

# 浸泡方式对食品接触材料高锰酸钾消耗量影响的研究

周雅静<sup>1\*</sup>, 宋肖锴<sup>2</sup>, 商贵芹<sup>2</sup>

(1. 常州进出口工业及消费品安全检测中心, 常州 213022; 2. 常州出入境检验检疫局, 常州 213022)

**摘要:** **目的** 研究全浸没法、袋装法、测试池法和填充法四种不同的浸泡方式对各种食品接触材料高锰酸钾消耗量的影响。**方法** 测试方法参照 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》中测定高锰酸钾消耗量的方法。**结果** 密胺餐具采用填充法比全浸没法和测试池法所消耗的高锰酸钾量高。复合膜产品采用全浸没法所消耗的高锰酸钾量是袋装法的 2 倍多。纸浆类产品采用填充法所消耗的高锰酸钾量比全浸没法所消耗的高锰酸钾量大。**结论** 扁平容器类餐具适合采用测试池法; 容积较小的容器餐具类适合采用全浸没法; 薄膜/袋包装类产品适合采用袋装法和全浸没法, 其中复合薄膜类产品适合袋装法, 纸浆类产品则适合全浸没法。

**关键词:** 浸泡方式; 全浸没法; 袋装法; 测试池法; 填充法

## Study of the effect of soaking methods on potassium permanganate consumption in food contact materials

ZHOU Ya-Jing<sup>1\*</sup>, SONG Xiao-Kai<sup>2</sup>, SHANG Gui-Qin<sup>2</sup>

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

**ABSTRACT: Objective** To investigate the effects of different soaking methods such as total immersion, pouch, cell and article filling on potassium permanganate consumption in food contact materials. **Methods** The test method was established according to GB/T 5009.60-2003, "polyethylene, polystyrene, polypropylene moldings hygiene standards for food packaging analysis method". **Results** The PPC of melamine tableware by article filling was higher than that by total immersion. The PPC of composite film products using total immersion was 2 times higher than that using a pouch. The PPC of paper-pulp products by article filling was higher than that by total immersion. **Conclusion** While cell was suitable for flat tableware, total immersion was more appropriate for tableware with smaller volume. Pouch or total immersion should be used for film or pouch packaged products, in which the composite film should use a pouch, and total immersion is suitable for paper-pulp products.

**KEY WORDS:** soaking method; total immersion; pouch; cell; article filling

\*通讯作者: 周雅静, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料的分析检测。E-mail: cathryn\_821208@163.com

\*Corresponding author: ZHOU Ya-Jing, Engineer, Changzhou Testing Center for Entry-Exit Industrial and Consumable Product, No. 1268, Longjin Road, Xinbei District, Changzhou 213022, China. E-mail: cathryn\_821208@163.com

与食品直接接触的餐具、包装及材料,作为食品的“贴身衣物”,由于其组分在与食品接触的过程中可能会迁移到食品中,进而影响食品的安全性。因此,食品接触材料的卫生安全性已成为各国政府和消费者的共同关注点。目前,考察食品接触材料卫生安全性的指标主要有蒸发残渣、高锰酸钾消耗量、添加剂以及重金属迁移等<sup>[1]</sup>。高锰酸钾消耗量是我国以及日本、韩国特有的一项考察食品接触材料卫生安全性的指标。它是指试样经浸泡液浸泡后,迁移到浸泡液中能被高锰酸钾氧化的全部物质的总量<sup>[2]</sup>。这些物质是从聚合物迁移到浸泡液(蒸馏水)中的有机物。近年来,高锰酸钾消耗量得到了相关工作者的高度关注,并开展了初步的科学研究。这些研究主要包括标准溶液的浓度、加热时间、加热温度、滴定速度、滴定终点等<sup>[3-6]</sup>。目前,我国标准 GB/T 5009.156-2003《食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则》对食品包装材料的浸泡方法作出了一般性的通则要求。我国的国家卫生标准比如 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》高锰酸钾消耗量的测定中虽然对样品的浸泡条件也做了具体的规定,但这些标准都未对浸泡方式具体针对的样品类型作出相应的规定。而浸泡方式作为影响食品包装材料中高锰酸钾消耗量的重要因素,目前在国内还未见有相关报道。欧盟法规 BS EN 1186-2: 2002~ BS EN 1186-9: 2002 对全迁移实验的浸泡方式作了具体规定,分别为全浸没法、填充法、袋装法和测试池法四种方法。在欧盟法规中这四种方法也未规定具体针对样品的类型。本文具体针对这四种浸泡方式对各类食品接触材料高锰酸钾消耗量的影响进行了研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

蒸馏水(GB/T6682 中规定的二级水); 硫酸(上海凌峰化学制品厂); 高锰酸钾(中国金山区兴塔美兴化工厂); 草酸(天津市化学试剂研究所)。

电热恒温鼓风干燥器(上海市新苗医疗器械制造有限公司); AG 285 分析天平(梅特勒托利多公司)。

### 1.2 溶液的配制

硫酸溶液[硫酸:水(1:2,v/v)]; 高锰酸钾标准滴定溶液 $[c(1/5\text{KMnO}_4)]=0.01\text{ mol/L}$ ; 草酸标准滴定溶液

$[c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})]=0.01\text{ mol/L}$ 。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 样品的前处理和浸泡

参照 GB/T 5009.156-2003《食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则》对样品进行前处理和浸泡。

#### 1.3.1.1 试样清洗

试样用自来水冲洗后用洗涤剂冲洗,再用自来水反复冲洗后,用蒸馏水或去离子水冲洗 2~3 次,晾干。清洗过的试样应防止灰尘污染,并且清洁的表面不能用手直接触摸。

#### 1.3.1.2 试样浸泡

(1)全浸没法:将材料试样全部浸没在食品模拟物中进行迁移实验。

(2)填充法:将食品模拟物直接注入或灌装于样品(通常为容器或可填充的样品)中的实验方法,食品模拟物接触的是样品内壁表面,属于单面测试法。

(3)袋装法:将材料制成一定尺寸的、食品接触面作为内表面的袋子或容器,灌装食品模拟物或测试介质后进行迁移实验,属于单面测试方法。

(4)测试池法:采用测试池装置进行的一种单面测试法。

#### 1.3.1.3 浸泡条件

蒸馏水浸泡: 60 °C, 2 h。

### 1.3.2 高锰酸钾消耗量的测定步骤和结果计算

参照 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》中 4.3 和 4.4 对高锰酸钾消耗量进行测定,并计算结果。

## 2 结果与分析

### 2.1 浸泡方式对容器类餐具产品高锰酸钾消耗量的影响

根据产品的用途和器形,食品接触材料可分为餐具、容器和包装三种。食品餐具和容器为了盛装食品的需要,会加工成硬度较高的容器状。而密胺类产品是餐具和容器中最具有代表性的一类。同时此类产品也是风险较大的一类产品。本文对密胺餐具的不同浸泡方式进行了比较研究。所得结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,密胺餐具采用填充法明显比全浸没法和测试池法所消耗的高锰酸钾量高。用填充法所得高锰酸钾消耗平均值为  $1.75\text{ mg/dm}^2$ 。GB

9690-2009<sup>[7]</sup>中规定该产品的限量为  $2 \text{ mg/dm}^2$ 。该值已经接近该类产品的限量。而采用全浸没法和测试池法所得的高锰酸钾消耗量仅为  $0.32 \text{ mg/dm}^2$  和  $0.24 \text{ mg/dm}^2$ 。分析这主要是和密胺餐具的加工工艺有关。密胺餐具属于高分子聚合物, 其单体为甲醛和三聚氰胺。这两种物质反应以后形成模塑粉, 再通过热成型模具加工成所需的形状<sup>[8]</sup>。填充法浸泡的过程中, 密胺餐具未与浸泡液接触的部分(包括密胺餐具反面)也会挥发出有机物质(甲醛)进入浸泡液, 而实际运算过程中只计算水浸泡的部分面积, 从而增大了高锰酸钾的消耗量。而测试池法和全浸没法则能很好地规避这种风险。但是测试池法只适合测试体积较大且为扁平状的容器, 对于勺子、碗、筷等产品无法进行测试, 对于这类餐具可采用全浸没法。同时, 全浸没法对于体积较大的餐具, 实际操作也有一定困难, 所以应根据餐具的具体形状和容积进行全浸没法和测试池法的选择。

## 2.2 浸泡方式对食品包装类产品高锰酸钾消耗量的影响

食品包装主要是一些薄膜/袋类产品。薄膜/袋产品又分为单层膜和复合膜。单层薄膜/袋通常是以聚乙烯等非极性高分子材料为基材, 通过受热熔融, 制成膜状或袋状产品。复合膜则通过热加工工艺使得不同材料层紧密贴合, 形成复合薄膜。薄膜/袋类产品材质柔软, 无法用填充法和测试池法进行浸泡, 通常采用袋装法和全浸没法。对于整体材质相同且均匀一致的单层薄膜产品, 通过实验得出, 使用袋装法和全浸

没法浸泡, 高锰酸钾消耗量基本一致。但是对于复合膜/袋类产品有较大的区别。本文选用了 PE/PA/PE 材质的复合膜进行了考察, 所得结果见表 2。

从表 2 可以看出, 同样的复合膜产品采用全浸没法所消耗的高锰酸钾量是袋装法的 2 倍多。按照欧盟法规(EU)NO 10/2011 规定, 一般仅计算与食品接触的面积。而全浸没法则有可能接触到复合膜不同的薄膜表层。同时由于全浸没法通常需切割薄膜样品, 多层复合材料就不能真实反映实际使用条件下的值, 所得的结果往往比实际值偏大, 所以复合膜材质不适合使用全浸没法。而袋装法则是采用单面接触的方法, 使浸泡液不会接触到切割边缘, 规避了测试的风险。而且多层复合材料与食品接触层多为热塑性塑料, 通过热封或压封等方式能制成足够强度袋子, 所以多层复合材料使用袋装法测试是最为合适的。

## 2.3 不同浸泡方法对纸浆类产品高锰酸钾消耗量的影响

纸浆类产品是一类特殊的食品接触材料。它属于现代推崇的绿色包装, 应用范围广泛。这类产品通常是植物纤维材料加入化学物质, 通过制浆、打浆的过程, 再加入粘性胶水状物质, 通过模塑制成所需的造型和形状。由于特殊的加工工艺, 纸浆产品中的化学物质易迁移到浸泡液中, 因而这类产品也是高锰酸钾消耗量较大的一类产品。这类产品质地较软, 牢度和硬度不够, 所以不能使用袋装法和测试池法进行浸泡。现采用填充法和全浸没法进行测定, 得出结果如表 3 所示。

表 1 密胺餐具采用不同浸泡方式的高锰酸钾消耗量

Table 1 Potassium permanganate consumption of melamine tableware with different soaking methods

测试方法	测定次数	样品浸泡面积( $\text{dm}^2$ )	样品浸泡体积(mL)	高锰酸钾消耗量平均值( $\text{mg/dm}^2$ )	高锰酸钾消耗量标准偏差% $n=3$
填充法	3	2.54	250	1.75	8.50
全浸没法	3	5.08	1000	0.32	5.29
测试池法	3	1.23	250	0.24	6.93

表 2 复合膜类产品采用不同浸泡方式的高锰酸钾消耗量

Table 2 Potassium permanganate consumption of composite film products with different soaking methods

测试方法	测定次数	样品浸泡面积( $\text{dm}^2$ )	样品浸泡体积(mL)	高锰酸钾消耗量平均值(mg/L)	高锰酸钾消耗量标准偏差% $n=3$
袋装法	3	1.26	100	2.66	5.90
全浸没法	3	0.5	100	5.81	5.31

表3 纸浆类产品采用不同浸泡方式的高锰酸钾消耗量  
Table 3 Potassium permanganate consumption of paper-pulp products with different soaking methods

测试方法	测定次数	样品浸泡面积(dm <sup>2</sup> )	样品浸泡体积(mL)	高锰酸钾消耗量平均值 (mg/L)	高锰酸钾消耗量标准偏差% n=3
全浸没法	3	3.26	400	12.22	5.36
填充法	3	1.00	200	14.87	6.24

从表3可以看出,纸浆类产品采用填充法所消耗的高锰酸钾量比全浸没法所消耗的高锰酸钾量偏大。由于浸泡液在纸质产品中容易扩散和迁移,实际与浸泡液接触的面积偏大,使得浸泡液中的有机物质含量偏高,高锰酸钾消耗量也相应偏大。同时,纸浆类产品也会有渗漏的风险,而全浸没法则不存在这种问题。

### 3 结论

通过不同的食品接触材料高锰酸钾消耗量的比较,得出不同的产品应根据自身材质的特点采用不同的浸泡方式。体积较大且扁平状的容器类餐具产品应使用测试池法,体积较小的容器、餐具使用全浸没法。材质均匀的薄膜包装材料袋装法和全浸没法均可采用,而多层复合膜则适合使用袋装法。纸浆类产品适合使用全浸没法进行浸泡。当然,不同的产品也都有各自的物理和化学特性,实际浸泡过程中应根据各种浸泡方式对不同产品影响的利弊,选择性地地进行浸泡实验,尽量减少所有能影响高锰酸钾消耗量检测结果的因素。

### 参考文献

- [1] 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.* Practical guide to quality control and inspection supervision on food contact materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [2] 李磊, 王延梅. 食品包装材料卫生指标中高锰酸钾消耗量测定方法改进[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(5): 929.  
Li L, Wang YM, Improvement of determination method of potassium permanganate consumption of health indicators in food packaging materials [J]. Chin J Health Lab Technol, 2008, 18(5): 929.
- [3] 杨丽, 王娟. 食品接触塑料制品高锰酸钾消耗量测定影响因素探讨[J]. 食品工程, 2012, (1): 41-43.  
Yang L, Wang J, Discussion on affecting factors of the determination of potassium permanganate consumption of food contact plastics [J]. Food Eng, 2012, (1): 41-43.
- [4] 王文辉, 向红, 赵宇晖, 等. 环氧酚醛涂料中高锰酸钾消耗量影响因素分析[J]. 中国包装, 2009, (6): 65-66.  
Wang WH, Xiang H, Zhao YH, *et al.* Analysis on affecting factors of potassium permanganate consumption in epoxy phenolic resin coating [J]. China Pack, 2009, (6): 65-66.
- [5] 王家蓉. 标定高锰酸钾标准溶液浓度中影响因素的探讨[J]. 太原科技, 2005, (2): 72-73.  
Wang JR. On affected factors in defining consistency of potassium permanganate titrant [J], Taiyuan Sci Tech, 2005, (2): 72-73.
- [6] 袁汉鸿, 戚惠良. 测定高锰酸钾指数影响因素的探讨[J]. 给水排水, 2005, 31(5): 37-39.,  
Yuan HH, Qi HL. Influencing factors in Permanganate index determination [J]. Water Wastewater Eng, 2005, 31(5): 37-39.
- [7] GB 9690-2009 食品容器、包装材料用三聚氰胺-甲醛成型品卫生标准[S].  
GB 9609-2009: Hygienic standard for melamine-formaldehyde products used as food containers and packaging materials [S].
- [8] 张玉龙, 颜祥平. 塑料配方与制备手册[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2010.  
Zhang YL, Yan XP, Plastic formulation and preparation handbook[M]. 2<sup>nd</sup> version. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.

(责任编辑: 张宏梁)

### 作者简介



周雅静, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料的分析检测。  
E-mail: cathyryn\_821208@163.com