

UV 油墨光引发剂 EDB 在食品软包装中的迁移分析

张鹏飞, 王玉峰, 王建清*, 林晓雨

(天津科技大学包装与印刷工程学院, 天津 300222)

摘要:为研究 UV 油墨光引发剂 4-二甲氨基苯甲酸乙酯 (EDB) 在食品软包装中的迁移行为, 制作了实际印刷、直接污染和蹭脏污染三种包装试样, 分别以 3% (w/v) 乙酸、10% (v/v) 乙醇和 95% (v/v) 乙醇作为酸性、酒精类和脂类食品模拟液, 研究了 EDB 的迁移和残留行为。结果表明, 光引发剂 EDB 在三种包装试样中都发生迁移。在三种食品模拟液中, EDB 向 95% 乙醇中的迁移量最大, 且初始迁移速率最快, 说明 EDB 更容易向脂类模拟物迁移。温度越高, 迁移量越大, 达到平衡的时间越短。

关键词:UV 油墨, 迁移, 光引发剂 4-二甲氨基苯甲酸乙酯, 残留

Migration analysis of photo-initiator EDB in UV ink through food flexible packaging

ZHANG Peng-fei, WANG Yu-feng, WANG Jian-qing*, LIN Xiao-yu

(College of Packaging and Printing Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: In this paper the migration behavior of Ethyl 4-dimethylaminobenzoate (EDB) which was a kind of photo-initiator commonly used in UV ink was studied in food plastic flexible packaging. Three kinds of packaging samples, the actual printing samples, contacting directly photo-initiator samples and contacting indirectly photo-initiator samples, were made in laboratory. 3% (w/v) acetic acid, 10% (v/v) ethanol and 95% (v/v) ethanol were respectively used as food stimulants. The results showed that the migration behavior of EDB could occur in all three packaging samples, the migration amount of EDB in 95% ethanol was the maximum, and the initial migration rate was the fastest. This indicated that EDB was easier to migrate into fat mimetic. Temperature was higher, migration quantity was larger, and balance time was shorter.

Key words: UV ink; migration; photo-initiator EDB; residue

中图分类号: TS201.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2016)12-0316-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2016.12.051

UV 油墨是近年来发展迅速的一类环保型油墨, 与普通油墨相比, 具有无溶剂残留、附着力强、固化效果好等特性, 迅速占领了包装印刷市场^[1], 在食品包装领域得到了广泛的应用^[2-3], 已遍及胶印、凸印、凹印、网印及喷墨印刷等印刷领域^[4]。

但是, 近年来的研究发现 UV 油墨固化后, 其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]。2005 年雀巢婴幼儿奶粉检测到 ITX (异丙基硫杂蒽酮)^[9], 德国从比利时进口的冷冻面条中检出 BP (二苯甲酮)^[10], 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^[11]。欧盟委员会于 2009 年规定食品接触

材料所使用油墨中二苯甲酮和四甲基二苯甲酮的含量不得超过 600 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[10]。

光引发剂从包装到食品的迁移方式主要有: 蹭脏 (set-off)、渗透、气相传递, 不同的食品接触材料及不同贮藏条件均会对其迁移过程产生影响^[12]。目前, 国内外对光引发剂的检测研究主要集中在 BP、MBP、ITX、Irgacure 907、Irgacure 184 等, 对 EDB 的迁移研究较少见。Sagatini^[13]等提出了对饮料外包装中五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。Sanches-Silva^[14]等研究了自制 LDPE 膜内六种 UV 油墨光引发剂 (包括 BP、ITX) 在不同温度条件下向奶粉的迁移, 探讨了分析方法的可靠性。Jung^[12]等研

收稿日期: 2015-11-30

作者简介: 张鹏飞 (1989-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 包装材料与技术, E-mail: zhangpengfir@163.com。

* 通讯作者: 王建清 (1953-), 男, 教授, 研究方向: 包装材料与技术, E-mail: jianqw@tust.edu.cn。

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资助。

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。黄秀玲^[15]对纸塑复合包装材料光引发剂的检测技术、光引发剂迁移实验及理论迁移预测模型的建立进行了系统性的研究。

目前光引发剂 4-二甲氨基苯甲酸乙酯 (EDB) 在 UV 油墨中的应用较为广泛,但对于其在食品包装中的迁移研究还鲜见报道。本文制作了实际印刷试样、直接污染试样和蹭脏污染试样,分别以 3% (w/v) 乙酸、10% (v/v) 乙醇和 95% (v/v) 乙醇作为食品模拟液,研究了 EDB 在食品塑料软包装中的迁移和残留行为,以期通过一定的措施,减缓光引发剂的迁移速率,降低其迁移风险,增加食品包装的安全性。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

光引发剂 EDB (99%) Alfa Aesar 公司;UV 油墨 天津东洋油墨有限公司;正己烷(色谱纯)、二氯甲烷(色谱纯)、乙醇(分析纯)、冰乙酸(分析纯) 天津元立化工有限公司;0.45 μm 有机滤膜 天津江天化工有限公司;OPP/CPP 薄膜(45 μm)、PET/CPP 薄膜(45 μm) 海耀塑料包装厂。

C-2010 气相色谱仪配备质谱仪、自动进样器 AOC-5000 日本岛津仪器公司;AR2130 型分析天平 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 型数控超声波清洗器 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;油墨器 Unipack.Ru 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 仪器条件 GC-MS 测试条件,色谱条件:分析柱为 DB-5MS 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);载气为氦气(99.999%),流速为 1 mL/min,进样口温度 270 $^{\circ}\text{C}$,分流进样,分流比:5:1,进样量为 1 μL 。升温程序: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:离子阱;离子化的方式:EI;离子源的温度:250 $^{\circ}\text{C}$;接线口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;扫描方式:全扫描;扫描范围:35~400 m/z。

1.2.2 标准溶液的配制 称取 EDB 标准品 100 mg 于 100 mL 棕色容量瓶中,用正己烷定容至刻度,配制成浓度为 1000 mg/L 的标准物质储备液,储备液在 4 $^{\circ}\text{C}$ 密封避光保存。根据实验所需,稀释成浓度为 0.5、1、2、10、50、100 mg/L 的标准溶液。

1.2.3 样品制备

1.2.3.1 UV 油墨印刷试样的制作 取 OPP/CPP 薄膜,裁成 6 cm \times 22 cm,用 IGT 印刷适性仪进行印刷,再经紫外光照射 5 s 后制袋,每个包装袋实际印刷面积为 80 cm^2 。室温(23 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 放置一周,依据袋装实验食品接触面积/100 mL 食品模拟液 = 2 dm^2 ,装入 40 mL 食品模拟液,存放于恒温箱中待测,温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,测试时间为 0.5、3、6、8、10、12、14、18、22 d。

1.2.3.2 直接污染试样的制作 取 OPP/CPP 薄膜,裁成 12 cm \times 22 cm,直接制袋,袋子表面积为 200 cm^2 。然后在包装袋外表面均匀涂 1 mL 浓度为 200 mg/L 的光引发剂溶液(正己烷配制),待溶剂完全挥发,装入 100 mL 食品模拟液(分别为 3% 的乙酯 10 mg/m^2 ,10%、95% 的乙醇 10 mg/m^2),存放于恒温箱中待测,温度为 40、60 $^{\circ}\text{C}$,测试时间为 2、12、24、48、96、144、192、240 h。

1.2.3.3 蹭脏试样的制作 取 PET/CPP 薄膜,裁成 12 cm \times 22 cm,用移液枪将 1 mL 浓度为 300 mg/L 的光引发剂溶液(正己烷配制)均匀涂在 PET 外表面,待表面溶剂完全挥发,迅速将其均匀成卷于玻璃棒上,在 45 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中放置 24 h 后取出,制成有效面积为 200 cm^2 的袋子。取模拟液(同 1.2.3.2) 100 mL 倒入制作好的包装袋中,封口。存放于恒温箱中待测,温度为 40、60 $^{\circ}\text{C}$,测试时间为 2、12、24、48、96、144、192、240 h。

1.2.4 样品处理

1.2.4.1 包装薄膜的处理 将试样内表面用清水冲洗后晾干,裁剪成 3 mm \times 3 mm 的碎片,准确称取 0.5 g 置于具塞锥形瓶中,加入 20 mL 二氯甲烷,超声提取,过滤,滤液上机检测。

1.2.4.2 食品模拟液的处理 3% 乙酸、10% 乙醇模拟液的处理:取模拟液 40 mL,倒入具塞三角瓶中,并加入正己烷 8 mL,充分振荡 1 min,进行超声处理;超声结束后,静置 12 h,取上清液过滤,装进 2 mL 棕色样品瓶上机检测。95% 乙醇模拟液的处理:取模拟液 10 mL,倒入具塞三角瓶中,加 40 mL 蒸馏水,振荡摇匀,并加入正己烷 8 mL,充分振荡 1 min,进行超声处理;超声结束后,静置 12 h,取上清液过滤,装进 2 mL 棕色样品瓶上机检测。

1.2.5 数据处理 采用 Origin 8.6 制作标准曲线、计算方法精密度,进行数据处理和绘图。

2 结果与讨论

2.1 检测方法

2.1.1 标准曲线 光引发剂 EDB 的线性回归方程为 $Y = 138182.333X - 62065.228$,线性范围 0.5~100 mg/L,相关系数 0.999,检出限为 0.0049 mg/kg,定量限为 0.016 mg/kg。

2.1.2 加标回收率 为了验证检测方法的准确性,对 3 种模拟液中光引发剂进行加标实验,每个加标水平进行 3 次平行测定,结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,加标回收率在 88.59%~112.46% 之间,表明该方法具有较高的准确性。

表 1 模拟物中光引发剂的加标回收率(%)

模拟液	3% (w/w)	10% (v/v)	95% (v/v)
	乙酸	乙醇	乙醇
EDB(0.5 mg/L)	88.95 \pm 5.66	91.35 \pm 3.75	92.58 \pm 7.41
EDB(2.5 mg/L)	112.46 \pm 5.16	96.27 \pm 4.94	88.59 \pm 4.07

2.1.3 方法精密度 对浓度分别为 1 mg/L 和 10 mg/L

的光引发剂同一天平行测定 5 次,计算方法的日内精密密度。连续测定 3 d,每天进一针,计算方法的日间精密密度。从表 2 的结果可以看出,日内、日间测试的相对标准偏差均在 5% 以下,表明该方法具有较高的精密密度。

表 2 方法的精密密度

Table 2 Precision of the method

光引发剂	相对标准偏差 RSD(%) (日内)(n=5)		相对标准偏差 RSD(%) (日间)(n=3)	
	1 mg/L	10 mg/L	1 mg/L	10 mg/L
EDB	1.46	3.36	2.61	2.80

2.2 EDB 迁移分析

2.2.1 EDB 在实际印刷试样中的迁移 对实际印刷样品进行迁移测试,EDB 的迁移结果及残留量如图 1~图 3 所示。

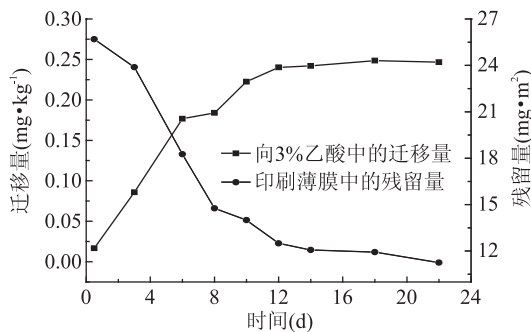


图 1 印刷薄膜中 EDB 向 3% 乙酸的迁移及残留

Fig.1 Migration of EDB from the printed film into 3% acetic acid and residue in the film

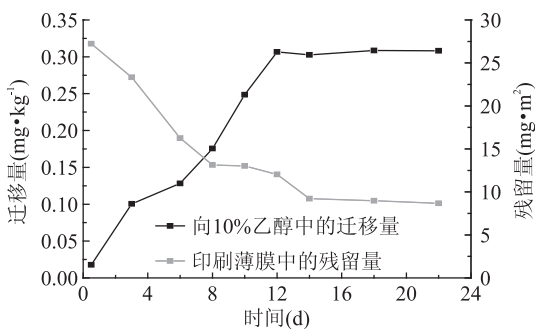


图 2 印刷薄膜中 EDB 向 10% 乙醇的迁移及残留

Fig.2 Migration of EDB from the printed film into 10% ethanol and residue in the film

从图 1~图 3 可以看出,EDB 向 3% 乙酸的迁移量为 0.25 mg/kg,向 10% 乙醇的迁移量为 0.31 mg/kg,95% 乙醇的迁移量为 0.50 mg/kg;向 95% 乙醇的迁移第 10 d 达到平衡,较其它两种模拟液早 2 d;且向 95% 乙醇的初始迁移速率最大,说明 EDB 更容易向脂肪类模拟物迁移。

随着时间延长,薄膜中 EDB 的残留量越来越低,残留量下降速率也减小。平衡时,3% 乙酸、10% 乙醇、95% 乙醇试样薄膜中 EDB 的残留率分别为 38%、25%、22%,与迁移平衡时 3 种模拟液中 EDB 的浓度关系相对应,即平衡时模拟液中 EDB 浓度较大的样品,对应包装袋中 EDB 的残留率较小。

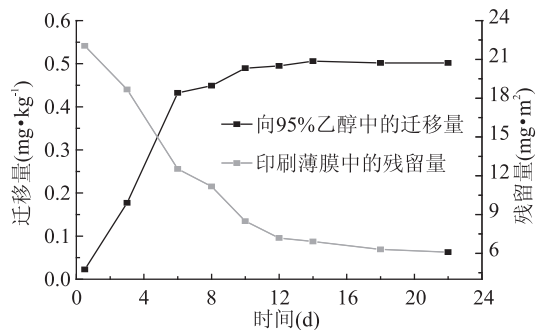


图 3 印刷薄膜中 EDB 向 95% 乙醇的迁移及残留

Fig.3 Migration of EDB from the printed film into 95% ethanol and residue in the film

2.2.2 EDB 在污染试样中的迁移 用 EDB 直接污染薄膜后,在 40 °C 和 60 °C 条件下向 3 种模拟液的迁移结果如图 4 所示。

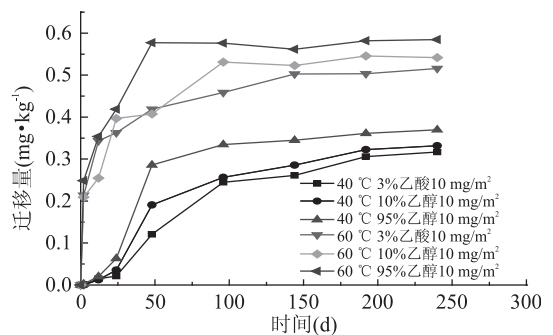


图 4 EDB 在污染试样中的迁移

Fig.4 Migration of EDB from the polluted film into food simulants

由图 4 可以看出两个温度条件下,95% 乙醇的平衡时间比 3% 乙酸和 10% 乙醇都要早,且 60 °C 时 95% 乙醇的平衡时间较 3% 乙酸早 96 h。温度对于迁移速率的影响也非常显著,由图 4 可看出 60 °C 时曲线前部分的上升速率较 40 °C 更大一些,说明 60 °C 时的迁移速率较 40 °C 要快,主要是因为温度越高,EDB 分子、薄膜中的高分子等,发生的热运动更加剧烈,迁移就会越严重。

同一温度下的迁移量:95% 乙醇 > 10% 乙醇 > 3% 乙酸,与印刷薄膜的迁移有着相同的规律,再次说明 EDB 更容易向脂肪类模拟物迁移,模拟物种类是影响迁移量的重要因素。对于每种模拟液,60 °C 条件下的迁移量均高于 40 °C 的迁移量,说明温度是影响迁移量的另一个重要因素。

2.2.3 EDB 在蹭脏试样中的迁移 在 40 °C 和 60 °C 两个温度下,EDB 在蹭脏试样中的迁移结果如图 5 所示。

由图 5 可知,EDB 在不同温度条件下的模拟液中均较快到达平衡,60 °C 条件下达到平衡的时间稍早于 40 °C;在同一温度下的迁移量:95% 乙醇 > 10% 乙醇 > 3% 乙酸;对于同一种模拟液,60 °C 条件下的迁移量均大于 40 °C 的迁移量。

蹭脏试样包装袋内部的 EDB 初始含量相同,而迁移结果不同,说明存在 EDB 向袋内层薄膜迁移的现象。由于温度较高,分子的热运动加剧,袋子内层

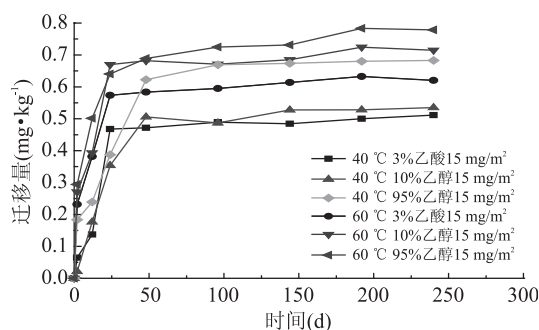


图5 EDB在蹭脏试样中的迁移

Fig.5 Migration of EDB from the polluted film into Food simulants after set-off

薄膜中 EDB 分子向模拟液中迁移,温度越高,则平衡时迁移量越大。

3 结论

光引发剂 EDB 在实际印刷试样、直接污染试样和蹭脏污染试样中都会发生迁移,温度和食品种类都会对迁移产生影响。在 3% 乙酸、10% 乙醇和 95% 乙醇这三种食品模拟液中,EDB 向 95% 乙醇的迁移量最大,且初始迁移速率最快。在实际生产中,可以通过降低包装食品的存储温度来减小有害物质的迁移量,对于用含有 EDB 油墨印刷的包装袋,尽量避免用来包装脂类食品。

参考文献

- [1] 贾彦金.紫外光固化油墨浅析[J].广东印刷,2012(4):42-44.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 闫素斋.UV 油墨的发展与应用[J].中国印刷物资商情,2003(4):25-28.
- [5] EFSA.Opinion of the scientific panel of food additives,

(上接第 236 页)

Biotechnol Adv,2009,27:989-995.

- [4] 张嗣良.发酵过程对水瓶问题及其生物反应器装置技术研究——基于过程参数相关的发酵过程优化与放大技术[J].中国工程科学,2001,3:37-45.
- [5] Zhang S,Chu J,Zhuang Y.A multi-scale study of industrial fermentation processes and their optimization[J].Adv Biochem Eng Biotechnol,2004,87:97-150.
- [6] 李强,曹竹安.微生物发酵中二氧化碳释放速率变化规律[J].生物工程学报,1996,S1:237-242.
- [7] Zeng AP, Deckwer WD. Bioreaction techniques under microaerobic conditions: from molecular to pilot plant reactors[J]. Chem Eng Sci,1996,51:2305-2314.
- [8] 王然明,王泽建,田锡炜,等.生物过程尾气质谱仪在乳酸发酵工艺控制中的应用[J].华东理工大学学报,2013,39:289-295.
- [9] Xu G,Chu J,Wang Y,et al.Development of a continuous cell

flavourings, processing aids and materials in contact with food an 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]. http://www.efsa.eu.int/science/afc/afc_opinion/catindex_en.html.

- [6] 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):110-111.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Min T, Yin X R, Shi Y N, et al.Ethylene-responsive transcription factors interact with promoters of ADH and PDC involved in persimmon(Diospyros kaki)fruit de-astringency [J]. Journal of Experimental Botany,2012,63(18):6393-6405.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Jung T, Simat T J, Altkofer W.Mass transfer ways of ultraviolet printing ink ingredients into foodstuff [J].Food Additives & Contaminants,2010,27(7):1040-1049.
- [13] Sagratini Q,Caprioli G,Cristal Q,et al.Determination of ink photoinitiators in packaged beverages by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry [J].Journal of Chromatography A,2008,1194(2):213-220.
- [14] Sanches-Silva A, Pastorelli S, Cruz J M, et al.Development of a method to study of the migration of six photoinitiators into powdered milk [J].Journal of Agricultural and Food Chemistry,2008,56(8):2722-2726.
- [15] 黄秀玲.纸塑复合包装材料 UV 油墨光引发剂迁移实验及理论研究[D].无锡:江南大学,2009.

- recycle fermentation system for production of lactic acid by Lactobacillus paracasei [J]. Process Biochem, 2006, 41: 2458-2463.

- [10] Wang Z, Wang H, Li Y, et al.Improved vitamin B(12) production by step-wise reduction of oxygen uptake rate under dissolved oxygen limiting level during fermentation process [J]. Bioresour Technol,2010,101:2845-2852.
- [11] Leibig M, Liebecke M, Mader D, et al.Pyruvate formate lyase acts as a formate supplier for metabolic processes during anaerobiosis in Staphylococcus aureus [J].J bacteriol,2011,193: 952-962.
- [12] Melchiorsen CR, Jokumsen KV, Villadsen J, et al.Synthesis and posttranslational regulation of pyruvate formate-lyase in Lactococcus lactis [J].J bacteriol,2000,182:4783-4788.
- [13] Xiao Z, Xu P.Acetoin metabolism in bacteria [J].Crit Rev Microbiol,2007,33:127-140.