

식수대용차 재료의 비의도적 유해물질 오염도 조사연구

박혜민 · 김애경 · 양용식 · 최수연 · 서두리 · 조배식 · 서계원 · 김진희*
광주광역시 보건환경연구원 식품분석과

Investigation of Unintentionally Hazardous Substance in Teas

Hye min Park, Ae Gyeong Kim, Yong shik Yang, Su Yeon Choi, Doo Ri Seo, Bae Sik Cho, Kye Won Seo, Jinhee Kim*

Health and Environment Research Institute of Gwangju Metropolitan, Gwangju, Korea

(Received February 18, 2020/Revised March 30, 2020/Accepted April 10, 2020)

ABSTRACT - This study was conducted to survey levels of heavy metals, benzopyrene and mycotoxins in teas purchased from online markets, supermarkets, and traditional markets in Gwangju, Korea. We examined the arsenic, cadmium and lead content in heavy metals. We also tested for benzo(a)pyrene, which is classified as a carcinogen. In addition, we tested for the mycotoxins aflatoxin (AFB₁, AFB₂, AFG₁, AFG₂), ochratoxin A (OTA), fumonisin (FUB₁, FUB₂), and zearalenone (ZON). According to our results, heavy metals were detected within the allowable range (below 5.0 mg/kg for lead) and all samples met with the standards for tea as presented in the Korean Food Code. The Benzo(a)pyrene showed a detection rate of 12.8% in 16 of 125 samples and mycotoxins showed 23.2% in 29 of 125 samples. However, safe levels regarding benzo(a)pyrene and mycotoxin in tea were not ascertainable since the standards are not set in the Korean Food Code.

Key words : Leached teas, Heavy metal, Benzopyrene, Mycotoxin

우리나라 수돗물 품질은 유엔의 국가별 수질지수에서 122개국 중 8위, 세계 물맛대회에서도 7위를 달성해 선진국 수준으로 인정받고 있다¹⁾. 뿐만 아니라 먹는물 수질기준 및 검사 등에 관한 규정에 의해 As, Hg, CN 등 161개 항목에 대해 엄격한 수질기준을 적용하여 유해물질로부터 안전한 수돗물을 공급하기 위해 노력하고 있다. 그러나 2017년 수돗물 음용 실태조사 결과에 따르면 수돗물 직접 음용은 7.2%에 그쳤고, 경제협력기구(OECD) 조사에서는 5.3% 수준으로 주요 선진국에 비해 매우 낮은 수준으로 나타나고 있다²⁾. 우리나라는 오래전부터 여러 재료를 넣어 물을 끓여 마셔온 문화가 있으며, 2000년대 이후에는 국내에 웰빙문화 인식이 확산되면서 침출차의 소비가 증가하였다. 이에 따라 국내 침출차의 가공업체 및 유통업체들은 다양한 제품을 생산, 유통하고 있으며³⁾, 특히 보리차, 옥수수차, 결명자차, 둥글레차, 옥수수수염차 등 몸에 좋다고 알려진 약용식물이나 식품 부산물이 재료로

주로 이용된다. 이러한 차들의 재료들은 대부분 단순 건조하거나 가열과정을 거쳐 만들어지는데, 이 과정에서 오염물질이 제거되지 않거나 가공과정 중 일부 유해성분들이 생성되어 우리 몸에 유해한 작용을 미칠 수 있다.

하지만 「식품공전」에서 침출차에 대한 기준규격 중 타르색소는 검출되어서는 안되고, Pb는 5.0 mg/kg 이하이다⁴⁾. 우리나라를 비롯하여 Codex, EU, 일본 등 국외에서도 침출차에 대한 benzo(a)pyrene, 곰팡이독소의 기준은 미설정되어있고, 중금속의 경우 우리나라 기준 Pb 5.0 mg/kg, 중국은 차잎, 건조국화에 대해 Pb 5.0 mg/kg 이하로 관리되고 있는 실정이다. 중금속류는 자연분해 및 미생물에 의한 분해가 극히 어렵고, 13-16년의 반감기를 가지고 장기간 체내에 축적되어 뼈, 신장, 간 등에 만성 중독증상을 유발하게 된다⁵⁾. 중금속 중 Pb는 체내의 신경계, 소화기계, 혈액 등에 축적되어 체내 문제점을 야기하며, Cd은 골연화증 및 이타이이타이병을 일으키는 물질이다. As는 국제암연구기관(IARC, International Agency for Research on Cancer)에서 인간에게 암을 일으키는 Group 1으로 분류되어있어 건강상 많은 문제점을 야기한다⁶⁾. Benzo(a)pyrene은 발암가능물질로 체내에 장기 노출 시 폐암, 췌장암 등

*Correspondence to: Jin Hee Kim, Health and Environment Research Institute of Gwangju, 149 Hwajeong-ro, Seo-gu, Gwangju 61986, Korea
Tel: +82-62-613-7560, Fax: +82-62-613-7567
E-mail: ju9510@korea.kr

을 유발할 수 있으며, IARC에서 발암물질 Group 1으로 분류되어 캐나다 및 미국 등에서는 발암성에 근거하여 다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 중 우선순위대상으로 선정 관리되고 있다⁸⁾. 이는 잔류기간이 길고 독성이 강력해 더욱 문제시 되고 있다. 곰팡이독소는 곰팡이로부터 생성되는 독성이 강한 2차 대사산물로, 주로 옥수수, 땅콩 등의 견과류에서 빈번하게 발생된다. 곰팡이독소는 암, 돌연변이 등의 질병을 유발하여 인간 및 가축 등 건강에 악영향을 미칠 수 있기 때문에 선제적 대응의 안전관리가 요구된다⁹⁾ 그러나 국내에 유통되는 침출차의 중금속, benzopyrene, 곰팡이독소에 대한 검출량이나 위해성에 관한 연구는 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 유통되고 있는 침출차를 대상으로 중금속, 벤조피렌, 곰팡이독소 등의 함량을 분석하여 이들의 안전성 고찰과 오염실태 조사를 하였다.

Materials and Methods

실험재료

실험에 사용된 시료는 구매처의 다양성을 위하여 2018년 10월부터 2019년 10월까지 광주지역의 대형마트(50건), 재래시장(25건) 및 온라인(50건)에서 보리차, 옥수수차, 결명자차, 둥글레차, 옥수수수염차 등 침출차 총 125건을 구입하여 중금속, 벤조피렌, 곰팡이독소 함량을 조사 하였다. 모든 시료는 믹서기(DA-280 Gold, Daesung Artlon, Seoul, Korea)로 균질화하여 -20°C 에서 냉동보관하여 검사에 사용하였다(Table 1).

표준물질 및 시약

중금속 분석을 위한 표준물질로 As, Pb, Cd (ICP multi element standard solution, Perkin Elmer, Santa Clara, CA, USA)을 사용하였고, 벤조피렌 분석용 표준물질은 Benzo(a)pyrene (99%, Supelco, St. Louis, MO, USA)과 내부표준물질 3-methylcholanthrene (95%, Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Germany)를 구입하여 사용하였다.

곰팡이독소 분석용 표준물질로 사용한 aflatoxin (AFB₁, AFB₂, AFG₁, AFG₂), ochratoxin A (OTA), fumonisin (FUB₁, FUB₂), zearalenone (ZON)은 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)사 제품을 구입하여 사용하였다. 추출

및 분석에 사용된 acetonitrile (ACN)과 methanol (MeOH)은 HPLC 등급(Merck, Darmstadt, Germany)을 사용하였다.

표준용액 조제

중금속 표준용액은 표준용액 원액을 사용하여 분석용 시료의 최종 산 농도와 동일한 조건을 유지하기 위해 2% HNO₃ 용액으로 희석하였으며, Pb와 Cd은 1, 2, 5, 10, 25 µg/L, As는 10, 20, 50, 100 µg/L이 되도록 표준용액을 제조하였다.

Benzo(a)pyrene 표준품을 acetonitrile (ACN)에 녹여 100 µg/mL로 한 용액을 표준원액으로 하고, 이 표준원액을 1, 2, 5 ng/mL 농도로 ACN으로 희석하여 표준용액으로 사용하였다. 내부표준물질로 사용된 3-methylcholanthrene을 ACN에 녹여 100 µg/mL로 한 용액을 표준원액으로 하고, 이 표준원액을 ACN으로 희석하여 100 ng/mL로 제조하여 내부표준용액으로 사용하였다.

Aflatoxin B₁, B₂, G₁은 100 ng/mL, aflatoxin G₂, fumonisin B₁, B₂, ochratoxin A, zearalenone은 200 ng/mL으로 제조하여 이중 0.1 mL를 취하여 질소가스를 이용하여 농축하고 농축한 것을 matrix matched calibration 작성을 위해 식품유형이 동일한 시료 중 곰팡이독소가 검출되지 않은 시료를 대상으로 전처리를 마친 다음 추출액 1 mL을 이용하여 재용해한 것을 가지고 aflatoxin B₁, B₂, G₁, ochratoxin A는 1, 2, 5, 10 ng/mL, aflatoxin G₂, fumonisin B₁, B₂, zearalenone은 2, 5, 10, 20 ng/mL이 되도록 하여 검량선을 작성하였다.

시료의 전처리

중금속 분석 시료의 전처리는 식품공전 중금속시험법에 따라 실시하였다¹⁰⁾. 균질화 한 시료 약 0.5 g을 정밀히 달아 질산 4 mL를 넣은 후 Microwave digestion system (Ultrawave, Milestone, Bergamo, Italy)에 넣어 분해하고, 25 mL 메스플라스크에 옮겨 정용한 후 시험용액으로 하였다.

Benzo(a)pyrene 분석의 시료 전처리는 식품공전의 숙지항 및 건지항 중 benzo(a)pyrene 분석법에 준하여 실시하였다¹¹⁾. 균질화한 시료 약 5 g을 정밀히 달아 물 100 mL를 넣어 90분간 초음파 추출한다. 여기에 hexane 약 100 mL 및 내부표준액 0.5 mL를 넣어 homogenizer로 5분간 균질하게 섞은 다음 30분간 초음파 추출한다. hexane층을 분

Table 1. Distribution of samples

	Barley tea	Corn tea	Gyeolmyeongja tea	Solomon's seal tea	Corn silk tea
Supermarket	10	10	10	10	10
Traditional market	5	5	5	5	5
Online	10	10	10	10	10
Total	25	25	25	25	25

액갈때기에 옮기고 다시 물층에 hexane 약 50 mL씩을 넣고 2회 반복하여 진탕 추출한 후 hexane층을 취하여 분액 갈때기에 합한다. 합한 hexane층에 물 약 50 mL를 넣어 세척하고, 이 hexane층을 무수황산나트륨을 넣은 여과지를 사용하여 탈수 여과한 다음 45°C의 수욕상에서 감압하여 hexane 약 2 mL가 될 때까지 농축한다. Florisil cartridge는 미리 dichloromethane 10 mL 및 hexane 20 mL를 순서대로 초당 2-3 방울의 속도로 유출시켜 활성화시킨 후 사용한다. 활성화된 카트리지에 위의 추출용액을 넣어 hexane:dichloromethane 혼합액(3:1) 20 mL를 초당 2-3방울의 속도로 용출시킨다. 이 용출된 액을 35°C이하의 수욕상에서 질소가스 하에 날려 보낸 후 잔류물을 acetonitrile 1 mL에 녹인 다음 0.2 µm syringe filter (Advantec, 13HP, 020AN, Tokyo, Japan)로 여과한 액을 최종 시험용액으로 하였다.

곰팡이독소분석의 시료 전처리는 식품공전 시험법의 aflatoxin (B₁, B₂, G₁, G₂), ochratoxin A, zearalenone, fumonisin (B₁, B₂) 동시분석법에 따라 실시하였다¹²⁾. 균 질화한 시료 약 5g을 정밀히 달아 0.1% formic acid 함유 50% ACN 20 mL를 가하고 30분간 shaker를 이용하여 추출하고 3,500 rpm에서 5분간 원심분리(Centrifuge 5810, Eppendorf, Hamburg, Germany)한 후, 이를 유리섬유여과지(Whatman GF/A, GE Healthcare, Buckinghamshire, UK)로 여과한다. 여액 4 mL를 취하여 증류수 16 mL를 가해 20 mL로 하여 추출액으로 한다. 정제용 카트리지(Isolute®, Myco, 60 mg/3 mL, Biotage, Cardiff, UK)를 미리 ACN 2 mL, 증류수 2 mL로 차례로 활성화시킨 다음 추출액 5 mL를 주입하여 유출시킨다. 이어서 증류수 2 mL, 10% ACN 2 mL를 유출시키고, 카트리지에 남아 있는 용액을 감압펌프를 이용하여 제거한 후, 0.1% formic acid 함유 ACN 2 mL, MeOH 4 mL를 차례로 흘려 용출시킨다. 이 용출액을 50°C에서 질소로 건조시키고 잔류물에 0.1% formic acid 함유 50% aq. MeOH 1 mL를 가하여 녹인 후, 0.2 µm syringe filter (Advantec, 13HP, 020AN)로 여과한 액을 최종 시험용액으로 하였다.

기기분석

중금속 분석은 Table 2의 조건에 따라 ICP-MS (Aurora M90, Bruker, Billerica, MA, USA)를 사용하여 측정하였다. Benzo(a)pyrene 분석은 Table 3의 조건에 따라 HPLC-Fluorescence detector (2475, Waters, Milford, MA, USA)를 사용하여 측정하였다. 곰팡이독소 분석은 분석장비 ultra performance liquid chromatography (UPLC, Acquity, Waters, Milford, MA, USA)가 연결되어 있는 tandem mass spectrometry (MS/MS, Acquity, Waters)를 사용하였고 UPLC와 MS/MS 분석 조건은 Table 4, 5와 같다.

Table 2. The analytical conditions of ICP-MS

	Instrument Parameters	Settings	
Gas flow parameters (L/min)	Plasma flow	15.0	
	Auxiliary flow	1.60	
	Sheath gas	0.20	
	Nebulizer flow	1.00	
Torch alignment (mm)	Sampling depth	6.0	
RF setting	RF power (kW)	1.30	
Sample introduction	Pump rate (rpm)	6	
	Stabilization delay (s)	40	
Quadrupole scan	Scan mode	Peak hopping	
	Dwell time (ms)	10	
Acquisition	Points / peak	1	
	Scans / replicated	20	
	Replicates / sample	3	
Nebulizer	Quartz micromist-concentric (0.4 mL/min)		
	First extraction lens	-30	
	Second extraction lens	-180	
	Third extraction lens	-200	
	Corner lens	-220	
	Ion optics (volts)	Mirror lens left	30
		Mirror lens right	30
		Mirror lens bottom	35
		Entrance lens	4
		Fringe bias	-3.5
		Entrance plate	-35
		Pole bias	-0.3
	CRI	Skimmer gas source	H ₂
		Sampler gas source	off
Skimmer flow (mL/min)		50	
Sampler flow (mL/min)		0	

Results and Discussion

검출한계 및 정량한계

검출한계(Limit of detection, LOD)와 정량한계(Limit of quantification, LOQ)는 각 농도별 표준용액을 사용하여 5회 시험하여 아래의 식으로부터 측정하였고, 검출한계 미만의 결과는 N.D (not detected) 처리하였다.

$$\text{LOD} = 3.3 \sigma/S$$

$$\text{LOQ} = 10 \sigma/S$$

Table 3. The analytical conditions of benzo(a)pyrene

Instrument	Parameter	Operation conditions	
HPLC-FLD	Column	SUPELCO TM LC-PAH (250×4.6 mm, 5 μm)	
	Mobile phase	Acetonitrile (%)	Water (%)
		85	15
	Wavelength	Excitation (nm)	Emission (nm)
		294	404
	Flow rate	1.0 mL/min	
	Injection volume	20 μL	

Table 4. The analytical conditions of UPLC and MS/MS for mycotoxins

Instrument	Parameter	Operation conditions
UPLC	Column	ACQUITY UPLC [®] BEH C ₁₈ , 1.7 μm, 2.1×100 mm
	Mobile phase	A : B = 55 : 45 → 5 : 95 A : 0.1% formic acid in water B : 0.1% formic acid in acetonitrile
	Flow rate	0.4 mL/min
	Injection volume	10 μL
	Run time	10 min
	MS/MS	Ionization mode
	Gas	Ar (Collision) and Nitrogen (Auxiliary)
	Temperature	140°C (Source temp.) and 450°C (Desolvation temp.)
	Collision energy (V)	14-40
	Dwell time (sec)	0.05

Table 5. Multiple reaction monitoring (MRM) conditions for the analysis of mycotoxins

Mycotoxins	Ionization Mode	Ion (m/z)		Cone voltage (V)	Collision energy (V)
		Parent	Product		
Aflatoxin B ₁	ES+	313.1	241.1, 285.1	50	36, 20
Aflatoxin B ₂	ES+	315.2	259.1, 287.2	50	30, 26
Aflatoxin G ₁	ES+	329.1	243.1, 283.1	45	25, 25
Aflatoxin G ₂	ES+	331.2	245.1, 257.1	50	30, 30
Fumonisin B ₁	ES+	722.6	334.4, 352.4	45	40, 38
Fumonisin B ₂	ES+	706.4	318.4, 336.4	55	40, 40
Ochratoxin A	ES+	404.2	239.1, 358.2	30	23, 15
Zearalenone	ES-	317.2	131.1, 175.1	20	27, 22

σ = The standard deviation of the response

S = The slope of the calibration curve

중금속 중 As의 경우 검출한계는 0.0044 μg/kg, 정량한계는 0.0145 μg/kg이었으며, Cd의 검출한계와 정량한계는 각각 0.0013 μg/kg과 0.0043 μg/kg, Pb은 0.0006 μg/kg과 0.0020 μg/kg이었다. Benzo(a)pyrene의 경우 검출한계는

0.05 μg/kg, 정량한계는 0.17 μg/kg이었다. 곰팡이독소 중 aflatoxin의 경우 검출한계는 1.5 μg/kg, 정량한계는 4.95 μg/kg이었으며, ochratoxin A의 검출한계와 정량한계는 각각 0.21 μg/kg과 0.693 μg/kg, fumonisin B₁은 0.19 μg/kg과 0.627 μg/kg, fumonisin B₂는 0.20 μg/kg과 0.66 μg/kg, zearalenone은 2.7 μg/kg과 8.91 μg/kg이었다.

중금속 검출결과

중금속은 토양이나 공기 또는 식품에 존재하고 있으며, 산업화가 진행되어 환경오염이 증가됨에 따라 중금속에 대한 노출 위험이 커져 문제점을 야기하고 있다¹³⁾. As는 국제 암 연구 기관(IARC, International Agency for Research on Cancer)에서 인간에게 암을 일으키는 Group 1으로 분류 되어있으며, 독성의 정도는 무기비소가 유기비소화합물보다 인체에 대한 독성이 크다. Cd은 골연화증, 이파이이파이병을 일으키는 물질로 체내로 섭취된 Cd은 쉽게 배설되지 않고 축적되게 된다. Pb은 체내의 신경계, 소화기계, 혈액 등에 축적되어 건강상 많은 문제점을 야기한다. 특히 태아 및 유아는 Pb에 대한 저항력이 약해 신경 및 면역체계의 미숙을 유발 할 수 있다⁷⁾. 현재 우리나라에서는 침출차에 대한 중금속 기준을 Pb 5.0 mg/kg로 관리되고 있으며, 중국에서도 차 잎, 건조국화에 대해 Pb 5.0 mg/kg 이하로 관리되고 있다. Codex의 경우 침출차에 대한 기준은 없으나 곡류에 대하여 Pb 0.2 mg/kg, Cd 0.4 mg/kg 이하로 관리되고 있다⁵⁾.

침출차 총 125건을 대상으로 중금속 함량을 분석한 결과(Table 6), As는 불검출-0.393 mg/kg, Cd 불검출-0.295 mg/kg, Pb 불검출-4.798 mg/kg 범위로 검출되었으며, 중금속 평균 검출량은 As 0.039 mg/kg, Cd 0.057 mg/kg, Pb 0.288 mg/kg으로 확인되었다.

곡류가공 침출차를 중심으로 중금속 함량을 분석한 선행연구와 비교해 보았을 때, As는 평균 0.206 mg/kg으로 본 연구의 분석결과보다 약간 더 높게 검출되었고 Cd과 Pb은 각각 0.018 mg/kg, 0.051 mg/kg으로 비슷하거나 약간 낮은 수준으로 검출 된 것을 확인 할 수 있었다¹⁴⁾. 우리나라 티백 형태로 유통되는 침출차의 중금속 함량 연구와 비교해 보았을 때 Cd은 0.016 mg/kg, Pb은 0.062 mg/kg으로 본 연구의 분석결과보다 약간 낮은 수준으로 검출되었으며⁶⁾, 우리나라 다류의 중금속 함량 및 안전성 평가 분석 결과와 비교해 보았을 때 중금속 3가지 항목 모두에서 본 연구의 분석결과보다 약간 낮은 수준으로 검출되었음을 확인 할 수 있었다¹⁵⁾. 이러한 차이는 중금속 문제가 환경의 영향을 많이 받기 때문에 원재료의 종류나 환경에 따라 그 함유량이 달라질 수 있다고 볼 수 있다¹³⁾. 또한 Pb 항목의 경우 대부분의 시료에서 1 mg/kg 이하로 검출이 되었으나, 125건 중 2건에서 각각 4.565 mg/kg, 4.798 mg/kg로 허용범위 내에서 다소 높은 농도로 검출이 되어 타 문헌의 평균 Pb 검출량과 차이가 발생한 것으로 볼 수 있다. 본 실험에서 분석한 중금속 함량은 기준이 설정된 범위(Pb 5.0 mg/kg 이하) 내에서 검출되어 125건 모두 적합하였다. 그러나 이외의 중금속에 대한 안전 기준이 설정되어 있지 않아 As, Cd에 대한 안전성 여부는 확인하기 어려웠다.

Table 6. Contents of heavy metal (unit: mg/kg)

	Sample	Mean	S.D.	Minimum value	Maximum value
AS	Barley tea	0.021	0.018	0.004	0.107
	Corn tea	0.007	0.005	N.D	0.022
	Gyeolmyeongja tea	0.017	0.011	0.004	0.046
	Solomon's seal tea	0.093	0.092	0.005	0.393
	Corn silk tea	0.049	0.037	0.010	0.237
	Total	0.039	0.056	N.D	0.393
Cd	Barley tea	0.043	0.021	N.D	0.094
	Corn tea	0.029	0.022	0.001	0.101
	Gyeolmyeongja tea	0.075	0.047	0.002	0.199
	Solomon's seal tea	0.110	0.061	0.010	0.295
	Corn silk tea	0.016	0.01	0.002	0.064
	Total	0.057	0.052	N.D	0.295
Pb	Barley tea	0.11	0.162	N.D	0.667
	Corn tea	0.078	0.082	N.D	0.347
	Gyeolmyeongja tea	0.098	0.265	0.004	2.167
	Solomon's seal tea	0.514	0.711	0.042	4.798
	Corn silk tea	0.405	0.611	0.049	4.565
	Total	0.288	0.537	N.D	4.798

벤조피렌 검출결과

Benzo(a)pyrene은 발암가능물질로 잔류기간이 길고 독성이 강해 체내에서 폐암, 췌장암 등을 유발할 수 있다⁸⁾. 이는 불완전 연소시 생성되기 때문에 오염원이 매우 다양한데, 생식품에는 일반적으로 benzo(a)pyrene 함량이 낮은 반면, 굽기, 볶음 등의 조리 및 가공과정에 의해 benzo(a)pyrene 함량이 증가된다고 보고 된 바 있다³⁾. 이는 IARC에서 발암물질 Group 1으로 분류되었으며 발암성에 근거해 세계 각국에서도 식품 중 다핵방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 및 benzopyrene을 관리하고 있다. 현재 우리나라를 비롯하여 Codex, EU, 일본 등 국외에서 침출차에 대한 benzo(a)pyrene의 기준은 없으나, EU는 식용유지에 대해 benzo(a)pyrene 2.0 µg/kg 이하, 독일은 총 PAH로 25 µg/kg, 스페인은 올리브포마스유에 대하여 benzo(a)pyrene 2.0 µg/kg 이하로 관리되고 있다. 국내에서는 2006년 올리브유에 대하여 benzo(a)pyrene 2.0 µg/kg 이하로 기준을 설정 한 후 2009년부터 숙지황과 건지황에 대해 5.0 µg/kg 이하의 기준치로 관리되고 있다³⁾.

침출차의 benzo(a)pyrene 함량 분석 결과(Table 7), 125건 중 16건에서 0.30-5.71 µg/kg 범위로 검출되어 12.8%의 검출률을 보였다. 종류별로는 25건 검사 결과, 보리차는 3건에서 0.31-0.55 µg/kg, 옥수수차는 2건에서 0.31-0.46 µg/kg, 결명자차는 3건에서 0.30-0.39 µg/kg, 둥글레차는 5건에서 0.44-5.71 µg/kg 그리고 옥수수 수염차는 3건에서 0.63-0.78 µg/kg이 검출되었다. 5종의 침출차 중 benzo(a)pyrene 함량은 둥글레차에서 20%로 가장 높은 검출률을 나타냈

Table 7. Contents of benzo(a)pyrene (unit: µg/kg)

Sample	Detection/Sample	Benzo(a)pyrene
Barley tea	3/25	0.31-0.55
Corn tea	2/25	0.31-0.46
Gyeolmyeongja tea	3/25	0.30-0.39
Solomon's seal tea	5/25	0.44-5.71
Corn silk tea	3/25	0.63-0.78
Total	16/125	-

Table 8. Contents of mycotoxin (unit: µg/kg)

sample	Detection/Sample	Aflatoxin	Ochra toxin	Fumonisin B ₁	Fumonisin B ₂	Fumonisin (B ₁ +B ₂)	Zearalenone
Barley tea	5/25	N.D	N.D	20.54-103.64 (2)	82.04 (1)	20.54-185.67 (2)	16.37-455.17 (4)
Corn tea	11/25	N.D	N.D	14.05-.25 (6)	7.03-26.49 (5)	24.19-138.45 (6)	6.86-73.86 (6)
Gyeolmyeongja tea	2/25	N.D	N.D	252.73 (1)	146.21 (1)	398.94 (1)	19.56 (1)
Solomon's seal tea	1/25	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	5.47 (1)
Corn silk tea	10/25	N.D	N.D	15.84-491.05 (10)	22.27-117.12 (7)	15.84-606.86 (10)	5.45-49.22 (7)
Total	29/125	-	-	-	-	-	-

다. 현재 국내에서 침출차 중 benzo(a)pyrene의 기준이 규정되어있지 않아 유형이 비슷한 숙지황과 건지황의 기준과 비교해 보았을 때, 16건 중 1건에서 그 기준치를 약간 넘는 것으로 확인 되었으나, 15건에서는 5.0 µg/kg보다 현저히 낮은 수준으로 검출됨을 확인 할 수 있었다.

선행연구와 비교해 보았을 때, 유통 침출차의 benzo(a)pyrene 함량분석에서 국내에 유통되는 마테차, 보리차, 둥글레차 등 침출차 89건을 대상으로 benzo(a)pyrene 함량을 분석한 결과, 불검출-104.92 µg/kg 범위로 검출되어 본 연구의 분석결과보다 현저히 높은 수준으로 검출되었음을 확인 할 수 있었으며, 둥글레차가 다른 침출차들에 비하여 고농도로 검출된 것은 본연구의 결과와 유사함을 확인할 수 있었다³⁾. 또한 Lin의 선행연구에 따르면¹⁶⁾ 녹차, 우롱차 등의 침출차를 대상으로 16종 다핵방향족탄화수소(polynuclear aromatic hydrocarbons, PAHs) 함량을 분석하였을 때, benzo(a)pyrene이 평균 19.07 µg/kg이 검출되어 본 연구의 분석결과보다 현저히 높은 수준으로 검출되었음을 확인 할 수 있었다. 이러한 검출량의 차이는 benzo(a)pyrene이 주변 환경의 영향을 많이 받는 물질이기 때문에 토양, 대기오염으로부터 비롯된 것으로 이전 연구에서 추정하고 있다³⁾. 또한 침출차 가공 시 온도의 상승에 따라 benzo(a)pyrene 함량이 증가하거나, 직접 접촉하는 시간에 비례하여 벤조피렌 함량이 증가하는 등 볶음조건에 따라 benzo(a)pyrene 함량에 영향을 줄 수 있을 것으로 추정하였다¹⁷⁾.

곰팡이독소 검출결과

곰팡이독소는 수확 전후 저장, 유통 등 여러 단계에서 발생할 수 있으므로 생산에서 소비에 이르기까지 매우 중요한 위해요소로 작용 할 수 있다^{9,18)}. 곰팡이독소 함량 분석 결과(Table 8), 125건 중 29건에서 fumonisin (FUB₁, FUB₂), zearalenone 등 3종의 곰팡이독소가 5.45-606.86 µg/kg범위에서 검출되어 23.2%의 검출률을 보였다. 종류별로는 25건 검사 결과 보리차는 2건에서 fumonisin B₁이 20.54-103.64 µg/kg, 1건에서 fumonisin B₂가 82.04 µg/kg, 4건에서 zearalenone이 16.37-455.17 µg/kg이 검출되었다. 옥수수

차는 6건에서 fumonisin B₁이 14.05-115.25 µg/kg, 5건에서 fumonisin B₂가 7.03-26.49 µg/kg, 6건에서 zearalenone이 6.86-73.86 µg/kg이 검출되었다. 결명자차는 1건에서 fumonisin B₁이 252.73 µg/kg, 1건에서 fumonisin B₂가 146.21 µg/kg, 1건에서 zearalenone이 19.56 µg/kg이 검출되었다. 둥글레차는 1건에서 zearalenone이 5.47 µg/kg이 검출되었다. 옥수수 수염차는 10건에서 fumonisin B₁이 15.84-491.05 µg/kg, 7건에서 fumonisin B₂가 22.27-117.12 µg/kg, 7건에서 zearalenone이 5.45-49.22 µg/kg이 검출되어 옥수수차, 옥수수 수염차에서 각각 44%, 40%로 비교적 높은 검출률을 나타내었다.

선행연구와 비교해보았을 때, 곡류가공품 중 zearalenone 오염도 조사에서 침출차 34건을 대상으로 zearalenone의 함량을 분석한 결과, 34건 중 14건에서 6.38-53.76 µg/kg 범위에서 41.1%의 검출율을 나타냈다. 본 연구에서 zearalenone은 125건 중 19건에서 5.45-455.17 µg/kg로 15.2% 검출률을 나타내어, 장미란 등의 조사결과에서 zearalenone은 현저히 낮은 수준의 양으로 검출되었지만, 검출율은 더 높은 것으로 확인이 되었다¹⁸⁾. 또한 곡류 및 곡류가공품 중 곰팡이독소 오염도 조사 연구 결과에 따르면, 울무, 옥수수 등 곡류가공품 52건 중 13건에서 fumonisin (FUB₁, FUB₂), zearalenone 등의 곰팡이독소가 ND-507.6 µg/kg 범위에서 25%의 검출률을 나타내어 본 연구의 결과와 유사함을 확인 할 수 있었다⁹⁾. 하지만 현재 우리나라를 비롯하여 Codex, EU, 일본 등 국외에서 침출차에 대한 곰팡이 독소의 기준은 없기 때문에 추후 침출차에 대한 안전기준 설정의 기초자료 제공을 위하여 이에 대한 지속적인 조사연구가 필요하다고 사료된다. 또한 농산물 저장 시 습도가 낮은 상태에서 보관함으로써 기후변화에 민감한 곰팡이독소 생성의 선제적 대응의 안전관리가 요구된다.

국문요약

2018년 10월부터 2019년 10월까지 광주지역의 대형마트(50건), 재래시장(25건) 및 온라인(50건)에서 구입한 보리차, 옥수수차, 결명자차, 둥글레차, 옥수수수염차 등 침출차 총 125건을 대상으로 중금속, 벤조피렌, 곰팡이독소 함량 조사를 통해 오염실태를 평가하였다. 중금속 중 As, Cd, Pb 함량을 검사하였으며, benzopyrene은 발암물질로 분류된 benzo(a)pyrene의 함량을 조사하였다. 그리고 곰팡이독소는 aflatoxin (AFB₁, AFB₂, AFG₁, AFG₂), ochratoxin A (OTA), fumonisin (FUB₁, FUB₂), zearalenone (ZON)의 함량을 검사하였다. 「식품공전」에 제시된 침출차의 규격과 비교해 보았을 때 중금속 함량은 기준이 설정된 범위(Pb 5.0 mg/kg 이하) 내에서 검출되어 모두 적합하였고, benzo(a)pyrene은 125건 중 16건의 시료에서 12.8%의 검

출률을 나타내었으며, 곰팡이독소는 125건 중 29건의 시료에서 23.2%의 검출률을 나타내었다. 하지만 현재 우리나라 「식품공전」에서는 침출차의 벤조피렌, 곰팡이독소 기준규격이 정해져있지 않아 이에 대한 안전성 여부는 확인하기 어려웠다.

References

1. Park, S.K., (2019. November 26). Vague distrust of tap water with excellent taste and quality, Retrieved from https://www.seoul.co.kr/news/newsView.php?id=20191113014002&wlog_tag3=naver#csidx93111325a4f7293a40e105e1ca94268
2. Kim, M.H., (2020. April 03). Water pipe material and bio-film should be considered, <http://www.ecomedia.co.kr/news/newsview.php?ncode=1065575202218357>
3. Han, M.K., Analysis of benzo[a]pyrene amount in teas sold in domestic market, Chung-Ang University, Korea (2015).
4. Ministry of Food and Drug Safety, 2019, Korea Food Code, Korea, pp. 115-116.
5. Ministry of Food and Drug Safety, (2019. November 19). Food standards and standards revaluation report, <https://www.foodsafetykorea.go.kr/portal/board/board.do>
6. Lee, C.W., Study on the heavy metal content in soaked teas circulated as a form of tea bag in the market, Korea National University of Education, Korea (2008).
7. Choi, S.N., A study on the trace metals in potatoes and root vegetables, *J. Soc. Food Cookery Sci.*, **19**, 223-230 (2003).
8. Gelboin, H.V., Benzo[a]pyrene metabolism, activation, and carcinogenesis: role and regulation of mixed-function oxidases and related enzymes. *Physiol Rev.*, **60**, 1107-1166 (1980).
9. Yang, Y.S., Survey of contamination of mycotoxins in grains and grain products, *J. Food Hyg. Saf.*, **43**, 205-211 (2019).
10. Ministry of Food and Drug Safety, 2019, Korea Food Code (Test Methods), Korea, pp. 1733-1738.
11. Ministry of Food and Drug Safety, 2019, Korea Food Code (Test Methods), Korea, pp. 1781-1788.
12. Ministry of Food and Drug Safety, 2019, Korea Food Code (Test Methods), Korea, pp. 1748-1767.
13. Kim, A.J., Contents of arsenic in some fisheries caught in western coast, *J. Food Hyg. Saf.*, **13**, 201-205 (1998).
14. Kang, C.H., The analysis of heavy metal content in tea and their leaching tea by ICP-MS, Chosun University, Korea (2009).
15. Chung, S.Y., Trace metal contents in tea products and their safety evaluations. *Korean J. Food Sci. Technol.* **35**, 812-817 (2003).
16. Lin, D., Concentrations and health risk of polycyclic aromatic hydro carbons in tea. *Food Chem. Toxicol.*, **43**, 41-48 (2005).
17. Jang, G.H., The changes of benzo[a]pyrene content in herbal tea containing *Schizandra chinensis*, *Astragalus membranaceus*, *Platycodon grandiflorum* and *Liriope platyphylla* affected by roasting temperature, *J. of Korean Oil Chemists'*

Soc., **30**, 790-796 (2013).

18. Jang, M.R., Analysis of zearalenone contamination in cereal-based products using high performance liquid chromatography-fluorescence detector and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Korean J. Food Sci. Technol.* **43**, 224-229 (2011).