

# 어린이용품 환경유해인자인 중금속과 프탈레이트의 함유량 및 전이량 조사 Contents and Migration of Heavy Metals and Phthalates in Children's Products and Phthalates in Children's Products

최인석\*\*\* · 최성철\*,†  
In Seak Choi\*\*\* · Sung Churl Choi\*,†

\*한양대학교 신소재공학과 · \*\*한국건설생활환경시험연구원 정밀화학분석센터

\*Division of Advanced Materials Science and Engineering, Hanyang University

\*\*Health & Environment Laboratory Chemical Analysis Center, Korea Conformity Laboratories

(2013년 11월 15일 접수, 2014년 2월 13일 채택)

**Abstract :** As increasing concerns about potential risks and hazards in children's products, the laws and regulations for heavy metals and phthalate retardants contained in the children's products have been reinforced in many countries. Especially, in Korea, environment and health laws and regulations for children's products was declared in 2009. This study was researched in terms of contents and migration of phthalates and heavy metals in 124 children's products sold in the Korean market. The results for contents of heavy metals showed that 123 products contained different 14 heavy metals depending on kinds of products. As the results of migration by sucking, the heavy metals in the products such as black, plastic dolls, wood toys, and bottom mat for swimming were transferred into extraction solution. Ba, Cu, Zn, and Sn were transferred from most of these products into the extraction solution and Co, Ni and Pb were additionally transferred into several products. As the results of migration through a skin, while Ba, Cu, and Zn were transferred from most products containing the heavy metals, as for accessories, Cr, Ba, Ni, Zn, and Cu were migrated. The results of contents of phthalates presented that 21 products contained DBP, DEHP and DINP. Only 2 products showed the migration of DEHP by sucking. DEHP in most products were transferred and DBP for 2 products and DINP for 7 products were migrated.

**Key Words :** Children's Products, Phthalate, Heavy Metals, Migration of Harmfulness

**요약 :** 어린이용품의 위해성에 대한 관심이 증대됨에 따라 프탈레이트계 가소제와 중금속에 대해 세계적으로 규제가 날로 강화되고 있다. 우리나라에서도 2009년부터 환경보건법에 어린이용품에 대해 건강상에 문제를 일으킬 수 있는 물질에 대한 규제를 법적으로 고시 해 왔다. 본 연구에서는 우리나라에서 유통되는 어린이용품에 대해서 경구 및 경피 노출이 야기될 가능성이 높은 제품들 중 22개 제품군에 대해 총 124개 제품을 선정하여 제품 내 프탈레이트와 중금속의 함유량과 전이량을 조사하였다. 124개 제품 중 123개 제품에서 중금속 14종에 대하여 분석결과 중금속이 함유되어 있는 것으로 확인되었다. 경구 전이량 결과에 따르면 블록류, 플라스틱 인형, 목재완구, 놀이용 바닥매트, 물놀이용품이 전이가 가능하였고 분석 결과 대부분의 제품에서 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn), 주석(Sn)의 인체 전이가 일어날 수 있는 것으로 조사되었고 일부 품목에서 코발트(Co), 니켈(Ni), 납(Pb) 등이 추가적으로 전이가 가능하였다. 경피 전이량 분석 결과 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn)은 약세서리를 제외한 대부분의 제품에서 전이가 가능하였고 약세서리의 경우 크롬(Cr), 바륨(Ba), 니켈(Ni), 아연(Zn), 구리(Cu)가 전이 가능하였다. 프탈레이트 분석 결과, 124개 제품 중 21개 제품이 함유되어 있는 것으로 확인되었다. 함유량 분석 결과 DBP, DEHP, DINP의 검출을 보인 제품을 대상으로 경구 전이량을 조사한 결과, 물놀이용품 2개 제품에서 DEHP 물질의 인체 전이가 일어날 수 있는 것으로 조사되었다. 경피 전이량 분석 결과 대부분의 제품에서 DEHP의 전이가 가능하였고 DBP는 2개, DINP 7개에서 경피 전이가 일어날 수 있는 것으로 조사되었다.

**주제어 :** 어린이용품, 프탈레이트, 중금속, 유해물질 검출, 유해물질 전이량

## 1. 배경

화학물질 사용과 화학제품의 증가로 인하여 환경오염이라는 사회적 문제가 크게 대두되고 있으며, 특히 최근에는 유해물질 노출에 민감한 어린이에 대한 사회적 관심이 높아지고 있다.<sup>1)</sup> 이는 어린이가 성인에 비하여 환경 변화에 민감하기 때문에 외부 환경유해인자로부터 특별한 보호가 필요하기 때문이다. 특히, 어린이의 신경계, 폐, 혈액, 체세포, 상피 등 장기 또는 조직은 매우 빠른 신진대사를 하는 반면 유해물질 노출에 대해 성인보다 취약하며 유아 및 어린이는

작은 체구와 더불어 어른에 비해 상대적으로 높은 대사속도를 가지고 있어 유해물질에 민감하다.<sup>1)</sup> 또한 면역기능과 효소대사 기능이 미발달 하여 외부 유해요인에 대한 육체적 대항 능력이 부족하다. 최근 아토피 피부염이나 천식 등 환경성질환의 증가로 어린이 생활환경에 존재하는 환경유해인자에 대한 관심이 급증하고 있다.<sup>2)</sup>

중금속 중 납(Pb)과 수은(Hg)은 신체 내 신경에 독성을 띄며 납(Pb)은 지능발달에 영향을 미치는 물질이다.<sup>3)</sup> 6가 크롬(Cr<sup>6+</sup>)과 비소(As)는 발암성과 피부염을 일으키는 물질로 알려져 있으며 카드뮴(Cd)은 이타이이타이병과 생식장애,

† Corresponding author E-mail: choi0505@hanyang.ac.kr Tel: 02-2220-0505 Fax: 02-2291-6767

폐기종을 일으킨다.<sup>3)</sup> 셀레늄(Se)은 발육억제 및 간장기능 장애를 일으키고 구리는 위장 장애를 일으킬 수 있다.<sup>3)</sup> 특히, 중금속은 생체 내로 흡수되면 생체 내 물질과 결합하여 잘 분해 되지 않고 체내에서 축적되는 성질이 강하기 때문에 인체에 유해성이 널리 알려져 왔다.<sup>3)</sup> 프탈레이트는 가소제로 사용되는 화합물 그룹으로써 탄력성과 내구성을 제공하며 보통 무색의 액체 형태이고 몇몇은 옅은 노란색을 띠는 물질이다. 프탈레이트를 포함하는 플라스틱은 다양한 건축 자재, 의류, 화장품, 의료 용품뿐 아니라 어린이 장난감에 다양하게 사용되고 있다.<sup>2)</sup> 하지만 프탈레이트는 동물이나 사람의 몸 속에 들어가 호르몬 작용을 방해하거나 혼란시키는 내분비계 장애물질(환경호르몬)의 일종으로 일본, 유럽, 미국 등 다양한 국가에서 사용을 규제하고 있다.<sup>2)</sup>

「환경보건법(2009년 3월 시행)」제24조에 따르면 환경부는 어린이가 주로 사용하거나 접촉하는 장난감, 문구용품 등(이하 어린이용품이라 한다)에 함유되어 어린이의 건강에 영향을 주는 환경유해인자의 종류 및 유해성 목록을 작성하여 고시할 수 있도록 지정하고 이에 대한 위해성평가를 실시하도록 규정하고 있다.<sup>4,5)</sup> 또한 2007년부터 환경부와 국립환경과학원에서 어린이용품에 함유된 유해물질 노출에 대한 실태파악 및 위해성평가 체계 구축을 위해 경구, 경피 및 흡입 노출 경로 별로 단계적 위해성평가 사업을 추진해 왔다. 국립환경과학원은 '09~'10년간 어린이용품에 함유된 환경유해인자 중 프탈레이트(6종), 중금속(14종), 휘발성물질(8종)에 대한 노출평가 시험방법 정립하였고 '10년에 프탈레이트류의 노출 실태조사를 추진한 바 있으며 환경부와 국립환경과학원은 국내에서 최초로 어린이용도 제품에 함유된 유해물질의 경로별 인체 전이에 근거한 일일 평균흡입노출농도 산출을 토대로 위해성평가를 실시한 사례가 있다.<sup>6-9)</sup>

국외 어린이용품 중 관련 관리기준을 살펴보면, EU는 완구의 안전성에 대한 유럽의회와 유럽이사회는 지침(2009/48/EC)을 제정하여 중금속 현행 8원소에서 18원소로 관리기준이 강화하여 2013년 7월 20일부터 시행해 왔다.<sup>10)</sup> 일본의 Food Sanitation Law에서는 완구 중 6종 프탈레이트(DEHP (Di(2-ethylhexyl) phthalate), DBP (Dibutyl phthalate), BBP (Benzyl butyl phthalate), DNOP (Di-n-octyl phthalate), DINP (Diisononyl phthalate), DIDP (Diisodecyl phthalate))의 사용금지(용출기준 0.1%)와 페인트 코팅에서의 납(Pb), 비소(As), 카드뮴(Cd)을 장신구에서 납(Pb)을 제한하고 있다.<sup>11)</sup> 중국은 2013년 7월 완구에 대한 국가표준인 GB6675를 EU REACH 제한과 유사하게 개정하여 6종의 프탈레이트계 가소제와 8종의 중금속의 최대 허용치를 변경한다고 WHO에 통보하였다. 미국과 캐나다의 경우, 가소제 함유 제품을 사업자가 자발적으로 철수하는 것을 권고하는 하는 수준에 있으나 미국의 경우는 소비자제품안전협회가 주관하여 연방법으로서 12세 이하 어린이 용품에 사용될 수 있는 프탈레이트 가소제 규제를 시행할 예정이다. 또한 멕시코는 1998년 PVC재질의 유아용 완구 수입을 중단하고 이 제품들을 매장에서

철수시킨 사례도 있다.<sup>12)</sup>

본 연구에서는 그간 위해성평가 연구를 통해 어린이용품에서 위해가 우려되는 물질로 나타난 바 있는 중금속 및 프탈레이트 가소제 함유 가능 제품의 노출실태를 조사를 실시하였다. 국내외 어린이용품에 대한 검출사례와 노출실태 조사 결과 및 어린이용품 관련 관리 사항을 조사하여 경구 및 경피 노출이 야기될 가능성이 높은 제품들 가운데 자문을 거쳐 22개 제품군에 대해 총 124개 제품을 선정하여 진행하였다. 경구 및 경피노출 경로를 통해 유해물질의 전이가 가능한 조사대상 제품 및 함유 가능한 유해물질을 확인하기 위하여 분석 실험을 수행하였다. 결론적으로, 본 연구를 통하여 중금속 및 프탈레이트 가소제 노출 취약 제품군에 대하여 노출 평가 기법을 확립하고 환경 보건법에 규정된 어린이 용품 위해성평가 연구에 선행되는 근거자료의 기반을 확충 하고자 한다.

## 2. 방법

본 연구에서는 조사대상 유해물질 및 제품 선정하고 조사대상 유해물질의 제품별 함유량 분석 및 경구 및 경피에 의한 전이량 산정을 실시하였다. 중금속과 프탈레이트 함유량 및 전이에 의한 노출평가 시험방법은 국립환경 과학원 예규 제528호와 제611호를 따른다.<sup>13,14)</sup>

### 2.1. 조사대상물질 및 제품군 선정방법

제품군을 선정하기 위해서 국내외 연구 자료를 토대로 조사대상물질을 선정하고 그 물질과 관련된 제품을 목록화를 진행하였다.<sup>15)</sup> 국내 기존 선행연구<sup>6-9)</sup> 자료를 활용하여 노출량이 상대적으로 높았던 물질 함유제품 위주로 대상제품 검토하고 사회적 이슈가 된 바 있는 어린이 제품군에 대해서 최근 어린이용품 관련 유해물질 검출 및 위해성 평가사례, 관련 관리사항 조사를 통해 추가적으로 노출평가 보완이 필요하다고 생각되는 제품군 위주로 조사를 실시하였다. 제품의 구입은 실제로 소비자가 구입을 할 수 있는 경로를 감안하여 직접시장조사, 인터넷 조사 등의 방법을 이용해 국내 시장 판매량을 조사하여 어린이들이 가장 쉽게 접근 가능한 제품을 우선 구매하였다. 실제로 소비자가 쉽게 이용할 수 있는 대형마트 또는 시장을 중심으로 우선적으로 구매하였고, 현장구매가 어려운 경우 인터넷 구매를 시도하였다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 시약

시료 내 중금속 시료분해에 사용되는 질산은 비중 1.4 g/mL, 65% (w/w), 염산은 비중 1.16 g/mL, 37% (w/w), “미량금속” 또는 “유해중금속 분석용” 등급 이상의 것을 사용하였다. 인공침액 제조를 위해 사용한 염화칼슘 이수화물, 염화마그네슘 육수화물, 탄산칼륨, 염화칼륨, 인산칼륨 삼수화물, 염화나트륨은 모두 특급 이상의 것을 사용하였고 염산

은 시약급 이상의 시판되는 35% 염산을 3 M 염산용액으로 희석하여 사용하였다. 인공담액 제조는 밀도 1.21 g/mL, 88%의 DL-젖산을 사용하였고 밀도 0.91 mg/L, 25%의 암모니아 용액을 1% 암모니아용액으로 희석하여 사용하였으며 요소와 염화나트륨은 특급 이상의 것을 사용하였다. 프탈레이트 추출을 위해 사용된 노말헥산과 아세톤은 잔류농약 분석급을 무수황산나트륨은 특급시약을 사용하였다. 증류수는 탈이온수(3차 증류수)를 전체 실험 동안 사용하였다.

2.2.2. 장비

중금속 분석을 위한 시료 용해를 위해서 microwave digestion system (Milestone, START D)이 사용되었다. 중금속의 함유량을 분석하기 위해서 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, Perkin-Elmer Optima 5300 DV)가 사용되었고 수은(Hg) 함량을 확인하기 위해서 사용된 원자흡수 분광기법(CV AAS, cold vapour atomic absorption spectrometry, SHIMADZU, AA-6800)이 분석장비로 활용되었다. 프탈레이트 가소제 분석을 위한 시료 추출에는 250 mL 용량의 속슬렛 장치가 사용되었으며 정량 및 정성 분석에는 GC-Mass (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Aglient, 5975C)이 사용되었다. 중금속 및 프탈레이트의 경우 노출 전이량 분석에 사용된 와류진탕추출기(Head over heel rotater)는 250 mL 유리병을 고정할 수 있고, 실험하는 동안 일정한 속도를 유지할 수 있는 것이 사용되었으며 250 mL 유리병은 바닥이 편평하고 마개를 닫을 수 있으며 마개에 테프론 셉텀(polytetrafluoroethylene septum, PTFE septum)이 있는 것을 사용하였다. 프탈레이트의 전이량 분석 시 사용되는 액-액 추출장치는 수직 진탕기와 분별깔때기로 이루어져 있으며, 수직 진탕기는 여러 개의 분별깔때기를 한꺼번에 수직으로 진탕할 수 있는 것으로 진탕 속도 및 시간 조절이 가능한 것을 사용하였다. 프탈레이트 전이량 시료 농축을 위해 사용된 질소농축기는 질소가스가 연결될 수 있는 미세관과 테프론으로 코팅된 바늘, 기체의 유량 조절이 가능한 유량계, 시료용기를 고정할 수 있는 장치를 사용하였다.

2.2.3. 조사대상물질 내 중금속 함유량<sup>14)</sup>

중금속 함유량을 확인하기 위해 극초단파(microwave)를 이용하여 산(acid)으로 시료를 추출한 후 유도결합플라스마 원자방출분광기(Inductively Coupled Plasma/ Optical Emission Spectrometer, ICP/OES)로 정성 및 정량을 실시하였다. 단, 수은(Hg)은 냉증기 원자흡수 분광기법(CV AAS)을 사용하였다. 중금속 함유량을 측정하기 위한 전처리 방법은 0.5 mm 이하로 분쇄된 시험 시료 약 0.5 g을 0.0001 g까지 정확히 무게를 잰다. 무게를 잰 시료를 극초단파(microwave) 분해용기로 옮기고 금속장신구에는 6 mL의 질산과 2 mL의 염산을 가하고, 그 외 페인트 코팅이나 기타 재질의 시료에는 8 mL의 질산을 가한다. 시료와 산(acid)과의 반응이 끝나고 안정이 되었을 때 용기를 마개로 막고, 극초단파(micro-

Table 1. MDL (method detection limit) and limits of quantitation of heavy metals

Substance	Symbol	Wave-length	MDL (µg/ML)	IDL (µg/ML)	CAS number
Copper	Cu	324,752	0,012	0,036	007440-50-8
Lead	Pb	220,353	0,010	0,030	007439-92-1
Nickel	Ni	221,648	0,005	0,015	007440-02-0
Barium	Ba	233,527	0,002	0,006	007440-39-3
Beryllium	Be	313,107	0,003	0,009	007440-41-7
Arsenic	As	188,979	0,002	0,006	007440-38-2
Selenium	Se	203,985	0,005	0,015	007782-49-2
Mercury	Hg	253,700	0,003	0,009	007439-97-6
Zinc	Zn	206,200	0,103	0,309	007440-66-6
Antimony	Sb	206,836	0,005	0,015	007440-36-0
Tin	Sn	235,485	0,006	0,018	007440-31-5
Cadmium	Cd	228,802	0,002	0,006	007440-43-9
Cobalt	Co	228,616	0,003	0,009	007440-48-4
Chromium	Cr	267,716	0,010	0,030	007440-47-3

wave) 분해 장치에 넣는다. 분해가 끝나면 용기를 실온에서 식힌 후 용액을 50 mL 부피 플라스크에 옮겨 넣고 눈금까지 물로 희석한다. 시료 용액에 잔류물이 남아 있을 경우에는 원심분리하거나 종이여과지를 이용하여 여과한다. 중금속 표준액(1000 mg/L)을 2% 질산으로 희석하여 50 mg/L로 제조한다. 중금속 표준액(50 mg/L) 0, 0.5, 1, 2, 5, 10 mL를 정확히 취하여 50 mL 용량플라스크에 넣고 약 2% 질산을 넣어 표선을 맞춘다. 시험 용액을 ICP-OES에 주입하고 Table 1 파장에서 시료 용액의 발광도를 측정하고, 미리 작성한 검정곡선으로부터 분석대상 중금속의 양을 구하고, 농도를 산출한다. 공존하는 물질로 인한 간섭의 경우, 검정곡선 범위에서 간섭이 없는 파장을 선택하거나 적당한 방법을 이용하여 간섭 정도를 보정해야 한다.

2.2.4. 조사대상물질 내 중금속 경구 전이량<sup>14)</sup>

빠는 행위에 의한 중금속 경구 전이량은 미리 잘라둔 10 cm<sup>2</sup>의 시편이나 계산해 놓은 면적만큼의 분쇄된 시료를 50 mL 인공침 용액이 담긴 250 mL 유리병에 넣고 마개를 막는다. 실험에 사용된 인공침 용액의 조성은 다음 Table 2와 같다. 인공침 제조는 약 900 mL의 증류수에 칼륨염과 나트륨염을 녹인 다음 칼슘염과 마그네슘염을 첨가하고, 용액을

Table 2. Chemical components of artificial saliva

Components	Chemical formular	Conc. (mmol/L)	Conc. (mg/L)
Magnesium chloride	MgCl <sub>2</sub>	0.82	166.7
Calcium chloride	CaCl <sub>2</sub>	1.0	147.0
Potassium hydrogen phosphate	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	3.3	753.1
Potassium carbonate	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.8	525.2
Sodium chloride	NaCl	5.6	327.3
Potassium chloride	KCl	10.0	745.5

**Table 3.** Chemical components of artificial sweat

Components	Fraction
Urea	0.1%
Sodium chloride (NaCl)	0.5%
Lactic acid	0.1%

1 L가 되도록 증류수로 표선을 맞춘다. 희석된 염산용액(3 M)을 사용하여 pH 6.8이 되도록 조정한다. 인공침 용액은 사용하기 전 37°C 온도로 유지되어야 하며 인공침 용액 50 mL에 대한 시료면적 비율은 10 cm<sup>2</sup>이며 시료량이 많아 질 경우 인공침 용액량도 비율에 맞추어 더 첨가하여야 하며 용량이 큰 유리병을 사용하여 추출해야 한다. 와류진탕추출기(head over heels rotator) 안에 시료와 인공침액을 넣은 유리병을 넣고 고정한 뒤 37°C, 60 ± 5 rpm, 60분의 조건으로 추출한다. 추출이 끝나면 핀셋을 사용하여 즉시 시편을 유리병에서 제거하고 인공침 추출액을 얻는다. 이 인공침 추출액을 분석용 시료로 한다. 시료를 추출한 후 중금속 분석은 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP/OES)와 수은은 냉증기 원자흡수 분광기법(CV AAS)로 정성 및 정량을 실시한다. 중금속 경구 전이량에 대한 검출한계와 정량한계 값은 함유량에서 제시한 값과 동일하다(Table 1).

**2.2.5. 조사대상물질 내 중금속 경피에 의한 전이량<sup>14)</sup>**

인공땀 용액의 제조 방법은 약 900 mL의 증류수에 요소(urea) 1 ± 0.01 g, 염화나트륨(sodium chloride) 5 ± 0.01 g, 젖산(lactic acid) 940 ± 20 µL를 녹인다. 희석된 암모니아 용액(1%)으로 pH 6.5 ± 0.10이 되도록 조정한다. 용액을 1 L 부피플라스크에 옮기고, 증류수로 전체량을 1 L로 하여 최종 인공땀 용액의 조성이 Table 3과 같이 되도록 조제한다.

미리 잘라둔 10 cm<sup>2</sup>의 시편이나 계산해놓은 면적만큼의 분쇄된 시료를 25 mL 인공땀 용액이 담긴 용기에 넣고 마개를 막는다. 온도 조절이 가능한 항온조 또는 건조기 안에 시료용기를 넣고 40°C에서 4시간 동안 두어 추출한다. 추출이 끝나면 핀셋을 사용하여 즉시 시편을 시료용기에서 제거하거나 여과를 하여 인공땀 추출액을 얻는다. 추출한 시험 용액을 ICP-OES에 주입하여 정성 및 정량을 분석을 실시하고 수은은 CV AAS을 이용한다. 중금속 경구 전이량에 대한 검출한계와 정량한계 값은 함유량에서 제시한 값과 동일하다(Table 1).

**2.2.6. 조사대상물질 내 프탈레이트류 함유량<sup>13)</sup>**

프탈레이트 함량을 측정하기 위한 전처리 방법은 시료를 0.5 × 0.5 cm 정도로 가늘게 잘라 분쇄기 등을 이용하여 입자 크기 1 mm 이하로 분쇄한다. 분쇄된 시험 시료 약 1 g을 0.001 g까지 정확히 무게를 잰 후 속슬렛용 필터로 옮기고 100 mL의 노말헥산을 가한다. 수조의 온도를 올리고 노말헥산의 비점(69°C)에 도달하여 용액이 환류되기 시작한 후 6시간 동안 추출한다. 추출 용액을 실온까지 냉각한 후 250 mL 부피 플라스크에 옮기고 눈금까지 노말헥산으로 채우고

**Table 4.** Details on GC-Mass analysis

GC/MS	Column	DB-5ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)
	Carrier gas	He (99.999%) at 1.0 mL/min
	Inlet temp.	300°C
	Inlet mode	Splitless
	Oven	100°C → 15 °C/min → 200°C → 5 °C/min → 270°C (15 min)
Mass spectroscopy	Ion source temp.	250°C
	Junction temp.	280°C
	Ionization and acquisition mode	EI and SIM mode
	Detection form	Quadrapole
	Detection range	50~500 m/z

**Table 5.** Method Detection Limit (MDL) and Limit of Quantification (LOQ) of phthalates

Quality Assurances (QA) and Quality Control (QC)	
Method Detection Limit (MDL)	0.005 µg/cm <sup>2</sup> /min
Limit of Quantification (LOQ)	0.020 µg/cm <sup>2</sup> /min

잘 흔들어 섞는다. 이 용액을 3~5 mL 취하여 시린지 필터를 사용하여 불순물을 제거한 후 기체크로마토그래프용 바이알에 옮기고 내부표준물질을 주입하여 분석용 시료로 한다.

각 표준물질 약 100 mg을 0.1 mg까지 정확히 무게를 재어 100 mL 부피 플라스크에 옮긴 후 노말헥산으로 녹이고, 눈금까지 노말헥산으로 채우고 잘 흔들어 섞는다. 이 용액을 표준원액으로 한다. 표준 원액을 희석하여 0.1~20 ppm 농도의 5~6개의 용액을 표준용액으로 제조한다. 내부표준물질 fluoranthene-D10 원액을 10 ppm으로 희석하여 기기분석 시 첨가되도록 준비한다.

기체크로마토그래프의 칼럼은 길이 30 m, 안지름 0.25 mm, 두께 0.25 µm의 DB-5MS 모세관 컬럼을 이용한다. 운반기체로는 순도 99.999% 이상의 헬륨 가스를 가지며, 운반기체유속 1.0 mL/min로 한다. 온도 조건은 주입구 온도 300°C, 검출기 온도 250°C, 컬럼 온도 100~270°C의 환경 조건을 설정하고, 검출기는 질량분석계를 이용하며, 이온화 부는 전자이온화법(EI), 선택이온검출방식(SIM mode)을 이용해 시료를 정량화 한다. 속슬렛 추출에 의한 분석 대상 물질을 추출한 후 시험 용액 1 µL를 기체크로마토그래피에 주입한다. 따로 프탈레이트 표준 용액에 대하여 동일 조건에서 기체크로마토그래프를 행한다. 그 피크 면적에서 검량 곡선을 작성하여 내부표준법으로 정량한다. 프탈레이트 분석에 사용된 칼럼 및 기기분석 조건 등은 Table 4에 정리하였다. 본 연구에서 조사된 프탈레이트 가스제들의 검출한계 및 정량한계 값은 Table 5에 제시되었다.

**2.2.7. 조사대상물질 내 프탈레이트류 경구에 의한 전이량<sup>13)</sup>**

프탈레이트류가 노출경로 중 빠는 행위에 의해 전이되는 농도를 측정하기 위한 방법은 와류진탕추출기(Head over

Heel rotator)를 이용하여 인공침으로 시료를 추출한 후 노말 핵산으로 액-액 추출하여 기체크로마토그래프-질량분석기(GC-MS)로 정성 및 정량 방법을 이용하였다. 경구 노출을 위해 사용된 인공침 제조 방법은 2.2.4.의 중금속 경구 전이량 분석에 사용된 인공침과 동일하다. 전처리 방법 외 표준 용액 제조 및 기기 분석 방법은 2.2.6.의 프탈레이트 함유량 분석 방법과 동일하다.

시료의 두께가 1~2 mm 이내로 가능한 편평한 부분을 선택하여 앞, 뒤 면적의 합이 약 10 cm<sup>2</sup> 넓이가 되도록 시편을 만든다. 미리 잘라둔 시편을 50 mL 인공침 용액이 담긴 250 mL 유리병에 넣고 마개를 막는다. 와류진탕추출기(head over heel rotator) 안에 유리병을 넣고 고정한 뒤 37°C, 60 ± 5 rpm, 30 ± 1분의 조건으로 추출한 후 핀셋을 사용하여 즉시 시편을 유리병에서 제거하고 인공침 추출액을 250 mL 분별깔때기에 옮긴다. 1차 추출이 끝난 유리병에 새 인공침 용액과 1차 추출한 시편을 넣고 2차 추출을 한다. 추출이 끝나면 핀셋을 사용하여 즉시 시편을 유리병에서 제거하고 인공침 추출액을 250 mL 분별깔때기에 옮겨 1차 추출액과 합한다. 인공침 추출액을 비운 유리병에 20 mL 핵산을 첨가하여 마개를 닫고 강하게 흔들어 내벽을 씻어 낸 후 인공침 추출액을 모아둔 250 mL 분별깔때기에 넣어준다. 인공침 추출액을 모은 분별깔때기에 시린지를 사용하여 내부표준물질 fluoranthene-d10을 10 µg 첨가한 후 압력을 방출하면서 강하게 약 2 ± 0.5분 동안 진동 교반하고 핵산층이 충분히 분리될 때까지 정지시켜 둔다. 층분리 후 하층의 인공침 추출액은 앞의 유리병에 받고, 상층의 핵산층은 50 mL 부피플라스크에 받는다. 그 후 인공침 추출액을 다시 분별깔때기에 옮긴 후 반복 추출한다. 2회 반복한 추출액을 50 mL 부피 플라스크에 넣고 핵산으로 액량을 맞춘 후 무수황산나트륨을 1~2 g 첨가하여 수분을 제거해 준다. 50 mL 부피 플라스크의 핵산추출액을 20 mL 취하여 낮은 온도(<40°C)에서 약 4 mL까지 질소 농축하여 기체크로마토그래프 바이알에 옮겨 분석용 시료로 한다. 경구 전이에 대한 프탈레이트 가스제들의 검출한계 및 정량한계 값은 프탈레이트 함유량 조사 시에 제시된 값과 동일하다(Table 5).

### 2.2.8. 조사대상물질 내 프탈레이트류 경피에 의한 전이량<sup>13)</sup>

어린이용품에 함유되어 있는 프탈레이트류가 노출경로 중 제품의 피부접촉(Dermal Contact)에 의해 전이되는 농도를 측정하기 위한 방법이다. 피부접촉에 의한 전이는 향온 건조기를 이용하여 인공땀으로 시료를 추출한 후 기체크로마토그래프-질량분석기(Gas chromatograph/mass spectrometer, GC/MS)로 정성 및 정량하는 방법이다. 경피 노출을 확인하기 위해 사용된 인공땀 제조 방법은 2.2.5.의 중금속 경피 전이량 분석에 사용된 방법과 동일하다.

신체와 직접 접촉되는 부분에서 시료의 두께가 1~2 mm 이내로 가능한 편평한 부분을 선택하여 앞, 뒤 면적합이 약 10 cm<sup>2</sup> 이상 넓이가 되도록 시편을 만든다. 미리 잘라둔 시료를 37°C의 인공땀 용액 20 mL이 담긴 250 mL 유리병에

가한다. 향온 건조기에서 37°C의 온도로 16시간 동안 유지한다. 추출이 끝나면 핀셋을 사용하여 즉시 시편을 유리병에서 제거하고 인공땀 추출액을 250 mL 분별깔때기에 옮긴다. 인공 땀 추출액을 비운 유리병에 10 mL씩 2회 핵산을 첨가하여 마개를 닫고 강하게 흔들어 내벽을 씻어 낸 후 분별깔때기에 넣어준다. 추출액을 모은 분별깔때기에 시린지를 사용하여 내부표준물질(Fluoranthene-D10)을 10 µg을 가한 다음 약 2 ± 0.5분 동안 진동 교반하고 핵산층이 충분히 분리될 때까지 정지시켜둔다. 하층의 인공땀 추출액은 유리병에 받고, 상층의 핵산층은 50 mL 부피플라스크에 분리 후 무수황산나트륨을 첨가하여 수분을 제거한 다음 약 1 mL까지 질소 농축 후 기체크로마토그래프 바이알에 옮겨 분석용 시료로 한다. 경피 전이에 대한 프탈레이트 가스제들의 검출한계 및 정량한계 값은 프탈레이트 함유량 조사 시에 제시된 값과 동일하다(Table 5).

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 조사대상 제품(군)의 선정결과

국내외 사례에 따르면 검출 및 위해성 평가에 의해 문구류, 유아용품류, 어린이 완구류, 화장품류, 금속장신구, 놀이용 매트, 바닥재, 학용품 등 다수 제품군이 어린이 용품 중 대상 물질 함유의 가능성이 높았으며 국내외 어린이용품 관련관리 사항에 대한 조사 결과에 의하면 유아용 화장품, 금속장신구, 문구류(크레파스) 등과 관련된 유해 물질 관리 사례들이 조사되었다.<sup>16-20)</sup> 본 연구에서 선정된 조사 제품군은 중국산 66종과 국내산 54종, 기타 4종으로 총 124종의 제품들이 선정되었다. 제품 내에 함유된 위해 조사대상 물질로는 중금속 류로 14종에 대해서 그리고 프탈레이트는 DEHP, DBP, BBP, DNOP, DINP, DIDP로 6종으로 최종 채택하였다. 대분류군으로 완구류, 놀이시설물품, 의류 및 가방, 생활용품, 문구 및 도서류로 나눌 수 있으며 소분류로 10개의 제품군을 나누고 거기서 24개 조사 제품을 세분화하였다. Table 5는 조사를 바탕으로 최종 조사대상으로 선정된 어린이용품의 종류와 수, 제품들의 재질 내용을 나타낸다. 각각 샘플의 코드는 대분류, 소분류, 대상제품군의 코드번호를 따라서 각 샘플 숫자에 차례로 코드번호를 부여하였다. 예를 들면, 완구류-유아용장난감-치아발육기-샘플제품1의 코드는 A-1-A-01로 표현된다.

### 3.2. 조사대상 유해물질의 제품별 중금속 시험결과

14종 중금속(납(Pb), 카드뮴(Cd), 크롬(Cr), 바륨(Ba), 안티몬(Sb), 비소(As), 셀레늄(Se), 수은(Hg), 구리(Cu), 니켈(Ni), 베릴륨(Be), 아연(Zn), 주석(Sn), 코발트(Co))의 ICP-OES 검량곡선에 대한 직선성은 각 원소별 표준용액의 농도 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mg/L에 대한 ICP-OES 측정치인 Peak Intensity를 구하여 검량선을 작성하였다. 각 물질에 대하여 상관계수(r<sup>2</sup>)가 모두 0.995 이상이므로 본 시험방법에 대하

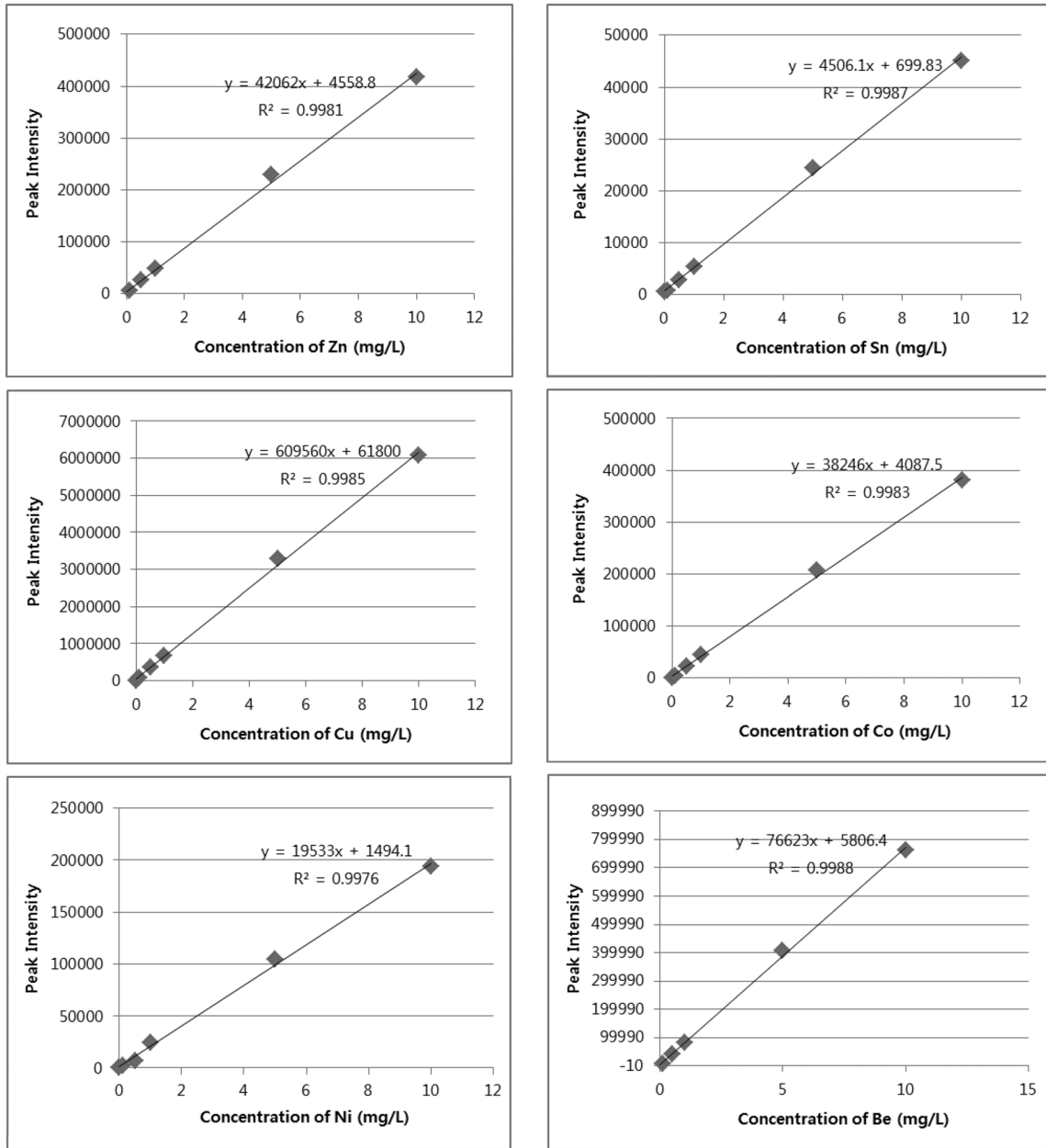


Fig. 1. Peak intensity by concentration of heavy metals (Zn, Sn, Cu, Co, Ni, Be).

여 직선성이 있는 것으로 나타났다. EN 71 part 3 (15)의 지침에 따라 분석방법의 검출한계는 공시험액에 대하여 7회 반복 측정하고 이로부터 표준편차의 3배로 정하였고 정량한계는 검출한계의 10배를 곱하여 산출하였다. 분석방법의 검출한계는 각 원소별로 0.002 mg/L~0.006 mg/L로 나타났으며, 정량한계는 가장 높은 값을 나타내고 있는 납(Pb) 원소에 대하여 희석배수 50을 고려하면  $0.0631 \times 50 = 3.16$  mg/L로 나타났다. 물질별 회귀식 및 상관계수는 Fig. 1, 2와 같다.

중금속 분석결과 조사대상 총 22개 제품군별 124개 제품 중 123개 제품이 중금속 14종 중 각각의 제품군 별로 중금속 종류의 차이는 보이나 구리(Cu), 납(Pb), 니켈(Ni), 바륨(Ba), 베릴륨(Be), 비소(As), 셀레늄(Se), 수은(Hg), 아연(Zn), 안티몬(Sb), 주석(Sn), 카드뮴(Cd), 코발트(Co), 크롬(Cr)이

검출되는 것으로 확인되었다.

유아용장난감 중 치아발육기에서는 5개 제품 중 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn)과 주석(Sn)이 가장 많은 5개의 제품에서 검출되었고, 납(Pb)은 1개 제품, 크롬(Cr)은 1개 제품에서 검출되었다. 유아용장난감 중 오토키에서는 5개 제품 중 납(Pb), 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn)과 주석(Sn)이 가장 많은 5개의 제품에서 검출되었고, 카드뮴(Cd), 크롬(Cr)과 안티몬(Sb)이 1개 제품에서 검출되었다. 유아용장난감 중 딸랑이에서는 6개 제품 중 납(Pb), 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn)과 주석(Sn)이 가장 많은 6개 제품에서 검출되었고, 비소(As)는 5개 제품, 셀레늄(Se)은 4개 제품, 크롬(Cr)은 1개 제품에서 검출되었다. 유아용장난감 백백이에서는 7개 제품 중 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn)과 주석(Sn)이 가장 많은 7개 제품

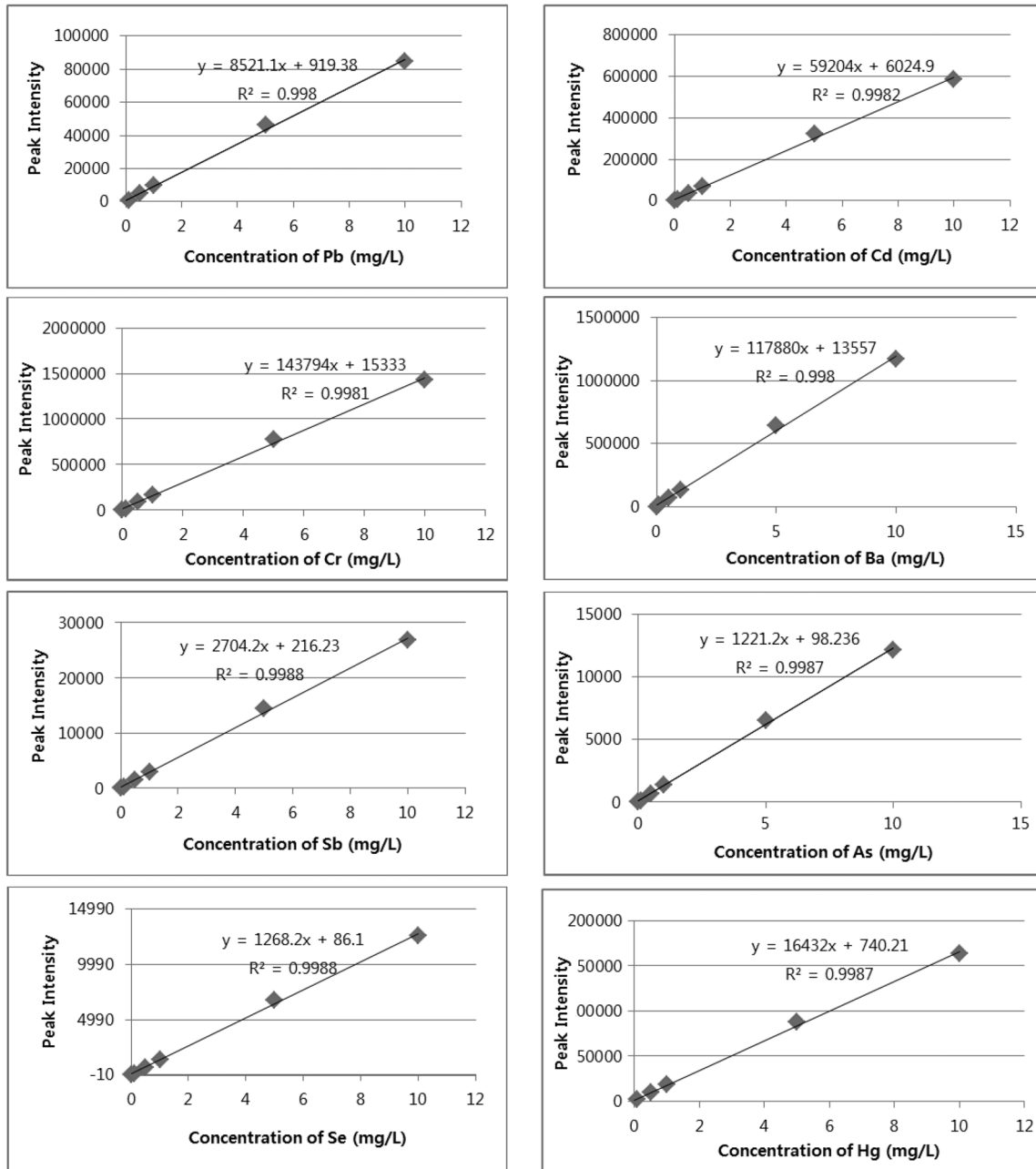


Fig. 2. Peak intensity by concentration of heavy metals (Pb, Cd, Cr, Ba, Sb, As, Se, Hg).

에서 검출되었고, 납(Pb)과 비소(As)는 6개 제품, 안티몬(Sb)은 2개 제품에서 검출되었다.

놀이용장난감 중 블럭류에서는 4개 제품 중 납(Pb), 크롬(Cr), 바륨(Ba), 비소(As), 구리(Cu), 니켈(Ni), 아연(Zn)과 주석(Sn)이 가장 많은 4개 제품에서 검출되었고, 셀레늄(Se)은 3개 제품, 카드뮴(Cd)은 1개 제품에서 검출되었다. 놀이용장난감 중 플라스틱인형에서는 3개 제품 중 납(Pb), 크롬(Cr), 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn), 주석(Sn)이 가장 많은 3개 제품에서 검출되었고, 안티몬(Sb)과 비소(As)는 2개 제품, 셀레늄(Se)이 1개 제품에서 검출되었다. 놀이용장난감 중 플라스틱장난감에서는 13개 제품 중 납(Pb), 크롬(Cr), 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn), 주석(Sn), 납(Pb), 크롬(Cr), 바륨

(Ba)이 가장 많은 13개 제품에서 검출되었고, 안티몬(Sb)이 10개 제품, 비소(As)가 9개 제품, 카드뮴(Cd)과 셀레늄(Se)이 2개 제품, 니켈(Ni)과 코발트(Co)가 1개 제품에서 검출되었다. 놀이용장난감 중 점토완구에서는 5개 제품 중 납(Pb), 크롬(Cr), 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn), 주석(Sn), 가장 많은 5개 제품에서 검출되었고, 셀레늄(Se)이 4개 제품, 니켈(Ni)이 3개 제품, 안티몬(Sb)이 1개 제품에서 검출되었다. 놀이용장난감 중 목재완구에서는 10개 제품 중 납(Pb), 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn), 주석(Sn)이 가장 많은 10개 제품에서 검출되었고, 니켈(Ni)이 6개 제품, 크롬(Cr)이 3개 제품, 셀레늄(Se)이 2개 제품에서 검출되었다.

악세서리 중 반지, 팔찌, 목걸이, 귀걸이에서는 14개 제품

중 바륨(Ba), 아연(Zn)과 주석(Sn)이 가장 많은 14개 제품에서 검출되었고, 납(Pb), 크롬(Cr)과 구리(Cu)가 12개 제품, 안티몬(Sb)이 10개 제품, 비소(As)가 8개 제품, 니켈(Ni)이 7개 제품, 카드뮴(Cd)과 코발트(Co)가 3개 제품에서 검출되었다. 놀이용 바닥매트에서는 5개 제품 중 납(Pb), 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn)과 주석(Sn)이 가장 많은 5개 제품에서 검출되었고, 안티몬(Sb)이 4개 제품, 크롬(Cr)과 비소(As)가 3개 제품, 셀레늄(Se)이 1개 제품에서 검출되었다. 물놀이용품에서는 10개 제품 중 바륨(Ba), 구리(Cu), 셀레늄(Se)과 주석(Sn)이 가장 많은 10개 제품에서 검출되었고, 아연(Zn)은 7개 제품, 납(Pb)과 비소(As)는 6개 제품에서 검출되었다.

화장품 중 로션에서는 5개 제품 중 세틸륨(Se)과 주석(Sn)이 가장 많은 5개 제품에서 검출되었고, 바륨(Ba)과 구리(Cu)는 4개 제품, 니켈(Ni)은 3개 제품, 비소(As)와 아연(Zn)은 1개 제품에서 검출되었다. 화장품 중 오일에서는 5개 제품 중 바륨(Ba), 세틸륨(Se), 구리(Cu), 주석(Sn)이 가장 많은 5개 제품에서 검출되었고, 니켈(Ni)과 주석(Sn)은 1개 제품에서 검출되었다. 신발류 중 유아용신발에서는 5개 제품 중 납(Pb), 크롬(Cr), 바륨(Ba), 안티몬(Sb), 구리(Cu), 아연(Zn)과 주석(Sn)이 가장 많은 5개 제품에서 검출되었고, 카드뮴(Cd)과 비소(As)는 2개 제품, 니켈(Ni)은 1개 제품에서 검출되었다.

문구류 중 크레파스, 크레용에서는 5개 제품 중 납(Pb), 바륨(Ba), 비소(As), 세틸륨(Se), 구리(Cu)와 주석(Sn)이 가장 많은 5개 제품에서 검출되었다. 문구류 중 지우개에서는 7개 제품 중 납(Pb), 바륨(Ba), 비소(As), 구리(Cu), 아연(Zn)과 주석(Sn)이 가장 많은 6개 제품에서 검출되었고, 셀레늄

(Se)은 1개 제품에서 검출되었다. 도서류 중 그림책에서는 5개 제품 중 납(Pb), 크롬(Cr), 바륨(Ba), 셀레늄(Se), 구리(Cu), 아연(Zn)과 주석(Sn)이 가장 많은 5개 제품에서 검출되었고, 안티몬(Sb)은 1개 제품에서 검출되었다. 도서류 중 스티커북 및 스티커에서는 5개 제품 중 바륨(Ba), 비소(As), 구리(Cu), 아연(Zn)과 주석(Sn)이 가장 많은 5개 제품에서 검출되었고, 납(Pb)과 셀레늄(Se)은 3개 제품, 카드뮴(Cd)과 크롬(Cr)은 1개 제품에서 검출되었다.

### 3.3. 중금속 전이량 시험결과

경구 노출을 통한 전이량 시험은 함유여부 시험에서 조사 대상 유해물질이 함유되어 있는 것으로 나타난 123개 제품을 시험하였다. 블록류, 플라스틱 인형, 목재완구, 놀이용 바닥매트, 물놀이용품에서 분석 결과 대부분의 제품에서 중금속 물질의 인체 전이가 일어 날 수 있는 것으로 나타났다. 블록류 제품 중 1개 제품에서 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn), 주석(Sn), 코발트(Co)의 전이가 가능했으며 플라스틱 인형 제품 중 1개 제품에서 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn), 주석(Sn)의 전이가 가능한 것으로 조사되었다. 목재완구 중 5개 제품에서 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn), 주석(Sn)의 전이가 가능한 것으로 확인되었고 놀이용 바닥매트 중 1개 제품에서 크롬(Cr), 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn), 주석(Sn)의 전이가 가능한 것으로 조사되었다. 또한 놀이용품 중 2개 제품에서 납(Pb), 바륨(Ba), 구리(Cu), 니켈(Ni), 아연(Zn), 주석(Sn)의 전이가 가능하였다. Table 6은 빠는 행위에 의한 중금속 경구 노출의 전이량 검출 결과를 나타낸다.

Table 6. List of adopted children's products for the case study

Main categories	Sub categories	Survey products	Chines	Koren	Etc.	Materials of products
A. Toys	1. Infant toys	A. Juvenile teeth	3	2	-	Hard and soft plastic, coating
		B. Dharma doll	2	2	1	Hard and soft plastic
		C. Rattle	5	1	-	Hard and soft plastic
		D. Bleeping	5	2	-	Hard and soft plastic
	2. Toys for play	A. Blocks	1	3	-	Hard and soft plastic, EVA
		B. Plastic dolls	1	2	-	Synthetic leather, PVC, metal, fabric, plastic
		C. Plastic toys	11	2	-	Soft plastic, paper, metal, coating, sticker synthetic leather
		D. Clay toys	1	4	-	Clay
		E. Wood toys	5	5	-	Wood, coating, plastic
	3. Accessorise	A. Ring, bracelet, necklace, earring	14	1	-	Hard and soft plastic, metal, Synthetic leather, coating, gel, pen, PVC, rubber bend, Co
B Activities	4. Mat	A. Mat	-	5	-	Coating, plastic, sponge, vinyl, fabric
	5. Water toys	B. Water toys	5	5	-	PVC, coating
C. Household	6. Cosmetic	A. Lotion	-	4	1	Cream
		B. Oil	-	4	1	Liquid, Cream
	7. Shoes	C. Shoes for Baby	5	-	-	Synthetic leather, rubber, plastic, PVC, EVA
D. Stationery/ Books	8. Painting supplies	A. Crayon	1	3	1	Crayon
	9. Stationery	B. Eraser	1	6	-	Polymers
		C. Picture books	5	-	-	Synthetic leather, plastic, coating, paper, sticker
		D. Sticker books or Sticker	1	4	-	Paper polymers, Sticker, PVC
Total	22 Product	66	54	4	Total 124	



**Table 7.** Results of transferred amounts of heavy metals by sucking (unit:  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ )

Product name	Sample code	Pb	Cr	Ba	Hg	Cu	Ni	Zn	Sn	Co	
Toys for play	Blocks	A-2-A-01	N,D	N,D	1,61E-04	N,D	6,23E-04	N,D	8,64E-04	2,93E-04	3,05E-05
	Plastic dolls	A-2-B-03	N,D	N,D	4,44E-04	N,D	8,57E-04	N,D	3,17E-04	9,30E-04	N,D
		A-2-E-01	N,D	N,D	1,26E-04	N,D	9,18E-04	N,D	1,11E-04	4,66E-04	N,D
	Wood toys	A-2-E-06	N,D	N,D	1,46E-03	N,D	4,03E-04	N,D	7,15E-04	9,56E-04	N,D
		A-2-E-08	N,D	N,D	1,44E-03	N,D	7,94E-04	N,D	6,60E-04	3,11E-03	N,D
		A-2-E-09	N,D	N,D	3,84E-03	N,D	3,78E-03	N,D	3,57E-04	2,93E-04	N,D
		A-2-E-10	N,D	N,D	3,40E-04	N,D	6,06E-04	N,D	2,13E-04	3,59E-04	N,D
Mat for play	Mat for play	B-5-A-05	N,D	2,20E-04	1,10E-04	N,D	4,03E-04	N,D	1,15E-03	1,20E-04	N,D
Water toys	Water toys	B-5-B-04	1,48E-05	N,D	1,79E-04	N,D	4,69E-04	9,37E-04	1,40E-03	N,D	N,D
		B-5-B-05	N,D	N,D	8,79E-05	N,D	3,06E-04	N,D	4,55E-04	4,94E-07	N,D

N,D : not detected

경피 노출을 통한 전이량 시험 결과에서는 블록류, 플라스틱 인형, 목재완구, 악세서리(반지, 목걸이), 놀이용 바닥 매트, 물놀이용품, 유아용 신발, 그림책 등에서 전이가 가능한 것으로 나타났다. 블록류는 1개 제품에서 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn), 코발트(Co)의 전이가 가능했으며 플라스틱 인형은 1개 제품에서 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn)의 전이가 가능한 것으로 조사되었다. 목재완구는 5개 제품에서 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn)의 전이가 가능한 것으로 조사되었다. 악세서리는 반지 2개 제품에서 크롬(Cr), 바륨(Ba), 니켈(Ni), 아연(Zn), 목걸이는 3개 제품에서 크롬(Cr), 바륨(Ba), 구리(Cu), 니켈(Ni), 아연(Zn)의 전이가 가능한 것으로 조사되었다. 놀이용바닥매트는 1개 제품에서 크롬(Cr), 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn)의 전이가 가능한 것으로 조사되었다. 물놀이용품은 2개 제품에서 바륨(Ba), 구리(Cu), 니켈(Ni), 아

연(Zn)의 전이가 가능한 것으로 조사되었다. 유아용신발은 1개 제품에서 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn)의 전이가 가능했으며 그림책은 1개 제품에서 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn), 코발트(Co)의 전이가 가능한 것으로 조사되었다(Table 7).

### 3.4. 조사대상 유해물질의 제품별 프탈레이트 시험결과

대상물질 분석을 위한 정도관리는 검량선, 방법검출한계, 매질별 분석대상물질의 회수율 결과를 활용하였다. 각 대상물질의 정량 분석을 위한 검량선은 모든 물질에 대해 0.01, 0.08, 0.4, 2, 10 mg/L의 5개 농도 구간에서 분석하였으며 기기 분석치 관계식이 최소 상관계수  $r^2 = 0.98$ 로 확보된 경우에만 대상물질 정량화에 활용하였다. 본 연구의 경우 모든 물질에서  $r^2 = 0.999$  이상의 선형성이 확보되었다(Table 8).

Table 9 결과에서 보여진 것과 같이 프탈레이트 분석결과

**Table 8.** Results of transferred amounts of heavy metals by skin (unit:  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ )

Product	Sample code	Pb	Cr	Ba	Hg	Cu	Ni	Zn	Sn	Co	
Toys for play	Blocks	A-2-A-01	N,D	N,D	2,74E-04	N,D	1,03E-04	N,D	6,88E-03	N,D	8,81E-05
	Plastic dolls	A-2-B-03	N,D	N,D	2,14E-04	N,D	8,19E-05	N,D	4,34E-03	N,D	N,D
		A-2-E-01	N,D	N,D	1,84E-04	N,D	1,39E-04	N,D	1,52E-03	N,D	N,D
	Wood toys	A-2-E-06	N,D	N,D	2,51E-04	N,D	1,02E-04	N,D	1,12E-03	N,D	N,D
		A-2-E-08	N,D	N,D	8,97E-04	N,D	2,00E-04	N,D	1,70E-03	N,D	N,D
		A-2-E-09	N,D	N,D	5,05E-04	N,D	1,57E-04	N,D	9,28E-04	N,D	N,D
		A-2-E-10	N,D	N,D	3,46E-04	N,D	1,17E-04	N,D	1,68E-03	N,D	N,D
Accessories	Necklace	A-3-A-01	N,D	N,D	1,98E-04	N,D	7,82E-05	N,D	7,62E-04	N,D	N,D
	Ring	A-3-A-02	N,D	N,D	4,04E-04	N,D	2,99E-04	2,28E-01	1,32E-03	N,D	N,D
	Ring	A-3-A-09	N,D	N,D	1,25E-04	N,D	6,17E-05	3,87E-04	5,40E-04	N,D	N,D
	Necklace	A-3-A-11	N,D	3,97E-05	4,17E-04	N,D	1,01E-04	1,47E-04	7,86E-04	N,D	N,D
	Necklace	A-3-A-12	N,D	N,D	2,20E-04	N,D	2,40E-04	4,35E-04	1,35E-01	N,D	N,D
Mat	Mat	B-5-A-05	N,D	3,47E-05	2,18E-04	N,D	8,42E-05	N,D	2,44E-03	N,D	N,D
Water toys	Water toys	B-5-B-04	N,D	N,D	4,64E-04	N,D	N,D	8,65E-05	4,03E-03	N,D	N,D
		B-5-B-05	N,D	N,D	4,44E-04	N,D	6,67E-05	3,14E-05	5,71E-04	N,D	N,D
Shoes	Shoes	C-7-C-04	N,D	N,D	2,00E-04	N,D	1,06E-04	N,D	1,47E-03	N,D	N,D
Books	Picture books	D-10-C-03	N,D	N,D	1,54E-04	N,D	1,03E-04	N,D	3,19E-04	N,D	2,31E-05

N,D : not detected

Table 9. Values of Calibration curve for phthalates

	Y=aX+b	Correlation coefficient
Di-n-Butyl Phthalate (DBP)	Y = 251357.18X + 0	r <sup>2</sup> = 0.998
Butyl Benzyl Phthalate (BBP)	Y = 69777.88X + 0	r <sup>2</sup> = 0.999
Di(2-ethylhexyl)Phthalate (DEHP)	Y = 141949.34X + 0	r <sup>2</sup> = 0.997
Diisononyl Phthalate (DINP)	Y = 25708.48X + 0	r <sup>2</sup> = 0.997
Di-n-octyl Phthalate (DNOP)	Y = 210714.89X + 0	r <sup>2</sup> = 0.999
Di-isodecyl Phthalate (DIDP)	Y = 32363.67X + 0	r <sup>2</sup> = 0.9996

조사대상 총 22개 제품군별 124개 제품 중 프탈레이트 6종 각각의 함유량은 조사대상 총 22개 제품군별 124개 제품 중 21개 제품이 검출되었고, 14개 제품이 품질경영 및 공산품 안전관리법<sup>5)</sup> 기준치를 초과하는 것으로 조사되었다. DBP, DEHP, DNOP는 22개 제품군별 124 제품 중에서 주로 악세사리, 놀이용 바닥매트, 유품놀이용품, 유아용신발, 문구류 중 지우개와 스티커에서 가장 많이 함유되어 있는 것으로 확인되었다.

유아용장난감 중 치아발육기, 오펙이, 딸랑이, 뽁뽁이와 놀이용 장난감 중 블록류, 플라스틱인형, 플라스틱 장난감, 점토완구, 목재완구 그리고 화장품, 문구류 중 크레파스, 크레용, 도서류 중 그림책의 제품에 대해서는 대상 시료 모두에서 검출되지 않았다. 하지만 악세서리 중 반지, 팔찌, 목걸이, 귀걸이에서는 14개 제품 중 DEHP가 2개의 제품에서 검출되었고 DBP가 1개의 제품에서 검출되었다. 놀이용 바닥매트에서는 5개의 제품 중 DEHP가 2개의 제품에서 검출되었고 물놀이용품에서는 DEHP가 5개의 용품에서 확인되었고 1개의 제품에서 DINP가 검출되었다. 유아용 신발에서는 5개의 제품 중 DEHP가 5개 제품 모두에서 검출되었고 DBP가 3개의 제품에서 검출되었다. 문구류 중 지우개에서는 7개 제품 중 DINP가 가장 많은 5개 제품에서 검출되었고 도서류 중 스티커북에서는 5개 제품 중 DEHP가 가장 많은 2개 제품에서 검출되었다.

### 3.5. 프탈레이트 경구 및 경피 전이량 시험결과

경구 노출을 통한 전이량 시험은 함유여부 시험에서 조사대상 유해물질이 함유되어 있는 것으로 나타난 놀이용 바닥매트, 물놀이용품, 유아용신발, 지우개, 스티커 북을 대상으로 수행되었고, 그 결과 물놀이용품 2개 제품에서 DEHP 물질의 인체 전이가 일어날 수 있는 것으로 조사되었다 (Table 10).

경피 노출을 통한 전이량 시험은 함유여부 시험에서 조사대상 유해물질이 함유되어 있는 것으로 나타난 악세서리(목걸이), 놀이용 바닥매트, 물놀이용품, 유아용신발, 지우개, 스티커북을 대상으로 수행되었고, 분석 결과 지우개 제품을 제외한 대부분의 제품에서 프탈레이트 함유량 분석 시 확인된 DBP와 DEHP, DINP 물질 모두가 인체 전이가 일어날 수 있는 것으로 조사되었다. 악세서리(목걸이)는 1개 제품에서 DBP와 DEHP 물질의 전이가 가능한 것으로 조사

Table 10. Contents and regulation standards of phthalates (unit: mg/kg)

Product	Sample code	DBP		DEHP		DINP	
		Result	Standard	Result	Standard	Result	Standard
Accessories	A-3-A-11	-	-	89796	1000		
	A-3-A-12	24047	1000	80167	1000		
Mat	B-4-A-03	-	-	2299	1000		
	B-4-A-04	-	-	203	1000		
Water toys	B-5-B-01			592	1000		
	B-5-B-02			495	1000		
	B-5-B-04	-	-	261355	1000	321425	1000
	B-5-B-08	-	-	2321	1000		
	B-5-B-10	-	-	2059	1000		
Shoes	C-7-C-01	811.5	1000	473.4	1000		
	C-7-C-02	655	1000	22531	1000	38955	1000
	C-7-C-03	-	-	191404	1000		
	C-7-C-04	-	-	348004	1000		
	C-7-C-05	100153	1000	56323	1000		
Eraser	D-9-B-01					443085	1000
	D-9-B-03					321405	1000
	D-9-B-04	-	-	2266	1000	344479	1000
	D-9-B-05	-	-	7378	1000	342873	1000
	D-9-B-07					334520	1000
Sticker	D-10-D-02	-	-	166619	1000		
	D-10-D-03	-	-	249351	1000		

되었다. 놀이용 바닥매트는 2개 제품에서 DEHP 물질의 전이가 가능한 것으로 나타났고 물놀이용품은 7개 제품에서 DEHP가 2개의 제품에서 DINP 물질의 전이가 확인되었다. 유아용 신발은 1개 제품에서 DBP, 4개의 제품에서 DEHP 물질의 전이가 가능한 것으로 조사되었으며 지우개는 5개 제품에서 3개의 제품에서 DEHP, 5개의 제품에서 DINP 물질의 전이가 가능한 것으로 나타났다. 스티커북은 2개 제품에서 DEHP 물질의 전이가 가능한 것으로 조사되었다 (Table 10).

### 3.6. 조사대상 유해물질의 함량과 전이량 간 상관성 분석

조사대상 제품중 가장 많이 검출되는 중금속인 납(Pb), 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn), 주석(Sn) 5종에 대해 함량과 전이량 간의 상관성을 알아보았다. 함량과 전이량 간의 상관성 분석결과 중금속 5종에 대한 제품별 함량과 전이량 농도간의 대체로 뚜렷한 상관관계는 나타나지 않았다. 이것은 조사대상 제품이 단일품목이라도 부위별로 재질 특성이 다르며, simulant로 전이량을 측정할 때 물리화학적 평형조건이 다르게 나타나기 때문이라고 판단된다.

조사대상 제품 중 가장 많이 검출되는 프탈레이트 물질인 DEHP, DNOP, DINP에 대해 함량과 전이량 간의 상관성은 전이량 결과가 함량 대 전이량 결과값이 최대 10,000

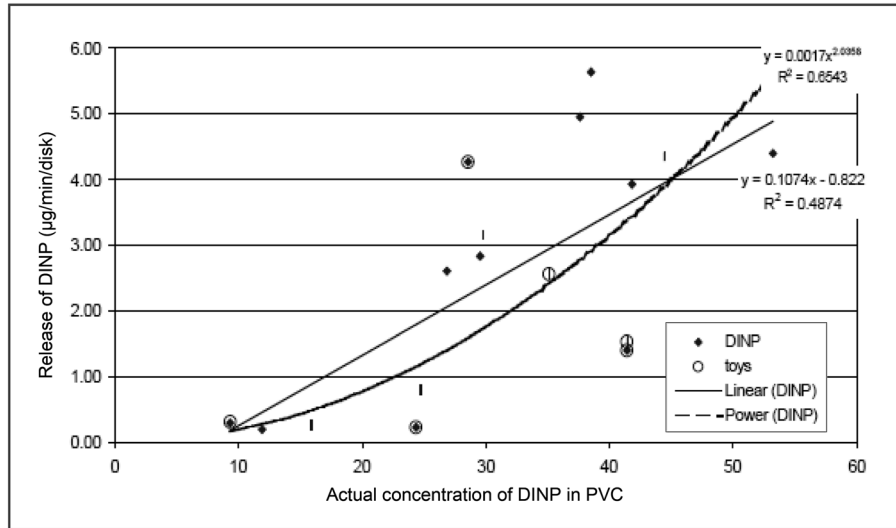


Fig. 3. DINP release from various plasticized PVC materials.<sup>7)</sup>

Table 11. Results of migration of phthalates by sucking and skin (unit: µg/cm<sup>2</sup>/min)

Products	Sample code	Migration by sucking			Migration by skin			
		DBP	DEHP	DINP	DBP	DEHP	DINP	
Accessories	Rings, necklace	A-3-A-12	N,D	N,D	N,D	0,00605	0,00046	N,D
Mat	Mat	B-5-A-03	N,D	N,D	N,D	N,D	0,00506	N,D
		B-5-A-04	N,D	N,D	N,D	N,D	0,00713	N,D
Water toys	Water toys	B-5-B-01	N,D	N,D	N,D	N,D	0,00122	N,D
		B-5-B-02	N,D	0,00387	N,D	N,D	0,00165	N,D
		B-5-B-04-01	N,D	0,00085	N,D	N,D	0,00583	N,D
		B-5-B-04-02	N,D	N,D	N,D	N,D	0,00848	0,05432
		B-5-B-06	N,D	N,D	N,D	N,D	0,02156	N,D
		B-5-B-08-01	N,D	N,D	N,D	N,D	0,00143	0,01030
Shoes	Shoes	C-7-C-01	N,D	N,D	N,D	N,D	0,00015	N,D
		C-7-C-02	N,D	N,D	N,D	0,00105	0,00248	N,D
		C-7-C-03-01	N,D	N,D	N,D	N,D	0,00112	N,D
		C-7-C-03-02	N,D	N,D	N,D	N,D	0,00556	N,D
Stationery	Eraser	D-9-B-01	N,D	N,D	N,D	N,D	0,00194	0,01378
		D-9-B-03	N,D	N,D	N,D	N,D	N,D	0,01498
		D-9-B-04	N,D	N,D	N,D	N,D	0,00142	0,00561
		D-9-B-05	N,D	N,D	N,D	N,D	0,00201	0,01354
		D-9-B-07	N,D	N,D	N,D	N,D	N,D	0,00489
Books	Sticker books	D-10-D-02	N,D	N,D	N,D	N,D	0,00840	N,D
		D-10-D-03	N,D	N,D	N,D	N,D	0,00275	N,D

N,D : not detected

배 이상 차이를 보여 상관성을 분석하지 못하였다. 따라서, 환경유해인자에 대한 함량과 전이량 간의 상관성 파악을 위해서는 어린이용품에 대한 지속적인 노출실태조사를 통한 상세한 분석이 필요하다고 판단된다. Fig. 3은 어린이용품 대상으로 DINP물질에 대해 경구 노출 시 함량결과와 전이량 상관관계 내용이며 제품의 면적 10 cm<sup>2</sup>를 기준으로 단위면적당 용출되는 전이량과 함량관계를 분석한 자료이다.<sup>7)</sup> 본 자료에서 제시한 바와 같이 대상 제품 군별로 함량

과 전이량 상관관계를 T-검정을 통해 제시하였지만, 함량과 전이량의 상관관계를 명확히 제시하기는 어렵다고 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구는 어린이 건강보호를 위한 어린이용품의 적정관

리를 목적으로 유해물질인 중금속 및 프탈레이트 함유 가능성이 높은 제품들에 대해 함유량 분석 및 유해 물질의 신체 전이량 분석을 실시하였다. 국내외 어린이 용품에 대한 검출 사례와 노출 실태 조사를 통해 22제품군에 대해 총 124개의 제품을 선정하였고 특히, 빠는 행위에 의한 경구 노출과 피부 접촉에 의한 경피 노출 경로를 가정하여 인공침액과 인공땀을 제조하여 추출하는 방식을 사용하였다.

중금속 함유량 분석 결과 조사 대상 총 22개 제품군별 124개 제품 중 123개의 제품에서 제품종류에 따라 다른 중금속 중들이 함유되어 있는 것으로 확인되었다. 중금속 경구 노출을 통한 전이량 시험은 블록류, 인형류, 목재 완구, 놀이용 바닥매트, 물놀이 용품 제품군에서 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn), 주석(Sn), 코발트(Co), 납(Pb), 니켈(Ni), 크롬(Cr)의 중금속 중들이 전이 가능한 것으로 확인되었다. 경피에 의한 중금속 전이는 블록류, 플라스틱 인형, 목재완구, 놀이용 바닥매트, 물놀이용품, 유아용신발, 그림책 제품에서 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn)이 공통적으로 전이 가능하였고 블록류와 그림책은 코발트(Co), 놀이용 바닥매트는 크롬(Cr)가 추가적으로 전이 가능하였다. 악세서리 내 함유된 중금속의 전이 결과는 반지 2개 제품에서 크롬(Cr), 바륨(Ba), 니켈(Ni), 아연(Zn) 목걸이는 3개 제품에서 크롬(Cr), 바륨(Ba), 구리(Cu), 니켈(Ni), 아연(Zn)의 전이가 가능한 것으로 확인되었다.

프탈레이트 분석결과 조사대상 총 22개 제품군별 124개 제품 중 프탈레이트 6종 각각의 함유량은 조사대상 총 22개 제품군별 124개 제품 중 21개 제품이 검출되었고, 14개 제품이 품공법 기준치를 초과되는 것으로 조사되었다. 경구 노출을 통한 전이량 시험은 함유여부 시험에서 조사대상 유해물질이 함유되어 있는 것으로 나타난 놀이용 바닥매트, 물놀이용품, 유아용신발, 지우개, 스티커 북을 대상으로 수행되었고, 그 결과 물놀이용품 2개 제품에서 DEHP 물질의 인체 전이가 일어나는 것으로 확인되었다. 경피 노출을 통한 전이량 시험은 함유여부 시험에서 조사대상 유해물질이 함유되어 있는 것으로 나타난 악세서리(목걸이), 놀이용 바닥매트, 물놀이용품, 유아용신발, 지우개, 스티커북을 대상으로 수행되었고, 분석 결과 대부분의 제품에서 DBP와 DEHP, DINP 물질의 인체 전이가 일어나는 것으로 나타났다.

조사 대상 제품 중 가장 많이 검출되는 중금속인 납(Pb), 바륨(Ba), 구리(Cu), 아연(Zn), 주석(Sn) 5종에 대해 함량과 전이량 간의 상관성을 알아본 결과, 함량 전이량 간의 상관성 분석결과 중금속 5종에 대한 제품별 함량과 전이량 농도 간의 대체로 뚜렷한 상관관계는 나타나지 않았다. 프탈레이트 물질인 DEHP, DNOP, DINP에 대해 함량과 전이량 간의 상관성은 전이량 결과가 함량 대 전이량 결과값이 최대 10,000배 이상 차이를 보여 상관성을 분석하지 못하였다. 따라서, 환경유해인자에 대한 함량과 전이량 간의 상관성 파악을 위해서는 어린이용품에 대한 지속적인 노출실태조사를 통한 상세한 분석이 필요하다고 판단된다.

KSEE

## Reference

1. Becker, M. E. and Massey, R. I., "Toxic Chemicals in Toys and Children's Products: Limitations of Current Responses and Recommendations for Government and Industry," *Environ. Sci. Technol.*, **44**(21), (2010).
2. Järup, L., "Hazards of heavy metal contamination," *Brit. Medical Bullet.*, **68**(1), 167~182(2003).
3. Braun, J. M., Sheela, S. and Russ, H., "Phthalate exposure and children's health," *Curr. Opin. Pediatrics*, **25**(2), 247~254(2013).
4. Ministry of Environment, Environment and Health law, Article 24(2009).
5. The Ministry of Knowledge Economy, Safty certification standard for Consumer products-Annex36(2012).
6. National institute of environmental research, "Study of state of exposure and risk assessment for hazardous substances in children's products(I)- by oral exporsure," pp. 10~150(2007).
7. National institute of environmental research, "Study of state of exposure and risk assessment for hazardous substances in children's products(II)-by skin exporsure," pp. 8~98(2008).
8. National institute of environmental research, "Study of state of exposure and risk assessment for hazardous substances in children's products(III)- for children's products exposed by skin," pp. 100~263(2009).
9. National institute of environmental research, "Study of state of exposure and risk assessment for hazardous substances in children's products(III)- for children's products exposed by inhalation," pp. 25~120(2010).
10. EU commission, "Toy Safety Directives (2009/48/EC),"(2009).
11. Japan, Food Sanitation Law. "MHLW Notice No.370, The Ministry of Health, Labour and Welfare (MHLW) of Japan," (2011).
12. COMPASS, "http://www.compass.or.kr/news/news\_view.asp?idx=791,"(2013).
13. National institute of environmental research, "Method for demtrmination of exposure by phtahlate plasticizers contained in children's products," Established rule No. p. 582(2012).
14. National institute of environmental research, "Method for demtrmination of exposure by heavy metals and organic solvents contained in children's products," Established rule No. p. 611(2012).
15. EU commission, EN 71-3 1998, "Safety of toys- Part 3; Migration of certain elements' European Standard(1998).
16. Danish EPA, "Survey and release of chemical substnaces in "slimy" toys,"(2005).
17. Danish EPA, "Mapping of perfume in toys and children's articles,"(2006).
18. Kathe, T., Pedersen, E., Drøjdahl, A., Bjørn, L., Per Woin, M.-H., Møller, L. and Bernth, N., "Survey, emission and health assessment of chemical substances in baby products," Danish EPA(2008).
19. Chris, F. W. and James, C., Lamb, I.V., "The potential health effects of phthalate esters in children's toys: a review and risk assessment," *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **30**(2), 140~155(1999).