

울산지역 유통 발효주의 잔류농약 및 중금속 실태조사

김희정* · 김경진 · 김민경 · 김금비 · 김수희 · 조영경 · 박주은 · 정소연 · 서원덕 · 최영선
울산보건환경연구원 농수산물검사소

Monitoring of Pesticide Residues and Heavy Metals in Fermented Liquor in Ulsan

Hee-Jung Kim*, Kyoung-Jin Kim, Min-Kyung Kim, Geum-Bi Kim, Su-Hee Kim, Young-Kyung Jo,
Ju-Eun Park, So-Yeon Jeong, Won-Dug Seo, Young-Sun Choi
*Agricultural and Fishery products Inspection Office,
Ulsan Metropolitan City Health and Environment Research Institute, Ulsan, Korea*

(Received April 17, 2024/Revised May 8, 2024/Accepted May 9, 2024)

ABSTRACT - In this study, we investigated in pesticide residues and heavy metals in fermented liquor products (wine, beer, makgeolli). Targeted analysis of 400 pesticide residues in the sample was performed using the quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe (QuEChERS) extraction method, followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry (MS/MS) and LC-MS/MS. The contents of heavy metals (Pb, Cd) were determined by ICP-MS using the microwave method. The mercury was measured using a mercury analyzer. From the analysis of 150 cases, 102 (68.0%) cases of fermented liquor were detected, and 35 pesticide residues (including metalaxyl, mandipropamid, azoxystrobin, and fenhexamid) were detected among the 400 pesticide residues tested. Pb, Cd, and Hg were tested in 150 samples. Lead was detected in 73 samples (48.7%), cadmium in 9 samples (6.0%), and mercury in 36 samples (24.0%). Exposure assessment was conducted to determine the safety of the detected pesticide residues and heavy metals. According to this assessment, the pesticide residues and heavy metals showed very low %ADI values (less than 1%).

Key words: Fermented liquor, Pesticide residues, Heavy metal

발효주는 과일이나 곡류 및 기타 원료에 들어있는 당분이나 전분을 곰팡이와 효모 작용으로 발효시켜 만든 술로¹⁾ 농산물을 가공하여 만드는 가공식품이다. 소비자의 기호가 다양해지고 고급화되면서 수입 맥주 시장 규모가 확대되며 여성 소비자층을 중심으로 와인을 선호하는 경향을 보이는 현상과²⁾ 더불어 코로나 19로 인한 환경의 변화로 집에서 음주를 즐기는 홈술, 혼술 문화가 확산됨에 따라 알코올 함량이 낮고 단맛이 높은 발효주의 소비량이 지속적으로 증가하고 있다^{3,4)}. 한국건강증진개발원의 2021년 음

주 실태조사 결과에 따르면 맥주는 47.5%에서 51.9%, 탁주는 3.5%에서 5.0%로 증가하였고 특히 와인은 0.8%에서 6.0%로 큰 증가 추세를 보였다고 밝혔다⁵⁾. 하지만 이러한 소비 증가에 반해 발효주의 잔류물질 연구는 아직까지 미흡한 실정이다.

우리나라는 농산물을 안전하게 섭취할 수 있도록 농약 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)과 농약안전사용기준을 설정 및 관리하여 농약의 사용 방법과 사용량을 엄격하게 규제하고 있으나 가공식품의 경우 인삼제품, 녹차, 건조 농산물 등에 제한적으로 개별기준이 설정되어 있고 개별기준이 설정되어 있지 않는 경우 원료함량과 수분함량을 고려한 원료의 기준을 적용하고 있는 실정이다⁶⁾. 하지만 원료 농산물에 재배 중 뿌려진 농약은 농약 성분의 이화학적 특성, 제형, 작물의 형태 등 다양한 요인으로 인해 작물에 흡수, 이행되어 잔류하며⁷⁾ 잔류된 농약은 조리, 세척, 열분해와 같은 가공 과정에서 감소하거나 건포도,

*Correspondence to: Hee-Jung Kim, Agricultural and Fishery products Inspection Office, Ulsan Metropolitan City Health and Environment Research Institute, Ulsan 44642, Korea
Tel: +82-52-229-6206, Fax: +82-52-229-6209
E-mail: hee0819@korea.kr

Copyright © The Korean Society of Food Hygiene and Safety. All rights reserved. The Journal of Food Hygiene and Safety is an Open-Access journal distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

소스와 같이 건조나 농축 과정을 통해 2-6배 이상 원료보다 높게 잔류되기도 한다⁸⁻¹⁷). 또한 식품의 중금속 오염은 식품의 수확, 가공, 포장 등의 과정에서 우발적으로 일어나기도 하며 오염된 물과 토양 또는 대기오염이 심한 지역에서 재배되는 농작물에서 일어날 수도 있다¹⁸). 이러한 오염된 재료로 가공하여 제품을 만들게 되면 가공된 완제품에도 잔류물질들이 존재할 가능성이 있어 우리가 인식하지 못한 채 지속적으로 섭취하게 될 가능성이 높다.

미국 식품의약국(U.S. Food and Drug Administration, FDA)에서는 농산물뿐만 아니라, 가공식품에 대한 모니터링을 실시한 보고서를 매해 공개하여 유통 식품에 대한 안전성을 관리하고 있다¹⁹). 국내에서도 가공식품의 잔류물질 안전성에 대한 관심이 높아지고 있으나 발효주에 대한 연구는 아직까지 미비하다. 소비자 보호 관점에서 미가공 농산물에 잔류물질 있다는 사실뿐만 아니라 가공품에도 잔류물질이 있다는 사실을 아는 것은 중요하며 이러한 정보는 정교한 식이노출 관리에도 필요하다²⁰). 이에 본 연구에서는 유통 발효주의 잔류농약 및 중금속의 실태조사를 실시하여 가공식품의 잔류물질에 대한 인식 제고 및 안전성 관리의 기초자료를 제공하고자 하였다.

Materials and Methods

분석시료

2023년 2월부터 10월까지 대형마트 및 할인점 등 울산 지역에서 유통되고 있는 발효주를 식품공전상의 식품 유형에 따라 과실주(와인) 60건, 맥주 60건, 탁주(막걸리) 30건으로 분류하여 총 150건을 수거 후 분석하였다.

표준물질 및 시약

잔류농약 Gas chromatography (GC) 203종, Liquid chromatography (LC) 197종과 중금속 납, 카드뮴, 수은 3종을 분석하였고 Accustandard (AccuStandard Inc, New Haven, CT, USA) 표준품을 사용하였다. 잔류농약 분석에 사용된 시약은 acetonitrile (Merck, Darmstadt, Germany)과 methanol (Merck)로 표준원액을 희석하여 0.001-0.1 mg/L 농도의 표준용액으로 사용하였다. 추출 및 정제에는 CHROMAtific (Heidenrod, Germany)사의 QuEChERS Extraction salts와 PSA-MIX-5EN을 사용하였다. 중금속 분석에 사용한 시약은 nitric acid 60% (Junsei Chemical Co, Tokyo, Japan)와 L-cysteine (Nacalai tesque, Kyoto, Japan), Milli-Q Direct water purification system (Merck, Darmstadt, Germany)에 의해 18.2 MΩ 수준으로 정제된 증류수를 사용하였다.

분석기기 및 조건

잔류농약 분석을 위한 GC-MS/MS (7890B, 7010B,

Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), LC-MS/MS (TQ-XS, Waters, Milford, MA, USA)를 이용하였으며 분석 조건은 Table 1, 2와 같다. 납과 카드뮴의 분석은 ICP-MS (7900, Agilent Technologies)를 이용하였고 수은 분석에는 MA-3000 (NIC, Osaka, Japan)를 사용하였으며 기기

Table 1. The operating condition of GC-MS/MS

GC-MS/MS	
Inlet temp.	260°C
Column	HP-5MS U1 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)
Oven temp.	60°C (0 min) → 20°C/min → 180°C → 5°C/min → 300°C (1 min)
Detector temp.	260°C (Interface temp.)
Flow rate	Carrier gas (He) 1.2 mL/min
Split mode	Splitless
Injection volume	1 μL

Table 2. The operating condition of LC-MS/MS

LC-MS/MS			
Column	CORTECS® UPLC® C18+, 2.1×100 mm I.d., 1.6 μm		
Mobile phase	A : 0.1% Formic Acid, 5mM Ammonium formate in D.W B : 0.1% Formic Acid, 5mM Ammonium formate in methanol		
	Time (min)	A (%)	B (%)
Gradient	Initial	95	5
	0.65	95	5
	2	60	40
	8	30	70
	11	20	80
	13	0	100
	15	0	100
	17	95	5
Flow rate	0.3 mL/min		
Injection volume	2 μL		

Table 3. The operating condition of ICP-MS

ICP-MS	
Parameters	Value
RF power (W)	1550
Ar gas flow (L/min)	carrier 0.8, make-up 0.44
He gas flow (L/min)	cell 6.8
Detector	EM
Analytes and measurement mode	HE mode

Table 4. The operating condition of mercury analyzer

Mercury analyzer		
Parameters		Value
Wave length (nm)		253.7
Drying	temp. (°C)	150
	time (s)	60
1st decomposition	temp. (°C)	180
	time (s)	120
2nd decomposition	temp. (°C)	850
	time (s)	120
Measure time (s)		30

의 조건은 Table 3, 4와 같다. 중금속 전처리는 질소농축기(Biotage, Uppsala, Sweden)와 Microwave (Milestone Srl, Sorisole, Italy)를 사용하였다.

잔류농약 분석방법

잔류농약 분석을 위한 시료의 추출은 식품공전의 7.1.2.2 다성분 시험법-제2법에 따라 추출하였다²¹⁾. 시료 10 g을 50 mL 원심분리관에 넣어 아세트니트릴 10 mL를 가한 뒤 1분간 강하게 흔들어서 섞고 QuEChERS Extraction salts (4 g MgSO₄, 1 g NaCl, 1 g Na₃Citrate, 0.5 g Na₂HCitrate)을 넣어 1분간 흔든 후 4°C, 4000 ×g에서 10분간 원심분리하였다. 상층액 1 mL를 취해 QuEChERS PSA-MIX-5EN (25 mg PSA, 2.5 mg GCB, 150 mg MgSO₄)이 담긴 2 mL 원심분리관에 넣어 30초간 강하게 흔들어서 혼합하고 4°C, 4000 ×g에서 10분간 원심분리하여 PTEE syringe filter (Agela Technology, Torrance, Ca, USA)로 여과한 후 시험용액으로 하였다.

중금속 분석방법

납과 카드뮴 중금속 분석 전처리는 식품공전 9.1.2 납 시험법에 따라 추출하였다²¹⁾. 시료 약 3 g을 질소농축기에서 농축시킨 후 60% 질산 4 mL과 증류수 1 mL를 넣어 시료를 용해하였다. 용해한 시료는 Microwave를 이용하여 분해하고 증류수 50 mL로 정용하여 시험용액으로 사용하였다. 수은 중금속 분석 전처리는 식품공전 9.1.6 수은 시험법²¹⁾에 따라 원자흡광광도법(금아말감법)을 이용하였으며 시료 0.1 mL을 도가니에 고르게 퍼고 수은분석기를 이용하여 측정하였다.

유효성검증

본 연구의 시험법 검증은 국제식품규격위원회(CODEX) 가이드라인의 잔류농약 분석 기준²²⁾, 국내 ‘식품·의약품 분야 시험·검사기관 품질관리를 위한 시험방법의 유효성 확인 및 검증 안내서²³⁾’, ‘식품 등 시험법 마련 표준절차에

관한 가이드라인²⁴⁾’에 따라 확인하였다.

선택성(selectivity)은 혼합표준용액과 발효주 무처리 시료, 표준용액을 첨가한 발효주 무처리 시료의 크로마토그램, retention time (RT) 및 질량 대 전하비 등을 비교하여 확인하였다. 회수율(recovery)은 잔류농약과 중금속이 검출되지 않은 발효주를 시료로 하여 matrix-matched calibration을 작성 후 미검출 시료에 혼합표준용액을 0.005-0.01 mg/kg 수준으로 처리하여 5회 이상 반복 측정하였다. 검량선의 직선성(linearity)은 표준검량선의 결정계수(coefficient of determination, R²)로 확인하였고 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 아래의 산출 방법에 따라 구하였다.

$$\text{LOD} = 3.3 \times (\sigma/S)$$

$$\text{LOQ} = 10 \times (\sigma/S)$$

σ = The standard deviation of response

S = The slope of the calibration curve

노출량조사

발효주에서 검출된 잔류농약의 인체노출량은 한국 일일 섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)²⁵⁾을 이용한 %ADI를 산출하였으며 검출된 중금속의 인체노출량은 FAO/WHO 합동 식품 첨가물 전문위원회(Joint Expert Committee on Food Additives, JECFA)에서 제시한 잠정주간섭취허용량(provisional tolerable weekly intake, PTWI)과 잠정월간섭취허용량(provisional tolerable monthly intake, PTMI)²⁶⁾을 이용하여 납과 수은은 %PTWI, 카드뮴은 %PTMI를 산출하였다. 중금속 중 납의 PTWI는 2010년 철회된 후 현재 별도로 정해지지 않았기에 이번 위해성 평가에서는 철회되기 이전의 PTWI를 사용하였다.

Results and Discussion

분석법 검증

분석시료에서 잔류농약 35종과 중금속 3종이 검출되었으며 검출된 성분에 대해 실시한 직선성, 검출한계(LOD), 정량한계(LOQ)의 결과는 Table 5와 같다. 검량선의 결정계수(R²)는 0.990-1.000으로 나타났으며 평균 회수율은 63.6-120.0%, 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)는 0.70-9.91%를 나타내었다. 따라서 국제식품규격위원회 가이드라인의 잔류농약분석 기준 및 식품의약품안전평가원의 식품 등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인에서 제시한 조건에 부합하여 유효한 분석법임을 확인할 수 있었다.

잔류농약 분석 결과

대형유통점과 소매점에서 유통되고 있는 발효주 총 150

Table 5. LOD, LOQ, recovery, and linearity of detected pesticides and heavy metals

Compound	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Concentration (mg/kg)	Recovery (%)±RSD	R ²
Boscalid	0.00098	0.00297	0.005	110.3±9.91	0.998
Cyprodinil	0.00010	0.00032	0.010	77.7±2.64	0.999
Fenitrothion	0.00016	0.00048	0.010	65.9±4.40	0.998
Fluopyram	0.00018	0.00053	0.010	66.6±5.61	0.995
Isoprothiolane	0.00002	0.00005	0.010	96.7±3.51	0.997
Metalaxyl	0.00016	0.00048	0.010	84.0±3.31	0.998
Myclobutanil	0.00014	0.00042	0.010	89.8±7.39	0.997
Piperonyl butoxide	0.00028	0.00085	0.010	99.6±4.39	0.996
Propiconazole	0.00007	0.00022	0.010	80.1±6.03	0.998
Pyrimethanil	0.00039	0.00119	0.010	88.8±4.07	0.998
Tebuconazole	0.00010	0.00031	0.010	115.9±4.25	0.998
Acetamiprid	0.00027	0.00082	0.005	94.8±4.71	0.999
Ametoctradin	0.00009	0.00028	0.005	63.6±1.26	0.999
Azoxystrobin	0.00024	0.00072	0.005	97.0±5.05	0.995
Carbendazim	0.00033	0.00100	0.005	75.3±3.50	1.000
Chlorantraniliprole	0.00033	0.00099	0.005	83.0±5.25	0.999
Clofentezine	0.00025	0.00075	0.005	86.0±4.88	0.996
Fenhexamid	0.00015	0.00047	0.005	87.3±5.84	0.994
Ferimzone (E)	0.00010	0.00031	0.005	93.0±4.69	0.999
Ferimzone (Z)	0.00021	0.00065	0.005	120.0±5.06	0.996
Fludioxonil	0.00009	0.00027	0.005	95.8±4.36	0.999
Fluopicolide	0.00019	0.00057	0.005	99.5±5.20	0.994
Flutriafol	0.00002	0.00007	0.005	98.3±4.25	0.990
Imazalil	0.00022	0.00068	0.005	102.0±4.80	0.990
Imidacloprid	0.00006	0.00018	0.005	93.3±4.54	0.995
Iprovalicarb	0.00004	0.00012	0.005	98.8±3.64	0.996
Mandipropamid	0.00022	0.00067	0.005	106.5±4.48	0.994
Methoxyfenozide	0.00016	0.00049	0.005	96.5±3.55	0.995
Metrafenone	0.00024	0.00073	0.005	96.3±5.03	0.999
Sulfoxaflor	0.00002	0.00005	0.005	96.8±3.99	0.995
Tebufenozide	0.00018	0.00054	0.005	99.5±4.79	0.994
Thiabendazole	0.00031	0.00095	0.005	71.8±4.92	0.995
Thiacloprid	0.00022	0.00066	0.005	96.3±4.70	0.995
Thiamethoxam	0.00016	0.00048	0.005	93.5±4.87	0.996
Tricyclazole	0.00015	0.00046	0.005	79.3±4.88	0.996
Valifenalate	0.00017	0.00052	0.005	92.8±4.69	0.994
Pb	0.00006	0.00018	0.008	94.7±1.01	0.999
Cd	0.00002	0.00007	0.008	85.3±2.80	1.000
Hg	0.00016	0.00048	0.010	95.9±0.70	0.999

건을 분석한 결과, 102건(68%)의 발효주에서 35종의 농약 항목이 검출되었으며 검출 범위는 0.0008-0.1036 mg/kg이었다(Table 6). 35종의 항목 중 주로 검출된 농약은 mandipropamid (38회), metalaxyl (24회), azoxystrobin (17

회), fenhexamid (17회)였다. 농약 용도별로는 살균제 24종(68.6%), 살충제 11종(31.4%)이 검출되어 살균제가 가장 많이 검출된 것으로 나타났다. 검출된 농약 중 살균제 imazalil, thiabendazole과 살충제 tebufenozide, piperonyl

Table 6. Analysis results of detected pesticides in fermented liquor

Ingredient	No. of samples	Pesticide	No. of detected samples	Range of conc. (mg/kg)	Average of conc. (mg/kg)	MRL of RAC ¹⁾ (mg/kg)		
						Barley	Wheat	Hop
Grape (wine)	60	Metalaxyl	24	0.0017-0.0211	0.0055		1.0	
		Fenhexamid	17	0.0014-0.1036	0.0135		3.0	
		Methoxyfenozide	15	0.0011-0.0533	0.0122		2.0	
		Fluopicolide	14	0.0013-0.0129	0.0054		1.5	
		Tebuconazole	14	0.0012-0.0070	0.0030		5.0	
		Azoxystrobin	10	0.0011-0.0078	0.0030		3.0	
		Fluopyram	10	0.0010-0.0103	0.0054		5.0	
		Imidacloprid	9	0.0014-0.0242	0.0056		1.0	
		Ametoctradin	8	0.0016-0.0062	0.0039		5.0	
		Chlorantraniliprole	7	0.0015-0.0157	0.0045		2.0	
		Flutriafol	7	0.0017-0.0137	0.0046		5.0	
		Mandipropamid	7	0.0013-0.0050	0.0026		5.0	
		Acetamiprid	6	0.0009-0.0049	0.0025		1.0	
		Fludioxonil	6	0.0019-0.0130	0.0035		5.0	
		Iprovalicarb	6	0.0012-0.0095	0.0036		2.0	
		Carbendazim	4	0.0017-0.0040	0.0026		3.0	
		Cyprodinil	4	0.0025-0.0060	0.0041		5.0	
		Metrafenone	4	0.0038-0.0119	0.0059		5.0	
		Pyrimethanil	3	0.0014-0.0141	0.0069		5.0	
		Valifenalate	3	0.0013-0.0023	0.0017		2.0	
Sulfoxaflor	2	0.0017-0.0031	0.0024		2.0			
Tebuconazole	2	0.0012-0.0017	0.0015		-			
Boscalid	1	0.0043	0.0043		5.0			
Clofentezine	1	0.0026	0.0026		1.0			
Myclobutanil	1	0.0020	0.0020		2.0			
Thiamethoxam	1	0.0013	0.0013		1.0			
Barley, wheat, hop (beer)	60	Mandipropamid	31	0.0015-0.0176	0.0043	-	-	90
		Metrafenone	10	0.0010-0.0038	0.0019	-	-	70
		Azoxystrobin	7	0.0012-0.0035	0.0024	1.5	0.2	30
		Chlorantraniliprole	5	0.0011-0.0101	0.0059	0.05	-	40
		Ametoctradin	2	0.0009-0.0015	0.0012	-	-	100
		Tebuconazole	2	0.0023-0.0027	0.0025	0.3	0.05	40
		Imazalil	1	0.0044	0.0044	-	-	-
		Piperonyl butoxide	1	0.0043	0.0043	20	20	-
Thiabendazole	1	0.0015	0.0015	-	-	-		
Rice (makgeolli)	30	Tricyclazole	8	0.0009-0.0049	0.0026		0.7	
		Isoprothiolane	2	0.0030-0.0053	0.0042		2.0	
		Thiacloprid	2	0.0008-0.0012	0.0010		0.1	
		Fenitrothion	1	0.0021	0.0022		0.2	
		Ferimzone	1	0.0020	0.0020		2.0	
		Piperonyl butoxide	1	0.0039	0.0039		-	
		Propiconazole	1	0.0024	0.0024		0.7	

¹⁾Maximum residue limits of raw agricultural commodities.

butoxide는 원료 농산물의 기준이 없는 농약이었다. 검출된 잔류농약은 식품의약품안전처에서 고시한 원료 농산물의 농약잔류허용기준에 따라 평가하였으며, 기준이 설정되지 않은 농약 성분은 positive list system (PLS)기준에 따라 0.01 mg/kg을 적용하였을 때 기준을 초과한 항목은 없었다.

발효주 종류별로 비교하면 와인이 60건의 검사 중 54건(90%)으로 가장 많은 잔류농약이 검출되었으며 맥주는 60건 중 37건(61.7%), 막걸리는 30건 중 11건(36.7%)이 검출되었다. 와인은 26종이 검출되었으며 그 중 metalaxyl (24회) 0.0017-0.0211 mg/kg, fenhexamid (17회) 0.0014-0.1036 mg/kg가 많이 검출되었는데 Dana 등²⁷⁾ 연구에서 12개의 와인을 검사하여 검출된 metalaxyl (8회) 0.001-0.069 mg/kg보다는 다소 낮았으나 fenhexamid (11회) 0.003-0.086 mg/kg는 유사하게 나타났다. 맥주는 9종이 검출되었으며 그 중 mandipropamid (31회)가 가장 많이 검출되었고, 막걸리는 7종의 농약이 검출되었으며 tricyclazole (8회)이 가장 많은 횟수로 검출되었다.

와인에서 가장 많은 잔류농약 검출 건수와 검출 농약 수를 보였는데 이러한 결과는 막걸리, 맥주와 달리 포도 수확 후 세척 과정 없이 술을 제조하는 가공 과정과²⁸⁾ 연관된 것으로 판단된다. Kaushik 등²⁹⁾은 포도에서 와인으로 농약 잔류물이 이동하는 것은 와인의 제조공정 기술과 잔류물의 용해도, pKow(분배계수)와 같은 물리학적 특성에 따른다고 보고했으며 Kim 등³⁰⁾은 잔류농약은 수돗물 세척 과정에서 약 48%가 소실된다고 보고하였다. 농약의 대사산물은 보통 아민기나 하이드록시기를 갖는 수용성이기 때문에 물에 의해 녹을 가능성이 크므로^{31,32)} 가공식품 제조 과정 중 원료 농산물의 세척 여부가 와인의 잔류농약 검출에 영향을 미치는 것으로 보여진다.

중금속 분석결과

발효주 150건에 대한 납, 카드뮴, 수은 3종을 측정된 중금속 함량분포도는 Table 7과 같다. 150건의 발효주 중 중금속 종류별로 검출률을 보면 납 73건(48.7%), 카드뮴은

9건(6.0%), 수은은 36건(24.0%)을 나타내었다.

납의 품목별 검출은 와인 60건 중 57건(95%), 맥주 60건 중 7건(11.7%), 막걸리 30건 중 9건(30%)으로 대부분의 와인에서 납이 검출되는 것으로 나타났다. 검출 범위는 와인 0.0026-0.0349 mg/kg, 맥주 0.0033-0.0139 mg/kg, 막걸리 0.0026-0.0084 mg/kg로 나타났다. 와인의 검출량은 식품의약품안전처에서 설정된 포도주 기준 0.2 mg/kg에 모두 부합하였다. 주류별 평균 납 함량은 와인 0.0116 mg/kg, 맥주 0.0062 mg/kg, 막걸리 0.0045 mg/kg으로 No 등³³⁾이 보고한 과실주 0.0130 mg/kg, 맥주 0.0095 mg/kg, 탁주 0.0066 mg/kg의 납 검출량과 유사한 수준으로 나타났다.

카드뮴의 품목별 검출은 막걸리가 30건 중 7건(23.3%)으로 가장 높았고 와인과 맥주는 1건씩(1.7%) 검출되었다. 검출 범위는 와인 0.0052 mg/kg, 맥주 0.0099 mg/kg, 막걸리 0.0040-0.0119 mg/kg였으며 막걸리의 평균 검출량은 0.0064 mg/kg이었다.

수은의 품목별 검출은 와인은 60건 중 12건(20.0%), 맥주는 60건 중 11건(18.3%), 막걸리는 30건 중 13건(43.3%)이 검출되었다. 품목별 검출 범위는 와인 0.0001-0.0022 mg/kg, 맥주 0.0002-0.0004 mg/kg, 막걸리 0.0001-0.0010 mg/kg였으며 평균 검출량은 와인 0.0005 mg/kg, 맥주 0.0003 mg/kg, 막걸리 0.0003 mg/kg였다.

발효주에서 검출된 카드뮴 9건 중 7건(77.8%)과 수은 36건 중 13건(36.1%)이 막걸리에서 검출되었다. Kim 등¹⁸⁾의 연구에 의하면 쌀의 평균 카드뮴 검출량이 0.0210 mg/kg으로 다른 식물성 식품보다 상대적으로 높게 나타났으며 Choi 등³⁴⁾의 연구에서도 보리 평균 수은 검출량 0.0005 mg/kg, 포도 평균 수은 검출량 0.0001 mg/kg인 반면 쌀은 0.0040 mg/kg을 나타냈다. 따라서 쌀에서 상대적으로 많은 카드뮴과 수은 함량을 나타내어 다른 발효주에 비해 막걸리에서 높은 검출률을 나타낸 것으로 판단된다.

검출 항목의 노출량조사

본 연구 결과로 검출된 35종의 농약과 중금속 납, 카드뮴, 수은의 평균 검출량에 포도주섭취량 1.61 g/day, 맥주

Table 7. Analysis results of heavy metals (Pb, Cd and Hg) in fermented liquor

Sample	Pb		Cd		Hg	
	No. of detected samples	Concentration (mg/kg)	No. of detected samples	Concentration (mg/kg)	No. of detected samples	Concentration (mg/kg)
Wine	57	0.0116 (0.0026-0.0349) ¹⁾	1	0.0052	12	0.0005 (0.0001-0.0022)
Beer	7	0.0062 (0.0033-0.0139)	1	0.0099	11	0.0003 (0.0002-0.0004)
Makgeolli	9	0.0045 (0.0026-0.0084)	7	0.0064 (0.0040-0.0119)	13	0.0003 (0.0001-0.0010)

¹⁾ Range of detected heavy metal.

Table 8. Exposure assessment of residual pesticides in fermented liquor

Sample	Pesticide	Mean con. (mg/kg)	ADI ¹⁾ (mg/kg b.w./day)	EDI ²⁾ (mg/day)	MPI ³⁾ (mg/person/day)	%ADI ⁴⁾	%MPI ⁵⁾
Wine	Acetamiprid	0.0025	0.071	4.0E-06	4.73	0.0056	0.0001
	Ametoctradin	0.0039	8.48	6.3E-06	564.34	0.0001	0.0000
	Azoxystrobin	0.0030	0.2	4.8E-06	13.31	0.0024	0.0000
	Boscalid	0.0043	0.04	7.0E-06	2.66	0.0174	0.0003
	Carbendazim	0.0026	0.03	4.1E-06	2.00	0.0137	0.0002
	Chlorantraniliprole	0.0045	2	7.3E-06	133.10	0.0004	0.0000
	Clofentezine	0.0026	0.02	4.2E-06	1.33	0.0209	0.0003
	Cyprodinil	0.0041	0.03	6.5E-06	2.00	0.0218	0.0003
	Fenhexamid	0.0135	0.2	2.2E-05	13.31	0.0108	0.0002
	Fludioxonil	0.0035	0.4	5.7E-06	26.62	0.0014	0.0000
	Fluopicolide	0.0054	0.079	8.7E-06	5.26	0.0110	0.0002
	Fluopyram	0.0054	0.01	8.7E-06	0.67	0.0874	0.0013
	Flutriafol	0.0046	0.011	7.5E-06	0.73	0.0678	0.0010
	Imidacloprid	0.0056	0.06	9.0E-06	3.99	0.0151	0.0002
	Iprovalicarb	0.0036	0.026	5.8E-06	1.73	0.0223	0.0003
	Mandipropamid	0.0026	0.05	4.2E-06	3.33	0.0084	0.0001
	Metalaxyl	0.0055	0.08	8.8E-06	5.32	0.0110	0.0002
	Methoxyfenozide	0.0122	0.1	2.0E-05	6.66	0.0196	0.0003
	Metrafenone	0.0059	0.25	9.5E-06	16.64	0.0038	0.0001
	Myclobutanil	0.0020	0.03	3.2E-06	2.00	0.0105	0.0002
	Pyrimethanil	0.0069	0.2	1.1E-05	13.31	0.0056	0.0001
	Sulfoxaflor	0.0024	0.05	3.9E-06	3.33	0.0077	0.0001
	Tebuconazole	0.0030	0.03	4.9E-06	2.00	0.0163	0.0002
	Tebufenozide	0.0015	0.02	2.4E-06	1.33	0.0121	0.0002
	Thiamethoxam	0.0013	0.08	2.1E-06	5.32	0.0026	0.0000
Valifenalate	0.0017	0.07	2.7E-06	4.66	0.0038	0.0001	
Beer	Ametoctradin	0.0012	8.48	5.1E-05	564.34	0.0006	0.0000
	Azoxystrobin	0.0024	0.2	1.0E-04	13.31	0.0515	0.0008
	Chlorantraniliprole	0.0059	2	2.5E-04	133.10	0.0126	0.0002
	Imazalil	0.0044	0.03	1.9E-04	2.00	0.6274	0.0094
	Mandipropamid	0.0043	0.05	1.9E-04	3.33	0.3713	0.0056
	Metrafenone	0.0019	0.25	8.0E-05	16.64	0.0322	0.0005
	Piperonyl butoxide	0.0043	0.2	1.9E-04	13.31	0.0928	0.0014
Makgeolli	Tebuconazole	0.0025	0.03	1.1E-04	2.00	0.3536	0.0053
	Thiabendazole	0.0015	0.1	6.4E-05	6.66	0.0642	0.0010
	Fenitrothion	0.0021	0.005	1.6E-05	0.33	0.3256	0.0049
	Ferimzone	0.0020	0.019	1.5E-05	1.26	0.0799	0.0012
	Isoprothiolane	0.0042	0.1	3.1E-05	6.66	0.0315	0.0005
	Piperonyl butoxide	0.0039	0.2	3.0E-05	13.31	0.0148	0.0002
	Propiconazole	0.0024	0.07	1.8E-05	4.66	0.0260	0.0004
Thiacloprid	0.0010	0.01	7.6E-06	0.67	0.0759	0.0011	
Tricyclazole	0.0026	0.05	1.9E-05	3.33	0.0387	0.0006	

¹⁾Acceptable daily intake.²⁾Estimated daily intake=residual mean concentration (mg/kg)×daily food intake (g/day)/1000.³⁾Maximum permissible intake=ADI×66.55 kg.⁴⁾%ADI=(EDI/ADI)×100.⁵⁾%MPI=(EDI/MPI)×100.

Table 9. Exposure assessment of heavy metals (Pb, Cd, Hg) in fermented liquor

Heavy metal	Sample	Mean con. (µg/g)	Daily intake ¹⁾ (µg/day)	weekly intake ²⁾ (µg/kg b.w/week)	PTWI (µg/kg b.w/week)	%PTWI ³⁾	Monthly intake ⁴⁾ (µg/kg b.w/month)	PTMI (µg/kg b.w/month)	%PTMI ⁵⁾
Pb	wine	0.0116	0.0187	0.0020	25	0.0079	-	-	-
	beer	0.0062	0.2652	0.0279	25	0.1116	-	-	-
	makgeolli	0.0045	0.0342	0.0036	25	0.0144	-	-	-
Hg	wine	0.0005	0.0008	0.0001	4	0.0021	-	-	-
	beer	0.0003	0.0128	0.0013	4	0.0337	-	-	-
	makgeolli	0.0003	0.0023	0.0002	4	0.0060	-	-	-
Cd	wine	0.0052	0.0084	-	-	-	0.0038	25	0.0151
	beer	0.0099	0.4235	-	-	-	0.1909	25	0.7637
	makgeolli	0.0064	0.0486	-	-	-	0.0219	25	0.0876

¹⁾Daily intake=mean concentration (µg/g)×daily food intake (g/day).

²⁾Weekly intake=(daily intake×7)/66.55 kg.

³⁾%PTWI=(weekly intake×PTWI)×100.

⁴⁾Monthly intake=(daily intake×30)/66.55 kg.

⁵⁾%PTMI=(monthly intake×PTMI)×100.

섭취량 42.78 g/day, 막걸리 섭취량 7.59 g/day³⁵⁾과 국민 평균체중 66.55 kg³⁶⁾을 적용하여 인체 노출량을 조사하였다.

잔류농약 인체노출량은 Table 8과 같다. 가장 높은 위해성을 나타낸 항목은, 와인은 fluopyram 0.0874%, 맥주는 imazalil 0.6274%, 막걸리는 fenitrothion 0.3256%이었다. fluopyram, imazalil, fenitrothion에서 상대적으로 높은 수치가 나타난 이유는 해당 농약의 일일섭취허용량(ADI)값이 상대적으로 낮아 나타난 결과로 보여진다. 하지만 모두 1% 미만으로 매우 낮은 수준의 %ADI값을 나타내어 검출된 잔류농약 성분들의 섭취 수준은 안전하다고 판단된다.

중금속 인체노출량은 Table 9에서와 같이 나타났다. No 등³³⁾의 연구에서 낱, 수은의 노출량이 탁주가 0.033%, 0.036%, 맥주는 0.206%, 0.066%, 과일주는 0.004%, 0.001%로 나타난 결과와 비교하면 막걸리 0.014%, 0.006%, 맥주 0.112%, 0.034%, 와인 0.008%, 0.002%으로 기존 연구결과 보다 낮거나 유사한 것으로 확인되었다. 따라서 낱과 카드뮴, 수은의 PTWI, PTMI 대비 모두 1% 미만의 매우 낮은 수준을 나타내어 발효주 섭취를 통한 중금속 노출량은 낮은 것으로 확인됐다.

국문요약

발효주의 잔류물질 실태조사를 위해 울산지역에서 유통되는 발효주 150건을 수거하여 잔류농약 400종과 중금속 낱, 카드뮴, 수은을 분석하였다. 잔류농약 분석 결과, 102건(68%)의 검출을 나타냈으며 검출된 농약 종류는 35종으로 그 중 원료 농산물의 기준이 없는 농약은 4종이 검출되었다. 발효주 종류별로 비교하면 와인이 60건의 검사 중 54건(90%)으로 가장 많은 잔류농약이 검출되었고 맥주는 60건 중 37건(61.7%), 막걸리는 30건 중 11건(36.7%)이 검출되었다. 발효주에 대한 중금속 분석 결과는 낱 73건(48.7%), 카드뮴은 9건(6.0%), 수은은 36건(24.0%)을 나타내었다. 낱은 73건의 검출 중 와인이 57건(78.1%)을 차지해 가장 높은 검출을 나타내었고 카드뮴과 수은은 검출된 9건, 36건 중 막걸리가 7건(77.8%), 13건(36.1%)으로 가장 많이 검출되었다. 각 품목에서 검출된 잔류농약 및 중금속 항목에 대해 인체노출량 평가결과는 모두 1% 미만으로 안전한 것으로 나타났다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Young-Sun Choi <https://orcid.org/0009-0006-7192-9388>
Won-Dug Seo <https://orcid.org/0009-0007-4739-7171>

Kyoung-Jin Kim <https://orcid.org/0009-0006-8362-7870>
 Min-Kyung Kim <https://orcid.org/0009-0009-3120-4333>
 Geum-Bi Kim <https://orcid.org/0009-0001-4317-2561>
 Su-Hee Kim <https://orcid.org/0000-0002-3003-5103>
 Young-Kyung Jo <https://orcid.org/0009-0006-9122-2494>
 Hee-Jung Kim <https://orcid.org/0000-0001-6721-401X>
 Ju-Eun Park <https://orcid.org/0009-0002-6943-0423>
 So-Yeon Jeong <https://orcid.org/0009-0005-0373-9331>

References

1. Korea Alcohol and Liquor Industry Association (KALIA), (2023, November 27). Type of alcohol. Retrieved from <https://www.kalia.or.kr:9118/sub03/sub02.php>
2. Korea Agro-Fisheries and Food Trade Corporation, 2016. 2015 Status of processed food segment market liquor market, Naju, Korea, pp. 65-83.
3. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS) (2023, November 27). Due to COVID-19, drinking has decreased and 'drinking alone and at home' has increased. Retrieved from https://www.mfds.go.kr/brd/m_99/view.do?seq=44892
4. Korean Consumer Agency (KCA) (2023, December 1). Alcohol safety survey. Retrieved from <https://www.kca.go.kr/smart-consumer/sub.do?menukey=7301&mode=view&no=1003436229>
5. Korea Health Promotion Institution (KHEPI) (2023, December 1). 2021 Survey on public drinking. Retrieved from <https://www.khepi.or.kr/board/view?pageNum=2&rowCnt=10&no1=23&linkId=1003102&menuId=MENU00907&schType=1&schText=%EC%9D%8C%EC%A3%BC&searchType=&boardStyle=&categoryId=&continent=&country=&contents1=>
6. Park, S.Y., Yoon, H.C., Gwon, W.G., Sim, J.H., Kim, E.J., Bang, Y.J., Hwang, J.Y., Min, S.K., A Study on pesticide residues of sugaring food made of fruits in Busan Area. *The Annual Report of Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment*, **31**, 339-347 (2022).
7. Bae, C.H., Cho, K.W., Kim, Y.S., Park, H.J., Shin, K.S., Park, Y.K., Lee, K.S., Honeybee toxicity by residues on tomato foliage of systemic insecticides applied to the soil. *Korean J. Pestic. Sci.*, **17**, 178-184 (2013).
8. Im, M.H., Ji, Y.J., A review on processing factors of pesticide residues during fruits processing. *J. Appl. Biol. Chem.*, **53**, 189-201 (2016).
9. Park, S.Y., Park, K.S., Im, M.H., Choi, H., Chang, M.I., Kwon, C.H., Kim, S.G., Lee, H.K., Hong, M.K., Shim, J.H., Kim, J.H., Studies for the processing factors of pesticides during the milling of wheat grain. *Korean J. Pestic. Sci.*, **13**, 70-78 (2009).
10. Park, S.Y., Kang, H.R., Ko, K.Y., Gil, K.H., Im, M.H., Lee, K.S., On the processing and reduction factors of several pesticides with welsh onion. *Korean J. Pestic. Sci.*, **13**, 249-255 (2009).
11. Noh, H.H., Lee, J.Y., Park, S.H., Lee, K.H., Oh, J.H., Im, M.H., Kyung, K.S., Residual characteristics of azoxystrobin and difenoconazole in ginseng. *Korean J. Pestic. Sci.*, **16**, 131-136 (2012).
12. Kim, J.G., Kim, S.S., Park, H.R., Ji, K.Y., Lee, K.H., Ham, H.J., Im, M.H., Hur, J.H., Residues of azoxystrobin during cultivation and processing of ginseng. *Korean J. Pestic. Sci.*, **13**, 232-240 (2009).
13. Noh, H.H., Lee, K.H., Lee, J.Y., Lee, E.Y., Park, Y.S., Park, H.K., Oh, J.H., Im, M.H., Lee, Y.J., Baeg, I.H., Kyung, K.S., Residual characteristics and processing factors of difenoconazole in Fresh ginseng and processed ginseng products. *Korean J. Pestic. Sci.*, **16**, 35-42 (2012).
14. Lee, J.Y., Noh, H.H., Lee, K.H., Park, H.K., Oh, J.H., Im, M.H., Kwon, C.H., Lee, J.K., Woo, H.D., Kwon, K.S., Kyung, K.S., Processing factors of azoxystrobin in processed ginseng products. *Korean J. Pestic. Sci.*, **16**, 222-229 (2012).
15. Lee, E.Y., Noh, H.H., Park, Y.S., Kang, K.W., Lee, K.H., Park, H.K., Kwon, C.H., Im, M.H., Kyung, K.S., Processing and reduction factors of pesticide residues in chinese matrimony vine and jujube by drying. *Korean J. Pestic. Sci.*, **13**, 159-164 (2009).
16. Im, M.H., Kwon, K.I., Park, K.S., Choi, D.M., Chang, M.I., Jeong, J.Y., Lee, K.J., Yun, W.K., Hong, M.K., Woo, G.J., Study on reduction factors of residual pesticides in processing of ginseng. *Korean J. Pestic. Sci.*, **10**, 22-27 (2006).
17. Im, M.H., Kwon, K.I., Park, K.S., Lee, K.J., Chang, M.I., Yun, W.K., Choi, W.J., Yoo, K.S., Hong, M.K., Reduction rate of azoxystrobin, fenhexamid and cyprodinil during ginseng processing. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **39**, 575-579 (2007).
18. Kim, H.K., Kim, J.I., Kim, J.C., Park, J.E., Lee, K.J., Kim, S.I., Oh, J.H., Jang, Y.M., Survey of heavy metal contents of circulating agricultural products in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **41**, 238-244 (2009).
19. U.S. Food and Drug Administration (FDA), (2023, December 1). Pesticide monitoring program 2009 pesticide report. Retrieved from <https://wayback.archive-it.org/7993/20170722164640/https://www.fda.gov/Food/FoodborneIllnessContaminants/Pesticides/ucm352871.htm>
20. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS) (2023, November 27). Guidance document on magnitude of pesticide residues in processed commodities. OECD environment, health and safety publications series on testing and assessment. Retrieved from <https://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/article/view.do?articleKey=437&searchTitleFlag=1&boardKey=0&menuKey=4&subMenuKey=5¤tPageNo=6>
21. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS) (2023, December 1). Food code. Retrieved from <https://various.foodsafetykorea.go.kr/fsd/#/ext/Document/FC>
22. CODEX Alimentarius Commission (CAC), (2023, November 13). Guidelines on good laboratory practice in pesticide residue analysis CAC/GL 40-1993. Retrieved from <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/guidelines/en/>
23. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), (2023, November 13). Validation and verification guidelines for test meth-

- ods for quality control of testing inspection agencies in the food and drug field. Retrieved from https://www.mfds.go.kr/brd/m_1060/view.do?seq=14813&srchFr=&srchTo=&srchWord=&srchTp=&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&page=1
24. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS) (2023, November 13). Guidelines on standard procedures for preparing analysis method. Retrieved from http://www.nifds.go.kr/brd/m_15/view.do?seq=8215
 25. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), (2023, November 13). Pesticide residue database. Retrieved from <https://www.foodsafetykorea.go.kr/residue/prd/info/list.do?menuKey=1&subMenuKey=9>
 26. World Health Organization (WHO), (2023, December 1). Food additives contaminants jecfa database. Retrieved from <https://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/>
 27. Schusterova, D., Hajslova, J., Kocourek, V., Pulkrabova, J., Pesticide residues and their metabolites in grapes and wines from conventional and organic farming system. *Foods*, **10**, 307 (2021).
 28. Sommelier Times, (2023, December 1). Kim Jun-Choel's wine story. Retrived from <https://www.sommeliertimes.com/news/articleView.html?idxno=16497>
 29. Kaushik, G., Satya, S., Naik, S.N., Food processing a tool to pesticide residue dissipation a review. *Food Res. Int.*, **42**, 26-40 (2009).
 30. Kim, N.H., Park, K.A., Jung, S.Y., Jo, S.A., Kim, Y.H., Park, H.W., Lee, J.M., Lee, S.M., Yu, I.S., Jung, K., Meta-Analytic Approach to the Effects of Food Processing Treatment on Pesticide Residues in Agricultural Products. *Korean J. Pestic. Sci.*, **20**, 14-22 (2016).
 31. Roberts, T.R., Hutson, D.H., Lee, P.W., Nicholls, P.H., Plimmer, J.R., Roberts, M.C., Croucher, L., Metabolic pathways of agrochemicals. Part 1: herbicides and plant growth regulators, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (1998).
 32. Roberts, T.R., Hutson, D.H., Philip, J., Lee, P.W., Nicholls, P.H., Plimmer, J.R., Metabolic pathways of agrochemicals. Part 2: insecticides and fungicides. The royal society of chemistry, Cambridge, UK (1999).
 33. No, K.M., Kang, K.M., Baek, S.L., Choi, H., Park, S.K., Kim, D.S., Monitoring of Heavy Metal Content in Alcoholic Beverages. *J. Food Hyg. Saf.*, **25**, 24-29 (2010).
 34. Choi, H., Park, S.K., Kim, M.H., Risk assessment of mercury through food intake for Korean population. *Korean J. food Sci. Technol.*, **44**, 106-113 (2012).
 35. Korea Health Industry Development Institute (KHIDI), (2023, December 1). Intake by food. Retrieved from <https://www.khidi.or.kr/kps/dhraStat/result2?menuId=MENU01653&gubun=sex&year=2021&category=&schText=%EC%A3%BC%EB%A5%98>
 36. Korean Statistical Information Service (KOSIS), (2023, December 1). Status of average weight distribution by gender and age by city and province. Retrieved from https://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=350&tblId=DT_35007_N130