

Ferricyanide와 ferric chloride 혼합액을 사용한 Bisphenol A의 비색 정량법 개발

김은주 · 류희영 · 권기석¹ · 손호용*

안동대학교 식품영양학과, ¹안동대학교 생명자원과학부

Received November 13, 2006 / Accepted December 22, 2006

Spectrophotometric Determination of Bisphenol A by Complexation with Ferricyanide and Ferric chloride solution. Eun-Joo Kum, Hee-Young Ryu, Gi-Seok Kwon¹ and Ho-Yong Sohn*. Dept. of Food and Nutrition, Andong National University, Andong 760-749, Korea, ¹The School of Bioresource Science, Andong National University, Andong 760-749, Korea – Bisphenol A (BPA) has been widely used as a monomer for production of epoxy resins and polycarbonate plastics. The annual production of BPA exceeds 640,000 metric tons in worldwide. BPA, a suspected phenolic endocrine disruptor, is moderately soluble and frequently detected in industrial wastewater. To date, HPLC and GC has been used for BPA analysis. However, HPLC and GC-analysis need high operation cost, experts, and an elaborate pre-treatment of samples, and is difficult to apply on-time and mass analysis. Therefore, simple, mass and rapid detection of BPA in environments is necessary. In the present study, spectrophotometric method of BPA quantification was developed. Based on blue-color product formation with BPA and ferric chloride/ferricyanide under the optimized conditions, the standard curve was acquired ($\lambda_{750}=0.061$ BPA [μM]+0.07155, $R^2=0.992$). Using an established method, the BPA contents in the soil extract, and different water samples and living products, including disposable syringe, cup and plastic tube, were analyzed. The results suggested that the method is useful for BPA determination from different massive samples. Since the BPA metabolites, nontoxic 4-hydroxyacetophenone or 4-hydroxybenzaldehyde, did not form blue-color product, this method is also useful to screen a microorganism for BPA bioremediation.

Key words – bisphenol A, ferricyanide, ferric chloride, spectrophotometric determination

서 론

페놀계 화합물은 벤젠 또는 나프탈렌 등의 방향족성 고리에 히드록시가 결합된 화합물을 말하며, 211 nm 및 270 nm의 최대 자외선 흡수스펙트럼을 나타내는 특징이 있다. 페놀계 화합물은 일반적으로 발색단으로 작용하며, 단백질 변성 작용과 강한 독성을 가져, 페놀성 수지, 염료, 제초제, 살균 및 소독제의 원료로 사용되고 있다. 페놀계 화합물 중 bisphenol A (BPA) [2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane]는 에폭시 수지 및 플라스틱류 생산의 기초물질로 가장 많이 사용되는 물질 중 하나이며, 2분자의 페놀과 1분자의 아세톤의 축합반응으로 얻어진다[5,6,19]. 현재 전 세계적으로 연간 생산량은 640,000 톤에 이르며, 이 중 약 0.1%에 해당하는 635 톤이 환경으로 유출된다고 알려져 있다[19]. 국내 생산량은 연간 85,871톤으로 전 세계 생산량의 13%에 해당한다. BPA를 원료로 하여 생산되는 제품들은 접착제, 코팅제, 페인트, 광학렌즈, 건축자재, 컴퓨터 저장장치, 각종 전자, 전기 장치의 부품들 및 일상생활의 플라스틱 제품들을 포함하며[13], BPA는 이러한 제품뿐만 아니라, 깡통 식품, 음용수 저장 탱크, 치아 접착제의 중합제로 사용되어 생활용품에서도 빈번

하게 검출되고 있다[2,8]. 또한 BPA는 pH 7의 수용액에서 300 mg/L의 비교적 고농도로 녹을 수 있어[19] 생활하수, 산업용 하수, 오염 토양에서도 빈번하게 검출되고 있다[4,8,19].

BPA는 세포의 급성 독성뿐만 아니라 인간에게는 내분비교란 활성을 가진 내분비장애물질로 알려져 있다[4-6,8]. 내분비장애물질은 독성이 있는 유해화학물질 중, 생체의 호르몬 분비 기능에 변화를 일으키는 물질로서 생체는 물론 그 후손에도 영향을 줄 수 있으며, 기존의 독성 화학물질들보다 훨씬 저농도에서 영향을 미친다[15]. 또한 난분해성과 지방 친화성을 가져 먹이사슬을 통해 농축되기 때문에 더욱 위험하다. 국내의 경우 환경부에서는 수질 관리를 위한 페놀 및 BPA 등의 내분비장애물질의 지속적인 검출을 통한 규제를 하고 있으며, 보건복지부에서는 식품잔류규제를 하고 있다. 본 연구진에서는 내분비장애물질의 독성기작 분석[16], 간편한 생물독성 검정시스템의 개발[17,18], 독성물질의 생물학적 분해 (bioremediation)에 대한 연구[8-12]를 지속적으로 수행하여 왔다. 현재까지의 BPA 주요 분석 방법은 유기용매를 이용한 추출 이후, 이를 전처리 및 농축하여 최종적으로 high pressure liquid chromatography (HPLC) 및 gas chromatography (GC)를 사용하여 정량하는 방법이다[14]. 이러한 방법은 간섭물질이 없는 경우에 높은 정확도를 나타내지만, 오염된 토양, 수계, 또는 여러 성분이 함유된 식품의 경우 전처리 과정이 복잡하고, 크로마토그래피상의 끌림 현상 때

*Corresponding author

Tel : +82-54-820-5491, Fax : +82-54-823-1625

E-mail : hysohn@andong.ac.kr

문에 정확한 분석이 어려운 것으로 알려졌다[1,3]. 또한 크로마토그래피법은 분석비가 많이 들며, 대량의 시료를 일시에 분석할 수 없는 단점을 가지며, 무엇보다 숙련된 연구자와 고가의 장비 및 설치, 유지비가 소요된다는 문제점을 가진다. 따라서 본 연구에서는, 강물, 상수도, 지하수 등의 수계, 재배지 및 일반 토양, 식품 포장 용기 및 생활용품 등에서 손쉽게 BPA를 포함하는 페놀성 화합물을 발색반응을 통해 정성, 정량하는 방법을 확립하고자 하였으며, 특정 발색제(1% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 1% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)를 사용하여 정량 가능함을 확인하였다. 이러한 방법은 자연계로부터 페놀계 화합물을 분해하는 미생물 선별, 분해를 측정, 특정 생활용기, 생활용품의 BPA 등의 페놀성 내분비 교란 물질의 검출 등에도 효율적으로 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

재료 및 방법

시약

BPA, 4-hydroxyacetophenone (4-HAP), 4-hydroxybenzoic acid (4-HBA), 4-hydroxybenzaldehyde (4-HBAL), phenol, nonyl phenol, tannic acid, butyl hydroxytoluene, 2-acetoxymybenzoic acid 는 모두 Sigma Co. (USA)로부터 구입하여 사용하였으며, BPA 및 분해산물들의 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 발색제인 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 는 Junsei Chemical Co. (Japan)로부터 구입하여 사용하였다.

비색정량반응의 최적화

비색반응의 발색제로는 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 용액 및 혼합액을 사용하였으며, 실험시마다 pH 6.5의 증류수를 사용하여 신선하게 조제하였다. 최적 검출파장 선정 시에는 시료 및 혼합액을 UV-Vis spectrophotometer (Hitachi U-3010, Japan)를 사용하여 200~800 nm에서 흡광도를 분석하였으며, 다수의 시료 측정시에는 microplate reader (Expert-96, Asys Hitech Co., Austria)를 사용하였다. 발색반응 최적 pH 선정 시에는 50 mM citrate-phosphate buffer solution (pH 2, 4), 50 mM diphosphate-monophosphate buffer solution (pH 6, 7), 50 mM

glycine-sodium hydroxide buffer solution (pH 9, 11)을 사용하였다. 그 외 반응 온도, 반응 시간, 혼합액의 용량, 혼합액의 농도, 반응중지제로서의 NaOH 및 HCl 선정은 각각의 조건에서 반응 후, 750 nm에서의 흡광도를 측정하여 결정하였다.

BPA 발색반응에 따른 분광학적 분석 및 반응 특이성 검토

비색반응에 대한 특이성을 확인하기 위해, BPA 및 이의 유도체, 분해산물 및 페놀성 화합물을 각각 메탄올에 적당량 녹이고, 각각의 시료용액 160 μl 에 1% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 1% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 혼합액을 40 μl 넣은 후 30°C에서 5분간 반응하고, 50 mM HCl 10 μl 를 가하여 반응을 정지하였다. 이후 750 nm에서의 흡광도를 측정, 비교하여 반응 특이성을 확인하였다.

수계, 토양, 생활용품으로부터 BPA 분석

비색정량법의 수계 적용가능성 검토를 위해 증류수, 상수도 및 강물 (경북 안동시 낙동강 댐) 각각 10종을 취한 후, 각각의 시료를 pH를 6.5로 조정하고 발색반응에 사용하였다. 또한 각각의 시료에 일정한 양의 BPA를 가하여 동일한 반응을 수행하여, 수계에서의 검출 신뢰성을 확인하였다. 토양시료는 경북 안동시 송천동 안동댐 주변 토양 시료를 사용하였으며, 토양 특성에 따른 변화요인을 최소화하기 위해서 각각 서로 다른 7개소의 토양을 일정량씩 혼합한 후, 토양시료 1 및 토양시료 2로 사용하였다. 시료 토양 10 g에 증류수 25 ml를 넣어 10시간 진탕 추출하고, 이를 3,000 rpm (HA-1000-3, Hanil Science Industrial Co., Korea)에서 5 분간 원심분리 후 상등액을 회수하고, pH를 6.5로 조정 후 발색반응에 사용하였다. 한편 토양 물 추출 상등액의 미세입자 제거를 위해 0.45 μm membrane filter (Millipore, Ireland)를 이용한 filtrate를 반응시켜 미세입자의 영향도 조사하였다. 생활용품에서 비색반응 적용가능성을 확인하기 위해서, 각각 5개의 일회용 컵, 플라스틱 튜브(G사, Korea), 일회용 주사기(N사, Korea)의 열수 추출물 및 메탄올 추출물을 발색반응에 사용하였다. 물 추출의 경우, 60°C의 멸균 증류수를 충분히 부어 30 분간 상온에 방치하여 물 추출물을 조제하였으며, 메탄올 추출물은 30°C에서 2시간 추출하였다.

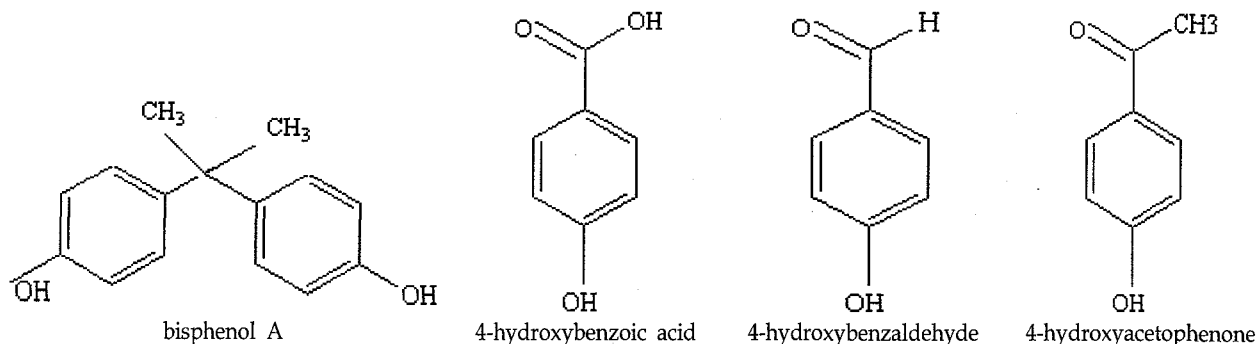


Fig. 1. The structures of BPA and its degradation metabolites.

BPA의 HPLC 분석

비색 정량을 정확성 및 신뢰성을 확인하기 위해, 실험에 사용된 시료를 기기분석하였다. 사용된 HPLC는 SCL-10A controller, LC-10AD pump, SPD-10A detector (Shimadzu co., Japan)을 사용하였으며 컬럼은 Mightysil RP-18 (Kanto chemical Co. Japan), 용매는 50 mM phosphate buffer와 Acetonitrile의 동량 혼합액(pH 2.5), 검출 파장 280 nm, 유속은 0.7 ml/min이며 이러한 조건에서 BPA의 검출시간은 9.9 분이며, 검출한계는 1 µM이었다.

결과 및 고찰

먼저 발색제로 고려된 FeCl₃·6H₂O (0.37 M), K₃Fe(CN)₆ (0.3 M), 및 BPA (440 µM)의 최대 흡광도를 200~800 nm에서 측정하였다. 그 결과 FeCl₃·6H₂O는 205 nm와 290 nm에서, K₃Fe(CN)₆는 213 nm와 372 nm에서, BPA는 288 nm 및 222 nm에서 각각 최대 흡수를 나타내었다. 반면 이를 혼합하여 반응시킨 경우 청색물질이 생성되었으며, 이는 224 nm, 276 nm, 및 750 nm에서 최대 흡광도를 나타내었다(Fig. 2a). 따라서 750 nm에서 반응산물을 검출하는 경우, 발색제 및 반응물질의 간섭 없이 검출 가능함을 확인하였다. 또한 750 nm에서의 흡광도는, BPA의 농도를 880 µM 까지 증가하여도 전혀 나타나지 않은 반면, BPA와 발색제 혼합의 경우에는 사용된 BPA의 농도에 의존적으로 흡광도가 증가하였다(Fig. 2b).

또한 BPA의 검출 반응에 FeCl₃·6H₂O와 K₃Fe(CN)₆ 한 종류만으로 발색반응이 가능한지 확인하였다. 조제된 BPA (110 µM) 190 µl에 각각 FeCl₃·6H₂O를 10 µl를 첨가하는 경우, K₃Fe(CN)₆ 10 µl를 첨가하는 경우 및 FeCl₃·6H₂O/K₃Fe(CN)₆ 동량 혼합액을 10 µl 첨가한 경우를 비교한 결과, FeCl₃·6H₂O 또는 K₃Fe(CN)₆ 단독 사용시에는 발색되지 않으며, 발색제를 전혀 첨가하지 않는 경우와 유사한 상태였다(Fig. 3a). 정상적인 발색이 나타난 FeCl₃·6H₂O/K₃Fe(CN)₆ 동량 혼합액의 경우, 각각의 농도를 2배, 4배, 6배, 8배, 10배로 증가시킨 경우 농도증가에 따른 발색강도 증가가 미미하여, 각각 0.37 M FeCl₃·6H₂O와 0.3 M K₃Fe(CN)₆용액의 동량 혼합액을 최종 발색제로 결정하였다.

발색반응의 특이성을 확인하기 위해, BPA와 이의 알려진 대사산물 각각 100 µM 용액을 대상으로 발색 반응한 결과, 4-HBA의 경우, BPA에 대해 36%의 흡광도를, 4-HAP 및 4-HBAL은 BPA의 약 20% 정도의 흡광도를 나타내었다(Fig. 3b). 일반적으로 BPA가 분해되는 경우, 상대적으로 낮은 독성과 매우 감소된 내분비 장애활성을 가지게 되는데[7,19], 이러한 결과는 본 비색법이 BPA 무독화 균주선별, 또는 분해과정 연구에 유용함을 시사하고 있다. 한편 phenol, nonyl phenol, tannic acid, butyl hydroxytoluene, 2-acetoxybenzoic

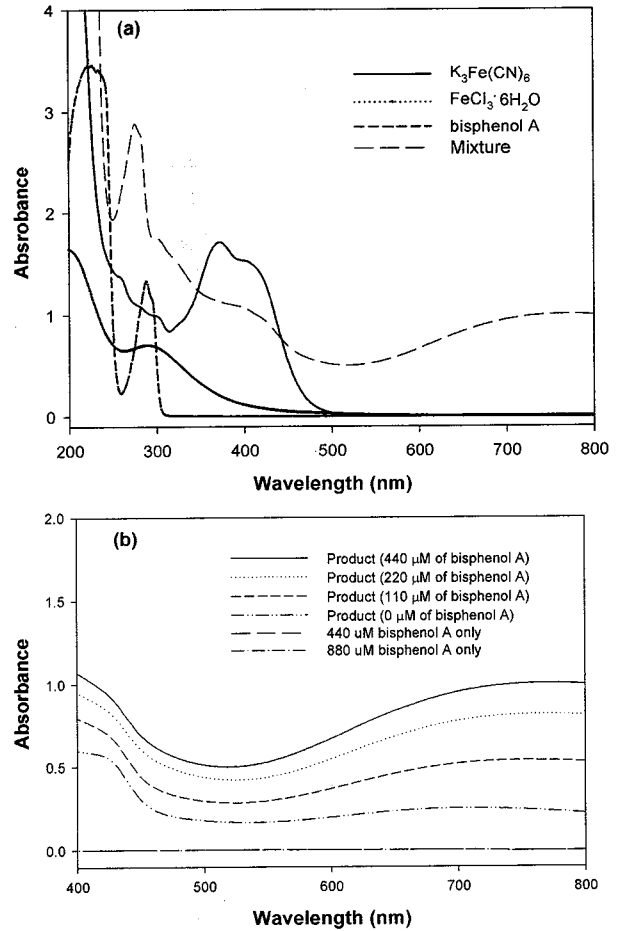


Fig. 2. Adsorption spectra of (a) different reactants including FeCl₃·6H₂O, K₃Fe(CN)₆, and BPA, and the reaction product, which is produced by BPA with developing agents, and (b) the absorbance of colored product at 750 nm showed a concentration-dependent manner.

acid를 반응시킨 결과(Fig. 3c), 2-acetoxybenzoic acid에는 반응하지 않는 반면, 전반적으로 페놀성 화합물에 발색함을 확인하였다.

비색정량법을 위한 반응 최적화를 수행하였다. 먼저 반응 pH로 pH 2, 4, 6, 7, 9, 11을 검토한 결과 pH 6~7이 가장 우수하여, pH 6.5를 결정하였다(Fig. 4a). 각각 4, 20, 30, 40°C에서 반응결과 최적 반응온도는 20°C 이상에서 반응하는 것이 필요하며, 본 실험에서는 30°C로 결정하였다(Fig. 4b). 또한 pH 6.5, 30°C의 조건에서 반응시간별 발색도를 측정된 결과, 반응 시간의 증가에 따라 발색정도는 증가하였으나, 5분 반응으로도 발색이 충분하여, 반응시간은 5분으로 결정하였다(Fig. 4c). 또한 pH 6.5, 30°C, 5분 반응시 시료와 발색제 비율은 4:1 (v/v)이 가장 양호한 결과를 나타내었다(Fig. 4d). 정량분석을 위한 반응정지제로는 알칼리 용액에서의 불안정으로 인해 50 mM HCl용액이 우수하였으며(Fig. 4e), 반응정지 후 1시간까지는 발색물이 안정하게 유지됨을 확인하였

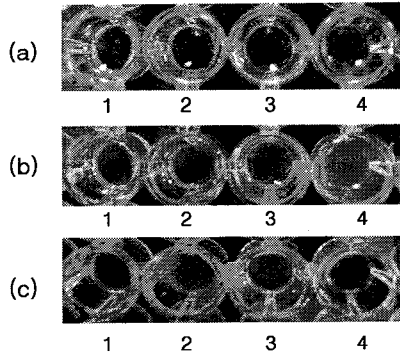


Fig. 3. Photographs of blue-colored product formation from different chemicals with coloring solution $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$. A.(1) BPA only and reaction with BPA and (2) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (3) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, (4) $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$, B. reaction with $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and (1) 4-hydroxyacetophenone, (2) 4-hydroxybenzoic acid, (3) 4-hydroxybenzaldehyde, or (4) nonylphenol. C. reaction with $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and (1) phenol, (2) butyl hydroxytoluene, (3) 2-acetoxybenzoic acid or (4) tannic acid. The concentrations of all compounds used were $100 \mu\text{M}$, respectively.

다(Fig. 4f). 따라서 BPA 비색정량은 다양한 시료를 1N NaOH 또는 1N HCl로 pH 6.5로 조정한 후, 시료와 발색제 비율이 4:1 (v/v)이 되도록 첨가하고, 30°C 에서 5분 반응 후, HCl용액(최종농도 50 mM)으로 반응정지 후 750 nm 에서 측정하는 것으로 확정하였다. 표준조건하에서 BPA에 대한 비색반응 정량곡선을 Fig. 5에 나타내었다. BPA에 대한 정량곡선은 $0 \sim 100 \mu\text{M}$ 의 농도에서 $\lambda_{750} = 0.061 \text{ BPA } [\mu\text{M}] + 0.07155$ 의 농도-흡광도 상관관계를 나타내었으며, 신뢰도는 0.992를 나타내었다.

비색정량의 효율성 및 정확성을 확인하고자 지하수, 음용수, 강물, 토양, 생활용품 등을 대상으로 BPA의 발색반응을 실시하였다. 다양한 수계 시료 (증류수, 싱수도, 강물) 각각 10종에서의 반응 결과 전혀 발색되지 않았으며, 이는 각각의 시료에 대한 HPLC분석 결과 BPA가 검출되지 않았다. 이후 각각의 시료에 BPA를 인위적으로 첨가한 후, 다시 발색반응을 통해 BPA를 정량하였다. 그 결과는 첨가한 bisphenol량의 92~117% 범위에서 비색정량이 가능하며, 증류수, 수돗물, 강물 등에 큰 오차 없이 비색정량 가능함을 확인하였다. 한편 토양시료의 물 추출물에 대한 BPA 발색반응 결과 검출

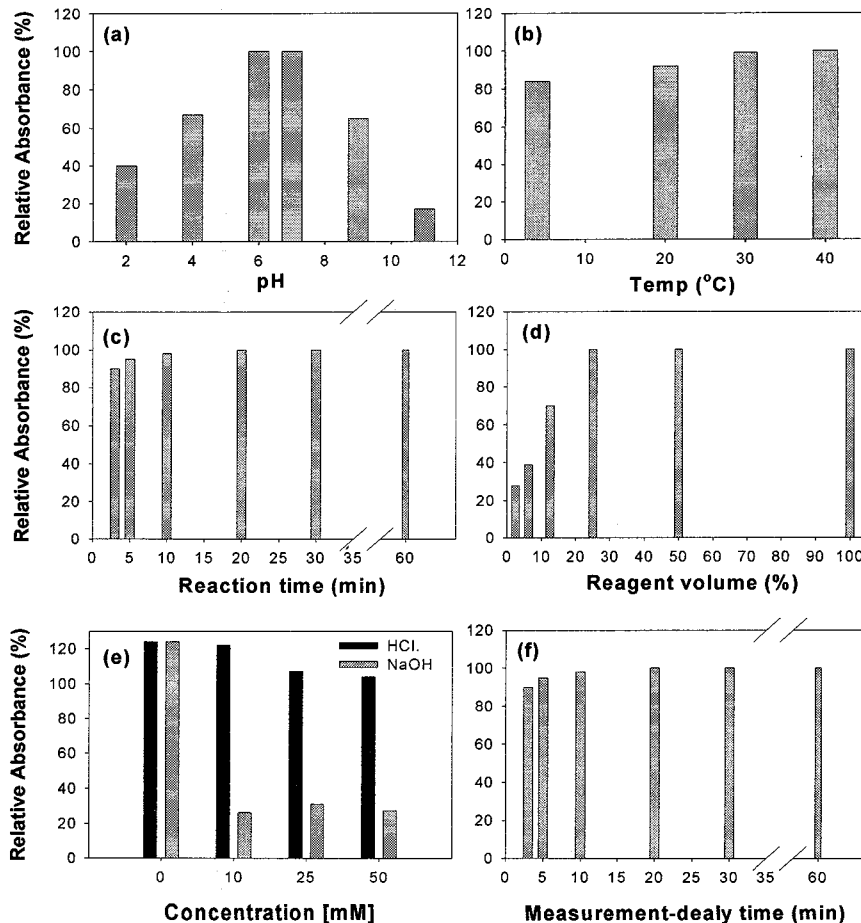


Fig. 4. Effect of (a) reaction pH, (b) reaction temperature, (c) reaction time, (d) reagent volume versus sample, (e) reaction stop-reagent, and (f) measurement-dealy time on colorizing reaction of BPA with $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

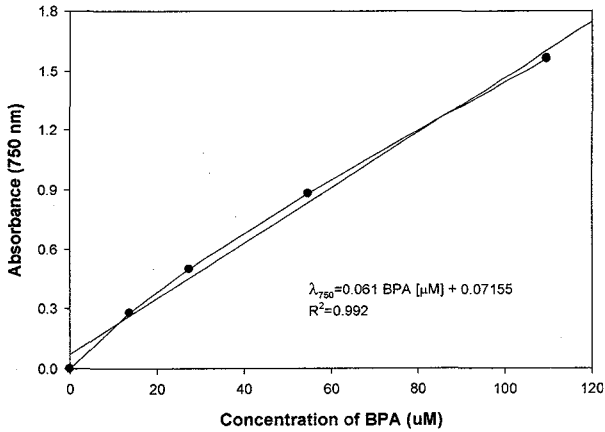


Fig. 5. Standard curve for BPA quantification based on the spectrophotometric determination.

되지 않았으며, BPA를 인위적으로 첨가한 경우, 토양시료의 다양한 물질들의 혼재로 인해 오차범위가 73~114%로 다소 크게 나타났다(Table 2). 그러나, 물 추출물의 부유물질을 제거한 경우에는 안정된 분석값을 나타내어, 토양시료의 발색 반응의 경우 전처리가 필요함을 알 수 있었다. 한편 일회용 생활용품을 대상으로 BPA 검출을 위해 발색 반응한 결과, 모든 물 추출물 시료 및 일회용 컵, 일회용 실험용관의 메탄올 추출물에서 전혀 발색하지 않았다. 그러나 일회용 주사기의 메탄올 추출물에서는 강력한 발색 반응이 나타났으며, 메탄올 추출시료의 HPLC 분석에서도 BPA 및 기타 미확인물질들이 검출되었다(Table 3). 이는, 메탄올에 의한 일회용 주

Table 1. Spectrophotometric determination of BPA in different water systems

Added BPA concentration. (μM)	BPA concentration determined by spectrophotometric method (μM)		
	Distilled water	Tap-water	River-water
0	0	0	0
27.37	31.14	28.20	32.10
54.75	57.07	58.38	61.40
109.50	107.79	101.00	116.50

Table 2. Spectrophotometric determination of BPA in different soil systems

Added BPA concentration (μM)	BPA concentration determined by spectrophotometric method (μM)		
	soil 1	soil 2	soil 2-filtrate*
0	0	0	0
13.66	15.59	16.11	19.44
27.36	25.40	27.85	30.48
54.75	51.68	37.84	46.25

*filtrate; the supernatant of water extract of soil was filtered using 0.45 μm membrane filter.

Table 3. Spectrophotometric determination of BPA in living products, including disposable syringe, disposable cup and experimental conical plastic tube

Living products used	BPA concentration (μM)			
	Spectrophotometric method		HPLC	
	Water ex. ¹	Methanol ex. ²	Water ex.	Methanol ex.
Syringe 1	-	16.29	-	1.80
Syringe 2	-	18.74	-	1.68
Syringe 3	-	21.19	-	1.64
Syringe 4	-	17.69	-	1.64
Syringe 5	-	15.36	-	1.63
Cup 1	-	-	-	-
Cup 2	-	-	-	-
Cup 3	-	-	-	-
Cup 4	-	-	-	-
Cup 5	-	-	-	-
Conical tube 1	-	-	-	-
Conical tube 2	-	-	-	-
Conical tube 3	-	-	-	-
Conical tube 4	-	-	-	-
Conical tube 5	-	-	-	-

¹Water ex.; the extract was prepared by 60°C hot water for 30 min.

²Methanol ex.; the extract was prepared by methanol at 30°C for 2 h.

*; not detected

사기 고무부분 또는 내부물질의 다양한 물질의 용출결과로 추측된다. 이러한 결과는, 본 연구의 비색정량법이 매우 효과적으로 다량의 시료로부터 BPA 관련물질을 간편하고, 경제적으로 정성, 정량분석 할 수 있으며, 나아가 자연계로부터 BPA 및 기타 페놀계 화합물을 분해하는 미생물 선별[20], 자연계에서의 특정 페놀계 화합물의 분해를 측정, 특정 생활용기, 생활용품의 BPA 등의 페놀성 내분비교란물질의 검출 등에도 효율적으로 적용될 수 있음을 제시한다.

요 약

BPA는 플라스틱 가소제 및 폴리카보네이트 플라스틱 생산의 노모머로 광범위하게 사용되어 왔으며, 연간 세계적으로 640,000톤 이상이 생산되고 있다. 내분비장애활성을 가진 BPA는 수계 및 공업용수에서 흔히 발견되며, 이의 분석은 HPLC 및 GC 등 기기분석에 의존하고 있다. 그러나 본 연구에서는 환경 및 생활용품에 잔류하는 BPA를 신속, 정확하고, 경제적으로 분석할 수 있는 분광학적 정량방법을 개발하고자 하였으며, 이를 위해 FeCl₃·6H₂O와 K₃Fe(CN)₆를 사용한 비색정량법을 확립하였다. 발색반응으로 생성된 청색화합물의 λ_{max} 및 반응특이성을 조사하였으며, 최적반응조건(시

간, 온도, pH, 농도, 부피, 반응안정성)을 검토하였다. 확립된 발색반응조건에서 BPA에 대한 검량곡선($\lambda_{750}=0.061$ BPA [μ M] $+0.07155$, $R^2=0.992$)을 얻었으며, 신규 확립된 비색정량법을 이용하여 토양, 수계 및 생활용품의 BPA 분석을 시도한 결과, HPLC 분석시스템과 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 본 BPA 및 관련물질에 대한 비색정량법은, 기기분석에 비해 빠르고, 경제적이며, 대량의 시료를 일시에 취급할 수 있어 기기분석의 보완분석으로도 우수하며, BPA 분해산물은 발색반응을 나타내지 않아, 자연계로부터 BPA 분해균주 선별 등에 매우 유용하게 이용될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 BioGreen21사업(과제번호:200503 010344210060200) 지원에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Barsoom, B. N., A. M. E. Abdelsamad and N. M. Adib. 2006. Indirect spectrophotometric determination of arbutin, whitening agent through oxidation by periodate and complexation with ferric chloride. *Spectrochimica Acta Part A* **64**, 844-852.
2. Braunrath, R., D. Podlipna, S. Padlesak and M. Cichna-Markl. 2005. Determination of BPA in canned foods by immuno affinity chromatography, HPLC, and fluorescence detection. *J. Agric. Food Chem.* **16**, 8911-8917.
3. Dawson, R. M. C., D. C. Elliott, W. H. Elliott and K. M. Jones. 1986. Data for biochemical research. Oxford Science Publication, New York, pp. 484-485.
4. Fernandez, M. D., E. Cagigal, M. M. Vega, A. Urzelai, M. Babin, J. Pro and J. V. Tarazona. 2005. Ecological risk assessment of contaminated soils through direct toxicity assessment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **62**, 174-184.
5. Ike, M., M. Y. Chen, C. S. Jin and M. Fujita. 2002. Acute toxicity, mutagenicity, and estrogenicity of biodegradation products of bisphenol-A. *Environ. Toxicol.* **17**, 457-461.
6. Kang, J. H., Y. Katayama and F. Kondo. 2006. Biodegradation or metabolism of BPA: From microorganisms to mammals. *Toxicol.* **217**, 81-90.
7. Knnnak, J. W. and L. Sullivan. 1996. Metabolism of bisphenol A in the rat. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **8**, 175-184.
8. Kwon, G. S., D. G. Kim, J. B. Lee, K. S. Shin, E. J. Kum and H. Y. Sohn. 2006. Isolation of *Acinetobacter calcoaceticus* BP-2 capable of degradation of bisphenol A. *Kor. J. Life. Sci.* In press.
9. Kwon, G. S., J. E. Kim, T. K. Kim, H. Y. Sohn. S. C. Koh. K. S. Shin and D. G. Kim. 2002. *Kebsiella pneumoniae* KE-1 degrades endosulfan without formation of the toxic metabolite, endosulfan sulfate. *FEMS. Microbiol. Lett.* **215**, 255-259.
10. Kwon, G. S., H. Y. Sohn, K. S. Shin, E. Kim and B. I. Seo. 2005. Biodegradation of the organochlorine insecticide, endosulfan, and the toxic metabolite, endosulfan sulfate, by *Kelbsiella oxytoca* KE-8. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **67**, 845-850.
11. Lee, J. B., H. Y. Sohn, E. J. Kum, K. S. Shin, M. S. Jo, J. E. Kim and G. S. Kwon. 2006. Isolation of a soil bacterium capable of biodegradation and detoxification of endosulfan and endosulfan sulfate. *J. Agric. Food. Chem.* **54**, 8824-8828.
12. Lee, S. E., J. S. Kim, I. R. Kennedy, J. W. Park, G. S. Kwon, S. C. Koh and J. E. Kim. 2003. Biotransformation of an organochlorine insecticide, endosulfan, by *Anabaena species*. *J. Agric. Food. Chem.* **51**, 1336-1340.
13. Onn, W. K., L. L. Woon and S. H. Leng. 2005. Dietary exposure assessment of infants to BPA from the use of polycarbonate baby milk bottles. *Food Addit Contam.* **22**, 280-288.
14. Patin S. A. 1982. Pollution and biological resources of the oceans, butter worth. Scientific press, London, pp 80-109.
15. Sekine, Y., T. Yamamoto, T. Yumioka, S. Imoto, H. Kojima and T. Matsuda. 2004. Cross-talk between endocrine-disrupting chemicals and cytokine signaling through estrogen receptors. *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **315**, 692-698.
16. Sohn, H. Y., C. S. Kwon, G. S. Kwon, J. B. Lee and E. Kim. 2004. Induction of oxidative stress by endosulfan and protective effect of lipid-soluble antioxidants against endosulfan-induced oxidative damage. *Toxicol. Lett.* **151**, 357-365.
17. Sohn, H. Y., H. J. Kim, E. J. Kum, J. B. Lee and G. S. Kwon, 2006. Simple and rapid evaluation system for endosulfan toxicity and selection of endosulfan detoxifying microorganism based on *Lumbricus rubellus*. *Kor. J. Life. Sci.* **16**, 108-113.
18. Sohn, H. Y., H. J. Kim, E. J. Kum, M. S. Cho, J. B. Lee, J. S. Kim and G. S. Kwon. 2006. Toxicity evaluation of endocrine disrupting chemicals using human HepG2 cell line, *Lumbricus rubellus* and *Saccharomyces cerevisiae*. *Kor. J. Life. Sci.* **16**, 919-924.
19. Staples, C. A., P. B. Dorn, G. M. Klecka, S. T. O'Black, D. R. Branson and L. R. Harris. 1998. A review of the environmental fate, effects and exposure of bisphenol A. *Chemosphere* **36**, 2149-2173.
20. Takashi, H., Y. Akiyama, T. Naoki, N. Takanori, N. Hiroyasu, H. Kazumasa and M. Kazuhisa. 2003. Removal of hazardous phenols by microalgae under photoautotrophic conditions. *J. Biosci. Bioeng.* **95**, 200-203.