

시판 세척제 및 헹굼보조제 중 메탄올 함량 모니터링

박나연 · 양희득¹ · 이정선 · 김정환¹ · 박세종² · 최재천² · 김미경² · 고영림*

을지대학교 보건환경안전학과

¹을지대학교 식품산업외식학과

²식품의약품안전평가원 첨가물포장과

Monitoring of Methanol Levels in Commercial Detergents and Rinse Aids

Na-youn Park, Heedeuk Yang¹, Jeoungsun Lee, Junghoan Kim¹, Se-Jong Park², Jae Chun Choi²,
MeeKyung Kim², Younglim Kho*

Department of Health Environment Safety, Eulji University, Seongnam, Korea

¹*Food Technology & Service, Eulji University, Seongnam, Korea*

²*Food Additives and Packages Division, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Cheongju, Korea*

(Received April 17, 2019/Revised May 23, 2019/Accepted June 1, 2019)

ABSTRACT - Methanol is a toxic alcohol used in various products such as antifreeze, detergent, disinfectant and industrial solvent. In the human body, methanol is oxidized to formaldehyde and formic acid, which can lead to metabolic acidosis, optic nerve impairment, and death. In this study, the methanol levels in detergents (n=191) and rinse aids (n=13) were analyzed by gas chromatography-headspace-mass spectrometry (GC-HS-MS). Limit of detection was 1.09 mg/kg, accuracy and precision were 91.1-97.9% and <10%, and it was suitable for quantitative analysis. This analysis method was simple and fast with a higher recovery rate than the conventional MFDS (Ministry of Food and Drug Safety) method of diluting the sample in water and putting it in a headspace vial.

Key words : Methanol, Detergent, Rinse aid products, GC-HS-MS, Monitoring

메탄올(Methanol, CH₃OH)은 무색의 휘발성 액체로 자동차의 워셔액, 부동액, 페인트 제거제, 세제, 살균제, 소독제 및 공업용매 등 다양한 분야에서 사용되는 독성 알코올이다¹⁻². 메탄올은 섭취, 경피흡수 및 흡입을 통해 인체에 노출되며, 인체 내에서 알코올탈수소효소(Alcohol dehydrogenase, ADH)에 의해 포름알데히드(Formaldehyde)로 산화되고, 포름알데히드는 다시 ADH에 의해 포름산(Formic acid)으로 산화된다^{1,3}. 이렇게 생산된 포름산은 대사산증(Metabolic acidosis)과 시신경장애(시력 감소, 광공포증, 동공반사 감소, 실명 등)를 일으키며, 심한 경우 사망에 이르기까지 한다^{1,3,4}.

세척제란 야채, 과일, 식품의 기구·용기, 식품 제조·가공용 기구 등을 씻는 용도로 사용되는 제제이며, 헹굼보조제란 자동식기세척기의 최종 헹굼과정에서 식기류에 남아

있는 잔류물 제거, 건조촉진 등 보조적 역할을 위해 사용되는 제제를 말한다⁵. 세척제는 1종, 2종, 3종으로 구분되고 있으며, 1종 세척제는 사람이 그대로 먹을 수 있는 야채, 과일 등을 씻는데 사용되는 세척제이고, 2종 세척제는 가공기구, 조리기구 등 식품 기구(자동식기세척기 포함)·용기를 씻는데 사용되는 세척제를 말하며, 3종 세척제는 식품의 제조장치, 가공장치 등 제조·가공용 기구 등을 씻는데 사용되는 세척제를 말한다⁵. 세척제 중 메탄올의 관리기준은 한국, 일본, 중국, 대만 등의 아시아권 국가에서는 1 mg/g의 수준으로 관리되고 있다(Table 2)⁵⁻⁹. 미국, 캐나다, 유럽 등은 식기용 세척제에 관한 규제가 없으며, 메탄올은 일반 화학물질로 규제되고 있다¹⁰.

안전한 식품을 확보하기 위해서는 식품 및 식품이 접촉하는 기구 및 용기가 오염되지 않도록 미생물, 세균 및 화학물질 등을 제거하는 것이 효과적이며, 식품제조·가공업체와 외식산업체에서는 경제적인 측면과 편리성을 고려하여 세척제 및 헹굼보조제 등을 사용하고 있다. 국내 위생용품관리법⁵에 명시된 위생용품의 표시기준에 따르면 위생용품의 제조에 사용된 모든 원료명 또는 성분명을 표시

*Correspondence to: Younglim Kho, Department of Health Environment Safety, Eulji University, Seongnam-si, Gyeonggi-do, 13135, Korea

Tel: +82-31-740-7142; Fax: +82-31-740-7376

E-mail: ylkho@eulji.ac.kr

Table 1. Physicochemical properties of methanol

IUPak name	Methanol
Synonyms	Methyl alcohol, Wood alcohol, Carbinol
Cas Number	67-56-1
Molecular Weight	32.042 g/mol (CH ₃ OH or CH ₄ O)
Color	Colorless liquid
Odor	Slight alcoholic odor when pure
Boiling Point	148.3°F at 760 mm Hg, 65°C
Melting Point	144°F, 97.6°C
Solubility	Greater than or equal to 100 mg/mL at 70°F
Density	0.792 at 68°F
Vapor Pressure	100 mmHg at 70.2°F
Log P ¹⁾	-0.77

¹⁾*n*-Octanol/water partition coefficient

하여야 한다고 되어 있다¹¹⁾.

세척제 및 헹굼보조제의 성분은 사용과정에서 경피를 통해 흡수될 가능성이 있으며¹²⁻¹³⁾, 메탄올의 휘발성을 고려하면 흡입을 통해서도 인체에 노출될 수 있기 때문에¹⁴⁻¹⁷⁾ 유통중인 세척제 제품들의 메탄올 모니터링이 필요하다.

현행법상 세척제 및 헹굼보조제 중 메탄올의 정량은 시료를 증류하여 정제한 후 기체크로마토그래피-불꽃이온화검출기(Gas chromatography-flame ionization detection, GC-FID)로 분석하고 있다⁵⁾. 이 분석법은 별도의 증류장치를 구비해야 하며 실험자의 숙련도에 따라 결과가 상이하게 도출될 수 있으므로, 본 연구에서는 헤드스페이스(Headspace, HS)법을 이용하여 시료의 전처리가 간편하고, 경제적인 분석법을 사용하였다.

Materials and Methods

대상시료 수집

본 연구의 대상시료는 한국에서 유통 중인 세척제 및 헹굼보조제이며, 세척제는 1종(109건), 2종(72건), 3종(10건)을 포함하여 191건, 헹굼보조제는 13건으로 총 204건의 시료를 오프라인(대형마트, 슈퍼 및 편의점 등)과 온라인(인터넷 쇼핑몰 등)을 통해 수집하였다.

Table 2. Management standards of methanol in detergent by country

Country	Management standard	Refences
Korea	1 mg/g	MFDS, 2018-19
Japan	1 µL/g	JSA, 2019
China	1 mg/g	CNS, 2001; 2009; 2011
Taiwan	1 mg/g	CNS, 2008
USA, Canada, EU	No direct reference standard	USFDA, 2004

시약 및 재료

메탄올(≥ 99.9%)과 이소프로판올(Isopropanol, ≥ 99.7%)은 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)로부터 구입하여 사용하였으며, 증류수는 Merck Millipore사의 초순수제조장치로 제조한 3차 증류수(>18.2 MΩ cm resistivity)를 사용하였다.

표준용액의 조제

메탄올 표준용액은 증류수로 희석하여 1,000 mg/L으로 조제하여 이를 표준원액으로 하였다. 표준용액은 실험 직전에 1, 2, 5, 10, 20, 50 및 100 mg/L가 되도록 증류수에 희석하여 사용하였다. 표준원액은 -20°C에 보관하였고, 표준용액은 각 배치별로 조제하여 사용하였다. 내부표준용액(Internal standard, IS)은 이소프로판올을 이용하였으며, 증류수에 희석하여 200 mg/L이 되도록 하여 사용하였다.

시료의 전처리

시료 0.5 g을 칭량하여 50 mL 원심분리관에 담고 증류수를 첨가하여 10 mL가 되게 하였다. 희석된 시료를 헤드스페이스용 바이알에 1 mL씩 담고, IS (200 mg/L) 100 µL씩 첨가한 후 밀봉하여 기기분석에 이용하였다.

기기분석

밀봉된 바이알을 MPS2 자동 시료 주입기(Gerstel, Germany)에 부착된 헤드스페이스용 교반기에 넣고 70°C에서 10분 동안 교반 시킨 후, 기체 1 mL을 GC-MS (Mass spectrometry)에 주입하여 정량분석 하였다. 분석에 사용된 컬럼은 DB-624 (60 m × 250 × 1.4 µm)이었으며, 이동상 기체(carrier gas)는 헬륨(He)을 사용하였고, 유량은 1.5 mL/min이었다. 컬럼 오븐 온도는 초기에 40°C에서 3분간 유지하고, 분당 10°C씩 증가시켜 150°C가 되도록 하여 2분간 유지하였다. 메탄올과 이소프로판올의 정량을 위해 선택이온 검색(selected ion monitoring mode, SIM) 모드로 진행하였다. 구체적인 기기조건은 Table 3에 제시하였다.

분석법 검증

분석법의 유효성 검증을 위해 직선성, 검출한계(Limit of detection, LOD), 정확도 및 정밀도 실험을 실시하였다. 직

Table 3. GC-HS-MS parameter for the analysis of methanol

Parameter		Condition		
GC-MS	Column	DB-624 (60 m × 250 μm × 1.4 μm)		
	Oven temperature	40°C(3 min) → 10°C/min → 150°C(2 min)		
	Inlet temperature	200°C	Split ratio	10:1
	Flow rate	1.5 mL/min	Injection volume	1 mL
	Quantitation ion(m/z)	Methanol	29, 31 ¹⁾ , 32	
		Isopropanol(IS)	45	
Agitator	Incubation Temp	70°C	Incubation Time	10 min
	Agitator Speed	250 rpm	Stringe Temp	80°C
	Flush Time	2 min	Sample Volume	1000 μL
	Sample Inj. Speed		100 μL/s	

¹⁾Bold font indicates quantitative ions.

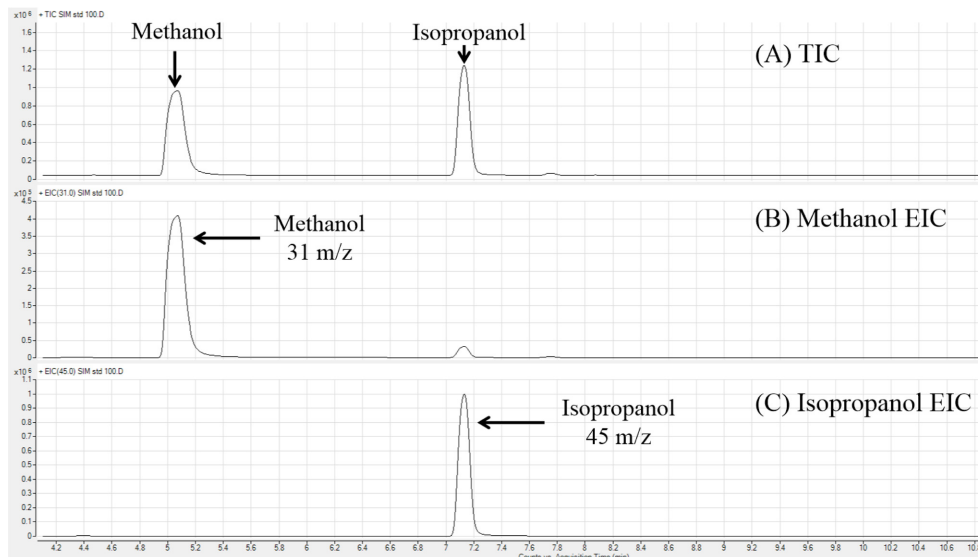


Fig. 1. Total ion chromatogram (A), extracted ion chromatogram of methanol(B) and isopropanol(C).

선성은 검량선의 회귀식의 상관계수(Correlation coefficient, r^2)으로 평가했으며, 검출한계는 USFDA에서 제시한 방법으로 계산하였다⁸⁾. 일내 정확도와 정밀도 실험은 세척제 및 행균보조제 시료에 표준물질(2, 10 및 50 mg/L)을 첨가하여 각각 7개씩 준비하고, 시료와 동일한 전처리 및 분석방법으로 진행하였으며, 일간 정확도와 정밀도 실험은 일내 시험과 동일하게 3일 동안 반복 진행하였다. 정확도와 정밀도는 각각 회수율(%)과 상대표준편차(%)를 계산하여 평가하였다.

또한 시료의 분석결과를 검증하기 위해 분석방법에 따른 회수율 실험을 진행하였다. 본 연구에서는 「위생용품의 기준 및 규격」⁹⁾에서 제시한 세척제 중 메탄올 분석법(MFDS) 및 시료의 전처리는 MFDS를 따르고 분석기기는 HS-MS를 사용한 분석법(MFDS-HS-MS) 등 3가지 분석방

법으로 진행하였다. LOD이하로 검출된 시료에 메탄올을 200, 1,000 및 2,000 mg/L의 농도로 첨가하여 분석방법에 따른 회수율을 비교하였다.

Results & Discussion

분석법검증 결과

GC-HS-MS를 이용한 정량분석을 통해 얻어진 총 이온 크로마토그램(Total Ion Chromatogram, TIC)에서, 메탄올은 5.1분, 이소프로판올은 7.1분에 피크가 나타났고(Fig. 1, A), 메탄올과 이소프로판올(IS)의 이온을 추출하여 얻은 EIC (Extracted ion chromatogram) 결과는 Fig. 1의 B와 C와 같다. 직선성은 r 값이 0.999이상으로 Codex에서 권장하는 $r^2 > 0.95$ 에 적합한 수준을 보였고¹⁹⁾ (Fig. 2), USFDA

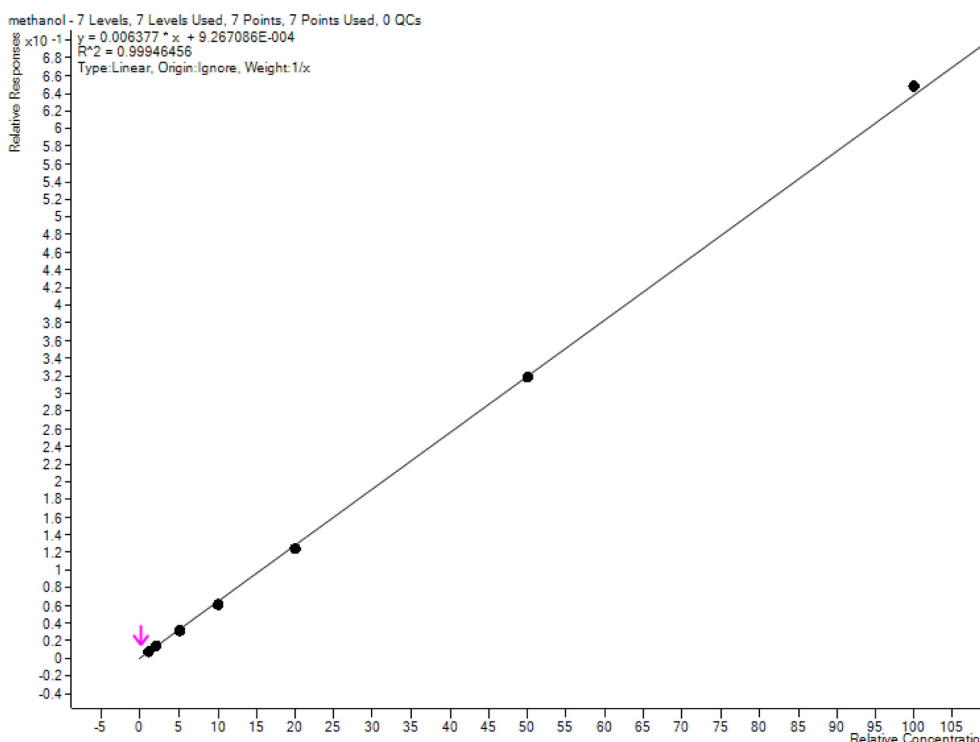


Fig. 2. Calibration curve of methanol standard solution (r= 0.999).

Table 4. Intra-day and Inter-day accuracies and precisions of methanol from detergent samples spiked with methanol solution

	Concentration	Accuracy (%)	Precision (%)
Intra-day (n=7)	2 mg/kg	97.48	1.03
	10 mg/kg	91.07	1.86
	50 mg/kg	91.12	3.29
Inter-day (n=7, 3 days)	2 mg/kg	97.85	2.77
	10 mg/kg	91.69	4.71
	50 mg/kg	93.80	2.58

에서 제시한 방법으로 계산한 검출한계(LOD)는 1.09 mg/kg이었다. 일간 및 일내 정확도는 91.1-97.9%이었고, 정밀도는 10%이하로 정량분석에 적합한 수준을 보였다(Table 4).

분석방법에 따른 회수율 실험을 200 mg/kg, 1000 mg/kg,

2000 mg/kg에 대하여 진행한 결과(Table 5), MFDS 분석 방법의 회수율은 60.0±0.08, 64.3±0.99 및 55.3±0.64% 이었고, MFDS의 전처리와 HS-MS로 분석한 분석법은 66.8±0.02, 70.4±1.02 및 72.6±0.64%으로 약 10%정도 높게 나타났다. 본 연구에서 진행한 분석방법의 회수율을 84.3±0.04, 87.9±1.03 및 90.3±0.64%로 MFDS에서 제시한 분석법보다 우수한 회수율을 보이는 것이 검증되었다.

화장품 중 메탄올을 분석한 연구에서는 대한약전 알코올수 측정법에 따른 증류법과 회석법으로 전처리하여 GC-FID로 정량분석 하였으며, LOD는 4.3 ppm이었다²⁰⁾. Chio 등²¹⁾의 연구에서는 물휴지 중 메탄올의 정량을 HS-GC-FID로 분석하였으며, LOD는 0.36 µg/mL이었다²¹⁾. 동일한 GC-FID를 이용하였을 때 증류법이나 회석법 보다는 헤드스페이스 방법이 낮은 LOD를 나타냈다. 또한 Chio 등²¹⁾의 연구는 본 시료 사용량이 3 mL로 본 연구보다 3배 많

Table 5. Comparison of recovery (%) ± standard deviation results of methanol from detergent samples spiked with methanol solution by analytical method and agency

Analytical method	Instrument	Pretreatment	Fortified concentration (mg/kg)		
			200	1,000	2,000
HS-MS	GC-MS	Headspace	84.3±0.04	87.9±1.03	90.3±0.64
MFDS-HS-MS	GC-MS	Distillation process and headspace	66.8±0.02	70.4±1.02	72.6±0.64
MFDS	GC-FID	Distillation process	60.0±0.08	64.3±0.99	55.3±0.64

Table 6. Distribution of methanol concentrations in detergent and rinse aid products (mg/kg)

Sample	N	Detected samples	Detection frequency (%)	Methanol concentration (mg/kg)			
				50%	75%	90%	Max
Detergent Type 1 ¹⁾	109	32	29.4	<LOD	2.0	6.7	253.7
Detergent Type 2 ²⁾	72	40	55.6	2.1	6.9	146.6	2013.2
Detergent Type 3 ³⁾	10	8	80.0	3.9	5.7	7.4	17.8
Rinse aid	13	5	38.5	<LOD	2.8	153.7	191.5
Total	204	85	41.7	<LOD	4.2	31.8	2013.2

¹⁾ Detergent Type 1 is used to wash vegetable or fruit.

²⁾ Detergent Type 2 is used to wash tableware.

³⁾ Detergent Type 3 is used to wash automatic dishwasher or industrial dishware, food processing equipment.

아 LOD가 낮아진 것으로 사료된다. 식품공전에서 주류 중 메탄올 분석은 비색법, 시료 전처리 없이 시료를 바로 주입하는 직접 주입법, 증류법으로 전처리한 후 GC-FID로 정량 분석하도록 제시하고 있지만, 세계보건기구(World Health Organization, WHO)의 환경보건기준(Environmental Health Criteria, EHC)에서는 주류를 직접 주입법으로 GC-FID 혹은 GC-MS로 정량 분석하는 방법을 이용하고 있다²²⁻²³⁾.

따라서 MFDS 분석법은 절차가 복잡하고 전처리에 많은 시간이 소요되는 반면, 본 연구에서 진행한 분석법은 시료를 물에 희석하여 헤드스페이스용 용기에 담기만 하면 되는 비교적 간단하고 빠르며, 회수율 또한 우수한 방법이다. 본 연구에서 확립된 세척제 및 행굼보조제 중 메탄올 정량법은 품질 관리 및 안전관리에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

시료 분석결과

세척제 및 행굼보조제 제품 총 204개의 메탄올 분석결과는 Table 6에 제시하였다. 시료 중 메탄올의 검출율은 3종 세척제(80.0%), 2종 세척제(55.6%), 행굼보조제(38.5%) 그리고 1종 세척제(29.4%)순이었으며, 전체 시료 중 메탄올의 검출율은 41.7%이었다. 시료 중 상위 90퍼센타일(Percentile) 농도는 행굼보조제(153.7 mg/kg), 2종 세척제(146.6 mg/kg), 3종 세척제(7.4 mg/kg) 그리고 1종 세척제(6.7 mg/kg)이었으며, 시료의 최고 농도 값은 2종 세척제(2,013.2 mg/kg), 1종 세척제(253.7 mg/kg), 행굼보조제(191.5 mg/kg) 및 3종 세척제(17.8 mg/kg)이었다.

현재까지 세척제 중 메탄올 함량 모니터링 결과는 발표된 적이 없었다. Chio 등²¹⁾의 연구에서는 시중에 유통되는 인체세정용 물휴지 20종에서 메탄올 함량은 평균 6.213 µg/mL(1.67~15.65 µg/mL)이었다²¹⁾. Zhang 등²⁴⁾의 연구에서는 중국의 종이 제품 중 메탄올 농도를 측정하였고, 표백 화학 열기계 펄프(Bleached chemical thermal mechanical pulp, BCTMP)는 2,966±72 mg/kg, 표백된 크래프트 펄프

(Bleached kraft pulp)는 277±5 mg/kg, 컵 펄프(Cup paper)는 132±5 mg/kg 및 티슈 펄프(Tissue paper)는 341±20 mg/kg의 농도로 검출되었다고 보고하였다²⁴⁾.

Acknowledgement

본 연구는 2017년도 식품의약품안전평가원 “위생용품의 기준 및 규격 개선방안 마련 연구(17162MFDS020)”의 연구개발비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

국문요약

메탄올은 부동액, 세제, 살균제, 소독제 및 공업용매 등 다양한 분야에서 사용되는 독성 알코올이며, 섭취, 경피흡수 및 흡입을 통해 인체에 노출된다. 체내에서 메탄올은 포름알데히드와 포름산으로 산화되며, 이러한 생성물을 대사산중, 시신경장애를 일으키고, 심한 경우 사망에 이르기 도 한다. 본 연구에서는 국내에서 유통되는 세척제 및 행굼보조제 중 메탄올의 함량을 모니터링하고자 하였으며, 기존의 식약처에서 고시한 방법보다 더 간단하고 빠른 GC-HS-MS방법으로 진행하였다. 본 분석법은SIM 모드로 진행하였고(메탄올 31 m/z 및 이소프로판올 45 m/z), LOD는 1.09 mg/kg으로 계산되었으며, 정확도와 정밀도는 각각 91.1-97.9%와 10%이하로 나타나 정량분석에 적합한 수준임을 확인하였다. 본 연구는 세척제 중 메탄올 함량을 모니터링한 최초의 연구로써 가치가 있다고 판단된다.

References

- Ashurst, J. V., Nappe, T.M.: *Methanol Toxicity*. Publish; Sata-Pearls, Treasure Island, USA. Available from: Accessed December (2018).
- Han, K. H., Lee, J. H., Ha, M. S., Hwang, J. I., Min, J. H., Park, J. S., Kim, H., Lee, S. W., Do, H. S.: A case of methanol intoxication from windshield washer fluid ingestion mis-

- identified as an alcoholic beverage. *J. Korean. Soc. Emerg. Med.* **23**, 762-768 (2012).
3. Rhee, N.G., Chung, S.P., Park, I.C., Lee, K.R., Kim, H.J., Kim, G.B., Cho, Y.S., Kwon, I.H., Kim, S.W.: Clinical Review of Toxic Alcohol Poisoning Cases in Korea. *J. Korean. Soc. Clin. Toxicol.*, **10**, 15-21 (2012).
 4. Karaoğlu, U., Sarihan, A., Bulut, M.: A Rare Case of Transdermal Methanol Intoxication. *J. Emerg. Med. Case. Rep.* **8**, 52-54 (2017).
 5. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), Hygiene Products Control Act No. 2018-19 (2018a).
 6. China National Standards (CNS), Detergents for hand dishwashing (GB9985-2000) (2000).
 7. China National Standards (CNS), Standard english version introduction (CNS3800-S1085) (2008).
 8. China National Standards (CNS), Cleaning agent for fruit and vegetable (GB/T24691-2009) (2009).
 9. China National Standards (CNS), Technical specification for safety of soaps and detergents (GB/T26396-2011) (2011).
 10. United States Food and Drug Administration (USFDA), Code of Federal Regulations. Section 173.315 Chemicals used in washing or to assist in the peeling of fruits and vegetables (2004).
 11. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS). Food Sanitation Act No. 2018-26 (2018b).
 12. Chung, J., Han, H.: The recent trend of percutaneous absorption used in cosmetics. *Kor. J. Aesthet. Cosmetol.*, **12(5)**, 597-605 (2014).
 13. Howes, D.: The percutaneous absorption of some anionic surfactants. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **26(1)**, 47-63(1975).
 14. Lee, G., Lee, S., Park, H., Kang, T.: Why did non-oral occupational methanol poisoning occur in South Korea in the 21st century? *J. Korean. Soc. Occup. Environ. Hyg.* **27(3)**, 149-162 (2017).
 15. Park, J., Kim, Y., Kim, S.G., Park, J., Han, B., Chung, E.K.: What Caused Acute Methanol Poisoning and What is the Countermeasure? *J. Korean. Soc. Occup. Environ. Hyg.* **26(4)**, 389-385 (2016).
 16. Frena, M.L., Schauben, J.L.: Methanol inhalation toxicity. *Ann. Emerg. Med.* **22(12)**, 1919-1923 (1993).
 17. Robledo, C., Saracho, R.: Methanol poisoning caused by inhalation of solvent. *Nefrologia.* **28(6)**, 660-680 (2018).
 18. United States Food and Drug Administration (USFDA), Bioanalytical Method Validation. Food and Drug Administration (2001).
 19. Codex Alimentarius Commission, Codex Guidelines for the Establishment of a Regulatory Programme for Control of Veterinary Drug Residues in Foods, CAC/GL 16 (1993).
 20. Kim, S., Choi, M., Kim, D., Kim, M., Park, S., Min, C., Choi, B., Kang S., Kim, E.: Establishment for methanol analytical method in cosmetics. *The Korean Society of Food, Drug and Cosmetics Regulatory Sciences.* **8**, 43-51 (2013).
 21. Chio, Y., Baek, E., Min, C., Lee, R., Park, S., Ahn, J., Kim, S., Hong, S., Kim, Y.: Establishment for analytical method of methanol in wet wipes by headspace gas chromatography. *Anal. Sci. Technol.* **29(5)**, 242-247 (2016). Available at <http://dx.doi.org/10.5806/AST.2016.29.5.242>
 22. Chung, H., Yoon, M.K., Kim, M., Park, S., Lee, J., Kim, Y.: Volatile hazardous compounds in alcoholic beverages. *J. Appl. Biol. Chem.* **55(3)**, 141-148 (2012).
 23. World Health Organization (WHO), Environmental Health Criteria 196 (1997) Available at <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc196.htm>
 24. Zhang, C.Y., Li, L.L., Chai, X.S., Barnes, D.G.: Rapid determination of methanol content in paper materials by alkaline extraction, coupled with headspace analysis. *J. Chromatogr. A*, **1350**, 10-14 (2014).