

어린이 용품 중 프탈레이트류 함유량 및 전이량 분석방법 고찰

강영렬* · 신선경¹ · 박진수 · 김우일 · 전진원 · 허화진 · 구소현

국립환경과학원 화학물질연구과, ¹자원순환연구과
(2010. 2. 9. 접수, 2010. 6. 8. 승인)

Analytical method of phthalates in children's products

Young Yeul Kang*, Sun Kyoung Shin¹, Jin Soo Park, Woo-il Kim,
Jin Won Chun, Hwa Jin Heo and So-Hyun Koo

National Institute of Environmental Research, Environmental Health Research Department

¹Environmental Resources Research Department, Resource Recirculation Research Division

(Received February 9, 2010; Accepted June 8, 2010)

요 약: 프탈레이트 가소제는 환경보건법의 환경유해인자로서 인체발암물질로 분류되어 있지는 않으나 경구, 경피, 흡입 등의 경로로 체내에 흡수되어 종양발생, 변이원성, 생식독성을 나타내는 물질로 알려져 있어, 일부 국가에서는 어린이 용품 중 사용을 금지하는 물질이다. 따라서 본 연구에서는 어린이 제품에 함유된 프탈레이트류 8종에 대한 함유량 및 전이량 분석방법을 정립하고자 국내 및 미국, 일본, 유럽연합 등 국외 어린이용품에 관련된 인체 전이율 분석방법을 파악하고, 기존 연구에서 제시된 시험방법을 비교, 검토하였으며, 이를 토대로 표준화된 시험방법을 제안하였다. 또한 어린이용품에 함유된 프탈레이트의 최종 노출량을 산정하기 위해 제안된 시험방법에 따라 함유량과 전이량을 분석하고 그 상관관계를 파악하였으나 상관성이 없는 것으로 조사되었다.

Abstract: Phthalate plasticizer is not human carcinogens which has been classified as environmentally hazardous substance. Phthalates are absorbed into the body and cause tumors and ecological mutation to human potentially as reproductive toxic substances. For this reason, in some countries the use of phthalates in products for children has been banned. In this study, we proposed the analytical method of phthalate content and migration rate for children's product which was compared and reviewed to the analytical method of various countries, United States, Japan, European Union. The children's product on the proposed analytical method was analysed to consider of the correlation between the phthalate content and migration rate, but there was no correlation both of them.

Key words: phthalate, content, migration rate, mouthing, GC/MS

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7181 Fax : +82-(0)32-562-7330

E-mail : kangyr@korea.kr

1. 서 론

유럽연합은 0~14세까지의 어린이들이 가지고 놀 수 있는 모든 제품에 대한 안전 요구사항을 규정하고 있고, 완구류 중 프탈레이트 가소제의 사용지침은 별도로 제정하여 어린이용품용품을 관리하고 있으며,^{1,2} 미국의 경우에도 완구 안전성 시험 규격 및 규제 기준을 운영하고 있다.³ 최근 국내에서는 어린이용품에 함유된 벤젠, 포름알데히드, 프탈레이트, 납 등 유해물질 검출 사례가 빈번히 보도되고 있어 사회적 이슈가 됨에 따라, 어린이 건강보호를 위해 환경보건법을 제정하여 '09년 3월부터 시행하고 있다.⁴ 이와 같이 어린이용품에 함유된 프탈레이트로부터 어린이 건강을 보호하고자 어린이 용품에 함유된 프탈레이트 노출실태조사를 통한 과학적인 위해성 평가를 실시하고 효율적인 관리방안을 제시하기 위해, 제품에 함유된 프탈레이트를 분석하는 시험방법을 마련하는 것이 필요하다.

어린이 용품에 함유된 프탈레이트류의 분석은 제품 자체에 함유되어 있는 함량분석과 경구·경피·흡입 등의 과정을 통해 인체에 전이되는 양을 분석하는 전이량 분석으로 구분 할 수 있다. 함유량 분석방법의 경우 국내 표준 규격(KS, Korea standard)을 비롯하여 미국, 유럽연합 등 대부분의 국가에서는 속슬렛 등의 추출장치를 이용하여 6~16 시간 동안 고-액 추출 후 회석하여 분석하는 방법을 채택하고 있으며,⁵⁻⁸ 일본, 캐나다 등의 일부 국가는 용매를 첨가하여 진탕추출하거나,^{9,12} 초음파 추출을 하여 분석하는 방법을 사용하기도 한다.¹³ 전이량 분석법은 경구노출의 한 경로인 빠는 과정에 의한 섭취를 검토하였고, 유럽의 JRC (EU Joint research centre) 및 RIVM (National institute for public health and the environment)이 인공침을 이용하여 플라스틱 제품으로부터 프탈레이트를 용출하고 이를 다시 유기용매로 액-액 추출하여 분석하는 방법을 제시하고 있다.^{12,14} 그 외 미국의 CPSC(U.S. Consumer product safety commission)는 인공침을 넣고 진탕 추출하여 분석하는 방법을 제시하고 있으며,⁷ 본 연구의 선행연구에서는 유럽의 방법을 이용하여 분석하였다.¹⁵

따라서 본 연구에서는 국내외 분석방법을 검토하여 어린이 용품에 함유된 프탈레이트의 함유량을 분석하고, 프탈레이트가 검출된 제품에 대해 전이량을 분석할 수 있는 표준화된 분석 방법을 정립하고자 하였다. 분석대상 프탈레이트류는 환경부 고시 2009-116에 제시되어 있는 어린이 용품에 함유될 가능성이 있는 유

해물질 135종 중 우선순위에 있는 물질인 DBP, DNOP, DEHP, DINP, DIDP, BBP 6종과 모니터링 항목으로 DEHA, DEP 2종으로 선정하였으며 정립된 분석방법으로 어린이 용품을 분석하여 결과를 제시하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 기구

분석에 사용된 표준물질은 Accustandard에 요청하여 프탈레이트 8종이 혼합된 표준물질을 제조하여 구입하였으며, 내부표준물질은 CIL (Cambridge Isotope Laboratories)에서 시판되는 floranthene-d₁₀을 구입하였다. 실험에 사용될 수 있는 플라스틱 용기는 프탈레이트가 검출될 우려가 있으므로 모두 유리제품으로 교체하였으며, 부득이하게 사용되는 경우 테프론 제품으로 교체하여 검출여부를 미리 확인한 후 사용하였다. 실험에 사용된 유리 기구는 200 °C 전기로에서 1 시간 이상 가열하였으며, 사용하기 전 아세트, 헥산 순으로 깨끗이 세척하였다. 추출에 사용된 노말헥산과 사이클로헥산은 J.T Baker에서 시판되는 HPLC 급의 용매를 구입하였으며 미리 프탈레이트 검출여부를 확인하여 사용하였다.

2.2. 어린이 용품 시료의 준비

함유량 분석에 사용된 어린이 용품 시료는 플라스틱 완구, 인형 등을 선정하여 휘어지는 정도에 따라 경질과 연질로 분리하여 취하였으며 추출이 용이하도록 1 mm 이하로 분쇄하여 사용하였다. 전이량 분석에 사용된 시료는 두께 1~2 mm, 표면적 10 cm²이 되도록 잘라 사용하였다. 준비된 시료는 실험실에서 오염되지 않도록 구분하여 보관하였다.

2.1. 프탈레이트 함유량 및 전이량 분석

함유량 분석은 시료 1 g당 노말헥산 100 mL를 넣고 6 시간 동안 속슬렛 추출을 하여 최종 50~250 mL로 농축 또는 회석하여 GC/MSD 분석을 하였다. 기기 분석 전 내부표준물질을 100 ng 첨가하였으며 검량선 범위는 0.1 ppm~20 ppm 이었다. 전이량 분석은 인공침 추출과 액-액 추출의 두 단계로 전처리하였으며, 먼저 표면적이 10 cm²이 되는 시편을 인공침 50 mL와 함께 250 mL 유리병에 넣고 와류진탕추출기(Head over heal rotator)를 이용하여 37 °C, 60±5 rpm, 30±1 분의 조건으로 2회 인공침 추출을 하였다. 추출이 끝

Table 1. GC/MSD condition for analytical determination of phthalate

Type	Condition
Inlet	300 °C, splitless, 1 µL
Column	DB-5ms (30 m×0.25 mm×250 µm)
GC Oven	100 (15 °C/min)→200 (5 °C/min) → 270 °C(15 min hold)
Carrier gas	He, 1 mL/min
Source temp.	250 °C
Transfer line temp.	280 °C
MSD Ionization voltage	70 eV
Scanning range	50~500 m/z
Monitoring method	selected ion monitoring (SIM)

Table 2. Molecular ions and retention time of phthalate

Compound	Retention time(min)	M1(m/z)	M2(m/z)
Fluoranthene-d ₁₀ (IS)	12.705	212	213
DEP	7.724	149	177
DBP	11.301	149	223
BBP	16.422	149	206
DEHA	16.992	129	147
DEHP	19.129	149	167
DNOP	21.709	149	279
DINP	21~24	293	149
DIDP	22~26	307	149

난 인공침을 합하여 내부표준물질을 10 µg을 첨가하고 추출용매를 20 mL 첨가하여 2회 액-액 추출을 하였다. 추출이 끝난 용액은 50 mL 부피 플라스크에 모아 액량을 맞춘 뒤 무수황산나트륨을 1~2 g 첨가하여 수분을 제거한 후 20 mL를 취하여 4 mL 까지 농축한 뒤 GC/MSD로 분석하였다. 분석에 사용된 GC/MSD는 Varian 3800 GC/1200 MSD이며, 분석조건을 Table 1에 제시하였고, 프탈레이트 표준물질 크로마토그램과 검출시간에 따른 분석물질의 모니터링 분자량을 Table 2에 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 프탈레이트 함유량 분석방법 정립

3.1.1. 전처리 방법

본 연구에서는 합성수지 중의 프탈레이트계 가소제 검출방법, ‘KS M 1991(2008)’을 준용하고자 속슬렛 추출방법을 이용한 프탈레이트 함유량 시험방법을 채택하여 검토하였다. 먼저 속슬렛 추출 시 충분히 환류

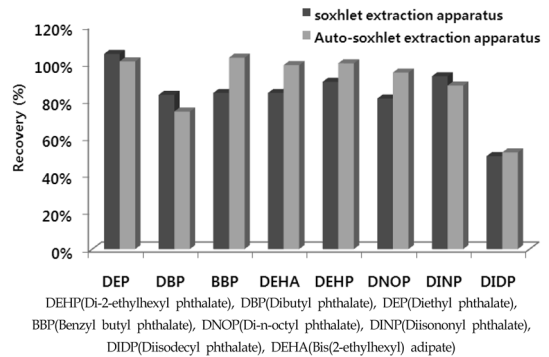


Fig. 1. Recoveries of phthalate according to extraction apparatus types(n=5).

될 수 있도록 노말헥산 80 mL에서 100 mL로 용매량을 늘리고 표준물질을 10~50 µg 첨가한 후 6시간 동안 추출하고 회수율을 확인하였다. 그 결과 DIDP를 제외한 모든 프탈레이트류의 회수율이 83~105%로 70%이상의 좋은 결과를 보였다. 50%의 회수율을 나타낸 DIDP는 DINP와 같이 피크의 머무름 시간이 4~6분에 걸쳐 다중피크로 검출되는 물질이며, 회수가 잘 되지 않는 부분은 추후 연구가 필요할 것으로 판단된다.

속슬렛 추출을 좀 더 간소화하기 위해 자동 추출장치(Soxtherm 416, Gerhardt, Germany) 사용 여부를 확인해 보았다. 속슬렛 추출기와 동등한 성능을 나타내기 위해 동일한 헥산량으로 4.5~5.5 bar, 180 °C에서 2시간 추출하였다. 이 조건에 따라 프탈레이트 표준용액을 첨가하여 회수율을 확인하였으며 두 추출장치의 회수율 결과를 Fig. 1에 비교하여 나타내었다. 자동 추출장치의 회수율은 52~101%으로 속슬렛 추출장치와 비슷한 성능을 보이는 것으로 판단되었으며, 동일한 성능을 나타내는 조건에 한하여 두 장치를 함께 사용할 수 있을 것으로 판단된다. Table 3에는 두 추출장치로 어린이 완구류를 분석한 결과를 나타내었다. 어린이 용품의 프탈레이트 함유 기준은 0.1%이며 두 시료의 결과는 기준에 의해 판단하기에 동일한 결과를 나타내는 것으로 판단된다.

Table 3. Phthalate contents of plastic toys

		Soxhlet extraction apparatus	Auto-soxhlet extraction apparatus
Toy 1	DEHP	0.54%	0.65%
	DINP	0.01%	0.02%
Toy 2	DINP	0.10%	0.07%

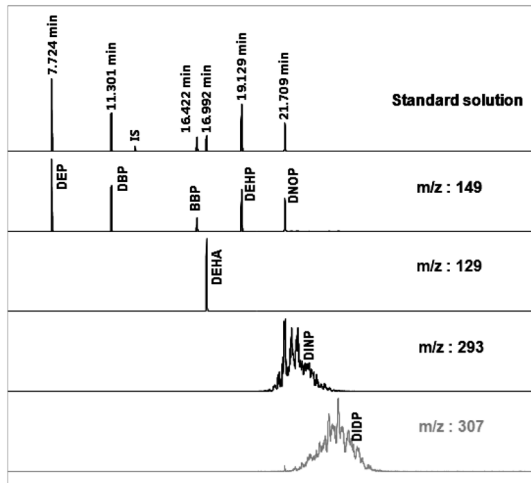


Fig. 2. GC/MSD selected ion chromatogram of phthalate standard solution.

3.1.2. 기기분석 및 방법검출한계

프탈레이트류의 기기분석방법은 국내, 미국, 유럽 등 대부분 기체크로마토그래피/질량분석기(GC/MSD)로 조사되었으며, 유럽의 JRC에서는 다중피크로 검출되는 DINP와 DIDP의 정량을 용이하게 하기 위해 GC/MS로 정성을 한 후고성능액체크로마토그래피(HPLC)를 이용하여 정량하는 방법을 채택하고 있다. 본 연구에서는 프탈레이트류의 동시분석을 위해 KS에서 제시하고 있는 GC/MSD 방법을 준용하되, 기기분석 시 내부표준물질을 100 ng 첨가하여 내부표준법으로 정량하였다. Fig. 2에는 프탈레이트 혼합 표준물질의 크로마토그램을 나타내었다.

본 연구에서는 표준물질을 첨가하여 시료와 동일한 분석방법으로 7회 반복 실험하여 방법검출한계값을 산출하는 US EPA 방법을 사용하였으며 프탈레이트 함유량 분석방법의 방법검출한계는 0.82~13.10 mg/kg 이었다.

다음 Fig. 3에는 위에서 정립한 어린이용품 중 프탈레이트 함유량 분석방법의 흐름도를 작성하였다.

3.2. 프탈레이트 전이량 시험방법(빠는 과정을 통한 전이) 정립

3.2.1. 전처리 방법

본 연구에서는 유럽의 JRC 및 RIVM의 분석방법을 벤치 마킹하여 전이량 시험방법을 정립하였다. 와류진탕기(head over heel rotater)를 사용하여 인공침 추출을 하였고, JRC에서 제시하는 칼륨, 마그네슘과 나트

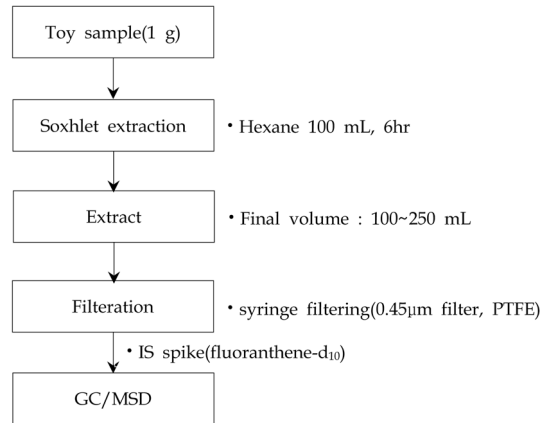


Fig. 3. Flowchart of analytical method for phthalate contents in plastic toys.

Table 4. Composition of saliva simulant used in migration

Compound	mmol/L	mg/L
MgCl ₂	0.82	166.7
CaCl ₂	1.0	147.0
K ₂ HPO ₄	3.3	753.1
K ₂ CO ₃	3.8	525.2
NaCl	5.6	327.3
KCl	10.0	745.5

륨을 포함한 7종의 무기물질이 포함된 인공침을 조제하여 사용하였다. Table 4에는 추출에 사용된 인공침의 조성을 나타내었다.

먼저 액-액 추출의 효율을 확인하기 위해 유럽연합의 시험법에서 제시한 사이클로헥산과 본 연구에서 정립된 함유량 시험법과 동일한 노말헥산으로 각각 액-액 추출을 하였다. 따라서 250 mL 유리병에 인공침 용액 50 mL를 넣은 뒤 표준물질을 10~50 µg 첨가하고 와류진탕기를 이용하여 37 °C, 60 rpm으로 30분간 2회 용출하였다. 추출이 끝난 인공침 용액을 합하여 내부표준물질을 10 µg 첨가하여 사이클로 헥산 및 노말헥산을 각각 20 mL 넣고 액-액 추출을 2회 하였고, 최종 용액을 농축하여 GC/MSD로 분석하여 전이량을 산정하였다. 두 추출의 용매에 대한 효율을 검토한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 사이클로 헥산의 경우 8종의 프탈레이트의 회수율이 46~99% 였고, 노말헥산은 50~112% 였으며 이는 두 용매가 비슷한 수준으로 나타남을 확인할 수 있었으며 최종적으로 인공침 용출액 중 프탈레이트를 노말헥산을 이용하여 추출하는 방법을 채택하였다.

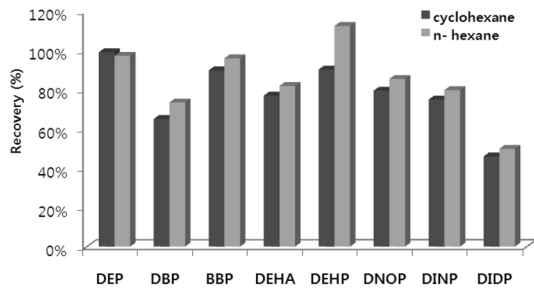


Fig. 4. Efficiency of liquid/liquid extraction according to solvent(n=3).

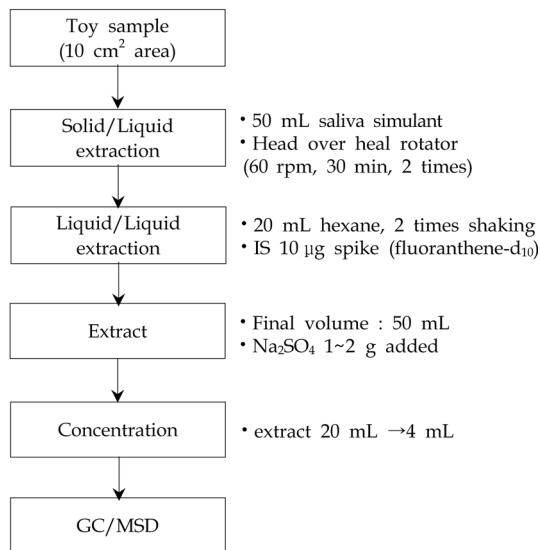


Fig. 5. Flowchart of analytical method for phthalate migration rate(mouthing) in plastic toys.

3.2.2. 기기분석 및 방법검출한계

기기분석 조건은 어린이 제품 중 프탈레이트 함유량 분석방법과 동일하게 적용하여 분석하였다. 방법 검출한계값은 EPA 방법검출한계 산출방법을 이용하여 추출용액 50 mL에 대한 값으로 산정하였으며 0.013~0.142 µg/mL 값을 나타내었다.

Fig. 5에는 최종으로 정립된 어린이 용품 중 프탈레이트 전이량 분석방법 흐름도를 나타내었다.

3.3. 어린이 용품 중 프탈레이트의 함유량과 전이량 분석결과

위에서 정립한 분석방법을 통해 플라스틱 완구의 함유량을 분석하고 프탈레이트가 검출된 시료에 대해 전이량을 분석하였다. 그 결과 30개 내외의 시료에서 프탈레이트가 검출되었고 함유량 농도 분포는 0.03%

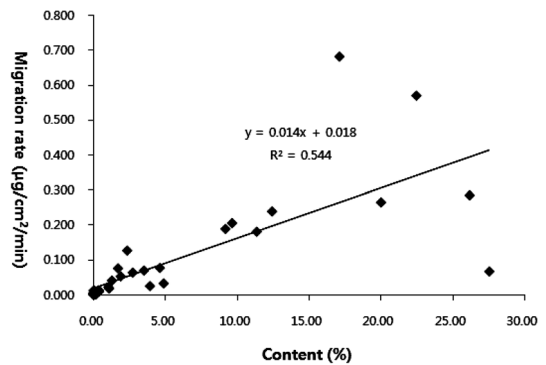


Fig. 6. Phthalate migration rate of plastic toys.

~27.5%를 나타내었으며, 이에 따른 전이량은 불검출 ~0.681 µg/cm²/min로 검출되었다. 이와 같이 검출된 프탈레이트 함유량과 전이량 간의 상관관계를 확인하고자 Fig. 6에 그래프로 나타내었다. Fig. 6에서와 같이 프탈레이트 함유량이 10%이하인 시료에서는 전이량과의 상관성이 나타나 보이나, 함유량이 10%이상으로 고농도로 검출된 시료는 전이량과 상관성을 나타내지 않는 것으로 관찰되었다. 따라서 전체적인 상관관계를 판단하기에는 분석대상 시료의 수가 충분치 않은 것으로 판단되며, 향후 추가적인 조사가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 어린이 제품에 함유된 환경유해인자의 노출실태 파악을 위하여 어린이 제품 중 프탈레이트 8종에 대한 함유량 및 전이량 분석방법을 마련하였다.

1. 프탈레이트 함유량 분석방법은 합성수지 중의 프탈레이트계 가소제 검출방법(KS M 1991)을 토대로 분석방법을 정립하였다. 기존 분석방법 중 추출시간 단축을 위해 자동속슬렛추출기를 이용한 추출방법을 비교하였고, 내부표준물질(Fluoranthene-d10)을 이용한 정량방법을 제안하였으며, 제품에 대한 프탈레이트류의 함유량 분석을 실시하여 제안된 분석방법의 적용성을 확인하였다.

2. 프탈레이트 전이량 분석방법은 유럽의 JRC 및 RIVM의 분석방법을 토대로 하여 빠른 과정을 통한 전이량 분석방법을 작성하였고, 이는 와류진탕기(Head over heal rotator)를 이용하여 프탈레이트를 인공침으로 용출하고, 이를 다시 노말헥산으로 재추출하여 GC/MSD로 정량하는 방법을 정립하였다.

3. 어린이 용품 중 일정농도 이상의 프탈레이트가 검출된 제품을 제안된 분석방법으로 전이량을 분석을 하여 함유량과 전이량 사이의 상관성을 파악하고자 하였으나 뚜렷한 상관성이 없는 것으로 조사되었다. 이는 조사 대상 시료의 개수가 30개 미만으로 상관성을 확인하기에 부족한 양이라 판단되며 향후 추가적인 조사가 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. <http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/toys/documents/directives/>, EU, Toys Safety Directive 88/368/EEC, 1988.
2. http://europa.eu/legislation_summaries/consumers/consumer_safety/l32033_en.htm, EU, Directive 2005/84/EEC, 2005.
3. 'Standard Consumer Safety Specification for Toy Safety, ASTM F 963', ASTM International, United states, 2003.
4. 환경보건법 제 24조.
5. '합성수지 중의 프탈레이트계 가소제 검출방법, KS M 1991', 지식경제부 기술표준원, 한국, 2008.
6. 'Recommended Practice for Extraction and Determination of Plasticizer Mixtures from Vinyl Chloride Plastics, ASTM D 3421-75', ASTM International, United states, 1987.
7. Shin-Bong Chen, 'The Risk of Chronic Toxicity Associated with Exposure to Diisononyl Phthalate (DINP) in Children's Products. [Appendix A] Migration of DINP from PVC Children's Products', US Consumer Product Safety Commission (CPSC), United states, 1998.
8. 'Child use and care articles-Cutlery and feeding utensils-Safety requirements and tests, EN 14372', European standard, EU, 2004.
9. 'Product safety reference maunal', Part B : Test methods section, Method C-34, Determination of phthalates in polyvinyl chloride consumer products', Book 5, 1-16, Health Canada, Canada, 2006.
10. 'Toy Safety Standard, ST 2002', The Japan Toy Association, Japan, 2002.
11. 'Test method : CPSC-CH-1001-09.1, Standard operating procedure for determination of phthalates', US Consumer Product Safety Commission, United states, 2009.
12. 'Standard Operation Procedure for the Determination of Release of Di-Isononylphthalate(DINP) in Saliva Simulant from Toys and Childcare Articles using a Head Over Heels Dynamic Agitation Device, EUR 19899 EN', EU Joint Research Centre(JRC), EU, 2001.
13. 'Test of Toys for Presence of Chemical Compounds', Danish Teknological Institute(DTI), Denmark, 2004.
14. AG Oomen, CHM Versantvoort, MR Duits, E van de Kamp, K van Twillert, 'RIVM report 320102003/2004, Application of in vitro digestion models to assess release of lead and phthalate from toy matrices and azo dyes from textile', National Institute for Public Health and the Environment(RIVM), Netherland, 2004.
15. 이동진, 황종연, 노회정, 최훈근, 최현진, 박종일, 오소린, 허화진, 김학주, 성장호, 이상희, 정다위, 김종성, 김만영, 김예신, 이용주, 조훈식, '유해물질 함유 어린이용품의 위해성 평가기법 정립과 관리방안 수립(I)', 국립환경과학원, 한국, 2007.