

시판 젖병 중의 bisphenol-A 함량과 용출조건에 관한 연구

添加物検査팀

李聖得 · 金郁希 · 金泰郎 · 柳寅實 · 韓商運

A study on contents and extraction condition for bisphenol-A of baby bottles in the market

Food Additives Inspection Team

Sung-Deuk Lee, Ouk-Hee Kim, Tae-Rang Kim, In-Sil Yu, and Sang-Un Han

Abstract

The ten baby bottles of polycarbonate were analyzed the contents of bisphenol-A in itself and extracted to simulants to the temperature and the time.

The results were as follows :

1. The contents of bisphenol-A in material were in the range of 23.9~48.4mg/kg.
2. As the time and the temperature were increasing, the extracted contents of bisphenol-A were increased.
3. The extracted contents of bisphenol-A were in the range of 0.0~0.2 μ g/l to 0.5hour, 0.1~0.6 μ g/l to 2hours, 0.2~1.2 μ g/l to 4hours, 0.2~1.5 μ g/l to 6hours at 60 $^{\circ}$ C and 0.0~0.9 μ g/l to 0.5hour, 0.3~1.1 μ g/l to 2hours, 0.5~1.7 μ g/l to 4hours, 0.8~2.7 μ g/l to 6 hours at 95 $^{\circ}$ C in water simulant.
4. The extracted contents of bisphenol-A were in the range of 0.0~0.4 μ g/l to 0.5hour, 0.1~0.7 μ g/l to 2hours, 0.2~1.8 μ g/l to 4hours, 0.5~2.5 μ g/l to 6hours at 60 $^{\circ}$ C and 0.0~1.0 μ g/l to 0.5hour, 0.4~2.1 μ g/l to 2hours, 0.7~3.3 μ g/l to 4hours, 0.9~3.5 μ g/l to 6 hours at 95 $^{\circ}$ C 4% acetic acid simulant.
5. The extracted contents of bisphenol-A were in the range of 0.1~0.8 μ g/l to 0.5hour, 0.2~1.3 μ g/l to 2hours, 0.4~2.0 μ g/l to 4hours, 0.8~2.3 μ g/l to 6 hours at 60 $^{\circ}$ C and 0.0~1.7 μ g/l to 0.5hour, 0.7~2.5 μ g/l to 2hours, 1.4~3.3 μ g/l to 4hours, 1.9~3.5 μ g/l to 6 hours at 95 $^{\circ}$ C, 10% alcohol simulant.
6. All samples were passed for hygienic standard of extraction and material.

서 론

우리가 널리 사용하는 살충제, 합성수지, 도료 등 수많은 화학적 합성물질들의 개발은 생활에 많은 편익을 가져왔으나, 그동안 가리워져 있었던 유해한 측면들이 오존층 파괴, 지구온난화 등 환경오염의 문제와 함께 대두되기 시작했다.

많은 화학물질 중에서 내분비계 장애물질이라고 추측되는 화학적 합성물질들은 수질이나 토양에 잔존하여 먹이사슬을 통해 사람의 체내에 축적되어 생체내의 호르몬과 수용체의 상호작용을 저해하고 기능을 억제하여 면역체계나 생식능력 등을 저하시키는 작용을 하는 것으로 알려져 있으며, 세계 각국에서는 내분비계 장애물질에 대한 연구와 조사가 진행되고 있다. 특히 bisphenol-A는 여성호르몬인 에스트로젠과 같은 효과가 있는 것으로 알려져 있어 내분비계 장애물질로서 추측되고 있다.¹⁾

유럽 등²⁾은 bisphenol-A에 대한 1일 허용 섭취량을 0.05mg/kg B.W/day로 설정하고 있고 전이한계를 3mg/kg으로 규정하고 있다. 우리나라에서도 polycarbonate재질에 대하여 식품공전상에 기준과 규격이 1999년에 새로 설정되어 bisphenol-A의 함량을 재질시험에서 500mg/kg이하, 용출시험에서는 2.5mg/l 이하로 규정하고 있다.³⁾

한편 polycarbonate재질은 경량성, 견고성, 화학적 안전성, 광학적 투명성, 열적 안전성, 전기적 저항성 등 입체적인 안전성을 가지고 있어⁴⁾, 유아용 젖병의 소재로 사용되고 있다. 이러한 장점에도 불구하고 제조공정상의 결함으로 젖병재질에서 미반응물질인 bisphenol-A가 존재하거나, 고온에서 사용시 용출될 수 있는 가능성이 있다.

본 조사에서는 시중에서 판매되고 있는 젖병을 구입

하여 재질에서의 bisphenol-A 함량과 용출용매와 용출온도가 bisphenol-A의 용출에 미치는 영향을 조사한 결과를 보고한다.

재료 및 방법

1. 재료

시판되는 polycarbonate재질로 된 젖병 10건(A, B, C, D, E, F, G, H, I, J사)을 양재동 시장에서 1999년 5월에 구입하여 시험대상으로 하였다.

2. 시약

4,4-Isopropylidene-Diphenol (Acros, USA), Dichloromethane (Cica, Japan), Aceton (Junsei, Japan), Acetonitril (Junsei, Japan)은 특급을 사용하였다.

3. 재질시험 및 용출시험

1) 재질시험

기구 및 용기, 포장의 기준 및 규격³⁾에 명시된 방법을 이용하여 polycarbonate 재질로 된 젖병 10개(A-J)로부터 각각 1g씩을 5×5mm정도로 자르고, 디클로로메탄에 용해시킨 후, 아세톤으로 중합체를 석출시킨 다음 원심분리하여 농축, 여과 후 아세토니트릴로 정용 후 bisphenol-A 분석용 시험용액으로 하였다.

2) 용출조건

시료를 5×5cm²의 크기로 절단하여 용기에 넣은 후 1cm³ 당 2ml의 비율로 물, 4% 초산용액, 10% 알콜용액을 각각 simulants로 사용하였으며, 수욕 중 용출온도는 60℃와 95℃로 설정하고 용출시간을 30분, 2시간, 4시간, 6시간 용출하였으며, 별도로 원형 용기시

Table 1. The ratio of simulant to surface area

Case	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Tested Bottle(company)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Simulant(ml)	250	130	250	130	320	250	250	250	250	250
Surface area(cm ²)	160	82	160	82	188	160	160	160	160	160
Ratio*	1.6	1.6	1.6	1.6	1.7	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6

*Ratio = Simulant / Surface

료의 표선까지 각 simulants를 넣은 후 동일한 방법으로 용출하여 시험용액으로 하였다. 원형 용기시료의 표선까지 넣은 각 simulant와 표면적의 비율은 표1과 같다

4. 분석방법

형광검출기가 장착된 HPLC를 이용하여 검출파장은 Ex 225nm, Em 310nm로 하였으며, 이동상을 물:아세토니트릴=50:50으로 하였고, 유속 1.0ml/min 상태에서 시험용액 20 μ l을 주입하였다.

5. 기기 및 장치

- High Performance Liquid Chromatograph (Spectraphysics, USA)
- Column (u-Bondapak C-18 : 3.9 \times 300mm, Waters, USA)
- Stirrer (Fisher, USA)
- 원심분리기(Hanil. Science Co, 한국)

결과 및 고찰

본 조사에서는 시판되는 polycarbonate재질의 컵병을 구입하여 재질에 함유되어 있는 bisphenol-A의 함량과 simulants를 사용하여 용출 시간과 온도 조건을 설정한 후 재질에서 simulants로 이행되는 bisphenol-A의 함량을 분석하였다.

1. 컵병별 bisphenol-A의 용출량(재질시험)

재질에 함유되어 있는 bisphenol-A의 함량은 표2와 같다.

표2, 그림1에서와 같이 재질시험에서는 전체 시료에서 bisphenol-A가 23.9ppm에서 48.4ppm의 범위로 검출되어 시료별로 2배 이상의 차이가 있었다. Biles 등⁵⁾은 컵병에서 7~46ppm, Katrina 등⁶⁾은 18~139ppm의 범위로 보고하였는데, 본 조사는 Biles 등

의 보고와 비슷한 것으로 나타났으며 Gachter 등⁷⁾은 시료별로 함량의 차이가 있는 것은 원료의 상태나 가공과정의 차이에서 나타난 것으로 보고한 바 있다.

2. 용출용매와 용출온도가 컵병에서 bisphenol-A의 용출에 미치는 영향

Simulants는^{3,8,11)} pH 7.0의 물, pH 2.8의 4% 초산용액, pH 7.0의 10% 알콜용액을 사용하였으며 온도별, 시간별 용출조건의 차이를 분석하기 위하여 100 $^{\circ}$ C 이하의 온도에 노출되는 경우 60 $^{\circ}$ C에서, 100 $^{\circ}$ C 이상의 온도에 노출되는 경우 95 $^{\circ}$ C로 설정하였으며, 용출시간은 0.5시간, 2시간, 4시간, 6시간을 설정하였다.

용출시험 결과 각 simulants와 온도별로 차이는 있지만 30분 경과시에는 일부 시료에만 bisphenol-A가 검출되었고, 2시간 경과후부터는 전체 시료에서 검출되었다.

1) 물

① 60 $^{\circ}$ C

물로 용출한 결과는 표3과 같다.

표3에서 보면 30분 경과후 10개의 시료 중 1개의 시료에서만 0.2 μ g/l 가 검출되었을뿐 나머지 시료에서는 전혀 검출되지 않았으며, 2시간 경과후는 0.1~0.6 μ g/l, 평균 0.3 \pm 0.1 μ g/l 로 모든 시료에서 검출

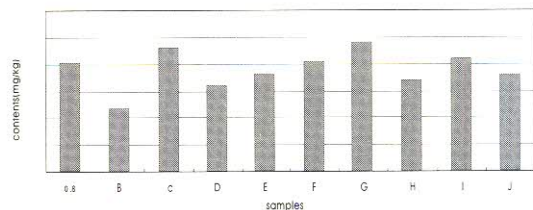


Fig. 1. The contents of bisphenol-A of samples in material.

Table 2. The contents of bisphenol-A

(mg/kg)

Tested Bottle	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	Mean \pm SD
Content	40.4	23.9	46.8	32.2	36.9	40.9	48.4	33.7	41.5	36.2	38.1 \pm 6.8

되었고, 4시간 경과후는 $0.2\sim 1.2\mu\text{g}/\text{l}$, 평균 $0.5\pm 0.2\sim 0.5\pm 0.3\mu\text{g}/\text{l}$ 로 2시간 경과후 보다 용출되는 양은 증가했으나 용출 증가율은 약간 감소했으며, 6시간 경과후는 $0.2\sim 1.5\mu\text{g}/\text{l}$, 평균 $0.6\pm 0.3\mu\text{g}/\text{l}$ 의 범위로 검출되었으나 용출 증가율은 4시간 경과후 보다 적게 나타났다. 시료별, 시간별 변화를 보면 30분 경과후 최소는 $0.0\mu\text{g}/\text{l}$, 최대는 $0.2\mu\text{g}/\text{l}$ 였으며, 2시간 경과후 최소는 1번 시료로 $0.1\mu\text{g}/\text{l}$, 최대는 2번 시료로 $0.6\mu\text{g}/\text{l}$ 가 검출되어 6배, 4시간 경과후 최소는 7번 시료로 $0.2\mu\text{g}/\text{l}$, 최대는 3번 시료로 $1.2\mu\text{g}/\text{l}$ 가 검출되어 6배, 6시간 경과후 최소는 7번 시료로 $0.2\mu\text{g}/\text{l}$, 최대는 3번 시료로 $1.5\mu\text{g}/\text{l}$ 가 검출되어 7.5배의 차이가 나타났다. 그림2에서와 같이 평균적으로 보면 절단하여 용출한 시료와 원형 용기 그대로 용

출한 시료에서 약간의 표준편차가 있었지만 시간별로 용출된 추이는 같았으며 2시간 경과후는 시간별 증가율이 감소하는 것으로 나타났다.

② 95℃

물로 용출한 결과는 표4와 같다.

표4에서 보면 30분 경과후 10개의 시료 중 3개의 시료에서 검출되었으며, 검출된 시료의 농도 범위는 $0.2\sim 0.9\mu\text{g}/\text{l}$ 이고 평균 $0.1\pm 0.2\sim 0.1\pm 0.3\mu\text{g}/\text{l}$ 의 범위로 검출되었으며, 2시간 경과후는 $0.3\sim 1.1\mu\text{g}/\text{l}$, 평균 $0.6\pm 0.3\mu\text{g}/\text{l}$ 의 범위로 모든 시료에서 검출되었고, 4시간 경과후는 $0.5\sim 1.7\mu\text{g}/\text{l}$, 평균 $1.0\pm 0.4\sim 1.1\pm 0.4\mu\text{g}/\text{l}$, 6시간 경과후는 $0.8\sim 2.7\mu\text{g}/\text{l}$, 평균 $1.6\pm 0.6\sim 1.7\pm 0.7\mu\text{g}/\text{l}$ 의 범위로 나타났다.

60℃에서와 같이 시간이 경과할수록 용출되는 양은 증가했고, 전체 용출시간동안 60℃ 보다 95℃에서 2~2.7배 정도 많이 용출되었다.

시료별, 시간별 변화를 보면 30분 경과후 최소는 $0.0\mu\text{g}/\text{l}$, 최대 $0.9\mu\text{g}/\text{l}$ 로 차이가 있었으며, 2시간 경과후 최소는 8번 시료로 $0.3\mu\text{g}/\text{l}$, 최대는 5번 시료로 $1.1\mu\text{g}/\text{l}$ 가 검출되어 3.7배, 4시간 경과후 최소는 7번 시료로 $0.5\mu\text{g}/\text{l}$, 최대는 4번 시료로 $1.7\mu\text{g}/\text{l}$ 가 검출되어 3.4배, 6시간 경과후 최소는 8번 시료로 $0.8\mu\text{g}/\text{l}$, 최대는 2번 시료에서 $2.7\mu\text{g}/\text{l}$ 가 검출되어 3.4배의 차이가 있었다.

그림3에서와 같이 평균적으로 보면 절단하여 용출한 시료와 원형 용기 그대로 용출한 시료 농도의 차이는 2

Table 3. Bisphenol-A contents($\mu\text{g}/\text{l}$) extracted by water simulant at 60℃

Case		60℃			
		0.5hour	2hour	4hour	6hour
1	P	0.0	0.2	0.4	0.5
	S	0.0	0.1	0.4	0.5
2	P	0.0	0.6	0.6	0.6
	S	0.0	0.5	0.6	0.6
3	P	0.0	0.3	1.2	1.5
	S	0.0	0.3	1.1	1.4
4	P	0.2	0.4	0.5	0.6
	S	0.2	0.2	0.5	0.6
5	P	0.0	0.4	0.6	0.7
	S	0.0	0.3	0.5	0.7
6	P	0.0	0.3	0.6	0.6
	S	0.0	0.3	0.5	0.6
7	P	0.0	0.2	0.2	0.2
	S	0.0	0.2	0.2	0.2
8	P	0.0	0.3	0.5	0.6
	S	0.0	0.2	0.4	0.6
9	P	0.0	0.3	0.3	0.4
	S	0.0	0.3	0.3	0.4
10	P	0.0	0.3	0.4	0.6
	S	0.0	0.2	0.3	0.5
mean	P	0.0 ± 0.0	0.3 ± 0.1	0.5 ± 0.3	0.6 ± 0.3
	S	0.0 ± 0.0	0.3 ± 0.1	0.5 ± 0.2	0.6 ± 0.3

- P: Piece cutted from bottles
- S: Sheer bottles

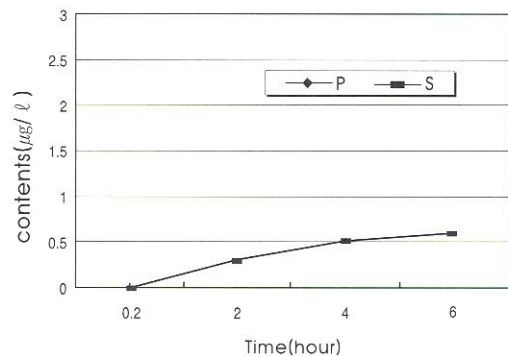


Fig. 2. The average change of bisphenol-A extracted of samples to heating time at 60℃ under water simulant.

시간 경과후부터 4시간까지 용출량의 차이가 커졌으며, 4시간 경과후에는 같은 비율로 용출율이 증가했다.

2) 4% 초산용액

① 60℃

4% 초산용액으로 용출한 결과는 표5와 같다.

표5에서 보면 30분 경과후 10개의 시료 중 5개의 시료에서 검출되었으며, 검출된 시료의 농도 범위는 0.1~0.4 $\mu\text{g}/\text{l}$, 평균 0.1 \pm 0.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ 의 범위였으며, 2시간 경과후는 0.1~0.9 $\mu\text{g}/\text{l}$, 평균 0.2 \pm 0.1~0.4 \pm 0.2 $\mu\text{g}/\text{l}$, 4시간 경과후는 0.2~1.8 $\mu\text{g}/\text{l}$, 평균 0.7 \pm 0.4~0.8 \pm 0.4 $\mu\text{g}/\text{l}$, 6시간 경과후는 0.5~2.5 $\mu\text{g}/\text{l}$, 평균 1.0 \pm 0.4~1.1 \pm 0.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ 의 범위로 검출되었다.

시간별 증가율은 물에서와는 다르게 2시간에서 4시간사이에서 많이 증가하였고, 그 후 용출 증가율은 일

Table 4. Bisphenol-A contents($\mu\text{g}/\text{l}$) extracted by water simulant at 95℃

Case		95℃			
		0.5hour	2hour	4hour	6hour
1	P	0.0	0.8	1.0	2.2
	S	0.0	0.8	0.8	2.0
2	P	0.0	0.6	0.9	2.7
	S	0.0	0.5	0.9	2.5
3	P	0.0	0.4	1.6	1.7
	S	0.0	0.4	1.5	1.6
4	P	0.9	1.0	1.7	1.7
	S	0.6	1.0	1.5	1.6
5	P	0.3	1.1	1.6	2.7
	S	0.3	1.1	1.6	2.4
6	P	0.2	0.8	1.4	1.9
	S	0.2	0.7	1.3	1.8
7	P	0.0	0.5	0.6	1.1
	S	0.0	0.5	0.5	1.1
8	P	0.0	0.3	0.8	0.8
	S	0.0	0.3	0.7	0.8
9	P	0.0	0.5	0.8	0.9
	S	0.0	0.4	0.8	0.9
10	P	0.0	0.4	0.8	1.2
	S	0.0	0.3	0.8	1.1
mean \pm SD	P	0.1 \pm 0.3	0.6 \pm 0.3	1.1 \pm 0.4	1.7 \pm 0.7
	S	0.1 \pm 0.2	0.6 \pm 0.3	1.0 \pm 0.4	1.6 \pm 0.6

- P: Piece cutted from bottles
- S: Sheer bottles

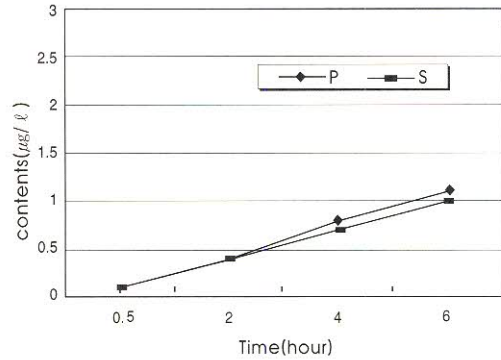


Fig. 3. The average change of bisphenol-A extracted of samples to heating time at 95℃ under water simulant.

정하게 나타났다. 시료별, 시간별 변화를 보면 30분 경과후 최소는 0.0 $\mu\text{g}/\text{l}$, 최대 0.4 $\mu\text{g}/\text{l}$ 로 차이가 있었으며, 2시간 경과후 최소는 4번 시료로 0.1 $\mu\text{g}/\text{l}$, 최대는 2번 시료로 0.7 $\mu\text{g}/\text{l}$ 가 검출되어 7배, 4시간 경과후 최소는 7번 시료로 0.2 $\mu\text{g}/\text{l}$, 최대는 2번 시료로 1.8 $\mu\text{g}/\text{l}$ 가 검출되어 9배, 6시간 경과후 최소는 1번 시료로 0.5 $\mu\text{g}/\text{l}$, 최대는 2번 시료로 2.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ 가 검출되어 5배의 차이가 나타났다. 시간별 증가율을 그림4에서와 같이 평균적으로 보면 설정된 시간동안 일정하게 나타났으나, 원형 용기 그대로 용출한 시료는 2시간에서 4시간사이에서 증가율이 높았고, 두가지 형태의 시료가 30분 경과후까지는 용출되는 증가율이 같았으나 그후에는 절단하여 용출한 시료의 증가율이 높았다.

② 95℃

4% 초산용액으로 용출한 결과는 표6와 같다.

표6에서 보면 30분 경과후 10개의 시료 중 5개의 시료에서 검출되었으며, 검출된 시료의 농도 범위는 0.2~1.0 $\mu\text{g}/\text{l}$, 평균 0.3 \pm 0.3~0.3 \pm 0.4 $\mu\text{g}/\text{l}$ 의 범위로 검출되었으며, 2시간 경과후는 0.4~2.1 $\mu\text{g}/\text{l}$, 평균 0.9 \pm 0.4~0.9 \pm 0.5 $\mu\text{g}/\text{l}$, 4시간 경과후는 0.7~3.3 $\mu\text{g}/\text{l}$, 평균 1.3 \pm 0.7~1.4 \pm 0.8 $\mu\text{g}/\text{l}$, 6시간 경과후는 0.9~3.5 $\mu\text{g}/\text{l}$, 평균 1.9 \pm 0.7~2.0 \pm 0.7 $\mu\text{g}/\text{l}$ 의 범위로 나타났으며, 동일시간 경과후의 온도별 차이를 보면 60℃ 보다 95℃에서 1.3~4.5배 정도 많

Table 5. Bisphenol-A contents($\mu\text{g}/l$) extracted by 4% acetic acid simulant at 60°C

Case	60°C				
	0.5hour	2hour	4hour	6hour	
1	P	0.1	0.2	0.4	0.5
	S	0.1	0.1	0.3	0.5
2	P	0.2	0.7	1.8	2.5
	S	0.1	0.5	1.7	2.0
3	P	0.0	0.3	0.7	0.7
	S	0.0	0.3	0.7	0.7
4	P	0.1	0.1	1.1	1.4
	S	0.1	0.1	0.8	1.2
5	P	0.4	0.5	0.9	1.1
	S	0.2	0.3	0.8	1.0
6	P	0.0	0.5	0.8	1.1
	S	0.0	0.3	0.7	1.0
7	P	0.0	0.2	0.2	0.9
	S	0.0	0.2	0.2	0.6
8	P	0.0	0.3	0.5	0.7
	S	0.0	0.2	0.5	0.7
9	P	0.0	0.6	0.8	1.3
	S	0.0	0.5	0.7	1.2
10	P	0.0	0.3	0.5	1.1
	S	0.0	0.2	0.4	1.0
mean	P	0.1±0.1	0.4±0.2	0.8±0.4	1.1±0.5
±SD	S	0.1±0.1	0.2±0.1	0.7±0.4	1.0±0.4

- P: Piece cutted from bottles
- S: Sheer bottles

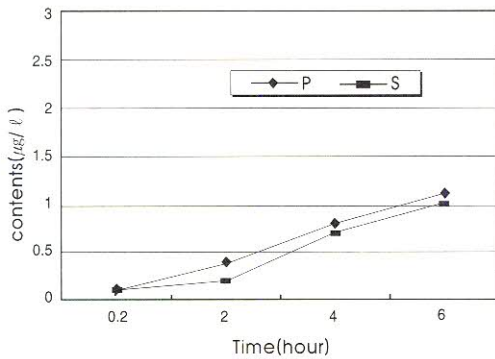


Fig. 4. The average change of bisphenol-A extracted of samples to heating time at 60°C under 4% acetic acid simulant.

Table 6. Bisphenol-A contents($\mu\text{g}/l$) extracted by 4% acetic acid simulant at 95°C

Case	95°C				
	0.5hour	2hour	4hour	6hour	
1	P	0.2	1.0	1.1	1.1
	S	0.2	0.8	1.0	1.1
2	P	0.3	1.0	1.9	2.6
	S	0.2	1.0	1.8	2.4
3	P	0.0	0.4	0.7	1.7
	S	0.0	0.4	0.7	1.7
4	P	1.0	1.3	1.8	2.1
	S	0.9	1.2	1.8	2.0
5	P	1.0	2.1	3.3	3.5
	S	0.8	2.0	3.0	3.4
6	P	0.5	0.8	1.6	2.3
	S	0.4	0.8	1.5	2.0
7	P	0.0	0.7	0.8	2.6
	S	0.0	0.6	0.8	2.5
8	P	0.0	0.5	0.8	1.0
	S	0.0	0.5	0.8	0.9
9	P	0.0	0.7	0.9	1.5
	S	0.0	0.7	0.8	1.4
10	P	0.0	0.5	0.7	1.5
	S	0.0	0.5	0.7	1.5
mean	P	0.3±0.4	0.9±0.5	1.4±0.8	2.0±0.7
±SD	S	0.3±0.3	0.9±0.4	1.3±0.7	1.9±0.7

- P: Piece cutted from bottles
- S: Sheer bottles

이 용출되었다.

시간별 증가율은 2시간까지 가장 높았으나 그 이후로 증가율의 폭이 낮아졌다. 시료별, 시간별 변화를 보면 30분 경과후는 최소 0.0 $\mu\text{g}/l$, 최대 1.0 $\mu\text{g}/l$ 으로 차이가 많았으며, 2시간 경과후 최소는 3번 시료에서 0.4 $\mu\text{g}/l$, 최대는 5번 시료에서 2.1 $\mu\text{g}/l$ 가 검출되어 5.3배, 4시간 경과후 최소는 3번과 10번 시료에서 0.7 $\mu\text{g}/l$, 최대는 5번 시료에서 3.3 $\mu\text{g}/l$ 가 검출되어 4.7배, 6시간 경과후 최소는 8번 시료에서 0.9 $\mu\text{g}/l$, 최대는 5번 시료에서 3.5 $\mu\text{g}/l$ 가 검출되어 3.9배의 차이가 나타났다.

그림5에서와 같이 평균적으로 보면 절단하여 용출한 시료와 원형 용기 그대로 용출한 시료의 용출을 차이는 60°C에서는 30분이 경과하면서 증가율에 차이가

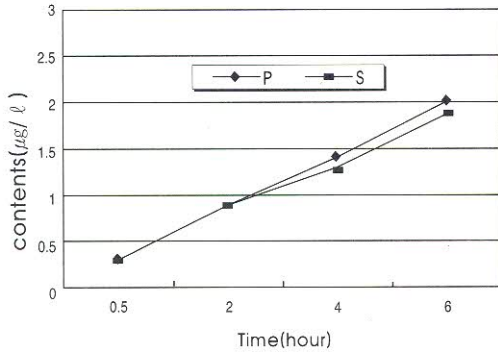


Fig. 5. The average change of bisphenol-A extracted of samples to heating time at 95°C under 4% acetic acid simulant.

크게 나타났으나 95°C에서는 2시간이 경과하면서 용출율의 차이가 크게 나타났다.

3) 10% 알콜용액

① 60°C

10% 알콜용액으로 용출한 결과는 표7과 같다.

표7에서 보면 30분 경과후 10개 시료 중 8개의 시료에서 검출되었으며, 검출된 시료의 농도 범위는 0.1~0.8µg/l, 평균 0.2±0.2~0.3±0.3µg/l의 범위였으며, 2시간 경과후는 0.2~1.3µg/l, 평균 0.7±0.3~0.8±0.4µg/l, 4시간 경과후는 0.4~2.0µg/l, 평균 1.4±0.5~1.5±0.5µg/l, 6시간 경과후는 0.8~2.3µg/l, 평균 1.6±0.4~1.7±0.4µg/l의 범위로 검출되었다. 시간별 증가율은 2시간에서 4시간 사이에서 가장 많이 증가하였고 그후로 용출되는 양은 증가했으나 증가율은 감소했다. 시료별, 시간별 변화를 보면 30분 경과후는 최소 0.0µg/l, 최대 0.8µg/l로 차이가 많았으며, 2시간 경과후 최소는 7번 시료로 0.2µg/l, 최대는 2번 시료로 1.3µg/l가 검출되어 6.5배, 4시간 경과후 최소는 7번 시료로 0.4µg/l, 최대는 8번 시료로 2.0µg/l가 검출되어 5배, 6시간 경과후 최소는 7번 시료에서 0.8µg/l, 최대 4번 시료에서 2.3µg/l가 검출되어 2.9배의 차이가 나타났다. 그림6에서와 같이 평균적으로 보면 절단하여 용출한 시료와 원형 용기 그대로 용출한 시료는 동일하게 시간 경과에 따라 용출되는 증가율의 패턴이 일정하게 나타났다.

Table 7. Bisphenol-A contents(µg/l) extracted by 10% alcohol simulant at 60°C

Case		60°C			
		0.5hour	2hour	4hour	6hour
1	P	0.8	0.8	1.0	1.2
	S	0.5	0.6	0.8	1.0
2	P	0.6	1.3	1.9	2.0
	S	0.5	1.0	1.8	1.9
3	P	0.0	0.4	1.6	1.6
	S	0.0	0.4	1.6	1.6
4	P	0.1	1.0	1.9	2.3
	S	0.0	0.8	1.8	2.0
5	P	0.2	0.5	1.6	1.7
	S	0.0	0.5	1.5	1.7
6	P	0.3	0.4	1.5	1.7
	S	0.2	0.3	1.5	1.6
7	P	0.0	0.2	0.4	1.0
	S	0.0	0.2	0.4	0.8
8	P	0.6	1.2	2.0	2.2
	S	0.5	1.1	1.8	2.0
9	P	0.7	1.0	1.8	2.0
	S	0.6	1.0	1.8	1.8
10	P	0.5	0.7	1.2	1.5
	S	0.5	0.7	1.1	1.5
mean ±SD	P	0.3±0.3	0.8±0.4	1.5±0.5	1.7±0.4
	S	0.2±0.2	0.7±0.3	1.4±0.5	1.6±0.4

• P: Piece cutted from bottles

• S: Sheer bottles

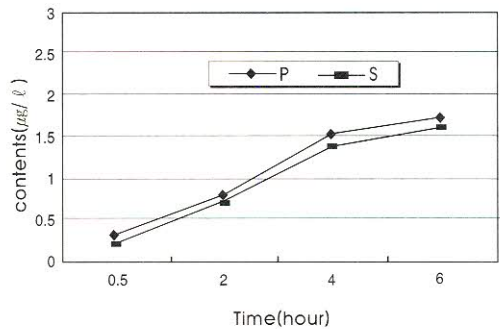


Fig. 6. The average change of bisphenol-A extracted of samples to heating time at 60°C under 10% alcohol simulants.

Table 8. Bisphenol-A contents($\mu\text{g}/\text{l}$) extracted by 10% alcohol simulant at 95 °C

Case	95 °C				
		0.5hour	2hour	4hour	6hour
1	P	1.7	2.1	2.1	3.1
	S	1.3	2.0	2.0	3.0
2	P	0.8	1.6	2.0	2.5
	S	0.8	1.6	1.7	2.3
3	P	0.9	1.0	1.7	2.6
	S	0.7	0.7	1.7	2.3
4	P	1.0	1.6	2.2	2.9
	S	0.7	1.6	2.0	2.5
5	P	0.5	2.5	3.3	3.5
	S	0.4	2.5	3.0	3.4
6	P	0.5	1.5	2.3	2.7
	S	0.5	1.4	2.2	2.7
7	P	0.0	0.7	1.5	2.9
	S	0.0	0.7	1.5	2.8
8	P	0.7	1.6	2.0	2.6
	S	0.7	1.5	1.8	2.5
9	P	0.7	1.0	1.8	2.4
	S	0.6	0.8	1.5	2.4
10	P	0.7	0.8	1.5	1.9
	S	0.6	0.8	1.4	1.9
mean	P	0.8±0.4	1.4±0.6	2.0±0.5	2.7±0.4
	S	0.6±0.3	1.4±0.6	1.9±0.4	2.6±0.4

- P: Piece cutted from bottles
- S: Sheer bottles

② 95 °C

10% 알콜용액으로 용출한 결과는 표8과 같다.

표8에서 보면 30분 경과후 10개 시료 중 9개의 시료에서 0.4~1.7 $\mu\text{g}/\text{l}$, 평균 0.6±0.3~0.8±0.4 $\mu\text{g}/\text{l}$ 의 범위로 검출되어 다른 simulant보다 검출되는 시료수가 가장 많았으며, 2시간 경과후는 0.7~2.5 $\mu\text{g}/\text{l}$, 평균 1.4±0.6 $\mu\text{g}/\text{l}$, 4시간 경과후는 1.4~3.3 $\mu\text{g}/\text{l}$, 평균 1.9±0.4~2.0±0.5 $\mu\text{g}/\text{l}$, 6시간 경과후는 1.9~3.5 $\mu\text{g}/\text{l}$, 평균 2.6±0.4~2.7±0.4 $\mu\text{g}/\text{l}$ 의 범위로 나타났으며, 시간별, 온도별 차이를 보면 60 °C 보다 95 °C에서 1.4~2.6배 정도 많이 용출되었다.

시료별 차이는 30분 경과후는 최소 0.0 $\mu\text{g}/\text{l}$, 최대 1.7 $\mu\text{g}/\text{l}$ 로 차이가 많았으며, 2시간 경과후 최소는 7

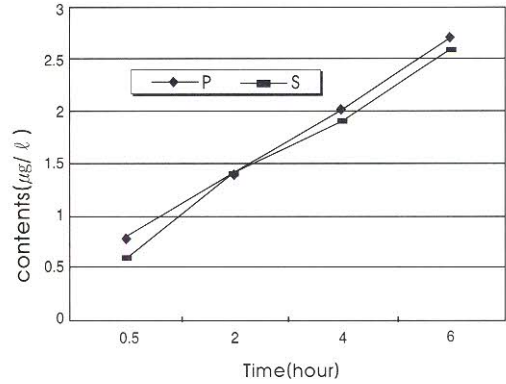


Fig. 7. The average change of bisphenol-A extracted of samples to heating time at 95 °C under 10% alcohol simulant

번 시료에서 0.7 $\mu\text{g}/\text{l}$, 최대는 5번 시료에서 2.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ 가 검출되어 3.6배, 4시간 경과후 최소는 10번 시료에서 1.4 $\mu\text{g}/\text{l}$, 최대는 5번 시료에서 3.3 $\mu\text{g}/\text{l}$ 가 검출되어 2.4배, 6시간 경과후 최소는 10번 시료에서 1.9 $\mu\text{g}/\text{l}$, 최대는 5번 시료에서 3.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ 가 검출되어 1.8배의 차이가 나타났다.

시간별 증가율은 그림7에서 보면 절단하여 용출한 시료는 전 용출시간 동안 균일하게 나타났으나 원형 용기 그대로 용출한 시료는 30분에서 2시간 사이에서 다른 용출시간 보다 용출량이 약간 높게 나타났다.

Biles 등⁵⁾은 물과 10% 알콜용액을 polycarbonate 재질로 된 용기를 잘라 넣은 후 100 °C에서 30분간 가열하고 72시간 동안 냉각시켜 분석한 결과 bisphenol-A를 각각 2ppb를 검출하였으며, Krishnan 등¹⁾은 물을 simulant로 사용하여 120~125 °C에서 30분간 가열한 결과 3ppb를 검출하였다. 또한 Susan R 등⁹⁾은 물과 10% 알콜용액을 simulants로 사용하여 100 °C에서 6시간, 49 °C에서 10일간 용출한 결과 각각 5ppb이하로 검출하였으며, Katrina A 등⁶⁾은 물을 simulant로 사용하여 3ppb이하로 보고하였는데 본 조사의 결과에서도 유사한 결과치를 나타냈다.

bisphenol-A는 아세톤과 페놀의 축합반응에 의하여 얻어지는 물질로서 polycarbonate계통의 용기나 캔내벽의 도포제, 생수통 제조의 원료로 사용되는데⁴⁾ bisphenol-A가 들어있는 음용수를 마신 랫드의 수컷

새끼에서 정자수의 감소 등 생식기능 장애가 나타났으며, 임신한 암컷의 쥐에 실제 인체에 노출될 수 있는 미량의 bisphenol-A를 주입한 결과 태어난 수컷 새끼에 전립선과 정자생성능에 이상이 있다고 보고된 바 있다.¹⁾

재질에 함유되어 있는 bisphenol-A 함량 중 각 simulants로 용출된 함량을 조사해 보면 가장 많이 용출된 시료는 분석 조건 동안 주로 2번 시료였으나, 가장 적게 용출된 시료는 simulant별, 온도별, 시간별 등 조건의 변화에 따라 다르게 나타났다.

재질에 함유되어 있는 bisphenol-A의 함량은 23.9~48.4ppm으로 시료별로 많은 차이가 있었으나 용출 시험에서는 시간, 온도의 증가에 따라 일반적으로 시료별로 용출되는 건수와 용출량이 증가하는 추세를 보였으나, 시간경과에 비례하여 용출된 함량은 일치하지 않았으며 같은 simulant와 시간조건에서도 절단하여 용출한 시료와 원형 용기 그대로 용출한 시료의 용출 증가율도 비례하여 증가하지 않았다. 같은 시간과 온도조건에서 simulants에 따른 용출된 농도는 10% 알콜용액, 4% 초산용액, 물의 순으로 검출되었다. 또한 simulants의 pH를 비교해 볼 때 물보다는 산성인 4% 초산용액에서 많이 검출되었고, 10% 알콜용액은 물과 pH가 유사하지만 물보다는 많은 양이 검출되었다.

Limn 등¹⁰⁾은 식품포장재에서 식품으로의 중합체 전이는 식품표면에서 식품표면으로의 용해라고 보고했는데, 본 조사에서는 용기를 절단하여 용출한 시료에서 원형 용기 그대로 simulants를 넣어 용출한 시료보다 bisphenol-A가 많이 검출되어 simulants양을 고려할 때 절단한 면이 원래 용기의 표면보다 거칠어서 더 많이 용출된 것으로 추측된다.

결 론

1. 시판 컵병 10가지를 공전시험법으로 분석 결과 재질에서 bisphenol-A가 23.9~48.4mg/kg의 범위, 평균 38.1±6.8mg/kg이 검출되었으며 전체 용출조건에서도 각 simulants별로 최소 불검출에서 최대 3.5 μ g/l 검출되어 식품공전상의 재질 기준 500mg/kg, 용출기준 2.5mg/l에 적합한 것으로 나타났다.
2. 물을 simulant로 사용한 결과 재질에서 용출된

함량은 60℃에서 30분 경과후는 0.0~0.2 μ g/l, 2시간 경과후는 0.1~0.6 μ g/l, 4시간 경과후는 0.2~1.2 μ g/l, 6시간 경과후는 0.2~1.5 μ g/l, 95℃에서 30분 경과후는 0.0~0.9 μ g/l, 2시간 경과후는 0.3~1.1 μ g/l, 4시간 경과후는 0.5~1.7 μ g/l, 6시간 경과후는 0.8~2.7 μ g/l의 범위였다.

3. 4% 초산용액을 simulant로 사용한 결과 재질에서 용출된 함량은 60℃에서 30분 경과후는 0.0~0.4 μ g/l, 2시간 경과후는 0.1~0.9 μ g/l, 4시간 경과후는 0.2~1.8 μ g/l, 6시간 경과후는 0.5~2.5 μ g/l, 95℃에서 30분 경과후는 0.0~1.0 μ g/l, 2시간 경과후는 0.4~2.1 μ g/l, 4시간 경과후는 0.7~3.3 μ g/l, 6시간 경과후는 0.9~3.5 μ g/l의 범위였다.
4. 10% 알콜용액을 simulant로 사용한 결과 재질에서 용출된 함량은 60℃에서 30분 경과후는 0.1~0.8 μ g/l, 2시간 경과후는 0.2~1.3 μ g/l, 4시간 경과후는 0.4~2.0 μ g/l, 6시간 경과후는 0.8~2.3 μ g/l, 95℃에서 30분 경과후는 0.0~1.7 μ g/l, 2시간 경과후는 0.7~2.5 μ g/l, 4시간 경과후는 1.4~3.3/l, 6시간 경과후는 1.9~3.5 μ g/l의 범위였다.

참 고 문 헌

1. Krishnan, A.V. Stathis, P. and Permuth, S.F. : Bisphenol A : An oestrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving, Endocrinology, 132:2279(1993).
2. European commission : Technical guidance document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and commission regulation No 1483/94 on risk assessment for existing substances(1996).
3. 한국식품공업협회 : 식품공전, 문영사, 서울 p.553(1999).
4. Seymour, R. and Carraher, C. : In polymer chemistry, 2nd ed., Dekker,

- NewYork, chapter 7(1988).
5. Biles, J.E. McNeal, T.P. and Begley, T.H. : Determination of Bisphenol-A in reusable polycarbonate food-contact plastics and migration to food-simulating liquids, *J. Agric. Food Chem.*, 45:3541(1997).
 6. Katrina, A.M. Janet, K. Jickells, S.M. and Laurence, C. : Investigation into the potential degradation of polycarbonate baby bottles during sterilization with consequent release of bisphenol A, *Food Addit. Contam.*, 14:737(1997).
 7. Gachter, R. and Muller, H. : In plastics additives handbook, Hanser publishers, New York, Chapter 1(1990).
 8. 이근택, 이창성 : 합성수지 용기 포장재에 대한 각 국가 권역별 이행 실험방법 및 조건 비교조사, 한국식품과학회, 제6차 학술발표회, p.270(1999).
 9. Susan, R.H. and Lester, B. : Potential exposure to Bisphenol-A from food-contact use of polycarbonate resins, *Food Addit. Contam.*, 15:370(1998).
 10. Limn, W. and Hollifield, H. : Effects of temperature and mixing on polymer adjuvant migration to corn oil and water, *Food Addit., Contam.*, 12:609(1995).
 11. Snyer, R.C. and Breder, C.V. : New FDA migration cell used to study migration of styrene from polystyrene into various solvents, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 68:770(1985).
 12. Rufus, I.B. Shab, H. and Hoyle, C.E. : Identification of fluorescent products produced by the thermal treatment of bisphenol-A based polycarbonate, *J. App Polymer Sci.*, 51:1549(1994).
 13. Gandara, J.S. Abuin, S.P and Losada, P.P. : Determination of bisphenol A and F in noncured epoxy resins by Rp-HPLC fluorescence technique, *J. Chromatogr. Sci.*, 31:450(1993).
 14. Losada, P.P. and Mahia, P. : Sensitive and rapid reversed-phase liquid chromatography florescence method for determining bisphenol-A diglycidyl ether in aqueous based food simulants, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 74:925(1991).
 15. CEN : Determination of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane (bisphenol A) in food simulants, CEN/TC194/SCI/WG2/N70(1996).
 16. Philo, M.K. Jickell, S.M. Damant, A.P. and Castle, L. : Stability of plastics monomers in food-simulating liquids under European union migration test conditions, *J. Agric. Food Chem.*, 42:1497(1994).
 17. Losada, P.P. and Lozano, J. : Determination of bisphenol A and F in noncured epoxy resins by RP-HPLC fluorescence techniques, *J. Chromatogr. Sci.*, 31:450(1993).
 18. Crathorne, B.Palmer, C.P. and Stanley, J.A. : High-performance liquid chromatographic determination of bisphenol A diglycidyl ether and bisphenol F diglycidyl ether in water, *J. Chromatogr.*, 360:266(1986).