



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월20일
(11) 등록번호 10-1900366
(24) 등록일자 2018년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A23L 5/20 (2016.01) A23L 29/00 (2016.01)
A23L 5/30 (2016.01)
(52) CPC특허분류
A23L 5/20 (2016.08)
A23L 17/60 (2016.08)
(21) 출원번호 10-2017-0180212
(22) 출원일자 2017년12월26일
심사청구일자 2017년12월26일
(56) 선행기술조사문헌
CN104341537 A*
JP2000296389 A*
CN104770625 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국오오타식품주식회사
전라남도 완도군 완도읍 농공단지7길 13
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
(72) 발명자
신현재
전라남도 화순군 도곡면 원화길 32
김용운
전라북도 정읍시 초산로 3-1, 104동 308호(시기동, 시기현대아파트)
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 2 항

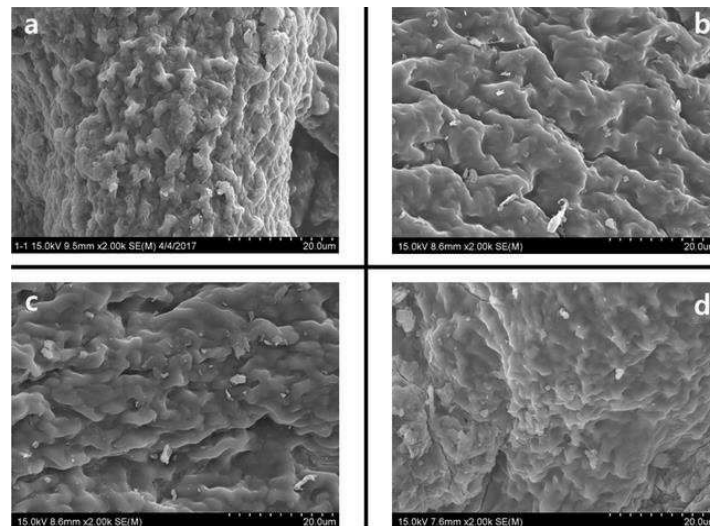
심사관 : 이상미

(54) 발명의 명칭 유기산을 이용한 톳의 비소 제거 방법

(57) 요약

본 발명은 해조류로부터 비소를 제거하는 방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 해조류에 유기산 용액을 첨가한 후 초음파 처리를 거치는 과정, 해조류에 물을 첨가한 후 열처리하는 과정, 또는 해조류에 EDTA·2Na 용액을 첨가한 후 교반하는 과정을 통해 비소를 제거하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 비소 제거 방법을 통해 해조류가 가지고 있는 다량의 비소를 80~90%를 제거할 수 있는바, 종래 해외수출에 문제가 되었던 비소 함량을 효과적으로 줄일 수 있다. 또한, 본 발명의 비소 제거 방법은 해조류 원초의 변형을 최소한으로 줄이고 화학적인 처리를 하지 않아 인체에 해롭지 않아 식품분야에서 유용하게 사용될 수 있는 이점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A23L 29/035 (2016.08)

A23L 5/32 (2016.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0006329

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 지역특화산업육성사업

연구과제명 전라남도 톳의 비소 제거 기술 확립 및 항알레르기성 비염 기능성 건강지향식품 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국오오타식품주식회사

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.12.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 해조류를 물에 1시간 동안 침지시킨 후 수세하여 팽윤시키는 단계; 및
- (b) 상기 팽윤된 해조류에 1~5%(w/v) 농도의 아스코르브산 용액을 첨가한 후 290~350W 세기 및 30~50KHz 주파수에서 5분 동안 초음파를 처리하는 단계를 포함하고,
- 상기 (b) 단계에서 팽윤된 해조류와 상기 아스코르브산 용액의 혼합비가 1:500(w/v)인, 해조류로부터 비소를 제거하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 해조류는 우뚝가사리, 김, 코토니, 개도박, 둥근돌김, 개우무, 새발, 참풀가사리, 꼬시래기, 진두발, 참도박, 가시우무, 비단풀, 단박, 돌가사리, 석목, 지누아리, 미역, 다시마, 헛가지말, 민가지말, 패, 고리매, 미역쇠, 감태, 곰피, 대항, 쇠미역사촌, 모자반, 팽생이 모자반, 지충이, 톳, 청태, 해캄, 파래, 청각, 구슬청각, 옥덩굴 및 염주말로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 해조류로부터 비소를 제거하는 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 해조류로부터 비소를 제거하는 방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 해조류에 유기산 용액을 첨가한 후 초음파 처리를 거치는 과정, 해조류에 물을 첨가한 후 열처리하는 과정, 또는 해조류에 EDTA·2Na 용액을 첨가한 후 교반하는 과정을 통해 비소를 제거하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 톳은 갈조류의 일종인 모자반과에 속하여 국내의 남해안 일대(제주, 완도, 고흥, 진도 등)가 주산지로 다량의 알긴산과 후코이단을 함유하고 있고, 칼슘, 요오드 등 미네랄 성분이 풍부히 들어 있어 성인병, 노화 방지, 다양한 미용효과를 가지고 있다.

[0003] 톳은 일본에서 건조 중량 기준으로 연간 4,500~5,00톤이 아시아에서 소비되는 전통적인 식자재로 사용되고 있고, 특히 전통적으로 밥푹이나 반찬 형태로 사용되었으나, 2004년 영국의 식품규격청(Food Standard Agency 'FSA)은 톳은 무기비소를 많이 포함하고 있어 식용을 금지하도록 권고하도록 하고 있다.

[0004] 톳의 비소는 비소 화학종으로 무기비소 형태인 arsenite(AsIII), arsenate(AsV)가 유기비소인 monomethylarsonic acid(MMA), dimethylarsinic acid(DMA), arsenocholine(AsC), Arsenobetaine(AsB) 로 존재하고 있다.

[0005] 비소의 독성 강도는 arsenite(AsIII), arsenate(AsV)가 유기비소인 monomethylarsonic acid(MMA), dimethylarsinic acid(DMA), arsenocholine(AsC), Arsenobetaine(AsB) 순으로 독성의 강도를 보이고 있으며, 인체에 많은 양의 비소에 노출될 경우 현기증, 두통, 진신 동통, 호흡곤란, 색소 침착, 피부의 각질화, 설사를 수반하는 장애, 신장 장애 및 말초신경 장애 등의 중독 증상이 나타날 수 있다.

[0006] 비소는 수중에서는 황, 구리, 코발트, 납, 아연 등과 함께 화합물의 형태로 존재하며, 농약, 살충제, 피혁의 방부제, 유리제조공정 등에서 환경 중으로 배출됨으로 인하여 이온교환법, 황화물 침전법 등을 사용하여 비소를 제거하고 있는 실정이다.

[0007] 비소는 수중에서는 황, 구리, 코발트, 납, 아연 등과 함께 화합물의 형태로 존재하며, 농약, 살충제, 피혁의 방부제, 유리제조공정 등에서 환경 중으로 배출됨으로 인하여 이온교환법, 황화물 침전법 등을 사용하여 비소를 제거하고 있는 실정이다.

[0008] 해조류에서 존재하는 비소 함량은 다소 높은 것으로 나와 있는데, 특히 이러한 유해한 비소는 톳에 약 60~150ppm의 함량으로 존재하며 이에 대한 처리 기술(비소 제거 기술)이 개발이 미흡한 실정이다. 따라서, 톳을 대량 생산하기에 효과적인 비소 방법이 필요한 실정이다.

[0009] 해조류의 경우 지역, 일조량, 염분, 채취시기 등 다양한 변수를 가지고 있기 때문에 동일한 해조류 종이라고 하여도 미네랄 성분, 아미노산, 일반성분 등이 다르기 때문에 비소 제거 변수가 다양할 것으로 보인다.

[0010] 이에, 본 발명자는 종래 기술에 비해 스케일업이 가능한 톳에 함유된 비소의 제거방법을 확립하였고, 이렇게 제조된 톳은 안전한 해조식품으로서 활용할 수 있는 기술로서 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2006-0096391호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 따라서 본 발명의 목적은 유기산 용액을 이용하여 해조류로부터 비소를 효과적으로 제거하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 목적은, 열처리를 이용하여 해조류로부터 비소를 효과적으로 제거하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 목적은, EDTA·2Na 용액을 이용하여 해조류로부터 비소를 효과적으로 제거하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서,
- [0016] 본 발명은 해조류에 유기산 용액을 첨가한 후 초음파를 처리하는 단계를 포함하는, 해조류로부터 비소를 제거하는 방법을 제공한다.
- [0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 해조류는 우뚝가사리, 김, 코토니, 개도박, 등근돌김, 개우무, 새발, 참풀가사리, 꼬시래기, 진두발, 참도박, 가시우무, 비단풀, 단박, 돌가사리, 석목, 지누아리, 미역, 다시마, 헛가지말, 민가지말, 패, 고리매, 미역쇠, 감태, 곰피, 대황, 쇠미역사촌, 모자반, 팽생이 모자반, 지충이, 톳, 청태, 해감, 파래, 청각, 구슬청각, 옥덩굴 및 염주말로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 유기산은 말산, 타르타르산, 아스코르브산 및 구연산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 유기산 용액은 1%(w/v) 농도일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 초음파 처리는 30~50KHz 주파수에서 1~60분 동안 초음파 처리될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 초음파 처리는 40KHz 주파수에서 5분 동안 초음파 처리될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 해조류와 유기산 용액의 첨가 비율은 1:500(w/v)일 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명은 해조류에 물을 첨가한 후 40~80℃의 온도에서 50~70분 열처리하는 단계를 포함하는, 해조류로부터 비소를 제거하는 방법을 제공한다.
- [0024] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 해조류와 물의 첨가 비율은 1:100(w/v)일 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명은 해조류에 EDTA·2Na 용액을 첨가한 후 1~12시간 교반하는 단계를 포함하는, 해조류로부터 비소를 제거하는 방법을 제공한다.
- [0026] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 EDTA·2Na 용액은 0.01M~0.1M의 농도일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 해조류와 EDTA·2Na 용액의 첨가 비율은 1:100(w/v)일 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 비소 제거 방법을 통해 해조류가 가지고 있는 다량의 비소를 80~90%를 제거할 수 있는바, 종래 해외 수출에 문제가 되었던 비소 함량을 효과적으로 줄일 수 있다. 또한, 본 발명의 비소 제거 방법은 해조류 원초의 변형을 최소한으로 줄이고 화학적인 처리를 하지 않아 인체에 해롭지 않아 식품분야에서 유용하게 사용될 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 일실시예에서 제조한 톳의 표면을 분석한 SEM 사진을 나타낸 것으로, 각 도면에서 (a)는 원물 톳, (b) 1% 아스코르브산에서 초음파처리한 톳, (c) 1% 말산에서 초음파처리한 톳, (d) 1% 타르타르산에서 초음파처리한 톳을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에서 제조한 톳의 표면을 분석한 SEM 사진을 나타낸 것으로, 각 도면에서 (a)는 원물 톳, (b) 80℃에서 열처리한 톳, (d) 0.1M EDTA·2Na 용액에서 침지처리한 톳, (d) 0.01M EDTA·2Na 용액에서 침지처리한 톳을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 톿이 가지고 있는 비소 중에 대한 구조식을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예에서 제조한 톿의 처리 원리를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명에 사용된 유기산의 구조식을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명에 사용된 비소제거 방법을 간략하게 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명은 해조류로부터 비소를 효과적으로 제거하는 방법을 제공함에 그 특징이 있다.
- [0031] 본 발명의 상기 해조류는 홍조류, 갈조류 및 녹조류로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0032] 상기 홍조류는 우뚝가사리, 김, 코토니, 개도박, 등근돌김, 개우무, 새발, 참풀가사리, 꼬시래기, 진두발, 참도박, 가시우무, 비단풀, 단박, 돌가사리, 석목 및 지누아리 등을 예시할 수 있다.
- [0033] 상기 갈조류는 미역, 다시마, 헛가지말, 민가지말, 패, 고리매, 미역쇠, 감태, 곰피, 대황, 쇠미역사촌, 모자반, 팽생이 모자반, 지충이 및 톿 등을 예시할 수 있다.
- [0034] 상기 녹조류는 청태, 해감, 파래, 청각, 구슬청각, 옥덩굴 및 염주말 등을 예시할 수 있다.
- [0035] 따라서, 본 발명의 상기 해조류는 우뚝가사리, 김, 코토니, 개도박, 등근돌김, 개우무, 새발, 참풀가사리, 꼬시래기, 진두발, 참도박, 가시우무, 비단풀, 단박, 돌가사리, 석목, 지누아리, 미역, 다시마, 헛가지말, 민가지말, 패, 고리매, 미역쇠, 감태, 곰피, 대황, 쇠미역사촌, 모자반, 팽생이 모자반, 지충이, 톿, 청태, 해감, 파래, 청각, 구슬청각, 옥덩굴 및 염주말로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 하기 실시예에서는 톿으로부터 비소를 제거하는 실험을 진행하였다.
- [0037] 먼저, 본 발명은 해조류에 유기산 용액을 첨가한 후 초음파를 처리하는 단계를 포함하는, 해조류로부터 비소를 제거하는 방법을 제공한다.
- [0038] 본 발명의 일구체예에서, 상기 유기산은 말산, 타르타르산, 아스코르브산 및 구연산으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 유기산 용액은 1~5%(w/v) 농도일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 다른 구체예에서, 상기 처리되는 초음파 처리조건은 290~350W 세기 및 30~50KHz 주파수에서 1~60분 동안 초음파를 처리하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 290~350W 세기 및 40KHz 주파수에서 5~60분 동안 초음파를 처리하는 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 290~350W 세기 및 40KHz 주파수에서 5분 동안 초음파를 처리하는 것일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 또 다른 구체예에서, 해조류와 유기산 용액의 첨가비율은 1:20 내지 1:500(w/v)일 수 있으며, 바람직하게는 1:500(w/v)일 수 있다.
- [0042] 또한, 본 발명은 해조류에 물을 첨가한 후 열처리하는 단계를 포함하는, 해조류로부터 비소를 제거하는 방법을 제공한다.
- [0043] 자세하게는, 해조류에 물을 첨가한 후 40~80℃의 온도에서 50~70분 열처리하는 과정을 통해 해조류로부터 비소를 제거할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일구체예에서, 해조류와 물의 첨가 비율은 1:100(w/v)일 수 있다.
- [0046] 또한, 해조류에 EDTA·2Na 용액을 첨가한 후 1~12시간 교반하는 단계를 포함하는, 해조류로부터 비소를 제거하는 방법을 제공한다.
- [0047] 본 발명의 일구체예에서, 상기 EDTA·2Na 용액은 0.01M~0.1M의 농도일 수 있다.
- [0048] 본 발명의 다른 구체예에서, 상기 해조류와 EDTA·2Na 용액의 첨가 비율은 1:100(w/v)일 수 있다.
- [0049] 본 발명의 또 다른 구체예에서, 상기 교반하는 단계는 25~35℃ 온도조건에서 100~200rpm으로 10~15시간 교반되는 것일 수 있다.
- [0051] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0053] <실시예>

[0055] 재료

[0056] 하기 실험에서 톳은 완도에서 직접 구입하여 사용하였으며; 말산, 타르타르산, 아스코르브산, 구연산 및 EDTA · 2Na는 대정화학에서 구입하여 사용하였다.

[0058] <실시예 1>

[0060] 톳의 성분 분석

[0062] <1-1> 톳의 일반성분 분석

[0063] 톳에 대한 일반성분 분석을 수행하였다. 성분 분석은 수분, 단백질, 지방, 탄수화물 및 회분(ash)의 분석을 수행하였고, 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다. 수분, 지방, 단백질, 회분(%)은 AOAC방법(1990)에 따라 측정하였다.

표 1

톳의 일반성분

[0065]

성분 시료	수분	회분	단백질	지방	탄수화물
원물 톳 잎	10.58	14.85	11.04	0.4	63.13
원물 톳 줄기	11.67	15.50	9.49	0.6	62.74

[0067] 분석결과, 톳의 잎과 줄기에 대해서는 각각의 일반성분의 차이는 거의 없었으며, 탄수화물 성분이 대부분이기 때문에 식품으로서 가치가 매우 높다고 할 수 있다.

[0069] <1-2> 톳의 미네랄 성분 분석

[0070] 먼저, 톳 원물 대비 톳을 일반 증류수에 1:100의 비율로 침지처리시 시간경과에 따른 톳의 미네랄 함량 변화를 분석하였다. 또한, 상온에서 1시간 동안 톳과 증류수의 첨가비율에 따른 톳의 미네랄 함량 변화를 분석하였다. 미네랄 함량 분석은 ICP-MS(NexION®300X, Perkin Elmer)을 이용하여 측정하였다.

표 2

톳을 증류수에 침지시킨 후 시간경과에 따른 미네랄 함량 변화

[0072]

성분	샘플					
	원물 톳	증류수 30분	증류수 1시간	증류수 3시간	증류수 6시간	증류수 12시간
Fe	480.10	180.59	88.00	146.95	130.10	207.11
Cr	1.49	5.90	3.08	3.80	2.96	2.23
Cu	2.66	7.11	7.77	3.42	3.46	12.52
Mn	25.93	29.52	17.45	19.61	18.61	28.49
Ni	4.68	3.60	2.86	2.98	3.02	4.58
Zn	11.53	18.73	10.28	10.06	10.14	13.30
Cd	2.10	1.90	1.94	1.64	1.45	2.39
Pb	0.51	0.78	0.32	0.34	0.32	0.58
As	91.12	54.13	31.71	29.63	30.66	36.91
Co	0.40	0.57	0.31	0.31	0.33	0.44
P	1994.00	929.50	859.50	808.00	848.50	1099.50
Na	10090.00	10835.00	14400.00	14170.00	13510.00	10730.00
Ca	13270.00	16435.00	24610.00	23740.00	23000.00	16565.00
Mg	5283.00	8430.00	14980.00	13945.00	14210.00	8400.00
K	54950.00	29465.00	52450.00	50850.00	49630.00	28890.00

[0074] 분석결과, 톳이 가지고 있는 비소의 함량은 91.12~117.65ppm으로 평균 약 100ppm 정도의 비소를 가지고 있는 것을 확인하였다. 상온의 증류수에 침지 처리 후 수세처리만 해도 톳의 비소 함량은 30ppm으로 비소 함량이 낮아

지는 것을 확인하였다. 또한 상온에서의 침지처리의 경우 1시간 이후 거의 동일한 비소의 양으로 평형을 이루는 것으로 확인하였을 때, 상온의 온도에서 톳의 팽윤시 1시간이 가장 적합한 시간이라고 확인되었다.

[0076] 상기 표 3의 분석에 따라서 톳을 상온의 물에서 침지처리를 할 경우 1시간이 가장 적합한 시간이라고 판단되었을 때, 각 톳과 물의 비율에 따른 미네랄 함량을 조사하였다.

표 3

[0078] 톳과 증류수의 첨가비율에 따른 톳의 미네랄 함량 변화

성분	톳과 증류수의 첨가 비율 (w/v)			
	1:25	1:50	1:75	1:100
Fe	268.27	171.77	154.18	88.00
Cr	4.02	3.49	3.89	3.08
Cu	11.69	8.74	13.87	7.77
Mn	49.74	37.26	34.84	17.45
Ni	4.84	3.33	6.99	2.86
Zn	7.74	8.23	8.95	10.28
Cd	2.12	2.65	1.93	1.94
Pb	1.44	1.07	1.06	0.32
As	34.48	34.70	27.77	31.71
Co	0.73	0.59	0.60	0.31
P	2049.60	1932.80	2009.20	859.50
Na	11122.60	11304.60	11969.40	14400.00
Ca	9707.40	9688.20	9912.20	24610.00
Mg	7725.40	7789.20	7903.00	14980.00
K	30122.40	30989.60	29121.00	52450.00

[0080] 그 결과 1:75의 비율에서 가장 낮은 비소함량을 확인하였고, 다른 비율에서도 큰 차이가 없기 때문에 1:25의 비율은 많은 양의 톳을 처리할 시 적합하다고 판단되었다.

[0082] <실시예 2>

[0083] 갈조류인 톳에서 비소를 제거하는 방법

[0084] 본 실험에서는 갈조류인 톳에서 비소를 효과적으로 제거하기 위하여 다양한 유기산을 적용하여 초음파처리에 따른 비소 제거 방법, 다양한 온도조건에서의 열처리를 통한 비소 제거 방법 및 EDTA·2Na 용액을 통한 톳의 비소 제거방법을 살펴보았다.

[0086] <2-1> 톳의 팽윤

[0087] 톳은 상온의 물에 1시간 침지시킨 후 3번 수세하여, 팽윤시킨 톳을 하기 실험에서 사용하였다.

[0089] <2-2> 다양한 유기산을 적용하여 초음파처리에 따른 비소 제거

[0090] 상기 실시예 <2-1>을 통해 준비한 팽윤된 톳을 다양한 1%(w/v) 유기산(말산, 타르타르산, 아스코르브산, 구연산) 용액에 침지시킨 후 초음파기기(POWERSONIC 420, Hwashin)를 이용하여 290~350W에서 40KHz 주파수에서 1~60분 동안의 초음파처리를 실시하였다. 톳과 유기산 용액의 첨가 비율은 1:500(톳 10g, 각 용액 5L)의 비율로 하였다.

[0092] <2-3> 다양한 온도조건에서의 열처리를 통한 비소 제거

[0093] 상기 실시예 <2-1>을 통해 준비한 팽윤된 톳을 물에 침지시킨 후 각각 상온(15~25℃), 40, 50, 60, 70, 80℃ 온도에서 1시간씩 열처리를 실시하였다. 톳과 물의 첨가 비율은 1:100(톳 10g, 물 1L)의 비율로 하였다.

[0095] <2-4> EDTA·2Na 용액을 통한 톳의 비소 제거

[0096] 상기 실시예 <2-1>을 통해 준비한 팽윤된 톳을 0.01M~0.1M EDTA·2Na 용액에 침지시킨 후 30℃의 진탕교반기에서 100rpm으로 1~12시간 교반을 실시하였다. 톳과 EDTA·2Na 용액의 첨가 비율은 1:100(톳 10g, EDTA·2Na 용액 1L)의 비율로 하였다.

[0098] <실시예 3>

[0099] 유기산을 적용하여 초음파처리를 거친 톳의 비소 제거 효과

[0101] <3-1> 유기산의 종류에 따른 톳의 미네랄 함량 변화

[0102] 상기 실시예 <2-2>의 처리과정을 거친 톳의 미네랄 함량 변화를 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 4에 나타내었다. 초음파는 1시간 동안 처리하였다.

표 4

[0104] 다양한 유기산을 적용하여 초음파처리를 거친 톳의 미네랄 함량

성분	샘플				
	증류수	말산	타르타르산	아스코르브산	구연산
Fe	88.93	141.75	52.96	53.66	147.75
Cr	2.05	3.89	2.49	3.17	1.74
Cu	11.34	5.59	5.98	15.17	7.67
Mn	24.72	9.15	15.18	15.60	18.82
Ni	4.72	1.86	2.15	2.79	3.41
Zn	14.52	5.78	3.62	10.95	11.86
Cd	2.01	0.84	0.53	1.21	1.60
Pb	0.50	0.65	0.65	2.51	0.67
As	30.55	14.39	13.52	13.29	13.07
Co	0.37	0.28	0.24	0.29	0.24
P	1083.50	715.00	600.00	537.50	732.00
Na	11240.00	649.50	549.00	1137.50	51600.00
Ca	17260.00	12605.00	11075.00	20030.00	16860.00
Mg	8845.00	5030.00	4711.50	10045.00	5280.00
K	29810.00	3002.50	2089.50	5005.00	2559.50

[0106] 증류수 상에서 초음파를 처리했을 경우 미량의 비소가 제거되는 것으로 나타난 반면, 유기산으로서 아스코르브산, 말산, 타르타르산, 구연산 각각에서 초음파를 처리한 경우 낮은 비소 제거가 효과적으로 이루어짐에 따라 비소 함량이 낮은 톳을 수득할 수 있었다.

[0108] <3-2> 초음파 처리 시간에 따른 톳의 미네랄 함량 변화

[0109] 한편, 상기 실험을 통해 증류수 대비 유기산 용액에 톳을 침지시켜 초음파를 처리하는 경우 비소 제거에 효과적임을 확인하였는바, 하기에서는 추가적으로 최적의 초음파 시간 조건을 규명하기 위하여 유기산 용액에 톳을 침지한 후 처리되는 초음파 시간에 따른 톳의 비소 함량을 측정하였다.

표 5

[0111] 1% 아스코르브산 상에서 초음파 처리 시간에 따른 톳의 미네랄 함량

성분	초음파 처리						
	1분	2분	3분	5분	15분	30분	60분
Fe	405.50	255.34	178.05	191.54	220.87	102.69	53.66
Cr	4.27	3.54	2.75	4.43	4.43	3.41	3.17
Cu	8.41	8.29	7.49	22.11	32.31	23.45	15.17
Mn	27.00	27.32	25.81	45.78	37.05	21.05	15.60
Ni	2.50	2.87	2.66	4.77	4.03	3.39	2.79
Zn	20.17	27.78	14.35	8.71	8.29	6.34	10.95
Cd	2.88	2.73	1.84	2.20	1.88	2.56	1.21
Pb	ND	ND	ND	1.52	2.95	1.67	2.51
As	46.99	51.93	40.18	10.86	16.85	14.59	13.29
Co	0.34	0.41	0.39	0.75	0.68	0.48	0.29
P	730.50	894.00	853.50	1971.80	2008.60	1822.20	537.50
Na	6385.00	5850.00	6670.00	3826.80	1712.80	1106.40	1137.50
Ca	14485.00	15080.00	15660.00	4761.00	7676.20	6658.20	20030.00

Mg	6695.00	6885.00	7480.00	6443.60	4648.60	3866.20	10045.00
K	17820.00	15930.00	15640.00	9733.40	3685.60	1812.80	5005.00

[0113] 그 결과, 상기 표 5에서 나타낸 바와 같이, 초음파 처리를 실시한 3분까지는 큰 차이는 없었으며 초음파를 5분간 처리한 실험군에서 두드러지게 우수한 비소 제거 효과를 확인할 수 있었다. 특히, 초음파를 5분간 처리한 실험군 대비 초음파를 15, 30분, 60분 처리한 실험군에서는 비소 처리 효과가 더욱 감소되는 것으로 나타나, 비소 처리 효율이 초음파 처리 시간에 의존적인 것이 아닌 것을 확인할 수 있었다. 상기와 같은 초음파 처리 조건은, 특정 수치를 경계로 비소 제거 효과가 급격한 변화가 있는바 임계치로서의 의의가 있다고 판단되었다.

[0115] <3-3> 톳에 적용되는 유기산 용액의 비율에 따른 톳의 미네랄 함량 변화

[0116] 톳과 1%(w/v) 아스코르브산 용액의 최적 비율을 확인하기 위하여, 톳에 적용되는 유기산 용액의 비율을 달리한 후 초음파를 5분간 처리하여 톳의 미네랄 함량의 변화를 분석하였다.

표 6

[0118] 1% 아스코르브산 상에서 비율별 초음파 처리에 따른 톳의 미네랄 함량

성분	톳과 아스코르브산 용액의 비율(w/v)				
	1:20	1:50	1:100	1:200	1:500
Fe	751.26	168.95	246.10	141.37	191.54
Cr	5.99	2.97	4.90	3.99	4.43
Cu	9.64	4.76	14.13	10.90	22.11
Mn	39.70	36.78	36.01	28.30	45.78
Ni	3.83	2.64	3.57	4.80	4.77
Zn	30.25	14.95	32.03	16.62	8.71
Cd	2.87	3.09	2.83	1.80	2.20
Pb	0.81	ND	0.14	0.03	1.52
As	53.75	44.90	54.63	35.48	10.86
Co	0.61	0.44	0.53	0.34	0.75
P	1035.50	714.00	918.50	574.50	1971.80
Na	6670.00	8800.00	4681.50	7905.00	3826.80
Ca	15745.00	17930.00	17350.00	15545.00	4761.00
Mg	7790.00	9240.00	7640.00	7650.00	6443.60
K	19075.00	24915.00	12570.00	21985.00	9733.40

[0120] 톳과 1%(w/v) 아스코르브산을 1:20, 1:50, 1:100, 1:200, 1:500의 비율로 초음파처리 5분을 했을 경우 1:500에서 가장 낮은 비소 함량을 가지고 있었으며 나머지 비율에서는 큰 제거효과는 없는 것으로 나타났다.

[0122] <실시예 4>

[0123] 열처리를 통한 비소 제거 효과

[0124] 상기 실시예 <2-3>의 처리과정을 거친 톳의 미네랄 함량 변화를 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

[0126] 40~80℃의 열처리시 톳의 미네랄 함량

성분	열처리 온도				
	40℃	50℃	60℃	70℃	80℃
Fe	520.62	334.89	256.38	184.22	152.60
Cr	3.79	2.55	1.97	1.94	1.99
Cu	9.20	6.00	5.26	4.49	3.87
Mn	67.44	52.98	50.33	46.17	47.73
Ni	6.72	4.70	4.27	3.47	3.60
Zn	13.96	7.60	7.63	12.23	4.53
Cd	2.57	1.64	1.33	1.15	0.88

Pb	0.56	0.35	0.21	0.22	0.16
As	48.18	25.50	19.41	13.42	11.50
Co	0.57	0.36	0.39	0.24	0.22
P	2212.80	1900.40	2214.40	2131.60	2189.80
Na	9588.40	11753.00	10957.60	12047.80	13077.00
Ca	8707.40	9342.80	9737.40	9780.40	10216.20
Mg	7173.40	8035.60	8318.60	8812.40	9377.20
K	24447.20	23985.40	26696.20	27022.80	26625.20

[0128] 그 결과 상기 표 7에서 나타낸 바와 같이, 열처리의 경우 40℃에서부터 80℃까지 처리한 경우 비소의 함량이 낮아지는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 톳을 물에 침지시킨 후 높은 온도에서 열처리하는 경우 비소 제거에 효과적인 것을 확인할 수 있었다.

[0130] <실시예 5>

[0131] EDTA · 2Na 용액을 통한 비소 제거 효과

[0132] 상기 실시예 <2-4>의 처리과정을 거친 톳의 미네랄 함량 변화를 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 8에 나타내었다.

표 8

[0134] 30℃에서 0.1M 또는 0.01M EDTA · 2Na 용액상에서의 톳의 미네랄 함량

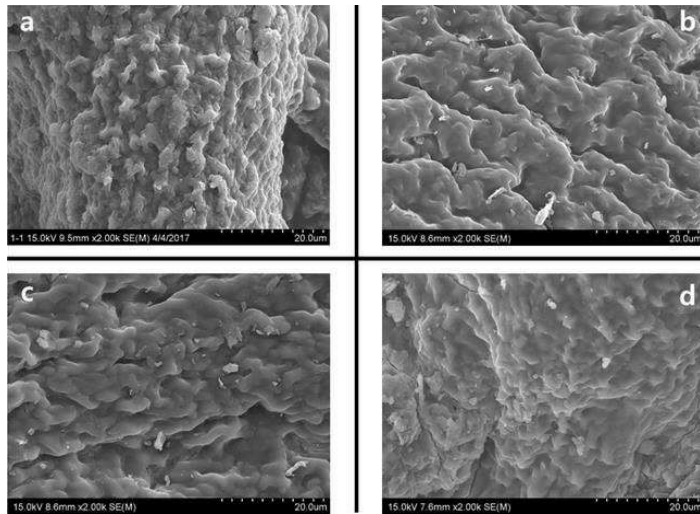
성분	처리 조건				
	0.01M EDTA · 2Na 1시간 침지	0.01M EDTA · 2Na 3시간 침지	0.01M EDTA · 2Na 6시간 침지	0.01M EDTA · 2Na 12시간 침지	0.1M EDTA · 2Na 12시간 침지
Fe	455.75	286.75	203.74	223.98	270.96
Cr	8.525	4.94	3.31	3.275	2.38
Cu	4.645	8.93	9.49	2.025	3.55
Mn	8.195	5.03	4.02	2.79	3.37
Ni	3.34	2.21	2.31	1.715	1.21
Zn	19.775	2.86	3.33	3.605	3.91
Cd	0.325	0.11	0.08	0.07	0.10
Pb	0.275	0.63	0.62	0.09	0.13
As	48.315	25.52	23.55	15.36	25.15
Co	0.55	0.43	0.37	0.225	0.20
P	983.5	2002.80	2101.80	688.5	1064.50
Na	22115	23655.60	23122.80	27760	57350.00
Ca	13140	6727.20	6521.20	14120	2622.50
Mg	8180	7146.80	7250.80	12725	1892.00
K	18680	15782.60	19509.20	31900	8210.00

[0136] 그 결과 상기 표 8에서 나타낸 바와 같이, 0.1M의 EDTA · 2Na 보다 0.01M EDTA · 2Na 용액에서 낮은 비소 함량을 확인할 수 있었고, EDTA · 2Na의 처리시에는 12시간이 가장 적합한 것으로 나타났다.

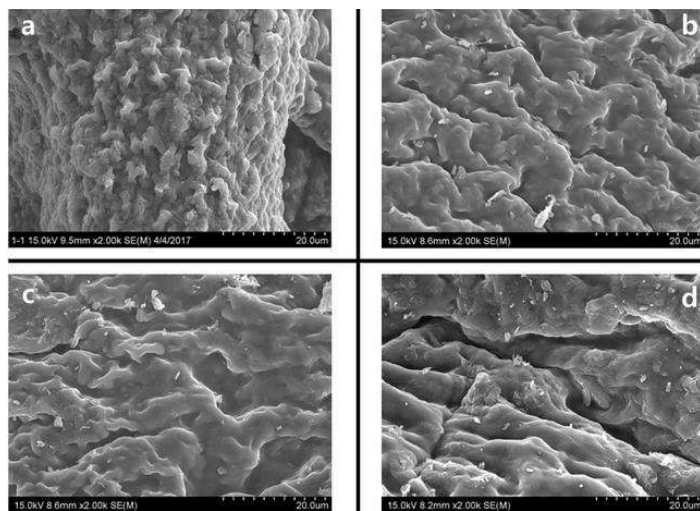
[0138] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

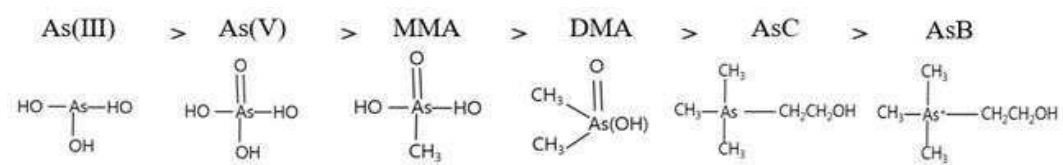
도면1



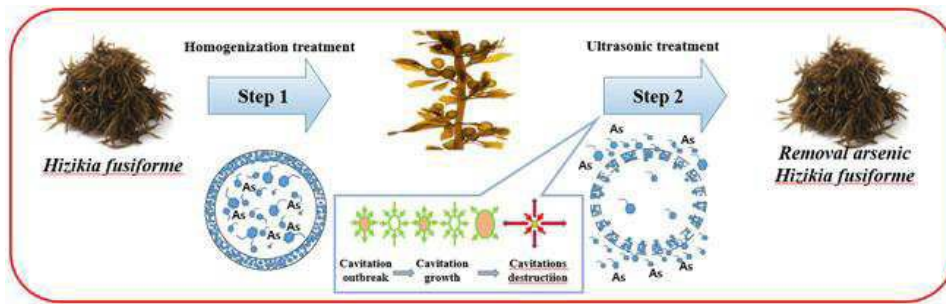
도면2



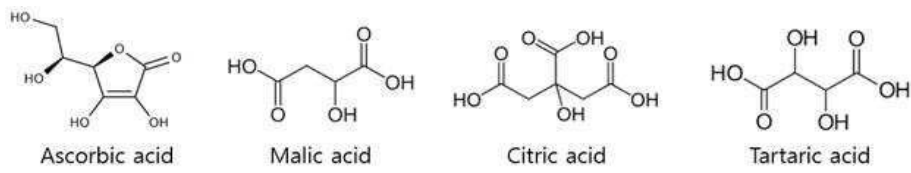
도면3



도면4



도면5



도면6

