pISSN 1229-1153 *J. Fd Hyg. Safety*
Vol. 28, No. 1, pp. 63~68 (2013)

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

가스크로마토그래피/질량분석기(GC/MS/MS)를 이용한 주류 중 에틸카바메이트 잔류량 조사

김동호 · 장한섭 · 최규일 · 김현정 · 김호진 · 김효린 · 김근성[1]*
국립농산물품질관리원 시험연구소, [1]중앙대학교 식품공학과

Determination of Residue Levels of Ethyl Carbamate in Alcoholic Beverages by Gas Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (GC/MS/MS)

Dong-Ho Kim, Han-Sub Jang, Gu-Il Choi, Hyun-Jung Kim, Ho-Jin Kim, Hyo-Lin Kim, and Keun-Sung Kim[1]*
National Agricultural Products Quality Management Service 560, dangsandong-3ga, youngdeungpo-gu, Seoul, Korea
[1]Dept. of Food Science and Technology, Chung-Ang University, Korea
(Received September 19, 2012/Revised January 7, 2013/Accepted February 25, 2013)

ABSTRACT - Ethyl carbamate (EC) is a contaminant generated in the fermentation processes of various fermented foods. In this study, residue levels of EC in 95 alcoholic beverage samples were determined by using Gas Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (GC/MS/MS). All the samples were purified by a liquid-liquid extraction (LLE) method using dichloromethane. The LLE method enables an improvement in time and cost to detection and specificity over the conventional extraction methods. The limits of detection and quantification (LOD and LOQ) to analyze EC were 1.3 and 4.0 ng/mL, respectively. The recovery rates of EC were ranged from 90.0 to 97.5% at the levels of 50, 100, and 500 ug/L. Among traditional grain-based alcoholic beverage samples (n = 34), the average residue levels of EC in *takju*, *yakju*, and *cheongju* were 0.63, 7.01, and 14.11 ug/L, respectively. Among fruit-based alcoholic beverage samples (n = 48), those of EC in japanese apricot spirits, *bokbunjaju*, grape wines, and other fruit wines were 79.18, 1.66, 2.64, and 2.39 ug/L, respectively. Among distilled or diluted alcoholic beverage samples (n = 13), those of EC in *soju* (distilled or diluted), general distillates, liquors, and brandies were 0, 3.30, 8.20, and 8.52 ug/L, respectively. Therefore, this study reports that the residue levels of EC in the alcoholic beverages, distributed in the current domestic markets, did not reach its maximum allowed levels of 30 and 400 ug/L established for grape and fruit wines in Canada, respectively.

Key words: Ethyl carbamate, Grain-based alcoholic beverages, *Takju*, Wine, *Soju*

국내에서 술 산업은 전체 식품 산업 중 5%를 차지하고 있다. 대부분 술 산업은 수입 양주, 맥주, 희석식 소주 시장이 차지하고 있으며 우리 전통주는 매우 협소한 비중을 차지하고 있을 뿐이다. 막걸리 열풍과 더불어 정부는 2011년부터 술품질인증제 실시를 통하여 우리술의 품질향상과 산업발전을 도모하고 있다. 탁주(*takju*), 약주(*yakju*), 청주(*cheongju*), 과실주(fermented fruit spirit)를 시작으로, 2012년 증류식 소주(*soju*), 일반 증류주(distillates), 리큐르(liquor)로 점차 품목을 확대하였다. 따라서, 인증제의 안정적인 정착과 우리 술산업 발전을 위해서는 우리술의 품질관리와 안전성 확보는 아주 필수적인 일이라 할 수 있다. 에틸카바메이트(ethyl carbamate, EC)는 식품 저장 및 발효과정에서 화학적 원인으로 자연 발생하는 물질이다. 빵(bread), 요구르트(yoghurt), 간장(soy sauce) 등의 발효식품과 포도주(wine), 맥주(beer), 브랜디(brandy), 위스키(whisky) 등의 주류(alcoholic beverage)에서 발생하며 특히 핵과 증류주(stone fruit distillates)에서 많이 발생하는 것으로 보고되고 있다[1-5]. 이러한 식품에서 질소를 함유하는 청산(hydrocyanic acid), 요소(urea), 시트룰린(citrulline), N-carbamyl 화합물 등이 에틸카바메이트를 형성하게 된다[2,4,6]. 시안산염(cyanate)은 에탄올과 반응하여 에틸카바메이트를 생성하는 대표적인 전구물질로 알려져 있다[1]. 유전독성, 발암성을 나타내어 세계보건기구(WHO) 산하 국제암연구소(International Agency

*Correspondence to: Keun-Sung Kim, Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University, 72-1, Ansung 456-756, Korea
Tel: 82-31-670-3032, Fax: 82-31-675-4853
E-mail: keunsung@cau.ac.kr

for Research on Cancer, IARC)에서는 에틸카바메이트를 인간에게 암을 일으킬 수 있는 Group2A의 발암추정 물질(probably carcinogenic to human)로 분류하고 있다[1-5,7-9]. WHO/FAO의 식품규격위원회(CODEX)에서도 핵과 증류주 중 에틸카바메이트 저감화 방안(practice for the prevention and reduction of ethyl carbamate contamination in stone fruit distillates)을 실행규범으로 채택한 상태이다. 결국 에틸카바메이트 잔류가능성이 있는 다양한 주류 및 발효식품에서 허용기준치 설정을 통한 관리가 예상되고 있으며, 이미 캐나다, 미국, 프랑스, 독일 등 외국에서는 허용기준치를 설정하고 있다[1,8,10]. 따라서, 우리나라에서 많이 소비되고 있는 탁주, 약주, 청주, 과실주 등 다양한 주류에 대한 에틸카바메이트 실태조사는 필수적이라 할 수 있으며, 향후 전통발효식품으로의 확대 또한 필요하다고 할 수 있다.

지금까지 이러한 물질의 분석을 위하여 액액분배(liquid-liquid extraction, LLE), 고체상추출(solid phase extraction, SPE)등의 정제 후 GC/MS로 분석하는 방법이 공인 분석법 등으로 많이 활용되어 왔다[1,2,4,8,9]. 최근에는 HPLC, GC/MS/MS, LC/MS/MS 등 최신 분석 장비를 이용한 분석법들의 소개가 증가하고 있다. 전처리 없이 바로 분석할 수 있는 고형막대추출법(Solid Phase Micro Extraction, SPME)을 이용한 GC/MS/MS법[11,12], 유도체화 후 HPLC/FLD를 이용한 분석[13,14], 유도체화 후 HPLC/MS/MS를 이용한 방법[15], GC-HRMS를 이용한 방법[6] 등이 대표적이라 할 수 있다[2]. 그러나, 이러한 최신 분석법들도 고가의 장비 및 소모품 사용, 감도 저하 등 단점들을 가지고 있어 각각의 시료 특성 및 분석 목적에 맞은 적절한 방법의 활용이 항상 필요하다. 본 연구에서는 내부표준물질을 이용하여 간단한 액액분배 후 GC/MS/MS로 바로 주입하는 매우 효율적인 검출법을 정립하였으며, 이 방법을 이용하여 다양한 주류에 대하여 에틸카바메이트 잔류실태 조사를 실시하였다. 이러한 연구 결과가 향후 우리술의 안전성 확보를 위한 기초자료로 활용되어 우리 술 산업 발전의 초석이 될 것으로 기대한다.

재료 및 방법

시료

총 95점의 시료를 시중 대형 유통 매장에게 구매하였다. 술 품질인증 주종인 탁주 14점, 청주 8점, 약주 12점, 과실주 48점, 그리고 소주, 리큐르, 브랜디 등 13점을 대상으로 하였다. 과실주는 높은 잔류량이 보고되고 있는 매실주 7점, 우리나라 대표 과실주인 복분자주 9점, 주요 수입 주종의 하나인 포도주 30점, 기타 과실주 2점을 준비하여 서로간의 잔류결과를 비교하였다.

시약 및 장비

추출을 위하여 Sigma사(Saint Louis, MO, USA)의 디클로르메탄(dichloromethane)을 액액분배를 위한 유기용매로 사용하였다. Agilent사(Santa Clara, KA, USA)의 DB-WAX capillary column (30 m*0.25 mm, 0.25 um)을 장착하여 에틸카바메이트(ethyl carbamate, Sigma사) 및 내부표준물질인 부틸카바메이트(butyl carbamate, Sigma사)의 머무름 시간(retention time)을 확보하였으며, 분석을 위하여 Agilent사의 7890A GC system이 장착된 질량분석기(Agilent 7000 GC/MS Triple Quad, Santa Clara, KA, USA)를 사용하였다.

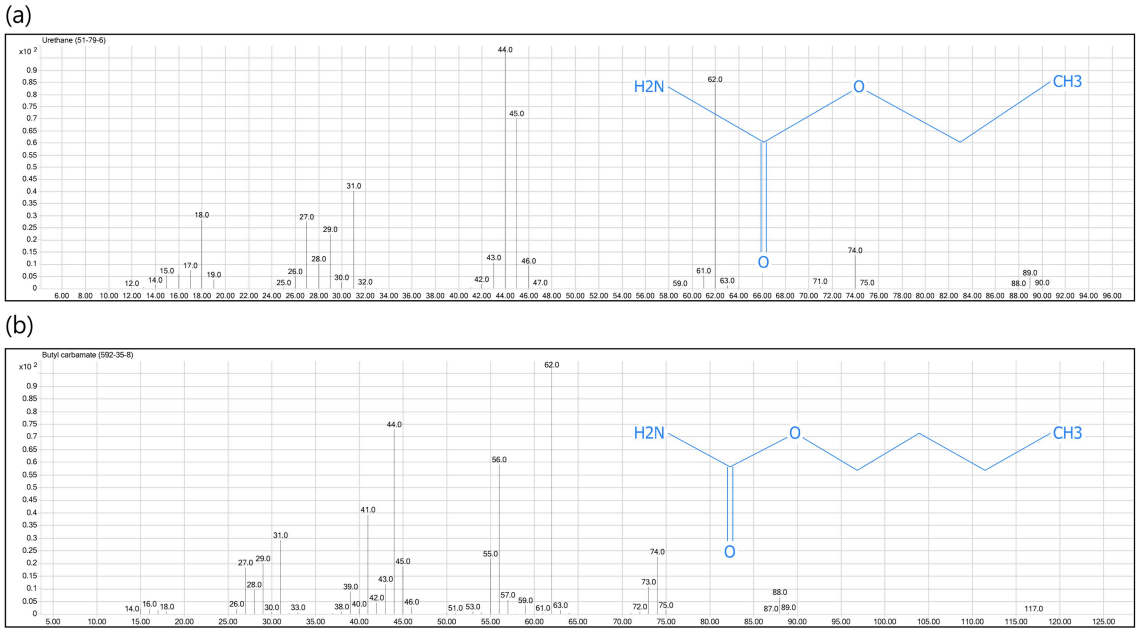

Fig. 1. Spectrum and structure of ethyl carbamate (panel a) and butyl carbamate (panel b).

표준물질

본 연구에 사용한 표준물질 에틸카바메이트(ethyl carbamate)는 Sigma사에서 구입하였다. 표준물질 에틸카바메이트를 아세톤(Merck, Darmstadt, Germany)에 용해하여 표준 원액을 조제하였다. 1,000 ug/mL 농도의 표준원액을 단계별로 희석하여 각 농도 별로 조제한 희석액을 사용하였다. 내부표준용액 또한 부틸카바메이트(butyl carbamate, Sigma사) 표준품 0.1 g을 취해 아세톤에 용해하여 100 mL가 되게 하여 1,000 ug/mL의 내부 표준 원액이 되도록 하고 다시 희석하여 100 ug/mL이 되도록 조제하였다. 표준곡선 작성을 위하여 5, 10, 50, 100, 500, 1,000 ug/L의 6개의 농도를 함유한 에틸카바메이트 표준물질 1,000 uL를 각각 준비한 후 여기에서 각각 10 uL를 제거한 후 100 ug/mL 부틸카바메이트 10 uL를 주가하여 내부표준물질 농도가 1,000 ng/mL가 되도록 하였다. 분석을 위한 시료에도 1,000 ng/mL의 내부표준물질이 함유되도록 조정한 후 분석에 이용하였다. 에틸카바메이트(STD, MW = 89)와 부틸카바메이트(ISTD, MW = 117)의 구조와 스펙트럼은 Fig. 1에 나타내었다.

전처리

시료 5 mL를 15 mL conical tube에 옮기고, 여기에 내부표준 용액(butyl carbamate, 1,000 ug/mL) 5 uL를 첨가한 후 다시 디클로르메탄 5 mL를 추가하였다. 강하게 진탕한 후 4°C, 10,000 rpm에서 10분간 원심분리 하였다. 하층의 유기층을 바늘(needle)이 달린 주사기(syringe)를 이용하여 1 mL 취한 후 0.22 um 시린지 필터로 여과하여 분석 시료로 사용하였다. 식품공전의 정제 컬럼(Chem Elut 50 mL, Varian, San Francisco, CA, USA) 카트리지를 사용하는 방법에 비하여 전처리 과정이 간단하며, 유기용매의 사용 또한 상대적으로 매우 적다. 소요시간 또한 기존의 정제, 농축과정을 위하여 2시간 이상 소요되는 것에 비하여 15분이면 모든 전처리가 끝나 매우 효율적인 분석법이라 할 수 있다.

분석조건

운반 가스는 헬륨(He)을 2.25 mL/min의 유속으로 흘려 주었으며, collision gas는 질소(N_2)로 유속은 1.5 mL/min이었다. 칼럼 온도는 50°C에서 시료를 주입하고 1분간 유지한 다음 15°C/min으로 승온하여 150°C까지 올려 8분간 머물게 하였다. 주입구의 온도는 210°C로 설정하였다. Dwell time은 25 msec이었고, collision energy는 모두 20 eV이었다.

고에너지를 사용하기 때문에 에틸카바메이트와 부틸카바메이트의 모분자인 89와 117은 거의 남아있지 않게 된다. 따라서 scan type은 MRM mode로 62/44.0와 62/45.0 쌍을 정성 분석을 위한 쌍으로 설정하였으며, 62/44.0쌍을 정량 분석에 이용하였다. 표준물질과 내부표준물질의 이온화 양상이 비슷하여 동일한 쌍을 분석에 이용하였으며, 이들 두 물질들은 머무름 시간으로 구분하였다. 표준물질

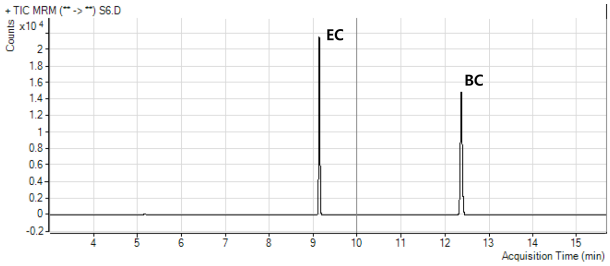

Fig. 2. Chromatogram of 1,000 ug/mL ethyl carbamate (EC) standard and 1,000 ng/mL butyl carbamate (BC) internal standard.

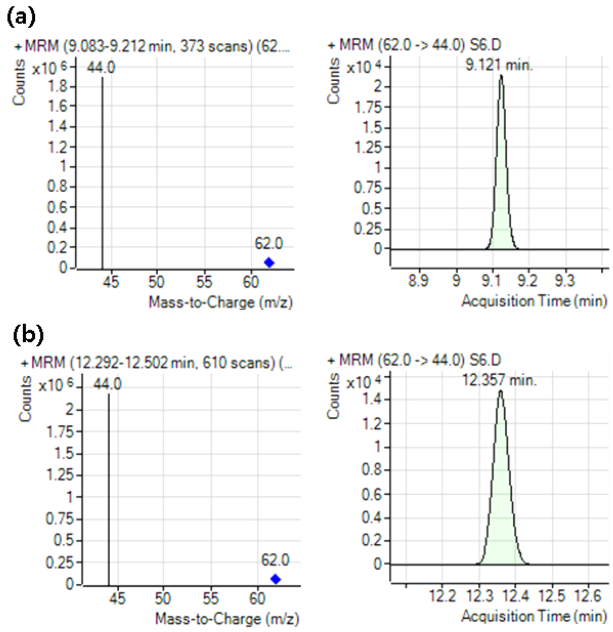

Fig. 3. Spectrums (62/44.0) and chromatograms of ethyl carbamate standard (panel a) and butyl carbamate internal standard (panel b).

의 머무름 시간은 9.121분이었으며, 내부표준물질의 머무름 시간은 12.357분이었다. 분석에 이용한 이들 표준물질에 대한 크로마토그램과 스펙트럼은 Fig. 2와 3에 각각 나타내었다.

결과 및 고찰

검량선 작성

농도별(5, 10, 50, 100, 500, 그리고 1,000 ug/L)로 희석한 에틸카바메이트 표준 용액을 질량 분석하여 구한 면적값(response)을 각각의 표준물질에 들어있는 내부표준물질(1,000 ug/L)의 면적값으로 나누어 검량곡선을 작성하였다. 검량식은 $y = 0.862825x + 0.000977$이었으며, 상관계수는 0.99999이었다. 검량선과 검량선에 사용한 면적값은 Fig. 4와 Table 1과 같다.

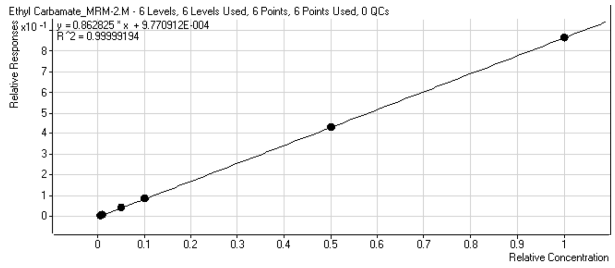

Fig. 4. Calibration curve of ethyl carbamate.

회수율 및 감도

회수율 측정을 위하여 에틸카바메이트가 검출되지 않은 탁주 시료에 에틸카바메이트가 50, 100, 그리고 500 ug/L가 되도록 조정한 시료를 각각 3점씩 준비하였다. 여기에 내부표준물질인 부틸카바메이트가 각각 1,000 ug/L가 되도록 주가하였다. GC/MS/MS 분석을 마친 후 결과값을 주가한 농도와 비교해 본 결과에 의하면 50, 100, 그리고 500 ug/L 수준에서 회수율이 90.0~97.5%의 결과를 나타내었다.

표준물질을 기기분석하여 피크(Peak)가 S/N = 3 : 1인 값을 검출한계(LOD)로 설정하였으며, S/N = 10 : 1인 값을 정량한계(LOQ)로 결정하였다. 그에 따라 검출한계는 1.3 ug/L이었으며, 정량한계는 4.0 ug/L이었다.

에틸카바메이트 잔류실태 조사 결과

탁주의 경우 14개의 시료 중 2개 시료에서 정량한계 이상의 에틸카바메이트가 검출되었다. 이것은 식약청의 정량한계인 10 ug/L를 기준으로 하였을 때는 모두 불검출에 해당하는 양이다. 현재까지 보고된 선행 연구 결과에 의하면 막걸리에서 에틸카바메이트가 양성으로 보고된 적은 없다. 이와 같은 선행 연구 결과들은 대부분 에틸카바메이트가 10 ug/L 이상으로 검출된 시료가 없다는 의미로 에틸카바메이트가 생성되지 않는다는 의미는 아니라고 할 수 있다[16]. 비록 검출량은 미미한 것으로 파악되어, 그 위

Table 1. Levels and response values of ethyl carbamate (STD) and butyl carbamate (ISTD)

STD	Level	ethyl carbamate (STD)		butyl carbamate (ISTD)	
		Response	Concentration (ug/L)	Response	Concentration (ug/L)
S1	L1	149	5.0000	29,673	1,000.00
S2	L2	263	10.0000	28,000	1,000.00
S3	L3	1,765	50.0000	39,625	1,000.00
S4	L4	3,485	100.0000	39,462	1,000.00
S5	L5	18,989	500.0000	44,089	1,000.00
S6	L6	39,268	1,000.0000	45,421	1,000.00

Table 2. Prevalences and concentrations of EC detected in alcoholic beverages

Alcoholic beverages	Average		Maximum (ug/L)	number of positive samples (%)
	in all samples (ug/L)	in positive samples (ug/L)		
Traditional grain-based (n = 34)				
Takju (n = 14)	0.63 ± 1.61	4.43 ± 0.19	4.56	2(14.3)
Yakju (n = 12)	7.01 ± 7.86	10.52 ± 7.41	23.98	8(66.7)
Cheongju (n = 8)	14.11 ± 9.58	16.13 ± 8.31	28.47	7(87.5)
Fruit-based (n = 48)				
Japanese apricot spirit (n = 7)	79.18 ± 63.10	79.18 ± 63.10	181.66	7(100.0)
Bokbunjaju (n = 9)	1.66 ± 3.41	7.46 ± 2.56	9.27	2(22.2)
Grape wine (n = 30)	2.64 ± 3.71	6.60 ± 2.79	13.55	12(40.0)
Other fruit wine (n = 2)	2.39 ± 3.37	4.77	4.77	1(50.0)
Distilled or diluted (n = 13)				
Soju, distilled[a] (n = 4)	0[b]	0	0	0(0)
Soju, diluted[c] (n = 1)	0	0	0	0(0)
General distillate[d] (n = 2)	3.30 ± 4.67	6.60	6.60	1(50.0)
liquor[e] (n = 3)	8.20 ± 11.73	12.30 ± 11.73	20.59	2(66.7)
Brandy (n = 3)	8.52 ± 3.66	8.52 ± 3.66	11.35	3(100.0)

[a]Alcoholic wash fermented with rice used for distillation
[b]Less than LOQ
[c]Pure alcohol used for dilution
[d]Alcoholic wash fermented with crops except rice used for distillation, containing < 2% non-volatiles
[e]Alcoholic wash fermented with crops except rice used for distillation, containing > 2% non-volatiles

해도가 높지 않은 것으로 생각되나 탁주는 우리 술 중 그 소비량이 가장 많고 술 품질인증제를 대표하는 주종으로 지속적이고 정확한 모니터링이 필요한 것으로 생각된다. 약주는 평균 7.01 ug/L의 잔류량을 나타내었다. 12개 약주 시료 중 8개 시료에서 양성으로 나타났으며, 이중 3개 시료는 10 ug/L 이상 검출되었으며 최대치는 23.98 ug/L 이었다. 청주는 평균 14.11 ug/L의 잔류량을 나타내었다. 8개 청주 시료 중 7개 시료에서 양성으로 나타났으며, 10 ug/L 이상의 시료는 4개이었고 최대치는 28.47 ug/L이었다.

약주와 청주는 발효시킨 술덧을 여과하여 제성한 것으로 일반적으로 알콜 도수가 12~14도가 된다. 탁주의 경우 이 술덧에 물을 가하기 때문에 여러 가지 잔류 성분들이 희석되어 그 농도가 낮게 나타나게 되나 약주나 청주의 경우 대부분 덧술을 여과하여 바로 제성하기 때문에 탁주보다 높은 잔류량을 나타내는 것으로 생각할 수 있다. 그러므로 에틸카바메이트 잔류량과 관련하여 탁주에서는 잔류량이 미미하였으나, 약주와 청주에서는 상대적으로 높은 잔류량을 나타내었다. 그러나, 섭취량(소비량)은 막걸리가 약주나 청주보다 월등히 많기 때문에 위해성이 낮다고는 볼 수 없다. 또한, 약주보다 청주에서 약 2배 높은 평균 잔류량을 나타내었다. 순수한 쌀만을 원료로 이용하는 청주에서 이러한 높은 잔류량을 나타내는 것은 주목할 만한 일이라 할 수 있다. 에틸카바메이트 생성기작을 살펴보면, 아미노산 중 아르기닌(arginine)이 요소(urea)로 변환하여 에탄올과 반응하여 에틸카바메이트를 생성하게 되는데[2], 청주에서 약주보다 높은 아르기닌을 함유하고 있어서 에틸카바메이트 함량이 높게 검출되는지, 제조방법이나 원료에 기인하는지 추가적인 조사가 필요한 것으로 생각된다. 현재 캐나다에서는 일본 청주(sake)에 대하여 200 ug/L의 기준치를 설정하고 있는 상태이며, 80~170 ug/L의 잔류량이 Hasnip 등[8]에 의해 보고된 적이 있다. 이와 같은 선행 연구 결과는 본 연구 결과보다 매우 높은 수치이다. 우리나라 청주(*cheongju*, refined rice wine) 3개 시료에서는 모두 10 ug/L 이하로 검출되었으나, 일본 제품(sake) 5개 시료 중 4개에서는 15.00~28.47 ug/L로 검출되었으므로 상대적으로 높은 잔류량을 나타내었다. 이 또한 원료나 제조방법 등 어떠한 원인에 의해 기인하는지 추가적인 조사가 필요한 것으로 생각된다.

에틸카바메이트는 일반적으로 carbamyl group을 가진 시트룰린(citrulline), 요소(urea), carbamyl phosphate 등과 에탄올의 반응으로 생성된다. 또한, 매실의 씨앗에 함유되어 있는 시안화합물이 발효과정 중 에탄올과 반응하여 에틸카바메이트가 주로 생성되는 것으로 보고 되고 있다[16]. 따라서, 조사 대상 주류 중 매실주에서 가장 높은 에틸카바메이트 잔류량을 나타내었다. 평균 79.18 ug/L의 잔류량을 나타내었으며, 7개 조사대상 모두 10 ug/L 이상 검출되었다. 100 ug/L 이상 검출된 시료도 2점 확인되었으며, 각각 152.91 ug/L와 181.66 ug/L 이었다. 2007년도에 식약청에서 실시한 잔류조사에서는 와인을 제외한 과실주에서 평균 17.1 ug/L의 잔류량을 나타내었으며, 최대치는 254.7 ug/L 이었다[16]. 복분자주는 9개 시료 중 2개 시료에서 양성으로 나타났으나 둘 다 10 ug/L 이하의 잔류량이었으며 평균 1.66 ug/L의 잔류량을 나타내었다. 포도주는 평균 2.64 ug/L, 최대값 13.55 ug/L으로 매실주에 비하여 모두 상대적으로 낮은 잔류량을 나타내었다. 우리나라에서 진흥을 꾀하고 있는 과실주의 주요 주종이 이러한 복분자주와 포도주임을 감안 할 때 에틸카바메이트의 잔류 위험성은 상대적으로 낮은 것으로 판단된다.

포도주의 경우 국산과 수입산이 각각 평균 2.73과 2.62 ug/L의 비슷한 잔류수준을 나타내었다. 또한, 포도주의 종류에 따라 백포도주(white wine)와 적포도주(red wine)로 구분하여 잔류실태 조사를 실시하였다. 백포도주에서는 1개 시료에서 9.63 ug/L의 에틸카바메이트가 검출되어 14.29%의 잔류율을 나타내었다. 적포도주에서는 11개의 시료에서 양성으로 나타나 47.83%의 잔류량을 나타내어 백포도주 보다 높았다. 이것은 제품생산 과정 중 적포도주는 씨와 껍질을 제거하지 않는 반면에 백포도주는 씨와 껍질을 제거하기 때문에 씨나 껍질에서 유래하는 에틸카바메이트 전구 물질이 일정 부분 제거되기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 10 ug/L 이상 검출된 시료도 2개 있었으나, 현재 캐나다 등에서 설정하고 있는 허용 기준치 30 ug/L와 비교하여 보았을 때 안전한 수준인 것으로 사료된다. Hasnip 등[8]은 포도주에서 에틸카바메이트가 10~25 ug/L 검출된다고 보고하고 있으며, 2007년 식약청 모니터링 조사에서는 평균 1.0 ug/L 검출되는 조사결과를 나타내었다[16]. 또한, 포도주에서 생산국이나 품종에 따른 에틸카바메이트 함량을 비교해 보았으나, 유의적인 차이는 나타나지 않았다.

희석식 소주와 증류식 소주에서는 검출되지 않았다. 탁주나 약주, 청주에서 잔류하는 것으로 확인된 에틸카바메이트가 소주에서 검출되지 않은 것은 증류과정 중 파괴되거나 휘발되어 사라지는 것으로 추측할 수 있으나, 핵과 브랜디(Stone fruit brandy)에서는 다른 주류에 비하여 많은 양이 잔존하는 것으로 보고되고 있는 것과는 상충되어, 면밀한 추가 조사가 필요한 것으로 생각된다. 브랜디에서는 평균 8.52 ug/L으로 3점 모두에서 검출되었다. 2007년 EFSA에서 조사한 결과는 핵과 브랜디에서 10~22,000 ug/L까지 잔존하는 것으로 보고되었다[10]. 일반증류주 2개 시료 중 1개 시료가 양성으로 나타났으나, 10 ug/L 이하 이었고, 리큐르에서는 3개 시료 중 2개 시료에서 양성으로 각가 4.00과 20.59 ug/L이었다. 2007년도 식약청 조사에서는 평균 22.3 ug/L검출되는 것으로 조사되었다[16].

요 약

국내 유통 주류 95점에 대하여 에틸카바메이트 잔류실태 조사를 실시하였다. 탁주, 약주, 청주, 과실주를 비롯하여 소주, 브랜디 그리고 에틸카바메이트 잔류가 많이 보고되고 있는 리큐르 등을 대상으로 하였다. 액액분배를 통하여 정제하였으며, GC/MS/MS 분석법을 정립하였다. 카트리지(cartridge)나 농축 과정이 없기 때문에 식품공전에 등재되어 있는 GC/MS 분석법보다 분석시간이나 소요비용 면에서 매우 효율적이었다. 정성한계는 1.3 ug/L이었으며, 정량한계는 4.0 ug/L이었다. 탁주, 약주, 청주에 대하여 각각 0.63, 7.01, 14.11 ug/L의 평균 잔류량을 나타내 캐나다의 청주 허용기준 200 ug/L나 약주, 청주에서 논의되고 있는 허용기준치 200 ug/L와 비교하여 보았을 때 안전한 수준인 것으로 나타났다. 복분자주, 포도주에서는 각각 평균 1.66, 2.64 ug/L 검출되어 현재 캐나다, 체코에서 포도주 허용기준치로 설정되어 있는 30 ug/L와 비교하여 보았을 때 역시 안전한 것으로 나타났다. 과실주 중 매실주의 경우 평균 79.18 ug/L로 본 연구를 통하여 평가된 모든 주종 중 가장 높은 잔류량을 나타내었으나, 외국의 다른 유사 주종에 대한 허용기준치 (예로서 캐나다의 경우 400 ug/L 과실 브랜디)와 비교하여 보았을 때 안전한 수준으로 평가할 수 있었다. 증류식 소주, 일반증류주, 리큐르도 논의되고 있는 기준치와 비교하여 보았을 때 안전한 것으로 조사되었다. 이러한 조사결과는 우리술의 에틸카바메이트 잔류실태가 위험한 수준이 아니라는 근거 자료로 활용할 수 있을 것이며, 향후 이러한 유해물질의 지속적인 잔류조사 및 위해평가를 통하여 우리 술 및 전통발효식품의 품질 및 안전성을 확보해 나가야 할 것이다.

참고문헌

1. Xu, X., Gao, Y., Cao, X., Wang, X., Song, G., Zhao, J. and Hu, Y.: Derivatization followed by gas chromatography-mass spectrometry for quantification of ethyl carbamate in alcoholic beverages. *J. Sep. Sci.*, **35**, 804-810 (2012).
2. Ubeda, C., Balsera, C., Troncoso, A.M., Callejón, R.M. and Morales, M.L.: Validation of an analytical method for the determination of ethyl carbamate in vinegars. *Talanta*, **89**, 178-182 (2012).
3. Liu, Y.P., Dong, B., Qin, Z.S., Yang, N.J., Lu, Y., Yang, L.X., Chang, F.Q. and Wu, Y.N.: Ethyl carbamate levels in wine and spirits from markets in Hebei Province, China. *Food Addit. Contam. Part B*, **4**, 1-5 (2011).
4. Lim, H.S. and Lee, K.G.: Development and validation of analytical methods for ethyl carbamate in various fermented foods. *Food Chem.*, **126**, 1373-1379 (2011).
5. Alberts P., Stander, M.A. and De Villiers, A.: Development of a novel solid-phase extraction, LC-MS/MS method for the analysis of ethyl carbamate in alcoholic beverages: application to South African wine and spirits. *Food Addit. Contam. Part A*, **28**, 826-839 (2011).
6. Stephen, W,C,C., Ka, P.K. and Benedict, L.S.C.: Determination of Ethyl Carbamate in Fermented Foods by GC-HRMS. *Chromatographia*, **72**, 571-575 (2010).
7. Tang, A.S.P., Chung, S.W.C., Kwong, K., Xiao, Y., Chen, M.Y.Y., Ho, Y.Y. and Ma, S.W.Y.: Ethyl carbamate in fermented foods and beverages: dietary exposure of the Hong Kong population in 2007-2008. *Food Addit. Contam. Part B*, **4**, 195-204 (2011).
8. Hasnip, S., Crews, C., Potter, N., Christy, J., Chan, D., Bondu, T., Matthews, W., Walters, B. and Patel, K.: Survey of ethyl carbamate in fermented foods sold in the United Kingdom in 2004. *J. Agric. Food Chem*., **55**, 2755-2759 (2007).
9. Hong, K.P., Kang, Y.S., Jung, D.C., Park, S.R., Yoon, J.H., Lee, S.Y., Ko, Y.S., Kim, S.H., Ha, S.D., Park, S,K. and Bae, D.H.: Exposure to ethyl carbamate by consumption of alcoholic beverages imported in korea. *Food Sci. Biotechnol.*, **16**, 975-980 (2007).
10. Weber, J.V. and Sharypov, V.I.: Ethyl carbamate in foods and beverages. *Environ. Chem.*, **7**, 233-247 (2009).
11. Zhang, Y. and Zhang, J.: Optimization of headspace solid-phase microextraction for analysis of ethyl carbamate in alcoholic beverages using a face-centered cube central composite design. *Anal. Chim. Acta*., **627**, 212-218 (2008).
12. Lachenmeier, D.W., Nerlich, U. and Kuballa, T.: Automated determination of ethyl carbamate in stone-fruit spirits using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **1108**, 116-120 (2006).
13. Fu, M.L., Liu, J., Chen, Q.H., Liu, X.J., He G.Q. and Chen J.C.: Determination of ethyl carbamate in Chinese yellow rice wine using high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Food Sci. Technol.*, **45**, 1297-1302 (2010).
14. De Melo Abreu, S., Alves, A., Oliveira, B. and Herbert, P.: Determination of ethyl carbamate in alcoholic beverages: an interlaboratory study to compare HPLC-FLD with GC-MS methods. *Anal. Bioanal. Chem*., **382**, 498-503 (2005).
15. Edit, D., Attila, G., Éva, S.B. and Mihály, D.: Determination of ethylcarbamate in pálinkaspirits by liquidchromatography-electrospray tandem mass spectrometry after derivatization. *Food Res. Int.,* **43**, 2452-2455 (2010).
16. 배동호, 강윤석, 홍권표, 정동채, 윤지호, 이성용, 박새롬: 식품 중 에틸카바메이트 모니터링 및 위해 평가, 식품의약품안전청 연구용역과제, (2007).