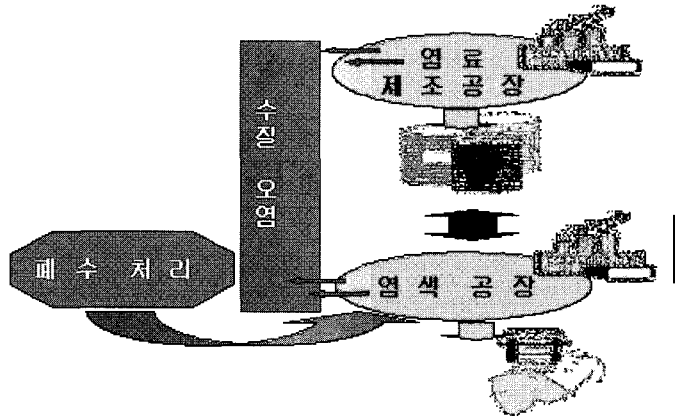


인간환경 중심의 염료 평가도구 및 국제적 동향

최은경 박사
(한국생산기술연구원)

인간/환경 중심의 염료 평가도구 및 국제적 동향



I. EU의 섬유제품 및 염료에 대한 인체/환경 유해물질 규제 현황

1. 강력한 무역장벽이 되고 있는 유럽의 섬유제품에 대한 환경규제

○ 유럽의 섬유제품에 대한 환경규제는 최종제품이 함유한 유해물질 항목에 대한 시성적서 요구와 에코라벨 부착 요구의 두가지 유형으로 구분할 수 있다. 전자는 독일 법규로 강제적인 성격을 띠고 있고 2001년부터 EU 규제로 확산되어 왔으며, 후자의 경우 강제성은 없으나 실제 국제시장에서 환경규제의 도구로 강력히 작용해오고 있다.

○ 15여 항목의 유해물질 규제 기준을 합격해야 부여되는 에코라벨 부착 요구는 독점적인 라벨인 Oeko-Tex Standard 100의 경우, 전 세계적으로 5,000개 이상의 기업에서 총 42,000여개 (2004년 9월) 제품이 인증을 받았으며 이는 1999년 15,000여개를 받았던 것과 비교할 때 에코라벨에 대한 요구가 계속 증가되고 있다.

○ 환경규제는 원사, 안감, 직물, 의류 제품, 단추, 지퍼 등의 악세서리 등에 이르기까지 유해물질 항목에 대한 시험성적서 요구 혹은 에코라벨 부착을 요구하고 있어, 국내 원사개발업체, 염색가공업체, 원단수출업체, 섬유제품 컨버터 업체뿐만 아니라 의류부자재업체 및 염료생산업체의 수출 실적에 걸림돌이 되어 왔다.

○ 섬유제품에서 규제되고 있는 유해물질 항목

: pH, formaldehyde, pesticides(50종), PCP/TeCP/OPP, heavy metals(10종), cleavable arylamines(24종), carcinogenic dyestuffs(9종), allergy-causing dyestuffs(21종), chlorinated organic carriers(10종), PVC plasticizers (phthalates)(6종), organic tin compounds(TBT & DBT), emission of volatiles, flame retardant finishes, biocide finishes, color fastness (최소한의 품질 보장 개념)

2. EU에서 통용되는 섬유제품의 인증 시스템



3. 섬유제품 규제와 맞물린 염료의 환경규제

○ Oeko-Text Standard(현재 호응도가 가장 큰 섬유제품 에코라벨)와 EU Flower(EU연합의 섬유제품 에코라벨)의 부여기준에서 염료와 직접 관계있는 항목을 골라 정리하면 다음과 같다 : allergy-causing dyestuffs(21종), cleavable arylamines(24종), carcinogenic dyestuffs(9종), heavy metals(10종), color fastness(5종)

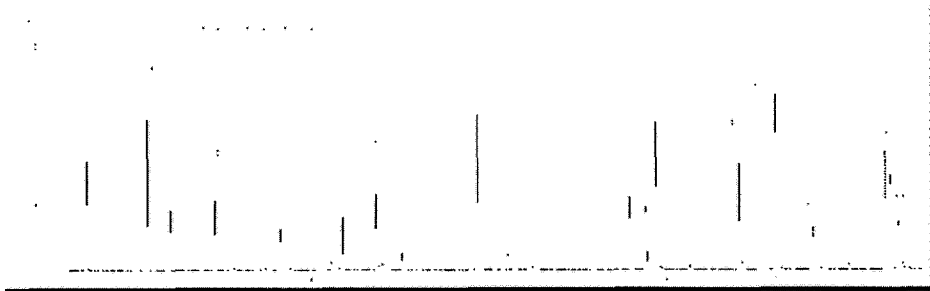
표 1. 21가지 알레르기 염료 목록

Allergens	분자식	Molecular Weight	UV Wavelength Max.(nm)	측정 분자량(m/z)	CAS-Nr.
C.I. Dispers Blue 1	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂	268.2	620	269.2	2475-45-8
C.I. Dispers Blue3	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃	296.3	635	297.3	2475-46-9
C.I. Dispers Blue 7	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₆	358.4	667	358.4	3179-90-6
C.I. Dispers Blue 26	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₄	298.3	609	299.3	
C.I. Dispers Blue 35	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₄	284.3	651	285.3	
C.I. Dispers Blue 102	C ₁₅ H ₁₉ OSS	365.3	613	366.3	
C.I. Dispers Blue 106	C ₁₄ H ₁₇ N ₅ O ₃ S	335.2	612	336.2	
C.I. Dispers Blue 124	C ₁₆ H ₁₉ N ₅ O ₄ S	377.2	612	378.2	
C.I. Dispers Orange 1	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₂	318.3	464	319.3	2581-69-3
C.I. Dispers Orange 3	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂	242.2	433	243.2	730-40-5
C.I. Dispers Orange 37	C ₁₇ H ₁₅ C ₁₂ N ₅ OS	391.2	428	392.2	
C.I. Dispers Orange 76	C ₁₇ H ₁₅ C ₁₂ N ₅ O ₂	391.2	428	392.2	
C.I. Dispers Red 1	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₃	314.3	502	315.3	2872-52-8
C.I. Dispers Red 11	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₃	268.3	568	269.3	2872-48-2
C.I. Dispers Red 17	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ OS	344.4		345.4	3179-89-3
C.I. Dispers Yellow 1	C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₅	275.2	362	274.2	
C.I. Dispers Yellow 3	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	269.3	357	270.3	
C.I. Dispers Yellow 9	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₄	274.2	364	275.2	2831-40-8
C.I. Dispers Yellow 39	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O	264.3	490	265.3	6373-73-5
C.I. Dispers Yellow 49	C ₂₁ H ₂₂ N ₄ O ₂	362.4	445	375.4	
C.I. Dispers Brown 1	C ₁₆ H ₁₅ N ₄ O ₄ CS	432.4	444	433.4	

표 2. 24가지 유해아민 목록과 GC-Mass 크로마토그램

Aryl Amines	CAS No.
1. 4-aminodiphenyl	92-67-1
2. Benzidine(4,4-diaminobiphenyl)	92-87-5
3. 4-Chloro-o-toluidine	95-69-2
4. 2-Naphtylamine	91-59-8
5. O-Aminoazotoluene	97-56-3
6. 2-Amino-4-nitrotoluene	99-55-8
7. p-Chloroaniline	106-47-8
8.. 2,4-Diaminoanisole(2,4-diaminomethoxybenzene)	615-05-4
9. 4,4'-Diaminodiphenylmethane	101-77-9
10. 3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1
11. 3,3'-Dimethoxybenzidine	119-90-4
12. 3,3'-Dimethylbenzidine	119-93-7
13. 3,3'-Dimethy-4,4-diaminodiphenylmethane	838-88-0
14. p-Cresidine(2-methoxy-5-methylaniline)	120-71-8
15. 4,4'-Methylene-bis-(2-chloroaniline)	101-14-4
16. 4,4'-Oxydianiline	101-80-4
17. 4,4'-Thiodianiline	139-65-1
18. o-Toluidine(2-methylaniline)	95-53-4
19. 2,4-Diaminotoluene	95-80-7
20. 2,4,5-Trimethylaniline	137-17-7
21. o-Anisidine(2-methoxyaniline)	90-04-0
22. 2,4-Xylidine(2,4-dimethylaniline)	95-68-1
23. 2,6-Xylidine(2,6-dimethylaniline)	87-62-7
24. p-Aminoazobenzene(p-aminoazobenzene)	60-09-3

GC-Mass chromatogram for detection of 24 arylamines prohibited on use by German legislation and European eco-label criteria.



1. 4-Aminodiphenyl
2. Benzidine
3. 4-Chloro-o-toluidine
4. 2-Naphthylamine
5. o-Aminoazotoluene
6. 2-Amino-4-nitrotoluene

7. p-Chloroaniline
8. 2,4-Diaminoanisole
9. 4,4'-Diaminodiphenylmethane
10. 3,3'-Dichlorobenzidine
11. 3,3'-Dimethoxybenzidine
12. 3,3'-Dimethylbenzidine

13. 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane
14. p-Cresidine
15. 4,4'-Methylene-bis-(2-chloroaniline)
16. 4,4'-Oxydianiline
17. 4,4'-Thiodianiline
18. o-Toluidine

19. 2,4-Toluylenediamine
20. 2,4,5-Trimethylaniline
21. 4-Aminoazobenzene
22. o-Anisidine
23. 2,4-Xylidine
24. 2,6-Xylidine

표 3. 9가지 염유발 염료 목록

C. I. Generic Name	C. I. Structure No.	CAS No.
1. C. I. Acid Red 26	C. I. 16150	3761-53-3
2. C. I. Basic Red 9	C. I. 42500	25620-78-4
3. C. I. Basic Violet 14	C. I. 42510	632-99-5
4. C. I. Direct Black 38	C. I. 30235	1937-37-7
5. C. I. Direct Blue 6	C. I. 22610	2602-46-2
6. C. I. Direct Red 28	C. I. 22120	573-58-0
7. C. I. Disperse Blue 1	C. I. 64500	2475-45-8
8. C. I. Disperse Orange 11	C. I. 60700	82-28-0
9. C. I. Disperse Yellow 3	C. I. 11855	2832-40-8

○ 섬유제품에서 규제되고 있는 염료 항목의 규제값은 유해아민은 not used, *20ppm이고, 알레르기 염료는 not used, *0.006 %로, *에 대한 부침을 보면 이 한계값 들은 기기분석 상 분석할 수 없는 한계값으로서, 최신 분석기기의 예민도가 증가하여 실제로는 이 한계값 이하도 분석이 가능하므로, 기본 해석을 not detected 혹은 not used 에 두어야 한다는 점이다. 예로 섬유제품에서 알레르기 염료가 0.006%, 혹은 유해아민이 20ppm 이하 소량으로 나왔을 경우, 합격이라는 잘못된 시험 결과를 주게 되면 결국, 유럽 수출 시, 클레임으로 반송되는 경우가 발생하게 된다. 염료에 허용되는 기준치는 가장 농색으로 염색했을 경우, 염색된 원단에서 유해물질이 검출되지 않아야 하는 조건에 기초한다.

○ 염료에 포함될 수 있는 20ppm 한계값을 기준으로 염료 기준치를 계산하기도 한다. 극단적으로 15% owf 염색(피혁의 경우) 기준으로, 염료에 150ppm의 유해아민이 있어도 섬유제품 기준에 검출되지 않는 안전한 한계값이라고 계산하고 있으나, 실제로는 염료에 150ppm 유해아민이 함유되어 있으면 담색 염색한 섬유에서도 유해아민이 검출되며, 이러한 경우 염료를 시험하여 합격이라는 잘못된 시험 결과를 주게 되면, 결국 유럽 수출 시 클레임으로 반송되는 경우가 발생하게 된다.

○ 견뢰도 항목은 섬유제품이 유해물질 기준에 모두 합격을 한 후, 품질 면에서 달성해야 할 최소한의 기준을 설정한 것으로 물견뢰도, 산성 땀액 및 알칼리 땀액 견뢰도와 건식 및 습식 마찰견뢰도 등 5개 세부항목에서 staining에 있어 표 4와 같은 기준을 만족하면 된다. 유아용 제품의 경우, 이에 침액 견뢰도가 첨가된다.

표 4. 유해물질 규제시 최소한의 품질 보증으로 요구되는 견뢰도 항목

Product Class	I	II	III	IV
	baby	in direct contact with skin	with no direct contact with skin	decoration material
Colour fastness	안료, 배트, 황화 염료인 경우 ()의 마찰견뢰도가 허용			
towards water	3	3	3	3
towards acidic perspiration	3 ~ 4	3 ~ 4	3 ~ 4	3 ~ 4
towards alkaline perspiration	3 ~ 4	3 ~ 4	3 ~ 4	3 ~ 4
towards rubbing, dry	(3) ~ 4	(3) ~ 4	(3) ~ 4	(3) ~ 4
towards saliva and perspiration	resistant			

표 6. 섬유제품에 존재하는 중금속에 대한 EU 규제 기준

	Limit Values for Heavy-Metals (ppm)				
	EU eco-label	DIN-tested, Oeko-Tex Standard 100, EU eco-label			
		baby	in direct contact with skin	with no direct contact with skin	decoration material
	total content in Polyester	artificial saliva solution	artificial acidic sweating solution		
Sb (antimony)	260	30	30	30	30
As (arsenic)	-	0.2	1	1	1
Pb (lead)	-	0.2	1	1.0*	1.0*
Cd (cadmium)	-	0.1	0.1	0.1*	0.1*
Cr (chromium)	-	1	2	2	2
Cr (VI)	under detection limit (0.5)				
Co (cobalt)	-	1	4	4.0*	4.0*
Cu (copper)	-	25.0*	50.0*	50.0*	50.0*
Ni (nickel)	-	1	4	4	4
Hg (mercury)	-	0.02	0.02	0.02	0.02

4. ECO-PASSPORT 염료 인증 시스템 파악

2000년 초반 Oeko-Tex 스위스 기관인 TESTEX에서 제정해 온 ECO-PASSPORT라는 염료 인증시스템에 대하여 신청절차, 기준, 비용 등은 다음과 같다.

- 신청절차: 신청서를 작성하여 염료와 개별 염색된 원단 1 yard씩을 제출
- 신청서에 기입해야 하는 사항:
 - a. 인증받으려는 제품명
 - b. 제품에 대한 개요적인 설명
 - c. 본 제품의 처방전
 - d. 원료물질에 대한 MSDS 제시가능 여부
 - Yes (첨부함) No
 - e. 판매할 염료에 대한 MSDS 제시가능 여부
 - Yes (첨부함) No
 - f. 본 제품의 품질 보증에 대한 프로그램 실행 여부
 - Yes (구체적으로 제시) No
- 의뢰시료: 염료 3종 25g씩과 개별 농색 염색된 원단 3종
- 시험항목
 - 염료 : 중금속, 할로겐화 페놀(TeCP & PCP) & OPP, 유해아민, 유기캐리어, 유기주석화합물
 - 염색된 천 : pH, 할로겐화 페놀(TeCP & PCP) & OPP, 유해아민, 견뢰도
- 소요비용 :

반응성 염료 3종을 한 인증으로 묶어 인증받는 경우

CHF 6,094.0 $\xrightarrow{1\text{ CHF} = 900\text{ W}}$ KRW 5,484,600

- 인증 유효기간 : 1년

ECO-PASSPORT인증은 염료뿐만 아니라 섬유 조제 및 가공제에도 적용된다.

표 7. Eco-Passport 인증을 위해 염료 및 염색된 천에서 측정하는 유해물질 항목

Test items	Oeko-Tex 100 Product- class I	Total contents (mg/kg)					
		Dyes			Dyed Fabrics		
		Reactive Yellow	Reactive Red	Reactive N/blue	dyed with reactive yellow	dyed with reactive red	dyed with reactive N/blue
pH	4.0~7.5	-	-	-	√	√	√
Chlorinated phenol & OPP							
PCP	< 0.05	√	√	√	√	√	√
TeCP	< 0.05	√	√	√	√	√	√
OPP	< 50	√	√	√	√	√	√
Aryl amins (23 kinds)	ND	√	√	√	√	√	√
Heavy metals							
Antimony(Sb)	< 30.0	√	√	√	-	-	-
Arsenic(Ar)	< 0.2	√	√	√	-	-	-
lead(Pb)	< 0.2	√	√	√	-	-	-
Cadmium(Cd)	< 0.2	√	√	√	-	-	-
Chromium total(Cr)	< 1.0	√	√	√	-	-	-
Cobalt(Co)	< 1.0	√	√	√	-	-	-
Copper(Cu)	< 25.0	√	√	√	-	-	-
Nickel(Ni)	< 1.0	√	√	√	-	-	-
Mercury(Hg)	< 0.02	√	√	√	-	-	-
Selen(Se)	-	√	√	√	-	-	-
Zinc(Zn)	-	√	√	√	-	-	-
Tin(Sn)	-	√	√	√	-	-	-
Organic tin compounds							
TBT	< 0.5	√	√	√	-	-	-
DBT	< 1.0	√	√	√	-	-	-
MBT	-	√	√	√	-	-	-
Organic carriers	ND	√	√	√	-	-	-
Fastness							
Perspiration	-	-	-	-	-	-	-
Acid solution							
- Change in color	-	-	-	-	√	√	√
- Staining	3~4	-	-	-	√	√	√
Alkaline solution							
- Change in color	-	-	-	-	√	√	√
- Staining	3~4	-	-	-	√	√	√
Water							
- Change in color	-	-	-	-	√	√	√
- Staining	3	-	-	-	√	√	√
Rubbing							
- Dry	4	-	-	-	√	√	√
- Wet	-	-	-	-	√	√	√
Saliva & Perspiration							
- Fast to saliva	yes	-	-	-	√	√	√
- Fast to perspiration	yes	-	-	-	√	√	√

II. 국내에서 유통되는 염료에 대한 유해물질 분석

1. 국내에 유통되는 염료에 함유된 유해아민 분석

○ 시중에 유통되는 중국산 염료에 포함된 유해아민을 분석한 결과 표 8에서와 같이 모든 염료에서 다양한 종류의 유해아민이 검출되는 것이 분석되었다:

- 유해아민이 일정 농도 이상 검출된 경우 : 염료의 색상효과를 증대시키기 위하여 의도적으로 유해아민을 투입되었을 가능성이 높다.
- 유해아민이 극소량 검출된 경우 : 염료제조과정에서 하나의 생산라인에서 한가지 염료만 생산하여야 하나, 품질관리가 미흡하여 하나의 생산라인에서 여러 가지 염료를 생산하면서 오염에 의하여 검출되었을 가능성이 있다.

○ 국내에서 유통되는 반응성, 분산, 산성염료와 염색된 의류를 랜덤으로 수집하여 24가지 유해아민을 시험한 결과, 검출되는 유해아민 종류는 다음과 같다:

- 산성염료 Navy : o-toluidine 검출
- 산성염료 Black : o-anisidine 검출

○ 국내에서 유통되고 있는 중국산 면제품 의류를 총 51 점 랜덤 샘플링하여 유해아민류의 함유 여부를 시험한 결과, 1개 시료에서 2종의 유해아민이 검출됨.

- p-Chloroaniline: 3.9 ppm
- 2,4-Toluyldiamine: 26.6 ppm

○ 국내에서 유통되고 있는 폴리에스테르 의류를 총 10점 랜덤 샘플링하여 유해아민류의 함유 여부를 시험한 결과, 2개 시료에서 p-Chloroaniline 극소량(각 1.69ppm, 0.5 ppm미만)으로 검출됨.

○ 검출된 양은 극소량으로 인체유해성 여부는 없으나, 유럽의 유해아민 규제가 검출되지 않아 함이 기준이므로, 유럽 수출 사에는 클레임 문제가 될 수 있음.

○ 폴리에스테르 염색용인 분산염료 생산이 모두 중국으로 이전하여 국내에서 사용되는 대다수의 분산염료가 중국에서 생산되고 있고, 분산염료에서 유해아민이 검출되고 있는 사례가 많으므로, 한국산 폴리에스테르 제품에서 검출되고 있는 유해아민의 근원은 중국산 염료에 있을 확률이 매우 큼.

2. 국내에 유통되는 염료에 함유된 알레르기 염료 분석

일정 분산염료가 민감성피부를 갖는 사람에게 알레르기 반응 및 피부 질환을 일으킬 수 있는데, 실제로 피부 반응이 나타나는 것은 염색된 천에서 피부로 확산되어 나오는 알레르기 염료의 양에 달려 있다. 분산 염료가 나일론이나 아세테이트에 염색된 경우, 습식 건뢰도가 중급 정도여서 피부에 붙는 옷이나 땀이 많이 날 경우, 드물긴 하지만 나일론 스타킹 알레르기와 같은 알레르기 반응이 일어나는 사례가 있다. 분산염료로 염색된 폴리에스테르는 습식건뢰도가 매우 우수하여, 피부와 알레르기 반응이 거의 일어나지 않으나, 의심되는 알레르기 염료의 사용은 섬유 소재와 무관하게 금지하고 있다. 알레르기 염료인 C.I. Disperse Orange76과 대체 염료인 C.I. Disperse Orange61의 LC-PDA/Mass 분석 결과는 그림 1과 2에서 볼 수 있다. 염색가공업계에서 많이 사용하는 염료 중에 C.I. Disperse Orange 76외에도 Blue 1, 102, Red 1, 17, Orange 3 등이 검출되고 있으며, 이를 혼합한 염료인 Black 및 Navy염료에서 이러한 알레르기 염료들이 빈번히 검출되고 있다.

표 8. 시중에서 유통되는 중국산 염료에서 검출된 유해아민 분석 결과 사례

No.	분 석 항 목	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-Diaminoaniline								
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-chloroniline)							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

표 9. 국제시장에서 반품된 시료에서의 알레르기 염료 검출 사례

회사	시 료		
	사용원단	분석된 주성분 염료명	극소량 검출된 알레르기 염료명
A	100% polyester	C.I. Disperse Orange 61	C.I. Disperse Orange 76
B	100% polyester	C.I. Disperse Orange 61	C.I. Disperse Orange 76
C	100% polyester	C.I. Disperse Orange 61	C.I. Disperse Orange 76
D	100% polyester	C.I. Disperse Orange 288	C.I. Disperse Orange 76
E	100% polyester	C.I. Disperse Blue 56	C.I. Disperse Blue 35
F	나일론 사	C.I. Disperse Yellow3 C.I. Disperse Red 1	

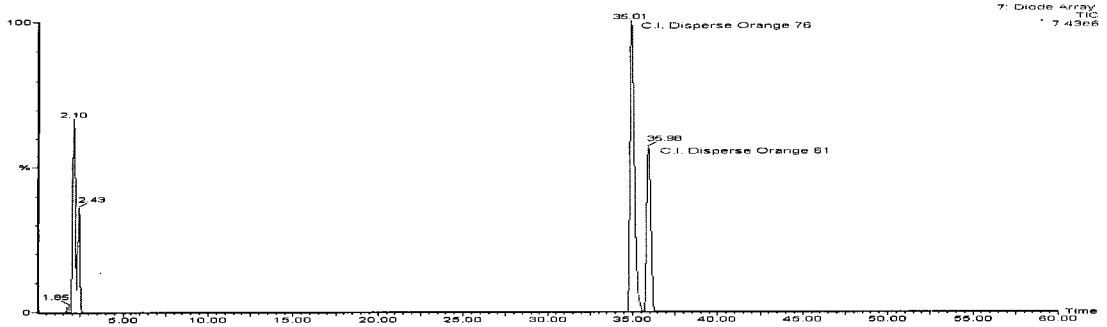


Fig. 1. HPLC Chromatogram of eco-friendly C.I. Disperse Orange 61 and allergenic C.I. Disperse Orange 76.

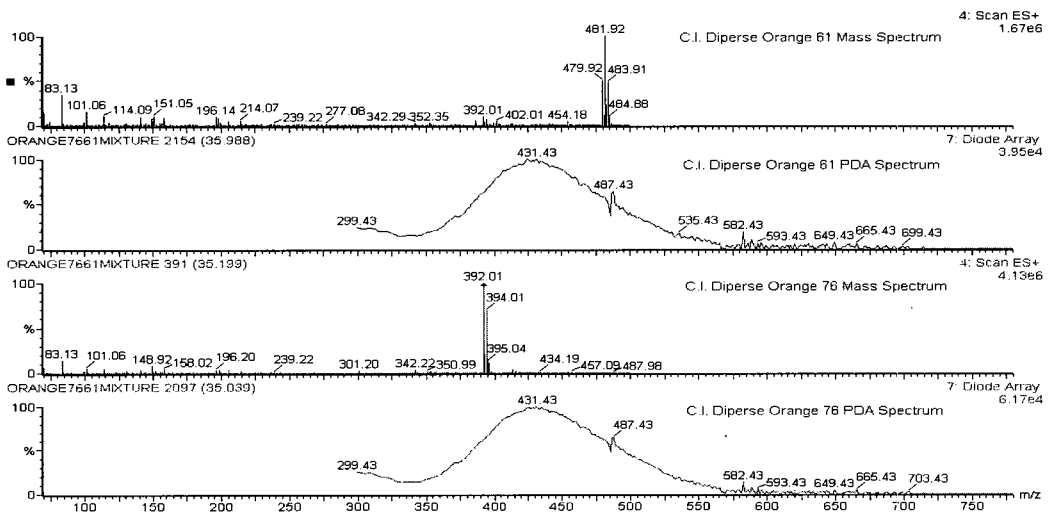


Fig. 2. UV/Visible spectra and mass patterns of C.I. Disperse Orange 61 and 76.

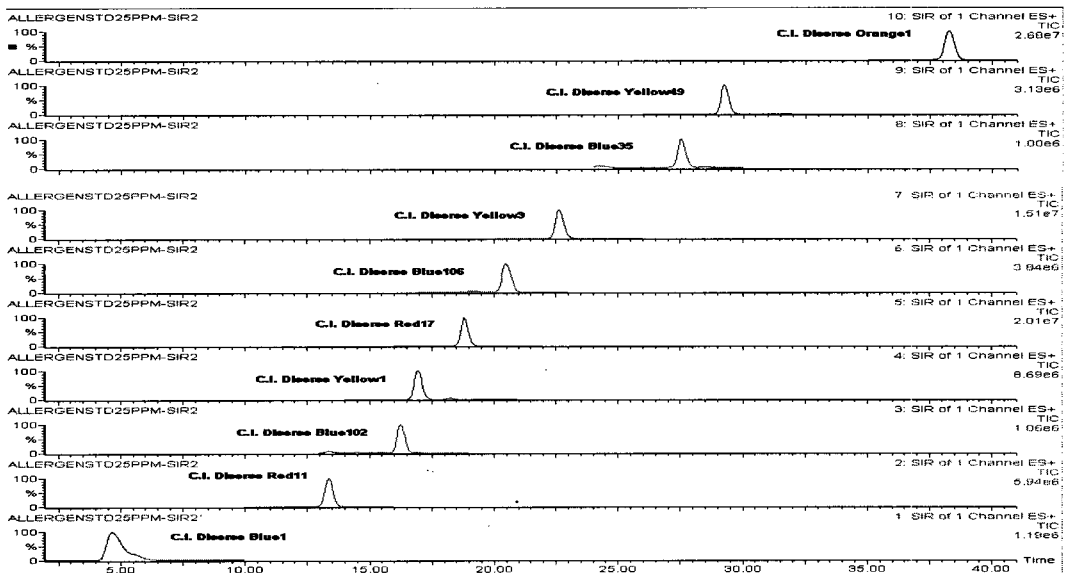


그림 3. 알레르기 염료 표준물질의 SIR(Single Ion Recoding)스펙트럼

이러한 문제에 대응하기 위하여 염료업체들은 C.I. Disperse Orange 76을 함유하지 않은 Black염료를 개발하여 Eco-Tex Friendly제품으로 개발, 제조하여 시판해 오고 있으며 그 예가 C.I. Disperse Orange 61이나, 이 염료에 예기치 않는 알레르기 규제염료인 C.I. Disperse Orange 76이 빈번히 소량으로 검출되고 있다. 그 오염원인으로는 C.I. Disperse Orange 61 제조과정에서, 동일 색상에는 같은 설비를 사용함에 의하여 오염되는 것으로 판단되며, 분산염료의 생산이 모두 중국으로 이전함에 의해 기인하고 있다.

3. 암유발 염료 분석 방법

암유발 염료는 분산염료 3종, 직접염료 3종, 산성, 염기성염료 2종 등 다양한 종류의 염료들로 구성되어 있으며, 이 중에서 기존에 규제되던 7가지에 C. I. Basic Violet 14, C. I. Disperse Orange 11이 2004년에 추가되었다.

암유발 염료의 존재 유무는 Oeko-tex standard 200에 의하면 유해아민 시험과 알레르기 염료 시험에 의한다. 유해아민분석에서의 환원반응에 의하여 Benzidine과 몇 종류의 유해아민으로 분해되기 때문에 유해아민이 검출되지 않으면 암유발 염료가 존재하지 않고, 분산염료의 경우에는 이에 더하여 알레르기염료가 검출되지 않으면 암유발염료가 없다고 간접적으로 유추할 수 있다.

표 10. 샘플링된 시료에서 알레르기 염료 검출 사례

회 사	알레르기 염료명	1차 샘플링				2차 샘플링				3차 샘플링			
		검출염료	불검출염료	검출섬유	불검출섬유	검출염료	불검출염료	검출섬유	불검출섬유	검출염료	불검출염료	검출섬유	불검출섬유
F-1	C.I. Disperse Orange76				4								
	C.I. Disperse Blue 35	1											
F-2	C.I. Disperse Blue 35	1											
F-3	C.I. Disperse Orange76	1											
	C.I. Disperse Blue 26	1											
D-1	C.I. Disperse Orange76	52	25	10		22	31	3		1	4		1
F-4	C.I. Disperse Orange76				3								
F-5	C.I. Disperse Yellow 3			1									
	C.I. Disperse RED 1			1									
F-6	C.I. Disperse Blue 35	1		2									
D-2							1						
D-3	C.I. Disperse Orange76					1		1					
D-4	C.I. Disperse Orange76					4	2	2	4		1		
D-5	C.I. Disperse Blue 35					2		2					
D-6	C.I. Disperse Orange76						2	2					
F-7							2		2				
D-7							1						
D-8	C.I. Disperse Orange76					1	1	3	1				
D-9											2		
F-8											1		4
D-10	C.I. Disperse Orange76										1	1	
D-11											1		

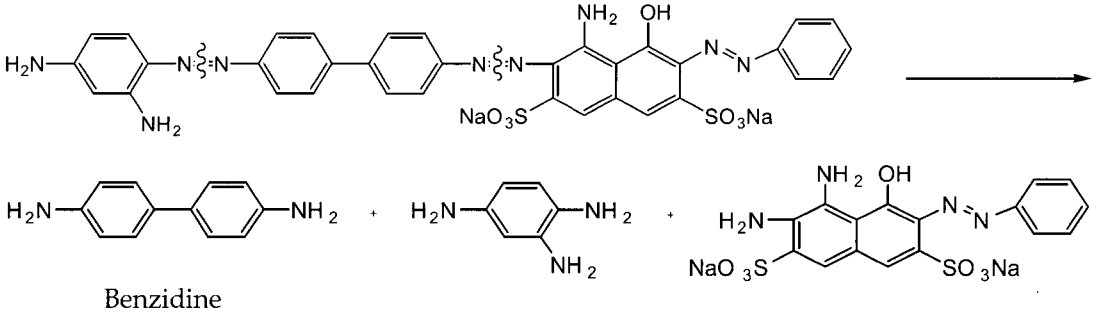
알레르기 염료명	1차 샘플링		2차 샘플링		3차 샘플링	
	검출	미검출	검출	미검출	검출	미검출
C.I. Disperse Blue 26	1	32		47		15
C.I. Disperse Blue 35	5		4			
C.I. Disperse Orange 76	62		39		2	
C.I. Disperse Yellow 3	1					
C.I. Disperse Red 1	1					

직접적인 방법으로 암유발 염료 존재 유무를 알고자 할 경우, 표준염료를 사용하여 HPLC/PDA시스템으로 분석한다. 산성, 염기성, 직접 염료의 경우 염료 자체가 술폰기를 포함하거나, 양이온성물질로 존재하므로 C18컬럼을 사용하는 일반적인 HPLC/PDA조건하에서는 검출이 불가능하므로 HPLC시스템에 암유발 염료를 분석하기 위하여 PIC(Paired Ion Chromatography)방법을 이용하여 각 염료들을 분리한 후 PDA검출기를 사용하여야 한다. HPLC/PDA시스템을 이용하면 검출한계가 10ppb~50ppb로 아주 미량으로 포함된 염료의 분석이 가능하다.

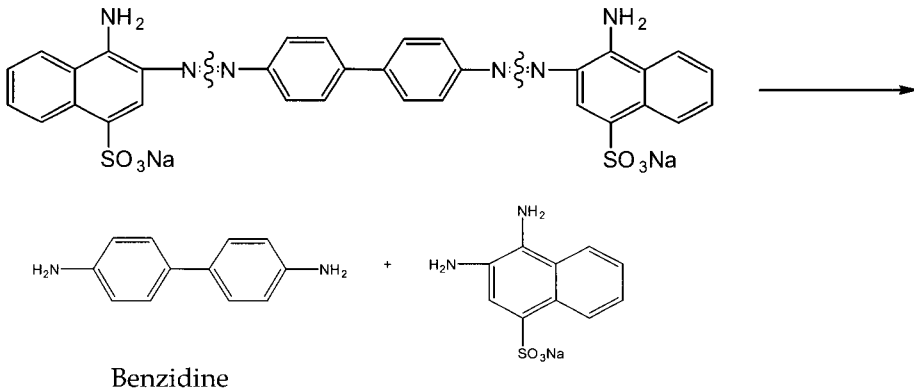
표 11. EU 규제 암유발 염료 구조 및 환원반응물의 GC/MSD 분석결과

암유발 염료	염료 구조	검출아민명
C.I. Basic Red 9		3,3-dimethoxybenzidine
C.I. Direct Black 38		Benzidine
C.I. Direct Blue 6		Benzidine
C.I. Direct Red 28		Benzidine
C.I. Acid Red 26		2,4-dimethylaniline 2,4,5-trimethylaniline

(a) C.I. Direct Black 38



(b) C.I. Direct Red 28



(c) C.I. Acid Red 26

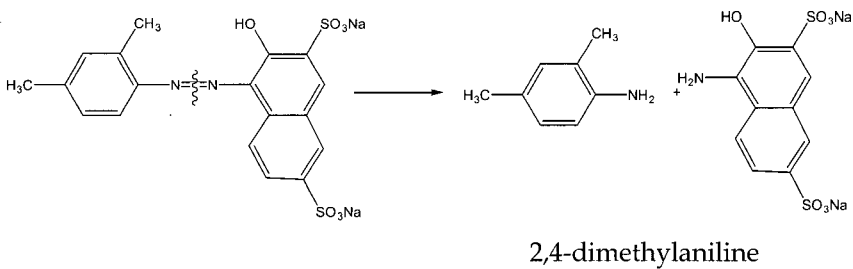
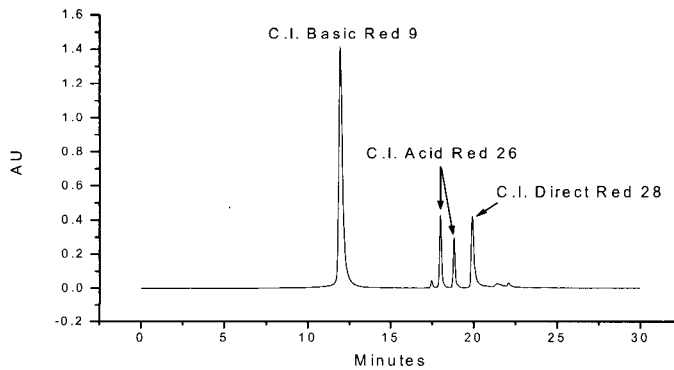


그림 3. 발암성 염료를 환원분해할 때 발생하는 유해아민



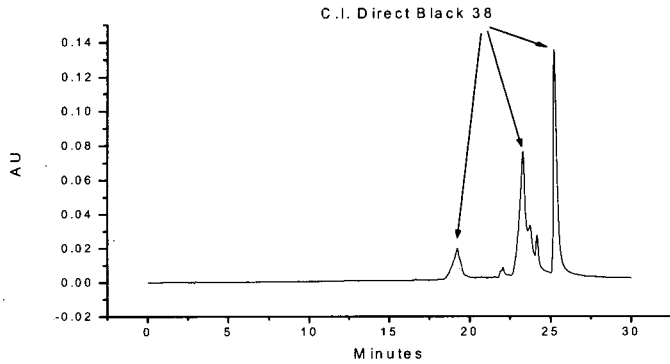


그림 4. 양유발 표준 염료의 HPLC/PDA 스펙트럼

5. 국내에 유통되는 염료에 함유된 중금속 분석

○ 각 염료 중에 함유된 중금속 16종에 대하여 분석하였으며, 모든 염료가 ETAD의 기준은 만족하였으나 섬유제품에서 추출되는 중금속을 규제하는 Oeko-Tex Standard 100의 기준은 만족시키지 못하는 염료들이 있었다.

○ 함크롬 산성염료의 경우, Cr_{total} 함량이 높게 나타나서 본 과제에서 개발한 전처리 방법에 의해서 Cr_{free} 를 분석한 결과 모두 ETAD에서 정하는 Cr의 기준치보다 작게 관찰되었으며, 일부 염료에서는 Cr(VI)가 검출됨.

표 11. 수집된 염료에서 중금속 16종 분석 결과

	Limit value (mg/kg)		Samples												
			Reactive dyes												
	ETAD	Oeko-Tex Standard100 Class I	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)		Samples												
			Reactive dyes			Disperse dyes			Acid dyes						
	ETAD	Oeko-Tex Standard100 Class I	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-R Red	D-R Yellow	C-R Yellow	G-R Yellow	F-R 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	61.19	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 _I	100	1.0	1.64	0.04	2.05	10.74	22.33	2.55	49456	41121	20754	29450	21719	55.48	40562
Cr _{II}									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	1.22	0.93	0.35	0.33	0.43	ND	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

	Limit value (mg/kg)		Samples								
			Acid dyes								
	ETAD	Oeko-Tex Standard100 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	0.77	0.23	0.09
Cr _I	100	1.0	37224	32071	34893	34756	39695	29507	37783	15142	22036
Cr _{II}			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	1.013	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	0.67	0.67	1.18	1.06	0.79	0.88	0.57	0.95
Ba	100		9.40	9.37	9.37	4.02	3.40	14.97	3.65	3.31	3.05
Fe	2500		282.35	59.95	59.95	718.02	80.81	273.02	194.25	43.52	106.1
Mn	1000		4.71	1.83	1.83	3.29	0.96	3.89	2.85	14.56	1.76
Ag	100		2.03	10.61	10.61	1.28	1.61	1.49	1.24	0.95	1.21

6. 분산염료에서 할로젠화 페놀(TeCP & PCP)의 검출

면섬유에서 검출되어 오던 TeCP & PCP가 분산염료인 Orange 30에서 검출되어 클레임이 걸렸던 사례가 있었다. 일반적으로 호제 성분에 들어 있는 것으로 널리 알려져 있었던 TeCP & PCP가 Orange 30 분산염료에 부산물로 존재함을 밝혀짐에 따라, orange와 brown color에 해당하는 분산염료의 경우는 TeCP & PCP 분석이 필요하다고 사료된다.

7. EU 환경규제를 대비한 염료 분석 평가 체계

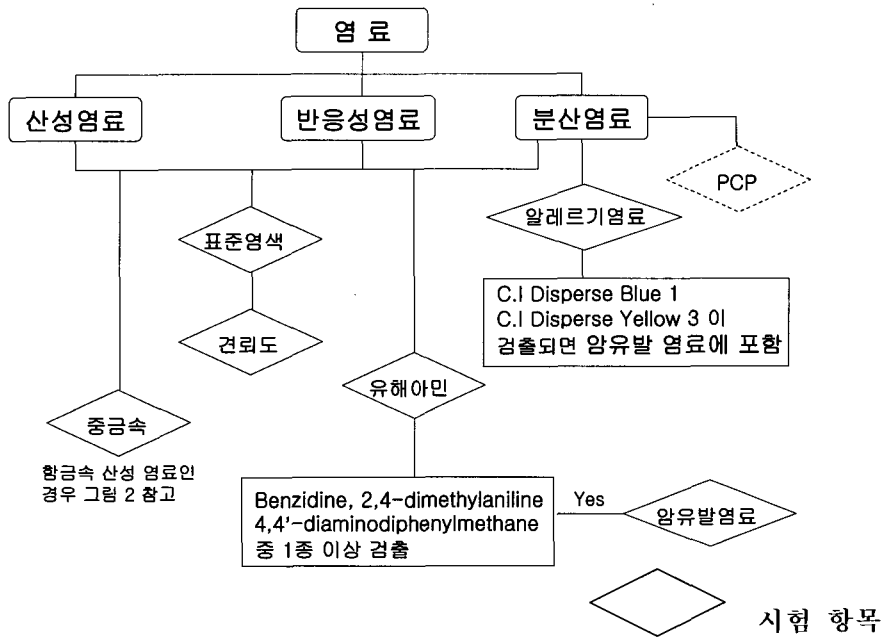


그림 5. 염료에 대한 EU 규제 유해물질 항목 평가 scheme