

염료에서 검출되는 EU 규제 유해물질 항목 사례

박경수, 조영달, 김영주, 최은경

한국생산기술연구원 섬유환경분석실

EU-Prohibiting Harmful Substances Detected in Dyestuffs

Kyung Soo Park, Young Dal Cho, Young Zoo Kim, Eun Kyung Choe

Textile Ecology Laboratory, Korea Institute of Industrial Technology, ChonAn

1. 서 론

섬유제품의 환경규제가 강하게 요구될수록 원부재료인 염료에 대한 규제도 따라서 상승하여 실제로 국내 염료회사들은 각기의 해외 거래처들로부터 염료의 환경성 자료를 제시하도록 요구 받고 있다. 특정 유해아민을 유해물질로서 금하는 독일 법규 시행의 경우가 효시가 되었는데, 이 때 이들로부터 합성된 아조염료로 염색된 섬유 및 피혁 제품에 대한 유해아민 시험을 하도록 하는 방법으로 규제하였다. 섬유제품의 환경규제는 인체에 대한 유해 안전성으로 시작하여 생산공정의 환경성을 고려하는 것이 특징이고 이 때 염료로부터 기인하는 항목이 차지하는 비율이 매우크므로 섬유제품의 환경규제를 극복하려면 당연히 염료의 선택이 중요하게 된다. 따라서 사, 직물, 의류 등 최종 섬유제품에 대한 규제가 upstream의 염색공장으로, 염료회사로 이어지게 되며, 바이어로부터 요구되는 염료의 유해안전성 데이터가 첨부되어야 원활한 판매가 이루어진다.^{1,2)}

섬유제품에서 규제되는 유해물질 항목 중 염료와 관련된 항목으로는 유해아민, 알레르기 유발 염료, 암유발 염료, 중금속이 있다. 유해 아민의 경우 20종에서 시작하여 현재는 24종이 거론되며 알레르기 유발 염료는 20종에서 21종으로 암유발 염료는 7종에서 9종으로 계속 추가되고 있는 상황이다.^{3,4)}

현재 국내 염료에서 검출되고 있는 유해물질, 특히 알레르기 염료는 분산염료의 생산이 모두 중국으로 이전되어 품질 관리를 직접 할 수 없으므로 인하여, 근자 1년 사이에 주성분이 아닌 혼적량으로 검출되어 유럽 수출 시 큰 걸림돌이 되고 있으며, 혼적량의 유해아민도 검정 등 진한 색상 염료에서 검출되고 있다. 또한, 면섬유와 방부제에서 주로 검출되어 오던 PCP가 염료에서 검출되는 사례가 발생하고 있다.

이에 본 실험실에서는 섬유제품에 대한 국내 제품의 분석사례는 이미 소개 한 적이 있으며^{5)국}

내 염료제품에 대한 유해아민, 알레르기 염료, 중금속, 그리고 PCP 분석을 통하여 국내에서 유통되는 염료 제품의 유해물질 함유 현황을 파악해 보고자 하였다.

2. 실 험

염료는 5개 회사에서 제공받았고, 각 항목별 시험은 표준화된 시험법 및 자체 개발 시험법^{5,6)}에 의하여 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 알레르기 염료

16개의 염료에 대한 결과는 아래 표 1에 나타내었으며 주로 검출된 항목은 블루 색상의 분산염료에서는 C.I. disperse blue 35가 검출되었으며 검정 분산염료에서는 C.I. disperse orange 37(76)이 검출되었다.

Table 1. 16개 염료에서 검출된 알레르기 염료 분석 결과

No.	회사명	분석 염료	검출된 알레르기 염료	검출 농도 (mg/kg)
1	A 사	Disperse Black Dye	C.I. Disperse Orange 37(76)	96.0
2	A 사	Disperse Black Dye	C.I. Disperse Orange 37(76)	124.7
3	A 사	Disperse Black Dye	C.I. Disperse Orange 37(76)	496.9
4	A 사	Disperse Black Dye	C.I. Disperse Orange 37(76)	54.9
5	A 사	Disperse Black Dye	C.I. Disperse Orange 37(76)	235
6	A 사	Disperse Blue Dye	C.I. Disperse Blue 35	129.0
5	B 사	Disperse Black Dye	C.I. Disperse Orange 37(76)	121.0
7	C 사	Disperse Black Dye	C.I. Disperse Orange 37(76)	28.0
8	C 사	Disperse Black Dye	C.I. Disperse Orange 37(76)	14
9	C 사	Disperse Black Dye	C.I. Disperse Orange 37(76)	1881.0
10	C 사	Disperse Black Dye	C.I. Disperse Orange 37(76)	77.2
12	C 사	Disperse Black Dye	C.I. Disperse Orange 37(76)	567.0
13	C 사	Disperse Black Dye	C.I. Disperse Orange 37(76)	18.2
14	C 사	Disperse Black Dye	C.I. Disperse Orange 37(76)	29.4
15	D 사	Disperse Blue Dye	C.I. Disperse Blue 35	700.0
16	E 사	Disperse Black Dye	C.I. Disperse Orange 37(76)	30.7

3.2 유해아민

A사의 orange색상 산성염료 2종과 나머지 3개사에서 제공한 검정 분산염료의 결과는 표 1과 같았다. C사에서 제공한 Black 분산염료의 경우는 거의 모든 유해아민이 검출되는 점을 확인할 수 있었다.

Table 2. 8개의 염료에서 검출된 유해아민 분석 결과

No.	분석항목	농 도(mg/kg)							
		A-1 Acid Orange	A-2 Acid Orange	B-1 Disperse Black	B-2 Disperse Black	C-1 Disperse Black	C-2 Disperse Black	C-3 Disperse Black	D-1 Disperse Black
1	4-Aminodiphenyl				6.8	7.3	3.4	47.9	
2	Benzidine					25.4	13.5	81.9	
3	4-Chloro-o-toluidine			0.2		9.3		28.1	1.4
4	2-Naphthylamine					6.3		30.7	
5	O-Aminoazotoluene	175.3	127.8					295.5	1.4
6	2-Amino-4-nitrotoluene								1.8
7	p-Chloroaniline				5.4	14.8	3.9	7.6	
8	2,4-Diaminoanisole								
9	4,4'-Diaminodiphenylmethane							111.9	
10	3,3'-Dichlorobenzidine					44.3		255.9	35.3
11	3,3'-Dimethoxybenzidine								
12	3,3'-Dimethylbenzidine					59.6	32.1	200.0	1.0
13	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane					70.9	27.3	355.0	
14	p-Cresidine	13.5	20			3.9		30.7	2.2
15	4,4'-Methylene-bis-(2-chloroaniline)							234.8	2.4
16	4,4'-Oxidianiline							143.7	17.3
17	4,4'-Thiodianiline								18.3
18	o-Toluidine					4.7	11.8	20.4	1.2
19	2,4-Toluylenediamine					2.3	1.8	8.5	5.3
20	2,4,5-Trimethylaniline			0.5	9.8	9.3	3.5	40.7	
21	p-Aminoazobenzene							295.5	
22	o-Anisidine							14.4	7.1
23	2,4-Xylidine					2.4	0.9	6.3	0.6
24	2,6-Xylidine								
	Sum	188.8	147.8	0.7	22	260.5	98.2	2,209.5	95.3

3.3 중금속

A사에서 제출한 염료는 산성염료로써 Cd과 Hg을 제외한 모든 항목에서 소량이 검출되었고 B사에서 제공한 시료는 반응성 염료로써 수은과 납을 제외한 모든 항목에서 검출되었으나, ETAD나 혹은 EU eco-label에 제시되어 있는 염료에 포함될 수 있는 한계값과 비교해 보면^{7,8)} 모두 기준치이하 이었다. B사의 두 번째 염료의 경우에 Co의 농도가 특히 높아 합금속 염료임을 추측할 수 있었고, 이 경우 염료와 결합되지 않는 유리 Co 양을 측정하여 한계값과 비교해 볼 필요성이 있다.

Table 3. 8개의 염료에서 검출된 중금속 분석 결과

No.	분석항목	농 도(mg/kg)							
		A-1 Acid dye	A-2 Acid dye	A-3 Acid dye	A-4 Acid dye	B-1 Reactive dye	B-2 Reactive dye	B-3 Reactive dye	B-4 Reactive dye
1	Arsenic(As)	4.2	2.0				9.9		1.1
2	Cadmium(Cd)						1.0	0.1	
3	Chromium(Cr)	7.2	8.4	8.2	40.5	6.7	0.3	22.1	28.8
4	Cobalt(Co)	8.5	251.6	0.4	0.2	3.9	19095	2.7	3.5
5	Copper(Cu)	3.4	3.5	2.7	4.3	3.8	3.2	15.7	4.7
6	Lead(Pb)		0.9	0.6					
7	Nickel(Ni)	1.5	6.5	1.2	3.3	1.5	137.2	2.2	11.3
8	Mercury(Hg)								

3.4 OPP, TeCP, PCP

A사에서 제공한 염료 시료에서는 OPP가 0.65mg/kg이 검출되었다. B사의 1번 시료는 TeCP가 68.0mg/kg 그리고 PCP가 28.0mg/kg이 검출되었고 2번 시료는 TeCP가 27.1mg/kg이 검출되었다.

4. 결 론

유해아민과 알레르기 염료의 경우 대부분 블랙과 블루 색상의 분산염료에서 검출되고 있으며 주 알레르기 염료는 C.I. Disperse Orange 76 및 C.I. Disperse Blue 35 및 26등이며, 특징은 주 성분이 아닌 흔적량이 들어 있음을 확인하였다. 유럽에서 claim이 되는 흔적량의 기준이 모호한 현 상황에서 염료 산업 및 dow stream의 섬유산업의 수출에 지장을 일으키고 있다. 특히 PCP의 경우 외산 염료를 사용한 염색지에서 검출되었다는 점과 그 근원이 염료에 있었음을 확인할 수 있는 사례라서 염료 생산 및 유통을 체계적으로 관리할 수 필요가 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) 세미나 책자, “대유럽 섬유수출 경쟁력 강화를 위한 에코라벨 워크샵II: 국내 시험·독일

- DIN CERTCO 인증제도 소개”, 2001.
- 2) “섬유제품 및 생산공정의 환경관련 인증 연구”, 산업자원부 정책용역과제 최종보고서, 2001.
 - 3) “DIN Certification Scheme, Textile Products”, Ed.Sept./2001, Berlin, Germany, 2001.
 - 4) “Oeko-Tex Standard 100”, Ed.01/2004, Oeko-Tex, Zuerich, 2004.
 - 5) “에코라벨 기준에 의한 국내 섬유제품의 분석-I”, *J. of the Korea Soc. of Dyes and Finishers*, Vol. 15, No. 5(2003)
 - 6) “Oeko-Tex Standard 200”, Ed.03/2000, Oeko-Tex, Zuerich, 2000.
 - 7) Commission Decision establishing the ecological criteria for the award of the Community eco-label to textile products, *Official Journal of the European Communities*, L57, 21(1999).
 - 8) 최은경 외, 염료 및 안료 제품에 대한 EU 환경규제, *섬유기술과 산업*, 5(3/4), 150-154(2001).