

피복제품의 유해성 평가

신정화

한국기초과학지원연구원

1. 머리말

최근 건강지향적인 생활문화의 정착과 함께 기능성 소재를 활용한 건강 섬유에 대한 관심이 고조되고 있다. 이는 현대사회가 화학공업의 급속한 발달과 그 응용분야의 확대로 다량의 화학물질이 여러 분야에 응용되면서 건강 및 환경오염 문제가 크게 대두되고 있다. 하지만 섬유제품의 유해물질은 격변하는 환경 속에서 부가가치를 높여 경쟁력을 제고하기 위한 가공기술의 개발과 합성섬유에 고기능성을 부여하기 위한 가공제의 개발로 원래는 없었던 섬유자체의 물성에 의한 피부 알러지의 발생과 가공제에 포함된 유해물질에 의해 발암성을 일으키기도 한다.

2. 환경 및 섬유의 유해성평가

섬유에 관련된 환경규제제도 중 독일과 오스트리아 섬유연구소에서 섬유제품에 인체에 유해한 물질을 함유하는가에 초점을 두고 운영하는 대표적인 Oeko-Tex라는 조직이 있으며 Oeko-Label과 같이 섬유제품 외에 세제, 복사용지, 신발 등 다양한 종류에 대하여 기준을 마련하고 운영하고 있다.

2.1. 유해화학물질

내분비계 장애물질 : 내분비계 장애물질(Endocrine Disruptors : EDs)이란 내분비계의 정상적인 기능을 방해하는 물질로서 환경 중 배출된 물질이 체내에 유입되어 마치 호르몬처럼 작용한다고 하여 환경호르몬으로 불리기도 한다. 내분비계 장애물질은 생태계 및 인간의 생식기능저하, 기형, 성장장애, 암 등의 유발을 통하여 모든 생물 중에 위협이 될 수 있다는 인식이 제기되는 등 오존층 파괴, 지구온난화 문제와 함께 새로운 환경문제로 대두되고 있다.

내분비계 장애물질이 저해하는 호르몬의 종류 및 저해방법은 물질의 종류에 따라 각각 다르며, 이에 대한 검색 및 시험방법, 작용기전이 확실하게 밝혀져 있지 않아, 대부분의 경우 잠재적 위해성이 있을 것으로 추정하고 있는 실정이다. 이들 물질의 특성을 생체내에 호르몬과 비교하면 생체호르몬과는 달리 쉽게 분해 되지 않고 안정하고, 환경 중 생체 내에 잔류하며 심지어 수년간 지속되기도 하며, 인체 등 생물체의 지방 및 조직에 농축되는 성질이 있다. 현재 내분비계 장애를 일으킬 수

있다고 추정되는 물질로는 각종 산업용 화학물질(원료물질), 살충제 및 제초제 등의 농약류, 유기중금속류, 다이옥신류, 식물에 존재하는 식물성 에스트로겐(phytoestrogen) 등의 호르몬 유사물질, Diethylstilbestrol(DES)과 같은 의약품으로 사용되는 합성 에스트로겐류 및 기타 식품첨가물 등이 있다.

내분비계장애물질 목록 및 사용 / 규제현황 : 내분비계장애물질은 전세계적으로 확정된 목록은 없으나, 우리나라는 대부분의 국가에서 참고하고 있는 세계야생보호기금(WWF)의 67종의 화학물질을 우선연구대상으로 하여 관련연구를 추진하고 있다.

표 1과 같이 다양한 내분비계유해물질이 우리생활 속에는 존재하고 있다. 이중 우리의 의생활 속에서 존재할 수 있는 가능성이 높고 독성이 강한 화학물질로는 펄프공정 중에서 생성될 수 있는 다이옥신류, 스포츠웨어등의 방오가공처리에 의해 오염될 수 있는 TBT, 국내소방법등에 의해 규제하고 있는 고층건물이나接客업소의 카페트류, 커튼류 등의 난연가공처리제등의 PBDEs 등을 들 수 있다.

다이옥신(polychlorinated dibenzo-p-dioxin, 폴리클로리네이티드 다이벤조-파라-다이옥신) : (1) 다이옥신의 종류 - 다이옥신이란 원래 자연계에 존재하던 물질은 아니다. 그렇다고 사람이 특정한 목적을 갖고 인위적으로 만들어낸 물질도 아니다. 전혀 의도하지 않은 가운데 우연히 발견된 합성화학물질이다. 다이옥신은 고리가 세 개인 방향족 화합물에 여러 개의 염소가 붙어 있는 화합물을 말하는 것으로, 가운데 고리에 산소원자가 두 개인 다이옥신계 화합물과 산소원자가 하나인 퓨란계 화합물 모두 통칭하기 때문에 다이옥신류라 부르는 게 정확한 표현이다. 치환된 염소의 갯수 및 위치에 따라 PCDDs는 75개의 동족체, PCDFs는 135개의 동족체가 존재하여 총 다이옥신류는 210개의 이성체가 있다. 다이옥신류의 이성체중에서도 생물학적 영향에 대한 독성이 강한 것이 17종이며, 이들은 2,3,7,8 위치에 염소가 치환된 것으로 2,3,7,8-치환이성체라고 불리워지고, 이들 중 가장 독성이 강한 것이 2,3,7,8-TCDD이다.

(2) 물리화학적 성질 - 다이옥신을 구성하고 있는 210개의 이성질체는 치환된 염소의 수와 치환 위치에 따라 물리화학적 성질이 다르다. 다이옥신은 불에 거의 용해되지 않으며, 유기용매에는 용해되지만 용해성도 그다지 크지 않다. 증기압이 대단히 낮아 먼지, 재, 토양 등에 한번 흡착되면 쉽게 분리되지 않는다. 또한 이 물질은 700°C에서도 열화학적으로도 잘 파괴되

표 1. 내분비계장애물질 목록 및 사용/규제현황

구분	항목 및 용도
국내사용 금지 물질 (20종)	농약(15종) : aldicarb(살충제), DBCP(살충제), DDT(살충제), beta-HCH(살충제), lindane(살충제), PCP(방부제, 살균제), toxaphene(살충제), maneb(살균제), zineb(살균제), chlordane(살충제), dieldrin(살충제), heptachlor(살충제), 2,4,5-T(제초제), nitrofen(제초제), amitrole(제초제) 산업용 화학물질(2종) : PCBs(변압기절연유), PBBs(난연제) 부산물/ 대사물(3종) : DDE(DDT 대사물), h-epoxide(heptachlor 대사물), oxychlordane(chlordane 대사물)
취급제한 등 규제되고 있는 물질 (27종)	농약(19종), 산업용 화학물질(2종) : endosulfan(살충제), ethylparathion(살충제), trifluralin(제초제), 2,4-D(제초제), carbaryl(살충제), cypermethrin(살충제), dicofol(살충제), fenvalerate(살충제), malathion(살충제), methomyl(살충제), ziram(살균제, 가황족진제, 안료, 도료, 잉크첨가제), alachlor(제초제), benomyl(살균제), esfenvalerate(살충제), mancozeb(살균제), metiram(살균제), metribuzin(제초제), vinclozolin(살균제), permethrin(살충제), 4-nitrotoluene(합성중간제), tributyltin oxide(방오제), 부산물/ 대사물(2종) : dioxins/furans(소각시설 부산물, 펄프생산공정중) 관찰물질 지정(4종) : alkyl(C=5-9)phenol [pentyl ~ nonylphenol] (합성중간제, 안료, 도료, 잉크첨가제), bisphenol A(합성수지), DEHP(가소제), BBP(가소제)
미 규제 물질 (20종)	자료수집,검토중(5종) : benzophenone(생산출발물질/중간체, 안료, 도료, 잉크첨가제), DBP(가소제), DCHP(가소제), DEP(가소제), diethylhexyl adipate(가소제) 부산물/ 대사물(4종) : benzo(a)pyrene(불순물, 부산물), octachlorostyrene(대사물, 부산물), styrene dimers/trimers(불순물, 부산물) 국내 유통된 사례가 없는 물질(11종) : 농약(6종) : hexachlorobenzene(살균제, 합성중간제), atrazine(제초제), kepone(살충제), methoxychlor(살충제), mirex(살충제), transnonachlor(살충제) 산업용 화학물질(5종) : DHP(가소제), DpP(가소제), DPP(가소제), 2,4-Dichlorophenol(원료중간제), n-butylbenzene(합성중간제)

지 않으며, 미생물에 의한 분해도 거의 받지 않는 화합물로 자연 상태에서 매우 안정된 구조를 유지한다. 그러나 310 nm 부근의 자외선을 흡수해 광화학적 분해가 일어나 태양의 자외선이 미치는 위치에서는 2,3,7,8-TCDD가 급속하게 분해 된다.

(3) 오염원 - 다이옥신류의 발생원으로는 PCBs, 클로로페놀, 폐녹색계 제초제의 불순물질, 도시쓰레기 소각, 자동차 배출가스, 금속(Fe, Mg, Ni, Al)제조, 펄프표백, 부식물질, 하폐수 슬러지, 염소사용 등을 들 수 있는데, 이것을 정리하면 1) 화학물질에서 유래되는 것, 2) 연소과정에서 생성되는 것, 3) 제조공정에서 생성되는 것으로 대별할 수 있다. 그중 제조공정에서 다이옥신류의 생성은 목재조각을 원료로 펄프를 제조하는 경우 증해와 표백의 두 공정이 필요한데, 증해에 의해서 목재조각중의 대부분의 리그닌과 헤미셀룰로오스가 제거되는데, 리그닌을 어느 정도 이상으로 제거하면 셀룰로오스의 붕괴가 현저하게 된다. 따라서 이 이하의 탈 리그닌은 표백공정에서 이루어진다. 이 표백공정에서 염소가 사용되기 때문에 리그닌의 염소화, 산화 분해 등이 일어나 유기염소화합물이 생성되는데 이 유기염소화합물에 다이옥신류가 함유되어 있다. 리그닌량 염소투여량이 0.15~0.20 이상이 되면 과 염소 투여가 되어 다이옥신류의 생성량이 급증하는 것으로 나타났다

이와같이 다이옥신은 유해물질 중 가장 독성이 강한 물질이며 우리의 의생활 속에서 미치는 영향으로는 펄프를 이용하는 일회용 기저귀, 여성용 위생용품(생리대, 탐폰)등을 들 수 있다.

이 제품들을 대상으로 일회용기저귀의 자체 다이옥신함량분석과 인공소변에 의한 다이옥신함량분석결과에 있어서 각국의

일회용기저귀에서 검출된 다이옥신의 양은 아직 일회용기저귀에 대한 허용기준치는 정립된 것은 없지만 환경 기준치 중 수돗물의 허용기준치보다 100배 정도의 낮은 값을 나타내고 있고, 피부로부터의 흡수는 직접 섭취하는 것 보다 13,000 - 24,000배의 차이를 나타내고 있지만 일회용기저귀의 경우 저항력이 약한 신생아 때부터 사용하게 되고, 항시 착용하게 되는 상황에 있어서는 유해성 평가가 필요하다.

PBDE(Polybrominated diphenyl ethers, 폴리브롬화 비페닐 에테르) : (1) PBDE의 종류 - 일반적으로 난연 첨가제(Flame Retardant)로 많이 이용되는 polybrominated diphenylethers (PBDEs)는 독성을 갖고 있지는 않지만, polychlorinated biphenyls(PCBs)와 같이 쉽게 분해 되지 않고 생태계 내에서 축적되는 물질로 환경 오염 문제에서 주목 받고 있는 물질이다. 브롬계 난연제(brominated flame retardants, BFRs)는 화재위험을 감소시키기 위해 컴퓨터, TV, 가정용 섬유 등에 다양하게 사용되고 있다. 브롬계 난연제 중에서 Deca-bromodiphenyl ether(DecaBDE)와 Tetrabromobisphenol A(TBBP-A)는 가장 광범위하게 사용되고 있는 물질이다. 그 외에 Polybrominated diphenyl ethers(PolyBDE), Octabromodiphenyl ether(OctaBDE), Pentabromo -diphenyl ether(PentaBDE)는 상업적으로 이용되고 있지만 그 양은 DecaBDE에 비해 많지 않다.

(2) 섬유제품 중의 난연제 - 섬유는 고분자 물질로서 대부분 탄소화합물로 구성되어 연소하기 쉬운 성질을 가지고 있다. 이에 화재발생시 안전을 고려한 난연화의 필요성이 증대되고 있다. 최근 세계적으로 플라스틱을 비롯해 고무, 섬유, 제지 등에

대한 연소성 규제가 강화되고 있으며 미국, 유럽 그리고 일본 등 선진국의 난연화 강화와 고품질화 요구에 따라 매년 난연제의 사용이 증가하고 있다. 하지만 난연제는 대상제품에 첨가나 반응의 방법으로 사용되고 고분자의 첨가제로 사용할 경우 섬유나 플라스틱에 화학적으로 결합하고 있지 않기 때문에 환경으로 누출이 쉽게 된다. 보통 섬유의 첨가성 난연제는 PBBs, PBDEs 및 HBCD가 주로 사용되고 있으며, 이러한 물질들은 인체에 유해한 물질들이 많으며 인체의 내분비계장애 및 호르몬계의 활성을 저해 시킬 수 있다.

국내 섬유제품의 난연제 규제는 소방법 11조에 의해 규정되어 있으며, 그 내용은 특수 장소(공연장, 식품접객업소, 숙박업소)로서 아파트를 제외한 11층 이상인 곳, 3층 이상인 건축물에 설치된 여관으로 객실 30실 이상, 연면적 100㎡ 이상인 노래연습장, 일반음식점(지하층에 설치된 것에 한한다.), 연면적 100㎡ 이상인 단란주점 또는 유흥주점의 장소로서 대상품목은 카펫으로 아크릴카펫, PE카펫이다. 또한 대통령령이 정하는 물품으로서 간이칸막이용 합판 또는 섬유판, 커튼, 압막, 카페트로 규정된다. 이처럼 공공장소의 섬유제품 중에 난연제를 쓰지 않으면 안 되는 실정에서 인체의 유해성이 적은 물질로 변화하여 사용한다고 하여도 화재발생이나 사용 시에 따라 여러 형태의 인체유해성을 고려하지 않으면 안된다.

TBT(Tributyltin) : (1) TBT의 성질 - 유기주석화합물은 주석(Sn)이 탄소원자를 갖는 아틸이나 알킬기들과 결합된 상태를 말하는데, 그 화합물 중 하나가 TBT다. TBT는 PVC 안정제, 선박용 페인트 첨가제, 각종 플라스틱 첨가제, 산업용 살충제, 살균제, 목재 보존제 등으로 광범위하게 사용된다. 또 섬유 제품에 사용할 경우 소량만으로도 세균·곰팡이 등의 서식 및 번식을 억제하는 항 미생물 효과가 커 70년대부터 사용됐다. 인체에 적은 양으로도 생식 기능 저하·기형·성장 장애 등을 유발하는 내분비계 장애 물질(일명 환경 호르몬)으로 알려져 있다. 특히 어패류의 기형화와 복족류의 암컷성기에 수컷성기가 발달하는 임포섹스(imposex) 현상을 일으키는 등 해양 생물에 많은 피해를 준다는 연구 보고가 있으며 80년대부터 세계 각국에서는 TBT에 대한 규제가 이루어지고 있다.

(2) 섬유제품중의 오염 - 독일에서는 시판중인 일회용 기저귀에서(2000.5.12), 축구용 셔츠에서(2001.4.2) 독성화학오염물인 TBT가 검출됐다고 국제 환경 단체 그린피스와 정부에서 성명을 발표했다. 그린피스는 성명을 통해 “TBT는 맹독성 물질로 환경을 오염시킬 뿐만 아니라 피부를 통해 체내로 흡수돼

조금만 축적돼도 인체의 면역과 호르몬 체계를 손상시킬 수 있다”면서 “아기들을 이런 맹독 물질에 노출시키는 것은 매우 무책임한 행동”이라고 지적했다. 그린피스는 “프록터 앤 갬블(P&G)의 베이비 드라이, 파울 하르트만의 ‘픽시스울트라 드라이’, 레디잔스파의 ‘유나이티드 킬러스 오브 베네통 주니어 유니섹스’ 등 3개 사 제품에서 TBT가 검출됐다”고 밝히면서 “독일 정부는 TBT의 사용을 즉각 금지해야 한다.”고 주장했다. 그린피스는 “조선 업체들이 선체에서 자라는 해조류와 조개류 등을 죽이기 위해 선체 도장 시 TBT를 사용하고 있다”면서 이들 업체에 대해 TBT 사용을 중단할 것을 요구했다 등의 여러 사례 등을 볼 수 있다.

3. 맺은말

섬유제품의 유해성 관리 제도는 품질경영혁신법에 의한 안전검사에 의해 관리되고 있으므로 제한된 품목에 대해 제한된 유해물질을 관리하고 있는 실정이다. 섬유가공기술의 유행성에 기인하여 사용하는 가공제들은 유동성이 있으나 인증제도가 실질적으로 전무하고 하나의 법에 의해 일괄적으로 관리하고 있는 우리의 실정을 감안하면 섬유제품의 유해성 관리의 실효성을 확보하기에 어려움이 있다. 섬유수출에 있어서 수출국의 법규 또는 인증제도에 의한 유해성 여부의 관리 대상이 되고 있으며, 특히 유럽, 미국으로 수출하는 제품에 경우 환경마크를 부착한 제품만이 교역의 대상이 되기 때문에 이러한 유해성관리 프로그램은 섬유생산 단가 상승 요인이 되므로 상호 인정된 인증제도를 갖춘 유해성 평가기반 구축이 필요하다. 또한 수입되는 섬유제품의 유해성 관리로 자국민의 안전은 물론이고 무분별한 섬유류 수입의 필터 역할이 필요하다.

신정화(Jeoung-Hwa Shin)



서울대학교 농가정학과 졸업
일본 문화복지학원 복장과 졸업
일본 문화여자대학교 대학원(석사, 박사)
서울대학교 의류학과 Post. Doc.
현재: 한국기초과학지원연구원 선임연구원
Tel: +82-2-920-0797
Fax: +82-2-920-0789

E-mail: jhshin01@kbsi.re.kr