*J. Fd Hyg. Safety 21(3), 153–158 (2006)*

# GC/MSD를 이용한 간장 중 3-MCPD와 1,3-DCP의 오염도 조사

김명길† · 김영숙 · 이명진 · 김재관 · 김경아 · 박은미 · 고환욱 · 손진석
*경기도보건환경연구원*

# Survey of Contaminants of 3-MCPD and 1,3-DCP in Soy Sauce Using GC/MSD

**Myung-Gill Kim†, Young-Sug Kim, Myung-Jin Lee, Jae-Kwan Kim, Kyung-A Kim, Eun-Mi Park, Hoan-Uck Ko and Jin-Seok Son**
*Gyeonggi-do Institute of Health and Environment*
(Received August 5, 2006/Accepted September 11, 2006)

**ABSTRACT** – The contamination levels of 3-MCPD(3-Monochloropropane-1,2-diol) and 1,3-DCP(1,3-Dichloro-2-Propanol) in soy sauce, sauces was monitored. 105 samples were collected from June 2005 to August 2005 in Gyeonggi-do. 3-MCPD and 1,3-DCP were analyzed by GC/MSD. As results, the detection range of 3-MCPD concentration was between 0.02 mg/kg and 0.27 mg/kg in soy sauce. However any samples were not detected with 1,3-DCP. The contaminated rates of 3-MCPD in soy sauce was 17.1%. Soy sauce is the representative vegetable protein hydrolyzed food. The reliable analytical method for the toxic 3-MCPD and 1,3-DCP in Soy sauce has been studied. The derivatization studies of 3-MCPD and 1,3-DCP were performed mainly as Silylation with BSA(N,O-Bis(trimethylsilyl)-acetamide). The retention times of derivative, BSA-MCPD, BSA-DCP were 11.30 and 10.12 minutes.

**Key words:** 3-MCPD, 1,3-DCP, Soy sauce, GC/MSD

3-MCPD(3-Monochloropropane-1,2-diol)와 1,3-DCP(1,3-Dichloro-2-Propanol)는 클로로 프로 판올류의 일종인 화학물질로서 탈지대두를 염산으로 가수분해하여 간장을 만드는 과정에서 식물성 단백질이 산분해되어 생성되는 유해 물질이다.[1] 즉, 단백질이 아미노산으로 분해되고, 잔존하는 지방은 지방산과 글리세린으로 분해되는데 글리세린과 염산이 반응하여 생성되는 물질로 콩의 기름 성분인 Tryglyceride의 glycerol에 붙은 3개의 지방산 중 하나 또는 두개의 지방산에 염산의 염소기가 치환되어 만들어진다.[2]

국내에서 판매되고 있는 간장의 종류를 보면, 산분해간장, 양조간장, 그리고 이들을 섞어 사용하는 혼합간장등이 있으나 이들 중 년간 판매량의 80% 정도를 혼합간장(산분해간장 포함)이 차지하고 있어[3] 우리나라 대부분의 소비자는 산분해간장을 섞은 화학간장을 먹고 있는 셈이며 산분해 간장의 제조 과정 중 생성되는 3-MCPD에 어느 정도 노출되어 있다고 볼 수 있다.[4~9]

3-MCPD는 내분비계 장애의심 물질로 정자 수 감소, 정자 기능 감퇴 등을 일으키거나 발암유발 의심물질로 유전독성 및 발암성 등을 유발시킨다는 보고[10)~11)]가 있고 1,3-DCP은 자극성 물질이며 휘발성이 강한 물질로 호흡기를 통해 흡입하면 피하조직의 용혈작용과 호흡기의 손상으로 강한 독성을 나타내고 눈과 피부에 자극성 손상을 유발하며, 급성 간 손상과 혈액 응고병증 및 발암성을 나타내는 것[12)~14)]으로 알려졌다.

2001년 6월에 개최된 FAO/WHO 합동 식품첨가물 전문위원회에서는 3-MCPD의 잠정 일일 최대섭취허용량을 0.02 mg/kg 로 설정하였으며, EU는 이러한 조치에 따라 3-MCPD 규제치를 0.02 mg/kg이하로 강화하여 2002년부터 시행하고 있는데 비해 우리나라의 잠정허용기준치는 0.3 mg/kg 이하[15)]로 유럽의 허용 기준치보다 약 15배 높은 수준이다.[16)] 그리고 1,3-DCP에 대한 간장류의 허용 기준치는 국내외에서 아직 설정되어 있지 않은 상태이다. 지금까지 국내에서 사용하고 있는 3-MCPD의 분석방법은 유럽기준치인 0.02 mg/kg까지 검출하는데 어려움이 있어 식품안전관리 수준이 한층 높이기 위해서는 더욱 정밀도가 높은 분석방법의 개발이 시급한 실정이다.

3-MCPD에 대한 시험법은 검체를 정제칼럼에 통과시켜 수분과 고형물을 분리하고 용매로 추출한 후 무수물 상태에서

†Author to whom correspondence should be addressed.

유도체화 한 후 GC-FID 또는 GC-MSD로 분석하는 방법이 주로 사용된다. 3-MCPD와 1,3-DCP 분석에 대한 유도체화 방법으로는 식품공전의 잠정허용기준 시험법[15]의 Phenylboric acid를 이용한 Alkylation 방법[17,18]이 있는 데 이는 비교적 간단한 방법이나 불순물의 용출로 오븐 온도를 최소 200°C 이상 상승시켜 이를 제거해야 하며 유도체화 반응 후 2일이 후에는 역가가 급격히 감소한다는 보고가 있고[19] AOAC 및 기타 문헌[20),21]에서 가장 민감한 방법으로 평가되는 Heptafluorobutyrylimidazole를 이용한 Acylation방법은 가열 후 물로 닦아내는 후처리의 번거로움이 있는 방법으로 평가되고 있다.

이에 본 연구에서는 검출한계를 낮추고 실험방법도 간편한 BSA(N,O-Bis(trimethylsilyl)-acetamide)를 이용한 Silylation 방법[22,23]을 이용하여 간장 중 3-MCPD와 1,3-DCP를 분석하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재 료

2005년 6월부터 9월까지 경기도내 수원, 안양, 의왕, 군포, 안산 5개 시군의 대형 할인마트에서 유통되고 있는 간장류 105개, 13개사 제품을 구입하여 실험에 사용 하였다.

### 시약 및 초자

표준물질로 사용한 3-MCPD(3-Monochloro-1,2-propanediol)와 1,3-DCP(1,3-Dichloro-propanol)는 Sigma사(U.S.A.), Fluka사(SWITZERLAND)에서 구입하였고 내부 표준물질로 사용한 1,2-dibromo-3-chloropropane은 Wako사(Japan)에서 구매하였다. 유기용매는 Ethyl acetate는 Wako사(Japan)의 잔류농약분석등급을 사용하였고 유도체화 시약인 BSA(N,O-Bis(trimethylsilyl)-acetamide)은 Aldrich사(Germany)에서, Anhydrous sodium sulfate는 Tedia사(U.S.A)에서 구입하였다. 분석에 사용한 정제컬럼(Extrelut NT20 Column)은 Merck사(Germany)에서 구매하여 사용하였다.

## 실험방법

### 시료 전처리 방법

샘플시료 약 10 ml를 취하여 50 ml 원심분리 튜브에 넣고 20% 염화나트륨 수용액을 가하여 전체를 20 ml로 하였다. 그 중 일정량(15 ml)을 취하여 정제칼럼(Extrelut NT20 Column)에 loading한 후 10분간 방치시켜 수분과 고형분을 제거하고 Ethyl acetate 200 ml로 용출 시킨 후 둥근 바닥 플라스크에 모으고 이를 Rotary Vacuum Evaporator로 10 ml정도까지 농축 시킨 후 소량의 Ethyl acetate로 닦아주면서 Test tube로 옮겨 Dry bath(30°C 이하)에서 질소가스로 완전히 농축하였다.

### 농축시료와 표준물질의 유도체화 방법

3-MCPD와 1,3-DCP를 각각 1 μg/ml로 조제한 표준용액(1 ml)과 농축된 샘플시료에 Ethyl acetate 1 ml를 넣고 녹인 Test tube에 BSA(N,O-Bis(trimethylsilyl)-acetamide) 100 μl를 첨가 하였다. 수초간 Vortex mixer로 교반한 후 70°C에서 60분간 방치한 후 시료를 Auto-sampler용 바이알에 옮기고 내부표준 물질인 1,2-Dibromo-3-chloropropane(50 μg/ml) 25 μl를 첨가하여 GC/MSD로 분석하였다.

### 기기분석

본 연구는 AS 2000 자동주입기(Auto Sampler)를 장착한 TRACE GC 2000인 가스크로마토그래피(Gas Chromatograph)와 POLARIS Q인 이온트랩질량분석기(Ion Trap Mass Spectrometer)를 사용하였고 기기분석 조건은 Table 1에 나타내었다.

**Table 1. Operating conditions for 3-MCPD and 1,3-DCP by GC/MS**

| Type | Operating conditions |
|---|---|
| GC | Thermo Finnigan TRACE GC |
| Column | DB-5MS<br>(60 m x 0.25 mm x 0.25 μm film) |
| Carrier gas | Helium (1.0 ml/min) |
| Oven Temp. | 50°C/min 10°C/min<br>60°C(1 min)→120°C(2 min)→280°C(5 min) |
| Inlet Temp. | Split/Splitless Inlet 240°C |
| Injection volumn | 1 μl (Splitless mode) |
| Ion source | EI |
| Ion source Temp (°C) | 200 |

## 결 과

### 검량선의 작성

검량선을 작성하기 위하여 3-MCPD와 1,3-DCP의 표준물질 0.1 g을 취하여 용매(Ethyl acetate) 100 ml에 녹여 1000 μg/ml stock solution을 만들었고 각 표준물질을 0.05, 0.1, 1, 5 및 10 μg/ml로 희석하여 유도체화 시약인 BSA를 넣고 유도체화 반응을 진행시켜 3-MCPD와 1,3-DCP는 Fig. 1과 같이 상관계수($R^2$)=0.9997와 ($R^2$)=0.9998의 양호한 결과를 얻었다.

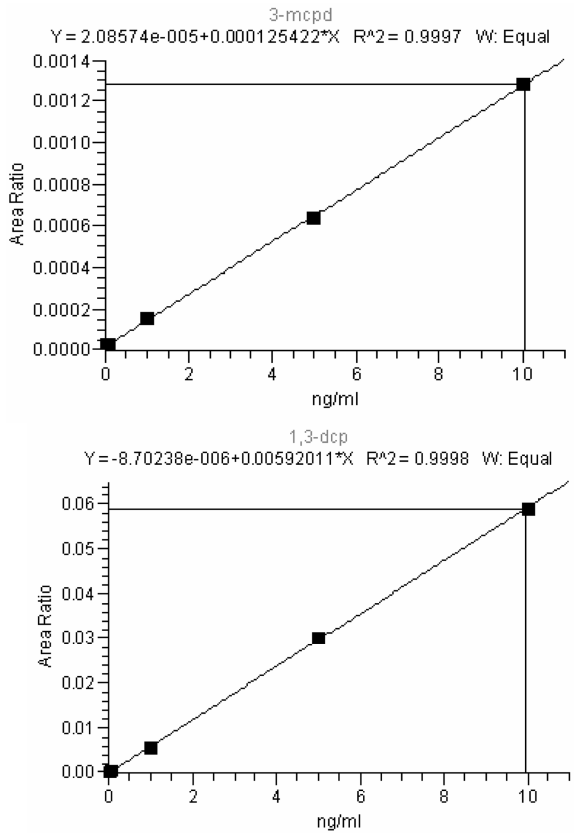


**Fig. 1. Standard curve of 3-MCPD and 1,3-DCP with BSA.**

### 3-MCPD 및 1,3-DCP의 유도체화 분석

본 연구에서는 3-MCPD, 1,3-DCP의 유도체화 방법으로 BSA(N,O-Bis(trimethylsilyl)-acetamide)를 이용한 Silylation 방법을 사용하였다. 이후 논문에서는 BSA로 유도체화 시킨 3-MCPD를 BSA-MCPD로, 1,3-DCP를 BSA-DCP로 표기하고자 한다. BSA유도체화방법은 본 연구에서 0.01 mg/kg 이하의 검출한계를 나타냈고 BSA-MCPD, BSA-DCP에서

**Table 2. Characteristic ions in the EI mass spectra of the BSA-MCPD and BSA-DCP**

| Law target compounds | [M]+ | [M-Cl]+ | [M-$CH_3$]+ |
|---|---|---|---|
| BSA-MCPD | 254 | 239 | 219 |
| BSA-DCP | 200 | 185 | 165 |

머무름 시간은 11.30 min, 10.12 min이며 BSA-MCPD, BSA-DCP는 mass spectra상에서 각각 m/z 147, 219, 239, 103, 116과 m/z 93, 165, 95, 151, 185, 149등의 특징적인 이온들을 나타났다. Table 2는 BSA-MCPD, BSA-DCP에서 특징적으로 나타나는 이온들이고 Fig. 2, 3, 4은 내부표준물질(1,2-dibromo-3-chloro-propane)을 첨가하고 BSA로 유도체화 반응을 시킨 후, 3-MCPD와 1,3-DCP의 Chromatogram과 EI mass spectra이다. 먼저 m/z 50~250범위에서 Full scan 질량스펙트럼으로부터 3-MCPD와 1,3-DCP에 대한 정성분석을 하여 BSA-MCPD의 주된 이온인 m/z 147이 $(CH_3)_3Si\text{-}O^+{=}Si(CH_3)_2$로 TMS 유도체의 특징적인 이온임을 알았고 정량분석의 경우는 MSn scan을 이용하여 TMS 유도체의 구조 규명에 손쉽게 사용될 수 있는 $[M\text{-}15]^+$ 이온이 BSA-MCPD와 BSA-DCP에서 각각 m/z 239, 185로 확인할 수 있었고 이를 정량에 사용하였다.

### 간장에서의 3-MCPD 및 1,3-DCP 검출 결과

2005년 6월부터 9월까지 경기도내 수원, 안양, 의왕, 군포, 안산의 대형할인마트에서 유통되고 있는 간장류 105개, 13개사 제품에 대한 1,3-DCP와 3-MCPD의 오염도를 살펴보았다. Table 3은 간장에서 3-MCPD, 1,3-DCP의 검출결과로 수거한 간장류 105개, 13개사 제품 중 18개, 5개사 제품에서 3-MCPD가 검출되었는데 이들은 모두 혼합간장이었고 양조간장과 한식간장에서는 3-MCPD와 1,3-DCP 모두 검출되지 않았다. 검출수준은 최저 0.02 mg/kg에서 최고 0.27

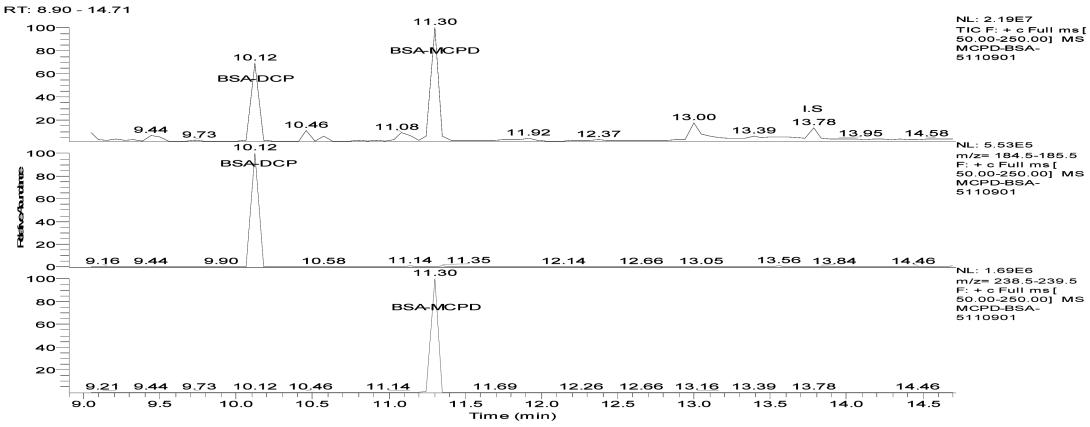


**Fig. 2. Chromatogram of 3-MCPD and 1,3-DCP derivatives with BSA.**

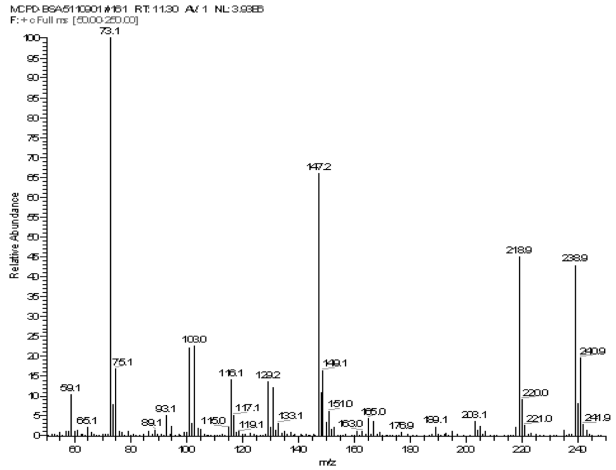

**Fig. 3. EI mass spectra of 3-MCPD derivatives with BSA.**

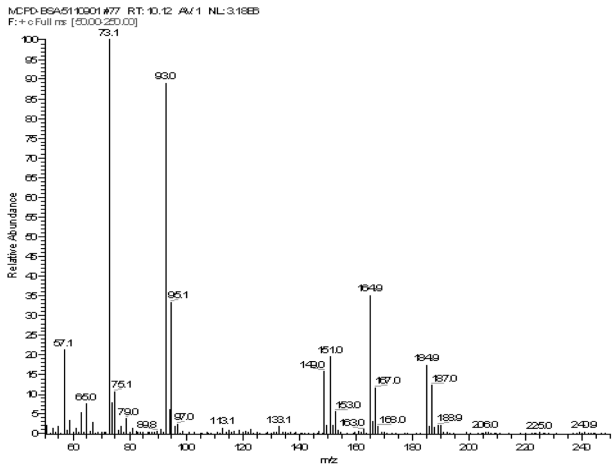

**Fig. 4. EI mass spectra of 1,3-DCP derivatives with BSA.**

mg/kg이며 검출률은 17.1%였다.

식품공전에 고시된 잠정허용기준(0.3 mg/kg)[15]을 초과하는 검체는 없었고 1,3-DCP는 모든 시료에서 검출되지 않았다.

Table 4는 간장에서 3-MCPD의 검출률을 나타낸것으로 산분해간장의 비율이 95%인 경우 1개(50.0%), 93%인 경우 0개, 90%인 경우는 1개(25.0%), 80%인 경우 3개(18.8%), 70%인 경우 6개(31.6%), 65%인 경우 1개(11.1%), 50%인 경우 0개, 40%인 경우 2개(50.0%), 15%인 경우 4개(44.4%)에서 3-MCPD가 검출되어 산분해간장의 혼합비율이 95%, 40%, 15%인 경우에서 높은 검출률을 보여주고 있다. 이는 3-MCPD의 오염도가 산분해간장의 혼합비율과 비례하지 않는다는 사실을 보여주고 있다. 이는 다른 논문에서의 결과와 일치하였다.[19,24]

혼합간장에서 산분해간장의 혼합 비율별 평균농도를 살펴보면, 0.087 mg/kg에서 0.274 mg/kg까지 검출되었다. 혼합

**Table 3. Result of 3-MCPD and 1,3-DCP in soy sauces**

| | 3-MCPD | 1,3-DCP |
|---|---|---|
| No. of samples (ea) | 105 | 105 |
| No. of detected samples (ea) | 18 | ND[1)] |
| Levels of detected samples (mg/kg) | 0.02~0.27 | 0 |
| Average (mg/kg) | 0.124 | 0 |
| Ratio (%) | 17.1 | 0 |

[1)] ND; not detect

**Table 4. 3-MCPD contaminated levels in soy sauces**

| No | AHS[1)] (%) | NS[2)] (ea) | NDS[3)] (ea) | Ratio (%) | 3-MCPD[4)] (mgkg) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 95 | 2 | 1 | 50.0 | 0.274[4)] (ND[5)]~0.274) |
| 2 | 93 | 6 | 0 | - | ND |
| 3 | 90 | 4 | 1 | 25.0 | 0.243 (ND~0.243) |
| 4 | 80 | 16 | 3 | 18.8 | 0.103 (0.067~0.126) |
| 5 | 70 | 19 | 6 | 31.6 | 0.087 (0.020~0.143) |
| 6 | 65 | 9 | 1 | 11.1 | 0.110 (ND~0.110) |
| 7 | 50 | 4 | 0 | - | ND |
| 8 | 40 | 4 | 2 | 50.0 | 0.159 (0.141~0.177) |
| 9 | 15 | 9 | 4 | 44.4 | 0.116 (0.047~0.173) |
| 10 | 0 | 32 | 0 | - | ND |
| Total | | 105 | 18 | 17.1 | |

[1)]AHS:Acid hydrolyzed soy sauce, [2)]NS:No. of samples, [3)]NDS :No. of detected samples, [4)] The value are means (min~ max),[5)]ND; not detect

간장에서 산분해 간장의 비율이 95%인 경우 0.274 mg/kg, 90%인 경우 0.243 mg/kg, 80%인 경우 0.103 mg/kg, 70%인 경우 0.087 mg/kg, 60%인 경우 0.110 mg/kg, 40%인 경우 0.159 mg/kg, 15%인 경우 0.116 mg/kg을 나타내 산분해 간장의 비율이 90% 이상인 경우에서 비교적 높은 농도를 보이는 것을 알 수 있었다.

## 고 찰

국내에서 시판되고 있는 간장류에 대한 3-MCPD와 1,3-DCP에 대한 오염도를 조사한 결과 수거한 간장류 105개 중 18개에서 3-MCPD가 검출되어 17.1%의 검출률을 나타냈고 1,3-DCP는 모든 시료에서 검출되지 않았다. 3-MCPD의 검출량을 살펴보면 0.02 mg/kg~0.27 mg/kg로 유럽연합 에서 정하고 있는 기준(0.02 mg/kg)을 적용하면 18개 제품이 기준을 초과하게 된다. 이는 송[24]등의 보고에서 산분해 및 혼합간장에서 3-MCPD의 검출농도인 0.01 mg/kg~2.038 mg/kg와 이[19]등의 보고에서 검출농도인 0.02 mg/kg~0.82 mg/

kg보다 낮은 수준이다. 다른 논문에서 HVP의 1.3-DCP 분석결과를 살펴보면, 3-MCPD가 수십 mg/kg의 검출 되었을 때 1 mg/kg 이하의 1.3-DCP가 검출되었다는 것을 알 수 있었다.[25] 본 실험에서는 3-MCPD의 최대검출 농도가 0.27 mg/kg임을 감안하면 1.3-DCP가 검출되지 않은 것은 적합한 판정이라 생각된다. 본 연구결과를 보면, 현재 국내에서 판매되고 있는 간장류는 국내 식품기준에는 큰 문제가 되지 않으나 외국으로 수출 시 많은 문제가 발생할 것으로 예견된다.

최근 국제적으로 식품오염물질에 대한 규제가 강화되고 있는 현실을 반영하면 우리나라의 식품공전에 고시된 잠정허용 기준인 0.3 mg/kg을 그 이하수준으로 낮추어야 할 것으로 판단된다. 또한 우리나라와 같이 식생활에서 간장류의 소비가 많은 경우는 국민의 건강을 보호하기 위해 더욱 엄격한 기준적용이 필요하다고 생각된다. 이는 제품을 생산하는 제조회사에서 생산, 판매, 유통, 소비 등의 전 과정에서 3-MCPD와 1,3-DCP 등의 유해물질 생성 저감 방안의 모색이 필요하고 정부는 국민의 건강과 식품의 안정성을 확보하기 위해 유해물질에 대한 엄격한 기준을 적용하여 사전 사후 관리를 위한 정기적인 모니터링을 실시해야 할 것으로 사료된다.

## 국문요약

2005년 6월부터 9월까지 경기도내에서 유통되고 있는 간장류 105개에 대하여 GC-MSD을 이용하여 3-MCPD와 1,3-DCP의 오염도를 살펴보았다. 간장에 대한 3-MCPD의 검출률을 살펴보면 17.1%로 나타났고 검출수준은 최저 0.02 mg/kg에서 최고 0.27 mg/kg이였다. 식품공전에 고시된 잠정허용기준(0.3 mg/kg)을 초과하는 검체는 없었고 1,3-DCP는 모든 시료에서 검출되지 않았다. 본 연구에서는 유도체화 방법으로 정량성 있는 BSA를 이용한 Silylation방법을 이용하였는데 이는 유도체 반응 후에 후 처리할 필요가 없어 비교적 간편하게 이용되는 방법이다. BSA-MCPD와 BSA-DCP의 머무름 시간은 11.30 min, 10.12 min이며 BSA-MCPD와 BSA-DCP의 mass spectra상에서 각각 m/z 147, 219, 239, 103, 116, m/z 93, 165, 95, 151, 185, 149들이 특징적인 이온으로 나타났다. BSA-MCPD의 주된 이온인 m/z 147은 $(CH_3)_3Si\text{-}O^+ = Si(CH_3)_2$로 TMS 유도체의 특징적인 이온이다. 또한 TMS 유도체의 구조 규명에 손쉽게 사용될 수 있는 $[M-15]^+$이온이 BSA-MCPD와 BSA-DCP에서 각각 m/z 239, 185로 확인되었다.

## 참고문헌

1. Velisek J., Davidek J., Hajslova J., Kubelka V., Janicek G., Mankova B. : Chlorohydrins in protein hydrolysates. *Z. Lebensmit.-Untersuch. Forsch.*, **167**, 241-244 (1978).
2. Collier, P.D., Cromie, D.D.O. and Davies, A.P.: Mechanism of formation of chloropro- panols present in protein hydrolysates, *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **68**, 785-790 (1991).
3. 대한 장류공업협동조합. 2002 통계.
4. Helal, T.Y. : Chemosterilant and rodenticidal effects of 3-chloro-1,2-propanediol (Epibloc) against the albino laboratory rat and the Nile field rat. *Int. Pest Control.,* **24**, 20-23 (1982).
5. Erickson, G.I. and Bennett, J.P.: Mechanism of antifertility activity of minimal dose level of alpha-chlorohydrin in the male at. *Biol. Reprod.* **5**, 98, (1971).
6. Coppola, J.A.: An ewtragonadal male anti- fertility agent. *Life Science*, **8**, 43-48 (1969).
7. Woods, J. and Garside, D. A. : An in vivo and in vitro investigation into the effects of á- chlorohydrin sperm motility and correlation with fertility in the Han Wistar rat. *Reprod. Toxicol.*, **10**, 199-207 (1996).
8. Crabo BG, Zimmerman KJ, Hunter AG, Graham EF, Moore R.: Effect of alpha- chlorohydrin on epididymal sperm and epididymal plasma in swine. *Arch Androl.* **3(1)**, 79-87 (1979).
9. Paz, G.F. and Homonnai, Z.T. : A direct effect of á-chlorohydrin on rat epididymal spermatozoa. *Int. J. androl.* **5(3)**, 308-316 (1982).
10. Van Duuren, B.L., Goldschmidt, B. M., Katz, C., Seidman, C.K. and Paul, J.S. : Carcinogenic activity of alkylating agents. *J. Natl. Cancer Inst.*, **53**, 695-700 (1974).
11. Weisburger, E.K., Ulland., B.M., Nam, J., Gart, J.J. and Weisburer, J.H. : Carcinogenicity tests of certain environmental and industrial chemicals. *J. Natl. Cancer Inst.*, **67**, 75-88 (1981).
12. Haratake, J., Furuta, A., Iwasa, T., Wakasugi, C. & Imazu, K.: Submassive hepatic necrosis induced by dichloropropanol. *Liver*, **13**, 123–129 (1993).
13. Piasecki, A., Ruge, A., and Marquardt, H.: Malignant transformation of mouse M2-fibroblasts by glycerol chloro-

hydrines contained in protein hydrolysate and commercial food. Arzneim.-Forsch. *Drug Res.* **40**, 1054-1055 (1990).
14. Sangyo Eiseigaku Zasshi, November **141**(6), 202-3 (1999)
15. 식품의약품안전청: 식품공전 (2002).
16. JECFA, Joint FAO/WHO Expert Committee an Food Additives Fifty-seventh meeting Rome., 5-14 (2001).
17. Plantinga, W.J., Van Toorn, W.G. and Van der stegen, G.H.D.: Determination of 3-chloropropane-1,2-diol in liquid hydrolysed vegetable proteins by capillary gas chlromatography with flame ionization detection. *J. Chromatogr.,* **555**, 311-314 (1991).
18. Rodman L.E., Ross, R.D. : Gas-liquid chromatography of 3-chloropropanediol. *J. Chromatogr.,* 369, 97-103 (1986).
19. 이희덕, 오창환 : 식품 중 3-MCPD(3-Monochloro-1,2-propanediol)의 분석법 확립 및 오염도 조사, 국립환경연구원 (2002).
20. Van Bergen, C.A., Collier, P.D.: Cromie, D.D.A., Lucas, R.A., Preston, H.D. and Sissons, D.J., Determination of chloropropanols in protein hydrolysates. *J. Chromatogr.,* **589**, 109-119 (1992).
21. Hamlet, C.G.: Analytical methods for the determination of 3-chloro-1,2-propanediol and 2-chloro-1,3-propanediol in hydrolised vegetable protein, Seasonings and food products using gas chromatography/ion trap randem mass spectrometry. *Food Additt. Contam.,* **15**, 451-465 (1998).
22. Erik, Kissa.: Determination of 3-chloropropanediol and related dioxolanes by gas chromatography. *J. Chromatogr.,* **605**, 134-138 (1992).
23. Lennart, Boden., Michael, Lundgren., Karl, Erland Stensio. and Marek, Gorzynski. : Determination of 1,3-dichloro-2-propanol and 3-chloro-1,2-propanediol papers treated with polyamidoamine-epichlorohydrin wet-strength resins by gas chromatography-mass spectrometry using selective ion monitering. *J. Chromatogr. A.* **788**, 195-203 (1997).
24. 송현수, 이병무 : 국내 시판 간장에서의 3-Monochloro-1,2-propanediol(3-MCPD) 분석평가. *Korea, J. Toxicol. Pub. Health.,* **18**(2), 191-194 (2002).
25. 채희정, 인만진, 김민홍, 한금수 : 고체상 추출에 의한 1,3-dichloro-2-propanol과 3-chloro-1,2-proapanediol의 분석. *Korea, J. Food Sci. TECHOL.* **29**(1), 183-187 (1997).