

食品包装

UV 油墨光引发剂在食品包装材料中的残留分析

张鹏飞, 王建清, 王玉峰, 王猛, 丁华

(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: **目的** 研究 UV 油墨光引发剂在食品包装材料中的残留行为。**方法** 以 2 种常用的 UV 油墨光引发剂 EDB 和 907 为研究对象, 分别以 PET 薄膜和铜版纸为承印材料, 通过 IGT 印刷适性仪控制印刷膜层厚度, IGT UV 干燥器控制紫外光固化时间, 研究光照能量、墨层厚度和油墨浓度对光引发剂在食品包装材料中残留的影响。**结果** 光引发剂残留量会随着光照能量的增加而减少, 随着墨层厚度增加而增加。对于 PET 薄膜, 油墨含量高时光引发剂的残留量比油墨含量低时大, 而铜版纸结果相反, 油墨含量高时光引发剂的残留量较小。**结论** 在实际 UV 油墨印刷中, 应提高光照能量, 对于不同的承印材料应采用含量不同的油墨, 以减少光引发剂的残留, 降低其迁移风险, 增加食品包装的安全性。

关键词: 光引发剂; UV 油墨; 残留量; 包装材料

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)15-0089-06

Residues of UV Ink Photoinitiators in Food Packaging Materials

ZHANG Peng-fei, WANG Jian-qing, WANG Yu-feng, WANG Meng, DING Hua

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

ABSTRACT: It aims to study the residual behavior of UV ink photoinitiators in food packaging materials. With the two commonly used photoinitiators EDB and 907 as objects of study and PET film and art paper as substrates, thickness of printing film was controlled by IGT printability tester and polymerization time of ultraviolet light was controlled by IGT UV dryer. The effect of light energy, ink thickness and ink density on residual photoinitiators in food packaging materials was investigated. The results showed that the amount of residual photoinitiators decreased as light energy increased but grew as ink thickness became bigger. For PET film, residues in high-density ink were higher than those in low-density ink. Conversely, for art paper, residues were less in high-density ink. In conclusion, light energy should be increased in practical UV ink printing. Inks of different densities should be applied to different substrates so as to reduce residual photoinitiators, lower the risk of transition, and improve the safety of food packaging.

KEY WORDS: photoinitiators; UV ink; residues; packaging materials

紫外光固化油墨 (UV 油墨) 通过紫外光直接固化, 本身不含有挥发性有机化合物 (VOC), 接近

零排放, 在环保方面优势突出, 且有固化速度快、承印物广泛、印刷适性好等优点, 在食品包装领域

收稿日期: 2015-10-20

基金项目: 国家科技支撑计划 (2015BAD16B05); 国家质检总局科技计划项目 (20143414); 天津食品安全低碳制造协同创新中心

作者简介: 张鹏飞 (1989—), 男, 河南人, 天津科技大学硕士生, 主攻包装材料与技术。

通讯作者: 王建清 (1953—), 男, 湖南人, 天津科技大学教授、博导, 主要研究方向为包装材料与技术。

得到了广泛应用^[1-4]。近年来的研究发现UV油墨固化完成后,残留的光引发剂在一定条件下可以通过化学迁移或者物理接触污染包装内的食品,从而对人体健康造成潜在危害^[5-8]。Sagtatini^[9]等提出了对饮料外包装中5种光引发剂的残留分析方法,首次证明饮料中光引发剂残留来源于包装材料表面的印刷油墨。Rhodes^[10]等人用小鼠进行的毒理学试验结果表明,光引发剂增加了小鼠患肝细胞腺瘤和组织细胞肿瘤的风险,具有一定的生殖毒性,对皮肤也有接触性伤害。Hsieh^[11]等人的研究表明,光引发剂二苯甲酮会引起雌激素受体的反应从而导致尿道下裂。Hee-Kyung Jeon^[12]等人的试验证明含BP成分防紫外线的护肤品中对皮肤的新陈代谢会造成一定的伤害。

2005年,意大利食品部门在雀巢婴儿配方奶粉内检测出光引发剂2-异丙基硫杂蒽酮(ITX)成分,2011年比利时出口德国的冷冻细面条检出了二苯甲酮(BP),迁移量高达1747 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[3],2009年3月欧盟食物链和动物健康常务委员会(EFSA)制定了印刷油墨食品包装的最大迁移限量,规定食品包装印刷油墨材料内的4-MBP(4-甲基二苯甲酮)及BP总的迁移极限值须低于600 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[13]。随着国外这类食品安全事件的不断报道,发达国家越来越重视光引发剂的污染问题^[14]。我国也制定了关于二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮残留量检测方法的技术标准^[15-16]。

文中课题组通过前期对我国市场上常用的UV油墨进行检测,发现光引发剂EDB(4-二甲氨基苯甲酸乙酯)和光引发剂907(2-甲基-4'-(甲硫基)-2-吗啉基苯丙酮)使用较为广泛,而目前还鲜见关于这2种光引发剂的研究。文中以光引发剂EDB和907为研究对象,分别以PET薄膜和铜版纸为承印材料,通过IGT印刷适性仪控制印刷膜层厚度,IGT UV干燥器控制紫外光固化时间,对光照能量、墨层厚度和油墨含量对光引发剂在食品包装材料中残留的影响进行了研究。

1 实验

1.1 材料与仪器

材料:光引发剂EDB(99%),Alfa Aesar公司(上海);光引发剂907(99%),J&K公司(北京);UV油墨,天津东洋油墨有限公司;甲醇、乙腈、

正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷(色谱纯)、二缩三丙二醇二丙烯酸酯,天津元立化工有限公司;PET薄膜(0.45 μm),海耀塑料包装厂;铜版纸(定量130 g/m^2),由印刷实验室提供。

仪器:GC-2010气相色谱仪配备质谱仪和FID检测器,日本岛津仪器公司;自动进样器AOC-5000,日本岛津仪器公司;分析天平AR2130,梅特勒-托利多仪器有限公司;Rainin移液枪,美国RAININ(瑞宁)公司;KH-600DB数控超声波清洗器,昆山禾创超声仪器有限公司;IGT印刷适性仪,IGT Testing Systems 公司;IGT UV干燥器Aktiprint Mini,TECHNIGRAF GmbH公司;注墨器,Unipack.Ru公司;切纸刀,四川长江造纸有限责任公司。

1.2 方法

1)光引发剂标准溶液的配制。分别称取EDB和907标准品各100 mg于100 mL棕色容量瓶中,用正己烷定容至刻度,配制成质量浓度为1000 mg/L 的标准物质储备液,根据实验所需质量浓度在使用时稀释即可,储备液在4 $^{\circ}\text{C}$ 下密封避光保存。以色谱峰面积为纵坐标,相应的质量浓度为横坐标绘制标准曲线。

2)GC-MS测试条件的建立。GC-MS测试条件,色谱条件:分析柱为DB-5MS石英毛细管柱(30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$);载气为氮气(99.999%);流速为1 mL/min ;进样口温度为270 $^{\circ}\text{C}$;分流进样,分流比为5:1;进样量为1 μL 。升温程序设置为初始温度90 $^{\circ}\text{C}$,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至270 $^{\circ}\text{C}$,保持5 min。质谱条件为离子阱;离子化的方式为EI;离子源的温度为250 $^{\circ}\text{C}$;接线口温度为250 $^{\circ}\text{C}$;扫描方式为全扫描;扫描范围质荷比为35~400。

3)试样的制作。取定量的UV油墨,加入稀释剂TPGDA(二缩三丙二醇二丙烯酸酯)稀释,配制不同质量浓度的油墨。通过称量IGT注墨器每挤出的0.5 mL油墨的质量,求取所配置油墨的质量密度,取5次测量结果的平均值。将PET薄膜和铜版纸裁剪成4.5 $\text{cm} \times 25 \text{ cm}$ 的长条状,通过IGT注墨器控制注墨量,调节IGT印刷适性仪的印刷压力,印制相同墨层厚度、不同墨层厚度的PET薄膜试样、铜版纸试样,用IGT UV干燥器进行光照干燥,紫外灯功率为500 W,传送带转速为10 r/min ,通过控制光照次数来制作不同光照能量的试样。通过对试样印刷前后的称量及印刷面积的测量,计算得出PET薄

膜的墨层厚度约为1 μm，铜版纸的墨层厚度约为3.1 μm。分别在PET薄膜和铜版纸上涂布一定质量浓度的光引发剂，自然晾干后作为测试加标回收率试样使用。

4) 试样处理。UV光照干燥后样品裁剪成3 mm×3 mm的碎片，准确称取0.5 g置于具塞锥形瓶中，加入20 mL溶剂，超声提取一定时间后，用0.45 μm有机滤膜过滤，滤液上机检测。

5) 超声提取。用控制变量法进行超声提取。对其中一些固定组合进行测试，具体提取条件见表1。

表 1 超声提取条件

Tab.1 Ultrasonic extraction conditions

影响 因素	超声溶剂	超声 时间/min	超声 功率/W	超声 温度/℃
溶剂	正己烷、甲醇、 乙酸乙酯、乙 腈、二氯甲烷	30	600	30
时间	二氯甲烷	10, 20, 30 40, 50, 60	600	30
功率	二氯甲烷	60	300, 360, 420 480, 540, 600	30
温度	二氯甲烷	60	600	20, 25, 30, 35, 40

2 结果与分析

2.1 光引发剂的标准曲线

EDB 和 907 这 2 种光引发剂的线性回归方程分别为 $y=138182.333x-62065.228$ ， $y=73645.49x-9802.210$ ，相关系数分别为 0.999，0.998，检出限分别为 0.012 和 0.005 mg/L，定量限分别为 0.039 和 0.017 mg/L，线性范围均为 0.5 ~ 100 mg/L。可以看出，2 种光引发剂的标准曲线都具有很好的线性关系。

2.2 检测方法的回收率和精密度

为了验证检测方法的准确性，分别在PET薄膜和铜版纸上，对2种光引发剂进行加标实验，每个加标水平进行3次平行测定，结果见表2，可以看出，加标回收率在83.3%~95.1%之间，表明该方法具有较高的准确性。

表 2 加标回收率

Tab.2 Indexed recovery %

材料	光引发剂	加标质量浓度	
		5 mg/L	10 mg/L
PET 薄膜	EDB	92.3±5.36	95.1±4.56
	907	91.5±4.31	93.5±4.76
铜版纸	EDB	85.2±3.89	89.1±4.25
	907	83.3±3.31	89.2±5.21

对质量浓度分别为1 mg/L和10 mg/L的光引发剂在同一天平行测定5次（每间隔2 h测1次），计算方法的日内精密度，质量浓度为1 mg/L的EDB和907的日内精密度分别为1.46%和1.38%，质量浓度为10 mg/L的EDB和907的日内精密度分别为3.36%和3.05%。再连续测定3 d，每天进3针，计算方法的日间精密度，质量浓度为1 mg/L的EDB和907的日间精密度分别为2.61%和2.34%，质量浓度为10 mg/L的EDB和907的日间精密度分别为2.80%和1.80%，可以看出，日内、日间测试的相对标准偏差(RSD)均在5%以下，表明该方法具有较高的精密度。

2.3 影响超声提取效率的因素分析

准确测定光引发剂在包装材料中的残留量，提取条件至关重要，实验以 PET 印刷薄膜为对象，研究了溶剂种类、超声提取时间、超声提取功率和提取温度 4 个因素对光引发剂提取效率的影响，具体提取条件见表 1。

以每个条件下结果的最小值为 1，其他结果与其比值作为纵坐标，结果见图 1。

从图1a可明显看出非极性的正己烷对2种光引发剂的提取效率最低，而在乙腈、乙酸乙酯、甲醇和二氯甲烷这4种极性溶剂中，由于二氯甲烷与光引发剂的极性相近，根据相似相溶原理，所以二氯甲烷对光引发剂的提取效率最高。从图1b可以看出，光引发剂907和EDB在提取时间60 min时的提取效率分别为10 min时的2.2倍和2.6倍。由图1c可知，不同的超声功率下光引发剂的提取效率差别较小，效率最高的为600 W，较300 W提高近1.2倍。由图1d可知，30 ℃条件下的提取效率明显高于其他温度，较其他温度提高1.3~1.5倍。

2.4 紫外光照射次数

油墨质量浓度为 3.43 g/mL，PET 薄膜印刷油

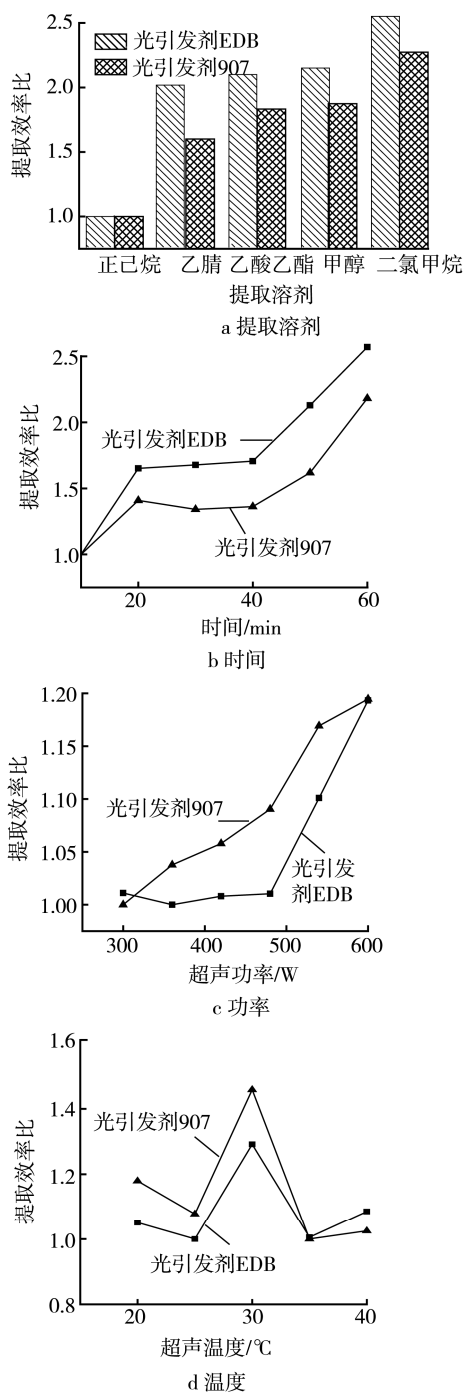


图1 影响超声提取效率的因素

Fig.1 Factors influencing the efficiency of ultrasonic extraction

墨厚度约为 $1\ \mu\text{m}$, 铜版纸印刷油墨厚度约为 $3.1\ \mu\text{m}$ 。光照次数对光引发剂残留量的影响见图2。

从图2可明显观察到随光照能量的增加, 光引发剂残留量呈现减少的趋势。对比相同印样光照1次和光照7次墨层中EDB和907的残留量, PET薄膜、铜版纸中907的残留量下降的幅度分别达44.7%, 53.5%, 而EDB的下降幅度分别为31.2%, 40.4%, 这主要是因为907是高活性光引发剂, 吸收波长范

围较广, 反应效率高。

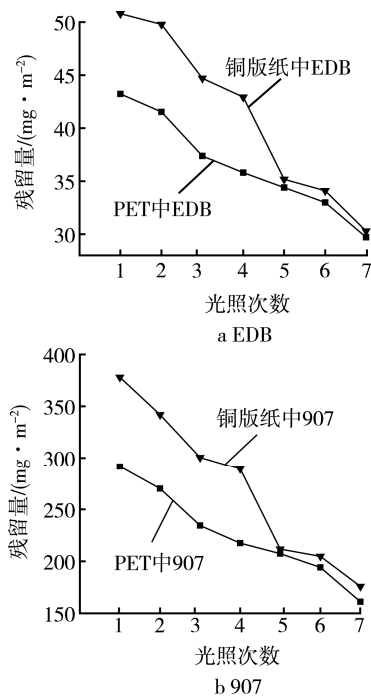


图2 光照次数对EDB残留量的影响

Fig.2 Effect of light cycles on the residue of photoinitiators

在墨层厚度、光照次数相同的条件下, 对比2种试样墨层中光引发的残留量, 发现PET中光引发剂907和EDB的残留量比铜版纸中的要小, 这主要是因为铜版纸自身的纤维结构和表面的涂料, 使油墨更容易通过孔隙向铜版纸内部渗透, 且铜版纸不透明, 紫外光不易照射到纸张内部, 残留在纸张内部的光引发剂无法反应, 造成铜版纸试样中残留量较高; PET塑料表面光滑, 光引发剂短时间内无法渗到薄膜内部, 使其更多地暴露在紫外光下, 与活性单体反应的量也就更多, 因此, 残留量相比于铜版纸较低。

2.5 油墨质量浓度和墨层厚度

使用注墨器控制添加油墨的体积来控制墨层厚度。该实验配制2种不同密度的油墨, 研究相同墨层厚度下不同质量浓度油墨的光引发剂的残留情况。经测定该实验用油墨的质量浓度分别为 $3.53\ \text{g/mL}$, $3.43\ \text{g/mL}$ 。

由图3—4可以看出随着注墨量的增加, 光引发剂EDB和907的残留量也在增加, 这主要是因为随着墨层厚度的增加, 紫外光的穿透力有限, 墨层表面固化后, 下层油墨难以固化; PET中高质量浓度油墨的残留量比低质量浓度的高, 而铜版纸则相反, 低质量浓度油墨的残留量较高质量浓度的残留量

低一些,这主要是因为包装材料的结构不同造成的,PET表面光滑致密,而铜版纸为疏松的纤维结构和涂料,油墨的渗透能力不同。

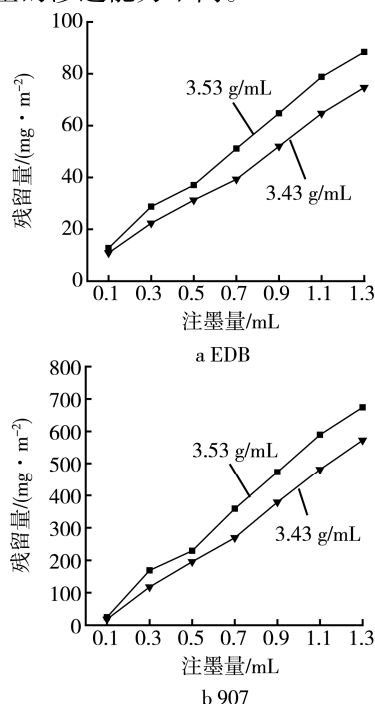


图 3 PET 薄膜中光引发剂残留
Fig.3 Residual photoinitiators in PET film

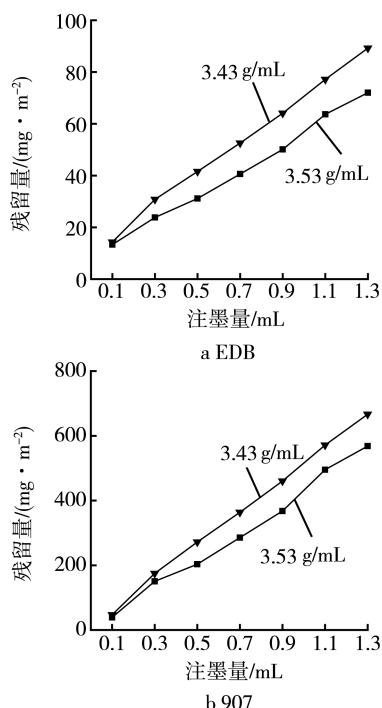


图 4 铜版纸中光引发剂的残留
Fig.4 Residual photoinitiators in art paper

3 结语

光引发剂 EDB 和 907 超声提取条件为提取溶

剂二氯甲烷、温度 30 ℃、时间 60 min、功率 600 W。光引发剂残留量随光照能量的增加而减少,随着墨层厚度增加而增加。对于 PET 薄膜,油墨质量浓度高时光引发剂的残留量比油墨质量浓度低时大,而铜版纸结果相反。在实际 UV 油墨印刷中,应提高光照能量,对于不同的承印材料采用不同的油墨质量浓度,以减少光引发剂的残留,降低其迁移风险,增加食品包装的安全性。

参考文献:

- [1] 李中皓,唐纲岭,王庆华,等.超高效液相色谱法测定卷烟包装纸中的二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮[J].现代食品科技,2011,27(10):1276—1280.
LI Zhong-hao, TANG Gang-ling, WANG Qing-hua, et al. Determination of Benzophenone and 4-Methylbenzophenone Residual Content in Cigarette Packing Paper by Ultra Performance Liquid Chromatography[J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(10): 1276—1280.
- [2] 李中皓,李雪,王庆华,等.顶空-气质联用内标法检测印刷油墨中的苯及苯系物[J].现代食品科技,2011,27(5):587—590.
LI Zhong-hao, LI Xue, WANG Qing-hua, et al. Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene (BTEX) in Printing Ink by Headspace-GC/MS with Internal Standard[J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(5): 587—590.
- [3] 刘珊珊,柯玮,范子彦,等.食品接触材料中光引发剂残留及其迁移规律研究进展[J].中国食品卫生杂志,2014,26(5):507—514.
LIU Shan-shan, KE Wei, FAN Zi-yan, et al. Research Progress in Residue Analysis of Photoinitiators in Food Contact Materials and Migration in Food Matrices[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2014, 26(5): 507—514.
- [4] 韩伟,于艳军,李宁涛,等.食品接触材料表面印刷油墨中光引发剂的高效液相色谱-串联质谱法检测和迁移研究[J].分析化学,2011,39(9):1387—1393.
HAN Wei, YU Yan-jun, LI Ning-tao, et al. Determination and Migration Study of Six Photoinitiators in Printing Inks Used for Food Contact Materials by High Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(9): 1387—1393.
- [5] 罗世鹏,吴泽颖,祝惠惠,等.高效液相色谱法测定干性食品模拟物中 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮的迁移量[J].食品安全导刊,2015,21(8):110—111.
LUO Shi-peng, WU Ze-ying, ZHU Hui-hui, et al. Determination of Simulants 2-hydroxy-4-n-octyloxy Benzophenone in Dry Food Migration by HPLC[J]. China Food Safety Magazine, 2015, 21(8): 110—111.
- [6] 王楠,胡长鹰,李丹,等.微波条件下二苯甲酮与 1-

- 羟基环己基苯基甲酮从微波纸向 Tenax 中的迁移规律[J]. 食品科学, 2013, 24(3): 41—45.
- WANG Nan, HU Chang-ying, LI Dan, et al. Migration of Benzophenone and 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketone from Microwave Paper to Tenax under Microwave Heating[J]. Food Science, 2013, 24(3): 41—45.
- [7] 孟哲, 廖询, 孙丹丹, 等. 食品包装材料上油墨中残留烷基苯成分分析及其迁移性的 GC-MS 研究[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(6): 1039—1042.
- MENG Zhe, LIAO Xun, SUN Dan-dan, et al. Analysis of Alkyl Benzenes in Ink on Food Packaging Materials and Its Migration by Gas Chromatography Mass Spectrometry[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2007, 28(6): 1039—1042.
- [8] EFSA. Opinion of the Scientific Panel of Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food at a Request from the Commission Related to 2-isopropyl Thioxanthone (ITX) and 2-ethylhexyl-4-dimethylamino Benzoate (EHDAB) in Food Contact Materials[EB/OL]. (2014-03-06) [2015-10-07]. <http://www.efsa.eu.int/science/afc/afcopinon/catinindexen.html>.
- [9] SAGRATINI G, CAPRIOLI G, CRISTALLI G, et al. Determination of Ink Photoinitiators in Packaged Beverages by Gas Chromatography-mass Spectrometry and Liquid Chromatography-massspectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2008(2): 213—220.
- [10] RHODES M C, BUCHER J R, PECKHAM J C, et al. Carcinogenesis Studies of Benzophenone in Rats and Mice[J]. Food and Chemical Toxicology, 2007, 45(5): 843—851.
- [11] HSIEH M H, GRANTHAM E C, LIU B, et al. In Utero Exposure to Benzophenone-2 Causes hypospadias Through an Estrogen Receptor Dependent Mechanism[J]. The Journal of Urology, 2007(4): 1637—1742.
- [12] JEON H K, SAILENDRA N S, KIM Y J. Toxicokinetics and Metabolisms of Benzophenone-type UV Filters in Rats[J]. Toxicology, 2008(2): 89—95.
- [13] European Commission Health and Consumers Directorate General. Standing Committee on the Food Chain and Animal Health Section Toxicological Safety Conclusions of the Meeting[EB/OL]. (2006-06-06) [2015-10-07]. <http://www.food.gov.uk/science/surveillance/fsisbrabch2006/fsis1806>.
- [14] 张居舟, 李静, 何俊, 等. 基于凝胶渗透色谱-气相色谱串联质谱法的食品包装印刷油墨中光引发剂的测定[J]. 中国印刷与包装研究, 2014, 6(6): 118—123.
- ZHANG Ju-zhou, LI Jing, HE Jun, et al. Determination of Photoinitiators in the Printing Inks Used in Food Plastic Packaging Materials with GPC-GC-MS/MS Method[J]. China Printing and Packaging Study, 2014, 6(6): 118—123.
- [15] SN/T 3388—2012, 食品接触材料高分子材料食品模拟液中二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮的测定高效液相色谱法[S].
- SN/T 3388—2012, Food Contact Materials-Polymer-Determination of Benzophenone and 4-methylbenzophenone in food Simulants-High Performance Liquid Chromatography[S].
- [16] SN/T 3551—2013, 食品接触材料纸、再生纤维材料二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮的测定 GC-MS 法[S].
- SN/T 3551—2013, Food Contact Materials Paper Regenerated Fibre Determination of Benzophenone and 4-methylbenzophenone Gas Chromatography-mass Spectrometer[S].