



水銀의 食品汚染및 有毒性

宋 哲

(國立保健研究院食品一科長)

國際的인 背景

1953年 FAO/WHO共同으로 食品添加物의 安全性에 對하여 全面的인 再檢討計劃을 始作하게 된 것이 起點으로 되어 現在까지 20餘年間 그 業績은 人類歷史上 類例없는 큰 功獻을 남기고 있다.

이 事業은 1962년부터 國際食品規格(Codex Alimentarius)化로 發展되었고 1972年 Stockholm의 世界人間環境會議에서 FAO/WHO合同 食品汚染 monitoring計劃이 事務局試案(Annex II)으로 提出되게 까지 이르렀다. 이 計劃은 人間の 健康과 福祉의 基本的인 要素

인 食品의 安全性을 取扱하기 위해서 만들어진 것이며 그 最初의 段階로서 現在 實施되고 있는 各國의 全國的인 食品汚染 monitoring 事業中에서 그 內容이 充實한 나라(10~20個國)을 選定하여 擔當官을 派遣하여 그 實情을 調査하고 水銀등의 汚染物質에 關한 分析方法 등도 包含하여 所定形式의 報告書를 提出하게 하였다.

이 資料는 1974年 10月の ad-hoc 專門家委員會의 基礎資料가 되어 評價分析이 되었는데 여기서 나타난 各國의 進行狀況中에서 重金屬 汚染物質에 關한 內容만을 발취하여 整理해 본 것이 表 1과 같다. (우리國內것은 參考로 提供한 것임)

食品中 重金屬汚染에 關한 各國의 monitoring

國 名	對 象 金 屬	對 象 食 品	備 考
英 國	Hg	食事 食品, 第1群—小麥粉, 牛肉, 鷄肉, 卵, 粉乳, cheese, 綠色野菜 魚貝 第2群—사과, 도마도(통조림), 쌀, 설탕, 감자, 肝油, 당근, ham, bacon 돼지의 腎臟 肝臟.	1970~계속
	Pb	魚貝類, 小麥粉, 빵, 牛乳, 粉乳, 통조림 milk, cheese, butter, 鷄卵, 牛肉, margarine, 食用油, 脂肪, 清涼飲料, 角설탕, 감자, 綠色野菜, 根菜, 冷凍野菜, 도마도, 사과, 배, 통조림, baby food, 통조림 野菜, 藥草, 鹽漬牛肉 통조림, 果汁 통조림, 魚肉통조림.	1970~

	Cd Co, Cr, Ni As, Cu, Zn, Mg, Sn	食事, 其他副食全般, 魚貝類, 野菜果實(新鮮, 冷凍, 통조림) 食事	1971~ 1970~수시로 "
Ireland	Hg, MeHg pb Cd Hg, Cd	魚類, 貝類, 牧草類 牧草, 牛乳, 飲料水, 血液(사람) 牧草, soup, sauce 清涼飲料, 茶 고추 魚類 및 製品, 굴	1971~1972 1972 1972~1973
Holland	Hg, Cd, pb MeHg, Hg, Cd, pb	肉類, 卵類 淡水魚, 海水魚, 生乳(每目) 肉, 魚肉, butter, milk, 빵, 野菜, wine, 母乳(每週)	1970~ 1971~1974 2個年
Denmark	Hg, Cd, pb, Zn, Cu, As, sb Hg, Cd, pb, Zn, Cu	肉, 腎臟, 肝臟 鮮魚	每年 "
美 國	Hg, Cd, pb, sb, As, Cu, Zn pb, cd, Zn Hg, Cd, pb, As, Zn, Se, Ag, Cr, Cu, Ni, Mo, Mn, V, Sb, Sn	筋肉, 腎臟, 肝臟 一般食品(41種) 海產魚類 및 貝類(200種), , 製品(15種)	1971~ " 1972~
Poland	Cd, cu pb, Zn	小麥粉, 라이麥粉, cheese, 卵, 果實, 生 肉, 野菜, 乳 및 乳製品 小麥, cheese, 卵, 빵, 果實, 生肉, 野 菜, 乳 및 乳製品	1972~1975 " 其他 16個 食品에 對해 As, pb, Cu, Zn, Sn, Fe등의 最大許容量을 이 미 制定하고 있음
Sweden	Cd, pb Hg, MeHg	生鮮果實, 野菜, 감자, 腎臟, 肝臟 新鮮卵 鮮魚, 生鮮食肉, 魚介製品, 牛乳, 脫脂乳, 母乳	1972~1975 1964~ 1965~ 1968~ 1971~
Canada	Hg, Cd, pb, Cr, Co, Ni, Zn, Cu, Mn, F pb Hg, Cd, pb, As, Zn, Ni, Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Hg, Cd, pb, As, Se, Zn, Cu, Co, Fe, B Hg, Cd, pb, Ni, Zn Fe, Cu, Mn, Cr, Co,	野菜, 果實, 乳, 小麥粉, 卵, 牛肉, 豚肉 (腎肝) 통조림 食品(soup, 野菜 paste, soft drink, 果實, 食肉, 魚肉, cider) 總食事 淡水魚, 海水魚, 貝 食肉加工品, 卵,	1971~ 1974~1975 1969~1973 1970~ 1972~1973

	Sn As Se	도마도풍조림 肝臟 魚肉	1974 1975 "
(韓國)	Hg, Cd, pb, Cu, As, Mo, Zn Hg, Cd, pb, Cu,	쌀 등의 農産物(35種) 魚類(72種, 肉質, 內臟, 骨) 海藻類(17種) 貝類(31種)	1972~계속 (保健研究院) 1971~1972 (釜山水産大學)

이 자료에 따르면 모든 國家에서 食品個別에 對해

1) 1970年代부터 本格的으로 이 事業을 推進하고 있으며 特히 Hg Cd pb를 優先順位의 높은 水準에서 다루고 있고

2) 美國 및 canada는 이미 total diet sample (調理된 常食食事)에 對해 定期的으로 分析을 實施하고 있는 點이 注目된다. 이것은 過去の 殘留農藥測定에서 實際로 사람이 섭취하게 되는 食事直前の 調理된 飲食物形態의 data를 強調한바가 있었고, 또 앞으로 加工된 食品全般에 對해 殘留實測으로 擴大되어야 한다고 主張하던 概念에 根據를 두고 取해지는 結果로 보인다.

3) 水銀問題에 對해서도 各國은 工場부터 水銀의 排出 및 農藥使用으로 內水面의 汚染 등의 結果로 總水銀과 methyl水銀의 兩面에서 魚貝類 및 畜産物中에서 肉質 腎臟 肝臟에 重點을 두어 monitoring을 展開하고 있는 點 등이 注目된다.

體內的 吸收排泄

生活環境에 存在하는 많은 金屬中에 有害金屬 group로 보고 있는 것이 約 30種이며 이 中에서 Fe, Cu, Mg, Co 등 10餘種은 生命維持에 必須인 것이며 最近에는 Se도 이에 屬한다는 것이 밝혀졌다. 金屬과 生體間의 相互作用은 金屬이 生體에 有害作用을 하는 면과 生

體가 金屬을 어떻게 處理하고 防禦를 하느냐의 두가지 側面에서 보아야 하는데 後者에 層하는 無毒化機構에 關해서는 別로 많이 알려져 있지 않다.

有機化合物의 解毒機構는 肝臟에서 藥物代謝酵素系의 作用으로 또는 胃酸에 依해서 酸化還元加水分解 抱含 등의 反應을 通하여 이루어 지는 것은 잘 알려져 있지만 金屬인 경우는 生體가 어떤 定해진 條件下에서 金屬毒性에 對해 耐性を 獲得하여 減弱을 시키는 別個의 機構를 생각하고 있다.

汚染金屬의 微量長期 섭취로 인한 健康障害의 出現이라는 것은 金屬의 有害作用과 同時에 漸次로 確立되는 生體防禦機構間의 拮抗作用이 破綻되었을 때 나타나는 것이며, 이 事實은 實際動物實驗에서 어떤 金屬을 連日投與하여 臟器內的 金屬含有量이 急性中毒時의 10배에 가까워도 中毒症狀를 나타내지 않는 것에서도 確認되는 것이다.

따라서 臟器中の 金屬의 含有量의 多少(dose-response relationship)에 의하여 決定되는 것이 아니며 金屬의 蓄積에 時間的 要因을 加味하지 않으면 안된다고 하고 있다. 一般的으로 無機重金屬化合物은 腸管에서 吸收率이 極히 적다.

¹⁰⁹Cd로 標識된 鹽化가드름 또는 硝酸가드름을 rat 또는 mouse에 1回投與하였을 때 吸收率은 數%에 不過하며 0.1~10ppm의 가드름을 6~12個月 飲料水에 添加하여 rat에 連

續投與하여도 吸收되는 것은 投與量의 1% 以下이며 大部分 體外에 排出된다

水銀化合物도 一價 및 二價의 無機水銀鹽은 가드름과 같이 腸管吸收率이 낮다. 醋酸水銀을 Hg로서 0.5~4.0mg/kg를 rat에 經口投與하면 48時間 後에 80%가 糞中에 排出되고 尿中에는 0.5~1.2%밖에 안나타난다.

mouse, ^{203}Hg 標識의 鹽化第二水銀을 投與하여 全身計數法으로 消化管부터의 吸收를 調査한 Clarkson의 實驗에서도 吸收率은 投與量의 2%에 不過하였다. 그리고 投與量의 多少에 따라 吸收에의 影響은 거의 없으며 食餌中의 Hg量이 0.05~5ppm로 增加시켜도 糞中의 排泄量은 늘 100%에 가까웠다고 한다.

有機水銀化合物은 水俣 阿賀野川 I-rak서 悲慘한 集團中毒事例를 일으켰는데 모두 methyl 水銀에 依한 것이었다. 이 低級 alkyl 水銀은 腸管 腦血液關門 胎盤등의 諸器管을 쉽게 通過할 수 있는 性質을 갖고 있으므로 그 蓄積性和 더불어 猛烈한 毒性을 나타내는 것으로 알려지고 있다.

^{203}Hg 로 標識을한 鹽化 methyl 水銀을 mouse에 經口投與하면 첫날의 糞中 排泄率이 10% 程度에 不過하고 大部分이 腸管에서 吸收되어 버린다.

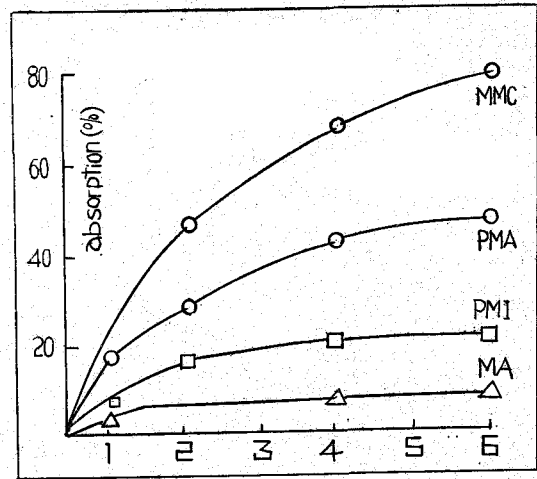
이때의 排泄과 密接한 關係가 있는 體內的 biotransformation은 Norseth등의 實驗으로 投與된 methye水銀이 無機化를 받아 尿中에서 6~22%가 排出되는 것을 證明하고 있다. 이와 같이 蓄積性이 높은 methyl 水銀이 脫 methyl化를 받아 排泄되기 쉬운 無機水銀으로 變하는 反應은 有機水銀中毒의 治療와 關連되는 問題로서 注目할 課題로 되어 있다.

한편으로 그 反對로 無機의 水銀化合物이 生物體內에서 methyl 水銀으로 變한다는 反應도 存在하고 있음을 確認하고 있는데 이 現象

은 自然界의 環境循環過程에서도 發見되어 지고 있다.

그러나 이 現象이 實際로 methyl 水銀의 人體內蓄積에 어느 程度 寄與하고있는지는 아직 밝혀져 있지 않다. 以上 圖 1參照.

圖1. Absorption of mercury compounds by oral administration



MMC: methyl mercury chloride
50 μg as Hg in mouse
PMA: phenyl mercury acetate 100 μg
PMI: Phenyl mercury iodide "
MA: mercury acetate "

Methyl 水銀의 蓄積性

重金屬의 蓄積은 農作物과 같이 吸收된 것이 排泄이 안되고 계속해서 蓄積만 된다면 蓄積曲線은 直線的으로 增加一路가 되어 吸收單純하게 論하면 足할 것이지만 動物 및 人體에서는 腸管吸收를 거쳐서 時間이 經過되면 排泄이 일어난다. 排泄이 일어나면 當然히 體內殘存量이 減少되고 계속해서 吸收가 없는 경우는 最初에 있었던 體內量이 半減하는 時點이 생긴다.

여기 까지의 期間을 生物學的半減期(Biological half life: BHL)라고 한다. 이 BHL에 對해서는 動物種 投與法 投與量등이 다른 여러가지 研究例가 있지만. 共通의인 特徵은 體

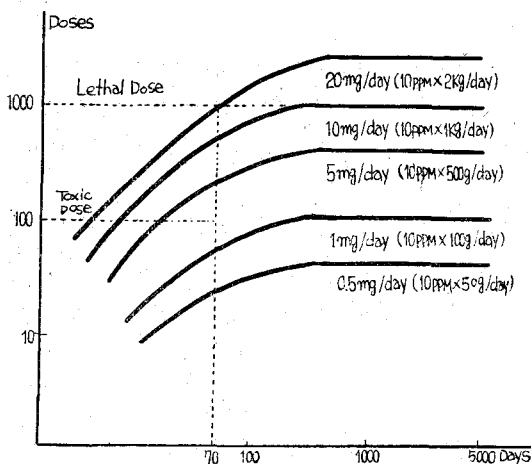
內的減衰曲線이 投與直後의 比較的 急進的인 曲線에 比해 그 期間後에는 상당히 緩慢한 減少曲線의 部分과의 二相으로 成立된다는 것이다.

Sweden의 3人의 研究者가 自身들이 $CH_3 \cdot 20_3$ Hg·NO₃를 服用하여 腸管吸收率이 90%以上인 것을 確認하고 다음의 體內的 減衰를 全身計測의 結果에서 BHL가 70日인 것을 算出하였다.

이러한 實測值의 曲線은 關係式부터 誘導한 理論曲線과 잘 一致하며 體內量이 많을수록 單價時間의 排泄量도 많아진다는 假說도 뒷받침을 하는 것이다.

1971년부터 1972年의 I.rak에서 일어난 MeHg에 依한 集團中毒事件의 患者에 對한 調查結果도 BHL가 平均 72日였고 其他 여러 가지 人體實驗結果의 報告도 70~74日 또는 76±3日 등의 平均値로 나타나고 있다.

圖2. Estimated accumulation of methylmercury in human body



人體에서의 BHL를 70日 腸管吸收率을 100%로 하고 連日 및 段階의 濃度의 MeHg를 經口 섭취한 경우의 體內蓄積曲線을 나타낸 것이 圖 2이다.

體內蓄積量 100mg에 中毒量 即 症狀發現量

에 點線이 있는 것은 그위의 致死量死亡者의 諸臟器中の MeHg分析值부터 推算)의 1/10로 한 것이며 이것은 Sweden에서 100mg를 中毒量으로 取한것과도 一致한다.

위의 圖表와 같이 10ppm MeHg 含有魚類를 每日 2kg를 섭취하면 每日 20mg의 MeHg를 섭취하는 것이 되는데 이때는 約 5日이면 中毒量에 達하고 約 70日後면 致死量을 突破한다.

每日 10mg를 섭취하면 約 10日이면 中毒量에 達하고 約 200日後 致死量이 되고 5mg면 約 30日로서 中毒量이 되고 다음은 아무리 계속적으로 섭취가 되어도 致死量에 到達할 수 없으며 0.5mg이면 平生 섭취하여도 中毒症狀의 發現을 볼 수 없는 것으로 되어 있다.

이것은 이들 有害性重金屬이 多量短期投與하여 毒性을 認定하였더라도 少量長期投與에서도 반드시 같은 症狀를 期待할 수 없음을 意味한다.

1970年代初에 있었던 南太平洋의 참치中의 水銀問題로 美國과 日本을 中心으로한 分析檢討한 結果는 guide-line 設定에서 MeHg 0.5 ppm로 한것은 適切하고 無難한線으로 보여지며 1973年에 日本은 魚貝類의 暫定的 規制值

表 2. 自然界의 水銀分布(stock 1938) (ppm)

土 壤	0.1~0.3	野菜果實	0.005~0.025
雨 水	0.0002	小 麥	0.025~0.035
海 水	0.00003	빵	0.005
都市塵埃	0.9	감 자	0.01
煤 煙	3~30	植物性油脂	0.06~0.115
		動物性油脂	0.07~0.28
		肉	0.005~0.02
		腎 臟	0.02~0.07
		卵	0.002
		milk	0.006~0.01
		魚	0.025~0.18

로서 總 Hg를 0.4ppm以下 但 이때의 MeHg는 0.3ppm로 한 것은 위에서 說明된 MeHg의 蓄積性的 理論을 감안하여 取해진 措置라고 보겠다.

表 2에 依하여 Stock는 사람은 每日 食品부터 水銀을 平均 0.005mg를 섭취한다고 推定하였으며 Gibbs등(1941)은 0.02mg라고 생각하였다.

위의 두사람의 推定이 거의 確實하다면 年代의 흐름에 따라 現在는 이것보다 높은 水準의 水銀을 섭취하고 있는 것으로 보아야 할 것이다.

結 論

1972年 FAO/WHO 事務局試案으로 提出된

用語定義에서 monitoring의 基本定義를 限定된 目的을 爲한 繼續的인 觀察 測定評價의 體系라고 하였는데 最近에 와서 더 狹義的인 解釋으로 다음과 같이 結論하였다. 即 地域 내지 나라를 全體的으로 代表하는 個別食品 내지 食餌를 random sampling하여 實施하는 特定의 目的을 爲한 反復된 觀察 測定 評價의 體系”

이 國際食品汚染 monitoring計劃의 目的에는 食品의 安全性確保와 健康의 危害防止도 있지만 開發途上國家의 食品交易으로서 經濟의 利益도 包含되어 있다.

우리도 빠른 時日內에 環境汚染에서 오는 食品汚染因子에 對한 base line study를 推進시켜 위의 國際機關에서 協助를 얻어 이 system의 確立이 要緊하다고 생각한다.

案 內

韓國食品工業協會에서는 食品工業의 發展과 技術開發을 爲하여 研究 努力하시는 學界重鎮 및 學生, 食品分野에 從事하고 있는 많은 人士들에게 도움을 주기위해 食品工業誌와 食品關係法規集을 발간, 배부하고 있습니다.

食品工業誌와 食品關係法規集의 購讀을 希望하시면 製作實費(印刷費·用紙代·우송료)만 받고 供給하겠아오니 아래 要領에 의해 連絡 해주시기 바랍니다.

아 래

- ① 食品工業誌供給價格 : 1年分(年 6回發行) 1,200원
- ② 食品關係法規集價格 : 卷當 1,500원
- ③ 購讀申請場所 : 本協會(서울 特別市 中區 忠武路 3街 59의 22, 영한빌딩 별관 202, 203號)로 直接 오시거나 書面 또는 電話 (25-8760, 26-6035)로 申請해 주십시오.
- ④ 代金納付方法 : 가까운 우체국에 가셔서 對替口座(計座番號 610501)를 이용하시거나 本 協會로 直接 納付 하시면 됩니다.

1976年 10月 日

社團 韓 國 食 品 工 業 協 會
法 人

不良食品 追放하여 明朗社會 이룩하자