

조제분유 및 조제식 중 중금속 위해성 평가

최훈 · 김형수 · 박선희*

식품의약품안전처 식품위해평가부 오염물질과

Risk Assessment of Heavy Metals through Modified Milk Powder and Formulas

Hoon Choi, Hyung-Soo Kim, and Sun-Hee Park*

Food Contaminants Divisions, Food Safety Evaluation Department,
Ministry of Food and Drug Safety, Cheongwon 363-951, Korea

Abstract

The present study was carried out to assess dietary exposure and risk for the infant population by lead (Pb), cadmium (Cd), and arsenic (As) exposure through modified milk powder and formulas. Analysis of heavy metals was performed using a microwave device and inductively coupled plasma-mass spectrometry, the method for which was fully validated. Various samples (n=204), including modified milk powder, modified milk, follow-up modified milk powder, infant formula and follow-up formula, were collected from retail outlets and markets across Korea. The mean contents of heavy metals were Pb 0.0004 (modified milk)-0.010 (infant formula) mg/kg, Cd 0.002 (modified milk)-0.007 (follow-up formula) mg/kg, and As 0.004(modified milk)-0.040 (infant formula) mg/kg, respectively. For risk assessment, daily intakes of heavy metals through maximum intake of modified milk powder and formulas were calculated and compared with reference doses established by JECFA and WHO. The dietary exposures of heavy metals were 0.78-1.04 $\mu\text{g Pb/d}$, 0.65-0.87 $\mu\text{g Cd/d}$, and 2.25-3.00 $\mu\text{g As/d}$, corresponding to 2.0-4.5%, 7.1-16.0%, and 0.4-0.9% of reference doses, respectively. Therefore, the level of overall dietary exposure to heavy metals for Korean infant through food intake was below 20% of the reference dose, indicating a low risk to infant consumers.

Key words: modified milk powder, formula, heavy metals, monitoring, risk assessment

서 론

영·유아 시기는 전 생애주기 중 가장 높은 발육과 성장 이 이루어져 신체적, 생리적 변화가 큰 시기이기 때문에 이 기간 동안 식품을 통해 적절한 영양분을 공급해주는 것은 매우 중요하다 (Bae *et al.*, 2007). 또한, 영·유아는 유해 오염물질의 독성에 대한 저항력이 낮고 감수성이 예민한 시기이기 때문에 유해오염물질에 노출이 될 경우 영·유아의 신체적, 정신적 발육에 지대한 영향을 줄 뿐 아니라 성인이 된 후까지도 큰 영향을 미칠 수 있다(WHO, 2005). 모유는 영·유아에게 가장 자연적이고 고유한 영양공급원 인 동시에 영양적, 면역적 및 심리적인 면에서 우수성을 갖고 있지만, 여성의 사회진출, 경제발전으로 인한 생활양식

의 변화 등의 여러 가지 원인으로 모유 대신 조제식품을 선택하는 경우가 많다(Kim *et al.*, 2007).

우리나라에서 영·유아 조제식품은 0-36개월의 영·유아가 섭취하는 식품위생법의 특수용도식품과 축산물위생관리법의 조제유류로 구분하여 식품의약품안전처에서 관리하고 있다(MFDS, 2013a,b). 특수용도식품은 영·유아의 특별한 영양관리를 위해 식품과 영양소를 배합하는 등의 방법으로 제조·가공된 식품으로 영아용 조제식, 성장기용 조제식, 영·유아용 곡류조제식, 기타 영·유아식 및 특수의료용도 등식품 중 영·유아용 특수조제식품으로 분류되어 있으며, 조제유류는 조제분유(우유), 성장기용 조제분유(우유), 기타 조제분유(우유)로 분류되어 있다. 분유류는 원유 또는 탈지우유를 그대로 또는 이에 다른 식품이나 식품첨가물 등을 처리·가공한 분말상의 것을 일컫는 것으로 원유 또는 유가공품을 주원료로 하고 이에 영·유아의 성장 발육에 필요한 무기질, 비타민 등 영양소를 첨가하여 모유의 성분과 유사하게 가공한 것을 일컫는 조제유류와는 구분된다. 요

*Corresponding author: Sun-Hee Park, Food Contaminants Division, Food Safety Evaluation Department, Ministry of Food and Drug Safety, Cheongwon 363-951, Korea. Tel: 82-43-719-4251, Fax: 82-43-719-4250, E-mail: shp1023@korea.kr

컨데, 관계법령 상에서 조제유류는 원유 또는 유가공품을 주원료로 해서 만들어지는 모유 대용품이며, 특수용도식품인 조제식은 분리대두단백 또는 기타의 식품에서 분리한 단백질을 단백질원으로 하여 조제된 모유 또는 조제유 대용품이라는 큰 차이가 있다. 하지만, 시장에선 조제유류와 조제식의 구분 없이 여러 유형을 통칭하여 조제분유로 통용되고 있으며, 주요 성분이 원유인 경우 조제유류와 조제식 간의 구성성분에 큰 차이가 없다(Jin, 2005).

영·유아는 모유와 분유 등 특정식품만을 반복적, 지속적으로 섭취하며 유해물질에 취약하기 때문에 일반 성인보다 엄격하고 차별화된 영·유아 식품 안전관리가 필요하다. 이를 위해 그 동안 국내에선 멜라민, 벤조피렌, 곰팡이독소 등 유해물질 기준이 설정되어왔지만, 중금속에 대해서는 아직 그 실태 파악이 미흡한 실정이다(MFDS, 2013a). 한편, CODEX, EU, 호주 등 주요 제외국에서는 분유 등 infant formula에 중금속 기준을 설정하여 관리하고 있다(CODEX, 2008; EC, 2006; FSANZ 2012; MOH, 2013).

따라서, 본 연구에서는 영·유아 식품 중 중금속 기준 설정 시 과학적 근거자료로 활용하기 위해, 조제분유 및 조제식의 중금속 함량을 조사하고 노출량 평가를 통해 영·유아의 중금속 위해수준을 파악하고자 하였다.

재료 및 방법

조사대상 선정 및 검체 수거

본 연구에선 식품위생법 중 식품공전(MFDS, 2013a)과 축산물위생관리법(MFDS, 2013b)에 따라 특수용도식품 중 영아용 조제식과 성장기용 조제식, 그리고 조제유류인 조제분유(우유)와 성장기용 조제분유를 조사대상 식품유형으로 선정하였다. 서울, 인천, 대전, 광주, 부산 등 주요 대도시를 중심으로 해당 지역에 소재하고 있는 대형할인마트, 백화점 등에서 검체를 수거하였으며, 직수입되는 수입분유는 인터넷을 통해 구매하여 총 204건을 수거하였다. 동일 검체의 중복 수거를 지양하였고 동일회사 동일제품이라도 제품 유통기한이 상이한 제품은 다른 제품으로 구분하였다. 채취한 시료는 변질이 되지 않도록 운반, 저장하였으며 가능한 단시간에 전처리하였다.

시약 및 초자

본 연구에 사용한 모든 시약은 특급시약을 구입하여 사용하였고, 증류수는 Milli-Q ultrapure water purification system (Millipore Co., USA)에 의해 18.2 M Ω 수준으로 정제된 증류수를 사용하였다. 중금속 표준원액은 원자흡광 분석용인 Multi-Element Calibration Standard 3 (PerkinElmer, USA) 10 mg/kg 제품을 사용하였으며, 매 분석 시 0.5% 질산(v/v, in 증류수)을 사용하여 working solution 1000, 100 μ g/kg을 조제하였다. 내부표준용액은 원자흡광 분석용인

Environmental Standard Mix 6 (PerkinElmer, USA) 10 mg/kg 제품을 사용하였다. 시료의 산분해를 위해 사용한 질산(purity 70%, Dong Woo Fine Chem. Co. Ltd., Korea)과 과산화수소(purity 30%, Dong Woo Fine Chem. Co. Ltd., Korea)는 electronic grade를 구입하여 사용하였다. 회수율을 확인하기 위한 인증표준물질, CRM (Certified Reference Materials)은 한국표준과학원(Korea Research Institute of Standard and Science, KRISS)의 쌀 분말(KRISS 108-01-001)을 구입하여 사용하였다. 시료 전처리 시 사용한 시험용기는 10% 질산에 24시간 침지한 후 3차 증류수로 씻어 건조한 다음 사용하였다.

ICP-MS를 이용한 중금속 분석

시료(분말 0.5 g 또는 액상 5 g)를 시험용기에 취한 후 70% 질산 7 mL를 첨가하여 30분 동안 예비분해시킨 후 30% 과산화수소 1 mL를 첨가하고 microwave 장치(ETHOS, Milestone, Italy)로 전처리하였다(Table 1). 분해를 마친 후 분해액은 Heat Block 장비(ED16, LabTech, USA)를 이용하여 120°C에서 4시간 동안 휘발시켰다. 잔류물은 0.5% 질산으로 재용해하여 10 g으로 정량하였다. 시험용액 중 중금속 함량은 내부표준물질을 사용하여 Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS, ELAN 6100 DRC II, Perkin-Elmer, USA)로 분석하였으며(Table 2), 비소 함량은 standard mode에서 분석하였다.

분석법 검증

검출한계(LOD, Limit of Detection)와 정량한계(LOQ, Limit of Quantitation)는 3 σ , 10 σ 수준에서 결정하였다. 중금속 표준용액 0.1-2.0 μ g/kg을 표준용액 조제일, 1일 후, 2일 후, 5일 후 분석하여 검량선을 작성한 후 직선성과 검량선의 변동추이를 확인하였다. 중금속 분석의 정밀성을 확인

Table 1. Operating condition of microwave instrument

Step	Time (min)	Power (W)	Temp (°C)
1	10	1000	180
2	20	1000	200
3	10	1000	200

*Ventilation 10 min.

Table 2. Instrument condition of ICP/MS

RF power	1500 W
Nebulizer	0.88 L/min
Auxillary	1.2 L/min
Plasma	16 L/min
Lens voltage	10.25 V
Ion monitored (IS ¹⁾)	Pb m/z 207 (Ir m/z 193)
	Cd m/z 111 (Ir m/z 193)
	As m/z 75 (Rh m/z 103)

¹⁾IS, internal standard.

하기 위해 특정시료에 중금속 표준용액을 0.1, 0.5, 1.0 µg/kg (시험용액 기준)이 되도록 시료에 첨가하여 5반복, 3일 분석하였으며, intraday 또는 interday 분석결과 간의 변이를 확인하였다. 회수율 실험은 공시료에 중금속 표준용액을 첨가하는 방식과 인증표준물질을 이용한 방법으로 진행하였다. 중금속 표준용액 첨가법에 따른 회수율 실험은 전처리 과정 중 시료의 손실여부를 확인함과 동시에 매질에 따른 간섭(matrix effect) 여부를 확인하기 위하여 수행하였으며, 처리수준은 납 기준치인 20 µg/kg을 기준으로 5반복 실시하였다. 인증표준물질(CRM)을 이용한 회수율 실험은 시료 전처리과정에서 분석물질 손실여부 및 분석방법의 유효성을 검증하기 위한 것으로 조사대상인 분유 매질의 CRM이 개발되어있지 않아 일부 조제식에 곡류가 포함되어 있는 점을 고려하여 쌀 매질의 CRM(KRISS 108-01-001)을 사용하였다. 중금속별 인증값은 95% 신뢰수준에서 카드뮴 0.031±0.002 mg/kg, 비소 0.30±0.01 mg/kg이었으며 납 함량은 0.027 mg/kg으로 측정불확도값이 제공되지 않은 참고값이었다.

조제분유 및 조제식의 중금속 함량 간 상관분석 및 회귀분석

식품 중 납, 카드뮴 및 비소 함량 간의 상관여부 및 정도를 확인하기 위한 상관분석과 회귀분석은 통계프로그램인 SPSS (ver 14.0.2KO, SPSS Inc., USA)를 이용하여 수행하였다. 상관분석을 통해 pearson 상관계수(pearson's correlation coefficient, r)를 산출하여 두 변수 간의 선형적 상관성의 강도를 확인하였고 모상관계수에 대한 유의적 검정 (p value<0.01 또는 0.05)을 통해 두 변수간의 상관관계 여부를 유의적 판단하였다. 동일제품에서 납, 카드뮴, 비소의 함량 중 검출한계 이하인 값이 있을 경우 그 제품은 상관분석 자료에서 제외시켰다. 상관정도가 높은 경우에 한하여 회귀분석을 실시하여 회귀계수를 산출하였다.

조제분유 및 조제식 섭취로 인한 중금속 위해성 평가

중금속 위해성평가는 판매되는 제조분유 제품표시 상의 음용법을 활용한 연령별 섭취량과 보건복지부 등에서 발표한 소아·청소년 표준성장도표(KCDC *et al.*, 2007)를 활용하여 결정론적(deterministic) 방식에 따라 수행하였으며 엑셀(Excel 2003, Microsoft, USA) 프로그램을 사용하였다.

조제분유 및 조제식은 영·유아가 일정기간 반복적으로

다량 섭취한다는 특징이 있기 때문에 제조회사에서 권장하는 최대 섭취 가능한 수준을 확인하여 이들 조제분유 및 조제식을 반복적으로 최대 섭취함으로 나타나는 중금속 최대 노출수준을 평가하고자 하였다. 중금속 함량 산출 시 조제분유 및 조제식으로 그룹화한 것은 해당 영·유아식품이 모유 및 식사대용이라는 목적이 동일하고 소비자가 유형별 양자택일하여 섭취하는 특징이 있으며, 신생아때 처음 먹이던 조제분유를 다른 제품으로 바꿔 먹일 경우 생길 수 있는 부작용을 우려하여 상당수가 한번 구매한 제품을 잘 바꾸지 아니하려는 고착효과를 띠는 특징적인 소비실태를 보이기 때문이다. 본 연구에서 중금속 분석결과가 검출한계 미만인 경우는 모두 ≤20%이었기 때문에 검출한계 미만 결과는 middle bound (MB, LOD/2)로 처리하였다(GEMS/Food-Euro, 1995). 식품섭취량은 판매되는 분유 및 조제식의 제품표시 상 섭취법에 따른 권장 섭취량 중 최대 가능 섭취량을 조사하고 조제회사, 제품유형, 연령에 따른 평균 섭취가능량으로 설정하였다. 조제회사는 국내 대표적인 분유 조제회사 4곳의 자료를 활용하였으며(Table 3), 최대 섭취량은 6개월-1세의 168.0 g/d으로, 이를 섭취직전단계 기준으로 환산할 경우 1,344 g/d(회석배수 8을 적용) 수준이었다. 한편, 수입분유의 연령별 최대섭취량은 ≤100일 125.3 (108.0-132.0) g/day, ≤6개월 127.9(94.5-164.5) g/d, ≤1세 142.5 (120.4-164.5) g/d로 국내분유 및 조제식을 통한 섭취량과 유사한 수준이었다. 연령별 체중은 보건복지부 등에서 발표한 소아·청소년 표준성장도표의 체중 자료(KCDC *et al.*, 2007)를 활용하였다(Table 3). 식이를 통한 중금속 노출량으로부터 Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives(JECFA)에서 제시한 잠정주간섭취한계량(PTWI, Provisional Tolerable Weekly Intake)와 잠정월간섭취한계량(PTMI, Provisional Tolerable Monthly Intake), WHO의 일일 최대섭취한계량(MADL, Maximum Allowable Daily Body Load)와 같은 인체 섭취한계량(Reference dose) 대비 위험도(Risk index, %)를 산출하여 노출수준의 위해정도를 확인하였다. 중금속 중 납의 PTWI는 2010년에 철회되었으나, 현재 별도의 PTWI가 정해지지 않았기 때문에 이번 위해성 평가에서는 철회되기 이전의 PTWI를 사용하였다. 납, 카드뮴 및 총비소의 섭취한계량은 각각 PTWI 25 µg/kg b.w./wk, PTMI 25 µg/kg b.w./mon, MADL 50 µg/kg b.w./d이다 (JECFA, 2010; WHO, 1967; WHO, 2000).

Table 3. Body weight and maximum daily intake for infant and young children

Age	Body weight (kg)	Daily intake, max (g/d)				
		Mean	A Co. ¹⁾	B Co.	C Co.	D Co.
≤ 100 d	5.0	128.4	137.2	117.0	134.4	124.8
≤ 6 mon	7.2	137.5	140.0	140.0	140.0	130.0
≤ 1 yr	8.9	168.0	168.0	168.0	168.0	168.0
≤ 2 yr	11.1	126.0	134.4	100.8	134.4	134.4

¹⁾Co., company.

결과 및 고찰

분석법 검증

중금속별 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)는 Table 4과 같다. 분말과 액상의 검출한계 및 정량한계 차이는 시료채취량에 따른 회석배수에 의한 것이다. 납, 카드뮴 및 비소는 ICP-MS를 이용하여 분석하였으며, 내부표준물질을 이용한 검량선은 0.1-2.0 µg/kg 사이의 농도에서 작성되었고 R²값이 0.99 이상으로 나타나 우수한 직선성을 보여주었다. 또한, 5일간 검량선 변동양상을 살펴본 결과 일정하게 검량선이 작성됨을 확인하였다(Fig. 1). 중금속 분석의 정밀성을 확인하기 위해 조제분유에 중금속 표준물질을 3수준(시험용액 기준) 농도로 첨가하여 5반복 3일 분석한 결과, 일부 경우를 제외하고 대부분의 intraday간의 C.V. (Coefficient variation) 값이 10% 미만이었으며 interday 간의 C.V.값도 10% 미만으로 우수한 정밀성을 확인하였다(Table 5). 표준용액 첨가법에 따른 회수율 결과, 납 92-93%, 카드뮴 100-103%, 비소 85-115%의 회수율을 보여 내부표준물질을 이용한 분석에서 매질효과에 따른 영향은 낮았으며 반복 분석에 따른 C.V.값은 10% 미만이었다(Fig. 2). 인증표준물질을 이용하여 회수율 결과, 납 100.6±15.1%, 카드뮴 105.8±6.9%, 비소 84.6±1.8%의 회수율을 보였으며 반복 분석에 따른 C.V.(%)는 납을 제외하고 10% 미만이었다(Fig. 2). 시

Table 4. LOD and LOQ of lead, cadmium and arsenic analysis

Food	Metal	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
Powder	Pb	0.31	1.03
	Cd	0.15	0.49
	As	0.36	1.20
Beverage	Pb	0.03	0.10
	Cd	0.01	0.05
	As	0.04	0.12

Table 5. Reproducibility of lead, cadmium and arsenic analysis in infant formula

Metal	Levels ¹⁾ (ng/g)	Intraday ²⁾			Interday ³⁾
		1 day	2 day	3 day	
Pb	0.1	2.6 ⁴⁾	3.2	2.3	14.3
	0.5	1.9	0.6	0.6	6.0
	1.0	1.4	2.3	1.3	3.4
Cd	0.1	2.5	6.9	3.6	5.2
	0.5	1.5	1.6	2.2	2.9
	1.0	1.2	3.3	2.1	3.6
As	0.1	5.5	2.9	11.0	9.2
	0.5	1.8	0.6	4.3	3.2
	1.0	0.8	2.6	2.3	2.4

¹⁾Concentration of sample solution.

²⁾Three levels of standard solution were analyzed 5 times.

³⁾Three levels of standard solution were analyzed during 1-3 d after preparing of standard solution.

⁴⁾C.V. (Coefficient of variation, %) = SD / average × 100

료에 따라 납 및 카드뮴의 회수율 결과 간 유의적 차이는 없었지만, 분유분말에 표준용액을 첨가한 시료에서 비소의 회수율이 다소 높게 확인되었다. 분유에는 다량의 미네랄 성분인 Ca, Mg, Na, K 등이 함유되어 있어 ICP-MS로 분석할 경우 비소의 intensity가 증가하는 매질효과를 보이기 때문에(Park *et al.*, 2002), 이러한 매질효과를 줄이기

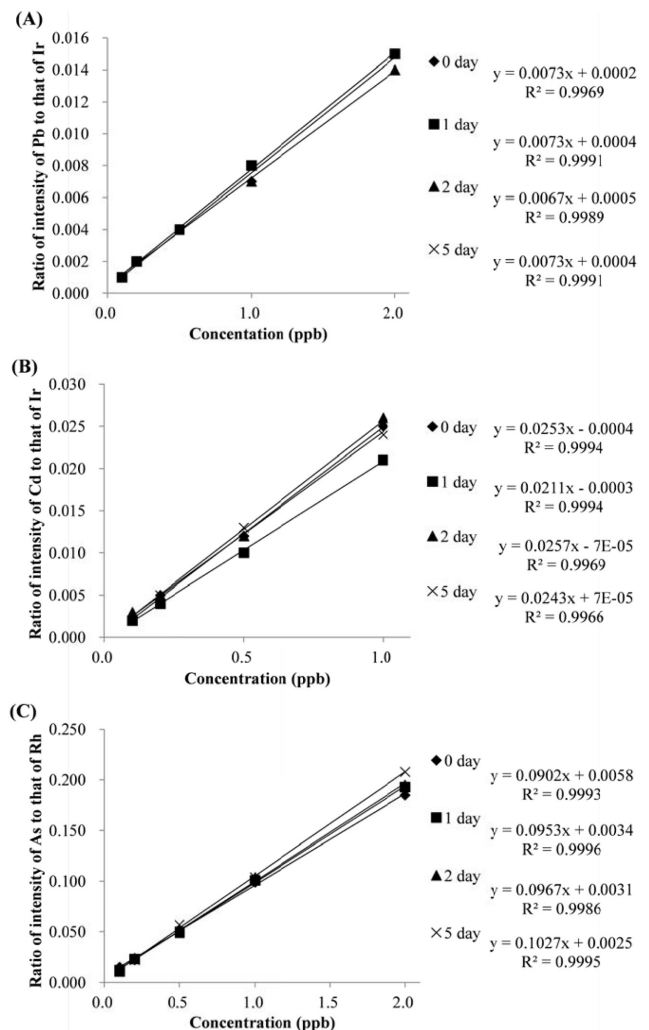


Fig. 1. Calibration curve for quantitation of lead (A), cadmium (B) and arsenic (C).

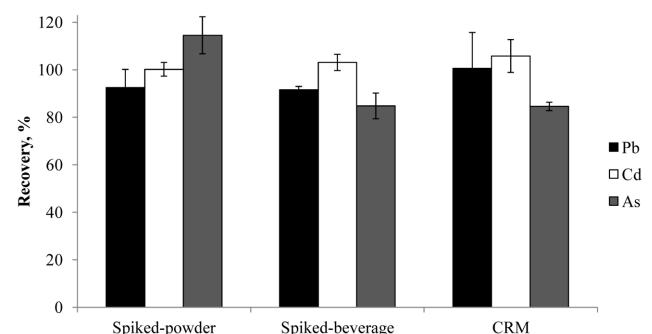


Fig. 2. Recovery test for lead, cadmium and arsenic analysis.

Table 6. Lead, cadmium and arsenic content in modified milk powder and formula

Food	n	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)
Modified milk powder	81	0.005 (n.d. ¹⁾ -0.017)	0.004 (0.001-0.007)	0.011 (0.004-0.025)
Modified milk	3	0.0004 (n.d.-0.0006)	0.002 (0.0004-0.004)	0.004 (0.002-0.009)
Follow-up modified milk powder	38	0.005 (n.d.-0.017)	0.005 (0.001-0.012)	0.013 (0.006-0.033)
Infant formula	14	0.010 (n.d.-0.018)	0.005 (0.002-0.008)	0.040 (0.009-0.287)
Follow-up formula	68	0.007(n.d.-0.025)	0.007 (0.001-0.017)	0.022 (0.002-0.288)

¹⁾n.d, not detected.

위해 내부표준물질을 사용하여 분석하였으며 115%의 평균 회수율을 보였다. 표준용액 첨가법과 인증표준물질을 이용한 회수율 결과, 모두 FDA의 중금속 분석법 기준인 80-120%(Stephen *et al.*, 2008)와 AOAC의 기준인 70-125%(AOAC International, 2002) 이내이었기 때문에, 본 연구에서의 중금속 분석법이 정확성과 재현성 측면에서 우수함이 증명되었다.

조제분유 및 조제식의 납 함량

조제분유 및 조제식의 납 함량은 평균 0.005-0.010 mg/kg 으로 매우 낮은 수준이었지만, 조제분유보다 조제식의 납 함량이 다소 높았다(Table 6). 각 기관별 보고된 조제분유 또는 조제식의 납 함량은 국립수의과학검역원 0.001(불검출-0.008) mg/kg, 영국 FSA 0.003(< 0.0003-0.007) mg/kg, 미국 FDA < 0.004-0.010 mg/kg으로 본 연구결과보다 다소 낮은 수준이었다(FSA, 2006; Kim, 2008; US FDA, 2010). 1971년 미국에서 원유를 이용하여 제조된 infant formula에서 납이 335 µg/kg(dry) 검출된 이후로(Murthy and Rhea, 1971), 2000년대에는 200 µg/kg 미만의 낮은 수준이 보고되었고(Finoli and Roddini, 1989; Milacic and Kralj, 2003), 최근에는 64.22(28.7-97.0) µg/kg 수준의 납 함량이 보고되었다(Kazi *et al.*, 2009). 한편, 바로 섭취가 가능한 (ready-to-eat) infant formula와 액상농축된 infant formula의 납 함량은 각각 1.58(0.36-6.08) µg/kg, 3.67(0.72-75.3) µg/kg으로 보고되었으며(Dabeka, 1989), 이후 Ikem 등 (2002)는 납 함량이 검출한계 이하에서 1.7 µg/kg 수준이라 보고하였다. 따라서, 국내 유통 중인 조제분유 및 조제식의 납 함량은 타 문헌과 유사하거나 낮은 수준이었다.

영·유아 식품에 납 기준을 설정한 제외국으로는 CODEX, EU 및 호주/뉴질랜드가 있으며 infant formula로써 납 0.02 mg/kg이다(CODEX, 2008; EC, 2006; FSANZ, 2012). 이는 Ready-to-use 형태 기준이며, 분말형태의 경우 EU에서는 8 배 희석섭취배수를 적용한다. 즉, 분말의 infant formula 기준은 납 0.16 mg/kg이며 이번 조사에서 이를 초과한 사례는 없었다(Fig. 3). 한편, 중국은 분말형태 기준으로 납 0.15 mg/kg, 액상 기준으로 0.02 mg/kg으로 설정하였다(MOH, 2012). 한편, 이번 조사된 국내 조제분유 및 조제식의 희석 섭취배수는 평균 7.2 (6.4-7.7)이었고 수입제품의 경우 7.5 (7.0-8.0)으로 국내제품의 희석섭취배수와 유사한 수준이었다.

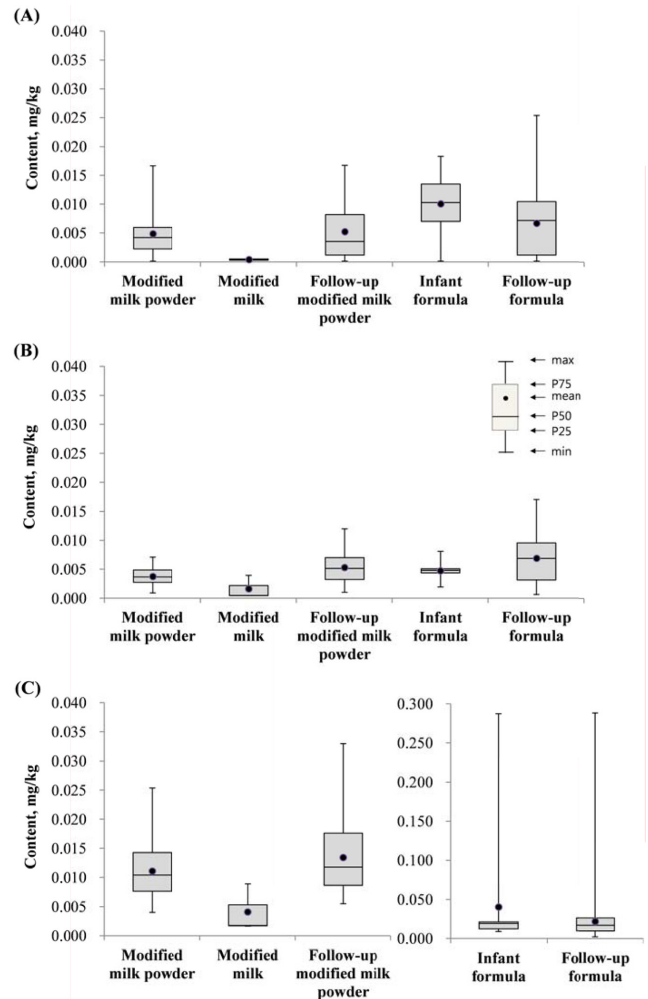


Fig. 3. Distribution of lead (A), cadmium (B) and arsenic (C) content in modified milk powder and formula.

조제분유 및 조제식의 주요 구성성분을 중심으로 납 함량을 살펴보면, 조제분유와 성장기 조제분유는 모두 주요 성분이 원유로써 납 검출정도가 유사하였다. 영아용 조제식의 경우 주요성분이 대부분 원유이었지만 일부 수입산은 원유에 곡류 또는 콩을 섞은 경우가 있었다. 주요성분이 원유일 때 납 함량이 높았지만 원유/곡류 또는 콩/곡류에 해당하는 시료가 각 1건으로 비교에 제한점이 있었다(Fig. 4). 성장기용 조제식 대부분의 주요성분은 원유이었지만 일부 수입산은 원유 또는 콩에 곡류를 혼합한 제품이었고, 콩만

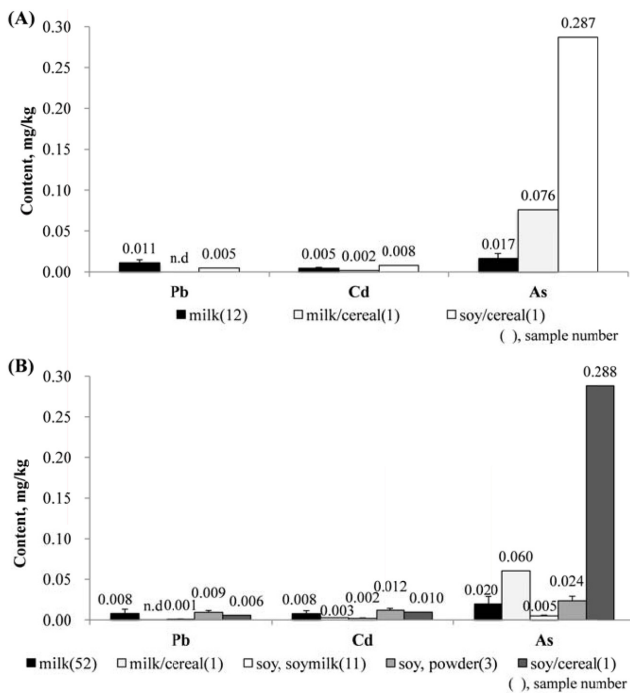


Fig. 4. Comparison of content of heavy metals by main component of infant formula (A) and follow-up formula (B).

사용하거나 두유제품이 성장기용 조제식인 경우가 있었다. 성장기 조제식의 주요성분이 원유인 경우와 콩(분말)인 제품의 납 함량이 높게 관찰되었고, 액상의 콩 제품에서는 낮은 납 함량이 검출되었다(Fig. 4).

조제분유 및 조제식의 원산지별 납 함량을 살펴본 결과, 국내제품이 수입제품보다 높은 평균 함량을 보였지만 유형별 제품 간 납 함량의 편차가 크게 나타나 국내제품의 납 함량이 높다 단정지을 수 없었다(Fig. 5).

조제분유 및 조제식의 카드뮴 함량

조제분유 및 조제식의 카드뮴 함량은 평균 0.004-0.007 mg/kg으로 매우 낮은 수준으로 식품유형간 함량이 유사하였고 제품 간의 편차 또한 낮았다(Table 6). 각 기관별 보고된 조제분유 또는 조제식의 카드뮴 함량은 국립수의과학검역원 0.002 (불검출-0.003) mg/kg, 영국 FSA 0.003 (< 0.0005-0.005) mg/kg, 미국 FDA < 0.0008-0.005 mg/kg으로 이번 조사 결과보다 다소 낮은 함량을 보였다(FSA, 2006; Kim, 2008; US FDA, 2010). Milacic과 Kralj (2003)는 원유로 조제한 infant formula의 카드뮴 함량이 30 µg/kg 미만으로 보고하였으며, Kazi 등(2009)은 평균 7.86 µg/kg으로 보고한 바 있다. 따라서, 본 연구결과는 그동안 여러 문헌에서 보고되어온 수준과 유사하거나 낮은 수준이었다.

한편, 영·유아 식품에 카드뮴 기준을 설정하여 관리하는 국가는 없지만, 제외국 납 기준이 0.02 mg/kg (ready to use) 임을 고려하여 살펴보았을 때, 분말 0.16 mg/kg, 액상 0.02

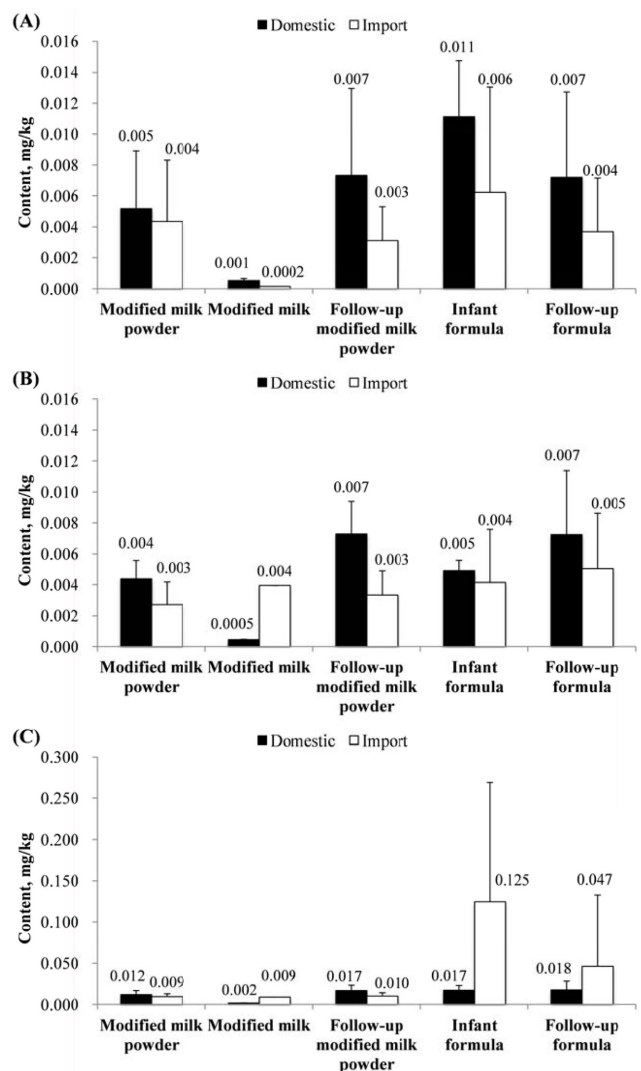


Fig. 5. Comparison of content of lead (A), cadmium (B), and arsenic (C) by the place of origin.

mg/kg을 초과한 경우는 없었다. 또한, CODEX, EU, 우리나라에서 식품 중 카드뮴 최저기준이 과채류(또는 과일) 0.05 mg/kg임을 고려하면 조제분유 및 조제식의 카드뮴 함량이 매우 낮은 수준임을 알 수 있다(Fig. 3).

제품의 주요성분에 따른 카드뮴 함량을 살펴보았을 때, 조제분유와 성장기 조제분유는 모두 주요성분이 원유로 중금속 검출수준이 유사하였다. 영아용 조제식의 경우, 주요성분이 콩/곡류일 때 카드뮴 함량이 높았지만 원유/곡류 또는 콩/곡류에 해당하는 시료가 각각 1건이었다(Fig. 4). 성장기용 조제식은 주요성분이 원유인 경우가 콩(분말)인 경우보다 다소 낮은 카드뮴 함량을 보였다. 앞선 문헌에서, 바로 섭취가 가능한 (ready-to-eat) 형태인 infant formula의 카드뮴을 분석한 결과, 주요성분이 원유일 때 0.35(0.032-3.04) µg/kg인 반면, 주요성분이 콩일 때 3.39(1.87-6.7) µg/kg으로 본 연구결과처럼 주요성분이 콩일 때 카드뮴 함량이 높다고 보고되었다(Dabeka, 1989). 콩에는 뿌리를 통해

흡수된 카드뮴의 8%가 축적되는 반면(Cataldo *et al.*, 1981), 동물 체내로 유입된 카드뮴은 주로 간과 신장에 분포하며(DeStefano *et al.*, 2010; EFSA, 2009; Neathery and Miller, 1975) 양의 경우 수유기에 체내로 흡수된 카드뮴의 0.002-0.004%를 젖으로 배출한다고 보고되어 있다(Houperet *et al.*, 1997). 이처럼 흡수된 카드뮴의 체내 분배율의 차이로 인해 원유보다 콩에 카드뮴 함량이 높은 것으로 사료된다.

원산지별 카드뮴 함량을 살펴보았을 때, 납 함량 결과와 동일하게 국내제품의 평균 카드뮴 함량이 수입제품보다 높은 편이었지만 높은 편차로 인해 원산지에 따라 카드뮴 함량이 상이하다 판단할 수 없었다. 한편, 조제우유는 이와 반대로 수입제품의 카드뮴 함량이 높았지만 비교 대상 수입제품이 1건이었기 때문에 비교에 제한점이 있었다(Fig. 5).

조제분유 및 조제식의 비소 함량

조제분유류의 비소 함량은 평균 0.011-0.013 mg/kg인 반면, 조제식의 평균 비소함량은 0.022-0.040 mg/kg으로 조제분유류보다 약 2~3배 높았다. 이는 영아용 조제식과 성장기 조제식 중 각각 1건(수입산)에서 0.3 mg/kg의 비소가 검출되었기 때문에 이 제품을 제외할 경우 조제식의 비소 함량은 0.1 mg/kg 미만으로 조제분유류와 유사한 수준이었다(Table 6, Fig. 3). 각 기관별 보고된 조제분유 또는 조제식의 비소 함량은 국립수의과학검역원 0.115(0.098-0.130) mg/kg, 영국 FSA 0.005 (<0.0003-0.025) mg/kg, 미국 FDA <0.010 mg/kg으로 이번 조사 결과보다 유사하거나 낮은 함량을 보였다(FSA, 2006; Kim, 2008; US FDA, 2010). 한편, Vela과 Hettkemper (2004)은 infant formula(milk)의 비소 함량이 0.015 (0.012-0.017) mg/kg이라 보고하였다. 따라서, 국내 유통 중인 조제분유 및 조제식의 비소 함량은 타 문헌과 유사하거나 낮은 수준이었다.

조제분유 및 조제식에 총비소 기준을 설정한 제외국은 없지만, 중국에선 영·유아 곡류조제식에 무기비소 0.2 mg/kg, 원유의 경우 총 비소 0.1 mg/kg이 설정되어 있다(MOH, 2013). 이번 조사의 비소함량을 중국의 원유 기준과 비교하였을 때, 영아용 조제식 및 성장기 조제식 각 1건을 제외하고는 모두 0.1 mg/kg 미만이었다.

제품의 주요성분별 비소 함량을 살펴보면, 조제분유와 성장기 조제분유는 모두 주요성분이 원유로써 비소 평균함량, 검출범위 모두 유사하였다. 주요성분이 원유인 영아용 조제식의 비소 평균 함량은 0.017 mg/kg으로, 주요성분이 원유/곡류(1건)이거나 콩/곡류(1건)일 때보다 낮은 수준을 보였다(Fig. 4). 성장기용 조제식의 경우, 주요성분이 원유인 경우와 콩(분말)인 경우 간에 비소함량은 유사하였으며, 곡류가 함유된 제품에서 비소 함량이 높게 검출되었고 특히 콩/곡류로 조제된 성장기 조제식에서 가장 높은 비소 함량을 보였다.

원산지별 비소 함량을 살펴본 결과, 조제분유의 경우 원

Table 7. Pearson correlation between heavy metals content of modified milk powder and formula

	Pb content	Cd content	As content
Pb content	1	0.438** ¹⁾	0.107
Cd content	0.438**	1	0.232**
As content	0.107	0.232**	1

¹⁾**correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

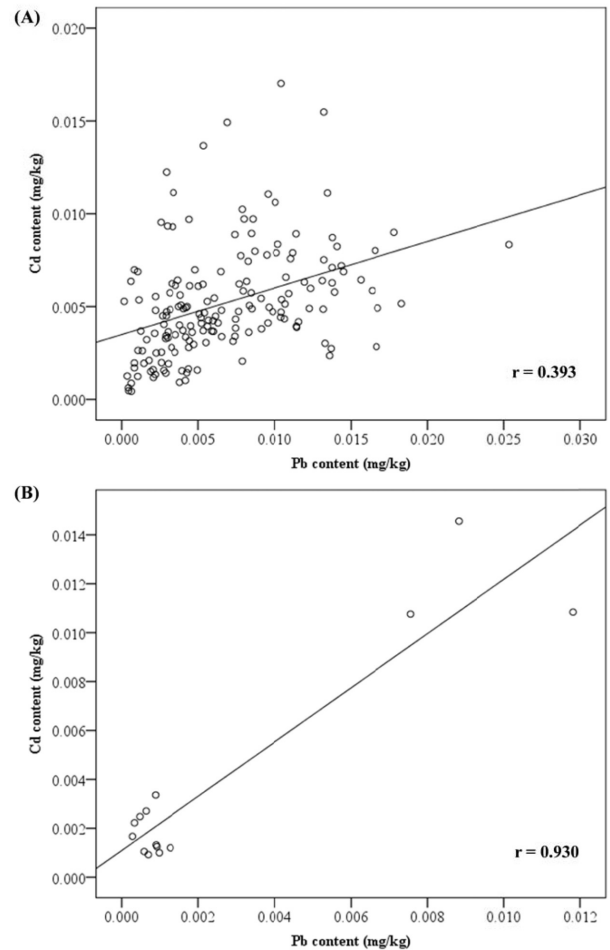


Fig. 6. Scatter plot between Pb content and Cd content of modified milk powder and formula made of milk (A) and soy (B).

산지별 비소 함량의 큰 차이를 보이지 않았다. 조제식의 경우 수입제품의 비소 함량이 국내제품보다 높게 검출되었으며 이는 앞서 언급한 바와 같이 영아용 조제식과 성장기 조제식 중 수입제품 각각 1건에서 높은 비소함량이 검출되었기 때문이었다(Fig. 5).

중금속 함량 간 상관분석

조제분유 및 조제식의 중금속 함량 간 상관성을 분석하였으며, 상관계수(r)를 통해 직선적 선형관계에 한해 그 정도를 확인하였다. 조제분유 및 조제식의 납 함량과 카드뮴 함량 간에는 중간 수준의 양적 선형상관관계(r=0.438)가 존

Table 8. Daily dietary exposure and risk of heavy metals through intake of modified milk powder and formula

Metal	Mean con. (mg/kg)	Daily intake ¹⁾ (µg/d)				Risk index ²⁾ (%)			
		≤ 100 d	≤ 6 mon	≤ 1 yr	≤ 2 yr	≤ 100 d	≤ 6 mon	≤ 1 yr	≤ 2 yr
Pb	0.006	0.795	0.851	1.040	0.780	4.5	3.3	3.3	2.0
Cd	0.005	0.667	0.714	0.872	0.654	16.0	11.9	11.8	7.1
As	0.018	2.291	2.453	2.998	2.248	0.9	0.7	0.7	0.4

¹⁾Daily intake (µg/d) = mean con. of heavy metals (mg/kg) × food intake (g/d)

²⁾Risk index (%) = daily metal intake (µg/d) / body weight (kg b.w.) / Reference dose × 100

³⁾Reference dose are PTWI 25 µg Pb/kg b.w./wk, PTMI 25 µg Cd/kg b.w./mon, and MADL 50 µg As/kg b.w./d

제하였으며, 나머지 중금속 함량 간에는 상관성이 낮거나 없었다(Table 7). 따라서, 납 함량과 카드뮴 함량에 한하여 조제분유 및 조제식의 주요성분에 따른 중금속 함량의 상관성을 추가 검토해보았다. 주요성분이 원유일 때 조제분유 및 조제식의 납 함량과 카드뮴 함량 간에는 중간 수준의 양적 선형상관성($r=0.393$)을 보였지만, 콩으로 조제된 조제식의 경우 매우 높은 양적 상관성($r=0.930$)을 보였으며(Fig. 6) 납 함량과 카드뮴 함량 간의 회귀분석을 한 결과 회귀계수는 1.109이었다. 따라서, 콩으로 조제된 조제식의 경우 납 함량이 1 mg/kg 상승할 경우, 카드뮴 함량은 1.109 mg/kg 높아짐을 확인하였다. 다만, 본 결과는 콩이 주원료인 조제식 14건에 제한된 결과이기 때문에 보다 일반화된 중금속 함량 간 상관성을 확인하기 위해서는 조제식의 주요 성분인 콩뿐만 아니라 첨가제 등의 중금속 함량간 상관성 연구가 추가로 필요하겠다.

조제분유 및 조제식 섭취에 따른 중금속 위해성 평가

본 연구에서 조사된 조제분유 및 조제식을 영·유아가 매일 최대 섭취할 경우 중금속에 노출되는 수준을 확인하였다. 조제분유 및 조제식 223건의 납, 카드뮴 및 비소의 평균함량은 각각 0.006, 0.005, 0.018 mg/kg이었으며 일일 중금속 노출량은 납 0.780-1.040 µg Pb/d, 카드뮴 0.654-0.872 µg Cd/d, 비소 2.248-2.998 µg As/d이었다(Table 8). 1일 중금속 노출량은 식품섭취량이 가장 높은 6개월-1세에서 가장 높았고, 1일 섭취량이 126 g/d로 가장 낮은 1-2세에서 낮은 중금속 노출량이 산출되었다.

노출량에 따른 중금속 위해도(risk index)는 납의 경우 PTWI 대비 2.0-4.5%, 카드뮴은 PTMI 대비 7.1-16.0%, 비소는 MADL 대비 0.4-0.9%으로 모두 낮은 수준이었다(Table 8). 따라서, 우리나라 영·유아의 조제분유 및 조제식 섭취로 인한 중금속 위해가능성은 낮았다. 한편, 중금속 노출량과 위해도에서 가장 높은 연령대가 상이한 이유는 단위체중당 식품섭취량의 차이에 의한 것으로 단위체중당 식품섭취량이 100일 이하 연령에서는 25.7 g/kg b.w./d으로 1-2세의 11.4 g/kg b.w./d보다 약 2배 가량 높았다.

요 약

본 연구에서는 조제분유 및 조제식의 중금속 함량 실태

조사를 통해 우리나라 영·유아가 해당 식품을 섭취할 경우 중금속 노출수준에 따른 위해성을 평가하였다. 중금속 함량 실태조사를 위해 국내 유통 중인 조제분유 및 조제식 204건을 수거하여 분석한 결과, 납 함량은 평균 0.0004(조제우유)-0.010(영유아용 조제식) mg/kg이었고, 카드뮴 함량은 평균 0.002(조제우유)-0.007(성장기용 조제식) mg/kg이었으며 비소 함량은 평균 0.004(조제우유)-0.040(영유아용 조제식) mg/kg이었다. 조제분유 및 조제식을 최대로 섭취할 경우 중금속 노출량은 0.78-1.04 µg Pb/d, 0.65-0.87 µg Cd/d, 2.25-3.00 µg As/d으로 인체섭취한계량의 2.0-4.5%, 7.1-16.0%, 0.4-0.9%이었다. 따라서, 국내 유통되는 조제분유 및 조제식 섭취로 인한 중금속 노출수준은 JECFA 및 WHO의 인체노출안전기준보다 낮은 위해도를 보임으로써, 우리나라 영·유아는 조제분유 및 조제식에 존재하는 중금속의 위해성으로부터 안전한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 식품의약품안전처의 연구개발비(12161식품안026)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. AOAC International (2002) AOAC guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals. Association of Official Analytical Chemists International. Available from: http://www.aoac.org/imis15_prod/AOAC_Docs/StandardsDevelopment/SLV_Guidelines_Dietary_Supplements.pdf
2. Bae, H. J., Jun, M., and Kim, Y. G. (2007) Study on the vitamin contents of commercial powdered infant formula. *J. Life Sci.* **17**, 1689-1694.
3. Cataldo, D. A., Garland, T. R., and Wildung, R. E. (1981) Cadmium distribution and chemical fate in soybean plants. *Plant Physiol.* **68**, 835-839.
4. CODEX (2008) Codex general standard for contaminants and toxins in foods (CODEX STAN 193-1995). Codex Alimentarius Commission, Geneva, Switzerland, pp. 38-42.
5. Dabeka, R. W. (1989) Survey of lead, cadmium, cobalt and nickel in infant formulas and evaporated milks and estimation of dietary intakes of the elements by infants 0-12 months old. *Sci. Total Environ.* **89**, 279-289.

6. DeStefano, A. J., Zaidi, K., Cecil, T. L., Giancaspro, G. I., and the USP Elemental Impurities Advisory Panel (2010) Elemental impurities-information. *Pharmacopeial Forum* **36**, 2-9.
7. EFSA (European Food Safety Authority) (2009) Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain on a request from the European Commission on cadmium in food. *The EFSA J.* **980**, 1-139.
8. Finoli, C. and Rondinini, G. (1989) Evaluation of infant formula contamination in Italy. *Food Chem.* **32**, 1-8.
9. FSA (Food Standards Agency) (2006) Survey of metals in weaning foods and formulae for infants. London, UK, pp. 5-27.
10. FSANZ (Food Standards Australia New Zealand) (2012) Australia New Zealand food standards code. Canberra BC, Australia, pp. 3-4.
11. GEMS/Food-Euro (1995) Report on workshop in the frame of GEMS/Food-EURO. Second workshop on reliable evaluation of low-level contamination of food, Kulmbach, Germany.
12. Houpert, P., Mehennaoui, S., Federspiel, B., and Milhaud, G. (1997) Cadmium and lead elimination through milk in the ewe. *COLLOQUES-INRA*, 317-324.
13. Ikem, A., Nwankwoalab, A., Oduyungbo, S., Nyavora, K., and Egiebora, N. (2002) Levels of 26 elements in infant formula from USA, UK, and Nigeria by microwave digestion and ICP-OES. *Food Chem.* **77**, 439-447.
14. JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) (2010) Summary and conclusions of seventy-third meeting (JECFA/73/SC). Geneva, Switzerland, pp. 12.
15. Jin, H. S. (2005) Development of Korean dairy industry - infant formula. *J. Korean Dairy Technol. Sci.* **23**, 155-160.
16. Kazi, T. G., Jalbani, N., Baig, J. A., Afridi, H. I., Kandhro, G. A., Arain, M. B., Jamali, M. K., and Shah A. Q. (2009) Determination of toxic elements in infant formulae by using electrothermal atomic absorption spectrometer. *Food Chem. Toxicol.* **47**, 1425-1429.
17. KCDC (Korea Centers for Disease Control and Prevention), The Korean Pediatrics Society, and Committee for establishment of physical growth standard for Infant and adolescent (2007) Diagram of standard growth for infant and adolescent.
18. Kim, M. J., Park, E. K., Jun, M., and Kim, Y. G. (2007) Study on the mineral contents of commercial powdered infant formula. *J. Life Sci.* **17**, 836-840.
19. Kim, K. S. (2008) Studies on the analysis of heavy metals and foreign substances of infant formula. Annual report of National Veterinary Research and Quarantine Service, Anyang, Korea, pp. 40-49.
20. MFDS (Ministry of Food and Drug Safety) (2013a) Food code. Cheongwon, Korea.
21. MFDS (Ministry of Food and Drug Safety) (2013b) Livestock products sanitary control act (presidential decree 11690, revised 2013.03.23, a data of enforcement 2013.03.23). Cheongwon, Korea.
22. Milacic, R. and Kralj, B. (2003) Determination of Zn, Cu, Cd, Pb, Ni and Cr in some Slovenian foodstuffs. *European Food Res. Technol.* **217**, 211-214.
23. MOH (Ministry of Health) (2012) National food safety standard - maximum levels of contaminants in food (GB2762-2012).
24. Murthy, G. K. and Rhea, U. S. (1971) Cadmium, copper, iron, lead, manganese, and zinc in evaporated milk, infant products, and human milk. *J. Dairy Sci.* **54**, 1001-1005.
25. Neathery, M. W. and Miller, W. J. (1975) Metabolism and toxicity of cadmium, mercury, and lead in animals: A review. *J. Dairy Sci.* **58**, 1767-1781.
26. Park, K. S., Kim, S. T., Kim, Y. M., Kim, Y., and Lee, W. (2002) The matrix effect of biological concomitant element on the signal intensity of Ge, As, and Se in inductively coupled plasma/mass spectrometry. *Bull. Korean Chem. Soc.* **23**, 1389-1393.
27. Stephen, G. C., William, R. M., and William, C. C. (2008) FDA elemental analysis manual: section 4.0.2 method performance checks. U.S. Food and Drug Administration, Washington DC, USA. Available from: <http://www.fda.gov/Food/FoodScienceResearch/LaboratoryMethods/ucm204875.htm#s4021>. Accessed Sep. 10, 2012.
28. EC (The commission of the European communities) (2006) Commission Regulation(EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official J. Eur. Union* **L364**, 5-24.
29. US FDA (US Food and Drug Administration) (2010) Total diet study. Washington DC, USA. Available from: <http://www.fda.gov/Food/FoodScienceResearch/TotalDietStudy/ucm184293.htm>. Accessed Oct. 1, 2012.
30. Vela, N. P. and Hettkemper, D. T. (2004) Total arsenic determination and speciation in infant food products by ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J. AOAC Int.* **87**, 244-252.
31. WHO (World Health Organization) (1967) Specifications for the identify and purity of food additives and their toxicological evaluation (Tenth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report Series, No. 373, Geneva, Switzerland, pp. 15.
32. WHO (World Health Organization) (2000) Evaluation of certain food additives and contaminants (Fifty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report Series, No. 896, Geneva, Switzerland, pp. 81-82.
33. WHO (World Health Organization) (2005) Dietary exposure assessment of chemicals in food. Geneva, Switzerland, pp. 1-2.