

시판 다류 중의 금속 함량에 관한 조사 연구

添加物科

이 성 득 · 김 연 천 · 이 찬 수 · 배 청 호

A Study on Metal Contents in Commercial Instant Teas

Division of Food Additive

Sung Deuk Lee, Youn Chun Kim, Chan Soo Lee and Chung Ho Bae

= Abstract =

This study was performed to investigate the concentrations of elements from tea samples and their elements concentrations dissolved during different periods, pH, temperature in the commercial teas.

We have analysed the concentrations of As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb of Green tea, Oolong tea, Black tea, Hyunmigreen tea, Doochung tea, Gyeulmyung tea, Hyunmi tea and their concentrations dissolved from tea samples during different periods (1 min, 3 min, 5 min), pH (5.8, 8.5), temperature (70°C, 80°C, 90°C).

1. The range of concentrations (in $\mu\text{g/g}$) were Cu: $2.62 \pm 1.40 \sim 11.59 \pm 0.40$, Fe: $9.8 \pm 8.0 \sim 138.4 \pm 7.6$, Mn: $16 \pm 7 \sim 1060 \pm 58$, Pb: $0.36 \pm 0.15 \sim 2.00 \pm 0.46$.
2. The concentrations (in $\mu\text{g/g}$) of As, Cd, Cr were detected to small amounts.
3. There were no significant difference in respect to element concentrations with the other elements but Fe with Mn were correlated significantly each other.
4. The range of concentrations (in $\mu\text{g/g}$) from tea samples by percolation condition were Cu: $0 \sim 4.86$, Fe: $0 \sim 7.25$, Mn: $51 \sim 398$.
5. Cd, Cr were not detected all samples and As, Pb were detected to the extent trace amount in some irregular samples under all percolation condition.
6. There were no significant difference with the dissolved concentrations of Mn but the dissolved concentrations of Cu and Fe were correlated significant about different pH.
7. There were no significant difference with the dissolved concentrations of Cu but the dissolved concentrations of Fe and Mn were correlated significant about different temperature.
8. Periods were significant in the concentration dissolved from all tea samples except As, Cd, Cr, Pb.

서 론

차는 생활의 여유와 함께 건강증진의 목적과 고유의 맛과 향을 가지고 있어 기호식품으로써 이용되고 있는데, 일반적으로 차로써 알려진 것은 *Camellia sinensis*로서 Theaceae과에 속하는 상록수로서¹⁾ 4000년전부터 중국에서 약으로 재배되어 왔으며 현재는 항암작용, 해독작용, 항산화작용 등의 약리기능이 밝혀지고 각종 무기물질을 가지고 있어 소비가 증가하고 있다.^{2),3),4)}

차의 원료는 식물체의 일부를 채취하여 가공하는데, Zn, Cu, Cd, Pb 등의 중금속이 오염된 지역에서 성장한 식물체는 이런 금속을 흡수하며 흡수의 정도는 금속의 농도, 토양의 pH, 유기물질의 양, P함량, 양이온 교환능력과 식물과 금속간의 특성에 달려 있으며,⁵⁾ 일반적으로 식물체의 잎부분에서는 B, Cu, Na를 많이 함유하며 뿌리부분에는 Fe, Zn 함량이 많으며 pH 5 부근에서 잘 자라는 차나무의 경우는 Fe 같은 원소를 자유로이 이용하기 때문에 많은 양의 Fe를 함유하는 것으로 알려져 있다.⁶⁾

차류 중에 존재하는 금속 함량의 정도는 차의 형태와 환경의 특성에 의해서 영향을 받으며, 급격한 인구증가와 산업사회로의 발달은 공업화에 의한 부산물로 대기, 수질, 토양 등을 오염시키므로써, 그 결과 오염된 토양에서 식물을 재배하고, 수확량을 높이기 위해 각종 살균제나 살충제를 사용하여 유해 금속이 식물체로 전이될 수 있으며⁷⁾ 제조방법에 의해서도 영향을 받을 수 있다.⁸⁾ 또한 원료의 운반용기나 가공과정 중의 오염도 발생할 가능성이 있다.⁸⁾ 동물실험의 결과, Sb, Cd, Mn, Sn 등의 중금속농도가 높은 사료를 먹은 동물의 체내에서 중금속 농도가 높아진 것으로 보아, 먹이사슬에 의하여 사람이 중금속에 오염된 식물을 섭취함으로써 인체내에 중금속이 축적될 가능성이 높은 것으로 보고된 바 있다.⁵⁾

각 차들마다 다양한 금속에 대한 함량을 가지고 있으나 무기물질에 대한 생체이용성의 관점에서 볼 때 무기물질의 단순한 이온상태만이 인체내로 흡수될 수 있기 때문에 인체내로의 섭취는 수용액으로 침출되는 정도에 달려 있으며 수용액으로의 용출 정도는 각 미량금속의 화학적 형태에 따라 다른 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 국내에서는 차에 대한 중금속의 기준은 Pb를 기준으로 설정되어 있는데, 기준에 설정되어 있지 않은 다른 금속들도 과량 함유되어 인체에 해로울 가능성이 있다. 본 조사의 목적은 식품의 건전성측면에서 차원료 식물의 재배에서 소비에 이

르기까지 발생될 수 있는 유해금속의 오염 가능성을 알아보기 위하여 시중에서 판매되고 있는 소비가 비교적 많은 침출차인 녹차, 현미녹차, 우롱차, 홍차, 두충차, 결명자차, 현미차 등의 금속의 함량과 수용액의 pH (5.8, 8.5), 용출온도 (70°C, 80°C, 90°C), 용출시간 (1분, 3분, 5분)변화에 따른 차 수용액 중으로 용출된 금속의 용출정도를 측정하여, 본래 차중에 함유되어 있는 함량과 차에서 수용액 중으로 용출된 함량을 비교 측정함으로써 실제로 인체내로 흡수되는 금속의 양을 파악하고, 각 차 고유의 효능에도 불구하고 과도한 다류의 섭취로 인한 위해성을 예측하고자 한다.

실험대상 및 방법

1. 실험대상

시중에서 판매되고 있는 국산 가공차 중 참출차를 종류별로 3個社 제품을 구입하여 실험대상으로 하였으며 사용된 차의 종류는 녹차, 현미녹차, 우롱차, 홍차, 두충차, 결명자차, 현미차이다.

2. 실험방법

1) 측정기기

Atomic Absorption Spectrophotometer (Model 5100: Perkin Elmer, U.S.A., Spectra AA-76 Vapor Generation Accessory, Varian, Australia)

2) 사용시약

Nitric acid, Sulfuric acid (유해금속측정용 Junsei, Japan), Ammonium Oxalate, Monohydrate (Katayama chemical Japan), 원자흡광분석용 표준용액 1000 PPM (Junsei, Japan) (As, Cd, Cu, Cr, Mn, Fe, Pb), Hydrochloric acid (Junsei, Japan), Sodium Borohydride (Aldrich), Sodium Hydroxide (Junsei, Japan), Potassium Iodide (Hayashi Pure Chemicals, Japan)

3) 측정방법

(1) 시험용액의 조제

차중의 금속함량 분석용 시험용액은 식품공전상¹⁰⁾의 습식분해법 (질산-황산법)에 의하여 각 시료 포장 단위별로 무게를 측정된 후 산분해하여 50 ml mess flask에 정용하여 시험용액으로 하여, 필요시 희석하여 사용하였으며 차에서 수용액 중으로 용출된 금속함량 분석용 시험용액

은 0.1N HCl과 0.1N NaOH를 사용하여 수용액의 수소이온농도를 각각 pH 5.8과 pH 8.5로 맞춘 후 온도를 70°C, 80°C, 90°C로 유지하면서 차를 넣어 1분, 3분, 5분 동안 용출시킨 후 여과하여 사용하였다.

(2) 측정

환원기화법에 의한 A.A.S.의 vapor generation 장치를 사용하였으며, Cd, Cr, Cu, Mn, Fe, Pb는 직접법에 의한 A.A.S.의 flame을 이용하여 흡광도를 측정하였다.

기기별 측정조건은 Table 1과 같다.

Table 1. The operating condition of atomic absorption spectrophotometer.

ELEMENT	WAVELENGTH (NM)	SLIT WIDTH (NM)	AIR FLOW ACETYLENE		REMARKS
			RATE (L/MIN)	FLOW RATE (L/MIN)	
As	193.7	1.0	10	2	vapor generation
Cd	228.8	0.7	10	2	flame
Cr	357.9	0.7	10	3	"
Cu	324.8	0.7	10	2	"
Mn	279.5	0.2	10	2	"
Fe	248.3	0.2	10	2	"
Pb	217.0	0.7	10	2	"

(3) 회수율 시험

차중의 금속함량에 대한 회수율 시험은 시료 20건마다 차 시료에 As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb 표준용액을 넣어 시료와 동일한 조건으로 처리하여 As: 89.5%, Cd: 94.9%, Cr: 89.3%, Cu: 90.9%, Mn: 94.8%, Fe: 92.1%, Pb: 92.3%의 회수율을 구했다.

3. 자료처리

차중에 함유되어 있는 금속별 함량 차이를 상관분석하여 유의성을 검정했고, 차에서 수용액 중으로 pH, 온도, 시간별로 용출되는 함량을 Duncan's multiple range test에 의하여 금속별로 비교 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 차 중의 금속 함량

1) As

녹차 0.035~0.099 $\mu\text{g/g}$, 현미녹차 0~0.098 $\mu\text{g/g}$, 우롱차 0.010~0.072 $\mu\text{g/g}$, 홍차 0~0.090 $\mu\text{g/g}$, 두충차 0~0.090 $\mu\text{g/g}$, 결명자차 0.010~0.065 $\mu\text{g/g}$, 현미차 0.015~0.038 $\mu\text{g/g}$ 의 범위에 있는 것으로 분석

되었는데 발효의 정도와 As의 함량간에는 차이가 없는 것으로 보인다.

또한 김 등¹¹⁾ 조사에 의하면 곡류에서 함량은 0.03~0.38 $\mu\text{g/g}$ 의 범위에 있으며 평균함량 0.09 $\mu\text{g/g}$ 으로서 본 조사와 차이가 있었으며 전 대상시료는 자연함량의 수준으로 판단된다.

Allaway¹²⁾ 의하면 As는 식물체에 의한 흡수가 배제되는 경향이 있어 고농도의 Arsenic trioxide를 함유한 토양에서 성장했을지라도 많은 양의 As를 함유하지 않지만, Lead Arsenate가 많은 토양에서 자란 식물체들은 arsenate 함량이 증가함에 따라 As함량이 증가하며, 식물체의 형태에 따라 다르지만 금속제련소 주변에서 성장한 식물체들은 높은 농도의 As를 함유하고 있으며 건조중량으로 0.001~5 $\mu\text{g/g}$ 까지 함유되어 있는 것으로 보고된 바 있으며, As의 형태에 따라 다르지만 급성중독의 경우에는 중추신경계에 영향을 미쳐 혼수상태에 이르게 하며 70~80 mg으로 사망하며 주로 심장질환의 장애와 구토, 메스꺼움을 나타내며, 만성중독의 경우에는 식욕 부진, 창백, 신경쇠약 등의 증세를 나타낸다.¹³⁾

2) Cd

녹차 0~0.25 $\mu\text{g/g}$, 현미녹차 0~0.54 $\mu\text{g/g}$, 우롱차 0~0.17 $\mu\text{g/g}$, 홍차 0~0.34 $\mu\text{g/g}$, 두충차 0.01~0.05 $\mu\text{g/g}$, 결명자차 0.01~0.07 $\mu\text{g/g}$, 현미차 0~0.05 $\mu\text{g/g}$ 의 범위에 있는 것으로 분석되었는데 Natesan⁶⁾ 은 차나무 자체의 함량은 평균함량 0.3 $\mu\text{g/g}$ 이며, Michie 등⁸⁾ 의 조사에 의하면 차잎에서 Cd의 함량은 0.06~0.23 $\mu\text{g/g}$ 의 범위에 있으며, 또한 Wang 등⁹⁾ 은 녹차에서 0.041 $\mu\text{g/g}$, 우롱차에서 0.038 $\mu\text{g/g}$, 홍차에서 0.035 $\mu\text{g/g}$ 으로 조사했으며, 김 등¹¹⁾ 곡류에서 평균함량 0.024 $\mu\text{g/g}$ 으로 조사되었고 Tsushida 등¹⁴⁾ 녹차 중의 Cd의 함량은 0.036 $\mu\text{g/g}$ 으로 보고한 것과 비교해 보면 Michie 등⁸⁾ 의 결과와 비슷한 것으로 측정되어 자연함량의 수준으로 예측된다.

Cd 함량은 발육속도가 느려짐에 따라 감소되며 국부적인 환경의 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있는데, 잎이나 뿌리보다 어린가지나 두꺼운 나무부분에 많이 함유되어 있다.⁶⁾ 일반적으로 식물체에는 건조중량으로 1~10 $\mu\text{g/g}$ 정도를 함유하고, 식물체내에서 Cd의 기능이나 화학적 형태가 잘 알려져 있지 않다. 또한 토양으로 부터 Cd를 흡수하는 식물체의 능력은 Pb, Zn 보다 크며 공기가 심하게 오염된 지역에서는 잎에 표면침착되어 다른 기관에서 흡수가 직접적으로 일어날 수 있으나, 침착된 Cd

의 45% 정도는 세척에 의하여 제거될 수 있으며 Cd는 생물학적으로 긴 반감기를 갖고 있기 때문에 다른 금속과는 달리 생물학적 과정에서 Cd의 기능은 알려져 있지 않으나 만성적인 노출은 출산경험이 많은 연령이 높은 여자에게 신장과 뼈의 장애를 가져오며 고농도의 노출 후에는 폐수종이나 폐장애를 발생시키는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾ Cd의 잠정적인 허용량은 성인에 대하여 51~71 μg 을 초과하지 않아야 한다고 권고하고 있다.²⁰⁾

3) Cr

녹차 0~0.11 $\mu\text{g}/\text{g}$, 현미녹차 0~0.15 $\mu\text{g}/\text{g}$, 우롱차 0 $\mu\text{g}/\text{g}$, 홍차 0 $\mu\text{g}/\text{g}$, 두충차 0~0.15 $\mu\text{g}/\text{g}$, 결명자차 0~0.17 $\mu\text{g}/\text{g}$, 현미차 0 $\mu\text{g}/\text{g}$ 로 미량 검출되었는데, 토양중의 Cr은 Cr³⁺로 존재하여 식물체의 뿌리를 통해서 잘 흡수되지 않기 때문에 축적되지 않아 식물체를 통한 먹이사슬로 축적이 되지 않고, 또한 낮은 pH에서도 안정하며 수용액에서는 용존상태로 존재하지 않는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 김 등¹³⁾은 현미중의 Cr함량은 0~2.74 $\mu\text{g}/\text{g}$ 의 범위에 있는 것으로 조사했는데, 본 조사에서는 0~0.17 $\mu\text{g}/\text{g}$ 으로 적게 나타나서 자연함량의 수준으로 추측된다. Cr화합물은 때때로 급성적인 영향을 미치나 일반적으로 위험은 만성적인 것이며 소화관을 통해서 흡수되는 정도는 Cr의 화학적 형태와 산화형태에 따라 다르지만 2~6% 정도가 흡수되며 동물실험의 결과 간과 신장에서 신경독성을 나타내며 호흡기관에서 암발생이 보고된 바 있다.¹⁹⁾

4) Cu

녹차 2.50~5.42 $\mu\text{g}/\text{g}$, 현미녹차 2.28~7.22 $\mu\text{g}/\text{g}$, 우롱차 4.88~7.46 $\mu\text{g}/\text{g}$, 홍차 9.79~15.42 $\mu\text{g}/\text{g}$, 두충차 2.63~5.80 $\mu\text{g}/\text{g}$, 결명자차 4.02~5.75 $\mu\text{g}/\text{g}$, 현미차 1.99~6.25 $\mu\text{g}/\text{g}$ 의 범위에 있는 것으로 분석되었는데 차나무계통의 차는 발효 정도에 따라 증가하는 경향을 보였으며, Natesan 등⁶⁾은 6~50 $\mu\text{g}/\text{g}$ 으로 조사했고, Wang 등⁹⁾은 녹차에서 9.6±0.5 $\mu\text{g}/\text{g}$, 우롱차에서 10.6±0.4 $\mu\text{g}/\text{g}$, 홍차에서 20.9±1.0 $\mu\text{g}/\text{g}$, Tsushida¹⁴⁾은 녹차에는 11.4 $\mu\text{g}/\text{g}$, Tadakazu¹⁵⁾는 녹차에서 7~24 $\mu\text{g}/\text{g}$, 홍차에서 11~71 $\mu\text{g}/\text{g}$, Tarafda¹⁶⁾는 38.03 $\mu\text{g}/\text{g}$ 으로 보고한 것 보다 적게 검출되어 오염이 없었던 것으로 추측된다.

석회와 함께 살균제로 이용되며 생육기 이후에는 흡수의 속도가 느려지기 때문에 Cu의 함량이 감소하고 Cu의 함량이 많은 것은 비교적 생육 초기에 수확한 것으로 추

정되며 잎을 채취하여 세척한 것과 세척하지 않은 것과는 상당한 차이가 있는 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾ 만성중독의 경우 메스꺼움, 구토 등의 증상을 나타내며 급성중독의 경우에는 간헐적인 열의 발생, 저혈압, 혼수상태 등의 증세가 발생한다.¹⁹⁾

5) Fe

녹차 62.5~198.2 $\mu\text{g}/\text{g}$, 현미녹차 42.0~79.9 $\mu\text{g}/\text{g}$, 우롱차 127.5~148.3 $\mu\text{g}/\text{g}$, 홍차 57.6~93.2 $\mu\text{g}/\text{g}$, 두충차 56.2~148.2 $\mu\text{g}/\text{g}$, 결명자차 19.5~79.3 $\mu\text{g}/\text{g}$, 현미차 0.3~27.2 $\mu\text{g}/\text{g}$ 의 범위에 있는 것으로 분석되었는데 Natesan 등⁶⁾은 차나무의 어린가지 부분에서 평균 89 $\mu\text{g}/\text{g}$ 으로 녹차의 경우는 결과가 비슷하지만 홍차의 경우는 적게 나타났으며 Tadakazu¹⁷⁾는 녹차에서 80~260 $\mu\text{g}/\text{g}$, 홍차에서는 110~290 $\mu\text{g}/\text{g}$ 으로 조사한 것과 비교해 보면 오염되지 않은 것으로 보인다. Lauren¹⁸⁾에 의하면 발효된 차들은 발효되지 않은 차들 보다 더 많은 복합체화된 Fe와 polymeric polyphenols을 가지고 있으며 발효되지 않은 차들은 Ionic Fe와 simple polyphenol을 가지고 있고 중간발효된 우롱차의 경우는 혼합된 상태로 되어 있다. 또한 모든 차에서 Ionic Fe는 ferric state인데 simple ferrous salts는 ferric salts 보다 체내에서 더욱 효과적으로 흡수된다.²³⁾ Fe의 급성중독은 위장을 자극하는 것으로부터 시작하여 위벽의 출혈, 혼수상태를 초래하며, 만성중독 증상은 조직세포에 Fe의 함량을 증가시킨다.¹⁹⁾

6) Mn

녹차 352~1339 $\mu\text{g}/\text{g}$, 현미녹차 128~527 $\mu\text{g}/\text{g}$, 우롱차 989~1120 $\mu\text{g}/\text{g}$, 홍차 391~477 $\mu\text{g}/\text{g}$, 두충차 577~630 $\mu\text{g}/\text{g}$, 결명자차 9~37 $\mu\text{g}/\text{g}$, 현미차 8~25 $\mu\text{g}/\text{g}$ 의 범위에 있는 것으로 분석되었는데, Wang 등⁹⁾은 녹차에서 1064±7 $\mu\text{g}/\text{g}$, 우롱차에서 1052±7 $\mu\text{g}/\text{g}$, 홍차에서 932±13 $\mu\text{g}/\text{g}$ 으로 조사했으며, 김 등¹¹⁾ 곡류에서 평균 함량 0.024 $\mu\text{g}/\text{g}$ 으로 조사되었고 Tadakazu¹⁵⁾는 녹차에서 190~1080 $\mu\text{g}/\text{g}$, 홍차에서 260~1280 $\mu\text{g}/\text{g}$, Tarafdar 등¹⁶⁾은 차나무잎에서 평균 970 $\mu\text{g}/\text{g}$ 으로 조사했는데 녹차와 우롱차는 Tadakazu¹⁵⁾의 조사와 일치하나 홍차의 경우는 적은 것으로 나타났으며 차나무는 Mn의 함량이 많이 있는 것으로 알려져 있는데 본 조사에서도 많이 검출되었다. Hasselo¹⁷⁾는 Mn의 함량은 잎이 오래될 수록 증가한다고 보고했다. Mn은 내장으로 제공된 함량의 3%만이 흡수되며 주요손상기관은 뇌로써

알려져 있는데 정상적인 영양상태이면 1000 $\mu\text{g/g}$ 까지 건더기 임상증상으로써는 운동기능감소, 무동증경련증세가 발생한다.¹⁹⁾

7) Pb

녹차 0~2.11 $\mu\text{g/g}$, 현미녹차 1.18~2.20 $\mu\text{g/g}$, 우롱차 1.23~2.79 $\mu\text{g/g}$, 홍차 0.38~2.78 $\mu\text{g/g}$, 두충차 0.35~1.27 $\mu\text{g/g}$, 결명자차 1.16~2.72 $\mu\text{g/g}$, 현미차 0.21~0.65 $\mu\text{g/g}$ 의 범위에 있는 것으로 분석되었는데 Natesan 등⁵⁾은 차나무의 어린가지 부분에서 $3.1 \pm 0.4 \mu\text{g/g}$ 으로 조사했으며 Wang 등⁹⁾은 녹차 0.90 \pm 0.11 $\mu\text{g/g}$, 우롱차 1.24 \pm 0.09 $\mu\text{g/g}$, 홍차 1.69 \pm 0.22 $\mu\text{g/g}$ 으로 조사했는데 조사 결과와 비교해 볼 때 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 Wang 등⁹⁾은 발효가 많이 될수록 가공도중의 오염으로 Pb의 농도가 증가하는 것으로 추측했는데 본 실험에서는 우롱차와 홍차사이엔 큰 차이가 없었고 다른 경로에 의한 오염이 없어 자연함량의 수준으로 추측된다.

식물체로 Pb가 오염되는 경로는 대기 중에 있는 Pb가 식물체에 전달되어 잎 등에 침착될 수 있으며, Pb가 축적된 토양에서 Pb를 흡수하는데 성장시기를 제외하고 거의 이동하지 않는다.

Pb는 Cd와 동일하게 생육속도가 감소함에 따라 함유량이 감소하고 재배지역에 따라 함량이 차이가 있으며 흡수의 주요경로는 위장과 폐에서 흡수되어 Ca, Fe, 지방, 단백질 대사에 영향을 미친다. 성인의 경우에는 소변을 통하여 70%가 배설되고 유아는 장을 통하여 배설된다. 신경계에 영향을 미쳐 기억상실, 두통, 불안, 수족마비,

감각장애, 신경장애 등의 증세를 유발하는 것으로 알려져 있으며¹⁹⁾ Pb의 최대섭취량은 성인에 대하여 3 mg/週로 제시되고 있다.²⁰⁾

2. 차에서 수용액 중으로 용출된 금속함량

전체 용출조건에서 Cu와 Fe는 전체 대상 차에서 용출되었고 Mn은 결명자차와 현미차를 제외한 다른 차에서 용출되었다. 또한 유해성이 많은 Cd, Cr은 용출되지 않았으며 As, Pb는 불규칙한 몇몇 차를 제외하고 용출되지 않았다.

1) Cu

전체 용출조건에서 차에서 수용액 중으로 용출된 함량 ($\mu\text{g/g}$)은 녹차 4.05 \pm 1.02 중 0.64~1.83 (15.8~45.2%), 현미녹차 3.75 \pm 1.68 중 0~1.04 (0~1.04%), 우롱차 5.94 \pm 0.88 중 0.91~3.70 (15.3~62.3%), 홍차 11.59 \pm 0.40 중 2.84~4.86 (24.5~41.9%), 두충차 3.51 \pm 1.29 중 0.81~2.57 (23.1~73.2%), 결명자차 5.09 \pm 0.53 중 0~1.17 (0~23.0%), 현미차 2.61 \pm 1.40 중 0~1.33 (0~51.0%)의 범위에서 용출되었으며, 용출시험에서는 용출시간이 길어질수록 용출된 양이 많아 졌으나 ($p < 0.05$) 몇몇 시료에서는 80°C에서 보다 90°C에서 용출량이 줄어 들었지만 통계적으로 온도에 대한 용출량의 차이가 없는 것으로 분석되었다 ($P < 0.05$). Natesan 등⁶⁾에 의하면 홍차 자체의 함량은 34~135 $\mu\text{g/g}$ 이고 끓는 물에서 5분 동안 용출된 함량은 11.9~45.9 $\mu\text{g/g}$ 인 34.9%가 용출되었고 Michie 등⁸⁾은 pH에 대한 용출의 정도는 pH 5.5까지 증가

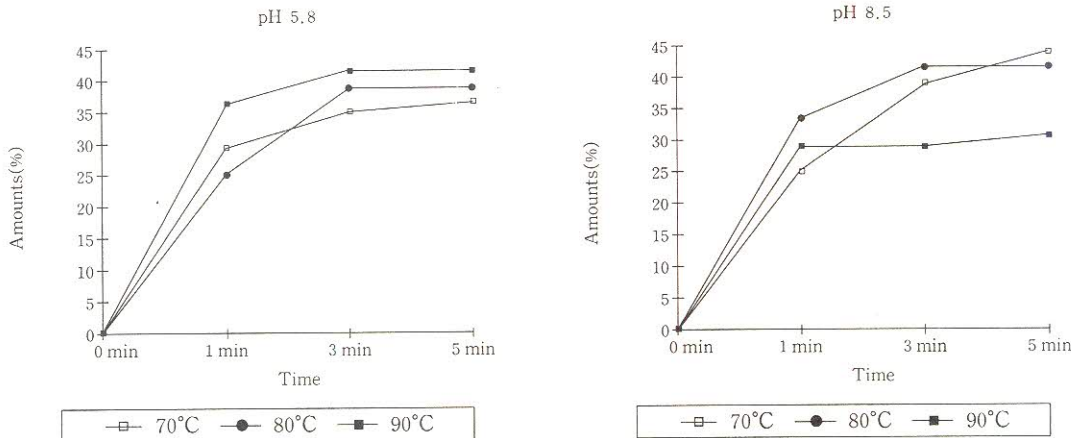


Fig. 1. The percentage of Cu dissolved from black tea by percolation condition.

하다가 pH 6.0에서 다시 감소하는 것으로 조사되었는데 pH 8.5에서 보다 pH 5.8에서 용출된 양이 많았다 ($P < 0.05$). Tsushida¹⁴⁾은 녹차 자체의 함량을 $11.4 \mu\text{g/g}$, 용출은 $0.08 \mu\text{g/g}$ 으로 조사했고 Tarafdar 등¹⁶⁾에 의하면 차에서 Cu의 평균함량은 $38.03 \mu\text{g/g}$ 이고 $4.1 \mu\text{g/g}$ 인 10.8%가 용출되었는데, Natesan 등⁶⁾의 조사와 비교해 볼 때 전체함량은 적었고 전체 중에서 용출된 정도는 많은 것으로 나타났다. 각 용출조건에서 전체 대상 차중 Cu의 함량이 가장 많았던 홍차의 용출 정도는 그림 1과 같다.

2) Fe

전체 용출조건에서 차에서 수용액 중으로 용출된 함량 ($\mu\text{g/g}$)은 녹차 98.1 ± 44.2 중 $0 \sim 4.72$ ($0 \sim 4.81\%$), 현미녹차 54.5 ± 11.7 중 $0 \sim 2.11$ ($0 \sim 3.9\%$), 우롱차 138.4 ± 7.63 중 $0 \sim 7.25$ ($0 \sim 5.2\%$), 홍차 68.2 ± 18.0 중 $0 \sim 3.56$ ($0 \sim 5.2\%$), 두충차 96.6 ± 28.6 중 $0 \sim 4.49$ ($0 \sim 4.6\%$), 결명자차 33.5 ± 19.9 중 $0 \sim 4.00$ ($0 \sim 11.9\%$), 현미차 9.80 ± 8.02 중 $0 \sim 4.49$ ($0 \sim 4.6\%$)의 범위에서 용출되었으며 대상시료에 따라 약간의 차이는 있지만 pH 5.8에서는 70°C 의 온도에서 거의 모든 시료에서 균일하게 Fe가 용출되었으며, 80°C 에서는 현미녹차와 홍차에서는 거의 용출되지 않았고, 90°C 에서는 우롱차, 결명자차를 제외하고 다른 시료에서는 용출되지 않았다. pH 8.5에서는 70°C 에서는 녹차를 제외하고 다른 시료에서는 Fe가 용출되지 않았으며, 80°C 에서는 홍차, 우롱차, 두충차, 결명자차에서 미량이 용출되었으며 90°C 에서는 모든 시료에서 용출이 되었다.

통계적으로 분석한 결과 1분 동안 용출시킨 함량과 3분 동안 용출시킨 함량은 차이가 있으나 3분과 5분간의 용출량은 차이가 없는 것으로 분석되어 시간변화에 따른 유의한 차이가 있었으며 ($P < 0.05$), 온도는 70°C 와 80°C 는 함량의 차이가 없었으며 90°C 에서는 용출함량에 차이가 있는 것으로 나타났다 ($P < 0.05$). 또한 pH의 변화에 대해서도 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다.

Natesan 등⁶⁾은 홍차에서 자체내에 들어 있는 함량을 $100 \sim 145 \mu\text{g/g}$ 이며 끓는 물에서 5분 동안 용출시켜 $0.031 \sim 0.041 \mu\text{g/g}$ 인 3.6%가 용출되었는데 본실험에서는 홍차에서 $68.2 \pm 18.0 \mu\text{g/g}$ 중 $3.56 \mu\text{g/g}$ 인 5.22%가 용출되어 차이가 있는 것으로 나타났다. Fe의 함량이 적게 용출된 것은 차중의 Polyphenols이 Fe와 복합체를 형성하여 Fe의 용출을 막기 때문이며 또한 섭취한 음식 중의 Fe의 흡수를 방해하는 것으로 보고된 바 있다.¹⁸⁾ 각 용출조건에서 전체 대상 차중 Fe의 함량이 가장 많았던 우롱차의 용출 정도는 그림 2와 같다.

3) Mn

전체 용출조건에서 차에서 수용액 중으로 용출된 함량 ($\mu\text{g/g}$)은 녹차 760 ± 422 중 $119 \sim 362$ ($15.7 \sim 47.6\%$), 현미녹차 390 ± 154 중 $51 \sim 141$ ($13.1 \sim 36.2\%$), 우롱차 1060 ± 58 중 $82 \sim 398$ ($7.7 \sim 37.5\%$), 홍차 438 ± 42 중 $82 \sim 260$ ($18.7 \sim 59.4\%$), 두충차 615 ± 17 중 $54 \sim 221$ ($8.8 \sim 35.9\%$), 결명자차 17 ± 9 중 $0 \sim 2$ ($0 \sim 11.8\%$), 현미차 16 ± 7 중 $0 \sim 8$ ($0 \sim 50.0\%$)의 범위에서 용출되었으며, 녹차는 pH 5.8에서는 용출시간이 길수록, 온도가 높아질수록 용출된 함량이 많아졌으며,

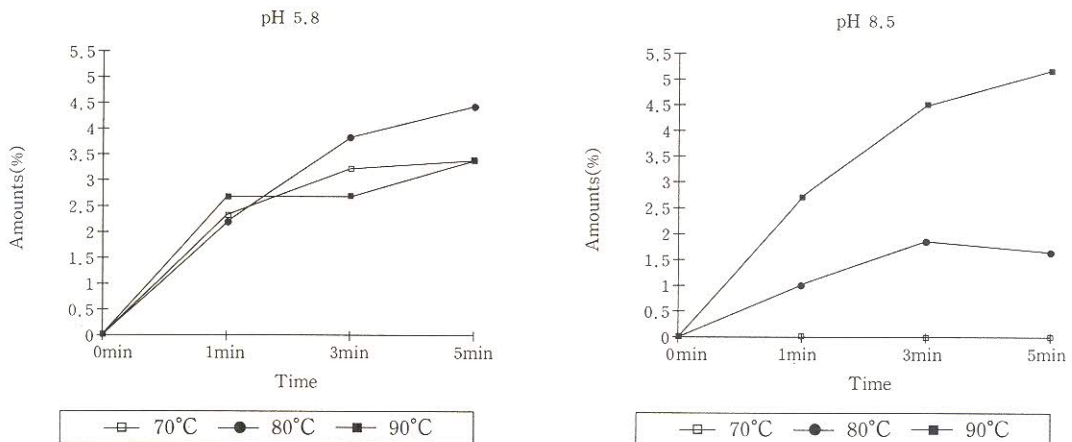


Fig. 2. The percentage of Fe dissolved from oolong tea by percolation condition.

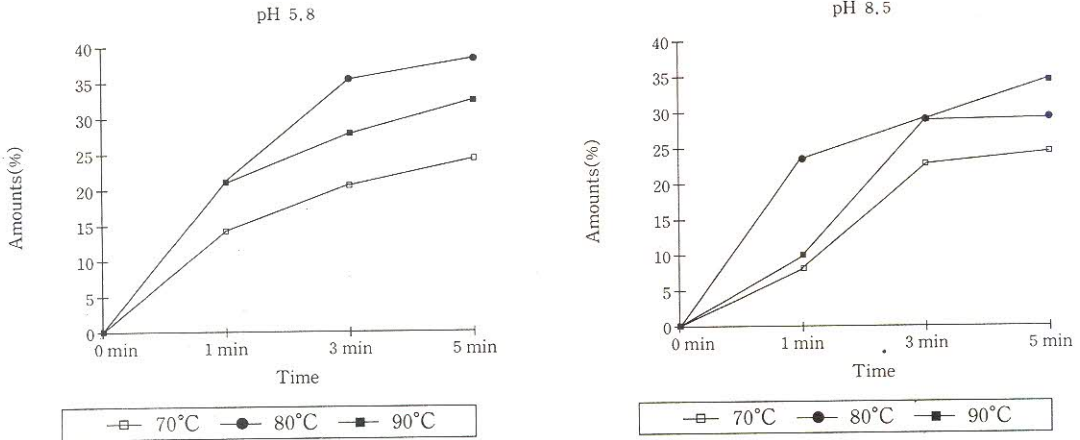


Fig. 3. The percentage of Mn dissolved from oolong tea by percolation condition.

pH 8.5에서는 시간이 증가할수록 용출된 함량은 증가하나 온도가 80°C에서 90°C로 상승함에 따라 오히려 줄어들었다. 다른 시료들은 1분 동안의 용출량은 대체적으로 pH 8.5에서 보다 pH 5.8에서 많이 용출되었으며 그 이후의 경과에서는 pH에 따른 차이가 없으며, 시간이 길어질수록 용출함량은 많았고 온도가 70°C에서 80°C로 상승할 때는 증가하나 다시 90°C에서는 감소하는 것으로 나타났다. 통계적으로 분석한 결과 시간이 증가할수록 용출된 함량은 증가하고 ($P < 0.05$), 온도의 변화에 따른 용출량은 70°C와 80°C에서는 차이가 있었으나 90°C에서는 차이가 없는 것으로 분석되어 온도에 대한 차이가 있었으며 ($P < 0.05$) pH의 변화에 대해서는 유의한 차이가 없는 것으로 분석되었다. Natesan 등⁹⁾은 홍차에서 247~370 $\mu\text{g/g}$ 이 함유되어 있고 끓는 물에서 5분 동안의 용출결과 89~153 $\mu\text{g/g}$ 인 38.7%가 용출되었는데, 본 실험에서는 260 $\mu\text{g/g}$ 인 59.4%가 용출되어 차이가 있었다. 각 용출조건에서 전체 대상 차중 Mn의 함량이 가장 많았던 우롱차의 용출 정도는 그림 3과 같다.

3. 금속별 상관 분석

차중에 함유되어 있는 금속의 함량은 상관분석을 한 결과 Fe와 Mn은 $r=0.82$ 으로 상관성이 있는 것으로 나타났다. 그러나 다른 금속간에는 상관성이 없는 것으로 나타났다.

요약 및 결론

본 연구는 시중에서 판매되고 있는 가공차인 침출차

중에 함유되어 있는 금속의 함량과 수용액의 온도, 시간, pH의 변화에 따른 차에서 수용액 중으로 용출되는 정도를 파악하기 위해서 수행되었으며, 녹차, 현미녹차, 우롱차, 홍차, 두충차, 결명자차, 현미차를 구입하여 차중에 함유되어 있는 As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb의 함량을 분석하고 pH (5.8, 8.5), 시간 (1분, 3분, 5분), 온도 (70°C, 80°C, 90°C)의 조건에서 수용액으로 용출된 함량을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 전 대상시료 중 함량 ($\mu\text{g/g}$)의 범위는 Cu: $2.62 \pm 1.40 \sim 11.59 \pm 0.40$, Fe: $9.8 \pm 8.0 \sim 138.4 \pm 7.6$, Mn: $16 \pm 7 \sim 1060 \pm 58$, Pb: $0.36 \pm 0.15 \sim 2.00 \pm 0.46$ 으로 분석되었다.
2. 차중의 As, Cd, Cr는 미량 검출되었다.
3. 차중에 함유되어 있는 금속간의 함량은 상관분석을 한 결과 Fe와 Mn의 관계는 $r=0.82$ 으로 상관성이 있는 것으로 나타났으나 다른 금속간에는 상관성이 없는 것으로 나타났다.
4. 전체 용출조건에서 차를 수용액에 넣어 용출된 함량 ($\mu\text{g/g}$)의 범위는 Cu: 0.00~4.86 (0~41.9%), Fe: 0~7.25 (0~5.2%), Mn: 0~398 (0~42.4%)였다.
5. 차를 수용액에 넣어 전체 용출조건에서 Cd, Cr은 검출되지 않았으며 As, Pb는 불규칙적인 몇몇 시료를 제외하고 어느 시험조건에서도 용출되지 않았다.
6. 각 용출조건에서 용출된 함량은 pH의 변화에 대하여 Mn은 차이가 없었고 Cu와 Fe는 차이가 있었으며, 온도의 변화에 대해서는 Cu는 차이가 없었

고 Fe와 Mn은 차이가 있는 것으로 나타났다. 또한 시간의 경과에 따라 Cu, Fe, Mn의 함량에 차이가 있었다.

참 고 문 헌

1. 김동연 : 농산가공학, 영지문화사, p.301(1990).
2. Chen, Z. : Funtion of tea in human health. The 2nd International Symposium on green tea, Seoul, Korea, p.1(1994).
3. Krishnamurih, K.K. : Nutritional and therapeutic value of tea and its importance as a valuable drink for health. UPASI TEA Research Institute South India, p.34(1994).
4. Kei, N. : Preventive effects of drinking green tea on cardiovascular disease and cancer. The 3rd International Symposium on green tea, Seoul, Korea, p.13(1995).
5. Furr, A.K, Kelly, C.K, Bache, C.A, Gutenmann, W.H, Lisk, D.J. : Multielement Absorption by crops grown in pots on municipal sludge-amended soil. J. of Agric Food Chem, 24(4): 889(1976).
6. Natesan, S, Ranganathan, V. : Content of various elements in different parts of the tea plant and in southern india. J. of Sci Food Agric, 51: 125-139, 1990.
7. 차철환 : 공해와 질병. 최신의학사, p.298(1983).
8. Michie, N.D, Dixon, E.J. : Distribution of lead and other metals in tea leaves, dust and liquors. J. of Sci Food Agric., 28:215(1977).
9. Wang, C.H., Ke, C.H., Yang, J.Y. : Determination of trace elements in drinking tea by various analytical techniques, Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. article, 173(1):195(1993).
10. 한국공업표준협회 : 식품공전., 1994.
11. 김길생, 이종욱, 소서섭, 서석춘, 강혜경, 유순영, 권영범, 이해빈 : 식품 중의 미량금속에 관한 조사 연구. 국립보건원보., 29(2):365(1992).
12. Allaway, W.H. : Agriculture Information Bulletin 378, Government Printing Office, Washington, D.C, 52(1975).
13. 김연희, 고진복 : 전다법에 따른 녹차 중의 무기질 함량. 한국영양식량학회지, 14(3):289(1985).
14. Tsushida, T. : Content of heavy metals in tea-application of flame and flameless atomic absorption spectrophotometry on tea. Bull Nat Res Inst Tea., 19:59(1983).
15. Takakazu, T. : Analysis of minerals in tea by an inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Japan Agricultural research quarterly., 19(1):32(1985).
16. Tarafdar, S.A., Khan, A.H., Rahman, M. : Determination of trace elements in Bangladesh tea leaves. Agric Biol Chem., 49:210(1985).
17. Hasselo, H.N. : The nitrogen, potassium, phosphorus, calcium, magnesium, sodium, manganese, iron, copper, boron, zinc, molybdenum and aluminium contents of tea leaves of increasing age. Tea Quart, 731(1965).
18. Lauren, S.J., Ken, L. : Chemical forms of irons, calcium, mangensium and zinc in black, oolong, green and instant black tea. J. of Food Science., 53(1):181(1988).
19. John Doll, M.D., Klaassen, C.D., Amdur, M.O. : Casarett and Doll's Toxicology., Macmillan Publishing Co., Inc, New York, p.(1980).
20. 보건사회부 : 음용수 수질관리지침서(1990).