

## 식품용 금속 캔으로부터 비스페놀 A 관련 물질들의 분석 및 이행 연구

박세종 · 박소라 · 최재천\* · 김미경

식품의약품안전처 첨가물포장과

### The Analysis and Migration of Bisphenol A Related Compounds from Metal Food Cans

Se-Jong Park, So-Ra Park, Jae Chun Choi\*, and MeeKyung Kim

Food Additives and Packaging Division, Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju, Korea

(Received July 10, 2017/Revised July 18, 2017/Accepted July 26, 2017)

**ABSTRACT** - Analysis method was presented for the simultaneous determination of nine bisphenol A related compounds such as bisphenol A (BPA), phenol, *p*-*tert*-butylphenol, bisphenol A diglycidyl ether (BADGE), BADGE·2H<sub>2</sub>O, BADGE·2HCl, bisphenol F diglycidyl ether (BFDGE), BFDGE·2H<sub>2</sub>O and BFDGE·2HCl migrated from inner coatings of metal food cans by high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detection. The method was validated by examining the linearity of calibration curve, the limit of detection (LOD), the limit of quantification (LOQ), recovery and uncertainty. The migration tests of nine BPA related compounds were carried out with four food simulants; deionized water (DW), 4% acetic acid, 50% ethanol and *n*-heptane. There was not any compound detected in DW, 4% acetic acid and 50% ethanol at 60°C for 30 min and *n*-heptane at 25°C for 60 min. BPA and phenol were migrated into 4% acetic acid and 50% ethanol at 95°C for 30 min. The concentrations were ranged from 0 to 10.77 µg/L of BPA and from 0 to 2.35 µg/L of phenol. Canned foodstuffs mostly have long-term shelf life. We investigated migration of nine BPA related compounds according to the variation in storage periods (0-90 days) and temperatures (4, 25 and 60°C). All compounds were not founded during 90 days at 4°C and 25°C, respectively. However BPA and BADGE·2H<sub>2</sub>O were founded in DW and 4% acetic acid at 60°C. The migration levels of BPA and BADGE·2H<sub>2</sub>O were close to the value of LOQ, respectively and did not change significantly as storage period. It was founded from results that the migration of BPA related compounds from metal food cans was controlled to a safe level.

**Key words** : Bisphenol A, Bisphenol A diglycidyl ether, Bisphenol F diglycidyl ether, Migration, Metal Food Can

식품용 금속 캔은 흔히 통조림 캔이라 부르며, 식품을 장기간 보존하기 위하여 사용하는 밀봉 가능한 금속용기를 말한다. 금속 캔에 사용되는 재질은 스테인리스 스틸과 알루미늄이 가장 많이 사용되나 일반적으로 금속은 공기 중에 노출되면, 산소, 수분 등에 의해 산화되어 녹이 스는 단점이 있다. 따라서 식품과 직접 접촉하는 내면에는 녹이 스는 것을 방지하기 위하여 주로 각종 용매와 금속에 대한 내성이 큰 에폭시 수지를 코팅한다.

에폭시 수지는 1몰의 비스페놀 A (bisphenol A, BPA) 또는 비스페놀 F (bisphenol F, BPF)와 2몰의 에피클로로히드린(epichlorohydrin)을 중합하여 만드는 것이 대표적이

며<sup>1)</sup>, 비스페놀 A 디글리시딜에테르(bisphenol A diglycidyl ether, BADGE)나 비스페놀 F 디글리시딜에테르(bisphenol F diglycidyl ether, BFDGE)는 중합반응산물로서 에폭시 수지의 출발물질이자 그 자체의 안정화 물질로 사용된다. 이때 미반응 BPA, BADGE 또는 BFDGE가 재질 내에 잔류할 수 있다. 특히 BADGE 또는 BFDGE는 금속 캔에 포장된 식품을 살균 또는 멸균하는 과정에서 고온으로 처리되고, 수용성 식품의 보관과정 중에 가수분해(BADGE·2H<sub>2</sub>O, BFDGE·2H<sub>2</sub>O) 되거나 PVC 기반 에폭시 수지 내에서 염소와 결합하여 염화물 형태의 분해산물(BADGE·2HCl, BFDGE·2HCl) 등이 생성되어 식품으로 이행될 수 있다<sup>2-4)</sup>.

에폭시 수지로 코팅한 각종 식품용 금속 캔에 들어있는 식품 중 생선 및 육류<sup>5-7)</sup>, 각종음료<sup>8)</sup>, 유아용 조제 농축액<sup>9)</sup>, 전자렌지용 냉동피자<sup>10)</sup>등에서 BPA를 비롯하여 9종의 비스페놀 관련 물질들의 함유량과 분석방법에 관한 연구가

\*Correspondence to: Jae Chun Choi, Food Additives & Packaging Division, Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju 28159, Korea

Tel: 82-43-719-4353, Fax: 82-43-719-4350

E-mail: chjatu@korea.kr

발표되어 왔다. 특히 Biles 등<sup>9)</sup>은 에폭시 코팅한 식품용 금속 캔의 유아용 조제 농축액에서 0.1~13.2 µg/L의 BPA가 검출되었다고 하였으며, Simoneau 등<sup>7)</sup>은 스위스에서 시판되는 382종의 생선통조림 중 약 3%의 시료에서 BADGE가 검출되었으나, 그 양은 1 mg/kg 이하의 소량이었다고 보고하였다. Kawamura 등<sup>8)</sup>은 커피, 홍차 및 기타 음료에서 3.3~213 µg/L의 BPA가 검출되었다고 보고하였다. Gallo 등<sup>11)</sup>은 이탈리아에서 판매되는 에너지 음료캔 40건을 분석한 결과 음료에서 BPA는 0.50~3.3 µg/L (42.5%), BADGE는 0.50~19.4 µg/L (22.5%), BFDGE는 0.50~0.60 µg/L (10.0%) 검출되었다고 보고하였다. 식품용 금속 캔은 저장성이 뛰어나 식품을 장기간 보관하는데 사용된다는 특징이 있어 많은 연구자들이 저장기간, 보관온도 등 조건에 따른 BPA 등의 이행량 조사결과를 보고하였다. 영국의 Goodson 등<sup>12)</sup>은 식품용 금속 캔의 제조 및 보관과정이 BPA의 이행에 영향을 미치는지 조사하기 위하여 캔의 손상(찌그러짐), 보관 식품, 온도(5, 20°C) 및 기간(3, 6, 9개월), 가온여부에 따른 BPA의 이행량을 조사하였다. 그러나 캔의 손상 전·후의 BPA 이행량에 차이는 없었으며, 보관온도 및 기간, 가온여부는 BPA 이행에 큰 영향을 미치지 않는다고 결론 내렸다. Munguía-López 등<sup>13)</sup>은 에폭시 수지 코팅된 식품용 금속 캔 제조 시 살균과정을 모사하여 빈 캔에 지방성 식품유사용매(해바라기유)를 넣고 실링 및 가열한 후 0~360일까지 저장하는 동안 BPA의 이행량 측정 결과를 보고하였고, Cabado 등<sup>4)</sup>은 에폭시 수지 코팅된 금속 캔으로부터 이행되는 BADGE 및 BFDGE와 저장기간의 상관관계를 조사한 결과 BFDGE의 경우 저장기간이 길어질수록 이행량도 증가하였으나, BADGE는 유의적인 차이가 없었다고 보고하였다.

BPA를 분석하는 가장 대표적인 방법은 HPLC/FLD를 사용하는 것이며, BADGE, BFDGE 및 그 가수분해산물과 염화물 등의 분석에도 HPLC/FLD가 가장 많이 사용되고 있다. GC와 달리 LC는 유도체화 과정이 없어 보다 간단하고 피크 분리능이 좋은 장점이 있다. 그러나 HPLC를 이용할 경우 BFDGE 및 그 분해산물들은 이성질체로 인해 여러개의 피크로 검출되거나 BPA의 간섭물질로 검출되기도 해 HPLC/FLD로 정량 한 후 LC/MS<sup>14)</sup>로 확인하거나, GC/MS<sup>15)</sup>를 사용한 방법 등도 보고되고 있다.

BPA는 에스트로겐 활성을 나타내는 것으로 보고되며<sup>16)</sup> 내분비계장애추정물질로 안전성 논란이 지속되어 왔고, 최근에는 저용량 노출이 생식 및 발달독성에 미치는 영향에 대한 관심이 증대하고 있다<sup>17)</sup>. 또한 BPA는 산업계 전반에 걸쳐 다양한 용도로 사용되며 환경에 광범위하게 오염되어 있는 것으로 파악되고 있어 식품 중 BPA 규격을 설정하여 관리하고 있는 국가는 없으나, 인체노출량에 대한 평가는 지속적으로 수행되고 있다. 2015년 유럽식품안전청(European Food Safety Authority, EFSA)에서는 BPA의 인

체노출량을 재평가 하였고, 기존의 일일섭취허용량(Tolerable Daily Intake, TDI) 값인 50 µg/kg bw/day를 일시적으로 4 µg/kg bw/day로 강화하였다<sup>18)</sup>. 유럽에서는 식품용 기구 및 용기·포장에 대해 BPA의 특정이행량(Specific Migration Limit, SML) 값을 0.6 mg/kg으로 설정하고 있으며, BADGE 및 그 가수분해산물의 SML은 합으로서 9.0 mg/kg, BADGE의 염화물은 합으로서 1.0 mg/kg 이하로 설정하였다. 게다가 BFDGE는 식품접촉물질 및 기구 등에 사용할 수 없다<sup>3)</sup>. 국내에서도 식품용 기구 및 용기·포장 중 BPA, BADGE 및 BFDGE와 그 분해산물들에 유럽과 유사한 기준·규격을 설정하여 관리하고 있다. BPA의 용출규격은 단독으로는 0.6 mg/L이고, phenol, *p*-*tert*-butylphenol과 합계로서 2.5 mg/L 이하로 설정되어있다. BADGE와 그 가수분해산물(BADGE·2H<sub>2</sub>O) 및 염화물(BADGE·2HCl)의 용출규격은 합으로서 1.0 mg/L 이하이며, BFDGE와 그 가수분해산물(BFDGE·2H<sub>2</sub>O) 및 염화물(BFDGE·2HCl)의 용출규격도 합으로서 1.0 mg/L 이하로 설정하여 관리하고 있다. 그러나 현재 식품용 기구 및 용기·포장 공전<sup>19)</sup>에 BPA, phenol, *p*-*tert*-butylphenol과 BADGE, BFDGE 및 그 가수분해산물과 염화물 등의 분석법이 달라 에폭시 수지에서 용출될 수 있는 9개의 BPA 관련물질들을 동시에 분석할 수 있는 방법은 없어 계속해서 개선의 여지가 있어왔다. 따라서 본 연구에서는 실험과정의 효율성을 높이고자 HPLC/FLD를 사용하여 총 9종의 BPA와 그 관련물질들을 동시 분석하는 방법을 확립하여 검량선 및 회수율을 검토하고, 식품유사용매로의 이행량을 조사하였다. 또한 금속 캔은 저장성이 우수하여 식품을 장기간 보관하는 특징이 있어 보관기간에 따른 이행량 변화도 함께 확인하고자 하였다.

## Materials and Methods

### 대상시료

분석대상 시료는 식품이 담기기 이전의 사용되지 않은 새 제품을 구하기 위하여 국내 8개 제조업체로부터 공켄을 협조 받았다. 에폭시수지로 코팅되어 있는 음료용, 주류용, 식품용 등 총 23종류 161개의 공켄을 실험에 사용하였다. 음료용 캔은 주스, 다류, 커피, 탄산음료용 캔으로 6가지 종류였으며, 에폭시 수지 코팅 두께는 약 4.7~8.5 g/m<sup>2</sup>이었다. 주류용 캔은 3가지 종류로 모두 맥주 캔이었으며, 에폭시 수지 코팅 두께는 약 3.5~5.4 g/m<sup>2</sup>이었다. 식품용 캔은 과채가공품, 햄 및 참치, 연어, 콩치 등 수산물 가공품용 캔으로 14가지 종류였으며, 에폭시 수지 코팅 두께는 약 8~9 g/m<sup>2</sup>이었다.

### 표준품 및 시약

표준품은 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)의 bisphenol

**Table 1.** Instrumental conditions of HPLC

Parameter	Condition
Column	Capcell pak C18 UG120 (4.6 mm I.D × 250 mm, 5 μm)
Detector	Fluorescence detector (Ex. 270 nm, Em. 300 nm)
Oven temperature	40°C
Mobile phase	A : deionized water, B : acetonitrile A : B (70 : 80) → A : B (30 : 70) Run time : 45 min
Injection volume	10 μL
Flow rate	1 mL/min

A (BPA), phenol, 4-*tert*-butylphenol, bisphenol A diglycidyl ether (BADGE), bisphenol A bis(2,3-dihydroxypropyl) ether (BADGE·2H<sub>2</sub>O), bisphenol A bis(3-chloro-2-hydroxypropyl) ether (BADGE·2HCl), bisphenol F diglycidyl ether (BFDGE), bisphenol F bis(2,3-dihydroxypropyl) ether (BFDGE·2H<sub>2</sub>O) 및 bisphenol F bis(3-chloro-2-hydroxypropyl) ether (BFDGE·2HCl)를 사용하였으며, 용매로는 Merck (Darmstadt, Germany)의 methanol (gradient grade for liquid chromatography, 99.9%)를 사용하였다. 용출용매로는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)의 acetic acid (ACS reagent, 99.7%)와 Merck (Darmstadt, Germany)의 ethanol (gradient grade for liquid chromatography 99.9%) 및 *n*-heptane (gradient grade for liquid chromatography 99.3%)를 사용하였고, 증류수는 Mili-Q ultrapure water purification system (Milipore Co., MA, USA)에 의해 18.2 MΩ 수준으로 정제된 증류수를 사용하였다.

### 분석조건

분석에 사용된 기기는 Shiseido (Tokyo, Japan)사의 액체 크로마토그래피/형광검출기 Nanospace 3213 SI-2 모델을 사용하였다. 형광검출기 조건은 여기파장 275 nm, 형광파장 300 nm로 설정하였고, 자세한 분석조건은 Table 1에 요약하였다.

### 표준용액 및 시액의 조제

BPA, phenol, *p*-*tert*-butylphenol, BAGDGE, BAGDGE·2H<sub>2</sub>O, BADGE·2HCl, BFGDGE, BFGDGE·2H<sub>2</sub>O 및 BFDGE·2HCl을 각각 10 mg을 정밀히 달아 메탄올에 녹여 100 mL로 한 액을 혼합표준원액으로 하였다. 표준용액은 혼합표준원액에 메탄올을 가하여 20~1,000 μg/L가 되도록 제조하였다.

### 시험용액의 조제

시료는 증류수를 이용해 세척한 후 실온에서 자연건조하였다. 용출시험용액의 제조는 현행 식품용 기구 및 용

기·포장 공전<sup>19)</sup>에 따라 식품유사용매로 물, 4% 초산, *n*-heptane을 사용하였고, 주류의 경우 주류의 함량에 따라 20% 또는 50% 에탄올을 선택하게 되어 있으나 본 연구에서는 더 가혹한 조건인 50% 에탄올을 선택하였다. 물, 4% 초산 및 50% 에탄올의 경우 액체를 넣었을 때 넘쳐 흐르는 면으로부터 시료 면을 따라 5 mm 아래까지 액을 채워 시계접시로 덮은 후 60°C와 95°C에서 각각 30분간 방치한 액을 시험용액으로 하였고, *n*-heptane의 경우 25°C를 유지하면서 1시간 방치한 액을 시험용액으로 하였다.

또한 금속 캔은 저장성이 우수하여 식품을 장기간 보관하는 특징이 있어 식품유사용매를 채운 후 온도조건을 다르게 하여 90일간 보관하며 이행량의 변화를 측정하였다. 실험에 사용된 금속 캔은 음료용 캔, 식품용 캔 및 주류용 캔을 대상으로 하여 식품유사용매로 물, 4% 초산, *n*-heptane 및 20% 에탄올을 사용하였다. 각 종류별 캔은 동일한 시료 여러 개를 사용하여 온도 및 보관기간별로 실험에 사용하였다. 유통되는 금속 캔의 경우 보관 상태는 냉장, 실온 및 온장고 보관으로 나눌 수 있어 온도조건은 물과 4% 초산의 경우 4°C, 25°C 및 60°C로 하였고, 장기용출 실험 시 용출용매의 증발량을 감안하여 20% 에탄올과 *n*-heptane의 경우 4°C와 25°C로 하였다. 측정 기간은 10일 간격으로 하여 총 10회 측정 하였다.

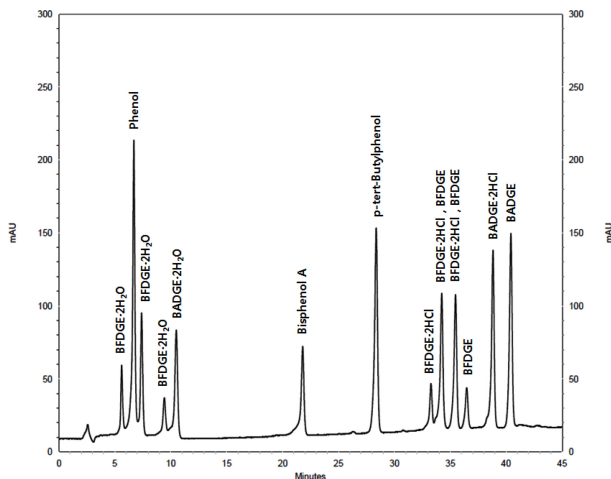
## Results and Discussion

### 직선성, 검출 및 정량한계

BPA와 BPA 관련물질 총 9종의 화합물들은 Fig. 1과 같이 동시에 분리가 가능하였다. BFDGE, BFDGE·2H<sub>2</sub>O 및 BFDGE·2HCl은 크로마토그램에서 각각 3개의 피크로 분리되어 나타나며, 특히 BFDGE·2HCl과 BFDGE는 일부 피크가 서로 겹치지만 머무름 시간에 차이가 있어 정성이 가능하고, 필요시 정량을 위해 각각의 개별 표준물질을 측정하였다. 표준용액의 검량선은 20~1,000 μg/L의 농도 범위에서 작성하였으며, 검량선의 상관관계수값 (R<sup>2</sup>)은 각각 0.995 이상으로 확인되었다(Table 2). 검출한계 및 정량한계를 측정하기 위해 검출한계로 추정되는 농도의 표준물질을 바탕 시료에 소량 첨가한 5개의 시료를 분석한 후 측정결과에 대한 표준편차(σ)와 검량선에서의 기울기(S)를 사용하여 검출한계와 정량한계를(3 × σ)/S 및 (10 × σ)/S의 수준에서 결정하였다. 9개의 BPA 관련물질들의 검출한계는 0.19~6.90 μg/L, 정량한계는 0.59~20.90 μg/L 수준(Table 2)이었으며, Cabado 등<sup>4)</sup>의 BADGE와 BFDGE의 HPLC/FLD 정량한계 값이 각각 3.4 및 2.4 μg/L로 보고된 결과와 유사한 수준이었다.

### 회수율 및 재현성

회수율 및 재현성은 국제적으로 통용되는 AOAC 시험



**Fig. 1.** Chromatogram of BPA related standards (5 mg/L for 9 compounds, respectively).

**Table 2.** The linearity, the limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) of BPA related compounds

Analyte	R <sup>2</sup>	LOD (μg/L)	LOQ (μg/L)
BPA	0.998	2.23	6.77
Phenol	0.999	0.19	0.59
<i>p</i> -tert-butyl phenol	1.000	0.57	1.74
BADGE	0.995	1.15	3.48
BADGE·2HCl	1.000	0.81	2.44
BADGE·2H <sub>2</sub> O	1.000	0.32	0.97
BFDGE	0.998	3.03	9.19
BFDGE·2HCl	1.000	1.35	4.11
BFDGE·2H <sub>2</sub> O	0.999	6.90	20.90

법 검증 가이드라인<sup>20)</sup>을 참고하여 유효성을 검증하였다. 회수율 시험을 위해 식품유사용매 중 물을 금속 캔 시료에 채워 농도가 각각 20, 400, 1,000 μg/L가 되도록 표준용액을 첨가한 후 60°C에서 30분간 방치한 후 측정하였다.

**Table 3.** Recovery and precision of BPA related compounds in aqueous food simulant from metal food cans

Analyte	Spiked level (μg/L)			RSD (%)	
	20	400	1000	Intra-day	Inter-day
BPA	109.75 ± 0.55 <sup>1)</sup>	91.73 ± 0.67	81.88 ± 1.24	0.92	5.00
Phenol	120.18 ± 1.93	98.16 ± 1.12	90.10 ± 0.81	1.22	3.04
<i>p</i> -tert-butyl phenol	115.36 ± 1.22	96.92 ± 1.13	93.90 ± 1.59	1.55	3.15
BADGE	119.17 ± 1.46	97.79 ± 1.00	82.52 ± 2.96	1.95	2.23
BADGE·2HCl	105.25 ± 0.37	92.90 ± 1.18	85.37 ± 0.46	0.72	1.25
BADGE·2H <sub>2</sub> O	97.34 ± 0.22	88.03 ± 2.58	86.62 ± 5.10	1.15	2.88
BFDGE	97.60 ± 0.52	84.24 ± 0.24	87.40 ± 1.00	0.65	1.93
BFDGE·2HCl	118.60 ± 0.28	96.99 ± 0.97	92.06 ± 1.22	0.85	0.85
BFDGE·2H <sub>2</sub> O	126.31 ± 0.46	95.92 ± 2.88	95.79 ± 0.23	1.20	0.65

<sup>1)</sup> Average recovery (%) ± standard deviation (n = 3)

첨가한 농도 대비 측정된 농도를 계산하여 회수율을 구하였으며 81.88~126.31%로 나타났다. 일내(intra-day) 정밀도는 하루 동안 3번 반복하여 얻은 회수율의 표준편차를 평균치로 나눈 상대표준편차(RSD%)로 0.65~1.95%의 분포를 보였고, 일간(inter-day) 정밀도는 3일간 반복하여 얻은 회수율의 표준편차를 평균치로 나눈 상대표준편차(RSD%)로 0.65~5.00%로 나타났다(Table 3). 회수율 및 재현성 결과는 BFDGE·2H<sub>2</sub>O 저농도 회수율 결과를 제외하면 AOAC 시험법 검증 가이드라인에서 제시하고 있는 분석물의 농도가 10 μg/kg일 때 회수율 70~125%, 일내 상대표준편차 15%에 부합하는 결과임을 확인 할 수 있었다. BFDGE·2H<sub>2</sub>O의 경우 피크가 3개로 분리되고, 인접한 다른 물질의 피크로 인해 정량분석 시 영향을 받은 것으로 보인다.

### 측정불확도

EURACHEM<sup>21)</sup>과 GUM<sup>22)</sup>에 근거하여 BPA를 비롯하여 9개의 비스페놀 관련물질들에 대한 측정불확도 모델 관계식을 설정하고, 각각의 불확도 요인들로부터 불확도를 추정하였다. 분석법에 대한 측정불확도를 산출하기 위하여 불확도 인자를 검토한 후, 요인별 표준불확도 및 자유도 계산을 통해 합성불확도를 구하였다. 불확도 요인은 크게 시료전처리, 표준용액제조, 회수율 및 검량선으로 나누어 각각의 상대불확도와 자유도를 구하였다. 합성표준불확도는 불확도 전파의 법칙에 따라 여러개의 다른 입력량으로부터 구해진 표준불확도를 합성하였으며, 유효자유도는 합성표준불확도의 유효자유도를 Welch-Satterthwaite식으로 구한 후 포함인자(*k*)를 산출하였다. 확장불확도는 산출된 합성표준불확도에 약 95% 신뢰수준에 해당하는 포함인자를 곱하여 산출하였다. 산출된 확장불확도는 Table 4에 나타내었으며, 확장불확도는 측정값의 약 4.1~9.8% 수준으로 나타났다. 불확도 인자의 상대기여도가 최종 실험값에 미치는 영향은 시료의 전처리가 8~19%로 가장 작게 나타났고, 회수율이 1~23%, 표준용액의 조제 12~46%였고,

**Table 4.** Results and uncertainties of BPA related compounds in metal food cans

Analyte	Concentration (mg/L)	Combined standard uncertainty (u)	Coverage factor (k)	Expanded uncertainty (mg/L) <sup>1)</sup>
Phenol	0.40	0.012	2.11	0.03
<i>p</i> - <i>tert</i> -butyl phenol	0.39	0.008	2.08	0.02
BPA	0.42	0.014	2.11	0.03
BADGE	0.40	0.01	2.07	0.04
BADGE·2H <sub>2</sub> O	0.40	0.012	2.02	0.03
BADGE·2HCl	0.41	0.009	1.97	0.02
BFDGE	0.42	0.020	2.02	0.05
BFDGE·2H <sub>2</sub> O	0.38	0.015	1.98	0.03
BFDGE·2HCl	0.39	0.010	2.00	0.03

<sup>1)</sup> Basis of 95% confidence

검량선에서 28~58%로 가장 크게 나타났다.

#### 식품용 금속 캔으로부터 이행량 모니터링 결과

23종류의 식품용 금속 캔 총 161건에 대해 BPA를 비롯하여 9개의 비스페놀 관련 물질들을 측정하였다. 60°C에서 30분간 용출한 결과 물, 4% 초산, 50% 에탄올 및 25°C에서 1시간 용출한 결과 *n*-heptane에서 9종의 BPA 관련 물질들은 모두 불검출이었다. 그러나 95°C에서 30분간 용출한 결과 4% 초산을 사용한 경우 1개의 식품용 캔 시료에서 BPA가 7.04 µg/L, phenol이 1.53 µg/L 검출되었다. 50% 에탄올을 사용한 경우 주류용 및 식품용 캔 등 5개의 시료에서 BPA가 7.84~10.77 µg/L 범위에서 검출되었고, 검출평균은 8.60 µg/L이었다. Phenol은 주류용 및 식품용 캔 등 4개의 시료에서 0.76~2.35 µg/L 범위에서 검출되었고, 검출평균은 1.53 µg/L로 정량한계 이하의 수준으로 검출되었다(Table 5). 이러한 결과는 Jordakova 등<sup>15)</sup>의 연구 결과 15개의 캔 시료에 아세트니트릴, 10% 에탄올 및 물을 사용하여 25°C에서 24시간 용출한 결과 BPA는 불검출~3,400 µg/L, BADGE는 불검출~36,700 µg/L 및 BFDGE는 불검출~1,300 µg/L 수준으로 검출되었다는 보고나, Goodson 등<sup>12)</sup>의 연구결과 빈 금속 캔에 식품유사용매로 10% 에탄올을 채운 후 40°C에서 9개월 동안 보관했을 때 BPA가 평균 68.3 µg/L 검출되었다는 결과와 비교해 용출 조건은

달랐지만 매우 낮은 수준임을 확인하였다.

#### 보관기간 및 온도조건에 따른 이행량 결과

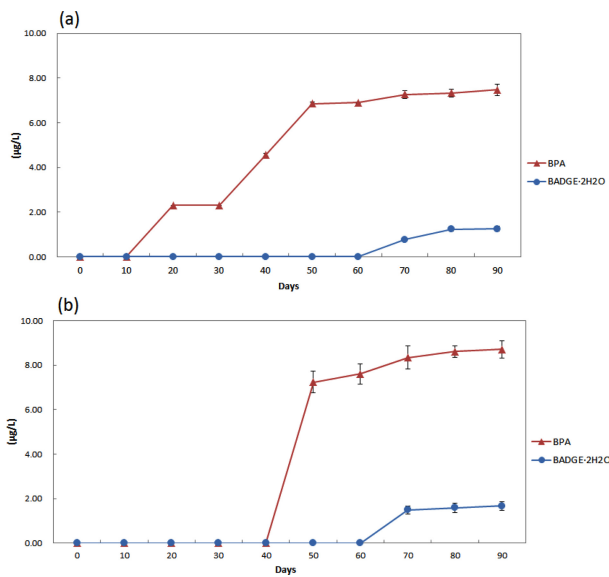
식품용 캔은 저장성이 우수하여 내용물을 장기간 보관할 수 있는 특징이 있다. 따라서 식품유사용매를 채운 후 온도조건을 다르게 하여 BPA 등 9개의 BPA 관련물질들의 이행량을 90일 동안 측정하였다. 유통되는 식품용 캔의 경우 보관 상태는 냉장, 실온 및 온장고 보관으로 나눌 수 있어 온도조건은 4°C, 25°C 및 60°C로 설정하였고, 보관기간은 최대 90일로 10일 간격으로 총 10회 분석하였다. 온도조건이 4°C 및 25°C인 경우 90일 동안 4가지 식품유사용매(물, 4% 초산, 20% 에탄올 및 *n*-heptane)에서 BPA를 비롯하여 9종의 BPA 관련물질들은 검출되지 않았다. 또한 온도조건이 60°C일 때에도 식품유사용매로 20% 에탄올과 *n*-heptane을 사용한 경우 BPA를 비롯하여 9종의 관련물질들은 모두 불검출이었다. 식품유사용매로 물과 4% 초산을 사용한 경우에는 BPA와 BADGE·2H<sub>2</sub>O가 미량 검출되었다(Fig. 2). 물을 식품유사용매로 사용했을 때 BPA는 보관기간이 20일부터 평균 2.30 µg/L 수준으로 검출되어 50일에 6.86 µg/L까지 증가하였고, 이후 90일까지 7.48 µg/L로 검출되며 약하게 증가하는 경향을 보였으나, 검출수준은 BPA의 정량한계 값인 6.77 µg/L 수준으로 매우 낮았다. BADGE·2H<sub>2</sub>O는 보관기간이 70일부터 평균 0.77 µg/L 수준으로 검출되어 90일까지 1.25 µg/L로 약하게 증가하는 경향을 나타내었으나, 검출수준은 BADGE·2H<sub>2</sub>O의 정량한계 값인 0.97 µg/L 수준이었다. 식품유사용매로 4% 초산을 사용한 경우 BPA는 보관기간이 50일부터 평균 7.24 µg/L 수준으로 검출되었고, 90일까지 8.72 µg/L로 증가하는 경향을 보였다. BADGE도 보관기간이 50일부터 평균 1.07 µg/L 수준으로 검출되어 90일까지 1.67 µg/L로 증가하는 경향을 보였으나, BPA와 BADGE·2H<sub>2</sub>O의 검출량은 정량한계 수준이었다. 이러한 결과는 Munguía-lópez 등<sup>13)</sup>이 에폭시 수지로 코팅된 식품용 캔에 식품유사용매

**Table 5.** BPA and phenol migration from metal cans into food simulants at 95°C for 30 min

	4% acetic acid		50% ethanol	
	D/A <sup>1)</sup>	Concentration (µg/L)	D/A	Concentration (µg/L)
BPA	1/23	7.04	5/23	7.84~10.77 (8.60) <sup>2)</sup>
phenol	1/23	1.53	4/23	0.76~2.35 (1.53)

<sup>1)</sup>The number of detected (D) / analysed samples (A)

<sup>2)</sup>Min~Max (Mean)



**Fig. 2.** BPA and BADGE·2H<sub>2</sub>O migration from metal cans into food simulants (a) deionized water (b) 4% acetic acid at 60°C analysed for 0~90 days.

로 해바라기유를 채워 실링한 후 살균처리(111°C에서 135분간 가열)해서 25°C에서 최대 360일 동안 용출한 결과 BPA가 처음 54.3 µg/L에서 138.2 µg/L로 증가하였고, Lin 등<sup>23)</sup>은 식품용 캔에서 식품유사용매로 식용유를 사용하여 55°C에서 45일간 용출한 경우 BPA가 2.2 µg/L에서 7.5 µg/L로 증가하였다고 보고한 결과와 유사하거나 더 낮은 수준이었다. 또한 Cabado 등<sup>4)</sup>은 해산물 캔 식품을 20°C와 30°C에서 6, 12, 18개월 동안 보관하며 BADGE와 BFDGE의 이행량을 측정된 결과 BFDGE는 저장기간이 길어질수록 이행량도 증가했으나, BADGE는 저장기간과 이행량 사이에 유의한 차이는 없었고, 저장온도(20°C와 30°C)와 이행량 사이에도 유의한 차이는 없다고 보고하였으며, 이는 본 연구결과와 유사하였다.

### Acknowledgement

본 연구는 2014년도 식품의약품안전처 연구개발사업의 연구비지원(14161MFDS015)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 국문요약

식품용 금속 캔의 내면 코팅에 사용되는 에폭시 수지로부터 용출되어 식품으로 이행될 수 있는 BPA, phenol, *p*-tert-butylphenol과 BADGE, BFDGE 및 그 가수분해산물과 염화물 등 총 9종의 비스페놀 관련물질들을 HPLC/FLD를 사용하여 동시 분석하는 방법을 확립하여 검량선 및 회수율을 검토하고 식품유사용매로의 이행량을 조사하였다.

23종류의 식품용 금속 캔 총 161건을 대상으로 60°C에서 30분간 용출한 결과 물, 4% 초산, 50% 에탄올 및 *n*-heptane에서 전부 불검출이었다. 95°C에서 30분간 용출한 결과는 식품유사용매로 4% 초산과 50% 에탄올을 사용한 경우 BPA는 불검출~10.77 µg/L, phenol은 불검출~2.35 µg/L 검출되어 정량한계 수준이었으며, 국내 용출규격인 600 µg/L에 비해 매우 낮은 수준임을 확인하였다. 또한 금속 캔은 저장성이 우수하여 식품을 장기간 보관하는 특징이 있어 보관기간(0~90일) 및 온도조건(4, 25, 60°C)에 따른 BPA 등 9개의 BPA 관련물질들의 이행량의 변화를 측정하였다. 온도조건이 4°C 및 25°C인 경우 90일 동안 모든 식품유사용매에서 BPA를 비롯하여 9종의 BPA 관련물질들은 검출되지 않았다. 식품유사용매로 물과 4% 초산을 사용하여 60°C의 온도에서 90일간 저장한 경우 BPA와 BADGE·2H<sub>2</sub>O는 시간이 지남에 따라 약하게 증가하는 경향을 보였으나, 이행량이 70일 이후부터 급격한 증가 없이 대체로 유지되는 수준이었고, 검출값 또한 정량한계 수준으로 매우 낮게 나타났다. 따라서 식품용 금속 캔으로부터 BPA를 비롯한 관련 물질들의 이행량은 안전한 수준으로 관리되고 있음을 알 수 있었다.

### References

- Kim H.Y., Lee J.S., Cho M.J., Yang J.Y., Baek J.Y., Cheong S.Y., Choi S.H., Kim Y.S. and Choi J.C.: 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. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **42**, 8-13 (2010).
- Kang K.M., Lim H.Y., Shin H.S.: Sample preparation for quantitative determination of bisphenols in canned beverages coated with epoxy by RP-HPLC. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **32**, 1029-1034 (2000).
- (European Food Safety Authority) EFSA: Opinion of the scientific panel on food additives, flavorings, processing aids and materials in contact with food (AFC) on a request from the commission related to 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane bis(2,3-epoxypropyl)ether (Bisphenol A diglycidyl ether, BADGE). *EFSA Journal*, **86**, 1-40 (2004).
- Cabado A.G., Aldea S., Porro C., Ojea G., Lago J., Sobrado, C. and Vieties J.M.: Migration of BADGE (bisphenol A diglycidyl-ether) and BFDGE (bisphenol F diglycidyl-ether) in canned seafood. *Food Chem. Toxicol.*, **46**, 1674-1680 (2008).
- Bils J.E., White K.D., McNeal T.P., Begley T.H.: Determination of the diglycidyl ether of bisphenol A and its derivatives in canned foods. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 1965-1969 (1999).
- Simoneau C., Theobald A., Hannaert P., Roncari P., Roncari A., Rudolph T., Auklam E.: Monitoring of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) in canned fish in oil. *Food Addit. Contam.*, **16**, 189-195 (1999).
- Summerfield W., Goodson A., Cooper I.: Survey of bisphe-

- nol A diglycidyl ether (BADGE) in Canned Food. *Food Addit. Contam.*, **15**, 818-830 (1998).
8. Kawamura Y., Sano H., Yamada T.: Migration of bisphenol A from can coatings to drinks. *J. Food Hyg. Saf.*, **20**, 1-8 (1999).
  9. Bilal J.E., McNeal T.H.: Determination of bisphenol A migration from epoxy can coating to infant formula liquid concentrates. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 1965-1970 (1999).
  10. Sharman M., Honeybone C.A., Jickells S.M., 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).
  11. Gallo P., Pisciotto I.D.M., Esposito F., Fasano E., Scognamiglio G., Mita G.D., Cirillo T.: Determination of BPA, BPF, BADGE and BFDGE in canned energy drinks by molecularly imprinted polymer cleaning up and UPLC with fluorescence detection. *Food Chem.*, **220**, 406-412 (2017).
  12. Goodson A., Robin H., Summerfield W. and Cooper I.: Migration of bisphenol A from can coatings-effects of damage, storage conditions and heating. *Food Addit. Contam.*, **21**, 1015-1026 (2004).
  13. Munguía-lópez E.M., Gerardo-lugo S., Peralta E., Bolumen S., Soto-valdez H.: Migration of bisphenol A (BPA) from can coatings into a fatty-food simulant and tuna fish. *Food Addit. Contam.*, **22**, 892-898 (2005).
  14. Inoue K., Murayama S., Takeba K., Yoshimura Y., Nakazawa H.: Contamination of xenoestrogens bisphenol A and F in honey: safety assessment and analytical method of these compounds in honey. *J. Food Compos. Anal.*, **16**, 497-506 (2003).
  15. Jordákoá I., Dobiáš J., Voldřich M., Poustka J.: Determination of bisphenol A, bisphenol F, bisphenol A diglycidyl ether and bisphenol F diglycidyl ether migrated from food cans using gas chromatography-mass spectrometry. *Czech J. Food Sci.*, **21**, 85-90 (2003).
  16. Krishnan A., Stathis P., Permeth S., Tokes L., Feldman D. Bisphenol A: An estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. *Endocrinology*, **132**, 2279-2286 (1993).
  17. Ballesteros-Gómez A., Rubio S., Pérez-Bendito D.: Analytical methods for the determination of bisphenol A in food. *J. Chromatogr. A*, **1216**, 449-469 (2009).
  18. (European Food Safety Authority) EFSA: Scientific opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs. *EFSA Journal*, **13**, 3978 (2015).
  19. (Ministry of Food and Drug Safety) MFDS, Standards and specification for food utensils, containers and packages. MFDS (2013).
  20. AOAC INTERNATIONAL: Guidelines for dietary supplements and botanicals, AOAC Official methods of analysis, 19<sup>th</sup> Ed., AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg, MD, Appendix K (2012).
  21. Ellison S.L.R., Roesslein M.L., Williams A.: Quantifying uncertainty in analytical measurement, EURACHEM, 32-94 (2000).
  22. Guide to the expression of uncertainty in measurement, International Organization for Standardization (ISO) (1995).
  23. Lin N., Zou Y., Zhang H.: Kinetic migration studies of bisphenol-A-related compounds from can coatings into food simulant and oily foods, *Eur. Food Res. Technol.*, **237**, 1009-1019 (2013).