

95(1) 食品包装, 包装材料, 着色剂, 包装材料, 高聚物, 耐热性, ΔOΔ

# 聚合物食用包装材料熔体着色剂 ——耐热性食用颜料的研制

TSA06

THE COLORANT OF POLYMER MELT OF FOOD PACKAGING MATERIAL  
—— The Study of the Heat Resistant Food Pigment

3-55

3-6

孟华 邢玉清 张宝山

The heat resistant food pigment. In this paper, making the complex preparation of food pigment and physical experiment is based of food color.

A 应用领域急待耐热性食用颜料的研制开发, 以食用合成染料为基础, 进行了食用颜料的复合制备, 物性实验.

## 1 引言

可溶性食用合成染料广泛应用于食品、医药领域。食用合成染料较强的着色能力, 及其颇引争议的毒理学食用安全性, 促使各国卫生组织与联合国 FAO/WHO(粮食与农业组织/世界卫生组织)机构进行了多年的毒理学评价工作, 制定了严谨食用安全性法规, 严格限定食用合成染料的允用品种、产品理化性能指标及 API 值(日允量)。有效地抑制了食用合成染料毒理学食用安全性的负效应。食用合成染料工业产品归入《Colou Index》编排系统<sup>[1]</sup>。

发展至顶峰的食用合成染料, 随着天然食用染料科学技术的发展, 食用合成染料终将被天然食用染料取代(目前天然食用染料工业产品纯度低, 着色力低, 成本高)。日臻成熟的食用合成染料工业将面临选择发展方向问题。

食用合成染料的可溶性导致其耐迁移性低。食用合成染料均系偶氮类有机染料, 耐热性低<sup>[2]</sup>。

聚合物材料广泛应用于食用包装材料。采用熔体着色的食用包装材料着色剂必须首先考虑毒理学食用安全性, 耐迁移性, 进而全面选择着色剂的分散性, 耐热性, 化学稳定性。文献资料表明, 以食用合成染料为着色基础, 复合制备成不溶性食用颜料, 系不被机体吸收的着色剂。毒理学食用安全性高于可溶性食用合成染料。尚可满足聚合物食用包装材料熔体着色剂的性能需求。然而目前性能兼顾的食用颜料工业尚处于起步开拓阶段<sup>[3~4]</sup>。

为此, 参照 FAO/WHO 允食用的辅助性原料范围, 以国产辅助性食用原料(GB2700-86)为基础进

《化学工程师》1/1995(总第 46 期)

行食用合成染料复合制备食用颜料的探讨性实验。

## 2 实验

### 2.1 原料

- Food Redd 1, C, I 16255 特浓级
- Food Yellow 4, C, I 19140 特高浓级
- Food Blue 1, C, I 42090 特高浓级
- Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O 食用级
- AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O 食用级
- NaHCO<sub>3</sub> 食用级

- 真空抽滤装置
- 真空干燥箱
- Shimadzu UV/VIS-260 spectrophotometer
- Rigaku TG/DTA thermal analyser

### 2.2 实验方法

- (1) Al(OH)<sub>3</sub> 凝胶的制备  
铝盐水溶液, 加入 NaHCO<sub>3</sub>, 生成 Al(OH)<sub>3</sub> ↓, 释出 CO<sub>2</sub> ↑。真空抽滤得 Al(OH)<sub>3</sub> 凝胶。
- (2) 食用合成染料与 Al(OH)<sub>3</sub> 凝胶的复合。  
Al(OH)<sub>3</sub> 凝胶加入食用合成染料, 真空干燥, 洗脱, 再次干燥, 粉碎, 过 200 目筛, 得不溶性食用颜料。
- (3) 食用颜料的物性
  - ① 耐热性实验  
制备的食用颜料置 250℃ 氛围保温 0.5h。灼烧过的食用颜料与未灼烧的食用颜料分别稀释成相同分散条件的悬浮液, 于 VIS 区比色, 测吸收值 (4BS)。
  - ② 耐迁移性实验  
制备的食用颜料与橡胶粘弹体相混合, 使之着

色。着色橡胶粘弹体置 H<sub>2</sub>O 介质中煮沸,煮沸液冷却后于 VIS 区比色,测 ABS 值。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 可溶性铝盐原料的选择

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 或 AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O 为 Al<sup>3+</sup> 源。AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O 系食品疏松剂,味涩微甜;Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 为饮用水净化剂,医药制酸剂。二铝盐与同量 NaHCO<sub>3</sub> 反应,生成等量 Al(OH)<sub>3</sub> 凝胶<sup>[1,2]</sup>。但 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 含 Al<sup>3+</sup> 量高于 AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O。表 1 明显见到由化学反应式计算的(产品 Al(OH)<sub>3</sub>/原料铝盐),(产品 Al(OH)<sub>3</sub>/副产物可溶性盐)的比值。Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 原料消耗量低于 AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O。生成可溶性盐副产物量亦为 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 低于 AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O。

表 1 生成等量 Al(OH)<sub>3</sub> 原料铝盐消耗量

可溶性铝盐原料	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	AlK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O
原料铝盐含铝量(%)	8.1	2.2
铝盐溶解度(20℃)	36	5.9
Al(OH) <sub>3</sub> 生成量(%)	23	16
铝盐原料消耗量		
Al(OH) <sub>3</sub> 生成量(%)	37	26
可溶性副产物量(%)		

由表 1 可见 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 的溶解性,含 Al<sup>3+</sup> 量,(产物 Al(OH)<sub>3</sub>/原料铝盐),(产物 Al(OH)<sub>3</sub>/副产物可溶性盐)等各项数质明显优于 AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O。应该采用 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 为 Al(OH)<sub>3</sub> ↓ 生成反应的 Al<sup>3+</sup> 源。

#### 3.2 Al(OH)<sub>3</sub> 凝胶生成反应条件

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 溶解度高,饱和水溶液与等摩尔 NaHCO<sub>3</sub> 反应生成的等摩尔 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O,呈过饱和态晶体析出,不利反应体系的搅拌,和产物 Al(OH)<sub>3</sub> ↓ 的洗脱。

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 水溶液浓度降致 20%,缓缓加入 NaHCO<sub>3</sub>,严格控制 CO<sub>2</sub> 释放速度。反应体系 pH=4 时,开始析出 Al(OH)<sub>3</sub> ↓。充分搅拌,反应物彻底反应。控制 pH=6.5~7.0 终止反应。NaHCO<sub>3</sub> 投料量略低于等摩尔比。

真空抽滤 Al(OH)<sub>3</sub> ↓。以同体积水淋洗尽 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。Al(OH)<sub>3</sub> ↓ 快速脱水致触变凝胶态,含游离水为凝胶总量 3/4~1/2。Al(OH)<sub>3</sub> ↓ 等增水性凝胶。

#### 3.3 Al(OH)<sub>3</sub> 凝胶吸附能力

Al(OH)<sub>3</sub> ↓ 生成过程系强吸热反应,形成大量凝胶表面。

食用合成染料加入 Al(OH)<sub>3</sub> 凝胶,搅拌混合均

匀。染料溶于触变态凝胶包含的游离水,呈稠浆状色料。

一定条件干燥 Al(OH)<sub>3</sub> 凝胶色浆,严格控制干燥温度(表 2),否则物料中食用合成染料将热变性而失色。

表 2 Al(OH)<sub>3</sub> 凝胶色浆干燥条件

干燥温度(℃)	真空度(kPa)	干燥时间(h)
≤80	≤-93.324	≥12

真空干燥物料后,得无定形态 Al(OH)<sub>3</sub> 色块。洗脱 Al(OH)<sub>3</sub> 色块迁移致表面的染料。发现 Al(OH)<sub>3</sub> 凝胶色浆必须干燥致恒重,否则洗脱过程中 Al(OH)<sub>3</sub> 色块内吸附的染料完全解吸。

Al(OH)<sub>3</sub> 吸附染料能力,随染料量增加而提高。致饱和态后,继续提高染料加入量,Al(OH)<sub>3</sub> 吸附染料能力呈下降趋势致完全不吸附(图 1)。

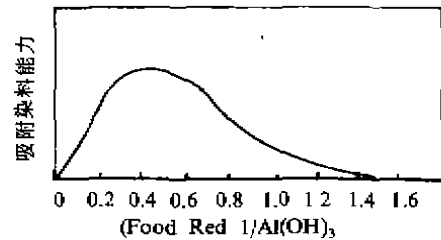


图 1 Al(OH)<sub>3</sub> 吸附染料能力

国产食用合成染料纯度 <100%, 有三种浓级规格(表 3)<sup>[1]</sup>。本文实验采用的 Food Red1 系高浓级(≥60%),余二色染料均等特高浓级(≥85%)。国产食用合成染料含不同程度的副染料。Al(OH)<sub>3</sub> 吸附染料能力低于吸附副染料能力。染料加入量超过 Al(OH)<sub>3</sub> 吸附能力饱和值,Al(OH)<sub>3</sub> 吸附表面选择性地吸附副染料。丧失吸附染料能力。

表 3 食用合成染料浓级规格

食用合成染料 纯度级别	Food Red1	Food Yellow <sub>4</sub>	Food Blue1
高浓级 (%)	≥60	≥60	
特浓级 (%)	≥82		
特高浓级 (%)		≥85	≥85
20℃ 水中溶解度 (g)	18	10	15

明显观察到 Al(OH)<sub>3</sub> 吸附 Food Red1 能力低,由于高浓级(≥60%)染料含副染料量高,副染料的被吸附性取代了染料的被吸附性。应该采用特高浓级(≥65%)食用合成染料复合制备食用颜料。

食用合成染料加入量,直接影响 Al(OH)<sub>3</sub> 色块洗脱效果。以 6 倍重量的水多次洗脱 Al(OH)<sub>3</sub> 色块,洗

脱效果见表4。食用颜料含染料量20%较适度,洗

表4 染料加入量与洗脱效果

Al(OH) <sub>3</sub> 色块染料含量 (m/m)%	洗脱次数
5	0
10	1
20	4
40	6

\* 洗脱液染料含量降至50PPM时的洗脱次数

脱次数适中。食用合成染料损耗低,收率高。

食用颜料色块洗脱表面迁移的食用合成染料后,再度干燥致恒重,粉碎,过200目筛,得具一定分散度的食用颜料。

食用颜料中的Al(OH)<sub>3</sub>生成反应体系pH=4.0~7.0,在微酸性介质中具较强稳定性,Al(OH)<sub>3</sub>若摄入机体,可缓冲消化的酸性,并可携带所吸附的食用合成染料组分,随机体代谢周期排出体外<sup>[2]</sup>。不溶性食用颜料不累积于肝肾,食用安全性高于食用合成染料。

### 3.4 食用颜料的耐热性和耐迁移性

#### (1) 食用颜料的耐热性

聚合物熔体着色剂耐热性系重要物性。取10mg含20%染料的食用颜料测其DTA曲线(见图2),由图2可见食用颜料DTA曲线(图2-a)与Al(OH)<sub>3</sub>DTA曲线(图2-b)相同。均在100℃,200℃附近出现吸热谷,系Al(OH)<sub>3</sub>逐步热解失水吸热现象。

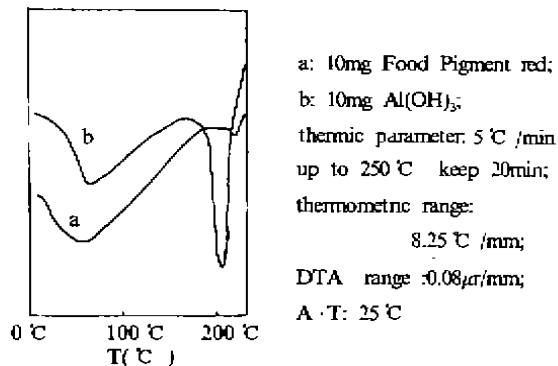


图2 DTA曲线

灼烧过的食用颜料样品,带坩锅一齐投入25ml比色管。加水致刻度,摇匀成悬浮液。于VIS区波长扫描,并与未灼烧食用颜料样品比较(见表5、图3)。灼烧后的食用颜料特征吸收波长未变。波长扫描基线向上漂移,ABS值略降。此现象可能由于Al(OH)<sub>3</sub>热解失水,悬浮微粒状态改变所致。

食用颜料灼烧前后色调一致,色度基本保持。食用颜料耐热性理想。

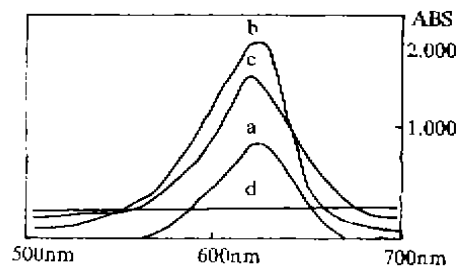


图3 VIS区吸收光谱

a. 1ppm Food Blue; b. 0.4mg/ml (inng) Food Pigment of Blue; c. 0.4mg/ml Food Pigment of Blue; d. Colouring of elastic body gummy

表5 食用颜料、染料VIS区吸收光谱比较

样 品	特征吸收 波长 (nm)	ABS 值
0.4mg/ml 食用颜料悬浮液	506.4	1.094
红 0.4mg/ml 灼烧食用颜料悬浮液	506.8	0.986
4PPM 食用合成染料水溶液	506.6	0.323
0.4mg/ml 食用颜料悬浮液	427.2	1.231
黄 0.4mg/ml 灼烧食用颜料悬浮液	427.6	1.169
1PPM 食用合成染料水溶液	427.8	0.204
0.4mg/ml 食用颜料悬浮液	628.6	1.723
兰 0.4mg/ml 灼烧食用颜料悬浮液	628.0	1.543
1PPM 食用合成染料水溶液	629.0	0.956

#### (2) 食用颜料的耐迁移性

耐迁移性系聚合物熔体着色剂另一重要物性。采用最易迁移的橡胶粘弹性体进行着色。着色剂选染料含量20%的食用颜料,以1%重量着色橡胶粘弹。再以50倍质量的水煮沸0.5h。VIS区波扫描冷却后的煮沸液,未检出特征吸收波长。但基线向上漂移(图3-d)系橡胶粘弹体内低分子软化剂迁移所致。而食用合成染料着色的橡胶粘弹体煮沸0.5h,着色剂完全迁移致介质内,着色粘弹体完全脱色。因为食用合成染料的可溶性,粘弹体的易迁移性,致使食用染料着色的粘弹性,色牢度为零。

食用颜料着色的粘弹体,着色剂系Al(OH)<sub>3</sub>吸附包埋食用合成染料,在水介质内无溶解性Al(OH)<sub>3</sub>溶质积=10<sup>-11</sup>为憎水性不溶物。食用颜料分散于橡胶粘弹体具备稳定色牢度。食用颜料具备理想的耐迁移性。

## 4 结 论

食用颜料耐热性,分极性,耐迁移性理想。食用

② 硫酸钠, 硫酸钾, 工艺,

· 技术开发 ·

## 用芒硝制取硫酸钾的新工艺研究

TQ 131.13

RESEARCHING OF NEW TECHNOLOGY IN PRODUCING  
POTASSIUM SULFATE FROM SODIUM SULFATE

6-8

刘晓红 卢芳仪

The technological course of making Potassium Sulfate from Sodium Sulfate and Potassium Chloride is developed according to the phass chart of  $K^+, Na^+//Cl^-, SO_4^{2-}-H_2O$  four salt solution. We studied that the difference of water volume has an influence on the quality and quantity to  $K_2SO_4, Na_2SO_4$  and product Potassium Sulfate. We produced the first-class Potassium Sulfate up to ZBG21006-89 Standard. We Studied that the difference of water evaporation has an influence on the quantity and quality of by-product Sodium Chloride. We produced the first-class Sodium Chloride up to GB5462-85 Standard.

根据  $K^+, Na^+//Cl^-, SO_4^{2-}-H_2O$  四元水盐体系相图, 确定了由芒硝和氯化钾制取硫酸钾的工艺路线。研究了不同加水量对复盐钾芒硝产量、产品硫酸钾产量及质量的影响。制得了符合 ZBG21006-89 标准的一等品硫酸钾。研究了不同蒸发水量对副产品氯化钠产量及质量的影响, 制得了符合 GB5462-85 标准的一级品氯化钠。

## 1 前言

硫酸钾是一种不含氯离子的高效钾肥, 特别适用于柑橘、葡萄、茶叶、菸草等忌氯经济作物。它除含有植物需要的主要营养素钾外, 还含有植物所需的中量营养元素硫, 并且产品具有吸湿性小的优点, 是一种优质钾肥。可是, 我国硫酸钾生产量较少, 满足不了国内需求。每年需从国外进口硫酸钾几十万吨。1993 年进口量达 566kt。因而立足国内资源, 研究和开发硫酸钾的生产, 具有重要的意义。

生产硫酸钾, 最早广泛采用的是以硫酸为原料的曼海姆炉工艺以及用硫酸镁复分解工艺。这些工艺都存在着副产品的回收问题。至今, 在经济性和生态学方面均占有优势的是以硫酸钠为原料, 将氯化钾转化为硫酸钾的方法。该法比以硫酸为原料的方法在工业上经济效益更好, 且腐蚀性小、无废料、颜料色调与食用合成染料一致。食用安全性高于食用合成染料。

食用颜料的应用可扩展致其他领域。

## 参 考 文 献

无污水排放及工艺操作条件简单。采用硫酸钠为原料的另一个好处是可利用某些工业所产生的硫酸钠副产品或废液——这是一种廉价的原料。

目前, 以硫酸钠为原料生产硫酸钾的生产装置很少。在 Belorussia 的 Soligorsk 有一套用该法的工业生产装置, 其缺点是副产品氯化钠作为一种污水排放。另一家 Messo-Chemiete-Chnik 公司成功地用连续结晶法将芒硝制取硫酸钾和可用的氯化钠的中试新工艺<sup>[1]</sup>, 但尚未工业化生产, 而且其过程比较复杂, 有冷冻系统, 能耗较高。国内, 曾有工艺路线研究论文<sup>[2]</sup>, 也有进行中试开发的报道。本研究的目的在于寻求一种比较简单的工艺来制取硫酸钾。

用芒硝转化氯化钾制取硫酸钾的理论依据是  $NaCl-Na_2SO_4-KCl-K_2SO_4-H_2O$  四元水盐体系相图。著者根据溶解度数据<sup>[3]</sup>绘制了该四元水盐体系在 25℃, 100℃ 两个温度下的相图;

- 1 凌关庭, 食品添加剂手册, 化学工业出版社, 1989
- 2 胡熙明, 中国药物大全, 人民卫生出版社, 1991
- 3 俞志明, 中国化工产品大全, 中国物资出版社, 1991
- 4 刘正超, 染料应用手册, 纺织出版社, 1989

《化学工程师》1/1995(总第 46 期)