

경구노출을 통한 어린이용품 중 중금속류 노출 및 위해성 평가

심기태¹ · 노샘¹ · 송기봉² · 김일규¹ · 석광설¹ · 김동훈^{1,†}

¹국립환경과학원 화학물질연구과, ²화학물질안전원

Oral Exposure to Heavy Metals in Children's Products and Risk Assessment of Ingestion

Ki-Tae Sim¹, Seam Noh¹, Ki-Bong Song², Il-Gyu Kim¹,
Kwang-Seol Seok¹, and Dong-Hoon Kim^{1,†}

¹Chemical Research Division National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea

²Development and Education Division, National Institute of Chemical Safety, Daejeon, 34111, Korea

Received February 24, 2017/Revised March 5, 2017/Accepted April 4, 2017

In this study, we evaluate the levels of 6 heavy metals (barium, cadmium, chromium, copper, lead, and nickel) in domestically distributed children's products. We particularly focus on estimating the risk of oral exposure caused by the sucking behavior of 6-month and older infants. Our research shows that the levels of cadmium and lead in paint-coated toy products, relative accessories, and picture books exceeds domestic safety standards. Concentration of cadmium and lead is highest in the case of paint-coated toy products and accessories. The highest concentrations of cadmium, chromium, copper, and lead are observed in clay toys as the result of transferred amount due to the sucking action. Risk evaluation of direct ingestion of heavy metals shows the possibility of adverse effects caused by cadmium, lead, and nickel in accessories. In case of non-diets, the risk of oral toxicity was evaluated as being hazardous from cadmium and copper in clay toys. On comparing domestic and overseas regulatory standards, it was found that some substances exceeded the recommended standards. Most of these products are unauthorized products and their production must be regulated. This study can be used to reference data for prevention of child health hazards through the assessment of potential hazard level of heavy metals in child products.

Key words: Toy, Heavy metals, Bioaccessibility, Hazard index

1. 서 론

어린이가 주로 사용하는 공산품 424개 제품 중 제품 안전기본법 제 11조에 의거, 안전성조사결과 안전기준에 부적합한 12개의 제품 중, 중금속 농도가 기준치의 136배 이상 검출된 사례가 있었다.¹⁾ 이와 같이 어린이 용품에 함유된 유해물질 검출 사례가 보도되어 사회적 이슈가 됨에 따라 어린이용품으로부터 노출될 수 있는 유해물질을 파악하고 이를 관리하는 기준을 마련하는 등 어린이 건강보호를 위하여 노력하고 있다.²⁾ 2009년

환경부에서는 유해물질로부터 어린이의 건강을 보호하기 위하여 환경보건법³⁾을 제정 및 시행 중에 있으며 어린이 건강에 영향을 주는 환경유해인자의 종류 및 위해성 목록을 작성하여 관리하고 있다. 국외의 경우 유럽연합은 완구 안전성 지침⁴⁾에서 어린이용품에 대한 안전 요구사항을 규정하고 있으며, 지침 EN71⁵⁾에서는 중금속 및 유기물질에 대한 규제기준 및 시험방법을 운영 및 관리하고 있다. 미국은 완구 안전성 시험 규격 및 규제 기준^{6,7)}을 통해 어린이용품 중 물리적, 기계적 시험, 가연성(인화성)시험, 유해 원소 시험을 실시하고

[†]To whom correspondence should be addressed.

있다.

2015년 환경부에서 시중에 유통되고 있는 장난감과 문구 등 3천여개의 어린이용품에 대한 유해물질을 조사한 결과 납, 카드뮴 등 37종의 유해물질이 검출되었으며 특히, 조사대상 제품 중 121개가 유해물질 함량기준을 초과하였고, 이 중 74개 제품은 품질경영 및 공산품안전관리법 상 중금속 기준 (납: 90 mg/kg, 카드뮴: 75 mg/kg)을 초과하였다. 이 중 머리핀 내 납 농도는 납 기준치의 374배를 초과하였다. 환경부는 이들 제품 중 기준을 초과한 121개 제품 중 제조일 등이 불분명한 나머지 87개 제품은 순차적 수거 권고 조치하고 나머지 34개 제품은 제품안전기본법에 따라 환경부 누리집에 공개하고 소비자에게 판매하지 못하도록 위해 상품 차단시스템에 등록 하였다.⁸⁾ 미국의 경우 2010년 어린이용 액세서리 제품 중 카드뮴의 농도가 10,000 ppm 이상 고농도로 검출되어 소비자제품 안전 협의회 (Consumer product safety commission)에서는 제품판매를 중지하고 회수 조치하였다.⁹⁾ 어린이용품 내 납과 카드뮴 등의 안전기준이 있음에도 불구하고 플라스틱 제품 내 안정제로써 중금속 사용과 금속안료가 함유된 페인트의 사용 등 생산과정 중의 요인으로 유해 중금속 등이 검출되고 있는 실정이다.^{10,11)}

유아는 생후 6개월이 되면서부터 음식이 아닌 물건 등을 입에 넣을 가능성이 높아지고¹²⁾, 12~24개월이 되면 입으로 물건을 가져가는 빈도가 높아지고, 3세 이후부터 입으로 물건을 가져가는 행동이 상대적으로 적어진다.¹³⁾ 따라서, 생후 24개월 이하 유아의 경우 물고 빠는 행동이 어린이용품 내 함유되어 있는 유해물질의 주요한 노출경로가 되며 섭취할 가능성 또한 높으므로 성인에 비해 노출빈도 및 섭취량이 높다.^{14,15)} 어린이는 성인에 비해 면역기능발달이 불완전하며 체구가 작은 반면 대사율이 높기 때문에 유해화학물질에 노출될 경우 매우 취약한 것으로 알려져 있다.^{16,17)} 과거 아이들이 값싼 어린이 액세서리를 섭취함으로 납에 노출되어 사망을 포함한 심각한 급성 또는 만성 부작용이 발생하였다.¹⁸⁻²⁰⁾ 특히, 어린이용품 중 액세서리에서 용출된 중금속이 입을 통해 섭취된 후 위장 및 장으로 흡수될 수 있으며, 이 중금속은 전신 순환계로 도달한 뒤 분해되지 않고 체내에 축적되어 인체에 치명적인 해를 줄 수 있다.^{11,21,22)}

중금속 중 바륨은 생체 내에 들어가면 강한 독성을 나타내며 중독될 경우 근육마비 및 고혈압 등을 일으킬 수 있는 유해물질이다.²³⁾ 카드뮴은 신장과 호흡기계에 부작

용을 일으키며 특히 어린이의 학습능력을 저하시킬 수 있는 우려물질이며 대표적인 질병으로는 이타이이타이 병을 들 수 있다.^{22,24)} 크롬은 가스상 형태로 노출될 경우 인체 발암 유발 물질로 분류되며, 환경호르몬으로 작용하여 생식 및 발달 독성 유발 가능성이 있다.²⁵⁾ 구리는 과잉섭취 시 중추신경장애(우울증), 소화기계 장애 등을 유발할 수 있는 독성유발 물질이다.²⁶⁾ 납은 어린이들에게 주의력 결핍 및 과잉행동장애 (ADHD; Attention deficit hyperactivity disorder) 그리고 뇌신경계 영향 등, 건강상의 문제를 일으킬 수 있다.²¹⁾ 니켈은 국제 암 연구센터(IARC; International agency for research on cancer)에서 발암 가능성이 있는 물질(2B)로 분류하고 있으며 니켈을 암 금속(Cancer metal)이라 부르기도 한다.^{27,28)} 또한 니켈에 있는 유전독성 작용은 인체 내 손상된 DNA의 회복을 방해하는 것으로 알려졌다.²⁹⁻³¹⁾

따라서 본 연구에서는 어린이용품 중 6종 중금속(바륨, 카드뮴, 크롬, 구리, 납, 니켈)의 위해성 및 독성 등을 고려한 뒤, 6종 중금속의 함유가능성이 있는 제품군을 선정하여 중금속 함량과 전이량을 조사하고 위해성을 평가하였다. “M. Guney et al (2013)¹¹⁾연구에 의하면 어린이 액세서리에서 카드뮴, 납 그리고 니켈의 함량은 유럽의 어린이용품에 대한 규제기준 (카드뮴: 23 mg/kg, 납: 160 mg/kg, 니켈: 930 mg/kg)을 초과하였고, J. D. Weidenhamer et al. (2011)⁹⁾연구에 의하면 카드뮴 (10,000 ppm 이상)에 오염된 어린이 액세서리를 인공침과 인공위액을 이용하여 전이량을 조사하였다. 이와 같이 어린이용품에 대한 행동기작(빠는것, 삼키는 것)을 통한 중금속 노출을 In vitro 시험법을 이용한 중금속 함량 및 전이량 연구가 국외에서 진행되었다.^{9,11)} 하지만 국내 어린이용품에 대한 중금속에 대한 전이량 실험 및 위해성 평가연구는 미비한 상태이다.

본 연구의 목적은 국내에서 유통되는 다양한 어린이용품(6개 제품군 중 80개 제품)내 중금속 농도 수준을 파악하고자 하였으며 특히, 어린이용품을 입으로 빨거나 먹는 어린이의 행동특성으로 인해 중금속에 더 쉽게 노출된다는 점을 고려하여 입을 통한 어린이 노출량을 산정하고 그에 따른 위해성을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사대상 어린이용품 선정

어린이용품 내 중금속의 함량을 분석하고 인체로 전이되는 중금속의 전이량을 분석하기 위해 제품군을 선

정하였다. 연구대상 어린이용품은 국내의 유해물질 검출 사례가 있는 제품군(색종이, 액세서리) 중금속 함유 가능성이 큰 제품군(액세서리, 점토완구) 삼키거나 빠는 행위로 입 안에 들어갈 가능성이 있는 제품군(완구 중 페인트코팅제품, 액세서리, 점토완구, 크레파스, 색종이, 그림책), 기타 문방구 및 도매상에서 판매되는 어린이용품(점토완구, 액세서리, 크레파스, 색종이)을 토대로 6개 제품군을 대상 물질로 선정하였다. 대상물질 중에는 온라인 쇼핑몰 내 판매순위 상위 제품(83%), 원산지 미표시 제품(18%), 인증여부 불분명 제품(28%), 문구점과 도매상에서 판매되는 제품(18%), 제조연월일 미표시 제품(25%), 바코드 미표시 제품(20%) 그리고 제조사 또는 판매사가 없는 제품(8%)이 포함되어있다. 조사대상 분석 제품의 수는 80개였지만, 날개로 구성된 제품이 포함되어 실제로 분석한 시료는 157개이며, Table 1에 연구대상 제품군의 종류를 제시하였다.

2.2. 시약 및 장비

분석대상 6중 중금속 표준물질인 바륨, 카드뮴, 크롬, 구리, 납, 니켈은 혼합 표준물질인 ICP multi-element standard solution VIII set (MES-08-1; Accustandard, CT, USA)을 사용하였다. 인공침 제조에 사용되는 시약은 모두 유해중금속 분석용(Sigma-Aldrich, MO, USA)을 사용하였고 증류수와 핵산은 모두 유해중금속 분석용 (J.T.Baker, PA, USA)을 사용하였다.

인공침은 1 L 증류수에 $MgCl_2$, $CaCl_2$, K_2HPO_4 , K_2CO_3 , $NaCl$, 그리고 KCl 을 각각 167, 147, 753, 525, 327, 그리고 745 mg를 용해시킨 뒤 3M 염산용액으로 pH 6.8이 되도록 제조하였다.³²⁾ 제조된 인공침을 이용하여 샘플을 추출하기 위해 와류진탕추출기(Head-overheels rotator, HR-100; NeoEnBiz, Korea)를 이용하였고 추출한 샘플의 상등액을 취하기 위해 원심분리기(Combi-514R; Hanil, Korea)를 이용하였다. 중금속 분석을 위한 시료 용해를 위해서 microwave digestion sys-

Table 1. Types of products

| Main category | Sub category | Products (abbreviation) | Country of manufacture | | | Number of samples |
|------------------|-------------------|------------------------------|------------------------|--------|-----|-------------------|
| | | | Korea | Chines | Etc | |
| Toys | Toys for play | Paint coating products (TSc) | 1 | 8 | 9 | 47 |
| | | Clay toys (TC) | 9 | 2 | - | 31 |
| | Accessories | Rings and earrings (TJ) | 5 | 6 | 3 | 14 |
| Stationery/Books | Painting supplies | Crayon (SCr) | 7 | 1 | 2 | 30 |
| | Craft supplies | Colored paper (SCp) | 6 | - | 2 | 16 |
| | Books | Book (SB) | 13 | 1 | 5 | 19 |
| Total | | Six products | 80 | | | 157 |

Table 2. Exposure factor with selected values

| Parameter | Abbreviation | Unit | Value | | | Reference |
|---|---------------------------|------------------------------------|---|---|---|-----------|
| | | | 6-9 months | 1 years | 3years | |
| Body weight | BW | kg | 8.7 ²⁾ | 11.0 ³⁾ | 15.4 ⁴⁾ | 37-38 |
| Age-specific exposure duration | ED | min/day | 56.22 ⁵⁾ /201.75 ⁷⁾ | 56.22 ⁵⁾ /201.75 ⁷⁾ | 1.35 ⁶⁾ /31.29 ⁸⁾ | 37-38 |
| Exposure frequency | EF | /day | 1 | 1 | 1 | 31, 39 |
| Bioaccessible quantity | $BQ_{\text{ingestion}}^1$ | μg | Each element was calculated ¹⁾ | | | 29-30 |
| Bioaccessible quantity | BQ_{saliva}^1 | $\mu\text{g}/30\text{min}$ | | | | 32, 40 |
| Chemical daily intake via whole ingestion | $CDI_{\text{ingestion}}$ | $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ | To be determined | | | |
| Chemical daily intake via mouthing | CDI_{saliva} | $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ | | | | |

¹⁾ $BQ = C_{\text{aliquot}} \times V$ where $C_{\text{aliquot}}(\text{mgL}^{-1})$ is the concentration in aliquot of digestive fluid, $V(\text{mL})$ is the volume of digestive fluid.

²⁾Body weight Median for 6-9months-old infants. ³⁾Body weight Median for 1 years old children. ⁴⁾Body weight Median for 3 years old children. ⁵⁾0~2 years old children participants of the object-to-mouthing value. ⁶⁾3~6 years old children participants of the object-to-mouthing value. ⁷⁾0~2 years old children participants of the object-to-mouthing value re-extracted from a child who has taken non-dietary. ⁸⁾3~6 years old children participants of the object-to-mouthing value re-extracted from a child who has taken non-dietary.

tem (START D; Milestone, USA)을 사용하였다. 샘플 내 중금속의 함량 및 전이량은 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer, 5300DV; Perkin-Elmer Optima, USA)를 이용하였으며 측정 조건은 RF Power 1300 W, Plasma flow 15 L/min, Nebulizer flow 0.8 L/min, Auxiliary flow 0.5 L/min이었다.

2.3. 시료채취

본 연구에 사용된 시료는 함량의 경우 추출이 용이하도록 1 mm 이하로 분쇄하여 사용하였다. 전이량 분석에 사용된 시료는 국립환경과학원 예규 제 611호³²⁾의 시료채취 및 관리부분을 참고하여 시료를 채취하였다. 시료는 1~2 mm 이내 두께로 가능한 편평한 부분을 선택하여 앞과 뒤의 면적의 합이 10 cm² 넓이가 되도록 시편을 만들어서 사용하였다. 단, 어린이들이 접근할 수 없는 부분과 내부 부분을 최소화하였다. 시료는 분석 전까지 오염되지 않도록 구분하여 보관하였다.

2.4. 분석방법

2.4.1. 정도관리

6종의 중금속(바륨, 카드뮴, 크롬, 구리, 납, 니켈)에 대한 ICP-OES 검량곡선은 각 원소별 표준물질용액 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 그리고 10 mg/L 농도에 대한 peak intensity를 구하여 작성하였으며, 검량곡선 직선성의 상관계수는 모두 0.995 이상이 되도록 하였다. 검출한계(Method detection limit) 값은 표준물질을 첨가하여 시료와 동일한 분석법으로 7회 반복실험하여 산출된 농도 값의 표준편차에 student's t값인 3.14를 곱하여 산출하였고 정량한계(Limit of quantification) 값은 표준편차의 10배를 곱하여 산출하였다. 본 연구의 정도관리 방법은 환경유해인자공정시험기준³³⁾의 정도 관리 부분을 참고하여 분석하였고 대상 중금속의 정량한계는 바륨카드뮴, 크롬, 구리, 납, 니켈 순서로 0.0060 mg/kg, 0.0060 mg/kg, 0.030 mg/kg, 0.036 mg/kg, 0.030 mg/kg, 0.0090 mg/kg이었다. 또한 불검출 처리 방법은 “0”으로 처리하여 계산하였으며, 행동기작(빠는것, 삼키는 것)분석결과 정량한계 이하인 제품에 대해서는 노출평가에서 제외하였다.

2.4.2. 중금속 함량

시료 내 6종의 중금속(바륨, 카드뮴, 크롬, 구리, 납, 니켈)의 함량분석은 1 mm 이하로 분쇄된 시료 0.5 g에

액세서리에는 6 mL의 질산(65%)과 2mL의 염산(37%)을 가하고 그 외 페인트 코팅 제품이나 기타 재질의 시료는 8 mL의 질산을 가했다. 시료의 반응이 끝난 후 안정이 되었을 때 마개로 막은 후 microwave digestion system을 이용하여 시료를 용해시켰다. 완전 용해된 시료는 50 mL 플라스틱으로 옮겨 담고 정량선까지 물로 희석하였다. 시료용액 내 잔류물이 남아있는 경우 원심분리를 하거나 종이 여과지를 이용하여 여과하였다. 이렇게 준비된 시료는 ICP-OES를 이용하여 분석하였다.

2.4.3. 중금속 전이량

중금속의 전이량은 어린이가 어린이용품의 전부 또는 일부를 삼키는 행위에 의해 중금속에 노출되는 방법과 어린이가 용품을 입에 넣는 행위에 의한 빠는 과정에서 중금속에 노출되는 방법으로 구분하여 측정하였다. 시료에 함유되어 있는 중금속이 직접섭취(ingestion)로 인해 인체로 전이되는 양을 측정하는 방법은 EN 71³⁾을 참고하였다. 시료 100 mg를 인공위액을 모사한 0.07 M 염산 5 mL와 함께 37±2°C 온도조건에서 외류진탕추출기를 이용하여 추출하였다. 이렇게 추출한 시료는 ICP-OES를 이용하여 분석하였다.

시료 내 중금속이 빠는 과정에 의해 인체로 전이되는 양을 측정하는 방법은 네덜란드 국립공중보건환경연구소(RIVM, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu)³⁴⁾, 유럽연합 공동연구개발(JRC, Joint Research Centre)³⁵⁾을 참고하였다. 시료는 10 cm²의 크기의 시편(단, 시료의 특성상 균일한 표면적의 시편을 얻을 수 없는 경우 일정량의 시료를 채취하고, 채취한 시료의 면적을 계산함)을 250 mL의 유리병에 인공침 50 mL과 함께 넣고 마개를 닫은 다음 유리병을 외류진탕추출기에 고정한 후 37±2°C, 60±5 rpm 조건에서 60분간 추출하였다. 이렇게 추출한 시료는 ICP-OES를 이용하여 분석하였다.

2.4.4. 위해성 평가

위해성 평가는 직접섭취와 빠는 행위 두 가지 시나리오를 기반으로 수행하였다. 일일 화학물질 섭취량(CDI, chemical daily intake) 값은 아래 식 1과 2를 이용하여 구하였으며 각각의 인자는 Table 3에 나타내었다.

$$CDI_{\text{ingestion}} = BQ_{\text{ingestion}} \times EF \div BW \quad (1)$$

$$CDI_{\text{saliva}} = BQ_{\text{saliva}} \times ED \div BW \quad (2)$$

Table 3. Total and ingestion heavy metals concentration in Toys Surface coating (TSc), Toys Clay (TC), Toys Jewelry (TJ), Stationery Crayon (SCr), Stationery Color paper (SCp), and Stationery Book (SB) (mg/kg)

| | | TSc | TC | TJ | SCr | SCp | SB |
|----|-----------|---|------------------|-----------------|------------------|-------------------|-------------------|
| | | $C_{\text{median}} (C_{\text{Min}} - C_{\text{Max}})$ | | | | | |
| Ba | Total | 0.37k*(2.6-13k) | 2.4(0.47-5.5k) | 8.5(n.d.-0.23k) | 6.9(0.23-5.0k) | 27(0.29-2.0k) | 4.3(2.3-1.5k) |
| | Ingestion | 16(n.d.-0.30k) | 0.53(n.d.-0.14k) | 0.11(n.d.-6.9) | 0.23(n.d.-0.22k) | 3.2(0.014-0.28k) | 0.81(0.091-4.4) |
| Cd | Total | 0.25(n.d.-0.49) | 0.19(n.d.-1.2) | 7.5(n.d.-0.90k) | 0.64(n.d.-0.74) | 0.24(n.d.-0.24) | 0.18(n.d.-0.48k) |
| | Ingestion | n.d | n.d | 0.72(n.d.-11) | n.d | n.d | 0.47(n.d.-3.5) |
| Cr | Total | 4.5(n.d.-47k) | 3.1(n.d.-25) | 41(n.d.-0.47k) | 1.0(n.d.-3.7) | 3.9(n.d.-0.15k) | 1.2(0.070-9.0) |
| | Ingestion | 0.53(n.d.-0.30k) | 0.81(n.d.-1.6) | 1.9(n.d.-3.4) | n.d | 0.31(n.d.-0.31) | 0.47(n.d.-0.47) |
| Cu | Total | 0.29k(n.d.-4.7k) | 4.0(n.d.-3.6k) | 123k(63-884k) | 0.48k(n.d.-3.1k) | 0.13k(n.d.-0.60k) | 18(n.d.-42) |
| | Ingestion | 1.3(n.d.-28) | 0.59(n.d.-0.25k) | 12(n.d.-0.28k) | 0.35(n.d.-1.3) | 0.12(n.d.-0.12) | 0.32(n.d.-4.9) |
| Pb | Total | 6.2(n.d.-206k) | 1.4(n.d.-52) | 0.15k(68-783k) | 1.1(n.d.-72) | 0.84(n.d.-1.2) | 0.13k(n.d.-0.13k) |
| | Ingestion | 0.75k(n.d.-1.5k) | 7.0(n.d.-7.0) | 3.0(n.d.-21k) | n.d | n.d | 0.41(n.d.-0.58) |
| Ni | Total | 0.25(n.d.-0.25) | 4.0(n.d.-6.5) | 0.54k(90-20k) | 4.9(n.d.-4.9) | n.d.** | n.d. |
| | Ingestion | 0.074(n.d.-0.074) | n.d | 3.4(n.d.-333) | n.d | n.d | n.d |

*k=thousand=1,000. **n.d=not detected.

여기서, $CDI_{\text{ingestion}}$ ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$)는 직접섭취 시 일일 화학물질 섭취량(Chemical Daily Intake), $BQ_{\text{ingestion}}$ (μg)는 직접섭취 시 생물학적 접근 가능한 양(Bioaccessible Quantity), EF (/day)는 노출빈도(exposure frequency), BW (kg)는 몸무게(Body Weight)이다. 그리고 CDI_{saliva} ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$)는 빠는 행위 시 일일 화학물질 섭취량(Chemical Daily Intake), BQ_{saliva} ($\mu\text{g}/30\text{min}$)는 빠는 행위 시 생물학적 접근 가능한 양(Bioaccessible Quantity), ED (min/day)는 노출시간(exposure duration)이다.

일반적으로 유아는 생후 12개월 전 후에 물건을 물고 빠는 행위가 많이 나타나고 생후 18개월 이후로 비 식이적 섭취 행위에 많이 노출될 수 있기 때문에¹³⁾, 본 연구에서는 어린이의 연령군을 6~9개월 영아, 12개월 유아, 36개월 어린이로 나누어 분류하였다. 어린이의 체중 값은 2016년 국립환경과학원에서 수행한 어린이 노출계수 핸드북³⁶⁾의 체중 값 중 평균 값을 사용하여 결과값을 구하였다. 노출시간은 국립환경과학원의 한국형 어린이 노출계수 개발연구 III³⁷⁾에서 실시한 9세 이하 영유아 및 어린이를 대상으로 물건 등의 빠는 행위와 관련한 노출계수 권고 값을 산출하였으며 동시에 비식이적 섭취행위에 대한 권고 값도 함께 산출하였다. 본 연구에서도 이를 적용하여 전체 어린이 대상자와 비식이적 대상자를 구분하여 적용하였다. 노출빈도는 M. Guney et al.³¹⁾와 X. Y. Cui et al.³⁸⁾를 참고하여 하루(1day)로 하였다. $BQ_{\text{ingestion}}$ 값은 입에 넣어 섭취할 수 있는 작은 조각이나 부분을 실험하여 결정한 EN71-3³⁹⁾과 IVG⁴⁰⁾

protocol을 기반으로 결정하였으며 BQ_{saliva} 값은 입도구 획을 결정하여 입에 닿을 수 있는 면적을 30분 동안 실험을 통해 결정한 DIN⁴¹⁾과 RIVM⁴²⁾ 프로토콜을 통해 결정하였다. BQ값은 각 제품의 농도를 행동기작(빠는 것, 삼키는것)에 따라 각각의 추출용매(인공침, 인공위액)의 양을 곱하여 산정한 양이며, 각 제품에 대해 적용되는 값으로 평균값을 사용하지 않았다. 각 원소에 대한 유효지수는 아래 식 3을 이용하여 구하였다.

$$HI = CDI \div RfD \quad (3)$$

여기서 HI는 유효지수(Hazrd Index)이고 RfD는 독성 참고치(Reference Dose Values)이다. RfD 값은 V. Engelen et al.,²⁸⁾ USEPA,⁴³⁾ ASTR⁴⁴⁾ 자료의 TDI (Tolerable Daily Intake) 값을 사용하였다(바름: 200 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$, 카드뮴: 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$, 크롬: 5 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$, 구리: 83 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$, 납: 3.6 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$, 니켈: 10 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$).

3. 결과 및 고찰

3.1. 함량 및 직접 섭취에 의한 전이량

어린이용품 내 평균 바름, 카드뮴, 크롬, 구리, 납, 니켈의 함량과 직접섭취에 의한 전이량 결과는 Table 3에 나타내었다. 어린이용품 내 바름의 함량농도는 완구의 페인트 코팅제품에서 중앙값: 0.37k(최소-최대: 2.6-13k) mg/kg로 가장 높게 검출되었으며 이어서 색종이 27

(0.29-2.0k) mg/kg, 액세서리 8.5(n.d-0.23k) 크레파스 6.9(0.23-5.0k) mg/kg, 그림책 4.3(2.3-1.5k) 그리고 점토 완구 2.4(0.47-5.5k) mg/kg 순으로 검출되었다. 직접 섭취에 의한 전이량 분석결과 바륨은 완구 중 페인트 코팅제품에서 각각 16(n.d-0.30k) mg/kg로 가장 높게 검출되었으며 이어서 색종이 3.2(0.014-0.28k) mg/kg, 그림책 0.81(0.091-4.4) mg/kg, 점토완구 0.53(n.d-0.14k) mg/kg, 크레파스 0.23(n.d-0.22k) mg/kg 그리고 액세서리 0.11(n.d-6.9) mg/kg 순으로 검출되었다. 이 결과에 의하면 모든 연구대상 어린이용품은 바륨의 직접섭취에 의한 국내·외 규제 농도(1,000 mg/kg; Table 4)보다 낮아 기준에 부합하였다.

어린이용품 내 카드뮴의 함량농도는 각각 액세서리에서 7.5(n.d-0.90k) mg/kg로 가장 높게 검출되었으며 이어서 크레파스 0.64(n.d-0.74) mg/kg, 완구 중 페인트 코팅제품 0.25(n.d-0.49) mg/kg, 색종이 0.24(n.d-0.24), 점토완구 0.19(n.d-1.2) 그리고 그림책 0.18(n.d-0.48k) mg/kg 순으로 검출되었다. 카드뮴 함량에 대한 국내·외 규제기준을 살펴보면(Table 5) 액세서리 중 2개 제품(TJ-2와 TJ-11)과 그림책 중 1개 제품(SB-16)에서 카드뮴 농도가 어린이제품 공통안전기준 규제농도(75 mg/kg)를 초과하였다(Table 5; 2015년 6월 4일부터 시행된 어

린이제품 안전 특별법⁴⁵⁾의 어린이제품 공통안전기준⁴⁶⁾이 적용됨에 따라 본 연구결과와 국내규제기준으로 적용함). 또한, 유럽에서는 기준치를 설정하고 있지는 않지만 카드뮴을 어린이용품 내 사용 제한물질로 명시하고 있다. 직접 섭취에 의한 전이량 분석결과 카드뮴은 액세서리에서 각각 0.72(n.d-11) mg/kg 로 가장 높게 검출되었으며 이어서 그림책 0.47(n.d-3.5) mg/kg에서 검출되었으며 완구 중 페인트 코팅제품, 점토완구, 크레파스, 색종이에서는 불검출되었다. 이중 액세서리 중 1개 제품(TJ-2)에서 카드뮴 농도가 유럽 규제농도(17 mg/kg; Table 4)를 초과하였다.

어린이용품 내 크롬 함량농도는 각각 액세서리에서 41(n.d-0.47k) mg/kg 로 가장 높게 검출되었으며 이어서 완구 중 페인트 코팅제품 4.5(n.d-47k) mg/kg, 색종이 3.9(n.d-0.15k) mg/kg, 점토완구 3.1(n.d-25) mg/kg, 그림책 1.2(0.070-9.0) mg/kg 그리고 크레파스 1.0(n.d-3.7) mg/kg 순으로 검출되었다. 직접 섭취에 의한 전이량 분석결과 크롬은 각각 액세서리에서 1.9(n.d-3.4) mg/kg로 가장 높게 검출되었으며 이어서 점토완구 0.81(n.d-1.6) mg/kg, 완구 중 페인트 코팅제품 0.53(n.d-0.30k) mg/kg, 그림책 0.47(n.d-0.47) mg/kg, 색종이 0.31(n.d-0.31) mg/kg 순이었으며 크레파스에서는 불검

Table 4. Domestic and international toy safety standards of heavy metals(Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni)-ingestion

| Metal (mg/kg) | Europe ⁴⁾ | | | United States ^{20,45,46)} | Canada ⁷⁾ | Australia ⁴⁷⁾ | Korea ⁴³⁻⁴⁴⁾ | China ⁴⁸⁾ |
|---------------|----------------------|---------------|-----------------|------------------------------------|----------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------|
| | Category I* | Category II** | Category III*** | | | | | |
| Barium (Ba) | 1500 | 375 | 18750 | 1000/250**** | 1000 | 1000/250**** | 1000 | 1000/250**** |
| Cadmium (Cd) | 1.3 | 0.3 | 17 | 75/50**** | 1000 | 75/50**** | 75 | 75/50**** |
| Chromium (Cr) | - | - | - | 65/25**** | - | 65/25**** | 60 | 65/25**** |
| Copper (Cu) | 622.5 | 156 | 7700 | - | - | - | - | - |
| Lead (Pb) | 13.5 | 3.4 | 160 | 90 | - | 90 | 90 | 90 |
| Nickel (Ni) | 75 | 18.8 | 930 | - | - | - | - | - |

*Category I: Dry, brittle, power like or pliable materials. **Category II: Liquid or sticky materials. ***Category III: Scraped-off materials. ****Limit for Modeling Clay only.

Table 5. Domestic and international toy safety standards-contents

| Metal (mg/kg) | Korea ⁴³⁻⁴⁴⁾ | United States ^{20,45,46)} | Canada ⁷⁾ | EU ⁴⁹⁾ |
|---------------|-------------------------|------------------------------------|----------------------|-------------------|
| Cadmium (Cd) | 75 | - | - | Restricted |
| Lead (Pb) | 300/90* | 100/90* | 90* | Restricted |

*Paint and surface coating products.

출되었다.

어린이용품 내 구리 함량농도는 각각 액세서리에서 123k(63-884k) mg/kg로 가장 높게 검출되었으며 이어서 크레파스 0.48k(n.d-3.1k) mg/kg, 완구 중 페인트 코팅제품 0.29k(n.d-4.7k) mg/kg, 색종이 0.13k(n.d-0.60k) mg/kg, 그림책 18(n.d-42) mg/kg 그리고 점토완구 4.0 (n.d-3.6k) mg/kg 순으로 검출되었다. 직접 섭취에 의한 전이량 분석결과 구리는 각각 액세서리에서 12(n.d-0.28k) mg/kg 로 가장 높게 검출되었으며 이어서 완구 중 페인트 코팅제품 1.3(n.d-28) mg/kg, 점토완구 0.59 (n.d-0.25k) mg/kg, 크레파스 0.35(n.d-1.3) mg/kg, 그림책 0.32(n.d-4.9) mg/kg 그리고 색종이 0.12(n.d-0.12) mg/kg 순으로 검출되었다.

어린이용품 내 납 함량농도는 각각 액세서리에서 0.15k(68-783k) mg/kg로 가장 높게 검출되었으며 이어서 그림책 0.13k(n.d-0.13k), 완구 중 페인트 코팅제품 6.2(n.d-206k) mg/kg, 점토완구 1.4(n.d-52) mg/kg, 크레파스 1.1(n.d-72) mg/kg 그리고 색종이 0.84(n.d-1.2) mg/kg 순으로 검출되었다. 납 함량에 대한 국내·외 규제기준을 살펴보면 완구 중 페인트 코팅제품 중 6개 (TSc-20, TSc-29, TSc-30, TSc-31, TSc-32, TSc-33)에서 납의 농도가 한국, 미국과 캐나다의 납 함량 기준(90 mg/kg; Table 5, 6)을 초과하였으며, 액세서리 제품 중

4개(TJ-2, TJ-8, TJ-10, TJ-11)는 한국의 납 함량기준 (300 mg/kg; Table 5, 6)을, 액세서리 제품 중 8개(TJ-1, TJ-2, TJ-4, TJ-6, TJ-8, TJ-10, TJ-11, TJ-13)와 그림책 중 1개(SB-16)는 미국의 납 함량기준(100 mg/kg; Table 5,6)을 초과하였다. 또한, 유럽에서는 납에 대한 기준치를 설정하고 있지 않지만 납을 어린이용품 내 사용 제한물질로 명시하고 있다. 직접 섭취에 의한 전이량 분석결과 납은 각각 완구 중 페인트 코팅제품에서 0.75k (n.d-1.5k) mg/kg로 가장 높게 검출되었으며 이어서 점토완구 7.0(n.d-7.0) mg/kg, 액세서리 3.0(n.d-21k) mg/kg, 그림책 0.41(n.d-0.58) mg/kg 순으로 검출되었으며, 크레파스, 색종이에서는 불검출 되었다. 이중 페인트 코팅 제품 1개(TSc-20)와 액세서리 2개(TJ-2과 TJ-11) 제품 내 납의 농도가 국내·외 규제농도(90 mg/kg 단, 유럽은 160mg/kg; Table 4, 6)를 초과하였다.

어린이용품 내 니켈 함량농도는 각각 액세서리에서 0.54k(90-20k) mg/kg로 가장 높게 검출되었으며 이어서 크레파스 4.9(n.d-4.9) mg/kg, 점토완구 4.0(n.d-6.5) mg/kg, 완구 중 페인트 코팅제품 0.25(n.d-0.25) mg/kg 순으로 검출되었으며 색종이, 그림책에서는 불검출되었다. 직접 섭취에 의한 전이량 분석결과 니켈은 각각 액세서리에서 3.4(n.d-0.33k) mg/kg로 가장 높게 검출되었으며 이어서 완구 중 페인트 코팅제품 0.074(n.d-0.074)

Table 6. Samples of exceeded domestic and international toy safety standards of heavy metals(Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni)-total and ingestion

| Sample (mg/kg) | Ba | | Cd | | Cr | | Cu | | Pb | | Ni | |
|----------------|-----------|-----------|---------------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|--------------|-------------|-------|-----------|
| | - | 1,000* | 75* | 17** | - | 60* | - | 7700** | 90* | 160** | - | 930** |
| | total | ingestion | total | ingestion | total | ingestion | total | Ingestion | total | ingestion | total | ingestion |
| TSc-20 | 1.5k***** | 0.11k | 0.25 | n.d | 47k | n.d | 3.0 | n.d | 206k | 3.0k | n.d | n.d |
| TSc-29 | 5.4k | n.d**** | 0.24 | n.d | 5.9k | n.d | 8.6 | n.d | 26k | n.d | n.d | n.d |
| TSc-30 | 13k | n.d | 0.24 | n.d | 48 | n.d | 3.3k | n.d | 0.19k | n.d | n.d | n.d |
| TSc-31 | 14 | 0.47 | n.d | n.d | 0.27k | n.d | 3.7k | n.d | 1.1k | n.d | n.d | n.d |
| TSc-32 | 14 | n.d | 0.24 | n.d | 38 | n.d | 3.1 | n.d | 0.13k | n.d | n.d | n.d |
| TSc-33 | 53 | n.d | 0.33 | n.d | 26 | n.d | 4.1k | n.d | 0.10k | n.d | n.d | n.d |
| TJ-1 | 4.7 | n.d | n.d | n.d | 13 | n.d | 702k | n.d | 0.12k | n.d | 4.0 | n.d |
| TJ-2 | n.d** | n.d | 0.90k*** * | 22 | n.d | n.d | 39k | 27 | 783k | 21k | n.d | n.d |
| TJ-4 | n.d | n.d | n.d | n.d | 7.9 | 1.9 | 884k | 0.12k | 0.25k | 8.8 | 11 | 1.4 |
| TJ-6 | 1.7 | 0.15 | 7.5 | 0.51 | 16 | n.d | 815k | 73 | 0.30k | 0.39 | 8.4 | 11 |
| TJ-8 | 7.3 | 1.3 | n.d | n.d | 4.9 | n.d | 712k | 0.55k | 0.33k | n.d | 9.7 | 665 |
| TJ-10 | 0.23k | 14 | n.d | n.d | 0.18k | 5.2 | 46k | 9.8 | 0.33k | n.d | 22 | 2.6 |
| TJ-11 | n.d | n.d | 0.10k | 2.4 | n.d | n.d | 122k | 3.6 | 540k | 13k | n.d | 0.9 |
| TJ-13 | n.d | n.d | n.d | n.d | 43 | n.d | 740k | 0.56k | 0.17k | 3.0 | 14 | 237 |
| SB-16 | 1.5k | 0.52 | 0.48k | 0.19 | 0.25 | n.d | 25 | n.d | 0.13k | 0.46 | n.d | n.d |

*Domestic toy safety standards. **International toy safety standards. ***n.d = not detected. ****Bold values indicate concentration exceeding domestic and international toy safety standards. *****k =thousand=1,000.

mg/kg 에서 검출되었고 점토완구, 크레파스, 색종이 그리고 그림책에서는 불검출되었다. 이 결과에 의하면 모든 연구대상 어린이용품은 니켈의 직접섭취에 의한 유럽 규제농도보다 낮아 기준에 부합하였다.

어린이용품 별 중금속 함량과 전이량 농도를 살펴보면, 액세서리(카드뮴, 구리, 납 그리고 니켈)와 완구 중 페인트 코팅제품(바륨과 크롬)에서 가장 높은 함량과 직접 섭취에 의한 전이량 값을 보여주었다. 이와 같이 함량농도가 높은 제품은 동시에 높은 직접 섭취에 의한 전이량 값을 보여주었다. 이는 코팅제품과 액세서리는 다른 제품에 비해 상대적으로 높은 농도의 중금속이 포함 되어있기 때문으로 보인다. M. Guney et al.⁴⁷⁾의 연구에 의하면 어린이용 액세서리 중 카드뮴, 구리, 납, 니켈의 함량농도는 각각 79(1.4-370k), 30k(1.3k-710k), 0.10k(5.8-650k), 2.9k(1.9-14k) mg/kg이었고 X. Y. Cui et al.³⁸⁾의 연구에 의하면 어린이용 액세서리 중 카드뮴, 크롬, 납, 니켈의 함량은 각각 3.7(0.017-0.14k), 16(n.d-0.77k), 17(1.0-860k), 0.93k(1.5-2.9k) mg/kg으로 검출되었으며, 이는 본 연구 결과보다 높은 수준이었다. 직접섭취에 의한 전이량 농도는 M. Guney et al.⁴⁷⁾의 연구에 의하면 바륨, 카드뮴, 크롬, 구리, 납, 니켈의 전이량은 모든 제품에서 n.d로 확인되었고 X. Y. Cui et al.³⁸⁾의 연구에 의하면 어린이용 액세서리 중 직접섭취에 의한 카드뮴, 크롬, 납, 니켈의 전이량은 각각 15(1.0-0.41k), 0.35k(n.d-423k), 0.15k(n.d-0.77k), 4.1k(n.d-1039k) mg/kg으로 검출되었으며 본 연구 결과보다 X. Y. Cui et al.³⁸⁾의 연구결과가 높은 수준이었다. 다만, 본 연구 결과와 X. Y. Cui et al.³⁸⁾결과에서 액세서리 중 함량값은 직접섭취에 의한 전이량 농도보다 낮은 값을

보였는데 이는 시료 균질화(homogeneous) 및 이질성(heterogeneity)의 영향으로 판단된다.³⁹⁾

3.2. 빠는 행위에 의한 전이량

어린이용품을 빠는 행위에 의한 평균 바륨, 카드뮴, 크롬, 구리, 납, 니켈의 전이량 결과는 Table 7에 나타내었다. 빠는 행위에 의한 전이량 분석결과 바륨은 각각 크레파스에서 5.4E⁻⁰¹(n.d-5.6E⁻⁰²) µg/cm²/min (n=13)로 가장 높게 검출되었으며 이어서 점토완구 1.7E⁻⁰²(n.d-3.16E⁻⁰³) µg/cm²/min (n=20), 색종이 7.2E⁻⁰³(n.d-3.6E⁻⁰³) µg/cm²/min (n=11), 그림책 4.4E⁻⁰³(n.d-2.4E⁻⁰⁴) µg/cm²/min (n=27), 완구 중 페인트 코팅제품 3.7E⁻⁰³(n.d-2.1E⁻⁰³) µg/cm²/min (n=4) 순으로 검출되었고 액세서리에서는 불검출되었다.

카드뮴은 점토완구에서 3.8E⁻⁰²(n.d-3.0E⁻⁰³) µg/cm²/min (n=20)로 가장 높게 검출되었으며 이어서 그림책 5.7E⁻⁰³(n.d-2.8E⁻⁰⁴) µg/cm²/min (n=4), 완구 중 페인트 5.3E⁻⁰³(n.d-2.6E⁻⁰⁴) µg/cm²/min (n=27)순으로 검출되었으며 액세서리, 크레파스, 색종이에서는 불검출되었다.

크롬은 점토완구에서 1.7E⁻⁰²(n.d-4.1E⁻⁰³) µg/cm²/min (n=20)로 가장 높게 검출되었으며 이어서 완구 중 페인트 코팅제품 1.1E⁻⁰²(n.d-6.6E⁻⁰⁴) µg/cm²/min (n=27)에서 검출되었으며, 액세서리, 크레파스, 색종이, 그림책에서는 불검출되었다.

구리는 크레파스에서 2.3E⁺⁰¹(n.d-1.1 E⁺⁰⁰) µg/cm²/min (n=13)로 가장 높게 검출되었으며 이어서 점토완구 1.8E⁺⁰⁰(n.d-3.4E⁻⁰¹) µg/cm²/min (n=20)에서 검출되었으며, 완구 중 페인트 코팅제품, 액세서리, 색종이, 그림책에서는 불검출되었다.

Table 7. Saliva bioaccessible concentration in in Toys Surface coating (TSc), Toys Clay (TC), Toys Jewelry (TJ), Stationery Crayon (SCr), Stationery Color paper (SCp), and Stationery Book (SB) (µg/cm²/min)

| | TSc | TC | TJ | SCr | SCp | SB |
|----|---|---|---|--|---|--|
| | C _{median} (C _{Min} -C _{Max}) | | | | | |
| Ba | 3.7E ⁻⁰³ (n.d-2.1E ⁻⁰³) | 1.7E ⁻⁰² (n.d-3.1E ⁻⁰³) | n.d. | 5.4E ⁻⁰¹ (n.d-5.6E ⁻⁰²) | 7.2E ⁻⁰³ (n.d-3.6E ⁻⁰³) | 4.4E ⁻⁰³ (n.d-2.4E ⁻⁰⁴) |
| Cd | 5.3E ⁻⁰³ (n.d.-2.6E ⁻⁰⁴) | 3.8E ⁻⁰² (n.d.-3.0E ⁻⁰³) | n.d. | n.d. | n.d. | 5.7E ⁻⁰³ (n.d.-2.8E ⁻⁰⁴) |
| Cr | 1.1E ⁻⁰² (n.d.-6.6E ⁻⁰⁴) | 1.7E ⁻⁰² (n.d.-4.1E ⁻⁰³) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| Cu | n.d. | 1.8E ⁺⁰⁰ (n.d.-3.4E ⁻⁰¹) | n.d. | 2.3E ⁺⁰¹ (n.d.-1.1E ⁺⁰⁰) | n.d. | n.d. |
| Pb | n.d. | 7.6 E ⁻⁰² (n.d.-3.8E ⁻⁰³) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| Ni | 3.4E ⁻⁰³ (n.d.-2.5E ⁻⁰⁴) | n.d. | 2.7E ⁻⁰² (n.d-6.9E ⁻⁰³) | 8.6E ⁻⁰³ (n.d.-4.3E ⁻⁰⁴) | n.d. | n.d. |

납은 점토완구에서 $7.6E^{-02}$ (n.d-3.8 E^{-03}) $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ (n=20)로 검출되었으며 완구 중 페인트 코팅제품, 액세서리, 크레파스, 색종이, 그림책에서는 불검출되었다.

니켈은 액세서리에서 $2.7E^{-02}$ (n.d-6.9 E^{-03}) $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ (n=13)로 가장 높게 검출되었으며 이어서 크레파스 $8.6E^{-03}$ (n.d-4.3 E^{-04}) $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ (n=13), 완구 중 페인트 코팅제품 $3.4E^{-03}$ (n.d-2.5 E^{-04}) $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ (n=27)순으로 검출되었으며 점토완구, 색종이, 그림책에서는 불검출되었다.

입에 넣고 빠는 행위에 의한 전이량 값은 대부분 점토완구(카드뮴, 크롬, 구리, 그리고 납)와 크레파스(바륨)와 액세서리(니켈)에서 가장 높았다. 이와 같이 어린이용품에 대한 입에 넣고 빠는 행위에 의한 전이량 값의 경향은 어린이용품 내 함량과 직접 섭취에 의한 전이량 값과는 매우 다른 경향을 보인다. 이는 점토가 다른 물질에 비해 인공침에 의해 용해되는 가능성이 더 크기 때문으로 보인다. 마지막으로 색종이와 그림책은 다른 어린이용품에 비해 상대적으로 중금속에 의한 오염이 적었다. 제품의 물성에 따라 함량 그리고 직접섭취와 빠는 행위에 의한 전이량이 매우 다른 것을 알 수 있었다. 이러한 이유로 유럽에서는 Table 6과 같이 어린이용품의 물성에 따른 각기 다른 규제 값을 제시하고 있고, 이와 같이 우리나라도 다양한 물성을 갖는 제품에 대한 직접섭취에 의한 전이량 대한 조사가 필요한 것으로 보이고 더 나아가 빠는 행위에 의한 전이량에 대한 조사 및 규제가 필요한 것으로 보인다.

위의 결과에 의하면, 6-9개월 유아가 빠는 행위를 통해 어린이용품 (면적: 10 cm^2)을 Table 2의 일반 노출 시간인 56.22분 동안 빨았을 경우, 6종의 중금속에 대한

일일 노출허용량 (TDI; 바륨: $200 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$, 카드뮴: $0.5 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$, 크롬: $5 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$, 구리: $83 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$, 납: $3.6 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$, 니켈: $10 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$)을 넘지 않았다. 하지만 비식이적 대상자의 노출시간인 201.75분 동안 어린이용품(면적: 10 cm^2)을 빨았을 경우, 점토완구(TC-12)에서 카드뮴 그리고 크레파스(SCR-7)에서 구리의 일일노출허용량을 각각 1.5배와 3.0배를 초과하여 이 제품들에 대해서는 빠는 행위에 의한 전이량이 우려된다. 특히 이 제품들은 낮은 함량과 직접섭취에 의한 전이량 값을 보여 빠는 행위에 대한 전이량 값의 산정연구에 대한 필요성을 보여주었다.

3.3. 위해성평가

위의 결과와 같이 본 연구의 조사 대상 제품 대부분에서 중금속이 검출되었다. 중금속은 폐손상, 유전독성, 뇌신경계 영향 등이 보고되고 있고,^{22,28)} 특히 니켈은 국제 암 연구소에서 발암물질로 분류하여 관리하고 있다.^{27,28)} 따라서 어린이용품에서 검출된 중금속이 인체에 미칠 수 있는 위해성에 대한 연구가 필요하다.

중금속 6종에 대한 노출량 및 독성자료 그리고 산출식을 이용하여 위해지수(HI)를 계산하였다(Table 8). 위해성 평가 시 행동기작(빠는것, 삼키는것) 분석결과 정량한계 이하인 제품에 대해서는 노출평가에서 제외하였으며, 각 제품의 농도를 행동기작(빠는것, 삼키는것)에 따라 각각의 추출용매(인공침, 인공위액)의 양을 곱하여 산정한 후 2.4.4에 서술한 절차대로 위해지수를 산출하였다. 위해지수는 위해성 평가 시 흔히 사용되며 V. Engelen et al.,²⁸⁾ USEPA,⁴⁴⁾ ASTR⁴⁵⁾의 값을 참고하였고 위해지수 값이 1 이상인 경우 평가에 적용된 노출상황

Table 8. Calculated hazard index values by age group

| Sample | Type | Ba | | Cd | | | Cr | | | Cu | | | Pb | | | Ni | | | | | |
|--------|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|
| | | 6-9m | 1yr | 3yr | 6-9m | 1yr | 3yr | 6-9m | 1yr | 3yr | 6-9m | 1yr | 3yr | 6-9m | 1yr | 3yr | 6-9m | 1yr | 3yr | | |
| TSc-20 | | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 7.0 | 5.5 | 3.9 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.22 | 0.18 | 0.13 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | | |
| TJ-2 | | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 2.5 | 2.0 | 1.4 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 331 | 262 | 187 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | | |
| TJ-8 | Ingestion | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.38 | 0.30 | 0.21 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 3.8 | 3.0 | 2.2 |
| TJ-11 | | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 204 | 161 | 115 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | | |
| TJ-13 | | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.39 | 0.31 | 0.22 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 1.4 | 1.0 | 7.7 | | |
| SCR-7 | Saliva (total) | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 1.7 | 1.4 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | | |
| TC-1 | | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 2.8 | 2.2 | 0.25 | 0.38 | 0.30 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.18 | 0.14 | <0.1 | | |
| TC-3 | Saliva (mouthing doer) | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.67 | 0.53 | <0.1 | 0.11 | <0.1 | <0.1 | 1.9 | 1.5 | 0.17 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | | |
| TC-9 | | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 1.5 | 1.1 | 0.13 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | | |
| SCR-7 | | 0.65 | 0.51 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 6.4 | 5.0 | 0.56 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | | |

*Bold values indicate concentration exceeding HI.

과 독성을 고려하여 유해영향이 예측된다고 판단되며, 위해지수 값이 1 이하인 경우 유해영향이 예측되지 않는다고 판단한다. 위해지수는 어린이의 연령군을 6-9개월 영아와 12개월 유아 그리고 36개월 어린이로 나누어 계산하였다.

바람, 카드뮴, 크롬, 구리, 납, 니켈에 대한 위해지수는 Table 8과 같이 직접섭취에 의한 결과와 경구에 의한 결과로 나누었고 이 중 경구에 의한 결과는 다시 전체대상자와 비식이적 대상자를 구분하여 산출하였다. 먼저 직접섭취에 의한 바람은 모든 제품에서 위해지수가 1보

다 작은 값으로 나타나 유해영향 발생이 예측되지 않았다. 직접섭취에 의한 유해영향을 보여준 제품 중 카드뮴(액세서리 중 1개의 제품: TJ-2), 크롬(페인트 코팅 제품 중 1개 제품: TSc-20), 납(액세서리 2개 제품: TJ-2과 TJ-11) 그리고 니켈(액세서리 2개 제품: TJ-2과 TJ-11)에서 연령에 관계없이 위해지수가 1보다 큰 값을 보여 유해영향의 발생이 예측되었다.

경구에 의한 전체대상자 결과 구리(크레파스 1개 제품: SCr-7)에서 36개월을 제외한 연령 군에서 위해지수가 1보다 큰 값을 나타내어 유해영향의 발생이 예측되

Table 9. Comparison of total and migratable concentrations of Ba, Cd, Cr, Cu, Pb and Ni in selected metallic toys and jewelry to Korea, China, USA, Canada, and EU regulations and results from risk characterization

| Item | Type | Korea regulations ^{43,44)} | China regulations ⁴⁸⁾ | United States regulations ^{20,45,46)} | Canada regulations ⁷⁾ | EU regulations ⁴⁾ | Risk characterization (ingestion) |
|--------|------------------------|---|----------------------------------|--|----------------------------------|--|--------------------------------------|
| TSc-20 | Paint coating products | Does not comply (migratable Pb, total Pb) | Does not comply (migratable Pb) | Does not comply (migratable Pb, total Pb) | Does not comply (migratable Pb) | Does not comply (migratable Pb) | Poses significant risk i.e. HI>1(Cr) |
| TSc-29 | | Does not comply (total Pb) | Complies | Does not comply (total Pb) | Complies | Complies | Dose not pose significant risk |
| TSc-30 | | Does not comply (total Pb) | Complies | Does not comply (total Pb) | Complies | Complies | Dose not pose significant risk |
| TSc-31 | | Does not comply (total Pb) | Complies | Does not comply (total Pb) | Complies | Complies | Dose not pose significant risk |
| TSc-32 | | Does not comply (total Pb) | Complies | Does not comply (total Pb) | Complies | Complies | Dose not pose significant risk |
| TSc-33 | | Does not comply (total Pb) | Complies | Does not comply (total Pb) | Complies | Complies | Dose not pose significant risk |
| TJ-1 | | Complies | Complies | Does not comply (total Pb) | Complies | Complies | Dose not pose significant risk |
| TJ-2 | Jewelry | Does not comply (migratable Pb, total Pb, total Cd) | Does not comply (migratable Pb) | Does not comply (migratable Pb, total Pb) | Does not comply (migratable Pb) | Does not comply (migratable Cd, migratable Pb) | Poses significant risk (Cd, Pb) |
| TJ-4 | | Complies | Complies | Does not comply (total Pb) | Complies | Complies | Dose not pose significant risk |
| TJ-6 | | Complies | Complies | Does not comply (total Pb) | Complies | Complies | Dose not pose significant risk |
| TJ-8 | | Does not comply (total Pb) | Complies | Does not comply (total Pb) | Complies | Complies | Poses significant risk (Ni) |
| TJ-10 | | Does not comply (total Pb) | Complies | Does not comply (total Pb) | Complies | Complies | Dose not pose significant risk |
| TJ-11 | | Does not comply (migratable Pb, total Pb, total Cd) | Does not comply (migratable Pb) | Does not comply (migratable Pb, total Pb) | Does not comply (migratable Pb) | Does not comply (migratable Pb) | Poses significant risk (Pb) |
| TJ-13 | | Complies | Complies | Does not comply (total Pb) | Complies | Complies | Poses significant risk (Ni) |
| SB-16 | Book | Does not comply (total Cd) | Complies | Does not comply (total Pb) | Complies | Complies | Dose not pose significant risk |

었다. 그 외 다른 중금속에 대해서는 모든 제품에서 위해지수가 1보다 작아 유해영향을 나타내지 않았다.

경구에 의한 비식이적 대상자 결과 카드뮴(점토완구 1개제품: TC-1), 구리(점토완구 2개 제품: TC-3과 TC-9 그리고 크레파스 1개 제품: SCr-7)에서 36개월을 제외한 연령 군에서 위해지수가 1보다 큰 값을 나타내어 유해영향의 발생이 예측되었다. 상대적으로 다른 어린이 제품에 비해 점토완구 제품에서 경구를 통한 비식이적 대상자에 대한 유해영향 발생이 예측되어 향후 점토완구 제품의 지속적인 제품관리와 실태조사에 대한 연구가 필요하다고 판단된다.

연령 별 위해지수를 비교한 결과 거의 모든 제품군에서 6~9개월 > 12개월 > 36개월순으로 높게 나왔다. 이는 J. Xue et al.¹³⁾의 연구에서 조사한 어린이의 특성이 반영된 결과임을 알 수 있었다. 이러한 결과는 12개월 이하 아동이 36개월 아동에 비해 완구 등을 사용하는 시간이 3.6배 더 많기 때문이다. 하지만 이 입력변수는 여러 가지 불확도를 내포하고 있기 때문에 위해지수가 과대평가 또는 과소평가될 수 있다. 따라서, 향후 이에 대한 반복적인 조사를 통해 검증 및 보완이 필요하다.

본 연구에서 수행한 어린이용품 중 중금속의 위해성 평가의 한계점은 크롬의 화학종과 그에 대한 RfD 인자의 불확실성이다. 크롬의 위해지수 산출 시 사용한 RfD 인자는 3가 크롬보다 훨씬 독성이 높은 6가 크롬에 대한 RfD 인자를 기준으로 하였다. 만약 3가크롬이 6가크롬과 공존할 경우 크롬 노출로 인한 건강 위험이 과대평가될 수 있다.³⁸⁾ 그러므로 인공위약을 모사한 염산과 인공침 추출에서 크롬 화학종 분리조사에 대한 연구가 추가적으로 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 국내에 유통되고 있는 어린이용품 내 유해 중금속 6종(바륨, 카드뮴, 크롬, 구리, 납, 니켈)의 함량과 경구 노출량을 산정하였다. 특히 어린이의 물건을 빠는 행동 특성을 최대한 반영하기 위해 직접섭취에 의한 경구 노출량 외에 빠는 행위에 의한 경구 노출량을 구하였다.

먼저 어린이용품 중 중금속 함량 분석결과 액세서리(2개)과 그림책(1개)제품 내 카드뮴 그리고 완구 중 페인트 코팅제품(6개)과 액세서리(4개)제품 내 납 농도가 국내 어린이제품 공통안전기준 농도를 초과하였다. 직접섭취에 의한 전이량 농도는 액세서리(1개) 제품 내 카드

뮴 그리고 완구 중 페인트 코팅제품(1개)과 액세서리(2개) 제품 내 납 농도가 국내 어린이 제품 공통안전 기준 농도를 초과하였다. 빠는 행위에 의한 전이량 값은 대부분 점토완구에서 카드뮴, 크롬, 구리, 그리고 납의 농도가 가장 높았으며, 이 결과는 비식이적 대상자가 점토완구와 크레파스에 노출될 경우 카드뮴과 구리의 일일 노출허용량을 초과할 가능성을 보여주었다. 특히 점토완구와 크레파스의 경우 다른 제품에 비해 상대적으로 낮은 함량과 직접섭취에 의한 전이량 값을 보여주어 빠는 행위에 대한 전이량 연구에 대한 필요성을 보여주었다.

중금속 별 직접섭취에 의한 위해도를 평가한 결과 액세서리에서 카드뮴, 납, 그리고 니켈에 대한 유해영향 가능성과 완구 중 페인트 코팅 제품에서 크롬에 대한 유해영향 가능성을 보여주었다. 경구에 의한 위해도를 평가한 결과 크레파스에서 구리에 대한 유해영향 가능성을 보여주었고 비식이적 대상자의 경우 경구에 의한 위해도를 평가한 결과 점토완구에서 카드뮴과 구리에 대한 유해영향 가능성과 크레파스에서 구리에 대한 유해영향 가능성을 보여주었다.

어린이용품 내 6종 중금속의 함량 그리고 직접섭취에 의한 전이량과 위해지수를 국내외 규제기준과 비교한 결과(Table 9) 완구 중 페인트 코팅제품, 액세서리, 그리고 그림책에서 검출 수준이 초과하였으며, 이러한 제품의 절반이 원산지 미표시, 인증표시 미제품 등 미허가 제품으로서 이에 대한 관리가 필요할 것으로 판단된다.

위해성평가의 신뢰성을 높이기 위해서는 어린이용품에 대한 지속적인 실태조사가 필요하며 본 연구에 사용된 노출인자(접촉시간, 접촉빈도 등)의 불확실성에 대한 추가적인 연구와 통계검정 및 보완이 필요할 것으로 보인다. 본 연구는 어린이용품 내 중금속에 대한 잠재적 위해성 평가를 통해 어린이 건강예방의 기초자료로 사용할 수 있을 것으로 기대한다.

참고문헌

1. 산업통상자원부, 유해성분 과도하게 검출된 어린이 공산품 리콜명령, 2014.
2. M. E. Becker and R. I. Massey, Toxic Chemicals in Toys and Children's Products : Limitation of Current Responses and Recommendations for Government and Industry, *Environmental Science Technology*, 2010, 44(21).
3. 환경부, 법률 제 13893호, 환경보건법, 2016.
4. EU, Directive 2009/48/EC, 2013.

5. EU, European Committee for standardization safety of toys, **2005**.
6. U.S CPSC, 16 CFR 1303, Ban of lead-containing paint and certain consumer products bearing lead-containing paint, **2015**.
7. ASTM, F 963-11, Standard Consumer safety specification for toy safety, **2011**.
8. 환경부, 3,009개 어린이용품 조사 121개 기준치 초과, **2015**.
9. J. D. Weidenhamer, J. Miller, D. Guinn, and J. Pearson, Bioavailability of cadmium in inexpensive jewelry, *Environmental Health Perspectives*, **2011**, 119(7).
10. M. Guney and G. Zagury, Contamination by ten harmful elements in toys and children's jewelry bought on the North American market, *Environmental Science Technology*, **2013a**, 47, 5921-5930.
11. M. Guney and G. Zagury, Bioaccessibility of As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Sb in toys and low-cost jewelry, *Environmental Science Technology*, **2013b**, 47, 5921-5930.
12. M. Firestone, J. Moya, E. Cohen Hubal, V. Zartarian and J. Xue, Identifying childhood age groups for exposure assessments and monitoring, *Risk Analysis*, **2007**, 27, 701-714.
13. J. Xue, V. Zartarian, J. Moya, N. Freeman, P. Beamer, K. Black, N. Tulve and S. Shalat, A meta-analysis of children's hand-to-mouth frequency data for estimating non-dietary ingestion exposure, *Risk Analysis*, **2007**, 27(2), 411-420.
14. N. S. Tulve, J. C. Suggs, T. McCurdy, E. A. C. Hubal and J. Moya, Frequency of mouthing behavior in young children, *Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, **2002**, 12, 259-264.
15. E. A. C. Hubal, L. S. Seldon, J. M. Burke, T. R. McCurdy, M. R. Berry and M. L. Rigas, Children's exposure assessment : a review of factors influencing children's exposure and the data available to characterize and assess that exposure, *Environmental Health Perspectives*, **2000**, 108(6), 475-486.
16. L. R. Glodman, Children-unique and vulnerable. Environmental risks facing children and recommendations for response, *Environmental Health Perspectives*, **1995**, 103, 13-18.
17. C. F. Bearer, How are children different from adults. *Environmental Health Perspectives*, **1995**, 103, 7-12.
18. CDC, <https://www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/mm5323a.htm>, January 2017.
19. J. L. Van Arsdale, R. D. Leiker, M. Kohn, T. A. Merritt and B. Z. Horowitz, Lead poisoning from ingestion of a toy necklace, *American medical association*, **2004**, 53, 509-511.
20. CDC, <https://www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/mm5512a4.htm>, January 2017.
21. 안전보건공단, 중금속의 종류와 위해성, **2012**.
22. Braun, J. M, Sheela, S. and Russ, H., Phthalate exposure and children's health, *Current Opinion Pediatrics*, **2013**, 25(2), 247-254.
23. 소비자상담센터, www.1372.go.kr, January 2017.
24. 식품의약품안전평가원, 카드뮴 위해평가, **2016**.
25. 식품의약품안전평가원, www.nifds.go.kr, January 2017.
26. 환경부, www.webbook.me.go.kr, January 2017.
27. ATSDR, Toxicological profiles for nickel, US Dept of Public Health and Human Services, *Public Health Service*, **2005**.
28. V. Engelen, M. V. D.Z. Park, P. J. C. M. Janssen, A. G. Oomen, E. F. A. Brandon and K. Bouma, Chemicals in toys-a general methodology for assessment of chemical safety of toys with a focus on elements-RIVM/SIR Revised Advisory Report 0010278A02, **2006**.
29. ATSDR, Toxicological profiles for lead, *Public Health Service*, **1996**, 205-208.
30. D. Beyersmann, Effects of carcinogenic metals on gene expression, *Toxicology Letters*, **2002**, 127(13), 63-68.
31. S. J. Rothenberg, Changes in serial blood lead levels during pregnancy, *Environmental Health Perspectives*, **1994**, 102(10), 876-880.
32. 국립환경과학원, 예규 제611호, 어린이용품 함유 중금속 및 유기용제류 노출평가 시험방법 적용 및 운영지침 **2013**.
33. 환경부, 환경유해인자 공정시험방법, **2014**.
34. RIVM, report 613320 002, Phthalate release from soft PVC baby toys, **1998**.
35. Joint Research Centre, European Commission, Validation of methodologies for the release of diisononylphthalate(DINP) in saliva stimulant from toys, **2001**.
36. 국립환경과학원, 어린이노출계수 핸드북, **2016**.
37. 국립환경과학원, 한국형 어린이 노출계수 개발연구, **2015**.
38. X. Y. Cui, S. W. Li, S. J. Ahang, Y. Y. Fan and Q. M. Lena, Toxic metals in children's toys and jewelry: Coupling bioaccessibility with risk assessment, *Environmental Pollution*, **2015**, 200, 77-84.
39. ATSDR, Toxicological Profile for Selenium Clifton Road, NE, **2003**.
40. ATSDR, Toxicological Profile for Cobalt Clifton Road, NE, **2004**.
41. ATSDR, Toxicological Profile for Zinc Clifton Road, NE, **2005**.
42. E. F. A. Brandon, A. G. Oomen, C. J. M. Rempelberg, C. H. M. Versantvoort, Van Engelen and A. J. M. Sips,

- Consumer product in vitro digestion model: bioaccessibility of contaminants and its application in risk assessment, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **2006**, 44, 161-171.
43. US EPA, Toxicological Review of Barium and Compounds, **2005**.
 44. ATSDR, Minimal Risk Levels, **2013**.
 45. 산업통상자원부, 법률 제13859호, 어린이제품 안전 특별법, **2016**.
 46. 산업통상자원부, 산업통상자원부고시 제2015-110호, 어린이제품 공통안전기준, **2015**
 47. M. Guney and G. J. Zagury, Children's exposure to harmful elements in toys and low-cost jewelry: Characterizing risks and developing a comprehensive approach, *Hazardous Materials*, **2014**, 271, 321-330.
 48. Health Canada, Industry guide to health Canada' safety requirements for children's toys and related products, **2012**.
 49. Health Canada, Industry guide to Children's Jewelry, **2013**.
 50. Australian/New Zealand, AS/NZ ISO 8124 Safety of toys, **2012**.
 51. China, GB 6675, Toy Safety Standard, **2014**.
 52. EU, Directive 2002/95/EC, **2003**.