

韓國產 食鹽 中의 弗素 含量

서울大學校 藥學大學 · 中央大學校 藥學大學

洪 文 和 · 張 阪 燮

(1949年 2月20日 受理)

緒 論

攝取하는 飲食物中の 弗素含量과 齲齒出現率과의 相關性이 究明되고 上水道의 弗素化 (Fluoridation) 가 이미 齲齒豫防을 爲한 重要한 公衆衛生手段의 하나인은 계삼스럽게 論할나위도 없다.

近來 J.H. Shaw¹⁾ 는 印度의住民의 齲齒出現率이 不過 9乃至 12%의 極低率인 事實을 論하여 其原因을 印度의住民이 常用하는 海鹽中の 高弗素含量에 歸着시켰다. 卽 海水를 原料로 하는 粗製食鹽中에는 約 40p.p.m의 弗素含量이 있으므로 每日 26乃至 44g의 食鹽을 攝取하면 充分量의 弗素를 獲得할수있으며 이程度의 食鹽量攝取는 極東 및 近東 地域의 住民에 있어서는 普通의事實이라고 하였다.

이에있어서 著者等은 韓國產 食鹽中の 弗素含量을 調査하는 同時에 海水로부터의 製鹽過程에 따르는 弗素의 消長經路를 究明함으로써 食鹽으로부터의 弗素攝取量 問題를 論하고져 다음과같은 試驗을 實施하여 多少의 結果를 얻었기에 이에 報告모져 하는바이다.

本研究를 實施함에 있어서 有益하신示唆을 주신 서울大學校齒科大學長 朴明燦博士 및 食鹽標本을 提供하신 專賣鹽業局, 製鹽試驗場 各當局에 對하여 深甚한 謝意를 表하고져 한다.

試 驗 之 部

A. 弗素定量方法

海水, 鹹水, 食鹽, 苦汁等의 弗素含量을 定量함에있어서 A.O.A.C²⁾ 의 公定方法을 使用하였으며 其方法은 다음과 같다.

(1) 試 藥

a) 弗化나트륨溶液 : 純度가 最少 98%以上인 NaF 2.22g을 물 1 l에 溶解한다. (이 溶液의 1 ml는 F 1mg을 含有한다).

b) 弗化나트륨標準溶液 : 上記의 貯藏用 弗化나트륨溶液 10 ml을 물로 稀釋하여 1 l로 만든다 (1ml=0.01mg F).

c) 鎊酸토륨溶液 : 0.25g의 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 또는 0.2g 의 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 1 l의 물에 溶解한다.

d) Alizarin red 指示液 : Alizarin Sodium Sulfonate (Alizarin red S) 의 0.01% 水溶液.

e) 鹽酸 : 正確한 0.05N 溶液.

f) 水酸化나트륨溶液 : 正確한 0.05N 溶液.

g) 鹽酸히드록실아민 溶液 : 1.0w/v% $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$.

(2) 裝 置

a) 글라이젠. 프레스크 : 內容 250ml.

b) 네슬러관 : 長形管 6本, 各管은 同長이어야하며 各管의 光學的同一性을 다음과같이 試驗한다. 卽 各管에 約 40ml의 물 1ml의 指示液, 2ml의 鹽酸을加하고 물을 追加하여 全量이 標線에 이르게한다. 其中 一管에 鹽酸트롬溶液을 適量 加하여 混合한液의色이 微桃紅色이 되게끔한다음 이와 同量의 鹽酸트롬溶液을 남기지 五管에 各各 加하여 色調가 틀리는것이있으면 除外한다.

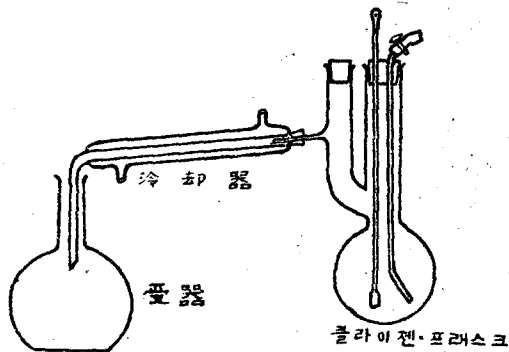
(3) 試料의 調製

鹹水, 苦汁等 試料에있어서 硫化水素臭가 있을경우에는 蒸發에 앞서 30% H_2O_2 0.1ml로 酸化시킨다. 100ml의 試料를 磁製 또는 白金製 蒸發접시에 담고 10% NaOH 溶液을 加하여 靑늘주탈레인 에對하여 알카리성이 되게한다음(이때 NaOH溶液의 添加가 지나치지 않도록 注意할것) 沸騰點 直前의 溫度로 加熱하여 20ml에 이르도록 蒸發濃縮한다. 蒸發途中에도 때때로 少量의 NaOH 溶液을 加해줌으로서 試料를 언제나 알카리性으로 保持하여야한다. 이 濃縮된 20ml의 試料를 미리 10% NaOH 沸騰溶液으로 프레스크內에 蓄積된 膠狀 SiO_2 를 痕跡量도 없이 씻어낸 클라이젠·프레스크에 옮겨담고 Glass beads, 또는 boiling tube를 넣는다. 이와 같이 試料를 담은 프레스크를 石綿板(6"×6"×1/4"의 크기이며 中央에 1"의孔이있음)에 올려놓고 밑에 焰長이 中程度가되게끔 調節한 本전·버나를 놓는다.

第1圖과같이 프레스크의 主頸에는 二孔의 고무마개를물하고 其二孔에는 各各 溫度計 및 水蒸氣導入管을 꽂는데 溫度計와 水蒸氣導入管의 末端은 프레스크 底面에 거의 닿도록하며 水蒸氣導入管의 末端은 直徑이 2mm가 되게끔 좁힌것을 使用한다.

側頸은 고무마개로 密栓한다. 이 프레스크를 冷却器에 連結하고 水蒸氣導入管에連結한 溜斗로부터 60% $HClO_4$ 20ml로 試料液 濃縮時에使用한 蒸氣접시를 씻어넣는다. 또 試料中의 鹽化物를 沈澱시키기 爲 充分한量의 飽和 $AgClO_4$ 溶液(試料는 미리 鹽酸銀定規液으로 鹽化物量을 測定하여 둔다)을 加한다음 $132 \pm 3^\circ$ 로 蒸溜하여 溜液을 200ml 가까이 捕集한다.

第一圖 蒸溜 裝置



이 溜液에 물을 追加하여 精確히 200ml로 만들어 잘 混合한다. 溜液의 酸度를 測定하기 爲하여 그 40ml을 取하여 1ml의 指示液을加하고 잘 混合한다음 中和에 所要되는 0.05N NaOH 溶液의 ml 數를 記錄한다. 對照試驗으로서 물 100ml을 使用하여 同一 操作을 反覆한다.

試料가 固體食鹽인 경우에는 食鹽 2g을 取하여 물 20ml에 溶解한것을 試料溶液으로 한다.

(4) 測定

溜液中의 弗素量을 測定키爲하여 一個의 標準管, 一個의 對照用比色管 및 一個 또는 一個以上의 試料管을 다음과 같이만든다.

a) 對照用比色管

40ml의 물에 2ml의 0.05N-HCl, 1ml의 Alizarin Red 指示液, 1ml의 $NH_4OH \cdot HCl$ 溶液을 加하고 不變인 微桃紅色終末點에 이르기까지 充分量의 $Th(NO_3)_4$ 溶液을 加한다. 모든 終末點色은 이관의 色과 一致시킨다.

b) 試料管

溜液 40ml를 넣은 試料管에 1ml의 指示液, 1ml의 $NH_4OH \cdot HCl$ 溶液 및 管中의 酸의總量이 0.05N-HCl 2ml와 同量이 되게끔 0.05N-HCl 를 加한다음 물을 追加하여 標線에 이르게

하고 잘 혼합한다 (管中의 酸의 總量이라함은 미리 測定한 酸도와 加해준 0.05N-HCl 量과의 合이다).

萬若 溜液의 酸度測定에 있어서 그의 40ml를 中和시키는데 0.05N-NaOH 溶液 2ml以上을 要할 境遇에는 試料管에 HCl를 加하지 않고 標準管에 그와 同量의 酸量만큼 0.05N-HCl를 加해준다. 그 溜液 40ml가 0.05N-NaOH 溶液 5ml以上을 要할時는 酸도가 그렇게 높아지지 않을 狀態下에서 再蒸溜하여야한다. 0.05ml의 度目을 가지는 10ml 뷰렛로부터 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 溶液을 자주 攪拌하면서 加하여 對照比色管 (a)의 色과 一致되는 微桃紅色이 나타나기에 이르도록한다. 이에 所要된 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 溶液의 容量을 記錄한다.

c) 標準管

40ml의 물물 담은 標準管에 1ml의 指示液, 1ml의 $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液 및 0.05N-HCl을 2ml 또는 試料管(b)에서 所要된 量만큼 加해준다. 다음에 試料管에서 所要된 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 溶液과 正確히 同量을 加한다. 이와같이 해서 만든 標準管은 試料管보다 靑선 高度로 着色되어있으며 10ml 뷰렛로부터 NaF 標準溶液을 攪拌하면서 加하여 終末點色이 試料管과 一致되게 한다. 물물 追加하여 全容量이 試料管의 그것과 同容積이 되게 한다. 比色할때는 混合操作으로 因하여 생긴 氣泡가 完全히 없어진다음에 하여야한다. NaF 溶液 消費 ml 數를 記載한다. 標準管에 Na F 溶液 1~2滴을 加해줌으로써 確然한 色變化가 生기는것으로서 終末點을 確認한다.

(5) 計 算

試料에 所要된 NaF 溶液 ml 數로부터 對照試驗에 所要된 NaF 溶液 ml 數를 減한다.

$$\frac{\text{NaF 溶液의 ml} \times \text{全溜液量} \times 10}{\text{測定에 使用한 溜液의 ml} \times \text{檢體採取量}} = F(\text{p.p.m})$$

試驗成績

(1) 海 水

採取場所: 仁川市崇義洞所在, 專賣廳製鹽試驗場 鹽田의 排水口直結水門近傍에서 入潮時 採水.

採取日時: 1956年12月31日 午後 4時.

採取時의 海水比重: 1.0221 (20°C)

鹽素量 (Chlorinity): 16.33%

弗素量: 1.13 p.p.m

上記의 結果는 普通海水의 比重, 鹽素量 等에 比하여 多少 낮은데 이는 排水口近傍이라 陸水에 依한 稀釋때문이 아닌가 生覺되며. 따라서 弗素量도 Wattenberg¹⁾의 測定值 1.4 p.p.m보다 낮은것을 알수있다.

(2) 食 鹽

試驗에 使用한 食鹽은 直接 著者等이 鹽田에서 採取한 天日鹽 및 專賣廳鹽麥局備置의 標本鹽等인데 對照로서 外國產鹽 數種도 아울러 試驗하였다. 分析結果는 第1表와 같다.

第1表 食鹽中の 弗素含量

試料番號 No.	食 鹽 名	水 分 %	總鹽素量 %	弗素量 p.p.m	備 考
1	天 日 鹽(改良鹽) ①	1.04	58.4	6.3	仁川製鹽試驗場鹽田에서 採取
2	天 日 鹽(洗滌鹽) ②	1.01	58.0	5.0	同 上
3	天 日 鹽(土盤鹽) ③	3.87	53.3	12.5	同 上
4	天 日 鹽(土盤鹽等外)	4.38	50.1	15.0	同 上

5	天日鹽(改良鹽)	3.41	54.8	3.8	仁川市南洞鹽田에서採取
6	天日鹽(洗滌鹽)	1.86	58.1	3.8	同上
7	天日鹽(一等基準鹽)	8.10	53.0	6.6	專賣廳採本鹽
8	天日鹽(二等基準鹽)	7.98	51.5	9.8	同上
9	天日鹽(二等基準鹽)	4.53	53.6	4.9	同上
10	煎蒸鹽(一等)	4.19	55.5	4.5	同上
11	煎蒸鹽(一等)	7.45	53.6	7.1	同上
12	再製鹽(上等)	3.42	57.8	3.0	同上
13	再製鹽(二等)	2.24	57.3	2.5	同上
14	再製鹽 ④	2.36	56.9	3.2	No.2 試料鹽을再結晶시킨것
15	再製鹽 ④	3.83	56.0	5.3	No.3 試料鹽을再結晶시킨것
16	再製鹽 ④	3.08	55.5	4.6	海水를蒸發濃縮시켜 얻은 第1回結晶을再結晶시킨것
17	臺灣産天日鹽	2.66	55.3	6.0	專賣廳採本鹽
18	紅海産天日鹽	1.53	56.4	7.4	同上
19	美國産岩鹽(特等)	0.18	59.0	0-1.0	同上
20	食卓鹽	1.12	56.8	1.3	市販品(製造元不明)
21	局方食鹽	0.09	56.8	1.0	日製

- ① 改良鹽이라함은 「라일」을 濃縮한 結晶池를 稱함.
- ② 洗滌鹽이라함은 結晶池로부터 水上한 天日鹽을 다시 飽和食鹽水로 洗滌하여 苦汁分을 除去한 鹽을 稱함.
- ③ 土鹽이라함은 土面을 直接 鑿底로하는 結晶池를 稱함.
- ④ 實驗室에서 著者等이 小規模로 再製한 鹽이며 特히 No.16은 前記 海水試料를 原料로한 것임.

第1表의 韓國産 食鹽中 弗素含量을 要約하여 平均値를 내면 다음과 같다.

- 1. 天日鹽 9種 (No.1-No.9)
 弗素含量 : 3.8-15.0 P.P.m
 平均値 : 7.52 P.P.m (± 3.86)
- 2. 煎蒸鹽 및 再製 7種 (No.10-No.16)
 弗素含量 : 2.5-7.1 P.P.m
 平均値 : 4.31 P.P.m (± 1.51)

考 察

海水中的 弗素含量値로서 Wattenberg²⁾, Thompson and Taylor³⁾ 等 諸氏가 報告한바에 依하면 1.4 p.p.m (Salinity=35%) 이며 今般 著者等이 分析한 弗素値와도 近似하다.

지금 海水 1kg中的 總固形分을 蒸發乾涸에 依하여 完全히 析出시킨다면 35g이 될 것이며 그 中的 弗素含量은 1.4mg/35g=40p.p.m이 될 것이다. 그러나 海水로부터 食鹽을 製造時는 如斯히 完全히 蒸發乾涸시켜 總固形分을 析出시키는 것이 아니라 食鹽分以外의 大部分의 海水成分은 母液 卽 苦汁으로서 殘留시킨다. 따라서 食鹽中的 弗素含量이 40p.p.m이 될 可能性은 全無하다고 斷言하여도 過言이 아니다.

그럼에도 不拘하고 J.H. Shaw⁴⁾의 "海水를 原料로하는 粗製食鹽中에는 約 40p.p.m의 弗

素含量이 있음으로 每日 26 乃至 44g의 食鹽을 攝取하면 充分量의 弗素를 獲得할수있으며…… 이라고 論斷함에 對하여는 首肯하기 어려운點이 있다. 著者等이 얻은 結果에 依하면 粗製海鹽인 天日鹽의 경우일 지라도 弗素含量은 3.8~15.0p.p.m이며 40p.p.m과는 距離가 먼데 이點에 關하여, J.H. Shaw氏의 解明이 있기를 希望하는바이다.

韓國의 食鹽消費量を 統計⁵⁾에 依하면 第2表와 같다.

第2表 韓國食鹽消費實蹟表 (南北韓)

年度別	消費量(一般家庭用に限함) (噸)	人 口	人口 1人當消費量 kg
		萬	
4268	216,738	2120	10.25
4269	218,010	2139	10.20
4270	221,165	2161	10.21
4271	223,896	2158	10.35
4272	225,403	2218	10.18
4273	234,137	2298	10.21
4274	243,913	2388	10.20
4275	245,880	2420	10.20
4276	248,775	2441	10.19
4277	256,226	2520	10.18
平均	233,413	2286	10.21

第2表에서 보는바와같이 人口 1人當 食鹽消費량이 平均年 10.21kg 이니 1日平均 消費量 約 28g 이되며 이統計에는 食鹽을 直接 攝取하지않는 嬰兒도 包含되어 있을것이며 鹽藏用等의 食鹽은 除外되어 있음으로 成人 1人當 食鹽消費량은 1日平均 28g 보다는 많은 量일것이다는것을 推斷할수있다. 1日 1人當 消費량을 約 30g 이라치고 이食鹽을 全部 天日鹽에 依存한다면 이로부터 攝取되는 弗素량은 $7.25\text{p.p.m} \times 30\text{g} = 0.218\text{mg(F)}$ 이되며 0.7p.p.m 으로 弗素化한 飲料水 約 300餘ml에 該當된다.

結 論

1. 韓國産 天日鹽 9種의 弗素含量은 3.8~15.0p.p.m이며 平均 $7.52 \pm 3.86\text{p.p.m}$ 이다.
2. 韓國産 煎熬鹽 및 再製鹽 7種의 弗素含量은 2.5~7.1p.p.m 이며 平均 $4.31 \pm 1.51\text{p.p.m}$ 이다.
3. 海鹽을 精製할수록 그 弗素含量은 減少된다.
4. 粗製海鹽中の 弗素含量이 約 40p.p.m 이라는 J.H. Shaw氏의 報告는 首肯하기 困難한點이 있다.

本實驗의 未備한點은 後日 試驗을 繼續함으로써 補充하고자하며 끝으로 本實驗은 中央大學 校 藥學大學 無機藥化學教室에서 施行하였음을 附記하는바이다

文 獻

- 1) Chemistry & Engineering News, 34, 2107 (1956)
- 2) A.O.A.C. (1945 Edition), 633
- 3) H. Wattenberg; Z. anorg. u. allg. Chemie, 236 (1938)
- 4) T.G. Thompson. H.J. Taylor: Bull. Natl. Research Council, 85 136 (1932)
- 5) 李鳳熙: 天日製鹽工業 (1950) 29