

稀释倍数对食品包装纸中高锰酸钾 消耗量的影响

杨建平*, 王永香, 沈霞

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114)

摘要: 目的 研究稀释倍数对食品包装纸中高锰酸钾消耗量测定结果的影响。**方法** 样品经浸泡前处理后, 采用滴定法对多个试样不同稀释倍数下的高锰酸钾消耗量进行测定, 进而确定不同滴定体积试样的稀释范围。**结果** 滴定体积大于 10 mL 的试样, 需要稀释 5 倍以上; 滴定体积在 9~10 mL 之间的试样, 需要稀释 2~5 倍; 滴定体积 7~9 mL 之间的试样稀释需要 1~2 倍。滴定体积在约 9 mL 的试样稀释不得超过 5 倍, 滴定体积约 10 mL 的试样稀释不得超过 10 倍, 滴定体积在 7~9 mL 之间的试样稀释不得超过 4 倍。**结论** 煮沸时出现褪色现象的试样需要稀释后测定, 稀释倍数对高锰酸钾消耗量影响很大, 要选择合适的稀释倍数才能测得准确的结果。

关键词: 高锰酸钾消耗量; 食品包装纸; 稀释倍数

Effect of dilution multiples on consumption of potassium permanganate in food packaging paper

YANG Jian-Ping*, WANG Yong-Xiang, SHEN Xia

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China)

ABSTRACT: Objective To study the effect of dilution multiples on the determination of potassium permanganate consumption in food packaging paper. **Methods** Samples were soaked and then the consumption of potassium permanganate at different dilution multiples of different samples were measured by titration method to determine the dilution range of different titration volumes of samples. **Results** Samples with a titration volume greater than 10 mL should be diluted more than 5 times, samples with a titration volume between 9–10 mL should be diluted 2–5 times, samples with a titration volume between 7–9 mL should be diluted 2–5 times. The sample with a titration volume about 9 mL should not be diluted more than 5 times, the sample with a titration volume about 10 mL should not be diluted more than 10 times, the sample with a titration volume between 7–9 mL should not be diluted more than 4 times. **Conclusion** Samples those appearing discolored during boiling need to be measured after dilution. The dilution factor has a great influence on the consumption of potassium permanganate and appropriate dilution multiples should be chosen to get the correct results.

KEY WORDS: potassium permanganate consumption; food packaging paper; dilution multiples

基金项目: 上海市科学技术委员会研发公共服务平台建设项目 (14DZ2293000)

Fund: Supported by Shanghai Science and Technology Commission R&D Public Service Platform Construction Project (14DZ2293000)

*通讯作者: 杨建平, 硕士, 工程师, 主要研究方向食品包装材料安全检测, E-mail: yangjp@sqi.org.cn

*Corresponding author: YANG Jian-Ping, Master, Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai, 201114, China. E-mail: yangjp@sqi.org.cn

1 引言

随着新标准体系的实施,食品包装纸的标准 GB 11680-1989^[1]《食品包装用原纸卫生标准》和 GB 19305-2003^[2]《植物纤维类食品容器卫生标准》被 GB 4806.8-2016^[3]《食品安全国家标准食品接触用纸和纸板材料及制品》所代替,在新标准中新增多个检测项目,高锰酸钾消耗量就是新增的一个重要指标,GB 4806.8-2016 规定了食品包装纸中高锰酸钾消耗量的限量值为 40 mg/kg。高锰酸钾消耗量反映的是食品包装用纸中迁移出来的可被高锰酸钾氧化的还原性有机小分子的含量。导致食品包装纸中高锰酸钾消耗量超标的因素有很多,如油墨印刷、粘合剂、增塑剂、稳定剂、溶剂残留等^[4],此外造纸原料如淀粉、聚乙烯醇、木质素等物质也会使高锰酸钾消耗量增大;杨丽等^[5]通过实验发现产品在成形时压制不够紧实容易导致物质的迁移,这也是影响高锰酸钾消耗量超标的重要因素。迁移出的有机小分子如聚合物单体烯烃、二聚物、三聚物等低分子量聚合体等会随食品进入人体,影响身体健康^[6]。

世界各国对食品接触材料及制品安全标准中对高锰酸钾消耗量指标也有类似的规定,如日本食品卫生法规^[7](Japan Food Sanitation Law)、韩国食品器具、容器、包装标准与规范^[8]、美国食品药品监督管理局^[9](Food and Drug Administration)对食品接触用塑料材料的高锰酸钾消耗量均有规定,欧盟标准^[10]中没有对食品接触材料及制品安全作出高锰酸钾消耗量的指标。

在高锰酸钾消耗量的测定过程中,不少纸制品在加入高锰酸钾溶液煮沸的过程中出现褪色现象,这说明高锰酸钾已消耗殆尽,这时测得的结果是不准确的,需要稀释后测定。在高锰酸钾消耗量的方法标准 GB 31604.2-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 高锰酸钾消耗量的测定》^[11]中,只模糊的提了一句“可根据实际调整取样量”,但什么情况下需要调整、取样量该如何调整并没有提及,取样量如何调整也无文献资料报道。这导致在实际工作中有的样品需要不断尝试,多次改变稀释倍数才能测得准确的数值,不仅浪费时间和试剂,对浸泡液的用量也是个挑战,有时浸泡液用完了,却还无法找到合适稀释倍数。本文对稀释倍数如何选择进行研究,用以提高检测效率,节省时间和试剂,为准确测定食品包装纸中高锰酸钾消耗量提供了参考意义。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

UF260 电热鼓风干燥箱 (德国美墨尔特公司)

硫酸(AR 级, 95.0%~98.0%, 国药集团); 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 $[C(1/2 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=0.01 \text{ mol/L}]$ (上海计量院)。

样品为平时委托样品留样, 包含纸盘, 纸袋, 牛皮纸袋、纸盒、蛋糕纸托托等多种食品包装材料。

2.2 实验方法

2.2.1 实验用品预处理

按照 GB 31604.2-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 高锰酸钾消耗量的测定》, 取 100 mL 水, 放入 250 mL 锥形瓶中, 加入适量玻璃珠、5 mL 硫酸($V_{\text{硫酸}}:V_{\text{水}}=1:2$)、0.04%($m:V$)高锰酸钾溶液 5 mL, 煮沸 5 min, 将锥形瓶和玻璃珠冲洗后晾干, 备用。

2.2.2 样品浸泡和检测

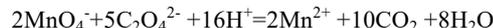
按照 GB/T 5009.156-2016^[12]《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则》和 GB 31604.1-2015^[13]《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 高锰酸钾消耗量的测定》标准处理样品, 按 $6 \text{ dm}^2/1 \text{ L}$ 的比例浸泡样品。准确量取 100 mL 水浸泡液于处理过的 250 mL 锥形瓶中, 加入 5 mL 硫酸($V_{\text{硫酸}}:V_{\text{水}}=1:2$)、10.0 mL 高锰酸钾标准滴定溶液(0.01 mol/L), 2~3 粒玻璃珠, 准确煮沸 5 min, 趁热加入 10.0 mL 草酸标准滴定溶液(0.01 mol/L), 再以高锰酸钾标准滴定溶液(0.01 mol/L)滴定至微红色, 记录滴定时高锰酸钾标准溶液的用量。另取 100 mL 实验用水, 同法做试剂空白实验。

2.2.3 实验原理

试样经浸泡后, 浸泡液酸性条件下加过量高锰酸钾标准溶液, 再加入定量草酸标准溶液, 充分反应后再用高锰酸钾标准溶液反滴定, 以测定高锰酸钾消耗量, 表示可溶出有机物质的含量。

2.2.4 反应机制

酸性条件下, 高锰酸钾和草酸发生如下反应:



高锰酸钾和草酸在强酸性条件下, 发生氧化还原反应, 反应过程中紫色的高锰酸根离子转化成了无色的锰离子, 高锰酸钾在反应中还充当了指示剂的作用。

2.2.5 计算公式

高锰酸钾消耗量计算公式如下:

$$X = \frac{V \times c \times 31.6 \times V_{\text{浸}}}{V_{\text{测}} \times S} \times \frac{S_{\text{样}}}{V_{\text{样}}} \times 1000$$

式中: X —试样中高锰酸钾消耗量, mg/kg;

V —滴定时消耗高锰酸钾溶液的体积(已扣除试剂空白), mL;

$V_{\text{测}}$ —测定用浸泡液的体积, mL;

$V_{\text{浸}}$ —试样浸泡液总体积, mL;

S —与浸泡液接触的试样面积, dm^2 ;

$S_{\text{样}}$ —试样实际包装接触面积, dm^2 ;

$V_{\text{样}}$ —试样实际包装的接触体积, mL;

c —高锰酸钾标准滴定液的实际浓度, mol/L;

31.6—与 1.00 mL 的高锰酸钾标准滴定溶液

[$C(1/5KMnO_4)=0.01$ mol/L]相当的高锰酸钾的质量, mg。

3 结果与分析

不同样品, 不同稀释倍数的高锰酸钾消耗量如表 1 所示。

表 1 不同稀释倍数的高锰酸钾消耗量

Table 1 Potassium permanganate consumption at different dilution multiples

样品名称	样品编号	滴定体积 V_1, V_2, V_3 /mL	取样量体积/mL	高锰酸钾消耗量 X_1, X_2, X_3 /(mg/kg)	高锰酸钾消耗量平均值 \bar{X} /(mg/kg)	稀释倍数
纸盒	1#	9.81, 9.96, 9.75	100	31.3, 31.8, 31.1	31.4	1.0
		9.73, 9.68, 9.85	50	62.0, 61.7, 62.8	62.2	2.0
		6.22, 6.34, 6.28	25	79.3, 80.9, 80.1	80.1	4.0
		5.02, 5.13, 4.98	20	80.0, 81.8, 79.4	80.4	5.0
		1.41, 1.49, 1.45	10	45.0, 47.5, 46.2	46.2	10.0
纸袋	2#	9.52, 9.46, 9.64	100	30.4, 30.2, 30.7	30.4	1.0
		6.43, 6.47, 6.35	50	41.0, 41.3, 40.5	40.9	2.0
		5.41, 5.54, 5.38	40	43.1, 44.2, 42.9	43.4	2.5
		2.58, 2.65, 2.54	25	32.9, 33.8, 32.4	33.0	4.0
牛皮纸	3#	7.22, 7.35, 7.27	100	23.0, 23.4, 23.2	23.2	1.0
		5.53, 5.55, 5.51	80	22.9, 23.0, 22.8	22.9	1.3
		2.88, 2.86, 2.83	50	18.4, 18.2, 18.0	18.2	2.0
		1.05, 1.18, 1.13	25	13.4, 15.0, 14.4	14.3	4.0
食品用原纸	4#	8.52, 8.40, 8.61	100	27.2, 26.8, 27.5	27.1	1.0
		5.32, 5.54, 5.29	60	28.8, 30.0, 28.7	29.2	1.7
		4.54, 4.45, 4.63	50	29.0, 28.4, 29.5	29.0	2.0
		2.20, 2.14, 2.23	25	28.1, 27.3, 28.4	27.9	4.0
牛皮纸袋	5#	10.81, 10.73, 10.85	100	34.5, 34.2, 34.6	34.4	1.0
		10.62, 10.55, 10.74	50	67.7, 67.3, 68.5	67.8	2.0
		9.53, 9.65, 9.48	25	121.5, 123.1, 120.9	121.8	4.0
		5.81, 5.91, 5.87	15	124.1, 126.3, 125.4	125.3	6.7
		3.92, 3.98, 3.94	10	125.0, 126.9, 125.6	125.8	10.0
纸盘	6#	10.24, 10.36, 10.45	100	32.6, 33.0, 33.3	33.0	1.0
		9.52, 9.68, 9.48	50	60.7, 61.7, 60.5	61.0	2.0
		9.46, 9.38, 9.49	25	120.7, 119.6, 121.0	120.4	4.0
		5.65, 5.70, 5.75	15	120.7, 121.8, 122.8	121.8	6.7
		3.53, 3.45, 3.52	10	112.6, 110.0, 112.2	111.6	10.0
蛋糕托	7#	10.72, 10.84, 10.68	100	34.2, 34.6, 34.1	34.3	1.0
		10.46, 10.36, 10.52	50	66.7, 66.1, 67.1	66.6	2.0
		10.23, 10.25, 10.35	25	130.5, 130.7, 132.0	131.1	4.0
		6.32, 6.36, 6.43	15	135.0, 135.9, 137.4	136.1	6.7
		4.13, 4.28, 4.34	10	116.1, 121.2, 118.0	118.4	10.0
1.82, 1.90, 1.85	5	116.1, 121.2, 118.0	118.4	20.0		

在高锰酸钾的测定工作中,发现不少纸制品试样,煮沸 5 min 时出现褪色现象,褪色说明加入的高锰酸钾溶液已消耗完,这时测得的结果是偏小的,需要稀释才能测得准确的数值。稀释倍数如何选择成为测定中的关键问题。为此,本文对表 1 中的对多个试样不同稀释倍数进行探索。有参考文献^[14,15]报道当滴定体积在 5~6 mL 时,即加入的高锰酸钾有一半剩余的时候测得值最为准确。

由表 1 可以得出:

(1)1~2#试样滴定体积在 9~10 mL 之间,1#稀释 4~5 倍,2#稀释 2~2.5 倍后测得了较为准确的结果。故滴定体积在 9~10 mL 之间的试样,需要稀释 2~5 倍。

(2)5~7#试样滴定体积大于 10 mL,1~3#稀释 6.7 倍测得了较为准确的结果。滴定体积大于 10 mL 的试样,需要稀释 5 倍以上。

(3)3~4#试样滴定体积在 7~9 mL 之间,3#稀释 1.3 倍,4#稀释 1.7 倍测得了较为准确的结果。滴定体积在 7~9 mL 之间的试样,需要稀释 1~2 倍。

(4)当 1#稀释 10 倍后,滴定体积约为 1.5 mL,2#稀释 4 倍后,滴定体积约为 2.5 mL,3#稀释 4 倍后,滴定体积约为 1.1 mL,4#稀释 4 倍后,滴定体积约为 2.2 mL,6#稀释 10 倍后,滴定体积约为 3.5 mL,7#稀释 10 倍后,滴定体积约为 1.8 mL,测定结果偏离准确值较大,故当滴定体积约 9 mL 的试样稀释不得超过 5 倍,滴定体积大于约 10mL 的试样稀释不得超过 10 倍,滴定体积在 7~9 mL 之间的试样稀释不得超过 4 倍。综上所述,当稀释倍数过大,滴定体积小 于 4 mL 时,测定结果偏差较大。这是因为稀释倍数较大时,试液中还原性物质总量大大减少,使得滴定体积很小,滴定误差较大,因稀释的原因引入稀释因子使误差成倍增长,故不能过度稀释。

4 结论与讨论

本文研究了稀释倍数对食品包装纸中高锰酸钾消耗量的影响,发现当煮沸时出现褪色现象的试样需要经过稀释后测定。对于滴定体积大于 10 mL 的试样,需要稀释 5 倍以上;滴定体积在 9~10 mL 之间的试样,需要稀释 2~5 倍。滴定体积 7~9 mL 之间的试样稀释需要 1~2 倍。稀释时不应过度稀释,滴定体积在约 9 mL 的试样稀释不得超过 5 倍,滴定体积约 10 mL 的试样稀释不得超过 10 倍,滴定体积在 7~9 mL 之间的试样稀释不得超过 4 倍,这样可以减少滴定的误差,有效地提高测量结果的准确性。

参考文献

- [1] GB 11680-1989 食品包装用原纸卫生标准[S].
GB 11680-1989 Hygienic standard for raw paper for food packaging [S].
- [2] GB 19305-2003 植物纤维类食品容器卫生标准[S].
GB 19305-2003 Hygienic standard for vegetable fiber food containers [S].
- [3] GB 4806.8-2016 食品安全国家标准 食品接触用纸和纸板材料及制品 [S].
GB 4806.8-2016 National food safety standard-Paper and cardboard materials and products for food contact [S].
- [4] 赵贺春,于坤,许强,等. 食包装材料高锰酸钾消耗量性能试验的影响因素[J]. 新兴材料,2013,10(19): 50-52
Zhao HC, Yu K, Xu Q, *et al.* Influencing factors on performance test of potassium permanganate consumption of food packaging materials [J]. *Emerg Mater*, 2013, 10(19): 50-52
- [5] 杨丽,郁强,仲召昊. 食品包装用纸和纸盒的高锰酸钾消耗量检测[J]. 食品安全导刊,2017,(12): 58
Yang L, Yu Q, Zhong ZH. Consumption of potassium permanganate in food packaging paper and carton testing [J]. *China Food Saf Magaz*, 2017, (12): 58
- [6] 曹国洲,袁巍巍,李绿,等. 食品接触塑料制品高锰酸钾消耗量测定不确定度分析[J]. 食品科学,2011,4(32): 223-226.
Cao GZ, Yuan WW, Li L, *et al.* Uncertainty analysis of potassium permanganate consumption in food contact plastic products [J]. *Food Sci*, 2011, 4(32): 223-226.
- [7] 日本健康和社会安全部门. 日本食品卫生法 370[S].
Ministry of Health and Social Security of Japan. Japanese Food Sanitation Law 370 [S].
- [8] 韩国食品药品监督管理局. 韩国食品器具、容器和包装的标准[S].
Korea Food and Drug Administration. Korean food appliance, container and packaging standards [S].
- [9] US Food and Drug Administration. 21 Code of Federal Regulation 177.1010 Acrylic and modified acrylic plastics, semirigid and rigid [S].
- [10] European Commission. Commission Regulation No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S].
- [11] GB 31604.2-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品高锰酸钾消耗量的测定[S].
GB 31604.2-2016 National food safety standard-Determination of consumption of potassium permanganate in food contact materials and products [S].
- [12] GB 5009.156-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S].
GB 5009.156-2016 National food safety standard-General principles of pretreatment methods for migration tests of food contact materials and products [S].
- [13] 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].
GB 31604.1-2015 National food safety standard-General rules for migration tests of food contact materials and products [S].
- [14] 杨丽,王娟,黎群娣. 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, Li QD. Discussion on influencing factors of determination of potassium permanganate consumption in food contact plastic products [J]. *Food Eng*, 2012, (1): 41-43.
- [15] 沈霞,李洁君,夏铭德. 食品接触用纸制品高锰酸钾消耗量测定中不同取样量对测定结果的影响[J]. 中华纸业,2019,40(10): 53-56.

Shen X, Li JJ, Xia MD. Effect of different sampling volume on the determining results in determination of potassium permanganate consumption amount for food-contact paper products [J]. Chin Pap Ind, 2019, 40(10): 53-56.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



杨建平, 硕士, 工程师, 主要研究方向
食品包装材料安全检测。
E-mail: yangjp@sqi.org.cn



“茶学研究”专题征稿函

茶叶源于中国, 与咖啡、可可并称为世界三大饮料。茶叶可鲜食, 也可以加工精制备用, 具有降压、提神等多种保健功能, 且含有多种有机化学成分和无机矿物元素。国内外对茶叶市场需求稳定增长, 我国的茶产业增长潜力巨大, 茶已成为社会生活中不可缺少的健康饮品和精神饮品。

鉴于此, 本刊特别策划了“茶学研究”专题, 主要围绕茶叶的贮藏保鲜、精深加工、品质评价、生物化学和功能性成分、香气成分分析、污染物分析检测、茶树生长代谢、茶叶资源的质量标准化等方面展开论述和研究, 综述及研究论文均可。

本刊主编吴永宁研究员、专题主编肖文军教授及编辑部全体成员特别邀请您为本专题撰写稿件, 综述、研究论文、研究简报均可, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。

本专题计划在 2020 年 6 月出版, 请在 2020 年 4 月 15 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

希望您能够通过各种途径宣传此专题, 并积极为本专题推荐稿件和约稿对象。

同时, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。

感谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com(注明茶学研究专题)

E-mail: jfoodsq@126.com(注明茶学研究专题)

《食品安全质量检测学报》编辑部