

막투과법에 의한 녹차음료의 카드뮴 및 납 제거효과

최성인 · 이정희 · 이서래
이화여자대학교 식품영양학과

Effect of Green Tea Beverage on the Removal of Cadmium and Lead by Membrane Filtration

Sung-Inn Choi, Jung-Hi Lee and Su-Rae Lee
Department of Food and Nutrition, Ewha Woman's University

Abstract

This study was undertaken to prove the suppressing effect of green tea on the intestinal absorption of heavy metals using *in vitro* membrane filtration system. From drinking water contaminated with 10 and 100 times level of water quality standard for heavy metals, the removal ratio of lead (Pb) was 50~70% by green and black teas, and 30~40% by roasted barley tea. The removal ratio of cadmium (Cd) was 30~40% by green tea and black teas, and 10~20% by roasted barley tea. The removal effect from drinking water contaminated with both lead and cadmium was lower than that from water contaminated singly with lead or cadmium. It appears that tea components and filter membrane compete toward the adsorption of two heavy metals. Among the extraction conditions of raw tea materials at 70°C, 2 minutes and 95°C, 10 minutes, the removal ratios of heavy metals were similar.

Key words: green tea, Cd & Pb removal, membrane filtration

서론

최근 우리나라는 도시화 및 산업화에 따라 환경오염이 심화되고 있고 우리가 상용하는 음료수나 식품에도 여러 유해화학물질 그 중에도 중금속의 오염이 크게 우려되고 있다. 최근 한국인은 식품으로부터 유래되는 중금속의 섭취 총량이 상당한 수준에 이르러 인체 허용 1일 섭취량인 ADI(acceptable daily intake)에 접근하고 있다는 평가가 나오고 있어⁽¹⁾ 경계해야 될 단계에 진입했다고 할 수 있다. 특히 중금속 중 납(Pb)과 카드뮴(Cd)은 자연계에 널리 존재하며 식수 및 식품을 통한 경구적 섭취, 대기를 통한 흡입과 유기납의 경우 피부를 통한 체내 침투가 일어난다⁽²⁾.

한편 대도시 주민의 주요 음용수인 수도수는 음용수 수질 기준에 적합하다고는 하지만 수도수를 공급받는 도시민의 74%는 그의 안전성을 불신하여 그대로 마시는 사람은 3%에 불과하다는 조사자료가 발표되고 있다⁽³⁾. 더우기 지하수의 17%가 음용에 부적합하다는 환경처의 조사보고나 여름철 약수의 20~28%가 음용에 부적합하다는 검사결과⁽⁴⁾는 음용수에 대한 경고를 더해주고 있다.

그런데 녹차를 비롯한 다엽(茶葉)에는 polyphenol계 화합물인 탄닌성분이 다량 함유되어 있으며^(5,6) 이 성분은 chelation에 의해 금속이온과 결합하는 특성을 가지므로 녹차잎을 흡착제로 사용하여 용수(用水)중의 중금속을 포집(捕集), 제거하려는 연구 노력이 최근 국내외에서 수행되고 있다^(7, 12).

따라서 본 연구는 녹차음료를 음용하였을 때 음료수 및 식품에 오염된 중금속의 장내 흡수 억제와 같은 생리적 효과가 있는지 증명하기 위하여 수행되었다. 즉, 카드뮴 및 납이 오염된 음용수에 녹차음료를 첨가한 후 투과막(한외 여과막)을 이용한 *in vitro* 방법으로 녹차의 중금속 제거효과를 살펴보고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

녹차는 태평양화학(주)의 설록차, 홍차는 동 회사의 제품을 사용하였으며 보리차는 시판되고 있는 샘표식품(주) 제품을 구입하여 사용하였다.

Tannic acid(MW 1701)와 gallic acid(MW 170)는 May & Baker의 제품을 사용하였다. 중금속 표준용액은 昭和化學(일본)의 시약으로 카드뮴은 CdSO₄로, 납은 Pb(NO₃)₂의 형태로 0.1 N HNO₃에 용해된 것을 사용하였다.

Corresponding author: Su-Rae Lee, Department of Food and Nutrition, Ewha Woman's University, Seodaemun-gu, Seoul 120-750, Korea

자연여과에 의한 중금속 제거 실험

다엽시료 2g에 일정 농도의 중금속으로 오염시킨 음용수(탈이온 증류수) 100 ml를 넣고 water bath에서 정해진 온도로 일정 시간이 경과된 후 Whatman No. 2 여과지로 자연여과하였다.

음용수 중 중금속의 농도는 단독오염의 경우 음용수 수질기준인 Pb 0.1 ppm, Cd 0.01 ppm의 10배 및 100배 농도를 사용하여 Pb는 1, 10 ppm으로, Cd은 0.1, 1 ppm으로 오염시켰다. 그리고 혼합오염의 경우는 수질 기준의 100배인 Pb 10 ppm + Cd 1 ppm으로 오염시켰다. 다엽 침출조건은 전통적 다류 음용조건인 70°C에서 2분 처리와 음용조건보다 과장된 조건이면서 보리차의 침출 조건이기도 한 95°C에서 10분간 처리를 실시하였다.

위의 여과액 5 ml를 kjeldahl flask에 넣고 진한 질산 30 ml를 가해 무색이 될 때까지 한 시간 가열하여 분해시켰으며 이를 식혀 물로 100 ml까지 채운 후 검액(檢液)으로 하였다. 검액 중 Pb와 Cd의 정량을 위해서는 식품 공전⁽¹³⁾에 따라 처리하였다. 즉, 산분해한 검액 20 ml를 취하여 25% ammonium citrate용액 5 ml 및 bromothymol blue시액 2방울을 가하여 용액의 색이 황색에서 녹색이 될 때까지 NH₄OH(1:1)로 중화하고 여기에 40% ammonium sulfate 용액 5 ml와 물을 가하여 일정량으로 하였다. 여기에 10% sodium diethyldithiocarbamate 2 ml를 넣고 혼화하여 수분간 방치한 다음 MIBK (methyl isobutyl ketone) 10 ml를 가하여 격렬히 섞어 혼든 후 수분간 정지(靜置)시킨 다음 상층의 MIBK층이 메스플라스크의 목부분으로 올라올 때 까지 벽면을 따라서 증류수를 첨가하였다. 상층의 MIBK층을 직접 AAS (atomic absorption spectrophotometer, Perkin Elmer Co., Model 2380)에 주입하여 Pb는 283.3 nm, Cd는 228.8 nm에서 각각 측정하였다. 표준용액에 대해서는 MIBK 추출과정을 거친 다음 검량선을 작성하여 시험용액 중의 중금속 농도를 구하였다. 시액 blank는 산분해 및 MIBK 추출과정을 거친 다음 AAS로 Pb와 Cd의 농도를 측정하고 시료에서 각각의 농도를 빼주었으며 회수율 시험을 위해서는 Pb는 1, 10 ppm, Cd은 0.1, 1 ppm 용액을 산분해 및 MIBK 추출과정을 거쳐 AAS로 측정된 다음 회수율을 계산하였다.

막투과에 의한 중금속 제거실험

여과지를 통과한 여과액 중 25 ml에 대해 다시 막투과를 실시하였다. 즉, Amicon ultrafiltration cell(Amicon Division, W.R. Grace & Co.-Conn, Beverly, Mass, USA)에 molecular weight cutoff가 500인 Diaflo ultrafiltration membrane(YC05, 62 mm diameter)을 깔고 여과지 여과액을 채운 다음 N₂ 가스로 2 psi의 압력을 가하면서 분자량 500이하의 물질을 투과시켰다. 이러한 장치로 얻은 여과액은 동물의 장막을 투과한 것으로 간주되므로 산분해나 용매추출 없이 그대로 AAS를 사용하여 중금속의 농도를 측정하였다. 본 연구에서 3반복 실험시의

상대적 표준편차는 5% 이내였으므로 data에는 이것을 표현하지 않았다.

폐놀성 물질에 의한 중금속 제거 실험

Pb와 Cd을 각각 음용수 수질기준의 10배로 오염시킨 1, 0.1 ppm 용액에 케놀성물질인 tannic acid는 각각 10%, 20%, 40%의 농도로, gallic acid는 각각 2.5%, 5%, 10%의 농도로 넣어 혼합하였다. 이들 혼합 용액을 30 ml씩 취하여 molecular weight cutoff 500인 Diaflo ultrafiltration membrane을 간 여과장치를 투과시켰다. 이와같이 하여 얻은 환외여과액에 대하여 직접 AAS로 위에서와 같은 조건으로 Pb와 Cd의 농도를 측정하였다.

결과 및 고찰

중금속의 회수율

산분해 및 원자흡광광도법에 의한 중금속 분석에서 Pb와 Cd의 회수율을 보면 Table 1과 같다. 3반복 측정에서 Pb는 92~95%, Cd은 95~98%로 나타나 만족할 만한 수준이었으므로 제거율 계산에서는 이를 감안하지 않았다. 또한 다류 원료 자체의 중금속함량을 분석한 결과 1~4 ppb로 이것을 음료로 침출시켰을 때의 농도를 계산하면 0.02~0.08 ppb에 불과하였다. 이러한 농도는 오염시킨 음용수에서의 최저농도인 100 ppb에 비하여 무시될 수 있는 수준으로 판단되었다.

본 연구에서는 다류 침출액 여과에 사용된 여과지나 투과막(환외여과막)에도 상당량의 중금속이 흡착된다는 사실을 관찰할 수 있었다. 즉 Pb는 침출액중에 존재하는 중금속의 14~41%, Cd은 37~60%가 흡착되어 여과액이나 투과액에서의 농도가 크게 감소하였으며 그 영향은 침출액의 온도가 높을수록, 그리고 오염시킨 중금속의 농도가 높을수록 크게 나타났다. 이러한 결과는 섬유질인 여과막 물질에 의한 중금속의 흡착에 기인하는 것으로 추측되며 다류음료 제조시 여과를 거치지 않고 경사법(decantation)을 이용한다면 다른 결과를 나타낼 것이므로 실험결과를 해석할 때 각별히 유의해야 할 것이다. 본 실험에서는 여과지를 사용했으므로 이와 같은 점을 고려하여 중금속의 제거율 계산에 반영하였다.

여과방법에서 첫번째 사용한 여과지는 다엽 고형물을 제외한 수용액상태의 모든 물질을 통과시키게 되는 것

Table 1. Recovery test and content of heavy metals in tea materials

Tested item	Pb	Cd
Tested concentration	1, 10 ppm	0.1, 1 ppm
Recovery	95%, 92%	95%, 98%
Tea materials		
-Roasted barley tea	1 ppb	1 ppb
-Black tea	1 ppb	2 ppb
-Green tea	2 ppb	4 ppb

Table 2. Removal of lead from drinking water by tea beverages (initial concentration, 1 ppm Pb)

Beverage sample	Pb concn (ppm)		Pb removal (%)
	filtrate	ultrafiltrate	
<70°C, 2 min. extraction>			
Roasted barley tea	0.60	0.49	37
Black tea	0.22	0.19	67
Green tea	0.29	0.22	64
Control(dist. water)	0.89	0.78	0(14) ¹⁾
<95°C, 10 min. extraction>			
Roasted barley tea	0.49	0.40	29
Black tea	0.19	0.14	55
Green tea	0.22	0.16	53
Control(dist. water)	0.78	0.69	0(31) ¹⁾

¹⁾Data in parentheses are the removal ratio due to losses in the filtration and ultrafiltration processes.

Table 3. Removal of lead from drinking water by tea beverages (initial concentration, 10 ppm Pb)

Beverage sample	Pb concn (ppm)		Pb removal (%)
	filtrate	ultrafiltrate	
<70°C, 2 min. extraction>			
Roasted barley tea	6.83	2.90	35
Black tea	1.33	0.93	51
Green tea	1.23	0.83	52
Control(dist. water)	8.03	6.40	0(36)
<95°C, 10 min. extraction>			
Roasted barley tea	6.00	3.20	27
Black tea	1.03	0.63	53
Green tea	0.87	0.63	53
Control(dist. water)	7.20	5.90	0(41)

이고 두번째 사용한 투과막은 분자량 500이내의 물질이 선택적으로 투과하게 되므로 두 가지 막을 통과한 것은 동물 장내의 물질 흡수에서 수동수송(passive transport)에 해당하는 것으로 간주할 수 있다. 본 실험에서 두 가지 막을 통과하지 못하여 제거된 중금속 중에서 상당한 비율은 여과지는 통과했으나 다엽에서 추출된 탄닌 성분과 chelation을 만들어 한외여과막을 투과하지 못한 것으로 생각된다.

중금속 단독오염시 제거효과

음용수 중에 Pb 또는 Cd이 음용수 수질기준의 10배 또는 100배로 오염되었을 때 여기에 녹차, 홍차 그리고 보리차를 넣고 70°C에서 2분간, 또는 95°C에서 10분간 각각 침출시킨 경우 Pb 또는 Cd이 차성분에 흡착되어 제거되는 비율을 살펴본 결과는 Table 2~5와 같다.

납의 경우 녹차와 홍차에서는 50~70%의 제거효과를, 보리차에서는 30~40%의 제거효과를 보여 보리차보다는 녹차나 홍차에서 제거효과가 매우 큰 것을 볼 수 있었다. 흡착제 종류에 의한 중금속 흡착제거에 관한 김⁷⁾의 연

Table 4. Removal of cadmium from drinking water by tea beverages (initial concentration, 0.1 ppm Cd)

Beverage sample	Cd concn (ppm)		Cd removal (%)
	filtrate	ultrafiltrate	
<70°C, 2 min. extraction>			
Roasted barley tea	0.054	0.043	20
Black tea	0.019	0.013	50
Green tea	0.027	0.021	42
Control(dist. water)	0.066	0.063	0(37)
<95°C, 10 min. extraction>			
Roasted barley tea	0.041	0.030	22
Black tea	0.017	0.011	41
Green tea	0.017	0.013	39
Control(dist. water)	0.056	0.052	0(48)

Table 5. Removal of cadmium from drinking water by tea beverages (initial concentration, 1 ppm Cd)

Beverage sample	Cd concn (ppm)		Cd removal (%)
	filtrate	ultrafiltrate	
<70°C, 2 min. extraction>			
Roasted barley tea	0.63	0.30	12
Black tea	0.27	0.08	34
Green tea	0.25	0.08	34
Control(dist. water)	0.75	0.42	0(58)
<95°C, 10 min. extraction>			
Roasted barley tea	0.60	0.16	24
Black tea	0.13	0.06	34
Green tea	0.18	0.04	36
Control(dist. water)	0.68	0.40	0(60)

구에서도 보리차보다는 녹차가 우수한 흡착제임을 보여 주었다.

다류의 침출조건인 70°C, 2분과 95°C, 10분을 비교해 보면 중금속의 농도와 다류의 종류에 따라 약간의 차이는 있었으나 전반적으로 비슷한 경향을 나타내었다. 전⁸⁾은 음료수 중에서 중금속에 대한 녹차잎의 흡착능 연구에서 중금속 농도가 증가할수록 흡착량은 증가하는 반면 흡착률은 감소한다고 지적하면서 녹차의 최대 흡착률은 Pb는 20 ppm에서 85%, Cd는 10 ppm에서 62%였다고 하였다.

카드뮴에 대한 중금속 제거 실험에서 녹차, 홍차에서 30~40%, 보리차에서 10~20%의 제거율을 보여 보리차보다는 녹차, 홍차가 더 높은 제거효과를 보여 주었다. 다류 침출조건을 비교해 보면 두 조건은 Cd에 대한 제거효과에서 비슷한 양상을 보였다.

홍 등⁹⁾의 연구에 따르면 온도가 올라가도 중금속의 흡착률에 큰 변화가 없었으며 Pb 및 Cd의 경우 40°C에서 각각 74, 80%의 최대흡착률을 보였다. Cd에 있어서도 Pb에서와 마찬가지로 농도차에 따른 제거효과의 큰 차이는 보이지 않았다.

Table 6. Removal of lead from drinking water contaminated with lead and cadmium
(initial concentration : 10 ppm Pb+1 ppm Cd)

Beverage sample	Pb concn (ppm)		Pb removal (%)
	filtrate	ultrafiltrate	
〈70°C, 2 min. extraction〉			
Roasted barley tea	6.73	2.35	27
Black tea	1.00	0.65	44
Green tea	3.63	0.80	42
Control(dist. water)	7.20	5.00	0(0)
〈95°C, 10 min. extraction〉			
Roasted barley tea	6.00	1.60	29
Black tea	0.73	0.47	40
Green tea	1.13	0.50	40
Control(dist. water)	6.63	4.50	0(55)

Table 7. Removal of cadmium from drinking water contaminated with lead and cadmium
(initial concentration : 10 ppm Pb+1 ppm Cd)

Beverage sample	Cd concn (ppm)		Cd removal (%)
	filtrate	ultrafiltrate	
〈70°C, 2 min. extraction〉			
Roasted barley tea	0.51	0.29	15
Black tea	0.13	0.05	39
Green tea	0.26	0.13	31
Control(dist. water)	0.62	0.44	0(56)
〈95°C, 10 min. extraction〉			
Roasted barley tea	0.43	0.16	11
Black tea	0.18	0.09	18
Green tea	0.14	0.04	23
Control(dist. water)	0.52	0.07	0(73)

중금속 혼합오염시 제거효과

음용수 중의 Pb와 Cd를 모두 수질기준의 100배인 Pb 10 ppm과 Cd 1 ppm으로 혼합오염 시켰을 때 녹차, 홍차 그리고 보리차를 넣고 침출하는 경우의 제거효과는 Table 6, 7과 같다.

Pb의 경우는 녹차, 홍차에서 약 40%, 보리차는 약 30%의 제거율을 나타냈으며, Cd은 녹차, 홍차에서 20~40%의 제거율을 보여 10~15%인 보리차에서 보다 뛰어난 효과를 보였다. 이러한 결과는 중금속 단독오염의 경우 보다는 그 제거효과가 낮은 경향을 보이고 있는데 이는 두 금속원소간의 다염성분 및 여과막에 대한 흡착 결합에 기인하는 것으로 여겨지며 두 원소와 다염성분간의 친화력에 관한 후속연구가 필요하리라 본다.

페놀성 물질에 의한 중금속 제거효과

음용수 수질기준인 Pb 0.1 ppm, Cd 0.01 ppm의 10배씩으로 오염시킨 각 중금속 용액에 녹차음료에 존재하는 페놀성물질의 농도를 고려하여 tannic acid(10%, 20%, 40%)와 gallic acid(2.5%, 5%, 10%)의 농도를 달리하여

Table 8. Removal of lead and cadmium from drinking water by tannic acid and gallic acid

Phenolics	Phenolics concn (%)	Pb removal (%)	Cd removal (%)
Tannic acid	10	52	40
	20	63	42
	40	66	45
Gallic acid	2.5	27	22
	5	39	28
	10	45	33

첨가한 다음 이들 중금속의 제거효과를 살펴본 결과는 Table 8과 같다.

이에 따르면 Pb의 경우 tannic acid는 52~66%의 제거효과를, gallic acid는 27~45%의 제거효과를 나타냈다. 그리고 Cd의 경우에는 tannic acid가 40~45%, gallic acid는 22~33%의 제거효과를 나타냈다. 페놀성 물질의 같은 농도(10% 수준)에서는 Pb, Cd 두 금속원소에 대하여 gallic acid보다는 tannic acid에 의한 제거효과가 더 높았는데 이는 tannic acid가 중금속과 chelation을 더 잘 형성하기 때문이 아닌가 생각된다. 그리고 Pb의 제거율이 Cd보다 일반적으로 더 높았는데 그 이유는 시험용액에서 Pb의 농도가 Cd의 10배가 되는 높은 농도이었기 때문이라 생각된다.

본 실험에서 장내 물질흡수의 수동수송(passive transport)을 simulation한 한외여과막(ultrafiltration membrane)은 분자량 500이내의 물질이 선택적으로 통과하게 한 것이며 중금속과 페놀성 물질간의 chelation으로 인해 분자량 크기가 커지면 물질의 흡수가 저해되는 것으로 생각된다. 그러나 실제 식이를 통해 섭취된 음식물이나 음용수에는 Fe, Ca과 같은 무기질 영양소와 함께 오염 정도가 다른 여러 유해 중금속이 서로 다른 비율로 존재하므로 페놀성 물질과 이들 금속이온 상호간의 경쟁관계를 고려해야 할 것이다.

요 약

본 연구는 녹차음료가 음용수나 식품에 오염된 중금속(Pb, Cd)의 장내 흡수 억제효과가 있는지를 조사하기 위해 장내 흡수 조건을 고려한 한외여과막을 이용한 *in vitro* 실험을 실시하였다. 납과 카드뮴이 수질기준의 10배 또는 100배로 오염된 음용수에서 단독오염의 경우 납은 녹차, 홍차에서 50~70%, 보리차에서 30~40%의 제거율을 보였으며 카드뮴은 녹차, 홍차에서 30~40%, 보리차에서 10~20%의 제거율을 나타냈다. 납과 카드뮴이 혼합오염된 경우는 단독오염보다 제거효과가 낮았는데 이는 다염성분 및 여과막에 대한 두 금속원소의 흡착 결합에 기인하는 것으로 생각된다. 다류 원료에서 음료를 침출하는 70°C, 2분과 95°C, 10분의 두 조건은 비슷한 중금속 제거율을 보였다. 녹차의 페놀성 물질인 tannic

acid와 gallic acid도 비슷한 중금속 제거효과를 보였다.

감사의 글

본 연구는 태평양장학문화재단의 1993년도 연구비에 의하여 이루어진 것 이며 이에 깊은 감사를 드리는 바 이다.

문 헌

1. 이서래: 식품의 안전성 연구, 이화여대 출판부, 제4장 (1993)
2. Foulkes, E.C., Bernard, A. and Lawerys, R.: *Cadmium*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, p.135 (1986)
3. 한국보건사회연구원: 음용수에 대한 안전성 인식 조사 분석보고서 (1993)
4. 환경처: 홍보자료(매일경제신문 1993. 7. 25자)
5. 이미경, 이성우, 김성수, 이상효, 오상룡: 침출조건에 따른 녹차의 성분. 한국식품과학회지, **4**, 411 (1989)
6. 김 관: 다엽의 성분에 관한 연구. 한국식품과학회지, **9**, 10 (1977)
7. 김창수: 다류에 의한 중금속 제거효능. 태평양 기술연구소 자료 (1991)
8. 전혜옥: 수중에서 녹차잎의 Cd(II), Cu(II) 및 Pb(II) 이온들에 대한 흡착능. 석사학위 청구논문, 한양대학교 (1991)
9. 홍순영, 권이열, 이동섭, 김미경, 전혜옥: 수용액중의 중금속에 대한 녹차의 흡착성질. 한양대학교 환경과학연구소 연구보고, 제 13권 (1992)
10. 김인수, 이태영, 박승조: 생물질재료에 의한 음용수 중의 중금속 제거. 동아대학교 환경문제연구소 연구보고, 제 13권 (1990)
11. 木村優, 山下博美, 駒田順子: 緑茶を 吸着劑として用いる 水中の 各種 重金屬類の 捕集除去法. 分析化學, **35**, 400 (1986)
12. 木村優, 長井彌生: 緑茶を 粒子表面での 水銀(II) イオンの 吸着- 緑茶を 吸着劑とする 水中の 微量水銀(II) イオンの 捕集除去. 分析化學, **36**, 666 (1987)
13. 보건사회부: 식품공전, p.466 (1991)

(1994년 8월 17일 접수)