

연구노트

연령에 따른 천일염의 성분함량

신태선* · 박춘규¹ · 이성훈² · 한경호²

여수대학교 식품영양학전공, ¹여수대학교 식품공학전공, ²여수대학교 양식생물학전공

Effects of Age on Chemical Composition in Sun-Dried Salts

Tai-Sun Shin*, Choon-Kyu Park¹, Sung-Hun Lee², and Kyeong-Ho, Han²

Department of Food Science and Nutrition, Yosu National University

¹Department of Food Science and Technology, Yosu National University

²Department of Aquaculture, Yosu National University

Chemical composition, and mineral and heavy metal contents of Yeomsan and Baekso sun-dried salts (1-5-year-old) were determined. Moisture contents (Yeomsan, 6.07-17.02%; Baekso, 4.29-16.15%) and pH (Yeomsan, 5.92-6.31; Baekso, 5.52-6.23) decreased as age of salts increased, while NaCl contents (Yeomsan, 80.35-92.74%; Baekso, 81.06-94.58%) increased with increasing storage period of salts. Older salts had lower content of water-insoluble matters. Nitrate content was not affected by aging of salts, whereas nitrite content was lower in older salts. Sulfate content of sun-dried salt decreased with aging of salt. Average concentrations (ppm wet weight) of major minerals in Yeomsan and Baekso sun-dried salts were: Mg, 1002-13119; K, 1062-3411; Ca, 1503-3437; Li, 25-101; Ge, 8.35-0.21; Si, 43.99-6.48; and Mn, 6.79-1.55. Mineral content generally decreased with salt aging. Among heavy metals, Hg was not detected in all salts, and Cd (0.02-0.04 ppm) was not affected by storage period. Pb was not detected in 5-year-old salts. Older salts showed brighter color than younger ones.

Key words: sun-dried salt, mineral content, heavy metal, color

서 론

소금은 식품의 맛과 풍미를 내기 위한 조미료로서 뿐만 아니라 식품을 보존하기 위한 보존제로 사용되어 왔으며 혈압 등을 낮추는 효과가 있다고 알려진 K, Ca 및 Mg 등의 주요 무기질 공급원이기도 하다. 특히 K은 혈관확장효과와 aldosterone 및 rennin 분비저해 작용을 억제한다는 보고(1)와 Ca과 Mg은 혈압의 항상성 유지를 위한 대사에 중요성이 보고(2,4)된 바 있다. 과량의 소금섭취는 고혈압, 뇌졸중, 암을 유발할 수 있다는 보고(5,6)가 있으며 일반적으로 한국인은 생리적 소금 요구량보다 많은 양의 소금을 섭취하고 있어 김치류, 젓갈류, 절임류, 및 조림류 식품의 저염화가 요구되는 실정이다.

소금은 주로 식용, 산업용, 공업용으로 사용되며 소금의 원료에 따라 천일염, 암염, 기계염으로 분류된다. 식탁용 소금으로는 재제(재제조)·가공·정제 소금이 주로 사용되는데 현행 식품공전(7)상 이들 소금은 “해수나 암염 등으로부터 얻은 염화나트륨이 주성분인 결정체를 재처리하거나 가공 또는 해수를 정제·결정화하여 식품의 제조 가공, 저장 등의 원료나 직

접 식용에 사용되는 것을 말한다.”라고 규정되어 있다. 또한 재제소금은 원료소금을 용해, 탈수, 건조 등의 과정을 거쳐 다시 재결정화시킨 것이며, 가공소금은 원료 소금으로 볶음, 태움·용융 등의 방법으로 그 원형을 변형한 소금 또는 식품첨가물을 가하여 가공한 것으로 규정하고 있으며 정제소금은 해수를 이온교환막에 전기투석시켜 정제한 농축함수를 증발관에 넣어 제조한 것을 말한다(7).

천일염은 태양열과 바람 등 자연을 이용하여 해수를 저류지로 유입해 바닷물을 농축시켜서 염의 결정으로 얻은 소금이다(8). 우리 나라에서는 서해안과 일부 남해안에서 생산이 되며 염도는 80-90%이고 색은 백색이다. 천일염은 생산의 근원이 되는 바닷물의 무기질 조성의 변화와 제조하는 방법에 따라 소금이 함유하는 무기질의 양이 다르게 나타난다. 점차적으로 공업의 발달, 항구도시의 거대화, 해양의 이용도 증대와 함께 해수오염에 따른 천일염의 안전성에 대한 우려가 높아지고 있어 최근에는 천일염이 직접 식탁용으로 사용되는 경우는 거의 없으며 김장용, 절임류, 수산가공용 등 식품 가공용의 용도로 사용되고 있다. 천일염에 대한 식품 규격은 아직 고시되지 않고 있어(7) 품질이 일정하지 않아 천일염의 지속적인 안정성 평가가 요구되고 있다. 가공, 정제가 기술이 미약한 과거에는 천일염을 장기간 보관하여 습도가 높은 여름철을 지나면서 흡습성이 높은 마그네슘염(간수)이 녹아나오면서 다른 이물질들을 제거하는 천연정제 방법을 사용하였다. 소금 성분에 대한 연구로는 소금의 중금속 함량에 대한 조사연구(8), 해조소금의 성분 특성에

*Corresponding author: Tai-Sun Shin, Department of Food Science and Nutrition, Yosu National University, San 96-1 Dunduck-dong, Yeosu 550-749, Korea
Tel: 82-61-659-3415
Fax: 82-61-659-3410
E-mail: shints@yosu.ac.kr

관한 연구(9), 소금 종류별 무기물 조성(10,11), 미네랄 함량과 외형구조(12) 등 소금의 종류별 연구가 되어있을 뿐 천일염을 장기간 저장할 때 변화되는 소금의 화학적 조성에 대한 연구는 없다. 따라서 본 연구에서는 천일염을 장기간 저장할 경우 소금의 저장 연령에 따른 소금의 전반적인 화학적 조성을 조사하였다.

재료 및 방법

실험재료

소금시료는 전라남도 영광군 염산과 백수염전에서 생산한 1, 2, 3, 4, 5년산 천일염을 산지에서 구입하여 사용하였으며 제제 염은 시장에서 판매되는 S사의 꽃소금을 사용하였다. 표준시약 NaCl은 Junsei사(Junse Chemical Co. Ltd., Japan)와 그 외 시약은 특급 이상의 것을 사용하였다. 소금시료는 체로 거르기하여 0.177 mm(80 mesh)-0.84 mm(20 mesh) 사이의 소금 크기를 시료로 사용하였다.

소금의 성분분석

소금의 수분, 물불용성성분, 산불용성성분 함량은 AOAC방법(13)에 의하여 측정하였으며 염화나트륨, 총염소의 함량은 식품공전(7)의 방법으로 측정하였다. pH는 10% 소금용액을 pH meter(Model 420A, Orion, USA)로 측정하였다.

이온크로마토그래피에 의한 음이온 분석

시료 1 g을 탈이온화 증류수 50 mL에 녹이고 여과한 후 이 여액 10 mL을 20배 희석하여 음이온의 분석용 시료용액으로 사용하였다. 음이온 분석에 대한 이온크로마토그래피(DX-600 Ion chromatography, Dionex Co. Sunnyvale, CA, USA)의 기기 구성과 조건은 각각 Table 1과 같이하여 분석하였다.

Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry(ICP-MS)에 의한 소금의 무기질 및 중금속 함량 측정

시료 약 1 g을 550°C에서 3시간동안 가열한 후 냉각하여 1% 질산용액 100 mL에 녹이고 다시 가열판에서 끓인 후 분석원소 함량에 따라 달리 희석한 후 ICP-MS(Shimadzu Co, Japan)의 시료로 사용하였다. ICP-MS의 조건은 Table 2와 같이하여 분석하였다.

색도 측정

소금을 분쇄하고 체로 거르기 하여 0.15-0.30 mm 크기의 소금을 시료로 사용하였다. 소금의 색은 색도계(Coroli-meter JC801S, Color Techno System Co., Japan)의 분체용 cell을 이용하여 Hunter color value인 L, a, b값을 측정하였다.

결과 및 고찰

소금의 일반적 특성

염산과 백수 천일염전에서 생산된 1, 2, 3, 4, 5년산 천일염, 시판 제제염, 표준시약용 NaCl의 수분, 염도, 물불용성성분, 산불용성성분, pH를 분석결과는 Table 3과 같다. 염산과 백수 천일염의 수분함량은 각각 6.07-17.02%와 4.29-16.15%를 함유하고 있었으며 연령이 많을수록 수분함량이 감소하여 5년산 천일염은 1년산 천일염에 비해 각각 64.3과 73.4% 낮은 수분 함량을 보였다. 간수의 주성분인 마그네슘염(MgCl₂, MgSO₄,

Table 1. Ion chromatography system and analytical conditions of anions

Ion chromatography system	GP50 Gradient Pump
	AS50 Autosampler
	ED50 Conductivity detector
	LC20 Chromatography Enclosure
Analytical column	IonPac AS14 Analytical, 250 mm length × 4 mm i.d.
Guard column	IonPac AG14 Guard, 50 mm length × 4 mm i.d.
Eluent	3.5 mM Na ₂ CO ₃ +1 mM NaHCO ₃
Flow rate	1.2 mL/min
Inj. Volume	20 µL
Suppressor	ASRS-ULTRA 4 mm
Detection	Suppressed Conductivity
Analytical Time	20 min

Table 2. ICP-MS operation conditions for analysis of salts

Instrument parameter	Condition
RF power	1.2 kw
Coolant gas flow rate	7 L/min
Plasma gas flow rate	1.5 L/min
Carrier gas flow rate	0.56 L/min
Sampling depth	5 mm
Peristaltic pump (sample uptake)	0.4 mL/min
Sampling interface	Cu
Spray chamber temperature	2°C
Extract lens 1	3 V
Extract lens 2	0 V

MgBr₂)를 쓴맛을 내며 조해성이 높아 천일염을 장기간 보관할 때 물과 함께 녹아 나오면서 소금의 수분이 감소한다. 간수가 제거될수록 소금의 조해성은 낮아지므로 소금의 흡습성이 감소하여 오래 보관된 소금의 수분함량은 감소하는 것으로 추측된다. 저장기간이 높아질수록 염산 천일염에 대한 매년 수분감소율은 21.39, 20.48, 21.80, 27.0%으로 3년 저장기간 동안의 수분감소율은 비슷하였으나 4년 저장 중에는 27.0%으로 수분감소율이 높아진 반면, 백수 천일염은 매년 22.35, 23.60, 28.91, 37.0% 감소하여 저장장기간이 증가할수록 감소비율도 높아졌다.

일반 천일염의 NaCl농도는 80-97%로 보고(10)되고 있으며 본 연구에 사용된 천일염의 NaCl함량은 저장기간이 증가할수록 증가하여 5년산 염산과 백수 천일염의 NaCl함량은 각각 92.74와 94.58%로 증가하였다. 이 염도는 가열처리를 거친 가공염(구운소금, 죽염)의 NaCl함량이 92.4-93.6%(12)과 비교할 때 비슷한 염도이다. 본 실험에 제제염으로 사용된 꽃소금은 정제염(90%)과 천일염(10%)을 혼합한 것으로 수분과 NaCl함량이 각각 6.24와 91.57%로 측정되어 5년산 염산 천일염과 비슷한 함량을 갖고 있었다. Table 3의 결과와 같이 소금의 NaCl함량은 주로 수분의 함량에 따라 결정되어진다.

물불용성성분의 함량은 염산 천일염이 0.12-0.18%이었으며 백수 천일염은 0.23-0.31%로 염산이 백수보다 낮게 나타났으며 5년산을 1년산과 비교할 때 염산은 약 30%, 백수는 약 25%정

Table 3. Physicochemical characteristics of sun-dried, processed, and purified salts¹⁾

	Yeomsan (year old)					Baekso (year old)					Processed Salt	Reagent
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5		
Moisture (%)	17.02	13.38	10.64	8.32	6.07	16.15	12.54	9.58	6.81	4.29	6.24	0.82
NaCl (%)	80.35	84.83	87.72	90.36	92.74	81.06	85.39	88.64	91.58	94.58	91.57	98.43
Matters insoluble in water (%) ²⁾	0.18	0.15	0.16	0.13	0.12	0.31	0.29	0.28	0.22	0.23	0.12	- ³⁾
Matters insoluble in acid (%) ²⁾	0.01	0.02	0.02	0.03	0.05	0.03	0.03	0.04	0.05	0.04	0.03	-
pH (10% solution)	6.31	6.25	6.21	6.16	5.92	6.23	5.89	5.82	5.78	5.52	6.06	5.64

¹⁾Based on mean of four analyses.²⁾wet weight base.³⁾Less than 0.01%.**Table 4. Anion contents of sun-dried, processed, and purified salts¹⁾**

(mg/100g)

	Yeomsan (year old)					Baekso (year old)					Processed Salt	Reagent
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5		
Cl ⁻ (g/100g)	48.78	51.47	52.62	54.82	56.66	49.91	52.48	54.19	55.14	57.66	54.12	59.94
NO ₂ ⁻	0.28	0.35	0.19	-	-	0.18	0.24	0.11	-	-	0.05	-
NO ₃ ⁻	2.13	2.08	2.43	2.26	2.98	4.11	2.23	2.01	2.56	2.18	1.85	1.34
Br ⁻	10.45	10.21	-	-	-	91.05	52.19	15.34	-	-	5.84	0.73
SO ₄ ²⁻	310.73	285.94	275.86	234.28	201.43	246.27	223.86	184.37	175.69	142.16	209.34	153.34

¹⁾Based on mean of two analyses and wet weight base.

-: Not detected.

도 낮았다. Park 등(10)이 국내 및 수입산 천일염의 물불용성성분을 분석한 결과 국내산 천일염이 0.01-1.24%, 수입산 천일염은 0.06-0.89%를 나타내어 염산과 백수천일염이 다소 낮은 물불용성성분을 함유하고 있었다. 죽염에 물불용성성분이 1.96-3.58%를 함유하고 있어 천일염보다 높은 함량을 나타내어 죽염은 가열처리 과정 중 이들 성분이 생성된 것으로 추정하였다(14). 우리나라의 식품규격에는 천일염에 대한 물불용성성분 함량에 대한 기준은 없으나 재제염이 0.8% 이하, 가공염이 0.15% 이하(7)로 정하고 있는데 염산과 백수 천일염은 재제염 기준보다 훨씬 낮은 함량을 갖고 있었다. 산불용성성분은 0.01-0.05%로 물불용성성분보다 함량이 낮았으며 저장연수에 따른 변화는 없었다. 전라북도에서 생산된 천일염의 산불용성성분의 함량은 0.07-0.10%, 구운소금은 0.11%, 죽염은 0.16-0.25%로 보고(11)하고 있다.

1년산 염산과 백수 천일염의 pH는 각각 6.31과 6.23으로 시약이나 재제염 보다 약간 높았으나 저장기간 길수록 낮아져 5년산의 천일염은 각각 5.92와 5.50으로 감소하였다. Kim 등(14)은 10% 죽염 용액 pH는 9.7-10.9, Jo 등(11)은 10% 용액의 재제염 pH는 7.01-6.82, 구운소금은 9.93, 죽염은 10.35로 보고하여 대부분의 소금이 알칼리성을 보인 반면 본 연구에 사용된 시료는 대조적으로 산성을 나타내었다.

소금의 음이온

이온 크로마토그래피에 의한 소금의 음이온 분석성분들을 Table 4에 표기하였다. 크로마토그래피에 의한 Cl⁻의 함량은 Mohr법으로 분석한 Cl⁻함량과 ±1.43 정도 차이를 나타내었다. 아질산이온(NO₂⁻)은 염산과 백수 천일염의 1-3년산에서만 검출이 되었으며 염산이 백수보다 높게 나타났다. 4년산 이상과 시약용 NaCl에서는 검출되지 않았지만 재제염에서는 미량 검출되었다. 질산이온(NO₃⁻)은 천일염, 재제염, 시약용에서 모두 검

출되었으며 천일염의 연령에 따른 큰 변화는 나타나지 않아 천일염의 저장이 질산이온 함량에 영향을 주지 않는 것으로 보인다. 이들의 함량은 해수 수질에 많은 영향을 받을 것으로 보이는데 남해안의 순천만 해수에는 아질산염과 질산염이 각각 평균 0.086과 2.29 ppm이 존재하며 육지에 가까울수록 이들의 오염도가 증가한다고 하였다(15). Lee 등(16)의 염건조기(굴비)의 가공조건이 N-nitrosamine(NA)의 생성에 미치는 영향 연구에서 염장한 굴비는 염장전보다 질산염과 아질산염의 함량이 증가하였는데 이는 염장에 사용된 소금 중에 존재하는 아질산염과 질산염에 의한 것으로 보고하였다. 발암성 물질로 알려진 N-nitrosamine은 어류에 상당량 함유하고 있는 아민류가 아질산염과 반응할 경우 생성될 가능성이 높다고 하였다(16). 또한 질산염은 환원효소나 질산염환원세균에 의해 아질산염으로 변환한다고 하였다(16). Br⁻ 이온은 염산의 1년산과 2년산에서만 약 10 mg/100 g 정도 검출된 반면, 백수의 1년산은 이 보다 많은 91.05 mg/100 g으로 함유하고 있었으나 저장연수가 증가할수록 낮아져 4년산과 5년산에서는 검출되지 않았다. 해수 중의 염은 일반적으로 NaCl, MgCl₂, MgSO₄, CaSO₄, K₂SO₄, CaCO₃, MgBr₂순으로 구성되어 있어 Cl⁻ 음이온 다음으로 황산염이 대부분을 차지하고 있다. 이로 인해 소금에도 주된 음이온 성분은 황산이온으로 염산의 천일염은 210.43-310.73 mg/100 g, 백수는 142.16-246.27 mg/100 g을 함유하고 있었다. 저장연수가 증가할수록 염산과 백수의 황산이온 함량이 낮았으며 5년산의 경우 두 소금 모두 약 100 mg 정도가 낮게 나타나 재제염 보다 낮은 함량을 보였으나 시약용 NaCl 보다는 높았다. Jo 등(11)은 전라북도내 천일염의 황산염 함유량이 1.93-3.72% 보고하였는데 염산과 백수 소금은 훨씬 적은 양의 황산염을 함유하고 있었다. 본 연구에서 분석한 시료 소금 중에는 IO₃⁻, PO₄³⁻, CrO₄²⁻ 이온들은 검출되지 않았다. 죽염에는 인산염이 0.005-0.193% 함유하고 있다고 보고(16) 하였다.

소금의 무기질

중금속을 포함해 소금이 함유하고 있는 총 14종의 무기질 함량을 ICP-MS로 분석한 결과를 Table 5에 나타내었다. Ca는 소금에 함유한 미량 무기물중 세 번째로 많이 포함된 원소로 염산은 1,503(5년산)-2,572(1년산) ppm, 백수는 1,952(5년산)-3,437(1년산) ppm 함유하고 있어 백수가 더 높은 함유량을 보였다. 염산 천일염은 저장연수가 높을수록 낮은 Ca 함량을 보여 5년산은 1년산과 비교할 때 41.5% 정도 낮았고 백수의 경우 5년산은 1년산 보다 43.2% 정도 낮은 함량을 나타내었다. 같은 염전에서 수확된 소금이지만 바다의 해수 조성이 계절에 따라 달라질 수도 있고 수확시기의 날씨와 온도에 의해 소금의 조성이 달라질 수 있어 생산년도에 따라 소금의 조성 변화가 예측되며 또한 염산과 백수는 영광군에 위치하여 거리상으로는 가까우나 백수염전은 불갑천의 하구에 위치하여 담수의 유입이 있으나 염산염전은 앞이 트인 바다를 면하고 있어 해수의 조성이 다를 것으로 예상된다.

Cu의 경우 염산 천일염은 백수보다 약간 많이 포함하고 있으나 Cu는 분석한 10종의 무기물 중에 가장 적은 함량을 갖고 있는 미량무기물로 1 ppm 이하였으며 백수의 3년산과 5년산에서는 검출되지 않았다. Fe의 함량은 백수가 염산의 천일염 보다 약 2배 이상 함유량이 높았으며 두 소금 모두 저장연수가 높을수록 감소하는 경향을 보였다. K는 소금의 미량원소 중에 두 번째로 많이 함유한 원소로 염산은 1,184(5년산)-3,411(1년산) ppm, 백수는 1,062(5년산)-3,362(1년산) ppm을 함유하고 있었으며 오래 저장할수록 낮은 함유량을 보여 염산의 5년산은 1년산보다 약 65%, 백수는 약 68% 정도 감소하여 저장 중 많이 감소된 원소 중에 속한다. 염산과 백수의 5년산이 함유하고 있는 K의 함량은 제제염의 K함량 3384 ppm보다 낮은 함량이고 Ha 등(12)이 분석한 천일염의 1,662-3,701 ppm, 가공염의 2,729-4,255 ppm 보다 훨씬 낮은 양을 포함하고 있다. 그러나 Park 등(15)이 보고한 국내산과 수입산 천일염 11종에 함유하고 있는 K함량 14-141 ppm 보다는 많았다. 대부분의 연구에서 소금성분 함량을 건조중량이 아닌 습식중량으로 표기되어 있어 소금 간에 단순히 수치에 의한 비교는 부적절하다. 특히 천일염의 경우 수분함량은 약 4.20%로 천일염에 따라 큰 수분함량의 차를 나타낼 수 있어 소금의 조성을 비교할 때 수분함량을 고려해한다. Li의 경우 염산은 30.86-101.34 ppm, 백수는 25.86-88.34 ppm을 함유하고 있었으며 저장연수에 따라 꾸준히 감소하여 염산과 백수 모두 약 70% 정도 감소하였다. Ge는 염산(5.24-8.35 ppm) 천일염과 백수(0.15-0.21 ppm)을 비교할 때 염산이 월등히 많은 함량을 나타내었다. 그러나 염산과 백수천일염의 Ge함량은 국내산 천일염에서 23-78 ppm(12), 국내산과 수입산의 천일염에서 18.6-73.0 ppm(15), 본 연구의 제제염 32.47 ppm보다는 상당히 낮은 함량이었다. 반면 낮은 함량을 갖는 백수의 Ge는 저장연수에 상관없이 비슷한 함유량을 보였다. 천일염에서 미량원소로 가장 많은 함유량을 나타내면서 저장기간에 따라 감소량이 가장 많은 Mg는 소금의 쓴맛에 많은 영향을 준다. 염산과 백수의 1년산 천일염은 각각 1.311과 1.478 mg/100 g Mg을 함유하였다. 5년산 염산과 백수 천일염의 Mg 함유량은 1년산보다 각각 약 78과 93%가 적은 2,896과 1,002 ppm를 나타나 두 소금 모두 제제염보다 훨씬 낮은 함량을 보였다. Ha 등(12)은 천일염이 Mg(10,266 ppm), Ca(1,037 ppm), K(3,701 ppm)을 함유하고 있었으나 이 천일염에서 불순물과 간수를 제거한 생소금은 Mg(5,883 ppm), Ca(579 ppm), K(1661 ppm) 등 대부분의 무기질이 반 정도 감소되었다고 하였다. 또

한 간수의 성분을 측정하기 위해 천일염을 원심분리하여 하층액의 무기물성분 함량을 측정한 결과 Mg(53,618 ppm), K(10,030 ppm), S(24,299 ppm), Zn(9,332 ppm)을 함유하였다(12). Mn의 경우 염산과 백수의 천일염에서 각각 2.50-6.79 ppm, 1.55-6.48 ppm을 함유하고 있었으며 염산은 장기간 보관될수록 낮은 함량을 보인 반면, 백수는 1년산을 제외한 모든 소금에서 낮은 함유량을 나타내었다. Si 함량은 염산 천일염보다 백수 천일염에서 높게 나타났으며 저장 연수에 따른 변화는 뚜렷하지 않았다. Zn은 염산에서 0.64-3.19 ppm, 백수는 1년산과 2년산에서 1 ppm이하 함량이었고 3년산 이상에서는 검출되지 않았다. Ha 등(12)의 연구에서 간수의 Zn 함량이 천일염이 함유하고 있는 조성 비율보다 높게 나타난 것으로 보아 Zn은 저장기간 중 간수와 함께 다른 무기질에 비해 쉽게 제거가 되는 것 같다.

천일염에 함유된 중금속성분은 식품공전에서 제제·가공·정제소금에 규정하고 있는 AS, Cd, Hg, Pb를 Table 5에 나타내었다. As는 염산 천일염이 0.06(5년산)-0.31(1년산) ppm, 백수는 0.18(5년산)-0.44(1년산) ppm를 함유하고 있었으며 저장연수가 많은 소금에서 함량이 낮게 나타났다. 우리나라 식품기준(7)에는 천일염에 대한 기준은 없지만 제제염 및 가공염의 경우 0.5 ppm이하로 규정하고 있다. ICP-MS에 의해 염도가 높은 바닷물이나 소금과 같은 시료 중에 As를 분석할 경우 시료 중에 다량 함유된 Cl⁻은 플라즈마내부에서 ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺(m/z = 75)을 생성시켜 단일동위 원소인 ⁷⁵As(m/z=75)와 겹쳐 실제보다 많은 양의 As를 나타낸다(17). 이런 간섭을 막기 위해서는 과량의 Cl⁻를 제거하여 분석해야하나 본 연구에서는 Cl⁻제거하지 않고 분석하여 실제 함유량 보다 높게 측정되었을 것으로 예상된다. Cd는 모든 천일염에서 0.05 ppm이하로 나타났으며 저장 기간에 따른 변화는 보이지 않았다. 우리나라 식품기준에 제제염과 가공염에 대한 Cd, Hg, Pb에 대한 함량 기준은 각각 0.5, 0.1, 2.0 ppm 이하이다(7). 천일염, 제제염, 시약용 NaCl의 모든 시료에서 Hg는 검출되지 않았으며 아직 소금에서 Hg를 검출한 보고는 없었다. Pb는 염산의 1, 2, 3년산에서 각각 0.05, 0.04, 0.01 ppm이 검출되었으나 4, 5년산에서는 검출되지 않았으며 백수에서는 1년산이 염산에 비해 다소 많은 0.11 ppm이 검출되었고 4년산에서는 0.01 ppm, 5년산에서는 불검출 되었다. 반드시 저장에 의해 중금속 함량이 낮아진다고 확신할 수 없으나 저장연수가 높은 천일염에서는 낮은 함량을 보였다. Ha 등(12)의 연구에서 천일염에서 분리한 간수에 중금속으로 Pb, Al, Cr 등이 소량 검출되었고 Co, Hg, Ni, Se 등도 미량 검출되었다고 보고하여 천일염에서 간수를 가능한 제거하는 것이 좋겠다고 하였다. 본 연구에 사용된 천일염에서 As, Cd, Hg, Pb 중금속 이외에 Cr, Co, Ni 등을 분석하였으나 검출되지 않았다. 아직 영광 인근에는 공업단지나 대도시가 없어 비교적 청정해역으로서 깨끗하게 보존되어 왔으나 우리나라의 생활하수의 증가와 중국으로부터 오염물질의 유입으로 인한 해수오염이 예상되고 있어 중금속에 대한 지속적인 확인이 필요할 것으로 본다.

소금의 색도

소금의 색은 분체형 cell을 사용하여 측정하였는데 입자의 크기에 따라 Hunter값의 차이가 심하여 0.15-0.30 mm의 일정한 입자크기를 이용하여 측정하였다. 소금에 대한 Hunter값 L(whiteness/darkness), a(red/green), b(yellow/blue)를 Table 6에 나타내었다. 염산과 백수 천일염의 L값은 각각 81.51-89.23, 78.45-86.72였으며 제제염은 87.80, 시약용 NaCl은 96.34였다. 천일염 모두 저장연수가 높은 것일수록 높은 L값을 나타내어 5년산은 제제염과 비

Table 5. Mineral contents of sun-dried, processed, and purified salts¹⁾

(unit: ppm)

	Yeomsan (year old)					Baekso (year old)					Processed Salt	Reagent
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5		
Ca	2572.26 (3099.86) ²⁾	2488.17 (2872.51)	2206.60 (2469.33)	1972.26 (2151.25)	1503.85 (1601.03)	3437.27 (4099.30)	2783.07 (3182.10)	1934.97 (2139.98)	2069.85 (2221.11)	1952.52 (2040.03)	2183.42 (2201.47)	35.36 (37.72)
Cu	1.02 (1.23)	0.66 (0.77)	0.68 (0.76)	0.48 (0.53)	0.16 (0.17)	0.80 (0.96)	0.46 (0.52)	- ³⁾	0.06 (0.07)	-	0.17 (0.17)	3.87 (4.13)
Fe	3.47 (4.18)	3.82 (4.41)	2.98 (3.34)	2.77 (3.02)	2.18 (2.32)	9.97 (11.90)	10.02 (11.45)	7.63 (8.43)	6.89 (7.39)	4.19 (4.37)	4.29 (4.32)	2.53 (2.69)
K	3411.18 (4110.85)	2799.85 (3232.34)	2192.68 (2453.76)	1527.10 (1665.68)	1184.45 (1261.00)	3362.54 (4010.18)	2788.85 (3188.72)	2054.99 (2272.71)	1806.50 (1938.51)	1062.04 (1109.65)	2384.97 (2404.69)	33.13 (35.33)
Li	101.34 (122.13)	87.23 (100.71)	65.93 (73.78)	44.62 (48.67)	30.86 (32.86)	88.34 (105.36)	76.47 (87.43)	56.14 (62.09)	33.56 (36.01)	25.86 (27.01)	48.85 (49.26)	0.14 (0.15)
Ge	8.35 (10.06)	7.40 (8.54)	5.98 (6.70)	6.86 (7.49)	5.24 (5.58)	0.15 (0.18)	0.18 (0.21)	0.21 (0.24)	0.18 (0.20)	0.21 (0.22)	32.47 (32.74)	0.00 (0.00)
Mg	13119.88 (15810.89)	8241.56 (9514.62)	6329.84 (7083.53)	4197.66 (4578.60)	2896.86 (3084.06)	14788.80 (17637.21)	9162.10 (10475.76)	6684.51 (7392.73)	5509.05 (5911.63)	1002.30 (1047.22)	5374.85 (5419.29)	0.02 (0.02)
Mn	6.79 (8.19)	6.97 (8.05)	4.92 (5.51)	3.30 (3.60)	2.50 (2.66)	6.48 (7.72)	1.89 (2.16)	2.47 (2.73)	2.47 (2.65)	1.55 (1.62)	3.49 (3.52)	0.01 (0.01)
Si	7.72 (9.30)	8.14 (9.39)	6.29 (7.04)	5.78 (6.31)	6.48 (6.90)	43.99 (52.47)	40.19 (45.95)	41.44 (45.83)	49.14 (52.73)	33.95 (35.47)	45.70 (46.07)	4.21 (4.49)
Zn	3.19 (3.85)	1.34 (1.55)	1.09 (1.22)	0.97 (1.05)	0.64 (0.68)	0.98 (1.17)	0.28 (0.32)	-	-	-	3.94 (3.97)	4.29 (4.58)
As	0.31 (0.37)	0.37 (0.43)	0.21 (0.24)	0.34 (0.37)	0.06 (0.06)	0.44 (0.53)	0.40 (0.46)	0.35 (0.39)	0.12 (0.13)	0.19 (0.19)	0.38 (0.39)	1.92 (2.05)
Cd	0.02 (0.03)	0.03 (0.03)	0.02 (0.02)	0.02 (0.03)	0.02 (0.02)	0.03 (0.04)	0.04 (0.05)	0.03 (0.03)	0.03 (0.04)	0.04 (0.04)	0.02 (0.02)	1.20 (1.28)
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0.05 (0.06)	0.04 (0.05)	0.01 (0.01)	-	-	0.11 (0.13)	0.08 (0.09)	0.05 (0.06)	0.01 (0.01)	-	0.06 (0.06)	2.29 (2.44)

¹⁾Based on mean of two analyses and wet weight base.

²⁾Dry weight base.

³⁾Less than 1 ppb.

Table 6. Physicochemical characteristics of sun-dried, processed, and purified salts¹⁾

	Yeomsan (year old)					Baekso (year old)					Processed Salt	Reagent
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5		
L	81.51 (80.04) ²⁾	83.46 (78.46)	87.91 (85.44)	88.91 (86.77)	89.23 (89.30)	78.45 (80.63)	81.60 (79.46)	83.25 (84.47)	85.26 (85.78)	86.72 (88.31)	87.80 (93.63)	96.34 (95.46)
a	-0.69 (3.09)	-0.73 (1.68)	-0.85 (3.19)	-0.80 (1.64)	-0.73 (0.97)	-1.40 (2.58)	-0.64 (2.73)	-1.27 (1.55)	-1.06 (1.41)	-0.74 (0.95)	-0.89 (0.35)	-0.55 (0.07)
b	3.49 (12.11)	3.47 (11.98)	2.56 (7.73)	2.54 (7.52)	3.20 (5.38)	3.36 (8.47)	5.49 (9.96)	2.91 (7.26)	2.65 (7.26)	1.50 (5.52)	0.21 (3.26)	0.05 (-0.07)

¹⁾Based on mean of four analyses.

²⁾Value after moisture determination at 250°C.

숫한 값을 가졌다. 250°C에서 수분을 정량한 시료의 색도를 측정했을 때 재제염을 제외한 모든 시료에서 원래의 Hunter값보다 유사하거나 낮아지거나 경향을 보였다. 시각적으로 관찰할 때 저장연수가 낮은 천일염은 회백색의 색깔이 진하고 높은 것은 밝은 백색이었다. a값은 모든 소금이 음의 값으로 붉은색 보다는 초록색의 색도를 나타내어 염산은 -0.69- -0.73, 백수는 -0.74- -1.40을 보였으나 저장연수에 따른 변화는 보이지 않았다. 건조 후 측정했을 때 양의 값으로 붉은색 색도로 변화했으며 저장연수가 높아질수록 감소하는 경향을 나타내었다. 노란색과 푸른색을 나타내는 b값은 백수 천일염에서 저장연수가 높은 것이 낮은 값을 갖는 반면 염산은 비슷한 값을 나타내었다. 건조 후 측정된 b값은 건조전보다 높아졌으며 일반적으로 저장연

수가 높은 것이 낮은 값을 나타내었다. 소금연령이 적을수록 건조 후 회색이 진하게 나타났는데 천일염이 포함하고 있는 불순물들이 건조과정 중 반응에 의한 것으로 생각된다.

요 약

천일염의 저장에 따른 구성 성분들의 변화를 조사하기 위하여 서해안 영광군 염산과 백수염전에서 생산된 1-5년산 천일염의 수분, 염도, pH, 무기질, 중금속, 색도 등을 측정하였다. 염산과 백수 천일염의 수분함량은 각각 6.07-17.02%와 4.29-16.15%를 함유하고 있었으며 연령이 높을수록 수분함량이 낮아졌다. NaCl 함량은 저장기간이 증가할수록 증가하여 염산과

백수의 5년산의 NaCl 함량은 각각 92.74와 94.58%로 증가하였다. 1년산 염산과 백수 천일염의 pH는 각각 6.31과 6.23으로 시약이나 재제염 보다 약간 높았으며 저장기간 길수록 낮은 값을 나타내었다. 대부분의 무기질은 저장연수가 높을수록 낮은 함량을 나타내었는데 5년산 염산과 백수 천일염의 Mg 함유량은 1년산보다 각각 약 78과 93%가 적은 2,896과 1,002 ppm를 나타내었으며 K의 경우 염산의 5년산은 1년산보다 약 65%, 백수는 약 68%정도 낮은 함량을 보였다. 또한 Ca도 염산과 백수 천일염에서 5년산은 1년산과 비교할 때 각각 41.5%와 43.2% 정도 낮은 함량을 보였다. 미량을 함유하고 있는 다른 무기질도 5년산과 1년산을 비교할 16-80%정도 낮은 함량을 나타냈다. 중금속 중 다른 중금속에 비해 높은 함량을 갖는 As는 0.06-0.44 ppm이었으며 연령이 높은 소금에서 낮은 함량을 나타냈으며 Cd(0.02-0.04 ppm)는 저장에 따른 큰 변화는 없었다. Pb는 1년산에서 0.05-0.11 ppm을 함유하고 있었고 연령이 높을수록 함량이 낮아져 5년산에는 검출되지 않았다. 천일염의 색도는 저장기간이 길수록 밝은 백색을 띠었으며 Hunter값 L이 증가하였다.

문 헌

- Schroeder HA. Relation between mortality from cardiovascular disease and treated water supplies. *J. Am. Med. Assoc.* 172: 1902-1905 (1960)
- Joffres MR, Reed DM, Yano K. Relationship of magnesium intake and other dietary factor to blood pressure; the Honolulu heart study. *J. Nutr.* 116: 1896-1901 (1986)
- Itokawa Y, Tanaka C, Fujiwara M. Changes in body temperature and blood pressure in rats with calcium and magnesium deficiencies. *J. Appl. Physiol.* 37: 835-840 (1974)
- Ackley S, Barret-Conner E, Saurez L. Daily products calcium supplementation of women. *Am. J. Clinic. Nutr.* 42: 12-17 (1985)
- Lee JE. Salt and hypertension. *Korean J. Nephrol.* 11: Suppl. 6 56-60 (1992)
- Takahashi M, Kokubo T, Furukawa F, Kurokawa Y, Tatermatsu M, Hayashi Y. Effect of high salt diet on rat gastric carcinogenesis induced by N-methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidine. *Gann.* 74: 28-33 (1983)
- Korea Food and Drug Administration. Food Standards Codex. Korean Foods Industry Association, Seoul, Korea (2004)
- Hwang SH. A study on the heavy metal contents of common salts in Korea. *Korean J. Environ. Hlth. Soc.* 14: 73-86 (1988)
- Kim DH, Rhim JW, Lee SB. Characteristics of seaweed salts prepared with various seaweeds. *Korean J. Food Sci. Technol.* 35: 62-66 (2003)
- Park JW, Kim SJ, Kim SH, Kim BH, Kang SK, Nam SH, Jung ST. Determination of mineral and heavy metal contents of various salts. *Korean J. Food Sci. Technol.* 32: 1442-1445 (2000)
- Jo EJ, Shin DH. Study on the chemical compositions of sun-dried, refined, and processed salt produced in Chonbuk area. *J. Fd. Hyg. Safety* 13: 360-364 (1998)
- Ha JO, Park KY. Composition of mineral contents and external structure of various salts. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 27: 413-418 (1998)
- AOAC. Official Methods of Analysis of AOAC Int. 17th ed. Ch. 11. pp. 31-32. Association of Official Analytical Communities. Gaithersbrug, MD, USA (2000)
- Kim SH, Kang SY, Jung KK, Kim TG, Han HM, Rheu HM, Moon A. Characterization and anti-gastric ulcer activity of bamboo salt. *J. Fd. Hyg. Safety* 13: 252-257 (1998)
- Park TM. Study on the seawater pollution of the Suncheon bay. *J. Korean Soc. Environ. Admin.* 7: 403-409 (2001)
- Lee SJ, Shin JH, Kim JG, Sun NJ. The effect of processing conditions of the salted and dried yellow corvenia (Gulbi) on n-nitrosamin(NA) formatin during its processing 1. Changes of amines, nitrate and nitrite in the salted and dried yellow Corvenia during its processing and storage. *Korean J. Food Nutr.* 11: 444-451 (1998)
- Suh JK, Yim YH, Hwang EJ, Lee SH. Determination of seawater by dynamic reaction cell-inductively induced plasma mass spectrometry. *J. Korean Soc. Environ. Anal.* 5: 137-144 (2002)

(2004년 12월 16일 접수; 2005년 2월 16일 채택)