

주류에 있어 에틸카바메이트의 함유실태와 관리 대책



김 영 찬

(한국보건산업진흥원 식품산업팀 수석연구원 / 공학박사)

1. 서언

에틸카바메이트(Ethyl carbamate : $\text{NH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)는 일명 Urethane이라고도 하며 효모에 의한 발효과정에서 생성되는 부산물로 특히 알코올 음료인 포도주, 청주, 위스키 등에 많이 함유되어 있으며, 여타 발효식품의 경우 간장, 일본 된장, 낫토, 발효유, 치즈, 발효 차 등에는 미량 존재하고 있는 것으로 알려져 있다. Ethyl carbamate는 섭취 후 체내에서 Vinyl carbamate로 대사 된 후 Epoxidation을 거쳐 DNA adduct를 형성하여 돌연변이성을 나타내는 것으로 알려져 세계보건기구(WHO)의 국제암연구기관(IARC)로부터 Group 2B의 발암성 물질로 지정되어 있다. 과일주스에 살균제로 이용되는 Diethyl dicarbonate가 암모니아와 반응하여 Etyl carbamate를 형성한다고 알려진 후, 1972년 미국에서는 Diethyl dicarbonate의 사용을 금지하였으며, FAO/WHO에서는 청량음료에서 Etyl carbamate의 농도를 제한하였다. 1985년 캐나다 보건기구에서는 알콜발효에 이용되는 효모의 영양분으로 요소를 첨가하여 발효시키는 포도주와 증류주에 고농도의 Etyl carbamate가 함유되어 있다는 것을 확인 한 후, 알코올 음료에 첨가하는 요소의 사용을 금지하고 알코올 음료에 대한 Etyl carbamate의

■ 目 次 ■

1. 서언
2. EC의 생성요인과 조건
3. 주류의 EC함유 실태
4. EC저감대책
5. 결언
6. 참고문헌

1) 장기보관에 의한 EC함유량의 경시 변화

6개월간 온실에서 보관하였던 결과, EC량은 청주에서 23종류중 21종류가 증가하고, 2종류가 감소하였다. 증가율의 평균치는 48%이었다. 중국주에서는 14종류중 8종류가 증가하고, 6종류가 감소하였다. 증가율의 평균치는 1%이었다. 버-번 위스키에서는 14종류중 4종류는 증감의 변화가 없었고, 5종류가 증가, 5종류가 감소하였다. 증가율의 평균치는 4%이었다. 이러한 결과는 청주의 EC는 유통과정이나 점포 보관시에도 증가하는 것을 시사하고 있다. 따

라서 청주는 장기보관을 피하고, 재고관리를 적절하게 행할 필요가 있다.

2) 빛의 영향에 의한 EC함유량의 증감

검사개시 때에는 14ppm이었던 청주의 EC량은 태양광 아래에 두었던 갈색병에서는 30ppm(개시시의 약 2배), 빛을 가장 잘 투과시키는 투명병에서는 개시전의 약 4배인 53ppm이 검출되었다. 또한, 담색 group은 농색 group보다 생성량이 많았다. 냉장고, 암소, 형광등하의 보관에서는 병의 색깔간의 생성량의 차이는

<표 1> 알코올 음료 중의 Ethyl Carbamate 검출상황

종류	검출수/검체수	검출률(%)	검출범위(ppb)	평균치(ppb)
청주	96/102(5)	94.1(9)	ND~367	65.3
일본산위스키	13/13	100	7~52	25.5
스카치위스키	13/13	100	17~79	40.8
버-번위스키	38/38(19)	100(50.0)	23~564	204.3
캐나다위스키	3/3	100	5~21	14.3
브랜드	10/11	90.9	ND~40	19.6
일본산와인	2/9	22.2	ND~13	9.5
수입와인	7/26	26.9	ND~32	15.3
중국한소홍주류	38/38(27)	100(71.1)	11~738	252.1
리큐르	1/4	25.0	ND~8	-
맥주	0/10	-	ND	-
소주	4/10	40.0	ND~19	12.0
매실주	8/8(3)	100(37.5)	16~146	85.0
보드카	3/11	27.3	ND~18	12.0
기타	2/4	50.0	ND~52	50.5
계	238/300(54)	79.3(18.0)		

평균치 : 검출검체수의 평균치를 표시하였음(ND : 5ppb 미만)

() : 캐나다의 규제치를 초과하는 것

거의 없었고, 증가량도 약 2배였다. 특히, 냉장고 보관에서는 모두 30ppm 미만이었다.

이러한 결과로부터 EC의 생성에서는 태양광이 영향을 준다고 생각되어진다. 빛이 투과하기 쉬운 담색계 병에서의 알콜음료의 보존에 있어서는 특히, 실외방치를 피하고, 포장하는 등 차광을 고려하는 것이 필요하다고 생각된다.

3) 가열에 의한 EC생성량의 변화

EC는 청주의 제조과정에 있어서 열을 가하는 것에 의하여 생성이 촉진되어지는 것으로 알려져 있다. 이러한 점으로부터 실험적으로 가열상태(80°C로 가열)로 하여 온실에서 자연 냉각하여 그 생성량을 측정한 경우 EC량은 14ppm부터 2배인 29ppm까지 증가하였다. 이러한 결과로부터 통상 행해지고 있는 가열에서 EC가 증가하는 것으로 추측되어진다.

3. 주류의 EC 함유 실태

다음은 일본, 미국, 영국에 있어 자국에서 유통되는 국산 및 수입 주류의 EC 함유 실태를 모니터링한 조사결과이다.

1) 일본의 조사결과

일본의 동경도 식품환경지도센터에서는 1990년 4월부터 1994년 3월까지 4개년 동안 자국산 주류와 수입주류 총 300종에 대한 EC 함유 실태를 모니터링 하였다. 맥주를 제외한 모든 주류에서 EC가 검출되었고(검출률 79.3%), 캐나다의 규제치를 초과한 품목은 중국주 71.1%, 버-번위스키 50.0%, 매실주 37.5%, 청주 4.9%였다. 그 중에서도 중국주와 버-번위스키에서 높은 수치를 보였다(각각 564ppb, 738ppb). <표1>

<표 2> 알코올 음료 중의 Ethyl Carbamate 평균 함유수준

종류	1987년	1991년	
		국산	수입
brandy(grape)	40	10	45
brandy(fruit)	1200	5	255
bourbon(etail)	150	70	55
rum	20	2	5
liqueur	100	10	25
scotch	50	-	55
sherry	130	10	40
port	60	23	26
grape wine	13	10	15
sake	300	55	60

*Scotch는 미국에서 제조되지 않음

〈표 3〉 위스키 중의 Ethyl Carbamate의 함유량 조사결과

위스키형태	샘플수	Ethyl Carbamate	Ethyl Carbamate	저장연수 : 샘플수		
		평균(ppb)	범위(ppb)	표시없음	10년미만	10년이상
Blended	107	18	ND~82	87	19	1
Imported	32	23	ND~104	25	4	3
Single Malt	66	50	10~239	15	8	43
Total	205	29	ND~239	128	31	47

ND = not detected, less than 10ppb

〈표 4〉 Scotch Whisky 중 Ethyl Carbamate의 연도별 조사 결과

조사연도	샘플수	Ethyl Carbamate 농도(ppb)	
		평균	범위
1990	6	53	21~72
1991	14	54	27~91
1992	13	45	21~74
1999	173	30	ND~239

ND = not detected, less than 10ppb

2) 미국의 조사결과

미국의 FDA와 ATF(Bureau of Alcohol, Tobacco and Firearms)는 합동으로 1987년과 1991년에 자국산 주류와 수입주류 총 1,200종에 대한 EC함유실태를 모니터링 하였다. 1897년 조사의 경우 브랜디의 평균 EC함유농도는 1,200ppb 청주류는 300ppb, 버-번위스키는 150ppb로서 상기 주류의 EC함량이 매우 높았다. 그러나 1991년의 조사의 경우에는 관련 주류업체의 EC 저감노력과 정부의 지도에 힘입어 평균수치로는 모두 캐나다의 규제수준이었다. 그러나 이 수치는 평균치이고, 범위가 나타나 있지 않으므로 과실브랜디와 버-번위스키, 청주류의 경우 일부 상품에서 여전히 캐나다의 규제치를 초과할 수 있는 개연성이 있

는 조사결과라고 할 수 있다.〈표 2〉

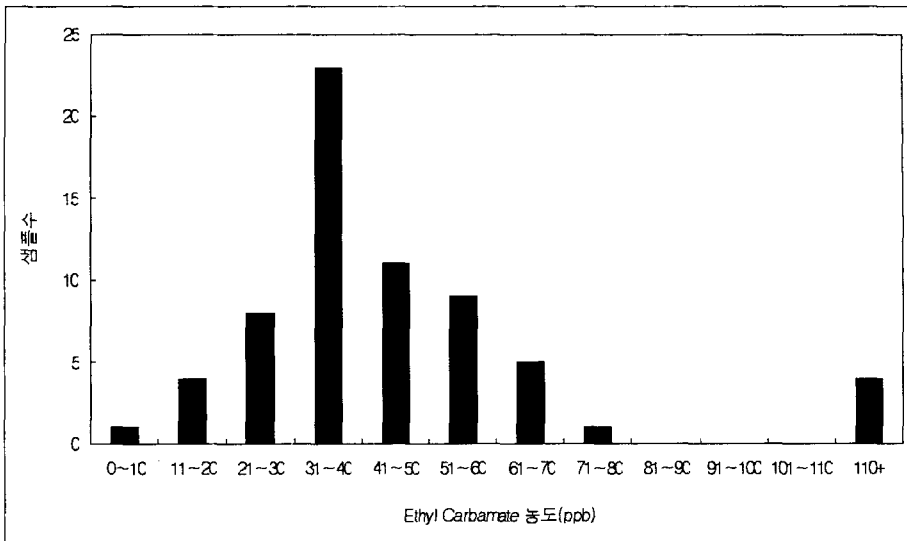
3) 영국의 조사결과

영국의 MAFF(Ministry of Agriculture, Food and Fishery)에서는 1990년, 1991년, 1992년, 1999년 각각 205 샘플의 위스키에 대해 EC함유실태를 모니터링 하였다. 1999년 조사의 경우 평균 함유량은 29ppb로서 과거의 조사의 경우보다 낮은 수치를 보였다. 그러나 범위를 보면 single malt whisky의 경우 최고 239ppb까지 검출되었다.〈표 3〉 〈표 4〉 〈그림 1〉

4. EC저감대책

EC는 주류의 제조시에 임의로 첨가하는 물

〈그림 1〉 맥아 위스키(Malt whisky) 중의 Ethyl Carbamate의 함유 수준



질이 아니고 효모에 의한 발효산물이 반응을 함으로써 만들어지는 천연물질이므로 EC의 생성조건에 대한 생화학적 대사경로와 화학적 반응을 이해하여야 한다. 그동안 EC를 줄이는 방법으로는 원료 처리시에 자연적으로 발생하는 요소의 양을 줄이는 방법과, 원료의 처리시나 발효시에 첨가하는 화학물질이 EC의 전구체가 되므로 이의 사용을 피하는 방법 그리고 효모를 유전자재조합방법에 의해 요소(urea)의 생성을 억제하는 방법 등이 있다. Saito 등은 청주제조시 쌀에 물을 배어들게 할 때에(steeeping) 물에 Lactic acid 또는 Citric acid 등의 유기산을 첨가하여서 요소의 생성을 줄일 수도 있다고 하였고 또한 쌀을 증자할 때에 압력을 0.6 atm 이상으로 하면 요소의 생성이 줄어들었다고 보고하였다. 포도주 제조시 발효주스에 함유된 아미노산의 함량도 요소의 생성에 영향을 미치는데 대표적인 반응으로는 아미노산인 Arginine이 Arginase에 의해 분해되어 Ornithine과 요소가 생성되는 것

이다. 이미 언급한 발효 효모에 따라서도 EC 전구체의 생성에 차이가 있으므로 적절한 발효 효모를 선택하는 것도 EC의 함량을 줄이는데 대단히 중요하다. Sake 효모에서 Arginase gene을 연속적으로 파괴시키는 유전자재조합방법에 의해서도 요소의 생성을 억제할 수 있다. 최근에는 일반적인 주류의 산성 조건에서 요소를 분해하는 효소(Acid urease)를 사용하여 이미 발효가 완료된 청주나 포도주에 있는 요소를 분해하는 방법도 활발히 연구가 되고 있다.

다음은 주류에 있어 EC의 저감방안에 대하여 미국 FDA와 공동연구를 하고 있는 University of California, Davis가 최근 발표한 권장 방안을 소개한다.

- 포도밭에서 과량의 질소비료 사용을 피해야함
- 토양의 질소 상태를 모니터 하여야함
- 포도의 질소 상태를 모니터 하여야함
- 토양의 질소 상태가 높은 경우, 겨울에 콩과 식물(Winter legumes)을 Cover crops으로서

- 이용하지 말아야함
- 질소 흡수에 있어서 재배품종과 특히 근경과 큰 차이가 있는지 확인해야함
 - 포도즙(juice)의 질소 상태를 모니터하여야함
 - 과량의 질소보충제를 첨가하지 말아야함
 - 질소보충제로 요소(urea)를 첨가하지 말아야함
 - 포도즙(juice)의 Arginine 수치가 1000 mg/L을 넘지 않도록 하여야함
 - 포도주 효모(Yeast strain)를 선택할 경우, 요소(urea)를 많이 생성하는 특성을 가지고 있는 균종은 피하여야함
 - 특성이 잘 알려진 Malo-lactic bacteria를 사용하여야함
 - 요소분해효소 처리(Urease preparation)로 EC 형성을 완전히 제거할 수 있는지 확인하여야함
 - 포도주의 알콜 강화(Fortification)가 효모의 요소배출 문제를 가중시킬 수 있는지 확인하여야함
 - 알콜 강화술(Fortification spirit)의 EC 수치를 모니터하여야함
 - 저장 및 운송되는 동안 포도주의 온도가 증가되지 않도록 하여야함

5. 결론

서언에서 언급한 바와 같이 EC는 강한 발암성물질로서 알콜발효 과정 중에 부산물로서 생성되는 유해물질이다. 주요 외국의 모니터링 결과를 보면 특히 포도주와 과실증류주, 위스키류, 청주류, 중국주(고량주류)의 경우 높은 함량의 EC를 함유하고 있다. 주류제조 선진국의 경우 관련당국과 협회를 중심으로 광범위한 모니터링을 실시하여, 저감대책을 강구하고 있다. 우리 나라의 경우 일부 관심 있는 학자

를 중심으로 주류를 포함한 발효식품에서 EC 함유실태에 대한 조사가 부분적으로 이루어지고 있으나 미미한 실정이다. 우리 나라 국민의 알콜섭취량은 세계적 수준으로서 주류에 함유되어 있는 EC에 대한 관리는 매우 시급하다고 판단된다. 이를 위해서 우리 나라의 경우에도 우선 대한주류공업협회나 공정한 정부 연구기관이 중심이 되어 국산 및 수입주류에 대한 EC함유실태를 광범위하게 모니터링 한 후 저감대책을 마련하고 필요시 관련 규격을 설정하여 국산주류의 품질향상을 제고하고 저급 수입주류의 차단을 통해 국민보건에 기여할 수 있다고 사료된다.

6. 참고문헌

- 1) 永田芳積 등, 알콜음료 중에 에틸 카바메이트(우레탄)의 위생학적 실태조사, 일본식품 위생연구, Vol. 45, No. 6, 69-75, 1995
- 2) 박승국, 발효음료의 Ethylcarbamate (Urethan)에 대해서, 식품과학과 산업, 25권 2호, 4-6, 1992
- 3) Fujinawa, S., G. Burns, P.D. La Teja, Application of acid urease to reduction of urea in commercial wines, Am. J. Enol. Vitic. 41, 350-354, 1990
- 4) Kitamoto, K., K. Oda, K. Gomi, K. Takahashi, Genetic engineering of a Sake yeast producing no urea by successive disruption of arginase, Appl. Envir. Microbiol. 57, 301-306, 1991
- 5) Ough, C.S. Ethylcarbamate in fermented beverages and foods. I. Naturally occurring ethylcarbamate. J. Agric. Food Chem. 24, 323-328, 1976
- 6) Ough, C.S. E.A. Crowell, B.R. Gutlove,

Carbamyl compound reactions with ethanol,
Am. J. Enol. Vitic. 39, 239-243, 1988a

- 7) Ough, C.S. E.A. Crowell, L.A. Mooney,
Formation of ethylcarbamate precursors
during grape juice(Chardonnay)
fermentation. I. Addition of amino acids,
urea and ammonia: Effects of fortification
on intracellular and extracellular precursors,
Am. J. Enol. Vitic. 39, 243-249, 1988b
- 8) Ough, C.S., D. Stevens, T. Sendovski, Z.
Huang, D. Am. Factors contributing to urea
formation in commercially fermented wines,
Am. J. Enol. Vitic. 41, 68-73, 1990

- 9) Ough, C.S., G. Trioli, Urea removal from
wine by an acid urease. Am. J. Enol. Vitic.
39, 303-307, 1988
- 10) Saito, K., S.I. Sato, H. Shimoi, M.
Tadenuma, K. Yoshizawa, Effect of
steeping and steaming condition on urea
content in Sake. J. Brew. Soc. Japan. 83,
145-149, 1988
- 11) Tannenbaum, A. Natl. Coner Inst.
Monograph, 14, 311-356, 1964
- 12) Yoshizawa, K., K. Takahashi, Utilization of
urease for urea decomposition in sake. J.
Brew. Soc. Japan, 83, 142-144, 1988

心曠則萬鍾如瓦缶，心隘則一髮似車輪。

마음이 넓으면 만종의 녹도 질항아리와 같고, 마음이 좁으면 한 개의
터럭도 수레바퀴와 같으니라.

- 채근담 -