

## HPLC를 이용한 캔 식품 및 식품 유사용매 중 BPA, BPF, BADGE, BFDGE 및 분해산물의 동시분석법

최재천\* · 경석현 · 이근택<sup>1</sup> · 이광호<sup>2</sup>

건국대학교 응용생물화학과, <sup>1</sup>강릉대학교 식품과학과, <sup>2</sup>식품의약품안전청 용기포장과

### Simultaneous Analysis Method of BPA, BPF, BADGE, BFDGE and Their Degradation Products in Canned Foods and Food Simulants by HPLC

Jae-Chun Choi\*, Suk-Hun Kyung, Gun-Tack Lee<sup>1</sup> and Kwang-Ho Lee<sup>2</sup>

Department of Applied Biology and Chemistry, KunKuk University

<sup>1</sup>Department of Food Sciences, Kangnung National University

<sup>2</sup>Division of Food Packaging, Korea Food and Drug Administration

A simple and sensitive analysis method based on reverse phase (RP) HPLC with fluorescence detector was developed for simultaneous determination of bisphenol A (BPA), bisphenol F (BPF), bisphenol A diglycidyl ether (BADGE), bisphenol F diglycidyl ether (BFDGE), and their degradation products, BADGE·H<sub>2</sub>O, BADGE·2H<sub>2</sub>O, BFDGE·H<sub>2</sub>O, BFDGE·2H<sub>2</sub>O, BADGE·HCl·H<sub>2</sub>O, BADGE·HCl, BADGE·2HCl, BFDGE·HCl·H<sub>2</sub>O, BFDGE·HCl and BFDGE·2HCl, which were hydrolyzed and chlorinated forms of BADGE and BFDGE, in canned foods and food simulants. These compounds were identified by GC/MSD with MSTFA-NH<sub>4</sub>I-DTE derivatization. Recovery study was performed at each 100 ng/mL levels of BPA, BPF, BADGE and BFDGE added to canned foods and food simulants. This method was resulted in recovery of 90~114% with relative standard deviation of 4.1~7.0%, detection limits of 6~11 ng/mL and quantitation limits of 12~18 ng/mL. Calibration curves were linear with correlation coefficients of 0.9997 for BPF, 0.9996 for BPA, 0.9987 for BFDGE, and 0.9989 for BADGE.

**Key words:** RP HPLC, BPA, BPF, BADGE, BFDGE, MSTFA-NH<sub>4</sub>I-DTE, canned foods, food simulants

#### 서 론

Bisphenol A diglycidyl ether(BADGE; CAS no. 167554-3)와 bisphenol F diglycidyl ether(BFDGE; CAS no. 2095-03-6)는 epichlorohydrin(ECH; CAS no. 10689-8)과 bisphenol A(BPA) 또는 bisphenol F(BPF)를 중합시키는 방법으로 얻어진다<sup>(1,2)</sup>. 이들 물질들은 화학적인 내성(chemical resistance)이 필요한 식품용 캔류, 예컨대, 고등어, 아스파라거스, 시금치, 토마토와 같은 일반식품류 및 맥주, 청량음료와 같은 음료류용 캔의 내면을 코팅할 목적으로 사용되는 에폭시 수지(epoxy resin)의 출발물질 또는 오르가노솔 수지(organosol resin)의 중합 안정화제로 많이 사용된다<sup>(3)</sup>. 따라서 BADGE, BFDGE 및 가수분해 또는 염화물(chlorinated) 형태인 그들의

분해산물인 BADGE·H<sub>2</sub>O, BADGE·2H<sub>2</sub>O, BFDGE·H<sub>2</sub>O, BFDGE·2H<sub>2</sub>O, BADGE·HCl·H<sub>2</sub>O, BADGE·HCl, BADGE·2HCl, BFDGE·HCl·H<sub>2</sub>O, BFDGE·HCl 및 BFDGE·2HCl 또는 BADGE와 BFDGE의 합성에 사용되는 출발물질인 BPA 및 BPF는 식품의 열 가공시 또는 저장조건하에서 식품으로 이행될 수 있으며 이행 가능한 이들 물질들을 Fig. 1에 나타내었다. 이들 물질들은 또한 Krishnan 등<sup>(4)</sup>이 *in vitro* 시험에서 여성 생식 호르몬인 estrogen과 유사한 작용을 하는 것으로 확인함으로써 내분비계 장애물질로도 분류되고 있다. 지금까지 이들 물질의 분석에는 Mestan과 Morris<sup>(5)</sup>의 TLC법, Brydia 및 Olmo 등<sup>(6,7)</sup>의 GC 또는 GC/MS법, Gandara 등 및 Roubtsova 등<sup>(8,9)</sup>의 LC/MS법 및 Gandara 등, Losada 등과 Lambert와 Larroque<sup>(10-12)</sup>의 자외선 또는 형광 검출기를 장착한 역상(reverse phase) HPLC법, Biedermann 등<sup>(13)</sup>의 순상(normal phase) HPLC와 역상 HPLC의 혼용법 등 다양한 분석방법이 사용되어 왔다. 하지만 이들 분석방법은 추출효율 면에서 일부 물질의 추출수율이 떨어지고 기계적인 면에서 감도가 낮거나 피크간 겹침(overlap) 또는 matrix내 간섭물질의 방해 등으로 인하여 일부 물질만을 분석할 수밖에 없는

\*Corresponding author: Jae-Chun Choi, Division of Food Packaging, Korea Food and Drug Administration, 5 Nokbun-dong, Eunpyung-ku, Seoul 122-704, Korea  
 Tel: 82-2-380-1695  
 Fax: 82-2-380-1625  
 E-mail: chjatu@kfda.go.kr

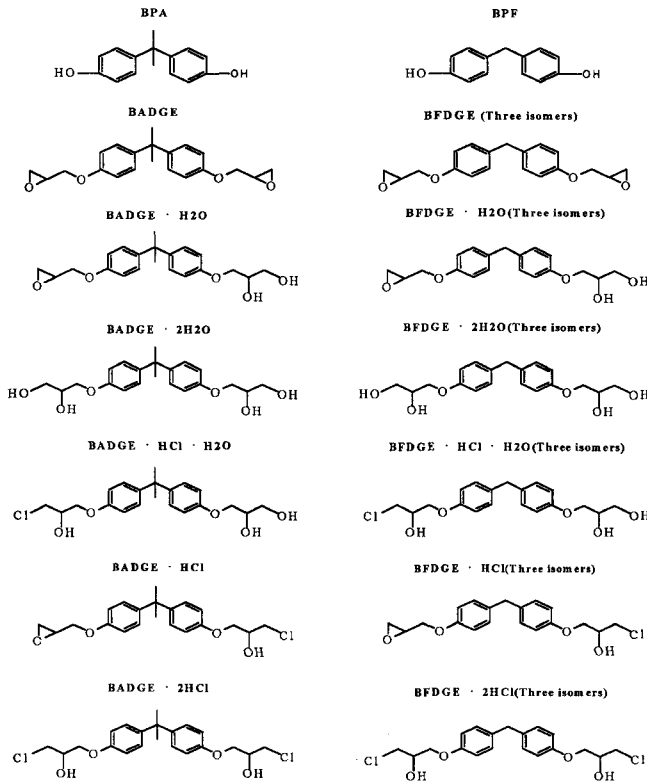


Fig. 1. Chemical structures of BPA, BPF, BADGE, BFDGE and their degradation products.

한계가 있었다. 본 연구에서는 추출수율을 높이고 대상 물질들을 계통별로 분류한 후 총 3 단계, 즉, 전체 대상 물질들을 screening하는 단계(step 1), 약한 극성물질들(weak polar compounds, BADGE, BFDGE, BADGE · HCl, BADGE · 2HCl, BFDGE · HCl 및 BFDGE · 2HCl)을 정량하는 단계(step 2), 중간 극성물질들(intermediate polar compounds, BPA, BPF, BADGE · H<sub>2</sub>O, BADGE · 2H<sub>2</sub>O, BFDGE · H<sub>2</sub>O, BFDGE · 2H<sub>2</sub>O, BADGE · HCl · H<sub>2</sub>O 및 BFDGE · HCl · H<sub>2</sub>O)을 정량하는 단계(step 3)로 이루어진 역상 HPLC법을 사용하여 피크간 겹침(overlap) 또는 matrix내 간섭물질의 방해 작용 등을 최소화 시킴으로써 단 시간내에 전체 대상 물질을 동시에 정량할 수 있는 동시분석방법을 확립하였다.

## 재료 및 방법

### 기기 및 분석조건

본 연구에서는 HPLC로서 Nanospace SI 2(Shiseido Co., Japan)를, GC/MSD로서 GC 8000 series/MD 800 MSD (Fisons Co., Italy)를 각기 사용하였다. HPLC 분석시 사용한 조건은 다음과 같았다; 모든 단계에서 프리컬럼(Pre-separation column): Capcell pack MF Ph-1(i.d. 2.0 mm × length 10 mm, Shiseido Co, Japan), 분석컬럼: Capcell pack C<sub>18</sub> UG120(i.d. 4.6 mm × length 150 mm, Shiseido Co, Japan), 형광검출기의 파장: 여기파장: 275 nm, 방출파장: 300 nm, 이동상 A: 100% D.W., 이동상 B: 100% acetonitrile, Oven temp.: 35°C를 공통으로 사용하고 단계 1(전체 대상 물질들

의 screening용)은 분석컬럼 유속: 1.0 mL/min, 분석컬럼 이동상 모드: 초기 상태~6 min: 75%(A): 25%(B), 6 min~38 min: 75%(A): 25%(B) → 10%(A): 90%(B), 38 min~43 min: 10%(A): 90%(B) → 0%(A): 100%(B), 43 min~48 min: 10%(A): 90%(B) → 0%(A): 100%(B)의 gradient mode를, 단계 2(약한 극성물질들의 정량용)는 분석컬럼 유속: 0.6 mL/min, 분석컬럼 이동상 모드: 초기 상태~35 min: 50%(A): 50%(B), 35 min~40 min: 50%(A): 50%(B) → 35%(A): 65%(B), 40 min~45 min: 35%(A): 65%(B) → 10%(A): 90%(B), 45 min~56 min: 10%(A): 90%(B) → 10%(A): 90%(B)의 gradient mode를, 단계 3(중간 극성물질들의 정량용)는 분석컬럼 유속: 0.6 mL/min, 분석컬럼 이동상 모드: 초기 상태~15 min: 85%(A): 15%(B) → 65%(A): 35%(B), 15 min~30 min: 65%(A): 35%(B) → 60%(A): 40%(B), 30 min~35 min: 60%(A): 40%(B) → 40%(A): 60%(B), 35 min~40 min: 40%(A): 60%(B) → 10%(A): 90%(B), 40 min~54 min: 10%(A): 90%(B)의 gradient mode를 각각 사용하였다. GC/MSD 분석시 사용한 조건은 다음과 같았다; 분석컬럼: HP-5MS(i.d. 0.25 mm × length 30 m × film thickness 0.25 mm, Hewlet packard Co, USA), Carrier gas: He, Carrier gas 유속: 1.5 mL/min, Injection mode: splitless, Injection volume: 10 uL, Injector temp.: 270°C, Detector temp.: 290°C, Solvent delay: 3 min, Source temp.: 200°C, Interface temp.: 280°C, Ionization mode: EI, Ionization energy: 70 eV, Oven temp.: 140°C(2 min) → 10°C/min → 220°C → 2°C/min → 230°C → 10°C/min → 280°C.

### 시약

표준품으로 사용한 BPA, BPF, BADGE, BFDGE, BADGE · H<sub>2</sub>O, BADGE · 2H<sub>2</sub>O, BADGE · HCl · H<sub>2</sub>O, BADGE · HCl, BADGE · 2HCl 및 BFDGE · 2HCl은 Fluka사(Buchs, Switzerland)의 시판품을 사용하였고 시판되는 표준품이 없는 BFDGE · H<sub>2</sub>O, BFDGE · 2H<sub>2</sub>O, BFDGE · HCl · H<sub>2</sub>O 및 BFDGE · HCl의 경우에는 Losada 등과 Hammarling 등<sup>(14-16)</sup>의 방법에 따라 실험실에서 제조 하여 사용하였으며, 내부표준물질(internal standard: I.S.)로 사용한 2,6-di-tert-butyl-p-cresol은 동양화성(Tokyo, Japan)에서 구입하여 사용하였다. 기타 GC/MSD 분석시 유도체화 시약으로 사용한 N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide(MSTFA), ammonium iodide (NH<sub>4</sub>I) 및 dithioerythritol(DTE), 표준용액과 HPLC 이동상 및 추출용매 제조시 사용한 tetrahydrofuran(THF), chloroform, ethanol(EtOH), methanol(MeOH), acetonitrile, n-heptane, ethylacetate 및 water(D.W.) 등은 Fluka사, Sigma사(Milwaukee, WI, USA) 및 Merck사(Darmstadt, Germany)의 분석등급 시약을 사용하였다.

### 표준품 제조

표준품으로 Fluka사로부터 97% 이상의 순도를 갖는 BPA, BPF, BADGE, BFDGE, BADGE · H<sub>2</sub>O, BADGE · 2H<sub>2</sub>O, BADGE · HCl · H<sub>2</sub>O, BADGE · HCl, BADGE · 2HCl 및 BFDGE · 2HCl를, I.S.로 동양화성으로부터 95% 이상의 순도를 갖는 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol을 구입하여 이들 각각을

THF에 1 mg/mL이 되도록 녹인 후 다시 이 용액을 D.W.: MeOH(1:1, v/v)에 희석하여 사용하였다. BFDGE·H<sub>2</sub>O와 BFDGE·2H<sub>2</sub>O 표준품은 THF에 녹인 0.1 mg/mL의 BFDGE 표준용액 1 mL을 4% 초산 50 mL에 첨가하고 이를 80°C에서 30분간 반응시켜 제조하였고 BFDGE·HCl·H<sub>2</sub>O와 BFDGE·HCl 표준품은 THF에 녹인 0.1 mg/mL의 BFDGE 표준용액 1 mL을 3% HCl 9 mL에 첨가하고 50°C에서 15시간 반응시켜 제조하였다.

### 표준용액의 제조

각 화합물을 4개의 그룹으로 나누어 BPA, BPF, BADGE 및 BFDGE를 제1그룹으로, BADGE·2H<sub>2</sub>O, BADGE·HCl·H<sub>2</sub>O, BFDGE·2HCl 및 BADGE·HCl을 제2그룹으로, BADGE·H<sub>2</sub>O, BFDGE·2H<sub>2</sub>O, BFDGE·H<sub>2</sub>O, BFDGE 및 BADGE·2HCl을 제3그룹으로 BFDGE·HCl·H<sub>2</sub>O 및 BFDGE·HCl을 제4그룹으로 분류한 후 이들 각 그룹을 그룹별로 혼합하여 혼합표준용액으로 1 mg/mL의 농도를 100 ng/mL로, I.S.는 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol이 1 mg/mL 들어있는 농도를 100 µg/mL의 농도로 D.W.:MeOH(1:1, v/v)을 사용하여 희석하여 제조하였다.

### 검정곡선의 작성

검정곡선은 제1그룹인 BPA, BPF, BADGE 및 BFDGE의 개별 검정용액을 각각 5, 10, 25, 50, 100 ng/mL의 농도로 만들어 검정곡선 작성을 위한 농도범위로 삼았다. 검정곡선은 각 검정용액의 I.S.와 각 화합물의 피크 면적비에 대한 농도비의 관계를 표시하는 표준검정곡선으로 작성하였다. 즉, 화합물의 면적비(A<sub>s</sub>/A<sub>is</sub>)와 농도비(C<sub>s</sub>/C<sub>is</sub>)의 관계를 단순 선형 회귀곡선으로 작성하였다. Bronz 등<sup>(17)</sup>의 방법에 따라 분해산물 그룹인 제2그룹, 제3그룹 및 제4그룹에 속하는 표준물질들에 대하여는 모 화합물(parent compound)과 감도(response value)가 비슷하다고 보고 별도의 검정곡선을 작성하지 않고 BADGE와 BFDGE의 검정곡선을 각 분해산물에 대응하는 검정곡선으로 사용하였다.

### 수용성 식품 및 식품유사용매인 20% EtOH에 대한 회수율 시험

시판 캔 맥주 및 식품유사용매인 20% EtOH 각 50 mL을 분액여두에 취한 후 여기에 2 µg/mL 농도의 BPA, BPF, BADGE 및 BFDGE 혼합표준용액 0.5 mL을 가하고 ethylacetate 50 mL와 acetonitrile 50 mL을 가하여 20분간 2000 r.p.m으로 진탕하였다. 상층의 유기층을 별도의 수기병에 받아둔 후 물층에 다시 ethylacetate 50 mL을 가하여 동일한 조건으로 진탕하였다. 상층의 ethylacetate층을 앞서 별도로 받아둔 유기층과 합하여 이를 45°C의 감압농축기에서 증발건고시켰다. 증발건고 후 남은 잔류물에 MeOH 4.8 mL, D.W. 5 mL, 100 µg/mL 농도의 I.S. 0.2 mL을 가하여 정용하고 이를 HPLC를 이용한 회수율 시험에 사용하였다.

### 지용성 식품 및 식품유사용매인 n-heptane에 대한 회수율 시험

시판 식용유 및 n-heptane 각 50 mL을 분액여두에 취한 후

여기에 2 µg/mL 농도의 BPA, BPF, BADGE 및 BFDGE 혼합표준용액 0.5 mL을 가하고 acetonitrile 100 mL을 가하여 20분간 2000 r.p.m으로 진탕하였다. 하층의 acetonitrile 층을 별도의 수기병에 받아둔 후 식용유 및 n-heptane 층에 다시 acetonitrile 50 mL을 가하여 동일한 조건으로 진탕하였다. 하층의 acetonitrile 층을 앞서 별도로 받아둔 acetonitrile 층과 합하여 이를 45°C의 감압농축기에서 증발건고시켰다. 증발건고 후 남은 잔류물에 MeOH 4.8 mL, D.W. 5 mL, 100 µg/mL 농도의 I.S. 0.2 mL을 가하여 정용하고 이를 HPLC를 이용한 회수율 시험에 사용하였다.

### 정확도 및 정밀도 측정

실험의 정확도(accuracy)와 정밀도(precision)를 조사하고자 전술한 회수율시험법에 따라 분석한 각 표준물질과 내부표준물질의 크로마토그램에서 피크의 면적을 측정후 이들의 비를 구하여 앞서 작성한 표준검정곡선으로부터 얻은 농도를 기초로 회수율을 계산하였다. 이 과정을 5회 반복하여 얻은 평균회수율과 상대표준편차를 토대로 정확도와 정밀도를 측정하였다. 검출한계(limits of detection, LOD)와 정량한계(limits of quantitation, LOQ)는 검정곡선에 사용한 10 ng/mL 농도의 표준용액을 분석하여 얻은 크로마토그램을 기초로 Morrison<sup>(18)</sup>의 방법에 따라 각각 다음과 같이 산출하였다.

$$\text{검출한계: } A_s - A_b \geq 3 \times S_b$$

$$\text{정량한계: } A_s - A_b \geq 10 \times S_b$$

여기서 A<sub>s</sub>는 sample signal의 평균(면적), A<sub>b</sub>는 blank signal의 평균(면적), 그리고 S<sub>b</sub>는 blank signal 평균(면적)의 표준편차이다.

### GC/MSD에 의한 정성용 유도체화 시험용액의 조제

GC/MSD 분석을 위한 시험용액은 HPLC 분석후의 용출액을 ethylacetate 50 mL로 2회 추출한 뒤 질소가스로 증발건고시킨 후 잔류물에 Choi와 Chung 및 Vilchez 등<sup>(19,20)</sup>의 방법에 따라 chloroform 0.1 mL과 MSTFA-NH<sub>4</sub>I-DTE(1000:4:2, v/w/w) 반응시약 0.1 mL을 가하여 혼합하고 이를 60°C에서 30 min간 반응시켜 제조하였다.

## 결과 및 고찰

### 그룹별 혼합표준물질의 분리

각 표준물질은 그룹별로 형광검출기를 장착한 역상 HPLC에 의하여 분석하였고 이때 사용한 각 그룹별 표준물질과 내부표준물질의 머무름 시간의 차를 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서 확립한 최적 분석조건에서의 각각의 그룹별 표준물질들은 40분내에 잘 분리되었고 머무름 시간의 재현성도 양호함을 알 수 있었다. 또한 전체 대상 물질들의 screening용으로 사용된 단계 1의 분석조건에서 전혀 분리가 안되는 표준물질들이라 할지라도 약한 극성물질들의 정량용으로 사용된 단계 2 및 중간 극성물질들의 정량용으로 사용된 단계 3의 분석조건에서 정량에 영향을 주지 않을 정도의 충분한 분리가 가능하였다. 각 표준물질을 단계 1을 사용하여 그룹별로 역상 HPLC로 분석하여 얻은 크로마토그램을 Fig. 2에 나타내었다.

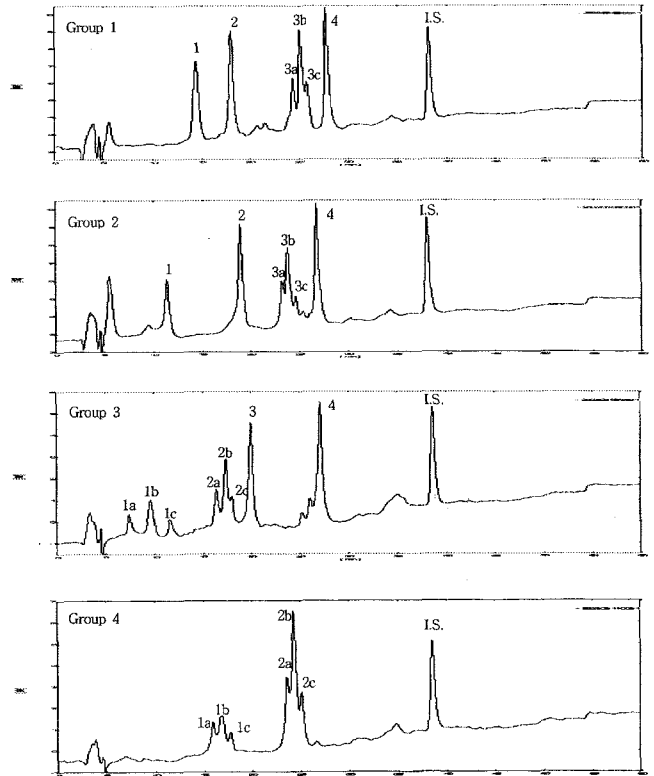
**Table 1. Retention time gaps of compounds vs. I.S. for RP HPLC analysis**

Compounds	Retention time gaps (min) (I.S.-Comp) <sup>1)</sup>		
	Step 1	Step 2	Step 3
Group 1			
BPF	23.74		24.20
BPA	20.18		15.45
BFDGE isomer 1	13.85	30.28	
BFDGE isomer 2	13.08	27.57	
BFDGE isomer 3	12.42	25.07	
BADGE	10.43	15.36	
I.S.	38.13	52.87	49.5
Group 2			
BADGE · 2H <sub>2</sub> O	26.65		28.40
BADGE · HCl · H <sub>2</sub> O	19.13		12.37
BFDGE · 2HCl isomer 1	14.88	34.05	
BFDGE · 2HCl isomer 2	14.24	31.97	
BFDGE · 2HCl isomer 3	13.47	29.20	
BADGE · HCl	11.28	18.81	
I.S.	38.0	52.95	49.42
Group 3			
BFDGE · 2H <sub>2</sub> O isomer 1	31.18		32.48
BFDGE · 2H <sub>2</sub> O isomer 2	28.96		30.62
BFDGE · 2H <sub>2</sub> O isomer 3	26.97		29.00
BFDGE · H <sub>2</sub> O isomer 1	22.21		20.46
BFDGE · H <sub>2</sub> O isomer 2	21.27		18.30
BFDGE · H <sub>2</sub> O isomer 3	20.63		16.73
BADGE · H <sub>2</sub> O	18.70		11.28
BADGE · 2HCl	11.55	22.37	
I.S.	38.6	53.11	49.62
Group 4			
BFDGE · HCl · H <sub>2</sub> O isomer 1	22.60		20.51
BFDGE · HCl · H <sub>2</sub> O isomer 2	21.67		18.541
BFDGE · HCl · H <sub>2</sub> O isomer 2	21.67		17.79
BFDGE · HCl · H <sub>2</sub> O isomer 3	20.74		15.47
BFDGE · HCl isomer 1	14.94	33.99	
BFDGE · HCl isomer 2	14.26	31.87	
BFDGE · HCl isomer 3	13.43	30.09	
I.S.	38.5	53.01	49.47

(I.S.-Comp)<sup>1)</sup>: Internal standard-compounds.

**GC/MSD에 의한 정성**

MSTFA-NH<sub>4</sub>I-DTE를 사용하여 silylation시킨 각 그룹별 표준물질의 GC/MSD 분석시의 특성 스펙트럼들 가운데 일부인 BPF, BFDGE three isomers, BFDGE · 2H<sub>2</sub>O three isomers, BFDGE · 2HCl three isomers, BPA, BADGE, BADGE · 2H<sub>2</sub>O 및 BADGE · 2HCl을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있는 바와같이 silylation 후의 특성 분할이온(m/z)으로서 BPA의 경우 341을, BFDGE three isomers의 경우 312를, BFDGE · 2H<sub>2</sub>O three isomers의 경우 636, 638을, BFDGE · 2HCl three isomers의 경우 528, 530을, BPA의 경우 354를, BADGE의 경우 324를, BADGE · 2H<sub>2</sub>O의 경우 649, 651을 BADGE · 2HCl의 경우 541, 543을 각각 나타내었으며 이와같은 패턴은 각 물질의 이론적 패턴 및 Vilchez 등<sup>(20)</sup>과 Rauter<sup>(21)</sup> 등의 동 물질 분석 패턴과도 잘 일치하는 것이었다.



**Fig. 2. RP HPLC chromatograms of step 1 for: Group 1; 1(BPF), 2(BPA), 3a, 3b, 3c(BFDGE three isomers), 4(BADGE), Group 2; 1(BADGE · 2H<sub>2</sub>O), 2(BADGE · HCl · H<sub>2</sub>O), 3a, 3b, 3c (BFDGE · 2HCl three isomers), 4(BADGE · HCl), Group 3; 1a, 1b, 1c (BFDGE · 2H<sub>2</sub>O three isomers), 2a, 2b, 2c(BFDGE · H<sub>2</sub>O three isomers), 3(BADGE · H<sub>2</sub>O), 4(BADGE · 2HCl), Group 4; 1a, 1b, 1c(BFDGE · HCl · H<sub>2</sub>O three isomers), 2a, 2b, 2c (BFDGE · HCl three isomers), I.S.; 2,6-di-tert-butyl-p-cresol.**

**검정곡선**

HPLC에 의해 분석된 BPA, BPF, BADGE, BFDGE의 검정곡선을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 화합물의 농도비와 면적비는 검정농도 범위내에서 일직선 관계가 있음을 알 수 있으며, 상관계수(correlation coefficient)는 모든 화합물의 경우에 대해서 0.9987 보다 큰 값을 나타냄에 따라 분석에 적합함을 알 수 있었다.

**정확도 및 정밀도**

실험의 정확도와 정밀도에 대한 결과는 Table 2에 나타내었다. 회수율은 90~114%, 상대표준편차(relative standard deviation; R.S.D)는 4.1~7.0%, 검출한계(limits of detection; LOD)는 6~11 ng/mL, 정량한계(limits of quantitation; LOQ)는 12~18 ng/mL를 얻었다. Table 2에서 평균회수율은 103%, 평균표준편차는 5.7%를 보임에 따라 이같은 결과는 식품 및 식품 유사용매 중의 BPA, BPF, BADGE, BFDGE 및 분해산물들을 분석하는데 적합함을 보여 주는 것이라 하겠다. 특히 회수율이 수용성 및 지방성 식품 모두에서 90% 이상으로 우수하였던 것은 Biedermann 등<sup>(13)</sup>이 역상 HPLC용 추출용매로 EtOH/D.W.(2:1, v/v) 혼합용매를, 순상 HPLC용 추출용매로 MTBE(methyl tert-butyl ether)를 각각 사용함으로써 EtOH/D.W.(2:1, v/v) 혼합용매의 경우 지방성 식품에서 약한 극성

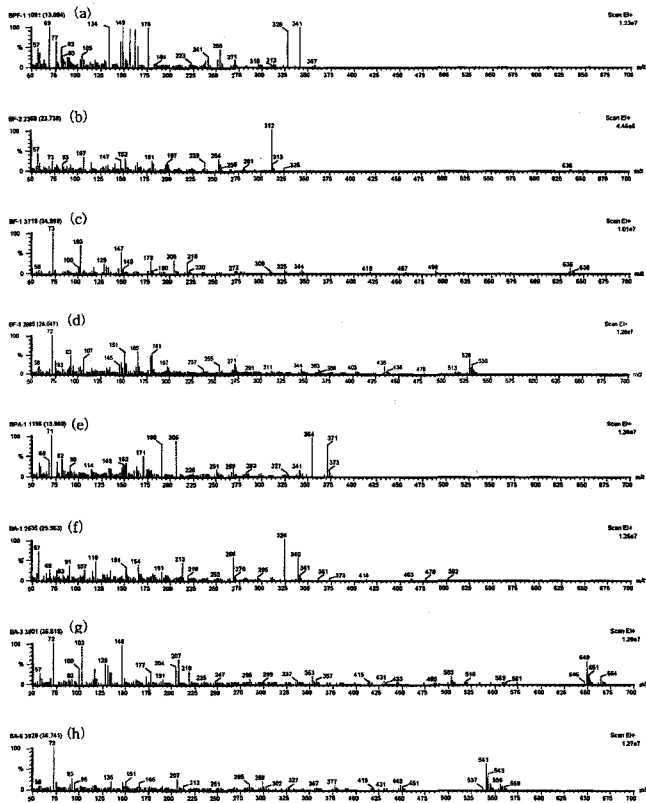


Fig. 3. Mass spectra obtained in scan mode for: (a)BPF, (b)BFDGE three isomers, (c)BFDGE · 2H<sub>2</sub>O three isomers, (d)BFDGE · 2HCl three isomers, (e)BPA, (f)BADGE, (g)BADGE · 2H<sub>2</sub>O, (h)BADGE · 2HCl after silylation by MSTFA-NH<sub>4</sub>I-DTE.

물질들을 추출하는데 문제가 있었고 MTBE의 경우는 이와는 반대로 수용성 식품에서 중간 극성물질들을 추출함에있

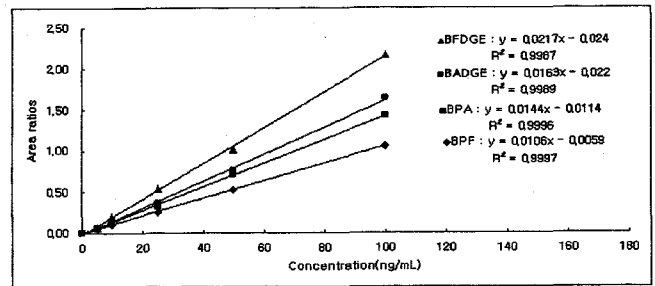


Fig. 4. Calibration curves of BFDGE (▲), BADGE (●), BPA (■) and BPF (◆) by RP HPLC.

어 추출수율이 70% 이하였음에 반해 본 연구에 사용된 ethylacetate와 acetonitrile은 이러한 단점을 충분히 보완해주었기 때문에 사료된다. 이와같이 식품 및 식품 유사용매 중의 BPA, BPF, BADGE, BFDGE 및 분해산물들을 분석하기 위한 방법 중 본 연구에서 수행한 역상 HPLC를 이용한 다단계 동시분석법은 식품 및 식품 유사용매 중의 BPA, BPF, BADGE, BFDGE 및 분해산물들을 분석함에 있어 추출수율을 높이고 피크간 겹침(overlap) 또는 matrix내 간섭물질의 방해 작용 등을 최소화 시킴으로서 동일한 이유로 인하여 일부 물질만을 분석할 수밖에 없는 한계를 지닌 기존의 방법을 대신하여 단 시간내에 전체 대상 물질의 동시 정량이 가능한 방법인 것으로 사료된다.

요 약

역상 HPLC를 이용하여 식품용 캔에서 이행된 캔 식품 및 식품 유사용매 중에 잔류하는 BADGE, BFDGE 및 가수분해 또는 염화물(chlorinated) 형태인 그들의 분해산물인 BADGE·

Table 2. Analytical results of compounds by RP HPLC

Matrix	Compounds	Spiked amount (ng/mL)	Recovery (%) <sup>1)</sup>	R.S.D (%) <sup>2)</sup>	Detection limit (ng/mL)	Quantitation limit (ng/mL)
Can beer	BPF	100	90	6.6	BPF=6.0 BPA=6.1 BFDGE=6.1 BADGE=11.0	BPF=15.1 BPA=15.0 BFDGE=12.0 BADGE=18.0
	BPA		107	6.5		
	BFDGE <sup>3)</sup>		102	6.5		
	BADGE		96	6.8		
20% EtOH	BPF	100	109	5.9	BPF=6.0 BPA=6.1 BFDGE=6.1 BADGE=11.0	BPF=15.1 BPA=15.0 BFDGE=12.0 BADGE=18.0
	BPA		103	4.9		
	BFDGE		103	4.3		
	BADGE		104	4.1		
Edible oil	BPF	100	94	5.7	BPF=6.0 BPA=6.1 BFDGE=6.1 BADGE=11.0	BPF=15.1 BPA=15.0 BFDGE=12.0 BADGE=18.0
	BPA		98	6.1		
	BFDGE		93	6.2		
	BADGE		101	7.0		
n-Heptane	BPF	100	109	5.9	BPF=6.0 BPA=6.1 BFDGE=6.1 BADGE=11.0	BPF=15.1 BPA=15.0 BFDGE=12.0 BADGE=18.0
	BPA		114	4.3		
	BFDGE		111	5.5		
	BADGE		107	5.1		

<sup>1)</sup>Mean value from 5 measurements.  
<sup>2)</sup>Relative standard deviation.  
<sup>3)</sup>Three isomers.

H<sub>2</sub>O, BADGE · 2H<sub>2</sub>O, BFDGE · H<sub>2</sub>O, BFDGE · 2H<sub>2</sub>O, BADGE · HCl · H<sub>2</sub>O, BADGE · HCl, BADGE · 2HCl, BFDGE · HCl · H<sub>2</sub>O, BFDGE · HCl 및 BFDGE · 2HCl 또는 BADGE와 BFDGE의 합성에 사용되는 출발물질인 BPA 및 BPF를 정량하고 이들 물질을 MSTFA-NH<sub>4</sub>I-DTE 유도체화 시약으로 유도체화 시킨 뒤 GC/MSD로 정성하는 동시분석법을 확립하였다. 이 방법은 캔 식품 및 식품 유사용매에 각 100 ng/mL의 BPA, BPF, BADGE 및 BFDGE를 첨가하여 행한 회수 시험에서 4.1~7.0%의 상대 표준편차를 갖는 90~114%의 회수율을 보여 주었으며 검출한계가 6~11 ng/mL이었고 정량한계는 12~18 ng/mL이었으며 검량선의 상관계수도 0.9987이상의 우수한 직선성을 보여 주었다. 따라서 본연구의 방법은 식품용 캔에서 이행된 캔 식품 및 식품 유사용매 중에 잔류하는 BPA, BPF, BADGE, BFDGE 및 가수분해 또는 염화물 형태인 그들의 분해산물을 정량함에 있어 적합한 방법이 될 수 있음을 확인할 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 보건의료기술 연구개발사업(관리번호: HHP-00-CH-18-0017, 식품과 용기·포장재의 위해물질 안전성 제고 및 관리방안)의 연구비 지원에 의해 수행된 결과의 일부이며 이에 감사하는 바입니다.

### 문헌

- Lee, H., Nevile, K. Handbook of Epoxy Resins. McGraw Hill, New York, USA (1982)
- Kroschwitz, J.I. Polymers: An Encyclopedic Source Book of Engineering Properties. John Wiley & Sons, New York, USA (1987)
- Gandra, J.S. Selection of can coatings for different applications. Food Rev. Int., 1-5(1): 121-137 (1999)
- Krishnan, A., Stathis, P., Permuth, S., Tokes, L. and Feldman, D. Bisphenol A: An estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. Endocrinology 132: 2279-2286 (1993)
- Mestan, S.A. and Morris, C.E.M. Chromatography of epoxy resins. Rev. Macromo l. 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)
- 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)
- 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)
- 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)
- 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)
- 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)
- 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)
- Biedermann, M., Bronz, M., Burchler, B., Grob, K., Franziska, K., Neukom, H.P., Richard, N. and Spinner, C. Reaction products of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and bisphenol F diglycidyl ether (BFDGE) with hydrochloric acid and water in canned foods with aqueous matrix. Mitt. Lebensm. Hyg. 90: 177-194 (1999)
- Losada, P.P., Lozano, J.S., Abuin, S.P., Mahia, L.P. and Gandara, S.J. Kinetics of the hydrolysis of bisphenol A diglycidyl ether(BADGE) in water-based food simulants. J. Anal. Chem. 345: 527-532 (1993)
- Losada, P.P., Lozano, J.S., Abuin, S.P., Mahia, L.P. and Gandara, S.J. Kinetics of the hydrolysis of bisphenol F diglycidyl ether(BFDGE) in water-based food simulants. Comparison with bisphenol A diglycidyl ether. J. Agric. Food Chem. 40: 868-872 (1992)
- Hammarling, L., Gustavsson, H., Svensson, K. and Oskarsson, A. Migration of bisphenol A diglycidyl ether(BADGE) and its reaction products in canned foods. Food Additives and Contaminants. 17(11): 937-943 (2000)
- Bronz, M. Biedermann, M. and Grob, K. Characterization of migrates from can coatings by size exclusion chromatography; total amounts of phenolics with molecular weight below 1000 D. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 89: 327-338(1998)
- Morrison, G.H. Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry. Anal. Chem. 52: 2242-2249 (1980)
- Choi, M.H. and Chung, B.C. GC-MS determination of steroids related to androgen biosynthesis in human hair with pentafluorophenyltrimethylsilyl-trimethylsilyl derivatization. Analysts 124: 1297-1300 (1999)
- Vilchez, J. L., Zafra, A., Gonzalez-Casado, A., Hontoria, E. and Monsalud del Olmo. Determination of trace amounts of bisphenol F, bisphenol A and their diglycidyl ethers in wastewater by gas chromatography-mass spectrometry. Analitica Chimica Acta 431: 31-40 (2001)
- Rauter, W., Dickinger, G., Zihlarz. and Lintschinger, J. Determination of bisphenol A diglycidyl ether(BADGE) and its hydrolysis products in canned oily foods from the austrian market. Z. Lebensm. Unters. Forsch. A 208: 208-211 (1999)

(2002년 2월 18일 접수)