

휴대용 XRF를 이용한 서울시 학교 내 어린이용품 중 일부 유해물질 함량 조사

김규상[†]·박현경·최길용·임완령·신규진*

서울특별시 서울의료원 의학연구소 환경건강연구실

*서울특별시 보건환경연구원

Measurement of Hazardous Substances in Children's Goods at Schools in Seoul

KyooSang Kim[†], Hyunkyung Park, Gilyoung Choi, Wanryong Lim, and Kyoojin Shin*

Department of Environmental Health Research, Seoul Medical Center, Seoul, Korea

*Research Institute of Public Health and Environment, Seoul, Korea

ABSTRACT

Objectives: Excluding in their homes, children spend most of their time at an elementary school, daycare center, and/or kindergarten. For educational or recreational purposes, they make use of many children's goods at these places. Some children's goods contain phthalates and heavy metals with polyvinyl chloride (PVC), so due to their physiological and behavioral characteristics children are exposed to high concentrations of phthalates and heavy metals. This study aims to measure PVC and heavy metals, which are harmful substances in children's goods which can have an effect on children's health.

Methods: Six samples of children's goods were selected through cases of detected harmful substances and the results of previous research, including assembly blocks, model toys, household toys, bags, indoor play equipment, and floor mats. The selected items were measured using X-Ray Fluorescence (XRF), and the presence and content of environmentally harmful substances such as PVC or heavy metals in the materials of children's goods were examined.

Results: The highest detection rate for PVC was observed in floor mats, and bags and indoor play equipment were higher than other goods in this regard. The highest detection rate for heavy metals was found in bags, followed by indoor play equipment, assembly blocks, household toys, model toys and floor mats. Except for bags containing heavy metals, five goods showed the highest level of Pb compared to other heavy metals. Floor mats contained the highest level of Pb, Cr, and Cu among all goods.

Conclusion: Many children's goods contain PVC and heavy metals, and high levels of heavy metals have been detected in some goods. It is necessary to manage children's goods to support their health.

Key words: Polyvinyl chloride (PVC), heavy metals, X-Ray Fluorescence (XRF), children, children's goods

I. 서 론

프탈레이트(phthalates)는 PVC(polyvinyl chloride)

플라스틱 가소제로 사용되며, 소비자제품을 직접적으로 만지거나 사용함으로써 노출되거나 간접적으로

는 다른 용품에 프탈레이트가 침출되어 음식물 섭취,

[†]Corresponding author: Department of Environmental Health Research, Seoul Medical Center, Seoul 02053, Republic of Korea, Tel: +82-2-2276-7755, Fax: +82-2-2276-7438, E-mail: kyosang@daum.net

Received: 13 January 2017, Revised: 20 April 2017, Accepted: 24 April 2017

흡입, 피부 접촉 등으로 노출되어 자궁내 발달 (intrauterine development)까지 영향을 미친다.¹⁾ 중금속은 분자량이 커서 물보다 최소 5배 비중이 큰 물질로 산업, 화장품, 농업, 의료, 기술적으로 응용하는 등 중금속의 다양한 사용 출처는 인간의 건강영향과 환경에 잠재적인 영향을 줄 것으로 염려하고 있다. 중금속 중에서도 납(lead, Pb), 크롬(chrome, Cr), 구리(copper, Cu), 카드뮴(cadmium, Cd), 비소(arsenic, As), 수은(mercury, Hg)는 공중 보건에 매우 위험한 독성을 가지고 있으며, 미국환경보호청(US Environmental Protection Agency and the International Agency for Research on Cancer, EPA)에 따르면 6가 크롬과 비소는 Class A(known human carcinogen), 카드뮴은 Class B1(probable human carcinogen), (무기)납은 Class B2(probable human carcinogen)로 발암물질 또는 발암 가능물질로 알려져 있다.²⁾

프탈레이트와 수은, 납과 같은 중금속은 내분비계 장애물질로써 그 양이 아주 미미하다 할지라도 체내의 기능에 큰 영향을 줄 수 있기 때문에 주의할 필요가 있다. 이와 같은 물질들은 환경호르몬 또는 내분비계 장애물질로 불리고, 생리불순, 요도하열, 정자수 감소, 임신부의 유산, 불임과 같은 생식계 장애를 유발할 가능성이 있는 물질이며 체내 내분비계 균형을 방해하고, 내분비 호르몬의 정상적인 작용을 깨뜨린다고 보고된 바 있다.¹²⁾

어린이용품 중 유해물질 노출 우려는 국내외 어린이용품 관련 유해물질 규제현황을 통해 알 수 있다. 미국은 소비자제품위원회(Consumer Products Safety Commission, CPSC)에서 2008년 8월 미국 의회를 통과한 ‘소비자제품 안전개선법(Consumer Products Safety Improvement Act, CPSIA)’를 공포하였고, 이 규제는 어린이용품 중 페인트나 코팅된 어린이용품의 납의 함량 기준을 90 mg/kg, 기질 중 납에 대해서는 300 mg/kg으로 하며, di-ethylhexyl phthalate(DEHP)를 포함한 di-butyl phthalate(DBP), benzyl butyl phthalate(BBP), di-isononyl phthalate(DINP), di-isodecyl phthalate(DIDP), di-n-octyl phthalate(DNOP) 등 6종의 프탈레이트에 대해서는 함량기준 0.1%를 초과하는 어린이용품의 제조, 판매, 유통을 제한하도록 하였다.³⁾ 미국은 어린이용품 규제 및 관리에 있어서 연방정부기관인 소비자제품

위원회에서 주관하여 제품 함유 유해물질에 대한 기준을 설정하고 시장 유통 제품의 기준 초과 여부를 판단하여 일차적으로 자발적 리콜 권고, 최종적으로는 강제 리콜의 단계로 시장에서 퇴출하도록 하는 사후관리 제도를 운영하고 있다.⁴⁾ 유럽연합은 Directive 91/338/EEC로 카드뮴에 대한 규제 법률을 규정하였고 주로 플라스틱에 안정제와 더불어 착색제에 함유되는 카드뮴의 함량기준을 0.01%로 제한하고 있다. 1999년부터 PVC 가소제로 사용되는 6종의 프탈레이트에 대해 3세 이상의 어린이가 입으로 빨 수 있는 어린이용 완구 및 유아용품에 한해 사용을 금지하였다.⁵⁾

국내에서는 ‘환경보건법’과 ‘유해화학물질관리법’, 그리고 ‘어린이제품 안전특별법’으로 어린이용품 내 유해물질에 대한 관리를 하고 있다. 특히 환경부고시 제2009-116호에서 어린이가 주로 사용하거나 접촉하는 장난감, 문구용품 등에 함유가 가능하여 어린이의 건강에 영향을 줄 수 있는 위해성평가 실시 등의 대상이 되는 환경유해인자로 135종을 종류를 제시하고 있다. 이는 유럽연합의 어린이용품 관련 유해인자 61종보다 많은 것으로, 이들 135종에는 크게 중금속류, 화합물, 가소제류, 유기화합물 등이 포함되어 있다.

아이들이 다니는 초등학교와 어린이집, 유치원은 아이들이 하루 중 가정을 제외하고 가장 많은 시간을 보내는 장소이다. 이러한 장소에서 아이들의 교육 또는 놀이의 목적으로 다양한 소비자제품 또는 장난감들이 사용되고 있다. 용품들 중에는 PVC가소제 첨가로 인한 프탈레이트, 중금속 등이 함유될 수 있고, 아이들의 생리학적, 행동학적 특성으로 인하여 고농도로 노출될 위험이 있다.⁶⁾

국립환경과학원에 따르면 어린이용품 중 바닥매트류에서 DEHP, DINP와 같은 프탈레이트와 바륨, 납과 같은 중금속이 검출된 바 있다.⁷⁾ 어린이는 물건을 손으로 만지고 바로 입으로 갖다 대는 행동학적 특성이 있어 어린이가 노출되는 어린이용품 중 PVC, 중금속의 양은 어른들보다 훨씬 더 많을 수 있다. 프탈레이트와 중금속은 저용량으로 어린이들에게 노출되더라도 그 잠재적인 건강영향을 무시할 수 없으므로 지속적인 관심과 연구가 필요하다.

X-Ray Fluorescence(XRF)는 유기물과 무기물에 대한 원소의 정성 및 정량분석에 사용되는 장비로

PVC와 납, 크롬, 구리, 카드뮴과 같은 중금속을 동시에 측정할 수 있는 장점을 가졌다.⁸⁾ XRF는 ICP(Inductively Coupled Plasma)나 ICP/MS(Mass Spectro-photometry)와 달리 시료의 전처리 과정이 필요 없이 비파괴 분석할 수 있어 매우 간단하게 빠른 실험결과를 얻을 수 있고 가격도 상대적으로 저렴하여 산업계에서 품질관리적 측면에서 유용하게 사용할 수 있는 장치이다.⁹⁾ 또한 국외의 ISO/IEC 62.321 RoHs Test Method(111-95-CDV)에서도 1차 스크리닝 검증방법으로 규정하고 있다.^{10,11)} XRF로 측정된 물질의 함유량은 아직 논란이 있지만, 김형진 등(2013)의 연구에서 XRF를 이용하여 어린이 야외 놀이용품의 중금속을 측정하였고,¹²⁾ Gerahart와 Posselt(2009)의 연구에서 미국내의 450여 개의 플라스틱 부품에 함유된 유해 화학물질의 광범위한 테스트에서 XRF로 분석한 사례가 있다.¹³⁾ 그 외에도 Parsons와 Mcintosh(2010)에서 XRF를 중심으로 납 등 중금속 물질을 분석한 사례도 있다.⁶⁾

아토피 등 환경성질환은 기존의 감염성 질환과는 달리 생물학적 요인 이외에도 생활습관, 실내 환경 오염 등의 환경적 요인도 질환 발생에 관여한다. 초등학교와 어린이집, 유치원은 어린이들이 하루 중 가정을 제외하고 가장 많은 시간을 보내는 장소이기 때문에 학교와 보육시설의 활동공간에 대한 환경조사가 필요하다. 하지만 국내에서는 아직 학교와 보육시설에서 사용하는 용품을 대상으로 환경유해물질의 농도 또는 포함여부 등을 조사한 사례가 적다. 따라서 이 연구에서는 서울시 초등학교, 어린이집, 유치원을 직접 방문하여 어린이들에게 영향을 줄 수 있는 어린이용품의 PVC와 중금속을 XRF로 측정하여 농도를 확인하고, 사용하는 어린이용품의 재질을 파악하는 것이다.

II. 재료 및 방법

1. 연구 조사대상 어린이용품 선정

조사대상 어린이용품은 '환경유해인자의 위해성평가를 위한 절차와 방법 등에 관한 지침(환경부에규제415호 별표13)'의 '어린이용품 분류 기준'을 토대로 선정하였다. 그 중 환경부의 '어린이용품 환경유해인자 사용제한 등에 관한 규정(환경보건법 제24조 제3항)'에서 명시된 환경유해인자 대상물질별 함유

가능 어린이용품 등을 고려하였고, Table 1과 같이 국립환경과학원과 한국소비자보호원에서 어린이용품 관련 유해물질 검출 사례를 정리하였다. 이를 고려하여 연구 조사대상 어린이용품의 제품군은 조립블럭류, 모형장난감, 소꿉놀이 완구류, 가방류, 실내용 놀이기구, 바닥매트의 6개 제품군으로 선정하였으며, 각 제품군은 재질에 따라 플라스틱, 목재(나무), 금속, 섬유, 가죽, 고무로 구분하고, 이러한 유형으로 구분할 수 없거나 복합 구성된 경우에는 기타 재질로 구분하여 7개로 목록화하여 분류하였다.

2. 학교 현장조사 방법과 측정

학교 현장조사는 2014년도 서울시 아토피·천식안심학교 중 'PVC없는 학교 만들기 사업'에 참여를 희망한 72개 초등학교, 어린이집, 유치원(이하 학교라고 함)을 대상으로 하였다. 72개의 대상 학교에는 초등학교 12개, 어린이집 46개, 유치원 14개가 포함되었다. 학교 내 어린이용품에 대한 조사는 서울시 보건환경연구원과 협력하여 환경유해물질의 존재여부, 함유량, 재질을 파악하고 조사하였다.

대상 72개 학교 내 6개의 조사대상 제품군의 어린이용품 총 824개를 조사하였다(Table 2). 어린이용품 824개에는 조립블럭류 196개, 모형장난감 222개, 소꿉놀이 완구류 175개, 가방류 99개, 실내용 놀이기구 52개, 바닥매트 80개로 구성되었다.

학교 내 어린이용품에 대한 환경유해물질 조사는 휴대용 XRF(X-MET 7500, Oxford Instruments Industrial Analysis) 스크리닝 검증 방법으로 측정하였다. 측정은 ISO-111-95-CDV에서 규정하고 있는 방법으로 X-ray를 조사시 원자에서 2차적으로 발생하는 형광 X-ray를 이용하여 원소의 정성 및 정량 방법으로 분석 측정하였다. 이 연구의 측정 방법에 따른 각 물질은 어린이용품에서 염소(chloride, Cl) 농도가 1% 이상이면 PVC로 판단하여 PVC 함유 여부를 판단하였고, 동시에 납, 크롬, 구리, 카드뮴 등의 중금속 함유량도 확인하였다. 이 휴대용 XRF(X-MET7500) 장비의 특성과 제원을 보면, 무게: 1.8 kg 이하, 크기: 9 cm(W) × 28 cm(L) × 27 cm(H), X선관: 45 kV Rh target, 감지기 유형: Large area SDD, 원소 범위: Mg-U, 교정(calibrations): 반정량방법(FP)과 정량적 방법이며, 추적 가능한 경험 교정의 조

Table 1. Preliminary studies on children's goods and detection of harmful substances

Previous research	Product category	Product family	Target substances
Korea Consumer Agency (2010)	cosmetics	manicure	phthalates(DBP)
Korea Consumer Agency (2009)	stationery	color pencil, clip, stickers, watering bag	phthalates(DEHP), heavy metals(Cd, Pb, Cr)
Korea Consumer Agency (2008)	mats	baby play mats	phthalates(DEHP, DINP), heavy metals(Ba, Pb)
National Institute of Environmental Research (2009)	stationery school supplies	sticker book	heavy metals(Pb, Cu, Zn)
		colored paper	heavy metals(Pb, Cr, Cu, Zn)
		crayon	heavy metals(As, Sb, Cu, Zn)
	ornaments	metal ornaments	heavy metals(Cd, Ni, Cu, Zn)
National Institute of Environmental Research (2008)	toys	baby toys	phthalates(DBP, DEHA, DEHP, DINP, DIDP), heavy metals(Ba)
	cosmetics	lip care products	phthalates(DEP), heavy metals(Ba, Cr, Sb)
		baby lotion	heavy metals(Ba, Cr)
	bath goods	baby cleaning products	phthalates(DEHP)
	toys	clay toys	heavy metals(Ba)
	mats	play mat	phthalates(DEHP, DINP)
National Institute of Environmental Research (2007)	toys	plastic toy	phthalates (DEHP, DBP, DNOP, DINP)
		plastic dolls	phthalates(BBP, DEHA, DINP)
	toys and trinkets	wooden toys	heavy metals(Ba)
		wood block, children's ornaments	heavy metals(Pb)
	toys	wood block	heavy metals(Cr, Se, Zn)

Table 2. Targeted children's goods by school type

Children's goods	N	Elementary school (n=12)	Day care center (n=46)	Kindergarten (n=14)
Assembly block	196	14	140	42
Model toys	222	6	179	37
Household toys	175	3	128	44
Bags	99	30	56	13
Indoor play equipment	52	0	51	1
Floor mats	80	0	67	13

합, 샘플 온도: 최대 120°C이다.

조립블럭류, 모형장난감, 소꿉놀이 완구류 등은 크기는 10 × 10 cm를 넘지 않으며, 200 g 미만으로 제한을 두고, 실내용 놀이기구는 하단에 지면과 닿는 부위를 측정하였고, 바닥매트는 정중앙에서 측정을 하였다.

XRF 측정은 자체적으로 전원을 켤 때 자동보정이 이루어지며 스크리닝 검증의 목적을 달성하기 위해

다음과 같이 정도관리를 하였다. 일부 선행 연구와 같은 조건으로 상대편차 백분율(relative percent difference, RPD) ±10%를 벗어나지 않도록 정도관리를 실시하였다. 또한 정확도를 기하기 위해 2 종류의 Plastic-type(PVC & PE)의 SRM(Standard Reference Material)과 NIST(National Institute of Standards and Technology)로부터 구입한 5가지 색상(White : Blank 포함)의 Paint Film-type SRMs

Table 3. Material of children's goods that hazardous substance is detected N (%)

Children's goods	N		Plastic		Wood		Metal		Fiber		Leather		Rubber		Etc.	
	total	detected	total	detected	total	detected	total	detected	total	detected	total	detected	total	detected	total	detected
Assembly block	196	38	144 (73.5)	29 (76.3)	24 (12.3)	2 (5.3)	_*	-	3 (1.5)	-	-	-	2 (1.0)	1 (2.6)	23 (11.7)	6 (15.8)
Model toys	222	34	176 (79.3)	26 (76.5)	12 (5.4)	1 (2.9)	-	-	5 (2.2)	-	-	-	14 (6.3)	4 (11.8)	15 (6.8)	3 (8.8)
Household toys	175	27	151 (86.3)	20 (74.1)	16 (9.2)	1 (3.7)	2 (1.1)	1 (3.7)	-	-	-	-	-	-	6 (3.4)	5 (18.5)
Bags	99	56	3 (3.0)	2 (3.6)	-	-	-	-	32 (32.3)	14 (25.0)	16 (16.2)	10 (17.9)	1 (1.0)	1 (1.8)	47 (47.5)	29 (51.8)
Indoor play equipment	52	18	29 (55.8)	7 (38.9)	4 (7.7)	3 (16.7)	-	-	2 (3.8)	1 (5.6)	1 (1.9)	0	2 (3.8)	1 (5.6)	14 (26.9)	6 (33.3)
Floor mats	80	11	1 (1.2)	1 (9.09)	-	-	-	-	10 (12.5)	-	7 (8.8)	2 (18.2)	-	-	62 (77.5)	8 (72.7)

*: not available.

(1646a, 1944, 8704, 2709a, and 1633c)을 이용하여 표면측정모드로 전환 후 추가적인 정도관리를 수행하여 SRM의 표시농도와 분석농도를 비교하여 20%를 벗어나지 않도록 하였다. 이 연구에서도 총 72개의 학교에서 어린이용품 966개 측정용품을 중금속 함유 제품 검출(납, 크롬, 구리, 카드뮴) 함유량을 동일한 조건으로 3회 측정의 평균값으로 제시하였다.

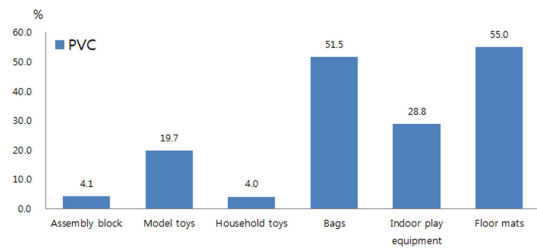


Fig. 1. Detection rate of PVC-containing products by children's goods.

III. 결 과

대상 학교의 6개 제품군의 재질과 유해물질(중금속)이 검출된 재질의 분포는 Table 3과 같다. 제품군별로 살펴볼 때 조립블럭류, 모형장난감, 소꿉놀이 완구류, 실내용 놀이기구는 플라스틱이 주요 재질이었으며, 가방류는 기타 재질 및 섬유이었으며 바닥 매트류는 기타 재질이 주요 재질이었다. 그리고 전체 어린이용품 재질 중 6개 제품군에서 유해물질이 검출된 용품들도 대체적으로 비슷한 분포를 보여주고 있었다. 즉, 유해물질 검출 여부에 따른 어린이용품 재질간의 유의한 분포 차이를 확인할 수 없었다.

Fig. 1은 제품군별 PVC 함유 제품 검출률을 나타냈다. 제품군별 PVC 함유 제품 검출률은 바닥매트가 55.0%로 가장 높았고, 다음으로 가방류 51.5%, 실내용 놀이기구 28.8%, 모형장난감 19.7%, 조립블럭류 4.1%, 소꿉놀이 완구류 4.0% 순이었다.

Fig. 2는 제품군별 중금속 함유 제품 검출률을 나타냈다. 제품군별 납 함유 제품 검출률은 가방류가

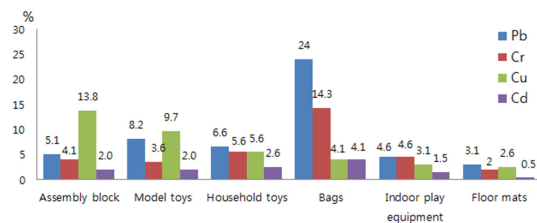


Fig. 2. Detection rate of products containing heavy metals by children's goods.

24.0%로 가장 높았고, 다음으로 모형장난감 8.2%, 소꿉놀이 완구류 6.6%, 조립블럭류 5.1%, 실내용 놀이기구 4.6%, 바닥매트 3.1% 순이었다. 제품군별 크롬 함유 제품 검출률은 가방류가 14.3%로 가장 높았고, 다음으로 소꿉놀이 완구류 5.6%, 실내용 놀이기구 4.6%, 조립블럭류 4.1%, 모형장난감 3.6%, 바닥매트 2.0% 순이었다. 제품군별 구리 함유 제품 검출률은 조립블럭류가 13.8%로 가장 높았고, 다음으

Table 4. Average content of heavy metals by children's goods

unit: ppm

Children's goods (N)	Heavy metal detection, N(%)	Median (min-max)*			
		Pb	Cr	Cu	Cd
Assembly block (196)	38(19.39)	502.5(19-22333)	217.0(67-26069)	129.0(26-3129)	103.0(49-217)
Model toys (222)	34(15.32)	906.5(29-6141)	853.0(32-8327)	122.0(21-853)	217.0(36-431)
Household toys (175)	27(15.43)	1135.0(32-2641)	580.0(123-46016)	73.0(21-5034)	149.0(39-598)
Bags (99)	56(56.57)	1056.0(31-11368)	2060.5(106-15185)	187.0(30-1127)	137.5(35-1079)
Indoor play equipment (52)	18(34.62)	1342.0(86-10893)	560.0(70-8788)	222.5(38-2340)	345.0(250-554)
Floor mats (80)	11(13.75)	3984.5(799-10282)	2490.0(448-2887)	290.0(57-1663)	268.0(268-268)

* Median, minimum and maximum values of detected products

로 모형장난감 9.7%, 소꿉놀이 완구류 5.6%, 가방류 4.1%, 실내용 놀이기구 3.1%, 바닥매트 2.6% 순이었다. 제품군별 카드뮴 함유 제품 검출률은 가방류가 4.1%로 가장 높았고, 다음으로 소꿉놀이 완구류 2.6%, 조립블럭류와 모형장난감 각각 2.0%, 실내용 놀이기구 1.5%, 바닥매트 0.5% 순이었다.

6개 제품군별 납, 크롬, 구리, 카드뮴 등의 중금속이 검출된 제품의 평균 함유량은 Table 4와 같다. 제품군별 중금속이 검출된 제품수와 검출된 중금속의 함유량을 '중앙값(최소값-최대값)'으로 나타내었다. 중금속 검출률은 가방류에서 56.6%(99개 중 56개에서 중금속 검출)로 가장 높았으며, 다음으로 실내용 놀이기구(34.6%), 조립블럭류(19.4%), 소꿉놀이 완구류(15.4%), 모형장난감(15.3%), 바닥매트(13.8%)의 순이었다. 중금속이 검출된 6개 제품군 중 바닥매트는 다른 제품군에 비해 카드뮴을 제외한 납, 크롬, 구리의 함유량이 높았고, 카드뮴은 실내용 놀이기구에서 가장 높았다. 각 제품군별로 조립블럭류, 모형장난감, 소꿉놀이 완구류, 실내용 놀이기구, 바닥매트에선 납 함유량이 다른 중금속에 비해 높은 함유량을 보였으며, 가방류만이 크롬 함유량이 가장 높은 함유량을 보였다.

IV. 고 찰

국내외 어린이용품 유해물질 검출사례 및 선행연구 고찰을 통해 조사 대상 어린이용품 6개 제품군을 선정하였다. 학교 현장조사는 환경전문가가 72개의 초등학교, 어린이집, 유치원을 직접 방문하여 선

정된 어린이용품에 대하여 XRF로 측정하였고, PVC 및 중금속(납, 크롬, 구리, 카드뮴)과 같은 환경유해물질 함유 여부 및 함유량을 조사하였다. 동시에 어린이용품의 재질을 조사하였고, 환경유해물질이 검출된 어린이용품과 검출되지 않은 어린이용품의 재질을 비교하였다.

이 연구에서 사용한 XRF는 10-30초 만에 측정 가능하고, 어떤 크기의 소비자 제품이건 측정할 수 있다. 휴대가 간편하고, 기존의 분석장비와 비교했을 때 비용이 저렴하고, 흙, 플라스틱, 패브릭 등 다양한 종류의 매체에서도 측정할 수 있다.^{6,13,14} 또한 전통적인 분석기기(GC/MS, AA)의 결과와 비교하여도 높은 상관성을 나타낸다.¹⁵

휴대용 XRF를 사용하여 학교 내 어린이용품 824개(조립블럭류: 196개, 모형장난감: 222개, 소꿉놀이 완구류: 175개, 가방류: 99개, 실내용 놀이기구: 52개, 바닥매트: 80개)를 대상으로 용품 내 환경유해물질을 휴대용 XRF로 측정된 결과, PVC 제품의 검출률은 바닥매트가 55.0%로 가장 높았고, 가방류, 실내용 놀이기구에서 높은 검출률을 보였다. 각 제품군에서 중금속 검출률은 가방류에서 가장 많이 검출되었으며, 실내용 놀이기구, 조립블럭류, 소꿉놀이 완구류, 모형장난감, 바닥매트 순으로 높았다. 중금속별로 납은 가방류에서 24.0%, 크롬도 가방류에서 14.3%, 구리는 조립블럭류에서 13.8%, 카드뮴은 가방류에서 4.1%로 검출되었다. 중금속이 검출된 6개 제품군 중 가방류를 제외한 모든 제품군에서 납 함유량이 다른 중금속에 비해 높은 함유량을 보였으며, 바닥매트는 다른 제품군에 비해 카드뮴을 제외

한 납, 크롬, 구리 등의 중금속이 가장 높은 함유량을 보이고 있었다. 유해물질이 검출된 어린이 용품의 재질을 조사한 결과는 플라스틱, 기타 재질, 섬유 순으로 많았다.

유해물질이 검출된 어린이용품과 유해물질이 검출되지 않은 어린이용품의 재질 분포를 조사한 결과는 Table 3에서 확인할 수 있듯이 대부분의 어린이용품의 재질은 플라스틱과 기타 재질이 많은 것으로 조사되었다. 그러나 유해물질 검출된 어린이용품들과 그렇지 않은 어린이용품들간의 확연한 차이는 확인할 수 없었다. 이 연구의 측정 대상인 어린이용품에서 염소 농도가 1% 이상이면 PVC로 판단하여 PVC 함유 여부를 판단하였는데, PVC가 함유된 용품의 경우, DEHP, DBP 등 프탈레이트 가소제 성분은 물론 납, 카드뮴 등의 중금속 유해성분이 검출되고, 최근에는 DINP, DNOP 등의 추가적인 프탈레이트 성분이 검출될 수 있어 어린이 건강보호에 적신호가 켜져 있는 상태이기 때문이다.^{11,12)}

어린이 야외 놀이용품 중 XRF 측정한 결과와 일부 제품 중 ICP를 이용하여 정밀분석을 하여 나타난 결과를 비교한 연구에서는 측정대상 제품의 특성에 따라 측정방법을 적절하게 적용할 경우, ICP 정밀분석으로 인한 시간적 비용적 문제를 해결하면서 현장에서 많은 제품내 유해물질 측정을 간편하고 빠르게 알 수 있는 것으로 나타났다.¹²⁾ 해당 연구는 XRF 만으로 어린이용품의 유해물질을 측정했다는 한계가 있지만, 기존의 연구에서 타당성이 밝혀진 결과가 있으므로 어느 정도 신뢰할 수 있는 것으로 사료된다. Gearhart와 Posselt(2009), Parsons와 McIntosh(2010), Sanders 등(2013) 연구에서도 XRF로 측정한 것을 확인할 수 있다.^{6,13,14)}

김형진 등(2013)의 연구에서 어린이 야외 놀이용품을 대상으로 카드뮴, 납을 측정하였고, 검출되지 않은 물질이 대부분인 것으로 나타났다. 711개의 놀이용품에서 카드뮴은 14개(1.97%)에서 검출되었고, 납은 103개(14.49%)에서 검출되었다.¹²⁾ Sanders 등(2013)의 연구에서 10개의 어린이집을 대상으로 2개월에 걸쳐 460개의 어린이용품을 분석한 결과 56개의 제품에서 100 ppm 이상의 농도로 납이 검출되었고, 이는 전체의 12%에 해당된다. 특히 높은 농도로 납이 검출된 장난감은 납을 함유한 페인트를 사용하거나 색깔 강화제, 장식용으로 납을 사용한 것

으로 나타났다. 실내 납 용출은 사회경제학적 수준에 상관없이 나타났다. 납이 검출된 양과 농도가 적을지라도 어린이들은 습관적이면서도 지속적으로 제품을 사용하므로 어린이들의 체내에 납은 농축될 수 있어 예기치 못한 위험이 나타날 수 있다고 하였다.¹⁴⁾

Radu와 Diamond(2009)의 연구에서는 아일랜드 지역에서 광산 활동으로 심하게 오염된 토양을 XRF와 원자흡수분광법(Atomic Absorption Spectrometry, AAS)으로 구리, 아연, 납을 분석하였다. 휴대용 XRF 장비는 실험실 기반의 AAS 방법의 결과와 우수한 상관관계를 보여준 것으로 확인되었다.¹⁵⁾ 또한 Allen 등(2008)의 연구에서는 TV, 컴퓨터, 전화기, 소파, 베개와 같은 20개의 소비자 제품에서 브롬(Br)을 XRF로 측정하였고 각 가구마다 수집한 먼지를 대상으로 GC/MS로 정밀하게 브롬을 확인한 결과, 높은 정밀도와 정확도를 나타내며 그 결과가 비슷한 것으로 나타났다.¹⁶⁾ 이 연구에서는 측정한 물질(납, 크롬, 구리, 카드뮴)과는 달랐지만, XRF 측정 결과와 정밀분석을 통해 재확인한 결과가 같다는 점에서 XRF의 신뢰도를 다시 확인시켜 준 연구라고 할 수 있다.

이 연구는 휴대용 XRF 스크리닝 검증방법으로 학교, 어린이집, 유치원에서 사용하는 어린이용품 중 유해물질을 측정하였다. 정밀분석을 통해 이 연구 결과를 재확인할 수는 없었지만 시간과 비용 면에서 효율적으로 간이검증하였다는 점에서는 의미가 있다. 소비자제품 중 유해물질 노출 위험 연구가 많이 수행되었지만 실제 사용하는 제품을 직접 측정하였고, 해당 제품과 대표적인 유해물질의 결과는 앞으로도 연구되어야 할 방향을 제시할 것으로 사료된다.

어린이는 성인에 비해 외부 환경유해인자의 영향에 취약하다는 점을 비추어보면 어린이용품 중 중금속 수치는 그 양이 미미할지라도 어린이들에게 환경성 질환을 유발시킬 수 있고, 잠재적인 중금속 노출을 반영하는 지표로써 중요한 결과이다. 본 연구는 총 72개 학교에서 어린이용품 6개군에 대해 납, 크롬, 구리, 카드뮴 등의 네 가지 중금속을 처음으로 측정한 연구이다. 이 연구는 서울시 아동의 유해물질 노출상태를 평가하고, 환경성질환 예방관리 대책 마련을 위한 기초자료를 제시하고자 했다는 데 그 의의를 둘 수 있다.

그러나 제한점으로는 첫째, 학교와 가정 내 어린

이용품 조사 대상이 무작위로 선정되지 않고, 서울시 아토피·천식안심학교 사업을 통해 임의로 모집되었기 때문에 대표성을 가진 연구로 볼 수 없다는 점을 들 수 있다. 둘째, 휴대용 XRF의 특성상 해당 제품의 중금속 함유량을 정밀하게 분석한 결과와는 차이가 있을 수 있어 정확하게 그 함유량을 반영하지 않을 수도 있다. 셋째, 어린이이용품을 무작위로 선정하여 스크리닝을 위해 유해물질 농도를 측정할 결과로서 각 어린이이용품의 무게 또는 부피는 제시하지 않았다. 측정된 결과인 농도값은 용품별 무게와 부피가 다르기 때문에 달라지는 것이 아니라 어느 부분에서 측정했느냐에 따라 달라지기 때문이다. 그러나 조사 대상 어린이이용품의 XRF로 측정시 측정 부위와 유형별 무게와 부피의 제한을 두어 측정을 표준화하였으며 정도관리를 통해 크게 편차를 보이지 않았다. 다만, 향후 추가적인 연구에서 어린이이용품 중 중금속을 다양한 인자를 고려하여 정밀 분석 기기로 직접 분석하고, 각 어린이이용품마다 측정된 유해물질의 농도값을 보정하여 제시하는 방법이 필요할 것으로 보인다. 또한 어떤 재질의 어린이이용품에서 중금속의 용출이 더 높은지를 비교 분석하여 보완할 필요가 있다.

V. 결 론

어린이이용품 관련 유해물질 검출사례와 선행연구 결과를 통해 조사 대상 어린이이용품 6개 제품군을 선정하여 서울시 72개의 학교(초등학교, 어린이집, 유치원)를 직접 방문하여 선정된 어린이이용품에 대하여 각 용품의 재질을 조사하고, PVC 및 중금속(납, 크롬, 구리, 카드뮴) 등의 환경유해물질 함유여부 및 함유량은 XRF를 이용하여 측정하였다.

휴대용 XRF를 사용하여 학교 내 어린이이용품 824개를 대상으로 용품 내 환경유해물질을 측정된 결과, 각 제품군에서 PVC의 검출률은 바닥매트가 50%를 초과하고 가방류, 실내용 놀이기구에서 높은 검출률을 보였으며, 중금속 검출률은 가방류에서 50% 이상으로 가장 높았으며, 다른 용품에서도 10-30%의 검출률을 보였다. 중금속이 검출된 6개 제품군 중 가방류를 제외한 모든 제품군에서 납 함유량이 다른 중금속에 비해 높은 함유량을 보였다. 비교적 많은 어린이이용품에서 PVC와 중금속의 높은 검출률

을 보이고, 일부 제품에서는 높은 농도의 중금속이 검출되어 주의를 요하며 관리의 필요성이 있다.

감사의 글

이 논문은 2014년 서울특별시의 재원으로 서울의료원 의학연구소의 지원을 받아 수행된 연구(서울시 학교 내 환경성질환 유발요인에 관한 연구)입니다.

References

1. Heudorf U, Mersch-Sundermann V, Angerer J. Phthalates: toxicology and exposure. *Int J Hyg Environ Health*. 2007; 210(5), 623-634.
2. Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ. Heavy metal toxicity and the environment. *EXS*. 2012; 101: 133-164.
3. US. HR 4040-CPSIA, Consumer Product Safety Improve Act. 2008.
4. Joel RR. US Consumer Product Safety Commission. 2008.
5. EN 71-3. Safety of Toys, Specification of migration of certain elements. 1995.
6. Parsons PJ, McIntosh KG. Human exposure to lead and new evidence of adverse health effects: implications for analytical measurements. *Powder Diffraction*. 2010; 25(2): 175-181.
7. 국립환경과학원. 어린이이용품의 유해물질 노출량 실태조사와 위해성 평가연구(II): 경구노출 중심으로. 2008.
8. Beckhoff, B., Kanngießler, B., Langhoff, N., Wedell, R., & Wolf, H. Handbook of practical X-ray fluorescence analysis. Berlin: Springer. 2006.
9. Kalnicky, D.J. and R. Singhvi. 2001. Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials* 83:93-122.
10. Roh MO. Study of soil pollution in landfill area by X-ray Fluorescence. Department of environmental engineering, Graduate school of Miryang University; 2007.
11. 최수정, 김종혁, 이석근. Bench-Top ED-XRF 및 휴대용 XRF를 이용한 토양 시료 중의 중금속 비교 분석. *분석과학*. 2009; 22(4): 293-301.
12. 김형진, 백영만, 정경훈, 홍석연, 허화진, 성진욱, 박제철. Portable XRF를 이용한 어린이 야외 놀이용품의 중금속 측정. *한국환경과학회지*. 2013; 22(4): 471-479.
13. Gearhart J, Posselt H. X-ray Fluorescence Spectroscopy as a public health screening tool for the pres-

- ence of hazardous chemicals in plastics. Society of Plastics Engineers - Global Plastics Environmental Conference 2009, GPEC 2009.
14. Sanders M, Stolz J, Chacon-Baker A. 2013. Testing for lead in toys at day care centers. *Work*. 2013; 44 Suppl 1: S529-538.
15. Radu T, Diamond D. Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. *J Hazard Mater*. 2009; 171(1-3): 1168-1171.
16. Allen JG, McClean MD, Stapleton HM, Webster TF. Linking PBDEs in house dust to consumer products using X-ray fluorescence. *Environ Sci Technol*. 2008; 42(11): 4222-4228.