

响应面法优化食品包装内衬纸中可转移性重金属 醋酸的提取条件

薄云川, 张洪召, 刘尚鹏, 崔明健, 丁超*, 张合川, 李春雷, 王晓春, 于海洋, 殷延齐
(江苏中烟工业有限责任公司徐州卷烟厂, 徐州 221005)

摘要: **目的** 为了科学、真实地反映食品包装内衬纸中重金属(As、Pb、Cr、Cd)的迁移量。**方法** 采用醋酸对内衬纸中可转移性重金属进行萃取, 并利用单因素分析和响应面方法中的 Box-Behnken 模型(BBD)优化了醋酸提取内衬纸中可转移性重金属的条件。**结果** 适宜的提取条件为: 样品称样量 1.0 g, 醋酸浓度 4.0%, 萃取时间 4 h, 萃取温度 60 °C, 在此条件下内衬纸中可转移性重金属的理论提取含量分别为铅 1.44 mg/kg, 砷 0.105 mg/kg, 镉 0.081 mg/kg, 铬 4.31 mg/kg。**结论** 预测值与测定值相对误差分别为 0.35%, 3.97%, 4.54%和 0.97%, 与理论预测值相差不显著, 具有很好的实用价值。

关键词: 食品包装用内衬纸; 醋酸提取; 可转移性重金属; 单因素实验; 响应面分析

Optimization of extraction conditions of transferring heavy metal acetate in food packaging inner lining paper by response surface method

BO Yun-Chuan, ZHANG Hong-Zhao, LIU Shang-Peng, CUI Ming-Jian, DING Chao*,
ZHANG He-Chuan, LI Chun-Lei, WANG Xiao-Chun, YU Hai-Yang, YIN Yan-Qi

(Xuzhou Cigarette Factory, China Tobacco Jiangsu Industrial Co., Ltd., Xuzhou 221005, China)

ABSTRACT: Objective To reflect the migration of heavy metals (As, Pb, Cr, and Cd) in food packaging lining paper by using acetic acid. **Methods** By using single factor analysis and response surface method in the Box-Behnken model (BBD), the conditions of the transferrable heavy metal extraction by acetic acid in food packaging lining paper was optimized. **Results** The extraction condition for the sample was: 1.0 g of sample, 4% acetic acid, extraction time 4 h, extraction temperature 60 °C, and the theoretical extraction content of heavy metals in food packaging lining paper was 1.44 mg/kg of Pb, 0.105 mg/kg of As, 0.081 mg/kg of Cr, and 4.31 mg/kg of Cd, respectively. **Conclusion** The relative error between the prediction value and the measured value was 0.35%, 3.97%, 4.54% and 0.97%, respectively, and the predicted values did not differ significantly with the theoretical values, which showed an important practical value.

KEY WORDS: food packaging lining paper; acetic acid; transfer of heavy metals; single-factor analysis; response surface methodology

*通讯作者: 丁超, 工程师, 主要研究方向为卷烟烟气分析。E-mail: f509712@126.com

*Corresponding author: DING Chao, Engineer, Xuzhou Cigarette Factory, China Tobacco Jiangsu Industrial Co., Ltd., Huancheng Road 80, Gulou district, Xuzhou 221005, China. E-mail: f509712@126.com

1 引言

在国外发达国家,食品包装用纸中重金属的检测主要以迁移量为依据。比如欧盟各国家对预期接触食品的纸和纸板中重金属的检测^[1-6],主要按照 BS EN 12498: 2005 标准的要求,采用热水或冷水浸提,再采用原子吸收光谱法或电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)进行分析检测。国内,也有一些过于测定物质中可转移性重金属的方法,邓云等^[7]采用醋酸提取对食品接触容器重金属溶出量进行 ICP-MS 分析,王继才等^[8]采用醋酸提取法对食品包装材料中可迁移性重金属镉进行了检测,方法简便、准确,且具有灵敏度高、检测限低等特点。但这些应用中所采用的萃取条件差异较大,而有关该方法在萃取纸张中可转移性重金属条件的优化研究鲜见报道。因此,对用醋酸萃取食品包装用内衬纸中可转移性重金属的条件进行了优化研究,旨在更科学、准确地提取食品包装内衬纸中可转移性重金属,为纸张中可转移性重金属的提取、分析和应用提供更为准确的提取方法。

响应面优化法,是近年来使用较为广泛的一种设计统计软件,它将实验得出的数据结果,进行响应面分析,得到的预测模型,一般是个曲面,即所获得的预测模型是连续的。与正交实验相比,其优势是:在实验条件寻优过程中,可以连续的对实验的各个水平进行分析,而正交实验只能对孤立的实验点进行分析。本文在参考 YC/T 268^[9]、YC/T 279^[10]的基础上,借鉴 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》^[11],以乙酸为萃取溶剂,利用单因素分析和响应面优化^[12]系统研究了试样质量、溶剂酸度、提取温度、提取时间等因素对食品包装内衬纸中可转移性重金属提取量的具体影响,建立了食品包装内衬纸中可转移性重金属的萃取条件和检测方法。

2 材料与方法

2.1 材料和仪器

水(超纯水或同等纯度的二次蒸馏水);醋酸;硝酸钡溶液;磷酸二氢铵溶液;硝酸镁溶液;砷、铅、铬、镉标准溶液。(除非另有说明,均应使用优级纯及以上试剂)

塑料容量瓶;塑料样品瓶;分析天平(感量

0.0001 g,梅特勒-托利多仪器上海有限责任公司);烘箱(101A-2ET,上海实验仪器有限公司);高速离心机(TG16-WS,湖南赛特湘仪离心机仪器有限公司);石墨炉原子吸收光谱仪(AA800,PE公司)

2.2 方法

2.2.1 样品处理

准确称取 1 g 左右的食品包装内衬纸样品,用无菌剪刀(生铁制品或其它不含目标金属的制品)剪碎至 5 mm×5 mm 左右的碎屑,置于 50 mL 塑料瓶中,加入 40 mL 的 4%醋酸溶液,加盖摇匀后置于 60 °C 烘箱内提取 4 h。冷却后,通过高速离心机离心后取上层清液,备用。每次检测,同时进行试剂空白实验。

2.2.2 仪器条件

砷、铅测定仪器条件完全按照 YC/T 268-2008 中 6.3.1 条款,铬、镉测定仪器条件完全按照 YC/T 279-2008 中 6.3.1 条款。

2.2.3 计算公式

试样中的砷、铅、铬、镉的含量,按式(1)进行计算:

$$X = \frac{(C - C_0) \times V}{1000 \times m} \quad (1)$$

式中:

X—试样中砷、铅、铬、镉的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

C—试样中砷、铅、铬、镉的浓度,单位为微克每升(μg/L);

C₀—试剂空白中砷、铅、铬、镉的浓度,单位为微克每升(μg/L);

V—试样消化液的总体积,单位为毫升(mL);

m—试样质量,单位为克(g)。

3 结果与讨论

3.1 试样质量对提取效率的影响

为选择适宜的称样量,保持其他因素一定(醋酸浓度 4%,提取时间 4 h,提取温度 60 °C),取同一规格的食品包装内衬纸,分别称取 0.5、1.0、2.0、3.0 g 样品,可转移性重金属的提取量如下表 1。

结果表明:随着试样质量的增加,试样溶出物中各重金属的变化趋势基本一致。4 种重金属元素在提取质量 0.5 g 到 1.0 g 时,提取率基本保持不变,当提取质量增加后,提取率逐渐减少;其中试样质

量为 0.5 g 和 1.0 g 时, 含量最大; 考虑试样质量较少时测定结果误差较大, 因此拟定较佳的试样取样量为 1.0 g。

表 1 不同试样质量条件下样品中的重金属含量(mg/kg)
Table 1 Heavy metal content in the sample under different sample quality conditions (mg/kg)

元素	试样质量(g)			
	0.5	1.0	2.0	3.0
Pb	1.330	1.360	0.890	0.750
As	0.099	0.108	0.079	0.052
Cd	0.065	0.067	0.039	0.022
Cr	4.310	4.280	2.440	1.790

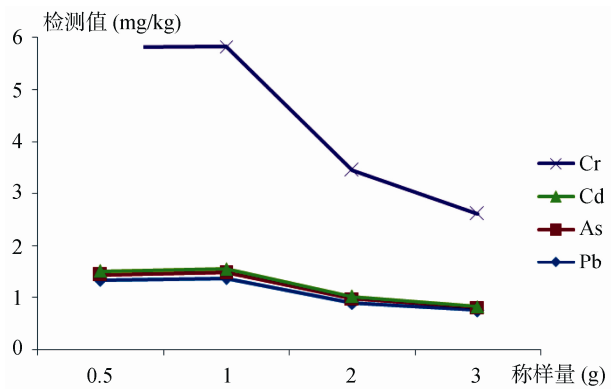


图 1 不同试样质量对重金属含量影响折线图

Fig. 1 Effect of different sample quality on heavy metal content line chart

3.2 乙酸浓度对提取效率的影响

保持其它因素不变, 取同一规格的食品包装内衬纸, 以质量百分比 0%(无溶剂)、0.5%、1.5%、3.0%、4.0%和 6%的乙酸溶液为萃取液, 按照上述分析方法进行处理, 得到系列乙酸浓度条件下试样中重金属的含量如下表 2。

结果表明, 随着乙酸浓度的变化, 试样溶出物中各重金属的变化趋势变化不一。Pb 含量先逐步增大, 随后微减, 其中乙酸浓度为 3.0%时, 含量最大; As 含量先增加, 再减少, 再增加, 随后又减少, 其中乙酸浓度为 4.0%时, 含量最大; Cd 含量先增加, 再减少, 随后又增加, 其中乙酸浓度为 6.0%时, 含量最大; Cr 含量先大幅增加, 再缓慢增加, 其中乙酸浓度为 6.0%时, 含量最大。以上分析表明, 不同重金属元素的最佳溶出液浓度不同, 但大都集中在 3.0%~6.0%

之间, 这说明食品包装内衬纸中重金属元素的溶解反应可能存在一定的酸平衡饱和点, 较佳的乙酸浓度待定。

表 2 不同乙酸浓度条件下样品中的重金属含量(mg/kg)
Table 2 Heavy metal content in the sample under the condition of different concentration of acetic acid(mg/kg)

元素	乙酸浓度(%)					
	0.0	0.5	1.5	3.0	4.0	6.0
Pb	0.316	0.791	1.02	1.41	1.35	1.28
As	ND	0.044	0.085	0.096	0.109	0.083
Cd	ND	0.021	0.045	0.038	0.069	0.078
Cr	2.14	3.48	3.96	4.01	4.43	4.45

注: ND 表示检测值低于检测限, 下同。

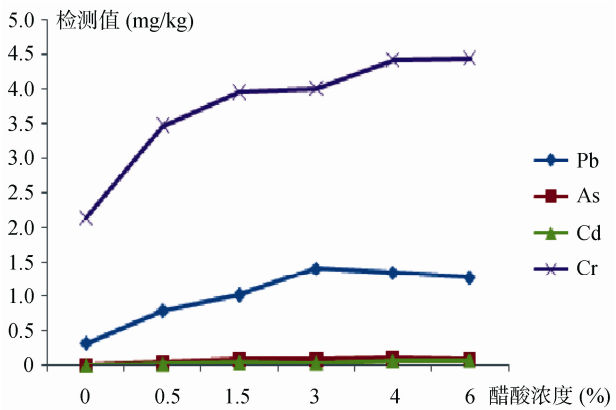


图 2 不同乙酸浓度对金属含量影响折线图

Fig. 2 Effect of different concentration of acetic acid on heavy metal content line chart

3.3 提取温度对提取效率的影响

保持其他因素不变, 取同一规格的食品包装内衬纸, 分别在 25、40、60、80 ℃的条件下, 按照上述分析方法进行处理, 得到系列提取温度条件下试样中重金属的含量如下表 3。

结果表明: 随着提取温度的变化, 试样溶出物中各重金属的变化趋势基本一致, 样品中 4 种重金属元素的含量都是随着温度的增加而增加, 从接近于常温的 25 ℃到 40 ℃之间开始呈现平缓的增加, 随后大幅度增加。可以得出, 金属元素在乙酸溶液中的溶解反应受温度影响大致可以分为两种情况: (1)温度在室温至 40 ℃之间, 溶解反应微弱, 重金属元素溶出量相对微弱; (2)温度大于 40 ℃之后, 溶解反应明显增强,

重金属元素溶出量急剧上升。根据食品包装内衬纸的实际使用情况, 其一般在 60 ℃ 以下的环境中存在于卷烟小包中, 因此, 拟订较佳的提取温度为 60 ℃。

表 3 不同提取温度条件下样品中的重金属含量(mg/kg)
Table 3 Heavy metal content in the sample under the condition of different temperature (mg/kg)

元素	提取温度(℃)			
	25	40	60	80
Pb	0.41	0.85	1.48	1.52
As	ND	0.074	0.103	0.110
Cd	ND	0.026	0.074	0.083
Cr	0.24	0.88	4.79	5.01

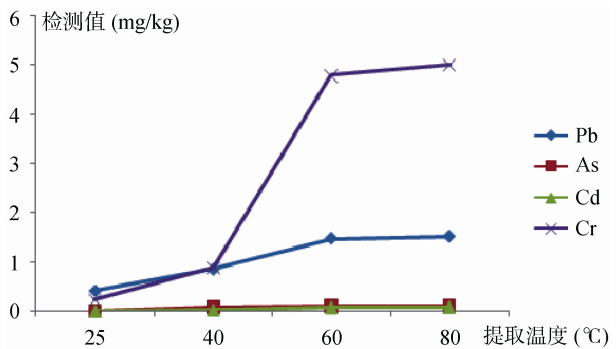


图 3 不同提取温度对重金属含量影响折线图
Fig. 3 Effect of extraction temperature on content of heavy metals in line chart

3.4 浸提时间对提取效率的影响

保持其他因素不变, 取同一规格的食品包装内衬纸, 分别 1、2、4、6、12 h(过夜)条件下, 按照上述分析方法进行处理, 得到系列提取温度条件下试样中重金属的含量如表 4。

表 4 不同浸提时间条件下样品中的重金属含量(mg/kg)
Table 4 The content of heavy metals in different leaching extraction time conditions (mg/kg)

元素	提取时间(h)				
	1	2	4	6	12
Pb	0.84	1.38	1.43	1.42	1.45
As	0.092	0.087	0.105	0.101	0.103
Cd	0.025	0.039	0.073	0.069	0.075
Cr	2.20	3.83	4.47	4.58	4.53

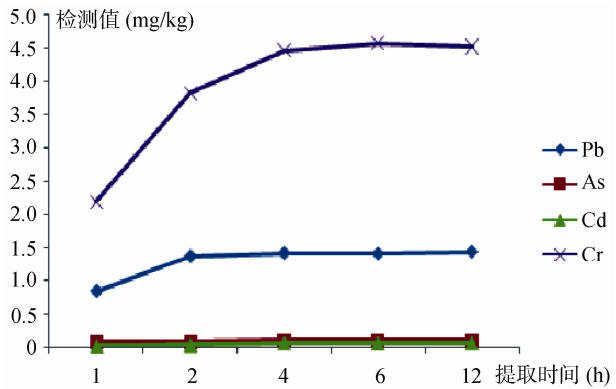


图 4 不同浸提时间对重金属含量影响折线图
Fig. 4 Different extraction time line chart impact on heavy metal content

结果表明: 随着提取时间的变化, 试样溶出物中各重金属的变化趋势变化不一。Pb 含量先大幅增加, 在 4 h 后增加幅度趋于缓慢, 并保持不变; 时间对 As 含量的提取多少影响不大, 在提取时间 4 h 时, 含量最大; Cd 含量先增加, 再减少, 随后又增加, 其中提取时间为 12 h 时, 含量最大; Cr 呈现先大幅度增加, 再保持不变, 其中提取时间为 6 h 时, 含量最大。

3.5 响应面分析法优化

3.5.1 响应面分析方案与实验结果

由前面的单因素分析, 可以看出提取温度与提取量成正相关, 60 ℃ 已能够满足要求, 且食品包装内衬纸在实际应用中一般温度不会超过 60 ℃, 因此把提取温度固定为 60 ℃。进一步, 考察其他 3 个因素的交互作用对可转移性重金属提取量的影响, 在单因素实验的基础上确定了响应面实验的水平范围(表 5)后, 采用 Minitab 软件为辅助手段, 选用 Box-Behnken 模型(BBD), 以可转移性重金属提取量 (mg/g)为响应值(U), 进行了 3 因子 3 水平的二次回归正交组合设计实验, 结果见表 6。

表 5 响应面实验因素水平设计表
Table 5 The response factor level experimental design table

实验点	因素	代码	实际设置	代码	实际设置
立方点	A	-1	0.5 g	+1	2.0 g
	B	-1	3.0%	+1	6.0%
	C	-1	2.0 h	+1	6.0 h
中心点	A	0	1.0 g		
	B	0	4.0%		
	C	0	4.0 h		

表 6 响应面实验结果数据
Table 6 Results of response surface experimental data

标准序	运行序	点类型	区组	A	B	C	Pb	As	Cd	Cr
10	1	2	1	0	1	-1	1.25	0.080	0.042	3.83
1	2	2	1	-1	-1	0	1.36	0.052	0.038	4.01
14	3	0	1	0	0	0	1.47	0.112	0.076	4.36
13	4	0	1	0	0	0	1.45	0.109	0.079	4.33
9	5	2	1	0	-1	-1	1.31	0.046	0.022	3.52
12	6	2	1	0	1	1	1.29	0.090	0.087	4.50
5	7	2	1	-1	0	-1	1.36	0.086	0.040	3.56
4	8	2	1	1	1	0	0.74	0.104	0.053	2.50
11	9	2	1	0	-1	1	1.29	0.045	0.041	4.29
2	10	2	1	1	-1	0	0.79	0.064	0.017	1.97
3	11	2	1	-1	1	0	1.27	0.099	0.085	4.53
7	12	2	1	-1	0	1	1.23	0.086	0.082	4.49
15	13	0	1	0	0	0	1.43	0.107	0.077	4.37
6	14	2	1	1	0	-1	0.69	0.100	0.023	2.01
8	15	2	1	1	0	1	0.94	0.105	0.042	2.17

表 7 各重金属回归方程
Table 7 The regression equation of heavy metals

	铅	砷	镉	铬
回归方程	$Y=1.45-0.2575A-0.025B+0.0175C-0.32A^2-0.09B^2-0.075C^2+0.01AB+0.095AC+0.015BC$	$Y(As)=0.10933+0.00625A+0.02075B+0.00175C-0.000292A^2-0.02929B^2-0.01479C^2-0.00175AB+0.00125AC+0.00275BC$	$Y(Cd)=0.07733-0.01375A+0.01862B+0.015625C-0.01517A^2-0.01392B^2-0.01542C^2-0.00275AB-0.00575AC+0.0065BC$	$Y(Cr)=4.3533-0.9925A+0.19625B+0.31625C-1.03917A^2-0.06167B^2-0.25667C^2+0.0025AB-0.1925AC-0.025BC$

采用 Minitab 软件 DOE 设计中的响应曲面的“分析响应面设计”方法和“响应优化器”对各重金属含量的测定结果进行分析，得到以下结果，见表 7 和表 8。

表 8 各重金属最优水平值
Table 8 The optimal level value of each heavy metal

	铅	砷	镉	铬
A(称样量 g)	0.92	1.32	0.93	0.84
B(醋酸浓度%)	4.24	4.14	3.91	4.32
C(提取时间 h)	3.66	4.26	4.37	3.85

3.5.2 最佳条件的验证

为了方便实际操作，将优化后的醋酸提取食品包装内衬纸中可转移性重金属的条件修正为：称样量 1.0 g，醋酸浓度 4%，萃取时间 4 h，萃取温度 60 ℃，由回归模型可得可转移性重金属的最高提取量为铅 1.45 mg/kg，砷 0.109 mg/kg，镉 0.077 mg/kg，铬

4.35 mg/kg。在此条件下进行 6 次平行萃取试验，结果各可转移性重金属的平均提取量分别为铅 1.44 mg/kg，砷 0.105 mg/kg，镉 0.081 mg/kg，铬 4.31 mg/kg，预测值与测定值相对误差分别为 0.35%，3.97%，4.54%和 0.97%，与理论预测值相差不显著。因此，利用响应面分析法优化得到醋酸提取食品包装内衬纸中可转移性重金属的条件真实可靠。

4 结 论

(1)用醋酸对食品包装用内衬纸中可转移性重金属进行萃取，通过响应面优化方法确定出提取的其最佳参数为：试样质量 1.0 g，醋酸浓度 4%(v/v)，萃取温度 60 ℃，萃取时间为 4 h；

(2) 用醋酸对食品包装用内衬纸中的可转移性重金属进行萃取并利用原子吸收测定分析的方法具有操作简单，不需强酸等试剂，快速，准确等特点，适合于食品包装内衬纸中可转移性重金属含量的测定。

参考文献

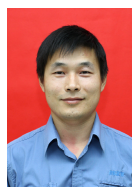
- [1] European Committee for Standardization BS EN 647: 1994 Paper and board intended to come into contact with foodstuffs-Preparation of a hot water extract. [S].
- [2] European Committee for Standardization BS EN 1541: 2001 Paper and board intended to come into contact with foodstuffs-Determination of formaldehyde in an aqueous extract[S].
- [3] European Committee for Standardization BS EN 12497: 2005 Paper and board-Paper and board intended to come into contact with foodstuffs-Determination of mercury in an aqueous extract[S].
- [4] European Committee for Standardization BS EN 12498: 2005 Paper and board-Paper and board intended to come into contact with foodstuffs-Determination of cadmium and lead in an aqueous extract[S].
- [5] European Committee for Standardization BS EN 645: 1993 Paper and board intended to come into contact with foodstuffs-Preparation of a cold water extract[S].
- [6] Materials and articles in contact with foodstuffs plastics[S].
- [7] 邓云, 陈贺海, 邹苗章, 等. ICP-MS 法测定中提取条件对食品接触容器重金属溶出量的影响[J]. 检验检疫科学, 2008,18(5): 18-21.
Deng Y, Chen HH, Zou MZ, *et al.* Study of the extracting conditions' impact on heavy metallic migration of food containers with ICP-MS[J]. Inspection Quarantine Quantity, 2008, 18(5): 18-21.
- [8] 王继才, 郑艳明, 郭长虹, 等. ICP-AES 法测定食品用纸包装容器及材料中可迁移性重金属镉[J]. 河北化工, 2009, 32(1): 47-48.
Wang JC, Zheng YM, Guo CH, *et al.* Determination of trans-portable Cd in paper -made food packaging containers and materials by ICP-AES [J]. Hebei Chem, 2009, 32(1): 47-48.
- [9] YC/T 268-2008 烟用接装纸和接装原纸中砷、铅的测定 石墨炉原子吸收光谱法[S].
YC/T 268-2008 Determination of arsenic and lead in tipping paper and tipping base paper for cigarette—Graphite furnace atomic absorption spectrometry[S].
- [10] YC/T 279-2008 烟用接装纸中镉、铬、镍的测定 石墨炉原子吸收光谱法[S].
YC/T 279-2008 Determination of cadmium, chromium and nickel in tipping paper for cigarette—Graphite furnace atomic absorption spectrometry[S].
- [11] GBT5009.156-2003 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则[S].
GBT5009.156-2003 General principle for the determination of migration of packaging materials and their products[S].
- [12] 乔鑫, 黄红霞, 乔宇, 等. 响应面分析法优化 HS-SPME 萃取黄豆酱挥发性成分工艺研究[J]. 工艺技术, 2010, 31(22): 69.
Qiao X, Huang HX, Qiao Y, *et al.* Optimization of HS-SPME extraction for volatile flavor compounds from soybean paste by response surface methodology.[J]. Technol Surface Anal, 2010, 31(22): 69.

(责任编辑: 邓伟)

作者简介



薄云川, 工程师, 硕士, 主要研究方向为质量管理。
E-mail: f509712@126.com



丁超, 工程师, 主要研究方向为卷烟烟气分析。
E-mail: f509712@126.com