

국내 유통 중인 식용유지류 지방산 유래 유해물질 함유량 조사 연구

이해순^{1*} · 조유상¹ · 김진현¹ · 정승현²

¹(주)오뚜기 식품안전과학연구소, ²(주)오뚜기 품질보증본부

Occurrence of Hazardous Fatty Acid-Derived Substances in Edible Oils Distributed in Korea

Hae-Soon Lee^{1*}, Yu-Sang Cho¹, Jin-Hyun Kim¹, Seung-Hyeon Jung²

¹Food Safety Science Institute, Ottogi Corporation, Anyang, Korea

²Quality Assurance Group, Ottogi Corporation, Seoul, Korea

(Received October 25, 2024/Revised November 18, 2024/Accepted November 18, 2024)

ABSTRACT - The use of refined processed oils in food processing and cooking can result in the formation of 2-monochloropropane-1,3-diol esters (2-MCPDEs), 3-monochloropropane-1,2-diol esters (3-MCPDEs) and glycidyl esters (GEs) in various food products. Regulatory standards have been established in the European Union (EU), Taiwan, and Hong Kong to control these contaminants in edible oils and infant formulas. This study aimed to validate a GC/MS analytical method for detecting 2-MCPDEs, 3-MCPDEs, and GEs in commercially available edible oils, using the American Oil Chemists' Society Cd 29a-13 and the European Food Safety Authority methods. The evaluated method demonstrated good linearity ($r^2 = 0.9999$), with limits of detection between 9.6 and 20.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and limits of quantification between 29.0 and 62.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The intra- and inter-day accuracy ranged from 87.68% to 108.60% and precision (%RSD) from 2.63% to 12.96%, all meeting the Association of Official Analytical Collaboration standards. The method was further validated through the Food Analysis Performance Assessment Scheme international proficiency test, where satisfactory z-scores were obtained; quality control material recovery rates ranged from 89.16% \pm 5.03% to 108.14% \pm 7.92%, ensuring the reliability of the test results. Analysis of 272 commercial oil samples revealed 2-MCPDE, 3-MCPDE, and GE levels from N.D. to 1,753 $\mu\text{g}/\text{kg}$, N.D. to 2,492 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and N.D. to 985 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively, with most samples meeting EU regulatory limits. Semi-solid oils were more likely to reach these limits than liquid oils. This study provides essential data for monitoring fatty acid-derived contaminants in edible oils in Korea, contributes to ensuring the safety of exported products, and supports reduction efforts within the food industry.

Key words: 2-MCPD ester, 3-MCPD ester, Glycidyl ester, Validation, GC/MS

2-Monochloropropane-1,3-diol (2-MCPD)과 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD)은 chloropropanols 그룹의 화학적 오염 물질이며, glycidol은 2-MCPD와 3-MCPD의 형성 및 분해와 관련된 epoxide와 alcohol group을 포함하는 glycerol 분자로 이루어진 유기 화합물로, 이 물질들은 식품에 유리형태로 존재할 수 있지만 ester화 된 형태로 더 많이 존재할 수 있다고 보고된 바 있다¹⁻³. 2-Monochloropropane-

1,3-diol esters (2-MCPDEs), 3-monochloropropane-1,2-diol esters (3-MCPDEs) 및 glycidyl esters (GEs)는 식품의 제조·가공 중 생성되는 유해물질이며, 특히 식용유지의 정제 단계에서 200°C 이상의 높은 탈취 온도로 인해 많이 생성되며, 시중에 판매되고 있는 팜유, 유채유, 대두유, 옥수수유, 해바라기유와 같은 정제유나 정제유가 포함된 가공식품에서 그 함유량이 높아질 수 있다^{4,5}. 또한 마가린, 쇼트닝과 같은 고지방 함량 제품은 정제된 식물성 오일에서 직접 파생되어 2-MCPDEs, 3-MCPDEs 및 GEs가 높은 수준으로 포함되어 있다고 보고된 바 있다^{6,7}. 지방은 고온 탈취 과정에서 염소이온, diacylglycerol이나 monoacylglycerol과 같은 전구체가 풍부할 때 acylglycerol이 변환되어 2-MCPDEs, 3-MCPDEs 및 GEs와 같은 지방산 유래 유해물질 형성을 촉진한다고 보고된 바 있다^{8,9}. European Union

*Correspondence to: Hae-Soon Lee, Food Safety Science Institute, Ottogi Corporation, Gyeonggi-do, Anyang 14060, Korea
Tel: +82-31-421-2139, Fax: +82-31-421-2133
E-mail: hslee@otoki.com

Copyright © The Korean Society of Food Hygiene and Safety. All rights reserved. The Journal of Food Hygiene and Safety is an Open-Access journal distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

(EU)에서는 3-MCPDEs의 기준·규격은 코코넛(coconut), 옥수수(maize), 유채(rapeseed), 해바라기(sunflower), 대두(soybean), 팜커널(palm kernel)의 오일 및 지방과 올리브 오일(olive oils)은 1,250 µg/kg 이하이고, 기타 식물성 오일(vegetable oils) 및 fish oil은 2,500 µg/kg 이하로 설정되었다. GEs는 최종 소비자 시장에 출시되거나 식품의 원료로 사용되는 식물성 유지는 1,000 µg/kg 이하로 설정되었다. 대만에서는 식용 혹은 식품가공원료로 공급되는 시중 판매 식용유지에 대해 1,000 µg/kg 이하로 설정하여 관리하고 있으며, 국내에는 아직 기준·규격이 마련되어 있지 않다¹⁰⁻¹³. 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)는 3-MCPD를 “인간에게 발암 가능성이 있는 물질” (2B군)로, glycidol을 “인간에게 아마도 발암성이 있는 물질” (2A군)로 분류하였다. 지방산 유래 유해 물질(2-MCPDEs, 3-MCPDEs 및 GEs)은 소화 효소에 의해 free형인 2-MCPD, 3-MCPD 또는 glycidol로 전환될 수 있으며, free형은 잠재적인 발암물질로 알려져 있어 음식을 먹을 때 주의가 필요하다. FAO/WHO 식품첨가물합동전문가위원회(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)는 3-MCPD의 일일허용섭취량(tolerable daily intake, TDI)을 체중 1 kg당 2 µg으로 설정하였다. 2-MCPD는 지금까지 독성학적 데이터가 충분하지 않으며 잠재적 위험은 3-MCPD와 동일한 것으로 간주된다¹⁴⁻¹⁸. 지방산 유래 유해물질을 분석하는 방법은 두 가지 방법으로 구분되며, 전처리 과정에서 transesterification 및 유도체화하지 않고 각각의 ester형 물질을 정량하는 direct method와 transesterification 및 유도체화를 한 후 지방산이 결합한 ester형 물질을 free형으로 전환하여 총 ester의 함량을 정량하는 indirect method가 있다. Direct method는 오일과 지방에 존재하는 100개 이상의 ester형 물질을 분석해야 하기 때문에 거의 사용되지 않으며, 일반적으로 indirect method가 사용되며, 이는 샘플에서 ester형 물질을 추출하여 산성조건에서 transesterification 반응을 진행한 후에 phenylboronic acid (PBA)로 유도체화하여 GC/MS로 분석하는 방법이다¹⁹⁻²¹. 미국 유지화학회(American Oil Chemists' Society, AOCS)에서는 지방산 유래 유해물질을 분석하는 방법으로 3가지 indirect method를 Cd 29a-13, Cd 29b-13 및 Cd 29c-13로 구분하였다²²⁻²⁴. 국외에서는 지방산 유래 유해물질 분석법 및 실태조사에 대한 연구가 다양하고 활발하게 이루어지고 있으며, 몇 년 동안 여러 국가에서 수행된 많은 연구에서 식용유지와 지방뿐만 아니라 다양한 식품에서 많은 3-MCPDEs 및 GEs가 검출되었다. 최근에는 가나에서 전통방식으로 직접 수확하여 만든 팜올레인유(palm olein oil, PO)와 팜핵유(palm kernel oil, PKO)에서 3-MCPDEs 및 GEs의 상관관계를 연구한 결과가 보고되었다. 폴란드에서는 식용유에서 최대 44.3 mg/kg의 GEs가 검출되었고, 중국시장에서 판매되고 있는 식용유에서

2.5 mg/kg 이상의 3-MCPDEs가 검출되고, 미국에서 판매되는 식용유에는 각각 최대 7.2 mg/kg과 10.5 mg/kg의 3-MCPDEs와 GEs가 검출되었다고 보고하였다^{6,7,25-36}. 국내에서는 2008년 식품 중 3-MCPD esters 분석법을 개발하고 국내 시장에 유통되고 있는 식품(소스류, 식육가공품, 스낵/과자류 등) 100건에 대한 모니터링을 실시하였고, 2017년과 2018년에는 식품의약품안전처에서 식품 중 glycidyl ester 시험법 개발 및 오염실태 조사 연구과제를 통해 약 550건에 대한 검증을 실시하였다^{37,41}. 이와 같이 국내에서는 지방산 유래 유해물질 관련 연구 및 합량연구 조사는 미흡하며, 식품의 조리에 다양하게 사용되는 식용유지류에 대한 연구 또한 부족한 실정이다. 특히 팜유는 튀김에 사용되는 가장 안정적인 식물성 기름 중 하나이지만 3-MCPDEs 및 GEs의 함량이 다른 식물성 기름에 비해 높다고 보고되었다^{42,43}.

본 연구에서는 시중에서 판매되는 식용유지류 샘플을 대상으로 지방산 유래 유해물질(2-MCPDEs, 3-MCPDEs 및 GEs)의 함량을 분석하고, GC/MS를 사용하여 시험법을 검증하였다. 이를 통해 얻은 결과를 바탕으로 해당 물질들의 안전성에 대한 기초자료를 제공하고자 한다.

Materials and methods

Samples

본 연구에 사용된 샘플은 2022년 3월부터 2024년 6월까지 3년 동안 오프라인 유통매장 40곳(대형마트, 소형마트, 창고형마트 및 식자재마트 등) 및 온라인 쇼핑몰 30곳에서 유통되고 있는 식용유지류 샘플 총 272개를 구매하였다. 샘플의 특성에 따라 liquid oil과 semi-solid oil로 구분하였으며, liquid oil 샘플 총 143개(옥수수유 21개, 대두유 24개, 포도씨유 20개, 카놀라유 15개, 올리브유 15개, 혼합식용유 34개, 기타식물성유지 14개) 및 semi-solid oil 샘플 총 129개(마가린 45개, 쇼트닝 38개, 기타식용유지 18개, 혼합식용유 28개)였으며, 마가린 등과 같이 지방이 100%가 아닌 샘플은 지방을 추출하여 사용하였다.

Standards and reagents

본 연구에 사용된 표준품 rac-1,3-distearoyl-2-chloropropanediol (98%, 2-MCPDE), rac-1,2-bis-palmitoyl-3-chloropropanediol (98%, 3-MCPDE), palmitic acid glycidyl ester (98%, GE)와 내부표준물질 rac-1,3-distearoyl-2-chloropropanediol-*d*₅ (98%, 2-MCPDE-*d*₅), rac-1,2-bis-palmitoyl-3-chloropropanediol-*d*₅ (98%, 3-MCPDE-*d*₅), palmitic acid glycidyl-*d*₅-ester (96%, GE-*d*₅)는 Toronto Research Chemicals (North York, Canada)에서 구입하였다. 전처리에 사용된 water, methanol, hexane, ethyl acetate는 Fisher Chemicals (Middlesex County, MA, USA)의 HPLC급을 사용하였고, tetrahydrofuran (≥99.9%,

anhydrous), toluene (99.8%), sulfuric acid (99.999%), sodium sulfate ($\geq 99.0\%$, anhydrous), sodium bicarbonate ($\geq 99.7\%$), sodium bromide ($\geq 99.5\%$), ammonium sulfate ($\geq 99.9\%$), phenylboronic acid ($\geq 97.0\%$, HPLC), diethyl ether ($\geq 99.0\%$, anhydrous), 2,2,4-trimethylpentane (99.8%, anhydrous, *iso*-octane), sodium chloride ($\geq 99.0\%$, ACS reagent) 및 *tert*-butyl methyl ether (99.8%)는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구입하였다.

Analytical instrument

샘플의 혼합, 추출, 반응 및 농축 등의 전처리에는 Vortex-mixer (Vortex Genie-2, Scientific Industries, Bohemia, NY, USA), dry block bath (EYELA, MG-3200, Tokyo Rikakikai Co., Ltd, Tokyo, Japan), 통합 샘플 농축 시스템(Evatros T.C.S™ Pro, Total sample Concentration System, Goojung, Seoul, Korea), 초음파추출기(Power Sonic 520, Hwashin Instrument Co., Ltd. Seoul, Korea), 고속진탕기(2010 Geno/Grinder, SpexsamplePre. Com, Metuchen, NJ, USA), 원심분리기(Hanil Combi R515, Hanil Scientific Inc., Gimpo, Korea), 감압농축기(EYELA SB-1300, N-1210, DPE-2150, Tokyo Rikakikai Co., Ltd.)를 사용하였다. 분석기기는 Agilent 7890A GC System (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, USA)과 Agilent 5975C inert Mass Selective Detector에 컬럼은 Agilent DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)를 이용하였으며 분석조건은 Table 1과 같다.

Preparation of standard solutions and pretreatment solutions

지방산 유래 유해물질 표준원액은 구매한 ester형 표준품을 toluene에 녹여 각각 1,000 mg/L 으로 제조한 후, 이 세

Table 1. GC/MS conditions for analysis of hazardous substances derived from fatty acid

Instrument	Agilent GC/MSD 5975 series
Column	DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
Oven temperature	80°C (1 min) @ 10°C/min→170°C →3°C/min @ 200°C→20°C/min →300°C (15 min)
Carrier gas	Helium
Flow rate	0.8 mL/min
Injection temperature	250°C
Injection mode	Pulsed splitless
Transfer line temperature	280°C
Ion source temperature	230°C
Quadrupole temperature	150°C
Ionization mode	EI, SIM mode

가지 표준원액을 희석 및 혼합하여 혼합표준용액을 0.5 mg/L, 5 mg/L 및 50 mg/L의 농도가 되도록 하여 사용하였다. 내부 표준물질(2-MCPDE-*d*₅, 3-MCPDE-*d*₅, GE-*d*₅)을 toluene에 녹여 각각 1,000 mg/L의 내부표준원액으로 제조한 후, 이 세 가지 내부표준원액을 희석 및 혼합하여 혼합내부표준용액을 50 mg/L의 농도가 되도록 하여 사용하였다. 혼합내부표준용액 50 μL와 혼합표준용액을 적절한 농도가 되도록 toluene으로 희석 및 혼합하여 검량선에 사용하였다.

Sodium bromide 1 g을 water 10 mL에 녹여 수용액을 만들고 이 수용액 180 μL에 water 5.5 mL와 sulfuric acid 0.3 mL를 넣고 혼합하여 sodium bromide 산성용액을 제조하였다. Sodium hydrogen carbonate 0.6 g을 100 mL volumetric flask 에 water로 정용하여 0.6% (w/v) 수용액, sodium hydrogen carbonate 9.6 g을 100 mL volumetric flask에 water로 정용하여 포화수용액을 제조하고, 이를 ring-opening reaction과 transesterification을 종결하는 용액으로 사용하였다. Transesterification에 사용되는 sulfuric acid/methanol 용액(1.8%, v/v)은 sulfuric acid 1.8 mL를 100 mL volumetric flask 에 methanol로 정용하고, ammonium sulfate 용액 40% (w/v)는 ammonium sulfate 40 g을 100 mL volumetric flask에 water로 정용 하여 반응 종결 후 salting-out 용도로 사용하였다. 유도체화에 사용하는 phenylboronic acid (PBA) 용액은 400 mg의 PBA를 10 mL volumetric flask에 diethyl ether로 정용하여 포화용액으로 사용하였다.

Sample preparation

지방산 유래 유해물질에 대한 전처리는 AOCS Cd 29a-13 방법과 EFSA publication 2015: EN-779방법을 참고하였다^{20,23}. Oil 샘플이 상온에서 고체인 경우, 녹는 점까지 녹여서 뚜껑이 있는 유리 시험관에 샘플 100 mg(±0.01 mg), 내부표준혼합용액 50 μL 및 tetrahydrofuran 2 mL를 넣고 15초간 vortexing 하였다. Sodium bromide 산성 수용액 30 μL를 샘플에 넣어 진탕하고, 50°C 에서 15분간 반응시킨 후, 0.6% sodium hydrogen carbonate 용액 3 mL를 넣어 반응을 멈춘다. Hexane 2 mL를 넣고 진탕하여 두 층을 분리시킨 후, 상층액을 다른 유리 시험관에 옮기고 질소 농축하였다. 상층과 하층의 명확한 분리가 어려울 때는 샘플을 250 ×g에서 2분간 원심분리 하였다. 잔류물을 tetrahydrofuran 1 mL에 녹인 후 sulfuric acid/methanol 용액 1.8 mL를 넣어 10초간 혼합하고, 유리 시험관의 뚜껑을 꼭 닫고 40°C에서 16시간동안 반응시켰다. Sodium hydrogen carbonate 포화용액 0.5 mL를 넣고 10초간 진탕하여 반응을 종결하였다. 혼합물의 유기용매를 1 mL까지 질소로 농축시킨 후, 40% ammonium sulfate 용액 1.3 mL를 넣어 vortexing 하였다. Hexane 1 mL를 넣고 10초간 진탕한 후 두 층이 분리되면 상층을 버리고, hexane으로 추출을 한 번 더 반복하였다. 수용액에 sodium sulfate 0.5 g

을 넣고 진탕 한 후 ethyl acetate 0.6 mL를 넣어 10초간 vortexing 하고 다른 유리 시험관에 상층액을 옮겼다. Ethyl acetate 0.6 mL로 추출과정을 두 번 더 반복하고 추출물을 모두 합쳤다. Ethyl acetate 추출액에 PBA 용액 100 μ L을 넣고 10초간 진탕한 후 실온에서 5분간 초음파로 추출하였다. 초음파 추출이 끝나면 추출물을 질소로 농축하였으며, 추출물이 농축되는 동안 2-MCPD, 3-MCPD 및 3-MBPD와 반응하지 않는 과량의 PBA는 시험관 벽에 흰색 침전을 형성하기도 한다. 잔류물에 iso-octane 400 μ L를 넣고 10초간 진탕한 후 PTFE 0.2 μ m 필터(Sartorius Minisart® RC, Sartorius Co., Göttingen, Germany)로 여과한 시험용액으로 하였다. 물과 지방이 혼합된 샘플의 경우, 샘플 10 g에 20 mL NaCl 수용액(20%, w/v)을 넣고 진탕한 후 tert-butyl methyl ether 15 mL를 넣어 지방을 추출하고 유지 샘플과 동일한 방법으로 처리하였다.

Method validation

본 연구에서는 International Council for Harmonisation (ICH) Guidelines과 AOAC International Guidelines (AOAC 2016)에 따라 직선성(linearity), 검출한계(limit of detection, LOD), 정량한계(limit of quantitation, LOQ), 정확도(accuracy) 및 정밀도(precision)를 계산하여 유효성을 검증하였다. 직선성은 회석한 표준용액을 GC/MS를 이용하여 7회 분석한 후, 각 농도에 대한 표준물질과 내부표준물질의 피크 면적 비를 계산하여 검량선을 작성하고 결정계수(coefficient of determination, r^2)를 계산하였다. LOD와 LOQ는 검량선의 낮은 농도 3개를 3회 반복 분석한 후, $3.3 \times \sigma/S$ (σ : the standard deviation of the response, S: the slope of the calibration curve)로 산출한 값을 LOD로, $10 \times \sigma/S$ 로 산출한 값을 LOQ로 하였다. 정확도는 분석 결과가 실제 값에 얼마나 근접했는지를 의미하며 회수율(%) 결과로 판단할 수 있다. 정밀도는 측정된 값 사이의 근접성을 나타내며 반복되는 측정 결과의 상대 표준 편차(%RSD)로 확인하였다⁴⁴⁾. 정확도 실험은 지방산 유래 유해물질이 검출되지 않는 올리브유에 혼합표준용액을 각각 저, 중, 고 농도(2-MCPDEs : 84, 673, 3,367 μ g/kg; 3-MCPDEs : 92, 738, 3,689 μ g/kg; GEs : 116, 929, 4,646 μ g/kg)로 첨가하여 회수율을 계산하였다. 정밀도 실험 중 intra-day precision은 회수율 시험을 하루 동안 저, 중, 고 농도를 5회 반복 분석하여 %RSD를 구하고, inter-day precision은 3일 동안 저, 중, 고 농도를 3회 반복 분석하여 %RSD를 구하였다. Horwitz ratio (HorRat value)는 시험의 정밀도 값을 통해 분석 방법의 적용 가능성을 나타내는 매개변수이며, $RSD_R/PRSD_R$ (RSD_R : Horwitz 방정식에서 시험 결과의 재현성(%), $PRSD_R$: Horwitz 방정식에서 예측된 RSD 값)로 계산된다. HorRat value가 2.0 이하일 경우, 해당 분석 방법은 시험에 적용 가능한 범위에 속한다⁴⁵⁾.

Proficiency test and quality control material test for reliability of analysis result

분석방법 결과에 대해 영국 Food Analysis Performance Assessment Scheme (FAPAS)의 국제 숙련도 시험(proficiency test 2662)에 참가하여 외부 검증을 하였으며, quality control (QC) material (T2658QC, T2667QC 및 T2677QC)을 샘플 20개마다 분석하여 내부 적합성을 확인하였다.

Results and discussion

Method validation

특이성(specificity)은 샘플에서 지방산 유래 유해물질의 peak 머무름 시간(retention time, RT)에 간섭 물질이 없고, mass spectrum을 확인하여 검증하였다. 3-MCPD-d5, 3-MCPD, 2-MCPD-d5, 2-MCPD, 3-MBPD-d5, 및 3-MBPD의 순서로 피크가 분리되며 RT는 각각 10.16, 10.21, 10.58, 10.68, 11.41 및 11.42분으로 나타났다(Fig. 1). 검량선은 0.002-1.162 mg/L 범위 내의 8개 농도에서 2-MCPDEs, 3-MCPDEs 및 GEs를 7회 반복 분석하였다. 결정계수(r^2)는 0.9996-1.0000였고, LOD와 LOQ는 각각 9.6-20.4 μ g/kg 및 29.0-62.0 μ g/kg였으며, 검량선 결과는 Table 2와 같다.

2-MCPDEs 93.07-107.92%, 3-MCPDEs 92.14-108.60% 및 GEs 87.68-105.66% 였고, 정밀도는 각각 5.91-11.72%, 2.63-11.99% 및 7.50-12.96%였다. HorRat value는 0.82(intra-day) 미만 및 0.64(inter-day) 미만으로, AOAC International Guidelines (AOAC 2016)에서 제시한 값에 만족하였다 (Table 3)^{46,47)}. 이는 선행 연구에서 보고된 LOD 0.02-0.03 mg/kg, LOQ 0.03-0.09 mg/kg, 정확도 99.3-108.4% 및 LOD 0.03-0.05 μ g/mL, LOQ 0.01-0.26 μ g/mL, 회수율 82.3-105.4%, Intra-day precision 1.63-5.22%, inter-day precision 2.78-5.92%와 비슷한 수준이었다⁴¹⁻⁴³⁾.

Proficiency test and quality control material test for reliability of analysis result

FAPAS test 2662 (vegetable oil) 국제 숙련도 시험에 참가한 결과, 2-MCPDEs, 3-MCPDEs 및 GEs의 assigned value 은 275, 569 및 459 μ g/kg였고, 본 실험실의 measured value은 259, 618 및 46 μ g/kg으로 나타났다. z-score는 각각 -0.3, 0.5 및 0.0으로 우수한 결과를 기록하며 분석 결과의 신뢰성을 검증하였다(Table 4). 실험 결과의 내부 신뢰성 확보를 위한 검증으로, 지방산 유래 유해물질을 포함하는 식물성 오일 샘플(FAPAS QC material T2658QC, T2667QC 및 T2677QC)에 대한 분석 결과, 회수율 평균은 T2658QC 92.74%±5.46%, T2667QC 96.16%±5.99% 및 T2677QC 102.22%±6.91%로 내부 신뢰성을 확보하였다(Table 5).

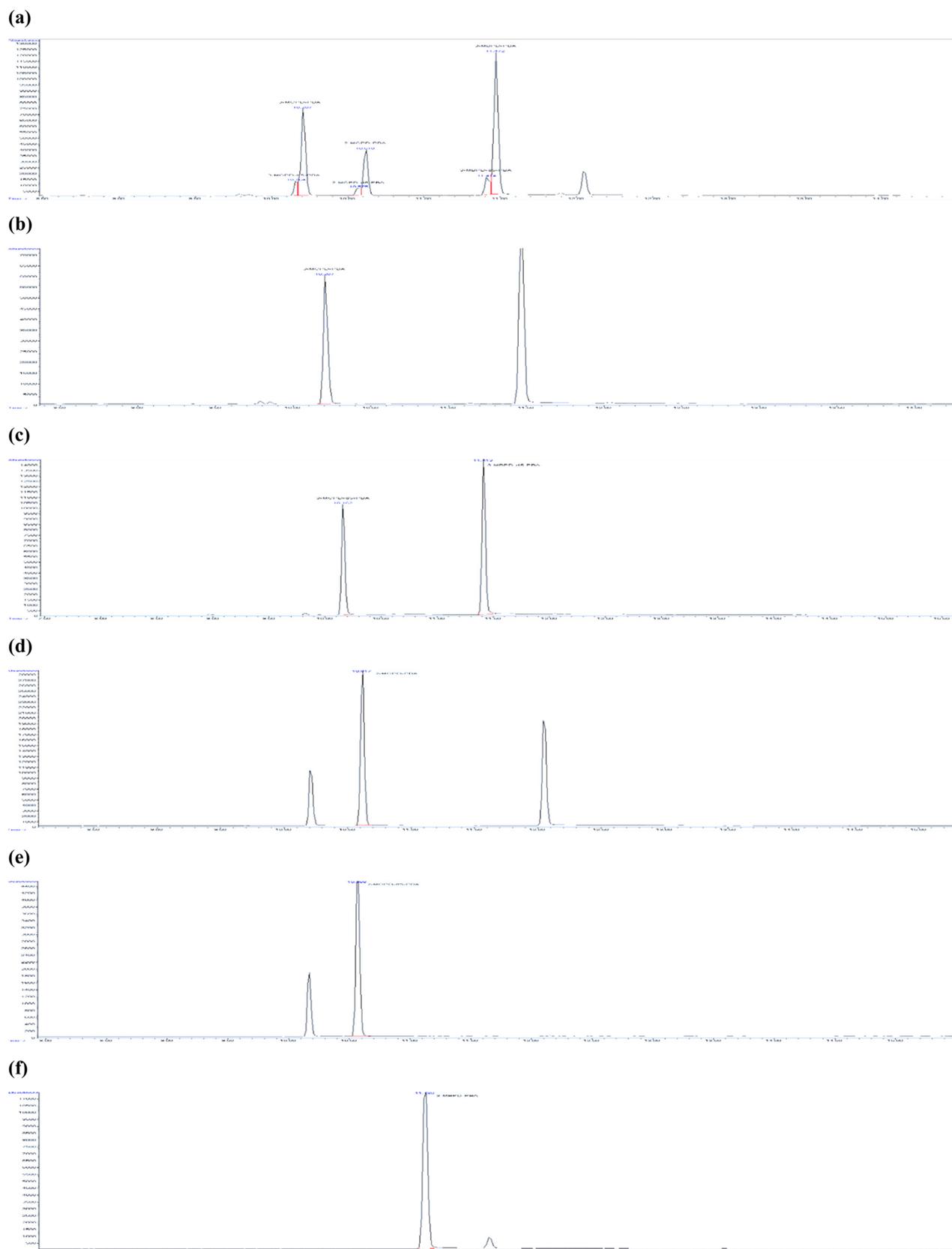


Fig. 1. GC trace of (a) Total ion chromatogram (TIC) of the standard solution, (b) Selected ion (147 m/z) of 3-MCPD-PBA, (c) Selected ion (150 m/z) of 3-MCPD-d5-PBA and 3-MBPD-d5-PBA, (d) Selected ion (196 m/z) of 2-MCPD-PBA, (e) Selected ion (201 m/z) of 2-MCPD-d5-PBA, and (f) Selected ion (240 m/z) of 3-MBPD-PBA.

Table 2. Calibration parameter results of hazardous substances derived from fatty acid

Group	Parameters	2-MCPDEs	3-MCPDEs	GEs
Liquid oil	Range (mg/L)	0.002-0.842	0.002-0.922	0.003-1.162
	Coefficient of determination (r^2)	0.9998	0.9999	0.9996
	Slope (\pm S.D)	1.7997 \pm 0.0439	1.5485 \pm 0.0473	0.1666 \pm 0.0099
	Intercept (\pm S.D)	-0.0004 \pm 0.0046	0.0008 \pm 0.0091	-0.0005 \pm 0.0011
	LOD ¹⁾ (μ g/kg)	13.5	9.6	12.7
	LOQ ²⁾ (μ g/kg)	40.8	29.0	38.6
Semi-solid oil	Range (mg/L)	0.002-0.842	0.002-0.922	0.003-1.162
	Coefficient of determination (r^2)	1.0000	0.9998	1.0000
	Slope (\pm S.D)	1.6959 \pm 0.1954	1.5447 \pm 0.0802	0.1553 \pm 0.0205
	Intercept (\pm S.D)	-0.0003 \pm 0.0026	0.0070 \pm 0.0152	-0.0001 \pm 0.0008
	LOD ¹⁾ (μ g/kg)	9.8	20.4	14.6
	LOQ ²⁾ (μ g/kg)	29.7	62.0	44.2

¹⁾ Limit of detection.

²⁾ Limit of quantification.

Table 3. Validation results of accuracy, precision, and expanded measurement uncertainty of hazardous substances derived from fatty acid

Compound	Group	Added standard (μ g/kg)	Intra-day ¹⁾			Inter-day ²⁾		
			Accuracy ³⁾ (%)	Precision (%RSD)	HorRat ⁴⁾ (r)	Accuracy (%)	Precision (%RSD)	HorRat ⁵⁾ (r)
2-MCPDEs	Liquid oil	84	93.07 \pm 9.58	10.29	0.44	98.67 \pm 10.25	10.39	0.45
		673	102.57 \pm 10.00	9.75	0.58	98.11 \pm 6.27	6.39	0.38
		3367	100.09 \pm 10.80	10.79	0.82	97.96 \pm 6.36	6.49	0.49
	Semi-solid oil	84	100.50 \pm 11.78	11.72	0.51	93.34 \pm 7.07	7.57	0.33
		673	106.93 \pm 7.45	6.97	0.42	107.92 \pm 5.19	6.01	0.36
		3367	105.91 \pm 9.36	8.84	0.67	88.22 \pm 5.21	5.91	0.44
3-MCPDEs	Liquid oil	92	101.83 \pm 9.46	9.29	0.41	99.78 \pm 11.69	11.71	0.52
		738	98.24 \pm 8.45	8.60	0.52	100.28 \pm 6.39	6.37	0.38
		3689	100.30 \pm 3.68	3.67	0.28	108.60 \pm 2.86	2.63	0.20
	Semi-solid oil	92	94.07 \pm 10.94	11.63	0.51	92.14 \pm 11.05	11.99	0.52
		738	101.93 \pm 8.86	8.69	0.52	98.67 \pm 8.72	8.84	0.53
		3689	101.57 \pm 4.97	4.89	0.38	104.21 \pm 5.71	5.48	0.42
GEs	Liquid oil	116	87.68 \pm 9.32	10.63	0.47	90.07 \pm 8.82	9.80	0.44
		929	99.78 \pm 8.24	8.26	0.51	97.14 \pm 8.38	8.62	0.53
		4646	99.63 \pm 7.82	7.85	0.62	99.19 \pm 7.44	7.50	0.59
	Semi-solid oil	116	88.43 \pm 7.91	8.95	0.40	92.71 \pm 12.02	12.96	0.58
		929	104.99 \pm 8.74	8.33	0.52	97.18 \pm 9.52	9.79	0.61
		4646	105.66 \pm 8.50	8.05	0.64	96.38 \pm 7.79	8.08	0.64

1) Analysis was conducted five times/day.

2) Analysis was conducted three times on three days.

3) Average \pm SD.

4) HorRat ratio for intra-day repeatability.

5) HorRat ratio for inter-day repeatability.

Application

국내에서 유통되는 272개 식용유지류 샘플(liquid oil 143개, semi-solid oil 129개)에서 지방산 유래 유해물질을 분

석한 결과(검출율, 검출범위 및 검출평균)를 Table 6과 같이 나타내었으며, LOQ 이하의 값은 불검출(not detected, N.D.)로 표시하였다. 검출율은 liquid oil 및 semi-solid oil

Table 4. Proficiency test verification results of hazardous substances derived from fatty acid

FAPAS reference NO.	Laboratory No.	Matrix	Compound	Assigned value ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Measured value ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	z-score
T2662	25	Vegetable oil	2-MCPDEs	275	259.11	-0.3
			3-MCPDEs	569	617.64	0.5
			GEs	459	460.17	0.0

Table 5. Results of hazardous substances derived from fatty acid in QC materials

FAPAS QC No.	Compound	Assigned value ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Measured value ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery (%)	Relative standard deviation (%)
T2658QC	2-MCPDEs	149	141.89 \pm 10.27	95.23 \pm 6.89	7.24
	3-MCPDEs	310	290.87 \pm 13.84	93.83 \pm 4.46	4.76
	GEs	201	179.21 \pm 10.11	89.16 \pm 5.03	5.64
T2667QC	2-MCPDEs	213	192.21 \pm 15.37	90.24 \pm 7.22	8.00
	3-MCPDEs	479	489.07 \pm 15.14	102.10 \pm 3.16	3.10
	GEs	671	644.99 \pm 50.90	96.12 \pm 7.59	7.89
T2677QC	2-MCPDEs	531	516.12 \pm 36.31	97.20 \pm 6.84	7.03
	3-MCPDEs	1013	1056.70 \pm 60.51	104.31 \pm 5.97	5.73
	GEs	911	985.18 \pm 72.18	108.14 \pm 7.92	7.33

Table 6. Analytical results of hazardous substances derived from fatty in samples

Compound	Group	Subgroup	No. of samples	Detection rate (%)	Concentration ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
					Range	Overall average	Positive average
2-MCPDEs	Liquid oil	Corn oil	21	33	N.D.-132	23	68
		Soybean oil	24	17	N.D.-107	12	75
		Grapeseed oil	20	80	N.D.-456	198	248
		Canola oil	15	53	N.D.-122	39	74
		Olive oil	15	33	N.D.-117	23	70
		Blended edible oil	34	91	N.D.-570	215	236
		Others	14	86	N.D.-202	99	115
	Semi-solid oil	Margarine	45	100	190-1,703	754	754
		Shortening	38	100	369-1,753	923	923
		Blended edible oil	28	96	N.D.-1,263	692	718
Others		18	78	N.D.-1,547	487	626	
3-MCPDEs	Liquid oil	Corn oil	21	95	N.D.-389	121	127
		Soybean oil	24	75	N.D.-319	124	165
		Grapeseed oil	20	100	44-1,075	491	491
		Canola oil	15	73	N.D.-335	122	167
		Olive oil	15	60	N.D.-433	66	110
		Blended edible oil	34	100	85-1,1179	507	507
		Others	14	100	52-639	312	312
	Semi-solid oil	Margarine	45	100	394-2,492	1,434	1,434
		Shortening	38	100	868-2,492	1,747	1,747
		Blended edible oil	28	100	282-2,380	1,324	1,324
Others		18	89	N.D.-1,950	528	594	

Table 6. (Continued) Analytical results of hazardous substances derived from fatty in samples

Compound	Group	Subgroup	No. of samples	Detection rate (%)	Concentration (µg/kg)			
					Range	Overall average	Positive average	
GEs	Liquid oil	Corn oil	21	100	219-903	495	495	
		Soybean oil	24	100	165-657	472	472	
		Grapeseed oil	20	100	308-639	417	417	
		Canola oil	15	100	243-717	375	375	
		Olive oil	15	53	N.D.-425	152	285	
		Blended edible oil	34	100	125-812	459	459	
		Others	14	100	192-574	328	328	
		Semi-solid oil	Margarine	45	100	287-985	626	626
			Shortening	38	100	227-969	571	571
			Blended edible oil	28	100	258-929	522	522
Others	18		94	N.D.-878	391	414		

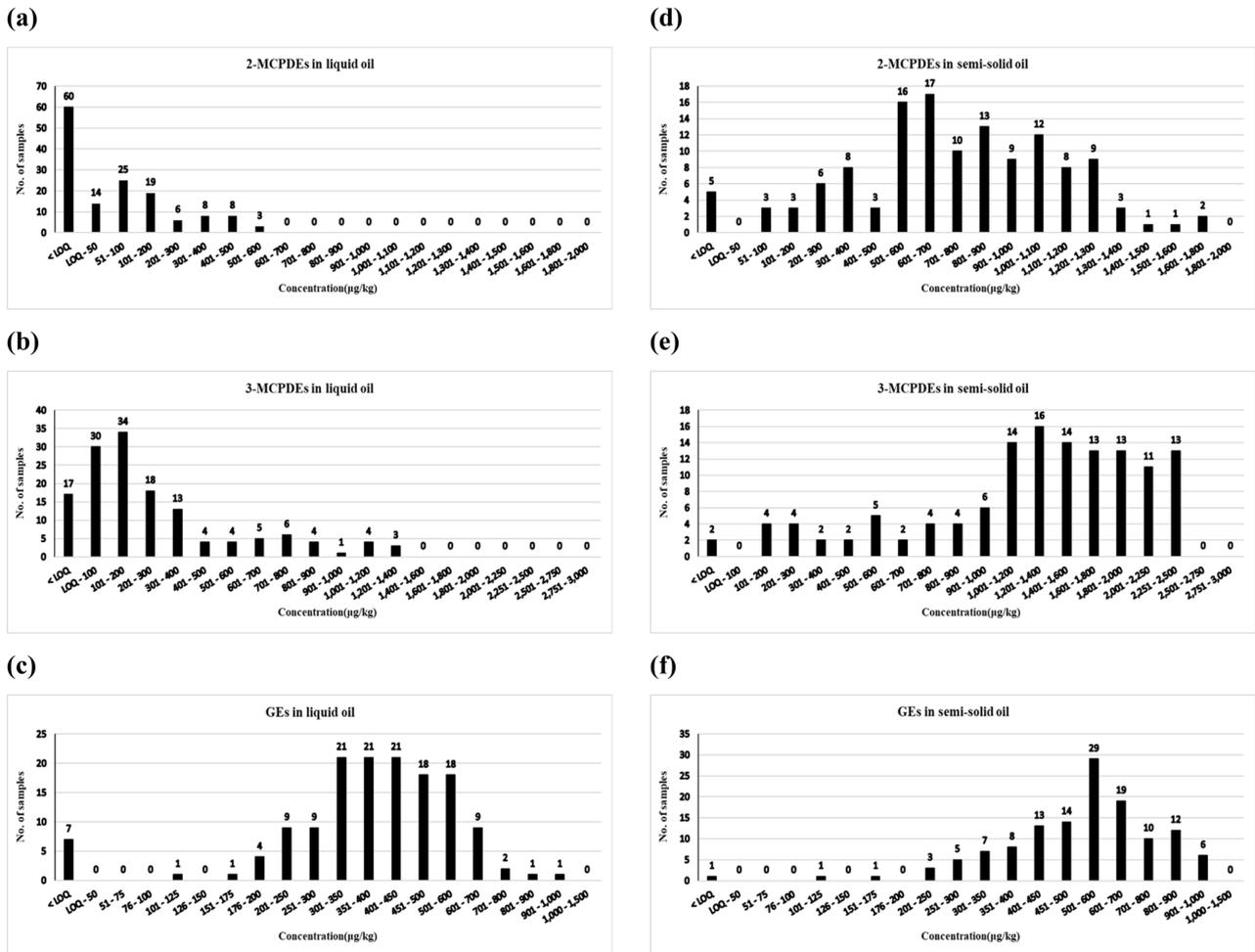


Fig. 2. Comparison of concentration(µg/kg) of hazardous substances derived from fatty in samples. (a) 2-MCPDEs in liquid oil, (b) 3-MCPDEs in liquid oil, (c) GEs in liquid oil, (d) 2-MCPDEs in semi-solid oil, (e) 3-MCPDEs in semi-solid oil, and (f) GEs in semi-solid oil.

에서 각각 약 80% 및 97%로, 옥수수유와 포도씨유 등 보다 마가린과 쇼트닝 등에서 검출율이 높았다. Liquid oil

의 경우, 혼합식용유>포도씨유>옥수수유>대두유>카놀라유 >올리브유 순으로 지방산 유래 유해물질의 총합이 높게

검출되었고, semi-solid oil의 경우, 쇼트닝>마가린>혼합식용유 순으로 높게 검출되었다. 검출범위는 liquid oil에서 각각 N.D.-570, N.D.-1,179 및 N.D.-903 µg/kg였으며, semi-solid oil에서 각각 N.D.-1,173, N.D.-2,492 및 N.D.-985 µg/kg였으며, 검출평균은 173-1,398 µg/kg로 EU 기준·규격에 적합하였다⁸⁾. 본 연구 결과는 3-MCPDEs가 29-2,586 µg/kg 범위로 샘플의 95%에서 검출되었다고 보고된 선행 연구와, 3-MCPDEs와 GEs가 각각 0.19-2.15 mg/kg와 0.05-1.21 mg/kg 수준으로 검출되었다고 보고된 또 다른 선행 연구 결과와 비슷하거나 약간 높은 수준을 나타내었다^{29,32)}. 샘플별 지방산 유래 유해물질 검출 분포를 Fig. 2와 같이 나타내었으며, liquid oil보다 semi-solid oil에서 EU 기준·규격에 근접(90-100%)한 샘플이 더 많이 분포되어 있음을 알 수 있었다. 기준·규격에 근접하는 샘플은 liquid oil과 semi-solid oil에서 각각 3-MCPDEs가 3개, 13개였고, GEs는 1개, 6개로, liquid oil보다 semi-solid oil에서 근접하는 샘플이 더 많았다. 이는 semi-solid oil에 포함된 샘플 중 팜유가 사용된 쇼트닝, 마가린, 혼합식용유가 많았기 때문으로, 이미 많은 연구에서 알려진 바와 같이, 팜유의 지방산 유래 유해물질 함량이 높게 검출된다는 보고에 근거하여 팜유를 사용한 식용유지 샘플에서도 높게 검출된 것으로 판단된다^{4,5,8,32)}. 원료생산단계(육종, 재배, 수확, 보관 및 운송), 착유 및 정제단계(원유생산, 유지정제, 정제유지 후처리)에 유종별 다양한 방법을 적용하여 팜유와 같은 식용유지의 지방산 유래 유해물질 저감화가 가능한 것으로 보고되고 있다. 그 예로는 과성숙되거나 손상된 과실을 사용하지 않고, 수확한 과실을 가능한 빠르게 공장으로 운반하는 방법과 정제단계 GEs의 형성을 감소시키기 위해 200°C 이하에서 탈취하거나 표백제를 사용하는 방법 등이 제시되어 있다⁴⁸⁻⁵¹⁾. 따라서 본 연구는 국내 유통 중인 식용유지류의 지방산 유래 유해물질을 모니터링함으로써 식용유지류의 안전 확보를 위한 기초자료로 활용되고, 수출품목 유지 및 기업체 저감화 연구에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

국문요약

식품의 가공 및 조리에 정제 가공유지를 사용하면 2-monochloropropane-1,3-diol esters (2-MCPDEs), 3-monochloropropane-1,2-diol esters (3-MCPDEs)와 glycidyl esters (GEs)가 다양한 유형의 식품에 포함될 수 있다. EU뿐만 아니라 최근 대만에서는 식용 혹은 식품가공원료로 공급하는 시중 판매 식용유지에 대해 GEs 1 mg/kg 이하, 홍콩에서는 3-MCPDEs에 대해 영유아 분유 50 µg/kg 이하, 영유아 액상 분유 6 µg/kg 이하로 기준·규격을 관리하고 있다. 최근 다양한 한국 식품의 수출이 확대되고 있어 많은 식품에 사용되는 식용유지류의 국외 기준·규격에 대한 검

증이 필요하다. 본 연구는 시중에서 판매되고 있는 식용유지류 샘플을, AOAC Cd 29a-13 방법 및 EFSA 방법을 참고하여 GC/MS를 사용하여 시험법을 검증하고, 지방산 유래 유해물질(2-MCPDEs, 3-MCPDEs 및 GEs)을 분석하였다. 분석 결과, 시험법의 결정계수(r^2) 평균은 0.9999, 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 각각 9.6-20.4 µg/kg와 29.0-62.0 µg/kg이었다. Intra-day 및 inter-day 정확도는 2-MCPDE 93.07%±9.58%-107.92%±5.19%, 3-MCPDE 92.14%±11.05%-108.60%±2.86% 및 GEs 87.68%±9.32%-105.66%±8.50%이었고, 정밀도는 각각 5.91-11.72%RSD, 2.63-11.99%RSD 및 7.50-12.96%RSD로 AOAC 가이드라인에 적합함을 확인하였다. 또한 Food Analysis Performance Assessment Scheme (FAPAS) 국제 숙련도 시험에 참가하여 적합한 z-score를 얻었으며, Quality Control (QC) material의 회수율은 89.16-108.14%로, 외부 및 내부 검증을 통해 분석 결과의 신뢰성을 확보하였다. 확립된 시험법을 토대로 시판 중인 식용유지류(n=272)를 분석한 결과, 2-MCPDEs는 N.D.-1,753 µg/kg, 3-MCPDEs는 N.D.-2,492 µg/kg, 그리고 GEs는 N.D.-985 µg/kg이었으며, 이는 EU 기준·규격에 적합한 수준이었다. 샘플의 특성에 따라 liquid oil과 semi-solid oil로 구분하였으며, 지방산 유래 유해물질 검출 결과가 EU 기준·규격에 근접(90-100%)한 샘플은 각각 3-MCPDEs는 3개, 13개이고, GEs는 1개, 6개로, liquid oil보다 semi-solid oil에서 근접하는 샘플이 더 많았다. 따라서 본 연구는 국내 유통 중인 식용유지류의 지방산 유래 유해물질을 모니터링함으로써 식용유지류의 안전 확보를 위한 기초자료로 활용되고, 수출품목 유지 및 기업체 저감화 연구에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Hae-Soon Lee <https://orcid.org/0009-0000-7013-9882>
 Yu-Sang Cho <https://orcid.org/0009-0006-8013-7657>
 Jin-Hyun Kim <https://orcid.org/0000-0001-9381-9944>
 Seung-Hyeon Jung <https://orcid.org/0009-0000-7639-2758>

Reference

- Schilter, B., Scholz, G., Seefelder, W., Fatty acid esters of chloropropanols and related compounds in food: Toxicological aspects. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **113**, 309-313 (2011).
- Seefelder, W., Scholz, G., Schilter, B., Structural diversity of dietary fatty esters of chloropropanols and related substances. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **113**, 319-322 (2011).

3. Yao, Y., Cao, R., Liu, W., Zhou, H., Li, C., Wang, S., Molecular reaction mechanism for the formation of 3-chloropropanediol esters in oils and fats. *J. Agric. Food Chem.*, **67**, 2700-2708 (2019).
4. Freudenstein, A., Weking, J., Matthäus, B., Influence of precursors on the formation of 3-MCPD and glycidyl esters in a model oil under simulated deodorization conditions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **115**, 286-294 (2013).
5. Shimizu, M., Vosmann, K., Matthäus, B., Generation of 3-monochloro-1, 2-propanediol and related materials from tri-, di-, and monoolein at deodorization temperature. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **114**, 1268-1273 (2012).
6. MacMahon, S., Begley, T.H., Diachenko, G.W., Occurrence of 3-MCPD and glycidyl esters in edible oils in the United States. *Food Addit. Contam. Part A*, **30**, 2081-2092 (2013).
7. Custodio-Mendoza, J.A., Carro, A.M., Lage-Yusty, M.A., Herrero, A., Valente, I.M., Rodrigues, J.A., Lorenzo, R.A., Occurrence and exposure of 3-monochloropropanediol diesters in edible oils and oil-based foodstuffs from the Spanish market. *Food Chem.*, **270**, 214-222 (2019).
8. Craft, B.D., Nagy, K., Sandoz, L., Destaillets, F., Factors impacting the formation of monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters during palm (*Elaeis guineensis*) oil production. *Food Addit. Contam. Part A*, **29**, 354-361 (2012).
9. Goh, K.M., Wong, Y.H., Tan, C.P., Nyam, K.L., A summary of 2-, 3-MCPD esters and glycidyl ester occurrence during frying and baking processes. *Curr. Res. Food Sci.*, **4**, 460-469 (2021).
10. European Union, (2024, October 7). Commission regulation (EU) 2020/1322 of 23 September 2020 amending regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of 3-monochloropropanediol (3-MCPD), 3-MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in certain foods. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2020/1322/oj>
11. European Food Safety Authority (EFSA), Panel on contaminants in the food chain (CONTAM), Risks for human health related to the presence of 3- and 2-monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food. *EFSA J.*, **14**, e04426 (2016).
12. Bonwick, G.A., Birch, C.S., 2019. European regulation of process contaminants in food, Royal Society of Chemistry, pp. 1-16.
13. Taiwan Food and Drug Administration, (2024, October 7). Sanitation standard for contaminants and toxins in food. Retrieved from <https://law.moj.gov.tw/LawClass/LawGet-File.ashx?FileId=0000316835&lan=C>
14. International Agency for Research on Cancer (IARC), Some chemicals present in industrial and consumer products, No.101, WHO Press, Geneva, Switzerland.
15. Jedrkiewicz, R., Kupka, M., Glowacz, A., Gromadzka, J., Namiesnik, J., 3-MCPD: a worldwide problem of food chemistry. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **56**, 2268-2277 (2016).
16. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), 3-Chloro-1, 2-propanediol (addendum). Safety evaluation of certain food additives and contaminants. Prepared by the sixty-seventh meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). *WHO Food Additives Series*, **58**, 239-267 (2007).
17. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), 3-Chloro-1, 2-propanediol. Safety evaluation of certain food additives and contaminants. Prepared by the fifty-seventh meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). *WHO Food Additives Series*, **48**, 401-432 (2002).
18. European Union, (2024, October 7). Commission regulation (EU) 2020/1322 of 23 September 2020 amending regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of 3-monochloropropanediol (3-MCPD), 3-MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in certain foods. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020R1322>
19. Zelinkova, Z., Giri, A., Wenzl, T., Assessment of critical steps of a GC/MS based indirect analytical method for the determination of fatty acid esters of monochloropropanediols (MCPDEs) and of glycidol (GEs). *Food control*, **77**, 65-75 (2017).
20. American Oil Chemists' Society/Japan Oil Chemists' Society (AOCS/JOCS), 2012. Glycidyl fatty acid esters in edible oils. Joint AOCS/JOCS Official Method Cd 28-10, Champaign, IL, USA.
21. European Food Safety Authority (EFSA), Development and validation of analytical methods for the analysis of 3-MCPD (both in free and ester form) and glycidyl esters in various food matrices and performance of an ad-hoc survey on specific food groups in support to a scientific opinion on comprehensive risk assessment on the presence of 3-MCPD and glycidyl esters in food. *EFSA supporting publication*, **12**, 779E (2015).
22. American Oil Chemists Society (AOCS), 2013a. 2- and 3-MCPD fatty acid esters and glycidol fatty acid esters in edible oils and fats by acid transesterification and GC/MS. AOCS Official Method CD 29a-13, Champaign, IL, USA.
23. American Oil Chemists Society (AOCS), 2013b. Determination of bound monochloropropanediol- (MCPD-) and bound 2,3-epoxy-1-propanol (glycidol-) by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). AOCS Official Method CD 29b-13, Champaign, IL, USA.
24. American Oil Chemists Society (AOCS), 2013c. 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). AOCS Official Method CD 29c-13, Champaign, IL, USA.
25. Yabani, D.S., Ofosu, I.W., Ankar-Brewoo, G.M., Lutterrodt, H.E., Occurrence of 3-monochloropropane-1, 2-diol and glycidyl esters in artisanal vegetable edible oils. *Heliyon*, **10**, e34680 (2024).
26. Chen, H., Tsao, C.H., Chang, Y.H., Lee, W.J., Occurrence of thermally induced glycidyl esters and 3-monochloropropane-1, 2-diol esters in refined oils and pressed oils manufactured by different processes and associated with human health risks in Taiwan. *Food Chem.*, **360**, 130053 (2021).

27. Arisseto, A.P., Marcolino, P.F.C., Vicente, E., Determination of 3-monochloropropane-1, 2-diol fatty acid esters in Brazilian vegetable oils and fats by an in-house validated method. *Food Addit. Contam. Part A*, **31**, 1385-1392 (2014).
28. Aniolowska, M., Kita, A., Monitoring of glycidyl fatty acid esters in refined vegetable oils from retail outlets by LC-MS. *J. Sci. Food Agric.*, **96**, 4056-4061 (2016).
29. Li, C., Nie, S.P., Zhou, Y.Q., Xie, M.Y., Exposure assessment of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters from edible oils and fats in China. *Food Chem. Toxicol.*, **75**, 8-13(2015).
30. Chung, H.Y., Chung, S.W., Chan, B.T.P., Ho, Y.Y., Xiao, Y., Dietary exposure of Hong Kong adults to fatty acid esters of 3-monochloropropane-1, 2-diol. *Food Addit. Contam. Part A*, **30**, 1508-1512 (2023).
31. Sadowska-Rociek, A., Monitoring of monochloropropanediol esters and glycidyl esters in different types of chocolates using the modified sample preparation approach. *LWT*, **165**, 113692 (2022).
32. Chang, Y.H., Liao, K.W., Lin, Z.E., Lee, W.J., Preliminary assessments of population exposure to glycidyl esters and 3-monochloropropane-1, 2-diol esters from miscellaneous oil-containing packaged foods in Taiwan. *Food Chem.*, **430**, 137055 (2024).
33. Becalski, A., Feng, S., Lau, B.P., Zhao, T., A pilot survey of 2-and 3-monochloropropanediol and glycidol fatty acid esters in foods on the Canadian market 2011-2013. *J. Food Compos. Anal.*, **37**, 58-66 (2015).
34. Nguyen, K.H., Fromberg, A., Monochloropropanediol and glycidyl esters in infant formula and baby food products on the Danish market: Occurrence and preliminary risk assessment. *Food Control*, **110**, 106980 (2020).
35. MacMahon, S., Beekman, J., 3-Chloro-1, 2-propanediol (3-MCPD), 2-chloro-1, 3-propanediol (2-MCPD) and glycidyl esters in infant formula: a review. *Curr. Opin. Food Sci.*, **30**, 67-72 (2019).
36. Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), 2007. Säuglingsanfangs-und folgenahrung kann gesundheitlich bedenkliche 3-MCPD-fettsäureester enthalten. Stellungnahme Nr. 047/2007, Berlin, Germany.
37. Woo, S.M., Oh, J.H., Jang, Y.M., Kim, M.H., Analysis Method Development for Bound-MCPD. *J. Food Hyg. Saf.*, **25**, 294-302 (2010).
38. Kang, J.H., Joung, W.Y., Rho, H.J., Back, H.H., Factors affecting the formation of bound 3-monochloropropane-1, 2-diol in a fried snack model. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **52**, 565-572 (2020).
39. Kong, Y.W., Park, S.K., Seo, J.H., Kim, D.S., Survey of contaminants of bound 3-MCPD in food. *J. Food Hyg. Saf.*, **25**, 289-293 (2010).
40. Shin, J.W., Jang, G.W., Trends for the management of hazardous substances derived from fatty acids. *Food Sci. Ind.*, **55**, 33-44 (2022).
41. Chu, M., Noh, E., Lee, K.G., Analysis of oxidation products and toxic compounds in edible and blended oil during the deep-frying of french fries. *Food Sci Biotechnol.*, **33**, 2275-2287 (2024).
42. Asokapandian, S., Swamy, G.J., Hajjul, H., Deep fat frying of foods: a critical review on process and product parameters. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **60**, 3400-3413 (2020).
43. Ramli, N.A.S., Roslan, N.A., Abdullah, F., Ghazali, R., Abd Razak, R.A., Tarmizi, A.H.A., Bilal, B., Analytical method for the determination of 2-and 3-monochloropropanediol esters and glycidyl ester in palm-based fatty acids by GC-MS. *Food Control*, **151**, 109824 (2023).
44. International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use (ICH), 2005. ICH harmonised tripartite guideline. Validation of analytical procedures: text and methodology Q2 (R1), ICH, San Diego, CA, USA. pp. 1-13.
45. Horwitz, W., Albert, R., The Horwitz ratio (HorRat): a useful index of method performance with respect to precision. *J. AOAC Int.*, **89**, 1095-1109 (2006).
46. US Food and Drug Administration (FDA), 2014. Method verification and validation, Silver Spring, MD, USA.
47. Latimer Jr, G.W., 2016. Official methods of analysis of AOAC International, AOAC International, Rockville, MD, USA.
48. Codex Alimentarius, (2024, October 7). Code of practice for the reduction of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters (3-MCPDEs) and glycidylesters (GEs) in refined oils and food products made with refined oils cxc 79-2019. Retrieved from https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/it/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCXC%2B79-2019%252FCXC_079e.pdf
49. Oey, S.B., Van der Fels-Klerx, H.J., Fogliano, V., van Leeuwen, S.P., Mitigation strategies for the reduction of 2-and 3-MCPD esters and glycidyl esters in the vegetable oil processing industry. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, **18**, 349-361 (2019).
50. Tivanello, R., Capristo, M., Vicente, E., Ferrari, R., Sampaio, K., Arisseto, A., Effects of deodorization temperature and time on the formation of 3-MCPD, 2-MCPD, and glycidyl esters and physicochemical changes of palm oil. *J. Food Sci.*, **85**, 2255-2260 (2020).
51. Cheng, W.W., Liu, G.Q., Wang, L.Q., Liu, Z.S., Glycidyl fatty acid esters in refined edible oils: a review on formation, occurrence, analysis, and elimination methods. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, **16**, 263-281 (2017).