

주류 섭취로 인한 대한민국 제천 시민의 메탄올 노출수준 평가

†오창환 · 이예지 · 민성희

세명대학교 한방식품영양학과

Estimation of Methanol Exposure Level via Alcoholic Beverage Consumed by Jecheon Citizen, South Korea

†Chang-Hwan Oh, Ye-Ji Lee and Sung Hee Min

Dept. of Oriental Medical Food and Nutrition, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

Abstract

Quantitative analyses of naturally occurring methanol were performed for the alcoholic beverages commonly consumed in Jecheon, Chungbuk province, South Korea. The headspace analysis method was optimized for the low and high alcoholic beverages. The external standard method was applied due to the overlapping of 2-propanol and 2-butanol (the internal standard candidates) with target sample matrix peaks. The target samples were selected based on the retail sales amounts of alcoholic beverages in the largest retailer food-mart chain, Jecheon, Chungbuk province, South Korea. There was no sample containing methanol over 0.5 mg/ml, the Korean maximum level of methanol in alcoholic beverages (1.0 mg/ml for fruit originated liquor etc). The total exposure amount of methanol via alcoholic beverages was estimated based on the daily alcohol consumption of 40 g. The hazard indices calculated by methanol RfD 0.5 mg/kg bw day (US EPA) and ADI 20 mg/kg bw day (proposed by Lachenmeier etc.) were 0.301 and 0.008, respectively. As with the hazard index, aggregate exposures below a HI of 1.0 will likely not result in adverse noncancer health effects over a lifetime of exposure. Then the methanol exposure via the alcoholic liquors might not hazard to Jecheon citizen.

Key words: alcoholic beverages, methanol, exposure, Jecheon

서 론

주류의 다른 이름은 술, 알코올 음료로 주정과 알코올 분 1도 이상의 음료를 말한다. 주정은 희석하여 음료로 할 수 있는 에탄올을 말하고, 불순물이 포함되어 있어서 직접 음료로 할 수는 없으나, 정제하면 음료로 할 수 있는 조주정을 포함한다. 또한 용해하여 음료로 할 수 있는 가루 상태인 것을 포함하되, 의약품으로서 알코올분이 6도 미만인 것과 주류 판정 심의위원회의 심의를 거쳐 주류가 아닌 것으로 결정된 것은 제외한다(Liquor Tax Law 2011). 통계청에 의하면 지난 10년간(2000~2009년) 우리나라 주류의 소비는 대체로 증가 추세를 보이고 있으며, 주요 주류(맥주, 소주, 주정, 위스키)의

출고량이 전체 출고량의 90% 이상을 차지할 정도로 높다고 보고하였다. 주류시장을 이끌고 있는 소주와 맥주는 꾸준히 출고량이 증가하고 있는 반면, 양주의 경우 2002년 이후 감소 추세를 보이고 있고, 건강에 좋은 이미지를 구축한 와인과 막걸리는 국내뿐만 아니라 수출량에 있어 큰 폭의 증가 추세를 보이고 있다(Statistics Korea 2012). 이처럼 소비가 증가하고 있는 주류는 인체에 해로운 영향을 미치는 유해물질을 포함할 수 있는데, 아세트알데하이드, 유리산, 메탄올, 퓨젤유 등이 알려져 있다(Korea Alcohol & Liquor Industry Association 2004). 여기서 메탄올은 간에 존재하는 알코올 분해효소(Alcohol dehydrogenase: ADH)에 의해 포름알데하이드로 전환되어 숙취에 영향을 미치는 것으로 보고되었다(Brent 등 2001). 세계적인

† Corresponding author: Chang-Hwan Oh, Dept. of Oriental Medical Food and Nutrition, Semyung University, Jecheon 390-711 Korea. Tel: +82-43-649-1434, Fax: +82-43-649-1759, E-mail: och35@semyung.ac.kr

로는 Silva 등(1996 & 2000), Gerogiannaki-Christopoulou M(2008) 등을 포함한 많은 연구자들이 포도 부산물로 제조한 지역 전통주 중 메탄올 함량을 조사한 연구 등이 다수 있으나, 국내에서는 주된 유해성분인 포름알데하이드에 관한 연구 이외, 메탄올과 같은 기타 유해 가능성분에 대한 연구는 거의 수행된 것이 없다. 메탄올(CH_3OH)은 체내 흡입 시 포름알데하이드, 포름산으로 대사되나, 배설이 늦고 산성혈액증을 유발하며, 두통, 현기증 이외에 시신경 손상으로 인해 시력장애를 일으킨다. 메탄올은 식품 중 과일과 채소, 과일음료, 발효음료 및 인공감미료인 아스파탐과, DMDC에 의해 인체에 노출된다고 보고되었는데(Stafford & Ough 1976), 주류의 메탄올은 발효 중 미생물들이 발현하는 펙틴 분해효소 등에 의해 발생하는 것으로 보고되고 있다(Gerogiannaki-Christopoulou M 2008). 메탄올에 대한 동물들의 민감도는 매우 다른데, 특히 진화과정에서 uricase나 formyltetrahydrofolate synthetase와 같은 효소가 결핍된 인간은 설치류뿐만 아니라, 원숭이에 비해서도 메탄올에 매우 민감하여 원숭이의 메탄올에 대한 최소치사량(minimum lethal dose)이 3~6 g/kg인 반면, 인간은 <1 g/kg 수준으로 알려져 있다(National Health Federation 2011). 또한 주류의 특성상 주성분인 에탄올은 메탄올에 비해 알코올 탈수소효소에 대해 적어도 20배 정도 큰 친화력으로 인하여 알코올 탈수소효소의 주요 기질로 작용한다고 보고되었는데, 에탄올을 투여하면 메탄올의 산화 속도를 늦출 수 있어 임상적 생화학적 영향을 지연시킬 수 있다고 보고된 바 있다(Hoffman 등 1998).

본 연구에서는 숙취에 영향을 끼치고, 심한 경우 시력 장애를 유발할 수 있는 주류 중 메탄올 성분에 의한 중복 제한 지역 주민들의 노출 수준을 파악하였다. 이를 위해 제천 시내 주요 대형마트의 주류 판매현황을 바탕으로 주류 시료를 선정하고, 메탄올 함량을 분석하였다. 특히, 헤드스페이스 전처리 방법과 연계한 기체크로마토그래피(GC) 방법을 최적화하여 주류 중 메탄올 함유량을 조사하였으며, 주류 섭취로 인한 제천 시민의 메탄올 노출 위해 여부를 검토함으로써 주류의 안전성 확보를 위한 기초 자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료 및 시약

본 연구에 사용한 주류 19종은 제천 시내 매장이 가장 많은 대형마트의 주류별 소비량 구성비를 고려하여 선정, 구매하였다(Table 1). 시료는 각각 20 ml 바이알(Hansol Science, Seoul, Korea)에 소분한 후 냉동실($2^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$)에서 보관하며, 시료 채취 후 한 달 이내에 실험하였다. 표준시약은 HPLC grade의 에탄올(99.8%, Carlo Erba, Val de Reuil, France) 및 메탄올

(99.9%, Honeywell Burdick & Jackson, Musketon, MI, USA)을 사용하였고, 표준물질을 제조하는데 사용한 물은 초순수급(HPLC grade)을 사용하였다. 헤드스페이스 분석 최적화를 위한 표준물질(methanol in 5% ethanol)은 에탄올 5 ml를 초순수물 94.8 ml에 희석하여 5% 에탄올 용액을 제조한 후 메탄올을 $50 \mu\text{g/ml}$ 농도로 희석하여 사용하였다. GC 분석용 컬럼의 선택을 위해서는 스카치위스키(WS-02)를 시료로 사용하였다.

2. 시료 전처리

시료 분석을 위해서는 별도의 희석과정 없이 진행하였다. 시료 6 ml를 헤드스페이스용 20 ml 바이알(Agilent Technologies, Böblingen, Germany)에 넣고, 온도 유지 조건을 극대화하기 위해 Sea sand(Daejung, Daegu, Korea)가 채워진 비이커를 사용하였다. 이때 헤드스페이스 바이알 뚜껑의 금속부위가 sea sand에 살짝 잠기도록 넣은 후 70°C 에서 10분 동안 평형으로 유지한 후 기기 분석하였다.

3. 헤드스페이스 분석 최적화

정적헤드스페이스 샘플링 방법을 최적화하기 위해 메탄올의 끓는점(64.7°C)을 고려한 평형 조건으로 60°C 30분과 70°C 10분을 설정하여 재현성을 검토하였다. 분석재현성은 피크 면적의 평균과 표준편차(Standard Deviation; SD)를 계산한 후 상대표준편차(Relative Standard Deviation%=SD/Average peak area $\times 100$)로 나타내었다.

4. 기기 분석

주류의 메탄올 분석은 불꽃이온화 검출기(Flame Ionization Detector; FID)가 장착된 GC(7890A, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)를 사용하였다. 헤드스페이스용 바이알(Headspace vial, 20 ml, Agilent Technologies, Böblingen, Germany)의 헤드스페이스 기체 1 ml를 헤드스페이스용 시린지(Headspace syringe, 1002 LTN, 2.5 ml, Hamilton)로 채취하여 Splitless mode(Purge delay time 1 min, Injector 140°C , Detector 280°C)로 직접 주입하였다. 이때 상온의 시린지로 인한 헤드스페이스 기체의 응축을 방지하기 위해 헤어드라이어를 사용하여 시린지의 바늘과 몸통을 데워준 후 시료 채취하였다. 또한 헤드스페이스 바이알 내 압력 유지를 위하여 공기 1 ml를 시린지로 취한 후 바이알의 헤드스페이스 공간에 천천히 삽입하고, 1분 동안 유지한 후 약 30초에 걸쳐 평형이 이뤄진 헤드스페이스 부분의 기체를 취하여 가능한 신속하게 GC 주입구에 삽입하여 주입하였다. 컬럼은 DB-WAX($30 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm I.D.}\times 0.25 \mu\text{m}$, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) 및 중간 극성 컬럼인 DB-17($30 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm I.D.}\times 0.25 \mu\text{m}$, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) 그리고 CP-porabond U($25 \text{ m}\times 0.32 \text{ mm I.D.}\times 0.32 \mu\text{m}$,

Varian, Palo Alto, CA, USA)를 비교하였으며, 최종 선정된 PLOT porabond U 컬럼을 이용하여 시료 분석하였다. 초기 오븐온도는 40°C에서 2분간 유지한 후에 10°C/min으로 120°C까지 상승시킨 후 20°C/min으로 최종온도 190°C까지 상승시켜 5분간 유지하였다. 이동상은 질소(1.5 ml/min)를 사용하였다.

결과 및 고찰

1. 주류 중 메탄올 분석용 모세관 컬럼의 선정

다양한 GC 컬럼 중 주류 중 헤드스페이스 샘플링에 의한

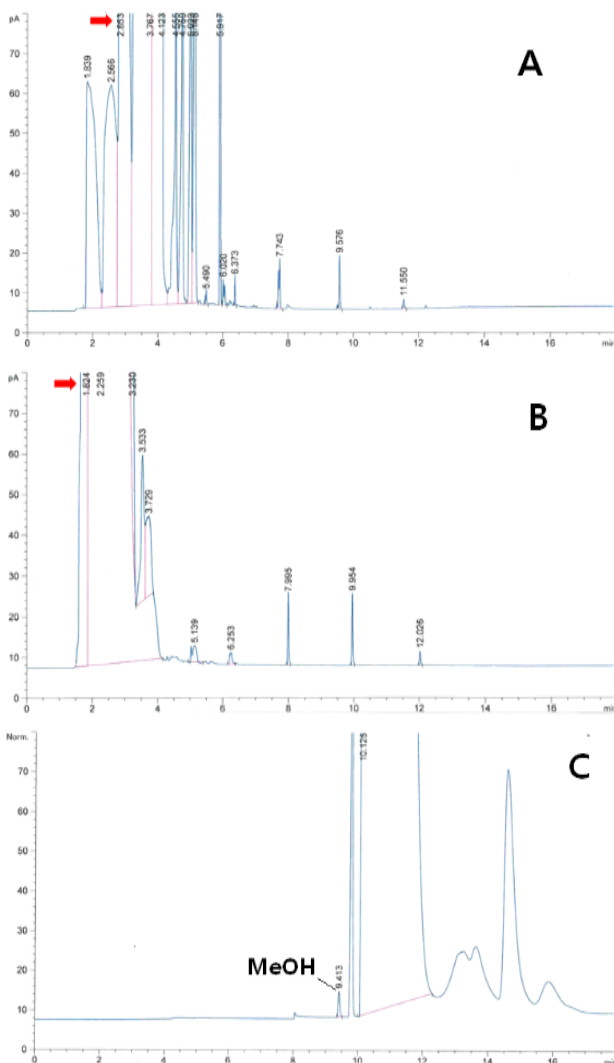


Fig. 1. Gas chromatograms of volatile compounds including methanol in a Scotch whisky (WS-02) separated by three different capillary columns (The arrow is pointing the methanol peak overlapped with other volatile compounds). A: DB-WAX column, B: DB-17 column, and C: CP-pora BOND U column.

메탄올 분석에 적합한 컬럼을 선정하기 위하여 위스키 중 메탄올 피크의 분리양상을 검토한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 스코틀랜드 연구자들의 수년간에 걸친 위스키 향기성분 분석연구에 의하면 무려 1,000가지 이상의 알콜, 퓨젤알콜, 유기산, 에스터, 락톤을 비롯하여 기타 카르보닐 성분 등, 다양한 휘발성분들이 위스키에 존재하는 것으로 알려진 바 있다 (MacNamara 등 2001). 때문에 본 연구에서는 주류 중 매질 방해성분이 풍부한 위스키를 대상으로 메탄올 피크의 분리 양상을 파악하였다. 일반적 wall coated open-tubular(WCOT) 컬럼인 DB-WAX 및 DB-17 컬럼의 경우, 약 3분 이전에 용출되는 메탄올 피크가 에탄올 등 다양한 휘발성 성분들의 피크와 겹치는 양상을 보여 분리되지 않았으나, CP-porabond U 컬럼의 경우 약 9.4분대에 용출되는 메탄올 피크가 기타 휘발 성분에 비하여 먼저 용출되면서 뚜렷하게 분리되는 양상을 나타내는 것으로 확인되었다. CP-porabond U 컬럼은 divinylbenzene-ethyleneglycol-dimethacrylate polymer의 고정상을 가지고 있는데, PLOT 컬럼 중에서는 가장 극성이 높은 것으로 알려져 있다 (Varian). PLOT 컬럼은 주로 매우 휘발성이 높은 가스 등의 분석에 적합한 컬럼으로, 본 연구에서는 CP-porabond U 컬럼을 이용하여 별도의 cold-trap 없이도 수작업으로 헤드스페이스 샘플링 시료를 분석하여 매우 재현성 있는 메탄올 피크를 얻을 수 있었다.

2. 평형온도 및 시간의 비교

헤드스페이스 전처리 방법 중 평형온도 및 시간을 최적화하기 위하여 두 가지 조건에서 메탄올 피크의 정량적 정밀성을 확인하였다. Oh CH(2010)의 보고 및 메탄올의 끓는점을 고려하여 60°C에서 30분 및 70°C 10분의 조건에서 5회 반복 실험을 통해 60°C에서 30분에서는 10% 그리고 70°C 10분에서는 3%(5 mg/kg 이상)의 상대표준편차를 확인하였다. 수작업으로 헤드스페이스 분석 시 오븐에서 GC까지의 이동과 시료 주입 시간 등 약 3~5분의 시간이 소요되는 점을 감안하여 sea sand를 채운 비이커를 사용하여 온도를 유지시키는 점과 헤드스페이스 바이알이 외부 공기에 노출되지 않도록 배치하여야 정밀성을 확보할 수 있었다.

3. 내부표준물질 검토

Jung 등(1992)은 주류 중 에탄올 및 유해성분 분석의 표준물질로 2-propanol 등을 사용할 수 있다고 보고한 바 있으며, 알콜을 분석 시 표준물질로 2-propanol 및 2-butanol을 사용한다고 중앙관세분석소에서 보고한 바 있다 (Central Customs Laboratory and Scientific Service 2011). 주류 중 유해성분 분석을 하는 본 실험에서 두 가지 내부표준물질의 적합성을 파악하기 위해 복분자술 시료에 상기 두 성분을 첨가하여 개별

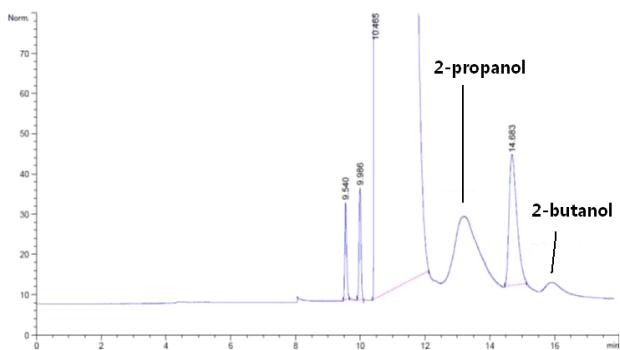


Fig. 2. Chromatographic behavior of internal standard candidates, 2-propanol and 2-butanol in a traditional liquor (TL-04) analyzed by CP-porabond U column.

피크의 용출 양상을 확인한 결과, Fig. 2에서와 같이 미지의 휘발성분들과 겹쳐 넓게 퍼진 피크 형태로 용출되는 것을 확인하였다. 기타 주류 시료에서의 양상도 모두 유사하여 CP-porabond U 컬럼에서는 에탄올을 비롯한 다양한 휘발성분 피크와 2-propanol 및 2-butanol이 겹치는 것으로 확인되었다. 본 연구에서는 헤드스페이스법으로 알코올 함량을 분석하는 경우 외부표준법과 내부표준법의 직선성 차이가 거의 없다는 보고를 참고하여 외부표준법을 사용하였다(Central Customs Laboratory and Scientific Service 2011).

4. 메탄올 정량곡선 및 정량한계

5% 에탄올 용액에 5, 10, 50, 100 및 350 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 수준으로 메탄올을 첨가하여 제조한 5 point 정량곡선의 직선성은 $R^2=0.999$ 로 외부표준법으로 분석하였음에도 매우 우수한 것으

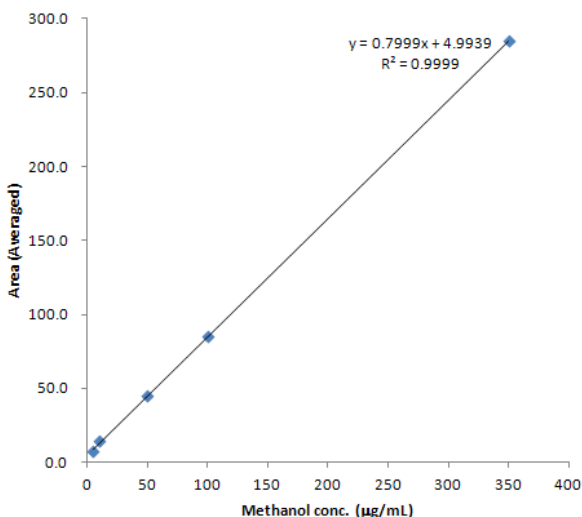


Fig. 3. Standard curve of static headspace sampled methanol in 5% ethanol solution by external standard method (concentration ranged from 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ to 350 $\mu\text{g}/\text{mL}$).

로 확인되었다(Fig. 3). 또한 각 point 당 5회 분석한 결과, 상대표준편차는 최저 0.4%(350 $\mu\text{g}/\text{mL}$)에서 최고 4.7%(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)로 정밀성 또한 매우 우수함을 확인하였다. 메탄올의 검출 및 정량 한계는 반복분석에 의한 GC 피크의 신호 대 잡음비 (signal to noise ratio)를 바탕으로 설정하였다. 신호 대 잡음비 3:1을 나타내는 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (상대표준편차 10%) 수준을 정성한계로, 10:1 수준을 확인한 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (상대표준편차 3%)를 정량한계로 설정하였다. 정성한계와 정량한계 사이의 값은 tr(trace)로 표시하였다.

5. 주류 중 메탄올 검출 현황

시판되는 19종의 주류 시료를 각각 3반복 분석한 결과, 불검출 2건(맥주 및 소주 각 1건)을 제외한 17종에서 메탄올이 검출되었으나, 소주 3종, 맥주 4종 및 전통주 2종에서는 정량한계 미만 수준의 메탄올이 검출되었다. 나머지 주류 중 검출된 메탄올 함량 결과들도 모두 국내 허용기준 0.5 mg/mL (과실주, 브랜드, 리큐르 및 기타 주류는 1.0 mg/mL) 미만이었다. 정량한계 이상의 메탄올 함량이 확인된 전통주 3종, 와인 3종

Table 1. Methanol concentration detected in the target alcoholic beverages

Classification	Name	Alcohol (%) ¹⁾	MeOH ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
Soju	SJ-01	19	tr ²⁾
Soju	SJ-02	20.1	tr
Soju	SJ-03	19.5	nd ³⁾
Soju	SJ-04	15.5	tr
Beer	BR-01	4.5	nd
Beer	BR-02	4.5	tr
Beer	BR-03	4.5	tr
Beer	BR-04	4	tr
Beer	BR-05	5	tr
Traditional liquor	TL-01	6	tr
Traditional liquor	TL-02	6	tr
Traditional liquor	TL-03	13	19.1±0.5 ⁴⁾
Traditional liquor	TL-04	15	112.5±2.2
Traditional liquor	TL-05	14	28.3±1.1
Wine	WN-01	10.5	324.9±5.4
Wine	WN-02	11	110.4±3.0
Wine	WN-03	10	50.0±2.7
Whisky	WS-01	50	14.5±0.4
Whisky	WS-02	40	21.2±0.7

¹⁾ Alcohol means the ethyl alcohol. ²⁾ tr means the detected level is in between LOD and LOQ. ³⁾ nd means not detected. ⁴⁾ Mean±S.D. (n=3)

및 양주 2종의 검출 수준은 최저 14.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (위스키)에서 최고 324.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (와인)으로 나타났다(Table 1). 해당 검출 수준은 Greizerstein HB(1981)가 언급한 와인과 증류주 중 메탄올 함량과 매우 유사한 수준이다. 다만, 맥주와 소주의 경우, 메탄올이 모두 검출 수준 이하 혹은 불검출로 나타나, 국내산 다소비 주류의 제조·관리가 상대적으로 잘 이뤄지고 있음을 알 수 있었다. Kim YS(2011)의 연구에서 매실주와 복분자주 각각 3건(평균 19.12 mg/ℓ) 및 1건(17.14 mg/ℓ)에서만 메탄올이 검출되었으나, 와인 11건 중에서는 1건에서만 1.42 mg/ℓ 검출되었다고 보고한 결과와 비교 시 본 연구에서는 최저 35배에서 최고 229배 가량 많은 양의 메탄올이 와인에서 검출된 것으로 나타났다. Oh CH(2010)이 식품의약품안전평가원의 연구로 수행한 “식물유래 메탄올 정량시험법 개발 연구”에 따르면 수용성 시료 중 메탄올을 DB-624 GC 컬럼에 연속 주입 시 최초 피크에 비하여 6회 주입 후 피크의 면적이 약 1/38로 줄어들었다고 보고한 바 있어, 수용성 시료를 GC WCOT 컬럼에 직접 주입하여 분석하는 경우, 시료 중 메탄올 함량을 실제보다 적게 검출할 가능성이 있는 것으로 사료된다.

6. 다소비 주류를 통한 제천시민의 메탄올 노출량 평가

제천 시내 대형마트에서 수집한 주류 종류별 판매량 분포는 맥주 46.8%, 소주 25.8%, 막걸리 등 전통주 11.6%, 와인 8.3% 그리고 위스키 등 양주 7.5%로서 판매량 분포는 주류 전체를 통한 노출량 계산을 위한 기여율(sale portion %)로 사용되었다. 2011년 12월 14일 식품의약품안전청에서 발표한 주류 관련 보도 자료에 의하면 WHO의 1일 적정 알코올(에탄올) 섭취 권고량은 저위험군 성인남자의 경우 1~40 g인 것으로 나타나 있다(Korea Food and Drug Administration 2011). 해당 권고 범위 중 상위 값인 40 g은 1992년 NHMRC(National Health and Medical Research Council)가 제안한 것으로 남성의 경우 하루 4 units(40 g)를 넘지 않는 것이 안전한 음주법이라는 가

이드라인에서 기인한다(Single 등 2000). 해당 섭취 권고량 40 g에 상기 5종 주류 각각의 기여율 및 주류별 에탄올 함량을 고려하면 각 주류의 섭취량은 Table 2에서와 같이 최저 6.7 g(위스키)에서 최고 416 g(맥주)으로 계산된다. 위스키의 섭취량 계산을 예로 들면 다음과 같다.

$$6.7 \text{ g}^1 = \frac{40 \text{ g}^2 \times 7.5\%^3}{45\%^4}$$

¹⁾ Whisky intake amount.

²⁾ The alcohol amount for men's safe drinking recommended by NHMRC

³⁾ The sale portion of whisky in Jecheon, Chungbuk province, South Korea.

⁴⁾ The average alcohol percentage of tested whisky in this study.

각 주류 그룹별 메탄올 검출 수준 중 tr 수준으로 확인된 것은 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 를 반영하였으며, 검출량 단위 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 는 $\mu\text{g}/\text{g}$ 으로 환산하였다(각 주류별 포함된 에탄올 함량에 에탄올의 비중 0.789 g/mL 를 감안). 메탄올 평균 검출량에 각 주류별 섭취량을 곱하고, μg 단위를 mg 으로 환산하면 성인이 해당 주류 그룹의 섭취를 통해 하루에 노출되는 메탄올 함량(mg)이 계산되며, 여기에 성인 체중 60 kg 을 감안하면 성인 체중 1 kg 당 하루에 노출되는 메탄올 함량은 체중 1 kg 당 최저 0.003 mg (소주)에서 최고 0.087 mg (와인)에 이르는 것으로 확인되었다. 이와 같이 산출된 5종 주류 각각의 섭취를 통한 노출량을 미국 EPA의 메탄올 RfD 0.5 mg/kg bw day(Greizerstein HB 1981) 및 Lachenmeier 등(2008)이 제안한 메탄올의 ADI 20 mg/kg bw day와 비교하여 위험지수(Hazard Index)를 산출한 결과, 최저 0에서 최고 0.179(와인)로 확인되었으며, 5종 주류를 통한 메탄올 노출량의 합산 결과인 0.154 mg/kg bw day를 상기의 메탄올 RfD 및 ADI와 비교한 결과 또한 각각 0.308 및 0.008로 위해 가능성은 매우 낮은 것으로 나타났다.

그러나 Geroyannaki 등(2007)이 서로 다른 14 지역에서 포

Table 2. Hazard index calculation based on the methanol intake amount via total alcoholic beverages for Jecheon citizen

Alcoholic beverage group	Average alcohol (%)	Sale portion (%)	Alcoholic beverage group intake (g) ¹⁾	MeOH exposure (mg/kg) ²⁾	HI(1) ³⁾	HI(2) ⁴⁾
Beer	4.5	46.8	416.0	0.035	0.069	0.002
Soju	19.5	25.8	52.9	0.003	0.006	0.000
Traditional liquor	10.8	11.6	43.0	0.025	0.050	0.001
Wine	10.5	8.3	31.6	0.087	0.173	0.004
Whisky	45.0	7.5	6.7	0.004	0.009	0.000
Sum		100.0		0.154	0.308	0.008

¹⁾ Alcoholic beverage group intake amount considering the sale portion and average alcohol (ethanol) % of each beverage group. ²⁾ MeOH exposure means the amount of methanol expose to kg body weight(bw) of a adult during a day. ³⁾ HI(1) means the hazard index based on methanol RfD 0.5 mg/kg bw day(18). ⁴⁾ HI(2) means the hazard index based on methanol ADI 20 mg/kg bw day(19).

도즙을 짜고 남은 pomace로 제조한 증류주 중 메탄올 함량을 조사한 결과, 붉은 포도 pomace로 만든 증류주에서는 평균 5,501~9,558 mg/ml 수준의 메탄올이 검출되었다는 보고를 감안할 때 국민 보건안전 상 수입 과실주에 대한 메탄올 함량 검사는 필요할 것으로 사료된다. 메탄올은 주류뿐만 아니라, 펙틴을 포함하는 식물성 식품의 섭취를 통해서도 일상적으로 인체에 노출되며, L-aspartyl-L-phenylalanine methyl ester의 구조를 가지는 인공감미료 아스파탐의 경우도 약 10%가 인체 소화기 내에서 가수분해되어 메탄올로 전환되는 점(Alberta Environment 2010) 등을 고려할 때 인체의 메탄올 노출은 보다 종합적인 측면에서 위해성이 검증될 필요가 있다. 또한 메탄올 대사의 최종단계에서 formaldehyde가 축적되어 독성이 발현되는 점을 감안할 때 주류, 식품 등을 통한 메탄올의 다량 노출 가능성이 있는 인구 집단에 대해서는 엽산 등 메탄올 대사에 필수적인 성분의 결핍 또한 함께 조사·연구될 필요가 있다(Becker CE 1983).

요약 및 결론

제한 시민이 주로 구매하는 주류 그룹별 섭취를 통한 제한 시민의 메탄올 노출 수준을 알아보기 위해 정적헤드스페이스 샘플링 방법을 최적화한 결과, 70°C에서 10분간 평형시키는 방법을 선정하였으며, 기기분석은 분리능이 우수한 CP-porabond U(PLOT) 컬럼을 사용하여 splitless mode GC로 분석하는 방법을 최적화하였다. 내부표준법을 위한 내부표준물질들이 다수의 시료에서 매질 성분과 겹치는 점을 고려하여 외부표준법을 이용한 정량방법을 적용하였다. 확립된 분석법을 이용하여 맥주, 소주, 전통주, 와인 및 위스키 등 총 19건의 주류 시료를 분석한 결과, 정량한계를 초과한 시료는 8건이었으며, 최저 14.5 µg/ml(위스키)에서 최고 324.9 µg/ml(와인) 수준의 메탄올이 검출되었으나, 모두 국내 허용기준 0.5 mg/ml(과실주, 브랜드, 리큐르 및 기타 주류는 1.0 mg/ml) 미만이었다. 제한 시내 대형마트의 다판매 주류 그룹별 판매량 분포를 고려하여 성인의 알콜 권고 섭취량 40 g을 5종 주류 그룹별로 섭취량을 배분하고, 그룹별 메탄올 검출 평균량을 반영하여 성인 하루 메탄올 총 노출량을 계산한 결과는 0.154 mg/kg 체중으로 나타났다. 이와 같이 산출된 5종 주류 각각의 섭취를 통한 노출량을 합하여 총 노출량을 계산한 후 메탄올 RfD 0.5 mg/kg bw day(Greizerstein HB 1981) 및 ADI 20 mg/kg bw day(Lachenmeier 등 2008)와 비교하여 위험지수(Hazard Index)를 산출한 결과 각각 0.308과 0.008로 산출되었다. 위험지수는 1 이상일 경우 인체 위해 가능성이 있다고 평가할 수 있는 지표이므로 하루 40 g의 성인 남성 알콜 섭취량을 기준으로 제한 시내 주류 판매 비율을 감안할 경우, 메탄올에 의한 제한 시

민의 위해 가능성은 매우 낮음을 알 수 있다.

감사의 글

본 논문은 2011~2012년 세명대학교 교내학술연구비 지원 사업 “시중 유통 음료 중 유해휘발성분 연구”로 수행된 결과로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Alberta Environment. 2010. Soil and groundwater remediation guidelines for methanol. <http://environment.gov.ab.ca/info/>. 2012.10.12 방문
- Becker CE. 1983. Methanol poisoning. *J Emerg Med* 1:51-58
- Brent J, McMartin K, Aaron C, Phillips S, Kulig K. 2001. Fomepizole for the treatment of methanol poisoning. *N Engl J Med* 344:424-429
- Central customs laboratory and scientific service. 2011. GC/MS used quantitative analysis of alcohol. <http://cclss.customs.go.kr>. 2012.10.12. 방문
- Gerogiannaki-Christopoulou M. 2008. Evaluation of methanol concentration in Hellenic traditional alcoholic beverages after grape pomace fermentation at different conditions. *J Food Technol* 6:196-202
- Geroyannaki M, Komaitis ME, Stavrakas DE, Polysiou M, Athanasopoulos PE, Spanos M. 2007. Evaluation of acetaldehyde and methanol in greek traditional alcoholic beverages from varietal fermented grape pomaces (*Vitis vinifera* L.). *Food Control* 18:988-995
- Greizerstein HB. 1981. Congener contents of alcoholic beverages. *J Stud Alcohol Drugs* 42:1030-1037
- Hoffman RS, Nelson LS, Howland MA, Lewin NA, Flomenbaum NE, Goldfrank LR. 1998. Goldfrank's Toxicologic Emergencies. 6th ed. pp.1049-1060. Appleton & Lange, Stamford (CT)
- Jung EH, Lee MJ, Kang GJ, Yoo BO, Moon HS, Hwang JG, Jang JS. 1992. Simultaneous analysis of ethanol and harmful components by GC in alcoholic liquors. *Kor J Food Hygiene* 7:45-48
- Kim YS. 2011. Study on the content of volatile hazardous compounds in alcoholic beverages. *NIFDS Research Project Report*, South Korea, pp.77
- Korea Alcohol & Liquor Industry Association. 2004. A component of alcoholic beverage. http://www.kalia.or.kr/drink_k_drink_02.html. 2012.10.12 방문

- Korea Food and Drug Administration. 2011. Be wise for drinking habit not heavy drinking, the result of alcoholic beverage consumption and intake survey. Press release. Dec. 14th, 2011 <http://www.kfda.go.kr/index.kfda?mid=56&seq=16616>. 2012.10.12 방문
- Lachenmeier DW, Haryot S, Schulz K. 2008. Defining maximum levels of higher alcohols in alcoholic beverages and surrogate alcohol products. *Regul Toxicol Pharmacol* 50:313-321
- Liquor Tax Law. 2011. The exact meaning of alcoholic beverage. http://www.lawnb.com/lawinfo/contents_view.asp?cid=5AA6FFBEBEC254AE98DB43001ABB5D9010|K. 2012.10.12 방문
- MacNamara K, Wyk CJ, Augustyn OPH, Rapp A. 2001. Flavor components of whiskey. II. Ageing changes in the high-volatility fraction. *S Afr J Enol Vitic* 22:75-81
- National Health Federation. 2011. Comments by the National Health Federation on Food-Additive Provisions for Aspartame (Agenda Item No. 4 & 5(A) at CX/FA 10/43/4 & CX/FA 11/43/7). <http://www.thenhf.com/files/pdf/AspartameCommentsbyNHFfor43CCFA.pdf>. 2012.10.12 방문
- Oh CH. 2010. Development of the quantitative analysis method of methanol originated from plant. *NIFDS Research Project Report*, South Korea, pp.34-41, 55, 56
- Silva ML, Macedo AC, Malcata FX. 2000. Review: Steam distilled spirits from fermented grape pomace. *Food Sci Technol Int* 6:285-300
- Silva ML, Malcata FX, Revel G 1996. Volatile contents of grape marcs in Portugal. *J Food Compost Anal* 9:72-80
- Single E, Ashley MJ, Bondy S, Rankin J, Rehm J, Dobbin M. 2000. Evidence regarding the level of alcohol consumption considered to be low-risk for men and women. Australian Commonwealth Department of Health and Aged Care, Final Report, October 1999. http://www.nhmrc.gov.au/_files_nhmrc/publications/attachments/alc-comp.pdf. 2012.10.12 방문
- Stafford PA, Ough CS. 1976. Formation of methanol and ethyl methyl carbonate by dimethyl dicarbonate in wine and model solutions. *Am J Enol Vitic* 27:7-11
- Statistics Korea. 2012. Volume of delivered alcoholic beverage from 2000 to 2010. http://www.index.go.kr/egams/stts/jsp/potal/stts/PO_STTS_IdxMain.jsp?idx_cd=2824. 2012.10.12 방문
- Varian. Chrompack PLOT Columns broucher. http://www.crawfordscientific.com/downloads/pdf_new/Varian/Varian_PLOT_Column_Brochure.pdf. 2012.10.12. 방문

접 수 : 2012년 11월 10일
 최종수정 : 2013년 1월 15일
 채 택 : 2013년 2월 15일