J. Fd Hyg. Safety
Vol. 22, No. 2, pp. 88~92 (2007)

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

국내 유통 종이팩 포장재 중 Isopropylthioxanthone(ITX) 분석

엄미옥* · 윤혜정 · 최현철 · 전대훈 · 김형일 · 성준현 · 박나영 · 이은준 · 성덕화 · 이영자
식품의약품안전청 식품본부

Analysis of ITX from Commercial Carton Packs in Korean Market

Miok Eom*, Haejung Yoon, Hyuncheol Choi, Daehoon Jeon, Hyungil Kim, Junhyun Sung, Nayoung Park, Eunjoon Lee, Dukhwa Sung, and Youngja Lee
Center for Food Evaluation, Korea Food and Drug Administration
(Received February 11, 2007/Accepted May 18, 2007)

ABSTRACT – Isopropylthioxanthone (ITX) is used as a photoinitiator in UV-cured inks, triggering the radical polymerization of the acrylic component of such inks and thus causing the liquid ink film to cure. Recently ITX was detected in carton packed food in Italy. In order to cope with risk issues of overseas and acquire monitoring data on ITX, we have established the method using HPLC/FLD for ITX analysis after reviewing parameters of the analytical methods. Limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were 0.02 ppb and 0.1 ppb, and linearity and RSD (%) were 0.9991 and 1.09, respectively. We have investigated ITX levels migrated to food on 87 commercial products packed in carton and ITX was not detected any food. Therefore it is supposed that UV-cured ink containing ITX as photoinitiator is not currently used in printing of carton pack in Korea.

Key words: ITX, carton pack, migration, photoinitiator

최근 종이팩포장재의 인쇄잉크성분으로 사용될 수 있는 Isopropylthioxanthone(ITX)(Fig. 1) 검출사례가 보도[1,2]되었다. ITX는 주로 자외선 경화방식의 인쇄잉크 성분중 하나인 아크릴계수지의 radical 중합을 자극하는 광개시제(photoinitiator)로 사용되고 있는 물질이다[3,7,14]. 유럽에서는 "Treaty of Amsterdam"[4]을 바탕으로 한 경고원칙에 따라 RASFF(Rapid Alert System for Food and Feed)시스템을 운영하고 있으며, 2006년 RASFF를 통하여 종이팩으로 포장된 우유, 주스, 요구르트 등에서 ITX 검출사례가 보고되었다[1]. 이에 2005년 12월 9일 유럽 EFSA APC Panel(the Scientific Panel of Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in contact with Food)은 ITX가 종이팩으로 포장된 우유제품 또는 탁도가 있는 과일주스류에서 주로 검출되었으며, 우유제품에서 27-440 μg/L, 과일주스류에서는 <5-249 μg/L의 범위로 ITX가 검출되었다고 발표하였다[7]. 또한 *in vivo* 유전독성 연구결과에 의하면 ITX는 유전독성을 나타내지 않았으므로, 현재

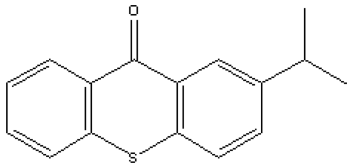

Fig. 1. Isopropyl-9H-thioxanthen-9-one (ITX).

로서는 ITX의 안전성에 문제가 없다고 발표하였다[7]. 독일(German research institute)에서는 TetraPack 과일주스에서 ITX가 405 μg/L로 검출되었다고 보고하였으며[8], 싱가포르(Health Sciences Authority)에서는 우유, 주스, 요구르트 등 종이팩으로 포장된 39개 식품에 대하여 조사한 결과, 7개 제품에서 0.53-84.30 ppb의 범위에서 ITX가 검출되었다고 발표하였다[16]. 또한 스페인 및 이태리에서 유통중인 과일주스류에 대하여 분석한 결과, 0.05-0.78 ppb의 ITX가 검출되었다고 보고하였다[13]. 이들 종이팩 포장된 식품에서 ITX가 검출된 요인으로 ITX가 사용된 자외선 경화방식의 잉크로 인쇄한 종이팩포장재의 인쇄된 carton이 차곡차곡 쌓여져 있는 동안 인쇄면(외면)으로부터 인쇄되지 않은 식품과 접촉하는 면(내면)으로 ITX가 이행될 가능성 또는 종이팩 포장지에 차단층(예, 알루미늄층)이 없는 경우 외면의 인쇄된 잉크성분이 내면으로 통과할 가능성이 추측

*Correspondence to: Miok Eom, Food Packaging Team, Center for Food Evaluation, Korea Food and Drug Administration, 194 Tongilno, Eunpyunggu, Seoul, 122704, Korea
Tel: 82-2-380-1696, Fax: 82-2-358-0525
E-mail: miokeom@kfda.go.kr

되고 있다[5,6].

2005년말 유럽에서의 식품 중 ITX 검출보도이후 ITX 검출관련 연구결과들이 보고되었는데, 2006년 Schwack 등[12]은 검출한계 1 ppb, RSD 1.51%, 및 직선성 0.9998을 갖는 HPTLC(High Performance Thin Layer Chromatography)/FLD를 이용한 분석방법을 개발하여 보고하였으며, Pico 등[13] 및 Sun 등[16]은 종이팩으로 포장된 식품중 ITX 검출방법으로 HPLC/MS/MS를 이용한 분석방법을 개발하여 발표하였다.

그러나 현재 국내에서는 식품용 종이팩포장재중 인쇄잉크 성분인 ITX에 대한 모니터링 연구가 전무한 상태이며, 국내에서도 제외국 연구동향에 신속히 대응할 수 있는 ITX 분석방법 확립 및 국내 유통 종이팩 포장재의 안전관리를 위한 기초자료 확보가 필요한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 자외선 경화방식의 인쇄잉크중 광개시제로 사용될 수 있는 ITX 분석방법을 확립하고 확립된 분석방법을 이용하여 국내 유통 종이팩 포장 식품에 대한 ITX 모니터링 자료를 확보하고자 하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

2006년 5월~8월 국내 유통 중 우유, 요구르트, 생크림, 두유, 주스류 등 종이팩으로 포장된 식품 총 87종을 구입하여 사용하였다. 표준품으로 사용한 ITX는 Aldrich사 (St. Louis, USA) 제품을 사용하였다. ITX 추출에 이용한 extraction cartridge는 Merck사의 pre-packed column (EXTRELUT 20 NT)을 구입하여 사용하였으며, methanol 등 그 외의 모든 시약은 HPLC용 또는 특급시약을 사용하였다.

표준용액의 조제 및 검량선의 작성

ITX는 메탄올에 녹여 100ppm의 표준원액을 만들고, 이 표준원액을 메탄올로 희석하여 각각의 농도가 0.1, 1, 5, 10, 25, 50 ppb가 되도록 표준용액을 만들어 HPLC/FLD 검량선 작성에 이용하였다.

시험용액의 조제

국내 유통중인 종이팩으로 포장된 제품의 내용물 20 mL를 취하여 extraction cartridge에 옮겨 정치한 n-hexane : ethyl acetate(9:1)를 섞은 용매 40 mL로 3회 추출하여 추출액을 감압 농축한 다음 methanol을 가하여 녹여 최종 5 mL가 되도록 정용하여 시험용액으로 하였다.

분석장비 및 조건

ITX 표준용액과 시험용액을 Table 1의 기기분석 조건에

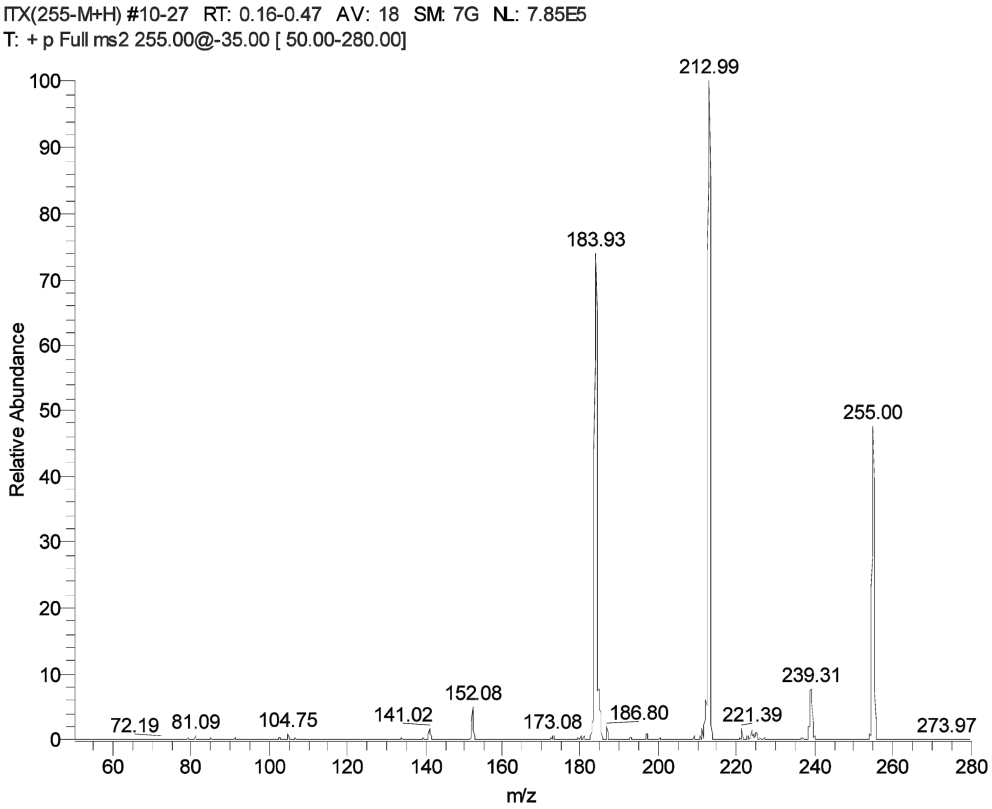

Fig. 2. Product ion scan mass spectra of 50 ppb ITX standard in positive mode.

Table 1. Analytical conditions of HPLC/FLD and HPLC/MS/MS for ITX

Instrument	Parameter	Value
HPLC /FLD	Column	C18 (UG 80, 5 μm, 4.6 mm × 250 mm, Shiseido)
	Mobile phase	Methanol
	Flow rate	0.5 mL/min
	Injection volume	5 μL
	Column temp.	30°C
	Detection	
	FLD excitation	260 nm
	FLD emission	440 nm
HPLC /MS/MS	Column	C18 (UG 120, 2 μm, 1.5 mm × 150 mm, Shiseido)
	Mobile phase	Water : Methanol = 10 : 90 (v/v)
	Flow rate	0.2 mL/min
	Injection volume	5 μL
	Column temp.	30°C
	MSQ Detector	Selected Reaction Monitoring (SRM)
	Parent mass	255
	Product mass	213
	Collision energy	31

따라 HPLC/FLD(HPLC, Naonspace SI-2, Shiseido, Japan)를 이용하여 분석을 수행하였다. 또한, HPLC/MS/MS (TSQ Quantum, Thermo electron Inc. UK)를 이용하여 ITX ($C_{16}H_{14}OS$, MW=255)의 product ion (m/z = 213 및 184)으로서 ITX를 확인하였으며(Fig. 2), 이때의 분석조건은 Table 1과 같다.

결 과

분석법 검증

ITX 표준용액에 대한 HPLC/FLD 분석조건 및 크로마토그램은 Table 1 및 Fig. 3와 같으며, ITX의 머무름 시간은 12.2분대로 나타났으며, 피크 면적값으로부터 작성한 검량선의 상관관계(r^2)값이 0.9991로서 우수한 직선성(Fig. 4)을 나타냄을 알 수 있었다.

얻어진 HPLC/FLD 크로마토그람으로부터 ITX 주변 피크의 S/N 비 2에 해당하는 농도를 검출한계로 하였으며, S/N 비 10에 해당하는 농도를 정량한계로 결정하였다[15]. 그 결과 본 분석방법의 검출한계 및 정량한계는 각각 0.02 ppb 및 0.1 ppb였다(Table 2).

ITX 표준용액 각 농도에 대하여 재현성을 시험한 결과, 피크 면적에 대한 상대표준편차백분율(RSD(%))는 1.09% 이내의 우수한 재현성을 나타내었다(Table 2). 또한 extraction cartridge를 이용한 시험용액 조제에 대한 회수율 검토를 위하여 100 ppb의 ITX를 첨가한 후 시험한 결과, 85% 이상의 회수율을 확인하였다.

국내 유통중인 종이팩 포장제품중 ITX 이행량

확립된 HPLC/FLD 분석조건을 적용하여 국내 유통 우유, 요구르트, 생크림, 두유, 주스류 등 종이팩으로 포장된 식품 총 87종에 대하여 식품 중 ITX 이행량을 조사한 결

Table 2. Summary on parameters of HPLC/FLD for ITX analysis.

	HPLC/FLD
Correlation Coefficient[1)]	0.9991
Limit of Detection(LOD)[2)]	0.02 ppb
Limit of Quantitation(LOQ)[3)]	0.1 ppb
RSD(%)[4)]	1.09
Recovery(%)[5)]	85

[1)]n=3 injections, concentration point 0, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 25, 50 ppb.
[2)]LOD and [3)]LOQ are determined from signal-to-noise ratio(S/N).
[4)]n=3 injections.
[5)]spiked concentration 100 ppb ITX.

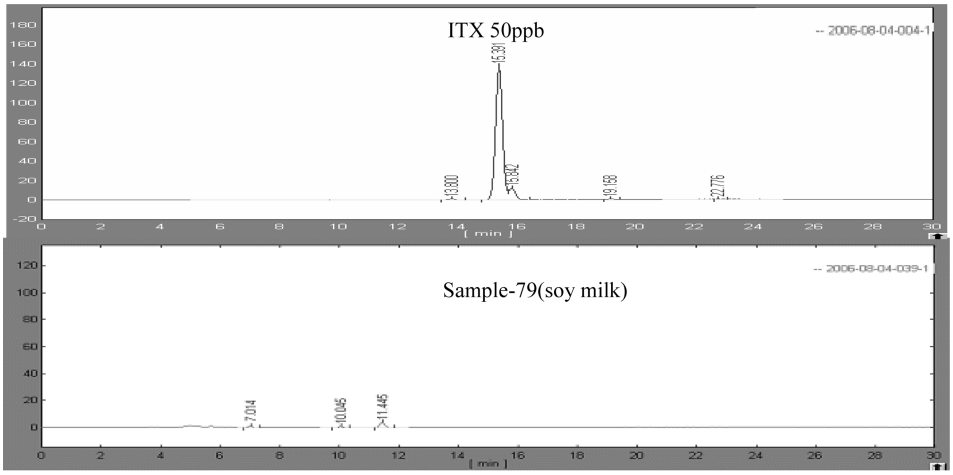

Fig. 3. HPLC/FLD chromatograms obtained from the analysis ITX of standard (50 ppb) and sample.

Table 3. Migration levels of ITX from printed carton into food.

samples		ITX levels migrated into food (ng/ml)
food type	number	
soy bean product	12	ND
milk and milk product	45	ND
fruit or vegetable beverage	12	ND
fruit juice	17	ND
liquor	1	ND

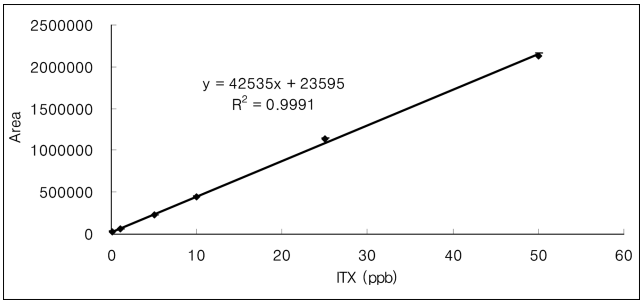

Fig. 4. Standard curve for quantititation of ITX by HPLC/FLD.

과, Table 3에서 보는 바와 같이 분석 식품 87종 모두에서 ITX가 검출되지 않았다.

고 찰

최근 해외에서 종이팩 포장재의 광개시제로 사용될 수 있는 ITX에 대한 검출사례가 보고되고 있으나 국내에서는 포장재중 ITX에 대한 모니터링 연구가 이루어지지 않아, 본 연구에서는 제외국의 연구동향에 신속히 대응할 수 있도록 ITX 분석방법을 확립하고 이를 적용하여 국내 유통 종이팩으로 포장된 식품 중 ITX 잔류량에 관한 모니터링을 실시하였다.

본 연구에서는 HPLC/FLD를 이용한 검출방법을 ITX 분석법으로 확립하였으며 국내 유통 중인 우유, 주스 등 종이팩으로 포장된 식품 87종을 대상으로 ITX 잔류량을 모니터링 한 결과, 모든 식품에서 ITX는 검출되지 않았다.

통상의 경우 인쇄에는 옵셋, 플렉소 등의 인쇄방식에 따라 다양한 건조방식(또는 경화방식)이 적용되는 것으로 알려져 있으며, 주로 자외선(UV), 전자빔(EB), 증발, 가열중합, 화학결합, 산화중합 등의 방식이 사용되고 있다. 또한 현재 국내 종이팩 포장재 인쇄공장들을 방문하여 현장 조사한 결과 국내 식품용 종이팩 포장재 인쇄에는 주로 플렉소 잉크(수성용제), 전자빔을 이용한 경화방식의 잉크 등을 사용하고 있는 것으로 파악되었다. 특히 종이팩포장재공정의 경우 종이팩포장재 원지에 인쇄한 후 건조 및 경화과정을 거친 다음 절단하고 이를 정렬시켜 최소 1시간~최대 24시간 이내에 접착면을 봉합하는 최종 접음 과정을 통하여 종이팩 포장재가 출하되는 것으로 조사되었다. 즉, 인쇄된 종이팩 포장재는 인쇄 후 즉시 식품이 담기는 형태(내면이 서로 접촉하는 상태)로 봉합되기 때문에 실제 인쇄면과 내면이 접촉하는 시간이 24시간 미만으로 국내에서는 인쇄된 종이팩 포장재가 차곡차곡 쌓여져 인쇄면(외면)과 내면(인쇄되지 않은 식품과 접촉하는 면)과의 접촉에 따른 ITX 오염 우려는 없는 것으로 사료된다.

부가적으로 종이포장재의 인쇄에 ITX가 사용된 경우 인쇄된 carton이 차곡차곡 쌓여져 인쇄면(외면)으로부터 인쇄되지 않은 식품과 접촉하는 면(내면)으로의 ITX 이행량을 예측하고자 ITX를 함유한 잉크를 조제하여 시험모델용 종이팩 포장재를 제작하였으며, 이를 인쇄면과 내면이 서로 접촉하도록 쌓아 저장기간별 ITX 식품모사용매별 이행량 변화를 조사하였다. 그 결과, ITX 투여량 대비 식품모사용매별 예측 이행율 0~0.04%는 정량한계 수준의 미미한 양으로써 ITX가 첨가된 잉크로 인쇄된 종이팩 포장제품의 경우에도 식품으로 ITX 이행 우려는 없는 것으로 사료된다. 또한 인쇄 후 0~30일간의 저장기간별에 따른 식품모사용매별 이행율에도 변화가 없는 것으로 나타났다.

따라서 국내 식품용 종이팩 포장재 인쇄잉크 사용실태 및 본 모니터링 시험결과를 종합해 볼 때 현재 국내에서는 종이팩 포장지 인쇄에 ITX를 광개시제로 사용한 자외선 경화잉크를 사용하지 않으며, 국내 종이팩 포장제품에서는 ITX의 이행에 따른 문제는 없는 것으로 생각된다.

요 약

식품용 종이포장재 등에 사용될 수 있는 UV 잉크 인쇄방식에는 광개시제를 이용한 경화방식 또는 전자빔을 이용한 경화방식이 주로 사용된다. 최근 유럽에서 종이팩 포장재의 광개시제로 사용될 수 있는 Isopropylthioxanthone (ITX)에 대한 검출사례가 보고 된 바 있으나, 국내에서는 종이팩 포장재 중 ITX에 대한 모니터링연구가 전무한 상태이므로 제외국 연구동향에 신속히 대응할 수 있는 ITX 분석방법을 확립하고, 확립된 분석방법을 적용하여 국내 유통 종이팩으로 포장된 식품 중 ITX 잔류량에 관한 모니터링을 실시하였다. HPLC/FLD를 이용한 ITX의 분석방법을 확립하였으며, 이때 확립된 분석방법에 대한 상대표준편차 1.09% 이내의 재현성, 상관계수 0.9991 이상의 직선성, 검출한계 0.02 ppb 및 정량한계는 0.1 ppb였다. 또한, 확립된 분석방법을 적용하여 국내 유통 중인 우유, 주스 등 종이팩으로 포장된 제품 87종을 대상으로 ITX 잔류량을 모니터링 한 결과, 모든 식품에서 ITX는 검출되지 않았다.

참고문헌

1. http://europa.eu.int/comm/food/food/rapidalert/index_en.htm
2. http://www.efsa.eu.int/press_room/press_release/1258_en.html
3. http://www.epa.gov/dfe/pubs/flexo/flexosum/index.htm
4. Treaty of Amsterdam Article 152, *Official Journal of the European Union* C340 (1997).
5. Cho, J.D. and Hong, J.W. : UV-initiated free radical and cationic photopolymerizations of acrylate/epoxide and acrylate/vinyl ether hybrid systems with and without photosensitizer. *J. Appl. Polym. Sci.* **93**, 1473-1483 (2004).
6. Dossot, S., Obeid, H., Allonas, X., Jacques, P., Fouassier, J.P. and Merlin, A. : Photopolymerization of acrylates in the presence of phenolic derivatives: role of the photoinitioniti-ating system. *J. Appl. Polym. Sci.* **92**, 1154-1164 (2004).
7. Opinion of the Scientific Panel of Food Additives, Flavorings, Processing Aids and Materials in contact with Food on a request from the commission on related to 2-isopropylthioxanthone (ITX) and 2-ethylhexyl 1-4-dimethylaminobenzoate (EHDAB) in food contact materials. *EFSA J.* **293**, 1-15 (2005).
8. http://www.umweltjournal.de/fp/archiv/AfA_recycling/10537.php
9. Papilloud, S. and Baudraz, D. : Analysis of food packaging UV inks for chemicals with potential to migrate into food simulants. *Food Additives and Contaminants*, **19**, 168-175 (2002).
10. Johns, S.M., Jickells, S.M., Read, W.A. and Castle, L. : Studies on Functional Barriers to Migration. 3. Migration of Benzophenone and Model Ink Components from Cartonboard to Food during Frozen Storage and Microwave Heating. *Packaging Technology and Science*, **13**, 99-104 (2000).
11. Castle, L., Damant, A.P., Honeybone, C.A., Johns, S.M. Jickells, S.M., Sharman, M. and Gilbert, J. : Migration studies from paper and board food packaging materials. Part 2. Survey for residues of dialkylamino benzophenone UV-cure ink photoinitiators. *Food Additives and Contaminants*, **14**, 45-52 (1997).
12. Morlock, G. and Schwack W. : Determination of isopropylthioxanthone (ITX) in milk, yoghurt and fat by HPTLC-FLD, HPTLC-ESI/MS and HPTLC-DART/MS. *Anal. Bioanal. Chem.* **385**, 586-595 (2006).
13. Sagratini, G., Manes, J., Giardina, D., and Pico, Y. : Determination of Isopropyl Thioxanthone (ITX) in fruit juices by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* **54**, 7947-7952 (2006).
14. Allen, N. : Photoinitiators for UV and visible curing of coatings; mechanismas and properties. *J. Photochemistry and photobiology A : Chemistry* **100**, 101-107 (1996).
15. Krull, I. and Swartz, M. : Determining limits of detection and quantitation. *LCGC* **16**, 464-465 (1998).
16. Sun, C., Chan, S.H., Lu, D., Lee, H.M.W. and Bloodworth, B.C. : Determination of isopropyl-9H-thioxanthen-9-one in packaged beverages by solid-phase extraction clean-up and liquid chromatography with tandem mass spectrometry detection. *J. Chromatography A* **1143**, 162-167 (2007).