

# LC-Mass에 의한 국내 유통 염료의 알레르기 염료 함유 분석

조영달, 최은경, 박영환

한국생산기술연구원 섬유환경분석실

## 1. 서론

세계적으로 환경문제에 대한 관심이 높아져, 환경친화적이고 인체에 무해한 섬유제품 생산에 대한 관심이 높아져가고 있는 추세이다. 특히 독일을 중심으로 유럽 각 나라에서 섬유제품 환경마크제도(Eco-Labeling Schemes)를 실시하여 유럽으로 수입되는 섬유제품에 대하여 인체에 대한 무해성 테스트를 의무화하고 있는 상황이기 때문에 유럽으로 수출을 하는 섬유산업에 관련된 국내업체들은 이러한 유해성 테스트 결과를 제시하여야 하는 경우가 증가하고 있다. 본 논고에서는 유해성 테스트 항목 중 근자에 이슈가 되고 있는 항목인 알레르기 염료에 대하여 문제점 및 해결 방안에 대하여 살펴보고자 한다.

Table 1. 20 Allergenic Dyestuffs Prohibited on Use by EU Environmental Requirement

C.I. Disperse Blue 1	C.I. Disperse Yellow 9
C.I. Disperse Blue 3	C.I. Disperse Yellow 39
C.I. Disperse Blue 7	C.I. Disperse Yellow 49
C.I. Disperse Blue 26	C.I. Disperse Orange 1
C.I. Disperse Blue 35	C.I. Disperse Orange 3
C.I. Disperse Blue 102	C.I. Disperse Orange 37
C.I. Disperse Blue 106	C.I. Disperse Orange 76
C.I. Disperse Blue 124	C.I. Disperse Red 1
C.I. Disperse Yellow 1	C.I. Disperse Red 11
C.I. Disperse Yellow 3	C.I. Disperse Red 17

섬유제품의 인체 무해성을 검증하기 위하여 이미 유럽에서 민간섬유연구소가 주도하여 분산염료 20종을 알레르기 염료(Table 1)로 규제하여 이에 대한 시험을 수행하고 있고 그 외 유해 항목 등을 모두 통과할 경우, Oeko-Tex Standard 100 인증을 부여하고 있다. 알레르기 염료 함유 유무에 대하여는 미검출의 기준과 함께 0.006%(w/w), 정량한계(quantification limit)라는 조건이 첨부되어 있다. 그러나, 사용기기의 검출 및 정량한

계가 예민해지면서 지금까지 흔적량으로 존재할 경우, 알레르기 규제 시험에 안전하다고 여겨졌던 많은 섬유제품들이 분석기기의 sensitivity가 증가되면서 실지로 섬유에 존재하는 양이 0.006%(60 ppm)보다 훨씬 이하여도 정량 가능하게 되면서, 외국시험기관에서 알레르기 염료 테스트 결과 불합격판정을 받아 수출된 원단에 대한 claim이 빈번히 발생하고 있다. 이러한 이유로 인하여 국내 염료생산업체들은 시급하게 알레르기 염료가 미량 함유되어 있던 염료제품들에 대한 철저한 품질관리가 필요한 실정이다.

## 2. 실험

### 2.1. 대상 염료

염료생산 및 판매업체 6개로부터 주성분으로 알레르기 염료를 사용하지 않았으나, 알레르기 염료가 미량 검출되어 문제가 되었던 Black 및 Blue 계통 염료와 이로부터 염색된 원단을 대상으로 알레르기 염료의 포함여부를 확인하였다(Table 2). A사의 Black염료에 주성분으로 사용하고 있는 환경친화염료인 C.I. Disperse Orange 61 Press Cake을 대상으로 실험을 진행하였고, B사와 C사에 사용한 분산 Black염료로 염색한 원단과 관련한 알레르기 포함 여부를 A사와 비교분석 하였다. A사 제품은 Black염료를 생산하기 위하여 사용하는 원료물질인 Press Cake를 중심으로 염료제조공정에 사용되는 여러 가지 Chemical과 최종 염료제품에 이르기까지 종합적인 염료분석을 통하여 알레르기 염료의 포함 여부와 함유 농도 및 발생원인을 파악하고자 하였다. 외국산과 국내산의 알레르기염료 함유여부를 비교하기 위하여 외국산(독일) Black염료를 사용하여 동일한 조건에서 비교 실험하였다.

Table 2. Fabric and Dyestuff Samples Analyzed

Company	Dyed Fabric	Dye Used	major component	trace Detected
A	100% polyester	Black	C.I. Disperse Orange 61	C.I. Disperse Orange 76
B	100% polyester	Black	C.I. Disperse Orange 61	C.I. Disperse Orange 76
C	100% polyester	Black	C.I. Disperse Orange 61	C.I. Disperse Orange 76
D	100% polyester	Black	C.I. Disperse Orange 288	C.I. Disperse Orange 76
E	100% polyester	Blue	C.I. Disperse Blue 56	C.I. Disperse Blue 35
F	Nylon			C.I. Disperse Yellow 3 C.I. Disperse Red 1

## 2.2. 시료 전처리

분석에 사용한 Black염료의 경우, A사에서 제공하는 염료를 사용하였으며, 일정량의 시료를 취한 후 수분측정기를 사용하여 2시간동안 물을 제거시킨다. 고체시료 무게를 기록하고 용매를 사용하여 염료를 처리한다. 1시간동안 sonication 시킨 후 정량하여 LC/MSD로 분석하였다.

## 2.3. 측정기기 및 조건

측정장비는 Waters사 제품의 ZQ4000 LC/MSD를 사용하여 분석하였다. 측정에 사용된 컬럼은 xTerra컬럼을 사용하였고, C.I. Disperse Dyestuff를 분석하는 기기 조건하에서 Scan 스펙트럼을 이용하여 정성하였고, SIR(Selected Ion Recoding) 스펙트럼을 사용하여 정량하였다.

## 3. 결과 및 고찰

알레르기 염료인 C.I. Disperse Orange76과 대체 염료인 C.I. Disperse Orange61의 LC-PDA/Mass 분석 결과는 Figure 1과 2에서 볼 수 있다.

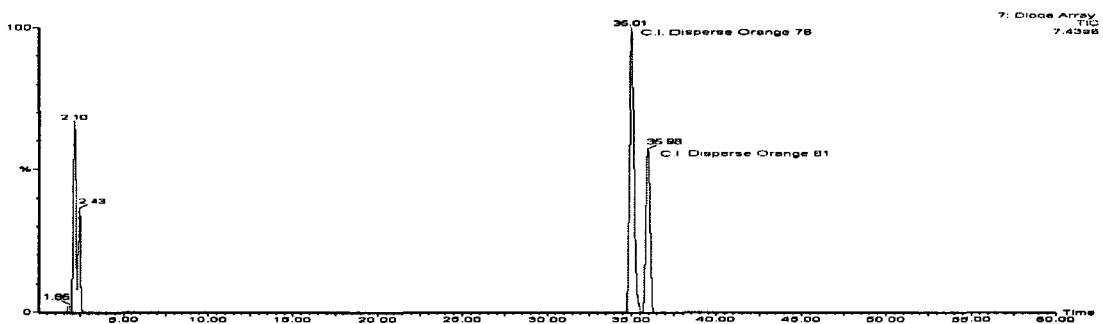


Figure 1. HPLC Chromatogram of eco-friendly C.I. Disperse Orange 61 and allergenic C.I. Disperse Orange 76

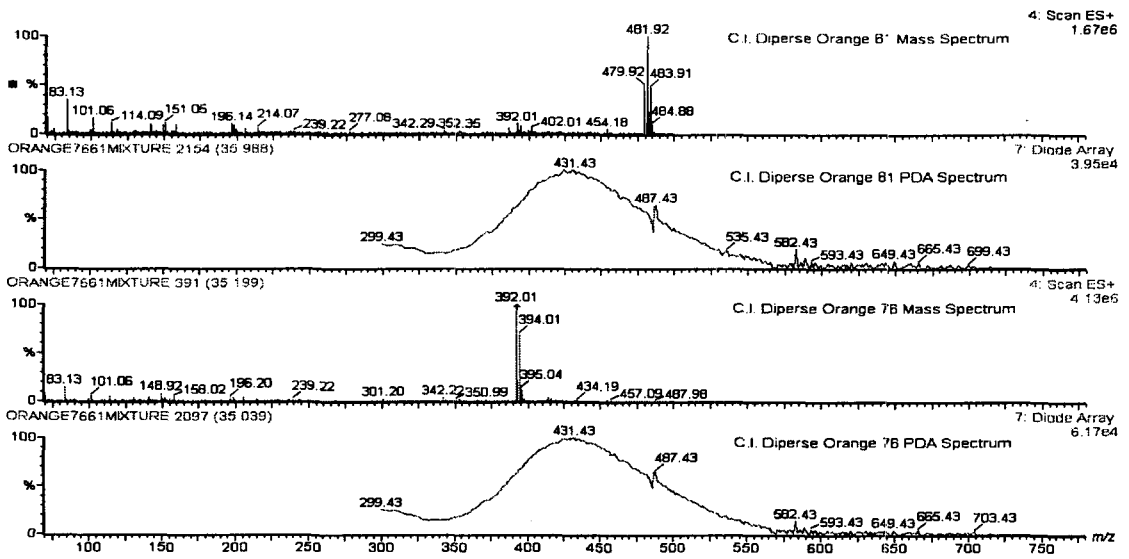


Figure 2. UV/Visible spectra and mass patterns of C.I. Disperse Orange 61 and 76.

국내산과 유럽산의 대체염료에서 C.I. Disperse Orange 76의 존재 여부를 확인하기 위하여 국내산과 외산 Black염료를 분석하여 Table 3에 나타내었다. 국내산은 4종 염료에서 C.I. Disperse Orange 76이 검출된 반면 외산은 C.I. Disperse Orange 76가 검출되지 않았다.

Table 3. Comparison of amounts of C.I. Disperse Orange 76 detected

	Dyes	Amounts (mg/kg, ppm)
Domestic Product	A	124.0
	B	42.5
	C	20.1
	D	14.5
EU Product	E	N.D.

국내 염료업체에서 판매하는 Black염료로 염색한 원단에서 알레르기 염료 함량 여부를 확인하기 위하여 3개 회사에서 의뢰된 원단을 분석하여 알레르기 염료 종류 및 함량을 측정하였다. 3개 회사 모두 다른 품명의 Black염료를 사용하고 있었으나 3개 회사 모두 C.I.

Disperse Orange76 염료가 검출되었다. A사가 가장 많은 4.2 ppm으로 검출 되었고, B사가 2.6 ppm, C사가 1.8 ppm으로 각각 검출 되었다. 그 분석결과는 Figure 3에 나타내었다.

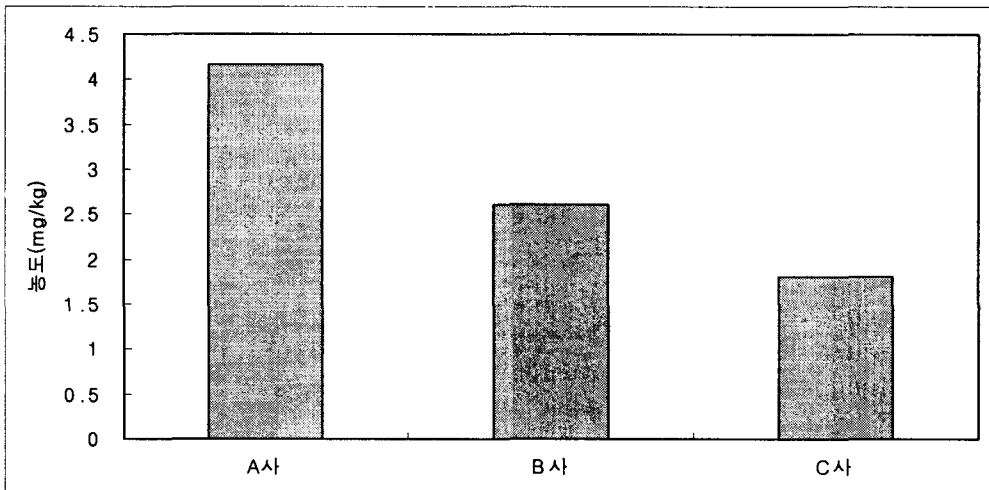


Figure 3. Measurement of C.I. Disperse Orange 76 in dyed fabric as trace amount.

이러한 실험적 결과를 바탕으로 국내에서 생산되는 많은 Black염료에서 규제물질인 C.I. Disperse Orange 76이 미량 존재함을 확인할 수 있었다. 이러한 전시료에서 측정된 결과를 바탕으로 Black염료에 존재하는 C.I. Disperse Orange 76의 양을 확인하기 위하여 A사에서 Black염료 원액을 사용하여 분석하였다. 우선 C.I. Disperse Orange 61 생산공정에 사용되는 Press Cake에 대하여 일차적으로 C.I. Disperse Orange 76의 오염여부를 조사하였다. C.I. Disperse Orange 61제조과정에 사용되는 Press Cake의 C.I. Disperse Orange 76 오염원에 대한 조사 및 지속적인 품질관리를 수행하며 C.I. Disperse Orange 76의 오염 정도를 측정하였다. 품질관리 전에 고농도로 검출되던 C.I. Disperse Orange 76의 농도가 품질관리 후에 급격하게 농도가 감소하고 있음을 보여주었다.

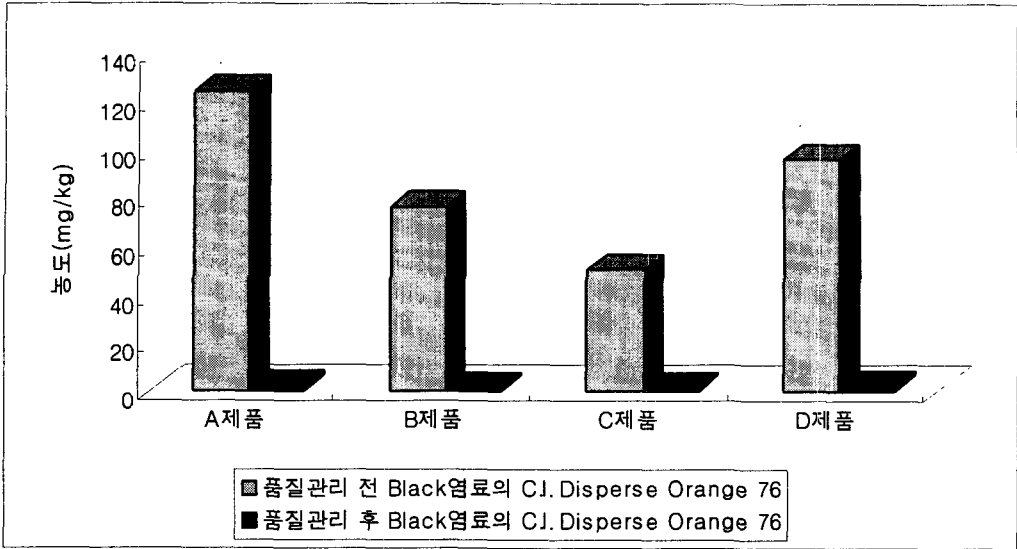


Figure 4. Measurement of C.I. Disperse Orange 76 in Black dyes before and after quality control.

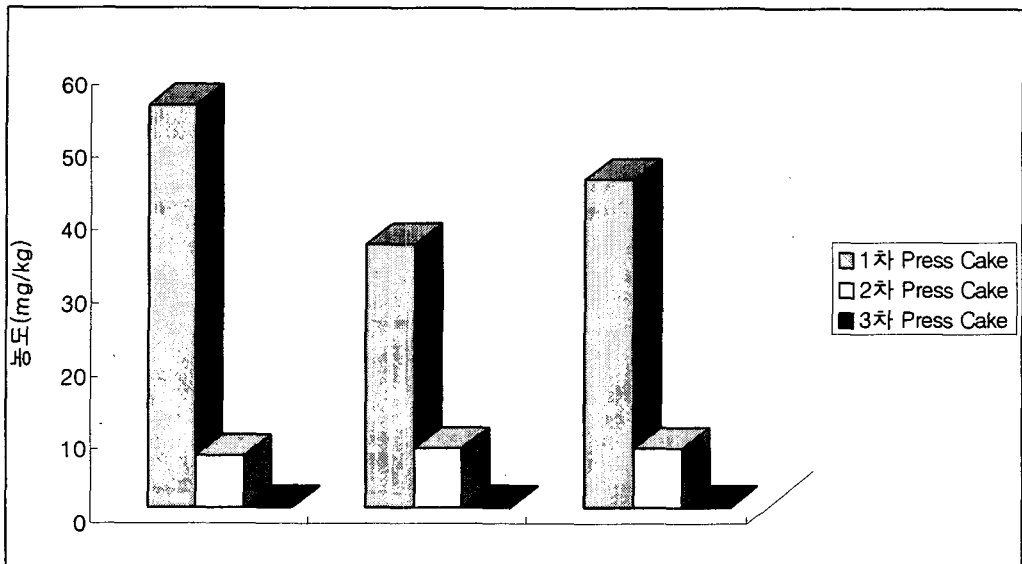


Figure 5. Effect of quality control on decrease of C.I. Disperse Orange 76 in press cake.

Figure 4에서 최초 의뢰에서부터 3차에 걸쳐 지속적인 품질관리를 통하여 C.I. Disperse Orange 76의 감소 공정을 거친 시료를 이용하여 Press Cake원료의 C.I. Disperse Orange 76의 농도 감소를 측정 한 결과이다. 지속적인 품질관리를 통하여 1차에서 고농도로 검출되던 C.I. Disperse Orange 76가 3차 품질관리 후에 전혀 검출되지 않음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

염색가공업계에서 많이 사용하는 염료 중에 C.I. Disperse Orange 76외에도 Blue 1, 102, Red 1, 17, Orange3 등이 검출되고 있으며, 이를 혼합한 염료인 Black 및 Navy염료에서 이러한 알레르기 염료들이 빈번히 검출되고 있다. 이러한 문제에 대응하기 위하여 염료업체들은 C.I. Disperse Orange76을 함유하지 않은 Black염료를 개발하여 Eco-Text Friendly제품으로 개발, 제조하여 시판하고 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, 위의 분석사례에서 볼 수 있듯이 정확한 분석에 의해 지속적인 품질관리가 될 수 있도록 하고자 하였다.