

涂漆筷子中高锰酸钾消耗量的风险调查

石鏊杰*, 韦存茜, 施 均

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114)

摘 要: **目的** 调查市售涂漆筷子中的高锰酸钾消耗量的风险。**方法** 参照 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》, 采用滴定法对 15 个批次涂漆筷子高锰酸钾消耗量进行测定, 并探究水煮、高温烘烤、多次清洗等预处理方式对涂漆筷子的高锰酸钾消耗量的影响。**结果** 在 15 批次涂漆筷子中, 仅有 3 批次样品的高锰酸钾消耗量小于 10 mg/kg, 其余 80% 的样品均超出参考限量值, 最高达到参考限量值的 8 倍。并且超标严重的样品在测试过程中出现涂漆层脱落的情况。经高温处理的样品高锰酸钾消耗量减少最为明显。**结论** 通过对 15 批次涂漆筷子中高锰酸钾消耗量的检测, 发现该产品高锰酸钾消耗量的风险极大, 应引起监管部门的高度重视。同时建议消费者在使用新购买的涂漆筷子前, 对其高温烘烤或阳光暴晒一段时间, 减小安全隐患。

关键词: 涂漆筷子; 高锰酸钾消耗量; 预处理

Investigation on the risk of potassium permanganate consumption in painted chopsticks

SHI Liu-Jie*, WEI Cun-Qian, SHI Jun

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

ABSTRACT: Objective To investigate the risk of the potassium permanganate consumption in painted chopsticks. **Methods** According to the detection method of GB 31604.2-2016 *National food safety standard-Food contact materials and products-Determination of potassium permanganate consumption*, the potassium permanganate consumption of 15 batches of painted chopsticks was determined by titration method, and the influence of pretreatment methods such as boiling, high temperature baking and multiple cleaning on the potassium permanganate consumption of painted chopsticks was studied. **Results** Only 3 batches of the 15 batches had a consumption of potassium permanganate less than 10 mg/kg. The remaining 80% exceeded the reference limit value, and the maximum was 8 times of the reference limit. In addition, the paint layer of the samples severely exceeding the standard fell off during the test. The consumption of potassium permanganate in the sample after high temperature treatment had the most obvious reduction. **Conclusion** Through the detection of the consumption of potassium permanganate in 15 batches of painted chopsticks, it is found that the risk of potassium permanganate consumption of this product is great, which should be paid great attention by the regulatory authorities. At the same time, it is recommended that consumers bake or expose the newly purchased painted chopsticks to the sun for a period of time

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: 石鏊杰, 助理工程师, 硕士, 主要研究方向为食品接触材料及制品检测技术。E-mail: shilj@sqi.org.cn

*Corresponding author: SHI Liu-Jie, Assistant Engineer, Master, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai, 201114, China. E-mail: shilj@sqi.org.cn

before using them, so as to reduce the potential safety hazards.

KEY WORDS: painted chopsticks; potassium permanganate consumption; pretreatment

1 引言

筷子是中国人延用了几千年、生活中使用最频繁的物品,它代表着中国的饮食文化,是中国的国粹之一。生活中最常见的是涂漆筷子,光鲜亮丽、易清洗、不易滋生细菌。但是目前我国尚无关于涂漆筷子的国家标准,对其所使用的油漆也没有明确规定。并且由于没有生产筷子的专用漆,一般筷子都会选用家具用漆,而家具用木质油漆中多含有有害重金属以及苯类化合物等化学物质^[1-3],这无疑会给人体健康带来安全隐患。

高锰酸钾消耗量是指从试样中迁移到浸泡液中的可被高锰酸钾氧化的物质的总量,可以反映试样中可迁移出并能被氧化的水溶性有机物的总和^[4-7]。这些有机物的溶出可能影响人体内荷尔蒙的量,导致内分泌系统失调,影响生殖、发育等机能^[8-10]。食品接触材料中的溶剂残留、增塑剂、粘合剂及其他添加剂的迁移都能导致高锰酸钾消耗量的超标^[11]。故高锰酸钾消耗量是可以反映涂漆筷子质量的重要指标^[12-14]。

本研究对市售的涂漆筷子的高锰酸钾消耗量的风险进行研究。参照 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》^[15]测定涂漆筷子的高锰酸钾消耗量,并探究水煮、高温烘烤、多次清洗等预处理方式对涂漆筷子的高锰酸钾消耗量的影响,以期了解市售涂漆筷子的质量情况及安全隐患,为其标准法规的制定提供科学依据。

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); 562 红外测温仪(安徽世福仪器有限公司)。

硫酸(95.0%~98.0%, 上海国药集团化学试剂有限公司); 高锰酸钾标准滴定溶液 $[C(1/5KMnO_4)=0.1 \text{ mol/L}]$ 、草酸标准滴定溶液 $[C(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)=0.1 \text{ mol/L}]$ (上海计量院); 实验用水为二级水。

用于本次研究的涂漆筷子样品购自上海各区超市、小卖部,共计 15 批次,产地包括浙江、福建、广东、江西 4 个省。

2.2 实验方法

2.2.1 试样的预处理

对试样分别进行以下 4 种方式的预处理:

a: 清水煮 30 min, 晾干待测;

b: 120 °C 烘烤 4 h, 待测;

c: 冷水中加入洗洁精, 清洗 3 次后用清水洗净, 晾干待测;

d: 60 °C 热水中加入洗洁精, 浸泡 2 h 后用清水洗净, 晾干待测。

2.2.2 高锰酸钾消耗量的测定

本研究按照 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》^[16]和 GB 31604.1-2015《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》标准处理样品和所用玻璃器皿,按 6 dm²/L 的比例浸泡样品,对试样进行测试。准确量取 100 mL 浸泡液于 250 mL 宽口径锥形瓶中,依次加入 5 mL 硫酸溶液(硫酸:水=1:2,体积比)、10.0 mL 高锰酸钾标准滴定溶液(0.01 mol/L),加入 3~4 颗玻璃珠,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。另取 100 mL 水做试剂空白试验。

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, 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, dm²;

$S_{\text{样}}$ ——试样实际包装接触面积, dm²;

$V_{\text{样}}$ ——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 $[C(1/5KMnO_4)=1.000 \text{ mol/L}]$ 相当的高锰酸钾的质量, mg。

3 结果与分析

3.1 市售涂漆筷子中高锰酸钾消耗量调查分析

现购买 15 批次涂漆筷子,参照 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》进行高锰酸钾消耗量的研究,结果如表 1 所示。

目前我国尚无关于涂漆筷子的强制性国家标准,因此本研究参考浙江制造团体标准 T/ZZB 0346-2018《工艺竹木筷》^[17],标准规定“表面涂覆涂料或涂层的工艺竹木筷的高锰酸钾消耗量的限量为 $\leq 10 \text{ mg/kg}$ ”。由表 1 数据可以看出仅有 3 批次样品的高锰酸钾消耗量小于 10 mg/kg,其余 80% 的样品均超出参考限量值,其中 4 批次数值在 10

~20 mg/kg 之间, 5 批次数值在 20~30 mg/kg 之间, 有 3 批次数值大于 40 mg/kg, 最高达到 80 mg/kg, 是参考限量值的 8 倍。

表 1 涂漆筷子的高锰酸钾消耗量测试结果

Table 1 Results of the potassium permanganate consumption in painted chopsticks

| 样品编号 | 样品名称 | 高锰酸钾消耗量/(mg/kg) |
|------|-----------|-----------------|
| 1# | 印花竹筷 | 3.0 |
| 2# | 日式筷 | 15 |
| 3# | 铁木筷(A 品牌) | 25 |
| 4# | 铁木筷(B 品牌) | 15 |
| 5# | 印花筷 | 14 |
| 6# | 精品图纹筷 | 4.5 |
| 7# | 红木筷 | 3.4 |
| 8# | 烤印筷 | 12 |
| 9# | 红檀木筷 | 38 |
| 10# | 铁木筷 | 24 |
| 11# | 烤印花筷 | 37 |
| 12# | 图文筷 | 45 |
| 13# | 黄檀木筷 | 30 |
| 14# | 香木筷 | 52 |
| 15# | 工艺筷 | 80 |

超标严重的 12#、14#、15# 试样在实验前后有一个共同点, 表面涂漆层出现不同程度的脱落, 肉眼可见涂漆层以下的基材裸露。因此推测, 可能是由于涂漆层脱落导致基材暴露, 基材中木质素的迁出一定程度上导致了高锰酸钾消耗量的增加^[9,10]。

涂层脱落这一实验现象同时也折射出另一个安全隐患, 如果脱落的涂漆层被消费者食入, 那对人体健康会造成严重的影响。由此可见, 涂漆筷子不仅高锰酸钾消耗量的风险极大, 而且可能存在由于涂漆层脱落引起的其他安全隐患, 因此应引起监管部门的高度重视。

3.2 不同处理方式对涂漆筷子中高锰酸钾消耗量的影响

为了给消费者日常使用涂漆筷子提供合理的使用建议, 本研究还考察了水煮、高温烘烤、冷水清洗、热水浸泡 4 种家中较易实现的预处理方式对涂漆筷子高锰酸钾消耗量的影响。分别测试了 4 个代表性样品预处理后的高锰酸钾消耗量, 测试结果如图 1 所示(测试结果为 3 次平行试验的平均值, 相对标准偏差小于 5%)。

单从预处理前后试样的外观来比较, 1#、3# 和 8# 试样分别进行高温烘烤、冷水清洗、热水清洗和水煮之后, 外观如初。15# 试样经过高温烘烤、冷水清洗和热水清洗之后, 外观完整, 但是水煮之后, 试样的涂漆层出现了严重的脱落。出现这样的差异可能与涂漆筷子的制作工艺有关。

表 2 是不同预处理后的涂漆筷子高锰酸钾消耗量的测试结果。结合图 1 可知, 1# 样品预处理后高锰酸钾消耗量的数值与原始值的变化不大于 10%, 说明对于 1# 样品, 使用前是否进行预处理影响不大。对 3#、8# 和 15# 样品分别进行冷水清洗、热水清洗和水煮之后, 高锰酸钾消耗量均有所增加。3# 和 8# 进行高温烘烤后, 高锰酸钾消耗量稍有减小, 分别较原始值减小 40% 和 58%; 15# 进行高温烘烤后, 其数值虽然比原始样品高, 但相较于冷水清洗、热水清洗和水煮 3 种预处理方式, 其增长量最少。可能是由于高温烘烤使涂漆筷子表面残留的有机物挥发, 使后续高锰酸钾消耗量测试过程中溶出的有机物分子减少, 测试结果减小。15# 试样水煮后的测试值显著增加的原因很可能是涂漆层脱落引起的基材中木质素的迁出。综上所述, 消费者在使用新购买的涂漆筷子前, 最好采用烤箱高温烘烤或者阳光暴晒的方式对筷子进行预处理, 并且尽量避免火锅、烧烤等长时间高温环境的使用。

表 2 不同预处理后的涂漆筷子高锰酸钾消耗量的测试结果 (mg/kg)

Table 2 Results of the potassium permanganate consumption in painted chopsticks after different pretreatment methods (mg/kg)

| | 原始试样 | 高温烘烤 | 冷水清洗 | 热水浸泡 | 水煮 |
|-----|------|------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1# | 3.0 | 2.8 | 3.0 | 2.9 | 3.3 |
| 3# | 25 | 15 | 25 | 26 | 26 |
| 8# | 12 | 5.0 | 15 | 29 | 24 |
| 15# | 80 | 98 | 1.0×10^2 | 1.0×10^2 | 1.2×10^2 |

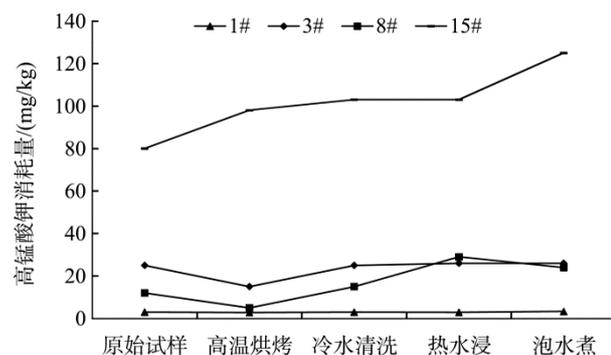


图 1 不同预处理方法对涂漆筷子高锰酸钾消耗量的影响

Fig.1 Effects of different pretreatment methods on the potassium permanganate consumption in painted chopsticks

4 结论与讨论

涂漆筷子中高锰酸钾消耗量的风险极大, 但是目前并没有针对涂漆筷子的相关强制性的标准和法律法规的要求, 市售产品均未标明产品的执行标准, 处于监管空白。因此建议开展涂漆筷子的“安全使用”的相关技术和标准研究, 为监管部门提供科学的监管依据和技术保障。推荐消

费者使用涂漆筷子前将其高温烘烤或阳光暴晒一段时间,尽量避免火锅、烧烤等长时间高温环境的使用,一旦出现涂漆层脱落的情况应立即更换新筷,减小安全隐患。

参考文献

- [1] 张瑞,岑向超. ICP-OES法测定油漆中可溶性重金属[J]. 石油化工应用, 2018, 37(7): 98-100, 113.
Zhang R, Cen XC. Determination of soluble heavy metals in paint by ICP-OES [J]. *Petrochem Ind Appl*, 2018, 37(7): 98-100, 113.
- [2] 李慧芳,沈隽. 油漆涂饰刨花板苯系物分析及健康风险评估[J]. 中南林业科技大学学报, 2019, 39(8): 139-146.
Li HF, Shen J. Composition analysis and health risk assessment of benzene series for paint lacquered particalboard [J]. *J Cent South Univ Forest Technol*, 2019, 39(8): 139-146.
- [3] 邵亚丽,沈隽,邓富介,等. 表面涂饰对杨木强化材TVOC释放影响的研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2018, 38(2): 114-121.
Shao YL, Shen J, Deng FJ, *et al.* The influence of surface coating on TVOC emissions from the treated populus wood [J]. *J Cent South Univ Forest Technol*, 2018, 38(2): 114-121.
- [4] 王蕾,翁云宣,赵艳,等. 食品接触用塑料制品安全国家标准与检验问题探讨[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(24): 6345-6354.
Wang L, Wen YX, Zhao Y, *et al.* Interpretation of safety standard and inspection of plastic packaging products for food contact [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(24): 6345-6354.
- [5] 周雅静,宋肖锴,商贵芹. 浸泡方式对食品接触材料高锰酸钾消耗量影响的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(4): 1057-1060.
Zhou YJ, Song XK, Shang GQ. Study of the effect of soaking methods on potassium permanganate consumption in food contact materials [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(4): 1057-1060.
- [6] 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]. *China Pulp Pap Ind*, 2019, 40(10): 53-56.
- [7] 杨建平,李文慧,张丽媛,等. 食品接触材料中高锰酸钾消耗量的影响因素研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(21): 7158-7162.
Yang JP, Li WH, Zhang LY, *et al.* Study on the factors affecting the consumption of potassium permanganate in food contact materials [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(21): 7158-7162.
- [8] 赖红娟,赖红霞,谢永萍,等. 金属食品包装容器内涂层在高温条件下的潜在风险[J]. 涂料工业, 2017, (47): 66-70.
Lai HJ, Lai HX, Xie YP, *et al.* Potential risk of internal coating of metal food packaging under high temperature conditions [J]. *Paint Coat Ind*, 2017, (47): 66-70.
- [9] Zhu LX, Lin QB, Li JY, *et al.* Sources of potassium permanganate consumption for food contact paper [J]. *Food Packag Shelf Life*, 2019, (20): 100319.
- [10] 朱丽娜,林勤保,朱红梅,等. 食品接触用纸高锰酸钾消耗量来源分析. 食品与发酵工业[J]. 2019, 45(7): 257-261.
Zhu LX, Lin QB, Zhu HM, *et al.* Sources of potassium permanganate consumption in food contact paper [J]. *Food Ferment Ind*, 2019, 45(7): 257-261.
- [11] 臧一瑾,王佳祥,王珊珊. 浅析不同加热条件对高锰酸钾消耗量的影响[J]. 哈尔滨职业技术学院学报, 2019, (4): 116-118.
Zang YJ, Wang JX, Wang SS. Effects of different heating conditions on potassium permanganate consumption [J]. *J Harbin Vocat Tech Coll*, 2019, (4): 116-118.
- [12] 王彬,邵宇政,谢中颖,等. 对重复使用食品接触材料制品高锰酸钾消耗量的重复迁移测定[J]. 广东化工, 2017, (12): 269-270.
Wang B, Shao YZ, Xie ZY, *et al.* The repeated migrate determination of potassium permanganate consumption of reusable food contact materials and products [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2017, (12): 269-270.
- [13] 曾展强,蔡潼玲,吴燕蕙,等. 浅谈食品接触材料新国标下高锰酸钾消耗量的测定[J]. 广东化工, 2019, (4): 162-163.
Zeng ZQ, Cai TL, Wu YH, *et al.* The determination of potassium permanganate consumption under the new national standard of food contact materials is briefly discussed [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2019, (4): 162-163.
- [14] 左爱东,高玉丽,赵顺阁,等. 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[J]. 食品与机械, 2016, 32(6): 58-60.
Zuo AD, Gao YL, Zhao SG, *et al.* Discussion on detection method of potassium permanganate consumption in hygienic standard of epoxy phenolic coatings for inner wall of food cans [J]. *Food Mach*, 2016, 32(6): 58-60.
- [15] 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].
GB31604.2-2016 National food safety standard-Food contact materials and products-Determination of potassium permanganate consumption [S].
- [16] 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
GB 5009.156-2016 National food safety standard-General rules of pretreatment methods for migration test of food contact materials and products [S].
- [17] T/ZZB 0346-2018 工艺竹木筷[S].
T/ZZB 0346-2018 Craft bamboo and wooden chopsticks [S].

(责任编辑:李磅礴)

作者简介



石鑾杰,助理工程师,硕士,主要研究方向为食品接触材料及制品检测技术。
E-mail: shilj@sqi.org.cn