

Volatile Hazardous Compounds in Alcoholic Beverages

Hyun Chung · Mi Kyung Yoon · Meehye Kim · Sung-kug Park · Joongoo Lee · Young-Suk Kim

주류 중 휘발성 유해성분

정 현 · 윤미경 · 김미혜 · 박성국 · 이준구 · 김영석

Received: 27 June 2012 / Accepted: 8 August 2012 / Published Online: 30 September 2012
© The Korean Society for Applied Biological Chemistry 2012

Abstract Recently, concerns about the volatile hazardous compounds including acetaldehyde, methanol, and fusel oils in alcoholic beverages, which cause hangover such as headache and dizziness after consumption, have been raised. The volatile hazardous compounds might also lead to an increased incidence of liver diseases and even cancers with a high consumption of alcoholic beverages. Acetaldehyde is a volatile compound naturally found in alcoholic beverages and used as flavor in many foods. However this is also regarded as possibly being carcinogenic to humans. Furthermore, acetaldehyde with alcoholic consumption is recently classified as Group 1, carcinogenic to humans. On the other hand, methanol is generated from demethoxylation of pectin by pectinolytic enzyme during alcoholic fermentation. Higher alcohols occur naturally in alcoholic beverages as by-products of alcoholic fermentation and are generally regarded as important flavor compounds. In the current study, we reviewed on the health concern, maximum levels, analytical methods, and current levels of hazardous volatile compounds in alcoholic beverages.

Keywords acetaldehyde · alcoholic beverages · fusel oils · methanol · volatile hazardous compounds

서 론

한국주류산업협회 통계자료(2011)에 의하면, 국내 주류시장은 수입 주류를 제외하고 약 7조원이며, 맥주, 희석식 소주, 위스키, 과일주 등 4대 주종이 98%를 차지하고 있다. 2000년 이후에는 일부 주류의 저도주화 추세, 여성 음주인구의 증가 및 건강과 웰빙에 대한 관심이 증대하여 무절제한 음주문화가 많이 사라지고 있는 실정이다. 그러나, 세계보건기구(WHO)의 보고서(2011)에 따르면 한국의 주류 소비량은 11.97 L로 경제협력개발기구(OECD) 30개 회원국 중에서 가장 높았으며, 대부분의 다른 OECD 회원국들의 주류 소비량이 줄어드는 동안 한국의 주류 소비량은 다소 증가하였다. 이러한 이유로 국민건강 향상을 위해 국내 1인당 주류 소비를 감소하기 위한 대책들이 세워지고 있는 추세이다. 또한, WHO (2010)는 범국가차원의 알코올에 관련된 정책을 추진하고 있으며, 알코올의 유해성으로 인한 문제 발생을 줄이기 위하여 각국 정부에 알코올의 올바른 소비를 위한 정책 수립을 요구하고 있다. 이와 더불어 최근에는 에탄올 이외에 주류에서 발견되는 유해 성분, 특히 휘발성 유해 성분에 대한 관심이 고조되고 있다.

주류에서 주로 발견되는 휘발성 유해성분으로 아세트알데히드, 메탄올, 퓨젤유 등이 있으며, 그 유해성이 알려지면서 이에 대한 관심이 증대되고 있다(Geroyiannaki 등, 2007; Lachenmeier와 Sohnius, 2008; Lachenmeier 등, 2008). 국제암연구소(IARC, 2012a; 2012b)에서는 알데히드류 중 포름알데히드와 주류와 함께 섭취되는 아세트알데히드를 발암물질(Group 1)로 분류하였고, 메탄올의 독성과 퓨젤유의 발암가능성을 제시하였다(Tephly, 1991; Lachenmeier 등, 2008).

아세트알데히드는 맥주, 와인, 위스키, 사과 주스 등과 같은 다양한 주류 및 식품에서 발견되며, 이들 제품에 특유의 향미 특성을 부여하기도 한다(Miyake와 Shibamoto, 1993; Adams와 Moss, 1995; Lachenmeier와 Sohnius, 2008). 또한, 아세트알데히드는 주류에서 효모의 알코올 발효 시 주로 생성되나, 부패 미생물과 저급 효모에 의해서도 일부 생성되기도 한다(Sowiński

H. Chung · M. K. Yoon · Y.-S. Kim (✉)
Department of Food Science and Engineering, Ewha Womans University,
Seoul 120-750, Republic of Korea
E-mail: yskim10@ewha.ac.kr

M. Kim · S.-k. Park · J. Lee
Food Contaminants Division, Korea Food and Drug Administration,
Osong-eup, Cheongwon-gun, Chungcheongbuk-do, 363-700, Republic of
Korea

등, 2005). 이에 비해 메탄올은 주류에서 효모의 발효에 의해 생성되기 보다는, pectinolytic enzyme에 의한 pectin의 demethoxylation에 의해 주로 생성되므로, 일반적으로 과일 증류주에서 높은 함량으로 발견된다(Anli 등, 2007). 한편, 퓨젤유는 효모에 의한 발효과정 중 아미노산으로부터 생성되며, 곡류 등 농산물 원료로부터 제조된 모든 주류에서 쉽게 발견된다(Ehrlich, 1913).

Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA, 1999)에서는 아세트알데히드와 퓨젤유를 flavouring agent로서 첨가물 목록에 포함시키고 있으며, 미국 FDA (2011)에서도 아세트알데히드와 퓨젤유는 각각 착향료 또는 합성착향료로서 generally recognized as safe (GRAS)로 분류하고 있는 실정므로, 주류에서 특별한 사용기준이 따로 설정되어 있지 않다. 반면에, European Union (EEC, 1989)에서는 아세트알데히드의 함량을 주정에서 0.5 mg/L 이하, 메탄올은 증류주의 종류에 따라 500–15,000 mg/L, 퓨젤유의 함량을 주정에서 0.5 mg/L 이하로 설정하고 있으며, 국내 식품공전(2011)에서는 알데히드류의 함량을 소주, 위스키, 브랜디에서 700 mg/L, 메탄올의 함량은 주류의 종류에 따라 500–1,000 mg/L로 설정하고 있으나, 퓨젤유에 대해서는 특별한 기준을 설정하고 있지 않다(Table 2). 최근에는 미국 FDA (2007)에서 와인에서 메탄올의 safe level을 0.1% (vol wine)로 설정하여 메탄올의 함량을 규제하고 있다.

본 연구에서는 국내의 주류에서 발견되는 휘발성 유해성분인 아세트알데히드, 메탄올, 퓨젤유의 위해성, 기준치, 관리현황을 비교하고, 이들의 분석방법을 고찰하여 주류에서 발견되는 휘발성 유해성분의 효율적인 품질안전관리를 위한 과학적인 근거자료를 마련하고자 한다.

본 론

주류 중 휘발성 유해성분. 알데히드류는 효모를 이용한 알코올 발효 중에 주로 생성되는 물질로 methanol (formaldehyde), ethanol (acetaldehyde), propanal, hexanal 등이 이에 포함된다. 이들은 주류에서 흔히 발견되는 물질이며, 주류의 제조과정 중 부패된 재료로부터 발생된 부패세균과 저급 효모로부터 생성된다. 이들의 생성은 주류의 향미 특성에 영향을 미치며, 특히 과다하게 생성되면 주류의 맛과 향을 저하시키기도 한다(Sowiński 등, 2005). 이 중, 아세트알데히드는 매우 반응성이 강하고, 단백질류와 Schiff base 형태로 결합하여 향미성분 생성에 관여하기도 하며, 특히, 아미노산이나 펩타이드와 쉽게 결합하여 손실될 수 있다(Miyake와 Shibamoto, 1993; Liu와 Pilon, 2000). 또한, 대부분의 음료와 식품에서 발견되는 휘발성 향기 성분의 일종으로서, 낮은 농도에서는 과일 향과 같은 좋은 향을 나타내기도 하지만, 높은 농도에서는 자극적인 향을 주기도 한다(Miyake와 Shibamoto, 1993). 주류에서 발견되는 아세트알데히드는 효모에 의한 알코올 발효의 부산물로 여겨졌으나, 유산균의 당대사에 의해 생성되기도 하며, 와인과 같은 주류에서는 초산균에 의하여 생성되거나, 에탄올 및 페놀릭 성분의 자연산화에 의해서도 생성되는 것으로 알려져 있다(Liu와 Pilon, 2000). 기타 효모에 의해 아미노산인 알라닌의 대사에 의해서도 아세트알데히드가 생성되기도 한다(Henschke와 Jiranek, 1993). 증류주의 경우에는, 숙성과 증류과정 동안에 에탄올의 화학적 산화로 인하여 아세트알데히드의 함량이 증가하기도 한다(Silva와 Malcata, 1998; Anli 등, 2007). 한편, 효모의 종류, 효모의 상

태, 발효 온도, CO₂, 주원료 등 주류의 발효 조건이 아세트알데히드의 생성에 깊이 관여하는 것으로 알려져 있다(Sowiński 등, 2005; Geroyiannaki 등, 2007).

주류에서 생성되는 메탄올은 pectinolytic enzyme에 의해 원재료 내에 존재하는 pectin의 demethoxylation 기작으로부터 생성되며, 추출시간이 길어지거나, 또는 추출단계를 여러 번 거칠수록 메탄올의 농도가 증가한다고 알려져 있다. 이러한 이유로 과일 증류주의 최종 증류액에서 높은 농도의 메탄올이 발견되며, 주박(pomace)의 종류 및 주류의 제조공정 따라 그 함량이 변화된다(Silva와 Malcata, 1998; Anli 등, 2007). 한편, 퓨젤유는 탄수화물이 에탄올로 전환되는 반응 경로에서 생성되는 higher alcohols 또는, fusel alcohols 이라고도 하며, 1-propanol (*n*-propyl alcohol), 1-butanol (*n*-butyl alcohol), 2-butanol (sec. butyl alcohol), iso-butanol (2-methyl-1-propanol), isoamyl alcohol (3-methyl-1-butanol) 등이 포함된다(Lachenmeier 등, 2008). 19세기까지 퓨젤유는 주류의 발효과정 중 부패세균의 대사 과정에서 생성된다고 여겨졌으나(Huckenbeck과 Bonte, 2003), 20세기 초에 Ehrlich의 연구를 바탕으로 퓨젤유는 다양한 아미노산으로부터 효모에 의해 생성되는 일반적인 물질로 알려지게 되었다(Ehrlich, 1913). 주류의 발효과정 중 효모에 의해 leucine, valine, isoleucine, phenyl alanine, tyrosine, tryptophan, methionine 등과 같은 다양한 아미노산으로부터 퓨젤유가 생성되는데, Ehrlich pathway를 통하여 leucine으로부터 isoamyl alcohol, isoleucine으로부터 1-pentanol, valine으로부터 isobutyl alcohol, threonine으로부터 1-propanol이 각각 생성된다(Ehrlich, 1913). 한편, 퓨젤유는 주요 향미 성분으로 사용되기도 하며, 와인의 향 성분의 약 50% 정도가 퓨젤유라고 보고된 바 있다(Jackson, 2000). 주류 중 퓨젤유는 그 함량이 많으면 향미가 나빠지고 인체에 유해한 영향을 미치지만, 소량으로 존재할 경우 맛과 향을 높이는 역할을 한다(In 등, 1995). 전통방법으로 제조되는 소주는 발효과정 중 생성되는 퓨젤유가 증류 시 농축되어 높은 함량을 보이는 반면, 정제 과정상 여러 단계의 증류와 여과를 거치는 희석식 소주 등은 대부분의 퓨젤유와 같은 발효 부산물 및 향기성분들이 제거되어 순수 알코올만이 남아 퓨젤유 함량이 비교적 적다. 한편, 전통주는 자연발효 과정 중에 온도와 같은 발효조건이 적합하지 않으면, 곰팡이, 효모, 유산균 등에 의해 메탄올 및 퓨젤유의 생성이 증가할 수 있다(In 등, 1995). 또한, 효모의 종류, 발효온도, 산소농도, 교반 정도, CO₂, 원료의 지방 및 아미노산 조성과 같은 주류의 모든 발효조건에 따라 퓨젤유의 생성량이 달라진다(In 등, 1995; Anli 등, 2007; Kim 등, 2010; Bisson과 Karpel, 2010).

휘발성 유해성분의 독성과 기준 함량. 아세트알데히드는 단백질, 아미노산, 펩타이드 외에도 DNA와 쉽게 결합하는 경향이 있어서 DNA와 공유결합을 형성하여 point mutation을 일으키거나 암을 유발할 수도 있다(Espina 등, 1988; Huh 등, 1989; Wang 등, 2000; Cheng 등, 2003). 또한, DNA repair에 관여하는 효소를 저해함으로써 DNA repair mechanism을 방해하는 것으로 알려져 있다. 한편, 아세트알데히드를 아세트산으로 변환시키는 효소인 aldehyde dehydrogenase (ALDH)가 부족한 음주자는 아세트알데히드가 구강이나 식도에 국소적으로 축적되어 악성종양을 유발하는데 관여한다는 연구 결과가 발표된 바 있다(Baan 등, 2007; Seitz와 Stickel, 2009). 국제암연구소(IARC, 1999; 2012a)에서는 아세트알데히드를 ‘possibly carcinogenic’인 Group 2B로 분류하고 있으며, 최근에는 주류로

Table 1 Health concern of hazardous volatile compounds alcoholic beverages

Volatile hazardous compounds	Evaluation			
	IARC (2012) ^a	NTP (2011) ^b	JECFA (1999) ^c	FDA (2011) ^d
Acetaldehyde	Group 2B (possibly carcinogenic)	Reasonably anticipated to be human carcinogens	No safety concern when used as a flavouring agent	GRAS substances used as flavoring substances
Acetaldehyde associated with alcohol consumption	Group 1 (carcinogenic to humans)	-	-	-
Formaldehyde	Group 1 (carcinogenic to humans)	Known to be human carcinogens	-	-
Methanol	No classified as human carcinogen	-	Limited by GMP	-
Fusel oils	-	-	No safety concern when used as a flavouring agent	GRAS substances used as synthetic flavoring substances
Ethanol in alcoholic beverages	Group 1 (carcinogenic to humans)	-	-	-
Alcoholic beverage	Group 1 (carcinogenic to humans)	-	-	-

^aIARC: International Agency for Research on Cancer

^bNTP: National toxicology program

^cJECFA: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives

Table 2 The maximum level of hazardous volatile compounds in alcoholic beverages limited in Korea FDA, EU, and US FDA

Volatile hazardous compounds	KFDA (2011) mg/L	EC in spirits (1989) g/hL pa (mg/L)	FDA (2007)
Aldehyde (Acetaldehyde)	700 (Soju, Whiskey, brandy)	< 0.5 (5) ^a (Neutral alcohol)	- ^b
Methanol	500 (Tak-ju, liquor, cheong-ju, beer, soju, general spirits) 1000 (Fruit wine, brandy, liquor, general spirits-agave origin, other spirits)	50–1,500 ^c (500–15,000)	Safe level: 0.1% vol. (Wine)
Fusel oils	-	< 0.5 (5) ^d (Neutral alcohol)	-

^aAldehyde concentration is expressed as acetaldehyde concentration in European commission regulation (EEC, 1989).

^bNo data

^cNeutral alcohol: 50 (500); brandy: 200 (2,000); fruit spirit: 1,000–1,500 (10,000–15,000)

^dRum: >225 (2,250); Brandy: >125 (1,250); Marc: >140 (1,400); Fruit spirit: >200 (2,000)

부터 섭취되는 아세트알데히드를 ‘carcinogenic to humans’인 Group 1 로 분류하였다. 미국의 National Toxicology Program (NTP, 2011)에서는 아세트알데히드를 ‘reasonably anticipated to be human carcinogen’로 분류하고 있다. 한편, 알데히드류의 다른 종류인 포름알데히드는 IARC에서 아세트알데히드와 마찬가지로 Group 1로 분류되고 있고, NTP에서는 ‘known to be human carcinogens’로 분류되어 있다(Table 1). 아세트알데히드는 발암독성 이외에도, 알코올 중독 환자의 신경계, 심장, 간장, 세포막의 기능을 약화시키며, 특히, 세포 내 미토콘드리아의 기능저해 및 간염, 간 경변증의 원인이 되는 물질로 알려져 있다 (Huh 등, 1989).

이러한 알데히드류의 독성이 알려지면서 EU 등에서 주류의 알데히드류의 함량 기준을 설정하여 규제하고 있다. 국내 식품공전(2011)에 의하면, 증류주에 한하여, 소주, 위스키, 브랜디에서 알데히드류의 함량 기준을 70 mg/100 mL (700 ppm) 이하로 설정하고 있다(Table 2). 이에 비해, EU의 Council Regulation 17576/89 (EEC, 1989)에 의하면, 증류주에 한하여 아세트알데

히드의 기준을 neutral alcohol (96% alcohol), 즉 주정의 경우에 0.5 g/hL pa (hector liter of pure alcohol) (5 ppm) 이하로 설정하고 있다. 그러나, 미국 FDA (2011)에서는 식품에 쓰이는 아세트알데히드를 generally recognized as safe (GRAS)로 다루고 있으며, Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA, 1999)에서도 아세트알데히드는 착향료 (flavouring agent)로 사용 시에 현재의 섭취량 수준에서는 그 안전성이 우려되지 않는다(no safety concern)고 제시하고 있다.

메탄올은 중추신경계 억제를 일으키며, 호흡곤란, 개미산 산성혈증(formic acidaemia), 대사성 산성혈액(metabolic acidosis), 심각한 시력장애, 시력 상실, 심지어는 사망에까지 이르게 하는 독성을 가진 것으로 보고 된 바 있다(Gnekow와 Ough, 1976; Tephly, 1991; Eells 등, 2000). 또한, 메탄올은 몸에서 에탄올보다 더 천천히 산화되며, 신체의 조직에 축적되어 중추신경계, 특히 시신경에 손상을 입힌다(Geroyiannaki 등, 2007). 이러한 메탄올의 일일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)은 주류에서 20 mg/kg bw/day로 제시되었고(Lachenmeier 등, 2008),

Paine과 Dayan (2001)은 성인에게 메탄올의 일일용량한계량 (tolerable daily dose, TDD)을 2 g, 독성용량(toxic dose)를 8 g 으로 평가하여 제시한 바 있다(Paine과 Dayan, 2001).

주류에서 알코올 발효로부터 생성되는 부산물인 퓨젤유는 식도암, 간암, 폐질환 등의 발병증상 가능성이 있으며, 퓨젤유의 사슬 길이에 따라 그 유해성이 증가할 수 있다고 알려져 있다(Lachenmeier 등, 2008). 또한, 쌀로 제조된 증류주의 퓨젤유를 고농도로 섭취하면, 신경출혈, 현기증 및 두통 등을 초래한다고 보고된 바 있다(Hsieh 등, 2010). 또한, 불법 제조된 주류나 위조양주, 판매의 목적이 아닌 집에서 제조하여 자가 소비를 위해 만들어지는 가짜양주 등을 surrogate alcohol이라고 하며, 이러한 주류에서 퓨젤유를 일반 주류에서보다 더 많이 포함하고 있는 것으로 알려져 있다(Lachenmeier 등, 2007). 이러한 불법 주류를 섭취한 그룹이 일반주류를 섭취한 그룹보다 간 질환의 발병율이 더 높았다고 보고된 바 있다(Narawane 등, 1998; Lachenmeier 등, 2007). 한편, Lachenmeier 등(2008)은 총 퓨젤유의 ADI를 1–20 mg/kg bw/day, 최대잠정한계량(maximum tolerable concentration)을 228–3325 g/hL pa, reasonably preliminary guideline level을 1000 g/hL pa로 보고한 바 있다(Lachenmeier 등, 2008).

국내의 국가기관에서 주류 내 메탄올의 기준 함량을 설정하여 규제하고 있다. 국내 식품공전(2010)에 의하면, 주류의 종류에 따라 메탄올의 기준 함량을 다르게 설정하고 있다. 탁주, 양주, 청주, 맥주, 소주 및 일반 증류주에서는 0.5 mg/mL (500 ppm) 이하, 과실주, 브랜드, 리큐르 및 기타 주류에서는 1.0 mg/mL (1,000 ppm) 이하로 그 기준을 설정하고 있다(Table 2). 한편, EU의 Council Regulation 17576/89 (EEC, 1989)에 의하면, 메탄올의 함량 기준을 증류주의 종류에 따라 다르게 설정하고 있는데, 주정의 경우에는 50 g/hL pa (500 ppm), 브랜드에서는 200 g/hL pa (2,000 ppm), grape marc spirit/Grappa에서는 1000 g/hL pa (10,000 ppm), 과실 증류주에서는 과일의 종류에 따라 1000–1500 g/hL pa (10,000–15,000 ppm) 범위에서 그 기준을 설정하고 있다. 스위스에서는 메탄올의 tolerance value를 정하여, pure alcohol에서는 2–15 g/L (2,000–15,000 ppm, w/v), 와인에서는 0.15–0.3 g/kg으로 그 기준을 설정하고 있다. 또한, 미국의 FDA에서는 와인의 경우, 안전수치(safe level)로 메탄올을 0.1% (vol) 이하로 그 기준으로 제시하고 있다. 만

약 이 함량을 초과한 와인은 Federal Food, Drug and Cosmetic Act, 21 U.S.C. 341(a)(2)(C)과 348 조항에 따라 처벌을 받는다 고 명시하고 있다.

한편, 식품에서 퓨젤유는 중요한 향미성분 물질로 취급되고 있다. JECFA (1999)에서는, 퓨젤유 중 1-propanol, 1-butanol, isobutanol을 착향료에 포함시키고 있으며 그 사용이 현재의 섭취량을 고려할 때 그 안전성이 우려되지 않는다(no safety concern)고 설명하고 있다. 미국 FDA (2011)에서도 1-propanol, 1-butanol, isobutanol, isoamyl alcohol, amyl alcohol등은 합성 착향료로서 generally recognized as safe (GRAS)로 구분하고 있다. 또한, EU의 Council Regulation 17576/89 (EEC, 1989)에서는 주정에서 총 퓨젤유의 기준 함량을 0.5 g/hL pa (5 ppm) 이하로 설정하였지만, 특정 증류주에 한하여 오히려 메탄올 이외의 다른 퓨젤유의 최소함량(minimum content)을 요구하고 있다. 그 이유는 퓨젤유가 증류주의 맛과 향 특성과 관계하는 품질인자로 작용하기 때문으로 여겨진다. 브랜드, 과실증류주, 럼주에는 총 퓨젤유의 기준을 각각 125 g/hL (1,250 ppm), 200 g/hL (2,000 ppm), 225 g/hL (2,250 ppm) 이상으로 요구하고 있다(Table 2). 반면, 국내의 경우에는 식품공전(2011)에서 주류 중 퓨젤유의 함량 기준이 설정되어 있지 않으며, 주세법(2012)에 의하면, 퓨젤유가 주류의 첨가재료의 종류 중 향료에 포함되어 구분하고 있다. 이와 같이, 퓨젤유는 그 독성과 위해성에 대해 연구가 되고 있지만, 식품에 착향료로 널리 쓰이고 있으며, 주류에서 그 기준이 국내외 모두 설정되어 있지 않은 실정이다.

주류의 휘발성 유해성분의 분석은 국내외 국가기관에서 주류의 종류에 따라 다양한 방법들이 제시되어 있다(Table 3, 4). 국내 식품공전(2011)에 의하면, 주류에서 알데히드류의 정량 방법으로 비색법이 제시되어 있으며, 메탄올의 정량 방법으로 비색법과 시료 전처리 없이 direct injection, 또는 증류법으로 추출 후 gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID) 분석법을 제시하고 있으나, 퓨젤유의 정량방법은 따로 명시되어 있지 않다. 또한, 국제청 훈령(2010)에서는 주류에서 알데히드류, 메탄올 및 퓨젤유의 정량방법으로 비색법 이외에도 시료 전처리 없이 direct injection이나 증류법으로 전처리를 한 후 GC-FID 분석법을 제시하고 있다. 한편, EU의 Commission Regulation (EC, 2000)에서는 증류주의 경우에는 아세트알데히드, 메탄올

Table 3 Analytical methods for hazardous volatile compounds of alcoholic beverages in Korea

Volatile hazardous compounds	Analytical method	
	KFDA (2010)	Tax directive No 1879 (2010)
Aldehydes	- Colorimetric quantification with sodium thiosulfate	- Colorimetric quantification with sodium thiosulfate
	- Soju, whiskey, brandy, general spirit	- Direct injection or GC-FID analysis after sample distillation - Neutral alcohol, soju, general spirit
Methanol	- Colorimetric quantification with fuchsin sulfurous acid after distillation	- Colorimetric quantification with fuchsin sulfurous acid after distillation
	- Direct injection or GC-FID analysis after sample distillation	- Direct injection or GC-FID analysis after sample distillation
	- PEG column	- Neutral alcohol, soju, general spirit, whiskey, brandy, liquor, fruit wine
Fusel oils	- Tak-ju, yak-ju, cheong-ju, beer, fruit wine, soju, whiskey, brandy, general spirit, liquor	- Colorimetric quantification with vanillin-sulfuric acid method
	No data	- Direct injection or GC-FID analysis after sample distillation - Neutral alcohol, soju, general spirit, whiskey, brandy, liquor

Table 4 Analytical method for hazardous volatile compounds in alcoholic beverage in European commission and WHO

Volatile hazardous compounds	Alcoholic beverages	Analytical method		
		EC (2000)	EHC (1995)	HSG (1995)
Aldehyde (Acetaldehyde)	Wine, Whisky, brandy, rum, wine spirit, fruit spirit, grape marc spirit	- Direct injection - Wax column - GC-FID	- Direct injection - GC-FID - HS-GC-FID - HPLC-UV	- Derivatization - GC-FID or HPLC
Methanol	Beer, Wine, Whisky, brandy, rum, wine spirit, fruit spirit, grape marc spirit	- Direct injection - Wax column - GC-FID	- Direct injection - GC-FID - GC-MS	- ^a
Fusel oils	Spirit drinks: Whisky, brandy, rum, wine spirit, fruit spirit, grape marc spirit	- Direct injection - Wax column - GC-FID	-	-

^aNot available

EC: European Commission, EU legislation.

EHC: Environmental Health Criteria, Agency under WHO

HSG: Health Safety Guideline, Agency under WHO

및 퓨젤유 등의 분석법으로, 시료 전처리 없이 direct injection 으로 wax column을 이용한 GC-FID 분석법을 제시하고 있다. 또한, WHO 산하 기관 중 Environmental Health Criteria (EHC)에서는 주류 중 아세트알데히드를 direct injection과 GC-FID로 분석하는 것을 설명하고 있으며, 이외에도 headspace-GC-FID 또는 high performance liquid chromatography-ultra violet detector (HPLC-UV)를 이용하여 분석하는 것을 이용하도록 하고 있다. 메탄올은 direct injection 후 GC-FID 또는 gas chromatography-mass spectrophotometer (GC-MS)를 이용하여 분석하는 것이 일반적이다. WHO 산하 기관 중 Health Safety Guideline (HSG, 1995)에서는 아세트알데히드를 유도체화 한 후 GC-FID 및 HPLC 분석법으로 그 함량을 구하도록 제시하고 있다. 주류의 휘발성 유해성분의 분석은 국내외의 국가기관에서 제시하는 분석법 이외에 다양한 방법들이 주류의 휘발성 유해성분의 함량을 분석하거나 모니터링 연구에 이용되고 있다.

주류 중의 알데히드류의 분석 및 정량을 위해 용매추출법, 증류법(distillation), 고체상미세추출법(solid phase microextraction, SPME), headspace 추출법 등 다양한 추출방법들이 이용되었다 (Tressl 등, 1978; Hawthorne 등, 1987; Sowiński 등, 2005). 아세트알데히드는 가스 상의 물질로서 분자량이 매우 작고 극성이 크며, 카보닐 화합물과의 반응성이 강하여 GC로 직접 분석할 경우 감도가 매우 낮다고 보고된 바 있다(Jeong 등, 2000). 또한, 주류에서 포름알데히드와 아세트알데히드는 함유량이 매우 낮고, 반응성이 상당히 크기 때문에, 주류중의 알데히드류의 분석을 위해 2-aminoethanethiol (cysteamine), 2,3,4,5,6-pentafluorophenylhydrazine (PFPH), 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH), 2,4,6-trichlorophenylhydrazine (TCPH) O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine (PFBOA or PFBHA) 등을 이용하여 알데히드류를 hydrazine, thiazolidine, oxime 형태로 유도체화 시킨 후 HPLC나 GC로 분석하는 방법이 이용되고 있다(Garcia-Alonso와 Perez-Pastor, 1998; Vesely 등, 2003; Wardencki 등, 2003; Carlton 등, 2007; Ye 등, 2011). 이들 중 PFBHA유도체 시약은 할로겐 원자를 가지고 있어 GC-ECD로 분석할 경우 낮은 농도(<1 ppb)에서도 분석이 가능하며, 아세트알데히드나 포름알데히드 외에 다른 carbonyl 화합물을 동시에 분석하고자 할 때 더욱 효과적일 수 있다는 장점을 가지고

Table 5 Formaldehyde and acetaldehyde in the various alcoholic beverages (Park et al., 2006)

Alcoholic beverages	n	Formaldehyde (mg/L)	Acetaldehyde (mg/L)
Takju	3	0.06	9.561
Beer	5	0.161	23355
Yakju	10	0.05	8.507
Chungju	2	0.027	10.368
Liqueur	2	0.228	5.674
Fruit wine	11	0.032	6.818
Diluted soju	4	0.009	0.805
Distilled soju	2	0.106	13.371
Spirituos liquor	2	0.03	9.963
Whisky	2	0.272	15.263
Brandy	2	0.069	14.304

있다(Cancho 등, 2001; Vesely 등, 2003). 포름알데히드를 제외한 대부분의 알데히드류들을 유도체화 시켜서 GC로 분석할 시에는 크로마토그램상에서 기하 이성질체의 형태로 두 개의 피크로 분리되며, 이들 두 피크를 더한 값이 정량 시에 주로 이용된다(Vesely 등, 2003; Park 등, 2006). 또한, 알데히드의 유도체화 과정은 온도와 시간에 영향을 받기 때문에 최적의 유도체화 조건을 확립하는 것이 필요하다. 예를 들면, Vesely 등 (2003)은 맥주의 알데히드류의 분석을 위하여 최적의 유도체화 조건으로 50°C에서 90분간 유도체화 한 후, SPME를 이용하여 GC-MS로 정성 및 정량 분석을 시행 하였다(Vesely 등, 2003). 한편, 주류의 포름알데히드와 아세트알데히드의 함량을 확인하기 위해 PFBHA 이용하여 유도체화 시킨 후 용매추출법으로 추출하고, 이를 GC-ECD, GC-MS를 이용하여 시중에 유통되고 있는 다양한 종류의 45개 주류(발효주, 증류주, 증류식 소주, 일반 증류주, 희석식 소주) 중의 알데히드류를 분석하였다(Table 5). 그 결과 포름알데히드는 0–0.305 mg/L, 아세트알데히드는 0–15.263 mg/L 범위에서 검출되었다. 특히, 이 연구에서 평가된 45종의 주류 중 위스키에서 포름알데히드 0.272 mg/L, 아세트알데히드 15.272 mg/L으로 가장 많은 함량이 검출되었다. 반면에, 증류식 소주에서 포름알데히드와 아세트알데히드가 가장 적게

Table 6 Acetaldehyde in alcoholic beverages (Lachenmeier and Sohnius, 2008)

Group of beverage	n	Alcoholic strength	Acetaldehyde		Acetaldehyde		Acetaldehyde ^a	
		(% vol)	(g/hL pa)	(mg/L)	(mg/L)	(µg/standard drink)	(µg/standard drink)	
		Mean. SD	Mean. SD	Min. Max	Mean. SD	Min. Max	Mean. SD	Min. Max
Beer (Germany)	364	5.2±0.9	18±14	0–156	9±7	0–63	2257±1653	0–15824
Wine (Europe)	213	12.3±1.4	28±28	0–207	34±34	0–211	4082±4023	0–25298
Fortified wines-All (Europe)	133	16.4±2.1	76±82	7–601	118±120	12–800	10671±10821	1065–72994
Apple wine (Europe)	11	5.3±1.0	97±80	24–253	50±41	15–133	12376±10278	3778–33149
Spirits All (worldwide)	844	41.1±7.1	17±25	0–293	66±101	0–1159	2038±3101	0–34789
- Vodka	72	39.0±1.1	0.7±0.7	0–3	3±3	0–13	533±425	0–380
- Rum	38	41.6±6.5	4±3	0–7	18±14	0–68	829±593	0–2047
- Whiskey	32	40.1±1.1	7±5	0–19	28±20	0–77	2254±1456	0–2332
- Fruit spirits	315	40.8±2.1	20±13	0–293	86±119	0–1159	2683±3631	0–34769
- Tequila	70	42.8±8.3	21±29	4–16	60±86	0–670	1814±2954	0–20094
- Chinese spirit	30	49.9±13.3	62±24	23–116	327±174	33–721	9815±5231	999–21622

^aStandard drink: beer and apple wine (250 mL); wine (120 mL); fortified wine (90 mL); spirits (30 mL)

검출되었고, 그 함량은 각각 0.009, 0.805 mg/L이었다(Park 등, 2006). Miyake와 Shibamoto (1993)는 sake, 와인, 맥주, 위스키 등에서 아세트알데히드의 함량을 분석한 바 있는데, sake에서 14.8–60.2 mg/L, 와인에서 32.8–65.9 mg/L, 맥주에서 5.23–11/7 mg/L, 위스키에서 25–102 mg/L로 위스키에서 가장 많은 양의 아세트알데히드가 검출됨을 보고하였다(Miyake와 Shibamoto, 1993). Table 6에서 보는 바와 같이, Lachenmeier와 Sohnius (2008)은 주류의 alcoholic strength (% volume)에 따라 아세트알데히드의 함량을 g/hL pa와 mg/L 단위 별로 정리하였다. 맥주(5.2% alcohol vol)에서 아세트알데히드는 9 mg/L, 와인(12.3% alcohol vol)에서 34 mg/L, 증류주 전체에서는 아세트알데히드의 함량이 66 mg/L이었다. 특히, sherry와 같은 fortified 와인에서 아세트알데히드의 함량이 156 mg/L로 높은 수치를 보였고, 중국에서 제조된 증류주의 경우, 그 평균 함량이 327 mg/L이었다(Lachenmeier와 Sohnius, 2008). 맥주와 와인에서는 특별한 차이는 보이지 않았지만, 와인에 증류주 등 알코올을 섞어 만든 fortified 와인의 경우 높은 아세트알데히드의 함량을 보였다. 증류주의 경우에도, 증류에 따라 차이가 있었는데, 보드카에서 3 mg/L로 가장 낮은 함량을 나타내는 반면, 멕시코산 증류주인 bacarona나 중국산 증류주에서 아세트알데히드가 높은 함량으로 검출되었다.

주류 내 존재하는 메탄올과 퓨젤유를 분석하는 방법으로는 시료 전처리 없이 direct injection시키거나, 용매추출법, 증류법, SPME를 이용하여 추출한 후, Wax column, FFAP (cross linked polyethylene glycol) column, polyethylene glycol column 등이 장착된 GC-FID 또는 GC-MS, HS-SPME-GC로 분석한다(In 등, 1995; Liu 등, 2002; Wang 등, 2004; Woo, 2005; Anli 등, 2007; Geroyiannaki 등, 2007; Lachenmeier 등, 2011). Wang 등(2004)은 위스키를 포함한 증류주, 와인, 맥주 및 중국 리큐르 등에서 direct injection과 GC-FID 법을 이용하여 메탄올 함량을 분석하였다. 위스키에서 메탄올의 함량은 160–985 mg/L, 와인에서는 63–320 mg/L, 맥주에서는 22–34 mg/L, 중국 증류주에서는 31–102 mg/L로 그 함량이 분석되었다(Wang 등, 2004). 또한, 스페인 와인의 증류에 따라 메탄올 및 퓨젤유의 함량을 분석하였는데, 메탄올은 51–137 mg/L, 총 퓨젤유는 209–329 mg/L의 수준으로 나타났다(Diaz 등, 2003). 국내 대표적인

전통주인 이회주의 양조 중 메탄올 함량을 GC-FID를 이용하여 분석한 결과, 이회주의 제조 직후의 메탄올 함량은 47.56 mg/L, 1년 숙성 후의 함량은 36.25 mg/L이었다(Kim과 Kim, 1994). 전통 소주 중 퓨젤유 함량을 분석하기 위하여 수증기 증류법, 용매추출법, SPME법으로 추출한 후 GC-FID와 GC-MS를 이용하여 메탄올과 퓨젤유의 함량을 분석하였다. 수증기 증류법으로 시료 전처리를 수행한 시료에서 메탄올 함량이 18–51 mg/L로 분석되었고, 퓨젤유도 *n*-propanol 기준으로 107–622 mg/L로 그 함량이 나타났다(Lee 등, 1994). 또한, 포도주박(grape pomace)으로 만든 27개의 그리스 전통주에서 아세트알데히드와 메탄올의 함량을 측정하기 위해 시료를 증류한 후, Wax column을 사용하여 GC-FID로 분석하였다. 그 결과 아세트알데히드의 평균 값은 red grape 품종에서는 325 mg/L, white grape 품종에서는 317 mg/L로 정량 되었다. 한편, 메탄올의 평균값은 red grape 품종에서는 6950 mg/L, white grape 품종에서는 2344 mg/L로 나타났다(Geroyiannaki 등, 2007). 또한, 그리스산 과일 증류주에서의 메탄올, 아세트알데히드, 퓨젤유 등의 휘발성 물질들을 Wax column이 장착된 GC-FID 분석법으로 분석되었다. 메탄올의 함량은 107–198 g/hL absolute alcohol (aa) (1070–1980 mg/L), 아세트알데히드의 함량은 21–79.4 g/hL aa (210–794 mg/L) 수준으로 분석되었다. 동일한 연구에서 퓨젤유의 함량은 >140 g/hL aa (1400 mg/L)로 분석되었다(Soufberos 등, 2004). 주류에서 휘발성 유해성분의 보다 효율적인 추출방법 등이 연구되고 있는 것에 비해, 식품공전(2011)에서는 알데히드류 및 메탄올의 분석법으로 GC-FID 기기분석법 이외에도 정성의 선택성 및 정량의 한계를 가질수 있는 비색법이 여전히 제시되고 있다. 향후에는 더욱 정확한 정성 및 정량 분석을 위하여 다양한 분석법이 시도될 필요가 있다.

결론

주류내 휘발성 유해물질의 종류, 위해성, 국내외의 주류의 휘발성 유해물질의 관리 현황, 분석법 및 실태를 조사하였다. 주류 자체도 인체에 위험한 요인이지만, 특히 아세트알데히드가 주류와 함께 섭취될 때에 1급 발암물질(Group 1)로 분류되고 있고,

주류 내 허용기준도 국내외(국내의 경우는 알데히드류) 모두 설정되어 있다. 한편, 메탄올과 퓨젤유의 경우, 그 위해성에 대해서는 식품에서 다양한 연구가 이루어져 왔으나, 오랫동안 **flavoring agent**로 사용되고 있다. EU의 경우에도 주로 주정에 대해서만 그 사용기준을 설정하고 있고, 퓨젤유의 경우에는 증류주의 종류에 따라 오히려 최소 함량을 요구하고 있다. 주류 중 휘발성 유해물질의 분석방법을 국내와 국외의 경우를 비교하면, 국내에서는 주로 비색법과 GC-FID 분석법이 동시에 사용하도록 제시하고 있으나, EU 등 국외에서는 GC-FID 및 GC-MS와 같은 기기분석법이 주로 사용되고 있다. 특히, 아세트알데히드의 경우 정확한 정량을 위해서 이를 유도체화 시킨 후 HPLC 및 GC-MS와 같은 기기로 분석하는 방법이 지속적으로 개발되고 있다. 주류 중 아세트알데히드, 메탄올 및 퓨젤유 등의 휘발성 유해물질은 주류의 알코올 농도에 따라, 또는 주류의 제조방법에 따라 그 함량이 다르며, 이들의 모니터링과 품질관리를 위해서는 정확하고 재현성 있는 정성 및 정량 분석법의 확립이 필요하다.

초 록

최근 주류 섭취 시 숙취와 관련이 있는 성분인 아세트알데히드, 메탄올 및 퓨젤유를 포함한 휘발성 유해성분에 대한 관심이 증가하고 있다. 또한, 이들 성분들은 과음 시 간질환 및 암을 유발할 수도 있는 것으로 알려져 있다. 아세트알데히드는 주류에서 발견되는 휘발성 성분이며 많은 식품에서 향미소재료로 사용되고 있으나, 인체에 발암가능 물질로 분류되기도 한다. 특히, 알코올과 같이 섭취 시에는 1급 발암물질로 분류되고 있다. 메탄올은 알코올 발효 중 펙틴 분해 효소에 의해 펙틴의 demethoxylation 기작으로 생성된다. 이에 비해 퓨젤유는 알코올 발효의 부산물로 생성되며, 주류의 주요한 향미성분으로 알려져 있다. 본 연구에서는 주류에 포함되어 있는 휘발성 유해성분들이 건강에 미치는 영향, 이들의 최대허용함량 및 다양한 주류에서의 실제 함량, 그리고, 이들의 분석방법에 대해 고찰하였다.

Keywords acetaldehyde · alcoholic beverages · fusel oils · methanol · volatile hazardous compounds

감사의 글 본 연구는 2011년도 식품의약품안전청 용역연구개발과제의 연구개발비 지원(11162KFDA006)에 의해 수행 되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Adams MR and Moss MO (1995) Food Microbiology. p. 290, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Anli RE, Vural N, and Gucer Y (2007) Determination of the principal volatile compounds of Turkish Raki. *J Inst Brew* **113**, 302–9.
- Baan R, Straif K, Grosse Y, Secretan B, El Ghissassi F, Bouvard V et al. (2007) WHO International agency for research on cancer monograph working group. Carcinogenicity of alcoholic beverages. *Lancet Oncol* **8**, 288–92.
- Bisson LF and Karpel JE (2010) Genetics of yeast impacting wine quality. *Annu Rev Food Sci Technol* **1**, 139–62.
- Cancho B, Ventura F, and Galceran T (2001) Determination of aldehydes in drinking water using pentafluorobenzyl-hydroxylamine derivatization and solid-phase microextraction. *J Chromatogr A* **943**, 1–13.
- Carlton WK, Gupm B, Fugelsang K, and Hasson AS (2007) Monitoring acetaldehyde concentrations during micro-oxygenation of red wine by headspace solid-phase microextraction with on fiber derivatization. *J Agric Food Chem* **55**, 5620–5.
- Cheng G, Shi Y, Sturla SJ, J alas JR, McIntee EJ, Villata PW et al. (2003) Reactions of formaldehyde plus acetaldehyde with deoxyguanosine and DNA: formation of cyclic deoxyguanosine adducts and formaldehyde cross links. *Chem Res Toxicol* **16**, 145–52.
- Diaz C, Conde JE, Mendez JJ, and Trujillo JPP (2003) Volatile compounds of bottled wines with denomination of origin from the Canary Islands (Spain). *Food Chem* **81**, 447–52.
- EC (2000) Commission Regulation No 2870/2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks. *Off J Europ Commun* **L333**, 20–46.
- EEC (1989) Council Regulation No 1576/89 laying down general rules on the definition, description and presentation of spirit drinks. *Off J Europ Commun* **L160**, 1–17.
- Eells JT, Henry MM, Lewandowski MF, Seme MT, and Murray TG (2000) Development and characterization of a rodent model of methanol-induced retinal and optic nerve toxicity. *Neurotoxicol* **21**, 321–30.
- Ehrlich F (1913) Die Garung des Eiweibes. *Z Angew Chemie* **26**, 604.
- Espina N, Lima V, Lieber CS, and Garro AJ (1988) *In vitro* and *in vivo* inhibitory effect of ethanol and acetaldehyde on *O*⁶-methylguanine transferase. *Carcinogenesis* **9**, 761–6.
- Garcia-Alonso S and Perez-Pastor RM (1998) Use of C₁₈ and silica-gel coated Sep-Pak cartridges for the determination of carbonyls in air by liquid chromatography. *Anal Chim Acta* **367**, 93–9.
- Geroyiannaki M, Komaitis ME, Stavarakas DE, Polysiou M, Athanasopoulos PE, and Spanos M (2007) Evaluation of acetaldehyde and methanol in greek traditional alcoholic beverages from varietal fermented grape pomaces (*Vitis vinifera* L.). *Food Control* **18**, 988–95.
- Gnekow B and Ough CS (1976) Methanol in wines and musts: Sources and amounts. *Am J Enol Viticult* **27**, 1–6.
- Hawthorne DB, Kavanagh TE, and Clarke BJ (1987) Determination of low molecular weight organic compounds in beer using capillary gas chromatography. *J Am Soc Brewing Chem* **45**, 23–7.
- Henschke PA and Jiranek V (1993) Yeasts-metabolism of nitrogen compounds. In *Wine Microbiology and Biotechnology*, Fleet GH, pp. 77–1640. Harwood Academic Publishers, Amsterdam, Germany.
- Hsieh CW, Huang YH, Lai CH, Ho WJ, and Ko WC (2010) Develop a Novel Method for Removing Fusel Alcohols from Rice Spirits Using Nanofiltration. *J Food Sci* **75**, N25–N29.
- Huckenbeck W and Bonte W (2003) Alkoholologie. In *Handbuch gerichtliche Medizin* Band 2: Madea B and Brinkmann B, pp 379–636. Springer, Berlin, Germany.
- Huh K, Lee TK, Park JM, and Shin US (1989) Preventive effect of ginseng butanol fraction against acetaldehyde-induced acute toxicity. *Korea J Ginseng Sci* **13**, 5–7.
- IARC (1999) Acetaldehyde. In *IARC Monogr Evaluation Carcinog Risks Hum*, **71**. International Agency for Research on Cancer, France.
- IARC (2012a) Consumption of alcoholic beverages. In *IARC Monogr Evaluation Carcinog Risks Hum*, **100E**. International Agency for Research on Cancer, France.
- IARC (2012b) Formaldehyde. In *IARC Monogr Evaluation Carcinog Risks Hum*, **100F**. International Agency for Research on Cancer, France.
- In HY, Lee TS, Lee DS, and Noh BS (1995) Volatile components and fusel oils of Sojues and mashes brewed by Korean traditional method. *Korea J Food Sci Technol* **27**, 235–40.
- Jackson RS (2000) In *Wine Science: Principles, Practice, Perception*, (2nd ed.), Academic Press, San Diego, USA.
- JECFA (1999) Safety evaluation of certain food additives. *WHO Food Additives Series*, **42**. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, World Health Organization, Geneva.
- Jeong JY, Park SH, Yi GY, and Oh SM (2000) Analytical method for analyzing formaldehyde using 2,4-DNPH and gas chromatography/FID, NPD. *J Korean Industr Hygiene Assoc* **10**, 126–46.
- Kim HR, Kim JH, Bae DH, and Ahn BH (2010) Characterization of *Yakju* brewed form glutinous rice and wild-type yeast strains isolated from

- Nuruks. *J Microbiol Biotechnol* **20**, 1702–10.
- Kim JO and Kim JG (1994) Major components (organic acids, alcohols, fusel oil) and sensory properties of traditional Ewhaju during brewing. *Korean J Soc Food Sci* **10**, 1–7.
- Lachenmeier DW and Sohnius EM (2008) The role of acetaldehyde outside ethanol metabolism in the carcinogenicity of alcoholic beverage: Evidence from a large chemical survey. *Food Chem Toxicol* **46**, 2903–11.
- Lachenmeier DW, Haryot S, and Schulz K (2008) Defining maximum levels of higher alcohols in alcoholic beverages and surrogate alcohol products. *Regul Toxicol Pharmacol* **50**, 313–21.
- Lachenmeier DW, Rehm J, and Gmel G (2007) Surrogate alcohol: what do we know and where do we go?. *Alcohol Clin Exp Res* **21**, 1613–24.
- Lachenmeier DW, Schoeberl K, Kanteres F, Kuballa T, Sohnius EM and Rehm J (2011) Is contaminated unrecorded alcohol a health problem in the European Union? A review of existing and methodological outline for future studies. *Addiction* **106**, 20–30.
- Lee DS, Park HS, Lee TS, and Noh BS (1994) Gas chromatographic and mass spectrometric determination of alcohol homologues in the Korean folk Sojues (distilled liquor). *J Korean Chem Soc* **38**, 640–52.
- Liu HH, Li YG, and Sun CJ (2002) Determination of methanol and fusel oils in alcohol beverages using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography. *Chinese J Chromatogr* **20**, 90–3.
- Liu SQ and Pilone G (2000) An overview of formation and roles of acetaldehyde in winemaking with emphasis on microbiological implications. *Int J Food Sci Technol* **35**, 49–61.
- Miyake T and Shibamoto T (1993) Quantitative analysis of acetaldehyde in foods and beverages. *J Agric Food Chem* **41**, 1968–70.
- Narawane NM, Bhatia S, Abraham P, and Sanghani (1998) Consumption of country liquor and its relation of alcoholic liver disease in Mumbai. *J Assoc Physician India* **46**, 510–3.
- NTP (2011) The 12th Report on Carcinogens. pp. 21–4, National Toxicology Program, National Institute of Environmental Health Sciences, Part of the National Institute of Health, USA.
- Paine A and Dayan AD (2001) Defining a tolerable concentration of methanol in alcoholic drinks. *Hum Exp Toxicol* **20**, 563–8.
- Park YS, Lee YJ, and Lee KT (2006) Analysis of formaldehyde and acetaldehyde in alcoholic beverage. *J Korean Soc Food Sci Nutr* **35**, 1412–9.
- Seitz HK and Stickel F (2009) Acetaldehyde as an underestimated risk factor for cancer development: role of genetics in ethanol metabolism. *Genes Nutr* **44**, 912–25.
- Silva ML and Malcata FX (1998) Relation between storage conditions of grape pomace and volatile composition of spirits obtained therefrom American. *J Enol Viticult* **49**, 56–64.
- Soufleros EH, Mygdalia AS, and Natskoulis P (2004) Characterization and safety evaluation of the traditional Greek Fruit distillate "Mouro" by flavor compounds and mineral analysis. *Food Chem* **86**, 625–36.
- Sowiński P, Wardencki W, and Partyka M (2005) Development and evaluation of headspace gas chromatography method for the analysis of carbonyl compounds in spirits and vodkas. *Anal Chim Acta* **539**, 17–22.
- Tephly TR (1991) The toxicity of methanol. *Life Sci* **48**, 1031–41.
- Tressl R, Friese L, Fendesack F, and Koepler H (1978) Gas chromatographic-mass spectrometric investigation of hop aroma constituents in beer. *J Agric Food Chem* **26**, 1422–6.
- Vesely V, Lusk L, Basarova G, Seabrooks J, and Ryder D (2003) Analysis of aldehydes in beer using solid-phase microextraction with on-fiber derivatization and gas chromatography/mass spectrometry. *J Agric Food Chem* **51**, 6941–4.
- Wang M, McIntee EJ, Cheng G, Shi Y, Villata PW, and Hecht SS (2000) Identification of DNA adducts of acetaldehyde. *Chem Res Toxicol* **13**, 1149–57.
- Wang ML, Wang JT, and Choong YM (2004) A rapid and accurate method for determination of methanol in alcoholic beverage by direct injection capillary gas chromatography. *J Food Composit Anal* **17**, 187–96.
- Wardencki W, Sowiński P, and Curylo J (2003) Evaluation of headspace solid-phase microextraction for the analysis of volatile carbonyl compounds in spirits and alcoholic beverages. *J Chromatogr A* **984**, 89–96.
- Woo KL (2005) Determination of low molecular weight alcohols including fusel oil in various samples by diethyl ether extraction and capillary gas chromatography. *J AOAC Int* **88**, 1419–27.
- Ye Q, Zheng D, Liu L, and Hong Liming (2011) Rapid analysis of aldehydes by simultaneous microextraction and derivatization followed by GC-MS. *J Sep Sci* **34**, 1607–12.