

食品罐头内壁环氧酚醛涂料中高锰酸钾 消耗量测定新方法

Discussion on detection method of potassium permanganate consumption in
hygienic standard of epoxy phenolic coatings for inner wall of food cans

左爱东 高玉丽 赵顺阁 杜江美

ZUO Ai-dong GAO Yu-li ZHAO Shun-ge DU Jiang-mei

(河北承德露露股份有限公司, 河北 承德 067000)

(Hebei Chengde LoLo Co., Ltd., Chengde, Hebei 067000, China)

摘要:对于使用环氧酚醛涂料为内涂防护层的马口铁罐,高锰酸钾消耗量的检测采用的是 GB/T 5009.60—2003 中规定的检测方法。该方法需对高锰酸钾标准溶液的浓度进行准确滴定,因而日常快速检测适应性较差。研究对高锰酸钾溶液浓度进行调整,并确定 f 值,省去了标准溶液的滴定过程。两种试验条件数据分析表明本试验方法的可信性与可行性,试验检测结果与 GB/T 5009.60—2003 无显著性差异,操作方便快捷,更加适合企业的日常监测控制。

关键词:高锰酸钾;环氧酚醛;罐头;检测方法

Abstract:The potassium permanganate consumption of the tin cans coated with epoxy phenolic coatings as the protective layer was detected according to the national standard of GB/T 5009.60—2003 method for analysis of hygienic standard of products of polyethylene, polystyrene and polypropylene for food packaging. The method required accurate titer of potassium permanganate standard solution, and was not suitable for daily rapid detection. The test method adjusted the concentration of potassium permanganate solution and determined the value of f instead of the titration process of the standard solution. By the data analysis of two kinds of test conditions, the creditability and feasibility of the test method was ensured. The results showed that there was no significant difference between the test results and the national standard method results, and because of convenience and easy operation of the method, and the test method was more suitable for routine detection of enterprises.

Keywords:potassium permanganate; epoxy phenolic; cans; detection method

包装材料内在质量是影响食品安全的重要因素,在《食品罐头内壁环氧酚醛涂料卫生标准》^[1]和《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》^[2]中,对食品包装容器的食品质量安全卫生指标和试验条件,都做出了明确具体的规定。其中高锰酸钾消耗量要求 ≤ 10 mg/L,其测定原理为:用蒸馏水浸泡所测样品容器,容器内涂保护层中所有溶出的有机物质会溶解在水中,形成混合液,该混合液用强氧化剂高锰酸钾溶液进行滴定,有机物质会全部被氧化,而水则不会参与化学反应,通过高锰酸钾的消耗量即可反映出容器内涂保护层中可溶出有机物的含量,消耗量越多,可溶出有机物质含量则越高。超量的可溶出有机物质若迁移到食品中,被人体直接吸收后将会造成健康危害。因此,高锰酸钾消耗量是表征食品包装材料内涂防护层质量安全的重要指标之一。

《食品包装用聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯成型品卫生标准的分析方法》^[3]中规定的检测方法不够严谨,有文献^[4]报道要求滴定温度控制在 70℃ 以上,亦有文献^[5]建议用 0.01 mol/L 的草酸钠标准溶液代替 0.01 mol/L 的草酸标准溶液进行改进。GB/T 5009.60—2003 中 KMnO_4 标准溶液需 2 人 8 平行的标定试验,而且长期放置后还需重新标定,操作起来较为繁琐。本研究拟借鉴日本和台湾地区对马口铁三片罐内涂层食品安全指标 KMnO_4 消耗量的通用检测方法,对 GB/T 5009.60—2003 中的高锰酸钾消耗量测定方法进行改进,其原理为先调整 0.01 mol/L KMnO_4 溶液浓度,再确定 KMnO_4 溶液的 f 值,省去标定过程,从而更易于检测操作。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

草酸钠、高锰酸钾:分析纯,国药集团化学试剂有限

作者简介:左爱东,男,河北承德露露股份有限公司高级工程师。
通讯作者:高玉丽(1971—),女,河北承德露露股份有限公司工程师。
E-mail:839910356@qq.com

收稿日期:2016—04—22

公司；

硫酸溶液(1+3):将 98%浓硫酸加入水中以 1：3 稀释；

草酸钠溶液 $[c(\frac{1}{2}Na_2C_2O_4)=0.01\text{ mol/L}]$:草酸钠0.67 g

配制成 1 000 mL 水溶液,装在褐色瓶中可保存 1 个月；

高锰酸钾溶液 $[c(\frac{1}{5}KMnO_4)=0.01\text{ mol/L}]$:0.33 g 高

锰酸钾配制成 1 000 mL 水溶液,装在褐色瓶中。

1.1.2 主要仪器设备

灭菌锅:ZDX-35SBI 型,上海申安医疗器械厂；

电磁搅拌器:DF-101S 型,邦西仪器科技(上海)有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 迁移试验条件 加入沸水至待测罐中,用卷封机封罐后,采用两种不同的迁移试验条件:① GB/T 5009.60—2003,95 ℃ 热水,保温 30 min;② 模拟实际生产工艺,121 ℃,30 min。

1.2.2 改进前的方法 详见文献[3]。

1.2.3 改进后的方法

(1) 器具使用前先用纯水清洗干净:将搅拌子放入 300 mL三角锥瓶,分别加入 5 mL H₂SO₄溶液,100 mL H₂O 及 5 mL KMnO₄;沸水煮 5 min 后,冲干净后用。

(2) 调整 KMnO₄ 的浓度(浓度会随时间而改变):将搅拌子放入 300 mL 三角锥瓶,分别加入 5 mL H₂SO₄溶液,100 mL H₂O 及 10 mL KMnO₄,沸水煮 5 min;加入 10 mL 草酸钠溶液,观察溶液颜色可以水稀释至无色,方为滴定用浓度。

(3) KMnO₄ 标定:将搅拌子放入 300 mL 三角锥瓶,分别加入 5 mL H₂SO₄溶液,100 mL H₂O 及 5 mL 已调整过浓度的 KMnO₄溶液,沸水煮 5 min;加入 10 mL 草酸钠溶液,放在电磁搅拌器上用 KMnO₄溶液逐滴滴定,直至锥形瓶中溶液呈现短暂的粉红色,再搅拌、反应,颜色消失后,再加入下一滴。以 KMnO₄溶液滴定至出现浅红色为止。上述溶液再加入 5 mL H₂SO₄溶液及 5 mL KMnO₄溶液,沸水煮 5 min;再次加入 10 mL 草酸钠溶液,用 KMnO₄溶液滴定至溶液出现浅红色为止,此时所得 KMnO₄滴定量的毫升数为 *f*,即 *f* 值(建议在 4.9~5.1)。以上滴定过程须维持在至少 70 ℃。

(4) 样品滴定:将搅拌子放入 300 mL 三角锥瓶,分别加入 5 mL H₂SO₄溶液,100 mL 样品及 10 mL 已调整过浓度的 KMnO₄溶液,沸水煮 5 min;加入 10 mL 草酸钠溶液,用

KMnO₄溶液滴定至溶液出现浅红色为止,滴定过程须维持在至少 70 ℃ 以上;空白样用 100 mL 蒸馏水代替 100 mL 样品。

(5) 结果计算:

$$X = \frac{(a - b) \times 10 \times 1\,000 \times 0.316}{(5 + f) \times 100},$$

(1)

式中:

X——KMnO₄消耗量,mg/L;

f——KMnO₄标定时 KMnO₄滴定量的毫升数;

a——样品所得滴定量,mL;

b——空白样所得滴定量,mL;

2 结果与分析

2.1 GB/T 5009.60—2003 迁移试验条件下改进前后检测结果对比

采用 95 ℃/30 min 迁移试验条件,用改进前和改进后的方法分别检测 5 种样品罐的高锰酸钾消耗量,结果见表 1。

由表 1 可知,改进后与改进前检测数值相近,在显著性水平 $\alpha=0.05$ 上,5 个样品两种方法检测的平均值无显著性差异。

2.2 模拟实际生产工艺的迁移试验条件下改进前后检测结果对比

采用 121 ℃/30 min 迁移试验条件,用改进前和改进后的方法分别检测 5 种样品罐的高锰酸钾消耗量,结果见表 2。

由表 2 可知,在 121 ℃/30 min 迁移试验条件下,改进后与改进前检测数值亦相近,在显著性水平 $\alpha=0.05$ 上,5 种样品罐两种方法检测的平均值亦无显著性差异。

同时,在两种不同的迁移试验条件下,改进后方法的相对标准偏差(RSD)均要小于改进前,说明本方法精密度较高,稳定性良好。

本改进方法对于 KMnO₄ 浓度进行了调整,确定了空白样滴定前为无色,GB/T 5009.60—2003 中虽规定 KMnO₄ 浓度为 0.01 mol/L,但实际标定中存在偏差,会出现空白样滴定前已为红色的现象,造成结果数据不准确。

GB/T 5009.60—2003 中,高锰酸钾溶液需要煮沸放置 2 周后方可标定使用,且高锰酸钾具有强氧化性,长期放置后还需要重新标定;且标定时需要 2 人 8 平行试验操作,费时费事。本试验方法对高锰酸钾的配制时间无要求,每次使用时用 *f* 值进行修正,不仅省去标定过程、节省操作时间,也可避免因高锰酸钾氧化而导致的结果不准确性。

表 1 改进前后高锰酸钾消耗量检测结果对比

Table 1 The potassium permanganate consumption results of the test method and the national standard method (*n*=6)

样品	改进前			改进后		
	测定均值/ (mg·L ⁻¹)	RSD/%	RSD 平 均值/%	测定均值/ (mg·L ⁻¹)	RSD/%	RSD 平 均值/%
1#	4.76	1.68		4.80	1.46	
2#	6.04	1.16		6.08	0.82	
3#	8.09	1.11	1.14	7.96	1.01	0.84
4#	8.18	0.24		8.11	0.49	
5#	14.42	1.53		14.33	0.42	

表 2 改进前后检测高锰酸钾消耗量结果对比

Table 2 The potassium permanganate consumption results of the test method and the national standard method ($n=6$)

样品	改进前			改进后		
	测定均值/ (mg · L ⁻¹)	RSD/%	RSD 平 均值/%	测定均值/ (mg · L ⁻¹)	RSD/%	RSD 平 均值/%
1#	21.83	1.74	1.18	21.57	0.83	0.81
2#	29.07	0.55		29.14	0.58	
3#	55.46	1.01		55.47	1.19	
4#	18.87	1.48		18.74	0.53	
5#	20.91	1.10		20.84	0.91	

2.3 两种迁移试验条件对高锰酸钾消耗量的影响

从表 1 和表 2 中可以看出:温度对可溶出有机物质迁移量测量结果有较大影响,温度升高,迁移量增大。所有样品罐在 121 ℃ 试验条件下的高锰酸钾消耗量均高于 95 ℃ 试验条件下的,两种试验温度下可溶出有机物质迁移量差异性均较大。

不同的样品罐,其内涂料品种不同,受试验温度影响的程度不同,可溶出有机物质迁移量也存在较大差异,如 3# 样品罐在两种试验条件下的结果相差最大,121 ℃ 条件下的迁移试验结果为 55.47 mg/L,比 95 ℃ 条件下增加了 5.97 倍,而 5# 样品 121 ℃ 条件下高锰酸钾消耗量比 95 ℃ 的结果只增加了 0.45 倍。

3 结论

(1) 对比改进前与改进后方法对高锰酸钾消耗量的检测,通过数据比较与分析,可以看出改进后方法数据准确可靠,适用性较强。

(2) 本改进方法的显著特点是采用确定 f 值法,省去标定过程,使得测量数据重复性更好;同时该方法用草酸钠作为标定样品,省去了草酸标准溶液的滴定过程,简化了试验步骤,减少了系统误差及人为偶然误差产生的机率。

(3) 本研究发现不同试验条件特别是温度对高锰酸钾消耗量的结果影响较大,企业应根据实际生产工艺,选择符

合要求的迁移试验条件,不能直接套用相关标准的试验条件^[2],否则因检测误差较大而可能误导生产监控。

综上所述,本改进方法通过调整 KMnO₄ 的浓度,确定 f 值,确保了数据的准确性和可信性,并且操作简便易行。本试验的改进方法在日本和台湾地区等检测机构及工厂日常检测控制中已被广泛使用,成熟度及可靠性均较高,本研究结果可作为食品罐头内壁环氧酚醛涂料中可溶出有机物质迁移量的测定和企业日常监控的重要参考。

参考文献

[1] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.69—2008 食品罐头内壁环氧酚醛涂料卫生标准分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

[2] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 31604.1—2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S]. 北京:中国标准出版社,2015.

[3] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.60—2003 食品包装用聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯成型品卫生标准的分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2003.

[4] 刘冉,张曼玲. 浅析食品接触类塑料包装高锰酸钾消耗量的方法分析比较[J]. 包装世界,2013(6): 32-33.

[5] 孙晓红,方小芳,王永洁. 对食品包装及容器高锰酸钾消耗量测定用的标准溶液的分析及讨论[J]. 哈尔滨医药,2003(2): 41-42.

信息窗

美国化学学会：别担心口香糖粘肠子

很多人从小就被警告,千万不能吞下口香糖,因为它会粘住肠子。真会这样吗? 看过美国化学学会近日发布的一则科普视频,你就再也不会为那个警告而在嚼口香糖时惴惴不安。

视频演示了食物被人体消化的三个步骤,第一步是通过咀嚼粉碎食物;第二步是通过消化酶将食物分解成脂肪、碳水化合物、蛋白质等;最后一步是在胃酸作用下,让消化系统吸收营养成分。未能被吸收的成分在这一步后被排出体外。视频解释说,人体中没有哪一种酶能分解口香

糖中的“橡胶聚合物”,威力强大的胃酸也对它不起作用,也正是因为橡胶有这种防酸特质,它可以被做成防护手套。视频说,虽然“橡胶聚合物”不能被消化系统分解,但它不会因此“赖”在消化道中不走,“即使你分解不了橡胶聚合物,你的身体也会让这团胶沿着你的消化道移动,一两天后移动出身体的另一头”。话虽如此,鉴于口香糖中有这么不容易被消化的成分,还是尽量避免吞下为好。

(来源:www.foodmate.net)