

# HJ

## 中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T —2007

---

环境标志产品技术要求 凹印油墨和柔印油墨

Technical requirement for environmental labeling products

Gravure and Flexible printing ink

2007 — — 发布

2007 — — 实施

---

国家环境保护总局 发布

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，有效利用和节约资源，减少凹印油墨和柔印油墨在生产、使用和处置过程中对环境和人体健康的影响，改善环境质量和促进低毒性和低挥发性的凹印油墨和柔印油墨生产和使用，制定本标准。

本标准对凹印油墨和柔印油墨中有机挥发物、禁用的重金属、有害物、乙二醇醚及其酯类、苯以及苯类溶剂、卤代烃类溶剂、邻苯二甲酸酯类、总残留溶剂、水基油墨中甲醇和氨类提出了要求，同时对产品管理提出了规定。

本标准参考了澳大利亚、韩国、新西兰等国家的环境标志标准，并综合考虑我国油墨生产企业的技术现状和环境管理水平而制定的。

本标准为指导性标准，适用于中国环境标志产品认证。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准主要起草单位：

本标准国家环境保护总局2007年 月 日批准。

本标准自2007年 月 日起实施。

本标准由国家环境保护总局解释。

## 环境标志产品技术要求 凹印油墨和柔印油墨

### 1 适用范围

本标准规定了凹印油墨和柔印油墨环境标志产品的定义、基本要求、技术内容和检验方法。

本标准适用于溶剂基凹印油墨、溶剂基柔印油墨、水基凹印油墨、水基柔印油墨和凹印和柔印油墨所用的溶剂。

### 2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 16483 化学品安全技术说明书编写规定

GB 18581-2001 室内装饰装修材料 溶剂型木器涂料中有害物质限量

HJ/T 201-2005 环境标志产品技术要求 水性涂料

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

#### 3.1 溶剂基凹印油墨

含有有机溶剂，不易使用水或含有水的溶剂稀释，使用于凹印印刷的油墨。

#### 3.2 水基凹印油墨

有机溶剂的含有量不到 5%，仅用水稀释的油墨。

#### 3.3 溶剂柔印油墨

含有有机溶剂，不易使用水或含有水的溶剂稀释，使用于柔版印刷的油墨。

#### 3.4 水基柔印油墨

有机溶剂的含有量不到 5%，仅用水稀释的使用于柔版印刷油墨。

#### 3.5 挥发性有机化合物 volatile organic compound (VOC)

在 101.3 kpa 标准压力下，任何初沸点低于或等于 250℃的有机化合物。

#### 3.6 挥发性有机化合物含量 volatile organic compound content

扣除水分后油墨中挥发性有机化合物的含量，表述为克/升 (g/L)。

#### 3.7 苯类溶剂

本标准所指的苯类溶剂专指甲苯、二甲苯、乙苯。

### 3.8 卤代烃类溶剂

本标准所指的卤代烃类溶剂专指二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、四氯化碳。

## 4 基本要求

4.1 产品质量应各自产品的质量标准的要求。

4.2 企业污染物排放必须符合国家或地方规定的污染物排放标准的要求。

## 5 技术内容

5.1 油墨中不得人为添加表 1 中所列的物质。

表 1 油墨中禁止人为添加物质

禁用种类	禁用物质
元素及其化合物	铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、硒(Se)、砷(As)、锑(Sb)、铬(VI)(Cr <sup>6+</sup> )等元素及其化合物
乙二醇醚及其酯类	乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯
邻苯二甲酸酯类	邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)

5.2 油墨和溶剂中有害物限量应满足表2要求：

表2 油墨和溶剂中有害物限量要求

控制指标	溶剂基油墨	溶剂	水基油墨
苯的含量 <sup>注1</sup> , mg/kg ≤	500	—	—
苯类溶剂的含量 <sup>注1</sup> , mg/kg ≤	5000	—	—
卤代烃类溶剂 <sup>注1</sup> , mg/kg ≤	500	—	—
VOC含量, g/L ≤	—	—	100
铅、镉、六价铬、汞的总量 <sup>注1</sup> ,	100	—	100
铅	90		90
镉	75		75
六价铬	60		60
汞, mg/kg ≤	60		60
总残留溶剂的质量分数 <sup>注1</sup> , mg/m <sup>2</sup>	与食品、烟草直接接触: 10	—	—

		非食品、烟草直接接触： 20	—	—
甲醇的含量，%	≤	—	—	3
氨及其化合物的含量，%	≤	—	—	3

注 1：产品应按照所标注的粘度最低值进行配比，如果没有要求按照粘度 25mPa · s 进行稀释后测定。

5.3 生产企业应向使用方提供符合 GB16483 要求的原料安全数据单(MSDS)。

## 6. 检验方法

- 6.1 产品中挥发性有机化合物（VOC）含量的检测参考HJ/T 201中附录A的方法进行。
- 6.2 产品中重金属含量的测试参考GB 18581-2001中附录B的规定进行。
- 6.3 产品中卤代烃类溶剂含量的测试按照附录A进行。
- 6.4 产品中苯、苯类溶剂、甲醇含量的测试按照附录B进行。
- 6.5 产品中氨及其化合物含量的测试按照附录C的规定进行。
- 6.6 技术内容的其他要求通过现场检查进行验证。

## 附录 A (规范性附录)

### 油墨中卤代烃的测定 — 气相色谱分析法

#### A.1 方法原理

试样经稀释溶剂稀释后直接注入气相色谱仪中，经毛细管柱使被测组份分离，用电子捕获检测器（ECD）检测，以内标法定量。

#### A.2 仪器设备

##### A.2.1 气相色谱仪

仪器设备应根据制造商的相关说明进行安装和使用。所有与测试试样接触的仪器部件都应该由耐试样的材料（如玻璃）制成，并且不会产生化学变化。

##### A.2.2 配备分流进样的进样系统

气相色谱仪应有一个配备分流装置的进样口。分流比应可以调整且能够受到监控。进样口衬管内应有硅烷化玻璃棉以留住非挥发性成分，如需要，应清洁衬管并添充新的玻璃棉或更换衬管以排除由于粘性物或颜料残留物（如被吸附的化合物）造成的误差。色谱峰拖尾显示可能存在吸附，尤其是低挥发性的成分。

##### A.2.3 柱烘箱

柱烘箱的温度应能够在 40℃至 300℃进行等温和程序升温控制操作。柱烘箱温度波动不应超过 1℃。程序升温的最终温度不应超过毛细管柱的最高使用温度。

##### A.2.4 检测器

电子捕获检测器（ECD），使用温度可达 300℃。为了防止冷凝，检测器温度应至少高于色谱柱的使用温度 10℃。检测器的气体流量、进样量、分流比和增益设置应进行最优化处理，从而使得用于计算的信号（峰面积）与物质数量成比例。

##### A.2.5 毛细管柱

毛细管柱应由玻璃或石英玻璃制成。色谱柱的长度应能足够分离挥发性有机化合物组分，其最大内径可以是 0.32 mm，并涂以适当膜厚度的二甲基聚硅氧烷涂层，以提供良好的峰的分离。可以选择固定相和柱长度以符合特殊分离的要求。参见附录色谱条件实例 4。

##### A.2.6 注射器

注射器的容量至少应为进样量的两倍。

##### A.2.7 样品瓶

使用由化学惰性材料（如玻璃）制成的样品瓶，其可用合适的瓶盖（如以聚四氟乙烯涂层的橡胶膜）密封。

##### A.2.8 气体过滤器

过滤器应安装在气相色谱仪的连接管中以吸收气体中残留的杂质。

##### A.2.9 气体

A.2.9.1 载气：干燥、无氧氮气、氦气或氢气，纯度至少为体积分数 99.995%。

A.2.9.2 辅助气体（隔垫吹扫和尾吹气）：与载气具有相同性质的氮或氦。

#### A.3 试剂

##### A.3.1 校准化合物

A.3.1.1 二氯甲烷，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

A.3.1.2 1, 1-二氯乙烷, 其纯度应至少为质量分数 99%, 或已知纯度。

A.3.1.3 1, 2-二氯乙烷, 其纯度应至少为质量分数 99%, 或已知纯度。

A.3.1.4 1, 1, 2-三氯乙烷, 其纯度应至少为质量分数 99%, 或已知纯度。

A.3.1.5 1, 1, 1-三氯乙烷, 其纯度应至少为质量分数 99%, 或已知纯度。

A.3.1.6 三氯甲烷, 其纯度应至少为质量分数 99%, 或已知纯度。

A.3.1.7 四氯化碳, 其纯度应至少为质量分数 99%, 或已知纯度。

### A.3.2 稀释溶剂

使用适于稀释试样的有机溶剂, 其纯度至少为质量分数 99%, 但不能含有任何干扰卤代烃测定的物质, 如造成色谱图上与苯系物峰重叠的物质。应进行单独注射溶剂的操作以便观察污染物以及可能存在的干扰峰。例如甲醇、正己烷和与乙酸乙酯等。

### A.3.3 内标物

内标物应为一种化合物, 试样中不含有这种化合物, 且该化合物能够与色谱图上的其他成分完全分离。它应是一种与试样成分有关的惰性化合物, 在所需的温度范围内能够稳定, 并含有已知纯度。如: 溴丙烷等。

## A.4 取样

取出确有代表性的试样进行测试 (从多组分涂料取出的试样, 应对每一组分具有代表性)。

## A.5 程序步骤

### A.5.1 气相色谱分析条件

A.5.1.1 所使用的气相色谱分析条件取决于将进行分析的产品, 而且每次都应该使用已知校准混合物对其进行最优化处理。参见附录色谱条件实例 4。

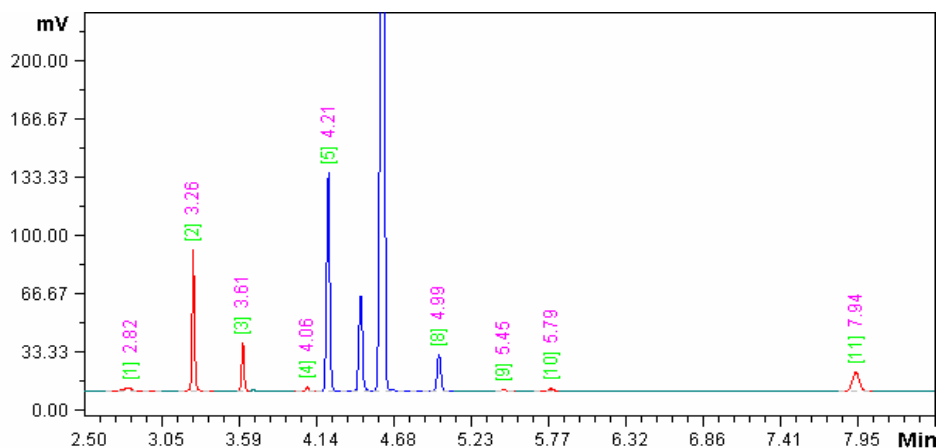
A.5.1.2 进样量和分流比应匹配, 以便不超过色谱柱的容量, 并在检测器的线性范围内。不对称峰可能会给出气相色谱系统过载的提示。

### A.5.2 产品的定性分析

A.5.2.1 按 A.5.1 所示使仪器参数最优化。

A.5.2.2 被测物保留时间的测定: 注入 1  $\mu\text{L}$  含 A.3.1 所示被测物的标准的溶液。记录各被测物标准组份的保留时间, 各被测物标准组份的出峰顺序见图 A.1。

A.5.2.3 定性检验样品中的组份: 取适量的样品用稀释溶剂 (A.3.2) 稀释至 10 mL 的容量瓶中, 取 1  $\mu\text{L}$  注入色谱仪中, 并从图 A.1 中确定是否存在被测物。



峰 2—二氯甲烷, 峰 3—1, 1-二氯乙烷, 峰 4—三氯甲烷, 峰 5—溴丙烷, 峰 6—1, 2-二氯乙烷, 峰 7—1, 1, 1-三氯乙烷, 峰 8

—四氯化碳，峰 11—1, 1, 2-三氯乙烷。

图 A.1 被测物在二甲基聚硅氧烷毛细管柱上的出峰顺序

### A.5.3 校准

A.5.3.1 分别称取 A.3.1 中的化合物，称样量应与其在测试产品中的相应含量相近，精确至 0.1 mg，注入样品瓶内 (A.2.7)。

称取相近量的内标物 (A.3.3) 注入样品瓶，用稀释溶剂 (A.3.2) 稀释混合物，在与测试试样相同的条件下注入。

A.5.3.2 再次将适量的校准混合物注入气相色谱仪中。用下式计算被测物的响应因子：

$$r_i = \frac{m_{ci} \times A_{is}}{m_{is} \times A_{ci}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $r_i$  —— 被测物  $i$  的响应因子；
- $m_{is}$  —— 标准混合物中内标物的质量，g；
- $m_{ci}$  —— 标准混合物中被测物  $i$  的质量，g；
- $A_{is}$  —— 内标物的峰面积；
- $A_{ci}$  —— 被测物  $i$  的峰面积。

$r$  值取二次结果的平均值，其相对偏差应小于 5%，保留三位有效数字。

### A.5.4 试样配制

称取 1 g 的试样（精确至 0.1 mg），以及与注入样品瓶中的被测物质量近似相同的内标物。使用适量的稀释溶剂稀释试样，并混匀。

### A.5.5 化合物含量的测定

A.5.5.1 校准时以最优化方式设置仪器参数。

A.5.5.2 将 1  $\mu$ L 的试样注入气相色谱仪中，记录色谱图。测定卤代烃的峰面积，然后以下式计算涂料中所含的卤代烃的质量：

$$m_i = \frac{r_i \times A_i \times m_{is}}{m_s \times A_{is}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- $m_i$  —— 1 g 产品中被测物  $i$  的质量， $\mu$ g/g；
- $r_i$  —— 被测物  $i$  的响应因子；
- $A_i$  —— 被测物  $i$  的峰面积；
- $A_{is}$  —— 内标物的峰面积；
- $m_{is}$  —— 测试试样中内标物的质量， $\mu$ g；
- $m_s$  —— 测试试样的质量，g。

## 附录 B

### (规范性附录)

#### 油墨中苯、苯类溶剂、甲醇的测定 — 气相色谱分析法

##### B.1 方法原理

试样经稀释溶剂稀释后直接注入气相色谱仪中，经毛细管柱使被测组份分离，用氢火焰离子化检测器检测，以内标法定量。

##### B.2 仪器设备

###### B.2.1 气相色谱仪

仪器设备应根据制造商的相关说明进行安装和使用。所有与测试试样接触的仪器部件都应该由耐试样的材料（如玻璃）制成，并且不会产生化学变化。

###### B.2.2 配备分流进样的进样系统

气相色谱仪应有一个配备分流装置的进样口。分流比应可以调整且能够受到监控。进样口衬管内应有硅烷化玻璃棉以留住非挥发性成分，如需要，应清洁衬管并添充新的玻璃棉或更换衬管以排除由于粘性物或颜料残留物（如被吸附的化合物）造成的误差。色谱峰拖尾显示可能存在吸附，尤其是低挥发性的成分。

###### B.2.3 柱烘箱

柱烘箱的温度应能够在 40℃至 300℃进行等温和程序升温控制操作。柱烘箱温度波动不应超过 1℃。程序升温的最终温度不应超过毛细管柱的最高使用温度。

###### B.2.4 检测器

火焰离子化检测器（FID），使用温度可达 300℃。为了防止冷凝，检测器温度应至少高于色谱柱的使用温度 10℃。检测器的气体流量、进样量、分流比和增益设置应进行最优化处理，从而使得用于计算的信号（峰面积）与物质数量成比例。

###### B.2.5 毛细管柱

毛细管柱应由玻璃或石英玻璃制成。色谱柱的长度应能足够分离挥发性有机化合物组分，其最大内径可以是 0.32 mm，并涂以适当膜厚度的二甲基聚硅氧烷涂层，以提供良好的峰的分离。可以选择固定相和柱长度以符合特殊分离的要求。

###### B.2.6 注射器

注射器的容量至少应为进样量的两倍。

###### B.2.7 样品瓶

使用由化学惰性材料（如玻璃）制成的样品瓶，其可用合适的瓶盖（如以聚四氟乙烯涂层的

橡胶膜)密封。

## B.2.8 气体过滤器

过滤器应安装在气相色谱仪的连接管中以吸收气体中残留的杂质。

## B.2.9 气体

B.2.9.1 载气：干燥、无氧氮气、氮气或氢气，纯度至少为体积分数 99.995%。

B.2.9.2 检测器内气体(燃气和助燃气)：纯度至少为体积分数 99.999%的氢气以及空气(制备)，不含有机化合物。

B.2.9.3 辅助气体(隔垫吹扫和尾吹气)：与载气具有相同性质的氮或氦。

## B.3 试剂

### B.3.1 校准化合物

B.3.1.1 苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

B.3.1.2 甲苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

B.3.1.3 乙苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

B.3.1.4 二甲苯，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

B.3.1.5 甲醇，其纯度应至少为质量分数 99%，或已知纯度。

### B.3.2 稀释溶剂

使用适于稀释试样的有机溶剂，其纯度至少为质量分数 99%，但不能含有任何干扰苯系物测定的物质，如造成色谱图上与苯系物峰重叠的物质。应进行单独注射溶剂的操作以便观察污染物以及可能存在的干扰峰。例如甲醇、正己烷、乙酸乙酯等。

### B.3.3 内标物

内标物应为一种化合物，试样中不含有这种化合物，且该化合物能够与色谱图上的其他成分完全分离。它应是一种与试样成分有关的惰性化合物，在所需的温度范围内能够稳定，并含有已知纯度。如：正十二烷、邻苯二甲酸二甲酯等。

## B.4 取样

取出确有代表性的试样进行测试(从多组分涂料取出的试样，应对每一组分具有代表性)。

## B.5 程序步骤

### B.5.1 气相色谱分析条件

B.5.1.1 所使用的气相色谱分析条件取决于将进行分析的产品，而且每次都应该使用已知校准混合物对其进行最优化处理。参见附录色谱条件实例 1。

B.5.1.2 进样量和分流比应匹配，以便不超过色谱柱的容量，并在检测器的线性范围内。不对称

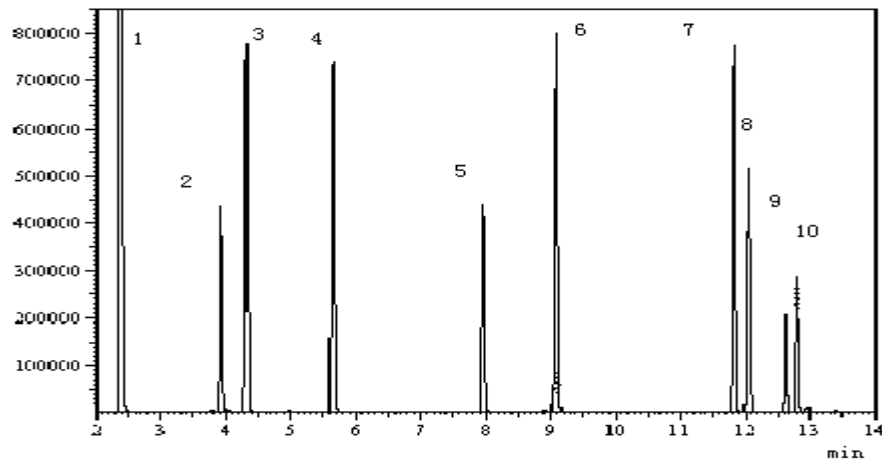
峰可能会给出气相色谱系统过载的提示。

## B.5.2 产品的定性分析

B.5.2.1 按 B.5.1 所示使仪器参数最优化。

B.5.2.2 被测物保留时间的测定：注入 1  $\mu\text{L}$  含 B.3.1 所示被测物的标准的溶液。记录各被测物标准组份的保留时间，各被测物标准组份的出峰顺序见图 B.1。

B.5.2.3 定性检验样品中的组份：取适量的样品用稀释溶剂（B.3.2）稀释至 10 mL 的容量瓶中，取 1  $\mu\text{L}$  注入色谱仪中，并从图 B.1 中确定是否存在被测物。



峰 1—甲醇，峰 2—丁酮，峰 3—正己烷，峰 4—苯，峰 5—甲基异丁基酮，峰 6—甲苯，峰 7—乙苯，峰 8—二甲苯(间、对)，峰 9—二甲苯(邻)，峰 10—乙二醇单丁醚。

图 B.1 被测物在二甲基聚硅氧烷毛细管柱上的出峰顺序

## B.5.3 校准

B.5.3.1 分别称取 B.3.1 中的化合物，称样量应与其在测试产品中的相应含量相近，精确至 0.1 mg，注入样品瓶内（B.2.7）。

称取相近量的内标物（B.3.3）注入样品瓶，用稀释溶剂（B.3.2）稀释混合物，在与测试试样相同的条件下注入。

B.5.3.2 再次将适量的校准混合物注入气相色谱仪中。用下式计算被测物的响应因子：

$$r_i = \frac{m_{ci} \times A_{is}}{m_{is} \times A_{ci}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$r_i$  —— 被测物  $i$  的响应因子；

$m_{is}$  —— 标准混合物中内标物的质量，g；

$m_{ci}$  —— 标准混合物中化合物  $i$  的质量，g；

$A_{is}$  —— 内标物的峰面积;

$A_{ci}$  —— 被测物  $i$  的峰面积。

$r$  值取二次结果的平均值, 其相对偏差应小于 5%, 保留三位有效数字。

#### B.5.4 试样配制

称取 1 g 的试样 (精确至 0.1 mg), 以及与注入样品瓶中的被测物质量近似相同的内标物。使用适量的稀释溶剂稀释试样, 并混匀。

#### B.5.5 化合物含量的测定

B.5.5.1 校准时以最优化方式设置仪器参数。

B.5.5.2 将 1  $\mu\text{L}$  的试样注入气相色谱仪中, 记录色谱图。测定被测物的峰面积, 以式 (2) 计算涂料中苯含量, 以式 (3) 计算油墨中苯类溶剂、甲醇含量:

$$m_{\text{苯}} = \frac{r_i \times A_i \times m_{is}}{m_s \times A_{is}} \dots\dots\dots (2)$$

$$m_{\text{苯类溶剂}} = \frac{r_i \times A_i \times m_{is}}{m_s \times A_{is}} \times 10^{-4} \dots\dots\dots (3)$$

式 (2), (3) 中:

$m_{\text{苯}}$  —— 1 g 产品中苯的质量,  $\mu\text{g/g}$ ;

$m_{\text{苯类溶剂}}$  —— 产品中苯类溶剂 (或甲醇) 质量百分比, %;

$r_i$  —— 化合物  $i$  的响应因子;

$A_i$  —— 化合物  $i$  的峰面积;

$A_{is}$  —— 内标物的峰面积;

$m_{is}$  —— 测试试样中内标物的质量,  $\mu\text{g}$ ;

$m_s$  —— 测试试样的质量, g。

测定结果取二次测定的平均值, 其相对偏差应小于 5%, 计算结果保留至个位。

## 附录 C

(规范性附录)

### 油墨中氨及其化合物的测定—蒸馏后滴定法

#### C.1 原理

从碱性溶液中蒸馏出氨，用过量硫酸标准溶液吸收，以甲基红—亚甲基兰混合指示剂为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定过量的硫酸。

#### C.2 试剂

C.2.1 本方法所涉及的水为蒸馏水或同等纯度的水。

C.2.2 本方法所涉及的化学试剂除特别注明外，均为分析纯化学试剂。

C.2.3 盐酸：1+1。

C.2.4 硫酸标准溶液： $c(1/2H_2SO_4)=0.1\text{mol/L}$ 。

C.2.5 氢氧化钠标准滴定溶液： $c(NaOH)=0.1\text{mol/L}$ 。

C.2.6 甲基红-亚甲基兰混合指示剂：将 50mL 甲基红乙醇溶液（2g/L）和 50 mL 亚甲基蓝乙醇溶液（1g/L）混合。

C.2.7 广泛 pH 试纸。

C.2.8 氢氧化钠。

#### C.3 仪器设备

C.3.1 分析天平：精度 0.0001g。

C.3.2 500mL 玻璃蒸馏器。

C.3.3 300mL 烧杯。

C.3.4 300ml 锥形瓶

C.3.5 25ml 试管。

C.3.6 20mL 移液管。

C.3.7 50mL 碱式滴定管。

C.3.8 1000W 电炉。

#### C.4 测定步骤

##### C.4.1 试样的处理

将试样搅拌均匀，分别称取两份各约 5g 的样品，精确至 0.0001g，放入两个 300mL 烧杯（C.3.3）中，加水溶解后移入 500mL 玻璃蒸馏器（C.3.2）中，控制总体积 200mL，备蒸馏。

##### C.4.2 蒸馏

在备蒸馏的溶液中加入数粒氢氧化钠 (C.2.8)，以广泛 pH 试纸 (C.2.7) 试验，调整溶液 pH>12，加入几粒防爆玻璃珠。

准确移取 20mL 硫酸标准溶液 (C.2.4) 于 25mL 试管 (C.3.5) 中，加入 3-4 滴混合指示剂 (C.2.6)，将试管 (C.3.5) 置于 300ml 锥形瓶 (C.3.4) 中，然后将蒸馏器馏出液出口玻璃管插入试管底部硫酸溶液中。

检查蒸馏器连接无误并确保密封后，加热蒸馏。收集蒸馏液达 180mL 后停止加热，卸下蒸馏瓶，用水冲洗冷凝管，并将洗涤液收集在锥形瓶中。

#### C.4.3 滴定

将试管中溶液移入 300mL 锥形瓶中，洗涤试管，将洗涤液并入锥形瓶。用氢氧化钠标准滴定溶液 (C.2.5) 回滴过量的硫酸标准溶液，直至指示剂由亮紫色变成灰绿色，消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积为  $V_1$ 。

#### C.4.4 空白试验

在测定的同时，按同样的分析步骤、试剂和用量，不加试料进行平行操作，测定空白试验氢氧化钠标准滴定溶液消耗体积  $V_2$ 。

#### C.5 计算

水性油墨中氨的含量，以氨(NH<sub>3</sub>)质量分数表示，按式(1)计算：

$$X_{\text{氨}} = \frac{(V_2 - V_1) \times c \times 0.01703}{m} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

式中：

$X_{\text{氨}}$ ——水性油墨中氨的含量，单位为质量分数（%）；

$c$ ——氢氧化钠标准溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

$V_1$ ——滴定样品溶液消耗氢氧化钠标准溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

$V_2$ ——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

0.01703——与 1.00 mL 氢氧化钠标准溶液[ $c(\text{NaOH})=1.000\text{mol/L}$ ]相当的以克表示的氨的质量；

$m$ ——试料质量的数值，单位为克（g）；

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值大于 0.01%时，需重新测定。



# 《凹印和柔印油墨环境标志产品技术要求》编制说明

随着各国工业生产的蓬勃发展和人民生活水平的普遍提高人类赖以生存的地球环境和大气环境受到了日益严重的污染正在威胁到人类的生活质量甚至人类本身的生存。印刷业在国民经济中占有重要地位。绚丽多彩的印刷品在给人类带来文明的同时，也造成了环境污染，减少或消除印刷对环境的污染，使印刷变得绿色环保，有着重要的长远的意义。

印刷工业的发展与油墨的发展密切相关。十年前各印刷厂主要以胶印油墨为主，而现在已延伸到了溶剂油墨，水性油墨，UV 油墨，丝印油墨，胶印油墨并存的格局。现在多数国家提倡使用环保型油墨，尤其是水性油墨作为绿色环保油墨越来越多地被推广使用。因为以水为溶剂对环境没有影响，且对人体健康，也理应作为油墨发展的主要方向。但是目前，由于其成本较高，印刷的适印性要求高，所以大多数企业仍采用溶剂型印刷油墨。传统的溶剂型油墨对环境的污染是有目共睹的，为此，世界各国都很重视环保型油墨的开发研究，我国也不例外。无污染和少污染的新型印刷油墨、印刷材料及辅料，正越来越多地被开发并得到应用，绿色环保印刷正日益变成印刷界的共识和共同行动。

## 一、油墨的组成和分类

油墨是由颜料、填充料、连结料和辅助剂所组成的胶态分散体系，用于印刷的着色材料。油墨中的液体成分称为连接料，固体成分有色料及各种助剂等。色料赋予印刷丰富多彩的色调，连接料作为色料的载体，也作为粘合剂使色料固着在承印物表面上。颜料起显色作用其主要性质如分散度、着色力遮盖力等对油墨性能有直接影响。油墨颜料分有机颜料、无机颜料及用于特殊印刷的特种颜料（如金粉、银粉荧光颜料、磷光颜料）等，特种颜料目前在包装印刷中的使用呈直线上升趋势。

连结料成分复杂在油墨中的作用极为关键，有油型连结料树脂型连结料之分。油型连结料具有良好的附着力和一定的抗本性能形成光泽度较好的墨膜。树脂型连结料由人工合成树脂或改性树脂溶解在矿物油植物油或挥发剂中制成。有机溶剂是连结料中的主要成分之一，其作用是使油墨具有一定流动性。油墨转移到承印物上后挥发性大的溶剂迅速挥发而挥发性小的溶剂则渗入到承印物内部从而使颜料颗粒和连结料固着于承印物表面并干燥。常用的油墨溶剂有石油型溶剂、醇类溶剂和酯类溶剂。助剂即添加剂是油墨的辅助成分，用于调整油墨的印刷适性。助剂分为色调调整剂流动性调整剂干燥性调整剂等，分别用于调整油墨的色调，流动性和干燥速度。

油墨的分类方法多种多样，常用的五种分类方式如下：

①按干燥方式分类。当印刷油墨从印版上转移到承印物表面时，油墨将由液体转变为固体膜状，这就是油墨的干燥，油墨的干燥有物理作用也有化学作用。

a. 氧化聚合干燥型油墨 油墨中树脂与空气中氧气反应，使树脂固化交胶形成网状结构而干燥。

b. 渗透干燥油墨 油墨渗入纸张等多孔材料干燥。

c. 挥发干燥型油墨 这类油墨中含有大量挥发性溶剂，印刷到承印物表面之后，溶剂挥发到大气中，油墨中剩余的树脂和颜料一起形成固体膜层而附着于承印物表面。

d. 辐射干燥型油墨 辐射干燥是油墨靠辐射线的能量，使油墨连接料的分子产生聚合而从液态变为固态的干燥方式。主要是油墨中一些物质吸收能量产生自由基，引发油墨树脂中的不饱和和双键反应交联固化。

e. 其他干燥型油墨 其他干燥方式种类繁多，有湿凝固干燥、冷凝干燥、沉淀干燥、双组分反应干燥、胶化干燥等。

②按印刷方式分类。这是油墨最常用的分类方法。

a. 凸版油墨(**relief printing ink**) 柔版印刷是凸版印刷的一个最重要分支，柔版印刷在印刷原理上和凸版印刷相似，只是在印版、油墨的组成和压印过程上不同于传统的凸版印刷。虽然凸版印刷份额呈大幅减少之势，但柔印凸版油墨却一枝独秀，在柔版印刷中所占的份额正逐步上升。柔版油墨可分为溶剂型油墨、水墨和UV墨，后两种由于其优良的环保性能正成为开发的重点。

b. 平版油墨(**planographic printing ink**) 也称胶印油墨。胶印油墨要有很强的着色力和一定的抗本性，绝大部分采用树脂型连结料，胶印油墨有快干亮光胶印油墨和轮转胶印油墨，前者适用于单张纸高速彩色印刷，后者则用于速度为每小时25~30万转的卷筒纸胶印轮转印刷机，分热固型和冷固型两种。热固型胶印油墨适用于彩色印刷。冷固型胶印油墨黏度较低，适用于印刷新闻纸和胶版纸。

c. 凹版油墨(**gravure ink**) 凹版印刷油墨分雕刻凹版和照相凹版两种。雕刻凹版油墨主要用于有价证券印刷，其连结料用黏度较低的油型连结料，照相凹版油墨依靠溶剂挥发干燥，为低黏度油墨，分为苯型、汽油型混合型、醇型和水基型五种。苯型凹印油墨以甲苯、二甲苯为溶剂，印刷时加入助溶剂苯以调节干燥速度，其优点是附着力强，成膜好，墨膜光泽度高，但毒性大，对人和大气环境污染大。汽油型凹印油墨以汽油为溶剂，为低毒性油墨。混合型凹印油墨和醇型凹印油墨因毒性较小或很小，对环境污染小，用量正大幅上升。水基凹印墨的溶剂是水和少量醇类，印品质量正在逐步提高，被人们普遍看好，具有广阔的发展前景。凹版印刷油墨大致由5%~15%的颜料，20%~40%的连接料树脂，0%~60%的溶剂，0~5%的助剂组成。

d. 孔版油墨(porous printing ink) 孔版油墨包括丝印油墨、丝网塑料油墨、油型誊写油墨、水型誊写油墨等。因为丝印的印迹是用橡皮刮板涂墨和加压得到的印迹较厚，所以丝印油墨流交特性应当是稠、松短、不粘，油墨中颜料含量可相应少一些，以利油墨能顺利通过丝网。丝印油墨中的氧化干燥型油墨，印到印刷品上后，干性越快越好，挥发干燥型油墨则来用加热工艺，以利溶剂挥发。誊印油墨一般流动性不太大，粘性比较小，主要依靠渗透干燥。

e. 特种油墨(special ink) 特种油墨指为特种印刷专门配制的油墨。

③根据所采用溶剂的不同可分为三类。

a. 水性油墨(Water-based Inks) 简称水墨。安全卫生、无污染，符合环保要求，对人体健康无害；但也存在缺点，如干燥速度慢、色饱和度不高，稳定性差等，不适合大面积印刷，久置易发生沉淀、分层现象。

b. 溶剂型油墨(Solvent-based Inks) 对印刷材料的适应性强，性能稳定，印刷质量较高；但存在环境污染问题，有些挥发性溶剂对人体有害。

c. 紫外光固化油墨(Ultra-violet Cured Ink) 即UV油墨。其性能优良、质量可靠、适用范围广；但价格偏高，且需专门的干燥设备，对配套材料也有一定的要求。

④根据油墨本身的流变性能，可分为两大类。

a. 浆状油墨：粘度较大、用墨铲可以铲起。

b. 液体油墨：粘度较稀薄，成稀粥状，可在桶中如水一样倒出。

⑤按其印刷基质的不同，又可分为印纸油墨、印塑油墨、铝箔油墨等。

## 二、油墨的发展状况及环境问题

据国家统计局的数据统计，2005年我国的油墨产量为30.23万吨，在2004年的25.79万吨的基础上增长了17.20%。数据表明，我国的油墨市场是发展非常迅速的。从今后油墨市场的需求看，平版油墨今后市场需求量将是稳中有升，但上升幅度不会太大，其中轮转胶印油墨增长速度将会更快些；凸版油墨市场需求比例将下降，但是其中柔性版油墨的比例会不断上升，这同美国、日本等发达国家的发展趋势是相同的；凹版油墨总需求量将处于平稳状态，但其中的塑料油墨里印和表印为上升趋势，因为该领域涉及到环保回收等方面问题，因此与国际趋势不同；孔版油墨市场需求量趋于上升，主要是金属、玻璃和塑料丝网油墨使用量增加，而且丝网印刷设备已打破原手动印刷机的落后状况，有的地区已开始引进国外先进丝网印刷设备，使丝网油墨用量有所增加；专用和特种油墨总需求量日趋增长，如喷印油墨、防伪油墨、珠光油墨、标牌油墨、荧光油墨和磷光油墨等品种的市场需求量都将增加。

然而，油墨是印刷工业中最大的污染源。世界油墨年产量已超过 300 万吨，溶剂型油墨平均占 30~40%，每年全世界由油墨带来的有机溶剂的用量高达 100 万吨以上，油墨产生的有机挥发物(VOC)排放量已达几十万吨。这些有机挥发物，可以形成比二氧化碳更严重的温室效应，而且在阳光的照射下会形成氧化物和光化学烟雾，严重污染大气环境，影响人们健康。此外，食品、玩具等包装印刷普通油墨中重金属等对人体有害成分还会直接危害食用者的身体健康。

油墨由颜料、连结剂、溶剂、辅助剂组成。其中有机溶剂和重金属元素对人体损害严重。油墨中的颜料有无机和有机两种，两者均不溶于水和其他介质，并具有鲜明色泽及稳定性。有些无机颜料含铅、铬、铜、汞等重金属元素，具一定毒性，不能用于印刷食品包装和儿童玩具；部分有机颜料含合联苯胶，有致癌成分，应严禁使用。有机溶剂可溶解许多天然树脂和合成树脂，是各种油墨的重要成分，但部分却会损害人体及皮下脂肪，长期接触会令皮肤乾裂、粗糙，如果渗入皮肤或血管，会随血液危及人的血球及造血机能；被吸进气管、支气管、肺部或经血管、淋巴管传到其他器官，甚至可能引起肌体慢性中毒。部分油墨有重金属离子的毒性问题，颜料和染料含致癌成分，对人体健康有很大害处。复合包装材料在印刷中要使用大量油墨、有机溶剂和黏合剂等，这些辅料跟食品虽无直接接触，但在食品包装和贮存过程中，某些有毒物质会迁移到食品里，危害人们健康。印刷油墨中常使用乙醇、异丙醇、丁醇、丙醇、丁酮、醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲苯、二甲苯等有机溶剂。这些溶剂，虽然通过乾燥可除去绝大部分，但是残留的溶剂却会迁移到食品中危害人体。在凹印油墨中使用的溶剂一般有丁酮、二甲苯、甲苯、丁醇等。特别是丁酮，残留的气味很浓。由于油墨中的颜料颗粒很小，吸附力强，虽然在印刷时已加热乾燥，但因时间短、速度快，往往乾燥得不彻底，特别是上墨面积较大、墨层较厚的印刷品，其残留溶剂较多。这些残留溶剂被带到复合工序中，经复合后更难跑掉，会慢慢迁移渗透，因此必须将溶剂残留控制到最低限度。

油墨中溶剂挥发造成的大气污染等问题，以凹印油墨最严重，因为它使用较多 VOC 作为溶剂。长期处于高浓度的 VOC 中，将会对人体，特别是神经系统造成极大损害，VOC 还会与空气中的氮氧化物发生光化学反应，产生臭氧及烟雾，造成大气污染。要减少 VOC，有回收和燃烧排放溶剂两种解决方法，但现在未配置这类装置的凹印机很多。此外，排放清洗水性油墨的水和胶印润版液会污染水质，印刷品及油墨容器等产业废弃物的处理也是十分棘手的问题。

### 三、环保型油墨介绍

要油墨符合环保要求并取得一定的市场份额就必须把握实际需求，改变油墨成分，降低成本，而采用环保型材料配制新型油墨是为业界人士看好的一种趋势。目前，环保油墨主要有水性油墨、UV 油墨、大豆油墨、生物油墨和一些醇溶性墨。

**水性油墨**(Water-based Inks) 简称为水墨，是由色料、连结料、和各种混合助剂经复合研磨加工而成。色料即着色剂，是油墨的呈色物质，水墨的连结料主要由水性高分子乳液或水分散性树脂胺类化合物及其他有机洁剂(极少量乙醇)组成。树脂是连结料最主要的成分普遍采用的是水溶性丙烯酸共聚树脂，它直接影响水墨的光泽度化学稳定性、耐水性、耐热性等。胺类化合物使水墨呈弱碱性而水和少量乙醇则用于溶解树脂以调节水墨黏度和干燥速度。辅助剂是调节剂，包括稳定剂消泡剂、冲淡剂等，以调节水墨的 PH 值黏度干燥速度，消除气泡减淡油墨颜色。它具有两个显著的特点：一是粘度低，流动性好；二是利于环保。水性油墨与溶剂型油墨的最大区别，在于其使用的溶剂是水而不是有机溶剂，明显减少 VOC 排放量，能防止大气污染，不影响人体健康。

水性油墨在柔印中使用最多，在凹印丝印中也有应用。根据印刷基材的不同，它的干燥方式主要可以分为挥发干燥和渗透干燥。挥发干燥是水性油墨印到承印物表面后，溶剂挥发，水性油墨中剩余的树脂同颜料一起形成固体墨膜固着在承印物表面。渗透干燥主要是依靠纸张对水性油墨的渗透吸收而固着干燥的。当水性油墨与纸张接触时，一部分连结料渗入纸张内部，而颜料留在承印物表面，完成干燥过程。

水性油墨的印刷适性相当重要，对印刷工艺和印刷质量都有影响，主要包括粘度、触变性、粘着性、pH 值等性能指标。粘度是表示油墨流体分子间互相吸引而产生阻碍分子相互运动的能力。印刷过程中，水性油墨的粘度是保持油墨正常传递、转移的必要条件。影响水性油墨粘度的因素主要包括连结料的黏度、颜料颗粒大小和含量及分散状况、温度变化等方面。触变性是指在印刷机上油墨传递时的流动性，延展性也随之增大，直至转移到印张后，外力消失，其流动性、延展性减小，油墨由稀变稠，从而保证印迹、网点的准确性与清晰度。决定油墨触变性的因素有颜料的性质、颜料的用量、颜料颗粒形状、颜料的润湿性。油墨的粘着性，实质上是油墨的内聚力（油墨分子间的连接力）在附着力的作用下的一种表现，它对于印刷的顺利进行极其重要。水性油墨的粘着性较大时，油墨分离困难，印刷机上油墨延展就不均匀。水性油墨一般呈弱碱性，pH 值正常范围为 8.5~9.5，此时水性油墨的印刷性能较好，印品质量稳定。当 pH 值高于 9.5 时，碱性偏强，水性油墨的黏度降低，干燥速度变慢，耐水性能变差；当 pH 值低于 8.5，碱性偏弱时，水性油墨的黏度会升高，油墨易干燥而固着在印版或网纹辊上，并且产生气泡。

水性油墨价格便宜，印后附着力好，抗水性强，干燥迅速，不易燃烧，墨性稳定，色彩鲜艳，不腐蚀版材，操作简单，因此特别适用于食品、饮料、药品等包装印刷品，是世界公认的环保型印刷材料，也是目前所有印刷油墨中唯一经美国食品药品协会认可的油墨。此外，它不仅可以降低由于静电和易燃溶剂引起的失火危险和隐患，还可以减少印刷表面残留的毒性，而且清洗印刷

设备方便。然而，不管是进口水性油墨还是国产水性油墨，印刷性能和质量都达不到溶剂性凹版油墨的标准。目前水性油墨都存在不抗碱、不抗乙醇和水、干燥慢、光泽度差、易造成纸张收缩等弊端。这主要是由于水的表面张力较高导致油墨难润湿、干燥缓慢，需要进一步的探索和试验。

在欧美和日本等发达国家，水墨已经逐步取代油墨，成为除胶印外的其它印刷方式的专用墨。以美国为例，95%的柔版印刷品采用水墨，80%的凹版印刷品采用水墨。发达国家从70年代开始逐步用水墨替代传统的溶剂型油墨。在美国和一些欧洲国家已禁止使用含苯的溶剂型油墨，取而代之的是绿色环保型油墨。仅以美国为例，目前，在美国市场上，95%的柔版印刷品采用水墨，80%的凹版印刷品采用水墨，水墨销售额已是溶剂型油墨销售额的两倍以上，也就是说水墨已成为印刷的主要用墨。其他发达国家，如日本、德国、法国等，在塑料薄膜印刷中也越来越多的使用水性油墨，英国已立法禁止使用溶剂型油墨印刷包装食品用的薄膜。

**紫外光固化油墨**(Ultra-violet Cured Ink) 简称UV油墨，是指在紫外线照射下，利用不同波长和能量的紫外光使油墨成膜和干燥的油墨。UV油墨的主要成份有连结料、颜料、活性稀释剂、光引发及助剂组成。连结料是主要成分之一，含量约占30%~50%，是主要的油墨成膜物质，决定了油墨的性质一般采用饱和或不饱和二元酸酯及丙烯酸系树脂等。活性稀释剂是分子量较大的活性单体化合物，含量占40%~60%，主要用于调节油墨黏度。光引发剂为激发光固化树脂交联反应的特征基团的有机化合物，含量仅占1%~5%，它吸收紫外光能量后产生游离基或离子引发感光树脂（连结料）和活性稀释单体发生聚合反应，从而使分子交联并聚合固化。光引发剂是引发光聚合预聚体交联的活性有机基团，UV油墨的附着力、耐磨性、耐化学性、耐溶剂性、硬度、黏度、固化速度等都决定于光聚合预聚体。UV油墨的固化过程是一个高分子交联过程，通过光固化反应从液态变成固态，整个反应过程中基本上没有溶剂挥发，有利于环境保护。

目前，UV墨主要用于胶印柔印，凹印和丝网印刷中印刷方法不同承印物不同，对UV墨的性能要求也不同，因而UV墨的具体成分配比也不同。UV油墨的主要优点有：光固化速度极快，UV设备体积小，占用厂房空间少；瞬间固化，生产效率高；不含挥发性溶剂，不会有溶剂侵蚀破坏印刷物，不会污染人体及环境；油墨不会塞网，故可用很细的网目印出最佳品质的线条；油墨浓度稳定，不会因浓度的不同而造成过浓或过淡的不均匀现象。其缺点在于：价格贵，成本太高，另外，也正是由于其承印物范围广，应用UV墨的公司普遍希望油墨在多种承印物上都能表现出良好的附着性和耐久性。

UV油墨在丝网印刷中使用时应注意丝网张力、印刷压力、刮胶硬度、刮胶角度等，这些因素都会影响印刷质量，有效的技术控制将会提高印刷效果。UV油墨的稀释剂大多是专用稀释剂，客

户在购买 UV 油墨时应向供应商咨询有关的使用性能、使用方法，减少使用中的废品率和避免因使用不当而引起的损失。

在具有金属镜面光泽的承印物表面，采用丝网印刷工艺手段将 UV 油墨印在其表面上，经紫外线干燥设备光照处理后，产生一种别具一格的视觉效果，显得高雅、庄重、华贵。产品主要应用于高档、精美别致的烟、酒、化妆品、保健品、食品、药品等包装印刷。

虽然国内 UV 油墨的市场起步较晚，但近年来随着国内经济的持续高速增长逐步呈现出一种欣欣向荣的局面。据中国感光学会辐射固化专业委员会的不完全统计，2003 年 UV 油墨产量达 6514 吨，比 2002 年增长 64.2%，产值 44131 万元，比 2002 年增长 55.7%。与此同时，国外 UV 油墨的发展很快，在美国，UV 油墨最大的市场是胶印，约占有 40% 的份额。其次为丝网印刷（占 30%），在上世纪 90 年代增长特别强劲，成为光盘制造的首选技术之一。

**大豆油墨** (Soy ink 或称 Vegetable ink) 原料是色拉油等食用油，由日本精英堂印刷公司和东洋油墨公司共同开发，色拉油作为一种精制植物油，经过一系列严格的脱色、除臭、去除游离脂肪酸等精炼工艺加工后，其流动性和着色性极好，且透明度高、色彩鲜艳、不易掉色。油墨中含有大豆油，取得了大豆认证标志，是不含挥发性有机化合物的油墨，对大气没有任何影响；无水印刷用的 UV 混合大豆油墨在脱墨性方面性能优良，回收不成问题；无需喷粉，能够印制高品质的印刷品，在贴胶片、印刷涂布等后加工方面也能够获得优良的印刷品，提高了操作环境。

大豆油墨无 VOCs 挥发性物质，VOCs 是石油所含易挥发性有机化合物成份而且含有芳香族多环碳氢化合物，为最强烈致癌物质之一，严重有害健康。当制造油墨，印刷干燥，或清洗制造设备及印刷设施，若采用黄豆油墨，不会排放 VOCs，不污染环境而且利于健康。黄豆油墨十分耐擦，同时又没有不良刺激异味，使报纸读者不受手沾黑的困扰。由于黄豆油墨可展现更为浓厚而且亮丽的颜色效果，以致印刷业者可少用油墨，成本降低而且增加单位印刷量，大约可提升 10~15%，有利于降低成本，颜色深厚，丰富而亮丽，可适于广范围的彩色印刷。

现在使用的黄豆油墨的种类很多，主要有报纸油墨、热固型油墨、冷固型油墨、商用表格印刷油墨、凸版油墨等几种。植物油墨由低 PAH 的原料油脂所构成的，并因其具有耐磨擦性，因此正在不断得到应用。黄豆油墨由无毒性而可再生的黄豆油来配制，价格便宜，它的出现将会成为替代传统油墨的革新油墨。

**其它环保油墨** 还包括水性 UV 油墨、复合油墨和其他一些醇溶性油墨。这些采用环保型材料配制的新型油墨，在印刷领域中扮演着重要的角色。水性 UV 油墨是目前 UV 墨领域研究的新方向。这种油墨以水和乙醇等作为稀释剂。目前水性 UV 墨已研制成功，并在一些印刷中获得应用。此外，

主要在柔印中发挥作用的醇溶性油墨也是一种公害甚小的油墨，主要应用于食品、药品、饮料、烟酒及与人体接触的日用品包装印刷等方面。

新一代无苯醇溶性环保油墨是以醇溶性硝化纤维素及其他高级树脂与无毒颜料、无水乙醇混合而成，主要用于凹版机上的高速印刷。该产品具有不含苯、成本低、适印范围宽、印刷效果和复合强度理想等特点，是一种符合国际食品包装袋标准的环保型精细化工新产品，推广应用前景广阔。

水基(无油)单一流体无水胶印油墨和一种用于包装印刷领域的水洗DriLith W2无水胶印油墨在印刷中有良好的印刷适性，特别是后者，干燥性能好、色相稳定、耐褪色性良好，能经受各种标签印后加工因素的影响，适合标签印刷，前景看好。

据统计，我国人均油墨占有量不足 0.12 公斤，而美国人均占有 4 公斤，日本 3.8 公斤。这表明我国油墨产能不足，尤其是高档油墨的产量更是有待提高。在环保呼声日益高涨的今天，只有研发出更多更高水平的油墨才能在今后的市场上占有一席之地。环保油墨的出现和发展不仅适应了无污染绿色印刷的发展需要，能够在实际应用中显示出其独有的环保功效，无论是对人体健康还是环境资源保护都形成了一种保障，让人们看到了实现绿色印刷的希望。

### 三、各国环保型油墨的标准

实现绿色印刷，减少环境的污染，开发环保型油墨是一项艰巨的任务。各国法律、法规也促使人们倾向使用环保型油墨。欧洲及美国、日本等发达国家环保法中增加了与油墨印刷有关的条文，对油墨等挥发性和芳烃含量重金属含量有明确的规定，不符合标准的产品被严禁使用。美国和欧洲对油墨中重金属的强制标准如下：

美国 7 种重金属含量的标准值 ≤mg/kg							
砷(As)	钡(Ba)	镉(Cd)	铬(Cr)	铅(Pb)	汞(Hg)	硒(Se)	
25	1000	75	60	90	60	500	
欧洲 8 种重金属含量的标准 ≤mg/kg							
锑(Sb)	砷(As)	钡(Ba)	镉(Cd)	铬(Cr)	铅(Pb)	汞(Hg)	硒(Se)
60	25	1000	75	60	90	60	500

欧洲比美国多了一项锑(Sb)的指标，其它项目和限值均相同。在国外，很多国家都推出油墨的环保标准，以鼓励低污染产品的不断研发。在中国，涉及到油墨的国家标准及行业标准仅十多项，且均为质量标准，其中主要规定了颜色、粘度、细度等物理指标，而对可能损害人体健康及造成环境污染的成分只字未提，对于近段时间炒的沸沸扬扬的“绿色油墨”，国内也没有相关的

标准和依据来鉴别。国家没有强制性和引导性的政策去引导这个行业向正确的方向靠拢，这对整个行业的发展是十分不利的。为了更好的比较各国为减少传统油墨中的有害成分所作的努力，学习一些先进的经验和方法，尽快把这一潜力行业规范、重视起来，本文比较了韩国、日本、澳大利亚、新西兰、加拿大共5个国家的油墨（Printing inks）生态标志标准，指标和限值如下：

国别	分类	主要环境指标	
韩国	胶版油墨(干、湿)	1 产品使用过程中的挥发性物质释放	
	柔性版油墨	<ul style="list-style-type: none"> <li>VOCs ≤ 25%</li> <li>芳香族化合物 ≤ 1%</li> </ul>	
	凹版油墨	2 考虑产品生产过程中的化学药品以及消费者使用过程的安全，必须达到以下要求	
	网孔版油墨	<ul style="list-style-type: none"> <li>不得使用铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、硒(Se)、砷(As)、铜(Cu)、铋(Sb)、六价铬(Cr)等重金属及其化合物。另外，铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、六价铬(Cr)的总含量不得超过100mg/kg</li> <li>不得使用锰、锌、钡、三苯基烃(TPT)和磷酸三丁酯(TBT)的水溶性混合物</li> <li>不得使用卤化烃溶剂</li> </ul>	
日本	胶版油墨和新闻纸印刷油墨	<p>(8) 通过JIS K2536方法测试，芳香族化合物不超过1%</p> <p>(9) 使用植物油或再生物质（废弃食用油等），并遵守以下(a)或者(b)</p> <p>(a) 胶印轮转油墨的石油溶剂含量不超过45%</p> <p>(b) 单张纸胶印油墨和新闻纸印刷油墨中石油溶剂含量不超过30%，VOC &lt; 3%</p> <p>(10) 在使用油墨印刷品生产再生纸的过程中，纸浆精化产生的环境负载不得大于传统的油型油墨。</p>	<p>(1) 化学品的使用应受到适当的限制。油墨的MSDS（原材料安全数据单）需要依据PRTR（污染物释放和迁移登记）法来提供。</p> <p>(2) 日本油墨制造协会发布的“食品包装用油墨的自我控制”中提到的限制物质不得被加入。</p> <p>(3) 生产能耗不得超过常规标准。</p> <p>(4) 生产过程必须遵守相关的法律法规和协议以防止大气污染、水污染、噪声、震动、气味和有害物质的释放。</p> <p>(5) 为印刷厂提供油墨的正确使用方法、MSDS、产品标签、以及小册子。小册</p>
	凹版油墨(除书刊用外)	<p>(11) 芳香族有机溶剂不超过1%</p> <p>(12) VOC &lt; 20%，并且确保印刷过程释放掉的VOC少于30%。此项不适用于溶剂型凹版薄膜印刷油墨。</p> <p>(13) 溶剂型凹版油墨不得含有甲苯和二甲苯。</p>	
	树脂印刷油墨	<p>(14) 芳香族有机溶剂不超过1%</p> <p>(15) VOC &lt; 5%，然而用于薄膜印刷的这类油墨允许范围在20%以内，并且确保印刷过程释放掉的VOC少于30%。</p> <p>(16) 溶剂型树脂印刷油墨不得含有甲苯和二甲苯。</p> <p>(17) 在使用油墨印刷品生产再生纸的过程中，纸浆精化产生的环境负载不得大于传统的树脂印刷油墨。此项不适用于用来印刷非纸类材料的树脂印刷油墨。</p>	

	其它(包括胶版印刷的UV墨,金墨,银墨)	<p>(18) 胶版印刷的UV墨芳香族有机溶剂不超过1%，VOC&lt;3%</p> <p>(19) 胶版印刷的金墨、银墨所使用的溶剂必须通过JIS K2536方法测试，芳香族化合物不超过1%。石油溶剂的重量必须符合表1的规定。另外，单张纸胶印油墨VOC含量不超过3%。</p> <p style="text-align: center;"><b>表1 油墨中的石油溶剂</b></p> <table border="1" data-bbox="427 398 1074 533"> <thead> <tr> <th></th> <th>单张纸胶印油墨</th> <th>平版轮转油墨</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>金墨</td> <td colspan="2" style="text-align: center;">25%</td> </tr> <tr> <td>银墨</td> <td style="text-align: center;">30%</td> <td style="text-align: center;">35%</td> </tr> </tbody> </table> <p>(20) 在使用油墨印刷品生产再生纸的过程中，纸浆精化产生的环境负载不得大于传统的油型油墨。使用胶版印刷的UV固化油墨的印刷品生产再生纸，其纸浆精化性能必须同等或优于油型油墨。</p>		单张纸胶印油墨	平版轮转油墨	金墨	25%		银墨	30%	35%	<p>子的内容包括预防油墨接触皮肤的方法、油墨进入眼睛的紧急处理方法、使用和储藏的注意事项等。</p> <p>(6) 油墨中不可加入含有卤素成分的树脂。本项不适用于着色剂、氟添加剂和薄膜印刷油墨。</p> <p>(7) 经测试，印刷过程的干燥质量不得比相同类型的常规油墨差。</p>
	单张纸胶印油墨	平版轮转油墨										
金墨	25%											
银墨	30%	35%										
加拿大	单张纸胶印油墨	<p>(a) VOC&lt;4%</p> <p>(b)如果产品没有任何植物成分的声明，则需要附上由环境选择验证的植物成分的质量百分数。</p> <p>(c)不得使用</p> <p>(i)超过6%的石油馏出物（不可以生产中主要材料的使用记录来计算含量）</p> <p>(ii)超过100ppm的铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、六价铬(Cr)的总含量</p>										
	热固网胶印油墨	<p>(a) VOC&lt;25%</p> <p>(b)如果产品没有任何植物成分的声明，则需要附上由环境选择验证的植物成分的质量百分数。</p> <p>(c)不得使用</p> <p>(i)超过25%的石油馏出物（不可以生产中主要材料的使用记录来计算含量）</p> <p>(ii)超过100ppm的铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、六价铬(Cr)的总含量</p>										
	冷固网胶印油墨	<p>(a) VOC&lt;4%</p> <p>(b)如果产品没有任何植物成分的声明，则需要附上由环境选择验证的植物成分的质量百分数。</p> <p>(c)不得使用</p> <p>(i)超过25%的石油馏出物（不可以生产中主要材料的使用记录来计算含量）</p> <p>(ii)超过100ppm的铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、六价铬(Cr)的总含量</p>										
	凸版油墨	<p>(a) VOC&lt;4%</p> <p>(b)如果产品没有任何植物成分的声明，则需要附上由环境选择验证的植物成分的质量百分数。</p> <p>(c)不得使用</p> <p>(i)超过25%的石油馏出物（不可以生产中主要材料的使用记录来计算含量）</p> <p>(ii)超过100ppm的铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、六价铬(Cr)的总含量</p>										
	水性柔版油墨	<p>(a) VOC&lt;6%</p> <p>(b)不得使用</p> <p>(i)石油馏出物</p> <p>(ii)超过100ppm的铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、六价铬(Cr)的总含量</p> <p>(iii)超过3%的甲醇</p> <p>(iv)超过3%的氨水或胺化合物</p>										
	水性凹版油墨	<p>(a) VOC&lt;6%</p> <p>(b)不得使用</p> <p>(i)石油馏出物</p> <p>(ii)超过100ppm的铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、六价铬(Cr)的总含量</p> <p>(iii)超过3%的甲醇</p> <p>(iv)超过3%的氨水或胺化合物</p>										

澳 大 利 亚	水性油 墨	1 材料特征 1.1 油墨不应含有国际癌症研究机构划分的1、2A、2B类有毒物质— <a href="http://www.iarc.fr">http://www.iarc.fr</a> 1.2 油墨中的镉(Sb)、砷(As)、镉(Cd)、铬(Cr)、铅(Pb)、汞(Hg)、硒(Se)的质量分数不得超过0.01% 1.3 油墨不应由以下溶剂配制或生产：卤化溶剂、甲基乙基酮、甲基异丁基甲酮、丙酮、乙二醇、双乙二醇、脂肪族烃和芳香烃 金属络合物干燥剂中的碳氢化合物溶剂不在此项规定范围内，它的质量分数不超过2%
	油型油 墨	1.4 油墨不应由甲醇配制和生产，但可以接受甲醇最大质量分数为5%的工业用甲基化酒精 1.5 印刷油墨不应由以下物质配制或生产：对苯二酚、甲醛或使用过程可能分解成甲醛的物质、邻苯二甲酸盐、甲苯二异氰酸盐、环己二异氰酸盐
	紫外型 油墨	2 挥发性有机物 水性油墨中挥发性有机物（VOCs）的质量分数应小于5% 油型油墨中挥发性有机物（VOCs）的质量分数应小于2% 紫外型油墨中挥发性有机物（VOCs）的质量分数应小于2% 溶剂型油墨中挥发性有机物（VOCs）的质量分数应小于50% 3 可再生能力 印刷油墨不应妨碍印刷产品的回收利用
	溶剂型 油墨	4 产品包装 所有塑制包装盒必须清晰的标识一个塑料树脂标识码，油墨包装盒必须由可循环利用的材料制成。在使用前，不应有浸透、标注、涂抹或其它妨碍循环使用的行为 5 对环境造成的危险 在生产或产品生命周期中，我们期望能控制对环境造成的危害或环境负荷。如果产品生命周期的某一方面全部失控，但并不在上述环境性能标准之列，则审核员可发给该产品基本不合格证书，不推荐该产品认证 6 遵守环境法规 申请者必须遵守环境相关的法律法规。由申请者所在地的相关机构发布声明 7 遵守劳动和安全法规 申请者必须遵守国家或州内与工人的职业、卫生、安全以及反歧视有关的法律法规。由申请者所在地的相关机构发布声明
新 西 兰	水性油 墨	1 法律要求 产品的生产过程应遵守所有相关的法律法规的要求 2 原材料要求 2.1 物质特性 a 油墨不应含有国际癌症研究机构划分的1、2A、2B类有毒物质— <a href="http://www.iarc.fr">http://www.iarc.fr</a> b 禁止使用欧洲联邦涂料颜料制造协会(CEPE)和英国涂料联盟(BCF)发布的排除名单中列出的化合物和混合物 碳黑不适用此项

油型油墨	<p>2.2 重金属 油墨中的锑(Sb)、砷(As)、镉(Cd)、六价铬(Cr)、铅(Pb)、汞(Hg)、硒(Se)的质量分数不得超过0.01%</p> <p>2.3 溶剂、油 a 油墨不应由以下溶剂配制或生产：卤化溶剂、甲基乙基酮、甲基异丁基甲酮、丙酮、乙二醇、双乙二醇、脂肪族烃和芳香烃 b 油墨不应由甲醇配制和生产，但可以接受甲醇最大质量分数为5%的工业用甲基化酒精 金属络合物干燥剂中的碳氢化合物溶剂不在此项规定范围内，它的质量分数不超过2%</p> <p>2.4 其它物质</p>
紫外型油墨	<p>印刷油墨不应由以下物质配制或生产：对苯二酚、甲醛或使用过程可能分解成甲醛的物质、邻苯二甲酸盐、甲苯二异氰酸盐、环己二异氰酸盐</p> <p>3 挥发性有机物（VOCs） 水性油墨中挥发性有机物（VOCs）的质量分数应小于5% 油型油墨中挥发性有机物（VOCs）的质量分数应小于4% 紫外型油墨中挥发性有机物（VOCs）的质量分数应小于2% 溶剂型油墨中挥发性有机物（VOCs）的质量分数应小于50%</p> <p>4 可再生能力 印刷油墨不应妨碍印刷产品的回收利用</p>
溶剂型油墨	<p>5 产品信息 a 提供原料安全数据单(MSDS)，是由职业安全健康体系(OSH)强制规定的 b 废旧油墨的循环、再生或处理过程应在包装或标签上说明</p> <p>6 包装要求 所有塑制包装盒必须清晰的标识一个塑料树脂标识码，油墨包装盒必须由可循环利用的材料制成。在使用前，不应有浸透、标注、涂抹或其它妨碍循环使用的行为</p>

上表列出的内容包括了标准的环境指标，有些标准把需要通过的质量标准和生产过程的污染限制放在了基本指标里，这里不作过多的讨论。澳大利亚和新西兰标准除了油型油墨中挥发性有机物（VOCs）的质量分数要求不同，澳大利亚不超过2%，新西兰不超过4%，其它主要内容完全一致。

从以上标准可以看出，几乎全部都涉及到VOC、芳香族化合物和重金属。其中，除韩国对所有产品统一要求VOC质量分数小于25%以外，其它国家都分类分别限定VOC含量。重金属的限制主要有锑、砷、镉、六价铬、铅、汞、硒，但在日本标准中，只规定了铅、镉、汞、六价铬四种。

油墨是种类多样、成分复杂的化学品，因此，很多标准都通过控制原材料的有害物质成分和溶剂的成分来使油墨尽可能对人体无害。如，禁止使用对苯二酚、甲醛配制或生产油墨，禁止使用卤代烃溶剂，禁用石油溶剂等。因此在环境标志中开展油墨环境标志标准的制定对于推动我国油墨行业的发展具有重要意义。

#### 四. 技术要求的确定

根据环境保护标准制定原则，从油墨的生命周期考虑，指标的选择主要围绕以下几点考虑：

第一，尽可能降低油墨中的有害成分，主要包括降低芳香烃类、酮类、重金属的含量，降低其他对人体有害的成分等。

第二，尽可能降低在油墨的生产和使用过程中对操作人员和环境的危害，改善一线生产环境，同时油墨在制造和使用过程中的能耗与传统工艺比无明显增大。

第三，要有利于废弃物的回收与处理，不造成二次污染。

## 1. 名称与范围

油墨行业目前产品分类按照印刷方式来划分油墨类别，即分为凸版、平版、凹版、孔版等。为了保证环境标志标准在行业的有效实施，标准名称参考国家标准的分类方式进行区分产品。因此标准按照国家标准分类将标准名称定义为“凹印油墨和柔印油墨”。

目前我国凹印油墨约占油墨总量的 23%-28%，多用于包装制品的印刷。柔印油墨目前主要是水性柔印油墨，其性能与水性凸印油墨极其相似，它占据着油墨总量的 8%，主要用于纸板特别是瓦楞纸的印刷。考虑到凹印和柔印油墨的成分类似，故把两者放在一起讨论。其中涵盖溶剂基油墨、水基油墨和溶剂。

## 2. 技术内容的确定

### 1) VOC

挥发性有机物（VOC）的残留量，主要是指溶剂型油墨中有机溶剂在包装材料中的残留量。目前我国印刷行业使用的主要是溶剂型油墨，有机挥发物是一些能与阳光、臭氧层中的氧化氮发生反应的有机化学物。油墨中的有机溶剂兼有增加油墨附着力和控制、改善油墨性质的作用。这些有机溶剂在完成它的作用后，会不断地向大气中散发，有机溶剂虽可以被生物降解，但对于工业和人口集中的地区，进入大气的有机溶剂局部含量过高，会对生态环境和人体健康造成危害。挥发性有机物排放到大气中，一部分具毒性和刺激性，可致癌或致突变，还有一部分会与灰尘中的细微尘埃粒子和其他物质结合，形成灰雾，刺激人体肺部，并对动、植物等各种生物的健康造成不利的影 响。降低油墨中有机溶剂的用量以及尽可能取代它们，肯定对人体健康是有利的。许多国家已对油墨中有机物的挥发量制定了标准。目前国内对 VOC 含量进行检测的标准仅有行业标准——凹版复合塑料薄膜油墨（QB/T 2024-1994），其中规定甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、丙酮等 8 种溶剂的残留量之和不大于  $30\text{mg}/\text{m}^2$ 。

通过行业调研，对于 VOC 的控制由于设备的原因溶剂基的油墨主要通过印刷设备的后期回收进行消减，而一味的控制溶剂基油墨的 VOC 含量在实际生产中无法进行，因此本标准对于溶剂基和溶剂的有机挥发物不进行限制要求。而水基的油墨目前 VOC 含量较低，同时国际上对此也有明

确的要求，限制的要求参考国外环境标志标准，经过专家组的讨论，企业的产品基本满足标准指标要求。

## 2) 苯、苯类溶剂

众多资料表明：苯、甲苯、二甲苯具有麻醉和刺激作用，而且苯能在人体的神经系统和骨髓内蓄积，使神经系统和造血组织受到损害，引起恶性贫血、白血球及血小板减少等病变，对人体有强烈的毒性，因此被国际癌症研究中心确认为高度致癌物质；甲苯及二甲苯虽然不像苯那样对造血系统发生毒害，但它刺激作用强，具有麻醉作用，对心脏、肾脏等均有损害，所以对人体仍具有较大毒性。长期接触这些物质，无疑会危害人体的身心健康。

## 3) 卤代烃的要求

卤代烃属低毒类，但具有高挥发性、高脂溶性，并有蓄积作用。毒作用为对中枢神经系统的轻度抑制作用，对皮肤粘膜的刺激作用。长期接触可致多发性周围神经病变。60年代末，卤代烃中毒成为西欧各国继苯之后的另一重大职业卫生问题，仅氯代烃引起的中毒性肝病，即达194人；1973年10月，西欧各国在汉堡召开会议，正式将卤代烃类有机溶剂中毒的治理及研究列入工作议题。近年来，我国一些企业，尤其是小型民营企业中，因防护不周已发生多例职业性卤代烃中毒事件。因此，应当对卤代烃提出限值要求。

## 4) 重金属

包括锑(Sb)、砷(As)、镉(Cd)、六价铬(Cr)、铅(Pb)、汞(Hg)、硒(Se)，主要是铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、六价铬(Cr)四种。由于重金属危害人体和野生物，胎儿和婴儿受到的影响尤甚，它们可以导致产婴畸型，影响婴儿的身体和智力发育，破坏免疫系统，导致癌症，受到了普遍的关注。在欧盟安全标准 EN71-3:1993, EN71-7:1997 和美国的 ASTM F963-96a 对油墨中的重金属含量都有严格的规定。本技术要求规定不得人为添加以上7种重金属，并对其中的铅、镉、汞、六价铬四种物质进行总量控制和分别的定量控制。

## 5) 其它物质

本标准规定生产过程中不得人为添加乙二醇醚及其酯类、邻苯二甲酸酯类物质，不得使用苯、卤代烃溶剂，并对溶剂基油墨中苯、苯类溶剂、卤代烃溶剂的含量，水基油墨中甲醇、氨及其化合物的含量作出限值要求。国外各种油墨标准中列出的禁用物质包括：甲苯、二甲苯、对苯二酚、甲醛或使用过程可能分解成甲醛的物质、邻苯二甲酸盐、甲苯二异氰酸盐、环己二异氰酸盐。另外，规定油墨使用的溶剂中不得含有：卤代烃、甲基乙基酮、甲基异丁基甲酮、丙酮、乙二醇、双乙二醇、脂肪族烃和芳香烃。由于本标准仅考虑凹印和柔印油墨，根据行业专家的讨论，总

结出这两类油墨可能用到的成分加以限制，其中用量较多危害较大的物质如苯和芳香烃溶剂需要定量控制。

#### 6) 对溶剂基油墨

乙二醇醚类溶剂在体内经代谢后会形成剧毒的化合物，对人体的血液循环系统和神经系统造成永久性的损害，长期接触高浓度的乙二醇醚类溶剂会致癌。另外，乙二醇醚类溶剂会对女性的生殖系统造成永久性的损害，造成女性不育。邻苯二甲酸酯类增塑剂是挥发性油漆、油墨中用量最大、用途最为广泛的增塑剂，过去相当一段时间内认为其对人体没有毒害。但根据欧美最新的研究表明，此类增塑剂会干扰人类内分泌特别是生殖功能，同时会对儿童的发育产生不良影响。因此在近年颁布的各国标准中，均已明确规定禁用此类增塑剂。苯是剧毒物质，甲苯或二甲苯的使用如果渗入皮肤进入人体会危及人的造血功能和神经系统。由于我国至今还没有明确的规定，许多的生产加工厂家没有受到应有的管理和监督，因此在一些传统印刷中仍使用甲苯或二甲苯作为溶剂。从前文的标准比较中可以看出，很多发达国家已有标准规定禁止使用苯类溶剂。众所周知，芳香烃是数量最多的一类致癌物。

#### 7) 对水基油墨

甲醇是有毒的化工产品，对人体有剧烈毒性，只要食用 10 克甲醇即可使人致命。同时它对于视神经危害尤为严重，能引起视力模糊、眼疼、视力减退甚至失明。氨无色有难闻的臭味，对上呼吸道及眼睛有刺激作用。轻度超标氨污染可以导致人流泪、咳嗽、头痛等；中度超标以上可以导致人的眼角膜水肿、结膜发炎、支气管肺炎、肺水肿等呼吸道及肺的损伤危害。《室内空气质量标准》（GB/T 18883-2002）中规定，氨的浓度小于  $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ 。

#### 8) MSDS 的要求

即化学品安全说明书。MSDS 为化学物质及其制品提供了有关安全、健康和环境保护方面的各种信息，并能提供有关化学品的基本知识、防护措施以及泄漏应急救护处置等方面的资料等方面的信息。西方发达国家均有大量与 MSDS 相关的法律、法规、标准、化学品组成、理化特性、反应活性、毒理和生态环境信息、急救、防护等的资料、文献和数以千计的数据库。我们从这些大量资料、文献和数据库中，可以看到 MSDS 相关条文、规范、数据在贸易、商业、企业管理中的广泛应用，看到国外对 MSDS 编制应用的重视程度。2000 年，我国依据 ISO 11014-1 对 GB 16483-1996 进行了修订，颁布了 GB 16483-2000 化学品安全技术说明书编写规定（General rules for preparation of chemical safety data sheet），在一定程度上促进了 MSDS 在我国的推广，规范了化学品的管理。因此，本标准规定企业应向使用方提供符合 GB 16483 要求的 MSDS。

### 3. 检测方法

3.1 产品中挥发性有机化合物（VOC）、卤代烃类溶剂、苯和苯类溶剂含量的检测均采用气相色谱法。

3.2 产品中重金属含量的测试按照《室内装饰装修材料溶剂型木器涂料中有害物质限量》（GB 18581-2001）中附录B的规定进行。

3.3 产品中甲醇和氨的检测参考国家标准中的相关规定进行。

3.4 技术内容的其他要求通过现场检查进行验证。