

섬유 및 염·조제의 유해물질 검출 동향 및 분석법 연구

A study on Analytic Methods and Detection Trends of Harmful Substances in Textiles and Textile Chemicals

박경수, 조영달, 최은경

한국생산기술연구원 섬유소재본부

Abstract

EU의 제품 환경규제와 관련하여 섬유 및 염·조제에서 검출되어 수출 시 클레임이 걸리는 유해물질로는 유해아민, 유기캐리어, 포름알데히드, 할로겐화 페놀, NPEO 등이 있으며, 이에 이러한 유해물질 검출동향과 분석법에 대하여 살펴보았다. 규제 이후 검출되어 온 유해아민, 포름알데히드, 유기캐리어는 지금 현재까지도 계속 검출되고 있으며 신규 유해물질로 규정된 NPEO의 검출 빈도수가 증가하고 있다. 이에 따라, 국내 기업들은 지속적인 품질관리를 통해 제품 수출 시 유해물질 함유로 인한 피해가 없도록 주의해야 한다.

1. 서 론

섬유제품과 염료, 조제, 가공제 함유 유해물질 규제는 RoHS, REACH 등의 환경규제의 강화로 요구되는 항목이 증가하고 있으며 특정산업이 아닌 전 산업으로 규제범위가 확대되고 있다. 전기전자제품에 대한 특정유해물질 규제인 RoHS에서는 전기전자에 사용되는 염·안료 및 포장용 원단에 대해서도 그 규제를 만족시킬 것을 요구하고 있으며 그 여파로 섬유산업의 유해물질 항목에도 변화가 나타나고 있다. 실제로 NPEO를 규제하는 EU 지침이 발효되고 난 후, Oeko-tex standard 100에는 NPEO를 규제하고 있지 않지만 NPEO에 대한 사용 여부를 검증하지 않고는 수출의 길이 막히는 사태가 발생하게 되었다. 본 연구에서는 2006년 이전에 검출된 이력이 있었던 유해아민, 유기캐리어, 포름알데히드, 할로겐화 페놀의 지속적인 검출동향과 신규로 규제되는 유해물질에 대한 검출동향과 분석법을 살펴보려고 한다.

2. 실 험

2.1 시약

포름알데히드 표준용액은 MERCK에서 구입하여 희석하여 사용하였다. PCP(pentachlorophenol) 및 TeCP(Tetrachlorophenol), 아민 24종, 유기캐리어 12종의 표준시약은 Aldrich, Chemservice, Fluka, Riedel-dehaen

등에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. NP(Nonylphenol)은 Wako사에서 NPEO(Nonylphenoethoxylate)는 Aldrich에서 구입하여 정제없이 사용하였다.

2.2 유해물질 항목별 시험방법

각 항목별 시험은 Table 1에 정리된 표준화된 시험규격 및 일부 보완된 시험법^{1,2)}에 의하여 시험하였다.

Table 1. Analytic methods for testing harmful substances in textile and textile chemicals

Test items	Test methods	Procedures
HCHO ^{*1}	In house methods	Melted(for dyestuffs) or extracted(fabrics) in distilled water and measured by HPLC
NP	In house methods	Melted(for dyestuffs) or extracted(fabrics) in organic solvent, derivatized, filtered and measured by GC/MS
NPEO	In house methods	Melted(for dyestuffs) or extracted(fabrics) in organic solvent, filtered and measured by GC/MS
OPP, PCP, & TeCP	DIN 38407-2*	Derivatized, filtered and measured by GC/MS
Arylamines	§35 LMBG B 82.02-2	(Extraction with organic solvent, Solvent evaporation for polyesters)
	§35 LMBG B 82.02-4 (PES)	Reductive cleavage by sodium dithionite in citrate buffer, clean-up using kieselguhr columns and measurement by GC/MSD
Organic carriers	In house methods	Extracted in organic solvent, measured by GC/MSD

*1 : in case of remaining color after extracting or in dyestuffs

3. 결 론

2000년 초반에는 주로 염료와 관련된 유해아민, 알레르기 염료에 대한 검출이 주를 이루었으며 중반기를 거치면서 신규로 규제되는 NPEO에 대한 검출이 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 유해아민, 알레르기 염료, 포름알데히드, 유기캐리어, 할로겐화 페놀에 대한 검출이 지속적으로 발생하고 있다. 유해아민은 toluidine, anisidine, benzidine 3종이 검출의 주를 이루고 있고 할로겐화 페놀은 OPP, TeCP, PCP가 전체적으로 검출되고 있었으나 2005년에 신규 유해물질로 규정된 NP는 지금까지 단 한 차례도 검출된 이력은 없었다. Tabel 2에 유해물질 검출 동향을 나타내었으며 주로 염·조제에서 많이 검출됨을 확인할 수 있으며 섬유에서는 염·조제의 품질관리 미비로 인한 오염 사고로 문제가 발생하고 있었다. 할로겐화 페놀인 PCP는 방부제로 사용되어 호제 등에서 유래하는 것이 일반적이거나 Orange 계열의 분산염료에서도 검출되고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 2. Detection of harmful substances in textile products, dyestuffs, and finishing agent

Test items	Company A			Company B	Company C
	Y/Brown dye	Fabric dyed with Y/B dye	Orange dye	Black dye	Finishing agent
OPP (mg/kg)	ND	ND	30.83	26.30	24.20
TeCP (mg/kg)	67.64	0.69	197.89	68.14	ND
PCP (mg/kg)	15.53	0.36	133.25	ND	ND

Test items	Scouring agent	Softener	Fiber 1	Dyed fabric(Pink)
NPEO (mg/kg)	4,706	9,100	64	3,950

Test items	Red dye	Orange dye
Aryl amines		
Toluidine (mg/kg)	115	ND
Anisidine (mg/kg)	1,235	161
Benzidine (mg/kg)	ND	641

Test items	Red dye	Orange dye	Fabric 1
HCHO (mg/kg)	115	ND	26.6

Test items	L/Khaki	Green dye	Black dye
Organic carriers			
Dichlorobenzene (mg/kg)	ND	427	ND
Pentachlorobenzene (mg/kg)	0.03	ND	22
Hexachlorbenzene (mg/kg)	0.04	ND	32

본 분석실에서는 강화되는 제품에 대한 국제환경규제로, 증가되고 있는 유해물질 항목에 대한 분석법을 개발하고, 이의 검출 동향에 대해 지속적인 자료축적을 해나가고 있다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 청정생산기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. E. K. Choe, Y. D. Cho, K. S. Park, H. K. Lee, *Journal of the Korea Soc. of Dyers and Finishers*, 15, 340-347 (2003).
2. "Oeko-Tex Standard 200", Ed.03/2000, Oeko-Tex, Zuerich, 2000.

Tel.: +82-31-8040-6213; e-mail: kspark@kitech.re.kr