

DOI:10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2016.03.017

# 印刷工艺参数对食品纸包装中溶剂残留量的影响

谢利, 于江, 张伟, 裴璐, 任露

(西安理工大学 印刷包装与数字媒体学院, 陕西 西安 710048)

**摘要:** 配制混合标准溶液, 利用顶空-气相色谱/质谱技术对食品纸包装材料中的 8 种有机溶剂进行残留量分析。结果表明: 印刷油墨和润版液中含有较多有机溶剂; 随着印刷墨量和印刷面积的增加, 印品的溶剂残留量和苯类溶剂残留量都有所增加; 印刷速度较快不利于印品的干燥; 烘干温度对纸包装材料中的溶剂残留量也有一定的影响。

**关键词:** 食品纸包装; 溶剂残留; 印刷

**中图分类号:** O657.7; TS206.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-4710(2016)03-0349-05

## Influence of printing process parameters on solvent residues in food paper packaging

XIE Li, YU Jiang, ZHANG Wei, PEI Lu, REN Lu

(School of Printing, Packaging Engineering and Digital Media Technology,

Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** Standard solutions of organic compounds are prepared, with headspace gas chromatography and mass spectrometry technology, eight organic solvents in food paper packaging determined and analyzed. Results show that there are more solvent residues existing in printing ink and fountain solution. Solvent residues and benzenes residues in printed packaging increase with content of printing ink and printing area; a high printing speed is not beneficial to dry printed packaging; drying temperature has a certain influence on solvent residues in paper packaging.

**Key words:** food paper packaging; solvent residue; printing

目前, 食品包装的安全日益受到人们的重视。在纸包装的生产过程中通常要添加消泡剂、脱墨剂、施胶剂、湿强剂以及印刷油墨中采用的溶剂, 致使包装材料中有一定的溶剂残留, 国内外对此进行了一些研究<sup>[1-5]</sup>。气相色谱法(GC)对异构体和多组分混合物的定性分析能够发挥明显的作用, 质谱(MS)技术在进行未知化合物的定性分析和定量分析方面得到了很好的应用<sup>[6-11]</sup>, 因此, 本文采用顶空-气相色谱/质谱技术(HS-GC/MS)对纸包装材料中的溶剂残留及印刷工艺参数对其造成的影响进行分析研究。

## 1 实验参数及标准溶液

### 1.1 实验仪器和试剂

Perkin Elmer 公司 TurboMatrix16 顶空进样器; 气相色谱/质谱联用仪(Clarus 600 Gas Chroma-

tograph/Mass Spectrometer); IGT 胶版印刷适性仪。

甲醇、苯、乙酸乙酯( $\geq 99.7\%$ , 天津市科米欧化学试剂有限公司);

乙苯、二甲苯(邻、间/对)( $\geq 99.8\%$ , 天津市福晨化学试剂厂);

乙酸丁酯、异丙醇、环己酮( $\geq 99.9\%$ , 天津市富宇精密化工有限公司)。

异丙醇、乙酸乙酯、苯、乙酸丁酯、乙苯、二甲苯(邻、间/对)、环己酮均为色谱纯, 用甲醇定容。

### 1.2 参数设置

采用异丙醇、乙酸乙酯、苯、乙酸丁酯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯和环己酮 8 种标准溶液, 对气相色谱和质谱分离条件进行优化, 确定食品纸包装中溶剂残留分析用温度、时间等参数, 确保化合物定性和定量分析结果的准确性。

收稿日期: 2016-01-22

基金项目: 西安市碑林区科技计划资助项目(GX1507)

作者简介: 谢利, 女, 副教授, 研究方向为包装设计与绿色包装技术。E-mail: xnxieli@126.com

### 1) HS 条件

平衡温度:85℃;平衡时间:40 min;拔针时间:0.3 min;加压时间:1.0 min;进样时间:0.04 min;保温时间:40 min;GC分析循环时间:15 min。

### 2) GC 条件

色谱柱:Elite-5MS 石英 VOC 专业毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度:32℃起始并持续6 min,12℃/min升温到210℃;采用高纯氦气;载气流速:1.00 mL/min;进样口温度:200℃。

### 3) MS 条件

电子能量:70 eV;离子源温度:210℃;传输线温度:220℃;扫描范围:35~400 m/z。

## 1.3 标准溶液

对试样进行测试,得到其色谱图和质谱图。在

质谱图库中进行检索,得到试样中残留的挥发性有机物可能包含异丙醇、乙酸乙酯、苯、乙酸丁酯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯和环己酮等8种物质。首先,取以上8种物质各1 mL放入100 mL容量瓶中,用甲醇定容,使其浓度为1%(体积分数);然后,以甲醇为溶剂,分别配制浓度为0.01%、0.02%、0.04%、0.05%、0.06%、0.08%、0.10%七个混合标准溶液,以此测定并确定标准曲线。

图1是浓度为0.05%混合标准溶液的色谱图。从图1可以得到8种化合物的保留时间和色谱峰的前后顺序,能看出8种物质分离效果明显,并且色谱峰形较好。

表1列出浓度为0.05%混合标样中8种挥发性有机物的保留时间、峰面积和回归方程。

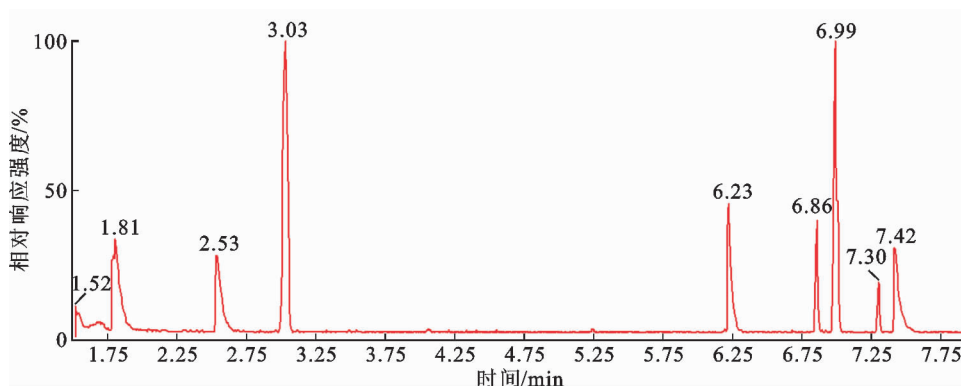


图1 0.05%混合标样的色谱图

Fig.1 Chromatogram of standard solution concentration of 0.05%

表1 0.05%混合标样中各物质的保留时间、峰面积和回归方程

Tab.1 Retention time, peak area and regression equations of standard solution concentration of 0.05%

化合物	保留时间/min	峰面积	回归方程
异丙醇	1.81	17 868 226	$y=258.45x+65.12$
乙酸乙酯	2.53	15 611 653	$y=57.39x-18.20$
苯	3.03	40 655 974	$y=156.27x+527.4$
乙酸丁酯	6.23	13 325 856	$y=93.721x-52.66$
乙苯	6.86	8 595 625	$y=116.78x-52.48$
间/对二甲苯	6.99	31 845 083	$y=95.11x-654.37$
邻二甲苯	7.30	3 594 636	$y=86.542x+563.4$
环己酮	7.42	18 569 016	$y=72.95x-56.59$

## 2 食品纸包装中溶剂残留实验结果

### 2.1 饼干纸盒中的溶剂残留

针对某饼干纸盒包装(材料为白卡纸,胶印油墨为黄+品+青+黑)、润版液、粘合剂所含有的有机物进行检测。

取待测包装,裁取10 cm×5 cm印刷图案,裁剪成0.5 cm×5 cm,放入20 mL顶空瓶中密封;将润

版液、粘合剂及各色印刷油墨各取约5 mg分别放入顶空瓶中密封,采用前面的方法进行化合物分离测定。

由于无论是包装基材还是油墨、溶剂、粘合剂,都可能含有有机物,为了确定其中的一些未知物质,采用出峰时间及质谱图的谱库搜索定性。饼干纸盒的色谱图如图2所示。饼干纸盒的检测结果如表2所示。

表2 饼干纸盒及相关原材料中的有机物  
Tab.2 Organic compounds in the paper carton of biscuit and related raw materials

样品	8种有机物在各样品中的检出量(折算结果)/mg								总量/mg
	异丙醇	乙酸乙酯	苯	乙酸丁酯	乙苯	间/对二甲苯	邻二甲苯	环己酮	
白卡纸(1 m <sup>2</sup> )	0.045	0.043	0.015	0.004	0.043	0.056	0.089	—	0.295
黄墨(1 kg)	12.370	0.125	0.131	0.026	0.330	0.382	0.765	—	14.129
品墨(1 kg)	3.520	0.076	0.430	0.029	0.241	0.350	0.640	—	5.286
青墨(1 kg)	10.860	0.570	1.357	0.045	0.775	0.583	2.740	—	16.930
黑墨(1 kg)	19.281	0.375	0.420	0.130	1.190	1.008	1.950	0.287	24.641
润版液(1 kg)	104.220	0.167	0.085	0.018	5.254	1.063	2.680	—	113.487
粘合剂(1 kg)	2.650	0.028	0.025	0.160	0.691	0.545	0.623	0.164	4.886
纸盒(1 m <sup>2</sup> )	0.581	0.464	0.142	0.067	0.350	0.388	0.860	—	2.852

注:—为未检出。

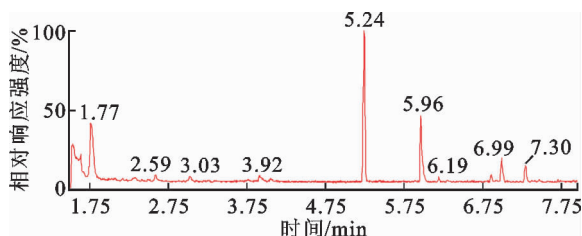


图2 饼干纸盒的色谱图

Fig.2 Chromatogram of biscuit paper carton

由表2可知,饼干纸盒的残留溶剂含量为2.852 mg/m<sup>2</sup>,其苯类有机物含量为1.74 mg/m<sup>2</sup>。油墨和润版液中含有较多的有机溶剂,纸盒黄、品、青、黑四色胶印油墨中苯类有机物含量分别为1.608 mg/kg、1.661 mg/kg、5.455 mg/kg、4.568 mg/kg。此外,白卡纸和粘合剂中也含有不同程度

的苯类有机物。

## 2.2 工艺参数对溶剂残留的影响

对纸包装印刷材料(白卡纸,黄、品、青、黑四色印刷油墨)采用不同的印刷墨量、不同油墨印刷面积及不同印刷速度进行印刷,利用HS-GC/MS技术进行检测。

通过对包装材料中的残留溶剂进行定性、定量分析,确定在不同印刷参数下纸包装中有机溶剂的残留量。

### 2.2.1 印刷墨量

采用IGT胶版印刷适性仪,分别取0.05 mL、0.10 mL、0.15 mL青色油墨对5 cm×50 cm的纸张印刷,干燥24小时后检测其溶剂残留,结果如表3所示。

表3 三种印刷墨量下纸中的溶剂残留  
Tab.3 Solvent residues in paper with three printing ink contents

印刷墨量/ (mL/m <sup>2</sup> )	各印刷墨量下的溶剂残留量/(mg/m <sup>2</sup> )								总量/ (mg/m <sup>2</sup> )
	异丙醇	乙酸乙酯	苯	乙酸丁酯	乙苯	间/对二甲苯	邻二甲苯	环己酮	
2	0.021	0.028	0.006	0.001	0.023	0.016	0.031	—	0.126
4	0.033	0.032	0.011	0.001	0.027	0.022	0.035	—	0.161
6	0.038	0.036	0.016	0.002	0.035	0.027	0.041	—	0.195

注:—为未检出。

表3表明,印刷墨量不同时,纸张印品的溶剂残留量也不相同,采用2 mL/m<sup>2</sup>、4 mL/m<sup>2</sup>、6 mL/m<sup>2</sup>的印刷墨量时,纸中的溶剂残留量分别为0.126 mg/m<sup>2</sup>、0.161 mg/m<sup>2</sup>、0.195 mg/m<sup>2</sup>,其中苯类溶剂残留分别为0.076 mg/m<sup>2</sup>、0.095 mg/m<sup>2</sup>、0.119 mg/m<sup>2</sup>,随着墨量的增加,印品的溶剂残留量和苯类溶剂残留量均有所增加。

### 2.2.2 油墨印刷面积

采用IGT胶版印刷适性仪,取0.05 mL青色油墨在5 cm×25 cm的纸上印刷,另取0.10 mL青色

油墨在5 cm×50 cm的纸上印刷,两次印刷具有一样的油墨厚度,干燥24 h后检测其溶剂残留,结果如表4所示。

表4表明,油墨印刷面积不同造成纸张印品的溶剂残留量也不相同,在墨量均为4 mL/m<sup>2</sup>时,印刷面积为0.012 5 m<sup>2</sup>和0.025 0 m<sup>2</sup>的纸中的溶剂残留量分别为0.112 mg/m<sup>2</sup>和0.152 mg/m<sup>2</sup>,其中苯类溶剂残留分别为0.065 mg/m<sup>2</sup>和0.091 mg/m<sup>2</sup>,随着油墨印刷面积增加,印品的溶剂残留量和苯类溶剂残留量均有所增加。

表4 两种印刷面积下纸中的溶剂残留  
Tab.4 Solvent residues in paper with different printing areas

印刷面积/m <sup>2</sup>	不同印刷面积下的溶剂残留量/(mg/m <sup>2</sup> )							总量/ (mg/m <sup>2</sup> )	
	异丙醇	乙酸乙酯	苯	乙酸丁酯	乙苯	间/对二甲苯	邻二甲苯		
0.012 5	0.019	0.026	0.008	0.002	0.025	0.008	0.024	—	0.112
0.025 0	0.025	0.034	0.014	0.002	0.033	0.013	0.031	—	0.152

注:—为未检出。

### 2.2.3 印刷速度

采用印刷速度为 100 m/min、150 m/min、200 m/min 分别对纸张进行印刷,干燥温度设定为 80 ℃,在室温放置 24 h 后进行检测,三种印刷速度下溶剂残留量的对比如图 3 所示。

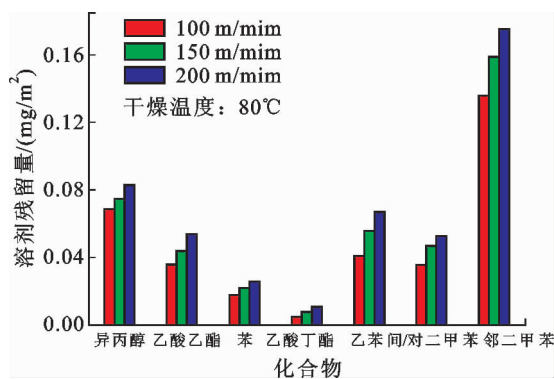


图3 不同印刷速度下的溶剂残留量对比  
Fig.3 Comparison of solvent residues at different printing speeds

由图3可看出,印刷速度影响印品的溶剂残留,随着印刷速度增大,7种化合物的溶剂残留量也逐渐增加。由于印刷速度较快不利于印品的干燥,印品中的有机溶剂不容易挥发,从而导致印品的溶剂残留量较大。因此,不能只提高印刷速度,应该在确保墨层充分干燥的情况下逐渐提高印刷速度。

### 2.2.4 烘干温度

采用印刷速度为 200 m/min 对纸进行印刷,采用 60 ℃、70 ℃、80 ℃、90 ℃ 对印品进行热风烘干,对比不同烘干温度下印品的溶剂残留。溶剂残留量随烘干温度的变化如图4所示。

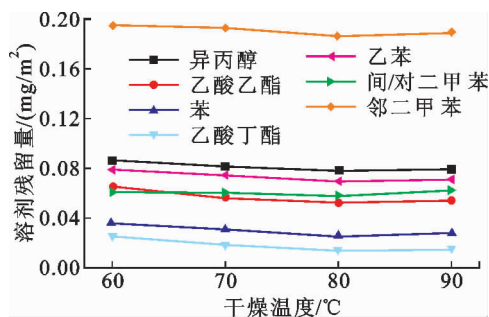


图4 溶剂残留量随烘干温度的变化  
Fig.4 Variation of solvent residues at different drying temperatures

印刷机的干燥温度对溶剂残留有一定的影响,随着干燥温度从 60 ℃ 升高到 80 ℃,溶剂残留量逐渐减小,干燥温度从 80 ℃ 升高到 90 ℃,溶剂残留量又有所上升。由于印刷速度较快,烘箱干燥时间较短,往往会发生干燥不彻底的情况,此时即使烘箱干燥温度设定得很高,仍然会有较多的溶剂残留,有些甚至还会造成油墨表面反黏等质量问题。

总结印刷参数对印刷溶剂残留量的影响,降低纸类食品印刷包装材料中溶剂残留量的方法有以下几个。

1) 减少印刷面积。印刷面积越大,印刷材料中的溶剂残留量也越高。因此,在食品纸包装装潢设计中,尽量避免设计大面积的色块。在安排印刷色序时,由于大面积色块的印刷墨层较厚,可以考虑安排在前面的色组先印刷,经过后面色组的烘道烘干后,有利于较厚的墨层中溶剂残留量的进一步降低。

2) 降低印刷墨层厚度。对于食品纸包装,尽量减少印刷墨量,降低墨层的厚度,这样有利于减少溶剂残留;在油墨稀释剂的选择上,少用高沸点溶剂,多用低沸点溶剂。

3) 印刷速度和烘干温度要适当。印刷速度较快、烘干温度太高均不利于印品的干燥,印品中的有机溶剂不容易挥发,因此,在确保墨层充分干燥的情况下可逐渐提高印刷速度。

## 3 结语

本文主要采用顶空-气相色谱/质谱技术(HS-GC/MS)对饼干纸盒生产中的印刷包装材料进行定性、定量分析,确定不同工艺阶段的材料中含有的有机溶剂的种类和数量,并且对不同印刷参数下的溶剂残留结果进行了测试及对比分析,提出降低纸包装中溶剂残留量的方法。

### 参考文献:

- [1] 朱瑞芝,刘凌璇,刘志华,等.不同印刷食品包装纸溶剂残留量及与存放时间相关性研究[J].分析化学,2015,43(5):723-728.  
ZHU Ruizhi, LIU Lingxuan, LIU Zhihua, et al. Correlation of solvent residues and storing time of different printing food packaging papers [J]. Chinese Journal of

- Analytical Chemistry, 2015, 43(5): 723-728.
- [2] 乔海颖, 吕鹏举, 杨芳芳, 等. 探讨药包材中苯类溶剂残留问题的来源 [J]. 塑料包装, 2016, 26(1): 19-21. QIAO Haiying, LÜ Pengju, YANG Fangfang, et al. Discussion on the problems of the source of drug packaging in benzene solvent residues [J]. Plastic Packaging, 2016, 26(1): 19-21.
- [3] 贾彦博, 俞宪和, 李玮, 等. 食品包装用纸卫生状况调查分析 [J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(5): 492-495. JIA Yanbo, YU Xianhe, LI Wei, et al. Analysis for the quality situation of the paper food packaging materials [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2014, 26(5): 492-495.
- [4] 沈聪文, 张胡松, 刘家滔, 等. 顶空气相色谱-质谱法测定食品用纸包装材料中的溶剂残留 [J]. 中国包装, 2014, 34(7): 45-48. SHEN Congwen, ZHANG Husong, LIU Jiajin, et al. Determination of solvent residues in food paper packaging materials by headspace gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Packaging, 2014, 34(7): 45-48.
- [5] AZNAR M, DOMÉÑO C, NERÍN C, et al. Set-off of non volatile compounds from printing inks in food packaging materials and the role of lacquers to avoid migration [J]. Dyes and Pigments, 2015, 114: 85-92.
- [6] 吕天峰, 许秀艳, 梁宵, 等. 便携式 GC-MS 在挥发性有机物应急监测中的应用 [J]. 分析测试学报, 2009, 28(1): 116-119. LÜ Tianfeng, XU Xiuyan, LIANG Xiao, et al. Application of portable GC-MS for determination of volatile organic compounds in emergency monitoring [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2009, 28(1): 116-119.
- [7] 陈晓水, 侯宏卫, 边照阳, 等. 气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)的应用研究进展 [J]. 质谱学报, 2013, 34(5): 308-320. CHEN Xiaoshui, HOU Hongwei, BIAN Zhaoyang, et al. Research progress on application of GC-MS/MS [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2013, 34(5): 308-320.
- [8] ZHU Jiangjiang, JANE E H. Detection of escherichia coli via VOC profiling using secondary electrospray ionization-mass spectrometry (SESI-MS) [J]. Food Microbiology, 2013, 34(2): 412-417.
- [9] DUTRA C, PEZO D, DE ALVARENGA FREIRE M T, et al. Determination of volatile organic compounds in recycled polyethylene terephthalate and high-density polyethylene by headspace solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry to evaluate the efficiency of recycling processes [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(10): 1319-1330.
- [10] BIASIOLI F, GASPERI F, YERETZIAN C, et al. PTR-MS monitoring of VOCs and BVOCs in food science and technology [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30(7): 968-977.
- [11] BENJAMIN O, LEUS M, EVERETT D W. Static headspace analysis of volatile compounds released from  $\beta$ -lactoglobulin-stabilized emulsions determined by the phase ratio variation method [J]. Food Research International, 2011, 44(1): 417-424.

(责任编辑 王卫勋)