

包装卡纸中重金属离子含量研究

杨玮炜, 李志健

(陕西科技大学, 西安 710021)

摘要: 采用火焰原子吸收光谱法, 测定了 9 家相同定量的包装卡纸中重金属离子的含量, 通过能谱分析和显微镜观察, 分析了重金属离子含量较高的原因。结果表明, 只有 2 家卡纸未检测出重金属离子, 7 家卡纸不同程度地含有重金属离子, 其中有 2 家重金属离子含量超出了欧盟标准的最高限。分析可知造纸原料本身和造纸助剂是造成重金属离子含量较高的主要原因, 并提出了控制卡纸中重金属离子含量的造纸工艺要求。

关键词: 原子吸收光谱法; 卡纸; 重金属离子

中图分类号: TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)17-0005-04

Heavy Metal Ions Content in Packaging Paperboard

YANG Wei-wei, LI Zhi-jian

(Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Flame atomic absorption spectrometry (FAAS) was applied to determine the content of heavy metal ions of packaging paperboards of nine producers. The causes of higher heavy metal ions content was analyzed by energy dispersive spectrometer analysis and microscope observation. The result showed that only paperboards from two producers do not detect heavy metal ions; paperboards from the other seven producers differently contain heavy metals ions, in which product of two producers have heavy metal ions content beyond the top limit of European Union standards. Papermaking raw material itself and the additives are the main causes of higher heavy metal ions content. The process requirements in papermaking was put forward to control the heavy metal ions content.

Key words: AAS; paperboard; heavy metal ions

随着一系列由包装材料引发的食品安全问题被相继曝光, 人们关注的焦点由内含物本身扩展到外包装上, 包装材料是否安全直接关系到人们的生命健康, 因此测定其中的有害元素是必要的。包装材料中的微量重金属离子铅、铬、镉、汞对生物有机体都有很强的毒性作用, 在人体内长时间蓄积势必会对人体健康造成潜在威胁。尤其是六价铬, 对生物有机体有很严重的损害性, 实验表明其对人体具有致癌性以及致变性。镉由于其对有机腺体有很强的亲和力, 使其成为一种毒性很强的重金属^[1], 对人和动物均具有致癌性。铅是对人体危害极大的一种重金属, 它对中枢神经系统、骨骼造血机能、消化系统等均有危害^[2]。汞可通过皮肤、呼吸道或消化道等途径摄入, 在人体

内富集, 引起神经系统中毒等一系列慢性汞中毒症状。

目前常用的金属离子测定方法主要有极谱法、光度法、电感耦合等离子发射光谱法(ICP-OES)、原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等^[3]。其中, 原子吸收光谱(AAS)分析技术已广泛成熟地应用于工业、农业、生化制药、地质、冶金、食品检验和环保等领域, 成为金属元素分析的最有力手段之一^[4]。笔者利用火焰原子吸收光谱法, 测定了卡纸包装材料中铅、铬、镉、汞等 4 种重金属离子的含量, 分析了不合格产品重金属离子含量较高的原因, 为造纸企业改进工艺提供了理论指导。

收稿日期: 2013-06-25

作者简介: 杨玮炜(1987-), 女, 陕西富平人, 陕西科技大学硕士生, 主要研究方向为包装用卡纸印刷适性评价体系的构建与方法研究。

1 实验

1.1 试样

选取9个不同厂家生产的定量均为 300 g/m^2 的涂布白卡纸,编号为1[#],2[#],3[#],...,8[#],9[#]。

1.2 试剂及仪器

实验优级纯试剂:硝酸铅,铬酸钾,氯化镉,氯化汞,铅、铬、镉、汞的标准储备液(1 mg/mL),HCl 溶液(质量分数为5%),超纯水。

实验仪器:Z-2000 原子吸收光谱仪(日本 HITACHI 公司),铅、铬、镉、汞的 P-800S 空心阴极灯,超纯水机,X 射线能谱仪(日本日立公司),多媒体显微镜。

1.3 标准溶液

分别称取硝酸铅、铬酸钾、氯化镉、氯化汞,配制4种重金属的系列标准溶液,其中铅分别为0.0,2.0,4.0,8.0 mg/L ;铬分别为0.0,1.0,2.0,4.0 mg/L ;镉分别为0.0,0.8,1.6,3.2 mg/L ;汞分别为0.0,0.8,1.6,3.2 mg/L 。

1.4 实验方法

1.4.1 烧灰分

称取5 g 纸样(精确至0.0001 g)放于已恒重的瓷坩埚中,在马弗炉上燃烧使其炭化,后将坩埚移入高温炉中,在 $(575 \pm 25)^\circ\text{C}$ 条件下灼烧至恒重,冷却。

1.4.2 样品溶液配制

分别称取纸样灰分0.1 g 于烧杯中,加入10 mL 质量分数为5%的HCl 溶液,搅拌,使其充分溶解,定容至50 mL,待原子吸收用。空白样为纯净水。

1.4.3 原子吸收分析

分别取1.3节中4种重金属离子系列标准液,进行原子吸收,绘制标准曲线。对样品溶液进行原子吸收,由标准曲线得出各样品中重金属离子的含量。

1.4.4 能谱分析

用X 射线能谱仪对纸样元素成分进行深度分析。

1.4.5 显微镜观察

利用多媒体显微镜观察纤维形态,分析重金属离子含量是否跟再生纤维的使用有关。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

按1.4.3节得到Pb,Cr,Cd,Hg 的标准曲线见图1。

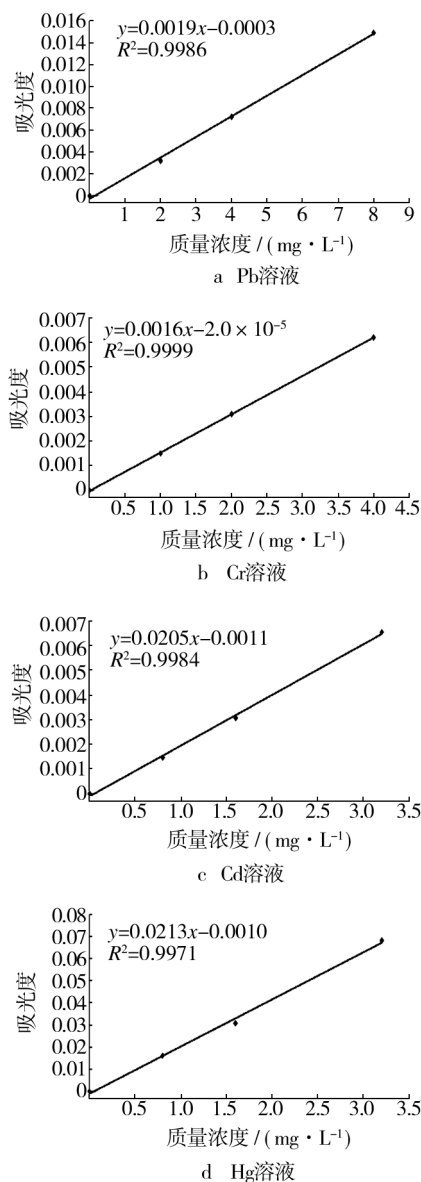


图1 Pb,Cr,Cd,Hg 溶液标准曲线

Fig. 1 The standard curve of Pb, Cr, Cd and Hg solution

2.2 结果与分析

火焰原子吸收光谱法对1[#]—9[#]样品溶液中Pb,Cr,Cd,Hg 重金属离子含量测定结果见表1。

我国在包装材料的生产和使用上已经居于前列,但对包装材料中有毒有害元素的研究工作,与欧美发达国家相比还比较落后。目前在纸质食品包装材料方面可参考的法律依据,有《食品包装用原纸卫生标准 GB 11680—89》和《食品包装用原纸卫生管理办法》^[5-6],其中原纸的理化指标较少,重金属检测只包含了铅和砷。欧盟法规则相对较完整,欧盟指令94/62/EC《包装和包装废弃物法令》,对包装和包装

表 1 样品溶液中重金属离子含量

Tab.1 Heavy metal ions content in the sample solution

样品 编号	重金属离子含量/(mg · kg ⁻¹)					欧盟 限量	评定
	总量铅 Pb	总量铬 Cr ⁶⁺	总量镉 Cd	总量汞 Hg	总量 Pb +Cr ⁶⁺ + Cd+Hg		
1 [#]	-	-	-	-	-	<100	合格
2 [#]	60	-	-	-	60	<100	合格
3 [#]	60	70	-	-	130	<100	不合格
4 [#]	-	70	10	10	90	<100	合格
5 [#]	-	70	10	-	80	<100	合格
6 [#]	60	-	10	10	80	<100	合格
7 [#]	-	70	-	-	70	<100	合格
8 [#]	-	-	-	-	-	<100	合格
9 [#]	60	-	40	-	100	<100	不合格

注:-表示未检出,即低于最低检出限。

材料中含有害重金属提出了限量要求:从 2001 年 6 月 30 日起,各成员国应保证所使用的包装及其材料中,铅、镉、汞、六价铬的总量低于 100 mg/kg^[7-8]。由表 1 可知,所测的 1[#]~9[#]纸样中,3[#],9[#]不合格,其重金属离子含量超过了欧盟标准中的最高限;1[#],8[#]纸样中未检出 Pb,Cr,Cd,Hg;2[#],4[#],5[#],6[#],7[#]纸样都不同程度的含有某几种重金属离子,但都在限量范围之内;Pb 与 Cr 的含量明显高于 Cd 与 Hg 的含量;9[#]纸样中 Cd 的含量较高;4[#],6[#]纸样中则含有较低的 Hg。

未经印刷的纸,有害物质可能来源于造纸原料本身和造纸过程中的添加物。在植物生长过程中,有可能吸收土壤和空气中的重金属以及回收废纸中的农药残留^[7]。同时,为了使纸类材料具有一定的特性,加入了施胶剂、填料、涂料、漂白剂等造纸助剂。对于含量较低的 Hg,通过对纸的生产工艺、原材料和辅料的使用分析可知,其可能来源于造纸原料本身。由能谱分析可知,3[#],9[#]纸样在 Mg,Al,Si,Ca 元素含量上近乎相同,所以,可以认为重金属离子可能主要来源于造纸过程中加入的涂料和填料。能谱分析结果及各元素含量见图 2 和表 2。

多媒体显微镜纤维形态观察结果见图 3,3[#]纸样纤维呈蓝紫色,纤维比较长,且较细,其中杂细胞较少,针叶木纤维比较多,9[#]纸样纤维部分呈蓝紫色,少量呈黄绿色,纤维间夹杂着较多碎片和填料颗粒,所有纤维较均整,宽且长,但少许蓝紫色纤维较细且有

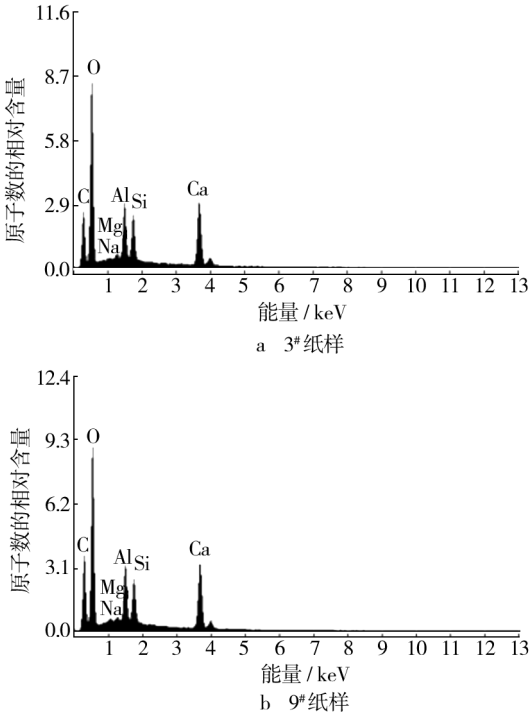


图 2 能谱分析结果

Fig.2 Results of energy spectrum analysis

表 2 3[#],9[#]纸样中几种元素的质量分数

Tab.2 Contents of several elements of 3[#] and 9[#] paper

样品 编号	ω(C) /%	ω(O) /%	ω(Na) /%	ω(Mg) /%	ω(Al) /%	ω(Si) /%	ω(Ca) /%
3 [#]	20.83	57.37	0.34	0.50	6.33	4.82	9.81
9 [#]	24.88	53.99	0.62	0.50	6.40	4.53	9.07

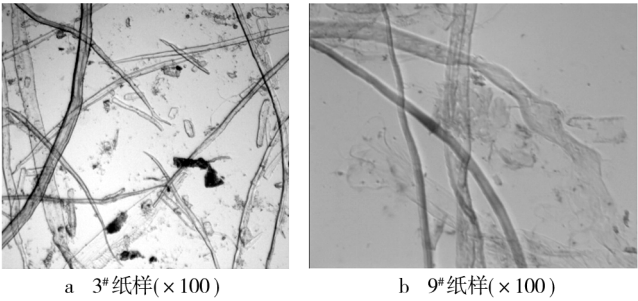


图 3 纤维形态

Fig.3 Fiber morphology diagram

管胞出现,黄绿色纤维两端帚化现象较明显^[9],由此可知 9[#]纸样中配有一定比例的进口书刊废纸浆。综合分析可知,3[#]纸样重金属离子可能主要来源于造纸助剂,而 9[#]纸样重金属离子则可能来源于再生纤维。

3 结论

1) 所检测的 9 家包装卡纸中,有 7 家卡纸不同程度地含有 Pb, Cr, Cd, Hg 等重金属离子,其中 2 家卡纸的重金属离子含量超过了欧盟标准中的最高限 100 mg/kg。另外, Pb, Cr 的含量明显高于 Cd, Hg 的含量。由此可见,部分卡纸产品因重金属离子含量超标而未达到使用要求,这就要求造纸企业应当对造纸过程给予足够重视。

2) 由能谱分析和纤维形态分析可知, 3# 纸样重金属离子可能主要来源于造纸助剂,而 9# 纸样由于配有一定比例的再生纤维,使得重金属离子含量超出了限量要求。由此可见,造纸企业应当合理使用造纸助剂,并且控制再生纤维工艺及配比,保证再生纤维的质量。

参考文献:

- [1] 薛美贵,王双飞,黄崇杏. 印刷纸质食品包装材料中 Pb, Cd, Cr 及 Hg 含量的测定及其来源分析[J]. 化工学报, 2010, 61(12): 3258-3265.
XUE Mei-gui, WANG Shuang-fei, HUANG Chong-xing. Determination of Heavy Metals (Pb, Cd, Cr and Hg) Imprinted Paper As Food Packaging Materials and Analysis of Their Sources[J]. CIESC Journal, 2010, 61(12): 3258-3265.
- [2] 董秋洪,聂根新,涂田华,等. 食品中重金属污染对人体健康的影响及其对策[J]. 江西农业科技, 2003(3): 37-38.
DONG Qiu-hong, NIE Gen-xin, TU Tian-hua, et al. Effects and Countermeasures of Heavy Metal Pollution in Food on Human Health[J]. Jiangxi Agricultural Science and Technology, 2003(3): 37-38.
- [3] 邱静. 包装材料中有毒有害元素的分析与检测方法的研究[D]. 合肥:安徽大学, 2012.
QIU Jing. Analysis and Determination of Toxic Elements in

- Packaging Materials[D]. Hefei: Anhui University, 2012.
- [4] 陈伊凡,吕宏伟,黎厚斌. 浊点萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定食品包装材料中锑[J]. 理化检验-化学分册, 2010, 46(3): 238-240.
CHEN Yi-fan, LYU Hong-wei, LI Hou-bin. GFAAS Determination of Trace Amount of Antimony in Food Packing Material with Cloud Point Extraction[J]. Physical and Chemical Testing-chemical Division, 2010, 46(3): 238-240.
- [5] 黄崇杏,王志伟,王双飞,等. 国内外食品接触纸质包装材料安全法规的现状[J]. 包装工程, 2008, 29(9): 204-207.
HUANG Chong-xing, WANG Zhi-wei, WANG Shuang-fei, et al. Present Situation of the Safety Regulations of Food-contact Paper Based Packaging Materials at Home and Abroad[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(9): 204-207.
- [6] 宋欢,王天娇,李波,等. 纸质食品包装材料中化学物分析检测技术研究进展[J]. 食品科学, 2009, 30(17): 339-344.
SONG Huan, WANG Tian-jiao, LI Bo, et al. Research Progress of Detection Technology of Chemicals in Food Packaging Paper Materials[J]. Food Science, 2009, 30(17): 339-344.
- [7] 许洁玲,王勃,许思昭,等. 食品纸质包装材料中的有害物质的产生与分析[J]. 现代食品科技, 2009, 25(9): 1083-1087.
XU Jie-ling, WANG Bo, XU Si-zhao, et al. Analysis of the Harmful Substances in Paper-made Food Packaging Materials[J]. Modern Food Science and Technology, 2009, 25(9): 1083-1087.
- [8] 徐嵘,顾浩飞,陈旭辉. 纸制包装中镉、铬、铅、汞的测定[J]. 中国造纸, 2005, 24(11): 31-33.
XU Rong, GU Hao-fei, CHEN Xu-hui. Determinations of Cadmium, Chrome, Lead and Mercury in Paper Based Packaging[J]. China Pulp and Paper, 2005, 24(11): 31-33.
- [9] 张素凤,索晓红. 三种废纸纤维性能的分析[J]. 陕西科技大学学报, 2003, 21(6): 15-20.
ZHANG Su-feng, SUO Xiao-hong. Fabric Properties Analysis of Three Waste Paper[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2003, 21(6): 15-20.