

食品罐头内壁涂料中游离甲醛测定的影响因素

寇海娟^{1*}, 商贵芹², 黄小玉¹, 茅辰¹

(1. 常州进出口工业及消费品安全检测中心, 常州 213022; 常州出入境检验检疫局, 常州 213022)

摘要: **目的** 根据 GB/T 5009.60-2008《食品罐头内壁环氧酚醛涂料卫生标准的分析方法》测定食品罐头内涂料中游离甲醛时, 数据的波动往往较大, 影响了结果的有效性。因此对浸泡方式、恒温方式等前处理过程以及变色酸测定甲醛过程中的影响因素进行了考察。**方法** 采用紫外分光光度法测定甲醛的溶出量, 并比较各因素的影响。**结果** 浸泡方式、恒温方式决定了食品罐头内壁涂料中甲醛的溶出量, 而硫酸的纯度、硫酸的滴加速度、摇匀速率等因素直接影响了甲醛显色的线性。**结论** 选择优级纯硫酸, 控制硫酸的滴加速度在 5~10 mL/min, 并保证显色过程由同一个人完成, 对保证数据的准确性和重复性有着重要的意义。

关键词: 食品罐头内壁涂料; 游离甲醛; 影响因素

Affecting factors for the determination of trace formaldehyde of coatings in inner wall of food cans

KOU Hai-Juan^{1*}, SHANG Gui-Qin², HUANG Xiao-Yu¹, MAO Chen¹

(1. Changzhou Testing Center for Import-Export Industrial and Consumable Product, Changzhou 213022, China;
2. Changzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changzhou 213022, China)

ABSTRACT: Objective According to GB/T 5009.69-2008 "Method for analysis of hygienic standard of epoxy phenolic coating for the internal lacquer of food cans" determination of trace formaldehyde of coatings, it has a larger fluctuation for the determination result. So the paper discusses the possible factors, such as immersion, constant temperature, and determination of factors influencing formaldehyde chromotropic acid method. **Method** Dissolution determination of formaldehyde by ultraviolet spectrophotometry, and compared the effect of each factors. **Results** Immersion, constant temperature determined the dissolution amount of formaldehyde. The factor such as the purity of sulfuric acid, the acceleration drops of sulfuric acid and the acceleration drops of sulfuric acid determined the determination of formaldehyde. **Conclusion** The choice of GR sulfuric acid, sulfuric acid droplets acceleration control in 5~10 mL/min, and to ensure that the coloring process performed by the same individual, is of great significance to ensure data accuracy and repeatability.

KEY WORDS: coatings for inter wall food cans; determination of trace formaldehyde; factors

1 引言

金属涂层罐被广泛应用于盛装牛奶、饮料、啤酒等食品。金属罐内一般会涂布一层有机涂层, 以防止

内容物与金属直接接触, 避免电化学腐蚀, 提高罐头食品货架期^[1-2]。但涂层中的化学污染物也会在罐头食品的加工和储藏过程中向内容物迁移造成污染。而甲醛便是金属涂层罐最主要的毒害迁移物之一。由于

*通讯作者: 寇海娟, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料的分析检测。E-mail: hengyu_168@163.com

*Corresponding author: KOU Hai-Juan, Engineer, Changzhou Testing Center for Import-Export Industrial and Consumable Products, No. 1268, Longjin Road, Xinbei District, Changzhou 213022, China. E-mail: hengyu_168@163.com

甲醛具有极强的致癌和致畸性, 因此我国标准 GB 4805-1994、GB 9682-1988、GB 11677-2012 等分别对食品罐头内壁环氧酚醛涂料、内壁脱模涂料、水基改性易拉罐内壁涂料中的甲醛溶出量做出了明确的规定, 要求甲醛溶出量不得超过 0.1 mg/L^[3-6]。

目前, 国际上公认的测定甲醛的方法有变色酸法、乙酰丙酮法、盐酸苯肼法等, 但由于乙酰丙酮和盐酸苯肼等方法的灵敏度不如变色酸法高, 检出限达不到标准上规定的 0.1mg/L 的要求, 因此 GB/T 5009.69-2008 中规定食品罐头内壁涂料的测定方法为变色酸法^[7-8]。由于该分析方法标准中并未对检测中涉及的细节进行详细阐述, 而在长期的检测工作中, 我们发现在实际样品的检测中, 我们既要根据样品的形状大小考虑浸泡方式, 又要确定一个统一的恒温方式, 以保证数据的可比较性。同时, 由于变色酸法可操作性相对较差, 经常出现显色失败的现象, 因此探讨影响变色酸法测定甲醛的因素, 对保证数据的准确性, 帮助监管部门严格把关和企业的质量控制有着重要的意义。

2 材料与方法

2.1 仪器和试剂

Cary300 紫外可见分光光度计, 美国瓦里安。

变色酸溶液(国药集团): 称取 0.5 g 变色酸, 溶于少许水中, 移入 10 mL 容量瓶中, 加水至刻度, 溶解后过滤。取 5 mL 加入 100 mL 容量瓶中, 慢慢加硫酸至刻度, 冷却后缓缓摇匀。

2.2 试验方法

向 25 mL 比色管中先加入 10 mL 甲醛标准溶液或样品溶液, 再加入 10 mL 变色酸显色溶液, 冷却至室温, 在 550 nm 波长下测定吸光度。

3 样品前处理过程的影响

3.1 浸泡方式

在食品罐头内壁涂料中甲醛溶出量的检测过程中, 根据样品形状和涂膜情况的不同, 一般有三种浸泡方式可供选择, 即填充法、全浸没法和测试池法。填充法适用于容器类、罐类制品, 直接加入浸泡液至离罐口 0.6 cm~0.7 cm 处, 采用填充法浸泡时应用锡箔纸扎紧, 以免甲醛遇热挥发, 使结果偏小。

全浸泡法适用于双面涂膜的涂片, 且双面均为同一种涂料。单面涂膜或者两面涂料种类不相同, 不适用于全浸没法, 往往需采用测试池法进行单面浸泡。与填充法相比, 全浸没法和测试池法具有精确计算接触面积的优势, 但在测试池法具有温度不易控制, 浸泡温度一般很难达到标准中规定的 95 ℃, 结果往往偏小^[9]。

3.2 恒温方式

GB/T 5009.69-2008 中并未对恒温方式进行要求, 实验室常见的恒温方式有烘箱恒温和水浴恒温两种。由于涂料测试标准中的浸泡条件为 95 ℃ 0.5 h, 因此对于双面涂膜的测试片, 在烘箱控温时可将烧杯于 102 ℃ 烘箱预热 10 min 后再加入待测样品, 然后将烧沸的蒸馏水加入烧杯后用锡箔纸密封保持 0.5 h。水浴控温时, 若样品为测试片可先将蒸馏水水浴预热, 待达到 95 ℃ 后再放入待测样品, 若样品为食品罐, 可将沸水加入后直接放入 95 ℃ 水浴, 并根据浸泡液温度随时调整水浴温度。

为比较两种恒温方式的差别, 我们在同一块双面涂膜的环氧酚醛样片上裁下 5 cm×5 cm 样片, 分别采用烘箱和水浴控温两种方式进行浸泡, 每种控温方式做两次, 分两个时间段完成, 每组三个平行样, 然后测定浸泡液中甲醛浓度, 结果见表 1。由表 1 数据可以看出, 烘箱控温由于受外界环境的影响, 数据的稳定性和重复性不如水浴恒温。因此, 对于同一家生产企业的样品, 建议采用相同的恒温方式, 以便增加数据的可比较性, 也有利于企业进行质量控制。

表 1 烘箱和水浴控温的数据比较

Table 1 Comparison of the oven and water bath temperature control

	烘箱控温测定数据			水浴控温测定数据		
第一次, mg/L	0.212	0.232	0.195	0.207	0.202	0.199
第二次, mg/L	0.234	0.215	0.221	0.198	0.197	0.204

4 测定过程的影响因素

4.1 甲醛标准溶液

在 GB/T 5009.69-2008 中提到的甲醛标准溶液需要自行配制, 然后通过滴定确定其浓度。但随着工业的发展, 实验室一般选择购买有标准物质证书的甲醛标准溶液, 这样就减少了因滴定带来的误差, 提高

了工作效率。

甲醛标准使用液浓度为 1 mg/L, 由甲醛标准溶液逐级稀释而得。由于甲醛容易挥发, 因此甲醛标准溶液和标准使用液需要冰箱中 0~4 ℃ 储存。为保证测试工作的准确性, 建议甲醛标准使用液现用现配。

4.2 硫酸纯度

变色酸法的反应机理是: 甲醛在浓硫酸溶液中形成紫色的化合物, 在最大波长 550 nm~580 nm 处, 进行分光光度法检测^[10-11]。其中浓硫酸的作用是氧化和脱水, 硫酸中的杂质离子会影响对变色酸的颜色, 进而干扰甲醛的显色和测定, 在实验室中如果变色酸显色后的颜色呈棕色且颜色不成线性, 即为硫酸的干扰, 因此在配制变色酸时建议使用优级纯硫酸。

4.3 变色酸的滴加速度

在 GB/T 5009.69-2008 并未对显色剂的加入过程进行详细的规定, 但变色酸的滴加速度却直接影响了显色反应。在向标准溶液和样品浸泡液中加入变色酸时, 应将移液管沿比色管壁逐滴加入, 同时不断摇匀。若滴加速度过快, 溶液容易局部受热爆沸, 导致甲醛挥发, 影响显色反应的线性。将浓度分别为 0.05、0.10、0.15、0.20 mg/L 的甲醛标准溶液, 以 5 mL/min, 大于 10 mL/min 的滴加速度向溶液中加入变色酸, 测定溶液的吸光度值, 结果见表 2。由表 2 可知, 当滴加速度大于 10 mL/min 时, 标准溶液的吸光度不成线性, 当滴加速度 5 mL/min, 标准曲线线性良好, 因此建议变色酸滴加速度控制在 5~10 mL/min 以内。

4.4 摇匀速率

在加入变色酸的过程中, 需不断地摇匀比色管,

表 2 滴加速度对甲醛显色的影响
Table 2 Effect of dropping speed on formaldehyde testing

标液浓度, mg/L	吸光度 (滴加速度 50 mL/min)	吸光度 (滴加速度 5 mL/min)
0.05	0.0118	0.0147
0.10	0.0235	0.0316
0.15	0.0284	0.0475
0.20	0.0295	0.0667

保证甲醛和变色酸充分反应。对于相同浓度的甲醛溶液, 不同检测人员的测定吸光度值见表 3。由表 3 可知, 由于个体差异, 每个检测人员的摇匀速率通常是不相同的, 这就导致吸光度值也存在一定的差异, 因此采用变色酸法测定甲醛时, 标准溶液和样品溶液的显色应由同一检验人员负责完成。

4.5 显色时间

取 10 mL 0.15 mg/L 的甲醛溶液, 加入 10 mL 变色酸, 静止 20 min 后的吸光度-时间的动力学曲线如图 1 所示。

表 3 不同检测人员测试数据的比较
Table 3 Comparison of different testing personnel test data

标液浓度, mg/L	吸光度(检测人员 A)	吸光度(检测人员 B)
0.05	0.0147	0.0138
0.10	0.0316	0.0287
0.15	0.0475	0.0468
0.20	0.0661	0.0583

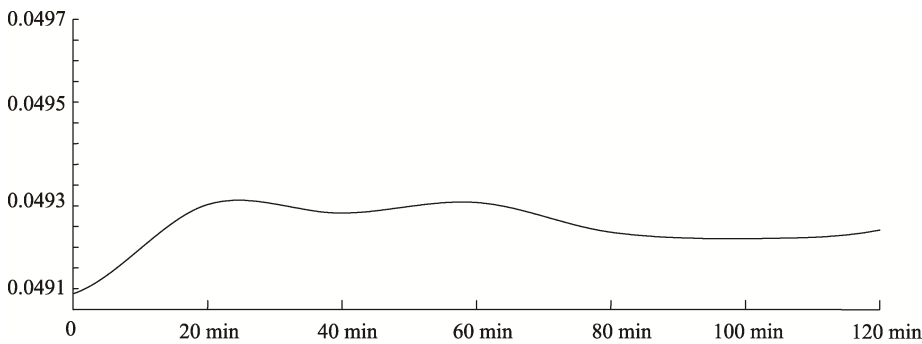


图 1 变色酸与甲醛显色 20 min 后的吸光度-时间动力学
Fig. 1 Effect of time on the absorption response of acetylacetone to formaldehyde after chromogenic reaction for 20 min

由图1可以看出,变色酸与甲醛显色后的吸光度在加入后40~80 min内保持稳定,因此建议加入变色酸显色后冷却至室温后40 min内完成测定,否则吸光度下降,影响试验结果。

5 结 论

综上所述,食品罐头内壁涂料中游离甲醛的测定结果不仅与样品的形状、浸泡方式、恒温方式有关,在使用变色酸法测定过程中还应注意试剂纯度、变色酸滴加速度、显色时间等因素的影响,进而提高分析工作的准确性和重复性。

参考文献

- [1] 柏建国, 辛文青, 赵宇晖. 环氧酚醛衍生物的检测方法及应用[J]. 包装学报, 2011, 3(4): 45--48.
Bo JG, Xin WQ, Zhao YH. Detection method of epoxy derivatives and its application [J]. Packag J, 2011, 3(4): 45-48.
- [2] 徐彦辉, 陈戈, 顾亮, 等. 食品罐内层涂料三聚氰胺迁移量的测定[J]. 食品与包装机械, 2011, 29(3): 66-68.
Xu YH, Chen G, Gu L, *et al.* Determination of melamine simulants in food contact materials by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Packag Food Mach, 2011, 29(3): 66-68.
- [3] 李敏. 低含量甲醛测定中两种测试方法之比较[J]. 云南化工, 2007, 34(3): 88-90.
Li M. Comparison between two determination of low formaldehyde [J]. Yunnan Chem Technol, 2007, 34(3): 88-90.
- [4] GB 4805-1994 Hygienic standard for epoxy phenolic resin coating for the internal lacquer of food cans [S].
- [5] GB 9682-1988 食品罐头内壁脱模涂料卫生标准[S].
GB 9682-1988 Hygienic standard for the internal coating of food cans [S].
- [6] GB 11677-2012 易拉罐内壁水基改性环氧树脂涂料[S].
GB 11677-2012 water soluble epoxy internal coatings of beverage cans [S].
- [7] 俞凌云, 曹凤梅, 张新申. 甲醛测定方法研究[J]. 四川皮革, 2010, 32(1): 31-32.
Yu LY, Cao FM, Zhang XS. Study on the method of determination of formaldehyde [J]. Sichuan Leather, 2010, 32(1): 31-32.
- [8] GB/T 5009.69-2008 食品罐头内壁环氧酚醛涂料卫生标准的分析方法[S].
GB/T 5009.69-2008 Method for analysis of hygienic standard for epoxy phenolic resin coating for the wall of food cans [S].
- [9] 商贵芹, 陈少鸿, 刘君峰, 等. 食品接触材料质量控制与检验监管实用指南[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
Shang GQ, Chen SH, Liu JF, *et al.* Quality control inspection and supervision Practical Guide of food contact materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press. 2013.
- [10] 柏林洋, 李方实. 变色酸光度法测定甲醛的改进[J]. 理化检验(化学分册), 2007, 43(4): 285-286, 289.
Bai LY, Li FS. Modification of the photometric determination of formaldehyde with chromotropic acid [J]. Phys Testing Chem Anal Part B, 2007, 43(4): 285-286, 289.
- [11] 于波, 孔庆媛, 李辉, 等. 变色酸分光光度法检测甲醛的研究[J]. 中国人造板, 2010, 17(11): 31-32.
Yu B, Sun QY, Li H, *et al.* Chromotropic acid spectrophotometer determining formaldehyde Emission rate [J]. China wood-based panels, 2010, 17(11): 31-34.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



寇海娟, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料的分析检测。
E-mail: hengyu_168@163.com