

소금의 종류별 무기질 및 중금속 함량

박정욱 · 김선재 · 김설희 · 김보희 · 강성국 · 남상호* · 정순택
목포대학교 식품공학과 및 식품산업기술연구센터, *목포대학교 화학과

Determination of Mineral and Heavy Metal Contents of Various Salts

Jeong-Wook Park, Seon-Jae Kim, Sul-Hee Kim, Bo-Hee Kim, Seong-Gook Kang,
Sang-Ho Nam* and Soon-Teck Jung

Department of Food Engineering and Food Industrial Technology Research Center,

*Department of Chemistry, Mokpo National University

Abstract

This study was carried out to investigate the contents of minerals and heavy metals in the sea salts of Korean products and imported products. NaCl was major component, which ranged from 80.31~89.84% for Korean products and from 91.59~97.66% for imported products. Minerals and heavy metals of Korean products and imported products were analyzed with ICP-AES and AAS, respectively. Mineral contents of K and Mg in Korean products were relatively higher than those in imported ones, but no significant differences were found for heavy metals between them.

Key words : sea salt, mineral content, heavy metal content

서 론

소금은 인간과 모든 생명체의 생존에 필수적인 무기물 소재로서 짠맛을 내는 조미료와 방부력을 갖는 보존료로서 뿐만 아니라, 생체내의 신경이나 근육 흥분성을 유지하고 신진대사를 왕성하게 하며 체액과 세포의 삼투압을 일정하게 조절하고 산과 알카리의 균형을 이루게 하여 정상적인 생리기능을 유지하는 생체조절 물질로서도 중요하다^(1,4). 또한 소금은 염화나트륨이 주성분이지만 CaSO_4 , MgSO_4 , MgCl_2 , KCl 등의 많은 무기물이 혼입되어 있어 이러한 무기질 중 K, Mg 및 Ca 등은 혈압을 낮추는 효과가 있다고 알려져 있다^(1,4). Ca과 Mg을 많이 함유하고 있는 경수(硬水)를 섭취하는 지역 주민들이 연수(軟水)를 마시는 지역주민보다 고혈압 및 순환계질환으로 인한 사망률이 낮다는 보고⁽⁵⁾와 혈압의 항상성 유지를 위한 Ca과 Mg 대사의 중요성이 보고된 바 있다^(6,8). 식용의 소금은 KS 규격에 따르면 천일염과 정제염으로 구분되고 정제염

은 다시 기계적으로 대량생산되는 기계염과 가열공정을 거친 가공염(구운소금, 볶은소금, 생금, 죽염)으로 구분되며, 암염이나 지하에서 농축된 15~18%의 고농도 함염수에서 제조된 수입소금들은 이들의 성분과 성질 및 기능성에 차이가 있다⁽¹⁾. 그러나 소금중의 무기물에 대한 편견의 논란과 정제기술의 개발에 따른 NaCl 위주의 기계염이 대량생산되고 있으며 더욱이 외국의 천일염, 암염 등의 수입소금이 유입되고 있다. 또한 소금 수입자유화에 따라 염 관리법이 개정되어 이온교환막식 기계제법에 의한 기계염 제조업과 부산물염 제조업, 염가공업 등의 허가, 신고제가 폐지되어 수입염을 이용한 신규 진입이 자유롭게 허용됨으로써 천일염 생산을 생업으로 하던 국내 염업 종사자들에게 큰 위협이 되고 있다. 천일염의 수입개방으로 외래산 소금이 국내에 반입되고 있지만 국내산 천일염에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내산 소금과 수입산 소금의 무기질 및 중금속함량을 측정, 품질적 측면에서 조사하였다.

재료 및 방법

재료

소금시료로는 국내의 전라남도 서남해안에서 생산된

Corresponding author : Soon-Teck Jung, Department of Food Engineering, Mokpo National University, 61 Dorim-ri, Chonggye-myon, Muan-gun, Chonnam, 534-729, Korea
Tel : 82-61-450-2421
Fax : 82-61-454-1521
E-mail : stjung@chungkye.mokpo.ac.kr

천일염과 파키스탄, 태국 그리고 오스트레일리아에서 수입된 천일염을 사용하였다. 국내산 천일염은 1999년 7월에 생산된 전남 신안군의 하의염전, 도초염전, 임자염전, 신의염전 그리고 영광군의 염산염전(백색, 황색), 군유염전, 대신염전에서 생산되는 소금 등 8종을 포함한 총 11종을 구입하였다. 각 소금에 대해서는 80°C에서 5시간 건조시킨 후 시료로 사용하였다.

소금 종류별 성분분석

여러종류의 소금에 대하여 식품공전⁹⁾에 따라 염화나트륨, 불용성분, 황산이온, 수분함량을 측정하였다.

염화나트륨은 각각의 소금 1g에 500 mL의 증류수로 용해하고 그 중 10 mL를 취하여 크롬산칼륨 시약 2-3방울을 가한 후 0.02 N 질산은 용액으로 적정하여 아래의 계산식에 따라 계산하여 식염함량으로 표시하였다.

$$\text{식염}(\%) = b/a \times 5.85(\text{w/w}\%)$$

a: 검체채취량(g)

b: 적정에 소비된 0.02 N 질산은 용액(mL)

f: 0.02 N 질산은 용액의 역가

불용성분은 시료 10 g을 칭량하여 비이커에 넣고 약 200 mL의 증류수에 용해시켜 미리 105°C에서 건조하여 항량을 구한 유리여과기에 여과하고 이 액에서 염소이온이 나오지 않을 때까지 물로 충분히 세척하였다. 유리여과기는 105°C에서 건조한 후 항량을 구하여 정량하였다.

황산이온은 불용성분의 시료용액 25 mL를 비이커에 넣고 50 mL가 되도록 염산화석액(HCl: water = 1:1 v/v)을 가하여 산성화하였다. 이 액을 100°C로 열탕처리하면서 5% 염화바륨용액을 서서히 가하고 2시간 가 열하였다. 이어 정량용 거름종이에 여과하고 잔류물은 염소반응이 일어나지 않을 때까지 충분히 씻고 잔류물을 여과지와 함께 건조하였다. 이를 도가니에 넣고 회화하고 냉각한 후 증량을 달아 아래식에 따라 황산이온을 계산하였다.

$$\text{황산이온}(\%) = \frac{\text{잔류물의 무게}(g) \times 0.4115}{\text{시료의 무게}(g)} \times 100$$

수분함량의 측정은 105°C 상압건조법에 따라 측정하였다.

소금 종류별 무기질 및 중금속 함량측정

소금의 무기질 및 중금속 함량의 측정은 국내산 및 수입산 소금 11종을 건조하여 수분을 제거한 후 각각 일정량을 취하여 탈이온수로 적절히 희석하여 무기질 함량을 측정하였다. 각 소금 1.0 g을 1.0% 질산용액에 녹여 가열판에서 3시간 가열시킨 후 Na 측정용 소금은 1,200배 희석, 다른 무기질의 측정용 소금은 600배 희석하여 시료로 사용하였다. 무기질 함량의 측정을 위하여¹¹⁾ 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광계(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer; Spectroflame EOP ICP-AES, Germany)를 이용하여 무기질함량을 측정하였다.

중금속함량의 측정은 원자흡광광도계(Atomic Absorption Spectrometer; Varian spectra AA-220-FS, Australia)를 이용하여 Pb, Cd, Hg 등을 분석하였다. As는 VGA-76(Vapor Generation Accessory)를 사용하여 측정하였고 환원제로 0.6% sodium borohydride: sodium hydroxide(7:3)를 사용하여 함량을 측정하였다.

결과 및 고찰

소금 종류별 성분

총 11종 소금의 식염함량, 불용성분함량, 황산이온 함량, 수분함량 등 4가지 항목을 검사한 결과는 Table 1에 나타났다. 소금의 식염함량은 국내산 천일염의 경우 80.31~89.84% 범위로 나타났으며, 수입산 천일염은 식염함량이 91.59~97.66%로 높게 나타났다. 이는 국내산 천일염에 비해 수입산 천일염의 수분함량이 낮게 나타난 것과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각되었다. 소금 중의 불용성분은 국내산 천일염이 0.01~1.24%,

Table 1. Chemical characteristic of various salts

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
NaCl(%)	88.33	86.81	89.33	89.84	80.82	80.80	80.31	81.68	91.59	93.13	97.66
Insoluble Solid(%)	1.13	0.75	0.64	0.91	0.01	0.21	1.15	1.24	0.06	0.89	0.06
SO ₄ Ion(%)	0.29	0.25	0.31	0.27	0.55	0.39	0.27	0.21	0.24	0.18	0.31
Moisture(%)	12.43	12.96	10.58	10.11	16.31	15.83	14.33	13.42	4.96	5.07	1.04

Chemical compositions of various salts analyzed as described in Materials and Methods. A: Shinan-hai, B: Shinan-docho, C: Shinan-imza, D: Shinan-shini, E: Youngkwang-yeumsan(white), F: Youngkwang- yeumsan(yellow), G: Youngkwang-gunyn, H: Youngkwang-daeshin, I: Thai-land, J: Pakistan, K: Australia.

Table 2. Mineral contents of various salts

(Unit: ppm)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
P	71	77	31	21	40	47	49	48	84	99	100
S	10,790	10,420	8,500	7,680	8,790	16,740	11,630	8,450	1,630	5,890	440
Mn	-	-	1.8	-	-	-	2.4	3.4	6.0	-	-
Cu	14	15	2.4	-	3.8	5.2	5.5	5.5	20	20	22
Ge	18.6	20.55	27.9	20.6	32.0	57.0	70.0	73.0	24.1	30.1	27.0
Ca	1,783	1,650	1,963	1,651	676	3,144	2,185	1,863	1,083	3,175	409
K	106	100	74	86	99	141	124	89	18	27	14
Mg	12,360	12,130	11,530	10,950	12,320	12,650	12,470	11,500	1,200	2,780	120
Na(×100)	3,037	3,029	3,072	3,218	2,993	2,844	2,960	3,146	3,384	3,388	3,850

Mineral contents of various salts analyzed as described in Materials and Methods. A, Shinan-hai; B, Shinan-docho; C, Shinan-imza; D, Shinan-shini; E, Youngkwang-yeumsan(white); F, Youngkwang-yeumsan(yellow); G, Youngkwang-gunyn; H, Youngkwang-daeshin; I, Thai-land; J, Pakistan; K, Australia.

-.: no detected.

Table 3. Heavy metal contents of various salts

(Unit: ppm)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Pb	0.99	1.19	1.36	0.39	0.83	1.30	1.06	1.22	1.14	1.17	0.64
Cd	0.14	0.09	0.05	0.09	0.06	0.14	0.22	0.31	0.11	-	0.17
As	0.01	0.05	0.04	-	0.12	0.04	0.05	0.01	0.17	-	0.78
Hg	-	-	0.02	0.02	-	0.01	-	-	-	-	-

Heavy metal contents of various salts analyzed as described in Materials and Methods. A, Shinan-hai; B, Shinan-docho; C, Shinan-imza; D, Shinan-shini; E, Youngkwang-yeumsan(white); F, Youngkwang-yeumsan(yellow); G, Youngkwang-gunyn; H, Youngkwang-daeshin; I, Thai-land; J, Pakistan; K, Australia.

-.: no detected.

수입산 천일염이 0.06~0.89%를 나타내었고, 국내산 천일염의 황산이온함량은 0.21~0.55%, 수입산 천일염은 0.18~0.31%를 나타냈다. 소금에 존재하는 불용성분의 경우 국내산으로는 영광 염산염전의 백색소금이 0.01%로 가장 낮았고, 신안 하의염전의 소금이 1.13%로 높게 나타났다. 황산이온의 함량은 국내산 영광 염산염전의 백색소금에서 상대적으로 높게 검출되었다. 그 외 소금의 황산이온 함량은 비슷한 수준을 나타냈다. 그리고 수입산으로는 파키스탄 소금이 0.18%로 가장 낮게 검출됨을 알 수 있었다.

소금의 종류별 무기질함량

총 11종의 소금에 존재하는 무기질함량을 ICP-AES를 이용하여 무기질함량을 측정된 결과는 Table 2와 같이 나타났다. 소금의 P 함량은 국내산 천일염이 21~77 ppm, 수입산 천일염이 84~100 ppm으로 수입산 천일염이 더 높게 나타났다. S 함량은 국내산 천일염이 8,450~16,740 ppm, 수입산 천일염이 440~5,890 ppm으로 국내산 천일염이 수입산 천일염에 비해 약 3~20배 이상 높게 나타났다. Mn 함량은 국내산 천일염과 수입산 천일염 모두 극미량의 수준을 나타냈다. Cu는 수입산이 20~22 ppm으로 국내산의 불검출~15 ppm보다 약간 높게 나타났다. 그리고 Ge는 국내산이 18.6~73.0

ppm으로 나타나 수입산의 24.1~30.1 ppm보다 대체적으로 높게 검출됨을 알 수 있었다. Ca 함량은 국내산 천일염이 676~3,144 ppm, 수입산 천일염이 409~3,175 ppm으로 비슷한 수준을 나타냈다. K 함량은 국내산 천일염이 74~141 ppm, 수입산 천일염이 14~27 ppm으로 국내산이 수입산에 비해 약 5배 정도 높게 존재하였다. Mg 함량은 국내산 천일염이 10,950~12,650 ppm, 수입산 천일염 보다 4~90배 정도 높게 나타났다. Na 함량은 국내산 천일염이 284,400~321,800 ppm, 수입산이 338,400~385,000 ppm으로 나타나 수입산 소금이 상대적으로 높게 검출되었다. 무기질 중 Na, K, Ca, Mg 그리고 P 등은 양적으로 미미하나 이들 극미량의 무기질은 에너지, 성장, 체조직의 유지에 기여하며, 신체 활동을 조절해주는 등의 중요한 역할을 한다. 국내산 천일염 중 수입산에 비해 상대적으로 높게 함유된 무기질은 K 그리고 Mg인 것으로 나타났으며 국내산과 수입산에 비슷한 수준으로 존재하는 것은 Ca인 것으로 나타났다.

소금의 종류별 중금속함량

각각의 소금에 함유되어 있는 중금속함량을 측정된 결과는 Table 3에 나타내었다. Pb 함량은 국내산 천일염이 0.39~1.30 ppm, 수입산 천일염이 0.64~1.14 ppm

을, Cd 함량은 국내산 천일염이 0.05~0.31 ppm, 수입산 천일염이 극미량~0.17 ppm을, As 함량은 국내산이 0.01~0.12 ppm, 수입산이 0.17~0.78 ppm을 나타내었고, Hg의 경우는 국내산 및 수입산 천일염 모두 극미량의 함량을 나타냈다.

소금에 함유된 중금속함량은 소금을 첨가하여 제조하는 김치, 장류, 절임 등 2차 가공식품에도 영향을 주어 국민보건상 위해를 미칠 수 있다. 우리나라는 식품공정⁽⁹⁾상 가공소금에 대한 중금속 기준은 납, 카드뮴, 비소, 수은의 함량을 정해 놓고 있지만 급속화되고 있는 환경의 오염으로 공장폐수 및 생활하수 등 오염원이 바다로 흘러 들어가 대부분의 소금의 제조 원천인 바다물의 오염이 가속되어 천일염 및 기타 소금제품들의 안전에 위협을 주고 있다. 이들 중금속 함량은 소금의 불용분 함량과 큰 유의성을 보이지 않았다. 모든 소금에서 전반적으로 가공소금의 식품공전상 기준이 Pb 2.0 ppm 이하, Cd 0.5 ppm 이하, As 0.5 ppm 이하, Hg 0.1 ppm 이하인 점으로 미루어 보아 본 연구에서 사용된 소금에서는 모두 기준치 이하인 것으로 판단되지만 소금의 품질관리에 있어 환경오염등에 따른 중금속 함량의 증가를 간과해서는 안될 것으로 생각된다.

요 약

총 11종 소금의 식염함량은 국내산 천일염의 경우 80.31~89.84%, 수입산 천일염은 91.59~97.66%로 나타났다. 불용성분은 국내산 천일염이 0.01~1.24%, 수입산 천일염이 0.06~0.89%를 나타냈고, 황산이온함량은 0.21~0.55%, 수입산 천일염은 0.18~0.31%로 나타났다. 국내산 천일염 중 수입산에 비해 상대적으로 높게 함유된 무기질은 K 그리고 Mg이었으며 국내산과 수입산에 비슷한 수준으로 존재하는 것은 Ca이었다. Mn은 극미량 검출되었고, Cu는 수입산에서 상대적으로 높게 검출되었으며 Ge은 국내산에서 대체적으로 높게 나타났다. 국내산 및 수입산 천일염의 중금속(Pb, Cd, As

그리고 Hg)함량은 식품위생법 규정의 기준치 이하로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 대한염업조합 및 한국과학재단 지정 목포대학교 식품산업기술연구센터(RRC-FRC)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Ha, J.O. and Park, K.Y. Comparison of mineral contents and external structure of various salts. *Korean J. Food Sci. Nutr.* 27: 413-418 (1998)
2. Park, M.W. and Park, Y.K. Changes of physicochemical and sensory characteristics of Oiji(Korean pickled cucumbers) prepared with different salts. *Korean J. Food Sic. Nutr.* 27: 417-424 (1998)
3. Shin, M.S. and Rhee, H.I. The properties of salts and their effects on salted vegetables. *Korean Home Econ. Assoc.* 21: 55-63 (1983)
4. Maurice, E.S. and Vernon, R.Y. Nutrition and diet in hypertension in "modern nutrition in health and disease" 7th ed. Lea & Febiger, Philadelphia. II 1272 (1988)
5. Schroeder, H.A. Relation between mortality from cardiovascular disease and treated water supplies. *J. Am. Med. Assoc.* 172: 1902-1906 (1960)
6. Joffres, M.R., Reed, D.M. and Yano, K. Relationship of magnesium intake and other dietary factor to blood pressure; the Honolulu heart study. *J. Nutr.* 116: 1896-1901 (1986)
7. Itokawa, Y., Tanaka, C. and Fujiwara, M. Changes in body temperature and blood pressure in rats with calcium and magnesium deficiencies. *J. Appl. Physiol.* 37: 835-840 (1974)
8. Ackley, S., Barret-Conner, E. and Saurez, L. Daily products calcium supplementation of women. *Am. J. Clinic. Nutr.* 42: 12-16 (1985)
9. The ministry of health and welfare: Food standard code. Seoul, Korea (1995)

(2000년 8월 23일 접수)