

염료제품에 잔존하는 유해 중금속 평가

박경수, 손승환, 유의상, 최은경

한국생산기술연구원 섬유환경분석실

1. 서론

염료 제품에 잔존하는 유해 중금속을 평가할 때, 염료에 불순물로 존재하는지 혹은 합금속 염료 성분으로 함유되어 있는지를 우선적으로 고려하여야 한다. 섬유제품에 잔존하면서 인체에 영향을 주는 측면도 있지만 염색 후 폐수로 방출되어 환경오염과 이따이 이따이 병, 미나마타 병과 같은 중독을 야기 시키기도 한다. 불순물로서 염료 및 안료에 함유되어 있는 중금속의 허용치는 EU 에코라벨과 ETAD(Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufactures)에서 제시하고 있으며, Oeko-Tex Standard 100에서는 섬유제품에서 추출되는 중금속의 한계값을 정해 두고 있다. 섬유제품에서 추출될 수 중금속의 주근원을 살펴보면, 비소(As)는 면 수확과정에서, 구리(Cu)는 폴리아미드 카펫의 일광견뢰도를 증진시키는 과정에서, 안티몬(Sb)는 폴리에스테르 합성과정에서 유래할 가능성이 크고 구리(Cu), 크롬(Cr), 코발트(Co), 니켈(Ni)은 염료자체 및 염색공정에서 유래하게 된다.¹⁾

본 연구실에서는 국내외 염료제품에 잔존하는 유해 중금속 분석을 통하여 제품의 평가와 동시에 합금속 염료에서 유해 중금속이 가지는 의미를 연구해 보았다.

2. 실험

반응성 염료, 분산 염료, 산성염료를 각각 1g씩 3% 질산용액 70mL에 넣고 1시간동안 초음파로 녹인 후 최종 부피가 100mL가 되게 3% 질산용액을 첨가하였다. 검정곡선에 사용되는 안티몬(Sb), 비소(As), 납(Pb), 카드뮴(Cd), 크롬(Cr), 코발트(Co), 구리(Cu), 니켈(Ni), 수은(Hg), 아연(Zn), 주석(Sn), 세륨(Ce), 셀레늄(Se)의 표준물질은 MERCK에서 1,000mg/L를 구입하여 희석하여 사용하였으며 기기는 Jovin-Yvon Ultima II 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 시험에 사용된 염료들은 국내외에서 판매되고 있는 것들로 반응성, 분산, 산성염료를 사용하였으며 국외제품은 국내제품의 대응품을 선정하였으며 중금속 16종에 대한 분석결과는 table 1에 나타내었다.

Table 1. 염료 35종에서 중금속(16종) 분석결과

	Limit value (mg/kg)		Sample names ¹												
	ETAD	Oeko-Tex standard 100 class I	Reactive dyes												
			A-R Red	A-R Yellow	A-R N/blue	A-R Brill. blue	B-R Red 1	B-R Red 2	B-R Red 3	B-R Red conc.	B-R Yellow 1	B-R Yellow 2	B-R Blue	B-R N/blue	B-R N/blue conc
Sb	50	30	ND*2	0.14	0.14	0.74	0.16	0.19	ND	0.01	0.22	0.48	ND	0.04	0.33
As	50	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pb	100	0.2	ND	1.28	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.76	2.51	ND
Cd	20	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	0.11	ND	ND	ND	ND	0.36	ND	ND
Cr	100	1.0	3.22	0.13	2.06	0.64	1.63	0.85	1.59	1.29	0.11	0.16	0.46	2.93	6.01
Co	500	1.0	ND	0.09	0.16	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.09
Cu	250	25	0.47	0.26	1.24	150	1.28	1.88	5.32	1.32	2.08	1.49	302526	4.64	1.19
Ni	200	1.0	3.10	1.48	1.70	0.80	1.71	1.05	1.86	1.27	1.04	2.44	ND	3.08	5.71
Hg	4	0.02	0.17	0.26	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zn	1500		8.03	220	8.21	9.15	8.43	5.35	1.87	5.88	3.23	2.41	68.60	4.11	3.53
Sn	250		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Se	20		0.67	0.50	0.77	1.67	0.57	0.74	0.09	0.37	0.67	0.31	0.47	0.52	0.61
Ba	100		0.70	0.34	1.53	2.22	1.71	2.00	1.57	1.25	2.01	1.69	2.41	1.69	1.50
Fe	2500		78.5	7.89	156.84	119.1	40.08	89.76	20.87	43.94	9.20	7.60	24.79	54.52	117.13
Mn	1000		1.09	1.13	1.81	2.24	0.53	0.98	0.71	0.51	0.77	0.60	2.59	0.81	1.22
Ag	100		1.03	0.64	2.68	1.73	1.71	2.71	2.39	0.52	0.66	4.06	1.04	1.80	2.41

	Limit value (mg/kg)		Sample names												
	ETAD	Oeko-Tex standard 100 class I	Reactive dyes			Disperse blues			Acid dyes						
			D-R Red	D-R Yellow	D-R Blue	A-D Brill. Red	A-D Yellow	A-D Blue	D-A Red	C-A Red	E-A Red	D-A Yellow	C-A Yellow	G-A Yellow	F-A Yellow
Sb	50	30	ND	0.16	0.26	1.02	0.25	0.63	69.63	73.35	34.94	47.61	30.30	ND	60.53
As	50	0.2	ND	ND	ND	5.22	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pb	100	0.2	ND	ND	ND	30.69	ND	ND	ND	0.65	ND	ND	ND	61.18	3.32
Cd	20	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.17	0.18	0.18	0.19	0.16	0.40	0.18
Cr	100	1.0	1.64	0.04	2.05	10.74	22.33	2.55	49456	41121	20754	29450	21719	55.48	40562
Cr									33.6	36.5	17.7	26.4	21.8		20.2
Co	500	1.0	0.13	ND	ND	0.23	0.21	ND	ND	ND	0.55	0.13	5.04	61696	2.77
Cu	250	25	0.54	0.53	24.25	1.85	2.15	1.60	1.04	1.65	1.20	9.83	1.80	6.57	2.30
Ni	200	1.0	2.17	1.24	2.49	8.37	9.97	2.39	ND	1.52	0.75	5.56	19.54	87.10	2.02
Hg	4	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.22	0.93	0.35	0.33	0.43	ND	0.89
Zn	1500		81.20	1.60	4.76	7.07	5.24	5.79	11.95	8.92	10.21	24.04	10.28	17.34	18.79
Sn	250		ND	ND	2.81	ND	1.97	ND	ND	ND	ND	2.71	ND	6.12	ND
Se	20		0.69	0.58	0.65	1.75	2.36	1.95	1.23	1.61	1.03	2.14	1.29	1.21	0.56
Ba	100		1.21	0.26	1.25	7.44	2.38	3.25	12.64	8.05	6.03	7.61	4.38	4.54	19.05
Fe	2500		27.59	8.52	157.8	329.7	605.57	195.7	52.53	107.5	34.83	801.35	140.74	176.59	79.95
Mn	1000		0.74	0.58	1.84	10.76	4.44	5.29	1.20	1.52	9.05	16.16	2.99	249.47	17.93
Ag	100		4.25	1.23	1.20	1.14	0.14	1.16	2.50	4.60	5.00	2.53	5.50	4.05	2.58

Table 1. 염료 35종에서 중금속(16종) 분석결과(계속)

	Limit value (mg/kg)		Sample names								
			Acid dyes								
	ETAD	Oeko-Tex standard 100 class I	D-A Navy	C-A Navy	E-A Navy	D-A Black	C-A Black	G-A Black	F-A Black	D-A Black 2	C-A Black 2
Sb	50	30	65.49	31.09	51.72	46.40	56.81	52.06	60.55	20.91	33.02
As	50	0.2	ND	ND	ND	ND	1.14	ND	ND	ND	ND
Pb	100	0.2	0.80	ND	0.90	ND	ND	1.52	ND	ND	ND
Cd	20	0.1	0.11	0.08	0.12	0.11	0.10	0.11	0.07	0.23	0.09
Cr	100	1.0	37224	32071	34893	34756	39695	29507	37783	15142	22036
Cr			44.4	71.9	54.3	11.9	28.9	23.6	49.5	11.7	23.4
Co	500	1.0	7.87	1.05	3.33	0.71	0.89	30.97	0.08	0.34	ND
Cu	250	25	1.51	0.90	4.20	0.96	3.15	8.04	7.02	ND	ND
Ni	200	1.0	1.43	0.41	1.06	4.78	1.38	3.60	2.55	0.67	3.19
Hg	4	0.02	0.58	0.48	0.42	0.74	0.75	0.41	0.72	0.17	0.34
Zn	1500		27.52	12.53	10.13	7.84	7.61	174	11.23	1079	9.99
Sn	250		ND	ND	ND	1.91	69.94	ND	82.08	ND	ND
Se	20		1.02	1.15	0.67	1.18	1.06	0.79	0.88	0.57	0.95
Ba	100		9.40	5.23	9.37	4.02	3.40	14.97	3.65	3.31	3.05
Fe	2500		282.35	103.25	59.95	718.02	80.81	273.02	194.25	43.52	106.1
Mn	1000		4.71	2.24	1.83	3.29	0.96	3.89	2.85	14.56	1.76
Ag	100		2.03	2.76	10.61	1.28	1.61	1.49	1.24	0.95	1.21

¹A, B, C - domestic product, D, E, F - foreign product, ²ND: Not detected

35종의 염료를 분석한 결과 5종을 제외한 염료에서 안티몬(Sb)가 검출되었으며 ETAD 규정을 적용하였을 때 8종의 염료가 기준치를 초과하였으며 주로 산성염료에서 많이 검출되고 있다. 대부분의 염료에서 Sb외에 Cd, Cr, Cu, Zn, Ba, Fe, Mn, Ag가 조금씩 들어 있음을 확인할 수 있었다. 산성염료의 경우 Cr의 함금속 염료에 대해 free Cr을 분석한 결과 모두가 기준치 이하임을 확인할 수 있었다.

4. 결론

국내의 염료 35종에 대하여 ETAD와 Oeko-Tex standard 100의 기준에 의거하여 잔존하는 유해 중금속을 분석 평가하였으며 국내의 대응 제품을 비교함으로써 국내 염료의 품질을 평가할 수 있었다.