

# Comportamento di scatole in banda stagnata a ridotta copertura di stagno confezionate con fagioli, un prodotto alimentare solforato contenente cisteina

G. Di Genova, S. Gelati, R. Fragni, C. Ferretti, C. Zurlini, A. Montanari

*Alcune conserve alimentari che contengono proteine o altri composti naturali solforati, per azione del calore, subiscono una decomposizione e liberano idrogeno solforato. Questo gas può reagire con la banda stagnata del contenitore provocando la comparsa di macchie: solforazioni e mazzature. Tali fenomeni non hanno alcuna influenza sulla commestibilità del prodotto conservato o sulla sua durata di conservazione, mentre assumono notevole rilevanza sotto l'aspetto estetico.*

*In questo lavoro è stata presa in considerazione la possibilità di impiegare una banda stagnata a bassa copertura di stagno (1,4 g/m<sup>2</sup>) nel confezionamento di fagioli in salamoia. Come riferimento lo stesso prodotto è stato confezionato utilizzando banda stagnata E 2,8.*

*E' stato realizzato un pack test industriale in cui le scatole prodotte sono state di seguito conservate a 37°C per 6 mesi e periodicamente controllate in base al peso lordo, grado di vuoto, morfologia della superficie interna, pH, contenuto di ferro, stagno e cisteina. Sono state inoltre effettuate misure d'impedenza elettrochimica con soluzione modello di cisteina per ottenere informazioni relative a porosità, microdifetti, assorbimento di acqua, solubilità e degrado del rivestimento.*

*A conclusione della ricerca è emersa la possibilità di impiegare scatole a copertura ridotta di stagno (1,4 g/m<sup>2</sup>) per il confezionamento di fagioli in salamoia.*

**Parole chiave: acciaio, corrosione, rivestimenti, valutazione materiali, produzione**

## INTRODUZIONE E SCOPO DEL LAVORO

Durante il processo di sterilizzazione le proteine di alcuni alimenti contenenti amminoacidi solforati subiscono un processo di decomposizione (temperature superiori ai 115°C) che porta alla liberazione di idrogeno solforato ed altri composti sulfurei (1). La cisteina, tra gli amminoacidi solforati, risulta essere quella con la maggiore capacità di formare solfuri di ferro e stagno. Le solforazioni sono costituite da solfuro di ferro ed hanno origine da pori, abrasioni, discontinuità che scoprono la base di acciaio. Sono di colore nerastro, di natura spugnosa e incoerente; si collocano quasi esclusivamente nello spazio di testa, si possono estendere su zone anche più ampie del punto di ferro scoperto e macchiare il prodotto (2). La formazione di solfuro di stagno interessa tutta la superficie dello stagno, si presenta di colore variabile dal giallo-rossastro al blu-nero ed è molto aderente alla banda stagnata. Quest'ultimo fenomeno prende il nome di mazzatura ed è evidente soprattutto fuori dallo spazio di testa. Se la banda stagnata è verniciata la mazzatura può prodursi sotto lo strato di vernice. Solforazioni e mazzature non provocano l'alterazione delle conserve dal punto di vista delle caratteristiche organolettiche, mentre assumono importanza sotto l'aspetto estetico. Per evitare questi inconvenienti si usa proteggere la superficie interna delle scatole

con una pellicola di vernice che costituisce una barriera fisico-chimica oltre che ottica.

Secondo la Raccomandazione n. 4 Anfima del 01/02 (3) relativa alle principali caratteristiche tecniche dei contenitori metallici per conserve alimentari, per i prodotti solforati si dovrebbero utilizzare scatole aventi rivestimenti interni di stagno tipo E2,8 (2,8 g di Sn per m<sup>2</sup>) e un'ulteriore protezione costituita da un rivestimento organico. Attualmente, però, la tendenza dei fabbricanti di imballaggi è quella di impiegare banda stagnata a minor peso di stagno, per motivi economici di riduzione dei costi e razionalizzazione della gestione dei magazzini. I prodotti solforati grazie alla loro scarsa aggressività si prestano bene a questo tipo di operazione.

Il presente lavoro si propone di valutare la possibilità di impiegare una banda stagnata a bassa copertura di stagno (1,4 g/m<sup>2</sup>) per il confezionamento di fagioli in salamoia. A tale scopo è stato studiato il comportamento nel tempo di scatole realizzate in banda stagnata E 1,4 ed in banda stagnata E 2,8 come riferimento, sia per il corpo che per i fondi.

## MATERIALI E METODI

L'esperienza è stata effettuata utilizzando scatole in 3 pezzi di banda stagnata verniciata con vernice alluminata, conferite alla Stazione Sperimentale dalla ditta conserviera che le ha confezionate con fagioli in salamoia. Sono stati forniti, inoltre, lo stesso tipo di contenitori vuoti con i relativi coperci non aggiraffati, i materiali da cui le scatole sono state ricavate (fogli formato A4) e il prodotto non trattato termi-

G. Di Genova, S. Gelati, R. Fragni, C. Ferretti, C. Zurlini, A. Montanari  
Stazione Sperimentale per l'Industria delle Conserve Alimentari (SSICA), Parma

Memoria presentata la 29° Convegno Nazionale AIM, Modena 13-15 novembre 2002

camente, ma confezionato "fresco" in barattoli di vetro sotto salamoia. Le scatole presentano 14 cordonature sul corpo e coperchio OT.

Tutte le prove sono state condotte sui campioni a ridotta copertura di stagno (R) (1,4 g/m<sup>2</sup>) e sui corrispondenti materiali a copertura di stagno standard (S) (2,8 g/m<sup>2</sup>).

Nella tabella 1 sono riportati i materiali utilizzati indicati come classe nominale di appartenenza e spessore (mm).

Standard		Ridotto	
Corpo	Fondo	Corpo	Fondo
E2,8; 0,20	E2,8; 0,21	E1,4; 0,18	E1,4; 0,21

Tabella 1 - Classe nominale di appartenenza e spessore (mm) dei materiali.

Table 1. Nominal class and thickness (mm) of materials

Il lavoro sperimentale è stato così suddiviso:

#### Caratterizzazione delle scatole e dei coperchi

Sulle scatole nuove sono stati determinati: il peso di vernice e la porosità al ferricianuro.

- Il peso del rivestimento di vernice viene determinato per differenza tra il peso del campione di banda stagnata prima e dopo la rimozione dello strato di vernice. Tale rimozione è resa possibile con l'immersione del campione in una soluzione di NaOH al 10% portata all'ebollizione. I risultati, espressi in g/m<sup>2</sup>, si ottengono sottraendo al valore della prima pesata quello della seconda e dividendo la differenza così ottenuta per l'area del campione (19,69 cm<sup>2</sup>).
- Il metodo per la porosità al ferricianuro consiste nella polarizzazione anodica per un tempo prefissato sia di provini piani che di scatole di materiale ferroso internamente verniciati, rispetto ad un elettrodo di riferimento al calomelano, in una soluzione contenente potassio ferricianuro e nella rilevazione sia della corrente corrispondente che delle discontinuità della pellicola di vernice (fori, fratture, abrasioni) messe in evidenza dalla formazione di precipitato blu di ferricianuro ferroso.

#### Resistenza alla corrosione dei materiali piani con soluzione modello L-cisteina pH=6,0: misure di impedenza elettrochimica

Sono state effettuate misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) che permettono di ottenere, in tempi relativamente rapidi, informazioni sulle caratteristiche protettive delle vernici in relazione a porosità, microdifetti, assorbimento di H<sub>2</sub>O e delaminazione, degrado del rivestimento, efficienza inibitrice del pigmento. Le reazioni che avvengono su un metallo rivestito presentano infatti componenti resistive e capacitive che possono essere rappresentate da un circuito elettrico con elementi in serie e/o parallelo, i cui valori e le cui modificazioni nel tempo sono determinati mediante misure di impedenza. (4).

Le misure elettrochimiche sono state eseguite in celle anaerobiche che simulano le condizioni all'interno della scatola. Il campione di area nota (20 cm<sup>2</sup>) viene inserito in una cella che, dopo il riempimento con la soluzione modello a base di L-cisteina, è posta in termostato a 37°C e connessa elettricamente al sistema di misura. Questo sistema consiste in un potenziostato EG & G e un analizzatore di frequenza 1255 Solartron. Le misure sono eseguite a partire dal potenziale di libera corrosione in un intervallo di frequenza da 100 kHz a 10 Hz utilizzando il campione come elettrodo di lavoro, un elettrodo a calomelano come riferimento e due spirali di platino come controlettrodo, applicando un segnale sinusoidale di 10 mV di ampiezza. Sono stati utilizzati due campioni piani per ciascun materiale verniciato (V); i provini grezzi

(G) sono stati utilizzati come confronto.

I parametri che si ottengono nelle misure di impedenza sono:

- Rp = resistenza della soluzione entro i pori;
- Rct = resistenza al trasferimento di carica;
- Cdl = capacità della reazione faradaica;
- Cc = capacità del rivestimento intatto.

#### Resistenza alla corrosione delle scatole confezionate con soluzione modello L-cisteina pH=6,0

Le prove di confezionamento o pack-test richiedono tempi lunghi. Nella pratica corrente si sono studiati altri metodi più rapidi che consentono di ottenere utili dati orientativi e che utilizzano particolari soluzioni che cercano di riprodurre le proprietà del componente più aggressivo dei vari tipi di conserve alimentari. Queste soluzioni sono poste a contatto con le scatole e a tempi prestabiliti si valutano eventuali modificazioni delle soluzioni o dei campioni. Per i prodotti solforati, la cisteina è stata individuata come principale sorgente di zolfo e quindi maggiore responsabile della formazione di annerimenti superficiali. La soluzione a base di cisteina permette quindi di confrontare i risultati ottenuti con materiali differenti rendendo standard la sorgente di idrogeno solforato (5).

Dieci scatole per ciascuno dei due gruppi di contenitori (a copertura di stagno ridotto e standard) sono state riempite con 350g di soluzione modello alla temperatura di 80°C; aggirate con i relativi coperchi, sterilizzate in autoclave a 121°C per 60', raffreddate ad acqua e termostate a 37°C.

Dopo 1 giorno, 1 mese, e 3 mesi, sono state aperte 3 scatole per tipo; sulla soluzione è stata determinata la concentrazione dei metalli, mentre la superficie interna dei contenitori è stata osservata al microscopio ottico a 100x. Lo stato corrosivo è stato tradotto numericamente ed il punteggio valutativo è stato assegnato secondo la seguente scala: 0 = assenza di attacchi; 1 = qualche punto di solforazione o mazzatura; 2 = leggera solforazione o mazzatura; 3 = solforazione o mazzatura di media intensità; 4 = solforazione o mazzatura intensa; 5 = solforazione o mazzatura molto intensa.

#### Pack test delle scatole confezionate con fagioli in salamoia

Le prove di confezionamento o "pack test" hanno lo scopo di dare informazioni sui contenitori ed i prodotti in essi incastolati. Sono impiegati per sperimentare nuovi tipi di contenitori o nuovi tipi di prodotto/processo.

Le confezioni, il cui numero totale deve essere il maggiore possibile allo scopo di aumentare l'affidabilità dei risultati, sono poi immagazzinate in condizioni controllate e prelevate ad intervalli prefissati. A tali tempi sono determinati: peso lordo, grado di vuoto, pH, contenuto in metalli (ferro e stagno) ed esame visivo. Cento confezioni per tipo sono state termostate a 37°C ed analizzate dopo 1, 2 e 4 mesi.

#### Determinazione del contenuto di cisteina

E' stato sviluppato un nuovo metodo colorimetrico per la determinazione della cisteina disponibile in semi di legumi. Il metodo è basato sulla reazione della cisteina con 7-cloro-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazolo (NBD-Cl) in tampone 0.2 M acetato di sodio/HCl (pH 2.0) per formare un composto giallastro che mostra il massimo di assorbimento a 410 nm (6). Il metodo è semplice, accurato ed altamente specifico per la cisteina in presenza di altri eventuali amminoacidi naturali.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

#### Caratterizzazione delle scatole e dei coperchi

Nelle seguenti tabelle 2 e 3 vengono riportati il peso di vernice e la porosità al ferricianuro determinati sulle scatole e sui coperchi sciolti.

I risultati delle misure di porosità indicano che la zona più critica, con il maggior rischio di ferro esposto, è la zona della saldatura longitudinale. In particolare, il campione E1,4 presenta questo difetto più accentuato.

La vernice di rivestimento dei corpi scatola e di protezione della saldatura delle scatole (side-stripe) è stata identificata mediante spettroscopia IR con tecnica microATR (figure 1 e 2). Per il corpo è risultata essere di tipo epossifenolico addizionata di un pigmento a base alluminio, come antizolfo. La vernice di protezione della saldatura longitudinale delle scatole è di tipo epossifenolico.

CAMPIONE	Impiego	PESO VERNICE (g/m <sup>2</sup> )	
		LATO A Verniciato	LATO B Grezzo
E2.8	Corpo	9,4	-
E1.4	Corpo	9,7	-
E2.8	Fondo	10,7	-
E1.4	Fondo	10,6	-

Tabella 2. Peso di vernice di scatole e coperchi

Table 2. Lacquer weight of can and can ends

CAMPIONE	Porosità Ferricianuro scatole		CAMPIONE	Porosità Ferricianuro coperchi sciolti	
	(mA/dm <sup>2</sup> )	Descrizione del campione tal quale		(mA/dm <sup>2</sup> )	Descrizione del campione tal quale
E2.8	23,3	Discontinuità della vernice sulla saldatura longitudinale e qualche punto sul fondo	E2.8	1,7E-02	Superficie integra
E1.4	112,1	Rilevante discontinuità della vernice sulla saldatura longitudinale	E1.4	3,7E-06	Superficie integra

Tabella 3. Porosità al ferricianuro di scatole e coperchi

Table 3. Potassium ferricyanide porosity of can and can ends

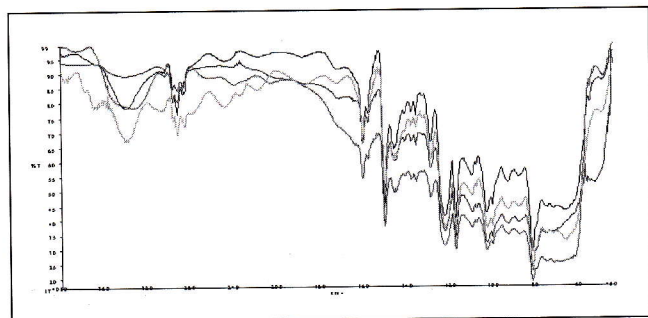


Fig.1 . Spettro IR vernice campioni piani  
Figure 1. IR spectrum: flat samples lacquer

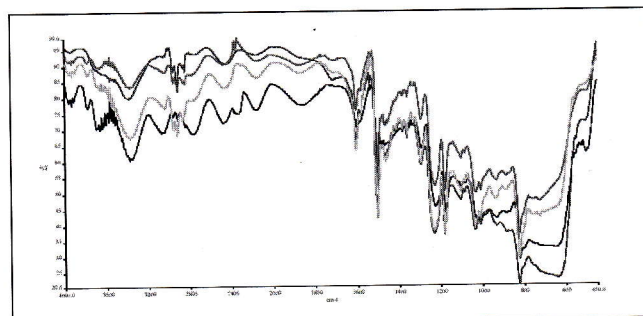


Fig. 2 . Spettro IR vernice Side-Stripe  
Figure 2. IR spectrum: side-stripe lacquer

**Resistenza alla corrosione dei materiali piani con soluzione modello L-cisteina pH=6,0: misure di impedenza elettrochimica**

In tabella 4 sono riportati i risultati ottenuti alla fine del test, quando il sistema è in condizioni stazionarie (dopo circa 35 giorni) per tutti i materiali, ad eccezione dei grezzi che si stabilizzano in tempi più brevi (15 giorni).

Nei grafici delle figure 3 e 4 sono riportati gli andamenti della resistenza nei pori (Rp) e della resistenza al trasferimento di carica nel tempo relativi ai campioni piani, aventi

rivestimento di stagno standard e ridotto; come confronto sono rappresentati i valori di resistenza dei campioni grezzi. Ogni dato deriva dalla media di tre prove distinte, eseguite su campioni differenti provenienti da zone adiacenti dello stesso foglio di banda stagnata, per ridurre al minimo la variabilità legata al materiale.

Rp tende inizialmente a diminuire per poi stabilizzarsi a valori dell'ordine di grandezza di 10<sup>5</sup>/10<sup>6</sup> ohms\*cm<sup>2</sup>. I valori di Rp in ogni caso diminuiscono di non più di un ordine di grandezza. Ciò indica che non aumenta in modo significati-

Campione	Rp (resistenza dei pori) ohms x cm <sup>2</sup>	Rct (resistenza al trasferimento di carica) ohms x cm <sup>2</sup>	Cc (capacità del rivestimento intatto) F/cm <sup>2</sup>	Cdl (capacità della reazione faradaica) F/cm <sup>2</sup>
E2,8 grezzo corpo	-	4,9E3	-	3,6E-4
E1,4 grezzo corpo	-	8,1E3	-	1,9E-4
E2,8 verniciato corpo	9,3E5	2,8E8	1,3E-9	7,8E-9
E2,8 verniciato fondo	1,5E5	2,5E7	6,5E-10	3,3E-8
E1,4 verniciato corpo	1,4E5	2,5E7	2,4E-9	6,9E-8
E1,4 verniciato fondo	5,4E4	9,8E6	6,8E-10	1,9E-7

Tabella 4 - Misure di impedenza

Table 4. Impedance measurements

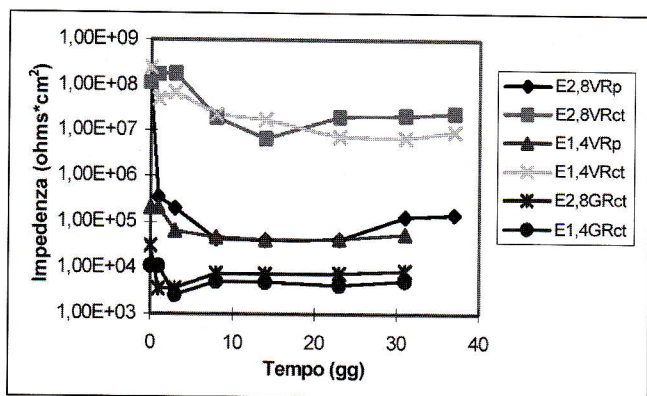


Fig. 3. Impedenza fondi (V = verniciato, G = grezzo)

Figure 3. Can ends impedance (V = lacquered tinplate, G = plain tinplate)

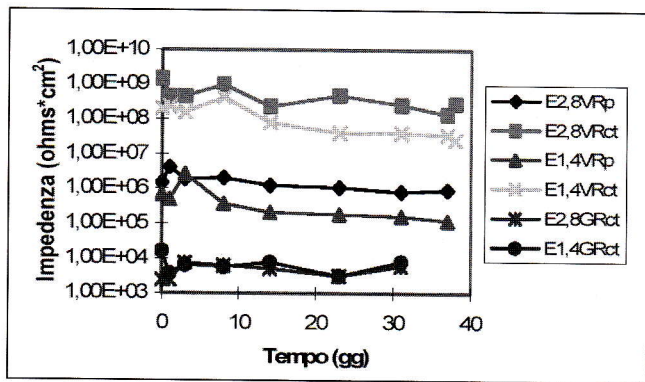


Fig. 4. Impedenza corpi (V = verniciato, G = grezzo)

Figure 4. Can bodies impedance (V = lacquered tinplate, G = plain tinplate)

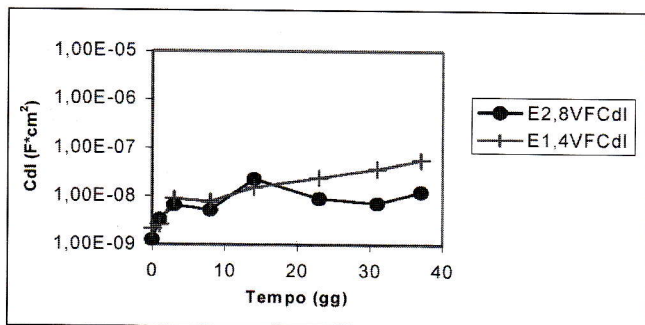


Fig. 5. Capacità corpi

Figure 5. Can bodies capacity

vo la porosità e l'area delaminata rispetto a quella iniziale, probabilmente per la buona aderenza della vernice. Se, come riportato in letteratura (7,8), un rivestimento organico per essere veramente isolante deve fornire nel tempo valori di Rp superiori o uguali a  $10^7$  ohms x  $cm^2$  ciò significa che in questo caso la pellicola organica presenta già in partenza una certa permeabilità. Non si osservano particolari differenze tra i campioni per i fondi aventi rivestimento di stagno standard e ridotto, mentre Rp è minore per E1,4V corpo. Mentre Rp e Cp sono relativi al rivestimento organico, Rct e Cdl, misurati a basse frequenze, sono i parametri che descrivono il comportamento del substrato metallico a contatto prolungato con l'elettrolita in questione; Rct rappresenta la resistenza del substrato metallico al trasferimento di carica e quindi ai processi corrosivi. I valori di Rct, come si può osservare dai grafici nelle figure, restano elevati nel tempo sia per il campione con copertura di stagno standard che per

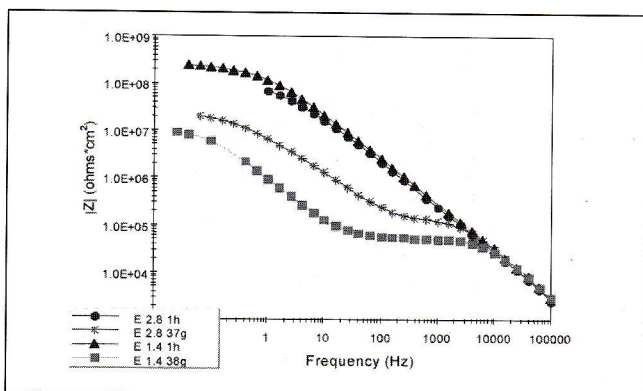


Fig. 6 - Diagramma di Bode fondi

Figure 6. bode diagram: can ends

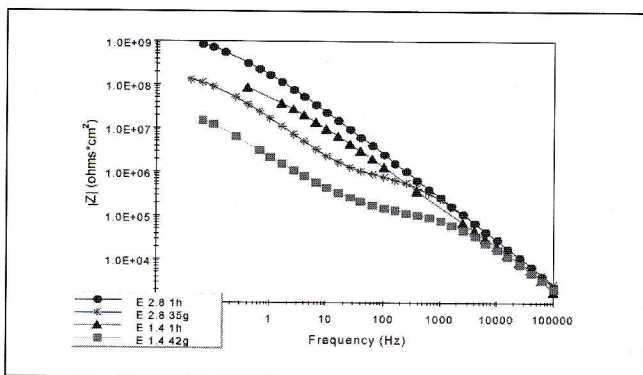


Fig. 7. Diagramma di Bode corpi

Figure 7. Bode diagram: can bodies

CAMPIONE	t=24 h	t=1 mese	t=3 mesi
	Fe (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)
E2,8 A	1,31	2,34	6,17
E2,8 B	2,62	6,13	6,11
E2,8 C	0,97	2,05	5,26
E1,4 A	1,82	8,04	13,17
E1,4 B	4,43	5,78	14,70
E1,4 C	1,52	9,35	13,69

Tabella 5. Concentrazione di ferro.

Table 5. Iron concentration

quello con copertura ridotta, le differenze possono essere considerate trascurabili. Questo andamento è in accordo con il fatto che la soluzione simulante utilizzata ha un pH neutro, non aggressivo per la banda stagnata, ed è anche una conferma della buona protezione offerta alla base d'acciaio dal rivestimento di stagno minore. Le capacità Cdl aumentano nel tempo per il procedere dei processi di corrosione (figura 5).

Il confronto tra campioni tipo standard e tipo ridotto per ciascun materiale viene riportato nel grafico Bode Z delle figure 6 e 7 dove le curve di impedenza sono state registrate dopo 1h e dopo 37gg di contatto.

Immediatamente dopo il riempimento, i materiali verniciati presentano un comportamento capacitivo, con una bassa porosità. Già dopo 24h l'elettrolita arriva a contatto con il metallo base e ha inizio il processo corrosivo, anche se di lieve entità.

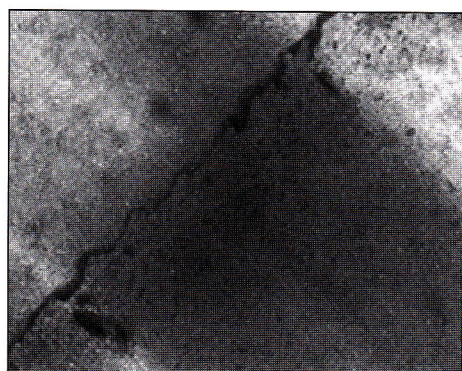


Fig. 8 - Scatola E1,4 confezionata con soluzione simulante, t=3 mesi.

Figure 8. E 1,4 can filled with model solution, t = 3 months

CAMPIONE	t=24 h	t=1 mese	t=3 mesi
E2,8 A	1	2	2
E2,8 B	1	3	3
E2,8 C	2	3	3
E1,4 A	2	4	4
E1,4 B	2	3	4
E1,4 C	2	4	4

Tabella 6 - Esame visivo superficie interna

Table 6. Visual analysis of the inside surface

**Resistenza alla corrosione delle scatole confezionate con soluzione modello L-cisteina pH=6,0**

A diversi tempi di contatto sono state determinate le cessioni di ferro (tabella 5) ed è stato effettuato l'esame visivo della superficie interna al microscopio ottico a 100x (figura 8).

Come riportato in tabella 6, lo stato corrosivo è stato tradotto in forma numerica.

Si nota che, subito dopo il trattamento termico, la presenza di solforazioni è molto limitata per entrambi i materiali. Successivamente, il numero e l'intensità delle solforazioni aumentano nel tempo e si localizzano nella zona di saldatura e sulla sommità delle cordonature. Si osservano inoltre differenze di comportamento tra le scatole S e R. Quest'ultimo tipo presenta un numero maggiore di attacchi e di livello più intenso.

**Pack test delle scatole confezionate con fagioli in salamoia**

Nelle tabelle 7 e 8 sono riportati i risultati ottenuti relativi alle concentrazioni di metalli nel prodotto, al grado di vuoto ed al pH.

Nella tabella 9 lo stato corrosivo è stato tradotto in forma numerica.

Il pH delle confezioni tende a diminuire, il prodotto si acidifica leggermente. Anche il vuoto tende a diminuire nel tempo ed in modo più accentuato per le scatole R. La diminuzione del vuoto è probabilmente da correlare con la maggiore corrosione riscontrata su questo tipo di scatola dopo 4 mesi a 37°C.

Per quel che riguarda la cessione di ferro, le scatole R subiscono un incremento maggiore rispetto alle S; questo è probabilmente imputabile alla solforazione della saldatura elet-

Prodotto fresco		Campione	t=0 mese		t=1 mese		t=2 mesi		t=4 mesi	
Sn mg/Kg	Fe mg/Kg		Sn mg/Kg	Fe mg/Kg	Sn mg/Kg	Fe mg/Kg	Sn mg/Kg	Fe mg/Kg	Sn mg/Kg	Fe mg/Kg
<5,0	10,88	E2,8 A	10,0	9,98	<5,0	9,51	<5,0	9,98	<5,0	12,77
		E2,8 B	<5,0	10,64	<5,0	7,89	<5,0	10,50	<5,0	11,24
<5,0	11,42	E2,8 C	<5,0	9,85	<5,0	9,36	<5,0	9,93	<5,0	12,95
		E2,8 D	-	-	<5,0	10,08	<5,0	10,22	<5,0	11,24
<5,0	11,05	E1,4 A	<5,0	8,73	<5,0	9,43	8,5	10,35	<5,0	13,54
		E1,4 B	<5,0	9,94	<5,0	9,37	8,4	9,91	<5,0	14,31
		E1,4 C	<5,0	9,60	<5,0	8,85	6,4	12,56	<5,0	12,73
		E1,4 D	-	-	<5,0	8,96	5,7	11,54	<5,0	14,11

Tabella 7 - Concentrazione di stagno e ferro.

Table 7. Tin and iron concentration

Tempo di magazzinaggio	Prodotto fresco	0 mesi		1 mese		2 mesi		4 mesi	
		E2,8	E1,4	E2,8	E1,4	E2,8	E1,4	E2,8	E1,4
Peso (g)	348,1	410.6	426.7	418.2	422.2	431.2	425.9	427.5	423.8
		428.8	426.2	423.9	423.8	429.6	425.7	429.2	424.2
		423.6	413.5	422.4	430.2	424.8	428.7	430.7	423.5
		-	-	427.5	423.8	430.4	430.9	421.7	428.5
Vuoto (mmHg)		229.7	142.2	174.6	158.8	225.1	128.2	152.5	77.6
		244.4	135.1	227.8	182.8	230.3	142.9	140.0	51.2
		246.5	176.4	207.7	139.8	263.1	90.0	163.5	80.7
		-	-	227.8	154.3	237.1	118.5	190.8	50.6
Altezza spazio di testa (mm)		5	1.5	4	2	0.5	0.5	0.5	2
		2	1	2.5	2	1	1.5	0.5	1.5
		3	3.5	3	1	1.5	1	0	0.5
		-	-	2.5	1.5	0.5	0.5	3.5	0.5
pH	5.86	5.96	5.68	5.92	5.66	5.79	5.77	5.60	5.54
		5.97	5.91	5.88	5.70	5.78	5.73	5.55	5.53
		5.91	5.73	5.51	5.91	5.70	5.75	5.30	5.42
		-	-	5.93	5.89	5.76	5.72	5.56	5.56

Tabella 8 - Andamento nel tempo del peso lordo, vuoto, altezza spazio di testa e pH.

Table 8. Gross weight, vacuum, headspace and pH over time

trica, come già riscontrato nelle prove di porosità al Ferricianuro. In ogni caso, lo scostamento dal contenuto naturale è minimo. Per quanto riguarda lo stagno, invece, in tutti i casi le concentrazioni sono inferiori a 5 mg/Kg (limite strumentale).

Dall'esame visivo della morfologia della superficie interna delle scatole, si osservano punti di solforazione di leggera entità sul corpo e sui fondi, in particolare su nervature e cordonature; la solforazione più intensa è localizzata sulla saldatura.

I risultati ottenuti nel pack test sono paragonabili a quelli ottenuti con la soluzione simulante.

CAMPIONE t=0 mesi t=1 mese t=2 mesi t=4 mesi

CAMPIONE	t=0 mesi	t=1 mese	t=2 mesi	t=4 mesi
E2,8 A	1	1	1	2
E2,8 B	1	1	1	1
E2,8 C	1	2	2	1
E2,8 D		2	2	2
E1,4 A	0	2	2	2
E1,4 B	0	1	1	2
E1,4 C	1	2	3	2
E1,4 D		2	1	2

Tabella 9 - Esame visivo superficie interna.

Table 9. Visual analysis of the inside surface

CAMPIONE prodotto fresco asciutto L-Cys (mg/Kg) prod. fresco con liq. di governo L-Cys (mg/Kg) prodotto conserv. t=1 mese L-Cys (mg/Kg) prodotto conserv. t=4 mesi L-Cys (mg/Kg)

CAMPIONE	prodotto fresco asciutto L-Cys (mg/Kg)	prod. fresco con liq. di governo L-Cys (mg/Kg)	prodotto conserv. t=1 mese L-Cys (mg/Kg)	prodotto conserv. t=4 mesi L-Cys (mg/Kg)
E2,8	12,05	11,11	8,26	8,23
E1,4			8,44	6,74

Tabella 10 - Concentrazione di cisteina.

Table 10. Cysteine concentration

**Determinazione del contenuto di cisteina**

In tabella 10 sono riportati i valori in mg/Kg di L-cisteina contenuta nei fagioli prima della sterilizzazione, dopo 1 mese e dopo 4 mesi di pack-test. I valori derivano dalla media di 3 misure per campione.

Come si può notare, in seguito alla sterilizzazione del prodotto, il contenuto di cisteina si riduce del 30-35%. Dopo 4 mesi di conservazione a 37° C si osserva un calo nelle scatole a ridotta copertura di stagno. Queste scatole sono le stesse su cui è stata osservata una solforazione più intensa della saldatura longitudinale.

La concentrazione di cisteina libera è ben correlata all'intensità della solforazione: durante questo processo si consuma e la concentrazione diminuisce.

Tale diminuzione si verifica subito dopo la sterilizzazione ed è nello stesso periodo che ha luogo prevalentemente la formazione di solforazioni.

A conclusione del lavoro sperimentale si può affermare che è possibile utilizzare scatole fabbricate con banda stagnata a basso peso di copertura di stagno (1,4 g/m<sup>2</sup>) per il confezionamento di prodotti solforati, ponendo particolare attenzione al grado di protezione della saldatura longitudinale.

**CONCLUSIONI**

I risultati delle prove elettrochimiche hanno messo in evidenza, da una parte, una notevole porosità della copertura di stagno su entrambi i substrati metallici (standard e ridotto), dall'altra la buona resistenza dei materiali verniciati ai processi corrosivi, legata probabilmente all'efficacia della pelliola di vernice.

Le misure di impedenza hanno evidenziato un buon grado di protezione iniziale della banda stagnata che si è tradotta in valori elevati di resistenza alla corrosione, anche a tempi lunghi di contatto.

Il tipo di attacco prevalentemente osservato sui campioni, sia nelle prove di confezionamento sia nel pack-test, è la solforazione; questo è dovuto all'utilizzo della vernice pigmentata all'alluminio che ha un elevato effetto ottico coprente sulle marezzature. La prova di confezionamento con soluzione simulante ha permesso di verificare l'efficacia della soluzione simulante considerata e di studiare visivamente il fenomeno della solforazione e la sua evoluzione nel tempo. Le prove hanno messo in evidenza l'importanza della porosità della vernice e del grado di protezione della saldatura elettrica. Infatti la solforazione è avvenuta prevalentemente sulla zona di saldatura longitudinale e, in misura minore, sulla sommità di cordonature e nervature.

Nelle prove di confezionamento simulate, le solforazioni sono risultate più intense rispetto alle prove reali di confezionamento. Questo comportamento è senz'altro da attribuire alla maggiore aggressività della soluzione simulante, che in questo modo evidenzia i punti critici del contenitore. Le prove di confezionamento dopo 4 mesi a 37°C non hanno evidenziato differenze significative tra le scatole S ed R nella cessione di ferro; per quanto riguarda la morfologia di attacco, le scatole R mostrano un attacco più intenso sulla saldatura ed è stato inoltre riscontrato un basso grado di vuoto.

**BIBLIOGRAFIA**

- (1) P. Marsal, J.M. Darre, J.C. Birck, "La sulfuration des boites en fer-blanc", Bulletin CRFB 1974, pp. 12-21.
- (2) G. Barbieri, G. Milanese, S. Rosso, "Solforazione e spazio di testa in scatole di legumi", Industria Conserve 1977, vol.3, pp.230-234.
- (3) Associazione dei Fabbricanti di Imballaggi Metallici, Gennaio 2002, Raccomandazione n°4.
- (4) F. Mansfeld, M. Kending and S. Tsai, "Evaluation of corrosion behaviour of coated metals with AC impedance measurements", Corrosion Nace 1982, vol. 38, n°9, pp. 478-485.
- (5) S.C. Britton, 1975. Tin Versus Corrosion - International Tin Research Institute, Publ.510, Londra, pp. 85-86.
- (6) D.J. Birkett, N.C. Price, G.K. Radda, FEBS Lett. 1970, 6(4), 346-348.
- (7) A. Montanari, G. Milanese, A. Cassarà, R. Massini, "Evaluation of lacquered tin mill products by impedance spectroscopy", Industria Conserve, 1988, vol.63, pp. 321-331.
- (8) A. Montanari, G. Milanese, A. Cassarà, "Tecniche di valutazione dei rivestimenti organici impiegati nella protezione della scatola metallica", Industria Conserve, 1989, vol.64, pp.332-342.

**BEHAVIOUR OF LOW - TIN COATING TINPLATE CANS FILLED WITH BEANS, A SULPHUR CONTAINING FOOD WITH CYSTEINE**

**Introduction**

During the sterilisation process, the proteins in some food-stuffs containing sulphurated amino acids undergo decomposition (at temperatures higher than 115°C) leading to the release of hydrogen sulphide and other sulphur compounds (1). Among the sulphurated amino acids, cysteine results as having the greatest capacity to form ferrous and stannous sulphides. Sulphur blackening is caused by ferrous sulphide, and originates from pores, abrasions, and defects which expose the steel base. It is blackish in colour, and of a spongy and incoherent nature; it is to be found almost exclusively in the headspace, but may extend to wider areas of the exposed iron parts and thus tarnish the product (2). The formation of stannous sulphide affects the entire tin surface, can be of varying colour, from reddish-yellow to blue-black, and is extremely adherent to the tinplate. The latter phenomenon is referred to as sulphur staining, and is visible above all outside the headspace. If the tinplate is lacquered, sulphur staining may appear under the lacquer layer. Although sulphur blackening and sulphur staining do not give rise to alterations in the sensory properties of preserves, they are detrimental to the aesthetic appearance of the product. To avoid these problems, the internal surface of cans is normally protected with a film of lacquer which forms a physico-chemical as well as an optic barrier.

According to the Raccomandazione n. 4 Anfima of 01/02 (3) relating to the principal technical properties of metal cans for foodstuff preserves, for sulphurated products cans should be used which have an internal tin coating of the type E2,8 (2.8 g of tin per m<sup>2</sup>) and an added protection consisting of an organic coating. However, packaging manufacturers currently tend to use tinplate of a lower tin-weight, which reduces costs and makes for easier warehouse management. Thanks to their low aggressiveness, sulphurated products are well suited to this type of operation.

The aim of the present work is to evaluate the possibility of utilising a low tin-coating tinplate (1.4 g/m<sup>2</sup>) for the packaging of beans in brine. To this end, we carried out a study of the behaviour with time of cans made out of E 1,4 tinplate, with E 2,8 tinplate as a reference for both bodies and ends.

**Materials and methods**

The experiment was carried out utilising cans in 3 pieces of tinplate lacquered with aluminized lacquer, consigned to the Stazione Sperimentale by the food preserving firm, which had filled them with beans in brine. In addition, the firm supplied the same type of can, empty and with the ends not seamed, the materials from which the cans were made (A4 format sheets) and the non-heat treated product, manufactured "fresh" in glass jars in brine. The cans have 14 beadings on their bodies and OT ends.

All tests were conducted on samples with reduced tin coating (R) (1.4 g/m<sup>2</sup>) and on the corresponding materials with a standard tin cover (S) (2.8 g/m<sup>2</sup>).

The experimental work was subdivided as follows:

**Characterisation of the cans and ends**

The lacquer weight and the porosity with the potassium ferricyanide method of the new cans were measured.

- the lacquer coating weight was determined by the difference between the weight of the tinplate sample before and after the removal of the lacquer layer. Removal was effected by immersing the sample in a 10% NaOH solution brought to boiling point.

- the method for measuring porosity with the potassium ferricyanide method consists in the anodic polarisation for a preset time of both flat samples and internally lacquered cans of iron material, with respect to a reference calomel electrode, in a solution containing potassium ferricyanide, and in the measuring of both the corresponding current and the blemishes in the lacquer film (holes, cracks, abrasions) shown up by the formation of a blue ferrous ferricyanide precipitate.

Resistance to corrosion of the flat materials with pH=6.0 L-cysteine model solution:

measurements of electrochemical impedance

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried out, since these can provide information in a relatively short time as to the protective properties of a lacquer in relation to porosity, microdefects, H<sub>2</sub>O absorption and delamination, coating degradation, and inhibiting efficiency of the pigment. In effect, the reactions which take place on a coated metal show resistive and capacitive components which may be represented by an electrical circuit with elements in series and/or parallel, whose values and modifications with time are determined by means of impedance measurements. (4).

The electrochemical measurements were effected in anaerobic cells which simulate the conditions inside the can. A sample of known area (20 cm<sup>2</sup>) is inserted into a cell, which, after being filled with the L-cysteine model solution, is placed in a thermostat at 37°C and connected electrically to the measurement system. The above system consists of an EG & G potentiostat and a 1255 Solartron frequency analyser. The measurements were made starting from OCP (open circuit potential) in a frequency range of 100 kHz to 10 Hz, utilising the sample as a working electrode, a calomel electrode as reference and two platinum coils as controelectrodes, applying a 10 mV amplitude sinusoidal signal. Two flat samples were used for each lacquered material (V); the plain samples (G) were utilised as controls.

The parameters obtained in the impedance measurements are as follows:

R<sub>p</sub> = pores resistance;

R<sub>ct</sub> = charge transfer resistance;

C<sub>dl</sub> = capacity of the double layer;

C<sub>c</sub> = capacity of the intact coating.

Resistance to corrosion of cans filled with pH=6.0 L-cysteine model solution.

These solutions were placed in contact with the cans and, at preset times, any modifications in the solutions or the samples were measured. For the sulphurated products, cysteine was identified as the main source of sulphur and thus the main agent responsible for the formation of surface blackening.

Ten cans for each of the two groups of can (with reduced or standard tin coating) were filled with 350g of model solution at a temperature of 80°C; seamed with their appropriate ends, sterilised in a retort at 121°C for 60', water cooled and thermostated at 37°C.

At intervals of 1 day, 1 month and 3 months, 3 cans per type were opened; the metal concentration of the solution was determined, and the internal surface of the cans was observed under a 100x optic microscope. The state of corrosion was numerically expressed, and evaluation scores were assigned according to the following scale: 0 = absence of corrosion; 1 = a few spots of sulphur blackening or sulphur staining; 2 = slight sulphur blackening or sulphur staining; 3 = sulphur blackening or sulphur staining of average in-

tensity; 4= extensive sulphur blackening or sulphur staining; 5= extremely intense sulphur blackening or sulphur staining.

**Pack test for cans filled with beans in brine**

*The purpose of pack tests is to provide information as to the cans and the products they contain.*

*The cans, which should be as numerous as possible in order to enhance the reliability of the results, are then stored under controlled conditions and sampled at preset intervals. At the preset times, we made the following determinations: gross weight, degree of vacuum, pH, and metal content (iron and tin); a visual examination was also carried out. A hundred cans per type were thermostated at 37°C and analysed after 1, 2 and 4 months.*

**Determination of cysteine content.**

*A new colorimetric method has been developed for the determination of the cysteine available in legume seeds. The method is based on the reaction of cysteine with 7-chlor-4-nitrobenzofurazan (NBD-chloride) in 0.2 M sodium acetate buffer/HCl (pH 2.0) to form a yellowish compound displaying maximum absorbance at 410 nm (6).*

*The method is simple, accurate and highly specific for cysteine in the presence of other possible natural amino acids.*

**Results and discussion**

*Although the results of the electrochemical tests revealed extensive porosity of the tin coating on both metal substrates (standard and reduced tin coating), they also pointed to the good resistance of the lacquered materials to corrosion,*

*which in all probability is linked to the efficacy of the lacquer film.*

*The impedance measurements showed a good initial degree of protection of the tinplate, which translated into high levels of resistance to corrosion, even after long contact times.*

*The type of attack mainly observed on the samples, both in the trials with cysteine model solution and in the pack-test, is sulphur blackening; this is due to the use of aluminized lacquer, which has a strong masking on sulphur staining. The pack tests with model solution revealed the importance of lacquer porosity and protection degree of the electric welding. In fact, the sulphur blackening occurred mainly on the area of longitudinal welding and, to a lesser extent, on the peaks of the beadings.*

*The pack tests after 4 months at 37°C revealed no significant differences in iron release between the S and R cans. As regards corrosion morphology, the R cans had more intense corrosion on the longitudinal welding; in addition, a low degree of vacuum was observed.*

*The concentration of free cysteine is well correlated to the intensity of sulphur blackening: during this process, it is consumed and thus its concentration diminishes. This diminution takes place immediately after sterilisation, and it is in this period that the formation of sulphur blackening mainly occurs.*

*In summing up the experimental work, we can affirm that cans manufactured in low tin coating-weight tinplate (1.4 g/m<sup>2</sup>) can be utilised for the packaging of sulphurated products, provided particular attention is paid to the degree of protection of the longitudinal welding.*