[UCI]I804:24011-200000238433

Collection @ chosun

2009年 8月
碩士學位論文

유도결합플라즈마 질량분석기 (ICP-MS)에 의한 침출차 및 용출이행에 따른 중금속 함량 분석

朝鮮大學校 大學院

食品醫藥學科

姜 鐵 鎬

2009年 8月 碩士學位論文 유도결합플라즈마 질량분석기에 의한 침출차 및 용출이행에 따른 중금속 함량 분석 姜 鐵 鎬

Collection @ chosun

유도결합플라즈마 질량분석기 (ICP-MS)에 의한 침출차 및 용출이행에 따른 중금속 함량 분석

The analysis of heavy metal content in tea and their leaching tea by ICP-MS

2009年 8月 日

朝鮮大學校 大學院

食品醫藥學科

姜 鐵 鎬

Collection @ chosun

유도결합플라즈마 질량분석기 (ICP-MS)에 의한 침출차 및 용출이행에 따른 중금속 함량 분석

指導敎授 金 敬 洙

이 論文을 碩士學位 申請論文으로 提出함.

2009年 5月

朝鮮大學校 大學院

食品醫藥學科

姜 鐵 鎬

Collection @ chosun

姜 鐵 鎬의 碩士學位論文을 認准함

委員長 韓國科學技術硏究院 理學博士 朴 京 洙 인

委 員 食品醫藥品安全廳 農學博士 吳 金 洵 인

委 員 朝鮮大學校 理學博士 金 敬 洙 인

2009年 5月

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

Collection @ chosun

목 차

ABSTRACT v

제 1 장 서 론 1

제 2 장 실험재료 및 방법 15

제 1 절 실험재료 및 시약 15

1. 실험재료 15
2. 시약 15

제 2 절 실험방법 17

1. 금아말감법 수은분석기에 의한 수은함량 측정 17
2. ICP-MS에 의한 납, 카드뮴, 및 비소함량 측정 18
   가. 시료전처리 18
   나. 표준용액 제조 18
   다. ICP-MS를 이용한 중금속 함량 분석 19
3. 중금속 회수율 및 함량분석의 정확도 평가 21
   가. 중금속 표준용액 첨가 회수율 21
   나. CRM의 회수율과 검출한계와 정량한계(LOD, LOQ) 21
4. 침출차 및 용출액 중 중금속의 안전성 평가 21

제 3 장 결과 및 고찰 22

Collection @ chosun

제 1 절 중금속 회수율 및 함량분석의 정확도 22
1. 중금속 표준용액 첨가 회수율 22
2. CRM의 회수율 및 검출한계와 정량한계(LOD, LOQ) 23

제 2 절 침출차 중 중금속 함량 측정 25
1. 단일침출차의 중금속 함량 25
2. 곡류가공침출차의 중금속 함량 29
3. 혼합침출차의 중금속 함량 32
제 3 절 침출차 중 용출된 중금속 함량 측정 35
1. 용출된 단일침출차의 중금속 함량 35
2. 용출된 곡류가공침출차의 중금속 함량 38
3. 용출된 혼합침출차의 중금속 함량 41
제 4 절 침출차와 용출액의 중금속 함량 비교 44
제 5 절 침출차와 용출액 중 중금속의 안전성 평가 47

제 4 장 요 약 52

참고문헌 53

Collection @ chosun

목 차

Table 1. The safety reference value for heavy metals in contaminants ····· 5
Table 2. Maximum levels of heavy metals in food (Korea) ····· 8
Table 3. Maximum levels for heavy metals of various countries included Codex, FDA, EU and Japan) in food ····· 10
Table 4. Sampling types and numbers of tea ····· 16
Table 5. Operating condition of mercury analyzer ····· 17
Table 6. Operating condition of ICP-MS ····· 19
Table 7. Standard recovery test for analysis of heavy metals ····· 22
Table 8. Arsenic, Cadmium, Lead and Mercury recovery test of CRM (rice) and CRM (water dropwort powder) by ICP-MS and Mercury Analyzer ····· 23
Table 9. Detection limit of arsenic, cadmium, lead and mercury for ICP-MS and Mercury Analyzer ····· 24
Table 10. Heavy metals content in single tea ····· 27
Table 11. Heavy metals content in grain tea ····· 30
Table 12. Heavy metals content in mixed tea ····· 33
Table 13. Heavy metals content in leaching sample of single tea ····· 36
Table 14. Heavy meatals content in leaching sample of grain tea ····· 39
Table 15. Heavy metals content in leaching sample of mixed tea ····· 42
Table 16. Range and mean values of heavy metals in tea ····· 45
Table 17. Estimated Daily Intake to heavy metals of Korean ····· 48

Collection @ chosun

도 목 차

Figure 1. Wet analysis method of heavy metal in Tea ····· 20
Figure 2. Heavy metal contents by ICP-MS in single tea ····· 28
Figure 3. Heavy metal contents by ICP-MS in grain tea ····· 31
Figure 4. Heavy metal contents by ICP-MS in mixed tea ····· 34
Figure 5. Heavy metal contents by ICP-MS in leaching sample of single tea ····· 37
Figure 6. Heavy metal contents by ICP-MS in leaching sample of grain tea ····· 40
Figure 7. Heavy metal contents by ICP-MS in leaching sample of mixed tea ····· 43
Figure 8. The content of heavy metals for profiles in tea ····· 46

Collection @ chosun

ABSTRACT

The analysis of heavy metal content in tea and their leaching tea by ICP-MS

Kang, Cheol Ho
Advisor: Prof. Kim, Kyong-Su, Ph.D
Department of Food and Nutrition
Graduate School of Chosun University

We analyzed heavy metal content (such as arsenic, cadmium, lead, mercury) in 30 original sample and 30 eluted leaching tea such as single tea(green tea leaf, green tea powder tea-bag, black tea), cereal tea(barley tea, corn tea) and mixed tea(brown rice green tea, buckwheat green tea, doongule tea, corn silk tea, etc). We set up extract condition of high consumption tea as 80℃, 100 mL, 10 min, and after enriching into 5 mL in Kjeldahl flask, putting HNO_3 in digestion block and stopped decomposition when it turned colorless by using decomposition by heating, using ICP-MS as a solvent and mercury was analyzed by Gold Amalgamation Method using Mercury Analyzer. The average content of arsenic in original single tea, cereal tea and mixed tea was 0.335. 0.206 and 0.308 mg/kg, respectively, on the other hand that in leaching sample was 0.102, 0.104 and 0.133, respectively, which was reduced more than one third. The average content of cadmium in original sample was 0.01. 0.018 and 0.039 mg/kg, respectively and that in leaching sample was 0.003, 0.006 and 0.01, respectively, which was also

Collection @ chosun

reduced. The average content of lead in original sample was 0.109. 0.051 and 0.138 mg/kg, respectively and that in leaching sample was 0.026, 0.031 and 0.033, respectively. The average content of Mercury in original sample was 0.109. 0.051 and 0.138 mg/kg and in extract sample mercury was not detected at all. It was less than maximum levels of heavy metals(example; pb 5.0 mg/kg) established by Korea Food and Drug Administration(KFDA). Estimated daily intake(EDI) of Korean through tea and their leaching tea was estimated about less than 0.1%(excluded the leaching tea of single tea) and 1.0% (leaching tea of single tea) compared with provisional daily intake(PTWI; As, Cd, Pb and Hg ㎍/kg bw/week) estimated by JECFA. Consequently, it could not have adverse effect in risk health.

Key word : heavy metal, ICP-MS, tea, leaching tea, estimated daily intake

Collection @ chosun

제 1 장 서 론

인류 문명이 발전하면서 금속을 사용한 제품의 개발 등 폐기되는 금속으로부터 유출되는 유해인자의 하나로 중금속이 첫 번째가 될 것이다. 중금속으로 인한 환경 오염은 지하수, 토양 및 농산물 등에 오염시키게 되고, 폐광산으로 인한 지역들의 오염도 심각하다는 언론보도를 자주 접하게 된다.

중금속은 보통 비중이 4 이상 되는 금속원소로서 인류가 금속을 이용하기 시작하면서 인체에 대한 위해인자로 대두되기 시작하였다. 특히, 인체에 비교적 독성이 강한 납, 카드뮴, 수은 등의 중금속은 환경오염, 식품 중의 함유량, 존재 형태에 따라 인체에 유해한 영향을 미치므로 식품위생학적 측면에서 중요한 오염물질이며, 인체에 노출되어 흡수되는 정도는 주변 환경, 식품의 종류 및 개인의 건강 상태 등에 따라 달라질 수 있으나 미량일지라도 인체 내에 영향을 미쳐 급성, 만성 중독 현상을 가져올 수 있다(1-3).

미량금속은 환경이나 생명체에서 미량으로 존재하는 금속으로서 생명체의 경우 일반적으로 0.01%미만으로 함유되어 있다. 미량금속의 분류로는 인체에 필수 불가결한 필수미량금속 (Cu, Zn, Mg, Se, Fe 등)과, 극히 미량일지라도 인체에 나쁜 영향을 미치는 (Pb, Cd, Hg, As(metalloid) 등), 그리고 그의 생리적 특성이 알려지지 않은 것(Ag, Ni, V, Sb 등)의 세 가지 그룹으로 나눌 수 있다(4,5). 특히, 두 번째 그룹의 금속들은 생물체 본래의 구성성분이 아니나 동식품의 생육과정이나 식품의 가공, 저장 중에 외부에서 오염되어 들어가는 이른바 환경오염성 유해금속(environmental toxic metal)으로서 체내 효소의 sulfur기, 단백질의 카르복실기(-COOH)나 아미노기($-NH_2$)를 공격하는 등 비교적 독성이 강하기 때문에 식품안전성 측면에서 유해금속 또는 중금속이라고 부르고 있다(4,6)

중금속 중 납(Pb)은 자동차 배기가스 배출에 의한 대기오염, 각종 쓰레기매립에 의한 토양오염 및 수질오염을 통해서 지속적으로 인체에 노출되는 주요한 환경오염 물질로서 소화기, 호흡기, 음식물, 피부 등을 통해 흡수되며, 체내에서는 90-400 ㎎으로 90%이상이 뼈와 치아 등에 축적되고 적은 양만이 소변을 통해서 배출된다. 건강한 성인의 혈액 중 평균 납 함량은 17 ㎍/100 mL라고 보고된 바 있으며, 임산부가 납에 노출되면 조산, 유산 또는 저 체중아를 낳을 수 있는 것으로 알려져 있다(1). 특히, 태아 및 유아는 납에 대한 저항력이 약해 신장, 간, 신경 및 면역체계의

Collection @ chosun

미숙을 유발할 수 있다. 미국에서는 특히 소아집단을 대상으로 환경으로부터의 납 노출에 의한 건강영향 및 위해도 평가에 대해서 많은 관심을 가지고 연구가 이루어지고 있다(7).

카드뮴(Cd)은 물에 불용이고 주요 발생원은 아연 및 구리 제련시 부산물로 발생되는 물질로서 자연계에서는 이들 금속과 공존하는 경향이 있어, 일본의 경우 1956년에 아연 공장으로부터 흘러나온 폐수로 인해 카드뮴 중독사고가 발생한 사례도 있다. 카드뮴은 유기산을 포함한 식품 중에 용해된 형태로 인체 내에는 거의 존재하지 않지만 체내로 섭취된 카드뮴은 쉽게 배설되지 않고 생물학적 반감기가 길기 때문에 나이가 들수록 카드뮴의 체내 축적량은 증가하게 된다(1). 카드뮴의 독성은 개체의 성별, 영양상태, 연령, 체내 침입경로 그리고 카드뮴의 형태 및 농도 등에 따라 다르며, 카드뮴이 심각하게 오염된 지역에서는 고혈압 등 순환기 계통의 환자들이 많고 사망과 빈혈이 초래된다는 것이 지적된 바 있는데, 이는 카드뮴이 다른 2가 이온인 구리, 아연, 철의 흡수를 방해하기 때문인 것으로 추정되고 있다. “이따이이따이병”으로 알려진 카드뮴 증상은 카드뮴이 칼슘과 교차되어 골연화증을 발병시키고 골격이 위축됨으로서 발생된다. WHO에서는 일반 환경오염의 경우 1일 섭취량 140-260 ㎍, 총섭취량 약 2,000 ㎎이 허용치에 해당한다고 언급하고 있다. 또한 공기중 카드뮴은 10-20년간, 20-50 ㎍/㎥의 노출허용치를 기술하고 있다(8,9).

비소(As)는 지구표면에 1.5~2.0 ppm 정도로 분포되어 있는 환경오염물질로서 독성의 정도는 무기비소화합물이 유기비소화합물보다 인체에 대한 독성이 크며, 무기비소의 경우 5가 비소(As_2O_5)와 3가 비소(As_2O_3) 형태로 존재하고 있으며, 인체에 대한 독성은 3가 비소가 5가 비소보다 크다. 비소의 대부분은 유기형태로서 생화학적 중요성을 갖는 유기비소화합물은 메틸기를 함유하고 있는 것들이다. 유기비소인 methylarsonate(MMA), dimethyularsinate(DMA), 그리고 tetramethylarsonium (TETRA)는 약간의 독성을, arsenobetaine(AsB), arsenocholine(AsC), aresenosuger는 독성이 없는 것으로 알려져 있다(10,11). 사람이 비소에 노출되는 경로는 호흡기로서 주로 금속 또는 무기비소화합물이 주요 노출원이다. 한편 어류, 패류, 바다가재 및 다른 해산물에 의해서 노출이 되지만 중독의 위험은 없는 것으로 알려져 있다. 그러나 비소의 정확한 위해평가를 위해서는 독성이 상대적으로 강하다고 알려진 무기비소에 대한 조사가 선행적으로 이루어져야 할 것이다.

수은(Hg)은 “미나마타병”의 원인으로 잘 알려진 중금속으로, 1953년 일본의 질소

Collection @ chosun

비료공장에서 버린 폐수 중 포함된 수은이 황산 수은화되어 해수에 유입되면서 여러 요인으로 메틸화되고, 어패류에 농축된 메틸수은을 섭취한 사람에게 발병하는 등 현재까지 2,300명이 일본에서 발병한 것으로 보고 된 바 있다(1). 수은은 오래전부터 의약품, 방부제, 농약 등으로 오래전부터 사용되어 왔는데 그 강한 독성 때문에 중독의 원인물질이 된다. 수은은 유기수은과 무기수은으로 구분되는데 일반적으로 환경 중에 배출되는 수은은 무기수은이나 독성이 있는 것은 메틸수은과 같은 유기수은이다. 메틸수은은 주로 무기수은이 퇴적물 중에 있는 혐기성 세균에 의해 유기수은인 메틸수은으로 변환된 것으로 메틸수은은 친유성이기 때문에 세포막을 쉽게 통과하여 중추신경계내의 단백질 합성에 관여하는 효소를 불활성화시킴으로서 영향을 미치게 되므로 여러 형태의 수은 중에서 독성이 가장 강한 것으로 알려져 있다. 또한, 메틸수은은 생물농축이라는 특성으로 인하여 먹이사슬의 상위로 갈수록 많은 양이 포함되어 있으며 주로 어류를 통하여 인간에게 축적되기 때문에 2003년에 FAO/WHO의 식품첨가물전문가위원회(JECFA; The Joint FAO/ WHO Committee on Food Additives)에서는 메틸수은의 잠정주간섭취한계량(PTWI; Provisional Tolerable Weekly Intake)을 3.3 ㎍/kg bw에서 1.6 ㎍/kg bw로 하향 조정한 바 있으며, 국제암연구소(IARC; International Agency for Research on Cancer)에서는 메틸수은을 Group 2B(인체발암가능물질)로 분류하고 있다(12,13). 아울러 미국을 비롯한 각국에서는 취약집단인 임산부, 수유부 등을 대상으로 심해성어류 등에 대해 섭취제한 권고량을 제안하기도 하였다(14,15).

국제적으로 1974년 FAO/WHO 합동회의에서 주시해야 할 화학적 오염물질로서 중금속, PCBs 등을 제시하였으며, 특히 납, 카드뮴, 비소, 수은 등에 관심을 갖게 되면서, 1976년 WHO에서 세계 약 70여국의 현지 기관을 참여시킨 일명 GEMS/Food 프로그램을 운영하기 시작하여 식품 중 중금속 모니터링 자료 및 인체노출 정보를 수집, 평가해 오고 있다. 이 GEMS/Food의 평가 자료는 JECFA에 제공되어 식품첨가물 및 중금속 등 오염물질에 대한 독성평가 및 일일섭취허용량(ADI; Acceptable Daily Intake) 또는 일일섭취한계량(TDI; Tolerable Daily Intake) 및 잠정주간섭취한계량(PTWI; Provisional Tolerable Weekly Intake) 등을 설정하는데 사용되고 있다. FAO/WHO의 식품규격위원회(CAC; Codex Alimentarius Committee)는 식품으로 인한 위해를 방지하고 국가간 식품의 원활한 교역 도모하기 위하여 1962년 설립되었으며, CAC에서 정해진 Codex 규격은 전 세계적으로 통용 될 수 있는 국제 식품규

Collection @ chosun

격으로서 기본적으로 권고사항이었으나 SPS 협정(위생 및 검역 협정)에 따라 강제성을 띠게 되었으며, 중금속 등 오염물질에 대한 Codex 규격은 “식품첨가물 및 오염물질분과위원회”에서 JECFA의 독성평가를 기초로 설정하고 있으며, 오염물질분야의 업무 증가로 2007년부터 오염물질분과위원회(CCCF; Codex Committee on Contaminants in Food)로 분리되어 현재 운영중이다.

WHO(World Health Organization)에 의하면 국가기관은 중금속 같은 독성이 있는 화학물질이 국민건강에 위해한 수준으로 존재하지 않는다는 것으로 보장해 주어야 할 의무와 책임이 있으며 이때 위해여부는 식이를 통해 섭취되는 오염물질의 양을 ADI 또는 PTWI보다 낮다면 안전하다고 할 수 있다고 하였다. 또한 Codex에서도 식품중의 오염물질이 존재함으로써 생길 수 있는 건강문제에 대한 평가를 하기 위해서는 실질적인 식이섭취량이 ADI(또는 TDI) 나 PTWI를 넘지 않는지를 측정하여야 한다고 하였다(16). 아울러 중금속을 포함한 환경유래오염물질들은 모든 대상에 있어서 "zero"란 있을 수 없기 때문에 분석 방법 및 분석 장비의 감도 향상에 따른 미량까지도 분석이 가능할 수 있기 때문이다. 또한 식품의 경우 관리하는 기업 또는 국가기관에서 가능한 한 관리가 가능할 수 있는 최저 수준 즉, ALARA(As Low As Reasonably Achievable)원칙에 근거하여 안전기준을 관리하고 있다. ALARA를 간단하게 정의하면 방사선 관리에서 처음 도입된 개념으로 사회적, 경제적, 기술적, 공공 정책적 이득과 손실을 고려하여 합리적으로 달성 가능한 한 노출량을 낮게 유지하여야 한다는 의미이다. 따라서 Codex를 비롯한 각국에서 오염물질에 대한 기준을 마련할 시 이런 개념을 고려하여 운영하고 있다. 오염물질에 대한 안전성 평가를 위해 사용되는 건강영향안전참고치(Safety Reference Value) 또는 health based guidance value라고도 하는데 JECFA 등에서 평가한 급성건강영향안전참고치(aRfD; acute Reference dose), ADI, TDI, PTWI 및 잠정최대일일섭취한계량(PMTDI; Provisional Maximum Tolerable Daily Intake) 등의 안전기준치를 말하는 것으로 이들 참고치는 평생 동안의 건강보호를 목적으로 정해져 있으며 안전값을 초과하였을 경우 건강에 영향을 줄 수 있다(Table 1).

우리나라의 식품 중 중금속 함량을 조사한 역사는 1960년대 중반부터 시작된 것으로 보건복지부에서는 1980년대 중반부터 시작하였다. 그 당시에는 원자마다 빛의 흡수하는 파장을 이용하는 원자흡광분광광도계(AAS)를 이용한 이후 최근에는 장비의 감도가 향상되면서 ICP, ICP-MS 등을 이용하여 중금속을 분석하고 있다.

Collection @ chosun

Table 1. The safety reference value for heavy metals in contaminants

Heavy metals	Safety Reference Value (mg/kg bw)		Evaluation by JECFA(year)	IARC
Lead (Pb)	PTWI	0.025	1999	Group 2A
Cadmium (Cd)		0.007	2003	Group 1
Mercury (Hg)		0.005	1978	Group 3
Methyl mercury (MeHg)		0.0016	2003	Group 2B
Inorganic Arsenic (As)		0.015	1988	Group 1
Tin (Sn)		14	2000	
Aluminum (Al)		1	2006	
Zinc (Zn)	PMTDI	0.3-1	1982	
Copper (Cu)		0.05-0.5	1982	
Iron (Fe)		0.8	1983	
Iodine (I)		0.017	1988	

한편, 중금속에 대한 모니터링 조사 연구 중 하나인 총 식이조사(TDS; Total Diet Study)는 원료성 식품 뿐 만아니라 먹기 직전으로 조리·가공한 식품들을 대상으로 중금속, 잔류농약, 다이옥신 등 화학물질들을 조사한 연구로서 호주·뉴질랜드, 영국, 미국 및 캐나다 등(FSANZ, FSA, USA FDA, 및 Canada) 세계 각국에서 모니터링을 수행하고 있다. 이러한 TDS 자료들은 Codex 및 여러 국가들에서는 기준(안)을 마련하거나 risk assessment를 수행하기 위해서 TDS의 결과를 활용하기도 한다. 국가별로 다소 차이는 있지만 TDS는 1960년대 초부터 처음으로 실시하여 점차적으로 대상 식품 및 분석물질을 확대하여 조사하고 있는데 식품의 경우 자국내 제품 뿐 만아니라 수입식품으로 확대하고 있고, 분석대상물질 또한 중금속을 비롯하여 농약, 다이옥신, PCBs 및 방사선 조사 등을 대상으로 연령별, 성별 및 계절별 등 다양

Collection @ chosun

한 방법으로 조사하고 있다.

우리나라의 경우 1994년도 한국식품연구소에서 우리 국민의 상용 식품 중의 미량 영양성분과 유해물질 함량을 분석한 것이 최초이며, 보건복지부 주관으로 1998년 한국과학기술원과 한국식품위생연구원이 공동으로 총 식이조사를 통한 잔류농약의 위해도를 평가하였다. 이후 지속적으로 수행해오다 식품의약품안전청이 2000년부터 그동안의 문제점을 보완하여 우리 국민이 섭취하고 있는 대표식품에 근거한 식품으로부터 섭취되는 중금속의 섭취량과 그 위해성을 지속적으로 평가함으로써 이들이 국민건강에 미치는 영향을 파악하고자 노력하고 있다.

TDS를 통해 조사한 계절별로 우리 국민이 식품을 통해 중금속 즉, 납, 카드뮴, 수은 및 비소 등의 섭취 기여도를 조사한 결과를 보면, 비소(유기 및 무기비소의 합)의 경우 평균적으로 해조류 74.4%, 어패류 17.8%로 다른 식품군에 비해 노출기여도가 높은 것으로 조사되었다. 그러나 상대적으로 독성이 강한 비소는 무기비소로서 유기와 무기비소의 구별방법이 앞으로도 더 연구가 필요한 부분이다. 카드뮴은 어패류 40.7%, 곡류 29.6%, 해조류 16.7% 순으로 조사되었고, 납은 어패류 41.7%, 감자 및 서류 20.8% 순으로 수은은 어패류 77.7%, 곡류 15.2%으로 조사되었으며, 알루미늄은 채소류 31.4%, 어패류 16.5%, 감자 및 서류 10.8%으로 조사되었다(8). 이렇듯 수산물은 주요 단백질 공급원으로서 세계적으로 많은 양의 수산물을 섭취하고 있는데 다른 중금속들에 비해 상대적으로 노출기여도가 높은 것으로 보고되었다. 따라서 국제적으로 수산물을 포함한 식품 전반에 대해서 중금속 관리기준을 마련하고 있다(Table 2, 3)(17-21).

현대사회에서는 국내 뿐만아니라 유럽등 외국에서도 녹차와 같은 침출차의 음용이 점차적으로 증가하고 있는 추세에 있다. 대표적인 침출차 중의 하나인 녹차는 차나무(*Camellia sinensis* L)의 일종으로 동백나무속에 속하는 다년생 상록수로서 아열대 및 온대지역에 널리 분포하며, 원산지는 인도의 아샘지방과 중국의 운남성 일대로 알려져 있다. 이 식물은 아시아, 서남아시아 등 약 30여개국 이상에서 재배되고 있는데, 연평균 기온이 12.5-13℃ 이상이고 생육기간동안 연간 강수량이 1,000 mm 이상이면 어디서나 재배가 가능한 작물로 알려져 있다. 야생차가 전래된 시기는 신라시대부터 재배되기 시작되었다고 한다(22). 녹차에 대한 연구로는 1980년대 중반부터 녹차 중의 항균성, 녹차 침출조건 및 관능검사들에 대한 연구가 많이 진행되어져 왔다. 또한, 녹차의 주요 생리활성 성분은 떫은맛인 탄닌성분과 쓴맛성분인

Collection @ chosun

카페인 카테킨류이며(23), 녹차는 혈중콜레스테롤을 저하시키고 고혈압이나 동맥경화를 예방하고 과산화지질의 생성을 억제하며 노화를 지연시키고 중성지질의 생성을 억제하여 비만의 방지 등 성인병 예방의 효과가 있다고 알려진바 있으며, 레몬보다 비타민 C 함량이 약 5배 이상 높은 것으로 알려져 있으며, 아연, 철분, 나트륨, 칼슘과 같은 미네랄 성분은 인체의 산성화 방지에 효과적인 것으로 보고되었다(24).

일반적으로 차는 그 종류가 많아 세계적으로 3,000가지 이상의 차 종류가 유통되고 있다. 보통 중국을 중심으로 차의 분류를 폴리페놀의 산화정도에 따라 녹차, 황차, 흑차, 청차, 백차, 홍차 등의 6가지로 나누어 분류하고 있으며 일본에서는 차 잎의 발효정도에 따라 불발효차, 반발효차, 전발효차, 후발효차로 나누어 분류하고 있다(4).

우리나라의 경우 다류의 분류를 식품공전(17)에 명시하고 있는데, 다류를 “식물성 원료를 주원료로 하여 제조·가공한 기호성 식품으로서 침출차, 액상차, 고형차를 말한다”라고 정의하고 있다. 식품유형으로 침출차, 액상차, 고형차로 크게 분류하고 있으며, 침출차란 식물의 어린 싹이나 잎, 꽃, 줄기, 뿌리, 열매 또는 곡류 등을 주원료로 하여 가공한 것으로서 물에 침출하여 그 여액을 음용하는 기호성 식품을 말한다라고, 액상차는 식물성 원료를 주원료로 하여 추출 등의 방법으로 가공한 것(추출액, 농축액 또는 분말)이거나 이에 식품 또는 식품첨가물을 가한 시럽상 또는 액상의 기호성 식품을 말하며, 고형차는 식물성 원료를 주원료로 하여 가공한 것으로 분말 등 고형의 기호성 식품을 말하고 있다.

식량 및 농업기구(Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO)의 보고서에 따르면 2004년 세계 차(茶) 생산량은 3.2 백만 톤에 이르고 있다고 한다(25). 우리나라도 1인당 년간 소비량을 보면 1994년부터 증가한 이후 건강에 대한 관심도가 높아지면서 2002년부터 급증하게 증가 추세에 있다. 유럽연합, 미국, 일본 등 주요 선진국들의 차(茶) 수입도 증가하고 있는 실정이다.

Collection @ chosun

Table 2. Maximum levels of heavy metals in food (Korea)

Commodity		Heavy metals	Maximum levels (mg/kg)
어류	어류 (생물 기준)	납	0.5
		총수은	0.5 (심해성 어류, 다랑어류 및 새치류 제외)
		메틸수은	1.0 (심해성 어류, 다랑어류 및 새치류에 한함)
연체류 및 패류	연체류 및 패류 (생물 기준)	납	2.0
		총수은	0.5
		카드뮴	2.0
곡류	쌀	카드뮴	0.2 (현미제외)
		납	0.2
	옥수수	카드뮴	0.1
		납	0.2
두류	대두/팥	카드뮴	0.1
		납	0.2
서류	고구마/감자	카드뮴	0.1
		납	0.2
채소류	배추/시금치	카드뮴	0.2
		납	0.3
	파	카드뮴	0.05
		납	0.1
	무	카드뮴	0.1
		납	0.1
장기보존식품	통·병조림	주석	150 (다만, 산성 통조림은 200)
규격외 일반가공식품	식용유지가공품, 당류가공품	중금속	10
코코아가공품류 또는 초콜릿류	코코아분말	납	2.0
설탕	백설탕	납	0.5
	갈색설탕, 기타설탕	납	1.0
포도당	액상, 분말, 결정 포도당	납	0.5
과당	액상, 결정, 기타과당	납	0.5
엿류	물엿, 기타엿, 덱스트린	납	1.0
당시럽류	당시럽류	납	1.0
올리고당류	올리고당류	납	1.0

Collection @ chosun

Table 2. Continued

Commodity		Heavy metals	Maximum levels (mg/kg)
두부류 또는 묵류	두부, 전두부, 유바, 가공두부, 묵류	중금속	3.0
다류	침출차, 액상차, 고형차	납	2.0(침출차의 경우 5.0, 액상차의 경우 0.3)
		카드뮴	0.1(액상차)
		주석	150(액상 캔제품에 한함)
커피	볶음커피, 인스턴트커피, 조제커피, 액상커피	납	2.0
		주석	150
음료류	과일·채소음료, 탄산음료류, 인삼 · 홍삼음료, 기타음료	납	0.3
		카드뮴	0.1(인삼・홍삼음료 제외)
		주석	150(캔제품에 한함)
특수 영양 식품	기타 영유아식	납	0.1(액상쥬스제품에 한함)
김치류	김칫속, 배추, 기타김치	납	0.3
		카드뮴	0.2
기타식품류	캅셀류	비소	1.5
		중금속	50
	재제, 가공 및 정제 소금, 천일염	납	2.0
		카드뮴	0.5
		비소	0.5
		수은	0.1
	찐쌀	납	0.2
		카드뮴	0.2
수산물	냉동 식용대구머리	총수은	0.5
		납	0.5

Collection @ chosun

Table 3. Maximum levels for heavy metals of various countries included Codex, FDA, EU and Japan) in food

Heavy metals	Commodity	Maximum levels (mg/kg)			
		Codex	EU	US FDA	Japan
As	캅셀류				
	갑각류				
	식물지방(named vegetal oil)	0.1			
	동물지방(named animal fat)	0.1			
	마아가린	0.1			
	(자연광천수)	(0.01)			
	소금	0.5			
	시리얼				
	식용가능한 지방 및 오일	0.1			
	과일쥬스(과즙)	0.2			
	어류				
	연체동물				
	해조(식용 가능한 해초)				
	Minarine	0.1			
Cd	Brassica vegetables	0.05			
	구근류	0.05			
	과실류	0.05	0.05		
	엽채류	0.2	0.2		
	두류	0.1	0.2		
	감자	0.1	0.1		
	근채류, 괴경작물	0.1			
	Stalk and stem vegetables	0.1	0.1		
	곡류	0.1	0.1		
	쌀				1.0 (현미)
	밀	0.2			
	소금	0.5			
	어류		0.05-0.1		
	연체류, 패류	2.0(굴, 가리비 제외)	1.0		
	갑각류		0.5		
	피넛				
	밀기울, 싹눈, 밀낟알, 쌀		0.2		

Collection @ chosun

Table 3. Continued

Heavy metals	Commodity	Maximum levels (mg/kg)			
		Codex	EU	US FDA	Japan
Cd	소, 양, 돼지 간		0.5		
	소, 양, 돼지고기(내장제외)		0.05		
	소, 양, 돼지 콩팥		1.0		
	말		0.2		
	청량음료(분말청량음료 포함)				불검출
	탄산음료류				
	초코릿 및 코코아 제품	0.5			
Hg	소금	0.1			
	밀			1.0	
	어류(Gemfish, orange roughy, rays, all species of shark 등 제외)				
	Gemfish, orange roughy, rays, all species of shark 등				
	어류제품(Anglerfish, marlin, pike, plain bonito, 상어 (모든종), snake mackerel or butterfish, sturgeon, swordfish, tuna 등 제외)		0.5		
	Anglerfish, marlin, pike, plain bonito, 상어(모든종), snake mackerel or butterfish, sturgeon, swordfish, tuna 등		1		
	어패류(심해성어류, 다랑어류 및 새치류 제외)	0.5			0.4
	갑각류				
	연체류				
Methyl mercury	육식성어류 (상어, 황새치,참치, pike 등)	1.0			
	어류, 패류, 갑각류 및 다른 수산동물 (생물, 냉동 또는 가공), 가식부			1.0	
	어패류[다랑어류(다랑어, 청새치, 가다랑어) 및 내수면 수역하천 어패류, 심해성 어패류 등(금눈동, 대구 및 상어)에 는 적용하지 않음]				0.3

Collection @ chosun

Table 3. Continued

Heavy metals	Commodity	Maximum levels (mg/kg)			
		Codex	EU	US FDA	Japan
Pb	과일	0.1	0.1		
	기타 과일(berries and grapes)	0.2	0.2		
	두류(Pulses, Legumes)	0.2	0.2		
	엽채류	0.3	0.3		
	곡류	0.2	0.2		
	서류	0.2	0.2		
	근경류	0.1			
	구근류	0.1			
	잼 (과일 절림), 젤리	1.0			
	망고 처트니	1.0			
	Table Olives	1.0			
	캔 귤	1.0			
	캔 당근	1.0			
	캔 망고	1.0			
	캔 버섯	1.0			
	캔 복숭아	1.0			
	캔 사탕옥수수	1.0			
	캔 아스파라거스	1.0			
	캔 토마토	1.0			
	캔 Fruit cocktail	1.0			
	캔 완두통	1.0			
	캔 Palmito	1.0			
	캔 자두	1.0			
	캔 Raspberries	1.0			
	캔 딸기	1.0			
	가공 농축 토마토	1.5			
	과일쥬스	0.05			
	소, 양, 돼지, 가금류 고기	0.1	0.1		
	소, 돼지, 가금류의 식용가능 내장	0.5	0.5		
	고기 및 가금류 지방	0.1			
	마아가린	0.1			
	식용가능한 지방 및 오일	0.01			

Collection @ chosun

Table 3. Continued

Heavy metals	Commodity	Maximum levels (mg/kg)			
		Codex	EU	US FDA	Japan
Pb	동물지방	0.1	0.1		
	야채오일(코코아 버터 제외)	0.1	0.1		
	우유 (및 2차 가공품)	0.02	0.02		
	소금	2.0			
	와인	0.2	0.2		
	연체류		1.0		
	패류		1.5		
	갑각류		0.5		
	어류, 냉동대구머리	0.2	0.3		
	코코아 버터 과자류	1.0			
	파인애플 쥬스	0.3	0.05		
	간 고기 가공식품류	0.5			
	돼지 어깨 가공식품류	0.5			
	햄 가공식품류	0.5			
	콘드비프	1.0			
	우유 (및 2차 가공품)		0.02		
	지방, 오일(유지방 포함)		0.1		
	유아용 이유식	0.02	0.02		
	런천미트	0.5			
	Minarine	0.1			
	청량음료(분말청량음료 포함)				불검출
Sn	캔식품(음료)	250			
	캔음료	150			
	모든 캔 식품		200		
	모든 캔 음료, 과일주스, 채소 쥬스		100		
	영유아 및 어린이용 캔 식품		50		
	청량음료(분말청량음료 포함)				150

Collection @ chosun

침출차 중 대표적인 차 종류 중 홍차는 백차, 녹차, 우롱차 보다 더 많이 발효된 차의 일종이며, 향이 더 강하고 카페인도 더 많이 함유하고 있다. 동양에서는 찻물의 빛이 붉기 때문에 홍차(紅茶, red tea)라고 부르지만, 서양에서는 찻잎의 검은 색깔 때문에 'black tea (흑차)'라고 부른다. 서양에서 'red tea'는 보통 남아프리카의 루이보스 차를 의미한다. 녹차가 그 향을 일년 내에 잃는 반면, 홍차는 수년간 그 향이 보존된다. 따라서 홍차는 오래전부터 무역에 사용되었으며, 몽골, 티베트와 시베리아에서는 19세기까지도 홍차 잎을 압축한 덩어리가 화폐로서 사용되기도 했다. 전통적으로 서양사회에 알려진 차는 홍차 뿐 이였으며, 녹차가 널리 퍼지고 있지만, 지금도 홍차는 서양에서 팔리는 차의 90%를 넘게 차지하고 있다.

그러나 녹차와 같은 주요 침출차들은 최근 건강에 대한 관심이 더욱 높아지면서 기호성 다류를 이용한 아이스크림, 빵류 등 다양한 제품들이 식품 시장에 등장하고 있는 실정으로 이들 다류의 생육 조건 및 환경적 요인들에 의해 기존의 연구결과와도 시간이 흐르면서 다소 차이가 있을 수 있기 때문에 환경유래오염물질의 경우 기간을 두어 지속적으로 실태조사가 이루어져야 한다. 따라서 각국에서는 총 식이조사를 포함한 지역별로 모니터링을 수행하고 있으며, 국내에서도 농산물, 가공식품 및 축산물 등 다양한 식품에 대해 매년 국가적인 차원으로 모니터링을 수행하고 있는 실정이다. 아울러, 기존의 다류의 침출조건에 대한 연구 자료는 대부분 녹차의 생리활성 효과의 연구와 주요성분 연구조사 등이 주류를 이룬 반면 먹기 직전(ready-to-eat)의 조건을 침출하여 중금속에 대한 침출정도에 대한 연구가 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내 유통 중인 곡류가공침출차, 혼합침출차 및 단일침출차로 크게 분류하여 이들 제품에 대한 중금속(납, 카드뮴, 비소 및 수은)을 확인한 후 검출빈도가 높은 대상 다류를 선정하여 평상시 섭취 가능한 침출조건으로 추출 후 산분해하여 중금속 전용분석기인 ICP-MS로 중금속 함량 분석하여 침출차 중의 중금속 함량에 대한 과학적인 근거를 확보 조사하였으며, 검출량을 근거로 우리나라 국민들의 하루섭취량을 산출하여 안전성 여부를 검토함으로서 국민의 막연한 불안감을 해소하는 중요한 자료로 활용되어 질 것으로 생각되어진다.

Collection @ chosun

제 2 장 재료 및 방법

제 1 절 실험재료

1. 실험재료

본 실험에서 사용한 침출차류는 국내 대형마트에서 판매되고 있는 단일침출차, 곡류가공침출차 및 혼합침출차 3개 품목 총 30종을 2008년 12월에 구입 하였으며, 시료의 포장재질을 제거한 후 균질화(blending)하여 폴리에칠렌 용기에 담아 상온보관 후 분석에 사용하였다. 티백을 침출하여 그 침출액을 섭취하는 침출차 실험시 정제된 증류수로 100 mL, 80℃, 10분간 용출시킨 후 킬달플라스크에서 가열하여 5 mL까지 농축 후 분석에 사용하였다(Table 4).

2. 시약

본 연구에 사용한 모든 시약은 특급시약을 구입하여 사용하였고, 증류수는 Milli-Q ultrapure water purification system(Millipore Co., Boston, MA, USA)에 의해 18.2 MΩ 수준으로 정제된 물을 사용하였다. Hg 측정용 첨가제로서 sodium carbonate anhydrous(Nippon Instrument Co., Osaka, Japan)와 calcium hydroxide (Nippon Instrument Co., Osaka, Japan)를 1:1(w/w)(M)로 혼합한 것과 aluminium oxide anhydrous(Nippon Instrument Co., Osaka, Japan)(B)를 800℃에서 2시간 가열처리하여 사용하였다. 회수율 시험을 위해 사용된 시료는 한국표준과학연구원(KRISS, Korea)의 CRM(Certified Reference Material)인 쌀분말과 미나리분말을 사용하였다. 중금속 분석을 위해 전처리에 사용한 nitric acid, sulfuric acid 및 hydrogen peroxide(Dong Woo Fine Chem. Co. Ltd., Iksan, Korea)는 모두 EP-S급(electronic grade)를 구입하여 사용하였다. 각 중금속 표준원액은 Merck(Merck KGaA, Darmstadt, Germany)사 제품을 구입하여 사용하였고, Hg은 0.001% L-cystein용액으로, Pb, Cd 및 As는 2% HNO_3용액으로 희석하여 표준용액으로 사용하였다.

Collection @ chosun

Table 4. Sampling types and numbers of tea

Type	Group	Number of Sample
Single tea	A	10
Single leaching tea	AS	10
Grain tea	B	10
Grain leaching tea	BS	10
Mixed tea	C	10
Mixed leaching tea	CS	10
Total		60

Collection @ chosun

제 2 절 실험방법

1. 금아말감법 수은분석기에 의한 수은함량 측정

준비된 시료를 전처리 없이 일정량 취해 Mercury analyzer(MA2, Nippon Instrument Co., Japan)를 사용하여 가열기화금아말감법(Combustion gold amalgamation method)으로 Table 5의 조건에서 수은함량을 측정하였다.

Table 5. Operating condition of mercury analyzer

Classification	Heating condition	Standard solution (10ng/mL)	Samples
Sample amount		50, 100, 150 μL	50 ± 5 mg
Mode selector		1	2
	1st step	-	-
	2nd step	2 min(600℃)	4 min(800℃)
Additive		Unnecessary	M+S+M+B+M*
Washing liquid		Distilled deionized water	
Measuring range		20 ng	
Combution gas flow		0.5 L/min	
Carrier gas flow		0.5 L/min	

*M : sodium carbonate anhydrous : calcium hydroxide = 1 : 1 (w/w)
B : aluminium oxide anhydrous
S : sample

Collection @ chosun

2. ICP-MS를 이용한 납, 카드뮴 및 비소함량 측정

가. 시료전처리

카드뮴, 납 및 비소의 분석을 위해서 시료 약 1~2 g을 습식분해 방법의 킬달플라스크에 취해 HNO_3 30 mL를 혼합한 후 sonicator(Ultra sonic 420, Haw Shin, Seoul, Korea)를 이용하여 80℃의 온도에서 약 2시간 정도 반응시키면서 일정량의 과산화수소 2~3 mL를 추가하여 시료의 격렬한 분해가 거의 끝나면 digestion block에서 150℃로 가열하였다. 식힌 후 HNO_3 10mL 넣고 다시 가열하여 내용물이 암색이 되기 시작하면 질산과 과산화수소 2~3mL를 추가하면서 계속 가열하여 내용물이 미황색~무색이 되었을 때 분해를 끝낸 후 증류수를 일정량으로 하여 시험용액으로 사용하였다. 비소의 분석을 위한 분해 방법으로 습식 분해법 중 H_2SO_4는 분해가 완료된 후 휘발시키는데(b.p; 338℃) 많은 시간과 높은 온도를 필요로 하며 비소의 손실을 일으킬 수 있으므로 사용하지 않았다.

나. 표준용액 제조

중금속 표준용액은 원자흡광분석용 표준용액 원액을 사용하여 분석용 시료의 최종 산 농도와 동일한 조건을 유지하기 위해 2% HNO_3용액으로 Pb과 Cd은 0.1 mg/kg 농도로, As는 1 mg/kg 농도로 희석하여, Pb과 Cd은 0.25, 0.5, 1, 2, 5, 10, 25 μg/kg, As는 10, 20, 50, 100 μg/kg이 되도록 표준용액을 제조하였다.

Collection @ chosun

다. ICP-MS를 이용한 중금속 함량 분석

시험용액은 Table 6의 조건에 따라 ICP-MS(ELAN 6100 DRC II, PerkinElmer, USA)를 사용하여 측정하였으며, 비소는 $ArCl^+$(m/z=75)에 의한 간섭을 제거하기 위해 DRC mode(Dynamic reaction cell)에서 NH_3 gas의 flow rate을 조절해 방해인자를 제거하여 분석하였다(26). 비소 측정을 위해 사용한 최적 DRC mode의 NH_3 gas flow rate는 0.32 mL/min로 하여 측정하였다(Figure 1).

Table 6. Operating condition of ICP-MS

Instrumental parameters	
RF power	1300 W
Argon gas flow	
Nebulizer	1.0-1.07 L/min
Auxillary	1.4 L/min
Plasma	17 L/min
Lens voltage	6.25 V
Sample uptake rate	0.24 mL/min
Spray chamber	Cyclonic type
Torch	Demountable
Interface cones	Platinum
Quadrupole chamber	5×10^{-7} torr
Analyte	As(75), Cd(114), Pb(208)
DRC parameters	
Cell gas	Ammonium (NH_4)
Reaction gas flow	0.32 mL/min

Collection @ chosun

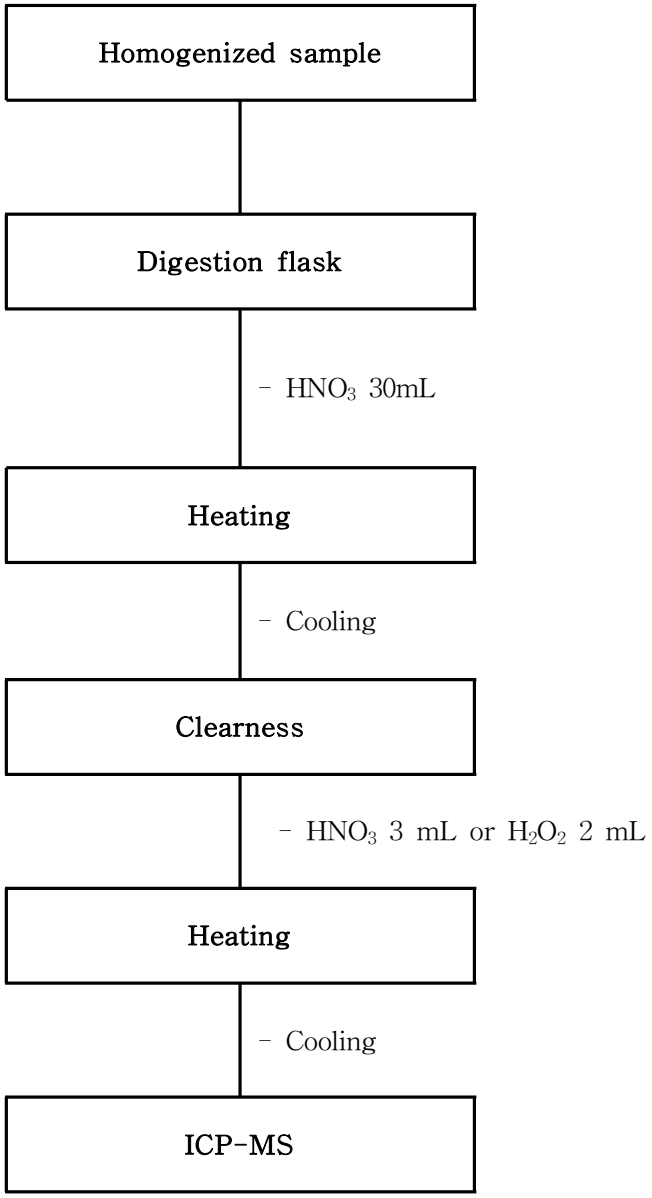

Figure 1. Wet analysis method of heavy metal in Tea

Collection @ chosun

3. 중금속 회수율 및 함량분석의 정확도 평가

가. 중금속 표준용액 첨가 회수율

시료첨가회수율 시험은 시료 5건당 하나를 선택하여 As, Cd 및 Pb의 표준용액을 시험용액에서 0.05 mg/kg 농도로 조제한 후, 시료에 표준용액을 첨가하여 첨가하지 않은 시료와 동일하게 처리한 후 측정, 확인하였다.

나. CRM의 회수율과 검출한계와 정량한계(LOD, LOQ)

각 중금속 회수율을 확인하기 위하여 한국표준과학연구원의 CRM을 사용하였다. 각 중금속의 함량이 확인된 인증표준물질인 쌀분말(Cd 1.32 mg/kg, Pb 1.18 mg/kg, As 2.02 mg/kg 및 Hg 0.76 mg/kg) 및 미나리 분말(Cd 0.066 mg/kg, Pb 1.05 mg/kg, As 0.07 mg/kg)을 이용하여 각각의 검출량을 확인하여 분석의 정확도를 확인하였다. 또한 각 분석원소의 검출한계와 정량한계를 분석하였다.

4. 침출차 및 용출액 중 중금속의 안전성 평가

침출차(단일침출차, 곡류침출차 및 혼합침출차) 및 이들 침출차를 80℃로 10분동안 용출한 추출액(용출액)을 분석한 중금속 함량(㎎/㎏)의 평균 및 최대검출량을 이용하였고, 우리나라 국민들의 하루평균 및 극단섭취량(95th percentile) 섭취량은 보건복지부에서 조사한 2005년 국민건강영양조사표를 활용하였다. 또한, 한국인의 평균체중 55kg(27)을 이용하여 이들 식품을 섭취하는 우리나라 국민들의 1일 노출량을 평가하였다.

Collection @ chosun

제 3 장 결과 및 고찰

제 1 절 중금속 회수율 및 함량분석의 정확도

1. 중금속 표준용액 첨가 회수율

시료첨가회수율 시험은 시료 5건당 하나를 선택하여 As, Cd 및 Pb의 표준용액을 시험용액에서 0.05 mg/kg, Hg은 2.5 ng 농도로 조제한 후, 시료에 표준용액을 첨가하여 첨가하지 않은 시료와 동일하게 처리한 후 측정, 평가하여 Table 7과 같은 회수율을 얻었다. 이들 Table에서 Pb의 회수율은 다소 낮으나 회수율 범위 80~120% 이내 및 표준편차 10% 안에 포함되어 있는 것으로 확인하여 측정 결과의 변화가 심하지 않은 것으로 나타났다.

Table 7. Standard recovery test for analysis of heavy metals

(Unit: %[1])

Element	As	Cd	Hg	Pb
Standard solution	104.8±2.35[2]	100.3±0.56	98.2±0.05	91.7±1.54

[1] Recovery (%) = $\frac{\text{Measurement value}}{\text{Addition value}} \times 100$

[2] Mean±standard deviation, n=5

Collection @ chosun

2. CRM의 회수율 및 검출한계와 정량한계(LOD, LOQ)

CRM을 이용한 최종 회수율 실험은 시료의 분석을 위해 수행했던 여러 가지 적합성 실험 결과 분석 중금속에 영향을 끼치지 않으며, 간편하고 안전한 그리고 분석기기에 무리를 주지 않는 가장 일반적으로 사용되고 있는 분해산인 HNO_3를 사용하여 수행하였다(28). 회수율의 확인을 위하여 인증표준물질인 쌀분말(As 2.02 mg/kg, Cd 1.32 mg/kg, Hg 0.76 mg/kg, Pb 1.18 mg/kg) 및 미나리 분말(As 0.07 mg/kg, Cd 0.066 mg/kg, Pb 1.05 mg/kg)을 사용하였으며, CRM을 이용하여 회수율을 측정, 평가하여 Table 8과 같은 회수율을 얻었다. 회수율 측정 결과 쌀분말 CRM에서는 비소 103.12%, 카드뮴 98.49%, 수은 97.11%, 납 93.05%의 회수율을 보였고, 미나리분말의 회수율도 비슷한 결과를 나타냈다. 또한 개별 중금속의 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)는 Table 9와 같이 확인되었다.

Table 8. Arsenic, Cadmium, Lead and Mercury recovery test of CRM (rice) and CRM (water dropwort powder) by ICP-MS and Mercury Analyzer

	Element	CRM(mg/kg)	Average found (mg/kg)	Recovery[1)] (%)	C.V[2)] (%)
Rice flour	As	2.02±0.13[3)]	2.08±0.05[4)]	103.12	2.25
	Cd	1.32±0.24	1.3±0.03	98.49	2.55
	Hg	0.76	0.74±0.02	97.11	2.23
	Pb	1.18	1.09±0.03	93.05	2.98
Water dropwort powder	As	0.07	0.07±0.01	105.71	5.81
	Cd	0.066	0.067±0.01	101.21	6.81
	Pb	1.05	0.99±0.03	95.05	3.12

1) Mean values obtained from five measurements
2) Coefficient of variation = standard deviation / mean × 100 (n-5)
3) The values after symol ± are expanded uncertainties with 95% level of confidence
4) Mean±standard deviation, n=5

Collection @ chosun

Table 9. Detection limit of arsenic, cadmium, lead and mercury for ICP-MS and Mercury Analyzer

(Unit : ㎍/kg)

	Cd	Pb	As	Hg
LOD	0.0022	0.0019	0.035	0.0013
LOQ	0.0074	0.0062	0.118	0.0043

Collection @ chosun

제 2 절 침출차 중 중금속 함량 측정

1. 단일침출차의 중금속 함량

유해한 중금속은 자연계의 토양이나 공기 또는 식품에 존재하고 있으며(28), 산업의 발달을 통하여 환경오염이 증가됨에 따라 우리는 일상에서 중금속에 대한 다양한 노출됨 위험이 증가되어 직접 섭취하는 것에 많은 문제점을 야기하고 있다. 비소는 인간에게 암을 일으키는 “Group 1″으로 IARC에서 평가하고 식품에 있어 비소에 대한 함량 기준을 강화되고 있으며, 카드뮴은 생물학적 반감기가 길어 나이가 들수록 체내에 축적량은 증가하게 되고(1), 카드뮴과 칼슘이 교차되어 골연화증이 발생하여, 골격이 위축됨에 따라 이따이이따이병으로 발병한다. 납은 위장관이나 호흡기를 통하여 체내에 다량 흡수되면, 신경계, 소화기계, 혈액에 심한 독작용을 나타내는 등 인체 흡수시 축적 및 건강상 많은 문제점을 야기하는 것으로 알려져 있어서 미국에서는 환경 중 납 노출에 대해 사회적으로 문제점이 많아 소아를 대상 집단으로 환경으로부터의 납 노출에 의한 건강영향 및 위해도 평가에 대해서 많은 관심을 가지고 연구가 이루어지고 있다(29~31). 수은의 중독증상은 입・잇몸에 염증, 신장손상, 경련, 빈혈, 혈설사, 심한 오심 등을 일으키며 특히 독성이 강한 메틸수은에 장기간 노출되었을 때는 신경계 이상, 사망 등을 유발 할 수 있다(32).

현재 국내 식품류에는 식품 중 캅셀류(1.5 mg/kg 이하)와 재제・가공・정제소금(0.5 mg/kg 이하)에 대한 기준・규격이 설정되어 있고, 식품의 기준 및 규격 일부 개정고시 예고 된 다류의 액상차 중금속 기준 납(2 mg/kg)에서 기준강화로 납(0.3 mg/kg)으로 카드뮴(0.1 mg/kg)으로 예고 되어있으며, 침출차는 납(5 mg/kg) 이외의 분류나 기준・규격이 전혀 없는 실정으로(17), 국민의 안전을 확보하고 과학적 근거를 마련할 연구의 필요성이 있다.

본 연구는 우리나라 유통되고 있는 단일침출차 총 10건을 선별하여 비소, 카드뮴, 납 및 수은의 중금속 함량 분석은 ICP- MS와 금아말감법 수은분석기를 이용하여 분석하였으며, 중금속 함량 평균값과 표준편차(S.D.) 및 변동계수(C.V.)는 Table 10과 Figure 2에 나타내었다. 그 결과는 As : 0.153~0.423, Cd : 0.004~0.014, Pb : 0.073~0.144, Hg : 0.005~0.011 [min-max mg/kg]으로 Chung(33)의 결과와 외국에

Collection @ chosun

서의 연구 결과(34~37)와 유사하거나 약간 낮은 수준으로 확인하였다. 녹차 성분중 복합 다당체는 납 50-60%, 카드뮴 30-40%의 중금속 제거 효과 등 여러 가지 활성 기능효과도 보고된 바 있으며(38), 녹차 등 다류에 대한 오염물질에 대한 연구는 1960년대 중반부터 조사연구가 시작된 이후 식품의약품안전청에서 2000년초에 국내 유통 중인 침출차(보리차, 우롱차, 홍차, 결명차 및 녹차 등), 추출차, 분말차, 과실차 및 커피에 대해 중금속을 조사한 결과 수은은 평균적으로 침출차 0.006 ㎎/㎏, 추출차, 분말차, 과실차, 커피 0.001 ㎎/㎏의 수준으로 극히 미량이 검출되었다(16).

일본의 경우에는 녹차 중 수은합량은 0.01-0.04 ㎎/㎏, 홍차와 인스턴트커피는 0.01 ㎎/㎏으로 조사되었다고 보고하였으며(39), 납의 경우 침출차 0.062 ㎎/㎏, 추출차 0.016 ㎎/㎏, 분말차 0.022 ㎎/㎏, 과실차 0.004 ㎎/㎏, 커피 0.008 ㎎/㎏의 수준으로 극히 미량으로 존재하였고, 일본(34)은 녹차에서 0.6-1.8 ㎎/㎏, Onianwa(35)의 홍차에서는 0.50 ㎎/㎏ 검출되었다고 하였다. 카드뮴은 침출차 0.016 ㎎/㎏, 추출차 0.001 ㎎/㎏, 분말차 0.004 ㎎/㎏, 과실차는 trace 수준으로, 커피는 0.001 ㎎/㎏의 검출량을 보였는데, 대부분의 다류들이 낮은 수준으로 검출된다고 보고되었다. 외국의 경우 호주(36)는 0.003 ㎎/㎏, 인도(37)는 0.001-0.029 ㎎/㎏으로 비교적 낮은 수준으로 보고되었으나 Onianwa(35)의 홍차의 경우 상대적은 높은 0.13 ㎎/㎏수준으로 검출되었다고 보고된 바 있다. 한편, 비소의 경우 일본의 침출차 녹차 중 비소함량이 0.01 ㎎/㎏미만이였고, 홍차와 인스턴트 커피는 <0.01-0.10 ㎎/㎏수준으로 보고되었다(39).

Collection @ chosun

Table 10. Heavy metals content in single tea

(Unit : mg/kg)

Sample	Arsenic (As)			Cadmium (Cd)			Lead (Pb)			Mercury (Hg)		
	mean	S.D.[1)]	C.V.[2)] (%)	mean	S.D.[1)]	C.V.[2)] (%)	mean	S.D.[1)]	C.V.[2)] (%)	mean	S.D.[1)]	C.V.[2)] (%)
A-1	0.362	0.0099	2.75	0.012	0.0006	5.24	0.114	0.0072	6.26	0.011	0.0013	12.15
A-2	0.355	0.0093	2.63	0.011	0.0012	11.05	0.139	0.0092	6.61	0.009	0.0007	2
A-3	0.326	0.007	2.15	0.009	0.0006	3.77	0.122	0.0071	5.8	0.010	0.0012	3.62
A-4	0.374	0.0074	1.99	0.011	0.0016	13.7	0.090	0.0062	6.9	0.010	0.001	12.35
A-5	0.361	0.0093	2.56	0.005	0.0005	9.73	0.075	0.002	2.69	0.009	0.0009	10.83
A-6	0.349	0.0027	0.79	0.004	0.006	13.32	0.099	0.004	4.04	0.009	0.0006	10.12
A-7	0.319	0.0075	2.34	0.009	0.006	6.66	0.073	0.0015	2.04	0.010	0.0007	5.89
A-8	0.153	0.0013	0.87	0.013	0.001	8.04	0.129	0.0129	9.95	0.007	0.0006	5.9
A-9	0.423	0.0121	2.85	0.014	0.0009	6.58	0.144	0.008	5.58	0.008	0.0006	7.53
A-10	0.326	0.0126	3.88	0.011	0.0007	6.25	0.107	0.0076	7.06	0.005	0.0006	10.83

1) Standard deviation
2) Coefficient of variation = standard deviation/mean × 100 (n-3)

Collection @ chosun

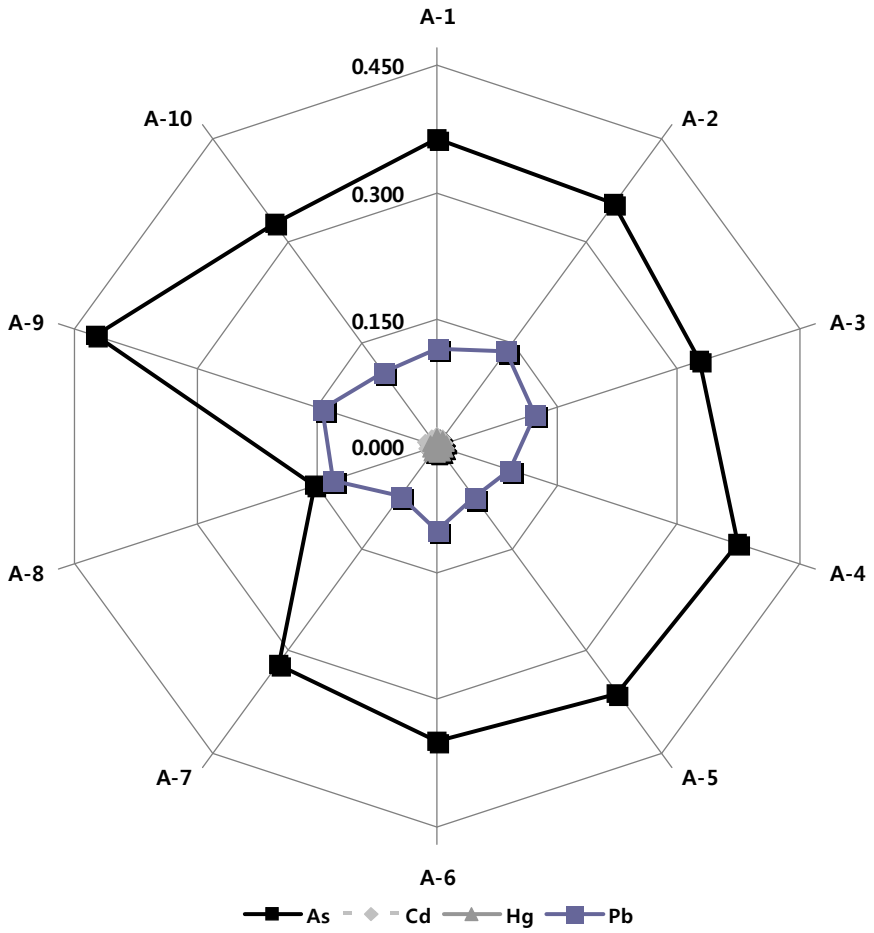

Figure 2. Heavy metal contents by ICP-MS in single tea

Collection @ chosun

2. 곡류가공침출차의 중금속 함량

곡류가공침출차는 단일 곡류를 가공한 것으로 구수한 맛을 내는 것이 특징이며 보리, 옥수수 등으로 가열하여 가공한 것으로 가정, 일반음식점 등 음용수로서 곡류가공침출차를 침출하여 가장 많이 섭취하는 것으로(40), 보리, 옥수수 등 종자를 고온에서 가열 볶음 처리함으로 주된 탄수화물과 단백질이 고온에서 Maillard 반응을 통하여 방향족 화합물들이 생성(41)되어 기호성이 증가하는 것으로 알려져 있다. 유통중인 10종의 곡류가공침출차 중금속 함량 평균값, 표준편차(S.D.) 및 변동계수(C.V.) 결과는 Table 11과 Figure 3에 나타내었으며 As : 0.108~0.409, Cd : 0.006~0.039, Pb : 0.019~0.103, Hg : 0.003~0.01 [min-max mg/kg]으로 Kim(42)의 결과와 영국 등 외국에서의 연구 결과(43~45)와 유사하거나 약간 높은 수준이었다.

Collection @ chosun

Table 11. Heavy metals content in grain tea

(Unit : mg/kg)

Sample	Arsenic (As)			Cadmium (Cd)			Lead (Pb)			Mercury (Hg)		
	Mean	S.D.[1)]	C.V.[2)] (%)	Mean	S.D.[1)]	C.V.[2)] (%)	Mean	S.D.[1)]	C.V.[2)] (%)	Mean	S.D.[1)]	C.V.[2)] (%)
B-1	0.159	0.0039	2.43	0.034	0.0027	8.02	0.056	0.0044	7.8	0.004	0.0006	5.6
B-2	0.135	0.006	4.49	0.025	0.0021	8.65	0.041	0.0013	3.21	0.005	0.0006	11.43
B-3	0.150	0.0065	4.36	0.012	0.0011	8.98	0.063	0.0046	7.31	0.006	0.0008	12.53
B-4	0.108	0.0056	5.15	0.013	0.001	7.73	0.069	0.003	4.36	0.004	0.0005	7.19
B-5	0.137	0.0051	3.7	0.013	0.0009	6.63	0.048	0.0026	5.3	0.009	0.0006	2.1
B-6	0.409	0.0215	5.25	0.012	0.001	8.4	0.047	0.0041	8.6	0.008	0.0006	7.53
B-7	0.357	0.005	1.41	0.008	0.001	12.63	0.103	0.0086	8.39	0.006	0.0006	10.19
B-8	0.214	0.0077	3.61	0.039	0.0021	5.29	0.042	0.0032	7.63	0.009	0.0006	6.66
B-9	0.209	0.004	1.92	0.016	0.001	6.25	0.019	0.0014	7.43	0.010	0.0006	5.59
B-10	0.179	0.0047	2.64	0.006	0.0006	9.81	0.021	0.002	9.42	0.003	0.0005	5.97

1) Standard deviation
2) Coefficient of variation = standard deviation/mean × 100 (n-3)

Collection @ chosun

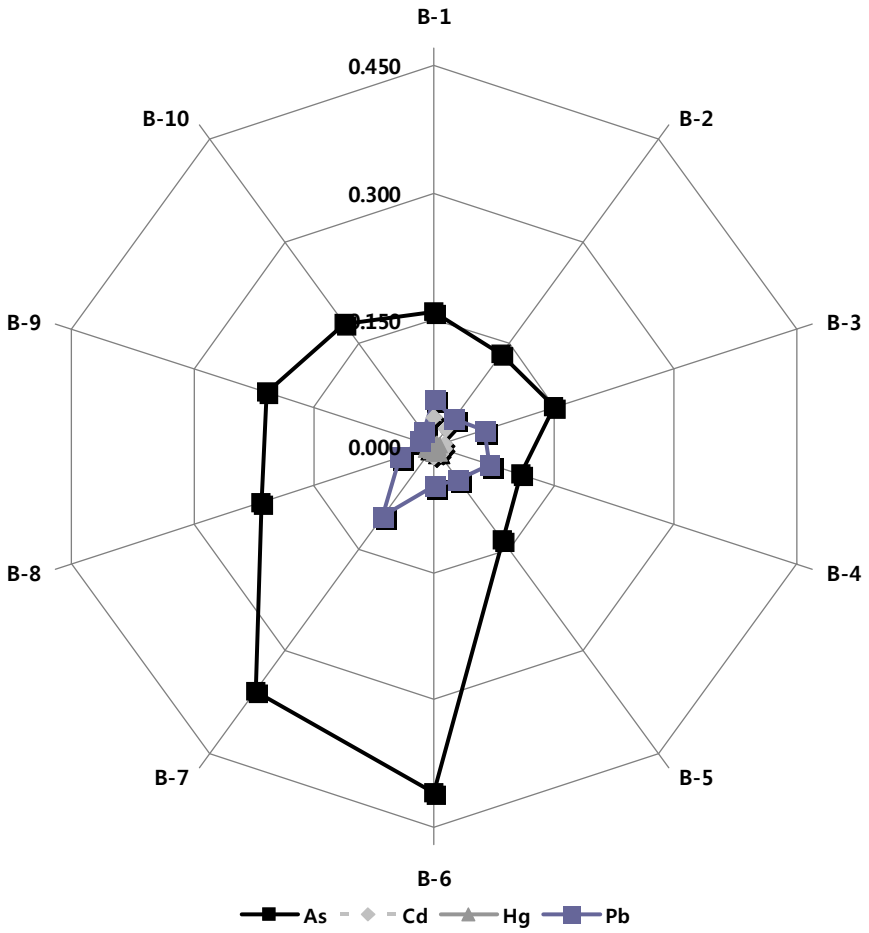

Figure 3. Heavy metal contents by ICP-MS in grain tea

Collection @ chosun

3. 혼합침출차의 중금속 함량

단일침출차를 2종 이상 혼합하거나 또는 이를 가공한 것을 혼합침출차라 하며 주원료는 녹차, 현미, 메밀, 티타리 메밀, 보리, 옥수수, 옥수수수염, 둥글레근 등 부원료로 치커리, 스테비아 잎등을 사용한다. 혼합침출차를 총 10건을 선별하여 비소, 카드뮴, 납 및 수은의 중금속 함량 평균값과 표준편차(S.D.) 및 변동계수(C.V.)는 Table 12와 Figure 4에 나타내었다. 그 결과는 As : 0.197~0.416, Cd : 0.011~0.079, Pb : 0.051~0.309, Hg : 0.005~0.013 [min-max mg/kg]으로 단일침출차와 곡류가공침출차의 중금속 함량과 유사한 결과를 확인하였다.

Collection @ chosun

Table 12. Heavy metals content in mixed tea

(Unit : mg/kg)

Sample	Arsenic (As)			Cadmium (Cd)			Lead (Pb)			Mercury (Hg)		
	Mean	S.D.[1)]	C.V.[2)] (%)	Mean	S.D.[1)]	C.V.[2)] (%)	Mean	S.D.[1)]	C.V.[2)] (%)	Mean	S.D.[1)]	C.V.[2)] (%)
C-1	0.416	0.0172	4.14	0.011	0.0014	13.09	0.083	0.0045	5.35	0.012	0.0007	5.64
C-2	0.298	0.0064	2.16	0.015	0.0014	9.46	0.123	0.0063	5.13	0.010	0.0006	5.88
C-3	0.375	0.0091	2.44	0.015	0.0008	5.34	0.062	0.0035	5.69	0.011	0.0007	6.65
C-4	0.355	0.0098	2.76	0.029	0.001	3.58	0.309	0.0074	2.38	0.013	0.0011	8.23
C-5	0.359	0.0067	1.86	0.026	0.0016	6.40	0.084	0.0016	1.88	0.009	0.0006	6.46
C-6	0.223	0.0113	5.04	0.041	0.0035	8.54	0.071	0.0012	1.75	0.008	0.0005	5.3
C-7	0.335	0.0089	2.66	0.079	0.0025	3.21	0.233	0.0103	4.4	0.011	0.0007	6.6
C-8	0.324	0.0058	1.79	0.074	0.001	1.39	0.208	0.0106	5.09	0.011	0.0005	5.02
C-9	0.197	0.0035	1.78	0.028	0.001	3.60	0.156	0.0035	2.17	0.005	0.0005	9.27
C-10	0.198	0.0035	1.77	0.076	0.0017	2.25	0.051	0.0014	2.92	0.006	0.0005	6.28

1) Standard deviation
2) Coefficient of variation = standard deviation/mean × 100 (n-3)

Collection @ chosun

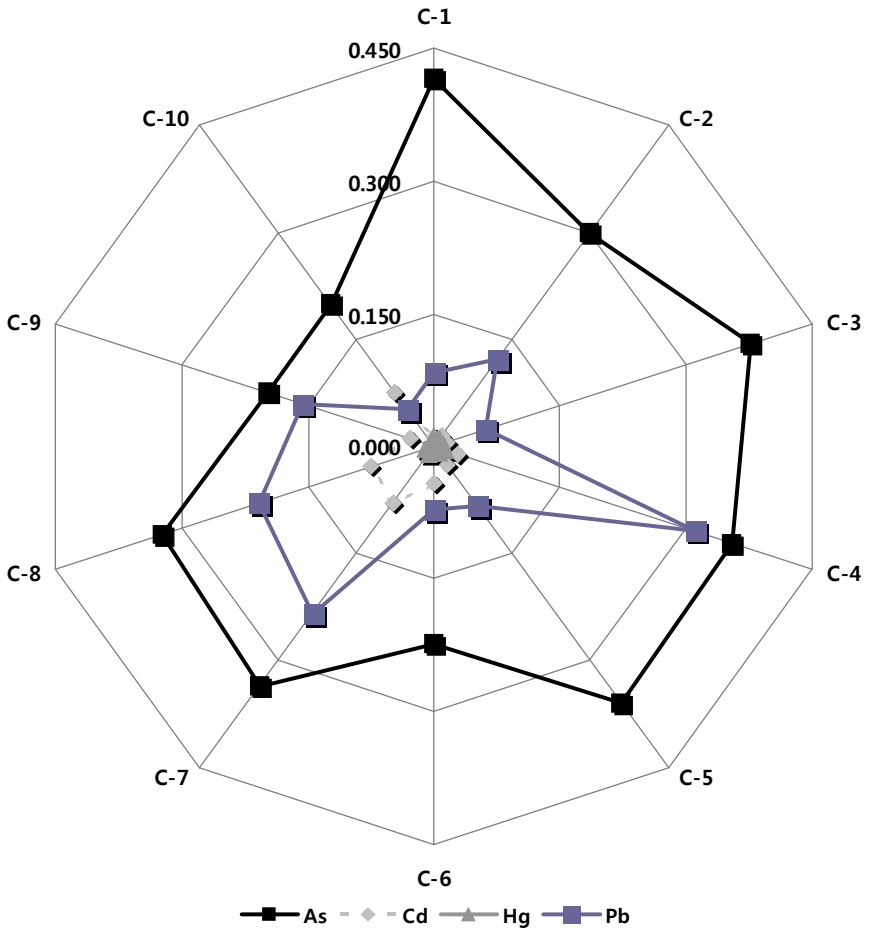

Figure 4. Heavy metal contents by ICP-MS in mixed tea

Collection @ chosun

제 3 절 침출차 중 용출된 중금속 함량 측정

1. 용출된 단일침출차의 중금속 함량

침출차는 바로 음용하는 것이 아니라 티백을 일정시간 물로 용출시킨 후 섭취한다. 녹차의 최적 침출조건에 대하여 관능적 특성과 일반적인 기호도 특성이 가장 우수하다고 보고한 Jang 등(46)의 연구에 토대로 80 ℃, 100 mL의 물에 1~1.5 g의 티백을 넣어 10 min간 용출하여 시료로서 사용하였다. 용출된 100 mL의 시료를 킬달플라스크에서 5 mL까지 농축하여 digestion block에서 질산을 넣고 분해하여 미황색에서 무색이 되었을 때 분해를 종료하였다. 모든 시료에 대하여 3회 반복하였으며 비소, 카드뮴, 납 및 수은의 중금속 함량 분석은 ICP- MS와 금아말감법 수은분석기를 이용하여 분석하였으며, 중금속 함량 평균값과 표준편차(S.D.) 및 변동계수(C.V.)는 Table 13과 Figure 5에 나타내었다. 그 결과는 As : 0.006~0.187, Cd : 0.001~0.006, Pb : 0.009~0.052, Hg : N.D. [min-max mg/kg]으로 확인하였다. 원시료(A-1)와 용출된 시료(AS-1)의 중금속 함량은 As : 0.362 → 0.187, Cd : 0.012 → 0.003, Pb : 0.114 → 0.026, Hg : 0.011 → N.D. (mg/kg)으로 상당량 감소하였다. 다엽류인 녹차의 잎에는 polyphenol계의 탄닌 성분이 다량 함유하고(47,48) 있어 탄닌 성분이 chelation에 의해 금속이온과 결합하는 특성을 가지고 있다고 보고되어 있다(49). 이러한 결합의 특성상 원시료에서 상당량이 용출되지 않은 것으로 사료되며, 이외의 용출된 단일침출차 역시 상당량이 감소하는 유사한 결과를 확인하였다.

Collection @ chosun

Table 13. Heavy metals content in leaching sample of single tea

(Unit : mg/kg)

Sample	Arsenic (As)			Cadmium (Cd)			Lead (Pb)			Mercury (Hg)		
	Mean	S.D.[1]	C.V.[2] (%)	Mean	S.D.[1]	C.V.[2] (%)	Mean	S.D.[1]	C.V.[2] (%)	Mean	S.D.[1]	C.V.[2] (%)
AS-1	0.187	0.0027	1.47	0.003	0.0005	1.95	0.026	0.002	7.51	N.D.[3]	-	-
AS-2	0.181	0.0054	3.02	0.002	0.0006	13.48	0.028	0.0011	4.02	N.D.	-	-
AS-3	0.155	0.0026	1.68	0.002	0.0005	8.25	0.048	0.003	6.25	N.D.	-	-
AS-4	0.101	0.0015	1.53	0.003	0.0005	8.3	0.018	0.0015	8.18	N.D.	-	-
AS-5	0.095	0.0009	0.97	0.002	0.0006	9.62	0.017	0.0012	7.12	N.D.	-	-
AS-6	0.073	0.0011	1.47	0.001	0.0006	22.05	0.015	0.0014	9.22	N.D.	-	-
AS-7	0.074	0.0057	7.76	0.001	0.0006	22.59	0.009	0.0011	12.41	N.D.	-	-
AS-8	0.006	0.0005	8.11	0.002	0.0005	5.59	0.026	0.0022	8.5	N.D.	-	-
AS-9	0.1	0.003	3.04	0.006	0.0007	9.87	0.052	0.003	5.76	N.D.	-	-
AS-10	0.053	0.0034	6.41	0.002	0.0006	20.76	0.024	0.0023	9.75	N.D.	-	-

[1] Standard deviation
[2] Coefficient of variation = standard deviation/mean × 100 (n-3)
[3] N.D.: Not detected (Cd, Hg : lower than 0.1 μg/kg)

Collection @ chosun

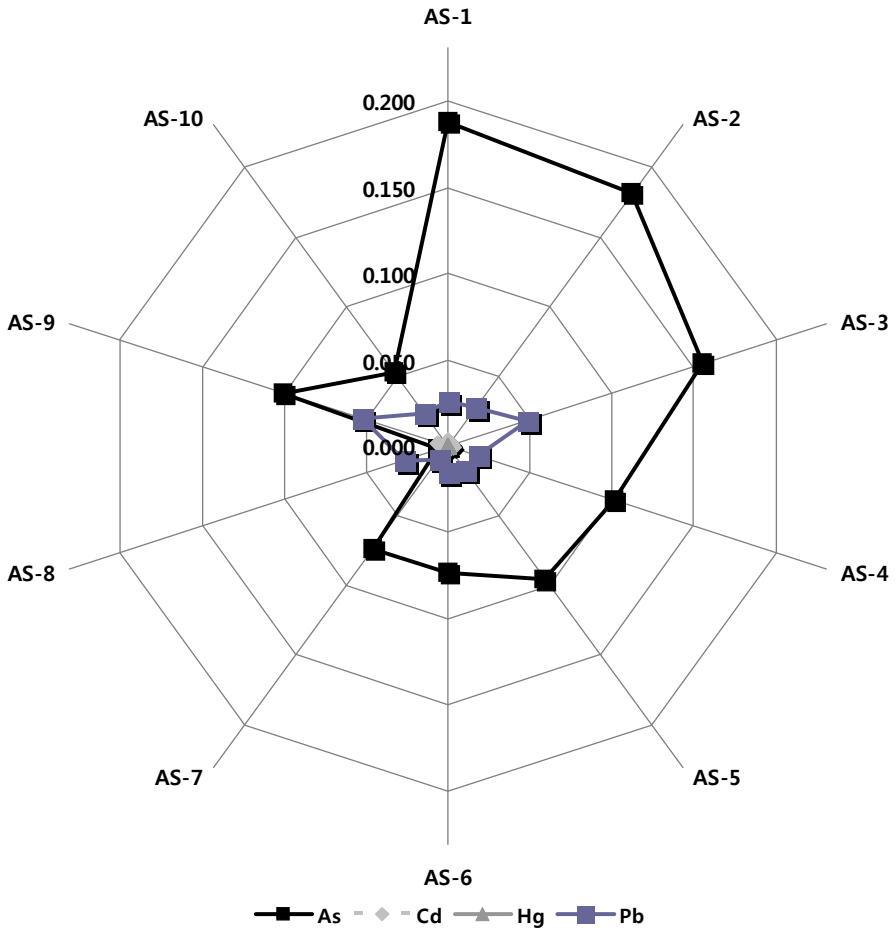

Figure 5. Heavy metal contents by ICP-MS in leaching sample of single tea

Collection @ chosun

2. 용출된 곡류가공침출차의 중금속 함량

곡류가공침출차의 용출된 비소, 카드뮴, 납 및 수은의 중금속 함량 평균값과 표준편차(S.D.) 및 변동계수(C.V.)는 Table 14와 Figure 6에 나타내었다. 그 결과는 As : 0.052~0.150, Cd : N.D.~0.012, Pb : 0.013~0.052, Hg : N.D. [min-max mg/kg]으로 확인하였다. 원시료(B-1)와 용출된 시료(BS-1)의 중금속 함량은 As : 0.159 → 0.094, Cd : 0.034 → 0.005, Pb : 0.056 → 0.047, Hg : 0.004 → N.D. (mg/kg)으로 상당량 감소하였다. 단일침출차와 유사하게 감소하는 결과를 확인하였다. 수은은 0.001 μg/kg 이하로 검출되지 않았다.

Collection @ chosun

Table 14. Heavy meatals content in leaching sample of grain tea

(Unit : mg/kg)

Sample	Arsenic (As)			Cadmium (Cd)			Lead (Pb)			Mercury (Hg)		
	Mean	S.D.[1]	C.V.[2] (%)	Mean	S.D.[1]	C.V.[2] (%)	Mean	S.D.[1]	C.V.[2] (%)	Mean	S.D.[1]	C.V.[2] (%)
BS-1	0.094	0.0082	8.78	0.005	0.0005	10.29	0.047	0.0042	8.95	N.D.	-	-
BS-2	0.084	0.0083	9.87	0.006	0.0005	2.71	0.033	0.0018	5.53	N.D.	-	-
BS-3	0.070	0.0025	3.63	0.008	0.0008	9.75	0.046	0.001	2.28	N.D.	-	-
BS-4	0.052	0.0025	4.86	0.005	0.0005	8.96	0.052	0.0009	1.79	N.D.	-	-
BS-5	0.101	0.0056	5.54	0.005	0.0005	4.18	0.034	0.0024	7.02	N.D.	-	-
BS-6	0.125	0.0068	5.41	0.003	0.0006	7.51	0.018	0.0012	6.52	N.D.	-	-
BS-7	0.123	0.0044	3.56	N.D.[3]	-	-	0.017	0.0017	9.78	N.D.	-	-
BS-8	0.119	0.0037	3.13	0.015	0.0014	8.98	0.013	0.0011	8.09	N.D.	-	-
BS-9	0.15	0.0063	4.2	0.012	0.0009	7.35	0.023	0.002	8.85	N.D.	-	-
BS-10	0.119	0.003	2.56	0.003	0.0005	9.44	0.027	0.0015	5.78	N.D.	-	-

[1] Standard deviation
[2] Coefficient of variation = standard deviation/mean × 100 (n-3)
[3] N.D.: Not detected (Cd, Hg : lower than 0.1 μg/kg)

Collection @ chosun

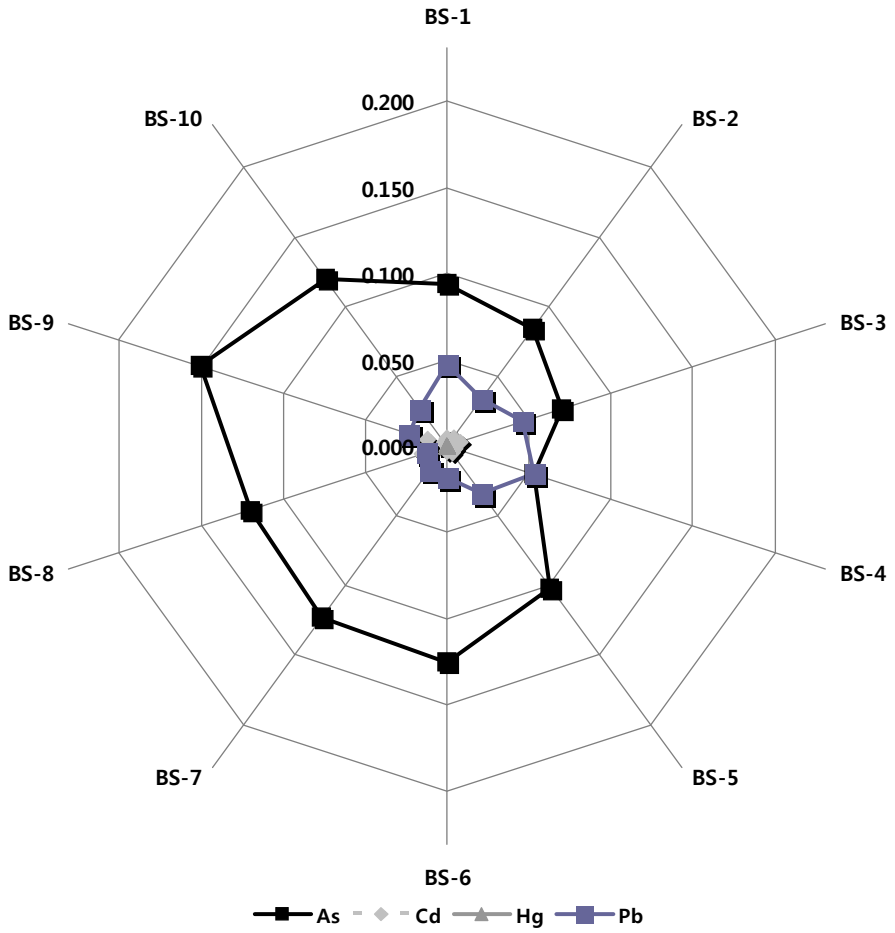

Figure 6. Heavy metal contents by ICP-MS in leaching sample of grain tea

Collection @ chosun

3. 용출된 혼합침출차의 중금속 함량

혼합침출차의 용출된 비소, 카드뮴, 납 및 수은의 중금속 함량 평균값과 표준편차(S.D.) 및 변동계수(C.V.)는 Table 15와 Figure 7에 나타내었다. 그 결과는 As : 0.106~0.169, Cd : 0.003~0.025, Pb : 0.025~0.048 [min-max mg/kg], Hg : N.D.~0.367 [min-max ㎍/kg] 으로 확인하였다. 원시료(C-1)와 용출된 시료(CS-1)의 중금속 함량은 As : 0.416 → 0.169, Cd : 0.011 → 0.007, Pb : 0.083 → 0.027, Hg : 0.012 → N.D. (mg/kg)으로 상당량 감소하였다. 용출실험을 실시한 모든 시료에서 유사하게 감소하는 결과를 확인하였다.

Collection @ chosun

Table 15. Heavy metals content in leaching sample of mixed tea

(Unit : mg/kg, μg/kg*)

Sample	Arsenic (As)			Cadmium (Cd)			Lead (Pb)			Mercury (Hg)*		
	Mean	S.D.[1]	C.V.[2] (%)	Mean	S.D.[1]	C.V.[2] (%)	Mean	S.D.[1]	C.V.[2] (%)	Mean	S.D.[1]	C.V.[2] (%)
CS-1	0.169	0.004	2.38	0.007	0.0005	8.25	0.027	0.0009	3.27	N.D.[3]	-	-
CS-2	0.124	0.0061	4.94	0.005	0.0005	7.93	0.038	0.0011	2.87	N.D.	-	-
CS-3	0.15	0.0021	1.43	0.004	0.0005	6.53	0.030	0.001	3.30	N.D.	-	-
CS-4	0.132	0.001	0.76	0.004	0.0005	4.69	0.042	0.0011	2.59	N.D.	-	-
CS-5	0.13	0.0047	3.65	0.003	0.0005	6.34	0.026	0.0017	6.39	N.D.	-	-
CS-6	0.122	0.0036	2.92	0.017	0.0006	3.52	0.025	0.0006	2.27	N.D.	-	-
CS-7	0.13	0.003	2.31	0.025	0.0017	6.64	0.035	0.0023	6.41	N.D.	-	-
CS-8	0.106	0.005	4.74	0.012	0.0009	7.17	0.029	0.0008	2.86	N.D.	-	-
CS-9	0.151	0.0036	2.36	0.017	0.0005	3.16	0.048	0.0023	4.79	0.367	0.208	56.77
CS-10	0.115	0.0062	5.35	0.01	0.0008	7.46	0.033	0.0017	5.06	N.D.	-	-

[1] Standard deviation
[2] Coefficient of variation = standard deviation/mean × 100 (n-3)
[3] N.D.: Not detected (Hg : lower than 0.1 μg/kg)

Collection @ chosun

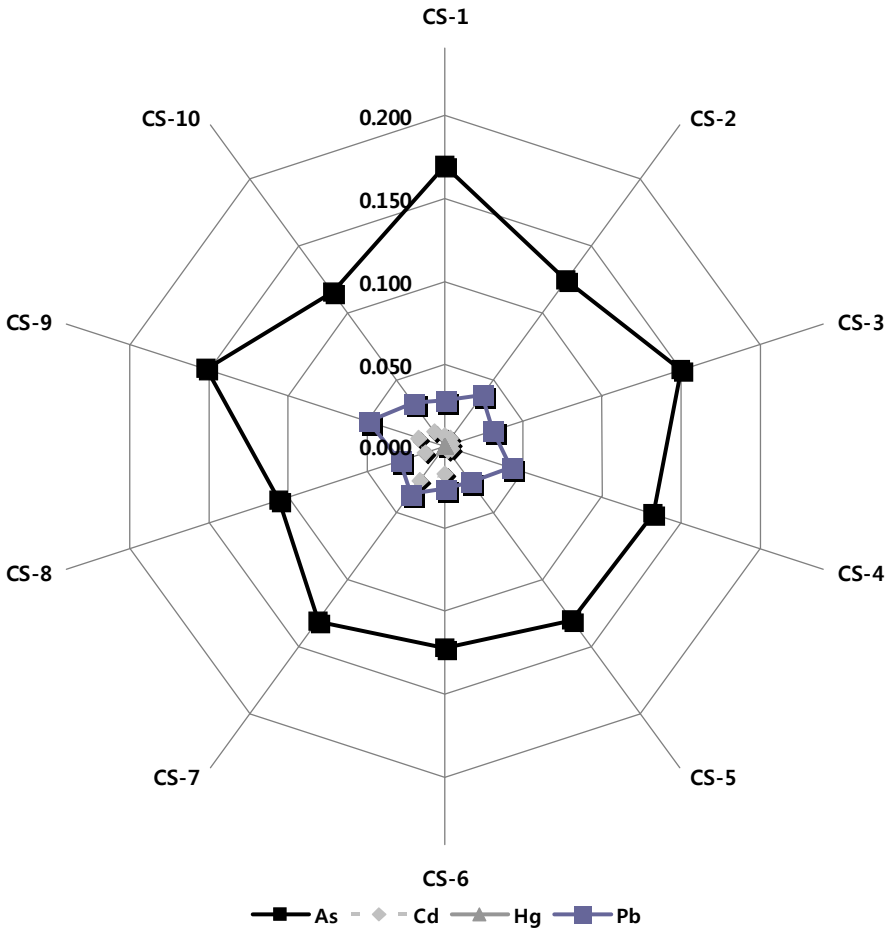

Figure 7. Heavy metal contents by ICP-MS in leaching sample of mixed tea

Collection @ chosun

제 4절 침출차와 용출액의 중금속 함량 비교

침출차 분류별 비소의 평균 함량은 단일침출차 0.335 mg/kg(용출 0.102 mg/kg), 곡류가공침출차 0.206 mg/kg(용출 0.104 mg/kg), 혼합침출차 0.308 mg/kg(용출 0.133 mg/kg)으로 나타났다. Chung(33)과 Kim(41)은 다류의 비소 함량 분석을 ICP와 Hydride-AAS로 분석하여 0.19 mg/kg 이하의 결과를 확인하였으며, 본 연구결과는 원시료에서 다소 높은 결과를 나타내었으나, 용출한 침출차는 유사하거나 다소 낮은 평균값을 나타내었다. 비소는 ^{75}AS의 단 한가지 동위원소만 존재하므로 시료중의 Cl의 방해 영향으로 결과값의 정확한 분석이 어려워 비소 측정의 최적 DRC mode(Dynamic reaction cell)에서 NH_3 gas을 주입하여 $ArCl^+$(m/z=75)의 간섭을 제거 기능이 있는 ICP-MS을 사용하여 분석한 결과로서 음용하는 침출차의 2차적 오염의 가능성은 다소 낮은 것으로 사료된다.

침출차 분류별 카드뮴의 평균 함량은 단일침출차 0.01 mg/kg(용출 0.003 mg/kg), 곡류가공침출차 0.018 mg/kg(용출 0.006 mg/kg), 혼합침출차 0.039 mg/kg(용출 0.01 mg/kg)으로 나타났다. Onianwa(35)는 0.14 mg/kg으로 보고하였으며, 홍차의 카드뮴 함량은 0.13 mg/kg으로 나타내었다(Table 16, Figure 8). 침출차 분류별 수은의 평균 함량은 단일침출차 0.009 mg/kg, 곡류가공침출차 0.006 mg/kg, 혼합침출차 0.01 mg/kg으로 용출시에는 불검출되었다. 수은 평균 함량은 0.004 mg/kg으로 Chung(33)등, 일본(39)의 녹차와 홍차 중 수은 함량 0.01 mg/kg의 결과값과 유사하였다. 침출차 분류별 납의 평균 함량은 단일침출차 0.109 mg/kg(용출 0.026 mg/kg), 곡류가공침출차 0.051 mg/kg(용출 0.031 mg/kg), 혼합침출차 0.138 mg/kg(용출 0.033 mg/kg)으로 나타내었다. Tanaka(34)은 녹차 중 납 함량 1.8 mg/kg, Onianwa(35)은 홍차에 0.5 mg/kg으로 확인하였다. 현재 국내의 다류의 납 기준 5.0 mg/kg으로 국내 유통중인 침출차의 경우 기준에 미치지 못하는 것으로 확인하였다.

본 연구결과 비소, 납, 카드뮴 및 수은의 중금속 함량은 용출시 불검출 또는 상당량 감소하여 음용시 매우 낮은 수준임을 확인 할 수 있었다. Dabeka(44) 등의 연구와 유사한 결과로서 확인하였으며, 다엽류의 polyphenol계의 화합물 등이 금속이온과 결합하는 chelation에 의해 중금속 함량이 감소(47~53)한 것으로 사료된다.

Collection @ chosun

Table 16. Range and mean values of heavy metals in tea

(unit : mg/kg)

Sample	No. of sample	Heavy metal	Mean value	Maximum value	Minimum value	Standard deviation
Single tea	10	As	0.335	0.423	0.153	0.071
		Cd	0.01	0.014	0.004	0.003
		Hg	0.009	0.011	0.005	0.002
		Pb	0.109	0.144	0.073	0.025
Single tea (leaching 100mL)	10	As	0.102	0.187	0.006	0.057
		Cd	0.003	0.006	0.001	0.001
		Hg	N.D.[1)]	N.D.	N.D.	-
		Pb	0.026	0.052	0.009	0.014
Grain tea	10	As	0.206	0.409	0.108	0.1
		Cd	0.018	0.039	0.006	0.011
		Hg	0.006	0.01	0.003	0.002
		Pb	0.051	0.103	0.019	0.024
Grain tea (leaching 100mL)	10	As	0.104	0.15	0.052	0.029
		Cd	0.006	0.015	N.D.	0.005
		Hg	N.D.	N.D.	N.D.	-
		Pb	0.031	0.052	0.013	0.014
Mixed tea	10	As	0.308	0.416	0.197	0.077
		Cd	0.039	0.079	0.011	0.027
		Hg	0.01	0.013	0.005	0.003
		Pb	0.138	0.309	0.051	0.087
Mixed tea (leaching 100mL)	10	As	0.133	0.169	0.106	0.019
		Cd	0.01	0.025	0.003	0.007
		Hg	N.D.	N.D.	N.D.	-
		Pb	0.033	0.048	0.025	0.008
Total	60	As	0.198	0.423	0.006	0.059
		Cd	0.014	0.079	N.D.	0.009
		Hg	0.004	0.013	N.D.	0.001
		Pb	0.065	0.309	0.009	0.028

[1)]. N.D.: Not detected (Hg : lower than 0.1 ㎍/kg).

Collection @ chosun

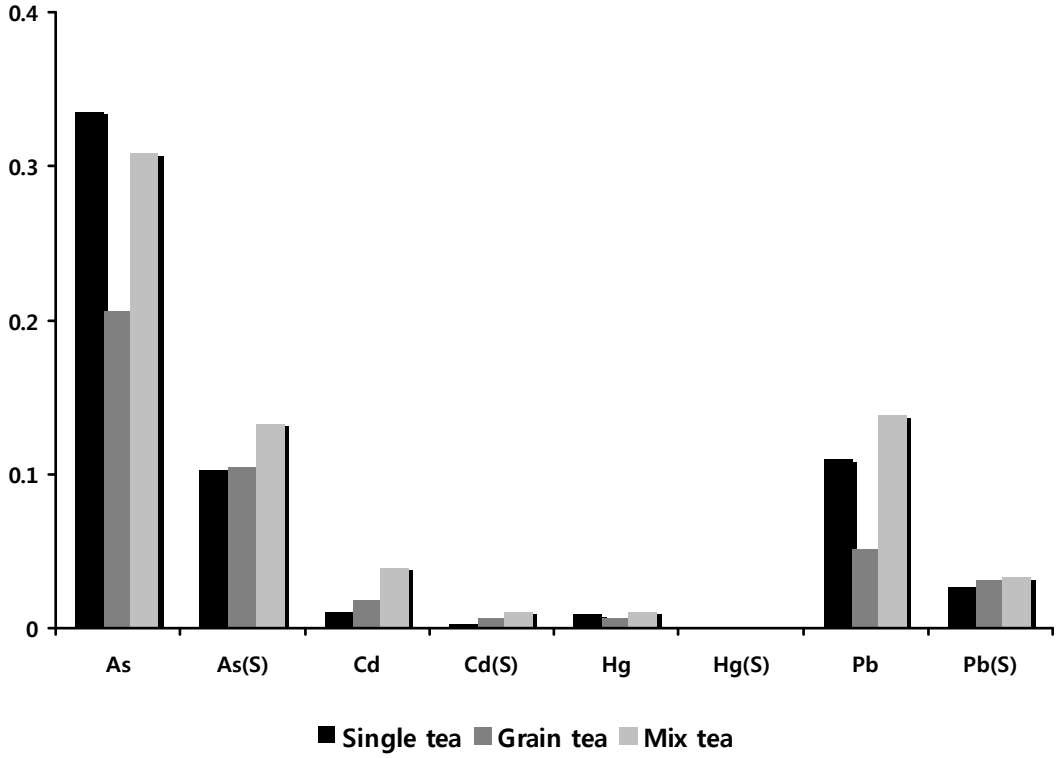

Figure 8. The content of heavy metals for profiles in tea

Collection @ chosun

제 5절 침출차와 용출액 중 중금속의 안전성 평가

우리나라 국민들이 자주 음용하는 다류 중 침출차로 인한 1일 노출량을 추정하고자 침출차(원료) 및 실제로 먹는 방법으로 용출한 추출액에 대해 중금속을 조사한 평균 결과(Table 16), 보건복지부에서 조사한 국민건강영양조사표 및 한국인의 평균 체중(55 kg)을 고려하여 1일 노출량을 산출하였다(54). 단, 총비소의 경우 JECFA가 잠정주간섭취량(PTWI)에 대해 설정을 하지 않은 상태이고 주로 인체에 유해한 영향을 주는 무기비소에 한해서 PTWI 15 ㎍/kg bw/week을 설정하였기에 무기비소 PTWI를 사용하여 노출량을 추정하였다(Table 17).

침출차 중 단일침출차의 경우 중금속(총비소, Cd, Pb lc Hg)에 대한 우리나라 국민들의 1인당 1일 평균 및 극단(95th percentile)노출량은 각각 총비소 0.034, 0.423 ㎍/person/day, Cd 0.001, 0.014 ㎍/person/day, Pb 0.011, 0.144 ㎍/person/day 및 Hg 0.001, 0.011 ㎍/person/day의 수준이였고, 체중당 1일 평균 및 극단노출량은 각각 총비소 0.001, 0.008 ㎍/kg bw/day, Cd <0.001, <0.001 ㎍/kg bw/day, Pb <0.001, 0.003 ㎍/kg bw/day 및 Hg <0.001, <0.001 ㎍/kg bw/day의 수준으로 PTWI 대비 침출차 모두 0.1%이하로 건강에 영향을 주지 않는 수준으로 평가되었다.

단일침출차를 이용한 용출액의 경우 1인당 1일 평균 및 극단노출량은 각각 총비소 0.367, 6.732 ㎍/person/day, Cd 0.011, 0.216 ㎍/person/day, Pb 0.094, 1.872 ㎍/person/day 및 Hg 0.004, 0.036 ㎍/person/day의 수준이였고, 체중당 1일 평균 및 극단노출량은 각각 총비소 0.007, 0.122 ㎍/kg bw/day, Cd <0.001, 0.004 ㎍/kg bw/day, Pb 0.002, 0.034 ㎍/kg bw/day 및 Hg <0.001, 0.001 ㎍/kg bw/day의 수준으로 PTWI 대비 침출차 모두 1.0%이하로 건강에 영향을 주지 않는 수준으로 평가되었다. 단일침출차의 용출액이 다소 단일침출차보다 더 많은 노출수준을 보인 것은 우리나라 국민들이 주로 섭취하는 식품유형이 음료로서 하루에 약 3.6g(녹차음료)을 소비를 하기 때문이다.

곡류가공침출차의 경우 우리나라 국민들의 1인당 1일 평균 및 극단(95th percentile) 노출량은 각각 총비소 0.021, 0.409 ㎍/person/day, Cd 0.002, 0.039 ㎍/person/day, Pb 0.005, 0.103 ㎍/person/day 및 Hg 0.001, 0.010 ㎍/person/day의 수준이였고, 체중당 1일 평균 및 극단노출량은 각각 총비소 <0.001, 0.007 ㎍/kg bw/day, Cd <0.001, 0.001 ㎍/kg bw/day, Pb <0.001, 0.002 ㎍/kg bw/day 및 Hg <0.001, <0.001 ㎍/kg bw/day

Collection @ chosun

Table 17. Estimated Daily Intake to heavy metals of Korean

Commodity	Heavy metals	Levels (μg/g)		Food intake (g/day)[1]		Daily intake of heavy metals (μg/person/day)		Estimated intake of heavy metals (μg/kg bw[2] /day)		Ratio to PTWI (%)	
		Mean	Maximum	Mean	95th percentile[3]	Mean	95th percentile	Mean	95th percentile	Mean	95th percentile
Single tea	Total As[4]	0.335	0.423	0.1 [6]	1.0	0.034	0.423	0.001	0.008	<0.01	0.05
	Cd	0.010	0.014			0.001	0.014	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
	Pb	0.109	0.144			0.011	0.144	<0.001	0.003	<0.01	0.01
	Hg	0.009	0.011			0.001	0.011	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Single tea (leaching)	Total As	0.102	0.187	3.6 [7]	36.0	0.367	6.732	0.007	0.122	0.05	0.82
	Cd	0.003	0.006			0.011	0.216	<0.001	0.004	<0.01	0.06
	Pb	0.026	0.052			0.094	1.872	0.002	0.034	0.01	0.14
	Hg	<0.001[5]	<0.001			0.004	0.036	<0.001	0.001	<0.001	0.01

[1] It was applied database of Reference, [2] Mean body weight for Korean population : 55 kg, [3] 95th percentile was applied 10 times of food intake, [4] The PTWI of As was 15μg/kg bw/week(inorganic arsenic), [5]It was means lower than limit of detection(LOD), [6] For food intake was "0.0", it was applied minimum intake(0.1g/day), [7] Green tea beverage, [8] Mixed tea with green tea and unpolished rice

Collection @ chosun

Table 17. *Continued*

Commodity	Heavy metals	Levels (mg/kg)		Food intake (g/day)[1]		Daily intake of heavy metals (mg/person/day)		Estimated intake of heavy metals (mg/kg bw[2] /day)		Ratio to PTWI (%)	
		Mean	Maximum	Mean	95th percentile[3]	Mean	95th percentile	Mean	95th percentile	Mean	95th percentile
Grain tea	Total As[4]	0.206	0.409	0.1 [6]	1.0	0.021	0.409	<0.001	0.007	<0.01	0.05
	Cd	0.018	0.039			0.002	0.039	<0.001	0.001	<0.01	0.01
	Pb	0.051	0.103			0.005	0.103	<0.001	0.002	<0.01	0.01
	Hg	0.006	0.010			0.001	0.010	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
Grain tea (leaching)	Total As	0.104	0.150	0.1 [6]	1.0	0.010	0.150	<0.001	0.003	<0.01	0.02
	Cd	0.006	0.015			0.001	0.015	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
	Pb	0.031	0.052			0.003	0.052	<0.001	0.001	<0.01	<0.01
	Hg	<0.001[5]	<0.001			<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01

[1] It was applied database of Reference, [2] Mean body weight for Korean population : 55 kg, [3] 95th percentile was applied 10 times of food intake, [4] The PTWI of As was 15㎍/kg bw/week(inorganic arsenic), [5]It was means lower than limit of detection(LOD), [6] For food intake was "0.0", it was applied minimum intake(0.1g/day), [7] Green tea beverage, [8] Mixed tea with green tea and unpolished rice

Collection @ chosun

Table 17. *Continued*

Commodity	Heavy metals	Levels (mg/kg)		Food intake (g/day)[1]		Daily intake of heavy metals (mg/person/day)		Estimated intake of heavy metals (mg/kg bw[2] /day)		Ratio to PTWI (%)	
		Mean	Maximum	Mean	95th percentile[3]	Mean	95th percentile	Mean	95th percentile	Mean	95th percentile
Mixed tea	Total As[4]	0.308	0.416	0.1 [8]	1.0	0.031	0.416	0.001	0.008	<0.01	0.05
	Cd	0.039	0.079			0.004	0.079	<0.001	0.001	<0.01	0.02
	Pb	0.138	0.309			0.014	0.309	<0.001	0.006	<0.01	0.02
	Hg	0.010	0.013			0.001	0.013	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
Mixed tea (leaching)	Total As	0.133	0.169	0.1 [6]	1.0	0.013	0.169	<0.001	0.003	<0.01	0.02
	Cd	0.010	0.025			0.001	0.025	<0.001	0.001	<0.01	0.01
	Pb	0.033	0.048			0.003	0.048	<0.001	0.001	<0.01	<0.01
	Hg	<0.001[5]	<0.001			<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

[1] It was applied database of Reference, [2] Mean body weight for Korean population : 55 kg, [3] 95th percentile was applied 10 times of food intake, [4] The PTWI of As was 15㎍/kg bw/week(inorganic arsenic), [5]It was means lower than limit of detection(LOD), [6] For food intake was "0.0", it was applied minimum intake(0.1g/day), [7] Green tea beverage, [8] Mixed tea with green tea and unpolished rice

Collection @ chosun

의 수준이였으며, 곡류가공침출차를 이용하여 추출한 용출액의 경우 1인당 1일 평균 및 극단노출량은 각각 총비소 0.010, 0.150 ㎍/person/day, Cd 0.001, 0.015 ㎍/person/day, Pb 0.003, 0.052 ㎍/person/day 및 Hg <0.001, <0.001 ㎍/person/day의 수준이였고, 체중당 1일 평균 및 극단노출량은 각각 총비소 <0.001, 0.003 ㎍/kg bw/day, Cd <0.001, <0.001 ㎍/kg bw/day, Pb <0.001, 0.001 ㎍/kg bw/day 및 Hg <0.001, <0.001 ㎍/kg bw/day의 수준으로 PTWI 대비 곡류침출차 및 용출액 모두 1.0%이하로 건강에 영향을 주지 않는 수준으로 평가되었다.

한편, 혼합침출차의 경우 우리나라 국민들의 1인당 1일 평균 및 극단(95th percentile)노출량은 각각 총비소 0.031, 0.416 ㎍/person/day, Cd 0.004, 0.079 ㎍/person/day, Pb 0.014, 0.309 ㎍/person/day 및 Hg 0.001, 0.013 ㎍/person/day의 수준이였고, 체중당 1일 평균 및 극단노출량은 총비소 0.001, 0.008 ㎍/kg bw/day, Cd <0.001, 0.001 ㎍/kg bw/day, Pb <0.001, 0.006 ㎍/kg bw/day 및 Hg <0.001, <0.001 ㎍/kg bw/day의 수준으로 PTWI 대비 침출차 모두 0.1%이하로 건강에 영향을 주지 않는 수준으로 평가되었다. 또한 혼합침출차의 용출액의 경우 1인당 1일 평균 및 극단노출량은 각각 총비소 0.013, 0.169 ㎍/kg bw/day, Cd 0.001, 0.025 ㎍/kg bw/day, Pb 0.003, 0.048 ㎍/kg bw/day 및 Hg <0.001, <0.001 ㎍/kg bw/day 체중당 1일 평균 및 극단노출량은 총비소 <0.001, 0.003 ㎍/person/day, Cd <0.001, 0.001 ㎍/person/day, Pb <0.001, 0.001 ㎍/person/day 및 Hg <0.001, <0.001 ㎍/person/day의 수준으로 PTWI 대비 혼합침출차 및 용출액 모두 1.0%이하로 건강에 영향을 주지 않는 수준으로 평가되었다.

우리나라 국민들이 주로 음용하는 침출차의 경우 중금속(총비소, Cd, Pb, Hg)에 대한 안전성은 모두 안전한 것으로 평가되었으며, 아울러 침출차의 기준(Pb 5.0)이하로 모두 적합하였다.

Collection @ chosun

제 4 장 요 약

단일침출차(녹차잎, 녹차분쇄티백, 홍차)와 곡류가공침출차(보리차, 옥수수차) 및 혼합침출차(현미녹차, 메밀녹차, 둥굴레차, 옥수수수염차 등)의 총 30종과 용출한 각각의 침출차 30종에 대한 비소, 카드뮴, 납과 수은의 중금속 함량 분석 및 이행 관계를 분석하였다.

침출차 및 음용하고 있는 용출 조건을 설정한 후 80℃, 100 mL, 10분간 용출하여 습식분해를 이용하여 카드뮴, 납, 그리고 비소를 ICP-MS로 분석하였으며, 수은은 금아말감법 수은분석기를 이용하여 분석하였다.

침출차 분류별 비소의 평균 함량은 단일침출차, 곡류가공침출차 및 혼합침출차로 각각 0.335, 0.206 및 0.308 mg/kg으로 확인되었으나 음용하는 용출된 시료에서는 평균 함량이 각각 0.102, 0.104 및 0.133 mg/kg으로 1/3이상 상당량이 감소되었다. 카드뮴의 평균 함량은 원시료에서 0.01, 0.018 및 0.039 mg/kg으로 확인되었으며, 용출시료에서 0.003, 0.006 및 0.01 mg/kg으로 감소하였다. 납의 평균 함량은 0.109, 0.051과 0.138 mg/kg이었으며, 용출된 시료에서 0.026, 0.031과 0.033 mgkg으로 확인하였다. 수은의 평균 함량은 0.009, 0.006 및 0.01 mg/kg으로 확인하였으며 용출시 수은은 불검출 되었다.

본 연구결과에서는 침출차의 중금속 기준·규격 납 5.0 mg/kg의 허용치 보다는 낮은 수치였으며, 중금속 함량분석의 결과 용출된 음용수를 섭취시 낮은 수준임을 확인 하였고, 이는 외국의 모니터링 결과와 유사하였다.

한편, 단일침출차, 곡류가공침출차 및 혼합침출차 및 각각의 용출액의 중금속 분석 결과를 근거로 우리나라 국민들의 1일 평균 및 극단노출량을 추정한 결과 모두 PTWI 대비 0.1% 이하의 수준이였고, 단일침출차 용출액은 PTWI 대비 약 1% 이하의 노출량 수준으로 건강에는 문제가 없는 안전한 수준으로 평가되었다.

Collection @ chosun

참고문헌

1. Hee-Jin Ham : Hazardous Heavy Metals(Hg, Cd, and Pb) in Fishery Products, Sold at Garak Wholesale Markets in Seoul *J. Fd Hyg. Safety* 17(3), 146-151, 2002.
2. Meehye Kim, Jung Soo Kim, You Sub Sho, So-Young Chung and Jong ok Lee : The Study Metal Contents in Various Foods. *KOREA J. FOOD TECHNOL Vol. 35 No. 4. pp.* 561-567, 2003.
3. In-Sook Kim and Sung-Hee Ham : A Study of Heavy Metal Contents in Shellfishes of Various Areas in Jeonbuk *J. Korea Soc Food Sci Nutr.* 29(5), 758-761, 2000.
4. Su-Rae Lee and Mi-Gyung Lee. : Contamination and Risk Analysis of Heavy Metal in Korean Foods: *J. Fd Hyg. Safety* 10(4), 342-332, 2001.
5. I.D. Marsden, P.S. Rainbow : Does the accumularion of trace metals in crusraceans affect their ecology-the amphipod example. *Jiournal of Experimental Marine Biology and Ecology* 300: 373-408, 2004.
6. S.Y. Al-Moganna, M.N.v. Subragmanyam : Flux of heavy metal accumulation in various organs of the interidal marine blue crab, Portunus pelagicus (L.) from Fuwait coast after the Gulf War. *Environment International.* 27: 321-326, 2001.
7. Pierre Miramand, Paco Bustamante, Daniel Bentley, Noussithe Koueta : Variation of heavy metal concentrations (Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, V and Zn) during the life cycle of the common cuttlefish Sepia offcinalis. *Science of the Total Environment.* 361: 132-143, 2006.
8. Korea Health Industry Development Institute. Dietary intake and risk assessment of contaminants in Korea foods. 2006.
9. P. Sivaperumal, T. V. Sankar, P.G. Viswanathan Nair. Heavy metal concentrations in fish, shellfish and fish products from internal markets of India vis-a-vis international standards. *Food chemistry.* 102(3): 612-620, 2007.

Collection @ chosun

10. J. Raimundo, M. Caetano, C. Vale. Geographical variation and partition of metal in tissues of Ocotpus vulgaris along the Portuguese coast : *Science of the Total Environment.* 325~711, 2004.
11. M.A. Suner, V. Devesa, O. Munoz, F. Lopez, R. Montoro, A.M Arias, J. Blasco. Total and inorganic arsenic in the fauna of the Guadalquivir estuary: environmental and human health implications : *The Science of the Total Environment.* 242: 261-270, 1999.
12. Food Standard Agency(FSA). Updated COT statement on a survey of mercury in fish and shellfish. Available from : http://cot.food.gov.uk/pdfs/fishreport200406.pdf. Accessed Mar. 25, 2004.
13. K. Vihayram and P. Geraldine. Are the heavy metals Cadmium and Zinc Regylated in Freshwater Prawns. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 34: 180-183, 1996.
14. 日本 厚生勞動性. 妊婦への魚介類の攝食と水銀に關する注意事項; 各國の 主意事項の 比較. Available from: http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/suigin/dl/050812-1-02.pdf. Accessed Oct. 2005.
15. US Food and Drug Administration. FDA and EPA Announce the Revised Consumer Advisory on Methylmercury in Fish. Available from : http://www.fda.gov/bbs/topics/news /2004/NEW01038.htmL. Accessed Mar. 19, 2004.
16. So Yeong Jeong, Jeong Su Kim, Eun Jeong Kim, Seong Gug Park , Mi Hye Kim, Mu Gi Hong, Myeong Cheol Kim. Jong Og Lee: Trace Metal Contents in Tea Products and Their Safety Evaluations. *Korean J. Food SCI. TECHNOL.* 35(5):812~817, 2003.
16. Korea Food and Drug Administration. Food code. 2008.
17. 식품의약품안전청. 식품의 기준 및 규격, 식품의약품안전청 고시 제2009-24호 ('09.5.7). 2009.
18. Codex. Codex general standard for contaminants and toxins in foods(CODEX STAN 193-1995). http://www.codexalimentarius.net/download/standards/17/CXS_193e.pdf. 2007
19. European Union. COMMISSION REGULATION (EC) No 1881/2006, setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs http://eur-lex.europa.eu/

Collection @ chosun

LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32006R1881:EN:NOT. 2006.

20. US FDA. http://www.fda.gov/default.htm . 2009.
21. 日本 厚生勞動性. http://www.mhlw.go.jp/index.html. 2009.
22. Choi OJ and Choi KH. The physicochemical properties of Korean wild teas(greentra, semi-fermented tea and black tea) according to degree of fermentation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32(3) 356-362. 2003.
23. Mi-Kyoung An, Jun-bae Ahn, Kwang-Geun Lee, Development of Green Tea Beverage with Organic Tea Leaves. *Korean J. Food SCI. TECHNOL.* 40: 485-490, 2008.
24. Shimiz M. 차엽성분의 동물사육실험 결과 혈당에 미치는 영향, 제1회 국제녹차시포지움. 한국식품과학회, 1989.
25. 박근형. 국산 녹차의 생산 및 산업 동향. 제9차 국제 녹차심포지움. 한국식품과학회. p133-160, 2008.
26. Suh JK, Yim YH, Hwang EJ, Lee SH. Determination of arsenic in seawater by dynamic reaction cell-inductively coupled plasma mass spectrometry. J. *of the Korean Society for Environmental Analysis.* 5(3), 137-144, 2002.
27. 이서래, 식품과학과 산업, 32, 1-4, 1999.
28. Kim AJ, Kim SY, Lee WC, Park M. Contens of arsenic in some fisheries caught in western coast. *J. Food Hyg. Saf.* 13: 201-205, 1998.
29. WHO. Lead. Environmental Health Criteria No. 3, WHO, Geneva, 44-55, 1977.
30. Pionmelli, S. Lead poisoning; In Behrman RE. Kliegman RM. Arvin AM(Eds): Nelson Textbook of Pediatrics. *15th. ed, Philadelphia, WB Saunders Co.,* 2010-2013, 1996.
31. Piomelli, S. Lead poisoning; In Nathan DG, Oski FA: Hematology of infancy and childhood, 4th ed. *15th. ed, Philadelphia, WB Saunders Co.,* 472-494, 1983.
32. Friberg, L., Nordberg, F. A toxicological and epidemiological appraisal. 5-22 In: Mercury, Mercurials, and Mercaptans. Miller MW, Clarkson TW (eds). *Thomas Co., Springfield-Illinois,* USA, 1973.
33. Chung SY, Kim JS, Kim EJ, Park SK, Kim MH, Hong MK, Kim MC, Lee JO. Trace metal contents in tea products and their safety evalutaions. *Korean*

Collection @ chosun

J. Food SCI. TECHNOL. Vol. 35. No. 5, pp. 812-817, 2003.

34. Tanaka, Y., Ikebe, K., Tanaka, R. and Kunita, N. Contents heavy metals in foods- average contents of heavy metals in vegetables. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi,* 15:313-319, 1974.
35. Onianwa, P.C., Adetola, I.G., Iwegbue,C.M.A., Ojo,M.F. and Tella, O.O. Trace heavy metals composition of some Nigerian beverages and food drinks. *Food Chem.* 66: 275-279, 1999.
36. Ausrtralia Food Agency. The 1992 Australian market basket survey-A total diet survey of pesticides and contaminants. *Australia,* 1992.
37. Suseela, B., Bhalke, S., Vinod Kumar, A., Tripathi, R.M., and Sastry, V.N. Daily intake of trace metals through coffee consumption in india. *Food Addit.Contam.* 18: 115-120, 2001.
38. Shimiz M. 차엽성분의 동물사육실험 결과 혈당에 미치는 영향, 제1회 국제녹차심포지움. 한국식품과학회, 1989.
39. Ikebe, K., Tanaka, Y., Tanaka, R. and Kunita, N. Contents of heavy metal elements in food (processed food). *J. Food Hyg. Soc. japan* 18: 64-74, 1977.
40. Soohyung Lee, Song-Ja Park and Hekap Kim. Removal of some metals in drinking water by preparing barley or corn tea. *KOR. J. ENVIRON. TOXICOL.* Vol. 16. No. 1. 35~41, 2001.
41. Whitfield, F. B. Volatiles with interactions of maillard reactions and lipids. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 31, 1-58, 1992.
42. Kim MC, Kim MH, Kwon KS, Chung Sy, Park SK, Min CS, Kim JS, Chung TY, Lee SH, Kim EJ. A study on the scientific standardization of heavy metals in foods(Ⅱ)-Heavy metal contents in tea products and their intakes. *The Annual Report of KFDA, Vol.* 4, 51~58. 2000.
43. National Food Authority. The 1992 Austrian market basket survy - *Appendix* 8, 1992.
44. Dabeka. R. W. et al. Survey of aresenic in total diet Food composites and estimation the dietary intake of arsenic by canadian adults and children. J. of AOAC, 76(1), 14-25, 1993.

Collection @ chosun

45. Ministry of health. 1997/98 New Zealand Total diet survey. Part 2 Elements. 2000.
46. Jang MJ, Ha HJ, Yoon SR, Noh JE, Kwon JH. Prediction of optimal leaching conditions for green tea. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 35(6), 747-753, 2006.
47. Lee MG, Lee SW, Kim SS, Lee SH, Oh AL. Changes in tasting constituents (Tannin, Free Sugar, Total Nitrogen) of green tea by leaching condition. *KOREAN J. DIETARY CULTURE Vol.* 4, No. 4, 1989.
48. Kim DY, Jung GH, Kim K, Ree CO, Park KH. Studies on the special components of the korean tea-leaves. *J. Korea Agricultural Chemical Society. Vol.* 22, No. 2, June, 1979.
49. Kwon EY, Kim MK, Lee MK, Hong DS, Jeon SY, Ok H. Adsorptivities of green-tea on metallic ions in aqueous solutions. *Journal of the Environmental Sciences. Vol.* 13, p. 19-24, 1992.
50. Kim JM, Baek SH, Park SS. Effect of some tea on removability of Cd and Pb Ion in solution. *KOREAN J. FOOD & NUTR. Vol. 11, No.* 5, 521-527, 1998.
51. Choi SI, Lee JH, Lee SR. Effect of green tea beverage on the removal of cadmium and lead by membrane filtration. *KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. Vol. 26, No.* 6, pp. 740-744, 1994.
52. Lee SH, Park SJ, Kim HK. Removal of some metals in drinking water by preparing barley or corn tea. *KOR. J. ENVIRON. TOXICOL. Vol. 16. No.* 1. 35-41, 2001.
53. Choi SI, Lee JH, Lee SR. Effect of green tea beverage for the removal of cadmium and lead by animal experiments. *KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. Vol. 26, No.* 6, pp. 745-749, 1994.
54. 보건복지부, 2005년 국민건강영양조사(제3기), 2006.

Collection @ chosun

감사의 글

먼저 늦은 나이에 만학을 할 수 있게 도와주시고 이끌어 주신 분들과, 학문에 대한 도전에 용기와 기회를 주시고 세심한 지도와 관심을 아끼지 않으셨던 김경수 지도교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 석사과정이 진행되는 2년여 동안 열정적인 강의와 지도를 통해 학문적 역량을 넓혀주신 이명렬 교수님을 비롯해서 장해춘 교수님, 김복희 교수님, 그리고 자연과학대 여러 교수님들, 바쁘신 가운데에도 저의 논문에 대한 체계적인 지도와 지식으로 논문의 질과 품위를 높여주신 한국과학기술연구원 박경수 박사님, 식품의약품안전청 오금순 연관님의 세심한 심사에 감사를 드립니다.

또한, 논문의 주제선정에서부터 완성되기까지 아낌없이 지원해주고 검토해 주시는 등 세심한 배려와 많은 도움으로 좋은 논문이 작성될 수 있도록 지도와 격려를 아끼지 않았던 조선대학교 식품영양학과 식품분석실 김원 선생과 실험에 여러모로 도움을 주신분들께도 진심으로 감사를 드립니다.

새벽을 달려 광주를 오가며 학업은 물론 커다란 활력과 즐거움을 주었던 식품의약품안전청 공방환 부산청장님, 김영선 과장님, 황성휘 과장님, 최순곤 사무관, 오정완 사무관, 이준한 사무관, 명경민 사무관과 여러 학우들, 그밖에도 물심양면으로 도움을 주신 여러분께 마음으로 깊이 감사를 드립니다.

몇 년전에 예고 없이 안타깝게 세상을 떠나셨지만 부모님을 대신하여 한없는 사랑과 믿음으로 나를 이끌어 주시고 지켜주셨던 형님을 비롯한 자랑스러운 효순, 형남이 누나와 존경하는 매형들, 사랑하는 동생들과 매제, 제수씨, 조카들 뿐만 아니라, 끊임없는 사랑과 격려로 오늘의 나를 있게 해 주신 장모님과 형님들, 처형들과 처제, 사랑스런 조카들, 항상 친형제처럼 대해주신 동서들께 가슴으로 감사의 말씀을 드립니다.

무엇보다도 오늘의 내가 있기까지 많은 어려움 속에서도 지극정성과 사랑으로 묵묵히 내조해준 내 인생의 가장 커다란 힘의 원천인 세상에서 제일 사랑하는 아내 박복심과 또 하늘만큼 땅만큼 아끼고 사랑하는 큰딸 민정이 둘째딸 수민이 막내이면서 우리집 장남인 귀염둥이 현우와 함께 모든 이 기쁨을 함께 하고자 합니다. 그동안 저에게 여러모로 은혜를 베풀어 주신 모든 분들께 감사를 드리며, 원하시는 일들이 모두 이루어지시고 건강과 행복이 가득하시길 기원합니다.

2009년 5월

강 철 호

Collection @ chosun

저작물 이용 허락서

학 과	식의약학과	학 번	20077202	과 정	석사
성 명	한글: 강 철 호 한문 : 姜 鐵 鎬 영문 : Kang, cheol ho				
주 소	서울특별시 구로구 개봉동 470 삼환아파트 103동 301호				
연락처	E-MAIL : k2345@kfda.go.kr				
논문제목	한글 : 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS)에 의한 침출차 및 용출이행에 따른 중금속 함량 분석 영문 : The analysis of heavy metal content in tea and their leaching tea by ICP-MS				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(0) 조건부 동의( ) 반대( )

2009년 05월

저작자: 강 철 호 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하