

銅의 衛生學的 考察

Consideration of the Copper in the Construction of Water Systems from a Hygienical Stand Point

金 永 浩*

Yung Ho Kim

1. 序 論

銅이라고稱하는金屬은人類가 最初로 發見한金屬으로 사용이 시작된 시기는 明確치 않으나, 考古學者나 金屬學者들은 先史時代인 BC8000~7000年頃부터라고 주장한다.

구리, 銅, Copper, 週期律表 第1B族의 구리族元素에 屬하는金屬, 貨幣金屬 등名稱도 다양하다.

語源을 따지면 銅은 자체가 갖는 色相에서, Copper는 地名에서 유래한다. 즉 Copper는 aes cyprium→cyprium→cuprum→copper의 과정을 거쳤다. aes cyprium은 古代 이집트의 銅 供給源이었던 「키프로스(cyprus)」섬의 라틴어이고, 이 글자의 약자가 cuprum이며, 다시 로마인에 의하여 轉化되어 copper가 되었으며, copper는 銅(純銅을 의미함) 靑銅, 黃銅의 구분없이 全部를 稱하는 글자였다고 한다.

中國에서 銅에 대한 鑄造法을 터득하고 靑銅器를 製造한 시대는 늦어도 최초의 歷史上 王朝인 殷代初期로 추정되고 있으나, 殷代の 甲骨文字나 周代の 金文, 尙書 등의 古典에는 銅字를 發見할 수 없다고 한다. 그러나 尙書에는 「金三品」이라는 表現이 있고, 이 글자로부터 銅字의 역사를 찾게 된다. 즉 당시의 金字는 오늘날의 金(金)만을 의미한 것이 아니

고 金, 銀, 銅 전부를 總稱한 文字였다는 것이며, 金文에서는 세가지의 金(金)字가 있는데 自然金, 自然銀, 自然銅을 나타내는 것으로 金, 銀, 銅자로 썼다. 글자의 의미는 땅속에 묻혀서도 반짝반짝 빛나는 모양을 原形으로 한다. 역시 金, 銀, 銅을 같이 표현했고, 變遷되어 현대의 金字가 되었다고 보고있다.

金, 銀, 銅은 光澤을 발하고 있다는 점에서 공통이나, 성질과 色이 다르므로 이를 구별하기 위하여 金은 黃金, 銀은 白金, 銅은 赤金으로도 표현했다고 하므로 金(金)과 같은 것(同)이 銅이라는 의미이다.¹⁾

이렇듯 文字自體의 긴 歷史만으로도 銅이라는金屬은人類와는 아주 오랜 옛날부터 관계를 맺어 왔으며, 有史以來 人間生活에 필수불가결한 물질중의 하나로서 貢獻한 바 실로 크다.

그러나 반면에는 “건강에 有害하지 않은가?” “毒이 있다는데?” 등의 의문도 전해오고 있는 것이 사실이다. 대부분은 미신과 無知에 起因되나, 그중에는 數世紀에 걸친것도 있고, 아마 이후에도 그렇게 전해질지 모른다.

오늘날 科學과 醫學의 진보, 個個人的 知識 增大에 따라서 傳來된 이야기라 해도 根據가 不確實한 內容은 잘 믿지 않는 水準에는 이르렀으나, 現在에도 간혹 옛날과 같이 잘못된

* 正會員, 正友金屬工業(株) 常務理事, 技術士

見解를 發表하는 事例가 있다. 특히 이러한 일이 權威있는 機關이나, 團體에 의해서 이루어지는 경우는 大衆에게 混亂을 주며, 半信半疑하는 輿論을 造成케 된다. 非專門家에 의한 不完全한 資料에 原因이 있고, 반드시 惡意에 의한 것이 아닐지라도 일단 認識이 잘못되면 一혹시 發表內容에 잘못이 있다는 見解가 인정되어 正정되더라도 一종래의 見解가 쉽게 바뀌지 않는다는 것이 問題點인 것이다.

國內 建設分野에서는 '82년부터 본격적으로 設備配管에 銅管使用을 시작하여 '87년 한해만 해도 약 4만톤이 사용되었으며, '87년 6월 1일 부터는 서울특별시가 上水道 配給水管(50A 以下)으로도 銅管을 採擇한 바 있으나, 銅管 등 銅製品에 대한 衛生性에 관한 부분은 아직도 다소의 오해가 存在하고 있어, 專門機關이나 學術團體를 통한 公정한 資料의 출현이 절실하게 요청되고 있는 實情이다.

本稿에서는 設備資材로서 銅管과 銅管이음쇠使用에 특히 대두되고 있는 水質關係, 綠青問題 및 靑水現象에 대한 原因과 實際를 다루므로써, 막연한 疑問과 피해망상으로부터 脫皮할 수 있는 學術과 實務의 根據를 提示코자 한다.

內容의 大部分은 外國의 文獻研究(國內에서의 研究實績이 없으므로)를 통하여 얻어진 것이며, 일부는 國內에서 實測된 데이터를 活用한 것으로, 引用이나 參考한 文獻 또는 研究結果物은 뒷부분에 요약 수록하여 두었음을 밝혀둔다.

2. 飲料에 包含된 銅

2-1 飲料 및 食品속의 銅

銅은 自然수에서 보통 銅鹽의 形態로 存在되며 함량은 지표수에서 0.068PPM, 지하수에서 12PPM까지의 범위이다.²⁾ 미국 24개 도시의 상수도 水質 調查結果에 따르면 上水道 중의 銅의 함량이 0.005PPM이라고 한다.³⁾

이리시에서 銅管을 給水管으로 施工하고 水質을 분석한 결과 銅 등 金屬의 檢出量은 표1과 같다.

표 1. 水質分析結果

區 分	水質基準 (PPM)	동관을 주	사용한 택	강관을 사용한 주택
		'85.6.18	'85.8.1	'85.8.1
銅	1.0	1.2	0.01	0.005
鐵	0.3	0.022	0.18	0.4
망 간	0.3	0.02	—	0.06
납	0.1	불검출	불검출	불검출
아 연	1.0	0.063	0.06	0.04

주) '85.6.18 試驗結果는 이리시 施行, '85.8.1 試驗結果는 풍산금속상사(주)가 서울시 보건환경연구소에 依頼한 結果임.

飲料水에 銅이 包含되어지는 것은 여러가지 狀況에 起因한다. 즉 토양중에 포함되어 있는 銅이 용해되어 水源으로 流入되었거나, 침전지나 配水池에서 水質管理上 세균의 증가를 막기 위하여 투여하는 「동화합물」에서 분리되어 나왔거나, 저수조로부터 부유, 욱실 등의 각종 위생기구 및 수전까지의 配管材로 사용되는 銅管으로부터 석출된 것 등이다.

그렇다면 銅이 飲料水에 포함되어 있을 때 “사람에게 어떤 영향을 주게 되는가”하는 疑問을 갖게 한다. 대표적인 것이 “사람의 건강에 유해한 것인가?” “맛으로 느낄 수 있는 것인가?” 하는 것이다. 많은 학자와 關聯團體의 研究結果가 있으나, 다음에 기술하는 내용이 가장 최근의 주목할만한 研究結果이다.

銅은 표2에서와 같이 사람이 먹는 거의 모든 食品물에 포함되어 있으며, 인체의 신진대사에 絶對적으로 필요한 성분이다. 인체의 건강을 유지하고 諸般 機能을 수행하기 위하여 필요한 銅의 量은 成人이 일일 0.6~2.0 mg, 어린이가 일일 1.0~2.0mg으로 일상의 食品물에서 알맞게 섭취하며 건강한 사람의 인체에는 약 80mg의 銅을 보유하고 있어야 한다.

표 2. 各種 食品中の 銅 含量

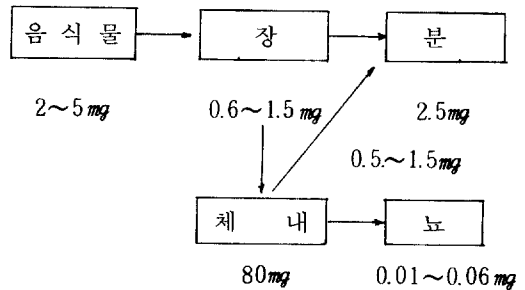
食 品 名	水 分 %	銅 含 有 量	
		건조기준 (100°) mg/kg	신선재 mg/kg
복 승 아	3.9	12.6	12.1

사 과	82.5	4.6	0.8
아스파라가스	91.8	17.2	1.4
바 나 나	75.4	8.5	2.1
콩	12.4	7.4	6.5
소고기(간장)	71.6	75.7	21.5
비프스테이크(퇴부의고기)	75.1	3.0	0.8
사 당 무	83.5	11.5	1.9
밀 가루빵	35.0	5.2	3.4
감 자	78.2	8.0	1.7
닭고기(간장)	73.2	164.4	44.1
인 삼	90.1	8.1	0.8
쌀	9.5	2.1	1.9
무	94.4	28.7	1.6
코 코 아	4.5	35.0	33.4
계 란	71.9	8.2	2.3
계란노른자	49.5	8.0	4.0
전 광 어	76.7	10.0	2.3
대 구	81.7	29.8	5.5
청 어	77.6	11.1	2.5
왕 새 우	81.1	38.8	7.3
굴	87.5	245.8	30.7
연 어	75.7	7.8	1.9
식용작은새우	70.4	14.4	4.3
잉 어	70.9	10.3	3.3
소 맥 분	9.0	7.7	7.0
돼지고기(간장)	68.7	20.8	6.5
송아지고기	54.2	9.1	4.2
레 몬	96.0	10.2	0.4
우 유	87.5	1.2	0.15
당 밀	26.2	26.2	19.3
송 이 버섯	71.2	61.7	17.9
오 렌 지	87.6	6.4	0.8
파 세 리	87.6	17.3	2.1
낙 화 생	2.0	9.7	9.6
청 완 두	75.2	9.8	2.4

자료) 문헌 4, p.12.

혹시 과도한 양(5PPM이상)을 섭취한 경우에는 간장에 영향을 줄 수도 있겠지만, 그 이전에 불필요하게 섭취된 양은 표3과 같이 대소변을 통하여 자동적으로 배출되어지므로, 다른 금속과 같이 체내에蓄積되지 않게 된다.

표 3. 攝取된 銅의 신진대사



2-2 銅이 包含된 물의 맛

위에서 言及한 바와 같이, 물맛이 이상하게 감지될 정도로 많은 양의 銅이 포함되어 있는 경우를 제외하고는 飲料水에 銅이 포함되는 것에 문제를 제기할 필요는 없다. 미국의 경우 保健, 教育 및 福祉를 關望하는 中央官署인 U.S. Public Health Service는 물맛을 고려하여 飲料水 중의 銅含量 기준을 3PPM 으로부터 1PPM으로 變更시켰다.⁶⁾ 이러한 변경은 飲料水 중의 銅含量이 1PPM 보다 많을 경우 건강에 해로울 수 있다는 可能性을 시사하는 것은 아니다. 전술한 바와 같이 최소한 5PPM 이상에서나 이야기가 될 수 있다. 즉 銅의 함량 조정은 단순히 물맛에 영향을 줄 수 있다는 이유 때문이다. 기준을 조정할 당시 증류수에서 2.6PPM(일반적인 飲料水 水質에서 보다 쉽게 감지될 수 있다), 샘물에서 5PPM의 동함량이 분석되었지만 실제로 銅의 맛은 조사대상의 5%에서만 나타났다.⁶⁾ 이 미국 Public Health Service의 기준은 미국수도협회(AWWA)의 상수도 水質基準으로 받아들여졌다. 이는 給水源으로부터 소비처에 이르는 과정에서 물에 銅의 함량이 부가될 수 있다는 점을 고려한 것 같다.

水質基準에는 “특히 과대하게 포함되어서는 아니되는 元素”가 있다. 모두 9개 항목이나 銅은 여기에 포함되지 않는다. 다음은 “기준량을 초과하여 飲料水 중에 포함되어서는 아니되는 원소”가 있는데 적당량이 포함되어야 飲料水로서의 유용한 水質이 조성될 수 있다. 銅은 여기에 包含된다.

2-3 銅管 및 銅관이음쇠의 影響

전술한 바와 같이 토양중에 있는 銅이 給水管으로 流入되는 것은 제쳐두고라도, 飲料水中의 銅은 上水道管으로 사용하는 銅管 또는 黃銅管에서도 나올 수 있다(미국의 경우 銅이나 黃銅管은 내식성으로 인한 긴수명과 기타 經濟性 등의 장점으로 上水道 管으로의 사용을 지정하는 事例가 增加되고 있다). 給水配管으로 銅管이 사용되어지는데 대해서는 많은 사람들에게 의하여 오랫동안 연구되어 왔으며 도달된 結論은 “銅은 鐵이나 납에 비하여 물에 反應이 거의 없다.”⁷⁾ “납에 비하여 有毒性은 극히 적다”는 것이다. 따라서 銅管을 사용한 上水道 配管은 연관을 사용할 때보다 대단히 安全하다. 銅管은 酸性反應이 없는 모든 물의 配管材로 사용될 수 있으며, 酸性反應이 있는 물이라도 酸度가 除去—사람이 사용하기 위해서는 반드시 제거되어야 한다—된 다음에는 銅管이 安全하게 使用될 수 있다.

특히 銅管과 물이 오랫동안 接觸한 狀態로 있었다면 銅이 溶출되었지만, 일상적인 環境下에서 물에 용해되어 나오는 銅의 量은 극히 적은 것이므로 사람의 건강에 영향을 미칠 정도는 되지 못한다. 사람이 굴1타스에 함유되어 있는 銅의 量 만큼을 보통수질에서 섭취하고자 한다면 8갤런(30ℓ)의 물을 마셔야 한다.

또한 銅管이 給水配管材로 사용된 것에 대해서는 物理學的, 化學的 및 衛生學的 觀點에서 철저한 調査와 研究가 행하여졌다.⁸⁾ 調査者들은 配管系統에서 銅이라는 金屬이 어떻게 사용되어지고 있는가에 대한 目錄을 작성하였는데 중요한 設備資材로는 여과장치, 필터, 흡입관, 여러가지의 스크린, 밸브류, 관이음쇠류, 수도계량기, 콕크, 세정탱크 등이다. 이러한 모든 것에 銅 및 銅合金은 가장 만족스러운 材質이라는 것이 증명되었다. 또한 研究者들은 여러가지 水質을 갖는 물속에서도 동산화물의 얇은 피막이 동관표면에 형성된다는 사실을 발견하였다. 이러한 보호피막이 형성되는 시간은 물의 硬度, 中性鹽 또는 공기 등의 기체에 포함된 내용물에 따라 다르게 나타난다.

산화피막이 형성되기까지 물속의 동함량은 물 자체의 화학성분에 의하여 조절된다. 물의 경도가 높으면 銅의 함량은 적어진다. 보호피막이 형성된 후 급탕이나 급수의 동함량은 0.1~0.3mg/ℓ임이 발견되었다.

銅管의 경우 溫冷水 공히 보호피막이 형성된 후에는 그 피막위에 다시 침전물이나 걸쭉질이 생성되지 않으나 化學的인 저항이 약한 鐵의 경우에는 침전물이나 걸쭉질이 생성된다.

2-4 殺菌劑로서 銅의 利用(美國의 事例)

상수도 당국은(우리나라도 동일함) 저수지, 호수 기타 물의 저장용기내에서의 세균증식을 조절하기 위해 銅을 “銅黃化物” 形態로 만들어 물에 添加한다.

미국 보건사회부 水質基準 역시 給水에 있어 물의 순수성을 적절히 조절하기 위해 水質檢査의 회수 및 시료의 採取方法 뿐만 아니라 음료수에 許容 可能的한 세균의 양을 規定한다.

배수지나 수도관 내에는 문제되는 수많은 유기체가 있다. 몇몇 種類는 따뜻한 기후에서 급속히 번식하며 어떤 種類는 추운 기후에서 번성한다. 그러므로 유기체의 예방조절을 소홀히 할 수 있는 계절은 없다. 銅黃化物은 물가에서 성장하는 것으로 알려진 미시적인 유기체의 거의 모든 種類에 대단히 效果的이기 때문에 미국의 거의 모든 都市와 農漁村에서 水質保全用으로의 사용이 대중화 되었다.

세균번식의 調節方法으로 銅黃化物을 사용하는 대표적인 예는 Champaign-Urbana 地域에 있는 Illinois Water Service Company이다.

1940年 이전에는 세균번식이 매우 많아서 수없이 끊임없는 불편이 일어났었다고 한다. Frank C. Amsbary, Jr의 말에 따르면, “銅黃化物을 사용한 수질처리는 1940. 4. 13부터 시작되었는데, 그 결과는 즉각적으로 나타나, 水質에 대한 불만은 3월의 66건에서 5월에는 4건으로 떨어졌다. 이러한 결과는 오히려 거짓처럼 보여질 정도여서, 銅의 效果보다는 우연한 결과로 생각되었다. 이 方法은 그해말까

지 계속되었으며, 8개월 10일간의 계속적인 조치로 그해의 불만의 총건수는 어느 해의 기록보다도 가장 낮았다.

이러한 결과가 우연일수도 있다는 輿論에 따라 試驗을 위하여 1941년 2월중 2주일간 銅黃化物의 투여를 중단해 보았다. 그 결과 물에 대한 불만은 즉각적으로 일어나 1월에 4건이던 불만이 2월에 21건으로 증가되었다. 물의 處理方法으로 銅黃化物의 添加는 즉시 재개되었으며, 그 結果 3월에는 불만사항이 3건으로 떨어졌다. 業務의 주역이었던 Mr. Am-sbary는 “짧은 기간동안 처리중단의 實驗으로 銅黃化物이 특히 給水配管內에 存在하는 세균의 증식을 조절하는 요소였다는 것을 의심할 여지없이 증명했다”⁹⁾고 말했다.

3. 綠 靑

3-1 理論的 解析

1) 綠靑의 뜻과 發生經路

金屬學的으로 銅이 大氣와 接觸하면 大氣중의 水分과 反應, 表面에 일산화동(Cu₂O)과 열기성 탄산동(CuCO₃, Cu(OH)₂)이 주성분인 치밀하고 얇은 산화피막이 형성된다. 피막의 두께는 보통 5.08~7.62×10⁻⁴ mm 정도이다.

이 피막은 발생초기의 연한 黑色에서 세월이 경과함에 따라 표 4에서와 같이 여러 단계의 色相變化 과정(Color Cycle이라 한다)을 거쳐 최종으로 綠色의 狀態에서 變化가 정지된다.

표 4. 銅의 色相變化 過程 (Color Cycle)

최초의 색상 (Natural Salmon Pink Color)	
↓ 3개월	
갈 색	(Russet Brown Shades)
갈 색	(Light Chocolate Browns)
↓ 3년	
암갈색	(Dark Chocolate Browns)
↓ 5년	
흑갈색	(Dark, Dull Slate Gray)
흑갈색	(Sooty Black)
↓ 10년	
록청색	(Ultimate Blue-Green)
록청색	(Gray-Green Patinas Spring)

綠靑이란 말은 이와 같은 銅表面의 산화 피막자체가 변화를 마친 狀態에서의 色相에서 붙여진 말이다(정상적인 名稱은 “산화피막”이라고 해야 옳다).

2) 銅의 表面에 發生한 綠靑의 役割

산화피막은 銅 表面에 密着하여 自然條件下에서는 冷水는 물론 끓는 물에서도 결코 용해되거나 鐵의 녹과 같이 떨어져 나가거나 소진되지 않는다.

따라서 時間이 경과할수록 더욱 硬해지면서 銅 자체에 同化되어 버린다.

그러므로 이 피막은 銅의 부식 등 각종 변화가 발생하지 않도록 보호피막의 역할이 된다.

3) 綠靑有害說의 眞僞

“綠靑이 왜 有害하다고 생각되었는가?”라고 역으로 질문한다면 누구도 대답할 수 없다. 동서고금의 어떤 文獻에서도 해답을 찾을 수 없기 때문이다.

綠靑이 유해한 것으로 잘못 인식되고 있는 國家는 日本을 포함하여 과거 日本의 통치하에 있었던 동남아 몇 개국에 국한되는데 日本이 가장 심하고, 다음이 韓國이다.

이와 같은 현상은 戰爭중인 日本이 戰爭物資 조달의 한 방법으로 탄피의 原料가 되는 각종 銅 製品을 수탈하기 위하여 조작한 유언비에 의한 것이다. 또 한가지는 서양과 동양의 색감에 대한 영향이다. 즉 서양에서는 綠色을 성장이나 젊음을 상징하는 친밀한 色相으로 분류하는데 비하여, 동양에서는 독극물의 표기에 흑색을 사용하는 등의 -화재는 적색으로 표시하는 것과 같은 -습관에도 영향은 있다.

과거 가정에서 사용하던 낫그릇이나 낫수저, 낫화로, 낫대야 등 대부분의 用品이 銅製品이었으며, 제사나 명절 등 대행사 때에나 사용할 정도로 귀하게 여겨오던 낫그릇을 “공출”이라는 명목으로 빼앗겨야 했던 記憶을 되살린다면 쉽게 이해가 될 수 있는 일이다.

3-2 日本에서의 研究結果¹¹⁻¹³⁾

日本의 경우 食品産業, 醫療器, 주방용기, 給水配管 등 全産業分野에서 廣範圍하게 銅이

사용되고 있으면서도 銅에 발생하는 綠靑이 毒이라고 전해오는 잘못된 인식을 바로잡기 위하여 장기간에 걸쳐 많은 實驗을 實施하였다. 공식적으로 3회에 걸쳐서 動物實驗을 實施하였는데 연구중 1, 2次는 社團法人 日本 銅센터의 依頼를 받아 도쿄대학 의학부 衛生學校室이 專擔했고, 최근에 이루어진 3次 研究¹⁴⁻¹⁶⁾는 厚生省이 日本 國立衛生試驗所에 依頼하여 3個機關이 내용을 분담 연구하였다. 각각의 결과는 동일한 것으로 보고되고, 衛生學會, 食品衛生學會 등에 정식발표, 學會 및 學界의 認定을 받은 바 있다.

2) 東京大學 醫學部 衛生學教室의 1次研究

日本 銅센터는 綠靑有解說이 사실무근임을 증명하기 위하여, 銅의 衛生學的인 研究를 計劃하고, 이를 도쿄대학에 依頼하였다.

다음은 日本 도쿄대학 의학부 衛生學教室의 豊川行平 교수팀이 1962년부터 3년간 실시한 實驗結果를 要約한 것이다.

(1) 急性毒性的의 影響

銅의 特性은 銅鹽을 少量 혹은 적당량을 투여하면 粘膜腺 分비를 抑制하고 표면 毛細管을 수축한다. 그러나 大量을 투여하면 腐蝕作用이 나타난다.

어떻든 銅鹽은 胃粘膜을 局所刺戟하여 특이한 구토작용을 일으키며 그 때문에 胃粘膜에 腐蝕을 일으키기전에 銅鹽을 토하게 된다. 오래전부터 黃酸銅을 구토작용용의 藥品으로 사용하고 있는 이유를 이해시켜주는 결과이다. 이러한 作用은 局所刺戟에 의한 것으로서 血液 또는 皮下注射時에는 일어나지 않는다. 銅鹽이 우수한 토사제라는 것은 구역질나는 時間이 짧기 때문에 허탈상태에 빠질 염려가 조금도 없다는 것이다. 銅이 사람에게 구토작용을 일으키는 量은 黃酸銅으로 환산 0.02~0.05g이다. 단, 구토제로 사용되는 量은 0.2~0.3g으로 보통 1% 수용액이 이용되고 있다.

개를 대상으로 한 致死量實驗에서는 鹽化銅 10g이(공복시에 투여) 개의 致死量이었으며, 쥐는 수 mg이었다. 이러한 量을 사람에게 적용한다면, 30~60g의 黃酸銅을 먹는 것과 같다.

銅의 중독량은 그 용해도에 관계가 있는 것이므로 金屬으로서의 銅은 害가 없다.

(2) 銅을 長期間 投與할 경우

銅이 입을 통하여 體内に 들어가면 어떤 影響이 있을까 하는 것이 문제가 된다. 사람은 微量의 銅을 매일 각종 食品 중에서 섭취하고 있다. 大量을 섭취하면 어떻게 될 것인가를 쥐와 집토끼를 대상으로 實驗하였다.

쥐 10마리를 1群으로 하여 鹽化第一銅, 第2銅, 초산동을 각각 수도물에 넣어 50~100.000 PPM까지의 稀釋液을 만들어 30~40ml를 매일 섭취하도록 각 群에 자유롭게 먹도록 하여 體重曲線을 調査하였다. 그 결과 발육에 影響이 없는 한도는 鹽化第一銅이 50~500PPM이고 第2銅은 770PPM, 초산동은 240PPM이었다. 우리가 매일 마시고 있는 수도물의 銅許容値는 1PPM이다. 따라서 體重曲線에 영향을 주지않는 초산동은 240 PPM이나 銅으로 환산하였을 때의 80PPM은 수도물 기준치의 80배나 됨을 알 수 있다.

집토끼의 實驗에서는 中性醋酸銅을 固型飼料에 0.5%, 0.1%, 0.02%를 섞어서 사용하였다. 實驗方法은 1群을 15마리씩으로 하고 對照用 10마리를 합하여 도합 55마리에 대한 1~2년간의 病理變化를 조사하였다. 집토끼가 固型飼料를 먹는 量은 1日 100g이므로 매일 500mg, 100mg, 20mg의 초산동을 섭취한 것이 되었다. 그 결과 0.02% 群은 간장 등에 병리 변화가 없었고, 0.1% 群에서도 肝傷害像이 確認되지 않았으나 0.5% 群에서 肝傷害像이 確認되었을 뿐 기타 腎臟, 副腎, 췌장, 心臟, 肺臟 등에서도 특별한 所見이 確認되지 않았다.

이상의 결과를 종합해 보면 0.1% 이상이나 되는 다량의 銅을 투여하면 Portal Cirrhosis 이라고 하는 肝傷害變化를 일으킨다. 집토끼에게서 이러한 변화가 確認되는 下限値는 銅으로 10mg/kg(10PPM)이며 이것을 보통 사람의 체중 60kg으로 환산하면 매일 0.6kg 이상의 銅을 섭취하는 것과 같다.

銅을 大量投與 했을 때의 변화를 보기 위하여 銅製鍊工場의 長期間 勤續者를 대상으로 異

常有無를 調査하였다. 이러한 調査는 비교적 대량의 동분말이 포함된 분위기에 처해 있는 직장인 중에서 취업 2~3년, 10년 전후, 20년 이상으로 분류, 소변(反應, 蛋白, 당, 우로비리노-겐, 우로비린), 적혈구수, 백혈구수, 血色素量, 黃疸指數, 白血球比率, B.S.P, C.C.F, 세루로프라스민, 血清銅 등을 測定하였다. 그 결과 A, B工場 어느 곳도 간장애는 이상이 없고 취업년수에 관계되는 변화도 없었다.

옛날부터 銅産業에는 직업병이 없다고 전해져 온것이 이러한 研究에 의하여 科學적으로 입증된 것이다. 研究팀의 3년에 거친 動物實驗結果 銅과 綠靑問題는 여러번 實驗을 반복하였으나, 그 결과 큰 차이가 없었으며, 굳이 말한다면 綠靑의 中毒이 綠靑중에 포함되어 있는 砒素나 납 때문이 아니라는 것이다. 銅鹽에 무연가 들어있기 때문에 맹독이라는 지금까지의 생각은 잘못이며 他金屬에 비하여 특별히 해롭다고 할 수 없다. 많은 學者들이 “銅 및 綠靑의 毒性에 대해서 별로 해롭지 않다는 견해를 갖고 있는 것이 당연하다”고 結論짓고 있다.

표 5. 實驗用 綠靑의 致死量

綠靑採取根據	成 分 (%)	50% 致死量 (g/kg)
純 銅	Cu: 51.97	0.141
빌딩 지붕 (미쯔비시)	Cu: 51.30 As: 0.0019	0.107
순동에 비소 0.05% 添加	Cu: 46.07 As: 0.043	0.186
순동에 비소 0.1% 添加	Cu: 56.77 As: 0.106	0.246
天保通寶	Cu: 46.95 Pb: 4.06 As: 0.013 Sn: 4.74	0.214
寬永通寶	Cu: 42.33 Pb: 13.08 As: 0.054 Sn: 5.16	0.107

이상과 같이 銅 및 綠靑問題를 올바르게 해명하기 위한 豊川行平 교수의 研究實驗(動物實驗을 통하여) 結果로 害가 없음을 입증하였다.

그러나 당시 學會에는 報告가 되지 않아 귀중한 學術研究 結果가 알려지지 않았는데, 그 당시에는 지금과 같은 공해문제도 없었고, 銅, 綠靑問題도 구태 報告할 필요가 없었기 때문이었다. 그후 環境이 惡化되어 金屬汚染에 대한 公害問題가 표면화되면서 銅과 綠靑問題의 올바른 해석이 요구되었다.

3) 東京大學 醫學部 衛生學教室의 2次研究

日本 銅센터에서는 1974년 10월부터 또다시 銅의 衛生學的 研究實驗을 計劃하고 도쿄大學 醫學部 衛生學教室에 依賴 和田攻 교수가 중심이 되어 第2次 研究實驗을 着手하였다. 다음은 和田研究室에서 '74년부터 3개년간 실시한 銅의 衛生學的 研究實驗 結果報告書を 要約한 것이다.

(1) 綠靑實驗의 動機

日本에서는 오래전부터 銅에 생기는 녹을 綠靑이라고 하여 猛毒인것처럼 잘못 알고 砒素나 水銀에 필적할 정도로 강한 공포심을 갖고 있었다. 제법 지식이 있는 사람들도 이러한 생각이 뿌리깊게 남아있어 항상 接觸하는 각종 銅製品에서 溶出하는 靑色化合物이나 綠靑에 대하여 쓸데없는 불안감을 갖는 원인이 되고 있다. 그러나 綠靑을 구성하고 있는 동화합물의 毒性은 어느정도이며 또한 毒性이라는 것은 무엇을 뜻하는가를 나타내는 科學的인 根據는 確實치 않다.

동화합물을 섭취했을 때 急性毒性은 어느정도이며 綠靑은 실제로 猛毒일까, 또는 장기간에 걸쳐 섭취했을 때에 어떠한 생체영향을 보이는가 등 銅이 우리주위에 항상 취급되는 金屬이므로 그것의 安定性을 科學적으로 조사하고 衛生學的으로 檢討해 보는 것은 매우 중요하다.

(2) 急性 經口投與

여러가지 化學藥品의 急性影響을 가름하는 하나의 척도로써 50% 致死量(LD50) 이라는 것을 사용한다. 實驗動物에 投與하는 試料의 양을 단계적으로 증가시켜 어느 시점에서 實驗動物의 半數를 致死시킬 때, 그 投與量을 LD50이라고 부른다.

LD50은 實驗動物의 種類, 性別, 年齡, 投

與經路, 생사과정 까지의 시간등 여러 조건에 따라 변한다. 따라서 LD 50에 의한 급성毒性 정도를 비교하기 위해서는 마지막까지 同一條件에서 구한 값을 기준으로 비교하여야 한다.

단계적으로 설정된 투여량을 各群 10마리의 動物에 投與하고 48時間後의 생사를 判定하여 통계적으로 LD 50을 구한다.

LD 50을 알고 있으므로서 우리는 급성毒性에 대하여 他化合物과 비교한 毒性의 차이를 이해할 수 있는 것이며 또한 장기간 投與實驗을 計劃할 때 投與量을 정하는데도 參考가 된다.

급성毒性試驗時 각각의 銅化合物 試料가 人工胃液, 人工腸液에서 용해되는 狀態를 調査하였다.

經口攝取된 試料가 生體에 作用을 일으키기 위하여서는 먼저 消化管에서부터 體內로 吸收되어야 하며 그러기 위하여는 소화관 내에서 용해된 狀態로 存在하여야 한다.

① 投與方法

표6의 試料를 食鹽水에 10% 미만으로 섞은 후 6단계로 나누어 각 단계별로 倍數가되게 稀釋한 다음 쥐 10마리를 1群으로하여 쥐의 體重 10g 당 0.1 ml씩 강제로 投與하였다.

實驗用 쥐의 體重은 20g 전후의 수컷이었으며 投與量을 환산하면 쥐의 體重 kg당 1,000 mg, 500 mg, 125 mg, 62.5 mg, 0이 된다.

표6. 銅化合物 試料

品名	化學記號
황산동	CuSO ₄ ·5H ₂ O
염화동	CuCl ₂ ·2H ₂ O
염기성초산동	Cu(CH ₃ COO) ₂ Cu(OH) ₂
염기성황산동	CuSO ₄ ·Cu(OH) ₂
염기성탄산동	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂
염기성염화동	CuCl ₂ ·Cu(OH) ₂
록청 1	
록청 2	
금속동분말	Cu

② 結果

LD 50값을 보면 표7에서와 같이 황산동,

염화동이 비교적 적고 천연록청(1), (2)가 비교적 크다.

金屬銅粉末의 LD 50값은 매우 커서 實驗으로는 投與量을 구할 수 없었다.

天然綠靑의 LD 50값이 그 성분의 일종인 鹽基性炭酸銅보다 큰 것은 주목할만하다.

표7. 溶解도와 毒性의 關係

銅化合物	LD 50 (經口, 48時間)	人工腸液溶解度
황산동	200 (mg/kg)	8 (%)
염화동	295	36
염기성황산동	330	3
염기성탄산동	540	0
염기성염화동	690	1
염기성초산동	760	3
록청 (1)	840	2
록청 (2)	1,010	4
금속동분	4,000 以上	0

급성毒性의 크기를 比較하면 표8과 같다.

표8. 銅化合物의 急性毒性 比較

쥐 LD50	毒性	銅化合物
↓ 소	↑ 대	황산동, 염화동
		염기성황산동
		염기성탄산동, 염화동, 초산동
		천연록청(1), (2)
↑ 대	↓ 소	금속동분말

③ 人工胃·腸液에 의한 溶解度

酸性 人工胃液(pH 1.2)에는 銅粉末 7%外에는 모두다 높은 용해도를 나타냈다. 염기성초산동이 91%로 가장 높고, 염기성 염화동이 61%로 가장 낮으며, 化合物間의 특이한 差異는 없었다.

알칼리성 人工胃液(pH 8.3)에서는 化合物 차이가 커서 염화동 36%, 황산동 8%가 溶解된것 外에는 염기성 탄산동, 염기성 염화동, 綠靑(1), (2), 金屬銅은 전반적으로 거의 용해되지 않았다.

(3) 長期投與에 의한 生體影響

동화합물을 장기간 比較的 少量씩 攝取할때

의 慢性影響을 보기 위하여 쥐에게 동화합물이 섞인 飼料를 먹여 다음 事項을 觀察하였다.

- ① 成長率
- ② 生存率
- ③ 임신과 출산
- ④ 病理組織像
- ⑤ 組織에 蓄積된 銅
- ⑥ 肝蛋白에 蓄積된 銅
- ⑦ 肝蛋白 SH基量

長期投與에 의한 만성적 영향을 보기 위한 實驗研究도 급성경구투여와 거의 같은 방법을 취하였다. 結果는 다음과 같다.

① 成長率에 특히 惡影響을 미치는 問題는 觀察되지 않았다.

② 生存率도 長期投與로 인한 生存期間의 短縮과 같은 나쁜 영향이 없었다.

③ 임신을, 平均胎仔數, 胎兒의 이상유무 등도 차이가 없었다.

④ 병리조직적 所見에서도 간, 콩팥, 지라, 小腸, 腦, 精巢 등에 경미한 소견이 인정된 것이외에는 이상이 없었다.

⑤ 組織에 蓄積된 銅

⑥ 肝蛋白에 分布된 銅

⑦ 肝蛋白 SH基量의 測定 事項은 학술적으로 표현하기가 어렵다.

(4) 急性·慢性 投與의 綜合

綠靑의 주성분인 염기성 탄산동 또는 황산동을 銅으로 환산하여 400PPM, 1,000 PPM 섞은 飼料를 사용하여 쥐를 飼育해 보았으나 成長率, 生存率, 임신·출산 등의 장애작용은 觀察되지 않았다. 그러나 1,000 PPM을 投與한 群에서는 간에 銅蓄積이 인정되고 약간의 병리변화 소견이 있었다.

銅이 주로 蓄積되는 부분은 간이지만 400 PPM을 投與한 쥐를 1년이상 사육하여도 銅의 蓄積은 보이지 않았다. 이런 정도의 水準으로는 섭취나 배설단계에서 調節機能이 可能하므로 生體內의 銅의 水準을 일정하게 유지하는 작용이 충분하다고 생각된다.

和田攻教授 中心의 研究팀에 의한 제2회 銅의 衛生學的 研究實驗 結果는 1976년(제46회), 1977년(제47회) 日本 衛生學會에 報告되었으

며 學會는 綠靑의 有毒說이 事實無根임을 正식으로 인정하였다.

4) 日本 厚生省의 研究

日本에 있어서 公式적으로는 3次試驗에 해당하는 것으로 研究팀의 責任者는 國立衛生試驗所 毒性部長 戶部滿壽夫에 의하여 '81년부터 3년동안 이루어졌다. 다음은 “銅酸化물이 生體에 미치는 영향에 관한 研究”의 結果를 要約한 것이다.

(1) 研究팀의 構成

實際의 研究는 戶部部長이 소속된 國立衛生試驗所와 國立公衆衛生院 衛生藥學部長 藤田昌言, 東京大 醫學部 衛生學教室 和田攻教授 등의 3개반에서 分擔 實施하였다.

(2) 研究結果

衛生試驗所에서는 綠靑의 주성분인 탄산동을 사용하여 慢性 毒性試驗을 하였는데 實驗에 사용한 “쥐”의 LD 50 수치는 經口投與하여 체중 1kg당 수컷이 1,350mg, 암컷이 1,495mg이었다. 猛毒이라고 하는 청산가리의 LD50 수치는 겨우 10mg이다. 이것과 비교해도 염기성 탄산동의 毒性이 얼마나 낮은가를 알 수 있다. 또한 마찬가지로 “쥐”를 사용한 慢性 毒性試驗에서는 12個月間의 試驗結果 2,000PPM의 고농도 飼料를 經口投與해도 체중증가가 抑制되고 지방질이 떨어지는 정도의 영향을 보이고, 腫瘍의 발생 등은 確認되지 않았다.

한편 胃液 및 腸液에서 각종 銅 化合物의 용해성과 毒性의 관계나 臟器 특히 肝, 腎臟에서의 蓄積性 및 담즙에서의 배설과 그 機序 등의 해명을 담당한 東京大 和田教授는 銅의 毒性이 腸液에서의 용해도와 關聯되는 “쥐”의 일생투여 實驗에서는 체중 1kg당 20mg의 유산동을 皮下注射한 결과 1~2일에 급속히 배설하는 것을 알았다.

公衆衛生院 藤田部長은 文獻研究外에 염기성 탄산동과 유산동의 毒性比較와 염기성 탄산동의 오랜기간 經口投與에 의한 血液, 장기중의 金屬蓄積度에 관한 研究를 擔當하였다.

文獻研究에 의하면 銅은 人間에게 절대적인 필수금속이므로써, WHO의 권고에서는 유아기에 80mg(체중 1kg당), 성인인 30mg(체중

1kg당)이 1일의 필요攝取量으로 되었으나, 日本人은 매일 780~2,540mg의 銅을攝取하고 있으므로 必要量을 충분히 만족하고 있다.

또한 “취”를 사용한 염기성 탄산동의 長期間 經口投與에서는 2,000PPM 농도의 飼料를 1년간 投與해도 血中の 중금속 농도에는 거의 영향이 보이지 않았다. 이러한 研究結果로부터 戶部滿壽夫는 “綠靑은 옛부터 毒이 있다고 해왔으나, 그 주성분인 염기성 탄산동의 毒性은 그렇게 강하다고 생각되지 않는다”고 結論을 지었다.

論을 지었다.

이번의 實驗研究結果는 過去 2회에 걸쳐 銅센터가 配京大 醫學部에 委託實施한 實驗研究 데이터와 거의 같은 內容을 나타내고 있다. 3次試驗에서도 同一한 結果가 나타났다는 것은 學問的 次元에서 당연하다.

1次, 2次에 사용한 實驗動物은 생쥐인 반면 이번 實驗에서는 쥐를 사용하였는데, 毒性值가 거의 변하지 않은 水準이었다는 것은 銅 및 綠靑의 安定性을 보다 確固히 保證한 結果

표9. 3次에 걸친 研究內容 및 結果

區分	1次實驗	2次實驗	3次實驗
期間	'62~'64(3年間)	'74~'76(3年間)	'81~'83(3年間)
研究機關	도쿄大學醫學部 衛生學教室 豊川行平教授팀	左 同 和田攻教授팀	國立衛生試驗所 毒性部 戶部滿壽夫 部長팀
研究題目	銅의 衛生學的 研究	左 同	銅酸化물이 生體에 미치는 影響에 관한 研究
研究方法	銅 및 化合物의 毒性에 관한 動物實驗(急·慢性毒性)	銅 및 銅化合物의 毒性에 관한 動物實驗	動物實驗(急·慢性毒性)
研究結果	* 綠靑은 毒이 아니다. * 綠靑은 물에 전혀 용해되지 않으므로 體內에 吸收될 수 없다. * 실사 綠靑덩어리가 위속으로 들어갔다 해도 胃粘膜을 자극하여 毒素작용을 일으키므로 體內에 吸收되기전에 토해내게 된다.	* 綠靑의 주성분인 염기성 탄산동(또는 황산동)을 銅으로 환산 400PPM 섞은 飼料로 長期間 쥐를 飼育하고 成長率, 生存率, 임신, 출산 등의 장애작용 實驗結果 이상없음. * 銅의 蓄積現象은 없다.	* 지금까지 유포되었던 “綠靑猛毒說”은 잘못된 것이다. * 綠靑은 毒極物에 속하는 것과 같은 有害物質이 아니다.
研究結果發表또는報告		* 日本衛生學會 46回('77年), 47回('77年)에 發表 * 學會 認定	* '84.8 TV 및 각종 新聞에 報導 * 日本食品衛生學會에 發表('84.10) * 學界 認定
備考	社團法人 日本 銅센터에서 依賴한 試驗임.	左 同	* 日本 厚生省이 依賴한 實驗임. * 研究參與機關; 國立公衆衛生院, 衛生藥學部(藤田昌言 部長) 도쿄大學 醫學部 衛生學教室(和田攻教授)

가 되었다.

研究結果는 '84.8.7 NHK TV를 통하여 그 후에는 아사히, 마이니찌, 요미우리, 日本經濟新聞, 日刊工業新聞 등 言論에서 同時 報導되었으며, 食品衛生學會에 發表되고, 學會誌에 掲載되므로써 學界의 認定을 받게 되었다.*

5) 후속조치

厚生省이 明確한 安全說을 발표함에 따라 이제까지 有毒表示를 하고있던 參考書나 辭典類는 어떻게 될 것인가? 백과사전이나 국어사전 또는 전문서적인 화학사전 등 辭典類에서 綠靑에 대한 표기내용을 조사하면 표10과 같이 小學館, 三省堂에서 發行된 사전에만 有毒에 대한 言及이 없을 뿐 대부분의 출판사가 모두 有毒表示를 하고 있다. 이러한 辭典의 表記內容 修正措置 計劃에 대한 日本言論의 調査結果는 發行部數가 많고, 권위를 가지고 있다는 岩波書店의 廣辭苑 편집부와 理化學辭典 편집부 답변으로 要約된다.

먼저 “廣辭苑” 編輯部에서는 “매년 印刷를 되풀이 하므로 그때에 부분적으로 修正이 된다. 이번 綠靑에 관한 사항은 금년 가을 '84 印刷 수정시 檢討하려고 생각한다(編輯部: 내지매). 그러므로 내년봄 '85發賣品은 內容이 改正될 것으로 생각된다”

이에 반해 “理化學辭典” 편집부에서는 전문사전이므로 國語辭典類처럼 개정관이나 印刷修正의 기회가 많지 않아 당장 변경하는 것은 불가능하다. 그러나 改正時에는 당연히 修正될 것이다. 그런 기회가 오면 해당항목의 집필자와 상담해 볼 것이다”(편집부: 大塚)라는 답을 確實히 하였다고 報導되었다.

新聞이나 TV에서의 取扱은 단 한번뿐이지만 辭典은 항상 活用되는 冊이므로 “知識의 根據가 되는 辭典에 대한 권위를 의심받지 않도록 잘못된 內容은 즉시 改正되지 않으면 안 될 것이다”는 것이 取材言論의 지적내용이다.

표 10. 日本의 主要辭典이 綠靑에 대하여 표기하고 있는 內容

辭典名	種類, 組成	毒性	記述內容
國民百科辭典 (平凡社·'78刊)	초산동, 염기성탄산동	—	金屬銅表面에 생기는 綠色의 녹을 말하며 顔料라고도 부르는 綠靑은 銅에 초산증기를 작용하여 만든 초산동, 염기성탄산동의 청녹색분말을 가리킨다. 銅이나 銅合金에 생기는 綠靑에는 수분과 이산화탄소의 작용에서 생기는 염기성탄산동과 공기중에 포함된 미량의 硫化水素에 의한 硫化銅이 공기 산화하여 생기는 오क्स 유산동이 있다.
世界大百科辭典 (平凡社·'81刊)	염기성탄산동	劇藥	銅을 공기중에 방치해두면 습기와 탄산가스의 作用에 의해 表面에 청녹색의 녹이 생긴다(건조한 공기중에는 생기지 않는다). 이러한 녹을 녹청이라고 한다. 치밀하여 皮복력이 크므로 녹의 進行을 방지한다. 산, 암모니아에 녹으며, 200℃에서 분해한다. 용도는 청색, 녹색안료.
그랜드現代百科辭典(學研·'80刊)	염기성탄산동	有毒	銅 및 銅合金 表面에 발생하는 황록색의 미려한 化合物이며, 주성분은 염기성탄산동. 오래전부터 녹색안료로 되어 있다. 有毒하며 물에는 녹지 않는다. 人體의 위에 들어가면 구토증을 일으킨다. 습기가 있는 대기중에 銅을 방치하면,

* 福井市民 福社會館에서 실시된 日本食品衛生學會 제48회 學術講演會('84.10.18~19)에서 國立衛生試驗所 落合敏秋發表, 學會誌(Vol.34, No.10)에는 國立衛生試驗所 安全性 生物試驗研究센터 毒性部 第二室長 降矢強가 筆者로 되어있음.

辭典名	種類, 組成	毒性	記述內容
			그 표면에 녹청이 발생하는데, 치밀하고 피복력이 銅의 내부를 보호한다. 오래된 사찰 지붕의 미려한 녹색은 녹청이며 최근에는 皇居新宮殿과 같이 人工적으로 발생시키는 장식효과를 노린다. 산, 암모니아, 시안화 칼륨 수용액에도 녹지 않으며, 200℃에서 분해된다.
岩波理化學辭典 (岩波·'81刊) 第三版增補版	염기성 탄산동 초산동염기성염 CuSO ₄ ·3Cu (OH) ₂	有毒 有毒 —	孔雀石과 같다. 船底塗料, 살충제 자연으로 생기는 녹청의 주성분
廣辭林(三省堂· '83刊) 第六版	염기성 탄산동	有毒	銅製品을 공기중에 오래두면 수분과 이산화탄소와의 作用으로 그 표면에 생기는 녹색의 有毒物質, 顏料
辭海(三省堂· '74刊)		有毒	銅에 생기는 녹, 동식기 등에 생기며 중독을 일으킨다. 천연적으로 孔雀石으로 만든다. 녹색안료
廣辭苑(岩波· '83刊)	염기성 탄산동	有毒	銅을 습기중에 방치했을 때 공기중에 수분과 탄산가스가 작용하여 생기는 녹색의 녹, 녹색안료
角川國語辭典 (角川·'84刊) 第312版		有毒	녹색의 그림도구의 材料 등이 된다.
三省堂國語辭典 (三省堂·'82刊) 第三版			銅으로 만든 그릇의 표면에 생기는 녹색의 녹, 물 등에 녹고, 人體에 吸收되지 않는다. 녹색의 그림용구
日本國語大辭典 (小學館·'76刊) 第一版	염기성 초산동 염기성 탄산동 염기성 유산동 등 銅에 생기는 녹색 녹의 總稱		오래전부터 毒性이 높다고 말해오고 있으나, 실제로는 毒性이 거의 없다. 녹색의 안료로서도 사용된다.
學研國語大辭典 (學研·'81刊) 第三刷		有毒	①공기중의 수분이나 이산화탄소의 작용에 의해 銅의 표면에 생기는 녹색의 유독한 녹이다. ②銅 또는 銅合金에 초산증기를 작용하여 얻어지는 청녹색의 物質, 塗料의 原料가 된다.
岩波國語辭典(岩 波·'79刊) 第3版		有毒	銅製品 표면에 생기는 녹색의 녹, 그림도구의 材料 등이 된다.
大言海(富山房· '82刊) 新編			有毒 표현없음.
高等學校 化學 (大日本圖書· '84刊)			銅은 습한 공기중에서 녹색의 녹청이라고 하는 녹이 생긴다. 이 녹은 炭酸水酸化銅(염기성 탄산동이라고도 한다) Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ 이다. 天然孔雀石의 주성분이 이 化合物이다.

参 考 文 献

1. 中村直勝・和田忠朝監修, 銅ものがたり, 社団法人日本銅センター, 1978. 9.
2. Kohoe, R. A., Cholak, J. and Largent, E. J., The Concentrations of Certain Trace Metals in Drinking Water. J. Am. Water Works Assoc. 36:637-644(1944).
3. Braidech, M. M. and Emery, F. H., Spectrographic Determination of Minor Chemical Constituents in Various Water Supplies in the United States, J. Am. Water Works Assoc. 27:533-580(1935).
4. 社団法人日本銅センター, 銅と衛生, 1981. 8.
5. Public Health Service Drinking Water Standards, 1962. Washington, G.P.O., 1962.
6. Cohen, J. M. Kamphake, L. J. Harris, E. K., and Woodward, R. L., Taste Threshold Concentrations of Metals in Drinking Water, J. Am. Water Works Assoc, 52:660-670(1960).
7. Thresh, J. C., The Action of Water Upon Copper Pipes. Lancet 208:675-677(1925).
8. Haase, L. W. and Ulsamer, O., Copper in the Construction of Water Systems From the Physical, Chemical and Health Standpoints. Kleine Mitt. Mitgl. Ver. Wass Boden-u. Lufthyg, 1933, p.47.
9. Amsbary, F. C., Jr., Progress Report on the Use of Copper Sulfate in the Control of Bacteriological Aftergrowths. J. Am. Water Works Assoc, 37:294-301 (1945).
10. Copper Development Association Inc. Application Data Sheet, "Copper in Drinking Water".
11. 社団法人日本銅センター, 銅の衛生學的研究, 1982. 5. 第三版(1969. 4 初版).
12. 社団法人日本銅センター, 續・銅の衛生學的研究, 1979. 11. 再版.
13. 社団法人日本銅センター, 續續・銅の衛生學的研究, 1980. 5. 初版.
14. 社団法人日本銅センター, 銅, 44 號, 1984. 10.
15. 社団法人日本銅センター, 銅, 45 號, 1984. 11.
16. 社団法人日本食品衛生協會, 食品衛生研究, Vol.34, No.10. "綠青(鹽基性炭酸銅)の毒性".