

引言

锡使用历史

1. 锡是一种柔软、白色、有光泽的金属，原子量为118.7，化学符号Sn（来自其拉丁名 *Stannum*）。锡的熔点相对较低（231.9°C），具有很强的抗腐蚀性，是用作其他金属保护层的理想元素。全球锡产量的50%以上用来镀钢或其他金属。
2. 目前，每年约1500万吨马口铁是采用快速、尖端技术生产方法生产的。这些方法能将钢板厚度和镀锡量控制在现代制罐工艺（如高速焊接）要求的极其精细的公差范围内。

锡作为罐头食品的包装材料

3. 锡被用来保护钢板，避免钢板与食品接触时造成的外部腐蚀（需氧条件）和内部腐蚀（厌氧）。在普通加工食品罐内部预期的厌氧条件下，锡通常起到牺牲阳极的作用，溶解非常缓慢，可保护钢板不受腐蚀，并在罐内创造还原环境。正是这种机理使普通马口铁罐头能在全年提供健康的食品和长期安全储存方面，保持悠久的历史 and 优异的过往记录。
4. 后来，罐头涂层（涂料）的发展使不同类型的食品能够得到令人满意的包装。例如，一些色素含量丰富的食品（甜菜根、浆果），会因锡溶解而脱色，使用内壁涂层可以很好地防止与锡接触。少数食品（如酸菜）的腐蚀机理不同，此时锡不会起到牺牲作用，而可能会发生钢板直接腐蚀。这些产品也应该有内壁涂料的额外保护。

5. 多年来，锡的用途已经发生了很大变化。但是几个世纪以来，人类一直经由摄入的食物接触锡，而并无已知的长期负面效应。关于罐头食品中存在的无机锡（由锡涂层溶解造成），其毒理学影响方面的数据仍然非常有限。急性摄取的主要潜在危害似乎是某些人因接触高浓度锡而导致胃部刺激。
6. 因此，全世界的罐头行业和政府监管机构认为，在继续允许普通马口铁罐头的功能性用途的同时，采取措施尽量减少罐头食品中的锡含量既是可取的、也是符合良好生产规范的做法。

技术和商业影响

7. 金属包装面临玻璃和塑料的激烈竞争。即使有易拉罐之类的创新，金属容器的增长也低于包装产品市场份额的平均增长。
8. 防止或减少侵蚀性食品造成罐头脱锡的最佳办法是内部涂料。涂料的使用使罐头的使用范围扩大到其他更多产品，包括强侵蚀性的产品。
9. 涂层厚度对涂料食品罐的性能影响很大。非侵蚀性产品（如杏和豆子）需要4-6微米厚的涂层，而浓缩番茄汁则需要8-12微米厚的涂层，才能防止罐头与其内装物发生相互作用。
10. 附着力是防止罐头与其内装物发生反应的必要条件。目前通过在剥离试验中测量从金属上剥下干燥涂料涂层所需的力来测试附着力。虽然这种测试很容易发现不适合的薄膜涂层，但不能保证那些通过测试的薄膜在与特定食品接触时能提供令人满意的长期效果。
11. 罐头食品因锡溶解而产生的毒物污染可能是由于不良的制造方法或长期/不正确的储存或两者兼而有之的结果。
12. 虽然罐头的涂料层可以显著降低马口铁腐蚀风险，但使用涂料涂层并不总是切实可行或合乎成本效益。

13. 有人也许会提出，“既然内衬罐头到处都有，为什么不将它们用于所有罐头食品，从而防止任何锡的摄入？”但是，有些产品需要装在普通罐头里，这里存在着极为正当合理的技术和营销理由。

风味和颜色

14. 长期以来，人们一直认为需要通过锡溶解来保持产品所需的颜色和风味属性，如芦笋、浅色水果和果汁以及番茄基产品。据认为，锡在罐头中的存在创造了一种还原气氛，会防止这些产品发生不良的氧化变化，否则这些产品会变成褐色，还会变味，令人无法接受。这种质量损失将严重影响适销性和销量，对罐头行业及其供应商产生重大影响。
15. 有意思的是，这个概念也适用于相反的情况：一些色素含量丰富的食品，如酸化甜菜根和浆果，必须总是装在完全内衬的罐头里，因为除了这类食品对锡的侵蚀作用外，锡溶解造成脱色也是一个重大问题。

腐蚀因素

16. 通常用普通罐头装的产品大多是酸含量相对高的产品。除了感官上的考虑外，如果用内衬罐头装这些产品，会导致腐蚀机理的改变。如果是侵蚀性较强的产品，则更有可能导致膜下腐蚀/分层（特别是番茄产品），以及钢基板点蚀，继而有可能发生穿孔问题。
17. 锡含量取决于大量因素，其中许多因素与自然差异有关，或在罐头离开制造商的控制后发生：

腐蚀机理

18. 关于罐头的马口铁内部表面，有四种主要腐蚀机理：
- i) 正常脱锡；
 - ii) 快速脱锡；
 - iii) 部分脱锡；以及，
 - iv) 点蚀。

19. **正常脱锡**是对锡涂层的缓慢腐蚀，是普通罐头中为任何钢基板的暴露区域提供电化学保护的一个基本过程。这个过程起初导致马口铁侵蚀，后期会导致表面脱锡。通常情况下，浸蚀应该均匀地发生在罐头的湿润内表面上；在第一个月前后，镜面应该变成能用肉眼看到的单锡晶体形状。在储存时间少于1.5-2年的罐头中，不应出现明显的灰色脱锡区。在正常脱锡条件下，锡对钢而言是阳极性镀层，并提供完全的阴极保护。溶解的锡与产品成分形成不显眼的复合体。氢被去极化物质氧化或通过钢壁扩散。这种腐蚀情况是一些柠檬酸产品、核果产品和大多数低酸产品的特点。
20. **快速脱锡**是由于使用镀锡量太轻的钢板，或产品本身腐蚀性太强或含有腐蚀性促进剂所致。虽然锡有足够的阳极性来保护钢，但电化学速率很高，通常会导致氢析出和产品早期损坏。在pH值小于6的产品中，已发现快速脱锡与硝酸盐有关。这是快速脱锡的一种机理。另一种是“对锡的直接攻击”。在脱锡过程中没有形成氢，罐头真空度保持不变。此类范例是去极化物质，如硝酸盐、氧和亚硫酸。某些偶氮染料、花青素、磷酸盐和脱氢抗坏血酸也被认为与快速脱锡有关。
21. **部分脱锡**伴随点蚀是一种罕见的腐蚀形式。锡对于钢而言是阳极性，但在裸露的钢上形成的局部阳极会导致铁溶解（点蚀）。早期损坏的发生是由于氢膨胀或点蚀部位穿孔所致。这种腐蚀方式发生在耐腐蚀性差的马口铁上，或某些腐蚀性强的产品中，如西梅和梨花蜜。
22. **点蚀**在正常马口铁的锡铁偶联发生逆转而铁成为锡的阳极时发生。含有高浓度砷的马口铁在含有腐蚀促进剂的罐头产品中会促进点蚀。保护性物质在锡表面的优先吸收会导致点蚀，如在酸菜中可能发生的情况。用醋酸或磷酸配制的产品也因点蚀而遭受变质损失。此类产品会在一年内出现穿孔和氢气膨胀。含有铜和镍残留物的产品会促进点蚀。含有蛋白质和相关氨基酸的产品在加热过程中会产生硫化物，包括硫醇、硫化物离子和氢硫化物离子，它们很容易与锡反应，在金属表面覆盖一层薄薄的硫化锡。硫化物薄膜降低了马口铁表面的钝性，并可能促进钢基板的点蚀。

缓蚀剂

23. **钝化**是指在锡沉积后进行的化学处理，通过控制氧化锡的形成和生长来稳定马口铁的表面特性；通常有两种级别的钝化 — 阴极重铬酸盐（CDC）是较高的级别，也是通常采用的处理方式。

食品化学

24. 对普通马口铁罐内部腐蚀具有最明显影响的是食品的化学性质。应该注意的是，水果、蔬菜和番茄会有很大的自然差异，例如，pH值与酸的类型和浓度，这取决于品种、成熟度、收获的时间/地点/条件、土壤化学成分和农业实践。这些都是罐头制造商难以控制的因素，并可能最终影响产品对锡的摄取水平。

腐蚀促进剂

25. 存在能接受电子的化学物质会加快腐蚀速度。有些产品可能含有这种“去极化物质”，这种物质会加速锡溶解。罐头制造商的良好工艺控制有助于尽量减少顶隙氧的存在以及硝酸盐和亚硫酸盐等氧化剂的存在，这些物质都会加速锡溶解。

储存温度

26. 影响锡含量的另一个重要因素是装罐后储存的时间和温度。锡摄取会随着时间的推移而增加，大多数产品表现出一级反应率，即温度每上升10℃，溶解率就会增加一倍。

1. 范围

27. 虽然人类还有其他的锡接触源，但最常见的途径是通过摄入罐头食品中的无机锡。

28. 本操作规范仅涉及无机锡从马口铁罐内普通（即无涂料）锡涂层进入食品的问题。

29. 本操作规范并不适用于任何其他来源的锡暴露，而是专门针对无机锡。

30. 本操作规范涉及用普通马口铁罐包装的供人类食用的热加工罐头食品（包括水果和蔬菜汁）。这一描述被视为涵盖下列两种产品：

- i) 热填充并保持的产品；以及，
- ii) 热填充或冷填充并用杀菌釜杀菌的产品。

31. 干货和100%油品不会发生锡迁移，因此不包括在内。

2. 尽量减少普通马口铁罐装食品锡摄取的推荐做法

- 32.有许多因素可能会影响普通马口铁罐中产品对锡的摄取水平。有些因素影响非常小，而另一些因素，通常与加工食品的化学性质有关，则可能对罐头内部腐蚀和产品锡溶解有很大的影响。下面的建议以尝试确定所有这些因素为基础，而不考虑因素的影响大小，并提出监测或其他控制措施会带来益处的具体领域。
- 33.总体而言，已经确定的因素可以归纳为以下几类：
- i) 镀锡量和钝化度的选择；
 - ii) 锡涂层或钝化的损坏；
 - iii) 食品类型、pH值和酸含量；
 - iv) 食品原料中存在的腐蚀促进剂，如硝酸盐；
 - v) 食品中存在硫磺；
 - vi) 密封罐内氧的存在；
 - vii) 加工时间和温度；
 - viii) 储存时间和温度；以及，
 - ix) 储存湿度。

2.1 包装材料制造商

2.1.1 马口铁供应商

- 34.马口铁客户在订购马口铁时应说明最终用途。马口铁供应商应具备充足的专业知识，能确保马口铁的规格适合所述的最终用途，并在有任何问题时通知客户（例如，关于钝化水平或所要求的镀锡量）。
- 35.马口铁制造商应落实质量监管程序，确保每份马口铁订单都符合规定标准（如ASTM、ISO等）。镀锡量或钝化不正确可能导致异常腐蚀和产品中锡含量增加。低油含量可能在运输和制罐过程中导致锡涂层磨损。

2.1.2 制罐商

- 36.每位马口铁供应商均须证明遵守商定的标准和订购要求，制罐商应在此基础上批准马口铁供应商。
- 37.制罐商应具备充足的专业知识，确保客户的订购要求（即钝化和镀锡量）适合最终用途，并将任何问题通知客户。

38. 制罐商应协助客户，为任何新的食品或配方变化确定正确的罐装规格。应对这类变化进行测试，确保产品锡摄取不会过量。
39. 在进行金属加工的工序中，机器的设置（如卷边）应尽量减少对锡涂层的损害。
40. 如果给三片罐贴边条，在固化边条时应避免过度加热。

2.2 罐头食品制造商

2.2.1 原材料

41. 罐头食品制造商应与罐头供应商紧密合作，确保为任何特定的应用提供规格合适的罐头。应落实相关程序，确保罐头供应符合规范。

42. 罐头食品制造商应与制罐商协商，为任何新产品或现有产品的任何配方变化确定规格正确的产品罐。进行充分的包装测试，全面了解腐蚀机理、可能发生的产品锡摄取和罐头规格对产品的总体适合性，这些都是极为重要的考虑因素。
43. 罐头食品制造商应充分了解与可能发生的锡摄取相关的所有产品的货架保质期。尤其是水果和蔬菜，其化学成分可能差异很大，取决于品种、成熟度、收获的时间/地点/条件、土壤化学成分和农业实践。这些都是罐头食品制造商难以控制的因素，并可能最终影响产品的锡摄取水平。
44. 应落实相关质量程序，确保产品批次符合配方规格。
45. 应特别注意食品的pH值和食用酸的添加。应该认识到，腐蚀与pH值有关，pH值下降过大可能会使腐蚀行为和锡摄取发生重大变化。不同的食用酸（如柠檬酸、苹果酸、富马酸和醋酸）在内部腐蚀方面所起的作用不同，从一种酸换成另一种酸的任何成分变化都应经过充分的测试。醋酸对锡的侵蚀性特别强。
46. 存在能接受电子的化学物质会加快腐蚀反应的速度。硝酸盐是一种腐蚀促进剂，其存在会造成快速脱锡，即使含量很低（1 mg的硝酸盐（ NO_3^- ）会产生近8 mg的亚锡离子（ Sn^{2+} ））。在一个400g的罐头里，10mg的硝酸盐（ NO_3^- ）会迅速反应，产生大约80mg的亚锡离子（ Sn^{2+} ），即产品锡浓度为200ppm。在大约一年时间里，100ppm的硝酸盐会使内部涂层重量为11.2g/m²的303号罐完全脱锡。硝酸盐源于肥料的过量使用，某些水果和蔬菜会积聚高浓度的硝酸盐（如番茄和菠萝）。当硝酸盐可能成为问题时，罐头食品制造商及其供应商必须落实一套系统，确保水果、蔬菜和其他成分可以用于装罐。
47. 已知硫磺残留物也会造成普通马口铁罐头的腐蚀问题。这些残留物可能来自农业生产过程，也可能是某些成分中使用的漂白剂或防腐剂所致。罐头食品制造商及其供应商还应进行任何必要的测试，并确保原材料适合其用途。
48. 某些食品，特别是富含蛋白质的肉类和鱼类，其次是蔬菜（如豌豆、豆类、玉米等），含有天然存在的硫化物。这些化合物可以与普通马口铁表面发生反应，产生紫黑色的硫化锡斑块。虽然这种斑块无害，但却可能改变马口铁表面的钝化状态，

进而又会改变锡摄取率。斑块区域也可能是局部的（即受力区域，如罐头卷边），与液体介质中固体产品的接触点，顶隙/产品上限接合部位。虽然总体上钝化度的提高更有可能减缓锡摄取，但局部区域的斑块形成会产生不利的影 响，特别是还存在氧气等腐蚀促进剂的情况。硫化物斑块形成的程度还受pH值、加工时间和温度以及所存在的某些阳离子的影响。某些处理过的饮用水中的三价铝（ Al^{3+} ）和三价铁（ Fe^{3+} ）、二价铁（ Fe^{2+} ）离子起到催化剂作用，可以分解天然存在的硫化物。因此，这些离子的存在加剧了硫化物斑块的形成速度和严重程度。显然，罐头食品制造商必须对其产品有深入了解；在原材料和加工过程中可能发生的变化差异；以及这些差异可能在罐内产生的影响范围。必要时，应该运用这些知识来设置控制措施，并确定稳定的供货。

49. 所有供应商的所有原材料都应该详细记录在案，特别是在改换了供应商或原材料的货源或供应地点之后。万一发生产品中锡浓度意外升高的情况，书面记录可以便于我们追踪到任何特定的变化，并采取适当的措施。

50. 应监测水质，因为有些供水可能含有腐蚀促进剂，如硝酸盐。

2.2.2 加工

51. 罐头食品制造商应采取一切必要措施，在封罐前清除罐内的氧气，并确保罐内充分真空。氧气是一种腐蚀促进剂，封罐后氧气的存在会导致锡早期溶解，特别是顶隙区域。氧气可能存在于产品间隙中，蒸汽排气和高温灌装将有助于去除氧气。尽量减少顶隙，而同时仍留有允许产品膨胀的空间，也有助于清除氧气。另一种控制方法是在真空下封罐。向顶隙注入蒸汽必须稳定一致，而且受到控制。应避免在灌装机和封罐机之间出现生产线停顿和延迟。

52. 用于清除氧气的主要方法是在真空下封罐。蒸汽排气法不常使用。

53. 化学反应（如腐蚀）会因温度升高而加速。罐头食品制造商应该了解，在高温下加工时间过长可能会对推进锡摄取产生影响。

54. 应避免冷却和干燥不充分，因为这意味着，大量罐头都将在高温下保持相当长的时间。罐头应冷却到35-40℃。冷却到更低温度的罐头可能无法充分干燥，导致外部生锈。没有充分冷却的罐头可能会被嗜热菌破坏，产品质量可能下降。

2.2.3 成品储存

55. 与任何化学反应一样，罐头的内部腐蚀与温度有关。一般来说，温度每上升10℃，反应速度就会加快一倍。在相同时间内，储存在高温（例如40℃）下的罐头，预期的锡摄取量将明显高于储存在较低温度（例如10℃）下的罐头。罐头食品制造商在确定最长储存时间时应考虑其成品储存区的位置。例如：可能的最高温度是多少？有些区域是否日晒较多？每年有多少天温度相对较高？

56. 必需进行库存控制，确保生产日期较早的成品罐头先用掉。

57. 应该在可控温度的条件下进行仓储。温度波动大可能会使罐头外部水分凝结，进而导致生锈。

2.2.4 其他注意事项

58. 应尽量减少罐头的损坏，否则可能会导致局部脱锡。因此，最好使用喷墨打码，而不是压印。

2.3 运输和仓储

59. 请参阅第2.2.3节“成品储存”第56和57段。

60. 如果罐头产品可能会在某些温度下保存很长时间（即在运输过程中），则需要考虑运输过程中的温度。如果在运输过程中或在最终目的地可能会遇到高温，如果可能，最好运出生产日期较近的库存。

2.4 零售商

61. 零售商应妥善轮换库存物品，确保货架上的罐头按生产日期顺序摆放。

2.5 消费者

62. 消费者应为罐头食品选择温度不会过高的储存位置。橱柜不应靠近烤箱或取暖器，最好不要放在阳光直射的位置。

63. 普通马口铁罐中吃剩的食品或果汁，在有空气的情况下，可能会迅速积聚锡。应立即将其转移到干净的塑料或玻璃容器中，并储存在冰箱内。

术语表

64. 本术语表对上述规范中使用的主要技术术语进行定义，特别是与马口铁、制罐和装罐行业有关的术语。

需氧	有氧的存在。
厌氧	无氧的存在。
退火	马口铁生产中使用的热处理工艺，用于软化冷轧后的带钢，并达到所需的硬度；该工艺可以是连续退火（CA）或分批退火（BA）。
分批退火（BA）	参阅 退火 。
卷边	罐壁轧制成波纹形，以增加罐体的强度。
连续退火（CA）	参阅 退火 。
罐内壁涂层	参阅 涂料 。
封盖机	用来将罐盖密封到罐头上的机器。
真空封罐	密封罐盖的过程中将封盖机的封盖室抽成真空。
腐蚀	金属（例如食品介质中的锡）表面溶解的化学作用。
腐蚀促进剂	能接受电子并加快腐蚀反应速度的化学物质。
腐蚀机理	任何腐蚀反应的特定化学原理；特别是对马口铁来说，当两种金属（锡和铁）偶联时，其中一种或两种都有可能溶解。
脱锡	指普通罐头内壁的锡涂层被食物介质慢慢溶解的腐蚀过程；快速脱锡是指因存在腐蚀促进剂而引起的异常快速的锡溶解。
二次轧制（DR）马口铁	“二次轧制”马口铁，采用第二次轧制来减少钢的厚度，生产出更薄但更坚固的产品。
电解液	溶解在适当的介质中时会离解成离子的物质；因此在马口铁制造中使用富含锡的电解质（见 镀锡 ）；与普通罐头内部接触的食物也可被描述为电解液。

电解马口铁	上下表面都涂有电解沉积锡的低碳带钢；沉积的锡以合金锡和游离锡的形式存在，并具有钝化表面和油涂层。
电镀锡	将锡从富含锡的电解液中镀到连续带钢上，生产出电解马口铁。
电镀	参阅 电镀锡 。
压印	用模具在罐盖上印上产品代码或生产日期。
环境	参阅 还原环境 。
灌装机	用于自动向罐头中填充所需重量或体积食品的机器。
灌装温度	将食品填入罐头时的温度。
食用酸	天然存在于食品（特别是水果和蔬菜）中的有机酸；也用于食品调味和改变食品的 pH 值。
顶隙	填充灌装和封盖后在罐顶部留下的空间，以供产品在热加工过程中膨胀。
热填充和保持	在高温下填充灌装高酸度食品（通常是果汁或液体），罐盖密封并在冷却前保持罐头一段时间的过程；无需用杀菌釜加工即可实现商业无菌。
喷墨打码	使用喷墨打码机在罐盖上打印产品代码或生产日期。
内部腐蚀	在食品罐内发生的腐蚀（参阅 腐蚀 ）。

离子	通过失去或获得一个或多个电子或通过溶剂中溶解电解质而形成的带电（正或负）原子或分子。
涂料马口铁	参阅 涂料 。
涂料	用于为马口铁提供额外保护的惰性有机涂层；通常以液体形式施加，并在高温下“固化”。
内壁涂层	参阅 涂料 。
包装测试	在受控温度条件下储存罐头食品并定期取样，确定内部腐蚀特性和潜在的货架保质期。
PH 值	酸度计量单位。
普通罐	用普通马口铁制成的罐子。
普通马口铁	没有任何额外涂料涂层的光亮马口铁。
工艺温度	参阅 工艺时间 。
工艺时间	在特定温度（工艺温度）下，为达到商业无菌状态，对特定尺寸的罐头和食品进行加热所需的计算时间。
产品上限	产品在罐头中的最高水平线或高度；产品上限的上方空间是顶隙。
快速脱锡	参阅 脱锡 。
还原环境	普通加工食品罐内部的内装物预期不会发生氧化反应（如变色）的条件。
用杀菌釜杀菌	通常在蒸汽压力下加热罐头的方法，使罐头内部温度远远高于 100°C，以便在较短的时间内达到商业无菌状态；杀菌釜实际上是功率很大的压力锅。
杀菌釜加工	参阅 用杀菌釜杀菌 。

牺牲阳极	指一种在腐蚀反应中缓慢溶解的金属，这样可以保护第二种金属不受腐蚀（例如，锡作为牺牲阳极来保护偶联的钢基板）；另见 腐蚀机理 。
货架保质期	任何罐头食品可接受的预期商业寿命。
货架保质期测试	参阅 包装测试 。
边条	用于保护罐体焊缝免受腐蚀的薄涂料带。
蒸汽排气	在密封之前，将填充好的罐头穿过蒸汽隧道，帮助去除产品和顶隙的氧气。
钢基板	表面上带有电解锡涂层的低碳带钢。
库存轮换	确保标识日期最早的罐头产品首先从仓库中取出，并首先摆放在零售商的货架上。
硫化物斑块形成	食品中天然存在的硫化物与普通马口铁表面发生反应，形成硫化锡的紫黑色斑块。
热加工	使用任何加工工艺来确保填充罐头的商业无菌性（参阅 热填充和保持 以及 用杀菌釜杀菌 ）。
镀锡层	参阅 电镀马口铁 。
镀锡量	涂在钢基板每一面上的锡量，以 g/m^2 为单位；标准涂层的量一般在 $2.8\text{-}11.2\text{g/m}^2$ 之间，增量为 2.8g/m^2 ；普通罐的内部镀锡量通常为 8.4 或 11.2g/m^2 。
锡迁移	参阅 腐蚀 和 脱锡 。
马口铁	参阅 电镀马口铁 。