

〈染色加工技術〉

염료 또는 피염물로부터 발암성 아민의 검출

오세화 · 강명녀
한국화학연구소

1. 서 론

환경오염이 건강에 미치는 영향에 대한 관심이 높아지면서 서유럽 국가들, 특히 독일에서는 섬유, 가죽, 옷 등 일용제품에 환경마크(ECO-Label)를 부착하려는 경향이 있다. 환경마크는 소비자들에게 그들이 구입한 제품들이 환경오염을 일으키지 않으며, 또 사용시 몸에 해롭지 않다는 것을 보증하기 위한 것으로서, 여러 관련 협회, 연구기관 또는 컨설팅 회사가 각각의 유해 물질에 대해서 정한 표준과 허용 한계치에 기초하여 주어진다. 이러한 환경마크들 중에서 대표적인 것으로는 eco-tex®, Gut®, Oeko-Tex Standard 100, TOX PROOF®, EU environmental symbol 등이 있으며, 이 외에도 더욱 많은 환경마크들이 특히 독일에서 경쟁적으로 생겨나고 있다. 이들 중에서 가장 잘 알려져 있고 널리 사용되고 있는 것은 'Oeko-Tex Standard 100' 으로서 서유럽 12개 국가들이 참여하며 각국을 대표하는 연구기관들로 구성된 '국제 섬유 환경학 연구 실험 기구(Int'l Association for Research and Testing in the field of Textile Ecology)'에 의해 주어진다.

벤지딘이나 2-나프틸아민과 같은 방향족 아민들이 강력한 발암 물질이라는 것은 이미 알려져 왔으나 이들의 사용을 금지하는 법안은 최근에 이르기까지 없었다. 그러나 1994년 7월 독일 정부는 '소비자 관련상품 규제법'의 2차 개정안에서 '20가지의 특정 발암성 방향족아민 중에서 한 가지 이상을 유리시킬 수 있는 아조 염료는 일상 용품에 사용되어서는 안된다'고 발표했다. 구체적으로 '독일은 발암성 아민을 유리시킬 수 있는 아조

염료로 염색된 소비자 관련상품의 독일로의 수입을 1995년 1월 1일부터 금지하며 이미 시장에 유통되고 있는 것들에 대해서는 1995년 7월 1일부터 판매를 금지한다'고 발표했다. 그러나 이 법안은 2회 더 수정을 거친 4차 개정안에서 '수입금지는 1996년 3월 31일로, 유통금지는 1996년 9월 30일로 연기한다'고 발표했다.

20 발암성 아민들(Carcinogenic amines)

<i>o</i> -Aminoazotoluene	4-Aminodiphenyl
2-Amino-4-nitrotoluene	Benzidine
<i>p</i> -Chloroaniline	4-Chloro- <i>o</i> -toluidine
<i>p</i> -Cresidine	2,4-Diaminoanisol
4,4-Diaminodiphenylmethane	<i>o</i> -Dianisidine
3,3'-Dichlorobenzidine	3,3'-dimethylbenzidine
3,3'-Dimethy-4,4'-diamino-diphenylmethane	4,4'-Methylene-bis(<i>o</i> -chloroaniline)
2-Naphthylamine	4,4'-Oxydianiline
4,4'-Thiodianiline	2,4-Toluenediamine
<i>o</i> -Toluidine	2,4,5-Trimethylaniline

염료 내의 아조 결합은 환원에 의해 아민으로 분해되어 방향족 아민들이 생성된다. 아조염료의 환원은 환원제에 의한 경우나 체내의 아조 환원 효소에 의한 경우나 같은 아민을 생성하게 되는데, 소비자의 인체에 해를 끼치는 경우는 후자로서, 체내에 흡수된 아조 염료가 환원되어 생성된 방향족 아민들이 인간이나 동물에게 암을 유발시킬 수 있다는 것이다.

지금까지 본 연구실에서는 1000여개의 염료 자체 및 염색된 시료에서 추출된 염료들을 환원하여

발암성 아민의 존재 유무를 분석해 왔는데, 벤지딘, α -톨리딘, α -디아니시딘 등이 중간 원료로 사용된 염료들을 쉽게 판별할 수 있었다. 이러한 염료들은 당연히 해롭지 않은 다른 염료들로 대체해야 할 것이다.

한편 당혹스럽게도 염료 중간체로 사용되지 않은 4-아미노디페닐, 2-나프틸아민, 2,4-톨루엔디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 벤지딘 등이 소량이지만 검출되는 예가 많이 있었다. 이러한 유해 아민들이 어떻게 하여 존재하게 되었는지를 간략하게 살펴 보고자 한다.

2. 발암성 아민의 확인 방법

아조염료의 환원 분해물은 유기용매로 추출하여 TLC, GC 혹은 LC로 표준 물질과 비교하여 확인하는 방법들이 있다. 그러나 어떤 화학물질들은 TLC의 R_f값이나 GC, LC의 retention time이 같기 때문에 이들 방법만을 사용하여 유해 물질을 분명하게 확인하는 것은 불가능하다. 예를 들면, 발암성 아민인 2,4-디아미노아니졸과 염료중간체인 2,5-디아미노아니졸은 TLC의 R_f값과 GC의 retention time이 같으므로 TLC와 GC 결과만으로는 이 둘을 구분할 수 없다. 그러나 이들은 분자량은 같지만 질량 스펙트럼은 서로 다르므로 확인이 가능하다. 따라서 본 실험에서는 단순한 크로마토 그래피가 아니라 GC/MS를 이용하여 유해 아민을 동종 확인하였다.

3.1 2-나프틸아민

1-나프틸아민은 염료 중간체로 자주 쓰이는 반면 2-나프틸아민은 염료 원료로 사용되지 않는다. 그럼에도 불구하고 1-나프틸아민이 검출되는 대부분의 시료에서 2-나프틸아민도 함께 검출되었다. 이는 1-나프틸아민을 제조할 때 2-나프틸아민이 부산물로 5% 정도 생기는데 이 때 생긴 2-나프틸아민을 제거하지 않은 불순한 1-나프틸아민을 사용하여 염료를 합성했기 때문에 생각된다.

1-나프틸아민은 디아조 성분으로나 카플러로서 아조 염료 합성에 이용된다. 디아조 성분으로 사용되어 합성된 아조 염료를 환원하면 1-나프틸아

민이 유리될 것이다. 그러므로 2-나프틸아민이 제거되지 않은 1-나프틸아민을 사용하여 염료를 합성한다면 2-나프틸아민은 언제나 검출된다. 염료 제조시 1-나프틸아민을 카플러로 사용하면 환원 후 1,4-디아미노나플탈렌이 검출될 것이다. 이 경우 카플링 반응을 완결시키면 2-나프틸아민이 검출되지 않겠지만 반응의 완결은 쉬운 일이 아니며, 실제로 있어서 반응이 완결되지 않은 상태에서 염료가 제조되기 때문에 2-나프틸아민은 언제나 검출된다. 즉 2-나프틸아민이 제거된 1-나프틸아민을 원료로 사용하는 것만이 2-나프틸아민의 검출을 막는 안전한 방법이 된다.

3.2 2,4-톨루엔디아민과 4,4'-디아미노디페닐메탄

폴리우레탄은 foam, 안료 토너, 가공제로 쓰이며, 2,4-톨루엔디이소시아네이트 혹은 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트와 폴리올을 원료로 하여 합성된다. 이 때 이소시아네이트기와 히드록시기가 결합하여 생긴 카바메이트 결합은 알칼리 조건에서 가수분해되어 2,4-톨루엔디아민이나 4,4'-디아미노디페닐메탄을 생성한다. 지금까지 시험한 시료들 중에서 PU foam은 모두 환원하기 전에 알칼리 가수분해만으로 2,4-톨루엔디아민이 검출되었으며, 때로는 4,4'-디아미노디페닐메탄도 함께 검출되었다. 또한 폴리우레탄 가공제로 처리된 가죽 및 섬유에서도 2,4-톨루엔디아민과 4,4'-디아미노디페닐메탄이 검출되었다. 따라서 환원 이전에 가수분해만으로 검출되었으므로 2,4-톨루엔디아민이나 4,4'-디아미노디페닐메탄은 염료로부터가 아니라 폴리우레탄으로부터 검출되었다는 것을 의미한다.

3.3 4-아미노디페닐

염료들 중에는 4-아미노디페닐을 염료 합성에 중간 원료로 사용하지 않았음에도 불구하고 염료를 환원했을 때 이것이 소량이지만 검출되는 예가 많이 있었다. 그리고 이 경우 미량의 4-아미노디페닐과 함께 아닐린도 다량 검출되었다. 실제로 아닐린을 디아조체로 하여 제조한 염료들을 환원한 모든 경우에 4-아미노디페닐이 검출되었다. 그러므로 아닐린을 디아조체로 사용하는 염료는 반드시 4-아미노디페닐의 존재 여부를 확인한 후에 대량 생산을

해야 할 것이다.

3.4 벤지딘

벤지딘은 염료 중간체로서 오랫동안 사용되어 오던 화합물이다. 그러나 C.I. Disperse Black 9는 벤지딘을 원료로 사용하지 않은 염료임에도 불구하고 두 염료 회사에서 제공된 염료들 모두로부터 환원 후에 벤지딘이 검출되었다.

방향족 아민의 디아조늄 이온이 탈아조화한 후 서로 결합하여 비아릴(biaryl) 화합물을 생성한다는 것은 잘 알려진 사실이다. Disperse Black 9에서 벤지딘이 검출되는 것은, 따라서 두 분자의 *p*-니트로아닐린의 디아조늄 이온이 탈아조화한 후 서로 결합하여 4,4'-디니트로디페닐이 되고, 이것이 환원되어 벤지딘이 생성된 것으로 여겨진다.

4. 결 론

독일 정부는 '20가지의 발암성 아민을 유리시킬 수 있는 아조 염료를 일상 용품에 사용해서는 안 된다'고 하는 '독일 소비자 관련 상품 규제법'을

발표했다. 이 법안에는 아민의 허용 한계치가 명시되어 있지 않지만, 매우 적은 양(염료는 50mg/kg, 염색물은 5mg/kg) 미만의 유해 아민을 함유한 일용 제품이라야만 환경 마크를 부여받을 수 있다.

앞에서 언급했듯이 발암성 아민을 중간체로 사용하지 않은 염료에서도 유해 아민이 검출된 예는 많이 있었다. 그러므로 염료 제조업자는 비록 발암성 아민을 중간 원료로 사용하지 않았더라도 합성된 모든 염료들의 유해아민 함유 여부를 반드시 확인한 후에 대량 생산에 착수할 것을 추천한다.

또한 염색업자들은 소량의 color-matching용 염료까지도 유해 아민이 포함되어 있지 않은 염료들만을 선별하여 사용하고 염색하여야만 이러한 기준을 맞출 수 있어 무역 장벽이나 수출 장애를 극복할 수 있을 것이다.

아울러 폴리우레탄으로부터 알카리 가수분해에 의해 검출되는 2,4-톨루엔디아민과 4,4'-디아미노디페닐메탄은 사용 염료의 원료로 쓰이지 않은 한 '독일 소비자 관련상품 규제법'의 규제에서는 제외되어야 하는 것으로 사료된다.