهاجمی مراحل پاستوریزه کردن نسبت به مراحل استریلیزه کردن در کنسرو ساردین می‌باشد. میکروسکوپ نیروی اتمی[9] (AFM) هیچ علامتی از تخریب پوشش‌های داخلی در تماس با مواد غذایی را نشان نداد[۱۳]. در مطالعات محققان[۱۴] مکانیسم تخریب پوشش مقاوم در برابر خوردگی اپوکسی- فنولیک کنسروها بررسی شد. نتایج تغییری در شیمی گروه‌های عاملی نشان نداد و اجزای یونی تأثیر قابل ملاحظه‌ای در مکانیسم تخریب پوشش‌ها نداشتند[۱۴].

۳-۱-۱- راهکاری برای پوشش‌های اپوکسی

پوشش‌های اپوکسی مزایای زیادی مانند کاربرد وسیع، پایداری بالا، فرایندپذیری خوب و قیمت پایین دارند. با وجود این، شرکت‌های مواد غذایی در مذاکرات فراوان، به دلیل شواهدی مبنی بر سمیّت، تصمیم به تغییر در پوشش‌های اپوکسی بر پایه BPA[10] گرفته‌اند. در سال ۲۰۱۳ میلادی، اختراعات در شرکت‌های مواد شیمیایی و رنگ نشان داد که پوشش‌های جدیدی در حال ظهور است. در حال حاضر، پوشش‌های پلی‌استر و اکریلیک به عنوان اولین نسل جایگزین و اخیراً پلی‌اولفین وپوشش‌های اپوکسی بدون BPA با هدف جایگزین نمودن پوشش‌های اپوکسی تجاری،

1- Bisphenol A-diglycidyl Ether
2- Bisphenol A
3- Epichlorohydrin
4-Chromatography

5- Bisphenol F Diglycidyl Ether
6- Sardine
7- Phenol
8- IR Spectroscopy
9- Atomic Force Microscopy
10- Bisphenol A

توسعه یافته است. اختراعات دیگری نیز برای کاهش مهاجرت BPA شامل سیستم‌های جذب BPA و پوشش‌های رویه، مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته‌اند. اگرچه به جای جابه‌جایی در پوشش‌های اپوکسی ممکن است تولیدکنندگان تصمیم بر تغییر کامل بسته‌بندی‌ها (مثلاً از قوطی کنسرو به لیوان‌های پلاستیکی یا کارتن‌های کامپوزیتی) داشته باشند.

تولیدکنندگان عبارت بیس فنل A بدون منظور (BPA-NI) را برای پوشش‌هایی که بر پایه دیگر مونومرهای BPA می‌باشند، معرفی نموده‌اند. با این عمل آن‌ها به محصولات‌شان برچسب بدون BPA نمی‌زنند چون BPA در همه جا وجود دارد، اما آن‌ها مدّعی هستند که عمداً BPA را اضافه نمی‌کنند. اگرچه اکنون پوشش‌های جایگزین متعدّدی وجود دارد، اما هیچ کدام از آن‌ها ویژگی‌هایی که در بالا به آن اشاره شد را به عنوان یک پوشش کنسرو ایده‌ال ندارند. بنابراین در حال حاضر پوشش‌های کنسرو جایگزین با محدودیت‌های اساسی استفاده می‌شوند. بیشتر آن‌ها گران‌تر از پوشش‌های اپوکسی هستند. به علاوه استفاده از آن‌ها ممکن است مدّت زمان نگهداری غذا را کاهش دهد چون یا پایداری به اندازه کافی نیست یا اینکه قبل از معرفی به بازار به اندازه کافی آزمایش نشده است (که علت دوم یک مشکل مهم در تحقیقات بر پوشش‌های جایگزین را نشان می‌دهد). نه فقط تحقیق و توسعه بلکه فاز آزمایشی یک پوشش جدید مدّت زمان زیادی به طول می‌انجامد تا یک ماده جدید بتواند به بازار عرضه شود. علاوه بر این، پوشش جایگزین مناسب، باید با غذاهای متنوعی سازگار باشد که فاز آزمایشی را طولانی‌تر می‌کند و باعث می‌شود که زمان ارائه یک پوشش جدید به حدود ۱۰ سال بیانجامد.

اولین شواهد بر سمّی بودن BPA در سال ۱۹۹۰ منتشر شد و بحث بر ایمن بودن آن در سال ۲۰۰۰ میلادی افزایش یافت. زمان سپری شده، نشان می‌دهد که تولیدکنندگان پوشش ممکن است شانس واکنش سریع و شروع به کار روی جایگزین‌های ایمن‌تر را به زودی از دست بدهند[۱۰].

۳-۲- الئورزین‌ها

اولین پوشش‌های قوطی کنسرو از الئورزین‌ها تهیه شدند که مخلوطی از روغن و رزین‌های استخراج شده از گیاهان بودند. در اواسط قرن گذشته با کشف پوشش‌های اپوکسی استفاده از آن‌ها متوقّف شد، اما الئورزین‌ها به عنوان راه‌حلی برای پوشش‌های بدون BPA، دوباره کشف شدند. الئورزین‌ها انعطاف‌پذیری بیشتری دارند؛ اما به خوبی به سطح فلز نمی‌چسبند. آن‌ها به آسانی اعمال می‌شوند؛ اما زمان پخت طولانی‌تری دارند. مقاومت خوردگی پوشش‌های الئورزینی محدود است و به همین دلیل استفاده از آن‌ها منحصر به غذاهای ملایم مانند انواع مختلف لوبیاها می‌شود. الئورزین‌ها خواص ارگانولیپتیک[1] غذاها را تغییر می‌دهند[۱۰].

۳-۳- وینیل

پوشش‌های وینیلی با استفاده از مونومرهای وینیل کلرید و وینیل استات سنتز می‌شوند و انعطاف‌پذیری عالی دارند و چون به خوبی به فلزات نمی‌چسبند به عنوان لایه دوم (پوشش رویی) اعمال می‌شوند. عموماً افزودن پایدارکننده و نرم‌کننده مورد نیاز است و اغلب با رزین‌های دیگر برای بهبود خواص، آلیاژ می‌شوند. این پوشش‌ها تحت شرایط اسیدی و قلیایی، پایدار هستند؛ اما دماهای بالا را تحمل نمی‌کنند.

این ویژگی‌ها آن‌ها را برای قوطی‌هایی که به فیلم‌های شکسته نشده احتیاج دارند مناسب می‌کند و بعد از پرشدن، استریلیزه می‌شوند (نوشیدنی‌های ملایم). محلول‌های آلی وینیل از سوسپانسیون رزین در حلال‌های آلی تهیه می‌شود و به نرم‌کننده و پایدارکننده احتیاج دارند. محلول‌های آلی در مقایسه با پوشش‌های وینیل مقاومت شیمیایی، پایداری گرمایی و خواص چسبندگی بهتری ارائه می‌دهند[۱۰].

1- Organoleptic

۳-٤- فنولیک

معمولاً رزین‌های فنولیک از فنل‌ها و الدئیدها تشکیل شده است. آن‌ها مقاومت خوردگی بالایی دارند و از قوطی کنسرو در برابر لکّه‌های سولفیدی محافظت می‌کنند. فنولیک‌ها انعطاف‌پذیری کمی دارند، به خوبی به فلزات نمی‌چسبند و ممکن است بو و مزه بعضی از غذاها را تغییر دهند. به عنوان پوشش سطل به کار می‌روند. از رزین‌های فنولیک آلیاژ نشده در قوطی کنسرو غذا و نوشیدنی‌ها استفاده نمی‌شود. فنولیک‌ها عوامل شبکه‌ای کننده عمومی هستند (به طور مثال در رزین‌های اپوکسید) و مقاومت آن‌ها را در برابر خوردگی و لکّه‌های سولفیدی افزایش می‌دهند[۱۰].

۳-۵- اکریلیک

اتیل اکریلات عمومی‌ترین مونومر مورد استفاده در سنتز پوشش‌های اکریلیکی است. رزین‌های اکریلیک مقاومت خوردگی و سولفیدی نشان می‌دهند، نسبتاً شکننده هستند که در طی مراحل تولید و فرایندپذیری یک عیب محسوب می‌شود. با افزایش رنگدانه اکسیدتیتانیوم، ظاهری تمیز دارند ولی ممکن است خواص ارگانولپتیک غذا را تغییر دهند. به علت این خواص عموماً به عنوان پوشش خارجی استفاده می‌شوند. در حال حاضر، اکریلیک‌ها و آلیاژهای آن‌ها به عنوان جانشینی برای پوشش‌های اپوکسی بر پایه BPA در حال مطالعه و بررسی هستند[۱۰].

۳-٦- پلی‌استر

تعداد زیادی از رزین‌های پلی‌استر از واکنش‌های تراکمی بین یک اسید چند عاملی و الکل‌های چند عاملی یا اپوکسیدهای چند عاملی، تهیه می‌شوند. ایزو فتالیک اسید[1](IPA) و ترفتالیک اسید[2](TPA) کربوکسیلیک اسیدهای اصلی استفاده شده در پوشش‌های پلی‌استر هستند. کار با رزین‌های پلی‌استر طی مراحل تولید آسان است و به خوبی به سطح فلزات می‌چسبد. اگرچه معمولاً تحت شرایط اسیدی پایدار نیستند و مقاومت خوردگی ضعیفی دارند، بنابراین نمی‌توان از آن‌ها برای انواع غذاهای اسیدی استفاده کرد.

پوشش‌های پلی‌اتیلن ترفتالات[3] (PET) روی سطح داخلی و بیرون سطح جوش نخورده قوطی‌های کنسرو غذا و نوشیدنی‌ها استفاده می‌شوند (نام تجاری aTULC). برای اتصال پوششPET به ورق فلزی، از چسب استفاده می‌شود. ورق‌های پوشش پلی‌استر قوطی‌های کنسرو در ژاپن توسعه یافته و قوطی‌های بدون BPA نامگذاری شده‌اند[۹]. اگر رزین‌های پلی‌استر و وینیل استر تقویت نشود شکننده خواهد بود. تقویت یا اصلاح با فیلرها، انعطاف‌پذیری را افزایش می‌دهد؛ اما مقاومت شیمیایی و پایداری گرمایی را کاهش می‌دهد[۱۵].

۳-۷- پلی‌اولفین‌ها

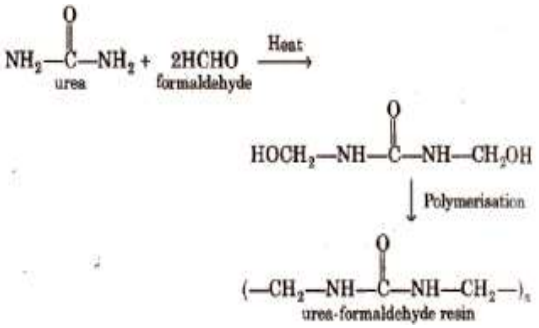
اخیراً پوشش‌هایی که بر پایه انواع پلی‌اولفین‌ها می‌باشد در بازار وارد شده است و تحت نام تجاری کانورا[4] فروخته می‌شوند. توسعه فنّاوری‌های جدید پلی‌اولفین‌های با وزن مولکولی بالا بدون افزودن سورفاکتانت[5] یا امولسیفایر[6] را ارائه می‌دهند. تولیدکنندگان ادّعا دارند پوشش‌های پلی‌اولفین نهایی، محافظت در برابر خوردگی، چسبندگی و انعطاف‌پذیری مطلوب، بدون هیچ تأثیری بر طعم غذا دارند[۱۰].

1- Isophthalic Acid
2- Terephthalic Acid

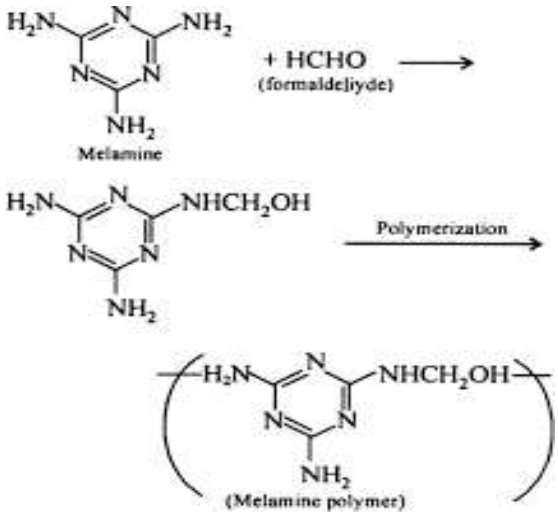
3- Polyethylene Terephthalate
4- Convera
5- Surfactant
6- Emulsifier

۳-۸- آمینو رزین‌ها

با استفاده از فنّاوری نوین، رزین‌های بر پایه آمینو- فرمالدئید، پیشرفت بزرگی در صنعت پوشش سطح ایجاد کرده است. آمینو رزین یک گروه ویسکوز می‌باشد. گروه آمینو ترموست شامل اجزایی است که در پخت رزین‌های دیگر استفاده می‌شود تا یک شبکه کراسلینک[1] ایجاد کند. آن‌ها به صورت گسترده به عنوان عامل کراسلینک برای پلیمرهای با گروه عاملی هیدروکسیل[2]، کربوکسیل و آمید استفاده می‌شوند. گروه‌های اصلی رزین‌های آمینو بر پایه ملامین، اوره، گوانامین[3] و مشتقات آن‌ها می‌باشند (اشکال ۳ و۴). در بین اعضای خانواده آمینو رزین‌ها، رزین‌های بر پایه ملامین خواص قابل توجّهی دارند. رزین‌های بر پایه آمینو روی سطح داخلی یا سطح خارجی قوطی کنسرو با ضخامت بین ۱۰μm -۵ استفاده می‌شوند. پوشش‌های شامل ترکیبات ملامین به عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده طی واکنش پلیمریزاسیون به صورت درجا پخت می‌شوند تا یک فیلم جامد را تشکیل دهند. این پوشش‌ها ممکن است شامل باقیمانده موادی باشند که می‌تواند طی مراحل استریلیزاسیون[4] و ذخیره به درون غذا مهاجرت کند[۹].



شکل ۳- رزین آمینو پلاست اوره- فرمالدئید[۹].



شکل ٤- رزین آمینوپلاست ملامین- فرمالدئید[۹].

۳-۹- افزودنی‌ها

افزودنی‌ها عواملی هستند که لغزندگی سطح و مقاومت در برابر سایش و خراشیدگی را افزایش می‌دهند. بیشتر افزودنی‌ها برای جلوگیری از تشکیل فوم طی مدّت زمان تولید و بهبود چسبندگی پوشش روی سطح فلز، استفاده می‌شوند. به این منظور رباینده‌های هیدروکلریک اسید به پوشش‌های بر پایه وینیل افزوده می‌شوند. روان کننده‌ها، مراحل تشکیل قوطی کنسرو را هموارتر می‌کنند، چسبندگی غذا به بسته‌بندی را به حداقل می‌رسانند و الاستیسیته[5] پوشش را افزایش می‌دهند. عموماً واکس‌ها، پارافین‌ها، چربی‌ها و روغن‌ها، آسیل گلیسرول‌های جزئی یا آمیدهای اسید چرب برای این منظور استفاده می‌شوند.

در غذاهای غنی از پروتئین، گوگرد ممکن است به فرم سولفید آزاد، یون‌های هیدروسولفید و گاز هیدروژن سولفید در مدّت فرایندپذیری، آزاد شود که سبب خواص ارگانولیپتیک ناخواسته می‌گردد. به علاوه، سولفید ممکن است با قلع و/ یا آهن واکنش دهد و منجر به ایجاد لکّه‌های سیاه در داخل قوطی کنسرو شود. افزودن رنگدانه اکسید روی یا آلومینیوم از ایجاد لکّه‌های سولفید فلزی نامرئی، جلوگیری می‌کند. اکسید تیتانیوم،

1- Cross Linking
2- Hydroxyl
3- Guanamines
4- Sterilization
5- Elasticity

افزودنی رایج دیگری است که ظاهر سفید تمیزی برای پوشش فراهم می‌کند و لکّه‌های سولفیدی را به علت قدرت پنهان‌کنندگی خوب، می‌پوشاند[۱۰].

٤- مزایا و معایب بسته‌بندی در قوطی‌های فلزی

مواد غذایی بسته‌بندی شده در قوطی فلزی، بدون آنکه در آن‌ها تغییرات ارگانولیپتیکی رخ دهد، می‌توان به مدّت۲ الی چند سال نگهداری کرد. بنابراین زمان نگهداری مواد غذایی در قوطی فلزی در مقایسه با بسته‌بندی‌های دیگر به مراتب بیشتر است[۱و۱۰].

از مزایای دیگر، مقاومت در برابر ضربه، مقاومت در برابر حرارت بالا جهت استریلیزاسیون، نفوذناپذیری در برابر رطوبت، نور، اکسیژن و خاصیت مسموم‌کنندگی پایین، می‌باشند[۱و۱۰].

بسته‌بندی در قوطی فلزی دارای معایبی است. این معایب شامل، خوردگی و تغییراتی است که در سطح و داخل قوطی ایجاد می‌شود[۱و۱۰]. همچنین خوردگی ایجاد شده در قوطی فلزی می‌تواند باعث تغییر رنگ و کاهش ویتامین‌های مواد غذایی گردد[۱و۱۰].

٥- نتیجه گیری

به طور ایدآل قوطی کنسرو جهت بسته‌بندی مواد غذایی، باید خصوصیات زیر را داشته باشد[۱۰]:

۱- فلز و یا پلیمر مورد استفاده برای تهیه قوطی باید به به حد کافی شکل‌پذیر باشد تا بتوان آنرا به شکل مورد نظر در آورد.

۲- با توجّه به نوع ماده غذایی، انتخاب پوشش پلیمری و نوع فلز انجام می‌گردد.

۳-فلز و پوشش مورد نظر در ساخت قوطی باید در محدوده دمای وسیعی مقاومت داشته باشد. چون غذا ممکن است در داخل قوطی تحت دما و یا فشار زیاد قرار گیرد (مقاوم به فرآیند استریلیزاسیون کردن).

۴- انتقال اجزائ فلزی به درون غذا (با توجّه به جنس قوطی فلزی) نباید وجود داشته باشد چون این موضوع می‌تواند باعث به خطر انداختن سلامتی انسان‌ها شود.

۵- لایه پلیمری چسبندگی مناسبی داشته باشد و در طی فرآیند ساخت قوطی، این لایه از زیر لایه فلزی جدا نشود. همچنین این چسبندگی دوام داشته باشد و تحت تاثیر تغییر شکل ناخواسته لایه پلیمری از زیر لایه فلزی جدا نگردد.

۶- لایه پلیمری پوشش داده شده بر فلز، باید در برابر انواع غذاها، خصوصاً غذاهای اسیدی پایداری شیمیایی داشته باشد و فلز قوطی را در برابر انواع خوردگی‌ها حفظ کند.

۷- پلیمر پوشش داده شده، باید طعم، ظاهر و خواص غذا را حفظ کند.

۸- لایه پلیمری باید برای چند سال پایداری شیمیایی داشته باشد.

٦- منابع

۱. میرنظامی ضیابری، س.، (بهار ۱۳۸۹)،«**اصول بسته‌بندی مواد غذایی**»، چاپ چهارم، انتشارات آییژ، تهران.

۲. صداقت، ن. (فروردین۱۳۸۵)، «**تکنولوژی بسته‌بندی مواد غذایی: مبانی**»، شابک: ۷-۰٤-۹۹۰۰-۹٦٤، انتشارات مرز دانش.

۳. طرح «**مطالعات امکان‌سنجی مقدماتی طرح تولید قوطی کنسرو**»، (فروردین ۱۳۹۰)، سازمان صنایع کوچک و شهرک‌های صنعتی ایران.

۴. ساعتچی، ا.، (۱۳۹۴)، «**مهندسی خوردگی**»، چاپ سوم، انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.

۵. استاندارد ملّی ایران ۲۴۵۵ (۱۳۹۳)، «**بسته‌بندی– پوشش‌های مورد مصرف در بسته‌بندی فلزی مواد غذایی و آشامیدنی– ویژگی‌ها**».

٦. استاندارد ملّی ایران۲۵۰۹،(۱۳۹۳)، «**بسته‌بندی – پوشش‌های مورد مصرف در بسته‌بندی فلزی – روش‌های آزمون**».

۷. استاندارد ملّی ایران۱۸۸۱،(۱۳۸۱)، «**ظروف فلزی غیرقابل نفوذ جهت نگهداری مواد غذایی (ویژگی‌ها)**».

۸. قربانی، م،(۱۳۹۱)،«**پوشش دادن فلزات**»، چاپ سوم، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف، تهران.

۹. حدادی اصل، و، (۱۳۸۵)، «**تکنولوژی پلیمرها**»، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران.

10. Geueke, B., (December 2016), **"Dossier – Can Coatings",** Food Packaging Forum, DOI: 10.528/zenodo 200633, pp. 1-10.

11. ISO 8442-6:2000, Materials and articles in contact with foodstuffs -- Cutlery and table holloware -- Part 6: Lightly silver-plated table holloware protected by lacquer.

12. K. T. Oldring P., Nehring U., (September 2007), **"Packing Materials 7.Metal Packing for Food Stuffs",** International Life Science Institute, pp.1-39.

13. Safta M., Limam I., Bouajina A., Ousji B., JomaaEya, G. Turki, Belgaied S., RidhaDriss, M.&Kalfat, R.,(2018), **"Characterization of the Migration of Bisphenol A and F Diglycidyl Ethers from Epoxy-coatedContainers to Food Simulants",Analytical Letters",** Vol.51, Issue 3: Tenth Maghreb-Europe Conference on Materials and Applications for Devices and Sensors (MADICA 2016).

14. Morsch S., LyonS., GibbonS. R.,(2017), **"The Degradation Mechanism of an Epoxy-Phenolic Can Coating",**Progress in Organic Coatings, Vol. 102, 01, pp. 37-43

15. R. Slama M.,(1996), **"Polyester and Vinyl Ester Coatings",** Journal of Protective Coatings & Linings, pp.88-109.

آدرس نویسنده

استان فارس– شیراز– دانشگاه آزاد اسلامی– گروه مهندسی مواد