

溶剂型凹印油墨有机残留的检测与分析

陈凤宝, 张正健

(天津科技大学, 天津 300222)

摘要:目的 检测分析溶剂型凹版油墨中的有机残留,为溶剂型凹印油墨风险监控提供依据。方法 参照QB/T 2929—2008的基础上建立12种有机溶剂的标准曲线。以双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP)为基材,在不同墨层厚度和干燥时间的条件下,检测12种有机溶剂残留量,分析残留量与墨层厚度和干燥时间的关系。结果 有机溶剂残留量随墨层厚度增大而增加,随干燥时间增长而减少,均具有一定的线性趋势,丙酮和乙酸丙酯的残留量变化最为明显。结论 研究结果能为塑料包装印刷在墨层厚度、干燥时间控制上提供科学依据,为食品相关材料风险监控标准的制定和修正提供数据依据。

关键词: 溶剂型凹印油墨; 有机残留; 风险监控

中图分类号: TS802.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2016)07-0157-04

Detection and Analysis of Organic Residue of Solvent-Based Gravure Ink

CHEN Feng-bao, ZHANG Zheng-jian

(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: This experiment aimed to detect and analyze the organic residue of solvent-based gravure ink, so as to provide basis for risk monitoring of solvent-based gravure ink. The standard curves of 12 kinds of organic solvents were established by referring to the QB/T 2929—2008. Taking the BOPP film as substrate, under the conditions of different ink thicknesses and drying time, the detection of residual quantity of 12 kinds of organic solvents was conducted and the relationship of residual quantity with ink layer thickness and drying time was analyzed. The residual quantity increased with increase of ink layer thickness and decreased with the increase of drying time, both in a linear trend. The change of residual quantity of acetone and acetic ester was the most obvious. The research results can provide scientific basis for the control of ink layer thickness and drying time for plastic packaging printing and data basis for the formulation and revision of the risk monitoring standards for food related materials.

KEY WORDS: solvent-based gravure ink; organic residue; risk monitoring

近年来食品安全问题越来越受社会的关注,食品相关材料的安全也逐渐得到了人们的重视^[1-2]。目前塑料软包装在食品包装中占有着很大的比例,传统的溶剂型凹印油墨由于种种原因,在塑料包装印刷上依然被大部分厂家选用,该类油墨选用的溶剂主要是甲苯、二甲苯、乙酮、乙酸乙酯、异丙醇等,这些溶剂的残留过量会严重影响人们的身体健康,引起各类重型疾病以及导致人体的基因突变等一些更严重的问题,造成不可挽回的后果,因此对溶剂型凹印油墨有机残留的准确检测和残留量的限定显得十分重要^[3-6]。在我国,关

于薄膜中溶剂残留的规定主要依赖于2项标准GB/T 10004—1998, GB/T 10005—1998,规定总的溶剂残留小于等于10 mg/m²,苯类残留量小于等于3 mg/m²。

1 实验

1.1 材料与设备

实验中建立标准曲线所用到的试剂为苯、甲苯、二甲苯、无水乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙二醇甲醚以及丙二醇乙醚12种分析纯。

收稿日期: 2015-07-10

作者简介: 陈凤宝(1985—)男,吉林人,硕士,助理实验师,主要研究方向为印刷材料与适性。

印刷基材选用BOPP,印刷油墨为某品牌的凹印里印油墨和表印油墨。

实验过程中所用到的主要的实验仪器和设备有:日本岛津仪器有限公司的GC-2010气相色谱仪,AOC-5000自动进样器;电子天平、涂布棒、容量瓶、1 μL 进样针、20 mL顶空瓶、移液枪、测厚仪等。

1.2 标准曲线的建立

将QB/T 2929—2008中所提到的12种标准溶剂分析纯进行分组操作:将过滤纸裁剪成 $5 \times 5 \text{ mm}$ 的小样品,摆放整齐待用;每组需5个顶空瓶,用微量进样器从标准溶剂中分别取出0.2,0.3,0.4,0.5,0.6 μL 注射到事先准备好的过滤纸上,然后放入到顶空瓶中,拧紧瓶盖,立即放入到气相色谱仪上,80 $^{\circ}\text{C}$ 恒温30 min自动进样1 mL气体,即获得不同进样量下该标准溶剂的标准峰面积。其中相关参数设置为:汽化室145 $^{\circ}\text{C}$,氢火焰检测器(FID)160 $^{\circ}\text{C}$,柱温35 $^{\circ}\text{C}$,保持12 min,然后以4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序将柱温升温至95 $^{\circ}\text{C}$,保持10 min。标准溶剂进样量按式(1)进行计算:

$$W_{\text{标}}=D \cdot V_1 \cdot V_2 / V_3 \quad (1)$$

式中: $W_{\text{标}}$ 为标准溶剂进样量(mg); D 为溶剂密度(g/mL); V_1 为注入顶空瓶中标准溶剂的量(μL); V_2 为顶空瓶的容量(mL); V_3 为注入仪器的标样量(mL)。

以 $W_{\text{标}}$ 为横坐标,所得的标准峰面积为纵坐标绘制每种残留物的标准溶剂曲线^[7-10]。

1.3 样品测量

样品制备的环境条件:温度控制在 $(25 \pm 1) ^{\circ}\text{C}$,相

对湿度控制在 $(65 \pm 5) \%$ 。

利用天平、注墨器计算油墨的密度,根据质量等于密度、面积和厚度的乘积,使用涂布棒可以在塑料薄膜上制得厚度一定的样品。

在分别确定墨层厚度和干燥时间为单一变量时,参照QB/T 2929—2008,设定2 h为标准时间,35 μm 为标准厚度。

1) 在干燥时间均为2 h的情况下分别将厚度依次为25,30,35,40,45 μm 的5组样品放入顶空瓶内,每组试样的总面积为200 cm^2 ,然后将顶空进样瓶放到80 $^{\circ}\text{C}$ 的顶空进样器中准备进样,要求恒温30 min。气相色谱仪将顶空瓶中的气体通过自动进样器抽取1 mL的气体待检测,最后获得出峰曲线,找到并记录各溶剂所呈现出的出峰时间以及峰面积的值,对照标准曲线计算确认残留量。

2) 在厚度均为35 μm 的情况下将干燥时间分别为1,1.5,2,2.5,3 h的5组样品放入顶空瓶内,每组试样的总面积为200 cm^2 ,然后将顶空进样瓶放到80 $^{\circ}\text{C}$ 的顶空进样器中准备进样,要求恒温30 min。气相色谱仪将顶空瓶中的气体通过自动进样器抽取1 mL的气体待检测,最后获得出峰曲线,找到并记录各溶剂所呈现出的出峰时间以及峰面积的值,对照标准曲线计算确认残留量。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的实验结果与分析

由下表1所记录的出峰时间和峰面积值来绘制标

表1 标准溶剂出峰时间与峰面积

Tab.1 Peak time and peak area of standard solvent

标准溶剂名称	出峰时间(平均值)/min	标号1(0.2 μL) 峰面积	标号2(0.3 μL) 峰面积	标号3(0.4 μL) 峰面积	标号4(0.5 μL) 峰面积	标号5(0.6 μL) 峰面积	线性拟合 相关系数(R^2)
苯	3.226	453 933.5	938 642.4	1 380 821.6	1 876 518.2	2 325 842.6	0.9997
甲苯	10.028	1 405 900	2 578 653	4 120 876	5 396 526	7 382 047	0.9918
二甲苯	7.522	836 257	1 463 628	2 224 119	3 061 159	4 111 009	0.9908
无水乙醇	1.938	690 742.4	1 065 423.8	1 391 860.4	1 955 792.2	2 559 010.4	0.9823
异丙醇	2.042	1 492 363.0	2 015 953.2	2 504 622.7	3 054 962.2	3 596 702.3	0.9996
乙酸乙酯	2.672	213 096.9	546 521.8	863 035.1	1 068 946.3	1 278 511.4	0.9862
乙酸丙酯	4.133	599 496.0	1 036 234.2	1 441 951.1	1 868 452.3	2 248 523.5	0.9995
乙酸丁酯	5.646	919 094	1 997 375	3 281 541	4 903 189	6 652 633	0.9902
丙酮	1.914	127 617.4	164 952.3	225 988.8	287 645.6	352 837.1	0.9916
丁酮	2.530	135 658	819 720.4	1 415 769	2 063 410	2 812 305	0.9986
丙二醇甲醚	3.385	918 911.5	1 385 261.6	1 805 053.7	2 264 821.2	2 610 889.6	0.9977
丙二醇乙醚	5.105	920 870.4	1 345 682.3	1 747 477.2	2 126 548.6	2 606 465.5	0.9987

准溶剂曲线,以便能够计算出溶剂残留量,并对各标准曲线进行线性拟合,其相关系数均接近1,各标准曲线线性关系良好。

2.2 不同的油墨层厚度对表印油墨中风险因子残留的影响

图1中从左至右依次为:丙酮、丁酮、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、甲苯,其他物质未检出。

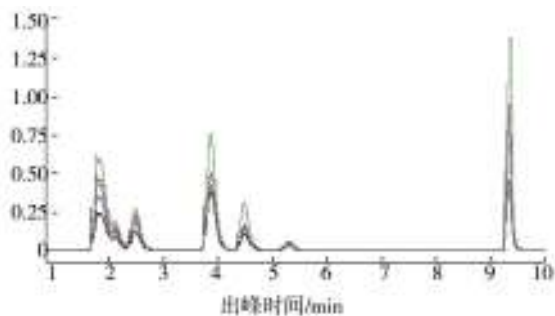


图1 表印不同厚度出峰

Fig.1 The peak at different ink layer thicknesses

不同墨层厚度对风险因子残留的影响见表2及图2,表印油墨中检出物质的残留量随着表印油墨墨层厚度的增加而增加,厚度从25 μm依次增加5 μm时,有机溶剂残留总量依次增加了8.6%,16.3%,25.5%,48.3%,具有一定的线性规律。这是由于随着厚度的增加有机溶剂的含量也就随之增加。苯类的增长幅度较小,里印油墨风险因子残留情况跟表印油墨基本一致,其中里印油墨多检出一项对二甲苯,表印油墨随墨层厚度增加残留量增幅最大的为丙酮,而里印油墨为乙酸丙酯。

表2 表印油墨不同厚度的残留量

Tab.2 The residual quantity of ink of different thicknesses

标准溶剂 名称	厚度/μm				
	25	30	35	40	45
丁酮	0.007 45	0.007 477	0.007 49	0.007 511	0.007 556
乙酸丁酯	0.007 043	0.007 053	0.007 064	0.007 095	0.007 175
甲苯	0.005 842	0.005 953	0.006 214	0.006 654	0.008 468
丙酮	0.007 807	0.010 132	0.011 982	0.014 032	0.018 004
乙酸乙酯	0.006 857	0.007 691	0.008 485	0.009 022	0.009 742
乙酸丙酯	0.006 926	0.007 24	0.007 519	0.0083	0.011 245
苯	0.004 498	0.004 507	0.004 524	0.004 571	0.004 77
其余	—	—	—	—	—
总量	0.046 422	0.050 053	0.053 278	0.057 185	0.066 959

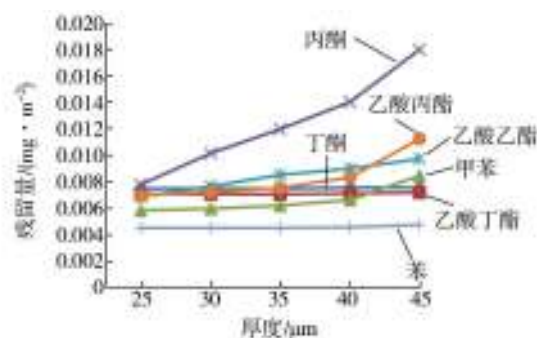


图2 表印油墨不同厚度的残留量

Fig.2 The residual quantity of ink of different thicknesses

2.3 不同的干燥时间对表印油墨中风险因子残留的影响

图3中从左至右依次为:丙酮、丁酮、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、甲苯,其他物质未检出。

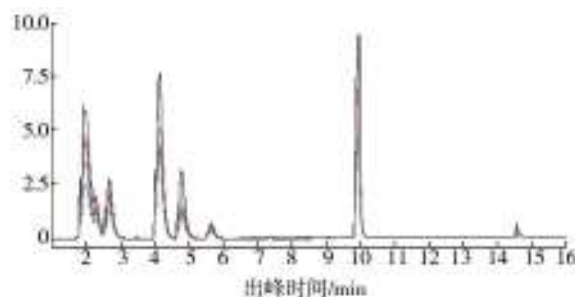


图3 表印油墨不同时间出峰

Fig.3 The peak at different ink drying time

不同干燥时间对风险因子残留的影响见表3及图4,表印油墨中检出物质的残留量随着干燥时间的延

表3 表印油墨不同干燥时间表印的残留量

Tab.3 The residual quantity at different drying time

标准溶 剂名称	时间/h				
	1	1.5	2	2.5	3
丁酮	0.007 539	0.007 495	0.007 483	0.007 476	0.007 464
乙酸丁酯	0.007 116	0.007 106	0.007 053	0.007 041	0.007 012
甲苯	0.006 844	0.006 248	0.006 188	0.005 966	0.005 46
丙酮	0.014 489	0.012 285	0.010 212	0.009 268	0.006 779
乙酸乙酯	0.010 361	0.008 749	0.007 999	0.007 345	0.006 927
乙酸丙酯	0.011 337	0.008 588	0.006 88	0.007 17	0.006 916
苯	0.004 476	0.004 476	0.004 476	0.004 476	0.004 476
其余	—	—	—	—	—
总量	0.062 161	0.054 946	0.050 29	0.048 743	0.045 034

长而逐渐减少,表印油墨干燥时间从1 h依次增加0.5 h时,有机溶剂残留总量依次减少了12.5%,20.6%,23.3%,29.7%,具有一定的线性趋势。这是因为随着时间的增加,残留的有机溶剂向空气中挥发的量会越来越多,残留的量就会越来越少,随着时间的持续增加,溶剂残留的状态达到一个平衡的状态,不再挥发或者全部完全挥发。苯类随干燥时间的增长残留量减小程度最小,里印油墨风险因子残留情况跟表印油墨基本一致,其中里印油墨多检出一项对二甲苯,表印油墨随干燥时间增长残留量减小最明显的为丙酮,而里印油墨为乙酸丙酯^[11-15]。

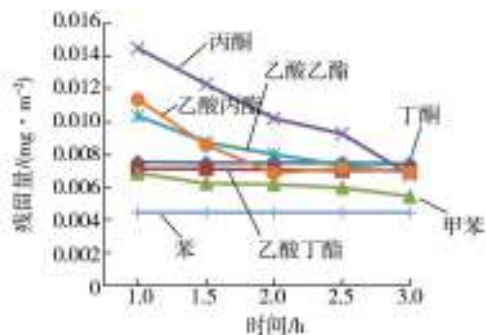


图4 表印油墨不同干燥时间表印的残留量

Fig.4 The residual quantity at different drying time

3 结语

进行凹版溶剂性油墨风险因子的检测时,检出乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、苯、甲苯、二甲苯、丙酮、丁酮等物质;研究显示有机溶剂在塑料薄膜BOPP膜上的溶剂残留随着时间的增加而呈现出残留量逐渐减小的趋势,随着印刷墨层厚度的增加而呈现出残留量逐渐增加的趋势。该品牌凹印油墨在有机溶剂残留总量以及单一溶剂残留均未超标,但不排除存在其他有机溶剂残留但未检出的情况。

文中详细的研究了对人体有很大程度危害的有机溶剂苯类、酯类、酮类在以塑料薄膜为基材时,在不同厚度条件、不同时间条件下的挥发情况。为塑料包装印刷在墨层厚度、干燥时间的控制上提供科学依据,为食品相关材料风险监控标准的制定和修正提供数据依据。

参考文献:

[1] 王利兵,于艳军,李宁涛,等.我国食品包装现状及对策分析[J].包装工程,2007,28(8):223—225.
WANG Li-bing, YU Yan-jun, LI Ning-tao, et al. Status and Countermeasures of Food Packaging Standards in China[J].

Packaging Engineering, 2007, 28(8): 223—225.

- [2] 郝倩,苏荣欣,齐崑,等.食品包装材料中有害物质迁移行为的研究进展[J].食品科学,2014,35(21):279—286.
HAO Qian, SU Rong-xin, QI Wei, et al. Review of Current Knowledge on the Migration of Harmful Substances from Food Packaging Materials[J]. Food Science, 2014, 35(21): 279—286.
- [3] 高松,王志伟,胡长鹰,等.食品包装油墨迁移研究进展[J].食品科学,2012,33(11):317—322.
GAO Song, WANG Zhi-wei, HU Chang-ying, et al. Research Progress in Ink Migration from Packaging Materials to Foods and Food Stimulants[J]. Food Science, 2012, 33(11): 317—322.
- [4] European Printing Ink Group. Comprising Packaging Ink Raw Materials Applied to the Non-food Contact Surface of Food Packaging—version January 2011[S/OL].(2011-01-11)[2011-05-10]. http://cepe-myeteam.eudata.be/EPUB/easnet.dll/GetDoc APPL=1&DAT_IM=10450B&DWNLD=011-01-11%20Inventory_List.pdf.
- [5] European Printing Ink Group. Good Manufacturing Practices for the Production of Packaging Inks Formulated for Use on the Non-food Contact Surfaces of Food Packaging and Articles Intended to Come into Contact with Food[S/OL].(2005-10-24)[2011-05-10]. http://cepe-myeteam.eudata.be/EPUB/easnet.dll/GetDoc APPL=1 & DAT_IM=1017E4 & DWNLD=GMP_Packaging_Inks_March%202009%20final.pdf.
- [6] European Printing Ink Group. Guideline on Printing Inks Applied to the Non-food Contact Surface of Food Packaging Materials and Articles—17April 2008[S/OL].(2009-09-21)[2011-05-10]. http://cepe-myeteam.eudata.be/EPUB/easnet.dll/GetDoc APPL=1&DAT_IM=1023D2&DWNLD=2009-09-21%20EuPIA%20Guideline%20for%20Food%20Packaging%20Inks.pdf
- [7] 陈艳彬,周围.顶空-气相色谱法测定塑料食品包装袋中6种苯系物残留量[J].品科技,2008,33(12):298—300.
CHEN Yan-bin, ZHOU Wei. Determination of 6 Kinds of Benzene Substances in Plastic Food[J]. Food Science And Technology, 2008, 33(12): 298—300.
- [8] 赵文良,巩余禾.顶空气相色谱法测定复合食品包装袋的溶剂残留[J].中国卫生检验杂志,2008,18(12):2540—2542.
ZHAO Wen-liang, GONG Yu-he. Determination of Residual Organic Solvents in Composite Laminated Food Packaging Bag by Head-space Gas Chromatography[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008, 18(12): 2540—2542.
- [9] 李伟,许华,常宇文.顶空-气相色谱法同时测定塑料食品包装袋中11种有机溶剂残留量[J].化学试剂,2007,29

(下转第170页)

- Dynamic Characteristic of Printing Press Paper Transferring System Based on Experimental Modal Analysis[C]// Proceedings of International Technology and Innovation Conference, 2009:1—6.
- [14] 冯彩霞. 基于有限元理论的滚筒空档冲击墨杠分析与滚筒优化[D]. 西安:西安理工大学, 2009.
- FENG Cai-xia. The Analysis of Streaks of Impression Cylinder Gap Impact and Optimization of Impression Cylinder Based On Finite Element Theory[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2009.
- [15] 张凯乐, 黄颖为, 薛凤梅. PZ1650 橡皮滚筒受力分析的研究[J]. 包装工程, 2009, 30(3):55—57.
- ZHANG Kai-le, HUANG Ying-wei, XUE Feng-mei. Force Analysis of Blanket Cylinder of PZ1650 Printing Machine[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(3):55—57.

(上接第 160 页)

- (8):481—482.
- LI Wei, XU Hua, CHANG Yu-wen. Determination of 11 Kinds of Solvent Residues in Plastic Food Packing Material by Headspace Gas Chromatography[J]. Chemical Reagent, 2007, 29(8):481—482.
- [10] 熊中强, 王利兵, 李宁涛. 气相色谱法测定高分子食品包装材料中抗氧化剂的残留量[J]. 色谱, 2011, 29(3):273—276.
- XIONG Zhong-qiang, WANG Li-bing, LI Ning-tao. Determination of Antioxidant Residues in Polymer Food Package Using Gas Chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2011, 29(3):273—276.
- [11] ALIN J, HAKKARAINEN M. Type of Polypropylene Material Significantly Influences the Migration of Antioxidants from Polymer Packaging to Food Simulants During Microwave Heating[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(2):1084—1093.
- [12] ALIN J, HAKKARAINEN M. Migration from Polycarbonate Packaging to Food Simulants During Microwave Heating[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(8):1387—1395.
- [13] ANDREEV Y A, CHERNOV' YANTS M S. Gas Chromatographic Determination of Polychlorophenols after Derivatization with Monochloroacetic Anhydride[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2010, 65(10):1021—1028.
- [14] AZNAR M, CANELLAS E, NER N C. Quantitative Determination of 22 Primary Aromatic Amines by Cation-exchange Solid-phase Extraction and Liquid Chromatography-mass Spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(27):5176—5181.
- [15] LORENZINI R, FISELIER K, BIEDERMANN M, et al. Saturated and Aromatic Mineral Oil Hydrocarbons from Paperboard Food Packaging: Estimation of Long-Term Migration from Contents in the Paperboard and Data on Boxes from the Market[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2010, 27(12):1765—1774.

(上接第 165 页)

- [12] 高建昌, 郭广君, 国艳梅, 等. 平台扫描仪结合 Image J 软件测定番茄叶面积[J]. 中国蔬菜, 2011(2):73—77.
- GAO Jian-chang, GUO Guang-jun, GUO Yan-mei, et al. Measuring Plant leaf Area by Scanner and Image J Software[J]. China Vegetables, 2011(2):73—77.
- [13] 冯爱芬, 张永久. 应用 Image J 软件进行图像处理统计织物孔隙率[J]. 针织技术, 2015(1):9—11.
- FENG Ai-fen, ZHANG Yong-jiu. Application of Image J Software for Image Processing and Fabric Porosity Analyzing[J]. Fabric Technology, 2015(1):9—11.
- [14] 刘智, 王玲玲, 周卫东, 等. 用 Image J 分析水稻胚乳淀粉粒表面几何特征的方法[J]. 电子显微学报, 2011, 30(4-5):466—471.
- LIU Zhi, WANG Ling-ling, ZHOU Wei-dong, et al. The Surface of the Geometric Characteristics Analysis for Rice Endosperm Starch Granules by Using Image J[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2011, 30(4-5):466—471.
- [15] SHEN H, OPPENHEIMER S M, DUNAND D C, et al. Numerical Modeling of Pore Size and Distribution in Foamed Titanium[J]. Mechanics of Materials, 2006, 38(8-10):933—944.
- [16] MANDELBROT B B. The Fractal Geometry of Nature[M]. New York: W H Freeman and Company, 1982.