제주 지하수의 바나듐 농축과 농축수를 이용한 기능성 녹차 음료 개발

정종우*, 공선영*, 주미현*, 김주혜*, 이호원*, 강창회**
*제주대학교 생명화학공학과
**제주대학교 화학과
e-mail:bareniung@hanmail.net

Vanadium Concentration of Jeju Groundwater and Development of Functional Green Tea Using the Concentrated Water

Jong-Woo Jeong*, Seon-Yeong Gong*, Mi-Hyeon Ju*, Joo-Hye Kim*,
Ho-Won Lee*, Chang-Hee Kang**

*Department of Chemical and Biological Engineering, Jeju national university

**Department of Chemistry, Jeju national university

요 약

미량의 바나듐을 함유하고 있는 제주도 지하수를 나노여과(nanofiltration) 공정을 이용하여 바나듐을 고농도로 농축하고, 그 농축수를 이용하여 기능성 녹차를 제조하였다. 원수와 4단, 6단 농축한 물의 바나듐 함량은 각각 10.4, 21.6 및 31.7ppb 이었다. 이 농축수들을 이용하여 녹차 제조를 한 결과 바나듐과 카테킨 함량이 감소함을 알 수 있었다. 녹차 추출 전후의 바나듐 함량 감소율은 여름녹차의 경우에는 36.3% - 40.8%, 가을녹차의 경우에는 22.4% - 41.4%이었다. 이는 녹차잎을 이용하여 녹차를 제조하는 과정에서 바나듐 성분이 녹찻잎으로 흡착된 것으로 보이며, 녹차의 카테킨 성분은 이온함량이 높은 물에서는 잘 용출되지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

1. 서론

지금까지의 기호성 중심에서 건강 및 기능성을 추구하는 방향으로 음료군 제품이 변화되고 있다. 기능성 음료 중 바나듐 수는 혈당강하 및 당뇨병 예방 효능 등 탁월한 효과가 있어 많은 사람들의 관심의 대상이 되고 있다. 또한 일본 동경의대의 Kitta 등은 임상연구 결과를 통하여 1일 1L 음용기준으로바나듐 36ppb를 음용하면 몸속의 혈당이 떨어지는효과가 있다는 연구결과를 발표 한 바 있다.

화산 암반수인 제주 천연 지하수는 지형적 특성상 내륙지방의 지하수 보다 바나듐 성분함량이 높다. 제주도는 이에 관심을 두어 제주 지하수의 바나듐 함유 관정에 대하여 조사를 한 바 있다. 이러한 제주 지하수의 특성을 이용한 바나듐 기능성 음료의 개발은 제주 물의 격을 높일 수 있는 역할을 할 것으로 기대 된다. 그러나 현재 일본에서 시판중인 바나듐 수의 바나듐 농도는 65~140ppb이지만 이에 많이 못 미치는 제주 지하수는 경쟁에서 뒤떨어 질

수밖에 없다.

한편, 녹차는 세계인들이 가장 즐겨 마시는 차로이미 그 다양한 효능이 입증되어 있다.

녹차의 떫은맛을 내는 카테킨은 콜레스테롤의 생성을 억제하고, 대변으로 체외 배출을 돕는다.

카테킨은 활성산소에 의한 세포파괴를 막는 항산화 효과도 뛰어나 항암효과에 유용한 연구결과도 밝혀지고 있다. 또한 녹차도 바나듐과 같이 당뇨병을 완화 시키는 효능을 가지고 있다. 본 실험은 이러한점에 주목하여 바나듐 녹차가 매우 큰 경쟁력을 가질 것으로 기대한다.

선행연구의 바나듐 기능성 녹차 음료 개발 연구결과, 바나듐 10ppb의 제주 지하수로 녹차를 우려낸후에도 바나듐 농도가 유지되었으며 가장 적합한 비율을 찾아 낼 수 있었다. 또한 바나듐뿐만이 아니라칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 나트륨(Na), 칼륨(K) 등의필수 미네랄 함량 증가로 기대치 이상의 성과를 얻었다.

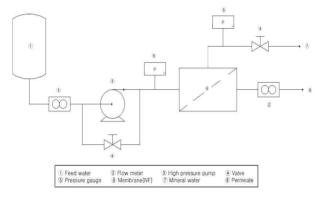
그러나 일본에 비해 적은 바나듐 함량으로 음료시

장에 내놓았을 때 일본의 바나듐 녹차에 비해 경쟁력이 떨어질 것으로 판단된다. 떠러서 본 연구에서는 서귀포 남원읍 한남리에 있는 삼다수 감귤공장취수원에서 나오는 지하수를 원수로 하여 나노여과 (nanofiltration)공정을 이용하여 제주지하수 중의 바나듐을 고농도로 농축하였으며, 이 농축수를 이용하여 기능성 녹차 음료를 개발하기 위한 기초자료를 제시하였다.

2. 연구 방법

2.1 실험 장치

Fig. 1은 실험을 실행하기 위하여 제작한 Lab 스케일의 나노막 농축장치(NF process)이다. 원수는 원수탱크로부터 펌프에 의해 막 모듈로 공급하였다. 각 밸브를 이용하여 모듈 양단의 압력을 조절하였으며, 양단의 압력 게이지를 설치하여 압력을 측정하였다. 유량은 원수 탱크와 투과수량에 각각 유량계를 설치하여 측정하였다.



[Fig.1] 나노막 농축 공정도

막은 국내 C사의 나권형(spiral-wound) 막 모듈 (NE2540-90)을 사용하였으며, 본 실험에 사용된 막의 제원을 Table 1에 나타내었다.

[Table 1] 본 연구에 사용된 막의 제원

Module type	NE2540-90			
Membrane type	Polyamide thin-film composite			
Effective area(m ²)	2.5			
pH range	3-10			
Maximum feed silt density index	5			
Free chroline tolerance	< 0.1			

2.2 실험 방법

2.2.1. 농축 실험

목표 농도를 설정하고, 이에 따라 농축실험을 진행 하였다.

회수율은 막의 수명과 효율을 고려하여 20%로 하였으며, 총 6번의 과정으로 6단 농축을 하였다.

회수율(Recovery ratio)은 공급수량에 대한 투과수 량의 비로 막 여과 공정에서 양적인 처리효율을 보여주는 지표로서 식 (1)과 같이 정의된다. 여기서 Qp은 투과수량이며, Qf는 공급되는 공급수량이다.

Recovery ratio (%) =
$$\frac{Q_p}{Q_f} \times 100$$
 (1)

2.2.2. 녹차 제조

녹차음료 제조방법은 서귀포시 안덕면 소재 J 농원으로부터 제공받은 수확시기별 녹차 잎(여름 및 가을)을 이용하여 바나듐 농축수 350ml에 수확시기별녹차 잎 2g을 넣어 60℃에서 30분 추출한 후250mesh의 표준체를 이용하여 녹차잎과 녹차추출물을 분리하였다. 분리된 녹차 추출물은 0.45μm syringe filter로 여과하고 유리병에 넣은 후 항온조(WB-11, Daihan Co., Japan)에서 95℃, 10분간 가열살균 후 20℃이하로 냉각하였다.

2.2.3. 분석 방법

나노막 농축장치(NF process)를 이용하여 얻은 농축수를 0.45 µm syringe filter로 여과시켜 무기물질분석 및 이화학 실험을 하였다. pH는 pH meter(Orion709A, USA)를 이용하여 측정하였으며, 전기전도도는 (815PDC, KOREA), 경도는 먹는 물시험법에 준하여 EDTA 적정법으로 측정하였다. 시료100ml(CaCO3 25 mg 이하로 함유되도록 시료에 물을 넣어 100ml로 한 것)를 삼각플라스크에 넣고 KCN, MgCl2 용액 1ml 및 암모니아 완충용액 2ml를 넣은 후 EBT용액(0.01M)으로 시료가 적자색으로부터 청색이 될 때까지 적정하여 0.01M EDTA용액의소비량(ml)을 a로 하여 경도를 계산하였다.

경도(mg/L) =
$$\frac{(a-1)}{$$
검수(mL) $\times 100$

무기물질 분석은 ICP/MS(Varian 820, Australia)를

이용하여 바나듐 함량을 분석하였다.

녹차음료의 항산화력 측정은 DPPH를 이용하였다. DPPH는 그 자체가 매우 안정한 free radical로서 517nm에서 특징적인 광흡수를 나타내는 진한 보라색 화합물로 radical 소거활성이 있는 산화제에 의해 정량적으로 탈색되므로 항산화활성을 쉽게 측정할수 있다. 0.2mM DPPH 용액 제조(7.9mg/100ml)4ml에 녹차시료 1ml를 넣어 30분간 방치 후 UV-Visible spectrophotometer (cary 100 Cone, Varian Co., Australia)를 이용하여 흡광도를 측정하였다.

소거율(%) =
$$\left\{1 - \frac{$$
 시료 흡광도}{ 대조구 흡광도} \right\} \times 100

녹차음료의 유용성분인 카테킨과 카페인 함량 분석은 HPLC(SPD-M20A, Shimadzu Co., Japan)로 분석하였으며, 표준물질은 methanol로 용해하고 $1^{\sim}200$ μ g/ml 농도로 희석하여 사용하였다.

3. 연구결과

3.1 농축 실험

나노막 농축장치(NF process)를 사용하여 남원 한남지역 원수를 대상으로 6단의 농축 실험을 실시하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 때 회수율은 20%로 하였다.

Table 2에 나타낸 바와 같이 단계별 농축 처리 후의 농축수는 수질기준을 모두 충분히 만족하였고, 바나듐의 함량이 각각 11.9(1단), 14.2(2단), 17.2(3단), 21.6(4단), 26.6(5단), 31.7(6단) ppb인 바나듐 농축수를 제조할 수있었다.

[Table 2] 이화학실험 및 무기물질 분석 결과

항목 2년	전기전도도	경도	V	Ca	Mg	K	SiO ₂	Cr	Al	
	(ms/m)	(mg/ℓ)	(ppb)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppb)	(ppb)	
먹는 물 수질기준	5.8 ~ 8.5	-	300	-	-	-	-	-	500	200
원 수	7.56	75.9	21.9	10.4	3.64	2.88	1.82	22.20	0.4	1.0
1단 농축	7.31	92.5	26.3	11.9	4.45	3.50	2.30	27.25	0.6	1.2
2단 농축	7.76	112.9	31.7	14.2	5.43	4.23	2.83	33.29	0.7	1.7
3단 농축	7.86	141.4	40.2	17.2	6.76	5.21	3.48	41.25	1.0	2.2
4단 농축	7.98	179.9	50.2	21.6	8.32	6.50	4.40	51.27	1.3	2.6
5단 농축	8.09	227.3	64.1	26.6	10.51	8.25	5.47	64.13	1.3	3.4
6단 농축	8.1	285.4	78.4	31.7	13.01	10.21	6.49	77.25	1.8	4.2

3.2 녹차 제조

3.2.1. 녹차음료의 이화학 분석 및 무기물질 분석

Table 2에 나타난 결과를 바탕으로 실험 초기에 목표 설정하였던 바나듐 함량이 10, 20, 30 ppb인 농축수와 거의 일치하는 원수(10.4 ppb), 4단 농축수(21.6 ppb), 6단 농축수(31.7 ppb)를 선정하여 여름과 가을 녹차를 이용하여 녹차 음료를 제조하였다.

Table 3과 Table 4에 나타낸 바와 같이 바나듐 농축수를 이용하여 녹차를 제조한 결과 녹차 제조 전에 비해 바나듐 함량이 감소하는 것을 알 수 있었다. 녹차 추출전후의 바나듐 함량 감소율은 여름녹차의 경우에는 36.3% - 40.8%, 가을녹차의 경우에는 22.4% - 41.4%이었다.

[Table 3] 이화학실험 및 무기물질 분석 결과

항목	녹차		전기전도도	V	Ca	Mg	K	Cr
84	국사	pH	(ms/m)	(ppb)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppb)
먹는 물 수질기준		5,8~ 8,5	-	-	-	-	-	500
원 수	여름	6,93	289,4	6.1	3,15	6,03	82,37	1.8
4단 농축	여름	7,01	334	13,8	4,58	9,21	84,60	2,1
6단 농축	여름	7,05	403	20,2	6,97	12,47	90,72	2.4
원 수	가을	6,43	303	6.1	3,36	8,96	77,88	2,0
4단 농축	가을	6,80	360	14,9	5,47	11,95	79,72	2,2
6단 농축	가을	7,01	412	24,6	8,60	15,72	88,30	2,3

[Table 4] 녹차음료의 바나듐 함량 분석표

	<u>농</u> 춨소 V	<u> 농</u> 축순 + 녹차					
' -		여름	녹차	가을 녹차			
	(ppb)	농도(ppb)	등도(ppb) 감소율(%)		감소율(%)		
원수	10,4	6,1	40,8	6,1	41,4		
4단	21,6	13,8	36,1	14,7	31		
6단	31,7	20,2	36,3	24,6	22,4		

3.2.2. 녹차음료의 항산화력

DPPH 분석 결과는 Fig 2와 Fig 3에 나타낸 바와 같다.

V, Ca, Mg등 이온 함량이 높은 물을 사용하여 녹 차를 제조하면 radical 소거율이 감소하는 결과를 보 였다.

3.2.3. 녹차음료의 유용 성분 분석

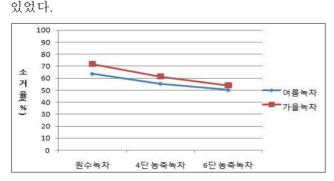
1) 카테킨 및 카페인 함량

차의 기능성은 대부분 차엽 중의 카테킨류에 기인한다. 이들의 다양한 생리적 기능으로는 항산화작용,

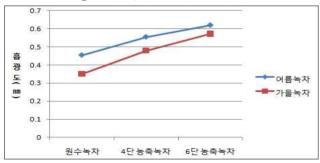
노화억제작용 등이 보고되어 있다.

중요한 카테킨 성분은 (+)-catechin(C), (-)-epicatechin(EC), (-)-epicatechin gallate(ECg), (-)-epi gallocatechin gallate(EGC), (-)-epi gallocatechin gallate(EGC), (-)-epi gallocatechin gallate(EGCg), (-)-gallocatechin(GC), (-)-catechin gallate(Cg)이다.

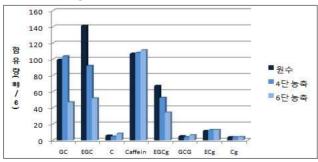
여름녹차와 가을 녹차의 카테킨 및 카페인 함유량의 결과를 Fig 4와 Fig 5에 나타내었다. 이 중에 Epi 형태의 카테킨인 EGCg, EGC는 이온 함량이 높은 녹차일수록 카테킨 함량이 감소하는 경향을 보였고, non-Epi 형태의 카테킨인 C, Cg, GCg, GC는 이온함량이 높은 녹차일수록 증가하는 경향을 보였다. 카페인은 각성 및 이뇨작용 등에 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 카페인 성분은 이온함량이 높아지더라도 카페인 함량에는 큰 변화가 없는 것을 알 수



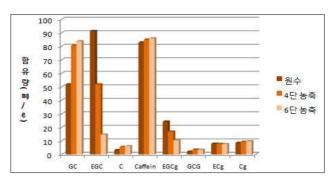
[Fig 2] 여름,가을 녹차별 소거율(%)



[Fig 3] 여름, 가을 녹차별 흡광도(nm)



[Fig 4] 여름녹차의 카테킨 및 카페인 함유량(mg/L)



[Fig 5] 가을녹차의 카테킨 및 카페인 함유량(mg/L)

4. 결론

나노막 농축장치(NF process)를 사용하여 6단 농축을 한 결과 바나듐 함량은 1단 농축수 11.9 ppb, 2단 농축수 14.2 ppb, 3단 농축수 17.2 ppb, 4단 농축수 21.6 ppb, 5단 농축수 26.6 ppb, 6단 농축수 31.7 ppb인 농축수를 제조할 수 있었다.

이 중 원수(10.4 ppb), 4단 농축수(21.6 ppb), 6단 농축수(31.7 ppb)를 이용하여 녹차를 제조 한 결과 바나듐과 카테킨 함량이 감소함을 알 수 있었다. 녹차 추출 전후의 바나듐 함량 감소율은 여름녹차의 경우에는 36.3% - 40.8%, 가을녹차의 경우에는 22.4% - 41.4%이었다.

이는 녹찻잎을 이용하여 녹차를 제조하는 과정에서 바나듐 성분이 녹찻잎으로 흡착된 것으로 보이며, 녹차의 카테킨 성분은 이온함량이 높은 물에서는 잘 용출되지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- [1] 이호원, "제주 지하수의 기능성미네랄 농축 및 농축수의 활용 연구", 환경부지정 제주지역 환경기술 개발센터, 2008.03.28
- [2] 이호원, "제주 지하수의 기능성미네랄 농축수의 상품화 연구", 환경부지정 제주지역 환경기술개 발센터, 2009.03.05
- [3] 문수형, "막 분리 공정을 이용한 기능성 미네랄수 의 제조에 관한 연구", 제주대학교 석사학위, 2008.02
- [4] 양정환, "침출수의 수질특성에 따른 녹차의 이화학 적 성상에 관한 연구", 제주대학교 석사학위, 2010.02
 - ※ 본 과제(결과물)는 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 광역경제 권 선도산업 인재양성사업의 연구결과입니다.