

유통 주류의 포름알데히드 및 아세트알데히드 함량분석

박영석 · 이윤정 · 이기택^{*}

충남대학교 식품공학과

Analysis of Formaldehyde and Acetaldehyde in Alcoholic Beverage

Young-Seok Park, Yun-Jeung Lee and Ki-Teak Lee^{*}

Dept. of Food Science and Technology, Chungnam National University, Daejon 305-764, Korea

Abstract

Concentrations of formaldehyde and acetaldehyde were respectively analysed in forty-five alcoholic beverages obtained from the market. After derivatization with PFBHA, GC-ECD and GC-MSD were employed for analysis. The peak area of aldehyde oximes (derivatives with PFBHA) increased with the increasing ethanol content (5%, 10%, 15%, 20% and 40%). When three-point calibration curves for the selected ethanol concentration (5, 13, 21 and 40%, v/v) were studied, suitable linearity against ethanol concentration was observed only under 5, 13, and 21% (ethanol, v/v). After analysis, maximum content of formaldehyde (average of 0.272 ppm) and acetaldehyde (average of 15.262 ppm) among the observed 45 alcoholic beverages was found from whisk (2 species) while minimum content of formaldehyde (average of 0.009 ppm) and acetaldehyde (average of 0.805 ppm) was found from diluted soju (4 species).

Key words: formaldehyde, acetaldehyde, oxime derivatization, alcoholic beverages

서 론

주류(酒類)의 제조 중 발효 및 숙성 과정의 부산물로 생성되는 alcohol류, aldehyde류, ester류, 유기산류 등은 술의 품질에 영향을 준다(1). 특히 효모를 이용한 alcohol 발효 제조 공정 중 생성되는 aldehyde에는 methanal(formaldehyde), ethanal(acetaldehyde), propanal, hexanal 등이 있고, 이들의 농도는 원료의 질이나 발효의 조건, 발효탱크나 저장탱크의 상태, 발효공정, 효모의 종류나 질에 따라 결정된다(2). 또한, 이들은 적은 양으로도 불쾌 취를 생성하여 주류의 맛과 향을 저하시키며 부패원료로부터 유래된 세균의 활성과 저질의 효모에 큰 영향을 미치기도 한다(3). Formaldehyde는 물, alcohol 등의 극성 용매에 잘 녹는 무색, 자극성의 친수성 기체로서 산업계에서 살균, 소독 및 식품의 방부제 등으로도 사용되는 물질이며(4), 합성수지 제조, 직물의 염료 및 방수 처리제 등 다양한 화학 산업과 식품포장재의 접착제, 폴리머, 코팅제 제조 등으로 사용되어 환경 및 식품 등에서도 용출될 가능성이 크다(5). 또한 인체 및 동물의 눈과 기도의 점막을 자극하고 피부염을 일으킬 수 있으며, 흡입 시 복통, 혈뇨증, 현기증 및 알레르기 등을 유발할 뿐만 아니라 다량 섭취 시에는 혼수상태 또는 사망하게 할 수도 있는 유독한 물질로 알려져 있다(6). 또 다른 부산물중의 하나인 ace-

taldehyde는 alcohol 중독 환자의 신경계, 심장, 간장, 세포막에 복합적으로 악화시키고, mitochondria의 기능저해 및 간염, 간경변증의 근본적인 원인 물질로 알려져 있으며 acetaldehyde를 acetate로 대사 변형을 일으키는 aldehyde dehydrogenase(ALDH)를 비롯한 여러 효소의 활성을 저해하여 과량의 acetaldehyde일 경우에는 acetate로 대사되지 못하고 일부가 혈류를 통하여 뇌와 다른 장기로 이동하여 유해한 영향을 준다고 알려져 있다(7,8).

Formaldehyde와 acetaldehyde는 가스 상의 물질로써 분자량이 매우 작고 극성이 크며 carbonyl 화합물과 반응성이 강하여 gas chromatography(GC)를 직접 분석할 경우 감도가 매우 낮다(9). 또한 주류 같은 일반적인 수용액상의 물질은 formaldehyde와 acetaldehyde의 함유량이 매우 낮고 불포화 상태에서 반응성이 상당히 크기 때문에 간접 발생이 쉽다. 따라서 2,3,4,5,6-pentafluorophenylhydrazine(PFPH), 2,4-dinitrophenylhydrazine(2,4-DNPH), 2-aminoethanethiol(Cysteamine), O-(2,3,4,5,6-pentafluoro-benzyl)-hydroxylamine(PFBHA), 2,4,6-trichlorophenylhydrazine(TCPH) 등을 이용하여 hydrazone, thiazolidine, oxime 형태의 유도체를 형성 후 HPLC나 GC로 분석하는 방법이 이용되고 있다(10).

이들 중 PFBHA 유도체 시약은 할로겐 원자를 가지고 있어 GC-ECD로 분석할 경우 HPLC-UV를 이용한 분석에 비

*Corresponding author. E-mail: ktlee@cnu.ac.kr
Phone: 82-42-821-6729, Fax: 82-42-822-6729

해 보다 낮은 농도(<1 ppb)까지 분석이 가능하며 formaldehyde 외에 다른 carbonyl 화합물을 동시에 분석 시 더욱 효과적으로 분리할 수 있다는 장점이 있다. 또한 저분자의 carbonyl 화합물과의 보다 신속한 반응으로 형성된 oxime 유도체를 GC-electron capture detection(ECD), GC-mass spectrometry(MS)를 통해 간편하게 분석할 수 있다(11,12).

최근 건강에 대한 관심이 높아짐에 따라 다양한 식품이나 환경에 대한 위해성 물질들의 잔류량에 대한 논란이 되고 있다. 이에 따라 식품, 음용수 및 실내공기의 유해 aldehyde는 국내 환경부 감시항목으로 지정되어 미량의 잔류량까지 분석하는 연구법이 지속적으로 개발되고 있지만 주류 중 aldehyde 분석에 관한 자료는 거의 없는 실정이다(13).

본 연구에서는 주류의 제조 과정에서 발생하는 aldehyde 류 중 가장 많이 함유되어 있고 위해성이 높아 관심의 대상인 formaldehyde와 acetaldehyde의 잔류량을 PFBHA 유도체 방법을 통하여 시중에 유통되고 있는 다양한 종류의 45개 주류를 대상으로 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에서 사용된 시료는 시중에 유통되고 있는 주류로써 국내 주세법 분류(14)에 따라 발효주에 속해있는 탁주(takju), 청주(chungju), 약주(yakju), 맥주(beer), 과일주(fruit wine)와 증류주에 속한 리큐르(liqueur), 브랜디(brandy), 위스키(whisky), 증류식 소주(distilled soju), 일반 증류주(spirituos liquor), 희석식 소주(diluted soju)로 총 45종의 주류를 대전 대형 할인매장에서 구입하여 각각의 formaldehyde와 acetaldehyde 함량을 분석하였다.

Acetaldehyde(99%) 표준품 및 formaldehyde 수용액(37%)은 Sigma Aldrich(USA) 제품을 사용하였고 유도체 시약 O-(2,3,4,5,6-pentafluoro-benzyl)-hydroxylamine(PFBHA), 내부표준물질 1,2-dibromopropane은 Wako(Japan)제품을 사용하였다.

주류 중 aldehyde의 유도체 생성

PFBHA 유도체 방법을 이용하여 알데히드 oxime 화합물 제조 후 액액분배법으로 추출하였다. 먼저 10 mL의 시료를 glass falcon tube(CM-Corporation, Ltd)에 취하고 potassium hydrogen phthalate(KHP) 200 mg을 넣어 pH 4로 맞춘 후, PFBHA 수용액(10 mg/mL) 0.1 mL를 첨가하여 shaker를 이용하여 진탕하였다. 이를 45°C 항온수조에서 90분간 유도체화 시킨 후 실온에서 방냉시켰다. 크로마토그래피상의 방해물질인 반응생성물의 과도한 추출을 방지하기 위해 진한 황산 0.05 mL을 첨가 후 충분히 혼들어주었다(12).

내부표준물질 1,2-dibromopropane^o 1.2 mg/L농도로 함유된 n-hexane 4 mL를 넣고 5분 동안 진탕하여 aldehyde oxime 화합물을 추출하였다. 이를 5분간 정치하여 총 분리

시켜 0.2 N sulfuric acid 3 mL이 담긴 tube에 hexane 층을 취하여 30초 동안 진탕 후 5분간 정치시켰다. 정제된 hexane을 PTFE syringe filter(25 mm, 0.2 μm, Whatman, USA)로 여과한 다음 GC-ECD와 GC-MSD로 직접 주입하여 분석하였다.

GC-ECD와 GC-MSD를 통한 aldehyde의 정량 및 정성 분석

분석에 사용한 GC-ECD와 GC-MSD는 HP 7683(Hewlett Packard, USA)로서 auto sampler가 부착된 기종을 사용하였다.

GC-ECD의 경우 서로 다른 HP-5[(5%-phenyl)-methylpolysiloxane](HP Co., 30 m × 250 μm × 0.25 μm)와 HP-50+[(50%-phenyl)-methylpolysiloxane] 두개의 column을 dual mode로 사용하여 두 데이터의 Rt값을 비교하여 oxime 유도체의 peak를 확인하였다. 최종확인은 HP-5 column이 연결된 GC-MSD를 통한 분석으로 aldehyde 성분을 정성하였다.

GC-ECD 분석 시 HP-5와 HP-50+ column은 μ-ECD, ECD detector를 부착하였고 carrier gas는 N₂로 각각 1.0 mL/min, 1.4 mL/min으로 흘려주었다. Injector와 detector 온도는 각각 220°C, 300°C로 설정하였다. Column oven 온도는 50°C에서 2분간 지속하다가 4°C/min으로 승온하여 130°C까지 온도를 올린 후 다시 20°C/min으로 270°C까지 승온하여 8.5분 동안 유지하였다. Split Ratio은 HP-5과 HP-50+ column 각각 50:1, 20:1 mode를 사용하였으며 시료 1 μL를 주입하여 분석하였다.

GC-MSD은 Injector 온도는 220°C로 설정하였고 carrier gas는 He을 사용하였다. Column oven 온도는 50°C에서 2분간 지속하다가 4°C/min으로 승온하여 220°C까지 온도를 올린 후 다시 20°C/min으로 280°C까지 승온 후 12분 동안 유지하였다(15).

Ethanol 농도에 따른 formaldehyde와 acetaldehyde 검량

원료 및 제조과정이 서로 다른 주류는 ethanol 함량(%), v/v)에 따른 formaldehyde와 acetaldehyde 분석에 미치는 영향을 확인하기 위하여 순수한 물과 ethanol(99.5%)을 혼합한 ethanol 함량(% v/v) 5, 10, 15, 20, 40%의 ethanol 수용액을 제조하였다. Ethanol 수용액에 formaldehyde는 0.1 ppm, acetaldehyde는 10 ppm을 첨가하여 표준용액을 조제 후 GC-ECD를 통하여 얻은 aldehyde oxime 화합물의 peak 면적을 비교하였다.

결과 및 고찰

Aldehyde oxime화합물의 확인

GC-MSD와 GC-ECD에서 얻어진 total ion count(TIC)

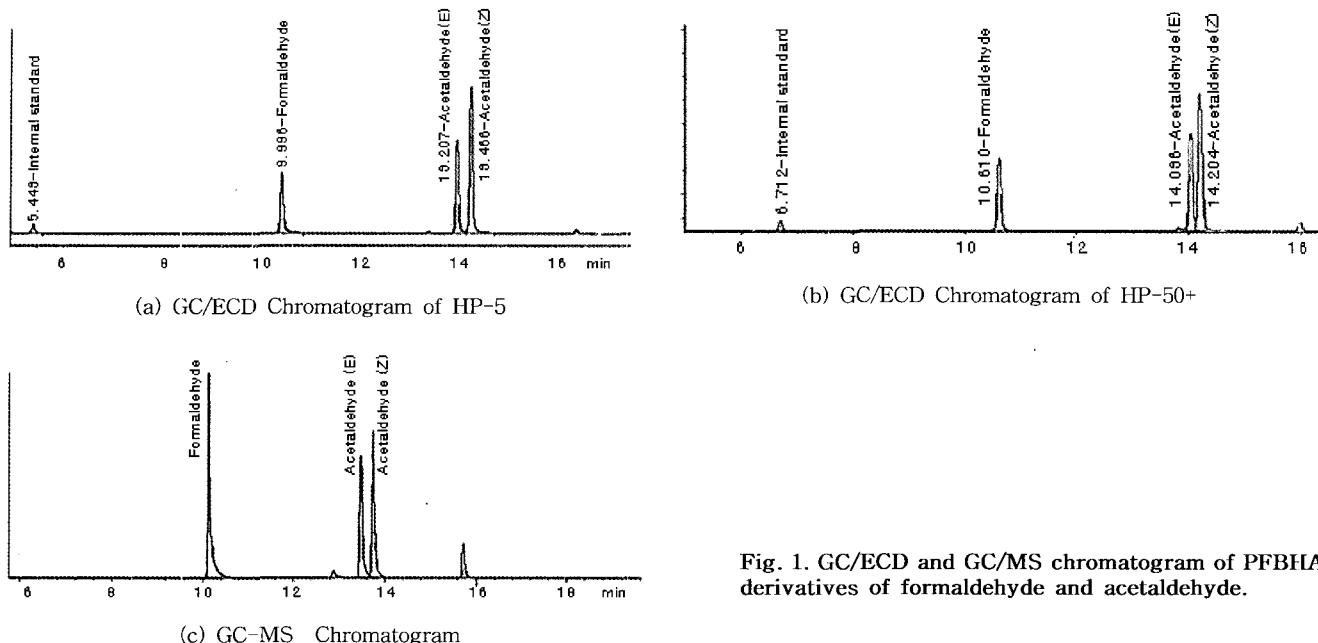
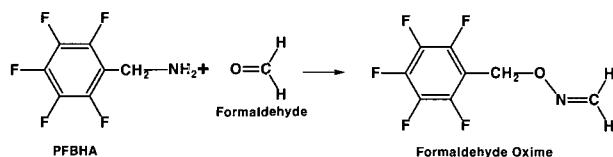
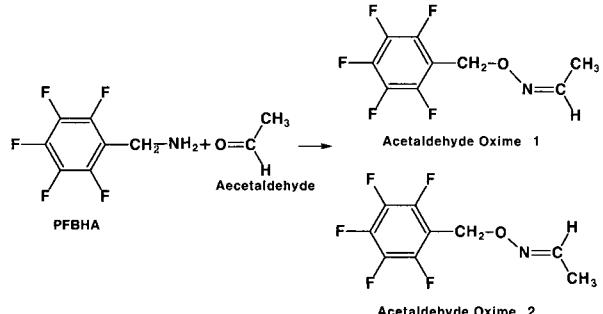


Fig. 1. GC/ECD and GC/MS chromatogram of PFBHA derivatives of formaldehyde and acetaldehyde.



(a) The reaction of formaldehyde with PFBHA [*O*-(2,3,4,5,6-pentafluoro-benzyl)-hydroxyamine]



(b) The reaction of acetaldehyde with PFBHA [*O*-(2,3,4,5,6-pentafluoro-benzyl)-hydroxyamine]

Fig. 2. Schematic reaction between aldehyde and PFBHA.

를 standard library와 비교하여 분석 물질을 확인하였다. 그 결과 formaldehyde는 oxime 이성체를 생성하지 않아 약 10분대에 하나의 peak만이 존재하였다. 반면 acetaldehyde는 두개의 oxime 이성체를 생성하여 약 14분대에 두개의 peak(E, Z)가 생성되었다(Fig. 1).

일반적으로 PFBHA 수용액을 이용하여 formaldehyde와 acetaldehyde의 oxime 유도체를 유도하면 Fig. 2와 같이 formaldehyde는 대칭적 구조이기 때문에 하나의 oxime이 형성된다. Acetaldehyde의 경우는 두개의 oxime 이성체가 생성되는데 이것은 carbonyl 화합물의 비대칭적인 구조 (R_1COR_2), 즉 alkyl기 R_1 과 R_2 가 다르면 두개의 oxime 이성체가 생성되기 때문이다. Formaldehyde를 제외한 대부분의 aldehyde는 두개의 oxime 이성체가 생성된다(16).

Ethanol 농도에 따른 formaldehyde와 acetaldehyde 검량

Ethanol 농도가 높아짐에 따라 Fig. 3에서와 같이 formaldehyde와 acetaldehyde oxime 화합물의 peak 면적이 모두

증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이 경우는 aldehyde가 2,4-dinitrophenylhydrazine(2,4-DNPH)과 결합하여 유도체

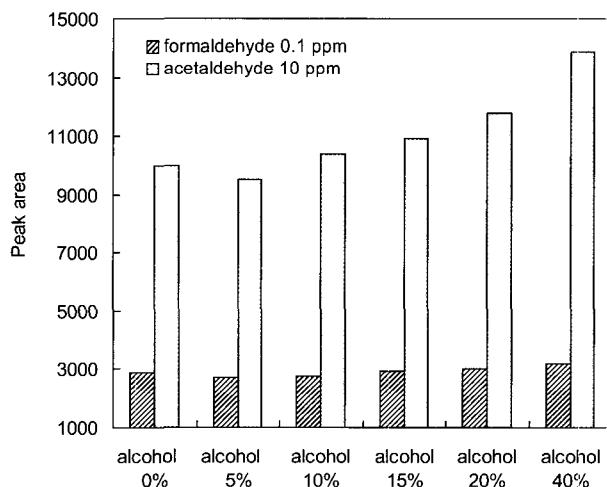


Fig. 3. Effect of ethanol concentration on the extraction efficiency of the oximes at 45°C.

화 될 때 시료에 ethanol, methanol이 존재하면 이들 물질과 반응하여 aldehyde 유도체 화합물에 영향을 주는 것과 같이 PFBHA 유도체 물질도 주류에 존재하는 ethanol과 methanol에 반응하여 aldehyde oxime 화합물의 양이 커진 것으로

사료된다. 따라서 주류의 ethanol 함량별(5, 13, 21, 40%, v/v) 표준용액을 만들어 검량선 및 검량선 방정식, 상관계수를 측정하였으며 3개의 정량 포인트로 검량선을 작성한 결과 Fig. 4와 같이 5%, 13%, 21% ethanol 수용액에서는 양호

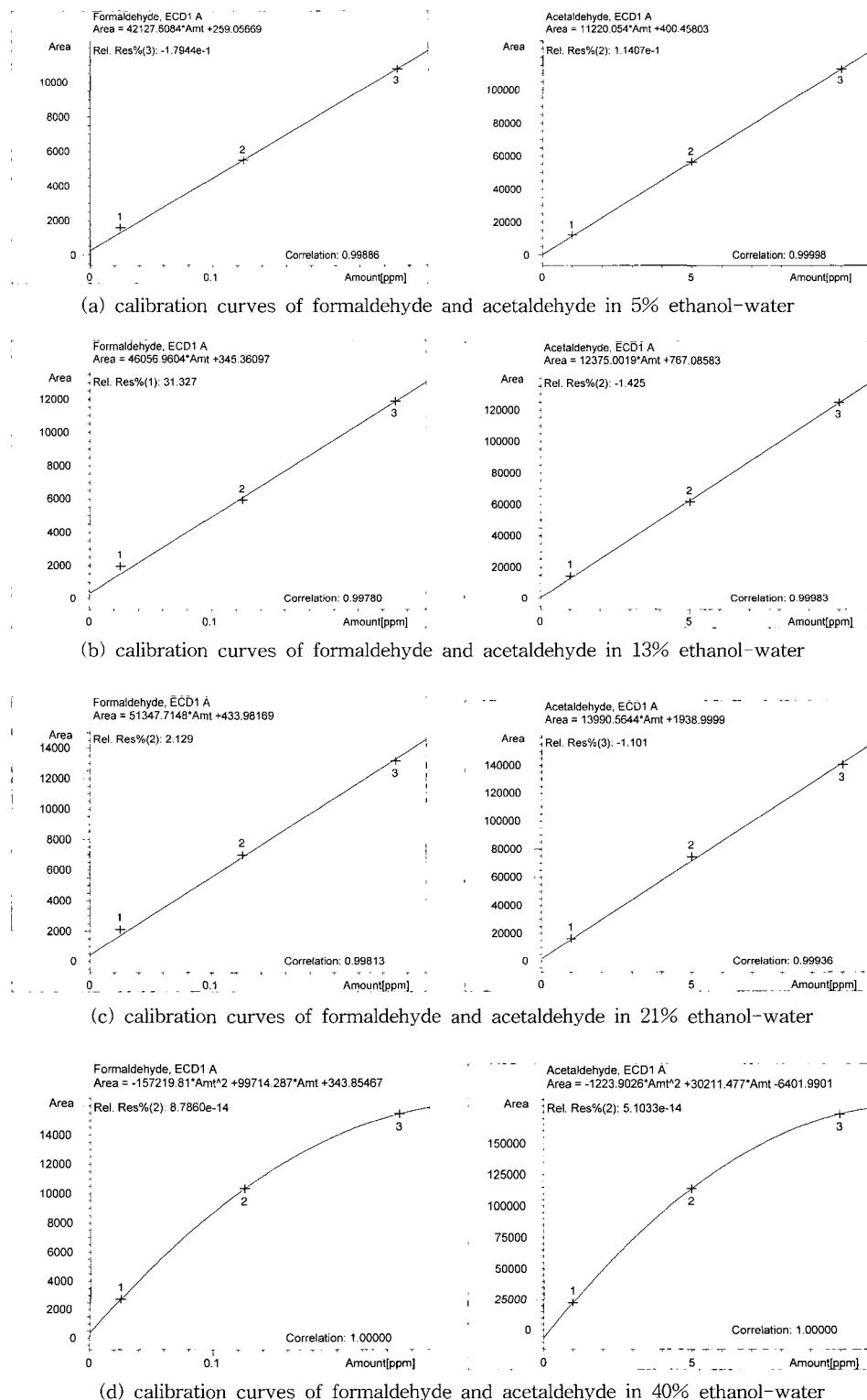


Fig. 4. Calibration curves of formaldehyde and acetaldehyde.

한 직선성을 나타내는 반면 40% ethanol 수용액에서는 직선이 아닌 곡선의 모양이었다. 따라서 본 실험에서는 21% 이상의 alcohol 함유 주류는 21% ethanol이 함유되도록 희석하여 formaldehyde와 acetaldehyde 함량을 구하였다.

시중 유통 주류의 formaldehyde 및 acetaldehyde 정량 구입한 시료를 주세법상 분류되는 11가지의 발효주와 종류주 총 45종에 대하여 formaldehyde 및 acetaldehyde의 함량을 정량하였다. 모든 시료에서 formaldehyde와 acetaldehyde가 검출되었으나 각 주류는 원료 및 제조공정이 다르기

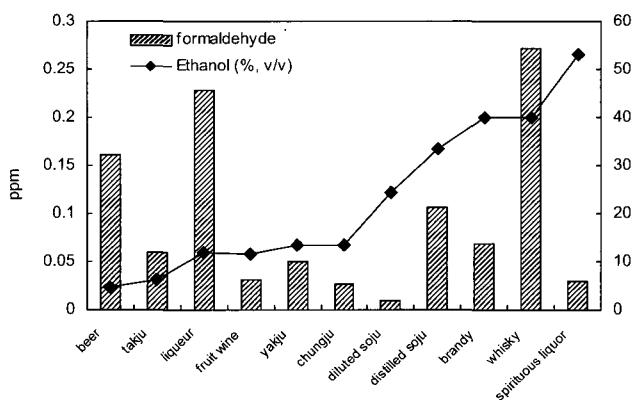
때문에 함량에 차이가 있었다. Formaldehyde 함량은 0~0.305 ppm이었으며 acetaldehyde는 0.068~15.373 ppm 농도로 주류의 종류에 따라 큰 차이가 있었다. Table 1에서 보는 것과 같이 위스키의 formaldehyde 평균함량은 0.272 ppm로서 함량이 가장 높았으며 리큐르의 평균함량은 0.228 ppm, 맥주는 0.051~0.234 ppm 함량으로 평균함량 0.161 ppm, 종류식 소주의 평균함량 0.106 ppm이었다. 희석식 소주의 평균함량은 0.009 ppm으로 가장 낮았으며, 일반 종류주와 청주는 각각 0.03, 0.027 ppm로 비슷하였다. 약주에서

Table 1. Contents of formaldehyde and acetaldehyde in the various alcoholic beverages

Type (item numbers)	Formaldehyde	Average within same type	Acetaldehyde	Average within same type	(ppm)
Takju (3)	0.016		6.527		
	0.020	0.060	11.547		9.561
	0.144		10.608		
Beer (5)	0.168		3.734		
	0.234		1.200		
	0.172	0.161	2.387		2.355
	0.051		1.209		
	0.179		3.245		
Yakju (10)	0.045		8.871		
	0.084		7.606		
	0.018	0.050	8.396		
	0.025		8.372		
	0.018		10.007		8.507
	0.049		2.883		
	0.153		11.757		
	0.028		9.968		
	0.064		10.235		
	0.014		6.973		
Chungju (2)	0.028	0.027	7.000		10.368
	0.025		13.735		
Liqueur (2)	0.305	0.228	9.541		5.674
	0.150		1.806		
Fruit wine (11)	0.021		11.064		
	0.011		9.396		
	0.010		5.468		
	0.051	0.032	3.753		
	0.046		9.526		
	0.005		5.996		6.818
	0.026		3.969		
	0.014		7.515		
	0.066		5.664		
	0.013		7.312		
	0.085		5.332		
Diluted soju (4)	0.000		0.068		
	0.005	0.009	1.489		0.805
	0.017		0.449		
	0.013		1.214		
Distilled soju (2)	0.204	0.106	11.956		13.371
	0.007		14.785		
Spirituos liquor (2)	0.035	0.030	6.703		9.963
	0.024		13.222		
Whisky (2)	0.286	0.272	15.152		15.263
	0.257		15.373		
Brandy (2)	0.083	0.069	13.706		14.304
	0.054		14.901		

는 0.014~0.153 ppm 분포로 평균함량은 0.05 ppm, 과실주는 0.005~0.085 ppm 분포로 평균함량이 0.032 ppm이었다. 이와 같이 위스키, 리큐르, 맥주, 증류식 소주의 순서로 다른 주류에 비해 formaldehyde의 함유량이 높았다. 또 희석식 소주, 청주, 일반 증류주, 과실주가 비교적 적은 양의 formaldehyde가 함유되었다. 그러나 WHO(World Health Organization)의 먹는 물 수질규격 기준(0.9 ppm)과 비교해 보면, 검사한 모든 주류는 0~0.305 ppm의 범위에 해당하였고, 평균함량은 0.074 ppm으로 음용하기 적합한 것으로 사료된다. 우리나라 수돗물에서의 formaldehyde 함유실태 조사결과 419건 중 273건이 검출되었으며 평균 0.012 ppm이 함유되어 있는데 반해(17) 주류의 formaldehyde 함량이 비교적 높았다.

Acetaldehyde 함량을 살펴보면 위스키 평균함량 15.263 ppm으로 가장 높았으며 브랜디의 평균함량은 14.304 ppm, 증류식 소주의 평균함량은 13.371 ppm로 비교적 높은 함량을 나타내었다. 청주의 평균함량은 10.368 ppm, 약주의 평균함량은 8.507 ppm이다. 과실주의 함량은 3.753~11.064 ppm 분포로 다양한 함량을 나타냈으며 이의 평균함량은 6.818 ppm이고 희석식 소주는 0.805 ppm으로 가장 낮았다. 따라서 위스키, 브랜디, 증류식 소주와 같은 alcohol 함량이 높은 주류에는 acetaldehyde 함량이 높았으며, 희석식 소주와 맥주는 비교적 적게 함유되어 있었다. 식품공전(18)에 의하면, 주류 중 aldehyde 규격기준은 증류주인 소주, 위스키, 브랜디, 일반 증류주는 700 ppm이하로 되어 있으며, 그 외의 주류에는 규격기준이 없다. 본 실험 결과 acetaldehyde의 전체적인 평균함량은 7.592 ppm으로 나타내었다. 따라서 일반적으로 유통되는 주류에 함유되어 있는 aldehyde의 대부분이 acetaldehyde인 것을 감안할 때, 이 실험에 사용한 주류의 acetaldehyde 함량은 기준에 비해 적게 함유되어 있는 것으로 판정된다(Fig. 5).



(a) Comparison between formaldehyde and ethanol (% v/v) in alcoholic beverages

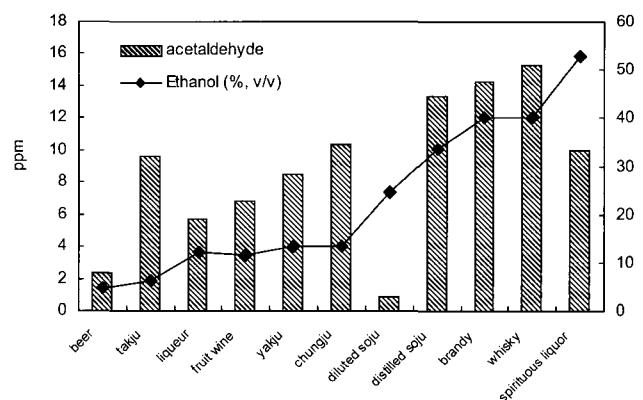
Ethanol 발효부산물 생성

주류 중 alcohol 함량(% v/v)에 대한 formaldehyde의 함량은 Fig. 5에서 보는 것과 같이 상관관계를 보이지 않는 반면 acetaldehyde 함량은 탁주와 희석식 소주를 제외한 나머지 주류에서 alcohol 함량이 증가할수록 acetaldehyde 함량도 증가하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 발효과정 중 효모의 대사과정에서 생산되는 ethanol의 부산물로 acetaldehyde가 생성되는 것으로 사료된다.

일반적으로 발효공정을 통하여 생성되는 발효부산물의 양은 발효에 사용되는 원료, 균주, 배지조성, 발효공정 등에 영향을 받는다고 알려져 있다(1). Ethanol은 alcohol dehydrogenase(ADH)에 의해 acetaldehyde로 대사되고 또한 acetaldehyde는 aldehyde dehydrogenase(ALDH)에 의하여 acetic acid로 변화된다(19). 따라서 formaldehyde 생성은 methanol을 산화하는 세균이나 효모나 methanol 탈수소효소에 의해 formaldehyde로 산화된 것으로 추정된다. 희석식 소주의 주정은 증류를 통한 정제과정으로 여러 증류탑을 거치면서 대부분의 발효 부산물과 향기 성분이 제거되어 순수한 95% ethanol만 남는다. 이러한 제조 공정으로 인하여 다른 주류에 비해 formaldehyde와 acetaldehyde가 비교적 적은 반면 대부분의 탁주는 여과와 살균 공정을 거치지 않은 주류로써 ethanol 발효 후에도 계속 대사가 이루어져 formaldehyde와 acetaldehyde 함량이 많아진 것으로 사료된다.

Ethanol 농도에 따른 aldehyde 함량

실험 주류들의 ethanol 농도가 서로 다르기 때문에 각각의 주류에 함유되어 있는 ethanol 농도를 모두 1%가 되도록 희석하여 동일한 ethanol 농도에 함유되어 있는 formaldehyde와 acetaldehyde의 함량을 비교하여 보았다(Table 2). Formaldehyde는 맥주 34.7 ppb, 리큐르 19 ppb, 위스키 6.8 ppb, 과실주와 증류식 소주는 약 3 ppb, 일반 증류주와 희석식 소주는 각각 약 0.6, 0.4 ppb 등으로 다양한 함량을



(b) Comparison between acetaldehyde and ethanol (% v/v) in alcoholic beverages

Fig. 5. Content of formaldehyde and acetaldehyde in the various alcoholic beverages.

Table 2. Contents of formaldehyde and acetaldehyde from 1% ethanol in the various alcoholic beverages (ppb)

Type (item numbers)	Ethanol content ¹⁾	Formaldehyde in 1% ethanol ²⁾	Acetaldehyde in 1% ethanol ²⁾
Takju (3)	6.333	9.47	1509.71
Beer (5)	4.640	34.70	507.54
Yakju (10)	13.300	3.76	639.62
Chungju (2)	13.500	2.00	768.00
Liqueur (2)	12.000	19.00	472.83
Fruit wine (11)	11.636	2.75	585.94
Diluted soju (4)	24.500	0.37	32.86
Distilled soju (2)	33.500	3.16	399.13
Spirituos liquor (2)	53.000	0.57	187.98
Whisky (2)	40.000	6.80	381.58
Brandy (2)	40.000	1.73	357.60

¹⁾Ethanol content (% v/v) in the various alcoholic beverages.²⁾Formaldehyde and acetaldehyde content (ppb) after calculating ethanol (v/v) concentration as 1% from the various alcoholic beverages.

나타내었다. 탁주의 formaldehyde 함량은 약 10 ppb인데 반해 acetaldehyde는 약 1,510 ppb로 함량이 높았다. 또한 formaldehyde의 함량이 가장 높았던 맥주는 acetaldehyde가 약 508 ppb로 다른 주류와 비슷하였다. 나머지 주류의 acetaldehyde의 함량은 청주 768 ppb, 약주 639.6 ppb, 과실주 585.9 ppb, 브랜디 357.6 ppb, 희석식 소주 32.8 ppb 등을 함유하고 있었다. 주류별 1% ethanol 농도 당 formaldehyde 함유량은 맥주>리큐르>탁주>위스키>약주>청주>과실주, 중류식 소주>브랜드>일반 증류주>희석식 소주 순으로 맥주의 formaldehyde의 함량이 가장 높았고, acetaldehyde 함유량은 탁주>청주>약주>과실주>맥주>리큐르>증류식 소주>위스키>브랜디>일반 증류주>희석식 소주 순으로 탁주에서 다른 주류에 비해 월등히 많은 양의 acetaldehyde가 함유되어 있었다. Fig. 6에서와 같이 맥주와 리큐르에서 formaldehyde가 다른 주류에 비해 함량이 높았으며 탁주, 청주에서 acetaldehyde의 함량이 다소 높았다. Acetaldehyde와 formaldehyde 함량에서 서로의 상관관계를 나타내지 않았지만, 희석식 소주는 acetaldehyde와 formaldehyde의 함량이 모두 가장 낮았다. 이는 희석식 소주가 다른 주류에 비해 제조 시 증류, 여과하는 공정이 많기 때문이라 사료된다.

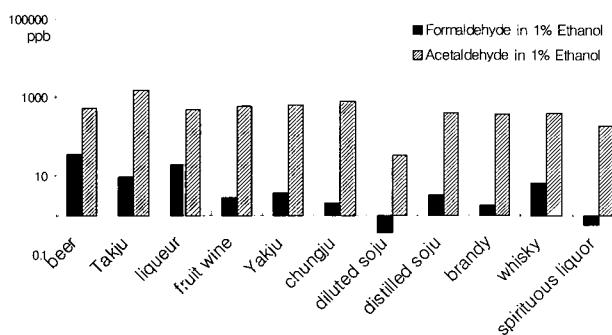


Fig. 6. Content of formaldehyde and acetaldehyde after calculating ethanol (v/v) concentration as 1% from the various alcoholic beverages.

요약

주류의 ethanol 발효과정에서 ethanol과 이산화탄소 이외에 여러 가지 발효부산물이 함께 생성되어 주류의 품질을 결정한다. 특히 부산물 중 aldehyde류는 주류의 맛과 향을 저하시킬 수 있을 뿐만 아니라 건강 위해성이 문제가 되고 있다. 본 연구에서는 주류에 함유되어 있는 aldehyde를 PFBHA로 유도체화 후 GC를 이용하여 주류 45종의 formaldehyde와 acetaldehyde 함량을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 주류의 ethanol 농도(% v/v)가 aldehyde oxime 화합물 생성에 영향이 있는 것으로 판정되었으며 ethanol 농도 5%, 13%, 21%에서는 검량선이 적합한 직선성을 나타내었다. 주류 45종의 formaldehyde의 전체적인 평균함량은 0.074 ppm이었으며 주류별 평균함량은 위스키 0.272, 리큐르 0.228, 맥주 0.161, 증류식 소주 0.106 ppm으로 높은 함량을 보였고 과실주 0.032, 희석식 소주 0.009, 약주 0.05, 탁주 0.06 ppm 등으로 보다 함량이 낮았다. Acetaldehyde의 전체적인 평균함량은 7.592 ppm이었으며 주류별 평균함량은 위스키 15.263, 증류식 소주 13.371, 일반 증류주 9.963, 희석식 소주 0.805, 맥주 2.355 ppm 등으로 다양한 분포를 나타내었다. 조사한 모든 주류에서 formaldehyde와 acetaldehyde 함량의 상관관계를 나타내지 않았지만, 제조 시 증류, 여과하는 공정이 다른 주류에 비해 많은 희석식 소주의 aldehyde 함량이 가장 낮음에 따라 제조공정에서 오는 차이가 주류의 aldehyde 함량에 영향을 줄 것으로 사료된다. 본 실험 결과 formaldehyde 함량은 WHO의 먹는 물 수질기준 0.9 ppm보다 낮게 검출되었으며 식품공전에 의한 증류주의 aldehyde 규격기준은 700 ppm이하인데 반해, 조사한 모든 주류 중의 함량이 기준치보다 낮아 음용하기에 적합한 것으로 판단된다.

문헌

1. Ng L-K, Lafontaine P, Harnois J. 2000. Gas chromato-

- graphic-mass spectrometric analysis of acids and phenols in distilled alcohol beverages: Application of anion-exchange disk extraction combined with in-vial elution and silylation. *J Chromatogr A* 873: 29-38.
2. Borzani WM, Vairo LR, Koskimizu IH, Melo Cruz MRD, Perego LJ. 1981. Kinetics of amyl alcohol production during ethanol fermentation of blackstrap molasses. *Biomass* 1: 115-126.
 3. Sowinski P, Wardencki W, Partyka M. 2005. Development and evaluation of headspace gas chromatography method for the analysis of carbonyl compounds in spirits and vodkas. *Analytica Chimica Acta* 539: 17-22.
 4. 장동석, 신동화, 정덕화, 김창민, 이인선. 2003. 자세히 쓴 식품 위생학. 정문각, 서울.
 5. Cho YH, Park SO, Woo SM, Hahn TS. 2003. Studies on the content of formaldehyde in food packaging paper. *J Kor Soc Environmental Anal* 6: 213-217.
 6. Yang ST, Lee HS. 2000. A study for determination of formaldehyde in water. *J KSWQ* 16: 275-282.
 7. Huh K, Lee TK, Park JM, Shin US. 1989. Preventive effect of ginseng butanol fraction against acetaldehyde-induced acute toxicity. *Korea J Ginseng Sci* 13: 5-7.
 8. Helander A, Tottmar O. 1988. Effect of acute ethanol administration on human blood aldehyde dehydrogenase activity. *Alcohol Clin Exp Res* 12: 643-646.
 9. Jeong JY, Park SH, Yi GY, Oh SM. 2000. Analytical method for analyzing formaldehyde using 2,4-DNP and gas chromatography/FID,NPD. *J Korean Ind Hyg Assoc* 10: 126-146.
 10. Wardencki W, Sowinski P, 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.
 11. US Environmental Protection Agency Method 554. 1992. Determination of carbonyl compounds in drinking water by dinitrophenylhydrazine derivatization and high performance liquid chromatography.
 12. Cancho B, Ventura F, Galceran T. 2001. Determination of aldehydes in drinking water using pentafluorobenzyl-hydroxylamine derivatization and solid-phase microextraction. *J Chromatogr A* 943: 1-13.
 13. 환경부. 2004. 먹는 물 수질 감시항목 운영 지침 및 시험방법.
 14. 국세청. 2001. 주세법, 인지세법, 증권거래세법 해석편람.
 15. Shin SH, Ahn SH. 2006. The study on the measurement of formaldehyde in saliva and urine by GC-MS. *Anal Sci Tech* 19: 149-154.
 16. US Environmental Protection Agency Method 556. 1998. Determination of carbonyl compounds in drinking Water by pentafluorobenzylhydroxylamine derivatization and capillary gas chromatography with electron capture detection.
 17. Kim JH, Cho ES, Park SK, Kim JH, Lim YT, Pyo HS. 2004. A study on the unregulated contaminants management of drinking water-1,4-dioxane, monochloroacetic acid, mono-bromoacetic acid, dibromoacetic acid, formaldehyde. 대한상하수도학회, 한국물환경학회 2004년도 공동추계학술발표회. p 72-75.
 18. Korea Food and Drug Administration. 2005. Food Code.
 19. Kim KW, Yang JS, Lee JS, Cho YS. 1994. Activity of alcohol dehydrogenase and ethanol, acetaldehyde levels in normal adults blood. *J Korean Ind Hyg Assoc* 4: 240-247.

(2006년 9월 4일 접수; 2006년 12월 1일 채택)