Korrosion af rustfrit stål i frugt- og grøntsagsjuicer, mekanismer og konsekvens

Lisbeth Rischel Hilbert, Per Møller

Institut for Produktion og Ledelse
Materialeteknologi og -udvikling
Danmarks Tekniske Universitet

Dansk Metallurgisk Selskab
Januar 2006

Abstract

Food processing equipment is typically made from austenitic stainless steel. This is in general a good materials solution and combined with correct hygienic design (construction as well as cleaning procedures) it is possible to produce e.g. fruit and vegetable juice for the consumers without risk of metallic contaminations and with an acceptable life time of the production line. However, many food products are potentially aggressive to stainless steel due to low pH, high salinity, organic acids, and varying production conditions in terms of temperature, pressure and mechanical wear. In this study the corrosion properties of stainless steels AISI 304 and AISI 316 in fruit and vegetables juices as well as in ketchup are investigated by electrochemical techniques. The presence of chlorides as found in tomato juice is a necessity for initiation of pitting in fruit juices. The viscosity of the media is found to affect pitting initiation by limiting transport processes and thereby improving stability of passive layer. However, deposit corrosion may initiate, if protein adsorption takes place on the surface and cleaning is not effective.

Introduktion

Austenittiske rustfri stål som AISI 304 og AISI 316 (og L-typer af disse) er de mest anvendte legeringer til udstyr i levnedsmiddelindustrien. I kontakt med fødevarer er disse materialer som regel inerte og overfladerne kan fremstilles således at de er let rengørlige. Ifølge dansk lov om fødevarer [1] må materialer til fødevarekontakt ikke ændre fødevarens sammensætning, smag eller lugt eller afgive stoffer, der kan være til skade for menneskers sundhed. Både i vejledninger [2] og i de europæiske guidelines [3] om metalliske materialer til fødevarekontakt beskrives, at rustfrie stål er meget velegnede ud fra korrosionsbestandighed og hygiejne, forudsat jævnlig rengøring foregår. Det anbefales at anvende molybdænlegerede stål, d.v.s. AISI 316, i kloridholdige miljøer. Ligeledes angives at migrationen af f.eks. nikkel kan være høj for nyt udstyr, men ved brug falder denne migration grundet opbygning af et stabilt passivlag. Flint et al. [4] finder således 0,2 mg/kg nikkelafgivelse ved kogning af rabarber i en ny rustfri stålgryde, men dette er allerede ved 3. kogning faldet til 0,01 mg/kg.

I cirkulæret der knytter sig til den danske bekendtgørelse om materialer til fødevarekontakt [5, 6] er det angivet hvorledes materialer til fødevarekontakt kan testes. Det fremgår tydeligt, at der primært er tænkt på plast og gummimaterialer. Hvis der ikke foreligger data for det specifikke miljø, som materialet skal anvendes i, skal det testes for migration i en af fire fødevaresimulatorer (Tabel 1).

Tabel 1. Fødevaresimulatorer til test af materialer til fødevarekontakt [5].

Fødevaretype	*Fødevaresimulator*
Vandholdige fødevarer (d.v.s. vandige fødevarer med en pH < 4,5)	Destilleret vand eller vand af tilsvarende kvalitet
Sure fødevarer (d.v.s. vandige fødevarer med en pH = 4,5)	Eddikesyre 3 % (w/v)
Alkoholholdige fødevarer	Ethanol, 10 % (v/v). Denne konc. skal tilpasses fødevarens faktiske alkoholstyrke, når denne er over 10 % (v/v)
Fedtholdige fødevarer	Rektificeret olivenolie eller andre simulatorer for fedtholdige fødevarer
Tørre fødevarer	Ingen

Det fremgår tydeligt at parametre, der er vigtige for korrosionsegenskaberne af metaller, såsom iltindhold, indhold af NaCl, proteinindhold, mekanisk belastning etc., ikke indgår i testen. De gældende regler og love på fødevareområdet er ganske udviklede mht. plast og gummimaterialer, mens man for metalliske materialer på dansk og europæisk plan må nøjes med vejledninger. Test i de reelle miljøer er meget væsentlige, for at undersøge om materialevalget er hensigtsmæssigt mht. levetiden af udstyret og mht. metalafgivelsen. Materialevalget vil ofte være baseret på erfaring, men da meget få skader rapporteres offentligt [7] er denne viden ikke let tilgængelig.

Metalafgivelse til fødevarer er mere kritisk for forbrugeren, hvis det foregår til fødevarer, der indgår med en stor andel i den normale daglige kost, og hvis metallet er til stede som ioner, der lettere optages af kroppen. Drikkevarer som f.eks. juice og sodavand er derfor naturligt i søgelyset.

Produktion af frugt- og grøntsagsjuicer, transport og tapning foregår ofte i udstyr lavet af AISI 304 eller AISI 316. Frugt- og grøntssagsjuicer har lav pH omkring 3-4, men kloridindholdet er væsentligt højere i grøntsagsjuicer, og sukkerindholdet tilsvarende højere i frugtjuice. Derudover er der forskelle i protein- og pektinindhold (Tabel 2). Ifølge stålleverandører [8] er AISI 304 tilstrækkeligt til miljø betegnet som frugtjuicer og vin. Ikke desto mindre opfattes f.eks. tomat og ananas generelt som væsentligt mere aggressive mod udstyret. Det er derfor formålet med denne artikel at opklare hvilke parametre i juicens sammensætning, der har betydning for korrosiviteten, under hvilke betingelser skader på procesudstyr kan opstå i frugtjuicer, og om det er så simpelt at alene kloridindholdet forårsager en større korrosivitet af tomatprodukter som tomatjuice og ketchup. Undersøgelser af rustfrit stål, aluminium og tin i frugtjuicer er uddybende beskrevet i [9] og kun enkelte resultater er medtaget her.

Fremstilling af juice sker ved en knusning/presning og efterfølgende filtering for at fjerne skal og kerner. For tomatjuice er resultatet en fint fordelt pulp i en gullig væske. Pulpen er primært membranerne fra frugtcellerne og tørstofindholdet i tomatjuice er ca. 4-7 %. Efterfølgende tilsættes NaCl og den færdige juice indeholder således vand, NaCl, sukker, syrer, pektin, hemicellulose, cellulose, aminosyrer, proteiner og mineraler. Hvis der i stedet skal fremstilles ketchup blandes purerede tomater, NaCl, sukker, løg, sennep, eddike, peber, svampe, grøntsager og krydderier. Ketchup har et tørstofindhold på ca. 35 % og indeholder vand, mineralsalte, proteiner, fedt, sukker, syrer, fibre og vitaminer. Ketchup skal homogeniseres for at få ensartet og godt opblandet produkt, der ikke skiller igen.

Homogeniseringen foregår på afiltet juice/puré. Homogenisatoren skal kunne holde til de aggressive stoffer (primært organiske syrer) og mekaniske belastninger fra faste partikler. Ved homogenisering knuses enkeltceller, krystaller (salt/sukker), klumper af olier, fedt, fibre og lign. For f.eks. tomatprodukter er den rette fiberstruktur væsentligt for at produktet kan holde på vand og have en passende viskositet, så fibrene må ikke skæres over til små stykker. Hvis pulverprodukter skal fremstilles af tomat – f.eks. til supper – foregår dette ved spraytørring af puré eller juice, hvor kerner, skaller og fibre er fjernet først [10].

Materialer og metoder.

Frugt- og grøntsagsjuicer

Emner med dimensioner ø10·10 mm af rustfrit stål AISI 304 og AISI 316 er vådslebet til 4000 papir, renset med ethanol og tørret i varm luft. Potentiodynamiske polarisationskurver er optaget i standard korrosioncelle af glas (400 ml) ved 30° C, uden gastilførsel – d.v.s passiv iltadgang - under jævn omrøring. Som referenceelektrode er anvendt standard calomel (SCE) og som modelektrode DSA. Potentiostaten er en Radiometer PG201, og polarisationer er foretaget -1000 mV vs. SCE til +2000 vs. SCE med en scan hastighed på 10 mV/min.

Der er foretaget minimum 2 polarisationer i en lang række juicer: appelsin-, æble-, grape-, sveske-, trope-, grøntsags- og tomatjuice samt solbærmost og mangonektar [9]. Repræsentative kurver er medtaget her for æblejuice, appelsinjuice, tomatjuice, grøntsagsjuice, og "syntetisk juice" (Tabel 2). Yderligere er der foretaget tilsvarende undersøgelser i 0,05 og 0,005 M citronsyre med variation af indholdet af NaCl, C-vitamin (ascorbinsyre), protein (BSA bovin serum albumin), sukker og pektin. I Tabel 3 er angivet sammensætningen på en syntetisk appelsinjuice, der er forsøgt fremstillet baseret på typiske indhold i appelsinjuice. Det har ikke været muligt at tilsætte fruktose, så i stedet er indholdet af sakkarose forholdsmæssigt forøget. Viskositeten af medierne er stigende i rækkefølgen: syntetisk appelsinjuice < æblejuice < apppelsinjuice << grøntsagsjuice <tomatjuice.

Tabel 2. Sammensætning af undersøgte medier.

Medie	De oplyste mængder er alle opgivet pr. 100 ml.					
	Energi (kJ)	Protein (g)	Kulhydrat (g)	Fedt (g)	pH målt	Kommentarer
Appelsin-juice	180	0-1	9	0-1	3,81-3,87	Fremstillet af konc. appelsinjuice. Test med NaCl 0,67 g / 100 ml juice
Æblejuice	170	0	10	0	3,79-3,87	Fremstillet af konc. æblejuice. Test med tilsat NaCl 0,67 g/100 ml juice
Grøntsags-juice	110	0-1	6	0	4,09	Forskellige grøntsager. NaCl 0,65g/100g, krydderier og L-ascorbinsyre.
Tomatjuice	130	1	6	0	4,15	Tilsat NaCl 0,49g/100g og L-ascorbinsyre.

Tabel 3. Sammensætning af syntetisk appelsinjuice. pH 2,30

	Citronsyre	Æblesyre	c-vitamin	Sukker
Indhold (g/l)	10,0	0,50	0,50	25,0 (Glukose) 75,0 (Sakkarose)
Koncentration	0,048 M	0,0037 M	0,0028 M	0,676 M

Ketchup

Emner med dimensioner ø10·10 mm af rustfrit stål AISI 316L er vådslebet til 1000 papir, renset med ethanol og tørret i varm luft. Elektrokemiske målinger i ketchup er optaget i en standard korrosioncelle af glas (400 ml) ved 25° C, med enten ilt eller nitrogentilførsel, uden omrøring. Som referenceelektrode er anvendt standard calomel (SCE) og som modelektrode et net af titan med iridiumoxid. Med en Gamry FAS1 potentiostat måles først det frie korrosionspotentiale (OCP) i op til 2 timer, efterfølgende foretages en elektrokemisk impedans måling (100 kHz til 0,1 mHz, 10 mV amplitude), efterfulgt af en polarisationskurve med scanhastighed på 30 mV/min scannet fra 300 mV under korrosionspotentialet til maksimalt 1 mA/cm^2 strøm. Forsøg er gennemført med ny emner og efter afsluttet forsøg er nogle af emnerne blevet poleret igen og anvendt til yderligere forsøg i iltholdig ketchup. Dette forventes umiddelbart ikke at skulle give forskel i målingerne. Den anvendte ketchup har pH 4,2 ± 0,05, 3 g NaCl/100 ml, ledningsevne 21 mS/cm.

Resultater

Frugt- og grøntsagsjuice

I Figur 1 er angivet polarisationskurver for AISI 304 og AISI 316 i appelsinjuice og æblejuice. Det fremgår at stålet er passivt i alle juicerne, og først over ca. 1 V vs. SHE stiger

strømmen p.g.a. iltudvikling, oxidation af indholdsstoffer i juicen f.eks. kulhydrater og ved transpassiv korrosion pga. nedbrud af passivfilm.

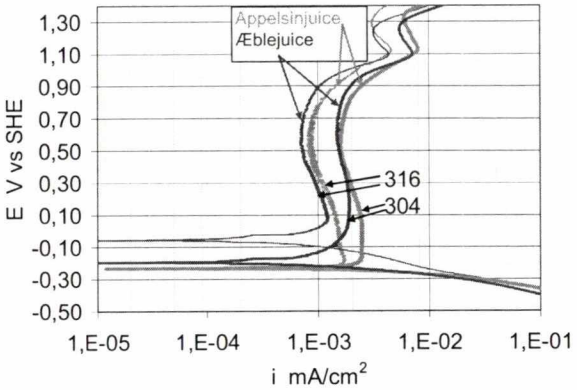

Fig. 1. Polarisationskurver for AISI 304 og 316 i appelsin- og æblejuice ved 30 °C.

Der er en markant - men dog beskeden - forskel på opførslen af AISI 304 og AISI 316. Passivstrømme og korrosionshastigheder for AISI 304 er maksimalt dobbelt så store som for AISI 316. Appelsinjuice giver ligeledes ca. dobbelt så høj passivstrømtæthed som æblejuice, men i begge medier er hastighederne svarende til en omdannelseshastighed på 10-20 μm/år og derved generelt på et niveau, der kan accepteres.

I Figur 2 er polarisationskurver for AISI 304 i kloridholdige og tyktflydende medier som tomatjuice og grøntsagsjuice vist. I begge medier er korrosionspotentialet lavere end for æble- og appelsinjuice, men stålet passiverer dog ved en kritisk strøm på 3-4 $\mu A/cm^2$. I grøntsagsjuice sker passivering ved ca. -0,25 V vs. SHE, mens passivering i tomatjuice foregår over et potentialområde fra -0.25 til -0,1 V vs. SHE, før en stabil strøm opnås. Begge medier nedbryder stålets passivitet ved pitting over ca. 0,3 V vs. SHE.

Figur 2 viser desuden polarisation i æble- og appelsinjuice kunstigt tilsat NaCl. Denne miljøændring hæver korrosionspotentialerne (relativt til Fig. 1), men ændrer ikke passivstrømmene i kloridholdig vs. ikke kloridholdig juice. Til gengæld forekommer pitting i både æble og appelsinjuice over hhv. 0,3 og 0,4 V vs. SHE.

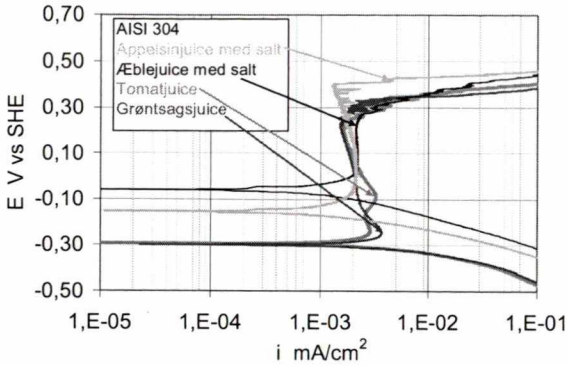

Fig. 2. Polarisationskurver for AISI 304 i tomat-og grøntsagsjuice, samt i appelsin- og æblejuice tilsat 0,67 g/100 ml NaCl, 30 °C.

I Figur 3 er vist polarisationskurver for AISI 304 i en syntetisk juice. Denne type forsøgsmiljø giver mulighed for at undersøge effekten af de enkelte indholdsstoffer i juice. Den syntetiske juice giver samme passivstrøm og kurveforløb som appelsinjuice, men korrosionspotentialet er 150 mV højere. Tilsættes NaCl forekommer den syntetiske juice langt mere aggressiv end appelsin eller æblejuice tilsat NaCl, idet passivområdet helt forsvinder og stålet korroderer aktivt.

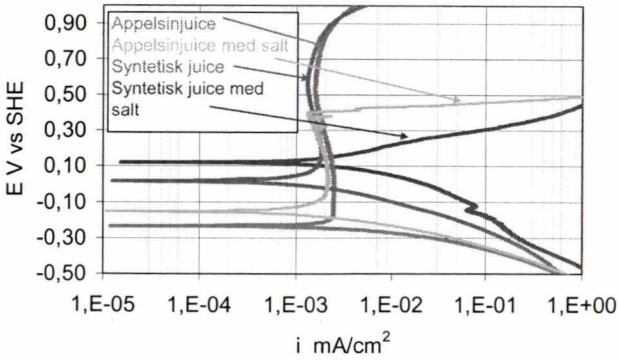

Fig. 3. Polarisationskurver for AISI 304 i appelsinjuice med og uden 0,67 g/100 ml NaCl, og i syntetisk appelsinjuice tilsvarende med og uden NaCl, 30 °C.

I yderligere forsøg [9] er effekten af sukker, protein og pektintilsætning undersøgt for AISI 304 i syntetisk juice. Tilsætning af pektin (20 g/l) til 0,05 M citronsyre øger viskositeten til grøntsagsjuices niveau og sænker passivstrømmen en lille smule. Tilsætning af pektin (20 g/l) til syntetisk juice med NaCl (Fig. 3) hæver igen viskositeten til niveauet for grøntsagsjuice, og

resulterer i et lille område med passivitet (0 til 0,3 V vs. SHE, 4 $\mu A/cm^2$) på trods af det salte, sure miljø. Emnet dækkes af et gelélignende lag under polarisation. Tilsætning af protein i form af BSA (0,67 g/100 ml) til syntetisk juice med og uden NaCl ændrer ikke kurverne væsentligt, men udfældning af proteinet forekommer på overfladen under polarisation og øger derved risikoen for tildækningskorrosion. Sukkertilsætning (glukose og sakkarose) til ren citronsyre (0,05 M, pH 2.24) sænker passivstrømmen en smule, men tilsætning af ekstra sukker til rigtig appelsinjuice har ingen effekt.

Undersøgelser af de eksponerede emner efter påtrykt polarisation viser ikke overraskende kraftige angreb, der dog varierer i grad af lokalisering som funktion af viskositeten af miljøet. I tyktflydende væsker observeres der færre, men større, lokaliserede angreb, i modsætning til de mere tynde medier som æblejuice og syntetisk juice, hvor mindre og flere pits forekommer [9]. Det skal dog bemærkes at disse angreb er fremkommet ved polarisation til et usandsynligt højt potentiale, hvorfor effekter bør undersøges nærmere ved eksponering tættere ved det frie korrosionspotentiale.

Ketchup

Ketchup er et endnu mere tyktflydende medie og har en komplex sammensætning indeholdende både NaCl, sukker, pektin, cellulose og organiske syrer. Undersøgelserne er kun foretaget på AISI 316L, som er mest relevant til denne anvendelse. Gas tilførsel er foretaget, men netop pga. viskositeten er opblandingen ikke optimal.

I modsætning til de foregående data indgår i undersøgelsen eksponering af prøven i mediet i ca. ½ døgn inden polarisation. Først foretages potentialmåling i 2-2½ timer, derefter elektrokemisk impedans måling ved korrosionspotentialet (9-14 timer), hvorefter polarisationskurven optages fra et potentiale, der er katodisk i forhold til korrosionspotentialet. I Figur 4 er de frie korrosionspotentialer vist som funktion af tid. Det er tydeligt at fravær af ilt resulterer i et lavere korrosionspotentiale, ca. -390 mV vs. SCE, end i iltholdigt miljø, der er omkring -340 mV vs. SCE. For gentagelser af de elektrokemiske test på emner, der tidligere har været eksponeret slutter potentialet efter 2 timer omkring -250 mV vs. SCE (~ 0 V vs. SHE) i iltholdig ketchup.

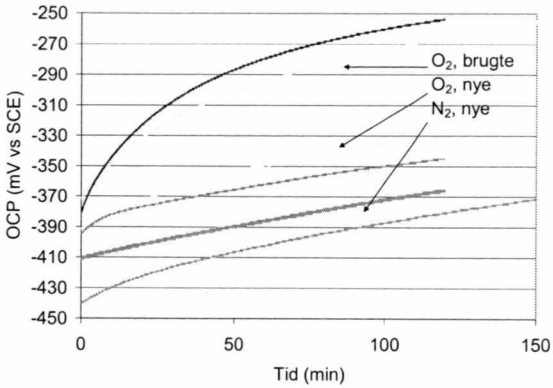

Fig. 4. Det frie korrosionspotentiale for AISI 316 L i ketchup, 25 °C. Betegnelsen "nye" dækker over at prøvemnerne kun har været anvendt til denne test, "brugte" at testen gentages på prøverne efter slibning.

Elektrokemiske impedansmålinger er foretaget for at undersøge korrosions- og diffusionsforholdene ved korrosionspotentialet. I iltfattig ketchup (Fig. 5) ses en typisk diffusionsbegrænset reaktion, med en polarisationsmodstand på omkring 100 kOhm·cm^2 og en 45 ° linie i Nyquistplottet, som indikerer halvuendelig diffusion. Ved høje frekvenser ses induktive effekter, der formodentlig er knyttet til mediets adsorption på overfladen. Dette forekommer i alle målingerne i ketchup uanset gas.

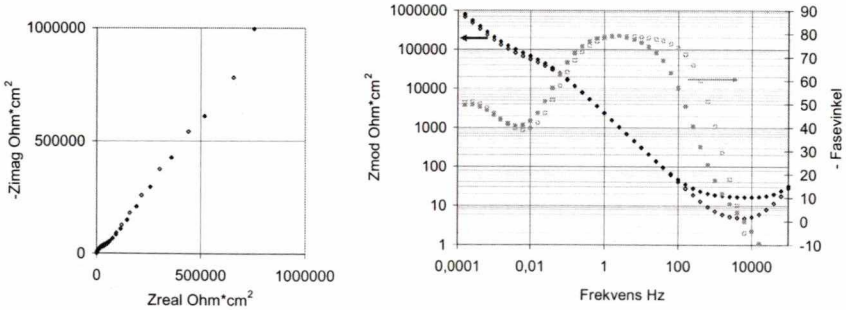

Fig. 5. EIS måling på AISI 316 i ketchup uden ilt. Nyquist og Bode plot.

I iltholdig ketchup (Fig. 6) hvor korrosionspotentialerne er højere ses tegn på opbygning af passivfilm, idet polarisationsmodstanden stiger (150 til 300 kOhm·cm^2) med stigende korrosionspotentiale, og reaktionen er stadig under diffusionskontrol.

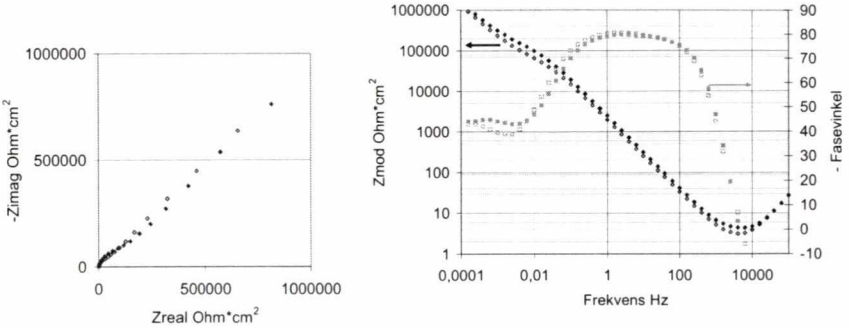

Fig 6. EIS måling på AISI 316 i ketchup med ilt. Nyquist og Bode plot.

For de "brugte" emner (Fig. 7) med de højeste korrosionspotentialer ses der ikke diffusionsbegrænsning, men til gengæld er polarisationsmodstanden stor 400-500 k Ohm·cm^2 (formodentlig to overlappende halvcirkler) og der er tegn på at systemet er under stadig ændring (ustabil i Nyquist plot).

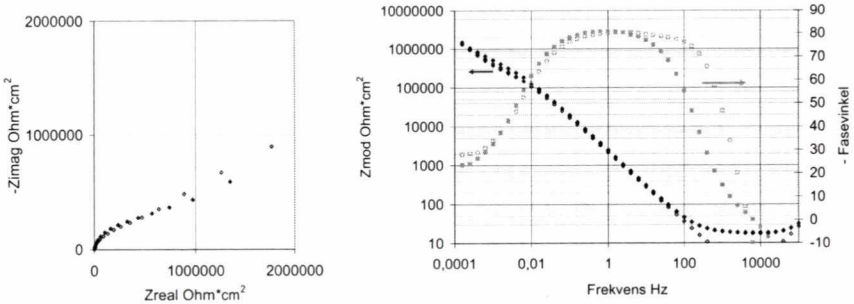

Fig. 7. EIS måling på AISI 316L i ketchup med ilt. "Brugte" emner. Nyquist og Bode plot.

Polarisationskurver i ketchup er vist i Figur 8. Det fremgår, at kurverne for iltet og afiltet miljø er næsten identiske, og at de "brugte" emner er mere passive og har lidt højere pitttingpotentiale end de "nye" emner, hvilket er overraskende. Det ville mere forventeligt at en behandling som polarisation af emnerne indtil pitting initieres og efterfølgende slibning havde efterladt emnerne mere korrosionsfølsomme. Sammenlignes de aktuelle frie korrosionspotentialer (-390 til -250 mV vs. SCE, fig. 4) med polarisationskurverne, ses at stålet i alle tilfælde er i passivitetsområdet. En lavere strøm (stigende polarisationsmodstand) forventes med stigende potentiale indtil ca. -250 V vs. SCE. Dette stemmer fint overens med observationerne fra impedansmålingerne.

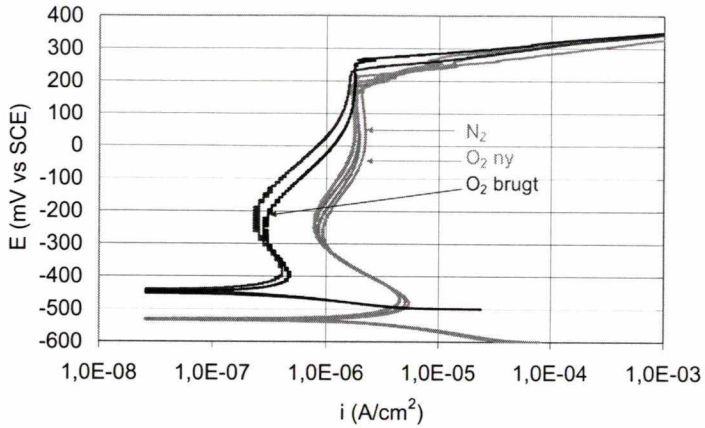

Fig. 8. Polarisation af AISI 316L i ketchup med og uden ilt. Betegnelsen "nye" dækker over at prøvemnerne kun har været anvendt til denne test, "brugte" at testen gentages på prøverne efter slibning.

Diskussion

Vurdering af materialer til fødevarekontakt er baseret på vejledninger fra myndigheder, stål- og udstyrsleverandører. Ofte er data ikke tilgængelige for det specifikke miljø og de specifikke betingelser, som materialet skal anvendes under, og vurderingen må så foretages ud fra erfaring, test i fødevaresimulatorer eller nye undersøgelser i de realistiske miljøer. Frugt- og grøntsagsjuicer er i denne undersøgelse testet i den realistiske kemi, men ikke under realistiske iltniveauer (f.eks. vakuum), temperaturer, tryk og mekanisk belastning. Ligeledes er der ikke taget højde for ændringen af materialets egenskaber med tiden. Elektrokemiske målinger som polarisationskurver er dog velegnede til at skabe sig overblik over materialernes grundlæggende opførsel i et givet miljø.

For frugt- og grøntsagsjuicer kan det som ventet observeres at AISI 316 er mere bestandigt end AISI 304, og at frugtjuicer ikke er særligt aggressive overfor de to materialer. Tomat- og grøntsagsjuicer er væsentlig mere aggressive, idet pitting kan initieres ved forhøjet potentiale, da der er NaCl tilstede i disse produkter. I ketchup er AISI 316L passivt på trods af lav pH og meget højt kloridindhold. Der kan ikke ses forskel på iltet og afiltet miljø, og i begge nedbrydes stålet ved pitting ved forhøjet potentiale.

Undersøgelser med citronsyre viste at sukkerindholdet har en positiv effekt på pitting tendensen, måske pga. af at visse sukkerarter er reducerende, og måske pga. øget viskositet. Viskositetens betydning er også en medvirkende årsag til den store forskel på den syntetiske juices aggressivitet og appelsinjuices aggressivitet under tilstedeværelse af klorid. I den syntetiske juice mangler pektin og andre stoffer, der i naturlige juicer hæver viskositeten. Mere tyktflydende væske begrænser transporten og kan tilsyneladende fremme stabiliteten af passivlag, muligvis ved at der lettere kan opretholdes en passende koncentration af metalioner lokalt, mens diffusionen af ilt vil være begrænset, eller simpelt ved at virke som en barriere på overfladen. Tilsætning af større mængder pektin til kloridholdig syntetisk juice kunne således stabilisere dannelse af en beskyttende film i et mindre potentialeområde. Der er dog også en risiko for opbygning af meget lokale aggressive miljøer i en tyktflydende væske.

I undersøgelser med tilsætning af protein BSA blev det vist at proteinet fælder ud afhængigt af lokale pH og potentialforhold. Udfældet protein kan være meget vanskeligt at fjerne igen og skaber problemer i f.eks. bioteknologisk og levnedsmiddelindustri [11]. Hvis fastsiddende proteinudfældninger ikke fjernes ved rengøring indebærer de en stor risiko for tildækningskorrosion – også i frugt- og grøntsagsjuicer. Undersøgelserne er foretaget ved 30 °C, men ved fremstillingsprocessen af juicer vil der indgå trin hvor temperaturen forøges kraftigt i kortere tid (pasteurisering) og hvor risikoen for pitting og for udfældning af protein derved vil være forøget.

Korrosionspotentialemålinger og elektrokemisk impedans målinger foretaget ved det frie korrosionspotentiale, kan anvendes til at overvåge den tidsmæssige udvikling af passivfilmen. I ketchup viste det sig at for de "brugte" emner, der blev udsat for gentagne forsøg, kunne en mere beskyttende passivfilm opbygges ved anodisk opløsning og repassivering – selv i et forventet aggressivt miljø som iltet ketchup. Årsagen til forskellen i passivitet er dog stadig uklar, da emnerne blev slebet let mellem testene og et tyndt passivlag derfor måtte forventes at være væk. De såkaldte nye emner har en mekanisk deformation fra fremstillingsprocessen, som kunne have svækket overfladen på materialet, men disse blev også vådslebet ved en procedure, der klart forventes at fjerne den deformation.

Clayton og Olefjord [12] har opsummeret passivering på rustfri stål og beskriver således passivfilmen som bestående af et barrierelag (Cr_2O_3 oxidlag) og et ydre hydreret lag ($Cr(OH)_3$). Efter kort tids eksponering dannes det hydrerede lag, men efter længere tids eksponering deprotoneres dette og den stabile oxid dannes. Passivfilmen er initielt amorf, men opnår efter længere tid en grad af krystallinitet. Under anodisk opløsning af rustfrit stål ændres de relative mængder af jern, krom, nikkel og molybdæn i overfladen således, at der i de yderste metallag efter anodisk opløsning og repassivering ses lavere Fe, højere Cr og Mo, og næsten uændret Ni indhold i overfladen. Molybdæn spiller en væsentlig rolle bl.a. ved dannelse af tungopløselige molybdatsalte i pits, hvorved klorider bindes og pH sænkning i

pits mindskes. De molybdænlegerede stål er således mere kloridbestandige og repassiveres lettere. Ud fra denne model vil anodisk opløsning og repassivering kan give en bedre passivfilm, men det forklarer stadig ikke forskellen mellem de nye og brugte emner, der jo blev slebet imellem testene. Den mest sandsynlige forklaring er første slibeprocedure må have været for mild til at fjerne det deformerede overfladelag dannet ved bearbejdning af emnet.

Konklusion

Frugtjuicer er ikke er noget korrosionsmæssigt problem for de undersøgte stål ved lave temperaturer. Tomat- og grøntsagsjuicer tilsættes derimod NaCl og denne kombination af klorid og syre giver en større risiko for pitting for AISI 304. Fremstilling af en syntetisk juice med og uden NaCl illustrerede med al tydelighed at der er egenskaber ved de rigtige juicer, der medvirker til at hæmme korrosionen. Undersøgelserne tyder på at især juicernes større viskositet har en positiv effekt på at fremme stabiliteten af passivfilmen. Klorid er en nødvendighed for at pitting opstår i disse frugt og grøntsagsmiljøer, men en vandig kloridopløsning med samme pH er væsentlig mere aggressiv, og derved ikke en god simulator.

Om ketchup kan ligeledes konkluderes, at selvom det er surt og salt, og selvom der er risiko for pitting ved forhøjet potentiale, er AISI 316L ved det frie korrosionspotentiale stabilt passivt, - både i iltet og afiltet miljø. Undersøgelsen illustrerer tillige at mere beskyttende passivfilm opbygges ved anodisk opløsning og repassivering – selv i et miljø som iltet ketchup og at tidsfaktoren derved bør tages mere i betragtning ved test. Forskellen på nye og brugte emner er ikke tilbundsgående forstået.

I forbindelse med metalafgivelse til fødevarer må vi konkludere, at bidraget fra korrosion i frugt- og grøntsagsjuicer vil være meget lille, hvis anlægget håndteres fornuftigt. En væsentlig parameter, der ikke er inddraget i hverken disse undersøgelser eller i myndighedernes krav til test af materialer, er hvilken betydning fibre, fasthæftede proteiner og andet fast stof får, når produktet udsættes for voldsom mekanisk håndtering som ved homogenisering. Homogenisering af ketchup foregår uden ilt og efter at kerner og skaller af fjernet, men da tørstofindholdet stadig er højt, bør de slidende – og evt. korrosivt slidende - effekter også evalueres. Det er både i udstyrsleverandørens, fødevareproducentens, myndighedernes og forbrugernes interesser, at der også fremover foretages materialevalg baseret på bedre test i reelle miljøer, end i irrelevante fødevaresimulatorer. Det vil sikre en kombination af passende levetid af udstyret og lav metalafgivelse til produktet.

Tak

Undersøgelsen er en del af forskningsprojektet "Metalafgivelse ved korrosion og slid i fødevareindustrien" finansieret af Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri.
Civilingeniør Anders Black og laborant Michael Albæk takkes for deres bidrag til undersøgelserne.

Referencer

1. Lov om fødevarer, kap. 5, nr. 471 af 01/07/1998
2. Vejledning nr. 12114 af 2001: Vejledning om materialer og genstande bestemt til at komme i berøring med fødevarer
3. Technical document: Guidelines on metals and alloys used as food contact materials, Council of Europe's policy statements concerning materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, 2001
4. Flint, G.N., Packirisamy, S., Purity of food cooked in stainless steel utensils, Food Additives and Contaminants, 14 (2), p. 115-126, 1997
5. Cirkulære nr. 9575 af 25/11/2002: Cirkulære om kontrol med materialer og genstande bestemt til kontakt med fødevarer
6. Bekendtgørelse nr. 111 af 20/2/2003: Bekendtgørelse om materialer og genstande bestemt til kontakt med fødevarer
7. Jellesen, M., Rasmussen, A.A., Hilbert, L.R., A review of metal release in the food industry, accepted 2005 for publication in Materials and Corrosion
8. Avesta Sheffield Corrosion Handbook for stainless steel, ISBN 91-630-2122-6, 1994
9. Black, A., Korrosion af fødevarerelaterede metalliske materialer i juice, IPL, DTU, 2004
10. GEA Niro Inc., Food and Dairy, produktblade vedr. homogenisatorer til produktion af tomatjuice og ketchup, november 2005
11. Sakiyama, T., Fouling and cleaning of stainless steel surface: adsorption and desorption behaviour of bovine serum albumin and gelatine, Journal of Chemical Engineering of Japan, 31 (2), pp 208-213, 1998
12. Clayton, C.R, Olefjord, I., Passivity of Austenitic Stainless Steels, Corrosion mechanisms in theory and practice, eds. P. Marcus and J. Oudar, Marcel Dekker, 1995.