Elektrokemijske reakcije u sustavu metalni ambalažni materijal-hrana

Šimić, Domagoj

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:024077

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Domagoj Šimić

Elektrokemijske reakcije u sustavu metalni ambalažni materijal-hrana

završni rad

Osijek, 2016.

SVEUČILIŠTE J. J. STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Završni rad

Elektrokemijske reakcije u sustavu metalni ambalažni materijal-hrana

Fizikalna kemija

Predmetni nastavnik: izv. prof. dr. sc. Lidija Jakobek

Student: Domagoj Šimić (MB: 3813/13)

Mentor: izv. prof. dr. sc. Lidija Jakobek

Predano (datum):

Pregledano (datum):

Ocjena: **Potpis mentora:**

Naslov: Elektrokemijske reakcije u sustavu metalni ambalažni materijal-hrana

SAŽETAK: Metalni ambalažni materijali posjeduju dobra mehanička i toplinska svojstva. Limenke, poklopci, zatvarači, kante, bačve i metalne tube ubrajaju se u metalnu ambalažu. Proces korozije i nastanak galvanskog članka javlja se kao neželjena posljedica interakcije metalnih ambalažnih materijala s hranom. Organske prevlake, zaštitne prevlake od kositra nanose se na unutrašnji dio metalne ambalaže u koju se pakira hrana s ciljem sprječavanja nastanka elektrokemijskih reakcija, korozije i galvanskog članka. Posljedica korozije je nastanak hrđe na unutarnjem dijelu metalne ambalaže, zatim promjena senzorskih karakteristika hrane i negativan utjecaj na zdravstvenu ispravnost hrane. Na nacionalnoj razini propisan je Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom (NN RH 125/09 i 31/11) te Uredbe na razini Europske unije s ciljem propisivanja najveće dopuštene količine metala koji može migrirati iz metalne ambalaže u hranu. Cilj ovog završnog rada je bio opisati metalne ambalažne materijale, interakciju između metalne ambalaže i hrane te elektrokemijske reakcije koje se odvijaju tijekom interakcije metalne ambalaže i hrane.

Ključne riječi: metalna ambalaža, interakcije metalna ambalaža–hrana, elektrokemijske reakcije, korozija

Title: Electrochemical reactions in the metal packaging material – food system

SUMMARY: Metal packaging possess good mechanical and thermal properties. Cans, lids, caps, buckets, barrels and metal tubes are different types of metal packaging. Corrosion and the appearance of the galvanic cell are unwanted consequences of interactions between metal packaging and food. In order to prevent the appearance of electrochemical reactions, corrosion and galvanic cell, organic coatings, protective coatings of tin are applied to the inner part of the metal packaging. Thus, the unwanted interaction of metal package with food is prevented. The consequence of corrosion is the formation of rust on the inner part of the metal packaging, a change of the organoleptic properties of food and a negative impact on food safety. The ordinance on the health safety of the materials and subjects that come into direct contact with food is prescribed at the national level (NN RH 125/09 and 31/11) and the Regulation at the European Union level with the aim of prescribing the maximum level of metals that could migrate from the metal packaging into food. The aim of this work was to describe metal packaging materials, interactions between the metal packaging and food and electrochemical reactions that take place during the interaction between metal packaging and food.

Keywords: metal packaging, interactions between metal packaging and food, electrochemical reactions, corrosion

Sadržaj

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. METALNI AMBALAŽNI MATERIJALI 4

2.1.1. Bijeli lim 4

2.1.2. Aluminij 4

2.1.3. Čelik 5

2.1.4. Kositar 5

2.2. VRSTE METALNE AMBALAŽE 5

2.2.1. Limenke 6

2.2.2. Poklopci i zatvarači 6

2.2.3. Kante i bačve 7

2.2.4. Metalne tube 7

2.3. INTERAKCIJE METALNI AMBALAŽNI MATERIJAL-HRANA 7

2.3.1. Korozija 8

2.3.2. Zaštita od korozije 9

2.4. ELEKTROKEMIJSKE REAKCIJE 9

2.4.1. Galvanski članak 10

2.4.2. Reakcije s kisikom 11

2.5. UTJECAJ INTERAKCIJA NA KVALITETU HRANE 11

3. ZAKLJUČAK 14

4. LITERATURA 16

1. UVOD

Metalni ambalažni materijali posjeduju dobra mehanička i toplinska svojstva te se primjenjuju na različitim područjima (prehrambena, farmaceutska, kemijska industrija). U prehrambenoj industriji, metalni ambalažni materijali upotrebljavaju se kao ambalaža za hranu. Vrste metalne ambalaže koje se upotrebljavaju u prehrambenoj industriji su limenke, poklopci i zatvarači, kante i bačve te metalne tube. Pojedini metalni ambalažni materijali koji dolaze u izravan kontakt s hranom su podložni koroziji te se kao zaštita od korozije upotrebljavaju zaštitne obloge. Uzrok korozije metalne ambalaže su elektrokemijske reakcije odnosno nastanak galvanskog članka i reakcije s kisikom. Posljedica nastanka galvanskog članka i reakcija s kisikom je nastanak hrđe, promjena senzorskih svojstava hrane i smanjenje zdravstvene ispravnosti. S ciljem reguliranja dozvoljene količine metala koji mogu migrirati iz metalne ambalaže u hranu propisane su Uredbe na razini Europske unije (1935/2004 i 1881/2006) i na nacionalnoj razini Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom (NN RH 125/09 i 31/11).

Tema ovog završnog rada bila je opisati metalne ambalažne materijale i njihovu interakciju s hranom, opisati elektrokemijske reakcije koje se odvijaju kod procesa korozije, načine zaštite od korozije i utjecaj interakcija metalne ambalaže na hranu. Također navedeni su primjeri korozije metalne ambalaže u koju je pakirana hrana.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. METALNI AMBALAŽNI MATERIJALI

Metalni ambalažni materijali posjeduju dobra mehanička (velika čvrstoća) i toplinska (dobra provodnost topline) svojstva, nepropusni su za plinove, tekućine, elektromagnetska zračenja i mikroorganizme. Uz navedena dobra svojstva, pojedini metalni ambalažni materijali posjeduju loša ambalažna svojstva kao što je podložnost koroziji. Zbog toga hrana ne smije biti u izravnom kontaktu s ambalažnim materijalom te se stoga unutrašnjost metalnog ambalažnog materijala štiti lakom (Vujković i sur., 2007.; Muhamedbegović i sur.; 2015.).

Metalna ambalaža ima široku primjenu u području prehrambene industrije. U metalnu ambalažu mogu se pakirati različiti proizvodi poput: mesa i ribe, gotovih jela, masti i ulja, konzerviranog voća i povrća te konditorski proizvodi. Izbor metala za proizvodnju ambalaže ograničen je na aluminij, kositar i čelik (Vujković i sur., 2007.; Muhamedbegović i sur., 2015.).

2.1.1. Bijeli lim

Bijeli lim se definira kao tanak čelični lim koji je načinjen od konstrukcijskog čelika s malim udjelom ugljika i zaštićen s obje strane tankim slojem kositra. Uloga kositra je zaštita od korozije dok je uloga čelika rastezljivost i čvrstoća. Bijeli lim se proizvodi toplim kositrenjem ili elektrolitskim kositrenjem. Kod proizvodnje bijelog lima toplim kositrenjem upotrebljava se velika količina kositra te nije kontrolirana debljina nanosa kositra što je, uz skupoću kositra, razlog da se svjetska proizvodnja bijelog lima temelji na proizvodnji elektrolitičkim putem odnosno elektrolitskim kositrenjem kod kojeg je sloj kositra kontroliran procesom elektrolize. Organskim prevlakama i metalnom prevlakom kositra, bijeli lim se štiti od korozije. Uporaba bijelog lima je za proizvodnju limenki u koje se pakiraju namirnice (mesne prerađevine) (Vujković i sur., 2007.; Jakobek, 2016.).

2.1.2. Aluminij

Aluminij predstavlja laki metal bijele boje s plavkastim metalnim sjajem. Zbog svog metalnog sjaja, aluminij daje privlačan izgled ambalaži hrane. Svojstvena mu je mehanička otpornost, elastičnost, nemagnetičnost te jednostavnost reciklaže i oblikovanja. Aluminij ne propušta vodu, masnoću, svjetlost, vodenu paru, plinove i mirise. Primjena aluminija kao ambalažnog materijala je u proizvodnji limenki i folija. Zbog svojih dobrih svojstava, aluminij je pogodan za pakiranje namirnica osjetljivih na vlagu, elektromagnetska zračenja i hrane kod koje je

potrebno zadržati aromu. Važno svojstvo aluminija je da ne mijenja miris, okus i boju upakirane hrane (Muhamedbegović i sur., 2015.; Jakobek, 2016.).

Aluminij je podložan koroziji. Lako se spaja s kisikom iz zraka te tvori zaštitni sloj aluminijevog oksida (Al_2O_3 x H_2O) na površini. To je spoj koji sprječava oksidaciju dubljih slojeva aluminija (Vujković i sur., 2007.).

2.1.3. Čelik

Čelik predstavlja leguru željeza i ugljika u količini ugljika ispod 1,7%. Čvrst je materijal, lako se prerađuje kovanjem, valjanjem, savijanjem, može se reciklirati, jeftiniji je od aluminija te se zbog toga često koristi u prehrambenoj industriji (Muhamedbegović i sur., 2015.).

Pojedine vrste čelika podliježu koroziji. Čelik brzo hrđa na zraku te se lako otapa u slabim kiselinama. Iz tog razloga, čelik se premazuje različitim premazima i zaštitnim slojevima ukoliko se upotrebljava kao ambalažni materijal. Uz to, postupkom legiranja s drugim metalnim proizvodi se nehrđajući čelik, koji je kao ambalažni materijal vrlo skup (Vujković i sur., 2007.).

Čelik koji se upotrebljava za izradu metalne ambalaže po sadržaju je najbogatiji željezom (oko 99%) i u manjoj količini drugim elementima (ugljik, mangan, silicij, fosfor, sumpor) podrijetlom iz sirovina za proizvodnju čelika. Sadržaj metala u čeliku određuje nastanak korozije. Veći udio ugljika, fosfora i sumpora povećava mogućnost nastanka korozije (Vujković i sur., 2007.).

2.1.4. Kositar

Kositar je meki metal sive boje i metalnog sjaja. Otporan je na koroziju i slabe kiseline. Zbog slabe podložnosti koroziji i lakoći valjanja do nedavno se upotrebljavao za proizvodnju tankih traka – staniola. Kositar je skup metal te je zbog toga njegova proizvodnja ograničena. Danas se najčešće upotrebljava za prevlačenje drugih metala u tankom sloju s ciljem zaštite od korozije (Vujković i sur., 2007.; Muhamedbegović i sur., 2015.).

2.2. VRSTE METALNE AMBALAŽE

Limenke, poklopci i zatvarači, kante i bačve te metalne tube su najznačajnija metalna ambalaža koja se primjenjuje u prehrambenoj industriji (Jakobek, 2016.).

2.2.1. Limenke

Limenke mogu biti raznih oblika: okrugle, četvrtaste, ovalne, trapezaste. Izrađuju se najčešće od aluminija ili bijelog lima. Konstrukcijski, limenke, se mogu podijeliti u dvodijelne i trodijelne, a prema unutrašnjem obliku mogu biti cilindrične i konusne. Proizvode se spajanjem omotača s poklopcem i dnom. Limenke se upotrebljavaju za hermetičko zatvaranje namirnica zbog svoje nepropusnosti na plinove, vodenu paru, mikroorganizme te elektromagnetska zračenja. Pogodne su za termičku obradu, pakiranje higroskopnih proizvoda te za pakiranje u atmosferi zraka (Jakobek, 2016.). Na **Slici 1** prikazan je različiti izgled limenki i proizvodi koji se pakiraju u ovu vrstu metalne ambalaže.



Slika 1 Proizvodi upakirani u metalne limenke
(http://www.coolinarika.com/magazin/clanak/limenka-je-cool/)

2.2.2. Poklopci i zatvarači

Poklopci i zatvarači razlikuju se prema načinu uporabe: poklopci se upotrebljavaju za zatvaranje staklenki dok zatvarači za zatvaranje boca. Najčešće upotrebljavani poklopci su: Twist off, Omnia, Pano te zatvarači: krunski, aluminijski-navojni, plitki aluminijski (Jakobek, 2016.). Na **Slici 2** prikazan je *Twist off* poklopac.



Slika 2 *Twist off* poklopac

(http://staklena.blogspot.hr/)

2.2.3. Kante i bačve

Kante i bačve se, u odnosu na limenke, rjeđe upotrebljavaju kao ambalaža za prehrambene proizvode. Najčešće se upotrebljavaju za pakiranje jestivih i tehničkih masnoća (Jakobek, 2016.).

2.2.4. Metalne tube

Metalne tube su cilindričnog oblika. Gornji dio je savijen i predstavlja kratki vrat, na čijem se kraju nalazi grlo kroz kojeg prolazi upakirani sadržaj. Na grlu se nalazi plastični zatvarač, a između njih aluminijska membrana koja sprječava migraciju pojedinih sastojaka. Zatvaranje tube postiže se dvostrukim savijanjem donjeg dijela (Jakobek, 2016.). U metalne tube pakiraju se umaci, majoneze, čokoladni namazi.

2.3. INTERAKCIJE METALNI AMBALAŽNI MATERIJAL-HRANA

Namirnice su heterogeni sustavi koji se međusobno razlikuju u kvalitativnom i kvantitativnom sastavu. Osnovni sastojci namirnica su: ugljikohidrati, bjelančevine, lipidi i voda. Namirnice mogu sadržavati šećere, kiseline, sol, nitrite, nitrate, polifosfate. Kemijski sastojci hrane i pH vrijednost hrane utječu na njezinu reaktivnost s ambalažnim materijalom (Vujković i sur., 2007.).

Kemijske reakcije do kojih može doći kada u kontakt dođu metalni ambalažni materijal i hrana i intenzitet tih reakcija, ovise o vrsti i kvaliteti metalne ambalaže, ali i o kemijskom sastavu namirnice, prisutnosti kisika u ambalaži te uvjetima skladištenja. Posljedice interakcije metalnog ambalažnog materijala i hrane su elektrokemijske reakcije nakon kojih se javlja otpuštanje metalnih iona u hranu te nastanak metalnih spojeva koji utječu na promjenu senzorskih svojstava (okus i boja) namirnice i na njezinu zdravstvenu ispravnost. Zdravstvena ispravnost regulirana je Zakonima i Pravilnicima (Vujković i sur., 2007.; Muhamedbegović i sur., 2015.).

Nastanak metalnih spojeva usko je povezan s procesom korozije što se najbolje uočava kod ambalaže koja sadrži čeličnu osnovu. Takva ambalaža je bijeli lim. Naime, hrana se pakira u ambalažu od bijelog lima u kojoj je čelična osnova zaštićena slojem kositra. Zbog skupoće kositra, sloj može biti vrlo tanak i nejednako nanesen. Upravo zbog nejednakog premaza unutrašnjosti metalne ambalaže, na mikroporama može doći do izravnog kontakta hrane i

čelične osnove te dolazi do elektrokemijskih procesa (nastanak galvanskog članka, korozija). Kao posljedica toga javlja se otpuštanje metalnih iona u hranu te ponekad i mramoriranje (promjena boje limenke). Mramoriranje se javlja kod hrane bogate bjelančevinama koja je upakirana u metalnu ambalažu. Ono ne mijenja zdravstvenu ispravnost namirnice. S ciljem da se spriječi nastanak mramoriranja i pojava točkaste, rupičaste, korozije, unutrašnjost metalne ambalaže se premazuje organskim prevlakama. Organske prevlake upotrebljavaju se osim kod bijelog lima i kod aluminijske ambalaže, jer su moguće neželjene pojave slične kao i kod bijelog lima (Hollaender, 1997.; Vujković i sur., 2007.; Buculei i sur., 2012.; Muhamedbegović i sur., 2015.; Jakobek, 2016.).

Zakonodavstvo Republike Hrvatske strogo je reguliralo dopuštene količine metala (željezo, kositar) koje se mogu nalaziti u hrani kao posljedica interakcije metalne ambalaže i hrane Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom (http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_10_125_3092.html).

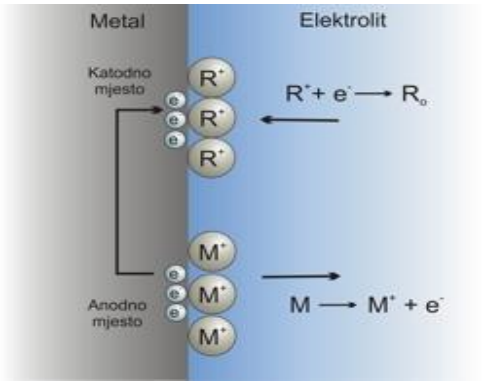
2.3.1. Korozija

Korozija je postupna oksidacija površine metala uzrokovana okolnim utjecajem. To su sve neželjene reakcije nastale kao posljedica djelovanja vanjske sredine na metal koje uzrokuju fizikalno-kemijske promjene na metalu. Djelovanje korozije očituje se kao hrđa. Razlikuju se dva mehanizma djelovanja korozije: kemijska i elektrokemijska korozija (Brdička, 1969.; Vujković i sur., 2007.).

2.3.1.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija metala je spora, odvija se bez prisutnosti elektrolita te predstavlja oksidaciju metala molekulskim kisikom. Ova vrsta korozije metala je manje izražena i rijetko je prisutna kod metalne ambalaže (Vujković i sur., 2007.). Ukoliko dolazi do ove korozije, ona se najčešće očituje na vanjskoj strani limenke.

2.3.1.2. Elektrokemijska korozija



Slika 3 Shematski prikaz elektrokemijske korozije (http://pierre.fkit.hr/korozija/korozija1.php)

Elektrokemijska korozija metala odvija se u prisutnosti elektrolita (**Slika 3**). Nepostojanost metala u elektrolitima i pojava galvanskog članka uzrokuju pojavu elektrokemijske korozije metalnog ambalažnog materijala (Vujković i sur., 2007.). Razlozi nastanka galvanskog članka u metalnoj ambalaži su posljedica kontakta hrane i metalne ambalaže na kojoj zaštitni sloj može biti oštećen.

2.3.2. Zaštita od korozije

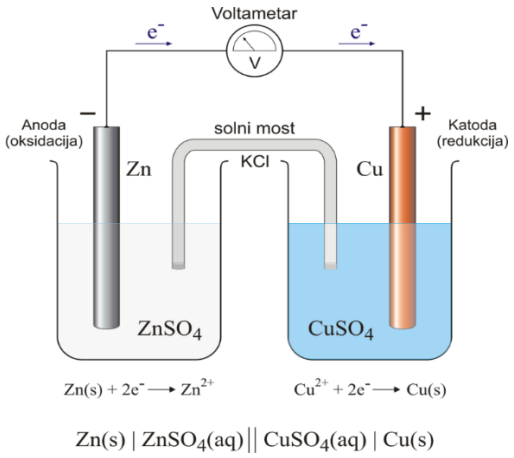
Zaštita od korozije metalne ambalaže može biti u vidu metalnih prevlaka, obradi korozijske sredine i oplemenjivanja. Metalne prevlake mogu biti katodne (prevlaka pozitivnijeg potencijala od materijala na koji se stavlja) i anodne (prevlaka negativnijeg potencijala od materijala na koji se stavlja). Primjer katodne metalne prevlake je sloj kositra i kroma na željeznoj osnovi (Jakobek, 2016.).

2.4. ELEKTROKEMIJSKE REAKCIJE

Elektrokemijske reakcije su reakcije koje se odvijaju na elektrodama uz prijenos iona, elektrona, u sustavu elektroda-otopina. Reakcije koje se odvijaju na elektrodama su reakcije oksidacije i redukcije (redoks-reakcije). Oksidacija je proces otpuštanja elektrona, a redukcija je proces primanja elektrona. Oksidans je tvar koju druga tvar oksidira oduzimajući elektrone te reducens, tvar koja drugu tvar reducira dajući elektrone (Sikirica, 2001.).

2.4.1. Galvanski članak

Galvanski članak je jedna od takvih elektrokemijskih reakcija. Može se opisati kao elektrokemijska ćelija u kojoj se odvija redoks-reakcija prelaska iona s jedne molekulske vrste na drugu uslijed razlike u potencijalima elektroda (S**lika 4)**.



Slika 4 Galvanski članak

(http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=galvanski+%C4%8Dlanak)

Kod galvanskog članka bakar-cink (Daniellov članak) bakrova elektroda je uronjena u otopinu bakrovog sulfata, a cinkova u otopinu cinkova sulfata te su međusobno odvojene polupropusnom membranom (**Slika 4**). Na elektrodi od cinka nastaje oksidacija, a na elektrodi od bakra redukcija. Istovremeno u elektrolitu putuju ioni te se odvija prijenos električnog naboja kroz otopinu (Sikirica, 2001.). Iznos elektromotorne sile galvanskoga članka bakar-cink je oko 1,1 V, a računa se kao razlika između standardnog elektrodnog potencijala katode (bakrena elektroda) i standardnog elektrodnog potencijala anode (cinkova elektroda) (**Slika 5**).

Elektroda	Polureakcija	E°, V
Li^+/Li	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3.05
Na^+/Na	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2.71
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2.36
Al^{3+}/Al	$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	−1.66
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0.76
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0.44
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0.14
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0.13
$H^+/H_2(g)$, Pt	$H^+(aq) + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$	0.00
$Sn^{4+}, Sn^{2+}/Pt$	$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.15
$Cl^-/AgCl$, Ag	$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.34
$I^-/I_2(s)$, Pt	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$	+0.54
$Fe^{3+}, Fe^{2+}/Pt$	$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.80
Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg(l)$	+0.85
$OCl^-, Cl/Pt$	$OCl^-(aq) + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 2OH^-(aq)$	+0.89
$Br^-/Br_2(l)$, Pt	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$	+1.07
$H^+, H_2O/O_2(g)$, Pt	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.19
$Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}/Pt$	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	+1.33
$Cl^-/Cl_2(g)$, Pt	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$H^+, MnO_4^-, Mn^{2+}/Pt$	$MnO^{4-}(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1.52
$H^+, H_2O_2/Pt$	$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.77
$F^-/F_2(g)$, Pt	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	+2.87

Slika 5 Standardni elektrodni potencijali

(http://www.essaysx.com/HEMIJA/Elektroliza-i-Galvanski-clanci.html)

Slične reakcije mogu se dogoditi kada metali iz ambalaže (Fe, Sn, Al) dođu u kontakt s namirnicom koja može sadržavati različite elektrolite. Posljedica je reakcija koja dovodi do putovanja metalnih iona u namirnicu.

2.4.2. Reakcije s kisikom

U prisustvu kisika dolazi do oksidacije metala i nastanka sloja oksida, gdje je anoda metal, a katoda sloj oksida (galvanski članak). Jednadžbama **1** i **2** opisana je redoks-reakcija s kisikom, kod koje se kisik iz vode reducira na katodi, a metal oksidira na anodi:

$$K: O_2+4e^-+2H_2O \rightarrow 4(OH)^- \quad (\mathbf{1})$$

$$A: M \rightarrow M^{2+}+2e^- \quad (\mathbf{2})$$

Primjer reakcije s kisikom je elektrokemijska korozija metalne ambalaže kod koje kisik iz vlažnog zraka oksidira željeznu osnovu na mjestu oštećenja sloja kositra.

2.5. UTJECAJ INTERAKCIJA NA KVALITETU HRANE

Kvaliteta hrane i zdravstvena ispravnost hrane ovise i o ambalaži u koju će hrana biti upakirana. Metalna ambalaža koja dolazi u neposredni kontakt s hranom da bi zaštitila hranu od migracije metala, nemetala i organskih spojeva, procesa korozije, ne smije reagirati s hranom i utjecati na senzorska svojstva hrane te mora zadovoljiti zakonske propise.

Zakonodavstvo na razini Europske unije je donijelo Uredbu (EZ) br. 1935/2004 Europskog Parlamenta i Vijeća od 27. listopada 2004. o materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom. Uredba (EZ) br. 1935/2004 se temelji da svi materijali i predmeti koji dolaze u neposredni kontakt s hranom moraju biti inertni s ciljem izbjegavanja prijenosa tvari u hranu u količini štetnoj na ljudsko zdravlje.

Uredba (EZ) br. 1881/2006 od 19. prosinca 2006. o utvrđivanju najvećih dopuštenih količina određenih kontaminanata u hrani propisala je maksimalnu dopuštenu količinu kositra za hranu i piće pakiranih u metalnu ambalažu.

Zakonodavstvo Republike Hrvatske na nacionalnoj razini donijelo je Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom (NN RH 125/09 i 31/11), kojim se propisuju točne količine metala (olovo, arsen, kadmij, aluminij) od kojih se proizvodi metalno posuđe, pribor, oprema i uređaji koji dolaze u direktan kontakt s hranom. Također je Pravilnikom (NN RH 125/09 i 31/11) propisano da metalno posuđe, pribor, oprema i uređaji koji dolaze u izravan kontakt s hranom, a postoji mogućnost nastanka korozije, moraju biti premazani zdravstveno ispravnim organskim zaštitnim prevlakama ili metalnim prevlakama (http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_10_125_3092.html).

Primjeri korozije unutrašnjeg sloja limenki koje dolaze u direktni kontakt s hranom prikazane su na **Slikama 6** i **7**.

Na **Slici 6** prikazana je korozija unutrašnjeg dijela metalne ambalaže (limenka) u koju je bila zapakirana jedna vrsta voćnog kompota. Korozija je vjerojatno nastala uslijed nejednoličnog nanosa kositra ili organske prevlake na metalnu osnovu unutrašnjosti limenke što je uvjetovalo kemijsku reakciju između sastojaka voćnog kompota i metalne osnove limenke.



Slika 6 Korozija limenke za pakiranje voćnog kompota

Na **Slici 7** prikazana je korozija unutrašnje strane omotača limenke u koju je vjerojatno bila upakirana jedna vrsta mesne prerađevine kod koje je uslijed nejednakog nanosa zaštitnog sloja na unutrašnjosti omotača limenke došlo do kemijske reakcije između metalne osnove i soli iz otopine upakirane namirnice.



Slika 7 Korozija omotača limenke

(https://www.google.hr/search?q=metalna+ambala%C5%BEa+korozija&espv=2&biw=1440&bih=794&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjKpcW56KzPAhWFSRoKHcxCDrwQ_AUIBigB#tbm=isch&q=corrosion+of+cans&imgrc=58BoSjR-Q_n5DM%3A)

Zaštitne obloge, premazi za limenke, koji štite metalnu ambalažu od korozije mogu sadržavati u svom sastavu kemijsku tvar Bisfenol A (BPA). BPA može migrirati u hranu i pića. Povećana koncentracija BPA u hrani može negativno utjecati na zdravlje. EFSA je provela evaluaciju izloženosti populacije BPA te je preporuka smanjena uporaba BPA pri proizvodnji predmeta koji dolaze u kontaktu s hranom iako nije dokazan rizik na zdravlje potrošača pri trenutnim razinama izloženosti (http://www.hah.hr/efsa-nema-rizika-za-zdravlje-potrosaca-od-izlozenosti-bisfenolu-a/).

3. ZAKLJUČAK

Na osnovi ovog završnog rada mogu se izvesti slijedeći zaključci:

- Metalni ambalažni materijali posjeduju dobra mehanička i toplinska svojstva.
- Vrste metalne ambalaže koja se najčešće upotrebljava u prehrambenoj industriji su limenke, poklopci, zatvarači, kante, bačve i metalne tube.
- Kao posljedica interakcije metalne ambalaže s hranom mogu se javiti elektrokemijske reakcije (s kisikom ili nastajanje galvanskog članka)
- Da bi se spriječile interakcije metal – hrana, na metalni ambalažni materijal nanose se metalne zaštitne prevlake (npr. kositar kod bijelog lima) ili organski premazi
- Ukoliko dođe do interakcije metalni ambalažni materijal – hrana, može doći do otpuštanja metalnih iona u hranu te do promjene senzorskih karakteristika hrane
- Uredbama na razini Europske unije i Pravilnikom na nacionalnoj razini propisane su najveće dopuštene količine metala koje mogu migrirati iz metalnog ambalažnog materijala u hranu te utjecati na zdravstvenu ispravnost i senzorska svojstva hrane.

4. LITERATURA

Brdička R: Osnove fizikalne kemije, Školska knjiga, 1969.

Buculei A, Gutt G, Amariei S, Dabija A, Constantinescu G: Study regarding the tin and iron migration from metallic cans into foodstuff during storage. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies* 18:299-303, 2012.

Hollaender J: Rapid assessment of food/package interactions by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). *Food Additives & Contaminants*, 14:617-626, 1997.

http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=galvanski+%C4%8Dlanak [6.9.2016.]

http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_10_125_3092.html [14.9.2016.]

http://pierre.fkit.hr/korozija/korozija1.php [6.9.2016.]

http://staklena.blogspot.hr/ [15.9.2016.]

http://www.coolinarika.com/magazin/clanak/limenka-je-cool/ [15.9.2016.]

http://www.essaysx.com/HEMIJA/Elektroliza-i-Galvanski-clanci.html [6.9.2016.]

http://www.hah.hr/efsa-nema-rizika-za-zdravlje-potrosaca-od-izlozenosti-bisfenolu-a/ [19.9.2016.]

https://www.google.hr/search?q=metalna+ambala%C5%BEa+korozija&espv=2&biw=1440&bih=794&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjKpcW56KzPAhWFSRoKHcxCDrwQ_AUIBigB#tbm=isch&q=corrosion+of+cans&imgrc=58BoSjR-Q_n5DM%3A [9.9.2016]

Jakobek, L: Ambalaža i ambalažni materijali, PTF, Osijek, 2016. (http://studenti.ptfos.hr/Diplomski_studij/Ambalazni_materijali_i_ambalaza/prvi%20parcijalni%20ispit/2.3%20Metalni%20ambala%C5%BEni%20materijali.pdf)

Muhamedbegović B, Juul NV, Jašić M: Ambalaža i pakiranje hrane, 2015.

Sikirica M: Stehiometrija, Školska knjiga, Zagreb, 2001.

Vujković I, Galić K, Vereš, M: Ambalaža za pakiranje namirnica, Tectus, Zagreb, 2007.