

죽염 제조공정에 따른 이산화황, 미네랄 함량 및 이화학적 특성

김학렬¹ · 이성재² · 이정희¹ · 김인철¹

¹국립목포대학교 공과대학 식품공학과/천일염 및 염생식물 산업화 사업단

²대상 신안천일염 주식회사

Sulfur Dioxide, Mineral Contents and Physicochemical Properties Generated during Manufacture of Bamboo Salt

Hag-Lyeol Kim¹, Seong-Jae Lee², Jung-Hee Lee¹, and In-Cheol Kim¹

¹Department of Food Engineering, Solar Salt & Halophyte R&D Center, Mokpo National University

²DAESANG Sinan Solar Salt Co., Ltd.

ABSTRACT The purpose of this study was to investigate the mechanisms of behind SO₂ formation and elevated cause of reducing power in purple bamboo salt (PBS) along with an analysis of physicochemical properties, content of sulfur compounds, oxidation reduction potential (ORP), mineral contents of salt type (MSS, mudflat solar salt; BS, bamboo salt), and addition of raw bamboo (RB). SO₂ content of 630 ppm was detected in PBS. SO₂ was not detected in MSS, BS, or RB, whereas SO₂ (782 ppm) from K₂SO₄ was detected after heating a NaCl, KCl, MgCl₂, MgSO₄, MgO, CaCl₂, K₂SO₄, and FeSO₄ with RB. SO₂ content of BS increased with baking time, and it originated from BSRB1 (13.88 ppm) to BSRB4 (109.13 ppm). SO₃²⁻ originated only from MSSRB4 and BSRB2~BSRB4. Sulfate ion content decreased along with increasing SO₂ and sulfite ion contents. ORP increased with baking time of MSS and BS, and it was present at higher levels in BSRB4 (-211.40 mV) of BS than MSS. Insoluble content was higher in BS than MSS. Further, Ca, K, and Mg ion contents decreased in MSS and increased in BS with baking time. BSRB4 had 1.4 fold higher levels of Ca, 1.5 fold higher levels of Mg, and 1.8 fold higher levels of K than BS. Li, Al, Mn, Fe, and Sr in MSS as well as Al, Fe, and Ni in BS increased with baking time. Anions (Cl, NO₃, and Br) and heavy metals (Pb, Cd, Hg, and As) between MSS and BS were not significantly different. These results suggest that the reducing power of BS was due to SO₂ and sulfite ion. To increase the amounts of these compounds and reducing power, higher melting temperature and longer baking time are necessary along with BS, which is created by the addition of RB to roasted salt.

Key words: bamboo salt, sulfur dioxide, sulfur compound, heavy metal, physicochemical properties

서 론

국내의 식품위생법에서 정의하고 있는 식용소금은 천일염을 포함하여 제염염, 가공염, 정제염·해양심층수염 및 태염·용융소금으로 규정(1)하고 있으며, 이 중 모든 소금에 원료 염이 되는 천일염은 식품으로 선포되면서 그 우수성 구명을 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 뿐만 아니라 국내의 갯벌천일염(mudflat solar salt; MSS)이 가지고 있는 고유의 특성을 극복하고자 천일염을 굽거나(구운 소금, roasted salt; RS), 대나무에 충전하여 굽거나(죽염, bamboo salt; BS), 용융시켜 재결정 시킨 소금(자죽염, purple bamboo salt; PBS)이 다양한 방법으로 활용되고 있다. 일반적으로

BS 제조는 3년 된 대나무 통에 천일염을 넣고 입구를 황토로 막아 쇠 가마에 넣고 구우며, 이때 대통은 불에 타서 재가 되고 소금은 녹으면서 하얀 기둥처럼 되는데, 이 과정을 여덟 번 반복하며 마지막 아홉 번째는 1,400°C 이상의 고온에서 가열하여 소금이 녹아서 흘러내리면 이를 식혀서 작은 알갱이나 분말로 만들어 사용하는 것이다. 이러한 죽염은 대나무에 채워 굽는 횟수와 온도에 따라 3회 죽염, 9회 죽염 또는 자죽염이라는 명칭으로 사용되고 있다(2). BS는 강력하고 지속적인 환원력이 있으며, 항염증(3), 항산화 효과, 위장 손상 방지 및 해독 작용(4), 구강 내 세균증식 억제(5), 치은염 감소(6) 등의 효과가 있는 것으로 보고되고 있다. 특히 BS에는 다량의 미네랄이 포함되어 있으며, pH가 10에 가까운 수용액의 알칼리성을 띠고 있는 것이 특징으로 알려져 있다(7). BS는 강한 유황 냄새를 풍기며 MSS에 비해 K, Si, Fe 및 PO₄가 높은 반면, sulfate(SO₄)의 함량이 낮은 것으로 보아 SO₄가 분해되어 휘발성의 저분자 물질로 전환된 것으로 추정된다(8). BS는 굽는 횟수가 거듭될수록 Ca과

Received 25 March 2014; Accepted 26 May 2014

Corresponding author: In-Cheol Kim, Department of Food Engineering, Solar Salt & Halophyte R&D Center, Mokpo National University, Muan, Jeonnam 534-729, Korea
E-mail: ickim@mokpo.ac.kr; Phone: +82-61-450-6324

K의 함량이 증가하는데, 이는 대나무(raw bamboo, RB) 탄화 시 공기 중으로 사라지는 원소나 분자들 외에도 많은 미네랄이 잔류하기 때문이며 이 중 K가 대표적인 성분인 것으로 알려지고 있다(7,8). 한편 BS 제조 공정 시 RB와 함께 가열되면서 발생하는 sulfur dioxide(SO₂) 가스는 자극적인 냄새를 유발하면서 치아, 위 등의 장애, 만성 기관지염 및 천식 등을 유발시키는 부정적인 결과 또한 보고된 바 있다(9). 더욱이 BS의 최종 제품 중에 다이옥신이나 섯가루 등의 위해성 문제가 제기된 바 있으며, 아직까지 거론된 적은 없으나 BS가 RB 탄화와 함께 제조되는 제품이기 때문에 탄화되는 과정 중 발생할 수 있는 유해가스에 대한 문제점이 제기될 수 있는데, 이때 생성되는 가스 중 주된 냄새라고 할 수 있는 유황 냄새가 SO₂를 포함한 저분자 황 화합물(sulfur compound)일 것으로 추측되고 있다. 그러나 현재 BS 처리 조건에 따른 황 화합물과 미네랄 분포에 관한 체계적인 연구가 진행된 바 없으며, 체계적인 분석 또한 이루어진 바 없다. 본 연구는 원염(MSS, BS)의 종류, RB 첨가에 따른 BS의 이화학적 특성, 황 화합물, 미네랄 함량 및 환원력을 비교·분석하고, PBS에 함유된 SO₂와 환원력의 발생 원인을 분석하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구에서 이용한 실험재료는 같은 원료 염으로 동일한 회사에서 제조하여 상업적으로 시판되고 있는 죽염(Qipower salt™, Chungsoo Co., Jeonnam, Korea)과 자죽염(Qipower origin™, Chungsoo Co.)을 사용하였으며, 미네랄 함량 및 이산화황(SO₂) 분석에 사용하였다. 또한 각 소금 유형에 따른 미네랄 함량 및 황 화합물 등을 분석하기 위해 사용한 원료 염으로 전남 신안 갯벌천일염(MSS)을 1년 동안 저장하면서 사용하였다. MSS는 원심분리 하여 탈수한 다음 사용하였고 BS는 RB와 함께 RS를 세라믹 용기(Hi-Alumina, Nikkato, Tokyo, Japan)에 3:97 비율로 채우고 전기로(Salt Melting Furnace, Oksan IMT, Haman, Korea)에서 1,000°C, 3시간 조건으로 가열하였으며, 이를 냉각시켜 대나무를 제거한 뒤 분쇄하여 사용하였다. 이러한 시료로부터 대나무와 천일염(MSS+ RB), 대나무와 죽염(BS+ RB)을 3:97의 비율로 세라믹 용기에 채운 뒤 전기로의 1,030°C에서 1시간(MSSRB1, BSRB1), 2시간(MSSRB2, BSRB2), 3시간(MSSRB3, BSRB3), 4시간(MSSRB4, BSRB4) 동안 가열하여 최종재료로 사용하였다.

시약

SO₂ 분석에 사용되는 HCl, methyl red indicator, H₂O₂, 0.01 N NaOH 표준용액 및 에탄올은 특급시약(DAEJUNG, Siheung, Korea)을 사용하였으며, N₂ 가스는 순도 99.9%를 사용하였다. SO₃²⁻(sulfite)는 Na₂CO₃, NaHCO₃, Na₂SO₃

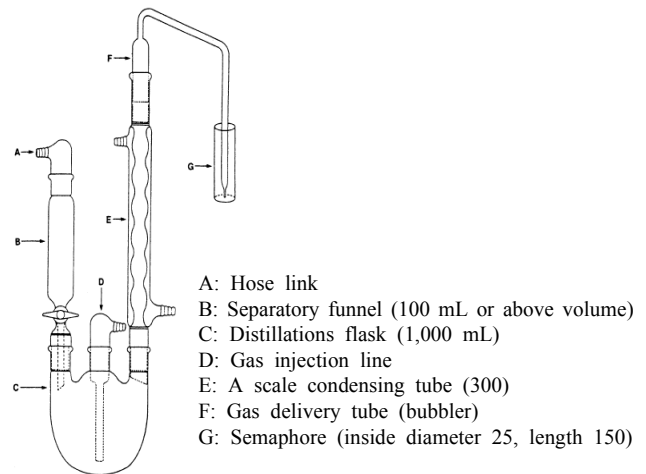


Fig. 1. Apparatus for optimized Monier-Williams.

(Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA)를 표준시약으로 사용하였으며, SO₄²⁻는 sulfate(AccuIon™ Reference Standard, Accustandard Inc., New Haven, CT, USA)를 표준시약으로 사용하였다.

이산화황(SO₂) 분석

SO₂ 함량을 분석하기 위하여 식품공전에서 제시한 Monier-Williams method(1)를 적용하였다(Fig. 1). 먼저 플라스크(C)에 물 400 mL를 넣고 분액 깔대기(B) 코르크를 잠근 후 4 N 염산용액 90 mL를 주입하였다. 냉각기(E)에 물을 채운 후 가스 주입관(D)을 통하여 질소가스를 0.21 L/min 속도로 통과시켰으며, 이때 수기(G)에는 3% 과산화수소용액 30 mL를 주입하였다. 15분 후 분액 깔대기(B)를 떼고 시료 50 g을 정밀히 측정하여 5% 에탄올용액 100 mL와 혼합한 후 플라스크(C)에 넣은 다음 분액 깔대기(B)를 부착한 뒤 코르크를 열고 수 mL가 남을 때까지 플라스크(C)에 주입하였다. 1시간 45분 동안 가열한 후 수기(G)를 떼고 가스유도관(F) 끝을 소량의 3% 과산화수소용액으로 씻어 수기에 넣은 후 마이크로뷰렛을 이용하여 0.01 N 수산화나트륨으로 20초간 지속하면서 황색이 될 때까지 적정하여 아래의 공식에 따라 SO₂ 함량을 산출하였다. 이때 10 ppm 미만은 불검출로 간주하였다.

$$0.01 \text{ N NaOH } 1 \text{ mL} = 320 \text{ } \mu\text{g (SO}_2\text{)}$$

$$\text{SO}_2 \text{ (mg/kg)} = 320 \times V \times F / S$$

$$V = 0.01 \text{ N NaOH 소비량 (mL)}, F = 0.01 \text{ N NaOH 역가}, S = \text{시료량 (g)}$$

아황산이온(SO₃²⁻)과 황산이온(SO₄²⁻) 분석

SO₃²⁻와 SO₄²⁻를 분석하기 위하여 Eller와 Cassinelli (10)의 방법을 적용하였다. 소금 0.1 g을 증류수에 녹여 100 mL로 정용한 액을 0.25 μm syringe filter로 여과한 다음 최종시료로 사용하였다. 분석기기는 IC(861 Advance Compact Ion Chromatography, Metrohm, Herisau, Switzer-

land)를 이용하였으며, 칼럼은 METROSEP A SUPP 250 (4.0×250 mm)을 이용하였다. 이동상으로 1.6 mM Na₂CO₃ + 0.5 mM NaHCO₃을 사용하였으며, 유량은 0.7 mL/min을 유지하였다. 시료 주입량은 10~100 µL였으며 70분을 총 분석시간으로 하였다.

산화환원전위(oxidation reduction potential, ORP) 분석

각 시료에 대한 산화환원전위를 분석하기 위하여 ORP meter(RM-30, DKK-TOA, Tokyo, Japan)를 사용하였으며, 228±20 mV standard solution으로 calibration을 실시하였다. 증류수 100 mL에 시료 1 g을 녹여 만든 1% 용액을 시험용액으로 하여 비커에 담아 교반기로 일정한 속도로 10 분정도 저어준 후 안정되는 ORP 값을 기록하였다.

수분 함량 및 염도 측정

항량이 된 칭량접시에 시료 약 3 g을 측정 후 105°C에서 건조하였다. 건조된 시료를 30분 동안 방냉한 뒤 무게를 측정하여 수분 함량을 산출하였다. 염도는 시료 1 g을 취하여 100 mL 증류수에 정용한 다음 10 mL를 시험용기에 옮겨 Autosampler(Metrohm 814 USB sample processor, Metrohm)에 넣었다. 염도 측정은 785 DHP titrino(Metrohm)를 사용하였고 0.1 N AgNO₃로 적정하여 최종 값을 산출하였다.

불용분 및 사분 측정

시료의 불용분 함량을 측정하기 위하여 시료 10 g을 취한 뒤 200 mL의 증류수에 용해시켰다. 105°C에서 항량된 유리여과기를 사용하여 시료용액을 갇압여과 하였으며, 증류수로 5회 세척한 후 유리여과기만 떼어내 105°C에서 건조하였다. 건조된 유리여과기를 꺼내 무게를 측정하였으며, 잔류물의 양을 불용분으로 산출하였다. 사분은 시료 5 g을 취해 100 mL의 증류수에 용해시킨 후 염산 10 mL를 가하고 1시간 동안 가열하였다. 실온의 온도가 되도록 식힌 다음 여과지(5C filter, Toyo, Tokyo, Japan)로 여과하고 여과된 물질을 증류수로 5회 세척하였다. 항량된 도가니에 여과지를 옮겨 담아 850°C에서 회화시켰으며, 회화된 도가니를 30분 동안 방냉하고 도가니의 무게를 측정 후 사분의 함량을 정량하였다.

미네랄 중금속 및 음이온 분석

다량 및 미량 미네랄 함량을 분석하기 위하여 시료 0.1 g을 취하고 10 mL의 질산을 가한 후 microwave(Mars x-Press, CEM, Matthews, NC, USA)를 이용하여 30분 동안 분해하였으며, 분해액은 3차 증류수로 100 mL가 되도록 정용하였다. 미량 미네랄과 중금속 함량을 분석하기 위하여 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrophotometry, 7500 Series, Agilent Technologies, Colorado Springs, CO, USA)를 이용하였으며, 다량 미네랄(Na, K, Ca, Mg) 분석은 AAS(Atomic-Absorption Spectrophotometry, Z-2300, Hitachi, Tokyo, Japan)를 이용하였다. 또한 시료에 대한 음이온 함량은 IC(Metrohm)를 이용하였고, Hg는 수은 분석기(DMA-80, Milsestone, Bergamo, Italia)를 이용하여 측정하였다.

통계처리

본 연구의 통계처리를 위하여 SPSS statistical package (v. 18.01, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하였으며, 모든 시료에 대해 3회씩 분석하여 평균값을 최종자료로 사용하였다. 각 분석 자료에 대해 평균과 표준편차(mean±SD)를 산출하여 제시하였으며, 평균치 차이를 검증하기 위하여 일원 변량분석(One-way ANOVA)을 적용하였다. 평균치 차이 검증에서 유의한 차이가 나타난 변인에 대해서 Duncan's multiple range test를 실시하였으며, 가설검정은 $P < 0.05$ 수준에서 통계학적 유의성을 검증하였다.

결과 및 고찰

RS, BS 및 PBS의 다량 미네랄 및 SO₂ 함량

먼저 같은 원료 염으로 동일한 회사에서 제조하여 상업적으로 시판되고 있는 RS, BS 및 PBS의 미네랄 함량 및 SO₂ 함량을 분석하였으며, 그 결과는 Table 1에 나타낸 바와 같다. Mg, Ca 함량은 BS와 PBS에 비해 RS에서 높은 함량을 나타내었으며, SO₄²⁻ 함량은 RS와 BS에서 높았으나 PBS는 이들에 비해 약 3배 낮은 수치를 나타내었다. 이와는 달리 PBS의 K 함량이 40% 정도 증가한 반면, Mg 함량은 3~4.5 배 낮았다. PBS에서 증가된 K 함량은 대나무의 탄화물에 포함된 K의 영향을 받은 것으로 예측된다(11). Kim 등(8)은 SO₄ 함량이 1.85%이고 K 함량이 0.83%였던 천일염에 비해 시중에 유통되고 있는 죽염 제품에서 SO₄ 함량이 0.34~

Table 1. Contents of macro-mineral and sulfur dioxide in different processed salts

Type ¹⁾	Magnesium (ppm)	Potassium (ppm)	Calcium (ppm)	Sulfate (%)	Sulfur dioxide (ppm)
RS	9,283.82±141.42 ^{c2)3)}	2,740.72±61.52 ^a	2,110.90±75.55 ^b	1.82±0.03 ^b	0.00±0.00 ^a
BS	7,313.80±123.54 ^b	2,645.60±100.18 ^a	1,764.22±40.88 ^a	1.94±0.10 ^b	0.00±0.00 ^a
PBS	2,425.81±53.21 ^a	3,849.30±88.53 ^b	1,422.01±21.55 ^a	0.60±0.15 ^a	630.00±11.53 ^b

¹⁾RS: roasted salt, BS: bamboo salt, PBS: purple bamboo salt.

²⁾Values are mean±SD.

³⁾Values with different superscripts in the same column are significantly different ($P < 0.05$) by ANOVA test.

1.30%로 더 낮고 K 함량이 1.25~2.65%로 1.5~3배 더 높았다고 보고하여 본 연구 결과와 유사한 결과를 나타내었다. 또한 Shin 등(12)의 보고에서도 자죽엽이 천일엽에 비해 Mg 함량이 45.2% 낮고 K의 함량이 2배 더 높아 본 연구와 유사한 결과를 나타내었으나 Ca의 함량이 1.5배 더 높은 것으로 보고되어 자죽엽의 Ca 함량은 원료나 제조 공정에 따라 차이를 나타내는 것으로 판단된다. 한편 RS, BS 및 PBS의 SO₂를 분석한 결과 SO₂는 PBS에서만 검출되었다. 이러한 결과는 음이온의 경우 양이온의 친화도에 따라 발생 양상이 달라지므로 PBS의 미네랄 조성에 의해 SO₂ 발생 빈도가 높아지는 것으로 추정된다. 본 연구 결과에서 PBS의 미네랄 함량이 BS와 크게 차이를 나타내고 있다. 이러한 이유는 PBS의 경우 BS를 고열에서 굽는 공정이 다시 반복되는 생산 공정의 영향 때문인 것으로 생각된다. 또한 sulfite와 sulfide는 환원력과 산성에서 약알칼리로 변화된 환경, 황 환원 세균이나 황화수소와 황화철용액이 있어야 형성된다. 이러한 조건은 목재를 태운 연료인 탄(coal)에서만 가능하지만 PBS의 경우 대나무와 함께 태우는 과정 중 이러한 환경이 조성되었기 때문에 가능했던 것으로 사료된다(13,14).

BS의 SO₂ 발생원인 분석

BS에 함유된 SO₂ 발생원인을 확인하기 위해 BS를 제조할 때 사용되는 원료 대나무(RB)와 MSS에 대하여 황 화합물을 분석하였으며 그 결과는 Table 2와 같다. SO₄²⁻는 MSS가 RB에 비해 10배 많이 발생하였으나 SO₃²⁻와 SO₂는 발생하지 않았고 RB는 SO₃²⁻가 116.5 ppm으로 나타났으나 SO₂는 검출되지 않았다. SO₄²⁻의 함량이 3.22%인 MSS를 사용하여 제조한 RS, BS 및 PBS의 SO₄²⁻가 0.60~1.94%로 줄어든 것을 보았을 때, 고온에서 가공하는 과정 중 MSS에 함유되어 있던 SO₄²⁻가 다른 저분자 황화 물질로 변화한 것으로 추정된다. MSS를 고온에서 용융시킬 때 SO₄²⁻가 저분자 황화 물질로 변화되는 원인이 MSS에 포함된 미네랄에 기인한 것인지를 평가하기 위해서 각 미네랄 함량을 분석하였으며, 그 결과는 Table 3에 나타내었다. 사용한 염류는 염화물, 탄산염류, 황산염류 등이었으며, 염류와 대나무를 동시에 1,000°C에서 탄화시켜 발생하는 SO₂는 황산칼륨(K₂SO₄)을 제외하고 모두 불검출로 나타났다. K₂SO₄에 의해 SO₂는 782.00 ppm이 검출되었으며, 이는 RB에서 발생한 칼륨, 황, 아황산이 고열에서 K₂SO₄와 반응하여 아황산칼륨과 황화칼륨 등이 생성되는 것으로 판단된다. 로마시대부터 사용되어 왔기 때문에 FDA에서 1959년에 GRAS 등급

Table 2. Content of sulfur compounds in raw bamboo and mudflat solar salt

Type ¹⁾	SO ₂ (ppm)	SO ₃ ²⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)
RB	0.00±0.00	116.50±10.13 ²⁾	3,548.00±100.28
MSS	0.00±0.00	0.00±0.00	32,181.00±1,321.00

¹⁾RB: raw bamboo, MSS: mudflat solar salt.

²⁾Values are mean±SD.

Table 3. Contents of sulfur dioxide formed by combustion in inorganic salts and bamboo

Inorganic salts	Sulfur dioxide (ppm)
Sodium chloride (NaCl)	0.00±0.00
Potassium chloride (KCl)	0.00±0.00
Magnesium chloride (MgCl ₂)	0.00±0.00
Magnesium sulfate (MgSO ₄)	0.00±0.00
Magnesium oxide (MgO)	0.00±0.00
Calcium carbonate (CaCl ₂)	0.00±0.00
Potassium sulfate (K ₂ SO ₄)	782.00±12.11 ¹⁾
Ferroussulfate (FeSO ₄)	0.00±0.00

¹⁾Values are mean±SD.

으로 인정한 식품용 황 환원제는 SO₂를 포함해 sulfite 무기염류가 이에 포함된다. Sulfite 무기염류에는 나트륨과 칼륨의 metabisulfite, bisulfite, sulfite 류가 있으며, 이들을 식품에 적용했을 때 SO₂가 발생하는 것으로 알려져 있다(15). PBS의 SO₂가 K₂SO₄로부터 나온다는 것은 이러한 원인에 기인한 것으로 판단된다.

RB 첨가에 따른 황 화합물 변화

MSS 및 BS를 control로 RB를 첨가하여 총 4시간 동안 baking을 실시하였으며, 이에 따른 황 화합물 분석 결과는 Table 4에 나타낸 바와 같다. MSS는 RB를 첨가하지 않은 control과 마찬가지로 MSSRB1~MSSRB4까지 SO₂ 검출은 없었다. 그러나 BS는 control에서 불검출이었으나, BSRB1 (13.88 ppm), BSRB2(63.25 ppm), BSRB3(71.29 ppm), BSRB4(109.13 ppm)까지 지속적인 증가를 나타내면서 각각 유의한 차이를 나타내었다(*P*<0.001). SO₂가 증가되는 원인은 현재 연구에서 명확하게 설명하기는 어렵겠지만 이는 RB가 고온에서 함께 가열되면서 방출되는 SO₂와 굽는 시간이 길어짐에 따라 방출되는 SO₂로 인해 RB를 첨가한 시료에서의 함량이 더 높게 나온 것으로 판단된다. SO₂는 치아와 위 등의 장애, 만성 기관지염 및 천식 등을 일으키는 위해한 물질로 보고된 바 있으나(9), 또 다른 측면에서 PG₂-AC-cAMP-PKA의 신호전달 경로, K_{ATP} channel 활성화나 L-칼슘 채널 저해 등으로 체내에서 동맥경화를 완화시키고 그 외에도 항고혈압 효과, 항염증 효과, 항산화 효과 등에 효과가 있는 것으로 보고된 바 있다(3,16-19). 따라서 SO₂에 대한 더욱 긍정적인 임상학적 연구가 요구되며, 이러한 측면에서 BS의 SO₂는 인체 내에 유의한 효과를 발휘할 것으로 기대해 볼 수 있을 것이다. 한편 SO₃²⁻는 MSS와 BS control에서 불검출이었으나 RB 첨가 및 baking 시간 경과에 따라 각각 유의한 차이(*P*<0.001, *P*<0.001)를 나타내었다. 즉 MSSRB는 MSSRB1~MSSRB3까지 불검출이었으나 MSSRB4(43.11 ppm)에서 증가되었으며, BSRB는 BSRB1에서 검출되지 않았으나 BSRB2(256.08 ppm), BSRB3 (378.50 ppm), BSRB4(533.00 ppm)까지 시간이 경과함에 따라 증가된 수준을 나타내었다. SO₄²⁻는 MSS가 35,601.65 ppm을 나타내었으나 MSSRB1(18,599.45 ppm)~MSSRB4

Table 4. Sulfur compounds and ORP of baking time course with raw bamboo in bamboo salt and mudflat solar salts

Type ¹⁾	Baking time (hr)	SO ₂ (ppm)	SO ₃ ²⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	ORP (mV)
MSS	Control	0.00±0.00 ^{a2)3)}	0.00±0.00 ^a	35,601.65±495.89 ^d	181.15±1.63 ^c
MSS+RB	1	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	18,599.45±698.69 ^c	18.90±13.22 ^d
	2	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	13,353.90±488.89 ^{ab}	(-)53.70±0.42 ^c
	3	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	13,691.00±103.80 ^b	(-)88.50±1.27 ^b
	4	0.00±0.00 ^a	43.11±4.12 ^b	11,252.20±644.60 ^a	(-)136.85±2.62 ^a
BS	Control	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	19,317.80±796.63 ^c	(-)63.70±1.98 ^b
BS+RB	1	13.88±1.94 ^b	0.00±0.00 ^a	16,065.25±354.90 ^b	(-)81.60±12.16 ^b
	2	63.25±0.97 ^c	256.08±67.00 ^b	12,124.45±571.55 ^a	(-)192.55±2.33 ^a
	3	71.29±1.78 ^c	378.50±94.05 ^{bc}	12,078.35±924.54 ^a	(-)204.10±0.28 ^a
	4	109.13±5.31 ^d	533.00±9.90 ^c	11,101.00±65.76 ^a	(-)211.40±0.85 ^a

¹⁾MSS: mudflat solar salt, MSS+RB: mudflat solar salt+raw bamboo, BS: bamboo salt, BS+RB: bamboo salt+raw bamboo.

²⁾Values are mean±SD.

³⁾Values with different superscripts in the same column are significantly different ($P<0.05$) by ANOVA test.

(11,252.20 ppm)까지 시간이 경과함에 따라 유의하게 감소된 수준($P<0.001$)을 나타내었고, BS는 19,317.80 ppm 수준이었으나 BSRB2(12,124.45 ppm)까지 유의하게 감소($P<0.001$)하였으며, 이후 일정한 수준을 유지하면서 유의한 차이는 없는 것으로 나타났다. 결과적으로 본 연구에서 증명되었듯이 SO₂와 SO₃²⁻는 RB 첨가와 굽는 시간이 증가함에 따라 유의하게 증가되는 경향이었으며, 반면에 SO₄²⁻는 감소하는 경향을 나타내었다. Kim과 Ryu(7)는 죽염의 경우 1~9회의 대나무와 소금을 굽는 과정 중 황 함유량이 증가했다가 감소하는 경향을 보이지만 이는 초기 원료 염에 비해 4.5~39.8%까지 높은 함량을 보이고 있으며 시판되고 있는 제품 또한 식탁염에 비해 10~17배까지 높은 황 함유량을 지니고 있다고 보고된 바 있어, 본 연구에서 제조한 BS의 SO₂ 및 SO₃²⁻ 이온의 함량이 증가한 것을 뒷받침하고 있다. 또한 1.85%의 SO₄²⁻ 함량을 지닌 MSS에 대해 시판 중인 BS에서 0.34~1.30%의 SO₄²⁻ 함량을 나타냄에 따라 본 연구에서 제조한 BS의 SO₄²⁻ 함량이 RB를 처리함에 따라 낮아지는 결과와 유사하였다(8). 그러나 대나무 숯이 황화수소에 대한 탈 흡착능이 1시간 후 최대 96%로 보고(20)된 바 있어 PBS를 제조했을 때 최종적으로 대나무 숯을 얼마나 깨끗이 제거하느냐에 따라 PBS 내의 휘발성 황화물질의 함량을 조절할 수 있을 것으로 판단된다.

RB 첨가에 따른 산화환원전위 변화

RB 첨가 및 굽는 시간에 따른 ORP의 분석 결과는 Table 4에 나타난 바와 같다. 0 mV를 기준으로 (-)값이 증가할수록 높은 환원력을 가지게 되는데, MSS(181.15 mV)에 비해 MSSRB1(18.9 mV)에서 MSSRB4(-136.85 mV)까지 시간이 경과함에 따라 환원력이 증가되는 결과를 나타내면서 유의한 차이를 나타내었다($P<0.001$). BS 또한 control(-63.70 mV)과 BSRB1(-81.60 mV)에서 유의차를 보이지 않다가 BSRB2(-192.55 mV)에서 크게 증가($P<0.001$)하였으며 이후 일정한 수준을 유지하는 것으로 나타났다. 본 연구에서 증명되었듯이 MSSRB4(-136.85 mV)와 BSRB4(-211.40

mV)에서 가장 높은 환원력을 나타내었으나 MSSRB에 비해 BSRB에서 더 높은 환원력이 증명되었으며, 두 시료 모두 시간이 경과함에 따라 환원력이 증가되는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 SO₂와 sulfite 류가 환원제로 알려져 있기 때문에 저분자 황 화합물, 특히 SO₂ 함량이 높을수록 환원력 또한 증가한 것으로 판단된다(21). 해조소금을 건조시켰을 때보다 550°C에서 회화했을 때 158.5 mV에서 147.8 mV로 환원력은 증가하였고(22) 이는 열처리가 소금의 생화학적 특징에 영향을 미친 것으로 판단되며, ORP가 낮은 소금을 섭취했을 때 체내에 발생하는 과산화물의 함량을 낮출 수 있다고 보고(22-25)되고 있어 MSS에 비해 BS에 RB를 첨가하여 구웠을 때 그 효과는 약 2배 정도 증가하여 이에 따른 항산화능을 기대해 볼 수 있을 것으로 판단된다.

RB 첨가에 따른 이화학적 특성

RB 첨가와 굽는 시간에 따른 수분, 염도, 불용분 및 사분 함량은 Table 5에 나타난 바와 같다. MSS의 수분(9.34%)은 MSSRB1(0.07%)에서 크게 낮아졌으며 염도(84.76%)는 MSSRB1(94.44%)에서 증가되었으나, 수분과 염도 모두 시간 경과에 따른 유의한 차이는 없었다. 반면에 BS는 수분과 염도에서 어떠한 차이도 없었다. 불용분의 경우 MSS(0.06%)에 비해 MSSRB1~4까지 유의하게 증가된 수준을 나타내었으며, BS(1.01%)는 BSRB4(1.78%)에서만 유의한 차이가 있었다. 사분의 경우 MSS는 불용분과 같은 경향이었으나 BS에서 유의한 차이는 없었다. 이러한 결과는 MSS를 RB와 함께 가공할 경우 불용분 함량이 증가될 수 있음을 의미하는 것이다. Kim 등(8)에 의하면 죽염의 불용분 함량은 천일염에 비해 1.8~3.2배 더 높으며, 이는 물 불용분 성분 중 천일염의 Mg가 가열에 의해 MgO를 형성하고 이것이 CaMgSiO₄, Mg₂SiO₄ 등의 화합물로 변환된 것으로 추정하고 있으며 그 외에도 여러 미네랄의 산화물이 불용성분을 형성하는 것으로 예측되고 있다. 불용성분이 많으면 알칼리도가 낮아진다는 보고(7)도 있어 불용성분의 함량이 산화환원전위에도 영향을 미칠 것으로 판단되며, 이를 토대로 본 연구

Table 5. Profiles of moisture, salinity, insoluble and sandy residues in different salts

Type ¹⁾	Baking time (hr)	Moisture (%)	Salinity (%)	Insoluble residues (%)	Sandy residues (%)
MSS	Control	9.34±0.12 ^{b2)3)}	84.76±0.08 ^a	0.06±0.00 ^a	0.03±0.01 ^a
MSS+RB	1	0.07±0.05 ^a	94.44±0.26 ^b	1.20±0.04 ^b	0.08±0.01 ^b
	2	0.02±0.03 ^a	95.85±0.79 ^b	2.07±0.01 ^c	0.12±0.03 ^{bc}
	3	0.05±0.03 ^a	96.11±0.74 ^b	1.77±0.00 ^{bc}	0.07±0.00 ^{ab}
	4	0.05±0.04 ^a	96.72±0.14 ^b	2.09±0.30 ^c	0.15±0.01 ^c
BS	Control	0.01±0.00 ^a	96.67±0.36 ^a	1.01±0.01 ^a	0.13±0.01 ^a
BS+RB	1	0.01±0.01 ^a	96.58±0.57 ^a	1.09±0.01 ^a	0.13±0.01 ^a
	2	0.01±0.01 ^a	96.26±0.57 ^a	1.13±0.04 ^a	0.11±0.00 ^a
	3	0.03±0.04 ^a	97.38±0.87 ^a	0.94±0.08 ^a	0.14±0.02 ^a
	4	0.02±0.02 ^a	97.06±0.23 ^a	1.78±0.04 ^b	0.12±0.01 ^a

¹⁾See the legend of Table 4.

²⁾Values are mean±SD.

³⁾Values with different superscripts in the same column are significantly different ($P<0.05$) by ANOVA test.

의 MSS와 BS control의 불용성분을 비교해보면 BS의 불용 성분 함량이 더 높았으며 이들의 환원력 또한 더 높은 것으로 나타나 이러한 설명을 뒷받침하는 결과로 해석될 수 있을 것이다.

다량 양이온 함량의 변화

MSS와 BS를 control로 RB를 첨가하여 baking 시간 경과에 따른 다량 미네랄 함량의 변화는 Table 6에 나타낸 바와 같다. MSS의 Ca(551.65 ppm)는 MSSRB1(505.35 ppm)에서 감소된 수준을 나타내었으며, MSSRB2(542.30 ppm), MSSRB3(412.95 ppm) 및 MSSRB4(407.55 ppm)에서 낮은 수준을 유지하면서 유의한 차이를 나타내었다($P<0.01$). 반면에 BS(334.60 ppm)는 BSRB1(443.45 ppm)에서 BSRB4(480.80 ppm)까지 증가된 수준을 나타내었다($P<0.05$). K의 경우 MSS는 MSSRB2까지 차이가 없었으나 MSSRB3(3,012.00 ppm)에서 유의하게 감소되었으며, 이후 MSSRB4까지 낮은 수준을 유지하였다($P<0.001$). 반면 BS는 BSRB2까지 일정한 수준을 유지하였으나 BSRB3(2,859.50 ppm)에서 증가되었으며 이후 증가된 수준을 유지하였다($P<0.01$). Mg의 경우 MSS에 비해 MSSRB1

(13,880.00 ppm)에서 감소 후 MSSRB3까지 유의차를 보이지 않다가 MSSRB4(11,420.00 ppm)에서 감소($P<0.05$)하였고, BS는 BSRB2까지 유의차를 보이지 않다가 BSRB3(12,175.00 ppm), BSRB4(14,585.00 ppm)에서 증가하였다($P<0.01$). Na의 경우 MSS에 비해 MSSRB1(395,455 ppm)에서 증가 이후 유의차를 나타내지 않았고, BS는 모두 유의차를 나타내지 않았다. 결과적으로 MSS의 Ca, K, Mg는 시간이 경과함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며 BS는 증가되는 경향을 나타내었다. 즉 BSRB4의 경우 Ca는 1.4배, Mg는 1.5배 증가한 것으로 나타났고 K 함량은 1.8배 더 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 대나무의 K 함량이 Na, Ca, Mg 등에 비해 월등히 더 높고(26) 심지어 대나무 숲에 포함된 K 함량이 총 미네랄 중 66%에 해당되기 때문인 것으로 평가된다(27).

음이온 및 중금속 함량의 변화

MSS와 BS에 RB를 첨가하여 굽는 시간 경과에 따른 음이온 및 중금속 함량의 변화는 Table 7에 나타낸 바와 같다. MSS의 Cl(517,297.51 ppm)은 RB 첨가에 따라 MSSRB1~MSSRB4까지 증가된 수준을 유지하였으며($P<0.01$), Br

Table 6. Changes of macro-minerals composition in different salts

Type ¹⁾	Baking time (hr)	Ca (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)
MSS	Control	551.65±1.20 ^{b2)3)}	4,485.15±111.79 ^b	15,377.50±207.18 ^b	361,765±9,171.17 ^a
MSS+RB	1	505.35±21.00 ^{ab}	4,222.00±207.89 ^b	13,880.00±707.11 ^{ab}	395,455±3,273.90 ^b
	2	542.30±6.36 ^b	4,416.50±185.97 ^b	12,800.00±353.55 ^{ab}	398,235±4,334.56 ^b
	3	412.95±49.00 ^a	3,012.00±46.67 ^a	11,575.00±1,294.01 ^{ab}	401,895±4,617.41 ^b
	4	407.55±29.91 ^a	2,556.00±32.53 ^a	11,420.00±1,159.66 ^a	402,345±6,286.18 ^b
BS	Control	334.60±0.71 ^a	2,040.45±11.81 ^a	9,972.00±42.43 ^a	406,550±8,909.55 ^a
BS+RB	1	443.45±52.26 ^{ab}	2,582.00±41.01 ^a	10,417.50±24.75 ^a	418,685±473.76 ^a
	2	372.60±16.40 ^{ab}	2,452.50±30.41 ^a	9,752.00±217.79 ^a	406,510±395.98 ^a
	3	385.40±19.23 ^{ab}	2,859.50±362.75 ^b	12,175.00±1,279.86 ^{ab}	418,035±261.63 ^a
	4	480.80±39.32 ^b	3,753.50±317.49 ^b	14,585.00±1,350.57 ^b	411,075±445.48 ^a

¹⁾See the legend of Table 4.

²⁾Values are mean±SD.

³⁾Values with different superscripts in the same column are significantly different ($P<0.05$) by ANOVA test.

Table 7. Changes of minus ion and heavy metal contents in different salts

Type ¹⁾	Baking time (hr)	Cl (ppm)	Br (ppm)	NO ₃ (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	As (ppm)	Hg (ppb)
MSS	Control	517,297.51±5,736.80 ^{a2)3)}	628.11±4.12 ^b	438.30±8.01 ^a	0.10±0.00 ^a	0.01±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.07±0.00 ^a
MSS+RB	1	645,277.00±5,736.80 ^c	595.40±31.40 ^{ab}	287.50±51.90 ^a	0.63±0.16 ^c	0.03±0.01 ^c	0.03±0.00 ^a	0.12±0.00 ^b
	2	563,721.50±12,057.61 ^{ab}	561.70±30.50 ^{ab}	727.60±610.70 ^a	0.49±0.01 ^{bc}	0.02±0.00 ^{ab}	0.07±0.08 ^a	0.21±0.01 ^d
	3	618,606.51±2,837.60 ^{bc}	508.51±26.20 ^a	644.81±612.62 ^a	0.60±0.12 ^c	0.03±0.00 ^{bc}	0.03±0.00 ^a	0.17±0.01 ^c
	4	548,329.52±11,894.20 ^a	509.61±8.51 ^a	686.41±537.80 ^a	0.32±0.01 ^{ab}	0.01±0.00 ^a	0.07±0.03 ^a	0.19±0.01 ^c
BS	Control	672,950.50±425.01 ^a	469.12±10.51 ^a	310.20±2.41 ^a	0.17±0.01 ^a	0.01±0.00 ^a	0.02±0.00 ^a	0.20±0.01 ^a
BS+RB	1	644,642.00±13,810.00 ^a	464.42±34.70 ^a	404.30±204.70 ^a	0.26±0.00 ^{ab}	0.01±0.00 ^{ab}	0.02±0.00 ^a	0.19±0.05 ^a
	2	626,018.00±30,186.40 ^a	419.11±44.52 ^a	719.00±568.21 ^a	0.36±0.01 ^{ab}	0.02±0.01 ^{ab}	0.03±0.00 ^a	0.23±0.01 ^a
	3	649,754.00±25,407.81 ^a	418.20±39.70 ^a	294.30±66.50 ^a	0.77±0.24 ^b	0.03±0.01 ^b	0.06±0.01 ^a	0.16±0.03 ^a
	4	604,221.01±29,851.20 ^a	372.51±47.32 ^a	370.00±180.61 ^a	0.51±0.13 ^{ab}	0.02±0.00 ^{ab}	0.06±0.03 ^a	0.18±0.08 ^a

¹⁾See the legend of Table 4.

²⁾Values are mean±SD.

³⁾Values with different superscripts in the same column are significantly different ($P<0.05$) by ANOVA test.

(628.11 ppm)은 MSSRB1~MSSRB4까지 유의하게 감소된 수준을 나타내었다($P<0.05$). 그러나 BS의 Cl, Br, NO₃에서 유의한 차이는 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 음이온 함량이 각 시료들의 굽는 시간과 RB 첨가 유무에 영향을 받지 않는다는 것을 의미하는 것이다. 또한 MSS와 BS에 RB를 첨가하여 굽는 시간 경과에 따른 MSS의 Pb(0.10 ppm)는 RB를 첨가하여 굽는 시간 경과(MSSRB1~MSSRB4)에 따라 증가된 수준을 유지하였으며, 유의한 차이가 있는 것으로 나타났으나($P<0.01$) 기준치를 초과한 시료는 없었다. 또한 BS의 경우에도 Pb(0.17 ppm)는 BSRB1~BSRB4까지 증가된 수준을 나타내었으며 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다($P<0.05$). 모든 시료의 Cd, As에서 유의한 차이는 없었으나, MSS의 Hg(0.07 ppb)는 MSSRB1~MSSRB4까지 증가된 수준을 유지하였으며 유의한 차이를 나타내었다($P<0.001$). 그러나 BS에서 유의한 차이는 없는 것으로 나타났다. Hong 등(28)에 의하면 죽엽의 Cd 함량이 0.079±0.052 ppm을 보고하여 본 연구의 결과와 큰 차이가 없었으며, Pb 함량은 0.117±0.020 ppm으로 보고하여 본 연구에서 이보다 높은 Pb 함량을 나타내었다. 이러한 결과는 사용한 원료 염에 따라 차이를 나타내는 것으로 추측된다. 식품 공전 상의 중금속 기준치 As와 Cd는 각각 0.5 ppm 이하, Pb는 2.0 ppm 이하, Hg는 0.1 ppm 이하로 규정하고 있다 (1). 본 연구에서 As, Pb, Cd와 Hg 항목에서 기준치 이상을 나타낸 시료는 없었으며 안전성이 입증되었다. 그러나 RB를 첨가하여 baking 시간 경과에 따라 중금속 함량이 증가되는 것은 이에 대한 보완대책이 필요하다는 것을 의미하며, 관리공정 및 원료 사용에 더욱 세밀한 주의가 요구된다.

미량 양이온 함량의 변화

MSS와 BS에 RB를 첨가하여 굽는 시간 경과에 따른 미량 미네랄 함량의 변화는 Table 8에 나타내었다. MSS에 비해 MSSRB1~MSSRB4까지 Co, Cu, Se, U는 어떠한 차이도 없었으나, Li, Al, Mn, Fe, Zn, Sr은 MSS에 비해 전체적으로

함량이 증가되는 것으로 나타났다. MSS의 경우 Al과 Cr은 MSSRB1~MSSRB3까지 유의한 차이는 없었으나 MSSRB4에서 각각 20.96 ppm으로 감소, 4.09 ppm으로 증가되었으며, Fe는 MSSRB3까지 감소 후 MSSRB4에서 20.15 ppm으로 증가하였고, Sr은 MSSRB1~MSSRB4까지 유의한 차이는 없는 것으로 나타났다. BS는 Li, Cr, Mn, Co, Sr, U에서 유의한 차이가 없었고 Al은 BSRB4에서 25.70 ppm으로 증가되었으며, Fe는 BSRB4(25.43 ppm)에서 유의하게 증가된 수준을 나타내었다. 또한 Cu, Zn, Ag는 BSRB3에서 각각 1.86, 12.62, 1.05 ppm으로 증가되었으며 그 외에 유의한 차이는 없었다. 결과적으로 MSS는 Li, Al, Mn, Fe, Sr이 유의한 증가를 나타내었으며 BS는 Al, Fe, Ni가 유의하게 증가되었다. 이러한 결과는 죽엽을 제조할 때 대나무를 넣고 굽는 횟수가 증가할수록 미량 미네랄 함량이 증가하는 보고와 유사하였으며(7), 특히 본 연구 결과를 고려해 볼 때 RB 첨가와 더불어 굽는 시간 경과에 따른 영향이 크게 작용하는 것으로 판단된다. 더욱이 본 연구에서 RB를 처리함에 따라 Fe의 함량이 증가한 것은 대나무 숲의 주된 미네랄 함량이 Fe인 것에 영향을 받은 것으로 추정된다(29).

요 약

자죽염(purple bamboo salt; PBS)을 제조하는 공정에 영향을 미치는 원염(갯벌천일염, MSS; 죽염, BS)의 종류, 대나무 첨가에 따른 BS의 이화학적 특성, 황 화합물, 미네랄 함량 및 환원력을 비교·분석하고, 이를 통해 PBS에 함유된 SO₂와 산화환원전위(ORP)의 발생 원인을 분석하였다. BS를 고온에서 용융시켜 제조한 PBS에서 630 ppm의 SO₂가 검출되었다. PBS의 원료 염과 RB에서는 SO₂가 검출되지 않았으나, 염화물, 황산염류, 탄산염류와 대나무(RB)를 함께 탄화시켜 SO₂ 검출 원인을 확인한 결과 황산칼륨에 의해 782 ppm이 발생하였다. BS의 SO₂는 BSRB1(13.88)~BSRB4(109.13 ppm)에서만 발생하였고 SO₃²⁻는 MSSRB4

Table 8. Changes of micro-mineral contents in different salts

Type ¹⁾	Baking time (hr)	Li (ppm)	Al (ppm)	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Se (ppm)	Sr (ppm)	Ag (ppm)	U (ppm)
MSS	Control	0.47 ±0.00 ^{a2)3)}	2.52 ±0.01 ^a	4.72 ±0.01 ^b	1.50 ±0.01 ^a	4.26 ±0.06 ^c	0.03 ±0.04 ^a	0.14 ±0.01 ^a	0.50 ±0.03 ^a	1.52 ±0.40 ^a	0.05 ±0.01 ^a	33.62 ±0.83 ^a	0.00 ±0.00 ^a	0.01 ±0.00 ^a
MSS +RB	1	1.81 ±0.36 ^b	30.63 ±5.13 ^b	1.33 ±0.28 ^a	9.60 ±0.20 ^{bc}	20.27 ±0.54 ^d	0.02 ±0.01 ^a	0.57 ±0.06 ^a	1.10 ±0.20 ^a	12.17 ±0.58 ^{ab}	0.39 ±0.13 ^a	98.98 ±1.73 ^b	0.44 ±0.16 ^a	0.03 ±0.01 ^a
	2	2.45 ±0.06 ^b	27.53 ±2.16 ^b	1.41 ±0.23 ^a	10.38 ±0.27 ^c	13.70 ±0.08 ^b	0.01 ±0.00 ^a	0.51 ±0.10 ^a	1.24 ±0.59 ^a	20.99 ±4.72 ^b	0.20 ±0.06 ^a	106.41 ±5.50 ^b	1.61 ±0.42 ^b	0.03 ±0.01 ^a
	3	1.42 ±0.30 ^{ab}	30.06 ±7.15 ^b	1.50 ±0.33 ^a	7.26 ±1.12 ^b	10.26 ±0.08 ^a	0.02 ±0.01 ^a	4.64 ±1.12 ^b	1.24 ±0.59 ^a	7.22 ±2.43 ^a	0.32 ±0.18 ^a	92.60 ±14.14 ^b	0.54 ±0.06 ^a	0.02 ±0.01 ^a
	4	1.85 ±0.18 ^b	20.96 ±2.77 ^{ab}	4.09 ±0.78 ^b	8.03 ±0.23 ^{bc}	20.15 ±0.18 ^d	0.03 ±0.00 ^a	2.14 ±0.35 ^a	1.24 ±0.59 ^a	4.00 ±3.21 ^a	0.17 ±0.03 ^a	93.61 ±1.90 ^b	0.56 ±0.04 ^a	0.02 ±0.01 ^a
BS	Control	1.08 ±0.03 ^a	12.06 ±0.34 ^a	3.12 ±0.00 ^a	5.49 ±0.11 ^a	14.30 ±0.09 ^a	0.03 ±0.01 ^a	2.32 ±0.13 ^a	1.02 ±0.01 ^a	3.47 ±0.07 ^a	0.22 ±0.14 ^{ab}	55.37 ±0.07 ^a	0.15 ±0.01 ^a	0.01 ±0.00 ^a
BS+RB	1	0.56 ±0.30 ^a	14.41 ±6.23 ^{ab}	3.83 ±3.10 ^a	4.75 ±2.95 ^a	18.55 ±0.28 ^a	0.03 ±0.02 ^a	2.39 ±0.76 ^a	0.62 ±0.10 ^a	4.63 ±0.61 ^a	0.23 ±0.15 ^{ab}	84.95 ±19.40 ^a	0.61 ±0.12 ^a	0.01 ±0.01 ^a
	2	1.20 ±0.36 ^a	20.95 ±2.75 ^{ab}	4.38 ±1.13 ^a	7.06 ±0.47 ^a	17.59 ±0.72 ^a	0.03 ±0.01 ^a	2.82 ±0.56 ^a	0.69 ±0.58 ^a	5.56 ±2.97 ^a	0.47 ±0.08 ^a	84.07 ±7.85 ^a	0.73 ±0.00 ^a	0.02 ±0.00 ^a
	3	1.50 ±0.55 ^a	23.86 ±1.62 ^{ab}	5.10 ±0.74 ^a	8.60 ±0.22 ^a	19.63 ±0.18 ^a	0.05 ±0.01 ^a	5.70 ±0.17 ^b	1.86 ±0.29 ^b	12.62 ±0.84 ^b	0.24 ±0.06 ^{ab}	97.23 ±4.22 ^a	1.05 ±0.03 ^b	0.02 ±0.01 ^a
	4	1.72 ±0.24 ^a	25.70 ±0.99 ^b	3.25 ±1.88 ^a	9.16 ±0.57 ^a	25.43 ±0.99 ^b	0.03 ±0.01 ^a	5.86 ±0.06 ^b	1.45 ±0.30 ^a	5.28 ±0.36 ^a	0.04 ±0.02 ^a	105.31 ±7.20 ^a	0.49 ±0.08 ^a	0.02 ±0.01 ^a

¹⁾See the legend of Table 4.

²⁾Values are mean±SD.

³⁾Values with different superscripts in the same column are significantly different ($P<0.05$) by ANOVA test.

와 BSRB2~BSRB4에서만 발생하였으며, 시간이 경과함에 따라 증가되는 경향을 나타내었다. SO_4^{2-} 는 시간이 지남에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며 SO_2 와 SO_3^{2-} 가 많을수록 낮은 함량을 나타내었다. ORP는 모두 시간이 지남에 따라 증가하는 경향을 나타내었고 BS에서 더 높은 수준을 나타내었으며, BSRB4(-211.40 mV)에서 가장 높은 환원력을 나타내었다. 일반적 특성 중 불용분은 BS에서 더 높았으며 RB가 탄화되어 남은 물질들이 영향을 미친 것으로 판단된다. Ca, K, Mg의 경우 굵는 시간 경과에 따라 MSS는 감소, BS는 증가하는 경향을 나타내었다. BSRB4의 Ca는 1.4배, Mg는 1.5배 증가하였고 K 함량은 1.8배 더 높은 것으로 나타났다. 미량 미네랄은 굵는 시간 경과에 따라 MSS에서 Li, Al, Mn, Fe, Sr이 증가되었고, BS에서 Al, Fe, Ni가 증가하였다. 음이온(Cl, NO_3 , Br)과 중금속(Pb, Cd, Hg, As)은 각 요인에 대한 영향을 받지 않았다. 결론적으로 BS의 기능을 나타내는 환원력은 SO_2 및 SO_3^{2-} 와 같은 저분자 황화합물에 의한 것이며, 이는 한 번 굵는 과정을 거친 BS를 사용하고 이에 RB를 첨가하여 고온에서 용융하는 시간이 길수록 이들 황화물질이 많아져 환원력이 증가된다는 것을 의미하는 것이다.

REFERENCES

1. KFDA. 2010. *Food Code*. Korean Food & Drug Administration, Seoul, Korea. p 139-140, 201-202.
2. Gang ST, Cho YJ, Gang JG, Gong CS, Oh GS. 2006. Quality of bamboo salt element and processing of marine fermenta-

- tion food. Presented at 2006 Spring Meeting of Korean Aquaculture Society, Jeju, Korea. p 115-116.
3. Shin HY, Lee EH, Kim CY, Shin TY, Kim SD, Song YS, Lee KN, Hong SH, Kim HM. 2003. Anti-inflammatory activity of Korean folk medicine purple bamboo salt. *Immunopharmacol Immunotoxicol* 25: 377-384.
4. Huh K, Kim YH, Jin DQ. 2001. Protective effect of an aged garlic-bamboo salt mixture on the rat with the alcohol-salicylate induced gastropathy. *Yakhak Hoeji* 45: 258-268.
5. Sohn WS, Yoo YC, Kim CR. 1991. The effect of NaCl and bamboo salt on the growth of various oral bacteria. *J Korean Acad Oral Health* 15: 255-268.
6. Kim CY, Chung SC, Sohn WS. 1991. Comparison of the anti-plaque and anti-inflammatory effect of the dentifrices containing NaCl and bamboo salt. *J Korean Acad Oral Health* 15: 269-280.
7. Kim YH, Ryu HI. 2003. Elements in a bamboo salt and comparison of its elemental contents with those in other salts. *Yakhak Hoeji* 47: 135-141.
8. Kim SH, Kang SY, Jung KK, Kim TG, Han HM, Ryu HM, Moon AR. 1998. Characterization and anti-gastric ulcer activity of bamboo salt. *J Fd Hyg Safety* 13: 252-257.
9. Kim JH. 2004. Risk management of sulfur dioxide residue in herbal medicine. Final report of Korean Food & Drug Administration. Seoul, Korea. p 21.
10. Eller PM, Cassinelli ME. 1994. *NIOSH manual of analytical methods (NMAM)*. 4th ed. Centers for Disease Control and Prevention, Cincinnati, OH, USA. p 1-4.
11. Shinsuke M, Kimiko O, Keiko T, Takahisa M. 2005. Mineral contents and their solubilities of bamboo charcoal. *Bamboo Journal* 22: 61-70.
12. Shin HY, Na HJ, Moon PD, Shin T, Shin TY, Kim SH, Hong SH, Kim HM. 2004. Inhibition of mast cell-dependent immediate-type hypersensitivity reactions by purple bamboo

- salt. *J Ethnopharmacol* 91: 153-157.
13. Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG, Morgan TJ. 2012. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel* 94: 1-33.
 14. Casagrande D, Siefert K, Berschinski C, Sutton N. 1977. Sulphur in peat-forming systems of Okefenokee Swamp and Florida Everglades: origin of sulphur in coal. *Geochim Cosmochim Acta* 41: 161-167.
 15. Simon RA. 1998. Update on sulfite sensitivity. *Allergy* 53: 78S-79S.
 16. Wang XB, Jin HF, Tang CS, Du JB. 2011. The biological effect of endogenous sulfur dioxide in the cardiovascular system. *Eur J Pharmacol* 670: 1-6.
 17. Meng Z, Zhang H. 2007. The vasodilator effect and its mechanism of sulfur dioxide derivatives on isolated aortic rings of rats. *Inhal Toxicol* 19: 979-986.
 18. Meng Z, Li Y, Li J. 2007. Vasodilatation of sulfur dioxide derivatives and signal transduction. *Arch Biochem Biophys* 467: 291-296.
 19. Zhang Q, Meng Z. 2009. The vasodilator mechanism of sulfur dioxide on isolated aortic rings of rats: involvement of the K^+ and Ca^{2+} channels. *Eur J Pharmacol* 602: 117-123.
 20. Park SB, Kwon SD, Cha SH. 1998. Presentation of academy (C. Conservation processing of wood element): Property study of bamboo coal (II). No. C-14 presented at Annual Meeting of the Korean Society of Wood Science Technology.
 21. Sohn HY, Savic M, Padilla R, Han G. 2006. A novel reaction system involving BaS and BaSO₄ for converting SO₂ to elemental sulfur without generating pollutants: Part I. Feasibility and kinetics of SO₂ reduction with BaS. *Chem Eng Sci* 61: 5082-5087.
 22. Kim DH, Rhim JW, Lee SB. 2003. Characteristics of seaweed salts prepared with various seaweeds. *Korean J Food Sci Technol* 35: 62-66.
 23. Ha JO, Park KY. 1999. Comparison of autooxidation rate and comutagenic effect of different kinds of salt. *J Cancer Prev* 4: 44-51.
 24. Han SH, Lee SW, Rhee C. 2008. Influence of heat treatment on the physicochemical property and mineral composition of various processed salts. *Food Sci Biotechnol* 17: 1010-1015.
 25. Jo EJ, Shin DH. 1998. Study on the chemical compositions of sun-dried, refined, and processed salt produced in Chonbuk area. *J Fd Hyg Safety* 13: 360-364.
 26. Ju IO, Jung GT, Ryu J, Choi JS, Choi YG. 2005. Chemical components and physiological activities of bamboo (*Phyllostachys bambusoides* Starf) extracts prepared with different methods. *Korean J Food Sci Technol* 37: 542-548.
 27. Park SB, Kwon SD, Ahn KM, Cha SH. 1998. Presentation of academy (C. Conservation processing of wood element): Property study of bamboo coal (I). No. C-13 presented at Annual Meeting of the Korean Society of Wood Science Technology.
 28. Hong KT, Lee JY, Jang BK. 1996. Heavy metal contents of marketing salts and bay salts by heating. *Korean J Sanitation* 11: 79-84.
 29. Wang M, Huang ZH, Liu G, Kang F. 2011. Adsorption of dimethyl sulfide from aqueous solution by a cost-effective bamboo charcoal. *J Hazard Mater* 190: 1009-1015.