

활성탄을 이용한 툷(*Sargassum fusiforme*) 자숙농축액 내 무기비소 저감 기술

강은혜 · 이가정 · 조미라 · 유홍식 · 손광태 · 윤민철*

국립수산과학원 식품위생가공과

Removal of Inorganic Arsenic from Steamed Hijiki *Sargassum fusiforme* Concentrate Using Activated Carbon

Eun Hye Kang, Ka Jeong Lee, Mi Ra Jo, Hongsik Yu, Kwang Tae Son and Minchul Yoon*

Food Safety and Processing Research Division, National Institute of Fisheries Science, Busan 46083, Korea

The edible sargasso seaweed hijiki *Sargassum fusiforme* is known to have high concentration of arsenic, which is a threat to human health, particularly due to inorganic arsenic. In this study, various methods were used to remove inorganic arsenic from steamed hijiki concentrate. The highest concentration of arsenate [As(V)] in both raw and processed hijiki during steamed hijiki manufacturing process was within the range of 8.213-14.356 mg/kg, and it is a potential source of inorganic arsenic, which can result in re-contamination and cause environmental pollution. The removal efficiencies of the various removal methods were within the range of 57.3-83.4%, and 19.0% reduction was achieved using activated carbon and alginate bead. Further, activated carbon showed the best adsorption effect of inorganic arsenic. Therefore, we suggest that activated carbon is a suitable efficient method for removing inorganic arsenic and has low operational costs in field applicability.

Keywords: Removing inorganic arsenic, Arsenate [As(V)], Hijiki, Activated carbon, Steamed hijiki concentrate

서 론

툷은 미역, 다시마 등과 같이 분류되는 갈조류이며, 우리나라의 남해안, 서해안, 제주도에 주로 서식한다. 툷은 주로 일본과 우리나라에서 식용으로 많이 이용되고 있으며 칼슘, 비타민, 섬유소 그리고 각종 미네랄이 풍부하여 최근 건강식품으로 각광 받고 있다. 하지만 툷에는 다른 해조류와 달리 무기비소가 다량 함유 되어있는 것으로 알려져 있으며, 특히 무기비소인 arsenite [As(III)]와 arsenate [As(V)]는 유기비소인 monomethylarsonic acid (MMA), dimethylarsinic acid (DMA), arsenocholine (AsC), arsenobetaine (AsB)보다 약 70-700배 독성이 강하여 섭취에 의한 인체 위해 우려가 높은 실정이다(Ryu et al., 2009). 이와 같은 이유로 툷을 활용한 1, 2차 가공식품 개발, 생리활성 물질 분리, 정제를 통한 건강기능성 식품 개발, 더 나아가 신약 개발 등을 위해서는 독성이 높은 무기비소의 효과적인 제거 과정이 필수적이다. 특히 1차 툷 가공식품 생산과정 중 자숙과정

에서 발생하는 고농도 수용성 무기비소가 포함된 자숙액은 마른 툷의 품질향상을 위해 재활용(재염색 등)되거나 생리활성 물질 개발 등 고차식품 개발을 위해 사용되고 있다(Ryu and Kim, 2006). 또한 툷 가공 공정에서 발생하는 고농도 무기비소를 포함한 폐수는 환경오염을 야기할 수 있음이 보고 되었다(Nickson et al., 1998; Berg et al., 2001; Joseph et al., 2015). 따라서 툷을 이용한 식품가공과정에서 발생하는 자숙농축액 내 고농도 무기비소에 의한 가공식품 재오염 및 무기비소가 제거되지 못한 폐수에 의한 환경오염 방지를 위한 무기비소의 제거 기술 연구가 필요한 실정이다. 최근까지 유해 중금속 제거하기 위한 연구들이 활발히 수행되고 있다. 그 중 침전법, 양이온 교환, 흡착, 역 삼투 등이 제시되었으나, 침전법은 처리효율이 낮고 슬러지의 폐기처리가 필요하다는 단점이 존재한다. 이온교환은 비교적 높은 비소 저감효과가 있지만 장비의 설치와 운영비용으로 인한 현장적용 가능성이 다른 제거공정에 비해 낮다(Choi et al., 2016; Kim et al., 2017; Nam et al., 2017). 흡

*Corresponding author: Tel: +82. 51. 720. 2641 Fax: +82. 51. 720. 2619

E-mail address: yoonmc@korea.kr



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

<https://doi.org/10.5657/KFAS.2021.0561>

Korean J Fish Aquat Sci 54(4), 561-567, August 2021

Received 29 June 2021; Revised 14 July 2021; Accepted 10 August 2021

저자 직위: 강은혜(연구원), 이가정(연구사), 조미라(연구관), 유홍식(연구관), 손광태(연구관), 윤민철(연구사)

착제를 이용한 무기비소 제거 공정이 가장 활발하게 사용되고 있으며, 사용되는 흡착제로는 슬래그(Oh et al., 2010), 슬러지(Lee et al., 2011), 가철(Masue et al., 2007), 활성탄(Chen et al., 2007; Yu et al., 2008; Lee et al., 2009; Shin et al., 2015), 활성 알루미늄(Mondal et al., 2006) 등이 있다. 이외에도 해사를 흡착제로 사용하거나 alginate bead를 이용하는 방법이 있다(Gupta et al., 2005; Yang et al., 2005; Chang et al., 2006; Park and Lee, 2017).

활성탄은 다른 흡착제에 비해 상대적으로 넓은 비표면적을 가지고 있어 여러 분야의 중금속 저감 기술에 적용되고 있다(Jimenez et al., 2012; Huang et al., 2015). 하지만 이와 같이 유해 중금속 제거를 위해 다양한 방법들이 제시되었으나 텃 가공공정과 같은 현장적용이 가능한 무기비소 저감 연구는 미미한 실정이다. 본 연구에서는 텃 가공공정 중 발생하는 자속농축액 내 무기비소를 제거하는 기술을 개발하기 위해 상대적으로 현장 적용이 용이하며 경제적인 흡착 기술(활성탄, 해사, 텃 분말, alginate bead)을 활용하여 무기 비소 저감 효율을 비교 분석하였다.

재료 및 방법

시료

가공공정 별 텃(Hijiki)의 무기비소함량을 비교하기 위해, 2018년도 전라남도 진도군, 완도군 및 신안군에서 채취된 원료 텃과 가공공장에서 가공된 텃을 분석하였다. 시료는 초순수로 세척한 후 탈수하였고, 동결건조기(FDU-2100; EYELA, Tokyo, Japan)로 건조한 후 분쇄하여 균질화시켰다. 시료준비에 사용된 초순수는 초순수 장치(Milli-Q Biocel; Millipore, Billerica, MA, USA)로 제조한 18 MΩcm수준으로 사용하였으며 실험에 사용된 기구 및 용기는 모두 1% (v/v) HNO₃ (suprapure grade; Merck, Darmstadt, Germany)로 세척하여 외부오염을 방지하였다.

무기비소 흡착제

무기비소 흡착제는 활성탄(activated charcoal powder, ACP; Sigma-Aldrich, St. Louis, Mo, USA), 해사(Sea sand; Junsei Chemical Co., Ltd., Tokyo, Japan), 텃 분말(steamed hijiki powder), alginate bead를 사용하였다. 텃 분말은 자속한 텃을 건조한 후 분쇄하여 사용하였으며, Alginate bead는 2% sodium alginate (w/v)를 0.1 M calcium chloride에 한 방울씩 떨어 뜨려 제조하여 사용하였다.

유효성검증

무기비소 분석에 대한 유효성 검증은 인증표준물질(certified reference materials, CRM) 7405-a (Hijiki; NMIJ/AIST, Tsukuba, Japan)을 이용하여 직선성, 검출한계(limit of detection, LOD), 정량한계(limit of quantitation, LOQ), 회수율, 정확성

그리고 정밀성을 확인하였다. LOD와 LOQ는 저농도(1 µg/kg) 표준 용액의 7회 반복 측정된 값을 이용해 계산하였다. 직선성은 공시료를 포함한 농도별 표준용액의 검량선을 통해 확인하였다. 회수율, 정확성(%C.V) 그리고 정밀성은(%bias) CRM을 7번 반복 분석한 결과로 계산하였다.

무기비소 저감실험

무기비소가 함유된 자속액은 텃 원초를 초순수로 세척한 후 121°C로 15분 동안 자속하여 제조하였다. 무기비소 저감실험을 위해 내경 20 mm, 높이 40 cm인 open column에 10 g, 20 g 씩 흡착제를 각각 충전하여 사용하였다. 충전된 column은 100 mL 초순수로 세척한 후, 자속액 5 mL을 loading하여 10분간 유지하였다. 결합되지 않은 분획물(unbounded fraction)은 100 mL 초순수로 세척, 정용한 후, membrane filter (polyvinylidene fluoride, PVDF; 0.45 µm)를 이용하여 여과하여 이를 무기비소 분석시료로 사용하였다.

비소 화학종 분석

비소 화학종 분석은 식품공전(MFDS, 2018)의 방법으로 동결건조 시료 약 1 g을 50 mL 원심분리관에 칭량하여 1% 질산과 메탄올을 1:1 (v:v)로 섞은 용액 20 mL를 넣고 시료와 용액이 혼합될 수 있도록 교반 후, 1시간동안 초음파처리를 실시하였다. 이를 원심분리(3,000 g, 10분)하여 상층액은 다른 원심분리관으로 옮겼다. 추출물은 추출 과정을 반복 후 상층액을 합쳐 membrane filter (PVDF, 0.45 µm)를 이용하여 여과하고, 0.2% 질산 25 mL를 이용하여 최종 희석하여 이를 분석시료로 사용하였다.

비소 화학종 분석은 표준물질 arsenocholine (AsC; Wako, Kyoto, Japan), arsenobetaine (AsB; Wako), monomethylarsonic acid (MMA; Millipore Sigma, St. Louis, MO, USA), dimethylarsinic acid (DMA; Millipore Sigma), arsenite [(As(III); SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ, USA) 그리고 arsenate [As(V); SPEX CertiPrep)를 이용하였으며, CAPCELL PAK C18MG (4.6 mm×250 mm×5 µm; Shiseido CO., Ltd., Tokyo, Japan)를 이용하여 분리하고, 액체크로마토그래피가 결합된 유도결합플라즈마 질량분석기(high-performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry, HPLC-ICP-MS)를 이용하여 개별 농도로 정량하였다.

통계분석

모든 분석 결과는 R 프로그램(<http://cran.r-project.org>, version 3.6.2) 환경에서 95% 신뢰수준으로 통계 분석하였다. 텃의 무기비소 함량의 유의적인 차이를 확인하기 위해, agricolae package를 이용하여 T-test와 One way ANOVA를 수행하였으며 사후검정은 Duncan's multiple range test를 수행하였다.

결과 및 고찰

무기비소 분석의 유효성 검증

분석 결과의 신뢰성 확인을 위해 유효성 검증을 수행하였다. LOD와 LOQ는 각각 0.074-0.155 µg/kg, 0.234-0.495 µg/kg로 나타났으며, 무기비소의 직선성은 0.999이상으로 나타났다(Table 1). 또한 CRM분석을 통한 회수율, 정확도 그리고 정밀도를 확인한 결과, 무기비소 As(V)에 대한 회수율은 96.9±2.7%이고, 정확도는 -3.1%, 정밀도(%C.V)은 2.8%로 나타났다(Table 2). CODEX Alimentarius Commission (2008)는 기준설정 지침에서 1 µg/kg, 10 µg/kg, 100 µg/kg 분석농도에 대한 회수율 허용기준을 각 40-120%, 60-115%, 80-110%로

권고하고 있다. 또한 CEC (2002)는 유효성 검증 지침(validation guidelines)에서 정확성의 허용기준을 1 µg/kg 미만, 1-10 µg/kg, 10 µg/kg 초과 농도에서 각 -50%~20%, -30%~0%, -20%~10%로 권고하고 있으며 US FDA (2001)는 정확성과 정밀성의 허용기준을 각 20% 미만, 15% 미만으로 권고하고 있다. 따라서 본 연구의 무기비소 분석은 이들 허용기준을 만족하며 분석결과는 높은 신뢰성을 갖는 것으로 사료된다.

지역별, 공정별 비소종 분석 결과

톳의 지역별, 공정별 비소종 분석 결과는 Table 3에 나타났다. 모든 원료 톳에서 무기비소인 As(V)와 As(III)의 함량은 유기비소인 MMA, DMA, AsB 그리고 AsC에 비해 상대적으로 높게 나타났으며 As(V)의 함량은 8.800-11.988 mg/kg, As(III)의 함량은 불검출-0.097 mg/kg으로 대부분의 무기비소는 As(V)인 것으로 나타났다. 이와 같은 톳의 높은 무기비소 함량은 이미 많은 연구에서 보고된바 있다(Narukwa et al., 2012).

지역별 원료 톳의 As(V)는 유사한 수준으로 나타났으나 신안 톳에서 11.988±0.114 mg/kg으로 유의적으로 높게 나타났다(P<0.05). 찌뚫 가공 공정 별 무기비소의 변화를 확인 해본 결과, 원료 톳과 가공된 톳의 As(V)는 유의한 변화가 나타나지 않거나 오히려 유의적으로 증가하는 결과를 나타냈다(P<0.05). 이와 같은 결과는, 찌뚫 가공을 위한 세척, 자숙(steaming), 그리고 건조과정은 무기비소의 함량변화 큰 영향을 주지 않는 것으로 사료된다. 일반적으로 톳 가공공정 중 고품질 제품을 제조하기 위해서는 5초 이하의 열탕처리나 자숙과정을 수행하며 이 과정을 통해 유효성분과 색도가 유지되는 것으로 보고되었다(Oh et al., 1999). 하지만 톳에 존재하는 비소는 물에 20-30분간 세

Table 1. Quality parameters of analytical methods for determination of arsenic species

Parameters	Arsenic species					
	As(V)	As(III)	MMA	DMA	AsB	AsC
Linearity (R ²)	0.9999	0.9998	0.9996	0.9998	0.9993	0.9999
LOD(µg/kg)	0.074	0.078	0.101	0.155	0.122	0.153
LOQ(µg/kg)	0.234	0.249	0.322	0.495	0.388	0.488

LOD (limit of detection)= 3.143×σ (σ standard deviation in the seven replicate determination of standard solution); LOQ (limit of quantitation)=10×σ (σ standard deviation in the seven replicate determination of standard solution). As(V), arsenate; As(III), arsenite; MMA, monomethylarsonic acid; DMA, dimethylarsinic acid; AsB, arsenobetaine; AsC, arsenocholine.

Table 2. Quality parameters of analytical methods for determination of inorganic arsenic [As(V)]

Analyte	Certified value (mg/kg)	Observed value (mg/kg)	Recovery (%)	Accuracy (%)	Precision (%)
CRM 7405-a As(V)	10.1±0.5	9.8±0.3	96.9±2.7	-3.1	2.8

Accuracy (%Bias)=[(Mean value for the seven replicate determinations-Certified concentrations)/Certified concentrations]×100.

Precision (%C.V)=(Standard deviation for the seven replicate determinations/Mean value for the seven replicate determinations)×100.

Table 3. Concentrations of arsenic species in hijiki by production area and processing step

Production area	Processing step	Arsenic species (mg/kg, fresh weight)					
		As(V)	As(III)	MMA	DMA	AsB	AsC
Jindo	Raw	9.357±0.110 ^B	0.034±0.003 ^{B*}	0.012±0.001 ^{B,*}	0.205±0.013 ^B	0.829±0.013 ^A	ND
	Processed	8.813±0.252 ^C	0.438±0.013 ^{a,*}	ND ^{a,*}	0.240±0.013 ^b	0.332±0.017 ^{a*}	ND
Wando	Raw	8.800±0.005 ^{C*}	ND ^{1C*}	0.008±0.004 ^B	0.099±0.006 ^{C,*}	0.796±0.058 ^A	ND
	Processed	14.356±0.085 ^{a*}	0.389±0.027 ^{a*}	ND ^a	0.434±0.023 ^{a,*}	0.340±0.004 ^a	ND
Shinan	Raw	11.988±0.114 ^A	0.097±0.003 ^A	0.030±0.001 ^{A,*}	0.279±0.006 ^A	0.820±0.005 ^{A,*}	ND
	Processed	9.728±0.416 ^b	0.352±0.053 ^a	0.001±0.002 ^{a,*}	0.358±0.041 ^a	0.293±0.002 ^{b,*}	ND

ND is below detection limit. As(V), arsenate; As(III), arsenite; MMA, monomethylarsonic acid; DMA, dimethylarsinic acid; AsB, arsenobetaine; AsC, arsenocholine; *, Significant difference between processing steps (P<0.05). The different letters (raw; capital letters, processed; small letters) in vertical column indicate significant difference (P<0.05).

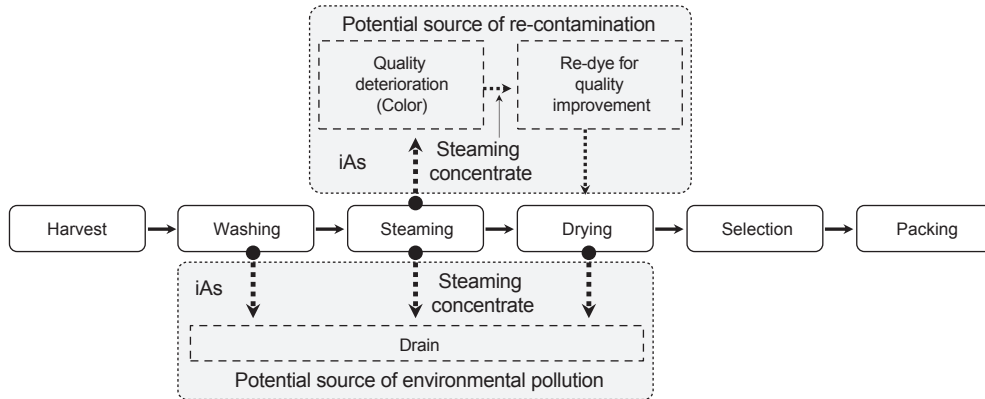


Fig 1. Potential source of re-contamination and environmental pollution of inorganic arsenic (iAs) during steamed hijiki *Sargassum fusiforme* manufacturing process.

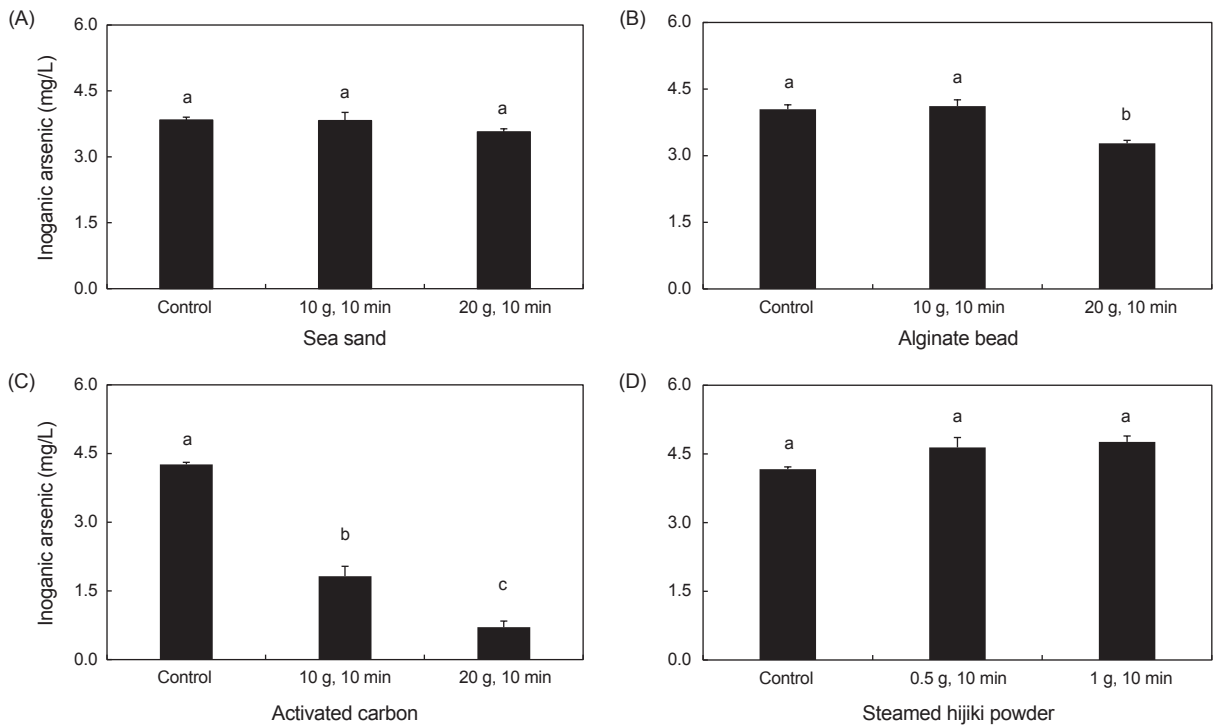


Fig 2. Removal effect of inorganic arsenic by absorbents. The different letters indicate significant difference ($P < 0.05$).

척과 침지를 했을 때 약 32-60%의 비소가 제거되는 것으로 알려져 있으며 세척과 침지하는 물의 온도가 높아짐에 따라 제거율은 증가하는 것으로 알려져 있다(Hanaoka et al., 2001). 따라서 찌뚫 가공과정 중 수행되는 세척, 자숙과정은 톳의 무기비소 저감에 충분한 효과가 없는 것으로 사료된다. 또한 세척, 자숙 과정에서 발생하는 제품의 색도저하를 개선하기 위해 수행되는 자숙액을 재활용한 염색과정은 톳의 무기비소 함량의 유지나 상승을 야기할 가능성이 있다(Fig. 1).

Hanaoka et al. (2001)에 따르면 해양생물의 비소화합물은 수용성과 지용성화합물로 분류되며 대부분은 유기비소 형태도 존재한다. 반면 톳에는 총 비소의 50% 이상이 무기비소 형태로 존재하며 무기비소의 95% 이상은 물에 의해 추출되는 것으로 알려져 있다. 즉 물을 이용한 세척과 침지과정을 통해 대부분 제거되는 것으로 알려져 있다(Narukawa et al., 2012). 따라서 찌뚫 가공을 위한 세척과 건조 과정에서 무기비소는 물에 용출되어 배출될 가능성이 매우 높으며 이렇게 고 농도로 농축된 무기비

Table 4. Maximum removal efficiency of inorganic arsenic by treatments

Treatments	Arsenic species	Initial Concentration (mg/L)	Final Concentration (mg/L)	Maximum Removal Efficiency (%)
Activated carbon	As(V)	4.259±0.048	0.708±0.131	83.4
Alginate Bead	As(V)	4.045±0.098	3.276±0.069	19.0
Sea Sand	As(V)	3.839±0.064	3.567±0.071	7.1
Steamed Hijiki Powder	As(V)	4.167±0.053	4.759±0.791	-14.2

As(V), arsenate.

소는 환경을 오염시킬 수 있는 잠재적인 요소로 작용할 수 있다 (Fig. 1). 특히 가공공장의 무기비소 오염수가 제염 없이 바다로 흘러 들어갈 경우, 주변 해조류를 재 오염시킬 가능성이 높다. 이와 같이, 톳 가공과정 중 발생하는 잠재적인 무기비소 오염 요소를 제거하기 위한 무기비소 제거 공정이 반드시 필요하다.

흡착제별 무기비소 저감효과

톳 가공공정과 같은 현장에 적용이 용이하며 경제적인 무기비소 저감기술을 개발하기 위해 다양한 흡착제를 이용하여 무기비소 저감효과를 확인하였다(Fig. 2).

일반적으로 해사의 다공질구조는 중금속을 흡착할 수 있으며 해사입경이 작을수록 표면적이 늘어나 흡착력이 증가한다. 이러한 특성을 활용하여 중금속을 제거하는 연구들이 진행되고 있으며, 해양오염퇴적물을 처리하기 위한 정화기술로써 천연 제올라이트와 해사를 활용하여 양이온인 카드뮴, 구리, 아연을 효과적으로 제거할 수 있음이 보고되었다(Kang et al., 2016). 하지만 본 연구에서 해사를 활용한 무기비소 제거실험을 통해 처리 양에 따른 무기비소의 유의한 제거효과는 나타나지 않았다. 비소화합물은 pH 의존적인 이온특성을 보이며, 그 중 As(III), As(V), DMA 및 MMA는 음이온을 띄며 반면 AsB (PKa 2.2)는 양이온 혹은 zwitter 이온으로 알려져 있다(Hirata et al., 2006). 따라서 해사는 음이온인 무기비소 제거에 효과적이지 않으며 제거효율을 높이기 위해서는 해사 표면에 철이나 망간 산화물을 코팅하여 제거효율을 증가시켜야 하며 이 과정에서 추가적인 비용일 발생할 것으로 사료된다.

알긴산은 수용액으로부터 중금속을 흡착하여 분리하는 기술에 널리 활용되고 있으며 α -L-gulononate와 α -D-mannuronate가 선형결합(1-4 결합)된 카르복실기를 가지고 있어 중금속과 쉽게 결합할 수 있는 구조를 가지고 있다(Choi and Choi, 2004). 본 연구에서 alginate bead를 활용한 무기비소 제거실험을 수행하였다. 그 결과, 사용된 alginate bead의 양에 따라 유의한 제거효과를 나타냈다(P<0.05). 하지만 초기 무기비소 농도는 4.045 ± 0.098 mg/L에서 처리 후 3.276 ± 0.069로 19.0%의 상대적으로 낮은 제거효율을 나타냈다(Table 4). Alginate bead 역시 해사와 마찬가지로 양이온 중금속과 흡착효율이 높으며, 음이온 무기비소를 효과적으로 제거하기 위해서는 산화물과 복합체를 구성하여 흡착효율을 증가시켜야 할 것으로 사료된다.

중금속 제거를 위해 해조류를 활용한 생물흡착 연구가 수행

되고 있으며 이는 해조류 표면의 음전하로 인하여 중금속의 선택적 제거가 가능하기 때문이다(Choi et al., 2005). 특히 갈조류는 생물흡착력이 뛰어난 것으로 알려져 있다(Kuyucak and Volesky, 1988). 본 연구에서는 자숙된 톳을 재활용한 무기비소 제거 실험을 수행하였다. 하지만 유의한 제거효과는 나타나지 않았다.

활성탄은 오염된 수질을 정화하기 위한 목적으로 널리 활용되고 있으며 높은 표면적과 많은 기공을 가지고 있으며 특히 산화물을 함유하고 있어서 이온교환이 용이하다(Nakagawa et al., 2004; Lee et al., 2005). 또한 여러 가지 금속이 처리된 활성탄을 개발하여 오염된 수 처리용 흡착제로 활용하는 연구가 활발하게 진행되고 있다(Reed et al., 2000; Vaughan and Reed, 2005). 이러한 활성탄을 활용한 무기비소 제거 실험 결과, 활성탄 처리 양에 의존적으로 높은 무기비소 제거효과를 나타냈다. 역시 처리 전 4.259 ± 0.048 mg/L에서 처리 후 0.708 ± 0.131 mg/L으로 83.4%의 높은 제거효율을 확인하였다(Table 4).

이상의 결과를 통해, 톳이 함유하고 있는 비소는 대부분 독성이 강한 무기비소 As(V)로 분석되었으며 톳 가공과정 중 발생하는 무기비소는 효과적으로 제거되지 못하는 실정인 것으로 나타났다. 이는 톳 가공제품의 교차오염 및 환경오염에 대한 잠재적인 요소 존재하며 이를 효과적으로 제거하기 위한 공정이 반드시 필요한 것으로 나타났다. 활성탄을 활용한 무기비소 제거 실험 결과, 활성탄 처리 양에 의존적으로 높은 무기비소 제거효과(83.4%)를 나타냈다. 이렇듯 활성탄은 효과적인 무기비소 정화 기술개발을 위한 높은 무기비소 흡착력뿐만 아니라 처리 후 유해물질이 발생하지 않는 환경친화적이라는 특징을 가지고 있으며 특히 타 기술에 비해 현장적용이 용이하며 경제적인다는 큰 장점을 가지고 있다. 따라서 본 연구결과는 톳을 이용한 식품가공과정에서 발생하는 고농도 무기비소에 의한 가공식품 재 오염 방지 및 미처리 폐수의 환경오염 방지를 위한 무기비소의 제거기술에 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

이 논문은 2021년도 국립수산과학원 수산과학연구사업(R2021060)의 지원으로 수행된 연구이며 연구비 지원에 감사드립니다.

References

- Berg M, Tran HC, Nguyen TC, Pham HV, Schertenleib R and Giger W. 2001. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in vietnam: a human health threat. *Environ Sci Technol* 35, 2621-2626. <https://doi.org/10.1021/es010027y>.
- CEC (The Commission of the European Communities). 2002. Commission decision of 12 august 2002 implementing council directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results (2002/657/EC). *Off J Eur Commun L221*, 8-36.
- CODEX Alimentarius Commision. 2008. Report of the twenty-ninth session of the codex committee on methods of analysis and sampling. Retrieved from <https://old.fssai.gov.in/Codexindia/PDF/TWENTY%20NINTH%20SESSION2008.pdf> on Mar 21, 2021.
- Chang YY, Kim KS, Song KH and Yang JK. 2006. Optimal conditions for As (III) removal by filtration system packed with different ratio of iron-coated sand and manganese-coated sand. *J Korean Soc Environ Eng* 28, 1186-1191.
- Chen W, Parette R, Zou J, Cannon FS and Dempsey BA. 2007. Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Res* 41, 1851-1858. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.052>.
- Choi IW, Kim SU, Seo DC, Kang BH, Sohn BK, Rim YS, Heo JS and Cho JS. 2005. Biosorption of heavy metals by biomass of seaweeds, *Laminaria* species, *Ecklonia stolonifera*, *Gelidium amansii* and *Undaria pinnatifida*. *Korean J Environ Agric* 24, 370-378. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2005.24.4.370>.
- Choi JM and Choi SD. 2004. Preconcentration and determination of trace copper (II) and lead (II) in aqueous solutions by adsorption on Ca-alginate bead. *J Korean Chem Soc* 48, 590-598. <https://doi.org/10.5012/jkcs.2004.48.6.590>.
- Choi SY, Park KU, Lee SJ, Choi DB, Park KU, Kim HJ and Kweon JH. 2016. Operating parameters in electrodialysis membrane processes for removal of arsenic in groundwater. *J Korean Soc Water Wastewater* 30, 449-457. <https://doi.org/10.11001/jksw.2016.30.4.449>.
- Gupta VK, Saini VK and Jain N. 2005. Adsorption of As (III) from aqueous solution by iron oxide-coated sand. *J Colloid Interface Sci* 288, 55-60. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.054>.
- Hanaoka K, Yosida K, Tamano M, Kuroiwa T, Kaise T and Maeda S. 2001. Arsenic in the prepared edible brown alga hijiki, *Hizikia Fusiforme*. *Appl Organomet Chem* 15, 561-565. <https://doi.org/10.1002/aoc.195>.
- Hirata S, Toshimitsu H and Aihara M. 2006. Determination of arsenic species in marine sample by HPLC-ICP-MS. *Anal Sci* 22, 39-43. <https://doi.org/10.2116/analsci.22.39>.
- Huang Y, Ma E and Zhao G. 2015. Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers. *Ind Crop Prod* 69, 447-455. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.002>.
- Jimenez V, Ramirez-Lucas A, Sanchez P, Valverde JL and Romero A. 2012. Improving hydrogen storage in modified carbon materials. *Int J Hydrogen Energy* 37, 4144-4160. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.106>.
- Joseph T, Dubey B and McBean EA. 2015. Human health risk assessment from arsenic exposures in bangladesh. *Sci Total Environ* 527-528, 552-560. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.053>.
- Kang K, Kim YK and Park SJ. 2016. Natural zeolite and sand capping treatment for interrupting the release of Cd, Cr, Cu, and Zn from marine contaminated sediment and stabilizing the heavy metals. *J Korean Soc Environ Eng* 38, 135-143. <https://doi.org/10.4491/KSEE.2016.38.3.135>.
- Kim DH, Choi YE, Park JS and Kang MS. 2017. Development and application of cation-exchange membranes including chelating resin for efficient heavy-metal ion removal. *J Memb* 27, 129-137. https://doi.org/10.14579/MEMBRANE_JOURNAL.2017.27.2.129.
- Kuyucak N and Volesky B. 1988. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. *Biotechnol Lett* 10, 137-142. <https://doi.org/10.1007/BF01024641>.
- Lee HY, Yang JS, Choi JY and Lee SM. 2009. Removal of As (III) and As (V) in aqueous phases by Fe and Mn oxides coated granular activated carbon. *J Korean Soc Environ Eng* 31, 619-626.
- Lee SB, Cui MC, Jang M, Moon DH, Cho YC and Kim JH. 2011. A study of kinetics and adsorption characteristics for removal of arsenate by using coal mine drainage sludge in aqueous phase. *J Environ Sci Int* 20, 241-249. <https://doi.org/10.5322/jes.2011.20.2.241>.
- Lee SW, Bae SK, Kwon JH, Na YS, An CD, Yoon YS and Song SK. 2005. Correlations between pore structure of activated carbon and adsorption characteristics of acetone vapor. *J Korean Soc Environ Engrs* 27, 620-625.
- Masue Y, Loepfert RH and Kramer TA. 2007. Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum: Iron hydroxides. *Environ Sci Technol* 41, 837-842. <https://doi.org/10.1021/es061160z>.
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). 2018. Food code. Retrieved from <http://www.foodsafetykorea.go.kr/portal/safefoodlife/food/foodRvlv/foodRvlv.do>.
- Mondal P, Majumder CB and Mohanty B. 2006. Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments. *J Hazard Mater* 137, 464-479. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.023>.
- Nakagawa K, Namba A, Mukai SR and Tamon H. 2004. Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. *Water Res* 38,

- 1791-1798. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.002>.
- Narukawa T, Hioki A and Chiba K. 2012. Aqueous extraction of water-soluble inorganic in marine algae for speciation analysis. *Anal Sci* 28, 773-779. <https://doi.org/10.2116/analsci.28.773>.
- Nam A, Park JA, Do T, Choi JW, Choi U, Kim KN, Yun ST and Lee S. 2017. Chromium (VI) removal from aqueous solution using acrylic ion exchange fiber. *J Korean Soc Environ Eng* 39, 112-117. <https://doi.org/10.4491/KSEE.2017.39.3.112>.
- Nickson R, McArthur J, Burgess W, Ahmed KM, Ravenscroft P and Rahmann M. 1998. Arsenic poisoning of bangladesh groundwater. *Nature* 395, 338. <https://doi.org/10.1038/26387>.
- Oh CT, Rhee SS, Igarashi T, Kon HJ, Lee WT and Park JB. 2010. Sorption characteristics of arsenic on furnace slag by adsorption isotherm and kinetic sorption experiments. *J Korean Geotech Soc* 26, 37-45.
- Oh MC, Jung CH, Oh CK, Song DJ and Kim SH. 1999. The study on the dried *Hizikia fusiform* production. *Cheju Nat'l Univ Res Insti Ind Tech Jour* 10, 18-22
- Park SM and Lee MH. 2017. Removal of copper and cadmium in acid mine drainage using ca-alginate beads as biosorbent. *Geosci J* 21, 373-383. <https://doi.org/10.1007/s12303-016-0050-9>.
- Reed BE, Vaughan RL and Jiang L. 2000. As (III), As (V), Hg, and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon. *J Environ Eng* 126, 869-873. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2000\)126:9\(869\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:9(869)).
- Ryu HS and Kim HS. 2006. Effect of *Zingiber officinale* and *Hizikia fusiforme* water extracts on no production in macrophage of mice. *Korean J Food and Nutr* 19, 327-331.
- Ryu KY, Shim SL, Hwang IM, Jung MS, Jun SN, Seo HY, Park JS, Kim HY, Om AS, Park KS and Kim KS. 2009. Arsenic speciation and risk assessment of Hijiki *Hizikia fusiforme* by HPLC-ICP-MS. *Korean J Food Sci and Technol* 41, 1-6.
- Shin WS, Na KR and Kim YK. 2015. Characteristics of stabilization and adsorption of heavy metal (As³⁺, Cr⁶⁺) by modified activated carbon. *J Navig Port Res* 39, 185-192. <https://doi.org/10.5394/KINPR.2015.39.3.185>.
- US FDA (U.S. Food and Drug Administration). 2001. Guidance for industry: bioanalytical method validation. Food and Drug Administration, Rockville, MD, U.S.A.
- Vaughan RL and Reed BE. 2005. Modeling As (V) removal by a iron oxide impregnated activated carbon using the surface complexation approach. *Water Res* 39, 1005-1014. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.034>.
- Yang JK, Chang YY, Lee SI, Choi HJ and Lee SM. 2005. Application of iron-coated sand on the treatment of toxic heavy metals. *Water Supply* 4, 335-341. <https://doi.org/10.2166/ws.2004.0124>.
- Yu MR, Yang JK and Chang YY. 2008. As (III) oxidation and phenol adsorption by the activated carbon impregnated with Mn oxide. *J Korean Soc Environ Eng* 30, 423-429.