

无铬钝化马口铁罐包装奶粉应用研究

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.2005

申艳毅^{1,2} 彭喜洋¹
陆永亮³ 周佳彬¹
李威¹ 徐尚^{2,4}

1. 澳优乳业(中国)有限公司
湖南 长沙 410200

2. 暨南大学
包装工程学院
广东 珠海 519070

3. 宝钢股份研究院梅钢
技术中心
江苏 南京 210039

4. 深圳市大满包装有限公司
广东 深圳 518052

摘要: 为了分析无铬钝化技术在奶粉包装上的应用可行性, 研究无铬钝化马口铁和无铬钝化马口铁奶粉罐的理化性能、安全性能等。研究表明, 无铬钝化马口铁在表面洁净度、润湿性和耐腐蚀性方面表现出显著优势, 食品安全符合性测试满足 GB 4806.9—2016、欧盟 RoHS 指令和 REACH 法规要求; 无铬钝化马口铁罐的感官、耐腐蚀性能及适配性能测试结果良好, 无铬钝化马口铁罐的风险物质迁移量及奶粉有害物质含量均未超出标准限量, 无铬钝化马口铁罐与传统马口铁罐的性能接近。无铬钝化技术为奶粉罐提供了一种更环保、更安全的选择, 满足了婴幼儿食品安全的高标准, 同时响应了全球环保政策和绿色可持续发展的要求。

关键词: 无铬钝化; 马口铁; 奶粉; 环保; 食品安全

中图分类号: TB485

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2025)02-0049-06

引文格式: 申艳毅, 彭喜洋, 陆永亮, 等. 无铬钝化马口铁罐包装奶粉应用研究 [J]. 包装学报, 2025, 17(2): 49-54.

镀锡板(也称马口铁)因其具有耐腐蚀、易焊接、安全无毒等众多优良性能, 在包装材料领域得到了广泛应用^[1]。马口铁经炼钢、热轧、冷轧、退火、平整、电镀、钝化、卷取等工序而制成^[2]。在电镀工序中, 冷轧板固体金属表面会沉淀一层薄的金属锡或合金锡, 其主要成分为 SnO 和 SnO₂, 由于 SnO 性质不稳定, 极易在环境中被氧化且不具有耐蚀性, 并且由锡的氧化物组成的膜具有很多空隙, 对镀锡板的耐蚀性非常不利。因此, 在镀锡之后需对镀锡板表面进行钝化处理, 以得到一层致密的、稳定的钝化膜。经过钝化处理后, 镀锡板的表面抗氧化性、耐蚀性和抗硫能力得到显著提高, 表面可涂漆和可印刷性能也有所改善^[3,4]。

传统的钝化方法为铬酸盐钝化。经此方法处理的镀锡板虽然在抗酸、抗硫、表面质量等方面具有优势, 但是铬酸盐溶液含有剧毒物质六价铬, 这给食品包装

带来了极大的安全隐患, 同时, 铬酸盐钝化产生的废水严重污染环境^[5-7]。近年来, 随着环保政策的加强, 以及绿色可持续发展的不断推动^[8], 铬的使用逐步受到限制。寻找一种可以替代铬酸盐钝化的无铬钝化工艺已经成为趋势^[9,10]。

奶粉罐作为一种典型的马口铁包装材料, 其内壁大多不使用涂层(即素铁), 与奶粉直接接触, 且在奶粉灌装前奶粉罐也没有任何清洗工序。因此, 对于马口铁奶粉罐, 在表面洁净、安全卫生等方面有着更为严苛的要求^[11,12]。开发更加绿色环保、性能优良、安全无毒的马口铁奶粉罐至关重要。

喷涂型无铬钝化方法无需铬酸盐电解钝化, 节电显著, 且不产生废液, 对环境友好, 为马口铁奶粉罐提供了一种更环保、更安全的选择^[13,14]。目前, 行业及科研机构等已有大量关于马口铁无铬钝化技术的报道, 一些公司也申请了关于无铬钝化技术的专

收稿日期: 2024-08-17

作者简介: 申艳毅, 女, 主要研究方向为食品接触材料法规标准及合规管理, E-mail: yanyi.shen@ausnutria.com

通信作者: 徐尚, 男, 主要研究方向为金属食品包装质量与安全, E-mail: xs@szdaman.com

果满足生产及工艺要求。

3) 安全性能分析

对于无铬钝化马口铁空罐, 按照 GB 4806.9—2016 中试验方法对砷、镉、铅、铬、镍等项目进行测试; 按照 GB 4806.10—2016《食品安全国家标准 食品接触用涂料及涂层》中试验方法对高锰酸钾消耗量、重金属(以 Pb 计)进行检测; 按照 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》对总迁移量及邻苯二甲酸酯类塑化剂、壬基酚、三聚氰胺、双酚 A、锡、六价铬等物质迁移量进行测试。选用体积分数为 50% 的乙醇作为食品模拟物, 结合奶粉实际存储条件, 选择 40℃/10 d 和 60℃/10 d 作为测试条件, 并与传统马口铁罐迁移测试结果进行对比。

在无铬钝化马口铁罐及传统马口铁罐中分别填充乳基营养粉, 在温度 37℃、湿度 RH 75% ± 5% 的环境下分别贮存 0, 2, 4, 6 个月, 对奶粉中常见重

金属和污染物含量进行检测, 以此验证无铬钝化马口铁罐对实际内容物的质量安全影响。按照 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》对铬、镍、砷等重金属项目进行检测; 按照 GB 5009.271—2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》对塑化剂进行检测; 按照 GB/T 22388—2008《原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法》对三聚氰胺进行检测; 按照食药监食监三便函[2014]73号《食品安全监督抽检和风险监测工作规范》对双酚 A 与壬基酚进行检测。

2 结果与分析

2.1 无铬钝化马口铁性能分析结果

2.1.1 理化性能分析结果

对无铬钝化马口铁及传统马口铁的表面质量、耐腐蚀性能、抗硫性、附着力和成型性能进行测定, 测试结果如表 1 所示。

表 1 无铬钝化马口铁与传统马口铁性能测试结果

Table 1 Test results of chromium-free passivated tinplate and traditional tinplate

样品	涂覆物	涂膜量/(mg·m ⁻²)	表面光泽度	黑灰/级	润湿性/(mN·m ⁻¹)	附着力/级	抗硫性/级	耐蚀力/级	成型性能
无铬钝化马口铁	Ti	1	≈	1	34~36	1	2~3	1~2	≈
传统马口铁	Cr	4	≈	1~2	30~32	1	1~2	2~3	≈

注: ≈表示无铬钝化马口铁与传统马口铁相当。

从表 1 可以看出, 无铬钝化马口铁在黑灰、润湿性、耐腐蚀性方面有明显优势。无铬钝化马口铁可显著提升镀锡板的表面洁净度, 有利于涂料在镀锡板表面的润湿和铺展, 防止缩孔类缺陷产生, 从而提高马口铁涂装性能, 同时具备优良的耐腐蚀性能。在表面光泽度、附着力、加工成型方面, 无铬钝化马口铁与传统马口铁基本相当。但是, 无铬钝化马口铁的抗硫性略差, 这可通过提升无铬钝化膜厚度进行弥补^[10]。

2.1.2 安全性能分析结果

无铬钝化马口铁食品安全测试项目及测试结果如表 2 所示。经食品安全符合性测试, 无铬钝化马口铁所检项目测试结果符合 GB 4806.9—2016、欧盟 RoHS 指令(EU) 2015/863 和 REACH 法规要求。

2.2 无铬钝化马口铁罐性能分析结果

2.2.1 理化性能分析结果

无铬钝化马口铁罐和传统马口铁罐各 20 罐, 灌装奶粉后, 进行感官及擦拭试验。40 罐奶粉中均未发现黑灰杂质, 铁罐内壁经卫生纸巾擦拭后均未发现黑灰及夹杂黑灰奶粉。

对无铬钝化马口铁罐和传统马口铁罐进行耐蚀性测试, 测试结果如表 3 所示。在设定的温湿度储存条件下, 铁罐内壁未出现明显锈蚀现象。

以上结果表明, 无铬钝化马口铁罐与传统马口铁罐性能接近。

2.2.2 适配性能分析结果

无铬钝化马口铁罐按正常生产流程充粉封罐后, 对成品进行抽检测试。测试结果表明, 残氧量、真空度、气密性、二重卷边等项目可满足正常生产及质量要求, 无铬钝化马口铁罐与生产及工艺匹配, 对生产过程及质量不产生影响。

2.2.3 安全性能分析结果

无铬钝化马口铁罐与传统马口铁罐的迁移测试结果如表 4 所示。由表 4 可知, 无铬钝化马口铁空罐所检项目测试结果均符合 GB 4806.9—2016、GB 4806.10—2016 的要求, 邻苯二甲酸酯类塑化剂、壬基酚、三聚氰胺等风险物质迁移量符合 GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》的要求, 且无铬钝化马口铁罐和传统

马口铁罐在迁移测试结果上未有明显差异。

无铬钝化马口铁罐与传统马口铁罐中奶粉有害物质测试结果如表 5 所示。无铬钝化马口铁罐与传统马口铁罐灌装奶粉后, 在 0 个月以及加速 2 个月、4 个月、6 个月条件下, 奶粉中常见重金属和污染物均未检出, 无铬钝化马口铁罐对奶粉质量安全未产生显著影响。

3 结论

本研究分析了无铬钝化马口铁及无铬钝化马口铁罐的性能。研究结果表明, 无铬钝化马口铁在表

面洁净度、润湿性、耐腐蚀性等方面具有显著优势, 这些特性对于提升涂料在马口铁表面的铺展和涂装性能至关重要。尽管无铬钝化马口铁的抗硫性略逊于传统马口铁, 但这一不足可以通过增加钝化膜厚度来弥补。在食品安全方面, 无铬钝化马口铁符合 GB 4806.9—2016、欧盟 RoHS 指令和 REACH 法规要求。无铬钝化马口铁奶粉罐在感官及耐腐蚀性测试中表现良好, 与传统马口铁奶粉罐性能接近, 且适配性能能满足生产及质量要求。此外, 无铬钝化马口铁奶粉罐的风险物质迁移量均未超出标准限量, 表明其对奶粉质量安全未产生显著影响。

表 2 无铬钝化马口铁食品安全测试结果

Table 2 Food safety test results of chromium-free passivated tinplate

依据	测试项目	限量要求	测试结果
GB 4806.9—2016	感官 (外观)	表面应清洁, 镀层不应开裂、剥落, 焊接部分应光洁、无气孔、裂缝、毛刺	合格
	感官 (浸泡液)	迁移试验所得浸泡液不应有异臭	合格
	砷迁移量	≤ 0.04 mg/kg	ND (DL=0.004 mg/kg)
	镉迁移量	≤ 0.02 mg/kg	ND (DL=0.002 mg/kg)
	铅迁移量	≤ 0.2 mg/kg	ND (DL=0.02 mg/kg)
	镉	100 mg/kg	ND (DL=2 mg/kg)
	铅	1000 mg/kg	ND (DL=2 mg/kg)
	汞	1000 mg/kg	ND (DL=2 mg/kg)
	六价铬		ND (DL=0.10 μg/cm ²)
	RoHS 指令 (EU) 2015/863	多溴联苯	1000 mg/kg
多溴二苯醚		1000 mg/kg	ND (DL=5 mg/kg)
邻苯二甲酸二丁酯		1000 mg/kg	ND (DL=50 mg/kg)
邻苯二甲酸丁苄酯		1000 mg/kg	ND (DL=50 mg/kg)
邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯		1000 mg/kg	ND (DL=50 mg/kg)
邻苯二甲酸二异丁酯		1000 mg/kg	ND (DL=50 mg/kg)
REACH 法规	219 项高关注物质	≤ 0.1%	ND (部分物质 DL 为 0.005%, 部分物质 DL 为 0.050%)

注: ND 表示未检出, 下同。

表 3 无铬钝化马口铁罐和传统马口铁罐的耐蚀性测试结果

Table 3 Corrosion resistance test results of chromium-free passivated tinplate cans and traditional tinplate cans

样品	0 d		7 d		铁罐外观	14 d		铁罐外观	30 d		铁罐外观
	测试数量 / 个	生锈数量 / 个	测试数量 / 个	生锈数量 / 个		测试数量 / 个	生锈数量 / 个		测试数量 / 个	生锈数量 / 个	
传统马口铁罐	5	0	5	0		5	0		5	0	
无铬钝化马口铁罐	5	0	5	0		5	0		5	0	

表 4 无铬钝化马口铁罐与传统马口铁罐风险物质迁移测试

Table 4 Risk substances migration test results of chromium-free passivated and traditional tinplate cans

检测项目	测试方法	限量要求 /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	检出限 /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	检测结果	
				传统马口铁罐	无铬钝化马口铁罐
总迁移量 (10%乙醇, 40℃, 10 d)	GB 31604.8—2016	≤ 60	10	ND	ND
高锰酸钾消耗量 (水, 60℃, 2 h)	GB 31604.2—2016	≤ 10	1	ND	ND
重金属 (以铅计) (4%乙酸, 60℃, 2 h)	GB 31604.9—2016	≤ 1		<1 mg/kg	<1 mg/kg
砷迁移量	GB 31604.49—2016	≤ 0.04	0.01	ND	ND
镉迁移量	GB 31604.49—2016	≤ 0.02	0.001	ND	ND
铅迁移量	GB 31604.49—2016	≤ 0.2	0.01	ND	ND
铬迁移量	GB 31604.49—2016	≤ 2.0	0.01	ND	ND
镍迁移量	GB 31604.49—2016	≤ 0.5	0.002	ND	ND
邻苯二甲酸酯迁移量	GB 31604.30—2016		DAP, 0.01 mg/kg; 其余 17 种, 0.1 mg/kg	ND	ND
双酚 A 迁移量	GB 31604.10—2016	≤ 0.6	0.01	ND	ND
壬基酚迁移量	GB/Z 35959—2018	ND	0.005	ND	ND
三聚氰胺迁移量	GB 31604.15—2016	≤ 2.5	0.5	ND	ND
锡迁移量	实验室内部方法		0.1	ND	ND
六价铬迁移量	实验室内部方法	≤ 0.01	0.01	ND	ND

表 5 无铬钝化马口铁罐与传统马口铁罐中奶粉有害物质测试

Table 5 Test results of harmful substances in milk powder from chromium-free passivated and traditional tinplate cans

检测项目	检测方法	定量限	mg/kg							
			0 个月		加速 2 个月		加速 4 个月		加速 6 个月	
			传统马口铁罐	无铬钝化马口铁罐	传统马口铁罐	无铬钝化马口铁罐	传统马口铁罐	无铬钝化马口铁罐	传统马口铁罐	无铬钝化马口铁罐
铬	GB 5009.268—2016	0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
镍	GB 5009.268—2016	0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
砷	GB 5009.268—2016	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
镉	GB 5009.268—2016	0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005
铅	GB 5009.268—2016	0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
重金属 (以铅计)	GB 5009.74—2014	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
三聚氰胺	GB/T 22388—2008	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
邻苯二甲酸酯	GB 5009.271—2016	DINP, 5.0 mg/kg; DBP 和 DAP, 0.3 mg/kg; 其余 15 种, 0.5 mg/kg	< 定量限	< 定量限						
壬基酚	[2014]73 号文件附件	10^{-3}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
双酚 A	[2014]73 号文件附件	10^{-3}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

综上, 无铬钝化技术可应用于奶粉包装。无铬钝化马口铁罐不仅能够满足婴幼儿食品安全的高标准,

而且响应了当前对环保和健康的要求。随着全球环保政策的加强和绿色可持续发展理念的推广^[19], 无铬

钝化技术在奶粉包装材料中的应用有望成为趋势。

参考文献:

- [1] 郭文渊. 食品包装用金属罐的发展 [J]. 上海包装, 2016(2): 32-35.
- [2] 周纪名. 镀锡板无铬钝化工艺技术研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2017.
- [3] 王洺浩, 陆永亮, 翟运飞, 等. 钝化方式对镀锡板钝化膜组成与性能的影响 [J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(16): 903-908.
- [4] 万一群, 缪军红, 孙宇, 等. 镀锡板无铬钝化工艺研究 [J]. 轧钢, 2021, 38(4): 50-54.
- [5] 张庆芳, 高虹, 余琴素, 等. 镀锡钢板无铬钝化工艺的研究现状 [J]. 电镀与环保, 2014, 34(4): 8-10.
- [6] 李会芬, 邹忠利, 李春龙. 镀锌层表面无铬钝化工艺的研究进展 [J]. 材料保护, 2021, 54(3): 137-143, 168.
- [7] 陈志蓉, 张庆生. 六价铬的危害性评价及其检测回顾 [J]. 中国药事, 2012, 26(7): 683-688.
- [8] 戴宏民, 戴佩燕. 绿色包装发展的新趋势 [J]. 包装学报, 2016, 8(1): 82-89.
- [9] 罗龚, 王洺浩, 王紫玉, 等. 环保型镀锡板钝化研究进展 [J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(19): 1128-1132.
- [10] 陆永亮. 绿色工艺技术在电镀锡产线的应用 [J]. 电镀与精饰, 2022, 44(3): 64-68.
- [11] 申艳毅, 徐尚, 彭喜洋. 奶粉罐合规性管理分析 [J]. 包装工程, 2024, 45(7): 137-147.
- [12] 吴明辉, 王振文, 孙宇, 等. 基板粗糙度对奶粉罐用镀锡板表面质量的影响 [J]. 河北冶金, 2023(1): 74-77.
- [13] 王少峰, 范云鹰, 雷玉娟. 无铬钝化机理研究及发展现状 [J]. 材料保护, 2019, 52(8): 138-143, 181.
- [14] 王雅晴, 方圆, 朱防修, 等. 无铬钝化技术在镀锡板表面处理中的应用研究 [J]. 材料保护, 2019, 52(6): 98-101.
- [15] 吴慧斌, 徐冰, 谭志清. 金属表面无铬钝化工艺研究进展 [J]. 广州化工, 2019, 47(23): 31-32, 79.
- [16] 纪忆, 张永海. 金属表面无铬钝化研究进展 [J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(12): 655-659.
- [17] 张大宝. 食品级镀锡板表面质量控制 [J]. 河北冶金, 2020(1): 38-40.
- [18] 王爱红, 万一群, 朱子轩, 等. 奶粉罐用镀锡板表面锡灰形成的原因分析与改进 [J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(19): 34-40.
- [19] 范定祥, 侯玉苓, 范晓阳. 绿色技术创新促进包装全产业链发展研究 [J]. 包装学报, 2020, 12(5): 75-81.

(责任编辑: 邓彬)

Application Research of Chromium-Free Passivated Tinplate for Milk Powder Cans

SHEN Yanyi^{1,2}, PENG Xiyang¹, LU Yongliang³, ZHOU Jiabin¹, LI Wei¹, XU Shang^{2,4}

(1. Ausnutria Dairy (China) Co., Ltd., Changsha 410200, China; 2. College of Packaging Engineering, Jinan University, Guangdong Zhuhai 519070, China; 3. R&D Center for Meishan of Baosteel Research Institute, NanJing 210039, China; 4. Shenzhen Daman Packaging Co., Ltd., Shenzhen Guangdong 518052, China)

Abstract: The applicability of chromium-free passivation technology in milk powder packaging is investigated by analyzing the physicochemical properties and safety performance of chromium-free passivated tinplate and milk powder cans made from it. Findings reveal that the chromium-free passivated tinplate excels in surface purity, wettability, and corrosion resistance, complying with GB 4806.9—2016 standards, EU RoHS Directive, and REACH Regulation for food safety. The chromium-free passivated tinplate cans exhibit favorable sensory perception, corrosion resistance, and adaptability, with migration and harmful substance contents well within standard limits, close to the performance of traditional tinplate milk powder cans. The chromium-free passivation technology offers an eco-friendly and safer alternative for milk powder cans, meeting the high standards of infant food safety, responding to global environmental policies and the requirements of green sustainable development.

Keywords: chromium-free passivation; tinplate; milk powder; environmental policy; food safety