

국내 시판 간장에서의 3-Monochloro-1,2-propanediol(3-MCPD) 분석 평가

송현수 · 이병무*

성균관대 약학대학 독성학 연구실

Analysis of 3-Monochloro-1,2-Propanediol (3-MCPD) in Soy Sauce Products in Korea

Hyun Sue Song and Byug Mu Lee*

Division of Toxicology, College of Pharmacy Sungkyunkwan University, Chunchun-dong 300,
Suwon, Kyonggi-do 440-746, Korea

(Received April 30, 2002)

(Accepted May 14, 2002)

ABSTRACT : 3-Monochloro-1,2-propanediol (3-MCPD) was analyzed in soy sauce products commercially available in Korea. A total of 24 samples were collected and 3-MCPD was determined by GC/MS. Sources of 24 samples were classified by manufacturing methods as naturally brewed(NB), acid hydrolyzed (AH) and mixed ($M = NB + AH$) soy sauces. 3-MCPD was not detected in NB soy sauce products (< 0.01 ppm, mg/kg) whereas AH and M soy sauce products showed a wide range of 3-MCPD contamination (0.01~2.038 ppm). The contaminated levels of 3-MCPD in soy sauce products were higher than the permissible or tentative permissible level of 3-MCPD in both European Community (0.02 ppm) and Korea (0.3 ppm). These data suggest that 3-MCPD levels contaminated in soy sauce products in Korea were shown to be too high and should be reduced to as low a level technologically feasible to protect Koreans from the exposure to toxic chemical, 3-MCPD.

Key Words : 3-MCPD, Soy sauce

I. 서 론

3-Monochloro-1,2-propanediol(3-MCPD)은 간장을 제조하는 과정에서 사용되는 염산과 대두에 존재하는 triglyceride와 반응하여 생성되는 유독한 물질이다(Velisek 등, 1978). 3-MCPD는 유전독성, 생식독성, 신경독성, 신장독성뿐만 아니라 발암성이 매우 우려되는 물질로서 유럽에서는 3-MCPD를 기술적으로 가능한 수준으로 낮출 것을 권고해 왔으며 2002년 4월 5일 기준으로 최대 허용기준치를 0.02 mg/kg(20 ppb)으로 정했다. 이 허용치는 고형물(dry matter) 40%를 포함하고 있는 액상제품(liquid product)을 기준하고 있으며 고형물 100%인 경우는 0.05 mg/kg에 해당하는 숫자이다(FAC, 2000; European Commission, 2001; CCFAC, 2002). 이러한 기준치를 설정하는 과정은 매년 전문위원회의를 개최하여 심의에 심의를 거듭한 결과라 하겠다. 최종 기준치를 정하기 전에도 잠정허용치를 만들어 규제관리를 해온 것이다. 그러나 우리 나라에서는

2002년 5월 22일부터 3-MCPD를 0.3 ppm으로 규제 관리하게 되었다.

3-MCPD는 최근 내분비장애물질(일명 환경호르몬)에 의한 정지수 감소 및 정자 운동성 결여로 전 세계의 주목을 받고 있는 불임과 연관이 밀접한 물질이다(Coppola, 1969; Gunn 등, 1969; Ericsson and Youngdale, 1970; Erickson and Bennett, 1971; Samojlik and Chang, 1970; Turner, 1971; Lee, 2002). 3-MCPD는 이미 설치류의 불임제로 사용되어 왔으며 다이아마이트의 빙점을 낮추는 데에도 사용되기도 했다. 3-MCPD는 다양한 이름으로 불려지고 있으나 alpha-chlorohydrin 또는 chlorohydrin으로 더 잘 알려진 물질이다. 과거에 국내에서 3-MCPD에 관한 논란이 있을 때, 아직 안전성 및 독성에 관한 확실한 증거가 없다고 했다. 또한, 세계 어느 나라에서도 규제하고 있지 않다고 했다. 그러나 3-MCPD는 이미 수십 년 전부터 다양한 독성연구 보고서가 발표되었다. 생식독성에 관한 자료가 가장 많았으며, 유전독성(Stolzenberg and Hine, 1979), 그리고 최근에는 신경 및 신장독성에 이르기까지 3-MCPD의 독성은 이미 입증된 지 오래다. 뿐만 아니라, 발암성에

*To whom correspondence should be addressed

관해서도 몇 종류의 연구보고서를 검토해 보면(Sunahara 등, 1993), 3-MCPD의 발암성이 매우 우려된다고 하겠다. 따라서 3-MCPD의 안전성에 관한 문제는 이제는 논란의 대상이 아니라 간장 및 조미료(예, 다시다 등)의 소비가 많은 우리 나라 특성을 고려하여 허용기준치를 어떤 수준으로 설정해야 국민의 건강에 해를 끼치지 않으며, 근본적으로 3-MCPD의 식품 중 오염을 미리 막을 수 있는 방안을 논해야 할 때라고 사료된다. 가까운 일본 및 대만에서는 3-MCPD의 오염이 많은 산분해 간장을 찾아보기가 쉽지 않으며 3-MCPD의 오염이 문제가 안 되는 양조간장이 주를 이루고 있다. 반면, 아직 우리 나라에서는 산분해 간장의 생산과 소비가 주를 이루고 있으며 상대적으로 순수 양조간장의 소비가 20% 미만으로 매우 대조적이라 하겠다.

본 연구에서는 국내에서 끊임없이 문제가 되고 있는 간장의 유해 독성물질인 3-MCPD의 오염수준을 국내에서 구입 가능한 간장류를 수거하여 분석하고 허용기준치의 초과 여부를 검토하여 앞으로 국내에서의 3-MCPD의 기준치 설정 및 규제관리에 필요한 기초자료를 제공하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 시료채취

국내에서 시판되고 있는 간장류를 산분해(acid hydrolyzed, AH), 양조(naturally brewed, NB) 및 혼합 간장(mixed, M = AH + NB) 을 골고루 채취했다. 24개의 시료 중 20개는 국산제품이었으며, 4개는 외국제품이었다. 포장용기 및 마개는 PET 및 PE가 대부분이었으며 일부(2개)는 PET로만 되어있었다. 24개 시료 중 양조간장은 6개, 혼합간장은 12개, 100% 산분해간장은 1개, 기타(미표기)시료는 소스형태(멸균처리)의 5개 시료이다. 분석시료는 영국은 요오크(York)에 있는 중앙 과학연구소(Central Science Laboratory, CSL)에 분석 의뢰되었다.

2. 분석 조건 및 방법

Internal standard로 deuterated 3-MCPD(d5-3-MCPD)를 사용했으며, 이 표준물질을 일정량의 분석대상 시료에 첨가하여 식염수로 혼화한다. 초음파 처리 및 원심분리한 후 diatomaceous earth refill pack(예, ExtrelutTM)을 가하고 혼화한다. 시료와 diatomaceous earth를 glass chromatography column으로 이행시키고 비극성 물질은 헥산과 디에틸에테르 혼합물질을 이용하여 분리 용출 시킨다(Hamlet, 1998; Crew 등, 2001; Crew and Brereton, 2001). 3-MCPD는 디에틸에테르에 의해 용출시키고 시료 추출물은 회전 증류기로 농축시킨다. 농축된 시료추출물은 n-heptafluoro-

butyrimidazole(HFBI)을 사용하여 유도체화 시키며 유도체화 된 시료를 gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)로 분석한다.

상세한 장비명과 분석조건은 아래와 같다.

GC/MS는 Varian Star 3400 CX Gas Chromatography, Varian Saturn Mass Spectrometer 및 Varian 8200 CX auto-sampler로 구성되었다. GC capillary column, DB5MS 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm film thickness 또는 equivalent. 분석 조건은 Injector/ transfer line temperature 270°C 프로그램: 50°C/분, 램프 2°C/분 to 90분, 램프 to baking temperature 270°C, 40°C에서 10분간 유지 Helium carrier, 1 ml/분 Splitless injections of 1 ml, 36 second splitless period로 선택된 ion monitoring mode에서 아래의 ion을 모니터링 한다.

3-MCPD peak는 10분에서 15분 사이에 용출되며, chloropropanol의 이성체인 2-MCPD는 3-MCPD 후에 바로 몇몇 시료에서 용출 되기도 한다. 2-MCPD와 3-MCPD는 동일한 spectrum을 갖고 있으나 m/z 453에서는 이온이 없다.

III. 결과 및 고찰

시중에서 판매되고 있는 간장류 24 시료를 채취하여 3-MCPD를 측정 분석한 결과는 아래와 같다(Table 1). 24개의 시료 중 20개는 국내제품이었으며 나머지 4개는 외국 제품이었다. 국내제품의 유효기간은 2003년 2월 19일에서 2004년 2월 20일까지로 시료채취 시점을 기준할 때 남은 유효기간이 약 1~2년 정도였다. 반면 외국제품은 1개의 간장시료가 제조일이 2001년 10월 23일 이었으며, 3개의 소스 타입류는 유효기간이 2005년 2월 3일에서 2006년 1월 17일 이었다. 3-MCPD의 오염수준은 외국제품에서는 0.01 ppm 미만이었다. 그러나 국내제품에서는 양조간장 및 소스류에서는 3-MCPD가 0.01 ppm 미만으로 검출되었으나 산분해 및 혼합간장(양조 + 산분해간장)에서는 < 0.01 ppm에서 2.038 ppm까지 검출되었다. 혼합간장에서의 산분해: 양조간장의 비율은 99:1에서 15:85까지 다양했으며 산분해 간장비율이 90% 이상인 경우는 3개, 80%가 3개, 70%가 4개, 20% 이하가 2개로 70% 이상이 대부분을 차지했다. 혼합간장에서의 산분해간장비율은 평균 70% 정도였다. 100% 산분해간장에서의 3-MCPD 오염도는 평균 0.384 ppm이었으며, 혼합간장에서 0.550 ± 0.681 ppm (평균치 ± 표준편차)이 검출되었다. 혼합간장에서의 산분해 간장의 혼합비율에 따른 3-MCPD의 오염도는 20% 이하에서 평균 1.086 ppm, 70%에서 0.360 ± 0.527 ppm, 80%에서 0.546 ± 0.746 ppm, 90 이상에서 0.448 ± 0.541 ppm으로 산분해 간장의 혼합비율에 비례하지는 않았다. 오히려 산분해 간장의 혼합비율이 제일 적은 15%에서 2.038 ppm의 최고치가 검출되었다. 종합적으로 양조 및 혼합간

Table 1. 3-MCPD contaminated levels in soy sauce products commercially available in Korea

	Product type	Product number	NB %	AH %	3-MCPD (mg/kg, ppm)
외국제품	NB	1	100	0	< 0.01
		2	ND	ND	< 0.01
		3	ND	ND	< 0.01
		4	ND	ND	< 0.01
	Average		100	0	< 0.01
국내제품	NB	5	100	0	< 0.01
		6	100	0	< 0.01
		7	100	0	< 0.01
		8	100	0	< 0.01
	Average		100	0	< 0.01
	M	9	85	15	2.038
		10	80	20	0.133
		11	30	70	1.14
		12	30	70	0.212
		13	30	70	< 0.01
14		30	70	0.076	
15		20	80	0.156	
16		20	80	0.079	
17		20	80	1.407	
18		10	90	0.28	
19		7	93	< 0.01	
20		1	99	1.053	
Average		30.25	69.75	0.550	
SD		26.28	26.28	0.681	
AH	21	0	100	0.384	
Average		0	100	0.384	
ST	22	100	0	< 0.01	
	23	ND	ND	< 0.01	
	24	ND	ND	0.019	
Average				0.013	
SD				0.005	

M : Mixed, NB : Naturally Brewed, AH : Acid Hydrolyzed, ST : Sauce Type (Sterillized), ND: No Data.

장에서의 3-MCPD의 평균 검출치는 Fig. 1과 같다.

3-MCPD의 연구결과를 종합하면 국내에서 시판되고 있는 국산 및 외국제품의 3-MCPD의 오염수준을 분석한 결과 양조공법을 이용하여 자연 숙성시켜 만든 양조간장 및 소스에서는 3-MCPD가 모두 0.01 ppm 미만으로 검출되었으나(1개 소스는 0.019 ppm), 산분해 및 혼합 간장에서는 산분해 간장의 혼합비율에 관계없이 평균 0.537±0.653 ppm이 검출되었다. 혼합간장 12개 중 2개에서는 0.01 ppm 미만도 있었으나 1 ppm 이상은 4개나 되었다. 이 연구 결과는 국내에서 기준치로 설정할 예정인 0.3 ppm을 초과하는 제품은 소스류를 제외한 간장류(양조, 산분해, 혼합)에서 약 30%(5/17 시료)를 차지하고 있다. 하지만, 유럽연합에서 정하는 0.02 ppm을 기준으로 할 때 65%

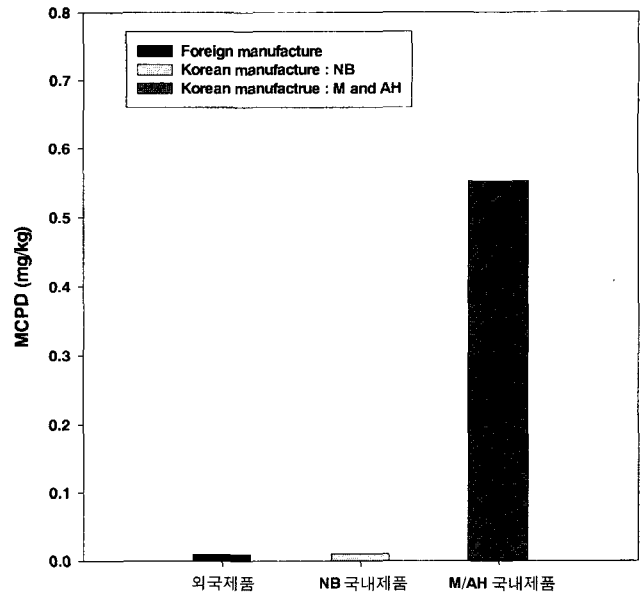


Fig. 1. Comparative 3-MCPD levels in soy sauces between foreign and Korean manufacturers (NB/M/AH).

(11/17시료)의 시료에서 기준치를 초과하게 된다. 양조간장을 제외하고 계산한 경우는 국내 기준 예정치에 38.5%가 유럽 기준치에 84.6%가 초과하게 된다. 이미 3-MCPD의 안전성 문제는 인체 및 동물실험 등 많은 연구논문에서 잘 밝혀졌다(Jones, 1978; Kalla and Singh, 1981; Hoyt 등, 1994; Jelks 등, 2001).

따라서, 국내의 0.3 ppm이라는 기준치 설정은 현실적으로 간장 소비량이 많은 우리나라의 특성을 고려할 때 매우 납득하기 어려운 기준치라고 하겠다. 왜? 우리나라의 기준 예정치가 유럽의 기준치 0.02 ppm 보다 훨씬 높게 설정하게 되었나에 의문을 제기하지 않을 수 없다. 이러한 허용기준치에 관한 중대한 결정은 독성전문가를 중심으로 하여 정해야 하며, 필요하다면 소비자 그리고 경제학자 등이 함께 참여하여 많은 연구 논의가 된 후에 가능할 수 있는 일이라 하겠다. 만일 결정과정에서 해당 전문가의 충분한 토의과정을 거치지 않고 무책임하게 0.3 ppm이라는 수치를 정하여 이에 따른 국민의 건강피해를 초래하게 한다면, 관련자는 당연히 이 문제에 대한 책임을 피하기 어려울 것이다. 우리의 식생활 특성을 감안한다면 오히려 유럽과 같은 외국의 기준치 0.02 ppm 보다도 더 낮게 엄격하고 보수적으로 국민의 건강을 보호하기 위해 설정하는 것이 바람직할 것이다.

이제 우리 나라에서도 product liability act(PLA, 제조물 책임법)가 곧 효력을 발휘하게 된다. 소비자 및 원자재를 생산하는 모든 제조회사는 생산, 판매, 유통, 소비되는 제품이 국민의 건강을 위협하거나 안전에 문제를 일으킬 소지가 있다면 그 제품으로 인해 발생하는 모든 문제에 대

해 책임을 지게 된다. 따라서, 제품안전성에 대한 연구와 관리에 과거와 같이 안일하게 대처한다면 외국과 같이 사후 피해보상 문제 때문에 파산하여 문 닫는 회사가 생기지 않는다는 보장이 없을 것이다. 회사의 성장과 발전은 품질에 있으며 품질의 중심에 제품의 안전성이 있다는 사실을 회사관리 책임자는 이제부터라도 인식하여 제품의 안전성 확보 및 대처에 제품개발비에 투자하는 수준이상으로 제품의 제조 및 운영관리를 철저히 해야 할 것이다. 제조회사는 정부의 기준치 또는 규제치가 설정되기 이전에 적극적으로 자사의 제품에 인체 안전성에 문제가 없음을 사전에 검토하여 문제의 소지가 있으면 제품생산 및 판매를 우선하기보다는 과감히 안전한 제조공법을 선택하여 유해 독성물질을 저감시키는 노력과 소비자의 안전과 건강을 먼저 염려하는 기업정신을 발휘해야 한다. 삶의 질은 무병장수에 있다. 소비자가 안심하고 사용할 수 있는 제품의 생산책임은 첫 번째도 마지막도 제조회사에 있다. 뿐만 아니라, 정부는 항상 국민의 입장에서 규제치를 강화하여 보다 적극적으로 제품의 사전·사후관리를 해야 할 것이다. 특히, 예방적인 차원에서는 유해 독성물질의 식품오염도를 정기적으로 모니터링해야 하며, 해당 유해 독성물질(특히, 발암물질)의 인체노출 확인 및 관리를 위해 인체모니터링도 함께 병행해야 할 것이다(Lee, 1990).

국민보건을 위해 식품의 안전에 관한 기준치를 설정해야 할 항목은 매우 많으리라 예측된다. 그러나, 이제 현실로 닥친 3-MCPD의 기준치 설정부터 국민의 보건과 안전을 위해 제조회사와 정부는 납득할 수 있는 철저한 대처와 실천노력을 기울여야 할 것이다.

참고문헌

- CCFAC (2002): European Community Comments for the CODEX COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES AND CONTAMINANTS (CCOFAC), Agenda item 16(f)-CX/FA (02/28).
- Coppola, J.A. (1969): An extragonadal male antifertility agent. *Life Sciences*, **8**, 43-48.
- Crew, C. and Brereton, P. (2001): Analysis of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD). *Lipid Technology*, 69-71.
- Crew, C., Brereton, P. and Davies, A. (2001): The effects of domestic cooking on the levels of 3-monochloropropanediol in Foods. *Food Addit. Contam.*, **18**, 271-280.
- Ericsson, R.J. and Youngdale, G.A. (1970): Male antifertility compounds: structure and activity relationships of U-5897, U-15, 646 and related substances. *J. Reprod. Fert.*, **21**, 263-266.
- Erickson, G.I. and Bennett, J.P. (1971): Mechanism of antifertility activity of minimal dose level of alpha-chlorohydrin in the male rat. *Biol. Reprod.*, **5**, 98.
- European Commission. (2001): *Official Journal*, L77 16. 3. 2001p1.
- FAC (2000): Press Release 8/00 108th meeting of the Food Advisory Committee: 26 October 2000. Genotoxicity of 3-monochloropropane-1,2-diol. Statement available at <http://www.foodstandards.gov.uk/committee/fac/summary.htm>.
- Hamlet, C.G. (1998): Analytical methods for the determination of 3-chloro-1,2-propandiol and 2-chloro-1,3-propandiol in hydrolysed vegetable protein, Seasonings and food products using gas chromatography/ion trap random mass spectrometry. *Food Addit. Contam.*, **15**, 451-465.
- Hoyt, J.A., Fisher, L.F., Hoffman, W.P., Swisher, D.K. and Seyler, D.E. (1994): Utilization of a short-term male reproductive toxicity study design to examine effect of α -chlorohydrin(3-chloro-1,2-propanediol). *Reprod. Toxicol.*, **8**, 237-250.
- Jelks, K., Berger, T., Horner, C. and Miller, M.G. (2001): Alpha-chlorohydrin induced changes in sperm fertilizing ability in the rat: association with diminished sperm ATP levels and motility. *Reprod. Toxicol.*, **15**, 11-20.
- Jones, A.R. (1978): The antifertility actions of α -chlorohydrin in the male. *Life Sci.*, **23**, 1625-1646.
- Kalla, N.R. and Singh, B. (1981): Synergistic effects of alpha chlorohydrin on the influence of copper ions on human spermatozoa. *Int. J. Fertil.*, **26**(1), 65-67.
- Lee, B.M. (1990): Biological human monitoring of carcinogen exposure: a new strategy in cancer prevention. *Korean J. Toxicol.*, **6**, 61-73.
- Lee, B.M. (2002): Safety and risk assessment of 3-monochloro-1,2-propanediol (3-MCPD). *J. Toxicol. Pub. Health*, **18**, 1-11.
- Samojlik, E. and Chang, M.C. (1970): Antifertility activity of 3-chloro-1, 2-propanediol (U-5897) on male rats. *Biol. Reprod.*, **2**, 299-304.
- Stolzenberg, S.J. and Hine, C.H. (1979): Mutagenicity of helogenated and oxygenated three-carbon compounds. *J. Toxicol. Environ. Health*, **5**, 1149-1158.
- Sunahara, G., Perrin, I. and Marchessini, M. (1993): Carcinogenicity Study on 3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) Administered in Drinking Water to Fischer 344 Rats. Report RE-SR93003 submitted to WHO by Nestec Ltd., Research & Development, Lausanne, Switzerland.
- Turner, M.A. (1971): Effects of α -chlorohydrin upon the fertilizing of spermatozoa of the cauda epididymis of the rat. *J. Reprod. Fert.*, **24**, 267-269.
- Velisek, J., Davidek, J., Hajslova, J., Kubelka, V., Janicek, G. and Mankova, B.Z. (1978): Chlorohydrins in protein hydrolysates. *Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchungund-Forschung*, **167**, 241-244.