

캔 제품의 bisphenol A diglycidyl ether (BADGE), bisphenol F diglycidyl ether (BFDGE) 유도체 및 분해산물 분석법

김희연* · 이진숙 · 조민자 · 양지연 · 백지윤 · 정소영 · 최선희 · 김영선 · 최재천¹
서울지방식품의약품안전청, ¹경인지방식품의약품안전청

Determination of the Levels of Bisphenol A Diglycidyl Ether (BADGE), Bisphenol F Diglycidyl Ether (BFDGE) and Their Reaction Products in Canned Foods Circulated at Korean Markets

Hee-Yun Kim*, Jin-Sook Lee, Min-Ja Cho, Ji-Yeon Yang, Ji Yun Baek, So-Young Cheong,
Sun-Hee Choi, Young-Seon Kim, and Jae-Chun Choi¹

Seoul Regional Korea Food and Drug Administration
¹Gyeongin Regional Korea Food and Drug Administration

Abstract Bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and bisphenol F diglycidyl ether (BFDGE) were obtained by a polymerization reaction of epichlorohydrin (ECH) with bisphenol A (BPA) or bisphenol F (BPF). These compounds are commonly used as monomers or additives such as a polymerization stabilizer and a hydrochloric acid scavenger of epoxy resin, polyvinyl chloride (PVC)-containing organosols and polyester lacquers, that are applied to the internal surface of most canned foods to impart chemical resistance. The unreacted BADGE, BFDGE and their reaction products migrating from epoxy resin, PVC-containing organosol and/or polyester lacquer-based food packaging materials into the foods have recently become an issue of great concern because of increased customer demand for safety. This study was conducted to develop a rapid and sensitive simultaneous analysis method based on HPLC/FLD and HPLC/APCI-mass and to evaluate the concentration of BADGE, BFDGE and their metabolites, BADGE·H₂O, BADGE·2H₂O, BADGE·HCl, BADGE·2HCl, BADGE·HCl·H₂O, BFDGE·H₂O, BFDGE·2H₂O, BFDGE·HCl, BFDGE·2HCl and BFDGE·HCl·H₂O for 133 canned food samples. The method provided a linearity of 0.9997-0.9999, a limit of detection of 0.01-0.13 µg/mL, a limit of quantitation of 0.03-0.44 µg/mL and a recovery (%) of 85.64-118.18. The number of samples containing BADGE, BFDGE or their metabolites were: 28/133 (21.1%), with levels of 0.400-0.888 mg/kg being observed for aqueous foods (19/133) and 0.093-0.506 mg/kg being observed for oily foods (9/133).

Key words: BADGE, BFDGE, BPA, BPF, ECH, epoxy resin

서 론

Bisphenol A diglycidyl ether(BADGE)와 bisphenol F diglycidyl ether(BFDGE)는 수성알칼리 촉매하 및 약 100°C의 반응온도 하에서 과량의 epichlorohydrin(ECH)과 bisphenol A(BPA) 또는 bisphenol F(BPF)를 반응시켜 얻는다. 이러한 물질들은 뛰어난 경화성, 접착성, 내약품성, 가공 용이성, 치수안정성, 내부식성, 내마모성 및 내열성 등을 지녀 식품용 알미늄캔의 내부도료, 자동차도료, 공업용 접착제 등의 용도로 사용되는 에폭시수지, 염화비닐합유 오르가노졸 및 폴리에스터 래커 등의 중합안정제 및 염산소거제로 사용된다. BPA, BPF, BADGE, BFDGE 및 그의 분해산물들은 식품으로의 이행문제와 관련하여 식품안전 및 독성학

적 측면에서 많은 연구가 있어 왔다. 독성학적 연구는 1983년 Hardin 등(1)이 실험쥐에 BPA 투여 시 사망배자 수 증가, 태자 체중감소 및 골화 지연 증가 등이 나타났음을 보고한 것을 시작으로 2000년 Suarez 등(2)이 식품용 캔에 사용되는 래커 코팅제의 유전독성에 관한 연구에서 BADGE, 그의 가수분해산물 및 클로로히드린(chlorohydrin) 유도체들이 세포 및 유전독성을 유발할 수 있음을 보고한 바 있다. 분석법에 대한 연구는 1968년 Brydia(3)의 BPA와 불순물의 트리메틸실릴 에테르 유도체화(trimethylsilyl ether derivative) 기법을 이용한 GC 분석법 연구, 1984년 Mestan과 Morris(4)의 크로마토그래피법을 사용한 에폭시 수지(epoxy resins)의 분석법 연구 및 1986년 Crathorne 등(5)의 HPLC를 이용한 수(水) 중 BADGE와 BFDGE의 분석법 연구를 시작으로 2004년 Raquel 등(6)의 HPLC/APCI/MS를 사용한 BADGE 수화물 및 염화물 분석법 연구 보고 등이 있다. 또한 모니터링 연구와 관련하여 1996년 Biedermann 등(7)이 스위스 시장에 유통 중인 참치, 정어리, 멸치 등을 담은 캔류에 대한 조사에서 <0.2-57 mg/kg의 BADGE를 검출하였음을 보고한 이래 2001년 Uematsu 등(8)이 커피 및 식물성 식품 캔 중의 BADGE·2HCl, BADGE·HCl·H₂O, BADGE·2H₂O, BFDGE·2HCl, BFDGE·HCl·H₂O 및

*Corresponding author: Hee-Yun Kim, Seoul Regional Korea Food and Drug Administration, Seoul 158-050, Korea
Tel: 82-2-2640-1460
Fax: 82-2-2640-1364
E-mail: pmheekim@kfda.go.kr
Received March 2, 2009; revised October 28, 2009;
accepted November 5, 2009

BFDGE·2H₂O의 농도가 각각 <0.04-0.05, 0.17-0.48, 0.28-0.86, <0.08-0.42, ND-1.08, ND-0.70 mg/kg이었음을 보고한 바 있다. 이러한 독성학적 연구 및 식품 중 잔류량 조사연구를 통하여 EU(European Union)는 BPA의 TDI(Tolerable Daily Intake)를 0.05 mg/kg bw/day로 정하고 EC Directive 90/128/EEC에 따라 BPA의 식품 중 이행량을 SML(Specific Migration Limit)값 3 mg/kg food으로 설정하였으며, BADGE, BFDGE, BADGE·H₂O, BADGE·2H₂O, BFDGE·H₂O, BFDGE·2H₂O, BADGE·HCl·H₂O, BADGE·HCl, BADGE·2HCl, BFDGE·HCl·H₂O, BFDGE·HCl 및 BFDGE·2HCl에 대하여는 EU Commission Directive 2001/61/EC에 따라 Directive 97/48/EC, Directive 90/128/EEC 및 Directive 99/91/EC에 의한 이행(migration)시험시 BADGE, BADGE·H₂O, BADGE·HCl, BADGE·2HCl 및 BADGE·HCl·H₂O의 식품 중 총 이행량 그리고 BFDGE, BFDGE·H₂O, BFDGE·HCl, BFDGE·2HCl, BFDGE·HCl·H₂O의 식품 중 총 이행량에 대한 총량기준의 기준규격을 각각 1 mg/kg 또는 1 mg/6 dm²으로 설정한 바 있다. 우리나라는 BPA의 식품 중 이행량을 SML값 2.5 mg/kg food으로 규정하고 있으나 BADGE 및 BFDGE의 이수화물과 이염화물에 대해서만 총량기준의 기준규격을 각각 1 mg/kg 또는 1 mg/6 dm²으로 설정하고 있을 뿐 기타 일수화물, 일염화물 및 일수화물일염화물에 대한 기준규격은 설정하고 있지 않다. EU 등 선진외국에서는 BADGE 및 BFDGE의 이수화물, 이염화물, 일수화물, 일염화물 및 일수화물일염화물에 대하여 총량기준의 기준규격을 마련하는 등 노출량 조사 및 안전성 평가 등과 함께 저감화 대책에 부심하고 있으나 우리나라는 캔 식품이 연간 약 60억 캔씩 소비되는 국민다소비 식품임에도 불구하고 BADGE와 BFDGE의 일수화물, 일염화물, 일수화물일염화물에 대한 기준규격은 설정하고 있지 않으며 가수분해 또는 염화물에 대한 노출량 평가나 기준치 설정, 이행에 관한 보고자료가 미흡한 실정에 있다. 따라서 본 연구에서는 이들 물질의 효과적인 분석방법을 정립하여 그 분석방법의 재현성을 검토하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

국내에서 시판 중인 캔 커피 등 수용성 캔 제품, 참치캔 등 지용성 캔 제품 및 과육가공 캔 제품 등 133건을 5개 광역시에서 구입하여 사용하였다. 각 식품 유형별, 캔 타입별 건수는 Table 1과 같았다.

표준품 및 시약

4,4-Isopropylidenediphenol (bisphenol A, CAS No. [80-05-7], ≥95.0%), bisphenol A diglycidyl ether (BADGE, CAS No. [1675-54-3], ≥97.0%), bisphenol A bis (2,3-dihydroxypropyl) ether (BADGE·2H₂O, CAS No. [5581-32-8], ≥97.0%), bisphenol A bis (3-chloro-2-hydroxypropyl) ether (BADGE·2HCl, CAS No. [4809-35-2], ≥97.0%), bisphenol A (2,3-dihydroxypropyl) glycidyl ether (BADGE·H₂O, CAS No. [76002-91-0], ≥95.0%), bisphenol A (3-chloro-2-hydroxypropyl) glycidyl ether (BADGE·HCl, CAS No. [13836-48-1], ≥90.0%), bisphenol A (3-chloro-2-hydroxypropyl) (2,3-dihydroxypropyl) ether (BADGE·HCl·H₂O, CAS No. [227 947-06-0], ≥95.0%), 4,4'-methylenebisphenol (bisphenol F, CAS No. [620-92-8], ≥98.0%), bisphenol F diglycidyl ether (BFDGE, CAS No. [2095-03-6], ≥95.0%), bisphenol F bis (2,3-dihydroxypropyl) ether (BFDGE·2H₂O, CAS No.

Table 1. Number of samples used in this study

Type of foods	Type of can	Number of samples
Aqueous foods		
Coffee	2-P/E-O ¹⁾	10
	3-P/E-O ²⁾	2
Tea	3-P/E-O	4
Carbonated drink	2-P/E-O	14
Ionic beverage	2-P/E-O	10
Alcoholic beverage	2-P/E-O	8
Canned fruit	3-P/E-O	29
	3-P/D-O ³⁾	2
Fruit beverage	2-P/E-O	16
Mixed beverage	2-P/E-O	4
Total		99
Oily foods		
Tuna	2-P/E-O	14
Saury	2-P/E-O	4
	3-P/E-O	6
Mackerel	3-P/E-O	6
	2-P/E-O	4
Total		34

¹⁾2 Piece easy open, ²⁾3 Piece easy open, ³⁾3 Piece difficult open

[72406-26-9], ≥95.0%) 및 bisphenol F bis (3-chloro-2-hydroxypropyl) ether (BFDGE·2HCl, ~95%)는 Fluka사(Buchs, Switzerland), distilled water, methanol, acetic acid, hydrochloric acid, acetonitrile은 Merck사(Darmstadt, Germany), ethylacetate는 J.T. Baker사(Phillipsburg, NJ, USA), n-heptane과 tetrahydrofuran은 Sigma사(Missouri, USA)로부터 구입하였다.

표준품의 합성

시판되고 있지 않는 표준품인 BFDGE·H₂O, BFDGE·HCl 및 BFDGE·H₂O·HCl은 Biederman 등(9)의 방법에 따라 BFDGE·H₂O의 경우 테트라하이드로퓨란에 BFDGE를 1000 mg/L의 농도로 녹인 후 이 용액 2 mL를 3% 초산 200 mL가 담긴 수기병에 첨가한 후 40°C에서 3일간 반응, BFDGE·HCl의 경우에는 위의 용액 2 mL를 3% HCl 200 mL가 담긴 수기병에 첨가한 후 1분 동안 반응, BFDGE·H₂O·HCl은 0.5% HCl 200 mL가 담긴 수기병에 첨가한 후 실온에서 3일 동안 반응시켜 얻었다. 각각의 전환수율은 80% 이상이었다.

표준용액의 제조

각 분석대상물질의 표준품 100 mg을 정확히 취하여 테트라하이드로퓨란에 녹여 정확히 1000 mg/L의 표준원액을 조제한 후 표준원액을 메탄올과 증류수 1:1 용액으로 희석 혼합하여 10 mg/L의 표준액을 조제하였다. 모든 표준원액 및 표준액은 4°C 이하의 암소에서 보관하였다.

수용성 식품의 전처리

시료 50 g을 취하여 에칠아세테이트 50 mL와 아세토니트릴 50 mL를 부가한 후 20분간 2회 추출하고 상층 (I)을 수거하였다. 하층에 에칠아세테이트 50 mL를 부가한 후 20분간 추출하여 상층 (II)을 수거하였다. (I)과 (II)를 합쳐 여과한 후 45°C의 감압농축

Table 2. Conditions of HPLC/FLD

Instrument	Agilent HPLC/FLD 1050 sytem
LC detector	Fluorescence: Ex 275 nm, Em 300 nm
Column	CAPCELL PAK C18 MG 120V (5 μ m, 4.6 mm ϕ \times 250 mm)
Mobile phase	A: Acetonitrile, B: Water
Oven temp.	35°C
Gradient	15% (A: 0-4 min) \rightarrow 15-75% (A: 4-40 min) \rightarrow 75% (A: 40-45 min) \rightarrow 75-90% (A: 45-50 min) \rightarrow 90% (A: 50-55 min) \rightarrow 90%-15% (A: 50-60 min)
Injection vol.	50 μ L
Flow rate	1.0 mL/min

기로 증발건조하고 잔사를 메탄올:중류수 10 mL(50:50)에 녹인 후 이를 0.25 μ m syringe filter에 통과시켜 시험용액으로 사용하였다. 회수율 시험은 2 μ g/mL 농도의 표준용액을 첨가한 후 위와 같이 되풀이하여 시험하고 HPLC/FLD로 분석하여 표준용액과 비교하여 회수율을 산출하였다.

Table 3. Conditions of HPLC/APCI-MS

Instrument	Thermo Surveyor Modular HPLC/MS System			
LC detector	Thermo Surveyor UV/VIS PDA, 275 nm			
Column	CAPCELL PAK C18 UG 120V (5 μ m, 1.5 mm ϕ \times 250 mm)			
Mobile phase	A: Acetonitrile, B: 0.1% formic acid			
Oven temp.	35°C			
Gradient	15% (A: 0-4 min) \rightarrow 15-75% (A: 4-40 min) \rightarrow 75% (A: 40-45 min) \rightarrow 75-90% (A: 45-50 min) \rightarrow 90% (A: 50-55 min) \rightarrow 90-15% (A: 50-60 min)			
Injection vol.	20 μ L			
Flow rate	0.2 mL/min			
	Ionization mode	APCI	Probe temp. (°C)	500
Surveyor	Corona(kV)	17	Detector (V)	1247
MSQ detector	RF Lens	0.3	Ion Energy (V)	0.3
	LM Res	12.7	HM Res.	12.5

Table 4. HPLC/APCI-MS Parameters

Compound name	M.W	[M+NH ₄] ⁺ (theory)	m/z	C.V ¹⁾	R.T ²⁾
BADGE	340.22	358.22	358.25 >382.23	P30	30.17
BADGE·H ₂ O	358.22	376.22	376.21 >377.23>209.15	P30	23.35
BADGE·2H ₂ O	376.27	394.27	394.25 >395.29>209.17>377.28	P30	17.74
BADGE·HCl·H ₂ O	394.68	412.68	376.27>227.15> 412.23	P30	23.49
BADGE·HCl	376.02	394.02	418.25>358.23> 394.20	P30	29.75
BADGE·2HCl	412.13	430.13	358.20>227.16>382.19> 430.17	P30	29.47
BFDGE ³⁾	312.20	330.20	330.18 >331.22	P30	27.44
BFDGE·H ₂ O	330.20	348.20	348.15 >349.21>331.11	P20	20.84
BFDGE·2H ₂ O	348.20	336.20	349.16>181.15> 366.18	P30	15.82
BFDGE·HCl·H ₂ O	366.65	384.65	384.18 >348.2>367.07>386.2	P30	21.08
BFDGE·HCl ⁴⁾	348.65	366.65	330.20>366.17>402.17> 403.11	P30	27.10
BFDGE·2HCl	385.11	403.11	330.20>366.17>402.17> 403.11	P30	27.10

¹⁾Cone voltage, ²⁾Retention time, ³⁾Three isomers, ⁴⁾BFDGE·HCl+BFDGE·2HCl, Overlapping peaks

지용성 식품의 전처리

시료 25 g을 취하여 n-헵탄 50 mL와 아세토니트릴 100 mL를 부가한 후 20분간 2회 추출하고 하층(I)을 수거하였다. 상층에 아세토니트릴 100 mL를 부가한 후 20분간 추출하여 하층(II)을 수거하였다. (I)과 (II)를 합쳐 여과한 후 45°C의 감압농축기로 증발 건조하고 잔사를 메탄올:중류수 5 mL(50:50)에 녹인 후 이를 0.25 μ m syringe filter에 통과시켜 시험용액으로 사용하였다. 회수율 시험은 1 μ g/mL 농도의 표준용액을 첨가한 후 위와 같이 되풀이하여 시험하고 HPLC/FLD로 분석하여 표준용액과 비교하여 회수율을 산출하였다.

분석조건

시료의 분석에 사용한 HPLC/FLD와 HPLC/APCI-MS의 분석조건은 Table 2-4와 같았다.

결과 및 고찰

직선성, 검출한계 및 정량한계

HPLC/FLD의 직선성은 0.9971-0.9999, 검출한계는 0.01-0.13 μ g/mL, 정량한계는 0.03-0.44 μ g/mL을 보여주었다(Table 5).

Table 5. Linearity, LOD and LOQ

Compound name	r ²	LOD ¹⁾ (µg/mL)	LOQ ²⁾ (µg/mL)
BADGE	0.9974	0.01	0.04
BADGE·H ₂ O	0.9997	0.03	0.10
BADGE·2H ₂ O	0.9999	0.01	0.03
BADGE·HCl·H ₂ O	0.9999	0.01	0.03
BADGE·HCl	0.9999	0.01	0.03
BADGE·2HCl	0.9997	0.01	0.04
BFDGE ³⁾	0.9999	0.03	0.10
BFDGE·H ₂ O	0.9986	0.05	0.16
BFDGE·2H ₂ O	0.9995	0.04	0.13
BFDGE·HCl·H ₂ O	0.9991	0.13	0.44
BFDGE·HCl+BFDGE·2HCl ⁴⁾	0.9981	0.02	

¹⁾Limit of detection, ²⁾Limit of quantitation, ³⁾Three isomers, ⁴⁾Overlapping peaks

회수율

수용성 및 지용성 식품의 전처리법에 따라 행한 회수율은 85.64-118.18%로서 만족할 만한 수준을 보여 주었다(Table 6).

BADGE, BFDGE 및 그 분해산물의 정량

Bisphenol A diglycidyl ether(BADGE), bisphenol F diglycidyl ether(BFDGE) 및 이들의 가수분해 또는 염화물 형태인 BADGE·H₂O, BADGE·2H₂O, BFDGE·H₂O, BFDGE·2H₂O, BADGE·HCl·H₂O, BADGE·HCl, BADGE·2HCl, BFDGE·HCl·H₂O, BFDGE·HCl 및 BFDGE·2HCl 등의 HPLC/FLD와 HPLC/APCI-MS에 의한 정성 및 정량법을 확립하고 133개 캔 제품 중의 잔류

Table 6. Recovery (%) of BADGE, BFDGE and their degradation products

Compound name	Aqueous food (can coffee)	Oily food (can tuna)
BADGE	88.63	89.02
BADGE·H ₂ O	103.23	92.37
BADGE·2H ₂ O	115.91	107.13
BADGE·HCl·H ₂ O	106.50	97.32
BADGE·HCl	85.64	87.87
BADGE·2HCl	100.54	87.59
BFDGE ¹⁾	99.01	105.31
BFDGE·H ₂ O	95.46	92.55
BFDGE·2H ₂ O	118.18	105.76
BFDGE·HCl·H ₂ O	109.99	101.48
BFDGE·HCl+BFDGE·2HCl ²⁾	106.25	96.83

¹⁾Three isomers, ²⁾Overlapping peaks

량을 조사하였다. 총 133건 중의 잔류량을 조사하여 얻은 결과를 Table 7-8에 나타내었다. 상기의 조건에 따라 시험했을 때 HPLC/FLD의 직선성은 0.9997-0.9999, 검출한계는 0.01-0.13 µg/mL, 정량한계는 0.03-0.44 µg/mL로 나타났으며 회수율은 수용성의 경우 85.64-118.18%, 지용성의 경우에는 87.59-107.13%로서 만족할 만한 수준을 보여 주었다. 또한 HPLC/FLD의 정량성과 HPLC/APCI-MS의 정성성의 병용으로 데이터관독에 대한 신뢰도를 높일 수 있었다. 수용성 식품의 경우 BADGE·2H₂O가 13개 제품에서 0.400-0.888 mg/kg, BADGE·HCl·H₂O가 1개 제품에서 0.566 mg/kg, BFDGE·H₂O가 3개 제품에서 0.489-0.664 mg/kg, BFDGE·2H₂O가 3개 제품에서 0.455-0.846 mg/kg, BFDGE·HCl·H₂O가 2개

Table 7. Level of BADGE and their degradation products found canned foods

Sample	BADGE Sum (mg/kg)	BADGE (mg/kg)	BADGE·H ₂ O (mg/kg)	BADGE·2H ₂ O (mg/kg)	BADGE· HCl·H ₂ O (mg/kg)	BADGE·HCl (mg/kg)	BADGE·2HCl (mg/kg)
A ¹⁾ -1	0.488	ND ³⁾	ND	0.488	ND	ND	ND
A-2	0.499	ND	ND	0.499	ND	ND	ND
A-10	0.866	ND	ND	0.866	ND	ND	ND
A-12	0.530	ND	ND	0.530	ND	ND	ND
A-13	0.841	ND	ND	0.841	ND	ND	ND
A-14	0.470	ND	ND	0.470	ND	ND	ND
O ²⁾ -19	0.729	0.486	ND	ND	ND	ND	0.243
A-28	0.586	ND	ND	0.586	ND	ND	ND
A-29	0.400	ND	ND	0.400	ND	ND	ND
A-79	0.757	ND	ND	0.757	ND	ND	ND
A-80	0.888	ND	ND	0.888	ND	ND	ND
O-81	0.263	ND	ND	ND	ND	ND	0.263
O-84	0.527	ND	0.183	ND	ND	ND	0.344
A-89	0.796	ND	ND	0.796	ND	ND	ND
A-91	0.566	ND	ND	ND	0.566	ND	ND
A-92	0.577	ND	ND	0.577	ND	ND	ND
A-93	0.518	ND	ND	0.518	ND	ND	ND
O-94	0.642	0.093	ND	ND	ND	0.097	0.452
O-109	0.383	ND	ND	ND	ND	ND	0.383
O-131	0.389	ND	ND	ND	ND	ND	0.389
O-132	0.338	0.138	ND	ND	ND	ND	0.200

¹⁾Aqueous foods, ²⁾Oily foods, ³⁾Not detected

Table 8. Level of BFDGE and their degradation products found canned foods

Sample	BFDGE Sum (mg/kg)	BFDGE (mg/kg)	BFDGE·H ₂ O (mg/kg)	BFDGE·2H ₂ O (mg/kg)	BFDGE·H ₂ O·HCl (mg/kg)	BFDGE·HCl+BFDGE·2HCl ³⁾ (mg/kg)
A ¹⁾ -8	0.489	ND	0.489	ND	ND	ND
A-9	0.582	ND	0.582	ND	ND	ND
A-14	0.752	ND	ND	ND	0.752	ND
O ²⁾ -17	0.506	0.506	ND	ND	ND	ND
A-90	0.846	ND	ND	0.846	ND	ND
A-91	0.802	ND	ND	0.802	ND	ND
A-92	0.455	ND	ND	0.455	ND	ND
O-94	0.762	0.438	ND	ND	ND	0.324
O-95	0.736	0.441	ND	0.295	ND	ND
A-105	0.455	ND	ND	ND	0.455	ND
A-139	0.664	ND	0.664	ND	ND	ND

¹⁾Aqueous foods, ²⁾Oily foods, ³⁾Overlapping peaks

제품에서 0.455-0.752 mg/kg의 농도로 검출되었다. 지용성 식품의 경우에는 BADGE가 3개 제품에서 0.093-0.486 mg/kg, BADGE·H₂O가 1개 제품에서 0.183 mg/kg, BADGE·HCl이 1개 제품에서 0.097 mg/kg, BADGE·2HCl이 7개 제품에서 0.200-0.452 mg/kg, BFDGE가 3개 제품에서 0.438-0.506 mg/kg, BFDGE·2H₂O가 1개 제품에서 0.295 mg/kg, BFDGE·HCl 및 BFDGE·2HCl이 1개 제품에서 0.324 mg/kg의 농도로 검출됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들은 영국의 MAFF가 1997년(10)에 행한 캔 식품 중 BADGE에 대한 조사에서 BADGE의 농도가 ND-0.62 mg/kg이었고, 2000년(11)에 행한 캔 식품 중 BADGE 및 관련 물질에 대한 조사에서 BADGE의 농도가 ND-2.9 mg/kg, BADGE·H₂O의 농도가 ND-0.2 mg/kg, BADGE·H₂O·HCl의 농도가 ND-0.4 mg/kg, BADGE·HCl의 농도가 ND, BADGE·2HCl의 농도가 ND-3 mg/kg, BFDGE의 농도가 ND-1.7 mg/kg, BFDGE·H₂O+BFDGE·H₂O·HCl의 농도가 ND-0.5 mg/kg, BFDGE·HCl+BFDGE·2HCl의 농도가 ND-3.9 mg/kg이었다는 보고, 2000년 Hammarling 등(12)의 참치, 멸치, 고등어, 정어리, 치킨 및 고기 소스 캔 등에 대한 조사에서 BADGE, BADGE·2H₂O, BADGE·HCl 및 BADGE·2HCl의 농도가 각각 ND-4.0, ND-1.2, ND-2.4 및 ND-8.3 mg/kg이었다는 보고 및 2000년 Uematsu 등(13)의 캔 식품 및 레토르트 식품(수산가공식품) 중 BADGE 및 관련 화합물들에 대한 조사에서 캔 식품 중 BADGE가 ND-13.0 mg/kg, BADGE·2HCl이 ND-2.1 mg/kg, BADGE dimer가 ND-7.4 mg/kg, BADGE trimer가 ND-7.0 mg/kg, BFDGE가 ND-2.9 mg/kg, 3 Ring NOGE가 ND-4.0 mg/kg이었다는 보고와 비교해 볼때 유사하거나 안전한 수준이었다.

요 약

캔제품 중 Bisphenol A diglycidyl ether(BADGE), bisphenol F diglycidyl ether(BFDGE) 및 그 분해산물인 BADGE·H₂O, BADGE·2H₂O, BADGE·HCl, BADGE·2HCl, BADGE·HCl·H₂O, BFDGE·H₂O, BFDGE·2H₂O, BFDGE·HCl, BFDGE·2HCl, BFDGE·HCl·H₂O 등의 HPLC/FLD와 HPLC/APCI-MS에 의한 정성 및 정량방법을 확립하고 133개 캔 제품을 사용하여 분석방법의 재현성을 검토하였다. 수용성 식품의 경우 BADGE·2H₂O가 13개 제품에서 0.400-0.888 mg/kg, BADGE·HCl·H₂O가 1개 제품에서 0.566 mg/kg, BFDGE·H₂O가 3개 제품에서 0.489-0.664 mg/kg, BFDGE·2H₂O가 3개 제품에서 0.455-0.846 mg/kg, BFDGE·HCl·H₂O가 2개

제품에서 0.455-0.752 mg/kg의 농도로 검출되었다. 지용성 식품의 경우에는 BADGE가 3개 제품에서 0.093-0.486 mg/kg, BADGE·H₂O가 1개 제품에서 0.183 mg/kg, BADGE·HCl이 1개 제품에서 0.097 mg/kg, BADGE·2HCl이 7개 제품에서 0.200-0.452 mg/kg, BFDGE가 3개 제품에서 0.438-0.506 mg/kg, BFDGE·2H₂O가 1개 제품에서 0.295 mg/kg, BFDGE·HCl 및 BFDGE·2HCl이 1개 제품에서 0.324 mg/kg의 농도로 검출되었다. 분석방법의 재현성은 우수하였고, 모니터링 결과는 EU 수준과 유사하거나 안전한 수준으로 나타났다.

문 헌

- Hardin BD, Niemeier RW, Sikov MR, Hackett PL. Reproductive-toxicological assessment of the epoxides ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, and styrene oxide. *Scand. J. Work Environ. Health* 9: 94-102 (1983)
- Suarez S, Suerio RA, Garrido J. Genotoxicity of the coating lacquer on food cans, bisphenol A diglycidyl ether (BADGE), its hydrolysis products and a chlorohydrin of BADGE. *Mutat. Res.* 470: 221-228 (2000)
- Brydia LE. Determination of bisphenol A and impurities by gas chromatography of their trimethylsilyl ether derivatives. *Anal. Chem.* 40: 2212-2215 (1968)
- Mestan SA, Morris CEM. Chromatography of epoxy resins. *Polym. Rev.* 24: 117-172 (1984)
- Crathorne B, Palmer CP, Stanley JA. High performance liquid chromatographic determination of bisphenol A diglycidyl ether and bisphenol F diglycidyl ether in water. *J. Chromatogr.* 360: 266-270 (1986)
- Garsia RS, Losada PP. Determination of bisphenol A diglycidyl ether and its hydrolysis and chlorohydroxy derivatives by liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1032: 37-43 (2004)
- Biedermann M, Grob K, Bronz M, Curcio R, Huber M, Lopez-Fabal F. Bisphenol-A-diglycidyl ether(BADGE) in edible-oil-containing canned foods: determination by LC-LC-fluorescence detection. *Mitt. Geb. Lebensm. Hyg.* 87: 547-558 (1996)
- Uematsu Y, Hirata K, Suzuki K, Iida K, Saito K. Chlorohydrins of bisphenol A diglycidyl ether(BADGE) and of bisphenol F diglycidyl ether(BFDGE) in canned foods and ready-to-drink coffees from the Japanese market. *Food Addit. Contam.* 18: 177-185 (2001)
- Biedermann M, Bronz M, Buerchler B, Grob K, Keller F, Neukom HP, Richard N, 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. Geb. Lebensm. Hyg. 90: 177-194 (1999)
10. MAFF. Survey of BADGE epoxy monomer in canned foods. Food surveillance information sheet 125. Ministry of Agriculture Fisheries and Food, London, UK (1997)
 11. MAFF. Survey of BADGE and related substances in canned Foods. Food surveillance information sheet 09. Ministry of Agriculture Fisheries and Food, London, UK (2000)
 12. Hammarling L, Gustavsson H, Svensson K, Oskarsson A. Migration of bisphenol A diglycidyl ether(BADGE) and its reaction products in canned foods. Food Addit. Contam. 17: 937-943 (2000)
 13. Uematsu Y, Hirata K, Iida K, Saito K. Bisphenol A diglycidyl ether(BADGE) and related compounds in fish products packed in cans or multilayer laminated film packages from the Japanese market. J. Food Hyg. Soc. Jpn. 41: 23-29 (2000)