

有关罐头食品腐蚀的电化学

天津轻工业学院物理化学教研室 陈贻阶

罐头食品主要是把食品密封在马口铁制容器中，马口铁即低碳钢薄板镀锡的铁皮。但镀锡层并不是完整无缺的，总是有微细小孔存在。在周围介质的作用下，罐内、外壁都可能发生腐蚀，尤其是电化学腐蚀，即铁锡形成原电池。由于和罐壁接触的食品种类繁多，性质各异，腐蚀情况是复杂的，很难预防。本文介绍研究罐头食品腐蚀的电化学方法——稳态法和暂态法及钝化机理。

一、腐蚀电池的极化曲线

在食品罐头中若铁锡形成原电池，则电极的平衡状态被破坏并发生极化，一般腐蚀电池两极的极化曲线如图1所示。腐蚀是原电池中两种金属在同一电解质中形成短路引起的，此时外电阻 $R_{外}=0$ ，电流趋向表现的最大值即图1中交点S对应的电流 I_{max} 。但是由于内阻（电解质溶液的电阻）不可能为零，所以交点S不是从实验得到的。只是由于内阻很小，将从实验得到的两条极化曲线延长相交于S点，并

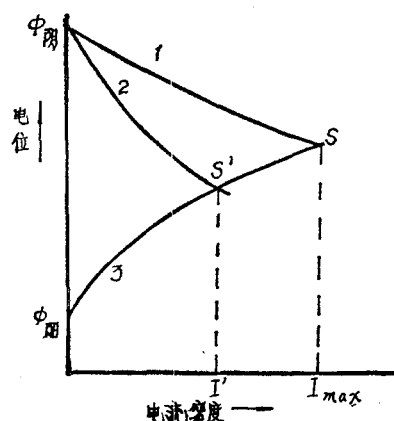


图1 原电池的极化曲线

近似地把相应的电流 I_{max} 称为金属的腐蚀电流，其大小可表明腐蚀速度。

曲线1、3为未加缓蚀剂时阴极、阳极极化曲线；曲线2为加阴极缓蚀剂后的阴极极化曲线。

为了防止和减少食品罐内的腐蚀，可以加少量无毒的、容易在阴极表面吸附的物质。这样就减少了阴极的面积，电流密度增加，极化加强。此时阴极极化曲线一定在曲线1的下面，以曲线2表示，腐蚀电流 I' 相应减少，腐蚀速度减缓。这种吸附在阴极表面减缓腐蚀速度的物质叫阴极缓蚀剂。设想找出对某种食品罐头适合的缓蚀剂，必须作出许多加缓蚀剂后的极化曲线，所以测定极化曲线是研究罐头食品腐蚀的重要实验手段。

二、极化曲线的稳态测量方法

极化曲线表示电极上流过的电流与电极电位之间的关系，也称之为伏安图。稳态法就是在电极电位达到稳定后进行测量。根据测量时控制的条件，又可分稳态恒电流法和稳态恒电位法，图2为稳态恒电流法的原理。

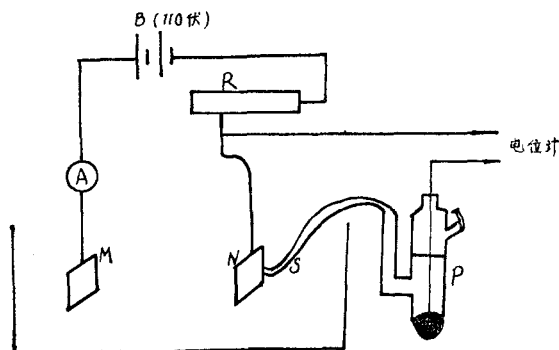


图2 稳态恒电流法测极化曲线装置

B 为 110 伏直流电源, R 为高值可变电阻 ($10K\Omega$ 左右), A 为检流计, M 为辅助电极, N 为待测电极, P 为参考电极 (如甘汞电极), S 为毛细管。

由于控制电阻 R 采用高值可变电阻, 所以 R 上的电位降比电池的电位降要大得多, 整个线路的电流由 R 值控制, 测量电池中电极电位的改变不会影响所控制的电流, 这就达到了恒电流的目的。等待测电极电位稳定后, 便可测出一个稳定的电位, 这种方法叫稳态恒电流法, 所得到的极化曲线叫稳态极化曲线。

如果测量时保持待测电极的电位不变, 则称为恒电位法, 其测量线路如图 3 所示。

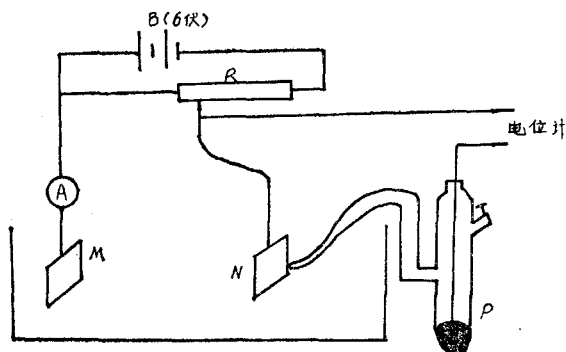


图 3 稳态恒电位法测极化曲线装置

B 为 6 伏稳定直流电源, R 为低值可变电阻 (如 1Ω 均匀电阻丝), 其他符号的意义与图 2 相同。由于极化电源 B 是稳定的低压电源, 控制电阻 R 是低值可变电阻, 所以电池中的任何电流变化, 都不会影响加在电池上的电压值。然而, 恒电位法是指保持待测电极的电位不变, 为此目的可将电池的电解质溶液的电阻和检流计 A 的电阻降到最低值, 辅助电极可采用理想的不极化电极。这样, 待测电极电位基本上可以保持恒定, 测量相应的电流便可得到极化曲线。

三、极化曲线的暂态测量方法

以上讲的是测量极化曲线的稳态法, 若电极表面在电极过程进行时不断变化, 显然稳态法是不适用的, 这时需要用快速测量极化曲线的方法——暂态法。暂态法也分恒电流暂态法

和恒电位暂态法。这种方法是利用短暂的恒电流或恒电压脉冲作为测量讯号, 观察讯号通过时电极上出现的极化现象。由于整个测量在很短时间内完成, 通过的总电量很小, 对表面的破坏是有限的。利用恒电位法测量时, 最好采用恒电位仪, 因为理想的不极化电极难以找到。恒电位仪的工作原理如图 4 所示。

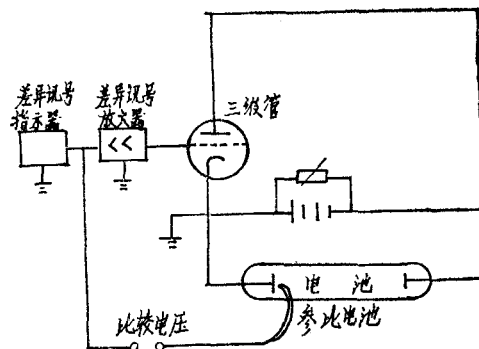


图 4 恒电位仪工作原理图

用参比电极测量电极电位, 并不断与反向串联的比较讯号电压进行比较。比较讯号电压等于所要控制的电位值, 如电极电位与所要控制的值不同, 那么由差异讯号指示器指出来, 电压差异讯号经过放大后输向电流输出极的栅极, 用来控制输出电流以便改变通过电池的电流, 迫使该电极的电位与所要控制的值相同, 这时差异讯号降到最小。

从以上讨论可知, 恒电流法仪器装置较为简单, 容易办到。而恒电位法的仪器装置要复杂得多, 但是在有些情况下必须采用恒电位法, 金属钝化的研究即其一例。

四、钝化曲线

食品厂为了防止罐头的腐蚀, 在装罐前要把素铁罐放在钝化液中进行钝化处理。所谓钝化就是金属的阳极溶解过程受到很大阻碍, 腐蚀速度急剧下降。钝化现象可以是由于阳极极化所引起的, 称之为电化学钝化; 也可以是由于溶液中某些钝化剂的作用而引起的, 又名之为化学钝化。实际上大部分化学钝化也是按电化学钝化机理进行的, 下面着重叙述电化学钝化的机理。

在有钝化发生时，从零开始逐渐加大阳极极化电流，如果用恒电流法测量，得到的极化曲线如图 5 所示；如果用恒电位法测量，得到的极化曲线如图 6 所示。从图 6 可知，在钝化极化曲线上存在上升阶段与下降阶段，即同一个电流值可能对应几个不同的电极电位，所以用恒电流极化时，电极电位处在一种极不稳定的状态，可能发生电位跳跃甚至振荡，如图 5 中 BC、AD 所示。电位跳跃的幅度一般为 1 至 2 伏，有时高达几十伏乃至几百伏。发生电

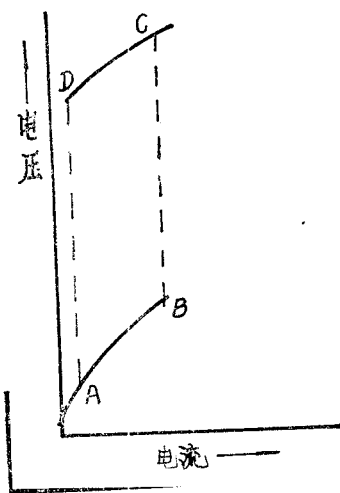


图 5 恒电流法测得的钝化阳极极化曲线

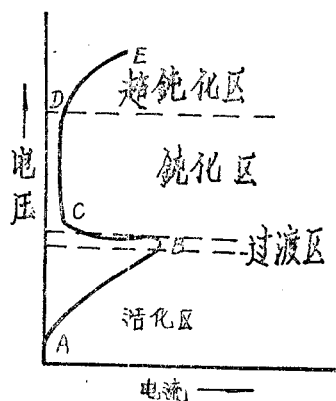


图 6 恒电位法测得的钝化阳极极化曲线

位跳跃后，极化电流主要消耗在实现某些新的电极过程，如氧的析出、高价反应产物的生成等，金属的正常溶解速度减慢了。

从图 6 可知，用恒电位法可以得到完整的

钝化阳极极化曲线。该曲线分四个区域，AB 段为正常的阳极极化曲线，随着电流的增加阳极电位向正的方向移动，金属进行正常的阳极溶解，发生腐蚀，AB 段为活化区。到达 B 点时电流最高，过 B 点电流下降，即随着电位的正移，金属腐蚀速度降低，BC 为过渡区。B 点对应的电极电位为临界钝化电位 $\phi_{钝化}$ ，对应的电流密度为临界钝化电流 $I_{钝化}$ 。到达 C 点电流降至最低值，金属的腐蚀速度急剧下降。以后基本上不随电位的变化而变化，CD 线段上电极处于比较稳定的钝态，CD 为钝化区。过了 D 点电流又随电位的正移而增大，电流增大的原因可以是高价金属离子的产生，也可以是 O_2 的析出，还可以是二者同时出现，DE 线段叫超钝化区。

从以上讨论可知，研究食品罐头生产中素铁罐的钝化必须采用恒电位法，这样才能得到完整的钝化阳极极化曲线，从曲线中可以找到钝化区并加以控制。由于电化学钝化设备较贵，现在食品罐头厂多用化学钝化，在氧化剂的作用下，金属由活化态转化为钝态。与电化学钝化一样，当发生化学钝化时也可以观察到电极电位显著向正方向移动，而且为了使某种金属转为钝态，溶液中氧化剂的浓度不能小于某值，该值叫临界钝化浓度。如果氧化剂浓度低于临界浓度，则不但不会导致钝态出现，反将引起金属更快溶解。

五、钝化机理

现在一般食品工艺学及有关参考书认为素铁罐经过钝化后，在表面形成一层较厚的保护膜——金属氧化物，从而显著降低金属的腐蚀速度，即发生钝化。作为钝化的主要原因，无疑这种看法是正确的，但是分析钝化的机理时就不够全面了。目前对钝化现象的解释有两种主要学说——成相理论和吸附理论。成相理论认为金属(例如常见的铁)溶解后，溶液中金属离子 Fe^{2+} 浓度增加。若是在碱性溶液中，当 Fe^{2+} 浓度与 OH^- 浓度的乘积超过溶度积时，就有 $Fe(OH)_2$ 沉积在金属表面。但由于还没有把

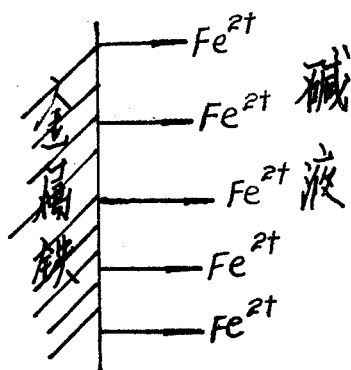


图 7. a, 金属铁进行正常阳极溶解。

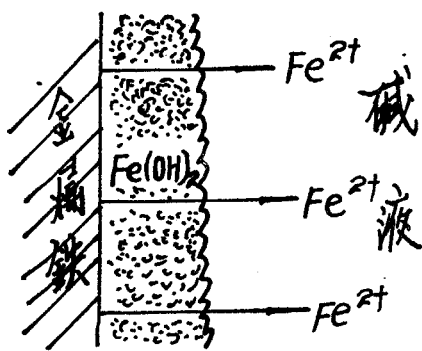


图 7. b, 形成松散多孔的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 膜, 溶解速度降低。

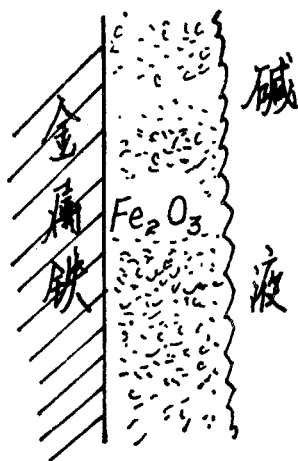


图 7. c, 形成完整紧密的 Fe_2O_3 膜, 溶解速度急剧下降到最低点。

金属表面复盖满或虽复盖满但沉积物松散多孔, 金属透过多孔仍可继续溶解, 不过腐蚀速度下降, 就是图 6 中的转变区。当外加电压达到一

定值时, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 盖满金属表面并转化为 Fe_2O_3 , 形成完整、紧密的氧化膜, 把金属与溶液隔开, 保护金属不被腐蚀, 电流不变, 这就是图 6 中的钝化区。以上过程可用图 7 表示。

吸附理论认为, 固体金属表面分子受力不平衡, 存在过剩力场, 因此金属表面有吸附其他粒子、改变金属——溶液界面结构、降低比表面自由焓的趋势。物系自由焓降低后使金属表面反应速度显著下降, 大大增强了金属的耐腐蚀性即发生钝化。

这两种理论都有实验基础, 现在较为统一看法是: 吸附在金属表面上的含氧粒子, 经过电极反应后在金属表面形成第一层氧层, 这样就改变了金属——溶液界面的状况, 腐蚀速度显著下降。但如果降低钝化因素, 金属很快从钝化态转变为活化态, 也就是说第一层氧层的生成与消失是比较可逆的。如果在氧层的基础上继续生长形成相氧化膜, 那么就可进一步阻止金属的溶解, 而且即使降低钝化因素, 也往往具有保持钝态的能力, 也就是说成相氧化物层的生成与消失往往具有较大的不可逆性。可见对金属起保护作用的主要是成相氧化膜。

许多罐头食品厂对素铁罐进行钝化处理时, 实际上是以上述两种钝化理论为根据的。钝化液是碱性的, 可在金属表面形成完整、紧密的氧化膜保护金属。同时在钝化液中加入少量表面活性剂如太古油、仲醇硫酸酯之类, 它们吸附在金属表面后, 降低了比表面自由焓, 大大减缓腐蚀速度。

电化学的内容是丰富的, 不可能要求食品专业的科技人员掌握许多电化学理论。同样也不可能要求电化学工作者掌握许多食品专业的知识, 这就要求两方面的人才紧密配合, 共同解决问题。

参考文献

- [1] 查全性, 《电极过程动力学导论》, 科学出版社 (1976)。
- [2] J.O'M. 博克里斯, D.M. 德拉齐克著, 夏照译, 《电化

学科学》，人民教育出版社(1980)。

[3]傅献彩、陈瑞华，《物理化学》下册，人民教育出版社(1979)。

[4]邓桂森，《食罐藏学》，食品工业出版社(1963)。

[5]К.П. Мищенко, А. А. Равделя, «Практические Работы По Физической Химии»(1982)。

[6]В.В.Скорчеллетти, «Теоретическая электрохимия»(1959)。

徐州市邳县岱山中学学生膳食状况调查

徐州地区卫生防疫站 韩方岸

邳县岱山中学在徐州以东约 60 公里,位于黄淮平原东部。境内地势平坦,居民点比较集中。种植以杂粮为主,辅以棉花经济作物,群众生活水平一般。为了解农村中学生在校用膳是否达到营养标准,以便改善伙食,提高学生身体素质。我们于 1984 年 11 月 5 日至 9 日对岱山中学进行了膳食状况调查。

调查对象与方法

该校共有学生 540 人,本次调查 10~16 岁住读生 374 人,一日三餐均在学校进餐。

学生主食为小麦面煎饼,调查期间学生自备的蔬菜有盐豆、咸菜及少量土豆、芹菜。本次调查采用称量法。称取主副食品烹调后总量及剩余量,再以实际摄入食物平均数折成生食物重,然后根据就餐人数计算,连续调查 5 天的膳食情况。参照中国医科院编著的《食物成份表》计算每人每日各种营养素摄入量。混合供给标准系依据我国 81 年修订的供给标准,按照性别加以计算而得出。并与本次调查结果进行比较。对全校学生进行体检和 77 名学生的血液学检查。

调查结果与评价

该校学生平均每人每日摄入主食 610.70 克,(需要量 733.72 克/日)偏低,蔬菜 100.14 克(需要量 500 克/日)供应不足。热量平均每人每日为 2412.11 卡,占混合供给标准 83.23%。表明该校住宿生热量供应不足。一日三餐热量分配、早餐占 32.85%,偏高,当地学生均为

统一的“一日三学”作息制度,早餐时间 8:00~9:30;中餐占 35.84%,偏低,晚餐占 33.40%。热量来源,碳水化合物占 76.35%,稍偏高;脂肪占 8.69%,脂肪摄入量为 23.30 克,全部来源于植物油,无动物性脂肪。虽然必需脂肪酸含量较高,但由于量不足,难保脂溶性维生素的吸收;蛋白质占 14.91%,基本符合。蛋白质摄入量达 90.48 克,其中优质蛋白质占 26.23 克,说明蛋白质的量和质是良好的。无机盐供给情况,钙为 382.00 毫克,仅为日供给量标准的 37.41%,而且食物中的植酸,草酸及脂酸的作用,肠道中的钙仅有 20~30%能被吸收利用。说明该校学生钙的供给量不够。钙磷比值为 1:3.8。铁供给量为 31.63 毫克,从量上讲较充足,但全部为植物性铁,吸收率仅有 5%。且促进铁吸收的膳食因素如抗坏血酸、维生素 A 不充足。对 77 例接受膳食调查学生进行红细胞、血红蛋白、白细胞测定,发现血红蛋白值低于 12 克者 13 例,占 16.88%;红细胞低于 400 万/mm³者 12 人,占 15.58%,维生素供给情况,维生素 A 严重缺乏,约 10%的学生暗适应机能降低;维生素 B₁为 1.59 毫克占标准量的 85.95%;维生素 B₂缺乏,占标准供给量的 36.22%;因学生无动物性食物,尼克酸供给量 13.46 毫克,占标准量的 72.76%,偏低。维生素 C 严重缺乏,仅占标准量的 1.75%,50%的学生主诉牙龈出血。这些维生素经烹调处理又要损失一部分。