한국환경분석학회지 제3권 (제2호) 141~146, 2000
J. of the Korea Society for Environmental Analysis

시판중인 속옷 중 유해성 물질의 평가

홍태기 · 이영훈 · 신연수* · 박상준* · 남상규*
한서대학교 화학과, *한국원사직물시험연구원 화학시험과

Evaluation of Harmful Substances in the Selling Underwears

Tae-Kee Hong, Young-Hoon Lee, Youn-Soo Shin, Sang-Jun Park and Sang-Kyu Nam

Department of Chemistry, Hanseo University,
Deagok-ri, Seosan-si, Chungnam, 356-820, Korea
FITI Testing and Research Institute,
Chegi-dong, Dongdaemun-gu, Seoul, 130-062, Korea

The investigation of the harmful substances(formaldehyde, heavy metals, cleavable arylamines and allergenous dyestuffs) in the selling underwears was performed. Formaldehyde was not detected in all samples. A small amount of chromium and copper was detected(total chromium: 0.3~1.6 ppm, copper: 0.2~1.5 ppm). Benzidine of cleavable arylamines was only detected and the contents of that was 10ppm(the quantification limit prescribed by Oeko-Tex is 20 ppm). But the three kinds of allergenous dyestuffs(C.I. Disperse Orange 3, C.I. Disperse Orange 37/76 및 C.I. Disperse Red 1) were detected in seven samples. The total concentration ranges of those were in 54 ppm to 5946 ppm(the quantification limits for those prescribed by Oeko-Tex is 0.06%). Allergenous dyestuffs were also detected in the underwears of a well-known brand. From now on, the proper controlled rules for the harmful substances as cleavable arylamines and allergenous dyestuffs must be considered.

Key words: underwears, formaldehyde, Azo-dyestuffs, allergenous dyestuffs

1. 서 론

최근에 생활수준의 향상과 함께 생활 환경에 대한 인식이 고조되었으며 식생활뿐만 아니라 의생활에 대한 인식 또한 고조되고 있다. 이에 따라 섬유의 응용분야가 확대되고, 섬유제품의 가공은 섬유제품의 실용성 및 촉감의 개선, 합성섬유의 고기능성을 위하여 각종 가공과정을 거치게 되는데 이에는 염료, 캐리어, 유연제, 방축가공제, 대전방지제, 살균방충제, 계면활성제, 형광증백제 등이 이용되고 있다. 특히 가공제가 반응성 섬유 가공제일 경우 섬유상에 어떤 생성물이 생성되는지 알 수 없는 경우가 많으며 생성물을 안다고 할지라도 그 안정성에 대해서는 거의 알려져 있지 않은 경우가 많다.

최근 신문·잡지의 보도에 의하면, 제품의 가격파괴를 비롯하여 신소재·신가공제의 개발과 함께 값이 싸고 고기능성을 가지며, 촉감이 좋고, 건강에 해가 없는 쾌적한 의류 등이 개발되고 있다. 이러한 신소재·신가공제·신가공법의 개발성과에도 불구하고 이들에 대한 안정성의 문제점들이 제기되고 있다. 따라서 섬유제품에 잔류한 가공제들은 안정성이 확보된 것도 있지만 유해성을 갖는 물질과 아직까지 유해성이 확인되지 않은 물질들이 있으며, 유해성 물질들은 피부자극, 알러지 현상, 피부염 및 발암성 등을 나타내기도 한다.[1~4] 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 많은 환경단체들이 설립되고 있으며, 환경 친화적 상품을 보증하는 환경마크제도가 정착되고 있다. 그 중에서 섬유관련 환경규제를 위해 가장 많은 회원을 보유하고 있는 조직으로는 오스트리아 섬유연구소(OTI, Austrian Research Institute for Textile)와 독일의 사설 연구소인 Hophenstein 연구소(German Research Institute of Hophenstein)가 합병하여 만들어진 Oeko-Tex라는 조직이 있으며 인체에 유독한 물질을 포함하지 않는 섬유제품

임을 확인하는 Oeko-Tex Standard 100[5]이라는 섬유 라벨을 정립하여 최근에는 많은 나라들이 이 규정을 따르고 있다. 그리고 새로이 조직된 많은 섬유관련 환경규제 단체들도[6~8] 이 규정을 따르고 있으며, WTO에서 추진중인 환경마크의 국제적인 규정에도 반영되고 있다. 또한 이 규정을 준수하고 있는 많은 나라들이 이 규정을 어긴 섬유제품에 대해서 수입을 금지시키고 있는 실정이다.

현재 Oeko-Tex Standard 100의 규제 항목[5,9]이 계속 추가되고 있는 실정이나 국내에서는 위의 규제항목을 모두 수용하지 못하고 있기 때문에 수입이나 수출되는 섬유제품에 대한 규제가 성실하게 행해지지 못하고 있다. 그러므로 본 연구에서는 국내에서 현재 시판중인 섬유제품 중 underwear 몇 종류를 무작위로 선택하여 formaldehyde, 중금속, Cleavable arylamines 및 allergenous dyestuff의 함량과 Oeko-Tex Standard 100에 의한 규제한계[10]를 비교 검토하였다.

2. 실 험

2.1. 시료의 선택

시판 중인 underwear들 중에서 유명브랜드, 보세품 및 일반제품으로 분류하고 구입장소는 많은 사람들이 모이는 동대문 지역을 중심으로 무작위로 선별하여 구입하였다. 시료의 색상은 염료분석을 감안하여 되도록 짙은 색을 가진 것들을 주로 구입하였다. 구입한 시료들은 Table 1에서와 같다.

2.2. 분석방법

섬유시료 중의 포름알데히드 정량[11~13]을 위해 시료 2.5 g을 잘게 잘라서 마개있는 200 mL 삼각플라스크에 넣고 증류수 100 mL를 가하여 마개를 막고, 항온수조(40 ± 2°C)에서 흔들어 주면서 1시간 동안 추출하고 유리 거르개(G2)로 즉시 거른다. 이 추출액 5 mL를 마개있는 시험관에 취하고 아세틸아세톤 시약 5 mL를 가한 다음 마개를 막고 흔들어 항온수조(40 ± 2°C)에서 30분 동안 방치한 후 꺼내어 상온에서 다시 30분 동안 방치한다. 그 다음 10 mm 셀에 넣고 분광광도계를 이용하여 415 nm 부근의 최대 흡수파장을 선택하여 흡광도를 측정하였다. 시료의 흡광도는 바탕시험을 통하여 보정하였다.

중금속의 정량[14]을 위해서 시료 1 g당 50배의 비율(50 mL)로 artificial acid sweat solution을 혼합한 다음 항온조(37 ± 2°C)에서 4시간동안 추출하였으며 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer)를 사용하여 측정하였다.

cleavable arylamines의 분석[15]을 위해서 시료 1 g을 취하여 반응용기에 넣고, 0.06M citrate buffer solution(pH 6) 17 mL를 가한 다음 항온수조(70 ± 2°C)에서 30분 동안 추출한 후 냉각시킨다. 이 용액에 sodium dithionite 3 mL를 가하여 심하게 진탕한 후 다시 항온수조(70 ± 2°C)에서 30분 동안 추출한 후 상온에서 냉각시킨다(2분이내). Extrelut column을 사용하여 t-butyl methyl ether 용액을 흘려주면서 ether 층을 분리하여 2 mL methanol로 농축하여 이 용액을 시험액으로 하여 TLC(Silica gel 60 F254 HPTLC)와 GC/MSD(HP 6890/HP 5973 Mass Selective

Table 1. Sample of the Collected Pants, Brassieres and Slips

No. of samples	Kinds of clothes	Manuf.	remarks	No. of samples	Kinds of clothes	Manuf.	remarks
P1	Pants	BG	Brd*	B1	Brassiere	SB	Brd
P2	Pants	BY	Brd	B2	Brassiere	BN	Brd
P3	Pants	IW	Brd	B3	Brassiere	BB	Brd
P4	Pants	BB	Brd	B4	Brassiere	BB	Brd
P5	Pants	BB	Brd	B5	Brassiere	BB	Brd
P6	Pants	BU		B6	Brassiere	HJ	
P7	Pants	UM		B7	Brassiere	None	
P8	Pants	TZ		S1	Slip	YA	
P9	Pants	None		S2	Slip	None	
P10	Pants	None					

*Brd is the abbreviated word of a well-known brand.

Detector)로 분석하였다. GC column은 HP-5MS(30 × 0.25 mm × 0.25 μm)를 사용 하였다.

Allergenous dyestuff의 분석[16]을 위해서 시료 1 g을 취하여 acetonitrile로 추출한 다음 TLC(Silica gel 60 25 TLC, MERCK)로 분산염료를 분리하여 Allergenous dyestuff의 존재여부를 확인한 다음, HPLC/DAD(HP 1100 Model)로 확인 및 정량 분석하였다. HPLC용 column은 HP Hypersil BDS-C18(5 μm, 250 × 4 mm)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

포름알데히드는 반응성이 좋고 무색이며 안정성이 뛰어나고 가격이 싸기 때문에 수지 가공제, 합성제, 살균제, 소독제 및 방부제 등으로 사용되며, 면이나 레이온 제품 등에 대해서는 주름방지, 방축 및 촉감의 변화를 주는데 사용되고 있다. 그러나 formaldehyde는 최루작용(4~5ppm), 손톱의 연화변형을 동반한 손바닥 염증, 호흡기 장애를 일으키며, 심한 경우 두통, 정신쇠약, 감각장애, 부정호흡, 및 심장비대 현상 등을 나타내게 된다. 현재 시중에 판매되고 있는 underwear들 중에서 formaldehyde 분석한 결과는 어느 제품에서도 검출되지 않았다. 이것은 1989년 8월 29일에 공업진흥청 고시 89-4655호로 사후 검사 상품 중 섬유제품 분야로 포르말린 함유 유아 및 성인용 의류를 고시하고 1990년 1월1일부터 규제가 실시된 지 10여 년이 경과되었으므로 그동안 많은 개선이 이루어졌기 때문이라고 생각할 수 있다.

Oeko-Tex Standard 100의 규제대상 중금속은 10개 항목인데 현재 시중에 판매되고 있는 underwear들 중에서 검출된 중금속으로는 총 크롬과 구리이다. 총 크롬과 구리의 함량은 Table 2에서와 같다. 이들 시료의 분석결과와 Oeko-Tex Standard 100의 규제값을 비교할 때 규제값(크롬의 경우;>2.0ppm, 구리의 경우;>50ppm)보다 훨씬 낮은 농도를 보이므로 크게 문제가 되지는 않았다.

cleavable arylamines의 23종이 Oeko-Tex Standard 100의 규제대상이다. 유럽에서는 이들 물질들은 암을 유발할 수 있거나 작업장내의 작업환경에 이들 물질이 폭로되면 암을 유발할 수 있을 것으로 알려진 물질들로 검출되어서는 안되는 물질이다[5]. 이들 물질들에 대한 분석방법은 Oeko-Tex Standard 200에 따랐으며, cleavable arylamines 표준물질들의 GC/MSD 크로마토그램은 Fig. 1과 Fig. 2에서와 같다. 그러나 다른 시료에서는 모두 검출되지 않았지만 단지 한 시료(#P6)에서 cleavable arylamines중 Benzidine 10ppm만이 검출되었다. 우리나라에서는 이들 물질의 규제치는 30ppm이하로 규정하고 있는 실정이고 유럽에서는 검출되어서는 안되기 때문에(정량한계 20ppm) 유럽으로 수출을 하기 위해서는 이 범주를 벗어나서는 안된다. 그러나 단지 한 시료에서만 검출되었다고 할지라도 아직까지 이들 물질들이 사용되고 있다는 것에 문제점이 있을 수 있다고 하겠다.

allergenous dyestuffs에서도 20종이 Oeko-Tex Stan-

Table 2. Heavy Metals Contents in Samples of the Collected Pants, Brassieres and Slips. (units:ppm)

No. of samples	Heavy Metals		remarks	No. of samples	Heavy Metals		remarks
	Total Cr	Cu			Total Cr	Cu	
P1	0.4	1.5	Brd*	B1	0.4	1.1	Brd
P2	0.3	1.3	Brd	B2	0.3	0.2	Brd
P3	-	-	Brd	B3	-	0.4	Brd
P4	-	0.2	Brd	B4	-	-	Brd
P5	-	-	Brd	B5	-	0.5	Brd
P6	-	-		B6	-	0.3	
P7	-	-		B7	-	0.3	
P8	1.6	0.2		S1	-	-	
P9	-	0.3		S2	-	0.2	
P10	-	0.2					

Notes: *Brd is the abbreviated word of a well-known brand.
"-"=Not Detected.

dard 100의 규제대상이며, 이들 물질은 피부접촉에 의해 allergy 현상을 유발시킬 수 있다. 이들 물질들의 분석을 위해서는 HPLC/DAD급 이상을 요구하고 있다. 시료 중에서 검출된 표준물질의 HPLC/DAD 크로마토그램은 Fig. 3에서와 같으며, allergenous dyestuffs의 분석결과는 Table 3과 Table 4에서 보여주고 있다. 이들 물질 역시 underwear에서는 검출되어서는 안되는 물질들이다(정량한계 0.006%). 그러나 8종의 시료에서 대량으로 검출되었으며, 이들 물질들은 유명 브랜드에서 보세품에 이르기까지 검출되고 있는 것으로 보아 아직까지 이들 allergenous dyestuffs는 많이 사용되고 있음을 미루어 알 수 있다. 유럽에서는 수입상들에 의해 스스로 이러한 물질을 사용한 underwear들은 수입을 금지하고 있는 반면에 우리나라에서는 이들 물질들에 대해서는 어떠한 규제나 조치도 없는 실정이다. 그러나 몇몇 섬유관련 연구소들에서 이들의 규제를 위해 노력하고 있는 것으로 알고 있다. 섬유제품들은 싼 노동력을 이용한 저개발국들로부터 많이 수입되고 있으며 이들에 대한 조치도 필요하다고 할 수 있다.

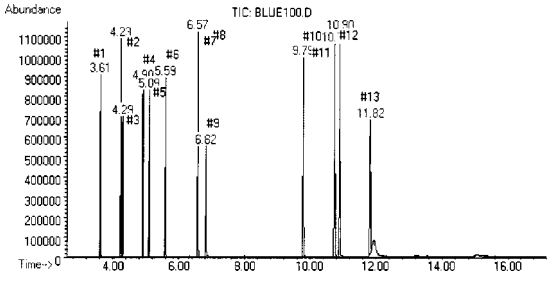

Fig. 1. GC/MSD chromatograms of the cleavable arylamines. Peaks identity as follow: 1. o-Toluidine, 2. 2,4-Dimethylaniline, 3. 2-methoxyaniline, 4. 2-Methoxy-5-methylbenzylamine, 5. 4-Chloro-o-toluidine, 6. 2,4-Toluenediamine, 7. 2,4-Diaminoanisole 8. 2-Naphthylamine, 9. 2-Amino-4-nitrotoluene, 10. Benzidine, 11. 3,3-Dimethyl-4,4-diaminodiphenylmethane 12. 3,3'-Dimethylbenzidine, 13. 3,3'-Dimethoxybenzidine.

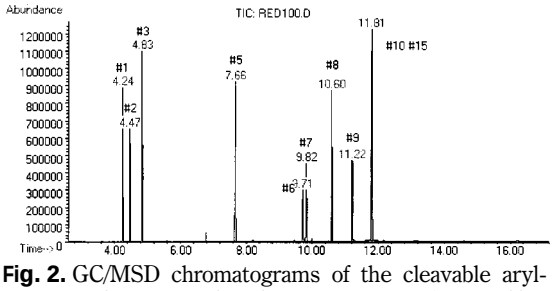

Fig. 2. GC/MSD chromatograms of the cleavable arylamines. Peaks identity as follow: 1. p-Chloroaniline 2. 2,6-Dimethylaniline 3. 2,4,5-Trimethylaniline 4. 4-Aminodiphenyl 5. 4,4-Oxydianiline 6. 4,4-Diaminodiphenylmethane 7. o-Aminoazotoluol 8. Thiodianiline 9. 3,3-Dichlorobenzidine 10. 4,4-Methylene-bis-(2-chloro).

4. 결 론

현재 시판 중인 underwear들에 대한 formaldehyde, 중금속, azo-dyes 및 allergenous dyestuffs에 대하여 분석하고 Oeko-Tex Standard 100의 규제값과 비교 검토하였다.

underwear중에 존재하는 formaldehyde는 거의 존재하지 않았으며, 중금속의 경우 총 크롬(0.3~1.6ppm)과 구리(0.2~1.5ppm)가 검출되었지만 Oeko-Tex Standard 100의 규제값(총 크롬 2ppm이하, 구리 50ppm이하)에 비하여 낮게 검출되었음으로 크게 문제점은 없다고 할 수 있다. cleavable arylamines의 경우 #P6 시료에서

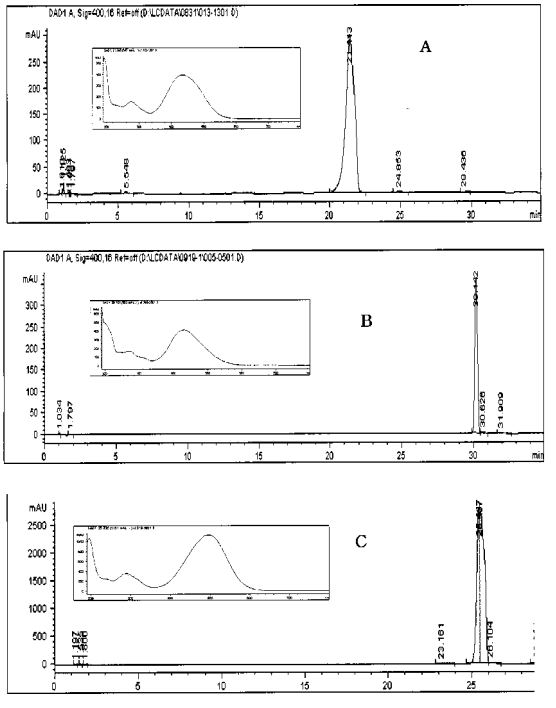

Fig. 3. HPLC/DAD chromatograms and UV/Visible spectrums of (A) C.I. Disperse Orange 3, (B) C.I. Disperse Orange 37/76 and (C) C.I. Disperse Red 1.

Table 3. Identified Allergeneous Dyestuff from the Collected Pants Samples. (unit:ppm)

Names of Allergeneous Dyestuff	Samples									
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
C.I. Disperse Blue 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Blue 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Blue 7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Blue 26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Blue 35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Blue 102	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Blue 106	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Blue 124	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Orange 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Orange 3	-	-	-	-	-	-	439	-	-	-
C.I. Disperse Orange 37/76	2938	54	4269	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Yellow 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Yellow 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Yellow 9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Yellow 39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Yellow 49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Red 1	-	-	-	-	-	-	336	-	-	-
C.I. Disperse Red 11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Red 17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Note: "-" = Not Detected

Table 4. Identified Allergeneous Dyestuff from the Collected Brassieres and Slip Samples. (unit:ppm)

Names of Allergeneous Dyestuff	Samples								
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	S1	S2
C.I. Disperse Blue 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Blue 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Blue 7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Blue 26	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Blue 35	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Blue 102	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Blue 106	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Blue 124	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Orange 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Orange 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Orange 37/76	526	5946	-	-	-	-	-	-	3400
C.I. Disperse Yellow 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Yellow 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Yellow 9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Yellow 39	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Yellow 49	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Red 1	-	-	-	-	-	195	-	-	-
C.I. Disperse Red 11	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C.I. Disperse Red 17	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Note: "-" = Not Detected

Benzidine 10ppm만이 검출되었다. 우리나라의 규제값은 30ppm이하이고 Oeko-Tex Standard 100에 의하면 검출되지 않아야 하는 물질이다(정량한계 20ppm). 또한 allergenous dyestuffs의 경우 Oeko-Tex Standard 100의 규제대상 20종 중 3종(C.I. Disperse Orange 3, C.I. Disperse Orange 37/76 및 C.I. Disperse Red 1)이 유명브랜드에서 보세가공품에 이르기까지 7점의 시료에서 많은 양(54~5946ppm)으로 검출되었다. 우리나라에서는 아직 규제하지 않고 있는 물질들이지만 Oeko-Tex Standard 100의 경우 검출되어서는 안되는 물질로 되어 있다(정량한계 0.006% 즉, 60ppm).

cleavable arylamines의 azo-염료와 allergenous dyestuffs의 물질들은 암을 유발할 수도 있는 물질들로 유럽과 여러 선진국들에서 수입상들 스스로 강하게 규제하는 물질들인데 반하여 우리나라에서는 약한 제재규정이나 아니면 아직도 규정조차 마련하고 있지 못한 실정이므로 많은 연구를 통하여 이들에 대한 적절한 규정이 요구된다고 할 수 있다.

감사의 글

이 연구는 한국원사직물시험연원의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사합니다.

참고문헌

1) 국립기술표준원, 섬유제품의 위해성 기준 제정을 위한 조사 연구, 1998
2) A. A. Fisher, *Contact dermatitis*, Wiley & sons, 2nd Edition, 1976.
3) K. E. Malten, *Acta Dermatovener*, **1964**, 215, p89.
4) G. Movding, *Acta Dermatovener*, **1961**, 194, p41.
5) http://www.oeko-tex.com
6) 국립기술표준원, 섬유제품의 위해성 기준 제정을 위한 조사 연구, 1998, p12~13.
7) *http://www.cleanclothes.org*
8) *http://members.iinet.net.au/~jenks/*
9) *http://www.Fiti.re.kr/main_611.htm*
10) *Oeko-Tex Standard 200*
11) 한국산업규격 KS K 0611(1996), "섬유제품의 포름알데히드 측정방법 : 아세틸아세톤법"
12) *Oeko-Tex Standard 200-2*
13) *JIS L 1041(1994)-5.3*
14) *Oeko-Tex Standard 200-3*
15) *Oeko-Tex Standard 200-6.1*
16) *Oeko-Tex Standard 200-6.3*