

## 통조림관 코팅제에서 식품유사용매로 이행되는 비스페놀류의 분석

강경모 · 신효선  
동국대학교 식품공학과

### Determination of Bisphenols Migrating from Epoxy Can Coatings to Aqueous Food Simulants

Kyung-Mo Kang and Hyo-Sun Shin  
Department of Food Science and Technology, Dongguk University

#### Abstract

A method was presented for determination of bisphenol F(BPF), bisphenol A(BPA), bisphenol F diglycidyl ether(BFDGE) and bisphenol A diglycidyl ether(BADGE) in 3 aqueous-based food simulants (water, 4% acetic acid, 20% ethanol) by reverse-phase high performance liquid chromatography(RP-HPLC)with fluorescence detection and gas chromatography with mass selective detection(GC/MSD). All the calibration lines in the range of 5-800 µg/L had correlation coefficients greater than 0.9998 and detection limits of less than 1.2 µg bisphenols/L. Precision at 200 µg/L was under 3.1%. Recoveries of bisphenols simultaneously spiked to aqueous food simulants exceeded 95% for BPF and BPA but about 80% for BFDGE and BADGE. However, recoveries of BFDGE and BPADGE respectively spiked increased upto 95%. Detection limits in recovery test were less than 0.40 µg bisphenols/L. In migration test bisphenols were determined by RP-HPLC coupled with confirmation by GC/MSD. Can coatings of epoxy phenol, modified epoxy, epoxy ester phenol and thermoset vinyl were exposed to the 3 aqueous food simulants. BPF, BFDGE and BADGE were not detected in all the can coatings but BPA was detected in 4% acetic acid and 20% ethanol in all the can coatings except modified epoxy.

Key words : bisphenols, food simulants, epoxy can coating

## 서 론

Bisphenol A(4,4'-isopropylidenediphenol; BPA)와 bisphenol F[bis(4-hydroxyphenyl) methane; BPF]는 bisphenol A diglycidyl ether[2, 2'-bis[4-(glycidylloxy)phenyl]propane; BADGE]와 bisphenol F diglycidyl ether[bis(4-glycidylloxyphenyl)methane; BFDGE]의 합성에서 각각 epichlorohydrin과 함께 사용되는 원료이다<sup>(1)</sup>. 이들 화합물은 폴리카보네이트수지, 에폭시수지를 비롯하여 페놀수지, 가소성 폴리에스테르, 염화비닐 등의 단량체, 산화방지제, 안정제 등으로 사용된다<sup>(1)(2)</sup>. 폴리카보네이트 수지는 생수통, 유아용젖병, 주방용기구 등을 포함한 식품 저장용 용기로 사용된다<sup>(3)</sup>. 에폭

시수지는 그 용도가 매우 다양하며, 특히 식품의 통조림관과 식품 저장용기의 락카 코팅제로 사용된다<sup>(4-6)</sup>.

대부분의 식품 또는 음료의 통조림관은 금속표면과 내용물간의 접촉을 차단하여 식품으로 금속의 이행과 식미의 변화를 억제하기 위하여 통조림관 내부에 락카코팅을 한다. 락카코팅에는 에폭시 페놀성 락카가 가장 많이 사용된다. 그런데 에폭시수지의 제조시 불완전 중합 또는 통조림 식품을 열처리하거나 저장하는 과정에서 미반응의 에폭시 화합물이 식품으로 이행될 수 있다.

미반응의 에폭시 화합물은 알킬화(alkylation) 특성 때문에<sup>(7)</sup> 독성을 가지며, 특히 최근 BPA는 *in vitro* 시험에서 에스트로젠 활성을 나타내는 것으로 보고되고 있으며<sup>(8)</sup>, 미국 일리노이주 환경청이 분류한 내분비계 장애물질 가능성이 있는 물질(probable category)중의 하나로 분류되고 있다<sup>(9)</sup>. EU에서는 식품중의 specific migration limit를 BADGE는 0.02 mg/kg, BPA는 3 mg/kg로 각각 규정하고 있다<sup>(10)</sup>. 우리나라와 일본은 폴

Corresponding author : Hyo-Sun Shin, Department of Food Science and Technology, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea  
Tel : 82-2-2260-3370  
Fax : 82-2-2275-6013  
E-mail : shin@cakra.dongguk.ac.kr

리카보네이트 재질중 BPA의 중합조절제인 페놀 및 *p*-tetra-butylphenol과의 총량으로서 재질중의 잔존량은 500 ppm 이하, 식품 및 식품 유사용매(food simulant)로의 이행량은 2.5 ppm 이하로 규정하고 있다<sup>(11)</sup>.

Biles등<sup>(6)</sup>은 에폭시 코팅한 통조림의 유아용 조제 농축액에서 0.1~13.2 ppb의 BPA가 각각 검출되었다고 하였다. 또 Simoneau등<sup>(4)</sup>은 스위스에서 시판되는 382종의 생선통조림중 약 3%의 시료에서 BADGE가 검출되었고 그 양은 1 mg/kg 이하의 소량이었다고 발표하였다. Kawamura등<sup>(12)</sup>은 통조림한 커피, 홍차 및 기타 음료에서 3.3~213 ng/ml의 BPA가 검출되었음을 보고하였다.

한편, 우리나라의 경우 연간 생산되는 식품통조림관은 약 54억관(1995년)에 달하며, 그 중 약 70% 이상이 음료관으로 이용된다<sup>(13)</sup>. 그러나 우리나라에서 각종 통조림관 음료로부터 비스페놀류의 이행에 관한 보고는 현재까지 찾아보기 힘들다.

비스페놀류는 증류수, 아세트산, 에탄올, 유지 등과 같은 식품 유사용매에 의한 이행과 분석방법에 관한 많은 연구가 보고되고 있으며, 특히 TLC<sup>(14)</sup>, GC<sup>(15)</sup>, 혹은 UV<sup>(16)</sup>, 형광<sup>(1)</sup> 및 EC<sup>(14)</sup>검출기에 의한 HPLC와 같은 다양한 크로마토그래피와 GC/MSD<sup>(17)</sup>에 의한 분석방법이 보고되고 있다. 최근에는 형광검출기의 RP-HPLC<sup>(1,5)</sup>, GC/MS/SIM<sup>(12,17)</sup>, LC-MS<sup>(18,19)</sup> 등의 분석방법이 보고되었다. 그러나 식품용기로부터 식품으로 이행되는 비스페놀류는 극히 미량이고 식품은 종류에 따라 구성분이 복잡하고 불순물에 의한 방해작용등이 있어 분석에 어려움과 해결해야 할 많은 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 코팅한 통조림관의 각종 음료에서 비스페놀류의 함유량을 분석하기 위한 일련의 연구중의 하나로 먼저 통조림관 코팅재질에서 식품유사용매로 이행되는 비스페놀류를 HPLC와 GC/MSD에 의해 분석할 때 최적조건을 확립하여 보고하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 재료

BPF, BPA 및 BFDGE는 Aldrich 회사(Millwaukee, WI, USA) 제품을, BADGE는 Fluka 회사(Buchs, Switzerland) 제품을 각각 구입하여 사용하였다. BPF와 BPA의 TMS 유도체화에 사용한 N,O-bis-methylsilyltrifluoroacetamide(BSTFA)는 Merck 회사(Germany) 제품을, 그 외 사용된 모든 시약은 HPLC용 또는 특급시약을 사용하였고 고상추출시 사용한 카트리지는 Waters 회사(Milford, MA, USA)의 Oasis<sup>TM</sup> HLB를 사

용하였다. Modified epoxy, epoxy phenolic, thermoset vinyl(PVC organosol), epoxy phenol ester의 재질로 내부 코팅한 통조림관은 관 제조업체(한일제관, 양산)로부터 구입하여 사용하였다.

### HPLC에 의한 분리 및 정량

비스페놀류의 분리 및 정량은 autosampler(model 717, Waters, USA), gradient controller, 그리고 fluorescence detector(model 474, Waters, USA)가 장착된 high performance liquid chromatograph(HPLC, model 510, Waters, USA)를 사용하였다. 이동상은 1.0 ml/min의 유속으로 acetonitrile과 물의 농도를 35:65 (v/v)으로 시작하여 30분 동안 acetonitrile의 농도를 80%로 높여 5분간 그 농도를 유지한 후 10분간 초기 조건으로 되돌아오게 하였다. 칼럼은 Capcell-Pak C18 (UG 120, 5 µm, 4.6 mm×250 mm, Shiseido, Japan)였으며, 비스페놀류의 검출에 사용된 fluorescence detector의 parameter는 attenuation factor가 32였으며, excitation 파장과 emission 파장은 275, 300 nm로 고정시켜 사용하였다.

### 검량선

검량선 작성을 위한 BPF, BPA, BFDGE, BADGE의 표준용액은 Lambert<sup>(5)</sup>의 방법에 따라 5~800 µg/L의 농도로 제조하였으며, 각 비스페놀류의 검출한계와 정량한계는 Morrison의 방법<sup>(20)</sup>에 따라 구하였다. 이 때 검출된 비스페놀류의 정밀도는 200 µg/L의 비스페놀류 표준용액을 6회 분석한 결과의 상대표준편차로 구하였다.

### GC/MSD에 의한 확인

HPLC로 분리한 비스페놀류를 동정하기 위해 gas chromatograph(model 8060, Fisons, UK)에 mass selective detector(MSD, model 800, Fisons, UK)을 부착한 GC/MSD system을 사용하였다. 칼럼은 HP-1 fused silica capillary column(0.25 mm I.D.×30 m length, 0.25 µm film thickness, Supelco, USA)을 사용하였고, injector 온도는 280°C, oven 온도는 140°C에서 2분간 유지한 후 분당 10°C로 220°C까지 올린 후 분당 5°C로 280°C까지 올렸다. 운반기체는 헬륨을 사용하여 splitless mode에서 2 µl를 주입하였다. 비스페놀류의 확인은 Sharman등의 방법<sup>(21,22)</sup>에 따라 시료의 total ion chromatogram상의 각 비스페놀류의 머무름시간을 표준액의 그것과 비교하고 각 피크의 mass spectrum을 library에서 확인하였다. MSD는 EI<sup>+</sup> mode에서 source temperature는 200°C, interface temperature는

280°C, mass spectrum scan range는 50~450 m/z로 하였다.

식품유사 용매중의 회수시험

식품 유사용매중에서 비스페놀류의 회수율을 측정하기 위하여 증류수, 4% acetic acid, 20% ethanol에 비스페놀류의 농도가 32, 16, 4 µg/L가 되도록 첨가한 후 Losada등의 방법(23)에 따라 methanol 5 ml와 증류수 5 ml로 순차 세정한 Oasis™ HLB cartridge에 시료 25 ml를 3 ml/min의 속도로 흘려 비스페놀류를 추출한 다음 methanol 1 ml로 정용하여 HPLC로 정량하였다. 또한, 각 식품유사용매 25 ml에 200, 25 µg/L의 비스페놀류 표준물질을 개별적으로 첨가하여 비스페놀류의 회수율을 측정하였다. 검출한계 및 정량한계는 식품 유사용매를 시료의 blank로 하여 Morrison의 방법(20)에 따라 구하였다.

식품유사 용매에 의한 용출시험

Modified epoxy, epoxy phenolic, thermoset vinyl (PVC organosol), epoxy phenol ester로 내면코팅된 통조림관에 각 식품 유사용매를 60°C로 가열한 후 실제 식품의 충전량에 상당하게 넣은 후, 알루미늄호일로 상부를 밀봉하여 열풍식 드라이오븐에서 60°C를 유지하며 30분 및 6시간 동안 용출시킨 후 전처리없이 HPLC에 의해 분리, 정량하였다. 또한 HPLC에 의해 검출된 비스페놀류는 Kawamura등(12)의 방법에 따라 전처리하여 GC/MSD로 확인하였다. 즉, 용출액 50 ml를 Losada 등(23)의 방법으로 고상추출하고 질소가스로 flushing하여 증발건고한 후 methylene chloride 0.3 ml와 BSTFA 0.2 ml를 첨가하고 1시간동안 실온에 방치하여 TMS 유도체화하여 확인용 시료로 사용하였다. 이 때 검출한계는 각 식품 유사용매를 시료의 blank로 하여 Morrison의 방법(20)에 따라 구하였다.

결과 및 고찰

HPLC에 의한 비스페놀류의 분석

식품 유사용매인 20% ethanol에 비스페놀 표준물질의 혼합액을 첨가한 후 HPLC에 의해 분리한 chromatogram은 Fig. 1과 같다. 이 때 BPF, BPA, BADGE의 머무름시간은 각각 5.6, 7.6, 그리고 19.7분이었고, BFDGE는 3개의 이성질체가 존재하였고, 그의 머무름시간은 각각 15.2, 16.7, 17.1분이었다.

HPLC에 의해 비스페놀류를 정량하기 위한 검량선은 Fig. 2와 같다. 각 비스페놀류의 농도(5~800 µg/L)

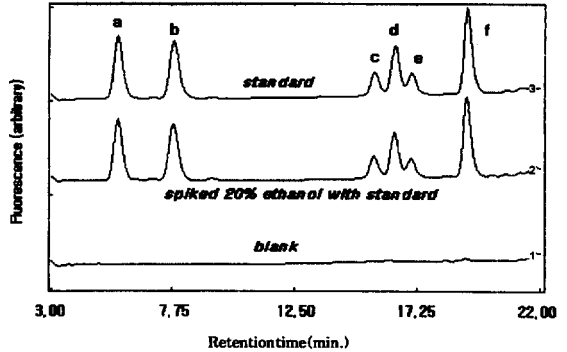


Fig. 1. HPLC-flourescence chromatograms of (1) unspiked aqueous food simulant (20% ethanol); (2) spiked aqueous food simulant with standard mixture of bisphenols; (3) standard mixture of BPF (a), BPA (b), the three isomers of BFDGE (c, d, and e), and BADGE (f).

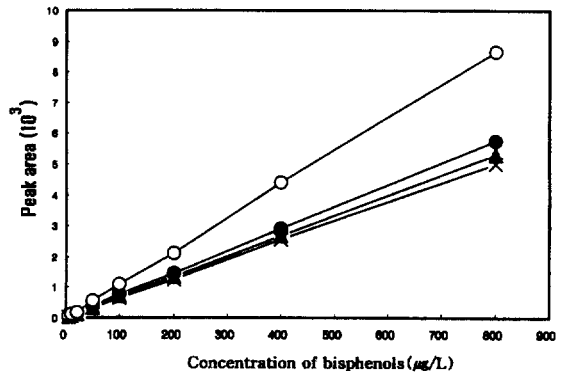


Fig. 2. Calibration lines for HPLC of BPF (X), BPA (●), BFDGE (○) and BADGE (▲).

에 대한 integrated area를 회기분석하였을 때 0.9998~0.9999의 정의 상관관계(r)가 성립되었으며 검출한계는 BPF, BPA, BFDGE, 그리고 BADGE가 각각 0.5, 0.5, 1.2, 그리고 1.2 µg/L였으며, 정량한계는 각각 1.7, 1.7, 3.9, 그리고 3.9 µg/L였다. 위의 HPLC 분석에서 각 비스페놀류의 정밀도는 200 µg/L의 혼합표준용액을 6회 분석한 결과의 상대표준편차로서 모두 3.1%이하였다.

식품유사용매중의 첨가회수율

식품 유사용매인 증류수, 4% acetic acid, 20% ethanol의 각 25 ml에 비스페놀류의 혼합표준액을 첨가하여 32, 16, 4 µg/L의 농도가 되도록한 후 고상추출, 정제 및 농축한 후 HPLC에 의해 정량한 결과와 회수율은 Table 1과 같다. 각 식품유사용매에서 BPF와 BPA의 평균 회수율은 각각 95.8~99.1%와 98.2~99.7%로서 매우 양호하였으나 BFDGE와 BADGE의 평균 회수율

**Table 1. Recovery from spiked aqueous food simulants with standard mixture of bisphenols<sup>1)</sup>**

Spiked <sup>2)</sup> (µg/L)	Bisphenols	Distilled water		4% Acetic acid		20% Ethanol	
		Found(µg/L)	Rec.(%)	Found(µg/L)	Rec.(%)	Found(µg/L)	Rec.(%)
32	BPF	7.30	91.2	7.56	96.2	7.61	95.1
	BPA	7.39	92.3	7.78	97.2	7.75	96.8
	BFDGE	7.21	90.1	6.89	86.1	6.83	85.3
	BADGE	7.73	96.7	6.44	85.9	7.00	87.4
16	BPF	3.99	99.9	4.05	101.1	3.93	98.1
	BPA	4.07	101.8	4.03	100.7	3.95	98.7
	BFDGE	3.27	81.6	3.30	82.4	3.38	84.4
	BADGE	3.49	87.2	3.75	93.6	3.44	86.0
4	BPF	0.98	96.5	1.00	100.0	1.00	99.5
	BPA	1.01	100.4	1.02	101.4	1.01	100.6
	BFDGE	0.60	60.0	0.72	71.2	0.66	66.1
	BADGE	0.61	60.3	0.63	63.3	0.75	75.1
Av.(x)	BPF		95.8		99.1		97.6
	BPA		98.2		99.7		98.7
	BFDGE		77.2		79.9		78.6
	BADGE		81.4		80.9		82.8
RSD(%)	BPF		4.0		2.6		2.7
	BPA		4.6		2.3		2.2
	BFDGE		13.6		7.1		9.8
	BADGE		11.5		2.2		10.9
Detction limit(µg/L)	BPF	0.16		0.16		0.16	
	BPA	0.16		0.16		0.16	
	BFDGE	0.32		0.32		0.32	
	BADGE	0.40		0.40		0.40	
Quantitation limit(µg/L)	BPF	0.48		0.48		0.48	
	BPA	0.48		0.48		0.48	
	BFDGE	0.96		0.96		0.96	
	BADGE	1.44		1.44		1.44	

<sup>1)</sup>All values are means of triplicate determination.

<sup>2)</sup>Spiked with concentration of 8, 4, 1 µg/L of the BPF, BPA, BFDGE, and BADGE, respectively.

은 각각 77.2~79.9%와 80.9~82.8%로 전자보다 다소 낮았다. BPF와 BPA는 첨가농도에 관계없이 97.2~101.1%의 양호한 회수율을 나타냈다. 그러나 BFDGE와 BADGE는 첨가농도에 따라 회수율에 차이를 나타냈는데, 첨가농도가 32 µg/L일 때 각각 85.3~96.7%, 16 µg/L일 때는 81.6~93.6%, 4 µg/L일 때는 60.0~75.1%로 첨가농도가 적을수록 회수율이 감소하였다. 검출한계는 BPF와 BPA가 0.16 µg/L, BFDGE와 BADGE는 각각 0.32, 0.40 µg/L였으며, 정량한계는 BPF와 BPA가 0.48 µg/L, BFDGE와 BADGE는 각각 0.96, 1.44 µg/L였다. 또한, 3회 반복실험에 의한 상대표준편차는 BPF와 BPA가 2.2~4.6%, BFDGE와 BADGE는 2.2~13.6%였다.

Lambert등<sup>5)</sup>은 포도주에 페놀, 알킬페놀, 그리고 비스페놀류 등의 페놀류를 첨가하여 카트리지로 추출, 정제, 농축하여 HPLC에 의해 동시분석하였을 때 대부분의 페놀성 화합물이 95~104%의 양호한 회수율을 보인 반면 BFDGE와 BADGE는 각각 54~65%와 55~71%로 다소 낮은 회수율을 나타내었음을 보고한 바

있다.

한편, 각 식품유사용매 25 ml에 BPF, BPA, BFDGE, BADGE의 표준액을 각각 첨가하여 8, 1 µg/L의 농도가 되도록 한 후 앞의 표준물질의 혼합액을 첨가하였을 때와 동일한 방법으로 전처리하여 HPLC에 의해 정량한 결과와 회수율은 Table 2와 같다. 모든 비스페놀류의 회수율은 82.2~109.8%로 비스페놀류의 혼합액을 동시분석할 때보다 상승하였으며 특히, BFDGE와 BADGE의 회수율은 첨가량에 관계없이 평균 94.2~105.9%로 큰 폭으로 상승하였다.

Losada등<sup>23)</sup>은 Sep-Pak<sup>R</sup> Plus C18 카트리지 (Waters, USA)로 추출하여 HPLC로 분리, 정량하였을 때 BADGE의 회수율이 비스페놀류의 첨가농도(8, 4, 1 µg/L)에 무관하게 평균 97.2%로 본 실험과 유사한 결과를 보고한 바있다.

식품 유사용매중에 미량으로 함유되어있는 BPF, BPA, BFDGE, BADGE를 고상추출하여 HPLC로 분리, 정량할 때 BPF와 BPA의 회수율은 동시 및 개별분석에서 모두 양호하였다. 한편, BFDGE와 BADGE는 동시분

**Table 2. Recovery of bisphenols from spiked aqueous food simulants with standard of BPF, BPA, BFDGE, and BADGE<sup>1)</sup>**

Bisphenols <sup>2)</sup>	Spiked( $\mu\text{g/L}$ )	Distilled water		4% Acetic acid		20% Ethanol	
		Found( $\mu\text{g/L}$ )	Rec.(%)	Found( $\mu\text{g/L}$ )	Rec.(%)	Found( $\mu\text{g/L}$ )	Rec.(%)
BPF	8.00	8.59	106.3	8.53	106.6	8.70	108.8
	1.00	0.97	96.9	1.03	102.7	0.82	82.2
	Av. ( $\bar{x}$ )		101.6		104.7		95.5
	RSD(%)		6.9		3.6		15.7
BPA	8.00	8.48	106	8.49	106.1	8.52	106.5
	1.00	0.99	98.2	0.98	97.9	0.99	98.8
	Av. ( $\bar{x}$ )	102.1	102.0	102.7			
	RSD(%)		4.8		4.8		5.5
BFDGE	8.00	7.71	96.3	7.88	98.5	7.95	99.3
	1.00	0.98	96.9	1.06	105.4	1.00	99.9
	Av. ( $\bar{x}$ )		96.6		101.9		99.6
	RSD(%)		5.3		4.0		2.5
BADGE	8.00	8.02	100.3	7.50	93.7	8.26	103.3
	1.00	1.02	102.4	0.95	94.7	1.09	108.5
	Av. ( $\bar{x}$ )		101.3		94.2		105.9
	RSD(%)		2.3		1.4		3.7

<sup>1)</sup>Refer to Table 1.<sup>2)</sup>Detection limit, quantation limit: refer to Table 1.**Table 3. Migration of bisphenols from four types of coating obtained under two different test conditions into the aqueous food simulants**

Food simulants <sup>1)</sup>	Bisphenols	30 min. at 60°C				6 hr. at 60°C			
		Can coating material types <sup>2)</sup>							
		ME	EP	TV	EE	ME	EP	TV	EE
Distilled water	BPF	ND <sup>3)</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	BPA	ND <sup>4)</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	BFDGE	ND <sup>5)</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	BADGE	ND <sup>6)</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4% Acetic acid	BPF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	BPA	ND	2.8	7.7	1.2	ND	4.8	15.7	4.4
	BFDGE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	BADGE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
20% Ethanol	BPF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	BPA	2.2	2.4	6.8	7.8	5.1	4.4	8.2	14.1
	BFDGE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	BADGE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

<sup>1)</sup>Triplicate samples each injected two times by HPLC, measured in  $\mu\text{g/L}$ .<sup>2)</sup>ME, Modified epoxy; EP, epoxy phenolic; TV, thermoset vinyl; EE, epoxy ester phenol.<sup>3-6)</sup>ND: not detected (<detection limits based on bisphenols: <sup>3,4)</sup>1  $\mu\text{g/L}$ ; <sup>5,6)</sup>2  $\mu\text{g/L}$ ) and confirmed by GC/MSD.

석에서 매우 낮은 회수율을 나타내었으나, 각각을 개별적으로 첨가하였을 때는 양호한 회수율을 나타냈다.

#### 식품 유사용매에 의한 용출시험

통조림관의 내면 코팅에 사용되는 epoxy phenol, modified epoxy, epoxy ester phenol 그리고 thermoset vinyl의 재질로 코팅한 음료 통조림관에 3가지 식품 유사용매를 60°C로 가열하여 실제 식품이 충전되는 양

에 상응하게 채운 후 60°C로 온도를 고정한 열풍식 dry oven에서 30분 또는 6시간 동안 용출시켰을 때 이 행되는 비스페놀류를 HPLC로 분리하고 GC/MSD에 의한 확인을 통해 정량한 결과를 Table 3에 나타내었다.

BPA와 BADGE는 모든 재질에서 검출된 반면 BPF는 검출되지 않았으며, BFDGE는 재질에서 유래하는 방해 피크에 의해 간섭됨을 볼 수 있었다. 또한 식품 유사용매가 증류수일 때 모든 통조림관에서 용출되는

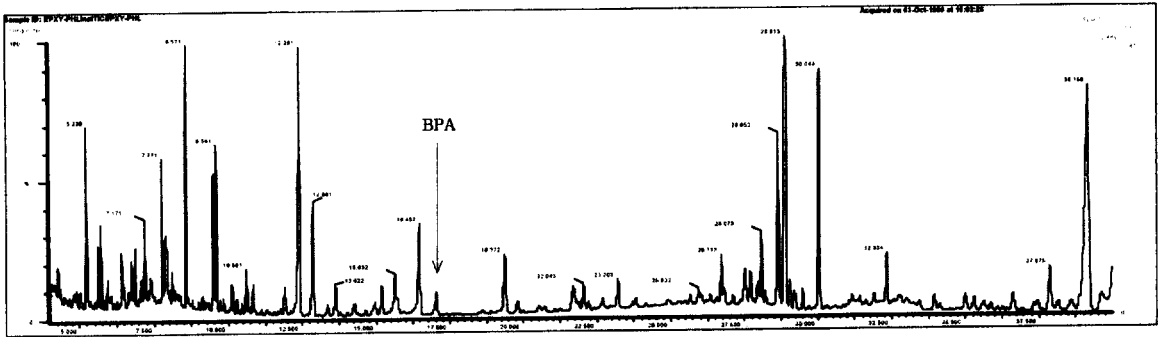


Fig. 3. Total ion chromatogram in GC/MSD scan of epoxy phenol ester can coating extracted to 4% acetic acid after migration test for 6 hours at 60°C.

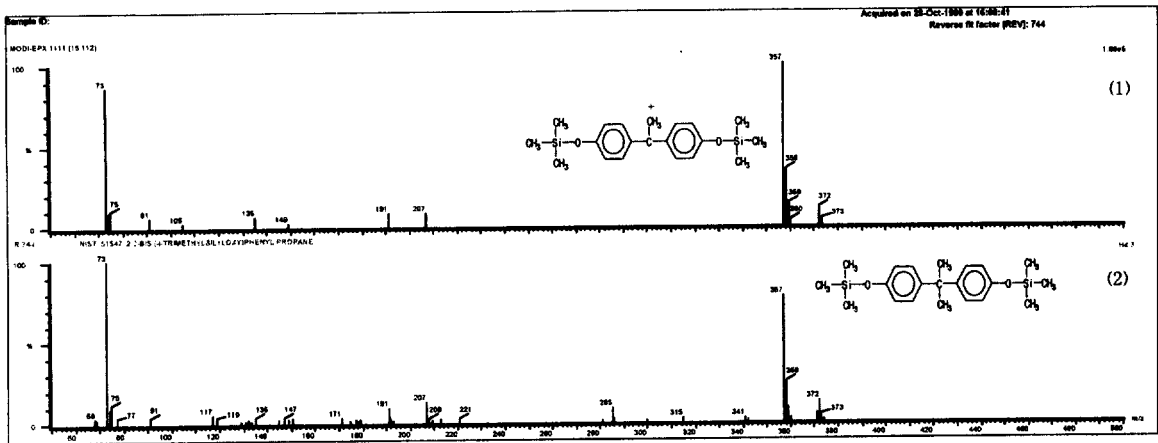


Fig. 4. Result of NIST library search on peak obtained from GC/MSD total ion scan of Fig. 3. (1), TMS-BPA of epoxy phenol ester extract; (2), NIST library.

비스페놀류는 없었다. 또한 4% acetic acid와 20% ethanol의 식품 유사용매일 때 모든 코팅재질에서 BPF와 BFDGE도 전혀 용출되지 않았다. 그러나 BPA는 4% acetic acid의 식품 유사용매의 경우 modified epoxy를 제외한 모든 재질에서 1.2~15.7 µg/L가 용출되었으며, 20% ethanol 유사용매의 경우는 모든 재질에서 2.2~14.1 µg/L가 용출되었다. 그리고 모든 코팅재질에서 60°C에서 30분간 가열하였을 때 보다 6시간 가열하였을 때 그 용출량이 증가하였다. 특히, 과일류스관으로 사용되는 thermoset vinyl(PVC organosol)재질에서 BPA가 비교적 많이 용출되었는데, 이는 BADGE가 비스페놀형 에폭시수지에서는 중합의 monomer인 반면, PVC 재질에서는 가열살균시 재질에서 유리되는 염산을 소거하기 위한 첨가제로 사용되므로 중합에 직접적으로 관여하지 않기 때문으로 생각된다<sup>(2)</sup>. 한편, 비스페놀류의 검출한계는 식품유사용매에 무관하게 BPF와 BPA는 1 µg/L, BFDGE와 BADGE는 2 mg/L였다.

Kawamura등<sup>(12)</sup>은 내용물을 제거한 커피캔과 홍차캔에서 95°C 및 60°C에서 30분간 가온용출한 증류수, 4% acetic acid, 20% ethanol의 식품 유사용매로 이행되는 BPA의 양이 1.1~2.5 µg/L였음을 보고한 바 있는데, 이는 본 실험결과 보다 다소 낮은 결과로서 용출시험에 사용된 통조림판이 식품이 충전되었던 것이기 때문으로 생각된다.

한편, 각 재질의 통조림판 중 epoxy phenol ester 재질에서 GC/MSD에 의해 얻은 용출액의 TIC는 Fig. 3와 같고, 이 재질중의 비스페놀류를 NIST library에서 검색하여 확인한 결과는 Fig. 4과 같다. 즉, Fig. 3의 TIC에서 epoxy phenol ester 재질에서 비스페놀류로 추정되는 피크들의 머무름시간은 TMS-BPF, TMS-BPA, BADGE가 각각 14.1, 15.6, 29.1분이었으며, BFDGE의 3개의 이성질체는 각각 22.9, 24.8, 26.1분이었다. 이들의 mass spectrum을 library에서 검색한 결과 TMS-BPA만이 확인되었다. 즉, Fig. 4는 TIC상에서 15.6분

의 머무름시간을 갖는 피크의 mass spectrum(scan number 1111) (1)이 (M-15+)인 m/z 357의 base peak 와, M+인 m/z 372의 molecular peak를 갖는 NIST library상의 TMS-BPA의 spectrum (2)과 일치됨을 확인한 것으로서 이 epoxy phenol ester 재질에서 BPA가 검출되었음을 확인할 수 있었다.

Losada등<sup>(16)</sup>은 epoxy phenol 재질의 통조림관에서 중류수, 3% acetic acid, 15% ethanol의 식품 유사용매로 진행되는 BADGE를 HPLC로 분석하였을 때 그 이행량이 20 µg/L이하였음을 보고한 바 있다. 이는 HPLC에 의해 각 재질 및 식품유사용매에서 1.7~21.5 µg/L의 범위로 검출되었으나 GC/MSD 확인결과 다른 피크였음을 확인한 본 실험결과와 다른 결과로서 HPLC에 의해 검출된 피크에 대해 확인과정이 필요함을 말해주고 있다.

## 요 약

세가지 식품유사용매(중류수, 4% acetic acid, 20% ethanol)중의 비스페놀류(BPF, BPA, BFDGE, BADGE)를 형광검출기의 역상 HPLC와 GC/MSD에 의해 분석하는 방법을 제안하였다. 각 비스페놀류는 5~800 µg/L의 검량선에서 상관계수 0.9998 이상이었고 검출한계는 1.2 µg/L이하였다. 200 µg/L에서의 정밀도는 3.1% 이하였다. 각 식품유사용매에 비스페놀류를 일정량씩 첨가하여 동시 분석하였을 때 BPF와 BPA의 회수율은 95% 이상이었고, BFDGE와 BADGE는 약 80%였으나, 개별 첨가하였 때는 BFDGE와 BADGE의 회수율이 95%이상으로 증가하였다. 이 때 검출한계는 모두 0.40 µg/L이하였다. Epoxy phenol, modified epoxy, epoxy ester phenol 및 thermoset vinyl의 재질로 내부 코팅한 통조림관에서 식품유사용매로 진행되는 비스페놀류는 역상 HPLC에 의한 정량과 GC/MSD로 확인하였다. 모든 재질에서 3가지 식품유사용매에 의해 BPF, BFDGE, BADGE는 검출되지 않았으나 4% acetic acid 와 20% ethanol에 의해 modified epoxy를 제외한 재질에서 모두 BPA가 검출되었다.

## 감사의 글

이 연구는 보건의료기술연구개발사업 중점공동 연구 과제(관리번호 : HMP-99-F-06-0001) 중 「식품의 용기 및 포장재로부터 오염되는 내분비계 장애물질의 모니터링 및 저감화 방안」에 관한 연구결과의 일부이며, 연구비 지원에 감사를 드립니다.

## 문 헌

- Gandara, J.S., Abuin, S.P., Losada, P.P. and Lozano, J.S. Determination of bisphenol A and F in noncured epoxy resins by RP-HPLC-fluorescence techniques. *J. Chrom. Sci.* 31: 450-454 (1993)
- Summerfield, W., Goodson, A. and Cooper, I. Survey of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) in canned food. *Food Addit. Contam.* 15: 818-830 (1998)
- Tice, P.A. Pira project on migration of monomers and overall migration. *Food Addit. Contam.* 5: 373-380 (1988)
- Simoneau, C., Theobald, A., Hannaert, P., Roncari, P., Roncari, A., Rudolph, T. and Auklam, E. Monitoring of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) in canned fish in oil. *Food Addit. Contam.* 16: 189-195 (1999)
- Lambert, C. and Larroque, M. Chromatographic analysis of water and wine samples for phenolic compounds released from food-contact epoxy resins. *J. Chrom. Sci.* 35: 57-62 (1997)
- Bils, J.E., McNeal, T.P. and Begley, T.H. Determination of bisphenol A migration from epoxy can coating to infant formula liquid concentrates. *J. Agric. Food Chem.* 45: 4697-4700 (1991)
- Hanks, C.T., Strawn, S.E., Wataha, J.C. and Craig, R.G. Cytotoxic effects of resin components on cultured mammalian fibroblasts. *J. Dent. Res.* 70: 1450-1455 (1991)
- Krishnan, A., Stathis, P., Permeth, S., Tokes, L. and Feldman, D. Bisphenol A : An estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. *Endocrinology* 132: 2279-2286 (1993)
- Tice, P.A. and McGuinness, J.D. Migration from food contact plastics, I : Establishment and aims of the Pira project. *Food Addit. Contam.* 4: 267-276 (1987)
- Commission Directive (February 23, 1990) relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. *Official J. Eur. Communities* No. L 75/19, March 21 (1990)
- Korea Food & Drug Administration. *Food Code*, p. 542 (1999)
- Yoko Kawamura, Hiromi Sano and Takashi Yamada. Migration of bisphenol A from can coatings to drinks. *J. Food Hygiene and Safty* 20: 1-8 (1999)
- Korean Institute of Food Hygiene. Study on safety assurance of food contact packaging and utensils. pp. 21-23 (1997)
- Mestan, S.A., Morris, C.E.M. Chromatography of epoxy resins. *Rev. Macromol. Chem. Phys.* C24: 117-172 (1984)
- Brydia, L.E. Determination of bisphenol A and impurities by gas chromatography of their trimethylsilyl ether derivatives. *Anal. Chem.* 40: 2212-2215 (1968)
- Losada, P.P., Lamela, C.P., Fabal, M.F.P., Fenollera, P.S. and Lozano, J.S. Two RP-HPLC sensitive methods to quantify and identify bisphenol A diglycidyl ether and its hydrolysis products. 1. European Union aqueous food simulants. *J. Agric. Food Chem.* 45: 3493-3500 (1997)

17. Olmo, M.D., Gonzalez, A.C., Navas, N.A. and Vilchez, J.L. Determination of bisphenol A (BPA) in water by gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chem. Acta.* 346: 87-92 (1997)
18. Gandara, J.S., Losada, P.P., Mahia, P.L., Lozano, J.S. and Abuin, S.P. RP-HPLC-TSP-MS of epoxy resins bisphenol-A diglycidyl ether type. *J. Chromat. Sci.* 30: 11-16 (1992)
19. Roubtsova, S., Hollander, J. and Franz, R. A rapid and convenient method for the quantitative determination of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) in foodstuffs. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 93: 273-276 (1997)
20. Morrison, G.H. Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry. *Anal. Chem.* 52: 2242-2249 (1980)
21. Sharman, M., Honeybone, C.A., Jickells, S.M. and Castle, L. Determination of residue of epoxy adhesive component bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) in microwave susceptors and its migration into food. *Food Addit. Contam.* 12: 779-787 (1995)
22. Gandara J.S., Abuin, S.P., Mahia, P.L. Identification of RP-HPLC peaks of bisphenol F and of bisphenol F diglycidyl ether and its hydrolysis products by thermospray mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry. *Chromatographia* 34: 67-72 (1992)
23. Losada, P.P., Mahia P.L., Odriz L.V., Lozano, S.J. and Ganara, S.J. Sensitive and rapid reversed-phase liquid chromatography-fluorescence method for determining bisphenol A diglycidyl ether in aqueous based food simulants. *Anal. Chem.* 74: 925-928 (1991)

---

(2000년 4월 10일 접수)