죽염의 알칼리성 및 항산화 효과

- 연구노트 -

Alkaline and Antioxidant Effects of Bamboo Salt

Xin Zhao¹, Ok-Sang Jung², and Kun-Young Park^{1†}

¹Dept. of Food Science and Nutrition and ²Dept. of Chemistry, Pusan National University, Busan 609–735, Korea

Abstract

Mineral contents of various salts were determined by the ICP-OES method. Bamboo salt (baked 9 times) contained more potassium, calcium, magnesium, and manganese, compared to purified and solar salts. Bamboo salt had a pH of 11.04, higher than those of purified (6.29) and solar (9.13) salts. Contents of [OH⁻] were measured by using the FT-IR spectra. Bamboo salt exhibited higher reduction potential and contained more OH groups than purified and solar salts. The reduction peak of bamboo salt was observed to be about three times broader than that of solar salt in terms of redox potential amperometry. At a salt concentration of 25%, bamboo salt showed higher radical scavenging activities (81.4%) than solar (5.0%) and purified (2.0%) salts, as evaluated by DPPH assay. Bamboo salt revealed alkaline property, more OH groups and antioxidative activity.

Key words: bamboo salt, FT-IR, amperometry, DPPH, antioxidation

서 론

소금의 종류로는 천일염, 재제소금(꽃소금), 정제소금, 가 공소금 등이 있으며, 크게 천일염과 정제염 및 가공염으로 나누어진다(1). 죽염은 우리나라 전통 건강소금으로 예로부 터 제조되어 왔는데, 일반적으로 대나무 통에 천일염을 넣고 진흙으로 봉하여 800~1200℃ 이상에서 1회에서 9회까지 구 운 제품이 만들어진다(2). 현재까지는 1회, 3회 및 9회 구운 죽염이 주로 상품화가 되어있다. 9회 죽염은 암 등 질병 예방 에 쓰이는 민간약재로 많이 쓰이고 있으며 9회를 구우면 자 색의 죽염(자죽염)이 된다. 자죽염이 만들어지는 과정은 일 반 흰색죽염이나 회색죽염이 만들어지는 과정을 9번으로 해 서 마지막 9번째 용융과정을 거친 후 죽염은 자색의 소금이 결정화되는 것이다. 죽염도 식염과 마찬가지로 주성분은 Na 와 CI이지만 제조과정에서 대나무 성분 등 많은 다른 성분을 포함하게 되어, 어두운 회색을 띄고 유황냄새가 나는 것이 특징이다(3). 죽염은 특히 천연 나트륨과 칼륨, 칼슘뿐만 아 니라 철, 마그네슘 등의 풍부한 천연 미네랄을 함유하고 있 어, 인체의 미량원소 균형에도 유용한 물질로 알려져 있으 며, 죽염을 다양한 형태로 복용하기 위한 식·의약품으로써의 형태 개발에 많은 시도가 이뤄지고 있는 상황이다. 그런데

이 죽염은 정제염뿐 아니라 천일염 또는 어느 가공 소금보다 도 생리적 기능에 우수한 효과를 가져 암 예방 등에 기능성 이 있는 것으로 보고되고 있다(4).

인체 정상혈액은 pH 7.4의 약알칼리성을 띠고 있으며, 혈액의 pH는 건강상의 측면에서 매우 중요하고(5) OH가 증가되면 pH 수치가 높은 알칼리성이 된다. 또한 식품을 통해서혈액의 pH를 조정할 수 있으며 알칼리성 식품은 대부분은 항산화 효능이 있다(6). 항산화 식품은 인체 속의 유해 산소를 제거하는데 도움을 준다. 유해산소는 체내 에너지를 만드는 과정에서 생기는 부산물로 활성산소라고도 한다. 많으면 세포와 유전자를 손상시켜 노화를 촉진시키고 다양한 질병을 일으키기도 한다. 항산화 식품은 유해산소를 제거해 세포손상을 막고, 세포가 정상적으로 성장하고 분화하도록 유도한다(7.8).

본 연구에서는 죽염과 일반 소금의 알칼리성과 OH기 함량을 pH 측정, ICP-OES법, FT-IR spectrometry와 redox potential amperometric 분석 등 화학적 방법으로 비교하였다. 또한 DPPH radical 소거활성 측정 실험을 통하여 죽염 및 천일염, 정제염의 항산화 기능성을 비교하고자 하였다.

[†]Corresponding author. E-mail: kunypark@pusan.ac.kr Phone: 82-51-510-2839, Fax: 82-51-514-3138

재료 및 방법

소금 시료

일반 시장에서 판매되고 있는 정제염(한주소금, 울산)과 (주)삼보식품(전북 고창군)을 통해 제공받은 한국산 천일염(전북 부안군, 2011년산), 죽염(9회죽염)을 사용하였다.

pH 측정

소금 시료를 10% 수용액으로 제조한 후 pH meter(ServenEasy pH, Mettler-Toledo, Schwerzenbach, Switzer-land)로 측정하였다(9).

미네랄 함량 측정

소금의 미네랄 분석은 균질화 된 소금 시료 4 g을 5% HNO₃ 가하여 100 mL로 제조된 수용액을 시험용액으로 사용하였으며, 시험용액은 ICP-OES 6100C(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry; Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA)를 EPA(Environmental Protection Agency of the USA, 1986)법으로 이용하여 측정하였다(10).

OH 함량 비교

Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR)는 자연 유기물질의 기능족 분석에 가장 널리 사용되고 있는 분석법 중 하나로써, FT-IR Spectrometer(FT/IR-460 plus, Jasco, Easton, MD, USA)를 이용하여 IR 스펙트럼(대략 sample : KBr=1:50)을 측정하였다. 수분이 포화된 시료는 KBr Pellet를 제조한 후 IR 스펙트럼을 측정하였다(11).

Redox potential amperometric 분석

전기화학적 특성에 사용된 전위차계는 미국의 Bioanalytical System, Inc.의 모델 BAS 100W/B로 순환전류전압법으로 측정하였다. 기준전극은 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt선, 작업 전극으로는 ITO glass의 3전극 시스템과 산화 환원전위 전류 측정기(VersaSTAT 4, Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN, USA)로 측정하였다(12).

1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH) 소거 효과

농도별로 소금 시료 $100~\mu$ L와 $150~\mu$ M DPPH 용액 $100~\mu$ L를 96-well plate에 혼합하여 30분간 실온에 방치시킨 후, 540~nm에서 분광광도계(UV/VIS spectrophotometer, Jasco, Tokyo, Japan)로 측정하였다. 시료를 첨가하지 않은 대조군과 비교하여 free radical(활성산소) 소거효과를 백분율(%)로 나타내었다(13).

통계분석

대조군과 각 시료로부터 얻은 실험 결과들의 유의성을 검정하기 위하여 분산분석(ANOVA)을 행한 후 p<0.05 수준에서 Duncan's multiple range test를 실시하였으며, 그 결과는 평균(mean) \pm 표준편차(standard deviation, SD)로 표시

Table 1. pH of purified salt, solar salt and bamboo salt in aqueous solution (10%)

aqueous solution (10,0)		
Sample	рН	
Purified salt	$6.29 \pm 0.02^{\circ}$	
Solar salt	$9.13 \pm 0.01^{\rm b}$	
Bamboo salt	11.04 ± 0.01^{a}	

a-cMean values with different letters in the column are significantly different (p<0.05) according to Duncan's multiple range test.</p>

하였다. 모든 통계 분석은 Statistic Analysis System(v9.1 SAS Institute Inc., Cary, NC, USA) 통계프로그램을 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

рΗ

정제염, 천일염과 죽염의 pH을 비교하였다(Table 1). 정제염과 천일염의 pH는 6.29±0.02와 9.16±0.01을 나타내었고 죽염은 11.04±0.01을 나타냈다(p<0.05). [OH]가 증가하면 pH가 증가하기 때문에 죽염의 OH 함량은 천일염과 정제염보다 더 많음을 알 수 있었다.

소금의 미네랄 함량 비교

세 가지 종류의 소금 속에 존재하는 생리활성을 가지는 미네랄의 상대적인 함량을 ICP-OES를 이용하여 측정한 결과는 Table 2와 같다. 정제염, 천일염과 죽염의 Na 함량은 38.6600%, 32.3000%와 38.9200%이었다. 죽염이 높은 양의 Ca(0.2176%), Fe(0.0165%), Mn(0.0025%), P(0.0791%), S(0.5419%)과 K(0.8470%)을 함유하였고 특히 K의 함량을 정제염(0.1317%)과 천일염(0.3933%)보다 많이 함유하였다. Mg 함량(0.9986%)은 천일염에서 가장 높았고 S의 함량은 죽염과 비슷하게 나타났다. 정제염의 다른 미네랄의 함량은 모두 제일 적었고 Fe과 Mn은 본 방법에서는 미량 또는 검출되지 않았다. 소금내의 미네랄의 종류는 중요한 기능을 하는데, K이 많이 함유한 잡곡류는 일반 곡류보다 항산화 효과가더 높았다고 보고된바 있다(14). Fe의 경우 H2O2를 제거하는 catalase의 구성성분으로 작용하므로 체내에서 항산화 작용을 나타내는 것으로 알려져 있다(15). Mn은 Mn-SOD의 구

Table 2. Comparison of mineral contents of purified salt, solar salt and bamboo salt by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer) [W/W (%)]

Test item	Purified salt	Colon colt	Domelaco colt
1 est item	Purmed san	Solar salt	Bamboo salt
Na	38.6600	32.3000	38.9200
Ca	0.0332	0.1079	0.2176
Mg	0.0004	0.9986	0.6969
Fe	N.D.	N.D.	0.0165
Mn	N.D.	0.0006	0.0025
Р	0.0002	0.0002	0.0791
S	0.0153	0.5232	0.5419
K	0.1317	0.3933	0.8470

N.D.=Not detected.

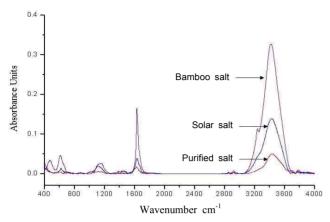


Fig. 1. FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) in purified salt, solar salt and bamboo salt.

성성분으로서 free radical의 제거에 관여하며, 따라서 결핍 시 미토콘드리아 내의 지질과산화가 증가함이 보고되었다 (16). 이로써 죽염 내에 여러 종류의 미네랄은 항산화 효과를 비롯하여 건강에 유리하게 작용할 것으로 추측된다(17).

소금의 OH 함량 비교

정제염, 천일염과 죽염의 OH함량을 FT-IR 기계를 이용하여 비교하였다(Fig. 1). FT-IR 피크의 높이는 대략적으로 수분이 충분한 상태에서 OH 함량을 표시한다. Wavelength 3429 cm⁻¹에서 정제염과 천일염의 peak는 0.05와 0.138 absorbance unit를 나타냈고 죽염은 0.323 absorbance unit를 나타내었다. 따라서 죽염이 천일염과 정제염과 비교하여 OH 기를 많이 함유하고 있는 것으로 확인되었으며, 이 높은 OH 기는 죽염의 항산화능력과 연관이 있으리라고 사료된다. 인체 내에서는 free radical의 생성을 막을 수 있다면 체내의산화를 예방하고, 노화와 암을 예방한다고 할 수 있겠다(18). 이런 항산화 효과는 양전자를 갖고 있는 free radical과 수산기(-OH)가 붙어서 radical 생성 및 반응을 종결시켜 준다. 따라서 수산기(-OH)를 많이 포함하고 있는 폴리페놀 화합물은 항산화 효과가 뛰어나다고 여겨지고 있다(19).

Redox potential amperometric 분석

항산화물질은 환원시킬 수 있는 능력을 가진 물질이다 (20). VersaSTAT 4(redox potential amperometry)에 의한 OH 실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Cyclic voltammograms(CVs)는 0.1 M 인산 완충액 용액(pH 7.4)에서 -2 V와 2 V의 전위에서 순환하였다(scan rate 100 mV/s). 죽염의 환원 피크는 천일염보다 약 3배 더 넓게 나타났다. 또한 각각 1.8 V에서 환원피크가 발생했지만 정제염에 의한 환원피크는 나타나지 않았다. 환원피크 전위가는 OH에 의한 직접적인 전자 이동과 관련이 있다. 이것은 OH가 존재하면 환원전위가 증가하고, OH 환원전위는 약간 음전하로 바뀌게 된다. 또한 OH는 전극 표면의 소금 결정구조의 안정화뿐만 아니라 환원전위차 감소에 영향을 끼칠 수도 있다. 따라서 죽염의 환원력은 천일염 및 정제염과 비교하여 크게 우수함을 알 수 있었다. 이러한 결과들은 죽염이 높은 항산화 효과를 가질 수 있다는 것을 증명한다.

죽염의 DPPH 소거 효과

DPPH radical 소거 활성법은 소금 시료의 free radical 소거 능력이나 수소 공여능력을 평가하는 방법으로써 안정적이고 간단하며, 재현성이 높아 널리 사용된다(17). Fig. 3에서 소금농도 1%부터 25% 농도까지 정제염, 천일염과 죽염의 항산화 실험결과이다. 정제염과 천일염은 25%의 높은 농도에서도 2.0와 5.0%만의 소거 효과를 나타내었다. 죽염은 1~25% 농도에서 농도에 따라 활성산소 소거 효과도 증가하였고 25% 농도에서는 81.4의 높은 radical 소거 효과를 나타냈었다(p<0.05). 따라서 천일염과 정제염은 free radical 소거능이 거의 나타나지 않았고 죽염은 농도 의존적으로 항산화 효과가 증가되어 소금의 역할뿐 아니라 산화 및 노화억제제로 효과가 있는 건강소금으로 나타났다. 이 정도의 소거능이면 다른 식품들과 비교하여 볼 때 Zhao 등(4)이 연구한 복분자를 첨가한 죽염이 DPPH법으로 실험한 결과와 유사한 항산화 능력을 나타내었다.

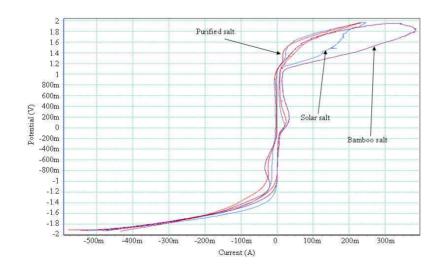


Fig. 2. Redox potential amperometric analysis of purified salt, solar salt and bamboo salt.

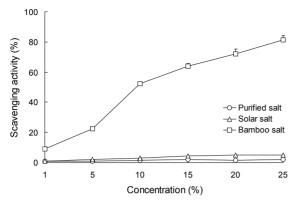


Fig. 3. DPPH radical scavenging activity of purified salt, solar salt and bamboo salt.

요 약

국내산 정제염, 천일염과 죽염(9회)의 pH, 무기질 성분, OH기 함량, 환원력과 DPPH 활성산소 소거 효과를 측정하 였다. pH 측정에서 정제염은 약간 산성이고 천일염은 알칼 리성을 나타내었고 죽염은 천일염보다 더 높은 알칼리성을 나타내었다. 미네랄 함량은 죽염의 Ca, Fe, Mn, P, S, K 함량 이 정제염과 천일염보다 더 많았다. 특히 Fe은 죽염만 함유 하고 K의 함량도 다른 소금보다 많이 함유하였다. FT-IR을 이용한 실험에서 OH기 함량도 죽염은 정제염과 천일염보다 더 많았고 peak에 따라 정제염은 6.5배, 천일염과는 2.3배의 차이가 있었다. Bioanalytical system을 이용한 소금 수용액 에서 죽염의 전위 환원력은 정제염과 천일염보다 더 크게 높았다. 1~25% 농도에서 소금의 DPPH 항산화실험에서 죽 염의 활성산소 소거 능력이 가장 강하게 나타났고 정제염과 천일염은 농도 증가에 따라 항산화 효과가 큰 차이가 없었 다. 25% 고농도에서 정제염과 천일염의 산소 소거 기능이 죽염과 16배의 차이가 나타났다. 이상의 결과로부터 죽염은 알칼리성을 띄는 소금이고 OH기 함량과 전위 환원력도 일 반소금보다 현저히 높았다. 또한 이들의 화학적인 특성을 가진 죽염은 항산화 효능도 일반소금보다 크게 높았다.

감사의 글

본 연구는 농림수산식품부 한식세계화용역연구사업(한 식우수성·기능성 연구)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

문 헌

- Cho SD, Kim GH. 2010. Changes of quality characteristics of salt-fermented shrimp prepared with various salts. Korean J Food & Nutr 23: 291-298.
- 2. 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.
- Ha JO, Park KY. 1998. Comparison of mineral content and external structure of various salts. J Korean Soc Food Sci Nutr 27: 413-418.
- Zhao X, Song JL, Lee JH, Kim SY, Park KY. 2010. Antioxidation and cancer cell (HT-29) antiproliferation effects Rubus coreanus Miquel bamboo salt. J Korean Assoc Cancer Prev 15: 306-312.
- 5. Park KS, Lee KA, Kim HJ. 2002. The effects of electric potential treatment on serum total cholesterol and triglyceride, blood glucose and blood pressure. *Kor J Sport Sci* 11: 515–524.
- Choi SY, Cho HS, Sung NJ. 2006. The antioxidative and nitrite scavenging ability of solvent extracts from wild grape (*Vitis coignetiea*) skin. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 35: 961–966.
- Lee JM, Hwang KT, Heo MS, Lee JH, Park KY. 2005.
 Resistance of *Lactobacillus plantarum* KCTC 3099 from Kimchi to oxidative stress. *J Med Food* 8: 299–304.
- 8. Lee SJ, Lee KI, Rhee SH, Park KY. 2004. Physiological activity in *Doenjang* added with various mushroom. *Korean J Food Cookery Sci* 20: 365–370.
- Park SK, Seo KI, Shon MY, Moon JS, Lee YH. 2000. Quality characteristics of home-made doenjang, a traditional Korean soybean paste. Korean J Soc Food Sci 16: 121-127.
- Kim AK, Cho SJ, Kwak JE, Kum JY, Kim IY, Kim JH, Chae YZ. 2012. Heavy metal contents and safety evaluation of commercial salts in Seoul. J Korean Soc Food Sci Nutr 41: 129–135.
- 11. Lee DJ, Chon KM, Kim SD, Jung SJ, Lee KH, Hwang TH, Lim BJ, Cho JW. 2011. A study on characteristics of natural organic matter using XAD and FTIR in Yeongsan river system. *Korean J Limnol* 44: 358–363.
- Min CH, Son TC, Park KH. 2009. Electrochemical properties of ultrathin film prepared functional polyimide by langmuir-blodgett method. J Korean Oil Chem Soc 26: 400-406.
- Han GJ, Choi HS, Lee SM, Lee EJ, Park SE, Park KY. 2011.
 Addition of starters in pasteurized brined baechu cabbage increased kimchi quality and health functionality. J Korean Soc Food Sci Nutr 40: 110-115.
- Lee HK, Hwang IG, Kim HY, Woo KS, Lee SH, Woo SH, Lee JS, Jeong HS. 2010. Physicochemical characteristic and antioxidant activities of cereals and legumes in Korea. J Korean Soc Food Sci Nutr 39: 1399–1404.
- Rotruck JT, Pope AL, Ganther HE. 1973. Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxidase. Science 179: 588-590.
- Borrello S, De Leo ME, Galeotti T. 1992. Transcriptional regulation of Mn-SOD by manganese in the liver of manganese-deficient mice and during rat development. *Biochem Int* 28: 595-601.
- 17. Zhao X, Kim SH, Qi YC, Kim SY, Park KY. 2012. Effects of different kinds of salt in the comutagenicity and growth of cancer cells. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 41: 26–32.
- Jung SH, Kin JK, Cho HC. 2010. Relationship of age-associated accumulation of intracellular iron with protein oxidative damages in skeletal muscle of rats. *Exerc Sci* 19: 391– 400
- Chung CW, Huh RS. 1994. The antioxidative effects of a-tocopherol on the lipid peroxidation and protein oxidation by free radicals. Korean J Vet Res 34: 249–258.
- Park YS, Kim SJ, Chang HI. 2008. Isolation of anthocyanin from black rice (Heugjinjubyeo) and screening of its antioxidant activities. Kor J Microbiol Biotechnol 36: 55–60.

(2012년 5월 25일 접수; 2012년 6월 7일 채택)