

油墨(Ink)

油墨定義

隨著生活水平的提高，人們對食品包裝容器具提出了更高的要求。油墨作為印刷材料，當它應用於食品包裝時，必須遵守無轉移的原則。食品包裝不得使用常規油墨，承印廠商必須確保印刷後油墨中的溶劑全部揮發，油墨則要求固化徹底，並達到應用行業的標準。

油墨種類

1. 苯溶性氯化聚丙烯油墨

在當前的食品塑料包裝印刷中，應用最廣。該類油墨的製造和使用技術都已成熟，主要應用於BOPP(雙向拉伸聚丙烯)材料的凹印。雖然這種油墨的印刷適性優良，印後加工性能好，乾燥快，但由於(1)甲苯的相對毒性較大，印刷品的殘留溶劑值偏高；(2)氯化聚丙烯的熱穩定性差，在生產和貯存過程中，易釋放出氯而形成氯化氫，使油墨呈較強的酸性，對印刷版輓產生嚴重的腐蝕；(3)苯溶性油墨能夠破壞臭氧層，在使用過程中還會對工人的健康和 safety 造成危害，並且殘留在包裝製品中的殘留物，在一定條件下會對包裝內的食物造成一定程度的污染。這種油墨正趨於被淘汰，在歐洲及一些發達國家已相繼制定出禁止或控制使用這種油墨的規定。

2. 大豆油墨

是以大豆油為材料所製成的工業印刷油墨。相比於傳統以石油為材料的油墨，大豆油墨被認為較為環保且利於廢紙回收再生工程，印刷上也有色彩更鮮明與省墨的優點。不過，大豆油墨乾燥需要較長的時間，為其缺點之一。

3. 水性油墨

水性油墨是目前大部分柔版包裝印刷所採用的油墨，它主要由水溶性樹脂、有機顏料、溶劑及相關助劑經複合研磨加工而成。水溶性樹脂是水性墨的連結料，國內常選用水溶性丙烯酸改性樹脂作連結料，其耐熱性、耐候性、耐化學性、耐污染和光澤度等均具有顯著的優勢，無論直接分散溶解還是合成高分子乳液，均表現出優良的性能，水性油墨不含揮發性有機溶劑，不僅可減少印品殘留的毒性，而且能防止因靜電與易燃溶劑接觸而失火，是一種新型“綠色”印刷油墨。水性油墨也是替代苯溶性油墨的最佳產品。

4. 紫外固化油墨

紫外固化油墨是指在一定波長的紫外光光線照射下，油墨內

的連結料發生交聯反應，從液體轉變成固態完成固化的油墨，它在連結料溶解以前，大分子預聚物即牢固地形成墨膜。紫外固化油墨主要用於柔軟基材的柔性印刷，它由預聚物、反應稀釋劑、顏料、添加劑、光引發劑/合成物組成。

5. 電子束固化油墨

電子束固化油墨是指在高能電子束的照射下能夠迅速從液體轉變成固態的油墨，又稱 EB 油墨。食品飲料包裝行業大部分採用電子束固化印刷，印刷方式為膠印。EB 油墨適應印刷工業的高速、多色一次印刷的發展方向。EB 油墨與 LIV 固化油墨的主要差別在於連結料中是否有光引發劑，當 EB 油墨中加入一定量的光引發劑時，也可進行紫外線固化。EB 可固化較厚的墨層，由於油墨中不需光引發劑，成本比 LIV 油墨相對要低，但電子束固化設備投資比 LIV 固化要高。

6. 數字印刷油墨

數位印刷技術是隨著人們對日益增大個性化包裝的需求滲透到食品包裝印刷行業中的。採用數位印刷技術可以達到足夠高的圖像分辨力，能理想地再現圖像的細節。承印材料大多為箔、金屬鋁、PET 聚酯、紙張等，且適合印刷捲筒紙。耐溶劑性對於靜電數字印刷來說也是極其重要的，耐溶劑性不好的印刷品將無法完成後道工序，如上光、覆膜等。

應用面

國際公認食品印刷所用油墨必須遵守無轉移的原則；食品包裝物內表面印刷時不得使用常規油墨；承印廠商必須確保印刷後油墨中的溶劑全部揮發，油墨則要求固化徹底，並達到應用行業的相應標準。由此可見，油墨在食品包裝印刷中的作用不可小覷。從印刷品的生產流程來看，油墨無疑成為這條完整的產業鏈上不得不提的“主角”。現在世界上大多數國家提倡使用環保油墨、醇溶性油墨和水性油墨，尤其是水性油墨作為綠色環保油墨越來越多推廣應用。

國際法規管現況

賦予食品著色為目的地的一類食品添加劑，稱為著色劑；而使食品容器具包裝外觀呈色印刷使用則稱為油墨，故油墨等同於用於食品容器具包裝的著色劑。

(1) 美國

美國聯邦法規(CFR)規定油墨及著色劑要求為 21CFR 178.3297「與食品接觸的聚合物材料中著色劑的要求」，著色劑定義為染料、顏料或者其他物質，可用來使食品接觸材料著色或改變顏色；但是這

些著色劑不能遷移到食品中，其中著色劑也包括螢光增白劑。

(2) 歐盟

在歐盟 COMMISSION REGULATION (EC) 1935/2004 食品接觸材料物質的法令框架中，對於與食品接觸的材料和物質作出規定，這些材料和物質無論是印刷或非印刷的，皆不允許下列有害成分轉移到食品上：危害人身健康，引起食品成分發生有害的變化，造成食品品質對感覺器官的影響。歐盟法律僅制定了塑料食品包裝材料遷移至食品中不得超過 1 毫克/公斤的寬泛限量，而無關於印刷油墨的專門立法。歐盟 REACH 法規公告之適用授權之高度關切物質候選清單中將預計累積達 53 種高度關切物質，其中包含乙二醇乙醚醋酸酯 (2-ethoxyethyl acetate)，乙二醇乙醚醋酸酯可能應用於印刷油墨中，為生殖毒性第 2 級。

然而，歐盟油墨印刷協會 (EuPIA) 對於所有食品接觸材料和製品上非食品接觸表面上使用的印刷油墨、油漆和塗層提出了一份指南，具體包括：A. 油墨材料遷移到食品中的量不能危害健康、不能導致食品成分發生無法接受的變化或造成食品劣變。B. 油墨及其著色劑的原材料選擇要符合規定要求，不能使用具致癌致突變和生殖毒性；以及 REACH 等法規限制的有毒有害物質。C. 遵照良好生產規範 (GMP) 指令的要求生產。D. 油墨不能直接接觸食品，不能對食品接觸表面造成污染且其中所含的特定物質的遷移量要符合法規要求。

歐盟另針對著色劑的標準要求為歐盟 AP(89)1 號決議，內容如下：

A. 最終產品中和食品接觸的塑膠材料、或者其他材料中的著色劑沒有明顯的溶出或遷移情形。

B. 特定元素限量要求：(a) 銻 (Sb) 限量 0.05%。(b) 鉻 (Cr) 限量 0.1%。(c) 汞 (Hg) 限量 0.005%。(d) 砷 (As)、鋇 (Ba)、鎘 (Cd)、鉛 (Pb)、硒 (Se) 限量 0.01%。

C. 特定芳香胺的要求：初級非硫化芳香胺的含量不得大於 500mg/kg；聯苯胺、 β -萘胺和 4-氨基聯苯 (單獨或總量) 的含量不得大於 10mg/kg。(a) 芳烴胺含量不得大於 500mg/kg。(b) 碳黑含量不得大於 0.15%。(c) 多氯聯苯 (PCBs) 限量為不得大於 25mg/kg。(d) 無機鎘顏料不得使用。

(3) 瑞士

瑞士關於食品接觸材料的立法實際上與歐盟的要求相一致，瑞士條例 (SR 817.023.21) 列有包裝用油墨可使用清單。然而，瑞士對金屬、有機矽和包裝印刷油墨設定了額外的要求，這些要求歐盟立法尚未涵蓋，僅有幾個歐盟成員國已通過類似的要求。

油墨清單正列表有大約 5,700 項，並分為兩類。“A”類物質清

單為已提交安全評估檔案，其特定遷移限值為 50ppb 或 50ppb 以上；“B”類物質清單為未評估物質列表。這些必須滿足 0.01mg / kg（十億分之 10）的共同遷移限量，以鼓勵生產者制定安全評估。請參見表？。

(4)大陸

生產印刷油墨的原材料中，顏料是重金屬超標的主要原因，顏料分為有機顏料和無機顏料，無機染料中含鉛、鎘、汞、砷等重金屬元素，均具有很強毒性。有機染料中則以偶氮類物質為主，有致癌作用。中國輕工業聯合會提出了 2 個關於印刷油墨安全要求行業標準，在 QB/T 2930.1-2008《油墨重金屬限量及其測定方法第一部分：“可溶性”重金屬》規定了油墨中可溶性元素（銻、砷、鋇、鎘、鉻、鉛、汞、硒）的最大限量要求，樣品製備和測定方法，在 QB/T 2930.2-2008《油墨重金屬限量及其測定方法第二部分：鉛、汞、鎘、六價鉻》規定了油墨中鉛、汞、鎘、六價鉻的限量要求，總含量要小於 100mg/kg。

在 GB/T 10004-2008 標準《包裝用塑料複合膜、袋干法復合、擠出復合》中規定了油墨中鉛、鎘、汞、六價鉻、多溴聯苯、多溴聯苯醚的檢測方法和限量。規定單種材料（油墨、膠水、基材）的重金屬元素鉛、鎘、汞和六價鉻要小於 5 mg/kg；產品控制指標鉛+鎘+汞+六價鉻總和小於等於 80 mg/kg。

毒理安全資料及危害風險

前文題及 2009 年瑞士針對油墨中所使用的化學物質列表提出一份類別清單(參見下表 1 說明)。文獻中指出該物質表單仍不斷更新中，也說明了評估趕不上新興化學物質出現及市場商品化應用。油墨組成複雜，故無法逐一針對化學物質毒性進行評估，本研究對於油墨進行了 12 項物質的風險評估，詳細資料請參閱下表 2。針對其危害確認及暴露量評估所得之結果，加以綜合估算風險數值，分別以致癌風險度 TR 與危害指數 HI 表示。多氯聯苯的致癌風險度 TR 高於 10⁻⁶ 時，其餘 10 項有機溶劑及重金屬物質 HI 指數皆大於 1，後續將針對食品接觸用油墨提出可行的風險管理策略。

表 1、瑞士提出對於油墨中所使用的化學物質之類別清單

類別	A 表列-已評估物質	B 表列-未評估物質
單體 Monomers	292	1205
溶劑和固化單體材料 Solvents and energy	29	256

curing monomers		
添加劑 Additives	705	2878
光引發劑 Photoinitiators	24	72
著色劑 Colorants	66	197

表 2、油墨中之風險評估物質說明

序號	物質名稱	CAS No.	毒性	容許暴露量	最高檢出背景值	風險特性描述
1	二苯甲酮	119-61-9	NOAEL: 25 mg/kg/day	TDI: 0.03 mg/kg body weight/day	0.6 mg/kg ^{註1}	HQ<1
2	多氯聯苯 (PCB)	1336-36-3	致癌性分類 B2 ^{註2} Oral Slope Factor : 2.0 per (mg/kg)/day	-	5.0 mg/kg ^{註3}	TR > 10 ⁻⁶
3	甲醛	50-00-0	RfD: 0.2 mg/kg/day	60*0.2=1.2 mg/kg/day	1100 mg/kg ^{註4}	HQ>1
4	丁酮	78-93-3	RfD: 0.6 mg/kg/day	60*0.6=3.6 mg/kg/day	5.0 mg/kg ^{註5}	HQ>1
5	汞(Hg)	7439-97-6	RfC: 3.0 × 10 ⁻⁴ kg/ m ³ 換算 RfD ^{註6} = 3.0 × 10 ⁻⁴ *(10 m ³ /day÷60 kg)=5.0 × 10 ⁻⁵ mg/kg-day	60*5.0 × 10 ⁻⁵ =0.003 mg/kg/day	0.005% ^{註7}	HQ>1
6	鉛(Pb)	7439-92-1	致癌性分類 B2 ^{註2} Oral Slope Factor : 0.0085 per (mg/kg)/day	-	0.01% ^{註7}	HQ>1
7	鎘(Cd)	7440-43-9	致癌性分類 B1 ^{註2} RfD: 0.001 mg/kg/day	60*0.001=0.06 mg/kg/day	0.01% ^{註7}	HQ>1
8	銻(Sb)	7440-36-0	RfD:0.0004 mg/kg/day	60*0.0004=0.024 mg/kg/day	0.05% ^{註7}	HQ>1
9	砷(As)	7440-38-2	RfD:0.0003mg/kg/day	60*0.0003=0.018 mg/kg/day	0.01% ^{註7}	HQ>1
10	鋇(Ba)	7440-39-3	RfD:0.2 mg/kg-day	60*0.2=1.2 mg/kg/day	0.01% ^{註7}	HQ>1
11	鉻(Cr)	7440-47-3	RfD:1.5 mg/kgday (Cr ³⁺) RfC: 8.0 × 10 ⁻⁶ kg/ m ³ (Cr ⁶⁺) 換算 RfD = 8.0 × 10 ⁻⁶ *(10 m ³ /day÷60 kg)=1.0 × 10 ⁻⁶ mg/kg-day	60*1.0 × 10 ⁻⁶ =6 × 10 ⁻⁵ mg/kg/day	0.1% ^{註7}	HQ>1
12	硒(Se)	7782-49-2	RfD:0.005 mg/kg/day	60*0.005=0.3 mg/kg/day	0.01% ^{註7}	HQ>1

註 1、以歐盟所公告二苯甲酮遷移極限為檢出背景值。

註 2、美國環保署綜合風險資訊系統(Integrated Risk Information System, IRIS) 將致癌物質分為 A(對人類為致癌物質)、B1(根據有限的人體毒性資料與充分的動物實驗資料,極可能為人類致癌物質)、B2(根據充分的動物實驗資料,極可能為人類致癌物質)、C(可能為人體致癌物)、D(尚無法分類)與 E(已證實為非人類致癌物質)等六種。

註 3、以我國「食品中多氯聯苯限量標準」中紙製食品包裝材料及容器包裝多氯聯苯限量作為檢出背景值。

註 4、歐盟食品和飼料快速預警系統 RASFF – 20150812 捷克通報三聚氰胺製杯子之甲醛遷移量為 1100 mg/kg。

註 5、以中國之 GB 9685-2008「食品容器包裝材料用添加劑使用衛生標準」中丁酮限量作為檢出背景值。

註 6、吸入途徑所使用的非致癌毒性因子有時會以參考濃度(Reference Concentration, RfC)來表示。參考劑量與參考濃度可以經由單位的換算來互相轉換。參考劑量一般所使用的單位為 mg/kg-day, 而參考濃度所使用的單位為 mg/m³。

註 7、以歐盟 AP (89) 1 號決議對於食品接觸塑膠材質所用著色劑中特定重金屬和非金屬的限量要求作為檢出背景值。

註 8、風險評估是比較每日暴露攝取量(intake)與化學物特定的參考劑量,針對某個相同的特定暴露途徑,兩者的比值稱為危害商數(Hazard quotient, HQ)。本研究僅針對單一暴露途徑進行評估,危害商數即等於危害指數(hazard index, HI),若危害指數小於 1,預期將會沒有損害,如果危害指數大於 1,則判斷可能產生毒性風險。若為潛在致癌物質,風險評估則是評估終生持續暴露而使個人發生癌症所增加的機率,計算式如下:致癌風險(Total risk, TR)=長期每日攝取量 × 斜率因子,當致癌風險數值大於 10⁻⁶時,表示該物質有致癌風險,反之若小於 10⁻⁶則無致癌風險。

參考資料

1. 謝莉莉,陳合進,王明堂。環保印刷材料發展之探討,永續產業發展雙月刊。No. 31。