

식품과학과 산업 Vol. 55, No. 1, pp. 33~44 (2022)

<https://doi.org/10.23093/FSI.2022.55.1.33>

지방산 유래 유해물질 관리 동향

Trends for the management of hazardous substances derived from fatty acids

신재욱^{1*} · 장길웅¹

Jae-Wook Shin^{1*} and Gill-Woong Jang¹

¹한국식품산업협회 부설 한국식품과학연구원

¹Korea Advanced Food Research Institute

Abstract

More than 500 different compounds have been identified in the cooking process of frying oil as a result of chemical reactions such as oxidation, polymerization, hydrolysis and pyrolysis, 3-MCPDe(3-Monochloropropane -1,2-diol ester) and GE(glycidyl ester) are also included in these compounds. When MCPDe and GE derivatives are absorbed into the body, they are converted into free forms by lipase enzymes, which turn into 3-MCPD and glycidol(2,3-epoxy-1-propanol), respectively. These exhibit genotoxic and carcinogenic effects. As the toxicity of 3-MCPDe and GE is known worldwide, the health risk is being researched. However, regulations have not been established in countries other than

the European Union(EU). Several studies for the analysis of 3-MCPDe and GE are being conducted, and direct methods and indirect methods are applied. As a result of analyzing 3-MCPDe and GE contained in commercially available foods by various analysis methods, the content of 3-MCPDe in baby food/infant formula was ND~600 µg/mL and GE was ND~750 µg/mL. and purified vegetable oils and fats showed <250-8,430 µg/mL and 1,880-9,530 µg/mL. Thus, 3-MCPDe and GE were detected in various food types, several studies for the reduction of 3-MCPDe and GE are being conducted around the world.

Keywords: fatty acid, 3-MCPDe, GE, analytical method, management

*Corresponding author: Jae-Wook Shin

R&D Planning Team, Korea Advanced Food Research Institute, 50, Botdeul-ro, Uiwang-si, Gyeonggi-do, 16001 Korea

Tel: +82-2-3470-8173

Fax: +82-2-3471-3492

E-mail: freeset@kfia.or.kr

Received February 10, 2022; revised March 8, 2022; accepted March 14, 2022

서론

식품의 가공은 원재료를 이용하여 안전성, 기호성, 영양이용성 등을 향상시켜 식품의 가치를 극대화시키게 된다. 근래 많은 가공기술이 발전하여 다양한 형태와 경제성을 크게 향상시킨 식품이 시장에 선보이며, 다른 한편으로는 분석기술의 발전과 꾸준한 연구로 전에는 파악하지 못하였던 유해물질들이 알려지기도 한다.

식품의 제조, 가공 중에 비의도적으로 생성되는 아크릴아마이드, 벤조피렌, 3-MCPD, 벤젠, 퓨란류 등 다양한 유해물질들이 보고되고 있으며, 미량으로 생성이 된다고 할지라도 긴 기간 동안 섭취할 수밖에 없으므로 이에 대한 안전성의 우려는 적지 않은 실정이며, 많은 연구를 통하여 이들에 대한 모니터링과 안전성 평가가 이루어지고 있다.

식품에서의 지방은 필수적인 영양소로서 에너지 공급을 위한 열량원, 생리적 활성을 유지하기 위한 필수 요소, 식품에 특유의 풍미와 조직감, 가공, 저장의 기능성 등 중요한 역할을 하고 있다. 또한 식용유 지류의 경우 조리용 및 가공식품의 원료로 식품산업에서는 매우 중요한 위치를 차지하고 있으며, 2020년 식용유지류의 경우 78만 8천 톤의 생산량과 약 1조 3천억의 국내 출하액을 나타내고 있다(식품의약품안전처, 2020).

식용유지의 정제과정 중 탈취공정에서 3-MCPDe(3-Monochloropropane-1,2-diol ester)와 GE(glycidyl

ester)의 생성이 알려지면서 이에 대한 분석과 안전성에 대해 관심을 가지게 되었다. 우리나라를 포함한 세계 각국에서도 식용유지와 이를 포함하는 가공식품에 대한 많은 연구들이 이루어지고 있으며, 저감화에 대한 가이드라인과 국가적인 노출량평가 등이 이루어지고 있다. 따라서 본 보에서는 3-MCPDe와 GE에 대해 생성기작, 독성, 분석방법, 각국의 규제 현황 등에 대해 소개하고자 한다.

3-MCPDe 및 GE 생성기작 및 독성

3-MCPD 및 glycidol은 식품유해물질로서 식용유지에 함유되어 있는 단백질이 염산용액에 의해 가수분해 될 때, 글리세롤 및 지방산 에스테르와 염산과의 반응에서 형성되는 물질의 하나이다(식품의약품안전처, 2007).

Kalkan 등(2021)의 연구에 따르면 산화, 중합, 가수분해 및 열분해와 같은 화학 반응의 결과로 유지를 튀기는 조리과정에서 500가지 이상의 다른 화합물이 확인되었으며, 3-MCPDe 및 GE도 이러한 화합물에 포함된다고 밝히고 있다. 조리과정에서 3-MCPDe와 GE의 형성에 영향을 미치는 요인으로는 조리기구, 온도, 조리시간, 식품 내 염소의 함량, 수분의 함량, 음식의 성분 등이 언급되고 있고 특히 온도와 염소의 함량을 주요한 요인으로 하여 다양한 연구가 진행되었다(Goh 등, 2021). 식품에 함유되어 있는 지방은 높은 온도에서 acylglycerol이 변환

표 1. 3-MCPD, 2-MCPD, glycidol의 특징 (식품 중 지방산 유래 유해물질 위해성 연구, 2018)

	3-MCPD	Glycidol
화학식	$C_3H_7ClO_2$	$C_3H_6O_2$
분자량	110.54 mol/g	74.08 mol/g
색	무색 혹은 담황색	무색
형상	점성이 있는 유성액체	점성이 있는 액체
밀도	1.32 g/cm ³	1.11 g/cm ³
융점	-40℃	-54℃
비등점	213℃	167℃
용해성	물 혹은 극성유기용매(Methanol, Ethanol, Ethyl Acetate 등)에 녹음	물 혹은 대부분의 극성 용매에 녹음



되어 3-MCPDe 및 GE와 같은 지방산 유래 유해물질들로 변환될 수 있다. 3-MCPDe는 글리세라이드의 가수분해에 의해 지방산이 1개가 결합된 mono-ester와 2개가 결합된 di-ester 형태가 있고 지방산이 붙어있는 위치에 따라 무수히 많은 지방산에스테르가 만들어질 수 있으며, GE의 경우 2,3번 탄소가 epoxide 고리를 형성하기 때문에 지방산이 1개만 결합한 mono-ester형만 존재한다(식품의약품안전처, 2018).

식물성 유지의 정제과정 중 탈취 단계에서 발생되는 GE와 3-MCPDe는 전구체의 존재유무와 고온 처리에 따라 발생과 농도가 달라진다(식품의약품안전처, 2017). 선행연구에 따르면 GE는 염소 전구

체가 없는 조건에서 모노아실글리세롤(MAGs)와 디아실글리세롤(DAGs)의 함량이 높을 경우 고온 처리 시 생성된다고 알려져 있으며(Huang 등, 2021), 3-MCPDe는 스팅고지질 기반 유기 염소화합물과 같은 염소화합물을 전구체로 생성되는 것으로 알려져 있다(Tiong 등, 2021). Kalkan 등(2021)의 연구에 따르면 MCPDe와 GE 유도체는 체내에 흡수될 경우 리파아제 효소에 의해 유리 형태로 전환되고 이는 각각 유전 독성 및 발암효과를 나타내는 3-MCPD 및 glycidol이 된다. National Toxicology Program에 따르면 glycidol은 유전 독성을 지니는 발암성 물질로 보고되었으며, 이에 따라 IARC는 glycidol을 2A 발암 물질("인간에게 발암 가능성이 있음")으로

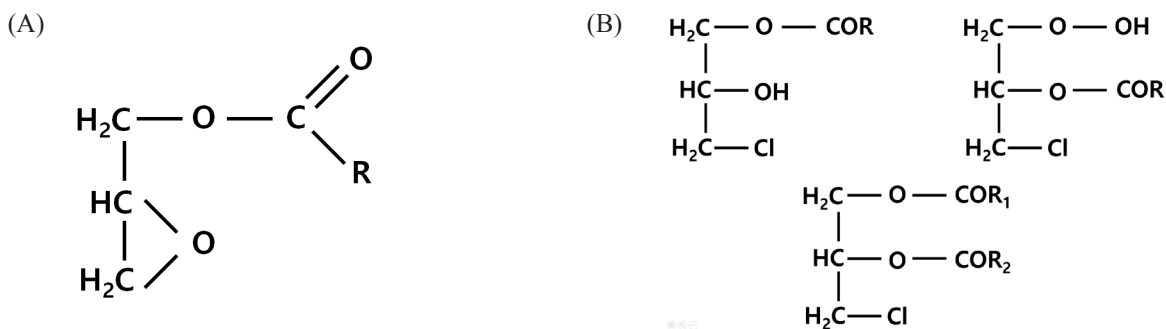


그림 1. 지방산 ester의 구조(A) GE, (B) 3-MCPDe

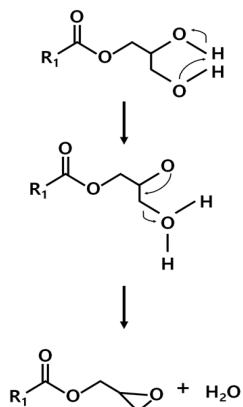


그림 2. GE의 형성기작 (Tiong 등, 2021)

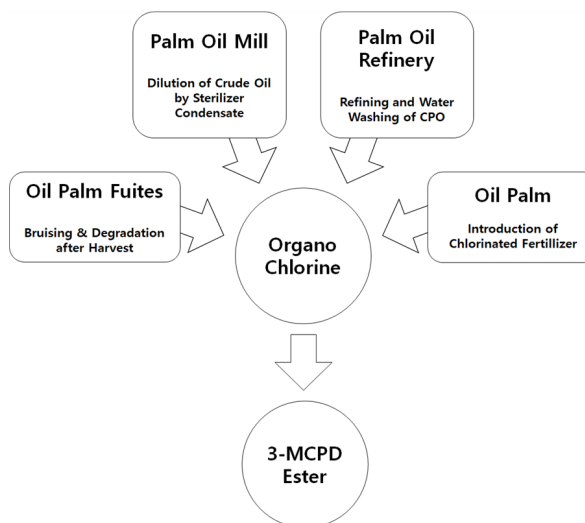


그림 3. 전구체에 의한 3-MCPDe 생성 (Tiong 등, 2021)

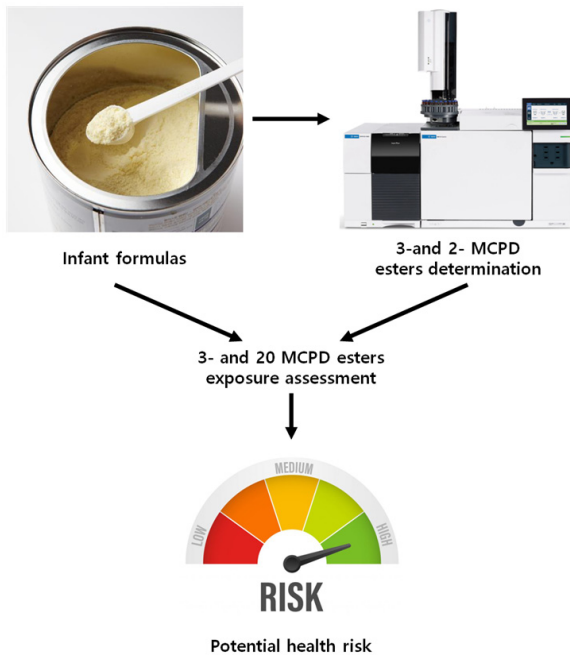


그림 4. 다양한 식품유형에서의 3-MCPDe 분석 (Cui 등, 2021)

정의하였고, 유리형 3-MCPD 또한 그룹 2B 발암 물질로 분류되었다(Shimamura 등, 2021; Cui 등, 2021).

클로로프로판올 지방산 에스테르는 주로 식물성 유지의 정제 과정에서 생성되는 오염물질이다. 식물성 유지는 일반적으로 직접 소비되고 가공식품 제조 시 부원료로 사용되어 빵, 케이크, 비스킷, 액체 우유, 고기, 수프, 튀긴 음식 등과 같은 광범위한 유지 함유 식품에서 클로로프로판올 에스테르 오염을 유발한다. 그 외에도 유아용 조제분유와 모유에서의 존재가 보고되었으며, 주요 클로로프로판올 에스테르는 3-MCPDe와 2-MCPDe이다. 그러나 현재까지 2-MCPD 및 2-MCPDe의 독성 효과에 대한 연구는 거의 없는 실정이다(Cui 등, 2021).

3-MCPDe 및 GE의 분석법 현황

3-MCPDe 및 GE를 분석하는 방법으로는 직접(Direct method) 방법과 간접 방법(Indirect method)

을 기반으로 하는 분석법들이 알려져 있다. 유지 자체 또는 추출된 유지에 적용되는 분석 방법으로 free MCPD로의 에스테르화 및 GC-MS 분석법(indirect method) 및 HPLC-MS(direct method)에 의한 측정을 기반으로 한다. 간접 방법의 경우 식품 샘플의 총 MCPDe 함량 또는 MCPDe와 GE의 합만을 측정할 수 있는 방법이다. 이에 따라, 에스테르화 단계가 없는 직접 방법이 더 쉽고 자세한 정보를 제공해야 한다고 가정할 수 있지만, 실제로 이 방법을 적용하기 어려운 것으로 알려졌다.

직접 방법은 초기에 TLC 및 컬럼크로마토그래피에 의해 분리된 분획물의 GC-MS 분석에 기초했지만, 액체크로마토그래피 질량분석법(LC-MS)의 사용이 더 대중적이고 편리한 것으로 알려졌다. 전처리 과정에는 유지 용액의 직접 주입부터 SPE 추출까지 다양한 방법이 사용되며, GE와 MCPDe를 동시에 확인될 수 있다. GE의 단일 분석을 위해 사용되는 방법은 LC-MS 및 겔투과크로마토그래피 세척을 사용한다. GE의 직접 분석은 지방산 에스테르화의 단일 위치 및 비극성 지질 분획의 분리 및 아실글리세롤로부터 분리된 후 GC 또는 LC-MS로 ester를 분리할 수 있다는 장점이 있다. 간접방법을 통한 MCPDe의 분석과 연결되며, 일반적인 방법으로 결정되는 GE를 free 3-MCPD로 변환하는 것에 기초한다(Crew 등, 2013).

MCPDe 및 GE의 간접 분석방법은 표 2와 같으며, 분석의 원리는 다수의 개별 MCPDe를 정량화된 단일 화합물, 3-MCPD 또는 2-MCPD로 변환하는 것이다. 현재까지 MCPDe의 분석을 위해 몇 가지 간접 방법이 개발되었으며, 대부분은 3-MCPDe의 분석 방법이다. 그러나 EU(2010)에 따르면 간접 방법을 통해 얻은 결과는 특정 식품 유형에만 적용될 수 있으며 이에 따라, 화학 반응을 거치지 않고 에스테르를 직접 측정할 수 있는 분석 방법을 개발하는 것이 필요할 것으로 논의된 바가 있다. MCPDe의 직접 분석은 3-MCPDe 및 GE의 분포 패턴은 조사된 제품의 지방산 에스테르의 profile을 따를 것으로 예상된다. 분석물질 조성의 이러한 복잡성은 선별적인 분리 및



표 2. 3-MCPDe 및 GE에 대한 간접 분석 방법 (Crew 등, 2013)

Instrument	Analyte	Transesterification (time)	Derivatisation agent	Reference
LC-MS	3-MCPDe	Sulphuric acid/methanol (16 h)	PBA	Divinova 등(2004), Zelinkova 등(2006)
LC-MS	3-MCPDe	Sulphuric acid/methanol (16 h)	PBA/HFBI	Seefelder 등(2008)
LC-MS	3- and 2-MCPDe, GE	Sulphuric acid/methanol (16 h)	PBA	Hmcink 등(2011), Ermacora 와 Hmcink(2012a, 2012b)
LC-MS	3- and 2-MCPDe	Lipase (24 h)	HFBI	Hamlet 와 Sadd(2004)
LC-MS	3-MCPD and GE	Lipase (0.5 h)	PBA	Miyazaki 등(2012)
LC-MS	Sum of 3-MCPDe and GE	Methoxide/methanol (5-10 min)	PBA	DGF(2009)
LC-MS	Sum of 3-MCPDe and GE	Methoxide/methanol (5-10 min)	PBA	DGF(2011a)
LC-MS	3-MCPDe	Methoxide/methanol (5-10 min)	PBA	DGF(2009)
LC-MS	3-MCPDe	Methoxide/methanol (3-5 min)	PBA	DGF(2011b)
LC-MS	3- and 2-MCPDe, GE	NaOH/methanol (18 h)	PBA	Kuhlmann(2011)

검출 방법을 필요로 한다. 직접 방법을 통한 MCPDe 및 GE의 분석방법은 표 3과 같다.

3-MCPD 및 GE의 국내외 허용기준

3-MCPD 및 GE의 허용기준은 국가별 식, 문화적 차이에 따라 사용 기준이 상이하다. GE의 경우 유럽 연합(European Commission Regulation, 2020)을 제외한 국가에서 잔류허용기준을 제한하고 있지 않으며, EU의 경우 식물성 유지에 1 mg/kg을 최대 농도로 허용하고 있고 유아식 및 가공 곡물 기반 식품에 0.5 mg/kg의 농도로 허용하고 있다. 3-MCPD의 경우 국내(식품의약품안전처, 2020)에서 산분해 간장, 혼합간장에 0.1 mg/kg 이하로 허용하고 있으며, 식물성 단백질수분해물(HVP)에서 1.0 mg/kg 이하로 허용하고 있다. 일본 농림수산성(2010)은 가능한 낮게 쓸 것을 권장하며 국제 기준에 맞춰 사용을 허용하고 있으며, EU에서는 코코넛, 옥수수, 유채, 해바라기, 콩 및 콩기름에 1.25 mg/kg을 최대 농도로 허용하고 있고 다른 식물성 유지, 생선 유지에 2.5 mg/kg의 농도로 허용하고 있다(Goh 등, 2021).

캐나다와 미국에서는 간장, 굴소스 등의 동양풍 소스 및 버섯 소스에 1.0 mg/kg의 농도로 허용하고 있다.

모니터링 결과

다양한 장비들을 사용하여 시중에 판매되고 있는 식품들에 함유되어 있는 3-MCPDe 및 GE를 분석한 실험들의 결과는 표 6과 같다.

결론

위와 같이 세계적으로 3-MCPDe 및 GE의 독성이 알려짐에 따라 위험성이 연구되고 있으나, 유럽연합(EU)을 제외한 국가들은 규격이 확립되지 않은 상태이다. 그러나, 3-MCPDe 및 GE를 저감화하기 위한 연구가 꾸준히 진행되고 있으며 CODEX의 보고서(CXC 79-2019)에서는 3-MCPDe 및 GE의 저감화를 위한 방안으로 유지의 정제과정, 정제 후 처리과정, 정제 유지의 선택 및 사용과정에서 다양한 방법을 제시하고 있다. 첫 번째로 유지의 정제과정 중 탈취과정에서의 저감화 방안으로 유지는 낮은 온도

표 3. 3-MCPDe 및 GE에 대한 직접 분석 방법 (Crew 등, 2012)

Instrument	Analyte	Sample preparation	Chromatographic column	Mobile phase composition	Reference
LC-MS	GE	Dilution of 250 mg oil in 5 ml acetone	ODS-AM C18, 3 mm ID × 150 mm, 3 μm particle size(YMC-Pack)	Solvent A: MeOH/ACN/H ₂ O(4.25/4.25/1.5); solvent B: acetone	Collison 와 Blumhorst(2011), Blumhorst(2011)
LC-TOF/MS	Seven GE	Dilution of sample in cyclohexane/ethyl acetate, GPC clean-up on Bio-Beads SX3, GE containing fraction evaporated and reconstituted in acetone; additional clean-up for oils with high DAG and MAG content: SPE on 500 mg silica(eluent CH ₂ Cl ₂)	Acquity HSS T3, 2.1 mm ID × 50 mm, 1.8 μm particle size(Waters)	Solvent A: MeOH:H ₂ O(3:1); solvent B: iso-PrOH, both containing formic acid	Dubois 등(2011)
LC-TOF/MS	Seven GE; 17 3-MCPD mono- and di-esters	Dual sample preparation:(a) glycidyl ester and 3-MCPD monoester: dual stage SPE: firstly 2 g C18(eluent ACN), then 500 mg silica(eluent CH ₂ Cl ₂);(b) 3-MCPD diesters: column chromatography on 3 g silica gel(eluent CH ₂ Cl ₂)	Acquity HSS T3, 2.1 mm ID × 50 mm, 1.8 μm particle size(Waters)	Solvent A: MeOH:H ₂ O(3:1); solvent B: iso-PrOH(both containing ammonium formate and formic acid)	Dubois 등(2011)
LC-MS	Seven GE	Dilution of sample in n-pentane:diethyl ether ¼ 95:5, clean-up by fractionation on silica gel column, evaporation of solvent, and reconstitution of residue in acetonitrile	2 mm ID × 150 mm, 3 μm particle size (Phenomenex)	Solvent A: 0.1% formic acid in H ₂ O; solvent B: 0.1% formic acid in ACN	Granvogl 와 Schieberle (2011)
LC-TOF/MS	Five GE, twenty 3-MCPDe mono- and di-esters	Dilution of sample in autosampler vial with HPLC solvent B containing internal standards	Luna C18 column, 3mm ID × 50 mm, 3 μm particle size(Phenomenex)	Solvent A: MeOH:0.26 mM NaAc in MeOH:ACN(8:1:1); solvent B: CH ₂ Cl ₂ :0.26 mM NaAc in MeOH:ACN(8:1:1)	Haines 등(2011)
LC-TOF/MS	Five GE, nine 3-MCPDe mono- and di-esters	Liquid/liquid partitioning of edible oil in n-hexane and acetonitrile, SPE of n-hexane phase on Sep-Pak Plus SI, 500 mg(Waters), eluents CHCl ₃ , and SPE of acetonitrile phase on Sep-Pak Plus C18, 500 mg(Waters), eluents acetonitrile and ethyl acetate, merging of eluents, evaporation of solvent and reconstitution of residue in acetonitrile	Acquity UPLC BEH C18, 2.1 mm ID × 50 mm, 1.7 μm particle size	Solvent A: 0.2 mM l ⁻¹ sodium formate in H ₂ O:MeOH(85:15); solvent B: 0.2 mM l ⁻¹ sodium formate in MeOH:H ₂ O(97.5:2.5)	Hori 등(2012)
LC-MS/MS	Seven GE, twenty 3-MCPDe mono- and di-esters	Dilution of sample in TBME:diethyl ether(4:1), clean-up on silica SPE cartridge, eluent n-hexane:diethyl ether(94:6)	Shimadzu UFLC, ODS 4.6 mm ID × 150 mm, 5 μm particle size	Solvent A: 10 mM ammonium formate and 0.1% formic acid in MeOH; solvent B: iso-PrOH	MacMahon 등 (2011)

표 3. Continued

Instrument	Analyte	Sample preparation	Chromatographic column	Mobile phase composition	Reference
LC-MS	Five GE	Double SPE: first column: Sep-Pak Vac RC C18, 500 mg(Waters), second column: Sep-Pak Vac RC Silica, 500 mg(Waters) evaporation of eluent and reconstitution of residue in MeOH/iso-PrOH(1/1)	ODS, 4.6 mm ID × 150 mm, 5 μm particle size	Solvent A: ACN/MeOH/H ₂ O(17/17/6); solvent B: iso-PrOH	Masukawa 등 (2011)
LC-MS	GE	Double SPE: first column: Sep-Pak Vac RC C18, 500 mg(Waters), second column: Sep-Pak Vac RC Silica, 500 mg(Waters), evaporation of eluent and reconstitution of residue in MeOH/iso-PrOH(1/1)	Acquity UPLC BEH C18, 2.1 mm ID × 100 mm, 1.7 μm particle size(Waters)	Solvent A: ACN/MeOH/H ₂ O(17/17/6); solvent B: iso-PrOH	Masukawa 등 (2011)
LC-MS	Twelve 3-MCPD mono- and di-esters	Dual sample preparation:(a) 3-MCPD monoester: SPE on 500 mg aminopropyl cartridge(eluent n-hexane:CH ₂ Cl ₂ : diethyl ether(89:10:1);(b) 3-MCPD di-esters: column chromatography on 1.8 g silica gel(eluent n-hexane:ethyl acetate(85:5)	Kinetex minibore C8, 2.1 mm ID × 50 mm, 1.7 μm particle size(Phenomenex)	Solvent A 10 mM ammonium formate in water; solvent B 10 mM ammonium formate in MeOH	Moravcova 등 (2012)
LC-MS	Twelve 3-MCPD mono- and di-esters	Dual sample preparation:(a) 3-MCPD monoester: SPE on 500 mg aminopropyl cartridge(eluent n-hexane:CH ₂ Cl ₂ : diethyl ether(89:10:1);(b) 3-MCPD di-esters: column chromatography on 1.8 g silica gel(eluent n-hexane:ethyl acetate(85:5)	-	-	Moravcova 등 (2012)
LC-MS/MS	Fourteen 3-MCPD mono- and di-esters	Dilution of sample in CH ₂ Cl ₂ :MeOH(1:1)	Luna C18 column, 3mm ID × 50 mm, 3 μm particle size(Phenomenex)	Solvent A: 3 mM NH ₄ Ac in MeOH:ACN(9:1); solvent B: CH ₂ Cl ₂ :ACN:3 mM NaAc in MeOH:ACN(8:1:1)	Pinkston 와 Stofolano(2011)
LC-MS	Five GE	Double SPE: first column: Sep-Pak Vac RC C18, 500 mg(Waters), second column: Sep-Pak Vac RC Silica, 500 mg(Waters), evaporation of eluent and reconstitution of residue in MeOH/iso-PrOH(1/1)	ODS, 4.6 mm ID × 150 mm, 5 μm particle size	Solvent A: MeOH; solvent B: iso-PrOH	Shiro 등(2011a)
LC-MS	Five GE	Double SPE: first column: Sep-Pak Vac RC C18, 500 mg(Waters), second column: Sep-Pak Vac RC Silica, 500 mg(Waters), evaporation of eluent and reconstitution of residue in MeOH/iso-PrOH(1/1)	ODS, 4.6 mm ID × 150 mm, 5 μm particle size	Solvent A: MeOH:H ₂ O(92:8); solvent B: iso-PrOH	Shiro 등(2011b)

표 4. 3-MCPDe의 국내·외 기준

국 가	규격기준 및 규제
한국 ¹⁾	· 산분해간장, 혼합간장(산분해간장 또는 산분해간장 원액을 혼합하여 가공한 것에 한한다): 0.1 mg/kg 이하 · 식물성 단백질 가수분해물(HVP): 1.0 mg/kg 이하(건조물 기준으로서)
일본 ²⁾	· ALARA: As Low As Reasonably Achievable · 국제 기준 참고
EU ³⁾	· Vegetable oils and fats, fish oils and oils from other marine organisms placed on the market for the final consumer or for use as an ingredient in food falling within the following categories, with the exception of the foods referred to in 4.3.2 and of virgin olive oils(*): — oils and fats from coconut, maize, rapeseed, sunflower, soybean, palm kernel and olive oils(composed of refined olive oil and virgin olive oil)(*) and mixtures of oils and fats with oils and fats only from this category, — Maximum level($\mu\text{g}/\text{mL}$): 1,250 — other vegetable oils(including pomace olive oils(**)), fish oils and oils from other marine organisms and mixtures of oils and fats with oils and fats only from this category, — Maximum level($\mu\text{g}/\text{mL}$): 2,500 — mixtures of oils and fats from the two abovementioned categories. · Vegetable oils and fats, fish oils and oils from other marine organisms destined for the production of baby food and processed cereal-based food for infants and young children — Maximum level($\mu\text{g}/\text{mL}$): 750 · Infant formula, follow-on formula and foods for special medical purposes intended for infants and young children(3)(29) and young-child formula(29)(**)(powder) — Maximum level($\mu\text{g}/\text{mL}$): 125 · Infant formula, follow-on formula and foods for special medical purposes intended for infants and young children(3)(29) and young-child formula(29)(**)(liquid) — Maximum level($\mu\text{g}/\text{mL}$): 15
캐나다 ⁴⁾	· Canadian standards(maximum levels) Asian-style sauces such as soy, oyster, mushroom sauces: 1 ppm
미국 ⁵⁾	· Acid-HP : 1 ppm(dry basis) · Asian-style sauces to which acid-HP was added(i.e., acid-HP is included in the ingredient statement) : 1 ppm(liquid basis) · Asian-style sauces for which acid-HP is not listed in the ingredient statement(i.e., HCL is added to produce acid-HP in situ) : 1 ppm(liquid basis)

¹⁾식품의약품안전처 고시 제2020-3호(2020)

²⁾일본농림수산성(2021)

³⁾Commission Regulation(EU)(2020)

⁴⁾Health Canada date modified(2007)

⁵⁾FDA issued(2008)

표 5. Glycidyl fatty acid ester의 국내·외 기준

국 가	규격기준 및 규제
EU ¹⁾	· Vegetable oils and fats, fish oils and oils from other marine organisms placed on the market for the final consumer or for use as an ingredient in food, with the exception of the foods referred to in 4.2.2 and of virgin olive oils. — Maximum level($\mu\text{g}/\text{mL}$): 1,000 · Vegetable oils and fats, fish oils and oils from other marine organisms destined for the production of baby food and processed cereal-based food for infants and young children. — Maximum level($\mu\text{g}/\text{mL}$): 500 · Infant formula, follow-on formula and foods for special medical purposes intended for infants and young children(3)(29) and young-child formula. — Maximum level($\mu\text{g}/\text{mL}$): 50 · Infant formula, follow-on formula and foods for special medical purposes intended for infants and young children(3)(29) and young-child formula. — Maximum level($\mu\text{g}/\text{mL}$): 6

¹⁾Commission Regulation (2020)



표 6. 시중에 판매되는 제품들의 3-MCPDe 및 GE monitoring 결과 (Goh 등, 2021; 식품의약품안전처, 2007)

식품유형	3-MCPD ester 함량($\mu\text{g}/\text{mL}$) mean,(min-max)	GE 함량($\mu\text{g}/\text{mL}$) mean,(min-max)	건수(n)	Reference
이유식/유아용 조제 분유	(62-588)	-	14	Zelinková 등(2008)
	5.6(3.7-65.0)	11(0.6-31.2)	13	Nguyen 와 Fromberg(2020)
	108(108-109)	87(80-94)	70	EFSA(2016)
	150(N.D. ¹⁾ -600)	220(N.D.-750)	40	Arisseto 등(2017)
	185(N.D.-316)	-	88	Wang 등(2016)
	54(3-119)	13(2-50)	55	Spungen 등(2018)
	(N.D.-138)	(N.D.-56)	5	Goh 등(2019a), Goh et al.(2019b)
생선유지 보충제	(1,500-5,500)	-	5	Jędrkiewicz 등(2016)
마가린	(1,300-7,300)	-	5	Jędrkiewicz 등(2016)
	(1,355-3,831)	(1,199-4,899)	5	Goh 등(2019a), Goh 등(2019b)
	1,766	3,893	1	Goh 등(2019a)
	408,(406-409)	361(358-364)	170	EFSA(2016)
정제 식물성 유지	2,670(1,490-5,930)		4	Zulkumain 등(2012)
	2,912	3,955(3,954-3,955)	501; 498	EFSA(2016)
	3,749	6,610	1	Goh 등(2019a)
	2,584	4,848	1	Goh 등(2019a), Goh 등(2019b)
	(<250-5,770)	-	324	Abd Razak 등(2012)
	4,140(1,400-8,430)	6,030(1,880-9,530)	5	MacMahon 등(2013)
	3,200(1,100-10,000)	3,700(300-18,000)	≥ 20	Kuhlmann(2011)
팜 쇼트닝	(N.D.-6,200)	(50-15,500)	4	Haines 등(2011)
올리브유(일반)	48(48-49)	15(0-31)	9	EFSA(2016)
올리브유(정제)	56(15-73)	48(48-1,100)	5	MacMahon 등(2013)
	(<300-2,462)	-	5	Zelinkova 등(2006)
콩기름	200(100-500)	300(100-600)	≥ 20	Kuhlmann(2011)
올리브유(비정제)	N.D.	N.D.	1	Goh 등(2019a), Goh 등(2019b)
	5(N.D.-25)	N.D.	5	MacMahon 등(2013)
	ND(<100-<300)	-	4	Zelinkova 등(2006)
땅콩기름(정제)	656	656	1	Goh 등(2019a), Goh 등(2019b)
콩기름, 옥수수유, 혼합 식용유	329.63(N.D.-643.35)	747.09(39.63-1,465.00)	9	식품의약품안전처(2007)
카놀라유	39.33(N.D.-143.99)	446.34(28.75-2,189.23)	7	식품의약품안전처(2007)
참기름	18.06(N.D.-161.92)	38.31(17.35-56.56)	15	식품의약품안전처(2007)
들기름	N.D.	35.56(9.95-196.46)	15	식품의약품안전처(2007)
해바라기씨유	243.36(N.D.-1,457.79)	254.88(16.30-1,093.25)	12	식품의약품안전처(2007)
포도씨유	964.07(N.D.-2,853.25)	627.73(N.D.-1,333.04)	26	식품의약품안전처(2007)
코코넛오일, 기타식물성유지, 종자유	196.76(N.D.-1,278.94)	144.09(N.D.-1,143.03)	27	식품의약품안전처(2007)
향미유, 팜유	350.95(N.D.-2,606.26)	512.56(143.04-2,434.16)	8	식품의약품안전처(2007)
마가린	391.85(N.D.-1,528.65)	425.43(34.31-812.35)	10	식품의약품안전처(2007)
어유	532.46(N.D.-2,260.55)	99.41(17.58-281.75)	15	식품의약품안전처(2007)

¹⁾Not detected

*Indicated a total MCPD esters was reported

에서 탈취하는 방법, 전통적인 탈취의 대안으로 식물성 유지와 생선유지(2단계 탈취)를 이중 탈취하는 방법, 휘발성 화합물의 증발을 촉진하고 유지의 탈취 온도를 낮추기 위해 더 강한 진공 탈취기를 사용하는 방법, 유지의 열부하를 줄이기 위해 짧은 경로의 증류(탈취 대신)를 사용하는 방법 등을 제시하고 있다. 두 번째로 정제 후 처리과정에서는 유지의 최초 탈색 및 탈취 후 추가적으로 동일 과정을 반복하는 방법, 활성 표백 점토를 정제된 유지에 바르는 방법, 표백 및 탈취된 유지에 약간의 증류과정을 추가하는 방법, 정제된 MCT(medium-chain triglyceride) 유지를 지방산 및 알칼리 금속과 같은 양이온 항원 및 3-MCPDe를 MAG, DAGs 및 TAGs로, GE를 DAG로 변환하기 위한 하나 이상의 염기로 처리한다. 마지막으로 선택 및 사용과정에서는 3-MCPDe 및 GE의 함량이 낮은 유지를 선택하고, 식품 완제품에 함유된 유지의 양을 줄이는 방법을 제시하고 있다.

또한, Xu 등(2020)의 연구에 따르면 3-MCPD ester 및 GE를 줄이기 위한 방법으로 탈취과정 전 또는 후에 흡착제로서 규산마그네슘 및 실리카겔을 사용하는 것 뿐만 아니라 탈취동안 저휘발성 및 불활성 스트리핑제로 에탄올, 이산화탄소 또는 질소 살포를 사용하는 방법을 제시하고 있다. 그러나 이러한 방법은 비용이 많이 든다는 단점이 있다. 이와 같이, 한국, 미국(FDA), 유럽(EFSA), 일본, 캐나다 등의 세계 각국에서 3-MCPDe 및 GE의 저감화를 위한 다양한 연구가 진행되고 있으며, 이에 따라 제조사에도 저감화를 위한 노력이 있어야 할 것으로 생각된다.

References

Abd Razak RA, Kuntom A, Siew WL, Ibrahim NA, Ramli MR, Hussein R, Nesaretnam K. Detection and monitoring of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) esters in cooking oils. *Food Contr.* 25:355-360 (2012)

Arisseto AP, Silva WC, Scaranelo GR, Vicente E. 3-MCPD and glycidyl esters in infant formulas from the Brazilian market: occurrence and risk assessment. *Food Contr.* 77: 76-81 (2017)

Blumhorst MR, Venkitasubramanian P, Collison MW. Direct

determination of glycidyl esters of fatty acids in vegetable oils by LC-MS. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 88: 1275-1283 (2011)

CODEX. Code of practice for the reduction of 3-monochloropropane-1,2-diol esters (3-MCPDEs) and glycidyl esters (GEs) in refined oils and food products made with refined oils (2019)

Collison MW, Blumhorst M. Advances in LC-MS analysis of glycidyl esters. in: 102nd AOCS Annual Meeting & Expo. May 1-4, Cincinnati, OH, USA (2011)

Crews C, Chiodini A, Granvogel M, Hamlet C, Hrnčirik K, Kuhlmann, J, Lampen A, Scholz G, Weisshaar R, Wenzl T, Jatsi PR, Seefelder W. Analytical approaches for MCPD esters and glycidyl esters in food and biological samples: a review and future perspectives. *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* 30: 11-45 (2013)

Cui X, Zhang L, Yang D, Li J, Liu Q, Sui H, Liu Z, Zhou P. Occurrence of 3- and 2-monochloropropanediol esters in infant formulas in China and exposure assessment. *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* 38 1470-1480 (2021).

Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft (DGF). DGF Standard Method C III 18 (09) - Determination of ester-bound 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD esters) and 3-MCPD forming substances in fats and oils by means of GC-MS (2009).

Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft (DGF). DGF Standard Method C-VI 18 (10) Fatty-acid-bound 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) and 2,3-epoxypropane-1-ol (glycidol). Determination in oils and fats by GC/MS (Differential measurement) (2011a).

Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft (DGF). DGF Standard Method C-VI 17 (10) Ester-bound 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD ester) and glycidol (glycidyl ester). Summation method for the determination in fats and oils by GC-MS (2011b).

Divinová V, Svejková B, Dolezal M, Velíšek J. Determination of free and bound 3-chloropropane-1,2-diol by gas chromatography with mass spectrometric detection using deuterated 3-chloropropane-1,2-diol as internal standard. *Czech J. Food Sci.* 22: 182-189 (2004)

Dubois M, Tarres A, Goldmann T, Loeffelmann G, Donaubaauer A, Seefelder W. Determination of seven glycidyl esters in edible oils by gel permeation chromatography extraction and liquid chromatography coupled to mass spectrometry detection. *J. Agric. Food. Chem.* 59: 12291-12301 (2011)

Dubois M. Analysis of MCPD and glycidyl-esters in edible oils. in: 102nd AOCS Annual Meeting & Expo. May 1-4, Cincinnati, OH, USA (2011)

EFSA Risks for human health related to the presence of 3 α and 2 α monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food (2016)



- Ermacor A, Hrnčirik K. Evaluation of an improved indirect method for the analysis of 3-MCPD esters based on acid transesterification. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 89: 211–217 (2012a)
- Ermacor A, Hrnčirik K. Indirect determination of 2-/3-MCPD and glycidyl esters in oils/fats: a new method based on acid transesterification. in: 102nd AOCS Annual Meeting & Expo. May 1–4, Cincinnati, OH, USA (2012b)
- European Commission Regulation. Proficiency test on the determination of 3-MCPD esters in edible oil (2010)
- European Commission Regulation. Maximum levels of 3-MCP, 3-MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in food (2020)
- FDA. Guidance Levels for 3-MCPD(3-chloro-1,2-propanediol) in AcidHydrolyzed Protein and Asian-Style Sauces (2008)
- Goh KM, Wong YH, Abas F, Lai OM, Cheong LZ, Wang Y, Tan CP. Effects of shortening and baking temperature on quality, MCPD ester and glycidyl ester content of conventional baked cake. *Lebensm. Wiss. Technol.* 116: 108553 (2019a)
- Goh KM, Wong YH, Ang MY, Yeo SCM, Abas F, Lai OM, Tan CP. Comparison assessment between SIM and MRM mode in the analysis of 3-MCPD ester, 2-MCPD ester and glycidyl ester. *Food Res. Int.* 121: 553–560 (2019b)
- Goh KM, Wong YH, Tan CP, Nyam KL. A summary of 2-, 3-MCPD esters and glycidyl ester occurrence during frying and baking processes. *Curr. Res. Food Sci.* 4: 460–469 (2021)
- Granvogel M, Schieberle P. Quantitation of glycidyl esters via stable isotope dilution analysis. in: 102nd AOCS Annual Meeting & Expo. May 1–4, Cincinnati, OH, USA (2011)
- Haines TD, Adlaf KJ, Pierceall RM, Lee I, Venkitasubramanian P, Collison MW. Direct determination of MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in vegetable oils by LC-TOFMS. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 88: 1–14 (2011).
- Hamlet CG, Sadd PA. Chloropropanols and their esters in cereal products. *Czech J. Food Sci.* 22: 259–262 (2004)
- Health Canada. Maximum Levels for Chemical Contaminants in Foods (2007)
- Hori K, Koriyama N, Omori H, Kuriyama M, Arishima T, Tsumura, K. Simultaneous determination of 3-MCPD fatty acid esters and glycidol fatty acid esters in edible oils using liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry. *LWT.* 48: 204–208 (2012)
- Hrnčirik K, Zelinková Z, Ermacor A. Critical factors of indirect determination of 3-chloropropane-1,2-diol esters. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113: 361–367 (2011)
- Huang Z, Xie D, Cao Z, Guo Z, Chen L, Jiang L, Sui X, Wang Z. The effects of chloride and the antioxidant capacity of fried foods on 3-chloro-1, 2-propanediol esters and glycidyl esters during long-term deep-frying. *LWT.* 145: 111511. (2021)
- Jędrkiewicz R, Głowacz A, Gromadzka J, Namieśnik J. Determination of 3-MCPD and 2-MCPD esters in edible oils, fish oils and lipid fractions of margarines available on Polish market. *Food Contr.* 59: 487–492 (2016)
- Kalkan O, Topkafa M, Kara, H. Determination of effect of some parameters on formation of 2-monochloropropanediol, 3-monochloropropanediol and glycidyl esters in the frying process with sunflower oil, by using central composite design. *J. Food Compos. Anal.* 96: 103681 (2021)
- Kuhlmann J. Determination of bound 2,3-epoxy-1-propanol(glycidol) and bound monochloropropanediol (MCPD) in refined oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113: 335–344 (2011)
- MacMahon S, Begley T, Diachenko G. LC-MS/MS detection of glycidyl esters and 3-MCPD esters in edible oils. in: 102nd AOCS Annual Meeting & Expo. May 1–4, Cincinnati, OH, USA (2011)
- MacMahon S, Begley TH, Diachenko GW. Occurrence of 3-MCPD and glycidyl esters in edible oils in the United States. *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* 30: 2081–2092 (2013)
- MAFF (Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries). Domestic measures to reduce chloropropanols and related substances in food. (in Japanese) Available from: http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/c_propanol/program_japan.html. Accessed Sep. 17, 2021.
- Masukawa Y, Shiro H, Kondo N, Kudo N. Generalized method to quantify glycidol fatty acid esters in edible oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 88: 15–21 (2011)
- Miyazaki K, Koyama K, Sasako H, Hirao T. Indirect method for simultaneous determinations of 3-chloro-1,2-propanediol fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 89:1403–1407 (2012)
- Moravcova E, Vaclavik L, Lacina O, Hrbek V, Riddellova K, Hajslova J. Novel approaches to analysis of 3-chloropropane-1,2-diol esters in vegetable oils. *Anal. Bioanal. Chem.* 402: 2871–2888 (2012)
- Nguyen KH, Fromberg A. Monochloropropanediol and glycidyl esters in infant formula and baby food products on the Danish market: occurrence and preliminary risk assessment. *Food Contr.* 110: 106980 (2020)
- Pinkston JD, Stoffolano PJ. Update on the development of a sensitive, accurate, and user-friendly method for the direct determination of 3-MCPD esters. in: 102nd AOCS Annual Meeting & Expo. May 1–4, Cincinnati, OH, USA (2011)
- Seefelder W, Varga N, Studer A, Williamson G, Scanlan FP and Stadler RH. Esters of 3-chloro-1,2-propanediol (3-MCPD) in vegetable oils: significance in the formation of 3-MCPD. *Food Addit. Contam. A*, 25: 391–400 (2008)
- Shimamura Y, Inagaki R, Oike M, Dong B, Gong W, Masuda S. Glycidol fatty acid ester and 3-monochloropropane-1, 2-diol fatty acid ester in commercially prepared foods. *Foods*, 10: 2905 (2021).

- Shiro H, Kondo N, Kibune N, Masukawa Y. Direct method for quantification of glycidol fatty acid esters in edible oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113: 356-360 (2011a)
- Shiro H, Kondo N, Masukawa Y. Validation of quantitative method for glycidol fatty acid esters (GEs) in edible oils. in: 102nd AOCS Annual Meeting & Expo. May 1-4, Cincinnati, OH, USA (2011b)
- Spungen JH, MacMahon S, Leigh J, Flannery B, Kim G, Chirtel S, Smegal D. Estimated US infant exposures to 3-MCPD esters and glycidyl esters from consumption of infant formula. *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* 35: 1085-1092 (2018)
- Tiong SH, Nair A, Abd. Wahid SA, Saparin N, Ab. Karim NA, Ahmad Sabri MP, Md. Zain MZ, The HF, Adni AS, Tan CP, Lai OM, Cheah SS, Appleton DR. Palm oil supply chain factors impacting chlorinated precursors of 3-MCPD esters. *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* 38: 2012-2025 (2021)
- Wang L, Ying Y, Hu Z, Wang T, Shen X, Wu P. Simultaneous determination of 2-and 3-MCPD esters in infant formula milk powder by solid-phase extraction and GC-MS analysis. *J. AOAC Int.* 99: 786-791 (2016)
- Xu M, Jin Z, Yang Z, Rao J, Chen B. Optimization and validation of in-situ derivatization and headspace solid-phase microextraction for gas chromatography-mass spectrometry analysis of 3-MCPD esters, 2-MCPD esters and glycidyl esters in edible oils via central composite design. *Food Chem.* 307: 125542 (2020)
- Zelinková Z, Doležal M, Velišek J. Occurrence of 3-chloropropane-1,2-diol fatty acid esters in infant and baby foods. *Eur. Food Res. Technol.* 228:571-578 (2008)
- Zelinkova Z, Svejkovska B, Velisek J, Dolezal M. Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils. *Food Addit. Contam.* 23: 1290-1298 (2006)
- Zulkurnain M, Lai OM, Latip RA, Nehdi IA, Ling TC, Tan CP. The effects of physical refining on the formation of 3-monochloropropane-1,2-diol esters in relation to palm oil minor components. *Food Chem.* 135:799-805 (2012)
- 식품의약품안전처. 2020 식품 등의 생산실적 통계 (2020)
- 식품의약품안전처. 식품의 기준 및 규격 제2020-3호 (2020)
- 식품의약품안전처. 식품 중 glycidyl ester 시험법 개발 및 오염실태 조사 (2017)
- 식품의약품안전처. 식품 중 유해물질 관리의 관리 현황 (2007)
- 식품의약품안전처. 식품 중 지방산 유래 유해물질 위해성 연구 (2018)