

Original Article

Survey and risk assessment on residual pesticides and heavy metals in coffee beans distributed in Daejeon

Daehyun Kim^{1,2}, Sujin Oh¹, Youngju Song¹, Sookkyung Shin¹, Sangjoon Lee¹, Jeongah Kim¹, Gunehee Jo¹, Beom Jun Lee^{2*}

¹Daejeon Metropolitan City Institute of Health and Environment, Daejeon 34142, Korea

²College of Veterinary Medicine, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea

The content of harmful materials was investigated for coffee beans sold in Daejeon. Total 79 samples were analysed and 213 residual pesticides and 2 heavy metals were analysed simultaneously by GC-MS/MS, GC-NPD, GC-ECD, LC-MS/MS and ICP-MS. The instrumental method was validated with limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), the linearity of standard curves. LOD of the residual pesticides was between 0.0003 to 0.0021 mg/kg, LOQ of the residual pesticides was between 0.0008 to 0.0064 mg/kg. LOD of the heavy metals was between 0.0077 to 0.0079 µg/kg, LOQ of the heavy metals was between 0.0233 to 0.0239 µg/kg. The linearity correlation coefficient for the calibration curve was between 0.9929 to 0.9999 and the recovery rate was between 95.4% to 106.1%. According to the monitoring of residual pesticides and heavy metals, no pesticide was detected in all coffee bean samples. 88.6% (70 samples) of analysed total 79 coffee beans contained at least 1 heavy metal but there was no sample which exceeded the maximum residual limit. Risk assessment was also carried out based on the content of heavy metals detected in coffee beans. The carcinogenic risk assessment to heavy metals showed that all cancer-risk (CR) values were below 10^{-6} and it meant that the CR due to heavy metals intake was evaluated as safe. The non-carcinogenic risk assessment to heavy metals showed that all hazard index (HI) were below 1, which was considered acceptable at the current level of exposure. The %PTWI values of lead and cadmium for 55 roasted coffee bean samples were 0.09% and 0.04% respectively, compared with the reference values. This results indicate that there is almost no health risk from heavy metal intake through the consumption of coffee beans in circulation in Daejeon.

Key words: risk assessment, residual pesticides, heavy metals, PTWI, coffee beans

Introduction

커피는 물 다음으로 전세계적으로 많이 소비되는 음료이며, 세계 경제에서 커피의 중요성은 날로 커지고 있다 [1]. 커피 수입량은 2016년을 기준으로 최근 2년간 생두의 경우 13.4%, 원두의 경우 42.6% 증가했으며, 연평균 성장률은 각각 6.5%와 19.4%에 이른다. 2016년 커피류 수입 품목은 중량기준 생두(89.7%), 원두(6.3%), 인스턴트커피(2.9%) 순으로 생두가 수입 품목 1위를 차지하고 있다[2].

글로벌 커피 원두 생산은 2016년부터 2019년까지 약 10% 이상 성장했다[3]. 커피의 재배, 가공, 거래, 운송 그리고 마케팅 산업 등에 종사하는 사람은 세계적으로 수백만에 이르며, 커피산업은 여기에 그치지 않고 더 발전해 나가고 있다. 한국은 유럽, 미국, 일본 등에 이은 세계 6위 수준의 커피 소비 국가로 등극하였으며, 국내 커피시장은 커피전문점을 중심으로 외형이 확장되고 있다. 2019년 기준 한국 내 커피 소비량은 1인당 연간 353잔을 소비하는 것으로 알려져 있다.

커피나무는 아프리카의 에티오피아가 원산지로서, 현재는 베트남을 비롯하여 인도네시아, 콜롬비아, 에티오피아, 과테말라 등지에서 널리 재배되고 있다. 커피의 품종은 *Coffea arabica* L.(Arabica 종), *Coffea canephora* L.(Robusta 종), 그리고 *Coffea liberica* 세 품종으로 구분되며[4], 이 중 Arabica 종과 Robusta 종이 전 세계 산출량의 대부분을 차지하고 있으며, Liberica 종은 소량 생산된

*Corresponding author: Beom Jun Lee

College of Veterinary Medicine, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea

Tel: +82-43-261-3357, Fax: +82-43-271-3246, E-mail: beomjun@cbu.ac.kr

다[5].

잔류농약이란 재배 후 농산물에 농약이 일정 농도 남아 있는 양을 의미하며, 농약잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)은 유통 농산물에 남아 있을 수 있는 최대 농약 농도를 말한다[6]. 농산물의 생산량 증대 그리고 우수한 상품성 유지를 위하여 사용되는 농약으로부터 발생 가능한 식품안전 사고를 예방함과 동시에 농업환경 변화에 따른 신속한 대응방안을 마련하기 위하여 각 나라마다 농산물뿐 아니라, 식품 중 농약잔류허용기준을 설정하여 관리하고 있다[7]. 세계 최대 커피 생산국 중의 하나인 콜롬비아의 경우 전체 커피 생산량의 68%가 기계화 경작 방식에 의해 생산되며 연간 40만 톤에 이르는 화학비료를 사용하는 것으로 알려져 있다[8]. 2017년 이전 잔류농약허용기준이 설정되어 있지 않은 농약에 대해서는 CODEX(국제식품규격위원회)기준 또는 유사농산물의 최저기준을 적용하여 왔으나, 식품의약품안전처는 2016년 12월 31일부터 ‘농약허용물질목록관리제도(positive list system, PLS)’를 시행하여 농산물에 대한 농약잔류허용기준을 대폭 강화하였다. PLS는 해당 농산물의 특정 농약 잔류허용기준이 설정되지 않은 경우 일률적으로 불검출 수준(0.01 ppm 이하)으로 관리하는 제도를 말한다[9].

중금속은 먹이사슬을 통해 축적이 된다는 그 고유한 특성 때문에 식품에서 가장 빈번히 평가되는 요소이다[10]. 급속한 산업화 및 공업화로 인한 매연, 폐수 등의 유출로 환경이 오염되었고, 토양이 산성화 되면서 중금속 용해도를 증가시켜 토양 중 중금속의 오염 가능성을 높이고 있다[11]. 이 중금속은 1차적으로 농산물에 축적되고, 최종적으로 동물 및 사람이 이것을 섭취함으로써 체내에 축적되어 건강장해를 유발시킨다[12].

이처럼 국내 재배되는 농산물 등에 대해서는 농약의 과다 잔류나 중금속의 축적 등의 위해 가능성이 항상 존재하고, 식품의약품안전처, 농산물품질관리원 등에서 지속적으로 이러한 수지에 대해 감시를 하고 있다. 특히 각 시도 보건환경연구원에서는 공영도매시장에 농산물검사소를 설치하여 관내 유통 중인 농산물과 수산물에 대하여 잔류농약 및 중금속 등이 허용기준을 초과하여 검출될 경우 즉각 조치를 취할 수 있도록 감시체계를 구축하고 있다[13]. 하지만 대부분 수입을 통해 들어와 유통 중인 커피 생두 및 원두는 가장 많이 소비되는 식품 중 하나임에도 불구하고, 지속적인 모니터링과 위해성 평가가 이루어지기 어려운 것이 사실이다. 위해성 평가는 식품 등에 존재하는 위해요소에 대해 확인된 노출로부터 발생할 수 있는 유해영향과 발생확률을 과학적으로 예측하는 일련의 과정으로, 위험성 확인, 위험성 결정, 노출평가,

위해도 결정의 4단계로 이루어진다[14]. 우리나라에서는 1990년대 이후 본격적으로 연구되기 시작하였으며, 농산물 일일 추정섭취량을 고려한 위해성 평가 연구가 국내 외적으로 많이 보고되고 있다[15].

따라서 본 연구에서는 2020년 대전지역에 유통되고 있는 커피 생두 24건 및 원두 55건 총 79건을 대상으로 잔류농약 함량 검사 및 납, 카드뮴 등의 중금속 함량을 분석하였다. 현재 식품공전에는 볶은 커피 원두에 대해서만 납 기준 2.0 ppm을 적용시키고 있지만, 카드뮴 역시 납과 함께 장기간 섭취하는 경우 자체 독성 및 체내 축적성을 가지고 있는 대표 중금속이기 때문에 이번 연구에 함께 분석하였다. 위에서 얻은 결과를 바탕으로 위해도 평가를 실시하였으며, 이를 통해 보건상의 위해 발생을 예방하고, 추후 진행될 연구들의 기초자료로 제공하고자 한다.

Materials and Methods

실험재료

1) 조사대상

2020년 대전시에서 유통되는 볶지 않은 생두 24건과 볶은 원두 55건을 수거하여 분석하였다. 구입처별로는 커피 도매점에서 42건, 대형마트에서 20건, 프랜차이즈 커피 전문점에서 17건을 수거하였다. 원산지별로는 에티오피아 13건, 콜롬비아 11건, 과테말라, 브라질, 케냐가 각각 7건, 코스타리카 5건, 파나마 4건, 엘살바도르 3건, 미국, 일본, 이탈리아, 페루가 각각 2건, 2개 이상의 원두가 혼합된 제품이 12건이었다.

2) 커피의 로스팅 및 분쇄

커피의 로스팅은 직접 구입처에서 실시하거나 로스팅된 상태로 판매하는 제품을 구입하였다. 구입한 생두 및 원두는 가정용 믹서기(후드믹서 HMF-3160S, Hanil Electric, Seoul, Korea)로 분쇄한 후 체(표준망 체, 100 mesh)로 걸러 사용하였다.

3) 시약 및 표준품

잔류농약 함량 실험은 식품공전에 고시된 다중농약다성분 분석법(multi class pesticide multiresidue methods) 제2법을 따랐으며, 사용한 시약들도 해당 시험법에 나온 것들을 사용하였다. Water는 초순수제조기(Milli-Q, Merck, Darmstadt, Germany)로부터 얻은 3차 증류수를 사용하였으며, 시약은 acetonitrile(ACN, Merck), acetone(Merck), dichloromethane(DCM, Daejung Chemicals & Metals, Siheung, Korea), methanol(Daejung Chemicals & Metals),

sodium sulfate anhydrous(Daejung Chemicals & Metals), hexane(Wako, Osaka, Japan), sodium chloride(Jinchemical, Siheung, Korea)을 사용하였다. 농약성분의 추출 후 검체의 정제를 위해 사용한 solid phase extraction(SPE)에는 기체크로마토그래프 분석을 위한 florisil cartridge(1,000 mg, 6 mL, Bekolut, Hauptstuhl, Rhineland-Palatinate, Germany), 액체크로마토그래프 분석을 위한 carbon aminopropyl(Carb/NH₂) cartridge(500 mg/500 mg, 6 mL, Bonna-Agela Technologies, Tianjin, China)를 사용하였다. 농약 표준품은 KEMIDAS(Suwon, Korea)의 품질 검증된 제품을 사용하였다.

중금속 함량 검사에 사용된 시약엔 초순수제조기(Milli-Q)에서 얻은 3차 증류수와 nitric acid(Daejung Chemicals & Metals, Siheung, Seoul), hydrogen peroxide(Merck)가 있고, 표준품은 multi-element calibration standard(Perkin Elmer, Waltham, MS, USA)를 사용하였다.

실험 기기

잔류농약 함량의 1차적 정성분석에 사용한 기체크로마토그래프-질량분석기(GC-MS/MS, Thermofisher Scientific, Waltham, MS, USA)는 TRACE 1310(GC)에 TSQ 8000 EVO(MS/MS)가 연결된 것을 사용하였고, 액체크로마토그래프-질량분석기(LC-MS/MS)는 NASKA2(Osakasoda, Osaka, Japan) 액체크로마토그래프에 Triple Quad 4500(AB Sciex, Framingham, MS, USA) 질량분석기가 연결된 것을 사용하였다. 정성 분석 후 정량 분석에 사용한 기체크로마토그래프-질소인검출기(GC-NPD, gas chromatograph-nitrogen phosphorus detector, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)는 7890B 모델을 사용하였고, 기체크로마토그래프-전자포획검출기(GC-ECD, gas chromatograph-electron capture detector, Agilent Technologies)도 7890B 모델을 사용하였다.

중금속 시료의 1차적 분해에 사용한 microwave digestion system(Milestone, Bergamo, Italia)은 START D 모델을 사용했으며, 분해된 시료를 희석 후 분석에 사용한 유도결합플라즈마질량분석기(ICP-MS, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, Perkin Elmer)는 NEXION 350X 모델을 사용하였다.

실험방법

1) 잔류농약 함량 분석

(1) 추출

식품공전 제 8. 일반시험법 중 7.1.2.2 다중농약다성분 분석법-제2법에 따라 분석 가능한 농약 213종에 대해 검

사를 진행하였다. 커피 검체 1 kg을 잘 혼합하여 체를 통과하도록 분쇄하여 50 g을 정밀히 달아 물 30 mL를 넣어 2시간 방치하였다. 이후 ACN 100 mL를 넣고 혼합추출분쇄기로 2-3분간 균질화한 후 5A여과지(Avantec, Hyundai Micro, Seoul, Korea)가 깔려있는 부흐너깔때기로 감압여과하였다. 여액을 염화나트륨 15 g이 들어있는 분액깔때기에 옮기고 마개를 막은 후 심하게 흔들고 정지하여 층이 완전히 분리되게 하였다. ACN 층을 무수황산나트륨에 통과시켜 탈수한 후 별도의 ACN을 가하여 최종 부피가 100 mL가 되게 하였다. GC와 LC 분석용으로 ACN층 20 mL를 각각 취하고, 40℃ 이하 수욕상에서 감압농축하였다. 커피는 지방이 포함된 검체이기 때문에 ACN으로 포화시킨 헥산 30 mL를 잔류 건조물에 가하여 녹인 후 250 mL 용량의 분액깔때기에 옮기고 헥산으로 포화시킨 ACN으로 30 mL씩 2회 분배 추출하여 지방을 제거하였다. 2회 추출된 ACN 층을 합친 후 40℃에서 감압농축하였다.

(2) 정제

GC 분석용 시료의 잔류물은 acetone/n-hexane(20/80, v/v) 9 mL로 용해한 후 용액을 n-hexane 5 mL와 acetone/n-hexane(20/80, v/v) 5 mL로 활성화시켜둔 florisil cartridge(1,000 mg, 6 mL)에 취한 뒤 초당 1-2방울 정도의 속도로 용출시켜 시험관에 받았다. 취한 용출액은 다시 40℃에서 감압농축하고, 남은 잔류물을 acetone/n-hexane (20/80, v/v) 3 mL로 녹인 후 0.45 μm syringe filter로 여과하여 시험용액으로 하였다.

LC 분석용 시료의 잔류물은 methanol/DCM(1/99, v/v) 11 mL로 용해한 후 용액을 DCM 5 mL로 활성화시켜둔 carbon aminopropyl(Carb/NH₂) cartridge(500 mg/500 mg, 6 mL)에 취한 뒤 초당 1-2방울 정도의 속도로 용출시켜 시험관에 받았다. 취한 용출액은 다시 40℃에서 감압농축하고, 남은 잔류물을 ACN 2 mL로 녹인 후 0.2 μm syringe filter로 여과하여 시험용액으로 하였다.

(3) 분석

앞에서 얻은 시험용액을 가지고 정성 및 정량분석을 진행하였다. 전체 농약 213종 중 GC로 분석가능한 158종에 대해서는 GC와 연결된 질량분석기(MS/MS)로 1차적 정성분석을 진행하고, 여기서 검출된 농약 성분은 식품공전에 고시된 조건을 참고하여 GC-NPD와 GC-ECD 중 해당 농약 성분을 분석 가능한 검출기로 정량하여 값을 확인하였다. 213종의 농약 중 나머지 55종에 대해서는 LC-MS/MS를 통해 정성 및 정량분석하였다.

정성분석을 위한 GC-MS/MS 및 LC-MS/MS의 주요 분석 조건은 Table 1, Table 2에 나타내었다. 이후 정량 분석을 위한 GC-NPD, GC-ECD의 주요 분석 조건은 Table 3, Table 4에 나타내었다.

2) 중금속 함량 분석

식품공전 제 8. 일반시험법 중 9. 식품 중 유해물질 시

험법 중 납과 카드뮴 시험법에 따라 분석하였다. 커피 시료의 분해를 쉽게 하기 위해 잘게 분쇄하여 microwave용 분해용기에 그 중 0.2-0.4 g을 취한 뒤 hydrogen peroxide 2 mL 및 nitric acid 6 mL를 넣어 10분 정도 방치하였다. 방치 후 microwave digestion system에 넣어 약 1시간 30분 동안 분해시키고, 분해된 검체를 conical tube에 옮겨 water로 희석하였다. 희석된 용액의 중금속 함량은

Table 1. Analytical conditions of GC-MS/MS

Part	TRACE 1310 (GC)-TSQ 8000 Evo (MS/MS)		
Column	Thermo Scientific TG-5MS (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)		
Injection volume	1 μL		
Carrier gas flow	He, 1.2 mL/min		
Injection temp.	300°C		
Split mode	Splitless		
Oven temp.	Heating speed (°C/min)	Temp. (°C)	Hold time (min)
	-	90.0	1.50
	25.0	190.0	0.00
	4.0	260.0	0.00
	10.0	300.0	2.00
Ion source temp.	300°C		

Table 2. Analytical conditions of LC-MS/MS

Part	NASKA2 (LC)-Triple Quad 4500 (MS/MS)		
Column	Osaka Soda Capcell pak C ₁₈ (4.6 mm × 35 mm, 5 μm)		
Injection volume	5 μL		
Mobile phase	A : 5 mM Ammonium formate in water B : 5 mM Ammonium formate in MeOH		
Oven temp.	Time (min)	A (%)	B (%)
	0.00	75.0	15.0
	1.00	75.0	15.0
	1.50	30.0	60.0
	10.00	10.0	90.0
	15.00	10.0	90.0
	20.00	2.0	98.0
	20.10	75.0	15.0
Flow rate	0.25 mL/min		
Oven temp.	40°C		
Ion source	ESI (electrospray ionization)		

Table 3. Analytical conditions of GC-NPD

Part	7890B		
Column	AGILENT HP-5 (0.32 mm × 30 m, 0.25 μm)		
Injection volume	2 μL		
Carrier gas flow	He, 0.8 mL/min		
Injection temp.	250°C		
Detector temp.	325°C		
Split mode	Split (10 : 1)		
Oven temp.	Heating speed (°C/min)	Temp. (°C)	Hold time (min)
	-	180.0	1.00
	15.0	200.0	0.00
	5.0	240.0	0.00
	10.0	280.0	15.00

Table 4. Analytical conditions of GC-ECD

Part	7890B		
Column	AGILENT HP-5 (0.32 mm × 30 m, 0.25 μm)		
Injection volume	1 μL		
Carrier gas flow	N ₂ , 1.1 mL/min		
Injection temp.	260°C		
Detector temp.	300°C		
Split mode	Split (20 : 1)		
Oven temp.	Heating speed (°C/min)	Temp. (°C)	Hold time (min)
	-	180.0	2.00
	12.0	200.0	0.00
	6.0	240.0	0.00
	15.0	280.0	16.00

ICP-MS를 통해 분석하였으며, 기기분석 조건은 Table 5와 같다.

검체의 비교와 정확성을 위해 검량선을 작성하였다. Multi-element calibration standard(PERKIN ELMER)를 5% nitric acid 용액으로 희석하여 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 μg/kg 농도로 조제한 후 ICP-MS로 측정하였으며, 측정된 검량선을 통해 실제 시료의 중금속 함량을 구하였다.

Table 5. Analytical conditions of ICP-MS

Parameter	Analytical conditions
Part	NEXION 350X
Nebulizer gas flow	0.93 L/min
Auxiliary gas flow	1.2 L/min
Plasma gas flow	18 L/min
ICP RF power	1,600 W
Torch alignment	3 mm
Analog stage voltage	- 1,700 V
Pulse stage voltage	900 V

3) 기기 분석조건 검증

(1) 검출 및 정량한계 농도

기기 분석조건을 검증하기 위하여 GC-NPD, GC-ECD, LC-MS, ICP-MS에서 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantification, LOQ)의 측정을 실시하였고, 이는 국제의약품규제조화위원회(International Council for Harmonization of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use, ICH)[20]에서 제시한 산출 방법을 따랐다. 측정 물질의 예상 검출 한계 농도를 임의로 설정한 후 이를 포함하는 5개의 농도의 표준용액을 제작하였다. 이 표준용액의 검정곡선을 작성 후 검정곡선의 기울기(S)와 예상 정량한계 농도를 7회 연속 분석하여 얻은 피크 면적 비율의 표준편차(δ)를 이용하여 아래 산출 방법에 따라 검출 및 정량한계를 구하였다.

$$\text{검출한계(limit of detection, LOD)} = 3.3\delta \times S^{-1}$$

$$\text{정량한계(limit of quantification, LOQ)} = 10\delta \times S^{-1}$$

(2) 직선성과 회수율

검출물질별 정량한계 농도를 포함한 5개의 농도의 표준용액을 분석하여 검량선의 직선성에 대한 검증을 진행하였다.

회수율 실험은 측정하려는 물질이 검출되지 않은 공시료를 선정하여 실시하였다. 선정된 공시료에 잔류농약 표준용액 및 증금속 혼합 표준용액을 특정 농도로 처리하고, 시험법과 동일하게 3회 반복 시험하여 측정하였다.

4) 위해도 평가

분석 후 증금속 검출량을 적용해 위해도 평가를 진행하였으며, 식품의약품안전평가원에서 발간한 위해평가상 세지침서를 참조하였다[16].

위해도 평가를 위해 먼저 일일평균노출량(average daily dose, ADD)을 구해야 하는데, 이는 아래 식을 이용해 산출하였다[16, 17].

$$\text{ADD (mg/kg/day)} = \frac{C \times \text{IR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}}$$

ADD(average daily dose): 일일평균인체노출량
 C(heavy metal concentration): 시료 중금속농도
 IR(intake rate): 시료의 섭취율(kg/day)
 EF(exposure frequency): 노출빈도(day/year)
 ED(exposure duration): 노출기간(years)
 BW(body weight): 평균체중(kg)
 AT(average time): 평균수명(years)

일일평균인체노출량(ADD)을 구할 때 시료의 일일 섭취율(IR)은 식품의약품안전평가원 오염물질과에서 발행한 식품 중 유해오염물질 위해평가 실무 표준 매뉴얼을 참고하여 8.64 g/day를 적용하였다[18]. 노출빈도(EF)의 경우 365일, 노출기간(ED)은 발암물질의 경우 평균 기대수명인 70년, 비발암물질의 경우 30년으로 적용하였다[19]. 평균체중의 경우 통계청에서 제시한 우리나라 남자 평균체중 72.25 kg, 여자 57.87 kg의 평균인 65.43 kg을 사용하였으며[20], 평균수명 역시 통계청에서 제시한 우리나라 남자 기대수명 79.7세, 여자 85.7세의 평균 82.7세를 사용하였다. 일일평균노출량을 구한 후 이를 이용해 인체건강에 대한 발암위해도(cancer risk), 비발암위해도(Hazard quotient, non-cancer risk, HQ) 그리고 비발암위해도지수(Hazard index, HI)를 구하여 발암 및 비발암 위해 평가를 진행하였으며, 이는 아래 식을 이용하였다. 아래 식을 구할 때 사용된 발암잠재력(slope factor, SF) 및 독성참고치(reference dose, RfD)는 Table 6에 나타내었다.

(1) 발암 위해 평가

Cancer risk = 발암물질 ADD × SF

SF (slope factor): 발암잠재력

Table 6. Slope factors and reference dose of Pb and Cd

Element	SF (mg/kg/day)	RfD (mg/kg/day)
Pb ¹⁾	0.0085	0.0005
Cd	0.38 ²⁾	0.001 ³⁾

¹⁾ MOE (Ministry of Environment, 2018).

²⁾ RAI (Risk Assessment Information System, 2011).

³⁾ US EPA (1991, 1992).

(2) 비발암 위해 평가

$$\text{HQ (Hazard quotient, non-cancer risk)} = \frac{\text{비발암물질 ADD (mg/kg/day)}}{\text{ADI 혹은 Rfd (mg/kg/day)}}$$

ADI: 일일허용섭취량

Rfd(reference dose): 독성참고치

$$\begin{aligned} \text{HI (Hazard index)} &= \sum \text{HQ (sum of hazard quotients)} \\ &= \{ \text{ADD1} / \text{Rfd1} + \text{ADD2} / \text{Rfd2} \\ &\quad + \dots + \text{ADDi} / \text{Rfdi} \} \end{aligned}$$

위해도 평가를 위한 또 다른 지표로 잠정주간섭취한계량(provisional tolerable weekly intake, PTWI)을 이용한다. 국제식품첨가물위원회(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)에서 제시한 PTWI 값은 납의 경우 25 µg/kg b.w., 카드뮴의 경우 6.25 µg/kg b.w.로 분석을 통해 구한 주간섭취량과 값을 비교하여 %PTWI를 구한 후 위해도 평가를 진행하였다[21].

5) 통계분석

자료의 통계적 분석은 SPSS(IBM Statistical Package for Social Science Version 21) 프로그램을 이용하였다. 생두 및 원두의 중금속 함량 차이를 알아보기 위해 독립표본 *T*-test를 실시한 후 Levene의 등분산 검정을 거쳐 *p*<0.05 수준에서 유의성을 검정하였다. 판매장소에 따른 중금속 함량 차이를 알아보기 위해 one-way ANOVA test를 실시한 후, Kruskal-Wallis test를 이용하여 *p*<0.05 수준에서 유의성을 검정하였다. 마지막으로 원산지 나라별 중금속 함량 차이를 알아보기 위해 one-way ANOVA test를 이용하여 *p*<0.05 수준에서 유의성을 검정하였다.

Results and Discussion

분석조건의 검증

1) 정량 및 검출한계 농도

정량분석을 실시함에 있어 낮은 농도에서 분석이 이루어지는 경우, 신뢰성 있게 분석물질을 측정할 수 있는 최저 농도가 얼마인가를 아는 것이 중요하다. 이는 분석의 반복정밀도(precision)와 정확도(accuracy)를 확보할 수 있는 최저 농도 즉, 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ) 농도의 설정을 통해 가능하다.

잔류농약 농도 정량에 사용되는 GC 및 LC의 경우 잔류농약 213종 전체 중 GC-NPD에서 측정되는 농약 3종,

GC-ECD에서 측정되는 농약 3종, LC-MS에서 측정되는 농약 3종을 선정하여 검출한계 및 정량한계를 측정하였다. 먼저 예상 검출한계 농도를 설정한 후, 예상 검출한계 농도를 포함하는 5개 농도(0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 ppm)의 잔류농약 표준용액을 제작하였다. 중금속 농도 정량에 사용되는 ICP-MS의 경우 역시 납과 카드뮴의 예상 검출한계 농도를 설정한 후, 예상 검출한계 농도를 포함하는 5개 농도(0, 0.1, 0.5, 1, 2 ppb)의 납, 카드뮴 표준용액을 제작하였다. 제작 후 이들 혼합 표준용액의 검정곡선을 작성하였고, 이 검정곡선의 기울기(S)와 예상 정량한계 농도를 7회 연속 분석하여 얻은 피크 면적 비율의 표준편차(δ)를 이용하여 검출 및 정량한계를 구하였으며, 그 결과는 Table 7과 Table 8에 나타내었다.

잔류농약 9종의 검출한계(LOD) 농도는 0.0003-0.0021 mg/kg, 정량한계(LOQ) 농도는 0.0008-0.0064 mg/kg였다. 납과 카드뮴의 검출한계(LOD) 농도는 각각 0.0077 μ g/kg, 0.0079 μ g/kg였으며, 정량한계(LOQ) 농도는 각각 0.0233 μ g/kg, 0.0239 μ g/kg이었다. 대한민국 식품공전 식품유형별 기준규격에서 규정하는 볶은커피의 잔류농약 부적합 최소 수치가 0.01 mg/kg, 납 함량 부적합 기준이 2.0 mg/kg 임을 고려할 때, 실험에서 얻어낸 검출 및 정량한계

Table 7. LOD¹⁾ and LOQ²⁾ of residual pesticides analyzed

Analysis equipment	Pesticide	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
GC-NPD	Diazinon	0.0013	0.0039
	Diethofencarb	0.0008	0.0023
	Fludioxonil	0.0008	0.0025
GC-ECD	Procymidone	0.0021	0.0064
	Chlorfenapyr	0.0016	0.0047
	Fluquinconazole	0.0009	0.0027
LC-MS	Amisulbrom	0.0003	0.0008
	Chlorantraniliprole	0.0003	0.0009
	Novaluron	0.0005	0.0014

LOD, limit of detection, LOQ, limit of quantification.

Table 8. LOD and LOQ of heavy metals analyzed

Element	LOD (μ g/kg)	LOQ (μ g/kg)
Pb	0.0077	0.0233
Cd	0.0079	0.0239

LOD, limit of detection, LOQ, limit of quantification.

수치로 충분히 안정적으로 분석할 수 있음을 알 수 있다.

2) 직선성과 회수율

검출한계(LOD), 정량한계(LOQ) 결정 후 동일한 잔류농약 9종 및 중금속 2종으로 직선성(Linearity) 및 회수율(Recovery rate) 평가를 진행하였다. 잔류농약의 경우, 앞에서 결정한 정량한계 농도를 포함한 5개 농도(0.01-0.2 mg/kg)의 표준용액으로, 중금속의 경우 납, 카드뮴 성분을 정량한계 농도를 포함한 5개 농도(0.00-2.00 μ g/kg)의 혼합 표준품으로 제작하여 분석하였고, 이를 통해 검량선의 직선성을 판단하였다. Table 9, Table 10에서 보이듯 검량선의 상관관계 계수(R^2)는 잔류농약 9종에서 0.9929-0.9999, 납의 경우 0.9966, 카드뮴의 경우 0.9999로 강한 직선성을 나타냈다. 회수율은 측정하려는 물질이 검출되지 않은 공시료에 잔류농약의 경우 0.02, 0.1 mg/kg의 표준용액을, 중금속의 경우 0.5, 2.0 μ g/kg 수준의 혼합 표준용액을 처리 후 시료 시험법과 동일하게 3회 반복 시험하여 측정된 뒤 평가하였고, 그 결과는 Table 9와 Table 10에 나타내었다. 상대표준편차(relative standard deviation, RSD%)는 잔류농약 9종에서 0.02 mg/kg 수준일 때 0.4%-4.8%, 0.1 mg/kg 수준일 때 0.1%-9.3%로 측정되었고, 중금속 2종에서 0.5 μ g/kg 수준일 때 10.3, 7.2%, 2.0 μ g/kg 수준에서 1.2%, 0.3%로 측정되었다. 회수율은 잔류농약 9종에서 0.02 mg/kg 수준일 때 99.8%-101.9%, 0.1 mg/kg 수준일 때 95.4%-101.4%로 측정되었고, 중금속 2종에서 0.5 μ g/kg 수준일 때 100.8%, 97.0%, 2.0 μ g/kg 수준에서 104.8%, 106.1%로 측정되었다. CODEX 가이드라인에 따르면 1 μ g/kg 이하 농도에서 상대표준편차 기준은 35%, 평균 회수율 기준은 50%-120%이며, 1 μ g/kg 초과 0.01 mg/kg 이하 농도에서 상대표준편차 기준은 30%, 평균 회수율 기준은 60%-120%로, 0.01 mg/kg 초과 0.1 mg/kg 이하 농도에서 상대표준편차 기준은 20%, 평균 회수율 기준은 70%-120%로 권장되는데, 실험에서 얻은 결과들은 이 기준에 모두 부합하므로 회수율 실험의 결과는 전반적으로 양호하다고 볼 수 있다[22].

잔류농약 함량 모니터링

대전시에 유통 중인 커피를 대상으로 총 79건의 시료를 수거하였으며, 생두와 원두를 대상으로 GC 및 LC를 이용해 잔류농약 함량 검사를 실시한 결과, 79건의 검체 전부에서 잔류농약이 검출되지 않았다.

과거 2017년 이전까지 우리나라는 많은 양의 커피 생두가 수입되고 있었지만, 그에 대한 잔류농약기준이 미국이나 일본에 비하여 상대적으로 느슨했고, 일본에서 농약

Table 9. Linearity and recovery test of residual pesticides analyzed

Analysis equipment	Pesticide	Correlation coefficient (R^2)	Concentration (mg/kg)	Recovery \pm RSD (%)
GC-NPD	Diazinon	0.9989	0.02	101.3 \pm 2.2
			0.10	95.4 \pm 9.3
	Diethofencarb	0.9988	0.02	100.5 \pm 2.0
			0.10	100.3 \pm 1.4
	Fludioxonil	0.9992	0.02	100.2 \pm 1.3
			0.10	101.0 \pm 0.1
GC-ECD	Procymidone	0.9998	0.02	101.1 \pm 4.8
			0.10	98.2 \pm 5.4
	Chlorfenapyr	0.9995	0.02	100.0 \pm 2.4
			0.10	101.4 \pm 1.2
	Fluquinconazole	0.9929	0.02	101.9 \pm 2.2
			0.10	100.1 \pm 1.3
LC-MS	Amisulbrom	0.9999	0.02	100.1 \pm 0.4
			0.10	99.9 \pm 0.3
	Chlorantraniliprole	0.9999	0.02	100.2 \pm 0.6
			0.10	99.5 \pm 0.4
	Novaluron	0.9974	0.02	99.8 \pm 0.7
			0.10	100.3 \pm 0.1

RSD, relative standard deviation.

Table 10. Linearity and recovery test of heavy metals analyzed

Element	Correlation coefficient (R^2)	Concentration ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery \pm RSD (%)
Pb	0.9966	0.5	100.8 \pm 10.3
		2.0	104.8 \pm 1.2
Cd	0.9999	0.5	97.0 \pm 7.2
		2.0	106.1 \pm 0.3

Correlation coefficients were over 0.9966 at five concentration levels (0.0–2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

검출로 수입이 금지되면 우리나라로 수입되어 들어오는 이야기까지 있었다[8]. 그러나 식약처에서 2016년 12월 31일부터, 잔류농약기준이 설정되지 않은 항목에 대해서는 그 기준을 불검출 수준(0.01 ppm 이하)으로 설정하는 PLS을 시행하였다. 커피생두의 경우, 그동안 특정 농약 성분에 대한 잔류함량기준이 정해져 있지 않은 경

우가 많아 CODEX(국제식품위원회) 기준 혹은 유사농산물의 최저기준을 적용하여 실제 잔류농약의 농도가 높게 측정되어도 적합한 제품으로 판정되는 경우가 많았으나, 이 제도의 시행 이후 국내 수입되는 커피 생두 및 원두의 품질 검사가 더욱 엄격해짐에 따라 커피 내 잔류농약 함량이 전체적으로 매우 낮아지게 된 것으로 보인다. 또한 전체 수거 79건 중 생두는 24건으로 생두의 시료 수가 원두에 비하여 많지 않았으며 생두의 수거도 2곳의 업체에서만 진행하였다. 이와 같이 시료의 다양성이 부족했던 것도 모든 생두 시료의 잔류 농약 불검출의 이유가 될 수 있다.

생두와 달리 원두는 전체 수거 79건 중 55건으로 시료 수도 충분했고, 14곳의 판매점에서 수거를 하여 시료의 다양성은 충분하였으나, 역시 전체 시료에서 잔류농약이 검출되지 않았다. 독일의 M. Cetinkaya 등은 로스팅 후에는 생콩에 남아있던 잔류농약이 80%에서 100%까지 사라진다고 밝혔으며[23], 일본의 Katsushi Sakamoto 등도

2012년 발표 연구논문에서 인용하는데 실제로 사용되는 로스팅된 원두에는 잔류농약 기준이 없다고 하면서 실험 결과 로스팅을 하면 잔류농약이 거의 사라진다고 밝혔다 [24]. 일본과 마찬가지로 우리나라 커피 원두 역시 생두와 달리 잔류농약 함량 기준이 없으며, 로스팅을 끝마친 원두의 잔류농약 함량은 매우 낮다는 것을 알 수 있다 [25].

중금속 함량 모니터링

대전시에 유통 중인 커피를 대상으로 총 79건의 시료를 수거하였으며, 그 시료들의 중금속 함량 분석 결과는 Table 11-13에 나타내었다. 또한 모든 결과들은 통계분석 결과 유의한 차이를 나타내었다($p < 0.05$). 납(Pb)은 불검출에서 0.393 mg/kg의 범위에서 검출되었고, 평균 함량은 0.052 mg/kg였다. 로스팅 여부에 따른 납의 평균 함량은 생두의 경우 0.014 mg/kg, 로스팅을 거친 원두의 경우 0.069 mg/kg이었다(Table 11). 대한민국 식품공전에는 볶은 원두에만 납 기준이 설정되어 있는데, 실제로 생두보다 원두에서 납이 더 검출됨을 알 수 있었다. 판매장소별로 납 평균 함량을 비교해 보면 커피 도매점 제품은 0.055 mg/kg, 프랜차이즈 커피 전문점 제품은 0.063 mg/kg, 대형마트 제품은 0.085 mg/kg이었다(Table 12).

카드뮴(Cd)은 불검출에서 0.028 mg/kg의 범위에서 검출되었고, 평균 함량은 0.006 mg/kg의 범위에서 검출되었다. 로스팅 여부에 따른 카드뮴의 평균 함량은 생두의 경

우 0.002 mg/kg, 로스팅을 거친 원두의 경우 0.008 mg/kg이었다(Table 11). 판매장소별로 카드뮴 평균 함량을 비교해 보면 커피 도매점 제품은 0.011 mg/kg, 프랜차이즈 커피 전문점 제품은 0.007 mg/kg, 대형마트 제품은 0.005 mg/kg이었다(Table 12). 카드뮴은 대한민국 식품공전을 참고해도 따로 부적합 기준이 설정되어 있지 않으며, 실제로 납에 비해 그 함량이 낮게 나오는 것을 알 수 있었다.

수입국별 납 평균 함량을 비교해 보면 미국 제품이 평균 함량 0.011 mg/kg으로 가장 낮았으며, 에티오피아 제품의 평균 함량이 0.110 mg/kg으로 가장 높았다. 또한 수입국별 카드뮴 평균 함량을 비교해 보면 에티오피아 및 케냐가 0.004 mg/kg으로 가장 낮았고, 과테말라 제품의 평균 함량이 0.015 mg/kg으로 가장 높았다. 그러나 SPSS를 통한 통계분석 결과(Table 13) 수입국별 중금속 함량에는 유의성이 없음을 알 수 있으며($p > 0.05$), 국가별로 더 많은 수의 샘플이 분석된다면 통계적으로 더 신뢰성 있는 결과가 얻어질 거라 생각된다.

위해도 평가

앞에서 얻은 결과를 이용해 커피 섭취를 통한 중금속 위해도 평가를 실시하였다. 커피 중 생두는 바로 음료로 마시지 않으므로 위해도는 수거 품목 중 로스팅을 끝마친 원두에 대해서만 평가하였다.

앞에서 구한 커피원두의 원산지별 중금속 함량을 이용하여 일일평균노출량(ADD)을 구한 뒤 Table 6의 발암잠

Table 11. Difference of heavy metals content in green beans and roasted coffee beans

	No. of samples	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
		Mean \pm S.D. (min. - max.)	Mean \pm S.D. (min. - max.)
Total	79	0.052 \pm 0.061 (0.000 - 0.393)	0.006 \pm 0.006 (0.000 - 0.028)
Green bean	24	0.014 \pm 0.020 (0.000 - 0.073)	0.002 \pm 0.003 (0.000 - 0.012)
Roasted coffee bean	55	0.069 \pm 0.066 (0.000 - 0.393)	0.008 \pm 0.006 (0.001 - 0.028)

Means within a vertical column are significantly different by independent *t*-test ($p < 0.05$).

Table 12. Difference of heavy metals content of the roasted coffee beans in sale areas

	No. of samples	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
		Mean \pm S.D. (min. - max.)	Mean \pm S.D. (min. - max.)
Wholesale store	18	0.055 \pm 0.101 (0.000 - 0.393)	0.011 \pm 0.008 (0.000 - 0.028)
Franchise coffee store	17	0.063 \pm 0.050 (0.000 - 0.184)	0.007 \pm 0.005 (0.002 - 0.017)
Market	20	0.085 \pm 0.024 (0.004 - 0.121)	0.005 \pm 0.002 (0.001 - 0.012)

Means within a vertical column are significantly different by Kruskal-Wallis test ($p < 0.05$).

Table 13. Difference of heavy metals content of the roasted coffee beans in producing areas

	No. of samples	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
		Mean ± S.D. (min. - max.)	Mean ± S.D. (min.- max.)
America	2	0.011 ± 0.015 (0.000 - 0.021)	0.009 ± 0.003 (0.007 - 0.011)
Brazil	4	0.029 ± 0.039 (0.000 - 0.083)	0.008 ± 0.009 (0.001 - 0.021)
Colombia	8	0.072 ± 0.075 (0.000 - 0.238)	0.012 ± 0.007 (0.005 - 0.028)
Costa Rica	2	0.045 ± 0.037 (0.018 - 0.071)	0.013 ± 0.008 (0.007 - 0.018)
Ethiopia	8	0.110 ± 0.117 (0.024 - 0.393)	0.004 ± 0.003 (0.001 - 0.011)
Guatemala	4	0.072 ± 0.087 (0.000 - 0.184)	0.015 ± 0.008 (0.006 - 0.026)
Italia	2	0.040 ± 0.057 (0.000 - 0.080)	0.005 ± 0.001 (0.004 - 0.005)
Japan	2	0.081 ± 0.007 (0.076 - 0.086)	0.006 ± 0.000 (0.006 - 0.006)
Kenya	5	0.076 ± 0.038 (0.020 - 0.116)	0.004 ± 0.001 (0.003 - 0.005)
Panama	2	0.000 ± 0.000 (0.000 - 0.000)	0.003 ± 0.001 (0.002 - 0.004)
El Salvador	2	0.056 ± 0.034 (0.032 - 0.080)	0.009 ± 0.004 (0.006 - 0.012)
More than two contries	12	0.086 ± 0.030 (0.004 - 0.121)	0.007 ± 0.003 (0.003 - 0.013)
Others*	2	0.025 ± 0.035 (0.000 - 0.049)	0.008 ± 0.001 (0.007 - 0.008)

Means within a vertical column are not significantly different by one-way ANOVA test ($p>0.05$).

* Others contain Indonesia (1 sample) and Peru (1 sample).

재력(SF)과 독성참고치(RfD)를 이용하여 발암위해도(cancer-risk, CR) 및 비발암위해도(HQ)를 산출하였다. 또한 일일평균노출량(ADD)을 이용하여 주간 중금속 섭취량을 구하고, 이를 국제식품첨가물위원회(JECFA)에서 제시한 잠정주간섭취허용량(PTWI)과 비교하여 %PTWI 값을 평가하였다[21].

인체건강에 대한 발암위해의 측정은 발암물질 노출에 따른 전생애 동안 개인의 암발생 가능성으로 정의되며, 암발생에 대한 위해는 물질의 발암력과 물질에 대한 노출정보를 가지고 결정될 수 있다. 발암위해는 일일평균노출량(ADD)에 노출경로 특이적 cancer slope factor(SF)를 곱하여 계산된다[16]. 납, 카드뮴에 대한 커피 원두 시료의 일일평균노출량(ADD)과 발암위해도(CR)는 Table 14와 같다. 일반적으로 10^{-4} - 10^{-7} 사이의 위해증가(기본값 10^{-6})는 인체건강을 보호하기 위한 합리적 수치로 인정되나, 알려지지 않은 노출을 고려하여 추정된 발암위해가 10^{-6} 수준 이하이면 국민을 보호하기 위한 합리적 안전역으로 고려 가능하다. Table 14에 나타난 원산지별 커피 원두의 납, 카드뮴의 발암위해도는 전부 10^{-6} 이하의 결과를 나타냈으며, 이를 통해 커피 원두 중 납, 카드뮴의 섭취로 인한 발암위해도는 안전한 것으로 평가되었다.

비발암평가의 경우, 위해도는 일반적으로 국제규제기

구 등에서 활용하고 있는 위해도 결정방법을 사용하며, 그를 통해 계산된 일일평균노출량(ADD)과 비발암위해도(HQ) 및 위해도지수(HI)는 Table 15와 같다. 위해도지수(HI)는 비발암위해도(HQ)의 합으로 계산되며, 계산결과는 HI가 1보다 큰 경우($HI > 1$) 비발암위해 유발가능성이 있다고, HI가 1보다 작은 경우($HI \leq 1$) 비발암위해 유발가능성이 없으므로 현재 노출수준은 허용가능하다고 해석된다. Table 15에 나타난 원산지별 커피 원두의 위해도지수(HI) 값은 최소 1.92×10^{-3} 에서 최대 1.09×10^{-2} 까지의 1보다 작은 값으로 이는 허용가능한 안전한 값을 알 수 있다.

중금속과 같이 생물에 축적되는 성질을 가진 오염 물질을 불가피하게 평생 섭취해도 인체에 해가 없는 일주일 단위로 정한 허용 섭취량을 잠정주간섭취한계량(PTWI)이라 부른다. 원산지별 커피 원두의 주간 섭취량 및 %PTWI 값은 Table 16에 나타내었다. 국제식품첨가물위원회(JECFA)에서 평가한 납의 잠정주간섭취한계량(PTWI) 값은 2011년부터 철회되어, 이전의 1999년도 평가 자료에 따라 0.025 mg/kg b.w.를 기준으로 하였다[21].

원산지 중 납 주간섭취량 값이 가장 높은 곳은 Ethiopia로 그 수치는 1주일에 3.69×10^{-5} mg/kg b.w.였지만, 이는 기준값 0.025 mg/kg b.w.의 0.15% 정도로 매우 낮은

Table 14. Average daily dose (ADD, cancer risk) and cancer risk (CR) of heavy metals in roasted coffee bean by the country of origin

Country of origin	Average daily dose (ADD) (mg/kg/day)		Cancer risk (CR)	
	Pb	Cd	Pb	Cd
America	1.23×10^{-6}	1.01×10^{-6}	1.05×10^{-8}	3.82×10^{-7}
Brazil	3.24×10^{-6}	8.94×10^{-7}	2.76×10^{-8}	3.40×10^{-7}
Colombia	8.05×10^{-6}	1.34×10^{-6}	6.84×10^{-8}	5.10×10^{-7}
Costa Rica	5.03×10^{-6}	1.45×10^{-6}	4.28×10^{-8}	5.52×10^{-7}
Ethiopia	1.23×10^{-5}	4.47×10^{-7}	1.05×10^{-7}	1.70×10^{-7}
Guatemala	8.05×10^{-6}	1.68×10^{-6}	6.84×10^{-8}	6.37×10^{-7}
Italia	4.47×10^{-6}	5.59×10^{-7}	3.80×10^{-8}	2.12×10^{-7}
Japan	9.05×10^{-6}	6.71×10^{-7}	7.70×10^{-8}	2.55×10^{-7}
Kenya	8.49×10^{-6}	4.47×10^{-7}	7.22×10^{-8}	1.70×10^{-7}
Panama	-	3.35×10^{-7}	-	1.27×10^{-7}
El Salvador	6.26×10^{-6}	1.01×10^{-6}	5.32×10^{-8}	3.82×10^{-7}
More than two countries	9.61×10^{-6}	7.82×10^{-7}	8.17×10^{-8}	2.97×10^{-7}
Others	2.79×10^{-6}	8.94×10^{-7}	2.38×10^{-8}	3.40×10^{-7}
Total	7.71×10^{-6}	8.94×10^{-7}	6.56×10^{-8}	3.40×10^{-7}

Table 15. Average daily dose (ADD, non-cancer risk), hazard quotient (HQ) and hazard index (HI) of heavy metals in roasted coffee bean by the country of origin

Country of origin	Average daily dose (ADD) (mg/kg/day)		Hazard quotient (HQ)		Hazard index (HI)
	Pb	Cd	Pb	Cd	
America	5.27×10^{-7}	4.31×10^{-7}	1.05×10^{-3}	8.62×10^{-4}	1.92×10^{-3}
Brazil	1.39×10^{-6}	3.83×10^{-7}	2.78×10^{-3}	7.66×10^{-4}	3.54×10^{-3}
Colombia	3.45×10^{-6}	5.75×10^{-7}	6.90×10^{-3}	1.15×10^{-3}	8.05×10^{-3}
Costa Rica	2.16×10^{-6}	6.23×10^{-7}	4.31×10^{-3}	1.25×10^{-3}	5.56×10^{-3}
Ethiopia	5.27×10^{-6}	1.92×10^{-7}	1.05×10^{-2}	3.83×10^{-4}	1.09×10^{-2}
Guatemala	3.45×10^{-6}	7.19×10^{-7}	6.90×10^{-3}	1.44×10^{-3}	8.33×10^{-3}
Italia	1.92×10^{-6}	2.40×10^{-7}	3.83×10^{-3}	4.79×10^{-4}	4.31×10^{-3}
Japan	3.88×10^{-6}	2.87×10^{-7}	7.76×10^{-3}	5.75×10^{-4}	8.33×10^{-3}
Kenya	3.64×10^{-6}	1.92×10^{-7}	7.28×10^{-3}	3.83×10^{-4}	7.66×10^{-3}
Panama	-	1.44×10^{-7}	-	2.87×10^{-4}	2.87×10^{-4}
El Salvador	2.68×10^{-6}	4.31×10^{-7}	5.37×10^{-3}	8.62×10^{-4}	6.23×10^{-3}
More than two countries	4.12×10^{-6}	3.35×10^{-7}	8.24×10^{-3}	6.71×10^{-4}	8.91×10^{-3}
Others	1.20×10^{-6}	3.83×10^{-7}	2.40×10^{-3}	7.66×10^{-4}	3.16×10^{-3}
Total	3.31×10^{-6}	3.83×10^{-7}	6.61×10^{-3}	7.66×10^{-4}	7.38×10^{-3}

Table 16. The %PTWI of heavy metals in roasted coffee bean by the country of origin

Country of origin	Pb		Cd	
	Total weekly intake (mg/kg b.w./week)	%PTWI	Total weekly intake (mg/kg b.w./week)	%PTWI
America	3.69×10^{-6}	0.01	3.02×10^{-6}	0.05
Brazil	9.72×10^{-6}	0.04	2.68×10^{-6}	0.04
Colombia	2.41×10^{-5}	0.10	4.02×10^{-6}	0.06
Costa Rica	1.51×10^{-5}	0.06	4.36×10^{-6}	0.07
Ethiopia	3.69×10^{-5}	0.15	1.34×10^{-6}	0.02
Guatemala	2.41×10^{-5}	0.10	5.03×10^{-6}	0.08
Italia	1.34×10^{-5}	0.05	1.68×10^{-6}	0.03
Japan	2.72×10^{-5}	0.11	2.01×10^{-6}	0.03
Kenya	2.55×10^{-5}	0.10	1.34×10^{-6}	0.02
Panama	-	0.00	1.01×10^{-6}	0.02
El Salvador	1.88×10^{-5}	0.08	3.02×10^{-6}	0.05
More than two countries	2.88×10^{-5}	0.12	2.35×10^{-6}	0.04
Others	8.38×10^{-6}	0.03	2.68×10^{-6}	0.04
Total	2.31×10^{-5}	0.09	2.68×10^{-6}	0.04

PTWI, provisional tolerable weekly.

수준임을 알 수 있다. 또한 원두 시료 55건 전체의 납 주간섭취량 평균은 1주일에 2.31×10^{-5} mg/kg b.w.로 기준값 0.025 mg/kg b.w.의 0.09% 정도임을 알 수 있다. 국제식품첨가물위원회(JECFA)에서 평가한 카드뮴의 잠정주간섭취한계량(PTWI) 값은 2005년 이후 따로 없어, 2013년 제시된 잠정월간섭취한계량(PTMI) 값인 0.025 mg/kg b.w.를 4로 나눈 6.25×10^{-3} mg/kg b.w.로 정하여 계산하였다[21]. 원산지 중 카드뮴 주간섭취량 값이 가장 높은 곳은 Guatemala로 그 수치는 1주일에 5.03×10^{-6} mg/kg b.w.였지만, 기준값 6.25×10^{-3} mg/kg b.w.의 0.08% 정도로 카드뮴 역시 매우 낮은 수준임을 알 수 있다. 원두 시료 55건 전체의 카드뮴 주간섭취량 평균은 1주일에 2.68×10^{-6} mg/kg b.w.로 기준값 6.25×10^{-3} mg/kg b.w.의 0.04% 정도임을 알 수 있다.

앞에서 구한 55건의 원두 전체 시료의 납, 카드뮴 농도를 적용한 일일평균섭취량(ADD)과 국제식품첨가물위원회(JECFA)에서 평가한 납, 카드뮴의 잠정주간섭취한계량(PTWI) 값 등을 비교하여 1주 동안 어느 정도까지 원두를 섭취해야 안전한 수준인지 판단하였다. 계산 결과, 납은 커피 원두를 1주일에 9.6 kg 이하, 카드뮴은 21.6

kg 이하로 섭취하면 안전한 수준임을 나타냈다. 이 값은 대한민국 국민 평균체중 65.43 kg을 적용한 값으로 체중이 평균체중의 2/3 정도인 마른 사람에게는 원두 섭취 허용 용량 역시 2/3로 낮아지게 되니 자신의 체중에 맞게 적용하는 것이 필요하다. 이 실험으로 커피는 결국 1주일에 9.6 kg 이하로 섭취해야 안전하며, 다소 많이 섭취하더라도 중금속 섭취의 측면에서는 안전하다는 것을 알 수 있으나, 커피의 과다 섭취는 중금속뿐만 아니라, 카페인 중독과 위산 과다 분비 등의 부작용이 따르므로 이를 모두 고려한 적절한 양의 커피 섭취가 필요하다고 보여진다.

Conclusion

대전시 유통 중인 커피 생두 및 원두 79종을 구매하여 잔류농약 및 중금속 함량 검사를 실시하였다. 검사는 GC-MS/MS, GC-NPD, GC-ECD, LC-MS/MS and ICP-MS를 통한 동시분석을 진행하였고, 신뢰성 있는 검사를 위해 기기분석 조건을 검증하였다. 잔류농약과 중금속 분석을 위한 검출한계(LOD) 농도는 각각 0.0003-0.0021

mg/kg, 0.0077-0.0079 $\mu\text{g/kg}$ 였고, 정량한계(LOQ) 농도는 각각 0.0008-0.0064 mg/kg, 0.0233-0.0239 $\mu\text{g/kg}$ 범위에서 설정되었다. 검량선에 나타난 R^2 값은 모두 0.9929 이상으로 높은 직선성을 나타냈고, 회수율은 평균 95.4%-106.1%로 모두 허용범위 안의 값을 나타냈다.

시료 분석결과, 전체 79건의 커피콩 중 잔류농약은 검출되지 않았으나, 70건의 커피콩에서 적어도 1개 이상의 중금속이 검출되었다. 중금속의 검출률은 높지만 그 함량은 미량이라 기준값을 초과하는 시료는 없었다.

앞에서 구한 중금속 함량을 통해 위해도 평가를 진행하였다. 납 및 카드뮴에 대한 발암위해도(CR)는 모두 10^{-6} 이하의 값을 나타내 안전성을 입증하였고, 비발암위해도 평가에서 역시 납 및 카드뮴에서 비발암위해도(HI) 1 이하의 값을 나타내 안전함을 알 수 있었다.

실험에서 얻은 중금속 함량을 이용해 1주일간 커피원두 섭취로 인한 중금속 섭취량을 구하고, 이를 잠정주간 섭취허용량(PTWI)과 비교해 %PTWI를 구하였다. 커피원두의 납과 카드뮴 %PTWI 값은 각각 0.09%, 0.04%였다.

이 분석결과들을 통해 대전시 유통 커피원두에 함유되어 있는 잔류농약 및 중금속 함량이 매우 낮음을 알 수 있다. 이 함량들을 이용해 계산된 위해도 평가 역시 발암, 비발암 위해도 수치가 낮게 나와 유통 커피원두 소비로 인한 잔류농약 및 중금속 섭취 위험도는 매우 적은 것으로 판단할 수 있다.

Conflicts of Interest

No potential conflict of interest relevant to this article was reported.

Acknowledgements

This study was financially supported by a research fund from the Daejeon Metropolitan City Institute of Health and Environment in 2020.

ORCID

Daehyun Kim, <https://orcid.org/0000-0002-6632-6287>
 Sujin Oh, <https://orcid.org/0000-0003-3020-2626>
 Youngju Song, <https://orcid.org/0000-0002-6916-9985>
 Sookkyung Shin, <https://orcid.org/0000-0001-8779-5798>
 Sangjoon Lee, <https://orcid.org/0000-0001-8176-6603>
 Jeongah Kim, <https://orcid.org/0000-0001-5567-4246>

Gunhee Jo, <https://orcid.org/0000-0001-9527-0924>
 Beomjun Lee, <https://orcid.org/0000-0002-7013-8086>

Ethics Approval

This article does not require IRB/IACUC approval because there are no human and animal participants.

References

- Butt MS, Sultan MT. Coffee and its consumption: benefits and risks. *Crit Rev Food Sci Nutr* 2011;51:363-373.
- Korea Customs Service. Import trends of coffee market [Internet]. 2017 [cited 2021 Feb 3] Available from: <https://www.customs.go.kr/kcs/na/ntt/selectNttInfo.do?mi=2891&nttSn=40642>
- Korea Economic Research Institute. 5 trend changes and prospects in the coffee industry. *Wkly Econ Rev* 2019;848:19-25.
- Kim HK, Hwang SY, Yoon SB, Chun DS, Kong SK, Kang KO. A study of the characteristics of different coffee bean by roasting and extracting condition. *Korean J Food Nutr* 2007;20:14-19.
- Jo SJ, In MJ, Kim DC. Effect of the roasting intensity and extraction time of coffee bean on the antioxidant activity of coffee extract. *Food Eng Prog* 2016;20:165-169.
- Park KS, Im MH, Choi DM, Jeong JY, Chang MI, Kwon KI, Hong MK, Lee CW. Establishment of Korean maximum residue limits for pesticides in foods. *Korean J Pestic Sci* 2005;9:51-59.
- Lee JK, Woo HD. Current status for management of pesticide maximum residue limits in foods. *Food Sci Ind* 2010;43:2-23.
- Shin HK. Strengthening the acceptance criteria for residual pesticides in coffee [Internet]. 2020 [cited 2021 Feb 3]. Available from: http://it.chosun.com/site/data/html_dir/2020/10/08/2020100802088.html
- Park BK, Kim SH, Ye EY, Lee HJ, Seo SJ, Kwon SH, Song SM, Joo KS, Heo MJ. A study on the safety of powdered agricultural products in Incheon. *J Food Hyg Saf* 2020;35:136-145.
- da Silva SA, Mendes FQ, Reis MR, Passos FR, de Carvalho AMX, de Oliveira Rocha KR, Pinto FG. Determination of heavy metals in the roasted and ground coffee beans and brew. *Afr J Agric Res* 2017;12:221-228.
- Lee SD, Lee YK, Kim MS, Park SK, Kim YS, Chae YZ. The content and risk assessment of heavy metals in herbal pills. *J Food Hyg Saf* 2012;27:375-387.

12. Jung SJ, Kang ST, Han CH, Kim SJ, Ko SK, Kim YH, Kim YK, Kim BS, Choi BH. Survey of heavy metal contents and intake rates after decoction in herbal medicines classified by parts. *J Food Hyg Saf* 2010;25:402-409.
13. Park JE, Lee MY, Kim SH, Song SM, Park BK, Seo SJ, Song JY, Hur MJ. A survey on the residual pesticides on agricultural products on the markets in incheon from 2016 to 2018. *Korean J Environ Agric* 2019;38:205-212.
14. Ministry of Food and Drug Safety. Common guidelines for risk assessment for products applied to human body [Internet]. 2019 [cited 2021 Feb 3]. Available from: https://www.mfds.go.kr/brd/m_210/view.do?seq=14364
15. Park BK, Jung SH, Kwon SH, Yeo EY, Lee HJ, Seo SJ, Joo KS, Heo MJ. Monitoring and risk assessment of pesticide residues on stalk and stem vegetables marketed in Incheon metropolitan area. *J Food Hyg Saf* 2020;35:365-374.
16. Ministry of Food and Drug Safety. Guidance for risk assessment [Internet]. 2007 [cited 2021 Feb 3]. Available from: http://www.nifds.go.kr/brd/m_15/view.do?seq=1879&srchFr=&srchTo=&srchWord=&srchTp=&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&page=114
17. US Environmental Protection Agency. Human Health Risk Assessment [Internet]. 2019 [cited 2021 Feb 3]. Available from: <http://www.epa.gov/risk/health-risk.htm>
18. Ministry of Food and Drug Safety. Standard manual for risk assessment of hazardous pollutants in food [Internet]. 2019 [cited 2021 Feb 3]. Available from: http://www.nifds.go.kr/brd/m_15/view.do?seq=12708
19. Lee JH, Kim WI, Jeong EJ, Yoo JH, Kim JY, Paik MK, Park BJ, Im GJ, Hong MK. Arsenic contamination of polished rice produced in abandoned mine areas and its potential human risk assessment using probabilistic techniques. *Korean J Environ Agric* 2011;30:43-51.
20. KOSIS. Korean Statistical Information Service [Internet]. 2019 [cited 2021 Feb 3]. Available from: <http://kostat.go.kr/portal/korea/index.action>
21. WHO/JECFA. Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) [Internet]. 2019 [cited 2021 Feb 3]. Available from: <http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/search.aspx>
22. CAC [CODEX Alimentarius Commission]. Guidelines on good laboratory practice in residue analysis [Internet]. 2003 [cited 2021 Feb 3]. Available from: http://www.fao.org/input/download/standards/378/cxg_040e.pdf
23. Cetinkaya M, von Düselen J, Thiemann W, Silwar R. Untersuchung von Organochlor-Pesticidrückständen in Roh- und Röstkaffee und deren Abbauverhalten beim Röstprozeß. *Z Lebensm Unters Forsch* 1984;179:5-8.
24. Sakamoto K, Nishizawa H, Manabe N. Behavior of pesticides in coffee beans during the roasting process. *Food Hyg Mag* 2012;53:233-236.
25. Ministry of Food and Drug Safety. Korean Food Code [Internet]. 2020 [cited 2021 Feb 3]. Available from: https://www.foodsafetykorea.go.kr/foodcode/02_01.jsp