

## 수평 분무식 해양심층수 소금의 성분 특성

문덕수\* · 김현주 · 신필권 · 정동호  
 한국해양연구원/해양시스템안전연구소 해양심층수연구센터

### Characteristics of Chemical Contents of Horizontal Spray Salts from Deep Ocean Water

Deok-Soo MOON\*, Hyun-Ju KIM, Phil-Kwon SHIN and Dong-Ho JUNG  
 Ocean Development System Lab., KORDI/KRISO, Daejeon 305-600, Korea

We have developed a new method of manufacturing salts by horizontal spray drying technique, using the concentrated deep ocean water after desalination processes. We studied the chemical characteristics of the spray-dried salts. Sodium content in the spray salts is 28.4%, which is 10-30% lower than that of bay salts, bamboo salts and boiling salts (32-38.2%). However, the contents of magnesium, potassium and calcium of the spray salts are 2.5 times, 3 times and 4.5 times higher relative to those of bay salts, respectively. On the one hand, sulfur content in spray salts is 14 times lower than those of bay salts, which is caused by their volatilization during spray and vaporization of the concentrated seawater. Enrichment factors of Mg (0.8), K (0.9) and Ca (1.0) in the spray salts are relatively higher than those in bay salt (0.2-0.3), bamboo salt (0.15-0.4) and boiled salt (0.4-0.7), respectively. On the contrary, enrichment factor of sulfur in spray salts is observed to be 0.07, which is considerably lower than those in other salts (0.3-0.7). It means that the minerals like Mg, K and Ca can be well conserved from seawater to salts through spray drying techniques, while volatile elements like sulfur, lead, mercury and organic compounds can be easily removed from seawater via spray and heating processes.

Key words: Deep ocean water, Salts, Spray dry salts, Mineral content,

#### 서 론

현재, 소금은 다양한 방법으로 제조되고 있으며, 식용 소금은 KS규격에 따라 천일염과 정제염으로 구분되고, 정제염은 다시 기계적으로 대량생산되는 기계염과 가열공정을 거친 가공염(구운소금, 볶은소금, 생금, 죽염)으로 구분되며, 외국에서 수입된 암염 등이 있다.

소금의 제조와 그 특성에 관한 연구는 극히 미미하여 돌소금의 생산구조(Jeong, 1998)와 정제염에 관한 연구, 소금 종류별 무기물 조성(Jo and Shin, 1998), 중금속 함량(Park et al., 2000; Hwang, 1988), 외형구조에 대한 부분적인 연구(Ha and Park, 1998) 및 해조소금의 성분특성에 관한 연구(Kim et al., 2003)가 있을 뿐이다.

천일염의 경우 해양의 이용도가 높아지면서 연안 오염요인이 증가하여 소금에서 중금속과 같은 유해물질 오염의 가능성이 높아지고 있다(Hwang, 1988; Hong et al., 1996). 정제염의 경우 Ca과 Mg 같은 미네랄을 거의 함유하지 못하는 문제(Park et al., 1987) 등이 제기되고 있다. 본 연구는 청정한 해양심층수와 현대적인 건조기법을 이용한 고품질 소금의 제조를 모색하고, 수평식 분무 소금의 미네랄 함량을 비교조사하고자 한다.

#### 재료 및 방법

##### 재료 및 장치

소금시료는 국내의 충청남도 서해안에서 생산된 천일염과 가열처리 공정을 거친 가공염(죽염), 그리고 건조된 갯벌에 해수를 함수시키고 가열시켜 만든 태안자염을 각각 실험에 이용하였으며, 각 소금시료는 80°C에서 5시간 건조시켜 시료로 사용하였다.

한편 강원도 고성 해역 수심 300 m 이하의 해양심층수를 이용하여 생산된 기능성 소금은 연안표층 해수를 이용한 천일염에 비하여 청정성을 확보할 수 있었다. 특히 해수담수화 과정에서 부산물로 생산되는 미네랄 농염수는 일반 해수를 활용하는 것보다 소금생산에 있어 훨씬 경제적이다.

수평 분무건조는 해양심층수 미네랄 농염수를 노즐이나 미립화 장치 등으로 분무함으로써 작은 액적이 뜨거운 건조매질과 접촉하면서 수분을 증발시키는 방법으로 적절히 건조된 분말, 과립 등을 제조하는 방식이다(Fig. 1). 분무건조는 접촉면적이 넓고 건조기간이 짧아 열에 민감한 물질의 건조에 적합하며 건조된 물질의 크기, 밀도 등의 최종상태를 조절하기 쉬운 장점이 있다.

##### 분무식 소금의 성분분석

수평분무식 소금에 대하여 식품공전 실험방법에 따라 염화나트륨, 불용성분, 황산이온, 수분함량을 측정하였다. 염화나

\*Corresponding author: dsmoon@kriso.re.kr

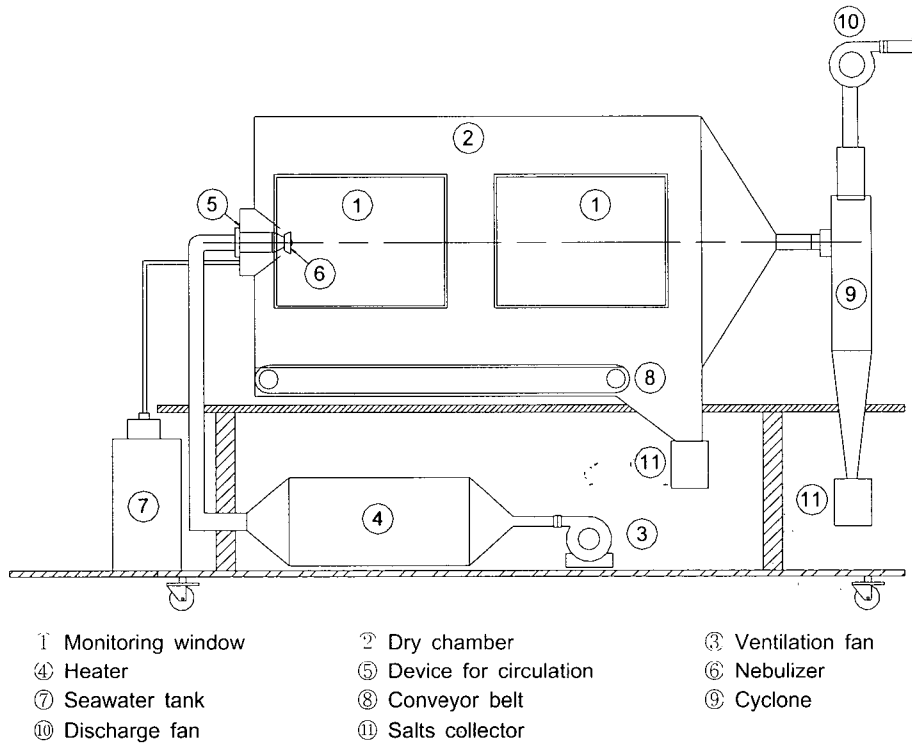


Fig. 1. Basic design drawing of salt production system using horizontal spray technique.

트립은 각각의 소금 1 g에 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 (KFDA, 2002).

$$NaCl (\%) = \frac{b}{a} \times f \times 5.85 (w/w\%)$$

- 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 함량을 구한 유리섬유여과지에 여과하고 이 액에서 염소이온이 나오지 않을 때까지 물로 충분히 세척하였다. 유리섬유여과지 (0.45 μm, 47 mm)는 105°C에서 건조한 후 함량을 구하여 정량하였다 (KFDA, 2002).

황산이온은 불용성분의 시료용액 25 mL를 비이커에 넣고 50 mL가 되도록 염산희석액 (HCl : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 v/v)을 가하여 산성화하였다. 이 액을 100°C로 열탕처리하면서 5% 염화바륨 용액을 서서히 첨가한 다음 2시간 동안 가열하였다. 이어 정량용 유리섬유 거름종이 (0.45 μm, 47 mm)로 여과하고 잔류물은 염소반응이 일어나지 않을 때까지 충분히 씻고 잔류물을 여과지와 함께 건조하였다. 이를 도가니에 넣고 회화하여 냉각한 후 중량을 달아 아래 식에 따라 황산이온을 계산하였다

(KFDA, 2002).

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

여기서 0.4115값은 황산이온분자량/황산바륨분자량을 의미한다. 수분함량의 측정은 105°C 상압건조법에 따라 측정하였다.

**분무식 소금의 무기질 및 미량금속 함량측정**

소금의 무기질 측정 및 중금속 함량의 측정은 천일염, 죽염, 자염 및 수평분무식 소금을 건조하여 수분을 제거한 후 각각 일정량을 취하여 탈이온수로 적절히 희석하여 무기질 함량 (Na, Mg, K, Ca, S)을 측정하였다. 각 소금 1.0 g을 1.0% 질산 용액에 녹여 가열 판에서 3시간 가열시킨 후 Na 측정용 소금은 1,200배 희석, 다른 무기질 측정용 소금은 600배 희석하여 시료로 사용하였다. 무기질 함량의 측정을 위하여 유도 결합 플라즈마 원자방출 분광계 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer; Optima 4300DU, Perkin Elmer, 한국기초과학지원연구원)을 이용하여 무기질 함량을 측정하였다. 중금속 함량측정은 원자흡광광도계 (SOLAAR989/GF 90 plus, UNICAM Atomic Absorption, United Kingdom)을 이용하여 Cu, Mn, Ni, Zn, Se, Fe, Si, P, Pb등을 분석하였다. As은 Vapor generation이 장착된 원자흡광광도계를 사용하여 측정하였고, 환원제로 0.6% Sodium borohydride : Sodium hydroxide (7:3)를 사용하여 함량을 측정하였다.

**결과 및 고찰**

**소금 종류별 성분**

소금 제법에 따른 식품공전의 성분기준치와 수평 분무식 소금의 염화나트륨, 총염소, 수분, 불용분, 황산이온 및 중금속 성분을 분석한 결과는 Table 1에 나타났다. 분무소금의 각 성분함량들은 식품공전의 각 성분기준치를 만족시키고 있다. 재제소금, 가공소금 (태움, 용융 소금 및 기타 가공소금)과 정제소금의 염화나트륨 기준 함량은 각각 88-95% 이상인 반면, 수평식 분무소금의 염화나트륨 함량은 99.2% 으로 나타났다. 그러나 분무식 해양심층수 소금의 NaCl 함량 (99.2%)은 서·남해산 천일염의 NaCl (80-88%)에 비하여 높은 반면에 Na 함량 (28.4%; Table 1)은 서·남해산 천일염의 Na 함량 (30-32%) 보다 낮았다 (Park et al., 2000). 이와 같이 Na 함량에 비해 NaCl 함량이 과대평가된 것은 NaCl 정량법이 Cl을 측정하여 NaCl로 환산하는 방법을 사용하였기 때문인 것으로 보이며

이에 대한 좀더 자세한 연구가 필요하다.

분무식 해양심층수 소금에서 수분함량이 0.4%로 천일염 (8-12%), 재제염 (9%)에 비하여 현저하게 낮으며 (Huh et al., 1999) 기계염 (0.3%)이나 가공염 (죽염)과 비슷하여 가열에 의한 수분제거와 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다. 소금 중의 불용성분은 분무식 해양심층수 소금이 0.02%로 재제소금과 정제소금의 기준치를 만족하고 있으며, 서·남해 천일염에서의 0.6-1.2% (Park et al., 2000), 죽염의 3.0%에 비하여 불순물을 적게 함유하고 있다. 분무식 해양심층수 소금의 황산이온 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 함량은 0.2%로 재제소금 (0.8% 이하), 가공소금 (1.5% 이하), 정제소금 (0.4% 이하) 등 식품공전의 식용염 성분 기준치를 만족하고 있다. 이와 같이 분무식 해양심층수 소금에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온이 적은 것은 해수를 분무하고 가열하여 건조시키는 소금 제조과정 과정에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온은 가스형태로 제거 되는 것으로 사료된다.

Table 1. Component criteria of the commercial salts and chemical characteristics of the spray salts (KFDA, 2002)

Items	Unit	Refined salts (KFDA, 2002)	Processed salts (KFDA, 2002)		Purified salts (KFDA, 2002)	Spray salts (The present study)
			Burning, fusion salts	The other salts		
NaCl	%	>88.0	>88.0	>93.0	>95	99.2
Chloride	%	>54.0	>50.0	>56.0	>58	60.1
Moisture	%	<9.0	<0.5	<5.5	<4.0	0.4
Insoluble solid	%	<0.02	<3.0	<0.15	<0.02	0.02
SO <sub>4</sub> ion	%	<0.8	<1.5	<1.5	<0.4	0.2
Ash	%	-	<0.1	-	-	0.03
As	mg/kg	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	N.D
Pb	mg/kg	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	N.D
Cd	mg/kg	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	N.D
Hg	mg/kg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	N.D

Table 2. Contents of minerals and minor elements in various salts

	Item	Unit	Concentration in seawater	Bay salts	Bamboo salt	Boiling salts	Spray salts
Physical properties	Moisture	%		-	-	-	0.4
	Ash	%		-	-	-	0.03
Major elements	Na	%	1.06	32.0	37.4	38.2	28.4
	Mg	%	0.13	1.0	0.5	2.2	2.58
	K	%	0.04	0.3	0.5	0.6	0.93
	Ca	%	0.04	0.3	0.5	1.1	1.13
	S	%	0.09	0.98	0.86	2	0.2
Minor elements	Cu	mg/kg	0.005	<1	<1	<1.1	54.7
	Mn	mg/kg	0.005	7.0	26.0	40.5	0.2
	Cr	mg/kg	traces				
	Co	mg/kg	traces				0.1
	Ni	mg/kg	0.0001				<0.1
	Zn	mg/kg	0.005	1.0	8.5	1.0	5.8
	Se	mg/kg	0.004				<2
	Fe	mg/kg	0.01	47.0	93.0	94.9	5.2
	Ge	mg/kg	traces	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2
	Si	mg/kg	2	1100	560	41.3	1.71
	P	mg/kg	0.05	<100	<100	11	50
	As	mg/kg	0.015	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Cd	mg/kg	traces	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pb	mg/kg	0.04	<0.5	<0.5	<0.5	1.29	

### 소금 제법별 무기질과 미량금속 함량 비교

우리나라에서 시판되고 있는 천일염, 죽염, 자염 및 분무식 소금에 존재하는 무기질 함량과 중금속 함량을 ICP-AES와 AA를 이용하여 측정된 결과를 Table 2에 나타냈다.

분무건조 해양심층수 소금에서 Na 함량은 28.4%로 천일염, 죽염, 자염의 나트륨 함량 32-38.2%에 비하여 10-30% 낮은 반면, 주요 미네랄 성분인 Mg은 천일염에 비하여 250%, K은 300%, Ca은 450% 많이 함유하고 있다. 한편 S 함량은 천일염에 비하여 1/14 정도 적게 나타났다. 이와 같이 S함량이 낮은 것은 분무소금 제조에서 농축해수의 분무와 가열 과정 중에 S성분이 휘발되는 것으로 사료된다.

기계염 (정제염)은 99%가 NaCl이며, Ca이 0.1%, Mg이 0.2% 그리고  $SO_4^{2-}$  이온이 0.4%로 미량으로 존재한다고 알려져 있다 (Huh et al., 1999). 기계염 같은 고도의 정제염은 대부분이 NaCl이라고 할 수 있는데 몇몇 연구에서는 고농도의 NaCl은 보돌연변이성 (보발암성)을 보일 뿐만 아니라 과산화물을 촉진시키는 효과가 있다고 보고 되고 있다 (Ha and Park, 1999).

기계염과 비교하면 상대적으로 천일염은 Ca (0.3%), K (0.3%), Mg (1.0%) 그리고 S (0.98%)이 많았으나 (Table 2), 천일염에서 불순물과 간수를 제거한 식용으로 사용하는 생소금은 Mg (0.5%)이 반으로 줄었고 Ca (0.05%), K (0.1%), S (0.47%) 등 대부분의 무기질이 감소되었다 (Ha and Park, 1998). 간수는 천일염을 장기간 보관할 때 불과 함께 빠지는 액으로 쓴맛이 많으며 소금 중량의 30-40% 정도이며, 일반적으로 식품 제조 시 맛의 증진을 위해 제거하여 사용한다. 죽염은 천일염에 비하여 Ca (0.5%)과 K (0.6%)이 다소 많았지만, 분무식 심층수 소금에 비하면 상대적으로 낮은 함량을 가지고 있다.

분무건조식 해양심층수 소금은 Ca, K, Mg 등 무기질 함량이 많았을 뿐 아니라 Na와 S 함량이 천일염, 죽염, 자염에 비하여 낮았는데 이는 무기질 함량 차 뿐 아니라 열가공 처리 시 S가 휘발되어 감소되었기 때문인 것으로 사료된다.

분무소금 중의 미량금속 성분의 함량을 Table 2에 나타냈다. 미량성분 중에 Cu의 함량이 천일염, 죽염 및 자염에 비하여 높게 나타나는데, 이는 농축해수를 분무하는 구리로 된 Nozzle에서 기인된 것으로 추정된다. 분무소금에서 Mn, Fe, Si와 P 함량은 천일염, 죽염 및 자염에 비하여 적게 나타났으며, Ni, Zn, Se, Ge 등의 함량은 비슷하게 나타났다. 한편, 분무소금에서 As, Cd과 Pb 함량은 검출한계치 이하로 나타났다.

### 소금 종류별 농축계수

해수 중에 존재하는 성분이 소금에 얼마나 농축되는지를 판단하는 근거로 농축계수를 사용하였다. 농축계수 (EF; Enrichment Factor)는 다음과 같이 정의된다.

$$EF = \frac{\left(\frac{E}{Na}\right)_{salt}}{\left(\frac{E}{Na}\right)_{seawater}}$$

여기서, E는 소금과 해수 중에 포함된 원소를 의미하며, 해수의 대표적인 원소인 Na를 사용하여 각 성분들을 정규화하였다. 따라서 농축계수가 1 이상이면 해수에 비하여 E 원소가 소금에 농축된 것을 의미하며, 1 이면 해수와 같은 비율로, 1 이하이면 해수에 비하여 낮은 비율로 소금에 E 원소가 함유된 것을 의미한다. 천일염, 죽염, 자염 및 분무소금에서 각 주성분 원소 (Mg, K, Ca, S)에 대한 농축계수는 Fig. 2에 나타났다.

분무소금에서 Mg, K의 농축계수는 각각 0.8과 0.9로 나타났고, 천일염, 죽염 및 자염에 비하여 높은 함량 비율을 나타냈다 (Fig. 2). Ca의 농축계수는 천일염에서 0.3, 죽염에서 0.4, 자염에서 0.8로 나타났지만, 분무소금에서 1.0으로 나타나, 해수 중에 존재하는 모든 Ca이 분무소금에 포함된 것으로 나타났다. S의 농축계수는 소금제법에 따라 많은 차이를 보이는데, 천일염에서 0.4, 죽염에서 0.3, 자염에서 0.7인 반면, 분무소금에서는 0.1로 현저하게 낮게 나타났다 (Fig. 2). 이와 같이 분무소금에서 S성분이 낮게 나타나는 것은 앞에서 언급한 바와 같이 해수를 분무하고 건조하는 과정 중에 S이 휘발되어 제거되기 때문이라 추정된다.

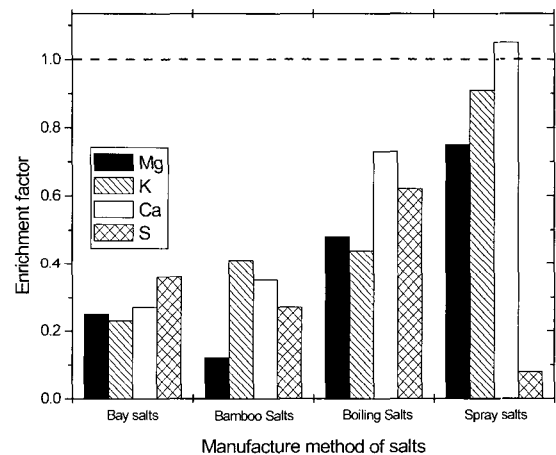


Fig. 2. Enrichment factor (EF) of major mineral (Mg, K, Ca and S) in various salts relative to seawater.

천일염, 죽염, 자염 그리고 분무건조 소금에서 미량원소들에 관한 농축계수는 Fig. 3에 나타났다. Cu, Ni, Se, Fe, Si, P과 같은 원소들은 천일염, 죽염, 자염 그리고 분무소금에서 농축계수가 1 이상으로 나타나, 해수에 비하여 소금에 농축되는 것으로 나타났다. 그와 반대로 As과 Pb은 모든 소금에서 농축계수가 1 이하로 해수에 비하여 소금에 적게 농축된 것으로 나타났다. As과 Pb은 소금을 제조하기 위하여 해수를 농축하는 과정 중에 휘발되어 제거된 것으로 추정된다.

## 사 사

본 연구 논문은 해양수산부 “해양심층수의 다목적 이용 개발 (4)”에 의하여 수행된 연구결과의 일부이며, 지원에 감사드립니다.

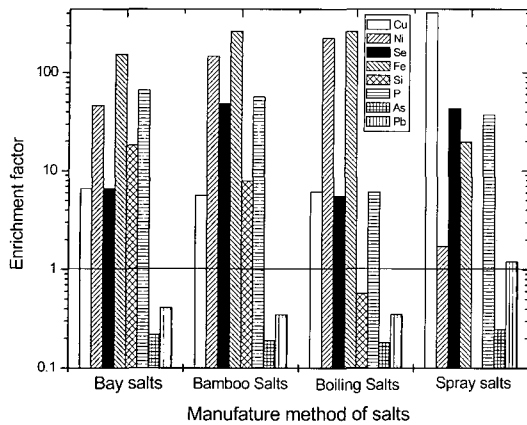


Fig. 3. Enrichment factor (EF) of minor elements in various salts relative to seawater.

참 고 문 헌

Ha, J.O. and K.Y. Park. 1999. Comparison of auto-oxidation rate and comutagenic effect of different kinds of salt. *J. Kor. Ass. Cancer Prev.*, 4, 44-51.  
 Ha, J.O. and K.Y. Park. 1998. Comparison of mineral contents and external structure of various salts. *Kor. J. Food Sci. Nutr.*, 27, 413-418.  
 Hong, K.T., J.Y. Lee and B.K., Jang. 1996. Heavy metal contents of marketing salts and bay salts by heating. *Kor. J. Sanit.* 11, 79-84.  
 Huh, K., M.H. Kim M.G. Kim and I.S. Song. 1999. Salts

safety in the side of food sanitation. *J. East Asian of diet. Life*, 9, 386-387.  
 Hwang, S.H. 1988. A study on the heavy metal contents of common salts in Korea. *Kor. J. Env. Health. Soc.*, 14/1, 73-86.  
 Jeong, K.J. 1998. The production system of Tol salt at Guom village in Cheju island. *Geogr. J. Korea*, 32, 87-104.  
 Jo E.J. and D.H. Shin. 1998. Study on the chemical compositions of sun-dried, refined, and processed salt produced in Chonbuk area. *J. Food Hyg. Safety*, 13, 360-364.  
 Kim, D.H., J.W. Rhim and S.B. Lee. 2003. Characteristics of seaweed salts prepared with various seaweeds. *Kor. J. Food Sci. Technol.*, 35, 62-66.  
 KFDA (Korea Food and Drug Administration) 2002. Standard of Salts. Mun Young Press. Seoul. 605.  
 Park, J.W., S.J. Kim, S.H. Kim, B.H. Kim and S.G. Kang. 2000. Determination of mineral and heavy metal contents of various salts. *Kor. J. Food Sci. Technol.*, 32, 1442-1445.  
 Park, R.S., S.J. Kim and L.H. Lee. 1987. Survey on sodium content of low salt diet at 27 hospitals. *Kor. J. Nutr.*, 10, 38-43.

2004년 11월 23일 접수  
 2005년 2월 24일 수리