

# 食品包装油墨迁移研究进展

高松<sup>1,2</sup>, 王志伟<sup>2,3,\*</sup>, 胡长鹰<sup>2,4</sup>, 王雷<sup>2,3</sup>, 李丹<sup>2,4</sup>

(1.江南大学机械工程学院, 江苏 无锡 214122; 2.广东省产品包装与物流普通高校重点实验室, 广东 珠海 519070;  
3.暨南大学包装工程研究所, 广东 珠海 519070; 4.暨南大学食品科学与工程系, 广东 广州 510632)

**摘要:** 食品安全越来越受到广泛关注, 包装材料中油墨引起的食品质量问题频频发生, 本文论述国内外包装油墨安全相关的法规及要求, 总结国内外油墨迁移研究现状, 为今后的食品包装油墨安全提供法律依据和实验指导。

**关键词:** 食品包装; 油墨; 迁移

## Research Progress in Ink Migration from Packaging Materials to Foods and Food Stimulants

GAO Song<sup>1,2</sup>, WANG Zhi-wei<sup>2,3,\*</sup>, HU Chang-ying<sup>2,4</sup>, WANG Lei<sup>2,3</sup>, LI Dan<sup>2,4</sup>

(1. College of Packaging Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;  
2. Key Laboratory of Product Packaging and Logistics for Guangdong Higher Education Institutes, Zhuhai 519070, China;  
3. Packaging Engineering Institute, Jinan University, Zhuhai 519070, China;  
4. Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

**Abstract:** Food safety has been widely concerned, and food safety problems caused by ink from packaging materials have frequently taken place. In this paper, the regulations and requirements of packaging inks for foods are discussed and the situation of ink migration from packaging material to food and food stimulants is summarized with the aim of providing a legal basis and experimental guidance for future research.

**Key words:** food packaging; ink; migration

中图分类号: TS206.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)11-0317-06

油墨是食品包装印刷的重要组成部分, 在完成信息传递的同时, 本身也含有大量有毒有害物质, 其中包括: 重金属、残留溶剂、有机挥发物以及多环芳烃等, 这些物质通过物理化学作用进入食品不但影响食品的风味, 更会危害到人体健康。2005年11月份意大利有关部门检测出雀巢婴儿牛奶中有包装盒印刷油墨中的微量感光化学物质——异丙基硫杂蒽酮(ITX)的存在, 德国等其他欧洲国家也发现不同的饮料中有此物质的微量残余。2006年甘肃某食品厂生产的薯片被来自包装袋印刷油墨中的溶剂苯污染引起很浓的怪味。而这几年国内涌现的各式烧饼店所用包装纸袋的油墨一般都比较差的含苯工业油墨, 装烧饼时会有强烈的刺激性气味, 长期食用会对健康构成威胁, 甚至致癌。2009年3月, 欧洲食品安全局(EFSA)表示, 早餐麦片的包装袋所用印刷油墨中含有4-甲基二苯甲酮, 如果儿童过多的食用被

这种有毒物质污染的麦片可能会致癌, 此前已经有几个国家召回这种麦片。这些事故均是油墨中有毒有害物质的迁移现象造成的, 这也促使人们开始关注油墨安全及其迁移研究。

## 1 油墨迁移机理

油墨迁移是指油墨成分透过或穿过承印物接触到另一张、另一面或另一层承印物上, 或该包装内的商品上。主要是由于油墨中迁移成分的分子结构性、连结料树脂分子的极性、印品贮存环境的温度和湿度及静电现象、塑料印刷基材本身的分子特性、印刷后期的残留溶剂和塑料增塑剂等共同作用的结果。当承印物以塑料为主时, 某些低相对分子质量( $< 1000$ )物质穿过高聚物非晶区链段间的空隙, 产生迁移现象。温度越高, 无论是油墨成分分子、薄膜中的高分子, 或是其他如

收稿日期: 2011-05-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(21077045); “十一五”国家科技支撑计划项目(2009BADB9B04-01);

中央高校基本科研业务费专项(21611360; 21611460); 暨南大学创新基金资助项目

作者简介: 高松(1984—), 男, 博士研究生, 研究方向为食品与药品包装。E-mail: mails@foxmail.com

\*通信作者: 王志伟(1963—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品与药品包装、运输包装。E-mail: wangzw@jnu.edu.cn

水分、残留溶剂等,都会发生剧烈的热运动,迁移就会越严重;湿度越大,水分就越多,油墨成分晶体的分解受水的作用就越严重,迁移量也就越大<sup>[1]</sup>。而承印物以纸张为主体时,因纸张是以纤维为主体的多相(固、液、气)结构物质,是由纤维和添加物料复杂的缠绕交织、填充和吸附而成的一种网状构造体,油墨成分在纸张上的迁移则是以吸收、渗透为主,主要取决于印刷压力和纸张纤维毛细管的数量与大小<sup>[2]</sup>。广义上讲,油墨进入内装食品的方式除了接触迁移,污染物还可通过气相传质和外包装印制时的背面蹭脏。

## 2 国内外包装油墨安全相关法规

欧洲国家对食品包装要求颇为严格,建立了较为完善的法规体系,食品包装材料具有明确的范围和定位,对包装材料的管理与对食品添加剂、食品本身的管理一起构成了对食品安全的全面管理。在欧盟议会和理事会1935/2004/EC号框架规则中,对于与食品接触的材料和物质做出规定,这些材料和物质无论是印刷或非印刷的,均不允许以下成分转移到食品上:危害人身健康、引起食品成分发生有害的变化、对感觉器官造成不好的影响的成分<sup>[3]</sup>。但目前对用于食品包装的印刷油墨尚无特定的法规,在生产过程中只能借用相近技术领域的规范,最重要的依据是关于与食品接触的塑料和物品的2002/72/EC号指令,其中不仅规定了总的迁移极限值为60mg/kg或10mg/dm<sup>2</sup>,而且也规定了迁移极限值和日用品中单个材料最高允许的残留量。在塑料包装中,印刷油墨层也作为包装的一部分而受到此指令的约束,但该指令只适用于塑料材料,并且不包括只在油墨中出现的成分。而2007/42/EC号指令规定再生纤维素膜的印刷面不能直接接触食品<sup>[4]</sup>。

欧洲印刷油墨组织是一个代表着近90%欧洲油墨制造者的非盈利性组织,对包装印刷油墨提出3个技术性文件。一是选择制造包装油墨的原料的要求,将其分为添加剂、色料、高分子树脂和溶剂与能量固化单体四大类,并列出了可用物质以及限制了某些物质的使用成分,意在避免有害物质危害人体并迁移进入食品<sup>[5]</sup>;二是生产包装油墨的良好生产管理规范指南<sup>[6]</sup>其中包括了从人员培训到原料选择、生产、发货及货品追踪等供应链,来避免人为或非人为使用危害人身健康的油墨成分。这在2023/2006/EC欧盟食品接触材料生产管理规范法规中也有涉及,并且该法规还有单独针对印刷油墨的附件,规定非直接接触食品的包装油墨不能从印刷面转移到食品接触面。但这些并不是针对油墨制造商的具体义务;三是提出了测定非接触食品的包装印刷油墨的条件<sup>[7]</sup>。其中包括油墨原料对迁移的影响,并规定了不同印刷条件下迁移测试样本的制备和贮存条件的选择,以

及针对塑料或纸张为基材时如何选择不同的测试方法和模拟物。虽然这些技术性文件不具有法律效力,但在对油墨安全的改进有着积极的作用。

欧洲标准(EN)是按参加国所承担的共同义务,通过此标准将赋予某成员国的有关国家标准以合法地位,或撤销与之相对立的某一国家的有关标准。也就是说各成员国的国家标准必须与EN保持一致。虽然还没有专门针对油墨迁移的标准,但EN 14338规定用改良聚苯醚(Tenax/MPPO)作为模拟物测定从纸和纸板向接触食品迁移的条件,这也是测定纸张包装印刷油墨向固体食品迁移的一个重要参考标准。而塑料包装印刷油墨的迁移则可以借鉴EN 1186选择合适测试条件和测试方法以测试与食品接触的塑料在食品模拟物和测试介质中的全迁移和EN 13130选择合适测试条件和测试方法以测定与食品接触的塑料在食品模拟物和测试介质中的特定迁移。欧盟各成员国为了扫除贸易障碍,在油墨迁移方面未见有设立专门的法令法规,统一遵循欧盟立法。

REACH是2007年6月1日起欧盟议会和欧盟理事会正式实施的《关于化学品注册、评估、许可和限制制度》法规的英文词头的组合缩写(其中,R(Registration,注册)、E(Evaluation,评估)、A(Authorization,许可)、CH(Chemicals,化学品)),目的是保证目前世界上使用的3万种化学品符合环保要求。凡进口或者在欧洲境内生产的化学品,每年数量超过1t者,都必须通过注册、评估、授权和限制等一组综合程序,以更准确更简单地识别化学品的成分来达到确保环境和人体安全的目的。该法规列有注册、评估、授权、限制等几大项的内容,要求化学品(进口或生产的)都必须有一个列明化学成分的登记档案,并说明制造商如何使用这些化学成分以及对其毒性的评估。法规中明确指出,构成混合材料中的每个单位成分的材料必须分开注册<sup>[8]</sup>。那么,包装印刷油墨、亮光油等混合材料只能用已经预注册、在规定限期内注册或使用规定授权的材料制作而成,这意味着油墨成分中某些易于迁移的小分子质量物质将不符合规定而被禁止使用。

2009年,欧盟食物链和动物健康常务委员会制定了含4-甲基二苯甲酮或二苯甲酮的印刷油墨食品包装的最大迁移限量要求,规定食品包装印刷油墨材料内的4-甲基二苯甲酮及二苯甲酮总的迁移极限值必须低于0.6mg/kg。此法规的出台,是欧盟第一次将印刷油墨加入到受特定法规控制的材料和制品内容中,此后,欧盟会逐步加强对包装油墨安全的控制和完善其多种有害成分的特定迁移量和总迁移量的相关要求。

美国明确规定了用于食品或药品包装的油墨类型,不得使用可能含有甲醛、苯、甲苯、二甲苯和甲醇等有害物质油墨。美国FDA在一项专门针对用于食品包

装的再生纤维纸和纸板的草案 21 CFR 176.260 中提到再生纸和纸板包装材料中不应含有任何可能向食品中迁移的有毒物质, 其中提到了油墨成分可能是潜在的迁移有害物质<sup>[9]</sup>。

日本是最讲究包装的国家之一, 但近年来环保的概念深入人心, 使日本在商品包装方面也开始追求简单和绿色。现在日本的食物包装, 尽量采用不污染环境的原料, 凡是食品包装, 必须用醇溶油墨取代甲苯油墨。另外, 儿童食品的包装颜色不能太多, 这也是为了控制油墨使用量, 并且包装内层要有一个隔离膜。《食品卫生法》明确要求, 食品包装不能太多色彩, 而且印制食品包装时一定要使用专门的油墨, 食品包装必须无味。

我国对于油墨安全方面的关注起步较晚, 从 2005 年才开始生产环保油墨, 而 2007 年才开始发布相关标准。2007 年和 2010 年, 相继发布了环保油墨方面的推荐性国家标准 HJT 371—2007《环境标志产品技术要求 凹印油墨和柔印油墨》、HJT 370—2007《环境标志产品技术要求 胶印油墨》和 HJT 567—2010《环境标志产品技术要求 喷墨墨水》, 详细规定了重金属、苯类溶剂、有机挥发物等有毒有害物质的使用和限量要求<sup>[10-12]</sup>。2008 年中国疾病预防控制中心营养与食品安全所根据《中华人民共和国卫生保护法》起草了 GB 9685—2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》<sup>[13]</sup>, 规定了食品容器、包装材料用油墨中多种着色剂的纯度要求, 并限定了油墨中添加剂 1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺/三聚氰胺和甲醛的特定迁移量分别为 30mg/kg 和 15mg/kg, 但对油墨没有具体的要求。

虽然有了一系列环保油墨的生产标准, 但我国目前使用最广泛的仍然是含苯的溶剂型油墨, 无苯无酮的环保油墨仍处在难以推广的尴尬局面。随着国内外几起油墨迁移引发的食品安全问题的发生, 也相继出台了油墨迁移方面的标准。中国轻工业联合会提出了 3 个关于印刷油墨安全要求的轻工业行业标准<sup>[14-16]</sup>, 在 QB/T 2929—2008《溶剂型油墨溶剂残留限量及其测定方法》中规定了溶剂型油墨的溶剂残留限量及其检测方法, 其残留量总和应小于 10mg/m<sup>2</sup>, 苯、甲苯、二甲苯残留量总和应小于 3mg/m<sup>2</sup>; 在 QB 2930.1—2008《油墨重金属限量及其测定方法 第一部分: “可溶性” 重金属》规定了油墨中可溶性元素(镉、砷、钡、镉、铬、铅、汞、硒)的最大限量要求, 样品制备和测定方法; 在 QB 2930.2—2008《油墨重金属限量及其测定方法 第二部分: 铅、汞、镉、六价铬》规定了油墨中铅、镉、汞、六价铬的限量要求, 总含量要小于 100mg/kg。另外, 在中国出入境检验检疫行业标准 SN/T 2201—2008《食品接触材料 辅助材料 油墨中多环芳烃的测定 气相色谱-质

谱联用法》中<sup>[17]</sup>规定了油墨中 16 种多环芳烃的气相色谱-质谱联用检测方法, 但并未给出具体的限量要求。

### 3 国内外包装油墨迁移研究现状

油墨一般是由颜料、连结料和助剂等组成, 一般分为溶剂型油墨、水性油墨、油性树脂油墨和能量固化油墨。虽然现在食品包装提倡使用食品级油墨, 但由于成本及印刷适性等原因传统的溶剂型油墨还大量存在, 溶剂中的苯、甲苯、二甲苯、丁酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、异丙醇等有毒有害物质会残留在包装物上, 随着时间的推移会迁移进内装食品, 使之变质、变味。油墨中所使用的颜料、染料中存在着铅、镉、汞、铬等重金属和苯胺或稠环化合物等物质也会危害人体健康。

Dupakova 等<sup>[18]</sup>测量了捷克 96 种零售食品的包装油墨, 包括了聚乙烯和聚丙烯膜、共挤复合膜、饮料包装纸、聚丙烯杯等包装形式, 对出现的 50 种含量大于 0.001mg/dm<sup>2</sup>的油墨残留溶剂进行了归纳、分类, 指出含量较高的油墨成分种类是光引发剂和增塑剂, 有必要对它们的迁移情况进行深入研究, 而现有的油墨迁移文献也主要关注这两类物质。

紫外光(UV)固化油墨中的光引发剂和稀释单体等都具有毒性且大多是小分子物体, 易于通过包装材料向食品迁移, 从而对人体健康产生潜在的威胁。1997 年, Castle 等<sup>[19]</sup>检测了上百种与包装纸和纸板直接接触的零售食品中光引发剂米氏酮和 4,4'-双(二乙胺基)二苯甲酮及其残留溶剂对二甲氨基二苯甲酮的含量, 指出食品中的此类物质主要是由表印油墨迁移来的, 也存在着从回收纸迁入的情况。Johns 等<sup>[20]</sup>对 UV 油墨中的光引发剂二苯甲酮和模拟墨成分分别经纸板和纸板/PE 复合层在冷冻条件和微波加热条件下向零售食品、土豆条和汉堡的迁移进行了研究, 发现迁移量受温度影响、随温度降低而降低。Papilloud 等<sup>[21-22]</sup>研究了 UV 油墨中 6 种光引发剂和丙烯酸酯在常温下分别向蒸馏水、3% 醋酸、95% 乙醇和异辛烷中的迁移情况, 并探讨其检测方法的有效性。Anderson 等<sup>[23]</sup>于 2003 年检测了 350 种零售纸包装食品的包装 UV 油墨中二苯甲酮向食品迁移的量, 并比较了食品与包装纸的接触方式、接触面积及贮存方式(温度)对迁移量的影响。2008 年 Sanches-Silva 等<sup>[24-25]</sup>建立了奶粉中 UV 油墨用 6 种光引发剂的提取分析方法, 并对此 6 种光引发剂从低密度聚乙烯膜向奶粉的迁移情况进行了研究, 建立并讨论了其迁移分配系数模型的有效性; 并于同年建立了包装与食品中光引发剂二苯甲酮的简单提取方法和快速高效反相色谱法, 研究了纸板表印 UV 油墨中(光引发剂)二苯甲酮在两种不同温度下通过

3种不同的塑料复合层向蛋糕的迁移情况,并探讨了这几种复合层的迁移阻隔能力<sup>[26]</sup>;在2009年对塑料中同6种光引发剂向蒸馏水、3%醋酸和5种不同浓度的乙醇溶液的迁移情况进行了研究,通过Fick第一定律计算了其迁移关键参数,并比较了不同模拟物和温度下的分配系数和扩散系数<sup>[27]</sup>。Rodriguez-Bernaldo de Quiros等<sup>[28]</sup>测量了7种光引发剂向5种不同的干性食品的迁移,发现迁移量随食品孔隙度和脂肪含量的提高而增加。2010年,Jung等<sup>[29]</sup>研究了酸奶杯表印UV油墨中3种光引发剂向酸奶的传质过程,分别考虑了背面蹭脏、接触迁移和气相传质3种方式,测得该实验中只存在背面蹭脏一种传质方式,并得出两种传质量的影响因素为贮存时间和紫外固化程度,还证明了可以用50%的乙醇溶液来模拟酸奶。Negreira等<sup>[30]</sup>采用气相色谱-质谱研究了油墨光引发剂包装的牛奶。

增塑剂就是能增加油墨塑性的添加助剂,由于其功能特性,增塑剂在油墨中是无可替代的,而且为了达到功效,经常使用两种以上的增塑剂,以达到取长补短的目的。油墨中常用邻苯二甲酸酯类增塑剂,由于邻苯二甲酸酯类物质是有毒有害的,这就对食品安全构成了潜在威胁,已被欧盟在儿童玩具和制品中禁用或限制使用。1989年,Castle等<sup>[31]</sup>研究了实验环境中聚丙烯PP膜表印油墨中增塑剂(邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸(2-乙基己基酯)(DEHP)同时向代表了3种接触形式的3层PP膜的迁移情况,并检测了其在糖果盒点心类零售食品中的含量,且含量会随着贮存时间的增长而增加,表明了此种物质存在从包装油墨向内装食品迁移的可能。1993年Nerin等<sup>[32]</sup>检测了采用OPP膜包装的多种零售食品中几种邻苯二甲酸酯类物质的含量,而这些物质的出现可能是包装表印油墨中增塑剂向食品迁移造成的。油墨中增塑剂的迁移研究还非常有限,研究也不够深入,近些年油墨成分的改进也没有相应的高质量迁移研究成果。

除了对油墨中光引发剂和增塑剂的研究,其他油墨迁移问题关注了不同的成分和使用不同的方法等。Aurela等<sup>[33]</sup>对胶印油墨中烷基苯的迁移情况进行了研究,测得了4种不同的纸包装印刷形式下烷基苯向汉堡

圈迁移的量,并与相同条件下烷基苯向食品模拟物Tenax的迁移量进行了对比,并分析了迁移的原因和危害。2004年,An等<sup>[34]</sup>通过自制食品模拟物,分析了食品中水分、脂肪、糖分含量的不同对5种油墨成分迁移分配系数的影响,得出:极性成分的迁移分配系数受水分的增加而减小,非极性成分的迁移分配系数不受含水量影响;所有成分的迁移分配系数均随脂肪含量的增加而减小,随糖分的增加而减少。Bradley等<sup>[35]</sup>用光学方法分析了油墨在塑料、纸和纸板上的背面蹭脏情况并评价了其可行性,是第一次对油墨背面蹭脏情况进行的有益探讨。虽然现在大力推广低迁移油墨,尽量避免使用小分子和低毒性原料,但还是不能完全杜绝迁移。Biedermann等<sup>[36]</sup>分析了回收纸和报纸中油墨矿物油饱和烃和矿物油芳香烃的含量,并讨论了印刷面积对结果的影响,通过测量该类型包装纸向食品中的迁移量发现:回收再利用是材料可持续发展的重要途径,但现有回收材料的有毒物质的迁移量大多远远超过可接受范围。Richter等<sup>[37]</sup>就对3种真实纸包装食品(肉、巧克力和糖果)使用的新型低迁移胶印油墨中的一种新的脂肪酸酯分别向其内装食品的迁移进行了研究,并与相同条件下向食品模拟物Tenax的迁移情况进行了比较,指出实际情况与实验情况还有不小的出入。所以,如何让迁移实验更接近实际、更好的指导生产,还有很多工作要做。

国内对于油墨安全的研究主要还停留在残留溶剂检测上,相关的研究有2007年孟哲等<sup>[38]</sup>分析了食品包装材料上油墨成分中的残留烷基苯,周相娟等<sup>[39]</sup>测定了食品包装印刷油墨中多溴联苯及多溴联苯醚。包装材料中油墨成分向食品的迁移研究只是由王志伟教授及其团队刚刚涉及,黄秀玲等<sup>[9,40-43]</sup>对纸塑复合包装表面UV油墨中两种光引发剂的迁移进行了深入研究,建立了检测方法及迁移预测模型。但油墨迁移还有许多亟待解决的问题,国内外现在研究主要集中在模拟油墨(污染物)的迁移,很少考虑真实油墨的迁移情况,更需要油墨迁移预测模型来指导实践。大量文献从不同角度研究了油墨中光引发剂的迁移,包括污染物的选择、食品或食品模拟物的选择和迁移单元的确定,不同的迁移单元选用了不同的印刷方式(真实油墨或油墨污染物)和包装方式(纸质包装、塑料包装和复合包装等)及污染物传质途径(接触迁移、气相传质和背面蹭脏),见表1。

表1 食品及食品模拟物中油墨光引发剂的迁移研究

Table 1 Migration of ink photoinitiators from packaging materials to foods and food stimulants

食品或食品模拟物	前处理	分析方法	污染物	迁移单元	参考文献
真实零售食品	包装纸及食品均用乙醇和三乙胺的混合溶液振荡提取	高效液相色谱法(HPLC)和气相色谱-质谱法(GC-MS)	<i>N,N</i> -二乙基丙烯酰胺、对-二甲氨基苯甲醛、4,4'-双(二甲氨基)二苯酚	真实纸包装及油墨	[19]
7种零售纸包装冷冻食品	用溶液提取	GC-MS	二苯甲酮、邻苯二甲酸丁基苯酯、苯甲酸丁酯、氯代癸烷、邻苯二甲酸二甲酯	真实纸包装和模拟油墨	[20]

续表 1

食品或食品模拟物	前处理	分析方法	污染物	迁移单元	参考文献
食品模拟物	固相萃取	HPLC-DAD(二极管阵列检测器)和 GC-MS	二苯甲酮、光引发剂 184、光引发剂 651、光引发剂 EHA、光引发剂 907、光引发剂 ITX、丙烯酸酯	单面接触	[21-22]
早餐谷物食品和玉米油	纸包装用二氯甲烷振荡提取, 食品中加入乙腈和二氯甲烷体积比 1:1 混合溶液振荡并离心, 干燥后溶于正己烷并加入乙腈振荡 30min, 然后用离心机分离, 底层部分再用乙腈提取一次	GC-MS	二苯甲酮	真实纸包装及油墨, 常温及冷冻下直接接触和非直接接触	[23]
蛋糕	用乙腈溶解, 并在 70℃ 条件下封闭保存 24h	HPLC-DAD/UV (紫外检测器)和 GC-MS	二苯甲酮	纸分别和 PP、PET/SiOx/PE、PP/EVOH/PP 复合, 模拟油墨, 直接接触	[26]
奶粉及乳制品	用乙腈溶解并振荡	HPLC	光引发剂 184、二苯甲酮、光引发剂 651、光引发剂 907、光引发剂 ITX、光引发剂 EHA	LDPE 包装模拟油墨, 直接接触	[24-25]
蛋糕、烤面包、早餐谷物发剂 EHA(玉米用片), 面食和大米等 5 种干性零售食物	用乙腈溶解并振荡	HPLC	4- 羟基二苯甲酮、邻苯甲酰苯甲酸甲酯、二苯甲酮、2- 羟苯甲酮、联苯基苯甲酮、光引发剂 EMK	模拟油墨, 气相传质	[28]
酸奶	缓冲液(pH6.0)后振荡 1min, 加入乙腈后用玻璃棉定量过滤, 再加入 1.5g 氯化钠后振荡 30s, 与体积比为 80:20 的甲基叔丁基醚和己烷的溶液混合, 保留有机层用水冲洗后再次与体积比为 50:50 的甲基叔丁基醚和异己烷的溶液混合, 干燥后用乙腈溶解	HPLC-DAD/FLD (荧光检测器)	光引发剂 ITX、光引发剂 EDAB、光引发剂 907	PP 杯、真实油墨, 背面蹭脏、接触迁移气相传质	[29]
牛奶	固相微萃取(SPME)	GC-MS	二苯甲酮、光引发剂 184、光引发剂 EDB、4- 甲基二苯甲酮、光引发剂 651、光引发剂 EHA、光引发剂 ITX	纸包装、模拟油墨, 直接接触	[30]
食品模拟物	10% 乙醇: 将 20mL 10% 乙醇水溶液(由色谱级无水乙醇与屈臣氏蒸馏水配制而成)转移到 50mL 具塞锥形瓶中, 加入 4mL 二氯甲烷振荡 10 分钟, 使其充分萃取待检测光引发剂 184 和 651, 随后在超声波清洗机里超声 10min, 静置分层(过夜), 分液漏斗移取下层二氯甲烷溶液, 经浓用器缩工作站浓缩后用二氯甲烷定容至 1mL	气相色谱-离子化检测(GC-FID)	光引发剂 184、光引发剂 651	PE 淋膜纸、模拟油墨, 直接接触	[42]

#### 4 结 语

综上所述, 中外各国虽然在食品包装油墨安全方面做了大量研究和纲要性的要求, 不允许油墨危害人体健康, 但对油墨进入人体的主要途径——由外包装向内装食品的迁移还缺乏详细的研究和明确的规范。对于如何降低油墨的迁移及危害, 有以下几点建议: 首先要减少油墨原料中的有毒有害物质, 从根本上杜绝迁移危害; 使用高纯度的油墨原料来减少迁移物的种类, 选用相对分子质量(> 1000)的原料可增加迁移的难度来避免小分子

量物质的迁移, 如光引发剂; 添加剂尽量使用聚合添加剂及固化添加剂并增加交联密度; 在迁移不可避免的情况下也应选用特定迁移量高的限定物或是已知毒性和有健全毒理数据的物质。对于油墨安全规范中没有规定的物质或是在生产、贮存过程中降解、变质的物质同样也可能危害人身健康, 而各国对包装油墨的使用又有着不小的差异, 所以更应该加强相关基础研究, 在法规标准上完善现有体系, 有针对性的出台各种条件下食品包装油墨的迁移法规来规范国内市场和国际贸易, 在原

材料选用、产品生产和贮存销售等环节上起到监督保护作用,从根本上保证消费者健康。

### 参考文献:

- [1] 余德金. 塑料凹印中的色迁移和色渗透[J]. 印刷杂志, 2005(8): 68-69.
- [2] 刘筱霞, 张彬, 陈静. 油墨的色迁移和色渗透对食品包装材料的影响[J]. 广西轻工业, 2007(11): 27-28.
- [3] BARNES K A, SINCLAIR C R, WATSON D H. Chemical migration and food contact materials[M]. Cambridge: Woodhead Pub. Ltd., 2007.
- [4] 欧盟食品接触材料安全法规实用指南编委会. 欧盟食品接触材料安全法规实用指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [5] 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&DW NLD=2011-01-11%20Inventory\\_List.pdf](http://cepe-myeteam.eudata.be/EPUB/easnet.dll/GetDoc?APPL=1&DAT_IM=10450B&DW NLD=2011-01-11%20Inventory_List.pdf).
- [6] 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](http://cepe-myeteam.eudata.be/EPUB/easnet.dll/GetDoc?APPL=1&DAT_IM=1017E4&DWNLD =GMP_Packaging_Inks_March%202009%20final.pdf).
- [7] European Printing Ink Group. Guideline on printing inks applied to the non-food contact surface of food packaging Materials and Articles - 17 April 2008[S/OL]. (2009-09-21)[2011-05-10]. [http://cepe-myeteam.eudata.be/EPUB/easnet.dll/GetDoc?APPL=1&DAT\\_IM=1023D2&D WNL=2009-09-21%20EuPIA%20Guideline%20for%20Food%20Pack aging%20Inks.pdf](http://cepe-myeteam.eudata.be/EPUB/easnet.dll/GetDoc?APPL=1&DAT_IM=1023D2&D WNL=2009-09-21%20EuPIA%20Guideline%20for%20Food%20Pack aging%20Inks.pdf).
- [8] 慧聪印刷网. 欧盟出台 REACH 法规 印刷油墨或涨价[EB/OL]. (2010-04-27)[2011-05-10]. <http://info.printing.hc360.com/2010/04/270851186331.shtml>.
- [9] 黄秀玲. 纸塑复合包装材料UV墨光引发剂的迁移研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
- [10] 国家环境保护总局. HJ/T 370—2007 环境标志产品技术要求 胶印油墨[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [11] 国家环境保护总局. HJ/T 371—2007 环境标志产品技术要求 凹印油墨和柔印油墨[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [12] 环境保护部. HJ 567—2010 环境标志产品技术要求 喷墨墨水[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [13] 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所. GB 9685—2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S]. 北京: 中华人民共和国卫生部, 2008.
- [14] 国家印刷装潢制品质量监督检验检疫中心. QB/T 2929—2008 溶剂型油墨溶剂残留量限量及其测定方法[S]. 北京: 中华人民共和国国家发展和改革委员会, 2008.
- [15] 国家印刷装潢制品质量监督检验检疫中心. QB 2930.1—2008 油墨中某些有害元素的限量及其测定方法 第1部分 可溶性元素[S]. 北京: 中华人民共和国国家发展和改革委员会, 2008.
- [16] 国家印刷装潢制品质量监督检验检疫中心. QB 2930.2—2008 油墨中某些有害元素的限量及其测定方法 第2部分 铅, 汞, 镉, 六价铬[S]. 北京: 中华人民共和国国家发展和改革委员会, 2008.
- [17] 中华人民共和国江苏出入境检验检疫局. SN/T 2201—2008 食品接触材料 辅助材料 油墨中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱联用法[S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 2008.
- [18] DUPAKOVA Z, DOBIAS J, VOTAVOVA L, et al. Occurrence of extractable ink residuals in packaging materials used in the Czech Republic[J]. Food Additives and Contaminants Part A: Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2010, 27(1): 97-106.
- [19] CASTLE L, DAMANT A P, HONEYBONE C A, et al. Migration studies from paper and board food packaging materials. Part 2. Survey for residues of dialkylamino benzophenone UV-cure ink photoinitiators[J]. Food Additives and Contaminants, 1997, 14(1): 45-52.
- [20] JOHNS S M, JICKELLS S M, READ W A, et al. Studies on functional barriers to migration. 3. Migration of benzophenone and model ink components from cartonboard to food during frozen storage and microwave heating[J]. Packaging Technology and Science, 2000, 13(3): 99-104.
- [21] PAPILOU S, BAUDRAZ D. Analysis of food packaging UV inks for chemicals with potential to migrate into food simulants[J]. Food Additives and Contaminants, 2002, 19(2): 168-175.
- [22] PAPILOU S, BAUDRAZ D. Migration tests for substrates printed with UV ink systems in aqueous simulants[J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 45(2/3): 231-237.
- [23] ANDERSON W A C, CASTLE L. Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food[J]. Food Additives and Contaminants, 2003, 20(6): 607-618.
- [24] SANCHES-SILVA A, PASTORELLI S, CRUZ J M, et al. Development of an analytical method for the determination of photoinitiators used for food packaging materials with potential to migrate into milk[J]. Journal of Dairy Science, 2008, 91(3): 900-909.
- [25] SANCHES-SILVA A, PASTORELLI S, CRUZ J M, et al. Development of a method to study the migration of six photoinitiators into powdered milk[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(8): 2722-2726.
- [26] PASTORELLI S, SANCHES-SILVA A, MANUEL CRUZ J, et al. Study of the migration of benzophenone from printed paperboard packages to cakes through different plastic films[J]. European Food Research and Technology, 2008, 227(6): 1585-1590.
- [27] SANCHES-SILVA A, ANDRE C, CASTANHEIRA I, et al. Study of the migration of photoinitiators used in printed food-packaging materials into food simulants[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(20): 9516-9523.
- [28] RODRIGUEZ-BERNALDO de QUIROS A, PASEIRO-CERRATO R, PASTORELLI S, et al. Migration of photoinitiators by gas phase into dry foods[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(21): 10211-10215.
- [29] JUNG T, SIMAT T J, ALTKOFER W. Mass transfer ways of ultraviolet printing ink ingredients into foodstuffs[J]. Food Additives and Contaminants, 2010, 27(7): 1040-1049.
- [30] NEGREIRA N, RODRIGUEZ I, RUBI E, et al. Solid-phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of ink photo-initiators in packed milk[J]. Talanta, 2010, 82(1): 296-303.
- [31] CASTLE L, MAYO A, GILBERT J. Migration of plasticizers from printing inks into foods[J]. Food Additives and Contaminants, 1989, 6(4): 437-443.
- [32] NERIN C, CACHO J, GANCEDO P. Plasticizers from printing inks in a selection of food packagings and their migration to food[J]. Food Additives and Contaminants, 1993, 10(4): 453-460.
- [33] AURELA B, OHRA-AHO T, SODERHJELM L. Migration of alkylbenzenes from packaging into food and Tenax®[J]. Packaging Technology and Science, 2001, 14(2): 71-77.
- [34] AND J, KIM Y U, CHOI S H, et al. Compositional and structural effects on migration behavior of printing ink solvents on lab-made cookies[J]. Food Science and Biotechnology, 2004, 13(6): 707-711.
- [35] BRADLEY E L, CASTLE L, DINES T J, et al. Test method for measuring non-visible set-off from inks and lacquers on the food-contact surface of printed packaging materials[J]. Food Additives and Contaminants, 2005, 22(5): 490-502.
- [36] BIEDERMANN M, GROB K. Is recycled newspaper suitable for food contact materials? Technical grade mineral oils from printing inks[J]. European Food Research and Technology, 2010, 230(5): 785-796.
- [37] RICHTER T, GUDE T, SIMAT T. Migration of novel offset printing inks from cardboard packaging into food[J]. Food Additives and Contaminants, 2009, 26(12): 1574-1580.
- [38] 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.
- [39] 周相娟, 赵玉琪, 常宇文, 等. 凝胶渗透色谱净化-GC-MS 测定食品包装印刷油墨中多溴联苯及多溴联苯醚[J]. 现代仪器, 2007(6): 28-31.
- [40] 黄秀玲, 王志伟. UV 墨光引发剂在迁移实验条件下的稳定性[J]. 包装工程, 2008, 29(5): 8-10.
- [41] 黄秀玲, 王志伟, 胡长鹰, 等. 毛细管气相色谱法分析 UV 墨中光引发剂 Irgacure-184 和 Irgacure-651[J]. 包装工程, 2008, 29(10): 96-98.
- [42] 黄秀玲, 王志伟. PE 淋膜纸中 UV 墨光引发剂向食品模拟物的迁移行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(7): 97-100.
- [43] WANG Zhiwei, HUANG Xiuling, HU Changying. A systematic study on the stability of UV ink photoinitiators in food simulants using GC[J]. Packaging Technology and Science, 2009, 22(3): 151-159.