

한국산 구기자, 오미자, 갈근, 두충차 음료의 중금속 흡착율

한성희 · 신미경 · 김용욱*

원광대학교 생활과학대학 식품영양학과, 동국대학교 식물자원학과*

Effects of Korea *Lycium chinense* Miller, *Schizandra chinensis* Baillon, *Pueraria thunbergiana* Benth, *Eucommia ulmoides* Oliv Tea Beverage on the Removal of Heavy Metal

Sung-Hee Han, Mee-Kung Shin and Yong-Wook Kim*

Dept. of Food Nutrition, College of Human Environmental Science,
Wonkwang University.

Dept of Plant Resources Science, Dongguk University*

ABSTRACT

The heavy metal removability of four kinds of tea was investigated in the various conditions: particle size of tea(10, 35, 70, 100 mesh), concentration of heavy metal(25, 50, 100ppm) and extraction temperature(30, 50, 70, 100°C). The removabilities by the tea solids were increased as the particle size decreased, concentration of heavy metal increased, and extracting temperature increased. Of the four kinds of tea Pb, Cd and Cu removability by *Eucommia ulmoides* Oliv tea was the highest. In addition, heavy metal removability by *Schizandra chinensis* Baillon tea was better than that of other tea as extraction temperature was increased.

Key words: Pb, Cd and Cu removal, four kinds of *Lycium chinense* Miller, *Schizandra chinensis* Baillon, *Pueraria thunbergiana* Benth, *Eucommia ulmoides* Oliv.

I. 서론

우리나라는 '70년대 이후 급속한 산업 발전에 따른 공장폐수의 유출, 도시 인구의 집중화 현상에 따른 생활 하수의 다량 방출, 산업폐기물과 각종 오염 물질 및 농경지의 과도한 농약사용 등으로 인하여

농토, 하천 및 연안 해역의 환경오염이 날로 심각해지고 있는 가운데 인체도 이러한 중금속에 노출될 위험성이 증가하고 있어 국민 건강에 지대한 영향을 미치고 있다¹⁾.

특히, 최근에는 식품으로부터 유래되는 중금속 섭취 허용량이 인체 1일 허용량인 ADI(acceptable daily intake)에 접근하고 있다는 결과²⁾가 나오고 있

어 매우 심각하다고 볼 수 있다. 중금속은 일단 체내에 들어오면 쉽게 배설되지도 않아 축적량이 증가될 경우 체중감소, 빈혈, 장기의 생화학 및 형태학적 변화, 뇌손상 등의 중독 증상³⁾과 칼슘, 철분, 아연, 세슘 등의 필수 무기원소와 장내 흡수단계에서 경쟁적으로 작용하여 조직내 함량을 감소시킨다⁴⁻⁶⁾. 특히 카드뮴은 유해 금속 가운데 수은과 함께 독성이 가장 높은 것으로 인체에 흡수되면 미량으로도 생체내의 대사장애를 일으킬 뿐만 아니라 구토, 두통, 발열, 호흡곤란, 폐기종, 신장의 세뇨관 장애와 장기간 섭취시에는 신장과 뼈의 손상, 적혈구의 감소, 골연화증 등을 일으키며 나아가 Itai-itai병과 같은 만성질환을 유발한다^{7,8)}. 납은 자연계에 널리 존재하는 금속으로서 식수 및 식품을 통한 경구적 섭취나 호흡기를 통한 흡입이 문제를 일으키며⁹⁾, 구리는 생체내에서 면역능력을 향상시켜 질병을 예방하는 무기질이나 장기간 다량으로 섭취하면 독성을 일으키는 금속으로 구리 섭취량이 0.07mg/kg/day 이상이면 장관내에 영향을 준다¹⁰⁾. 한편, 각종 질병이 급증함에 따라 보다 나은 건강을 위하여 질병 예방 차원의 건강식품에 대한 관심이 높아지고 있는 가운데 대도시 주민의 주요 음용수인 수도수는 음용수 수질기준에 적합하지만 80% 이상이 불신하고 있어 그대로 마시는 사람이 3%에 불과하다는¹¹⁾ 보고는 음용수에 대한 심각한 우려를 나타내고 있다.

한편, 중금속 오염에 대한 자연계에 존재하는 식물이나 생물질을 이용한 중금속 흡착연구가 활발히 진행되고 있는데^{12,13)} 이는 생물질 중에서는 양모나 나무껍질, 양과껍질 및 다엽(茶葉)등이 흡착력이 강한 것으로 보고되고 있는데¹²⁾, 특히 다엽의 중금속 흡착효과는 다엽에 다량 존재하는 polyphenol계 화합물인 tannin성분이 금속이온과 chelation에 의하여 결합하는 특성에서 기인하는 것으로 알려지고 있는데^{14,15)}, 주로 녹차를 중심으로 활발하게 이루어졌다¹⁶⁻²⁰⁾.

따라서 본 연구에서는 중금속으로 오염된 물을 음용수로 이용할 경우 구기자, 갈근, 오미자, 두충차류의 중금속 흡착기능을 알아 보고자 입자별, 농도별, 온도별로 달리하여 조사하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

구기자(*Lycium chinense* Miller), 오미자(*Schizandra chinensis* Baillon), 갈근(*Pueraria tonbergiaba* Benth), 두충(*Eucommia ulmoides* Olive)을 경동시장에서 국산으로 구입하여 시료로 사용하였다. 중금속 표준 용액의 조제는 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Pb(C_3COO) \cdot 3H_2O$, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ 의 특급시약(일본, Wako pure Co.)를 이용하여 각각 20, 50, 100ppm 용액으로 만들어 사용하였다.

2. 실험방법

입도별 중금속 흡착 시험은 차 원료를 10, 35, 70, 100mesh로 분쇄하여 50°C에서 24시간 열풍 건조하여 보관한 후 각 1g씩 취해 100ppm 농도로 오염시킨 음용수 100ml에 넣고 수조에서 다엽 침출조건인 전통적 다류 음용시 온도인 70°C에서 5분간 처리한 여액을 사용하였다. 그외의 실험은 35mesh를 가지고, 농도별 흡착 실험은 25, 50, 100ppm 용액으로 만들어 70°C에서 1시간 흡착시킨 후 여과 한 여액을 사용하였고, 온도별 흡착율은 각 중금속 100ppm 농도의 용액 100ml에 시료 1g을 가한 후 30, 50, 70, 100°C(100°C의 실험은 50~60°C에서 1시간 흡착시킨 후 정확히 3분 끓인 후 사용)로 조절하여 Ganje 습식분해법²¹⁾에 준하여 분석하였다. 즉, 시료 1g을 취하여 $HNO_3:HClO_4(2:1, v/v)$ 의 혼산용액 10ml를 가하여 열관의 100±10°C에서 분해액이 미색으로 변하면 분해가 종료된 것으로 하였다. 방냉한 액을 50ml로 정용한 여과액을 ICPS(Inductively coupled plasma spectrometer, Liberty 110-barian)로 Pb, Cd 및 Cu를 Table 1의 조건으로 측정하였다.

Table 1. The operating condition of ICPS

Classification	Condition
Plasma	15.0 m/min
Auxiliary	1.50 l/min
Pump speed	25.0 rpm
Carrier gas flow	75 psi
Nebulizer	250 kpa
Intergration time	3 sec
Cooling water flow	2 kgF/cm ²

Table 2. Effects of particle size of commercial teas on heavy metal removal from Pb, Cd and Cu solution.

(unit: $\mu\text{g/ml}$ water)

Tea name	Particle(mesh)	Pb	Cd	Cu
<i>Lycium chinensis</i> Miller	10	0.26±3.78 ^{1,2h,3)}	0.37±0.02 ^{abc**}	10.47±0.48 ^{defg*}
	35	0.89±1.21 ^d	0.24±0.01 ^{abc}	10.27±1.74 ^{def}
	70	1.37±0.57 ^{cd}	0.29±0.05 ^{abc}	12.95±0.93 ^{cde}
	100	5.43±1.23 ^{abc}	0.28±0.07 ^{abc}	14.91±0.98 ^{cd}
<i>Schizandra chinensis</i> Baillon	10	2.31±0.67 ^{bcd}	0.27±0.38 ^{abc}	4.52±2.39 ^{hi}
	35	0.97±0.80 ^d	0.62±0.09 ^{abc}	16.58±5.03 ^c
	70	1.21±0.05 ^d	0.24±0.03 ^{abc}	21.42±1.20 ^b
	100	2.15±0.01 ^{bcd}	0.14±0.12 ^{bc}	16.58±5.04 ^c
<i>Pueraria thunbergiana</i> Benth	10	2.61±1.02 ^{bcd}	0.09±0.11 ^c	13.00±2.64 ^{fghi}
	35	5.69±0.40 ^{abc}	0.31±0.06 ^{ab}	5.69±0.41 ^{ghi}
	70	0.95±0.59 ^d	0.12±0.05 ^{bc}	11.05±0.60 ^{def}
	100	1.79±1.69 ^{cd}	0.15±0.08 ^{ab}	6.23±0.34 ^{ghi}
<i>Eucommia ulmoides</i> Oliv	10	5.40±1.91 ^{abc}	0.70±0.37 ^a	5.95±0.47 ^{fghi}
	35	5.86±1.80 ^{ab}	0.51±0.33 ^{ab}	8.52±2.28 ^{ef}
	70	8.67±3.11 ^a	0.42±0.31 ^{ab}	24.84±2.17 ^b
	100	8.75±1.11 ^a	0.65±0.03 ^{ab}	30.23±0.96 ^a

1) Mean ± SD

2) Means with the same lettered superscripts in a column are not significantly different level by Duncan's multiple range test.

3) * is $P<0.01$, ** is $P<0.05$ respectively.

3. 통계처리

본 실험에서 얻어진 모든 결과는 SAS Series package의 ANOVA, DMRT²²⁾로 유의성을 검증하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 입도별 차 음용수의 중금속 흡착율

입도별 차 음용수의 중금속 흡착율은 Table 2에서 보는 바와 같다. 입도별에 따른 납 중금속 함량에서 가장 높은 제거량은 100mesh의 두충차로 8.75ppm, 가장 적은 제거량은 10mesh의 구기자차인 0.26ppm으로 두충차보다 33.6배나 높았고, 입도가 작을수록 제거량이 증가한 것은 구기자차와 두충차이며 갈근차와 오미자차는 입도 크기와 별다른 영향을 보이지 않았다. 카드뮴 제거량에서 10mesh의 두충차는 0.70ppm으로 갈근차인 0.09ppm보다 7.78배나 흡착효과

가 높게 나타났다. 카드뮴 흡착율은 입도 크기와는 별다른 영향을 미치지 않아 김²³⁾은 차의 입도가 작아질수록 카드뮴 흡착율이 증가한다고 한 보고와 상반된 연구결과를 얻었다. 구리 흡착율에서는 입도의 크기가 작을수록 증가한 것은 구기자차와 두충차이며, 특히 두충차는 입자 크기간의 유의성($P<0.01$)이 인정되었다. 또한 100mesh의 두충차인 30.23ppm은 10mesh의 오미자차인 4.52ppm보다 흡착율이 6.69배나 높았다.

이와 같이 중금속이 차 종류의 입자 크기에 따라 흡착 제거되는 과정이 다른 것은 차류의 화학성분, 중금속의 이온반경, 전자의 친화력, 이온의 산화상태, polyphenol계 화합물과 반응할 수 있는 반응 표면적의 차이 등이 복합적으로 상호작용하기 때문으로 사료된다. 한편 김과 백^{24,25)}은 소나무박 입자 크기가 클수록 Cu^{2+} 와 Cd^{2+} 이온 제거량이 증가하였고, 신갈나무는 입자크기가 작아질수록 Cu^{2+} 와 Cd^{2+} 이온 제거량이 증가하였다고 하는데, 본 연구에서 구기자

Table 3. Effects of concentration on heavy metals removal of commerical teas from Pb, Cd and Cu solution

(unit: $\mu\text{g/ml}$ water)

Tea name	Concentration(ppm)	Pb	Cd	Cu
<i>Lycium chinensis</i> Miller	25	17.65 \pm 1.83 ^{1,2h,3)}	23.58 \pm 1.65 ^f	22.47 \pm 1.11 ^{h*}
	50	31.01 \pm 6.53 ^c	38.39 \pm 2.76 ^d	33.59 \pm 0.97 ^g
	100	69.86 \pm 5.77 ^a	48.69 \pm 5.10 ^b	83.94 \pm 1.89 ^b
<i>Schizandra chinensis</i> Baillon	25	24.72 \pm 3.87 ^d	22.18 \pm 1.50 ^f	25.63 \pm 0.41 ^h
	50	30.14 \pm 2.51 ^c	31.49 \pm 1.78 ^g	37.37 \pm 2.56 ^e
	100	38.69 \pm 5.93 ^b	87.41 \pm 1.57 ^a	77.99 \pm 0.57 ^c
<i>Pueraria thunbergiana</i> Benth	25	20.96 \pm 2.67 ^{de}	24.68 \pm 1.36 ^{ef}	20.69 \pm 0.48 ^h
	50	33.62 \pm 1.15 ^{bc}	39.71 \pm 2.96 ^{cd}	30.87 \pm 0.65 ^f
	100	53.25 \pm 5.20 ^{ab}	87.67 \pm 9.82 ^a	88.16 \pm 0.83 ^a
<i>Eucommia ulmoides</i> Oliv	25	15.49 \pm 7.17 ^e	27.71 \pm 2.79 ^{ef}	7.68 \pm 0.21 ^j
	50	20.95 \pm 2.35 ^{de}	40.79 \pm 7.48 ^c	15.32 \pm 0.12 ⁱ
	100	73.81 \pm 6.71 ^a	22.54 \pm 6.18 ^g	63.24 \pm 2.54 ^d

Foot notes same as Table 2.

차와 두충차는 입도가 작을 수록 납 이온의 제거량이 증가하였고, 클수록 증가한 금속은 카드뮴이며 특히 두충차의 제거 효과는 다른 차류에 비하여 높았다.

2. 농도별 차 음용수의 중금속 흡착율

차 음용수의 농도별 중금속 흡착율은 Table 3에서 보는 바와 같이 농도가 높아질수록 증가하는 경향을 보였다. 농도별 제거량에서 25ppm 납을 함유한 오미자차가 24.72ppm으로 두충차보다 1.59배, 50ppm 납 함유 갈근차는 33.62ppm으로 두충차보다 1.60배, 100ppm 납 함유 두충차가 73.81ppm으로 오미자차보다 1.91배로 농도가 높을수록 흡착율이 증가하였고 모든 차류에서 유의성이 인정되었다. 카드뮴은 각 농도와 모든 차류들간의 유의성이 인정되었으며, 25ppm 카드뮴 첨가군은 두충차>갈근차>구기자차>오미자차으로, 50ppm 카드뮴 첨가군은 두충차>갈근차>구기자차>오미자차>순으로, 100ppm 카드뮴 첨가에서는 갈근차>오미자차>두충차>구기자차 순으로 나타났다. 특히 100ppm 첨가에서 가장 높은 제거량을 보인 갈근차는 두충차보다 3.80배로 높았고, 25ppm, 50ppm 첨가에서 두충차는 오미자차보다 각각 1.25배, 1.29배로 흡착율에서 비슷한 농도 변화를 보였다. 구리 흡착율에서 25ppm과 50ppm 첨가군은 오미자

차>구기자차>갈근차>두충차이며, 100ppm 첨가군은 갈근차>구기자차>오미자차>두충차순으로 나타났다. 25ppm과 50ppm 첨가에서 가장 높은 제거량을 보인 오미자차는 두충차보다 각각 3.34배, 2.44배이며 100ppm에서 갈근차는 두충차보다 1.39배로 농도가 낮을수록 흡착율이 높았다.

백^{24,25)}은 소나무박, 신갈나무박, 양파껍질, 땅콩껍질을 이용하여 Cd²⁺, Cu²⁺를 흡착시키거나 Ni²⁺, Fe²⁺을 흡착시킬 경우 농도가 증가하면 흡착율이 감소되었고, 김²³⁾은 차류에 따른 농도변화의 제거효율이 일정치 않았다고 하였는데, 본 연구에서 농도가 증가할수록 흡착율이 감소된 금속은 납과 카드뮴으로 백²⁴⁾의 연구와 유사하였다.

3. 온도별 차 음용수의 중금속 흡착율

100ppm 농도를 기준으로 납, 카드뮴, 구리를 가지고 온도별 차 음용수의 중금속 흡착율을 조사한 결과는 Table 4와 같다. 전통적인 다류 음용시의 차 온도인 70°C에서 납 흡착율은 오미자차>구기자차>갈근차>두충차순으로 나타났으며 100°C와 50°C의 비교 시에는 구기자차만 0.91%의 감소된 것을 제외하고는 온도가 높을수록 증가하였다. 특히 차를 끓이는 과정에서 두충차는 가장 낮은 반면 오미자차는 가장 높

Table 4. Effects of leaching temperature on heavy metals removal of commercial teas from Pb, Cd and Cu solution

Tea name	Temperature(°C)	(unit:ug/ml water)		
		Pb	Cd	Cu
<i>Lycium chinensis</i> Miller	30	22.42±1.17 ^{1,2h,3)}	86.85±10.78 ^{b**}	75.09±0.22 ^{c*}
	50	57.58±4.38 ^a	80.23±7.38 ^{bc}	74.64±0.11 ^c
	70	36.64±4.95 ^f	98.24±1.023 ^a	64.41±0.16 ^d
	100	52.53±5.67 ^{bc}	95.78±7.44 ^a	82.57±1.56 ^b
<i>Schizandra chinensis</i> Baillon	30	49.57±3.89 ^d	60.25±4.27 ^e	83.94±1.15 ^b
	50	57.81±6.21 ^{ab}	70.87±5.02 ^d	83.46±0.21 ^b
	70	50.55±3.19 ^{cd}	80.55±5.33 ^{bc}	82.46±1.31 ^b
	100	77.63±4.56 ^a	76.52±8.39 ^{cd}	88.67±1.25 ^a
<i>Pueraria thunbergiana</i> Benth	30	53.12±7.61 ^b	74.88±9.59 ^{bcd}	76.77±1.93 ^c
	50	36.57±2.82 ^e	83.46±6.08 ^{bc}	84.91±3.50 ^b
	70	24.64±1.05 ^e	78.53±6.26 ^{cd}	25.47±0.99 ^f
	100	37.68±4.52 ^e	95.46±8.26 ^a	35.56±1.19 ^e
<i>Eucommia ulmoides</i> Oliv	30	9.55±8.01 ⁱ	75.93±2.27 ^{bcd}	62.06±0.27 ^d
	50	7.53±1.06 ^j	83.74±6.03 ^{bc}	58.86±0.67 ^e
	70	11.24±8.22 ^{hi}	84.28±7.26 ^c	26.52±1.24 ^f
	100	22.17±2.98 ^h	85.42±7.31 ^b	35.87±2.11 ^e

Foot notes same as Table 2.

았다. Cd 흡착율은 70°C에서 구기자차와 오미자차가 각각 98.24ppm, 80.55ppm으로 가장 높았고 100°C에서 갈근차와 두충차는 각각 95.46ppm, 85.42ppm으로 낮은 온도보다 70°C 이상 끓이는 온도가 상승할수록 흡착율이 높았다. 이는 김²³⁾의 찻물에 함유된 납과 카드뮴이 온도가 상승하면서 증가하는 경향이 뚜렷하다고 한 결과와 유사하였다.

구리 흡착율에서 30°C는 오미자차>갈근차>구기자차>두충차이고, 50°C는 갈근차>오미자차>구기자차>두충차로, 70°C와 100°C는 오미자차>구기자차>두충차>갈근차로 나타났으며 특히 오미자차는 100°C에서 88.67ppm, 70°C에서 25.47ppm으로 3.48배나 온도가 높을수록 흡착율이 증가하였다. 홍 등²⁶⁾은 녹차의 경우 온도가 상승하여도 Cd, Pb의 흡착율에는 큰 변화는 없었으며 40°C에서 80%, 74%의 최대 흡착율을 보였고, 최 등²⁷⁾은 녹차, 홍차, 보리차를 75°C와 95°C에서 반응시키면 95°C에서 Cd와 Pb의 제거량이 약간 감소되었다고 보고하였는데, 본 연구에서 카드뮴 제거량은 다른 금속류에 비하여 높은 제거량

을 보여 온도의 영향에 민감한 것으로 사료되며 온도가 높을수록 증가한 차는 갈근차와 두충차로 나타났다.

IV. 요약 및 결론

구기자차, 오미자차, 갈근차, 두충차의 차 음용수에 따른 후 입도별, 농도별, 온도별로 납, 카드뮴 및 구리 용액의 중금속 흡착율을 알아보았다. 입도의 크기가 작아질수록 증가한 차류는 구기자차, 두충차이고 입도 크기의 영향을 받지 않는 것은 갈근차와 오미자차이다. 금속별 흡착율에서 두충차는 다른 차류에 비해 높았고, 구리(3.85~30.23ppm), 납(2.83~8.75ppm), 카드뮴(0.32~6.65ppm)으로 나타났다. 농도별 흡착율은 농도가 높을수록 증가하였고, 납은 두충차로 15.49~73.81ppm, 카드뮴과 구리는 갈근차로 각각 80.23~87.67ppm, 20.69~88.16ppm으로 나타났다. 온도별 흡착율에서는 낮은 온도보다 높은 온도에서 서로 다른 차류들간에 유의적으로 증가하였으며

납, 구리는 오미자차로 각각 49.57~77.63ppm, 82.46~88.67ppm으로 카드뮴은 구기자차가 80.23~98.24ppm으로 가장 높았다. 이상의 결과로 보아 입도별과 온도별 흡착율의 효과가 높은 차는 두층차이며 오미자차는 온도의 영향을 많이 받았다.

V. 참고문헌

1. Page, A. I. and Chang, A. C.: Cadium spring-verlay, Berlin Heidelberg Germany, 33-40, 1986.
2. 이서래: 식품의 안전성 연구, 이화여대 출판부: 서울, 3-120, 1993.
3. McDonell, L. R.: Minerals in animal and human nutrition, Academic Press Inc., 359-361, 1992.
4. Michel, H. H. and Smith, J. L.: Effect of Vitamin D and low dietary calcium on lead uptake and retention in rats, J. Nutr., 694-700, 1981.
5. Nordberg, M.: General aspects of cadium: transport, uptake and metabolism by the kidney. Environ. Health Persp., 13-20, 1984.
6. Washko, P. W. and Cousins, R. J. : Role of dietary calcium and calcium binfing protein in cadium toxiety in rats. J Nutr., 920-923, 1977.
7. Frank, N. K. and Cartis, D. K. : Cadium in the environment., John Wileys & Sons II, 595-600, 1981.
8. Murakami, M., Cain, K. and Webb, M.: Cd-metalllothionein induced nephropathy a morphological and autoradiograpical study of cd distribution the development of tubular damage and subsequent cell regeneration. J. APPI Toxicol., 237-245, 1983.
9. Foulkes, E. C., Bernard, A. and Lawerys, R.: Cadium Springer-verlag, Berlin Heidelberg, Germany., 135-140, 1986.
10. Ekhard, E. Z. and Filer, L. J. Jr.: Present knowledge in nutrition, ILSI Press, Washing-ton, D.C. 277-280, 1996.
11. 한국보건사회연구원: 음용수에 대한 안전성 인식조사 분석보고서, 1993.
12. 김인수: 생물질 재료에 의한 음용수 중의 중금속 제거, 동아대학교 환경문제 연구보고, p. 13, 1990.
13. 林村 優: 生物質材料による水中の捕集除去, 公害と對策 19, 341, 1983.
14. 池ヶ賢次郎, 高柳博次, 河南豊正: 茶の分析法, 茶葉研究報告, 第71號, p. 43, 1990.
15. Stagg, G. V. and Millin, D. J: The nutrition and therapeutic value of tea- A review, J. Sci. Fd. Agric, 26: 1439, 1975.
16. 琴孝夫, 渡邊泰三, 土哲止, 千畑一郎, 岩野君夫, 市川彌太郎: 固定化タンニンによる重金屬イオンの吸着, 日釀協誌, 76, 111, 1981.
17. 木村 優, 長井彌生: 綠茶の粒子表面での水銀(II)イオンの吸着-綠茶を吸着劑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.
18. 木村 優, 山下博美, 駒田順子: 綠茶を吸着劑として用いる水中の各種水重金屬類銀の捕集除去法, 分析化學, 35: 400, 1986.
19. 竹尾忠一: 茶幼植物における重金屬類の吸収と轉流, 農化, 48: 145, 1974.
20. 毛利和子: タンニンと共存物質との相互作用の效果(第2報)重金屬イオンの元および沈澱の可用化日本藥學雜誌, 102: 735, 1982.
21. Ganje, J. J. and Page, A. L.: Rapid acid dissolution of plant tissue for cadium determination by atomic absorption spectrophotometry, At. Absorpt, Newsl, 131: 108-110, 1976.
22. SAS: SAS Series package, SAS Institute, Cary. NC., U.S.A 1987.
23. 김중만, 박성수, 백승화: 차류에 의한 찻물 중 중금속(Cd, Pb)제거 효과, 원광대 논문집 31: 71-82, 1996.
24. 백기현, 김경식: 수피에 의한 중금속 흡착효과 (2) 소나무와 신갈나무수피에 의한 Cu^{2+} Cd^{2+} 의 흡착효과, 목재공학회지, 14(4): 1, 1986.
25. 김경식, 백기현: 수피에 의한 중금속 흡착효과 (1), 수피를 이용한 폐수중 Fe^{2+} 와 Ni^{2+} 의 제거

- 효과, 한국경농학회지, 5(1): 55, 1986.
26. 홍순영, 권이열, 이동섭, 김미경, 전해옥: 수용액 중의 중금속에 대한 녹차의 흡착 성질, 한양대학교 환경과학연구소 연구보고 제13권 1992.
27. 최성인, 이정희, 이서래: 막투과법에 의한 녹차 음료의 카드뮴 및 납제거효과, 한국식품과학지, 26(6): 740, 1994.