

국내 시판 어린이 점토제품 중 보존제 함유량 조사

정선혜 , 허진영, 오지희, 박나연 고영림*

을지대학교 보건환경안전학과

Preservatives in Domestic and Imported Children's Clay Products

Sun Hye Jung, Jin Yeong Heo, Ji Hee Oh, Na-Youn Park, and Younglim Kho*

Department of Health, Environment & Safety, Eulji University

ABSTRACT

Background: Preservatives are used to prevent product deterioration in modeling clay. Parabens, a representative preservative, have been found to be endocrine disruptors and cause skin irritation and allergic reactions. Isothiazolinone preservatives can be irritating to the skin, respiratory tract, and eyes. Thorough investigation and regulation of clay are necessary because clay is marketed to children, who are more sensitive to the toxic effect of chemicals.

Objectives: In this study, the presence of 16 preservatives was analyzed in modeling clay and the results were compared with current standards.

Methods: A total of 200 samples were collected from 28 children's clay products sold in South Korea (13 from Korea and 15 imported from overseas). Twelve preservatives, such as parabens, were analyzed using high-performance liquid chromatography (HPLC). Isothiazolinone preservatives (chloromethylisothiazolinone; CMIT, methylisothiazolinone; MIT, octylisothiazolinone; OIT, and benzisothiazolinone; BIT) were analyzed using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS).

Results: Dehydroacetic acid (DHA) was detected the most in the clays at 51.50% (103 cases) detection; 38 cases (median 190.42 µg/g) in Korean products and 65 cases (median 169.62 µg/g) in Chinese products. CMIT, which is prohibited in Korea, was detected in 14 (median 16.28 µg/g) Chinese products. OIT, which has a chemical structure similar to CMIT was found in 28 (median 68.38 µg/g) samples in Korean products.

Conclusions: The use of CMIT and MIT in children's products is prohibited in Korea and the European Union (EU). The detection of CMIT in Chinese clay products suggests that management is necessary for imported products. It is necessary to review the safety and regulatory status for OIT because OIT was used as a substitute for CMIT and MIT in Korean products.

Key words: Clay, preservatives, CMIT, OIT, UPLC-MS/MS

Received January 12, 2022

Revised February 9, 2022

Accepted February 14, 2022

Highlights:

- Isothiazolinone preservatives can be irritating to the skin, respiratory tract, and eyes.
- OIT with a chemical structure similar to CMIT was detected from 28 samples in Korean products.
- It is necessary to review the safety and regulatory necessity of OIT and other preservatives in children's goods.

*Corresponding author:

Department of Health, Environment & Safety, Eulji University, 553 Sanseong-daero, Seongnam 13135, Republic of Korea

Tel: +82-31-740-7142

Fax: +82-31-740-7327

E-mail: ylkho@eulji.ac.kr

1. 서론

점토(클레이)는 흙이나, 고무 재질로 만든 것으로 부드럽고 신축성이 있어 어린이가 다양한 조형물을 만드는 데 사용된다. 시중에 판매되는 점토의 주성분은 합성수지제가 가장 많이 사용되며, 이외에 천연 재료를 이용해 제조한 천연 점토나 지점토

등이 있다. 이는 어린이제품 안전 특별법에 따라 안전확인 대상 어린이제품 중 완구(놀이용)에 해당한다.¹⁾ 현재 아이의 성장발달에 도움이 된다고 알려져 교육기관 및 가정에서 많이 이용하면서, 점토를 섭취하거나 접촉으로 인한 두드러기와 같은 피부 질환의 발생 등 안전사고 또한 많이 발생하고 있다.²⁾ 이에 따라 점토에 함유된 유해물질로부터의 노출위험이 높아지는 만큼

점토의 성분에 더욱 관심이 쏟아지고 있다.

점토에는 미생물 증식으로 인한 부패와 변질을 막기 위해 보존제가 함유되어 있다. 보존제는 식품, 의약품, 화장품 등 여러 분야에서 사용되며 이 중 대표적인 물질은 파라벤류와 가습기살균제로 잘 알려진 메칠클로로이소치아졸리논(Chloromethylisothiazolinone, CMIT)과 메칠이소치아졸리논(Methylisothiazolinone, MIT)이 포함되어 있는 이소치아졸리논계 물질 등이 있다. 파라벤은 체내에 흡수되면 자연에서 유래되는 파라벤인 p-Hydroxybenzoic acid (PHBA)로 바뀌어 제거되지만, 에스트로젠과 유사활성을 가지고 있어 내분비계 교란 잠재성을 가지고, 피부자극, 알레르기 반응, 가려움증을 유발하기도 한다.^{3,4)} 이소치아졸리논계 보존제는 CMIT, MIT, 벤즈이소치아졸리논(Benzisothiazolinone, BIT), 옥틸이소치아졸리논(Octylisothiazolinone, OIT)이 주로 사용되며, 일정 농도 이상 노출 시 피부, 호흡기, 눈에 강한 자극을 줄 수 있고, 오랜 시간 접촉할 경우 피부 자극 및 알레르기, 부식성 증세를 유발할 수 있다.⁵⁾ 또한 타 연구들에 따르면, 브로노폴은 눈에 노출되었을 때 손상입을 수 있으며 피부자극의 원인이 될 수 있고, 벤조산 및 벤질알콜은 낮은 급성 피부독성으로 피부와 눈에 흥반과 부종을 일으키며 알레르기성 반응으로 아토피성 피부염 등을 유발한다. 고농도로 반복 노출된다면 피부괴사 및 유전독성을 일으킬 수 있다. 디하이드로초산은 신장기능 손상 유발 및 경련, 구토 등을 유발한다고 알려져 있다.⁶⁻⁸⁾

「어린이제품 안전 특별법」에 따르면 어린이제품은 만 13세 이하의 어린이가 사용하거나 만 13세 이하의 어린이를 위하여 사용되는 물품 또는 그 부분품이나 부속품이다.⁹⁾ 어린이는 성인에 비해 유해물질에 대해 위험성과 민감도가 높은 취약계층이다. 생리적 및 행동 특성과 노출형태가 성인과 다르게 나타나는데, 이들은 피부흡수를 위한 면적이 더욱 크고 신진대사율 또한 1.5배 높으며, 성장단계에 있는 아이들은 신체기능이 미성숙하여 육체적 방어작용이 감소하므로 유해물질에 대해 더욱 민감하게 반응할 수 있다. 또한 손과 물건을 빨거나 입에 넣는 행동으로 인해 더욱 높은 노출을 초래한다.¹⁰⁻¹³⁾ 따라서 어린이 용품에 대한 안전성이 매우 중요하다. 이 중 점토 완구는 어린이들이 많이 사용하는 만큼 더욱 점토 완구 내 함유된 화학물질에 대한 규제가 철저히 이루어져야 하는데 비해 아직까지도 유해화학물질을 보존제로서 사용하는 것이 발견되고 있다. 실제, 2018년 환경부에서 실시한 어린이용품 유해물질 실태조사에 따르면, 점토 완구 중 204개 제품에서 메틸파라벤(Methylparaben, MP)이 최대 3,435 mg/kg까지 검출되었고, 1개의 제품에서 에틸파라벤(Ethylparaben, EP)가 검출되었다.¹⁴⁾ 또한 산업통상자원부 국가기술표준원에서는 점토류와 유사한 슬라임(액체괴물)제품에서 CMIT/MIT가 검출되어 회수처리한 사례가 보도되었다.¹⁵⁾ 현재 우리나라 어린이제품안전특별법 중 점토 제품에서 규제하고 있는 보존제는 6종으로 페놀(Phenol),

CMIT, MIT, CMIT/MIT, BIT, 폼알데하이드(Formaldehyde)의 사용도만 규제되고 있다.^{1,16)} 이소치아졸리논계 중 OIT나 파라벤류의 사용도는 규제되어 있지 않다. 어린이 같은 경우 점토에 함유된 유해물질이 직접 피부로 노출될 가능성이 있고, 점토를 입에 넣거나 삼키는 사례 또한 있어 점토 내 함유되어 있는 보존제의 함유량을 조사하는 것이 중요하다고 생각되었다. 따라서 본 연구에서는 현재 국내에서 유통되는 어린이용 점토를 수거하여 제품의 표시사항 조사와 현재 어린이제품안전특별법에서 규제되어 있는 이소치아졸리논계 및 보존제로써 대표적으로 사용되는 파라벤류 등 총 16 종의 보존제 물질에 대한 함유량을 분석하고, 분석을 통해 높게 검출된 물질의 독성참고치 자료 등을 참고하여 제품을 사용하는 어린이들이 얼마만큼의 노출이 되고 기준치에 적합한 수준으로 노출이 되는지 파악하고자 하였다.

II. 연구 방법

1. 시료구입

국내 소셜커머스 업체인 쿠팡을 통해 어린이용 점토(합성수지, 천연 점토) 총 28개 제품(국내 13개, 국외 15개)을 2020년 12월에 구입하였다. 각 제품의 구성에 따라 국내 제품 96건, 국외 제품 104건으로 총 200건의 시료를 수집하였다. 구입 후 시료는 보편적으로 가정에서의 보관 방법이라고 판단되는 실온 보관 후에 분석을 진행하였다.

2. 시약

어린이용 점토 중 보존제 분석에 사용된 16종의 표준물질 중 벤질알콜(Benzyl alcohol, BezA)은 Tokyo Chemical 사(TCI, Tokyo, Japan)에서, 페녹시에탄올(2-Phenoxyethanol, PE), MP, EP, 이소프로필파라벤(Isopropylparaben, iPP), 프로필파라벤(Propylparaben, n-PP), 벤조산(Benzoic acid, BA), 디하이드로아세트산(Dehydroacetic acid, DHA), 소르빈산(Sorbic acid, SA), 브로노폴(Bronopol), BIT, OIT, 인산(Phosphoric acid), 아세트아미노펜(Acetaminophen, AAP), 포름산암모늄(Ammonium formate), 포름산(Formic acid)은 시그마-알드리치 사(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)에서 구입하였고, 이소부틸파라벤(Isobutylparaben, iBP), 부틸파라벤(Buthylparaben, n-BP), 5-Chloro-2methyl-3-isothiazolone-d₃ (CMI-d₃)는 Toronto Research Chemical (TRC, Toronto, Canada)에서, CMIT/MIT 혼합물은 Santa Cruz Biotechnology (Santa Cruz, CA, USA)에서 구입하였다. 용매인 메탄올(Methyl alcohol)은 대정화금(Siheung-si, Gyeonggi, Korea)에서, 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)과 물(Water)은 Honeywell 사(Burdick & Jackson, Muskegon, MI, USA)에서 구입하였다.

3. 시험방법

3.1. 파라벤류 등 12종

어린이용 점토 속 보존제의 함량 분석을 위한 시료의 전처리 는 식품의약품안전처에서 제시한 화장품 중 보존제(파라벤) 함량 분석 시험법을 참고하였고, 점토의 특성을 고려하여 화장품을 대상으로 한 기존 시험법을 조정하여 실험하였다.¹⁷⁾

점토 1.0 g을 정밀하게 달아 내부표준액 0.5 mL와 1% 인산 함유 50% ACN 40 mL을 넣고 1시간 30분 동안 초음파 진탕(Branson 5510, Branson Sonic Power Company, Danbury, CT, USA)하여 검체를 충분히 분산시켜 물질을 추출한 뒤, 원심분리기(premiere xc-2500, Nasco Korea Corp, Seoul, Korea)를 이용하여 4,000 rpm에서 10분 동안 원심분리한 후, 상등액을 0.45 µm 실린지 필터(Agilent Captiva Econo Filter, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)로 여과하였다.

각 표준품으로 사용된 12종의 보존제 중 DHA 및 EP를 제외한 보존제 10종은 메탄올로 희석하여 1, 2, 5, 10, 20, 50 및 100 µg/g으로, DHA 및 EP는 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 및 500 µg/g의 농도가 되도록 검정곡선 시료를 제조하였다. 정량분석을 위해 고성능 액체 크로마토그래피(High-performance liquid chromatography, HPLC)는 Agilent 1100 series (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)를 이용하였으며, 분석에 사용된 컬럼은 Capcell Pak C18 (4.6×250 mm, 5 µm, Shiseido, Tokyo, Japan), 이동상은 1% 인산이 함유된 20% ACN (A용매) 및 1% 인산이 함유된 70% ACN (B용매)이었다. 이동상 유량은 1 mL/min이고, 경사용매법을 사용하였다(Table 1).

3.2. 이소치아졸리논 4종

어린이용 점토 속 보존제(CMIT, MIT, BIT, OIT) 함량 분석을 위해 초고성능 액체 크로마토그래피-탠덤 질량 분석기(Ultra

Table 1. HPLC Condition for the analysis of preservatives

Parameters		Conditions
HPLC (Agilent HPLC 1100 series)	Column	Capcell Pak C18 (4.6×250 mm, 5 µm)
	Mobile phase	A: 1% Phosphoric acid in 20% ACN B: 1% Phosphoric acid in 70% ACN
	Gradient	Time (min) 0 5 15 20 25 30 35 40 4 42.1 47 B (%) 0 16 16 50 50 70 70 100 100 0 0
	Flow rate	1.0 mL/min
	Injection	20 µL
	Detector	DAD (220 nm, 254 nm)

Table 2. UPLC-MS/MS condition for the analysis of isothiazolinone preservatives

Parameters		Conditions
UPLC (1290 Infinity series II, Agilent)	Column	BEH C18 (2.1×100 mm, 1.7 µm)
	Mobile phase	A: 50 mM Ammonium formate, 0.1% formic acid in water B: MeOH
	Gradient	Time (min) 3 4 4.1 8 B (%) 90 90 30 30
	Flow rate	0.2 mL/min
	Injection	3 µL
MS/MS (API 4000, SCIEX)	MODE ESI Positive	Gas 1: 40 psi Gas 2: 60 psi TEM: 500°C CAD: 6 eV Curtain gas: 20 psi
	MRM	BIT: 152 >105, 152 >134
		CMIT: 150 > 87, 150 >115
		MIT: 116 >71, 116 >101
		OIT: 214 >57, 214 >102
		CMIT-d3: 153 >87, 153 >118

performance liquid chromatography-tandem mass spectrometer, UPLC-MS/MS)를 이용하여 시료를 분석하였다. 시료의 전처리에는 '어린이제품 안전 특별법 시행규칙 부속서 6 (완구) 중 방부제 분석방법을 고려하였다.'¹⁾

점토 1.0 g을 정밀하게 달아 메탄올 10 mL를 넣고 1시간 30분 동안 초음파 진탕하여 검체를 충분히 분산시켜 물질을 추출한 뒤, 원심분리기로 분리한 액을 Strata FL-PR Florisil (170 µm, 80 Å, Phenomenex, Torrance, California, USA) 카트리지를 사용하여 고체상 추출방법으로 색소를 제거하였다. 추출액을 메탄올을 이용하여 10배(MIT 분석용), 100배(CMIT 분석용) 및 500배(OIT 분석용)를 희석하였으며, 내부표준액(CMI-d3)과 1:1 비율로 혼합한 뒤 0.2 µm 실린지 필터(Agilent Captiva Econo Filter)로 여과한 액을 UPLC-MS/MS를 이용해 분석하였다.

각 표준품은 CMIT는 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 및 500 ng/g, MIT는 0.2, 0.5, 1, 2, 5 및 10 µg/g, BIT는 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 및 500 ng/g, OIT는 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 및 50 ng/g의 농도가 되도록 검정곡선 시료를 제조하였다.

정량분석을 위해 UPLC (1290 Infinity series II, Agilent Technologies, CA, USA)-MS/MS (API 4000, Sciex, Foster City, CA, USA)을 이용하였으며, 분석에 사용된 컬럼은 BEH C18 (2.1×100 mm, 1.7 µm, Waters, Milford, MA, USA), 이동상은 50 mM 암모늄 포페이트와 0.1% 포름산이 함유된 물(A)과 메탄올(B)이었다. 이동상 유량은 0.2 mL/min이고 경사용매법을 사용하였다(Table 2).

III. 결 과

파라벤류 등 12종에 대한 분석을 진행하여 얻어진 크로마토그램은 Supplementary Fig. S1, 검량선은 Supplementary Fig. S2에 제시하였다. 이소치아졸리논 4종의 크로마토그램은 Supplementary Fig. S3에 제시하였으며, 각 물질별 검량선은 Supplementary Fig. S4에 나타내었다.

국내에서 유통중인 어린이용 점토 28종(200건) 내 함유된 보존제 검출결과와 각 물질의 검출한계(Limited of detection, LOD)는 Table 3에 제시하였으며, LOD 이하의 값들은 <LOD로 표시하였다. 파라벤류 등 12종에 대한 보존제 중 총 8종의 물질(Bronopol, BezA, BA, DHA, SA, MP, n-PP 및 i-BP)이 검출되었고, 총 200건의 시료 중 DHA가 103건(51.5%), BA가 33건(16.5%), BezA가 4건(2.00%) 순으로 검출률이 높았다. 검출된 시료들 중의 농도를 국가별로 비교해 보았을 때 중국제품에서 가장 많은 종류의 보존제가 검출되었으며, BA (중양값 2016.98 µg/g)는 20건, DHA (중양값 169.62 µg/g)는 55건, BezA (중양값 283.33 µg/g)는 3건 순으로 검출되었다. 한국제

품에서는 DHA (중양값 190.42 µg/g)가 38건으로 검출되었으며, BezA (1066.33 µg/g), Bronopol (116.91 µg/g) 및 i-BP (중양값 115.75 µg/g) 은 각각 1건씩 검출되었다. 그 외 국가들의 제품 중 DHA (중양값 196.21 µg/g)가 10건 검출되었으며, BA (중양값 442.27 µg/g)는 6건, Bronopol (중양값 298.59 µg/g) 및 i-BP (중양값 96.70 µg/g) 은 1건 검출되었다.

4종의 이소치아졸리논계 보존제에서는 총 2종의 물질(CMIT 및 OIT)이 검출되었고, 총 200건의 시료 중 OIT가 28건(29.17%), CMIT가 14건(16.3%) 순으로 검출률이 높았다. 국가별로 검출된 시료들의 농도 수준을 비교해 보았을 때 중국에서는 14건에서 CMIT의 중양값이 45.34 µg/g 수준으로 검출되었고, 한국제품에서는 28건에서 OIT의 중양값이 68.38 µg/g 수준으로 검출되었다. 그 외 국가에서는 검출되지 않았다.

IV. 고 찰

어린이용 점토 제품 뒷면의 표시사항에는 보존제 함유량에 대한 내용이 기재되어 있지 않아 이번 연구에서 실제 검출된 함유량과 비교하는 것은 한계가 있어, 본 연구에서 검출된 보존제 함유량은 선행연구 및 관련 규제의 함유량과 비교하였다.

1. 다른 연구보고서와의 검출농도 비교

본 연구에서는 어린이용 점토 내 보존제 함유량을 국내제품과 국외제품으로 나누어 분석을 진행하였다. 이와 관련된 여러 연구보고서에서 검출된 물질과 농도를 비교한 결과 다음과 같다(Table 4).

Bronopol의 경우 덴마크 환경청 보고서와 비교해 보았을 때 검출농도가 감소했고, 우리나라 2018년도 환경부 보고서와 비교해 보았을 때, 파라벤류의 경우 MP의 검출농도가 감소했고, EP의 경우 이번 연구에서는 검출되지 않았지만 n-PP 및 i-BP가 추가로 검출되었다. BezA의 경우엔 함유량의 범위가, BA의 경우 검출된 최소농도가 증가한 것으로 보였다.^{14,18)} DHA의 경우 다른 연구에서 분석하지 않은 것으로 보인다. 그 이외의 물질은 검출되지 않거나 범위가 줄어든 것을 볼 수 있었다. BezA, BA는 피부나 눈에 악영향을 주며 알레르기성 반응을 일으킬 수 있음에도 과거보다 많은 양이 보존제로 사용되며, 가장 많은 건에서 검출된 DHA는 신장기능에 문제를 일으키거나 경련, 구토 등의 인체변화를 유발한다. 어린이를 대상으로 하는 제품인만큼 이 계층에 대한 특수성을 고려하여 안전성에 확실한 신뢰를 주어야 한다.^{6,11)} 이소치아졸리논계 중 중국제품에서 검출된 CMIT는 중국논문 및 환경부 보고서(2018 및 2019)와 비교해 보았을 때 꾸준히 증가된 양상을 띄며, 사용금지로 규정되어 있음에도 국내에 고농도의 CMIT를 보존제로서 사용하는 제품이 아직 유통되고 있다.^{14,19,20)} 한국제품에선 OIT가 검출되었으나, 다른 국내의 자료에는 OIT를 연구분석물질로 사용하지 않

Table 3. Summary of detected perservatives in childrens' clay products by country of origin ($\mu\text{g/g}$)

Country of origin	Bronopol	BezA	BA	DHA	SA	MP	n-PP	i-BP	CMIT	OIT
LOD	2.64	1.41	1.69	3.00	2.76	1.61	1.68	2.30	0.001	0.0003
DF (%) (number of detections)	1.04 (1, 1)	1.04 (1, 1)	7.29 (1, 7)	39.58 (7, 38)	<LOD	<LOD	<LOD	1.04 (1, 1)	<LOD	29.17 (4, 28)
Median	116.91	1,066.33	208.47	190.42	-	-	-	115.75	-	68.38
Maximum	116.91	1,066.33	216.98	280.91	-	-	-	115.75	-	233.82
DF (%) (number of detections)	<LOD	3.49 (3, 3)	23.26 (4, 20)	63.95 (9, 55)	2.33 (2, 2)	1.16 (1, 1)	1.16 (1, 1)	1.16 (1, 1)	16.28 (2, 14)	<LOD
Median	-	283.33	2,016.98	169.62	719.97	988.52	908.56	247.73	45.34	-
Maximum	-	408.48	3,979.94	2,178.96	721.86	988.52	908.56	247.73	57.55	-
DF (%) (number of detections)	5.56 (1, 1)	<LOD	33.3 (1, 6)	55.56 (1, 10)	<LOD	<LOD	<LOD	5.56 (1, 1)	<LOD	<LOD
Median	298.59	-	442.27	196.21	-	-	-	96.70	-	-
Maximum	298.59	-	635.53	210.11	-	-	-	96.70	-	-
DF (%) (number of detections)	1.00 (2, 2)	2.00 (4, 4)	16.50 (6, 33)	51.50 (17, 103)	1.00 (2, 2)	0.50 (1, 1)	0.50 (1, 1)	1.50 (3, 3)	7 (2, 14)	14 (4, 28)
Median	207.75	345.91	1,147.41	179.00	719.97	988.52	908.56	115.75	45.34	68.38
Maximum	298.59	1,066.33	3,979.94	2,178.96	721.86	988.52	908.56	247.73	57.55	233.82

LOD: limited of detection, DF: detection frequency, N: number of sample production company, n: number of total samples, BezA: benzyl alcohol, BA: benzoic acid, DHA: dehydroacetic acid, SA: salicylic acid, MP: methylparaben, i-BP: isobutylparaben, CMIT: methylchloroisothiazolinone, OIT: octylisothiazolinone.

Table 4. Comparison to other study analysis result (µg/g)

Year	Country	Analyte	Max	Range	Reference
2014	Denmark	Bronopol	310	-	18)
2019	China	CMIT	9.2	4.8~9.2	19)
		MIT	6.0	0.72~6.0	
		BIT	230.0	-	
2019	Korea	Benzyl Alcohol	235	32~235	14)
		2-Phenoxyethanol	7,417	15~7,417	
		Sodium Benzoate	5,322	22~5,322	
		Methyl Paraben	3,455	24~3,435	
		Ethyl Paraben	2,778	-	
		CMIT(slime)	66.6	0.29~66.6	
		MIT(slime)	514.9	0.35~514.9	
		CMIT(clay)	10.4	1.18~10.36	
2020	Korea	CMIT	14.0	6.0~14.0	20)
		MIT	26.0	6.0~26.0	
2021	Korea	Bronopol	298.59	116.9~298.6	This study
		Benzyl Alcohol	1,066.33	96.41~1,066.33	
		2-Phenoxyethanol	-	-	
		Sodium Benzoate	3,979.94	181.51~3,979.94	
		Methyl Paraben	988.52	-	
		Ethyl Paraben	-	-	
		Dehydroacetic acid	2,179.0	123.9~2,179.0	
		CMIT	57.5	33.0~57.5	
		MIT	-	-	
		BIT	-	-	
		OIT	233.8	32.3~233.8	

아 비교할 수 없었다.

이번 연구 결과, 사용이 전면금지 된 CMIT가 아직 사용되고 있다는 점과, 이와 비슷한 OIT가 규제없이 고농도로 사용되고 있다는 점에서 점토 보존제의 규제 준수에 대한 관리감독 강화가 필요한 것으로 보인다.

2. 국내외 보존제 허용기준과 비교

파라벤류 등 12종의 경우 점토 보존제와 관련하여 규제기준이 따로 존재하지 않기 때문에, 피부노출이라는 점에서 흡사한 ‘화장품 안전기준등에 관한 규정’을 참고하여 비교를 진행하였다.^{21,22)} Bronopol, BezA, BA, DHA, MP, n-PP의 농도는 화장품의 허용기준보다 낮게 검출되었지만 화장품은 주로 성인이 사용하고, 1회 사용량이 클레이보다 적기 때문에 ‘화장품 안전기준 등에 관한 규정’ 등에 제시되어 있는 물질 허용농도를 기준으로 판단했다는 점에서 오류가 발생할 수 있으므로 점토완구에서의 안전성을 확정짓기 어렵다. 또한 신체적으로 미성숙하며 방어기능이 약해 성인보다 민감하게 영향받을 아이들은

일정 농도 이상 노출되었을 때 피부염, 홍반, 부종 등의 피부질환을 얻을 가능성이 더 크다.^{7,11)} 특히 환경부에서 고시한 2018년 어린이용품 환경유해인자 실태조사 사업에 따르면 BezA 같은 경우 피부 흡수율이 100%인 점을 보아 경피노출에 대한 피부흡수율을 고려하여 어린이들이 사용하는 점토제품의 보존제 규제물질을 늘림과 동시에 이에 대한 확실한 허용기준 규제가 필요하다.¹⁴⁾

이소치아졸리논계의 경우 우리나라 어린이제품 기준을 참고하여 비교하였다. ‘어린이제품안전특별법’에서는 BIT, CMIT, MIT, CMIT/MIT, 페놀, 포름알데하이드의 허용기준을 규정하고 있으며, BIT, CMIT, MIT의 경우 사용금지로 규정되어 있음에도 중국제품은 규제에 적합하지 않아, 국외제품의 안전성에 대한 의문점을 제기하는 동시에 더욱 엄격한 규제가 필요할 것으로 보인다.¹⁾ 또한 한국제품에서는 OIT가 검출되었으나 현재 허용기준에는 규제되어 있지 않다. OIT는 CMIT 및 MIT와 같이 이소치아졸리논계로 분류되며, 살생물제로서 구조나 쓰임새가 비슷하고, 유해성을 비교해 보았을 때 전부 ‘피부 과민성

1'로 분류되어 알레르기성 피부 반응을 일으킬 위험이 있는 물질이다.²³⁻²⁵⁾ OIT가 비슷한 독성을 지니고 있는 만큼 보존제로 사용했을 때 안전성 또한 확신할 수 없으므로 시급히 규제기준을 마련해야 한다.

가장 높은 농도가 분석된 물질인 BA의 분석결과를 독성참고치 자료와 비교하였다. BA의 경우 식품의약품안전평가원에서 제시한 DNEL (Derived No Effect Levels)은 경피: 31.25 mg/kg bw/day이며, 이를 질병관리청에서 제시한 만 3세 평균 체중인 15.7 kg을 이용해 계산하면 491 mg/day가 된다.^{26,27)} 본 논문에서 분석한 클레이 제품 중 BA의 농도가 가장 높은 시료가 3,980 ppm이었으므로 이 제품 123 g에 포함된 BA가 전부 흡수한다면 참고치를 넘어서게 된다. 유아용 점토의 한가지 색깔 최소 단위가 50 g인 점을 감안하고 6~12종의 색깔을 동시에 이용한다면 독성 참고치를 넘을 개연성이 있는 것으로 보인다. 경피 흡수율 100%인 BezA의 경우 독성참고치(DNEL, 경피)가 4 mg/kg bw/day이므로 최고농도인 1,066 ppm으로 계산하면 59 g이 나온다. 최소용량 점토 한두 가지만 이용하더라도 독성참고치를 초과할 수 있는 것이다. 때문에 BA나 BezA 같은 독성이 낮은 보존제에 관해서도 유아용 점토에서는 사용기준을 마련하는 것이 필요하다고 생각된다.

V. 결 론

이번 연구는 현재 유통되는 국내외 점토 28개 제품(200건)을 국가별로 나누어 파라벤류 등 12종 및 이소치아졸리논계(CMIT, MIT, BIT, OIT) 4종, 총 16종의 보존제에 대한 함량을 조사하였다. 점토에 사용되는 보존제 중 이소치아졸리논계는 우리나라 및 EU에서 CMIT, MIT, BIT, CMIT/MIT 혼합물의 기준만 규제하고 있다.^{1,28,29)} 이번 연구 결과를 보아, 제조사에서는 CMIT와 비슷한 보존제 기능을 가진 OIT를 대체물질로서 사용하는 것으로 생각된다. OIT는 CMIT와 비슷한 독성을 가지고 있음에도 점토류에서 따로 정해진 사용기준이 없다. 따라서 이와 관련된 규제가 시급히 마련되어야 한다. 파라벤류의 경우 이전 연구보다 검출농도가 줄어들었지만, 점토는 피부노출 및 아이들이 입에 넣는 습관으로 인해 침으로 전이되는 경우가 있기 때문에 이에 대한 규제확립이 필요하다. 또한 클레이 완구의 경우 한 제품에서 여러 색깔별로 구분되어 구성되어 있는데 분석을 통해 확인한 결과, 모든 색깔에서 검출되는 물질이 있는 반면 일부 색깔에서만 검출되는 물질이 있는 것을 확인하였다. 때문에 이는 색소에 포함된 성분이 보존제 물질에 영향을 주었으므로 판단하고 추후 더욱 심화된 연구가 필요하다고 생각되어진다.

Conflict of Interest

No potential conflict of interest relevant to this article was reported.

Supplementary Materials

Supplementary materials can be found via <https://doi.org/10.5668/JEHS.2022.48.1.36>.

References

1. Korean Agency for Technology and Standards. Special Act on The Safety of Children's Products Annex 6 (Toys - 21.7.1). Available: <https://www.kats.go.kr/content.do?cmsid=530&mode=view&page=&cid=22221> [accessed 30 July 2021].
2. Korea Consumer Agency. Children's Clay Safety Survey. Available: <https://www.kca.go.kr/smartconsumer/sub.do?menukey=7301&mode=view&no=1002535699> [accessed 28 February 2021].
3. Ahn HS, Nah WH, Lee JE, Oh YS, Gye MC. Toxicity and endocrine disrupting effect of parabens. *Korean J Environ Biol.* 2009; 27(4): 323-333.
4. Chemical News. [Harmful Substances in Children's Health and Daily Life] Parabens. Available: <http://www.chemicalnews.co.kr/news/articleView.html?idxno=1165> [accessed 16 December 2020].
5. Korea Institute of Toxicology. [Research Talk] Humidifier Disinfectant Ingredients CMIT/MIT Harmfulness, Scientific Proof. Available: https://www.kitox.re.kr/keytalks/research_talk/view/page/7/id/21067#u [accessed 24 October 2021].
6. Lee HM, Jung KH. Chemical risk factors for children's health and research strategy. *J Food Hyg Saf.* 2008; 23(3): 276-283.
7. Guak SY, Lim MY, Shin HR, Park JY, Lee KY. Determination of skin adhesion rate of children's modeling clay for exposure assessment. *J Environ Health Sci.* 2018; 44(3): 238-243.
8. Cohen Hubal EA, Sheldon LS, Burke JM, McCurdy TR, Berry MR, Rigas ML, et al. Children's exposure assessment: a review of factors influencing children's exposure, and the data available to characterize and assess that exposure. *Environ Health Perspect.* 2000; 108(6): 475-486.
9. Korea Legislation Research Institute. Special Act on The Safety of Children's Products - Article 2 (Definitions). Available: https://elaw.klri.re.kr/kor_service/lawView.do?hseq=42349&lang=ENG [accessed 3 February 2022].
10. Heo DA, Huh EH, Park JY, Moon KW, Lee KY. An investigation of ingredients and hazardous substances in some consumer products - focusing on cleaners and disinfectants. *J Environ Health Sci.* 2015; 41(5): 314-326.
11. Jung SJ, Hwang YS, Choi CM, Park AS, Kim SU, Kim HJ, et al. Examination and quantification of preservatives in cosmetics for children. *J Soc Cosmet Sci Korea.* 2015; 41(3): 219-227.
12. Johnson W, Bergfeld WF, Belsito DV, Hill RA, Klaassen CD, Liebler

- DC, et al. Safety assessment of benzyl alcohol, benzoic acid and its salts, and benzyl benzoate. *Int J Toxicol.* 2017; 36(3 Suppl): 5S-30S.
13. Ryu YJ. Simultaneous analysis and monitoring of thirteen preservatives in cosmetics by liquid chromatography [dissertation]. [Ceongju]: Chungbuk National University; 2013.
 14. Environment Digital Library Search. 2018 Environmental Hazardous Factor Investigation Project for Children's Products. Available: <https://library.me.go.kr/#/search/detail/5685595> [accessed 20 December 2020].
 15. Ministry of Trade, Industry and Energy. Slime 100 Product Recall Orders. Available: http://www.motie.go.kr/motie/ne/presse/press2/bbs/bbsView.do?bbs_cd_n=81&bbs_seq_n=162307 [accessed 19 March 2021].
 16. Korean Agency for Technology and Standards. Special Act on The Safety of Children's Products Annex 11(School Things - 17.1.31). Available: <https://www.kats.go.kr/content.do?cmsid=530&searchField=title&searchValue=%ED%95%99%EC%9A%A9%ED%92%88&y=0&x=0&mode=view&page=1&cid=19279> [accessed 30 July 2021].
 17. Ministry of Food and Drug Safety. Analytical Method for Cosmetic. Available: https://www.mfds.go.kr/brd/m_641/view.do?seq=26176&srchFr=&srchTo=&srchWord=%EC%8B%9C%ED%97%98%EB%B2%95&srchTp=0&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&Data_stts_gubun=C9999&page=1 [accessed 4 May 2021].
 18. Ministry of Environment of Denmark. Survey and Health Assessment of Preservatives in Toys. Available: <https://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2014/feb/survey-and-health-assessment-of-preservatives-in-toys/> [accessed 16 June 2021].
 19. Wang J, Ren JF, Zhang DL, Zhou M, Li ZG, Zhang HM. Determination of three isothiazolinone preservatives in children's color clay modeling toys by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Instrum Anal.* 2019; 38(11): 1384-1388.
 20. Environment Digital Library Search. 2019 Environmental Hazardous Factor Investigation Project for Children's Products. Available: <https://library.me.go.kr/#/search/detail/5717868> [accessed 20 December 2020].
 21. Korea Legislation Research Institute. Cosmetics Act- Article 8 (Safety Standards for Cosmetics). Available: https://elaw.klri.re.kr/kor_service/lawView.do?hseq=52153&lang=ENG&joseq=JO0008000&searchTxt=%25ED%2599%2594%25EC%259E%25A5%25ED%2592%2588%2520%25EC%2595%2588%25EC%25A0%2584%25EA%25B8%25B0%25EC%25A4%2580 [accessed 12 November 2021].
 22. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation. Integrated Risk Assessment of Parabens. Available: http://www.nifds.go.kr/brd/m_18/view.do?seq=12507 [accessed 1 October 2021].
 23. National Chemicals Information System. Detail Information (CMIT). Available: <https://ncis.nier.go.kr/mtrr/mtrrList.do> [accessed 17 November 2021].
 24. National Chemicals Information System. Detail Information (MIT). Available: <https://ncis.nier.go.kr/mtrr/mtrrList.do> [accessed 17 November 2021].
 25. National Chemicals Information System. Detail Information (OIT). Available: <https://ncis.nier.go.kr/mtrr/mtrrList.do> [accessed 17 November 2021].
 26. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation. Tox - Info Benzoic Acid (BA). Available: <https://www.nifds.go.kr/toxinfo/tcd/info/tcdDetailPop.do?toxicCode=T2000000205> [accessed 4 February 2022].
 27. Korea Disease Control and Prevention Agency. 2017 Child Growth Standards. Available: https://knhanes.kdca.go.kr/knhanes/sub08/sub08_02.do [accessed 4 February 2022].
 28. Access to European Union Law. Commission Directive (EU) 2015/2116 Appendix C of Annex II (BIT). Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32015L2116&qid=1640839031445> [accessed 31 October 2021].
 29. Access to European Union Law. Commission Directive (EU) 2015/2117 Appendix C of Annex II (MIT, CMIT, CMIT/MIT(3:1)). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32015L2117&qid=1640839498744> [accessed 31 October 2021].

〈저자정보〉

정선혜(학생), 허진영(학생), 오지희(학생),
박나연(석사), 고영림(교수)