



食品과 有害性 微量金屬

宋 哲

〈國立保健研究院 食品1科長〉

重金屬이라고 하면 大體로 比重 4.0 以上の 金屬을 말하며 Sodium(Na), Potassium(K), Calcium(Ca), Magnesium(Mg), Aluminium (Al), Beryllium(Be), Strontium(Sr) 및 Lithium(Li) 등을 除外한 大部分의 金屬이 이에 屬하며 그中에 Iron(Fe), Zinc(Zn), Copper (Cu), Cobalt(Co) 및 Manganese(Mn) 등 5~6種이 人體 또는 動物의 生活에 必要한 것으로 알려져 있으며(或說에 따라서는 Arsenic (As) 및 Selenium(Se)도 包含) 이들은 우리가 日常時 食品中에서 適切히 攝取하고 있다. 또 植物의 生活에 必要한 元素로 알려진 것은 Mn, Zn, Boron(B), Silicon(Si), Cu 및 Molybdenum(Mo) 등이 있으며 이中에 B, Si 및 Mo은 植物의 生活에 必須的인 것으로 되어 있다.

反面에 Lead(Pb), Tin(Sn), As, Antimony (Sb), Cadmium(Cd) 및 Nickel(Ni) 등은 食品의 微量分析에서 흔히 볼 수 있는 金屬類이지만 이들은 元來부터 食品中에 含有되었던 金屬이 아니며 自然環境의 汚染, 化學肥料의 施肥, 農藥의 撒布, 食品의 原料處理 및 加工

製造過程中에서 混入된 것으로 간주된다.

從來에는 食中毒이라 하면 응당 細菌性이고 다음에 化學性 및 自然毒程度의 急性中毒으로 알고 있었으며 이것으로 足하였다. 또 重金屬에 依한 中毒도 甌그릇 등의 銅食器製品에서 發生되는 綠靑 또는 特殊職業女性에게서 볼 수 있었던 化粧品에 依한 鉛毒程度였다.

그러나 近年에 와서 各種產業과 工業의 進歩로서 自然界의 汚染은 生活環境의 樣相을 날이 갈수록 變모시키고 있으며 그中에는 間接的이라고 하나 生産된 食品中에 人爲的으로 汚染因子가 混入되어 가고 있다. 動植物의 生活에 必須的인 金屬元素이라도 人爲的인 混入量이 世界的으로 增加一路에 있는 것은 甚히 憂慮되며 더욱 加重하여 食品工業의 發展이 우리의 食生活을 눈에 띠이게 改善하여 놓은 것은 좋으나 化學的合成品인 添加物使用의 增加, 原料加工處理工程의 複雜化, 새로운 容器包裝의 開發 등으로 微量金屬의 混入增加問題를 深刻하게 만들고 있다.

過去の 食中毒事例은 大部分 急性中毒으로 原因物質의 推定이 어렵지는 않았으나 現在와

같은 與件에서 環境汚染物質로 因한 慢性中毒事例의 發生은 그 原因物質의 種類이 大端히 어려우며 原因追跡에는 相當한 時日과 莫大한 費用이 所要되며 끈질긴 努力없이는 안되게 되었다. 더욱이 被害의 廣範圍한 것과 被害者의 慘狀은 도저히 默過할 수 없을 程度로 되어졌다.

이와 같은 경우에 分析試驗한 數値를 놓고 어떠한 判斷을 내린다는 것이 또한 어려운 作業에 屬한다. 例컨대 As의 境遇 어느 食品에 어느 程度의 常在量이 含有되어 있는 것인지 또 天然成分으로 認定한 그량은 過去數十年前의 含量에 比하여 어느 程度의 位置에 있는 數値인지 地域的 含量差는 얼마인지 또 人體에 對해서는 어떠한 作用을 하는 것이며 食品衛生上 許容量을 어느 線에서 規制하는 것이 適切할 것인지 이들 모든 것이 아직 具體적으로 充分히 밝혀져 있지 못하고 있다. 如何間 이와 같은 問題들은 우리나라도 勿論이며 國際적으로 最近共通된 重要課題로 되어있으며 이것을 크게 나누면 有機鹽素系 殘留農藥(本誌 投稿 '73. 15號, 食品과 殘留農藥), 有害性微量金屬(Harmful trace elements 또는 micro elements, Minor elements) 및 폴리염화비페닐(PCB: Polychlorinated biphenyls)로서 이 세 가지가 그 焦點으로 되어있다.

食品工業分野에 從事하는 분도 漸次로 이 方面에 많은 關心과 精力을 傾注하지 않고서는 우리의 앞날에 健全한 發展을 期待키 어려운 時點에 到來하였다고 생각한다.

中毒事例

砒素에 의한 集團中毒; 1900년에 英國의 Lancashire 및 Staffordshire地方에서 As가 混入된 葡萄糖을 原料로 製造한 麥酒로 인하여

患者發生 約 6,000名, 死亡者 約 70名, 葡萄糖中の As含量이 數 100ppm였고 製品中에서 最高 20ppm, 平均 5~15ppm였다. 1955年 日本에서 6月下旬부터 約 4個月間 近畿, 中國, 四國 및 九州地方에서 原乳中の 蛋白安全劑로서 使用한 第二磷酸나트륨中에 不純物로 混入된 砒酸나트륨을 誤用하여 製造한 森永粉乳로 인하여 患者發生 12,159名, 死亡者 131名으로서 世界砒素中毒史上 最大規模를 記錄하였다. 이때의 第二磷酸나트륨에는 As(亞砒酸으로서)가 3.77~9.17% 含有되었고 粉乳中에는 21~35ppm가 檢出되었다.

水銀에 의한 集團中毒; 1953년부터 1960년에 걸쳐 日本熊本縣水俣市에서 다시 1964년부터 1967년까지 소위 第二 Minamata 中毒事件이라는 것이 新瀉縣阿賀野川流域에서 發生되었다. 原因은 모두 acetatedehyde製造工程에서 생긴 有機水銀(methyl水銀)이 工場廢水와 함께 排水되어 이것이 河川 및 海水를 汚染시키고 다시 魚介類에 蓄積되어 이를 長期間 攝食한 地域住民間에 集團發生한 것이다. 前者는 患者發生數 111名, 死亡者 41名, 後者는 26名中 死亡 5名이다. 이것이 계기가 되어 1968년에 厚生省이 制定한 環境汚染暫定對策要領을 보면 工場廢水에서 總水銀(Hg)이 0.01ppm 以上, 河川 및 海產魚群의 20%가 1ppm를 超過하거나 또는 10ppm 以上の 檢出例가 몇가지 나타났을 때는 本格的인 汚染調査를 施行하게 되어있다.

Cadmium에 의한 集團中毒; 1955년에 日本에서 一連의 學會報告가 있는 연후에 이로서 問題化가 되었지만 이에 앞서 相當한 以前부터 富山縣神通川流域住民間에 原因不明의 特異한 地方病이 있었다. 厚生省은 1963년에 와서 疫學, 臨床, 衛生化學 등의 各專門家로 構

성한 綜合的인 研究班을 編成하여 1968년에 이르러 厚生省見解를 겨우 發表하였다. Itai-itai病은 trias(3大徵候)인 疼痛, 骨格의 萎縮, 脫灰 및 貧血에서 오는 名稱인 것이다. 原因은 上流에 있는 三井金屬鑛業所에서 排出되는 Cd가 流域의 水質을 汚染시킨데에 있었다. 患者의 尿에서 4,000ppm前後의 Cd가 檢出되었는데 其外에도 日本全域의 農作物 및 加工食品中에는 現在 多少나마 거의 檢出되는 實情에 놓여있어 여기에는 非常한 神經을 쓰고 있다. 따라서 厚生省은 現在 Cd의 暫定許容基準을 玄米 1.0ppm, 精白米 0.9ppm 以下, 水道原水 0.01ppm 以下로 定하고 있으며 Cd中毒患者에 對한 諸般後遺症 및 病理學的研究等

은 現在도 계속 進行中에 있으며 한편으로는 全食品中の 含有量調査도 併行하고 있다.

食品과 環境汚染

Dow Chemical Co.의 Check list(Chem. & Eng. News, 1971)를 보면 環境汚染物質로서 다음과 같이 有害性金屬을 30種 들고 있다.

Chromium(Cr), Cd, Zn, As, Ni, Pb, Sb, Cu, Thorium(Th), Co, Ruthenium(Ru), Se, Tellurium(Te), B, Sn, Sr, Cesium(Cs), Barium(Ba), Silver(Ag), Be, Mn, Thallium(Tl), Yttrium(Y), Rubidium(Rb), Mercury(Hg), Cerium(Ce), Mo, Osmium(Os), Vanadium(V) 및 Bismuth(Bi)

表 1 産業廢水等の 有害性 金屬

| 元 素 | 發 生 源 |
|----------------------|--|
| Chromium 亞 鉛 銅 | 渡金, 皮革製造業, 스텐레스鋼製造工業, 染色工業, 石油精製工業, 石油化學工業. 亞鉛渡金, 電氣渡金, 고무製造, 비스코스테인온製造, 塗料製造, 亞鉛鑛山, 亞鉛精鍊所. 渡金酸液洗淨, 銅암모니아法레이온製造, 農藥, 電線工場, 伸銅工場. |
| Nickel | 디젤油, 廢油, 石炭, 담배煙氣, 化學原料와 觸媒, 鋼鐵 및 非鐵金屬, 有機合成化學工業 |
| Beryllium | 石炭, 工業(로켓燃料과 같은 原子工業의 用途로 開發) |
| 硼 素 | 石炭, 洗淨劑, 醫藥品, 硝子工業, 光學硝子製造業, 弱電工業, 珪瑯窯業, 原子力發電業. |
| Germanium | 石炭. |
| 砷 素 | 農藥工場, 羊毛의 藥浴, 鑛石處理, 製革所, 塗料, 藥品, 硝子製造工場, 染料等の 製造, 石油 plant工業, 黃酸의 鉛室製法, 코크스 및 그개스. |
| Selenium | 石炭, 硫黃, 金屬精鍊, Se系觸媒製造 또는 使用工場, Se整流器等の 製造工場. |
| Yttrium | 石炭, 石油. |
| 水 銀 | 石炭, 電池製造, 化學工業, 農藥, 소다工業, 食鹽電解工場, 溫度計, 水銀計, 氣壓計, 水銀整流器製造工場. |
| Alkyl水銀 | 水銀電解法苛性소다製造業, 아세치렌法鹽비모노마製造業, 醫藥品, 農藥製造業, 水銀化合物使用化學工業, 水銀鑛山, 農藥. |
| Vanadium | 石油, 化學原料와 觸媒, 鋼鐵, 非鐵金屬. |
| Cadmium | 石炭, 亞鉛探鑛, 담배煙氣, 電氣渡金工業, 渡金容器, 熔接用한다, 顏料工場(觸媒), 鹽化비닐工場(安全劑), 電子機器製造工場. |
| Antimony | 陶磁器白色塗布容器, Sb精鍊工業, 特殊合金(活字合金)製造工業, 渡金工業, 성냥 및爆竹(花火)製造工業, 媒染劑, 顏料製造, 電池其他各工業. |
| 鉛 | 자동차가소린, 排氣개스, 塗料製造, 電池製造, 鉛鑛山, 食品容器, 光明丹釉藥(陶製)製造 鉛硝子工場, 鉛蓄電池工場, 活字, 鉛管製造工場, 鉛再生工場, 印刷, 窯業 |
| Manganese | 含 Mn鑛山 및 關連精鍊所, 製鋼工場, 乾電池製造工場, Mn化合物使用工場. |

圖說公害防止 Hand Book(1972) : 日刊工業新聞社

食品衛生研究(1972.7) : 邊野, 戶谷.

食品衛生科學(1971.) : 松島業

이들 중에는 勿論 人體 및 動植物自體의 生活에 必須元素로 알려져 있는 金屬도 包含되어 있다. 工場으로부터 排出되는 廢液은 그 性格에 따라 種類는 千差萬別이지만 大體 分類하면 表 1과 같다.

環境汚染物質이 무엇이라고 簡明하게 表現하기 어려운 것이며 大體로 概念的으로 말한다면 蓄積性이 높고 또 生物學的으로 有害한 作用을 미치는 物質 또는 多量을 使用하므로서 自然界의 調和를 混亂케하여 有害한 作用을 생기게하는 物質이라고도 할 수 있겠다. 近代에 와서 無數히 많은 이와같은 物質中에서 金屬類가 한 群을 形成하므로서 問題의 對象이 되는 것인데 그 有害作用은 生理, 病理, 藥理, 生化學, 分析學等的 여러 分野의 學問을 驅使하여도 生體의 部分的現象만 밝혀지고 역시 分明치 못한 部分이 더 많은 것이다. 이에 關하여 邊野, 戶谷等(東京都立衛生研究所)의 생각하는 바를 要約하여 보면 사람을 包含한 動植物의 自然界를 溶解性, 吸收性, 貯留性 및 排泄現象으로 묶어 보았는데 食品도 食物連鎖로서 이와같다고 한다. 大氣環境이 汚染되어 降雨에 依하여 물→土壤→植物體로 汚染이 進行되기 위해서는 金屬은 물에 녹아서 Ion化할 必要가 있다. 그러나 土壤 그 自體가 貯留성이 적을 때는 植物의 汚染이 이러나기 어렵다. 이것은 土壤學, 肥料學 等的 分野에서도 잘 알려져 있는 것이며 土壤에 따라서는 施肥하여도 얼마 안가서 原土質과 같아져 버려 作物의 成長이 어려워지는 것과 類似하다고 볼 수 있다. 動植物體도 種類에 따라서 貯留성이 틀리며 Vetch(豌豆의 一種)은 15,000ppm의 Se를 蓄積한다고 한다. 海水中の 元素의 含有量과 海洋生物의 貯留量은 濃縮率(Enrichment 또는 Concentration factor)이라고 하는데 이 대

小는 魚類에서 一般的으로 $Zn > Cu > Co > Pb > Mn > Ni > Ca > Mg$ 順으로 된다. 勿論 例外로 外洋回游魚인 다랑어(tunny)의 一種에는 海水 汚染이라고 보기 어려운 Hg의 含量이 1ppm 以上인 경우도 있다(Italy의 現在 輸入다랑어의 暫定國內基準 0.7ppm 以下, 美國 0.5ppm 以下) 人體의 Pb의 慢性中毒에서는 體內에 吸收된 Pb가 뼈속에 가장 많이 蓄積된다고 하며 다음에 肝臟 및 腎臟에 많은데 中毒經路는 아직 分明치 못하지만 뼈中에 蓄積된 Pb가 어떤 原因으로 갑자기 血中에 放出되어 急性中毒症을 일으킬 때가 있는 것 같다고 한다.

以上과 같은 濃縮 또는 貯留機構에 있어서는 Ion의 原子價, Ion의 半徑, Ion의 交換順列等 各種의 因子가 考慮되지만 이것만으로도 아직 充分히 說明을 못하고 있다.

如何間 過去の 大規模中毒事例에 對한 調查結果를 보아도 어떤 汚染物質에 對한 植物의 貯留性, 水中生物의 濃縮性 또는 動物體內의 蓄積性等은 食品의 環境汚染에 對한 汚染指標가 될 뿐만 아니라 이러한 對象食品의 檢索分析, 分析值의 檢討, 問題食品의 環境調查, 對象地域의 疫學調查, 對策研究等を 爲하여 食品衛生上 極히 重要な 位置를 占하고 있다. 또한 편으로는 이와 併行하여 土壤, 水質, 海岸底質 調查도 綜合檢討에 重要な 資料가 될 수 있으며 이들은 重金屬 뿐만 아니라 其他 有害性有機物質에 對해서도 같은 意義를 갖고 있다.

微量金屬의 常在成分

普通 食品을 元素分析하면 約 20種 程度로 나타나는데 이중에 動植物에 必須的인 元素로 알려져 있는 것은 각각 5~6種 밖에 안된다. 學問的으로 알려진 것 外의 其他元素 特別 有害性金屬은 사람의 健康을 爲해서 可及的 우

리의 食生活에서 排除해야 할은 當然하다. 이들 元素의 食品中の 混入은 人爲的인 環境汚染 또는 加工工程에서 不可避한 것이라고 하더라도 例外될 수는 없으며 더욱 必要上 不得已使用되는 添加物이라도 見解에 따라서는 首肯키 어려워진다. 이와같이 모든 判斷을 내리기 위해서는 우리의 山川 또는 地球가 現代와 같은 汚染因子와 無關하였을 때의 自然界的

常在成分値가 所重해 지는것이지만 人類는 그것을 갖고 있지 않다. 따라서 우리는 現在의 位置에서라도 非汚染地域으로 認定되는 곳에서 더많은 分析値를 얻어서 整理하여 이미 自然界에서 天然成分으로 含有된 것이라도 常在成分으로 認定하여 係數把握이 必要해지는 것이다. 食品中에 含有된 여러 成分은 氣候, 地質, 水質, 品種, 施肥歷 등으로 地域的差異가 많은 것

表2 農産物中の 微量金屬(久保等)

| 食 品 | Cu | As | Mn | Zn | 食 品 | Cu | As | Mn | Zn |
|-----|---------|----|---------|---------|-----|-------|------|-------|-------|
| 白 米 | 25 | 1 | 132 | 20~116 | 밥 | 34 | — | 128 | 48 |
| 玄 米 | 40 | — | 246 | 174 | 고구마 | 24 | — | 22 | 20 |
| 보 리 | 131 | — | 326 | 270 | 오 이 | 4~10 | 0.1 | 12~20 | 21~40 |
| 大 豆 | 100~166 | — | 181~600 | 200~320 | 포 도 | 5 | — | 3 | — |
| 옥수수 | 60~101 | 3 | 40~73 | 250~370 | 복숭아 | 11~30 | — | 6 | — |
| 무 | 3~40 | — | 3~10 | 18~20 | 수 박 | 5~7 | — | 3 | — |
| 배 추 | 8 | — | 19 | 18 | 배 | 5~20 | 2 | 5 | 5~20 |
| 도라도 | 8~20 | — | 10~12 | 4~24 | 사 과 | 3~10 | 0.05 | 3~8 | 1~16 |

食品化學總論：岩田久敬(1966)

食品化學 : " (1955)

單位 ; mg/10kg

表3 Analysis of trace elements in Food(保研院)

| Description | Trace element contents | | | | | | |
|-----------------|------------------------|------|----|------|------|------|------|
| | Cu | Pb | Cd | Hg | As | Mn | Zn |
| Rice (polished) | 0.94 | 0.22 | — | 0.02 | 0.25 | 8.80 | 20.6 |
| Barly | 1.29 | 0.34 | — | t | 0.03 | 7.39 | 27.7 |
| Soybeans | 2.77 | 0.03 | t | t | 0.02 | 5.76 | 48.6 |
| Corn | 1.95 | 0.51 | t | t | t | 3.70 | 26.1 |
| Radish | 0.22 | 0.03 | — | 0.04 | 0.04 | 0.47 | 0.91 |
| Chinese Cabbage | 0.58 | 0.02 | — | 0.05 | 0.05 | 0.60 | 1.90 |
| Tomato | 0.31 | 0.04 | — | 0.02 | 0.02 | 0.59 | 8.8 |
| Cucumber | 0.14 | 0.02 | — | t | 0.03 | 0.35 | 8.8 |
| Potato | 4.94 | 0.02 | t | 0.03 | 0.07 | 3.95 | 17.6 |
| Grape | 0.20 | 0.01 | — | 0.08 | 0.08 | 0.49 | 10.6 |
| Peach | 0.09 | 0.02 | — | t | 0.07 | 0.06 | 19.4 |
| Melon | 0.02 | 0.02 | — | t | 0.02 | 0.65 | 7.3 |
| Water melon | 0.01 | 0.01 | — | t | 0.03 | 0.13 | 13.1 |
| Pear | 0.84 | 0.04 | — | 0.05 | 0.02 | 0.71 | 11.7 |
| Apple | 1.21 | 0.29 | t | 0.06 | 0.10 | 0.05 | 0.8 |

※ t : 0.001ppm 以下

— : 不檢出

各數値는 10檢體의 平均值

units : ppm

이므로 地域的으로 가까운 日本의 成分表를 우선 整理하여 우리것과 함께 表2.3에 紹介한다.

食品衛生上の 立場

人體中の 無機物은 體組織의 colloid性, 膨化性, 滲透壓, 透過性, 溶解性 反應等の 理化學性을 調節하고 自體의 安全을 維持하고 神經의 興奮과 筋肉의 運動을 調節하고 酵素作用을 도와주고 解毒作用等을 하는 여러가지 重要한 營養作用을 한다. 이들 無機物中 金屬에 있어서 Cu는 phenolase & oxidase等과 같은 組織酸化酵素의 成分으로서 銅蛋白化合物을 만들며 肝臟에 저장된 Fe가 脊椎動物血液中에서 hemoglobin으로 變할때 Cu의 存在가 必要하며 adrenalin의 活動을 돕고 蔗糖이 glyucose의 變化過程에서 觸媒作用을 하며 其他 ascorbin酸, oxidase의 活性化等 여러가지 作用으로서 生體에 必須成分임을 究明되어 있다. Zn은 Rat實驗에서 食品中에 微量含有가 絶對必要한 것으로 實證되어 있는 元素이다. Rat의 1日必要量은 約 0.04mg이며 이것은 飼料中에 約 3ppm의 Zn이 含有되어 있는 것에 相當한다. 만일 Rat의 必要量의 半量만 投與하면 成長이 늦어지며 毛髮이 正常的으로 發育하지 않는다. Zn欠乏으로 直接나타나는 影響은 腸에서 吸收가 늦어지는 것이며 이것은 아마도 粘膜에 있어서 炭酸脫水酵素 또는 Zn에 依하여 活性化되는 腸의 phosphatase의 作用(磷酸 ester를 加水分解하는 酵素)과 關係되는 것이 아닌가 생각된다고 한다. 이와 같이 Zn은 Cu와 같이 體內에서 生化學的作用을 하므로써 必須成分으로 보고 있으나 反面에는 Scouler(1939)가 小人이 體重 kg當 0.3mg를 必要로 한다고 하였으나 아직 人體의 確實한 所要量은 알려져 있지 않다. 또 Mn도 生體의 必須成分으로 알려져 있는 元素로서 普通人體

의 血液中에 男性은 0.1727%, 女性은 0.157%가 含有되어 있다고 하며 Rat實驗에서 欠乏시키면 發育遲延, 不妊, 骨灰分 및 hemoglobin量의 低下, 其外 arginase의 減少, 血精 phosphatase의 減少等 酵素作用의 變化가 생긴다고 한다.

이와 같이 아직 많은 研究의 餘地가 있으나 우선 環境汚染에서 有害性金屬으로 보는 約 30種類中 動植物에 必須의인 金屬元素 4~5種을 包含하여 10餘種에 對하여 食品衛生의인 見解는 다음과 같다.

WHO의 環境衛生專門委員會는 食品衛生이란 食品의 生育, 生産, 製造부터 最終消費에 이르는 모든 段階에 있어서 食品의 安全性, 有益性, 惡變防止를 確保하기 위한 모든 手段을 意味한다고 表現하고 있는데 이것을 要約하면 일체의 食中毒이 없는 食生活狀態를 保全하는 것이라고 할 수 있겠다.

그러나 現段階에서 正常的인 狀態下의 自然生産 食品中에서 이미 發見되는 이들 金屬元素를 어느 線에서 常在成分으로 간주할려고 하는 動向과 不得已한 境遇로서 一部食品添加物의 使用을 認定하고 있는 各國의 共通된 實情下에서 純粹한 食品衛生思想이 通用될 수 없는데에 問題의 複雜性이 發生되는 것이다.

食品中の 有害性微量金屬의 測定은 非汚染地區로 認定되는 地域에서 얻은 試料부터 常在成分의 係數把握을 目的으로 하거나 或은 特定地域에 對한 特定金屬元素의 汚染度調査를 目的으로 하거나 結果의 數値를 어떻게 解釋하느냐가 또한 難中の 難題이다. 우리나라에서 外國과 같이 可恐할 中毒事例發生을 豫防하기 爲하여 食品工業界에 계시는 여러분은 加工食品을 中心으로 이 方面에 對한 知見을 넓혀 理想的인 安全食品으로서 社會貢獻에 努力하여야 할 것이다.