한국산업보건학회지, 제34권 제3호(2024) ISSN 2384-132X(Print) ISSN 2289-0564(Online)
Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene, 2024: 34(3): 193-201
https://doi.org/10.15269/JKSOEH.2024.34.3.193

Original Article

# 무기안료를 함유한 도료의 금속 원소 분석에 의한 유해성 분류에 관한 연구

한정희 · 이도희 · 이나루*

안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실

# A Study on Hazard Classification by Metal Element analysis of Paints Containing Inorganic Pigment

Jeong-Hee Han · Do-Hee Lee · Na-Roo Lee*

*Chemical Research Bureau, Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency*

## ABSTRACT

**Objectives:** Paints contain various types of metal substances. However, our review of MSDS (Material Safety Data Sheets) for paints found that their components were often kept secret or exact content information was otherwise not provided. We analyzed the metal elements in various inorganic pigment-based paints available in South Korea in this study and checked whether they contain hazardous metal substances as defined by the Occupational Safety and Health Acts. We investigated issues of health hazard classification related to the metal elements. The study is intended to contribute to strengthening the management of hazardous substances by suggesting improvements to MSDS.

**Methods:** We randomly selected 19 samples that were predicted to contain hazardous inorganic pigments after reviewing MSDS among paints currently in use. The samples were analyzed using XRF (X-ray Fluorescence spectrometry), ICP_OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) and SP-ICP-MS (Single Particle-ICP-Mass Spectroscopy).

**Results:** The most common elements in the samples were Al (aluminum), Fe (iron), Ti (titanium), Ca (calcium), and Si (silica). One sample contained more lead than allowed by the limits. There were ten samples that could potentially contain nanoforms, seven samples that contained titanium dioxide, and six samples that contained complex inorganic color pigments (CICPs).

**Conclusions:** Inorganic pigments in paints should be evaluated for hazards separately from other metallic compounds and reflected in the MSDS because they have different characteristics than other metallic compounds. These include particle size, crystal structure, and complex substances. The results of this study can be helpful for determining whether a paint contains sufficient hazardous metal compounds to affect its classification, and it can be a guideline for improving MSDS through comparative review and rationalization with the manufacturer's MSDS. This would make it possible to contribute to the management of chemical substances in the workplace through the proper MSDS disclosure of paints.

**Key words:** complex inorganic color pigments (CICPs), inorganic pigment, material safety data sheet (MSDS), nanoform, titanium dioxide

*Corresponding author: Na-Roo Lee, Tel: 042-863-0301, E-mail: naroolee@kosha.or.kr
30, 339 beon-gil, Expo-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34122
Received: March 12, 2024, Revised: July 10, 2024, Accepted: August 2, 2024
Jeong-Hee Han http://orcid.org/0000-0002-2105-4994
Do-Hee Lee http://orcid.org/0000-0003-3597-5476
Na-Roo Lee http://orcid.org/0000-0003-1483-6928

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## I. 서 론

2020년 국내 조선소에서 방청용 에폭시 도료를 기존에 사용하던 용제형 도료에서 무용제 도료로 대체한 후 작업자의 집단 피부발진이 발생하였다. 고용노동부 조사에 따르면 도료의 휘발성 유기용제를 줄이기 위하여 도입한 무용제 도료에서 새로운 화학물질이 확인되었으며, 이는 피부과민성 물질로 근로자에게 피부질환을 유발하게 된 것이었다(MoEL, 2021). 이와 같이 화학물질의 안전한 사용을 위하여 반드시 유해물질의 함유 여부와 유해성을 확인하는 화학물질의 식별 과정이 필요하다. 화학물질을 식별하기 위하여 우선 화학물질의 유형을 확인해야 한다. 유럽화학물질청(European Chemicals Agency, ECHA)은 화학물질을 구성 성분의 조성을 기준으로 단일물질(mono-constituent substance)과 다성분물질(multi-constituent substances), 그리고 UVCB 물질(unknown or variable composition, complex reaction products or biological materials)의 3가지 유형으로 분류하고 있다. 단일물질은 일반적으로 하나의 주성분이 물질의 80% 이상을 구성하는 물질로서 제조공정 상 인위적으로 혼합하지 않은 불순물이 일부 포함되어 있고. 물질명은 주성분으로 명명한다. 다성분물질은 두 가지 이상의 주성분으로 구성된 물질로서 각 성분이 물질의 10~80% 농도로 존재한다. UVCB 물질은 구조를 명확히 알 수 없거나 가변적인 조성의 물질, 복잡한 반응 생성물 또는 생물학적 물질 등 화학물질의 조성을 명확히 파악할 수 없는 물질로 정의하고 있다. 그리고, 혼합물은 이러한 구성 성분이 두 가지 이상인 물질 또는 용액으로서 주성분에 부형제, 용제, 안정제 등이 첨가된 제품을 의미한다(ECHA, 2023).

화학제품 중 도료(paint)는 용제(solvent), 수지/바인더(resin/binder), 안료(pigment), 첨가제(additive) 등으로 구성된 대표적인 혼합물이다. 일반적으로 용제 30-80%, 수지 20-60%, 안료 2-40%, 첨가제 0-5%의 비율로 구성된다. 일반적으로 수지를 용해하고 안료를 배합 및 분산한 후 첨가제를 넣어 조합, 조색하는 과정을 거쳐 제조된다. 도료 제조 공정은 매우 복잡하고 많은 원료를 사용하여 다양한 제품을 생산하지만 일괄 생산 공정(batch process)으로 단순한 혼합 및 분산 공정으로 구성되어 있다. 여기에서 수지와 용제는 주로 유기성분이며 금속성분은 주로 안료(무기안료)에 포함되어 있으며 유기안료 및 유무기 복합안료나 첨가제에도 함유되어 있을 수 있다. 안료는 기본안료(primary pigment), 체질안료(filler/extender), 착색제(colorant) 등이 있다. 유기안료는 염료를 물에 녹지 않는 금속화합물의 형태로 바꾼 것이며, 무기안료는 천연광물을 가공, 분쇄하거나 금속화합물을 원료로 제조한다. 체질안료는 안료의 값을 감소시키고 안료 입자의 크기를 보충함으로써 안료의 피복력과 내후력을 증가시키는 역할을 한다. 현재 국내에서 사용하는 안료는 700여 종이며 유기안료는 500여 종, 무기안료는 200여 종으로 대부분 소량 다품종으로 생산되고 있다. 기본안료는 일반적으로 안료의 주요 은폐력을 제공하는데 강렬한 흰색 분말인 이산화티타늄을 가장 많이 사용한다(Pfaff, 2017).

도료에는 다양한 종류의 금속이 함유되어 있다. 도료에 함유된 금속은 유해성이 있고, 산업안전보건법에서 여러 산업보건 규제의 대상이 된다(MoEL, 2023b). 유해한 금속은 사업주가 보건상의 조치를 이행해야 하는 관리대상 유해물질이고, 작업환경측정 및 특수건강진단 대상이 된다. 관리대상 유해물질에서 금속은 이산화티타늄, 납 및 그 무기화합물, 크롬 및 그 화합물 등 금속에 대한 범주가 금속 종류에 따라 다르기는 하지만 기본적으로 금속 및 그 화합물로서 구분되고 있다(MoEL 2023a). 그러나 작업환경측정 후에 노출기준을 적용할 때는 대개 금속 원소로서 농도를 계산한다. 금속 종류에 따라서는 원자가, 가용성 혹은 불용성, 무기 혹은 유기에 따라 노출기준의 값이 달라지기도 한다. 또, 물질안전보건자료를 작성할 때는 금속 및 그 화합물의 유해성을 기재하여야 하는데, 금속의 유해성이 금속 및 그 화합물의 범주로 묶여 있거나 개별물질로 그 유해성이 정해지기도 한다.

도료의 MSDS를 조사하면 구성성분이 영업비밀로 되어 있기도 하고 정확한 성분이나 함유량 정보를 제공하고 있지 않은 경우도 많았다. 특히 복합산화물계 안료인 복합무기안료(complex inorganic coloured pigments, CICPs)의 사용이 늘어나고 있는데 CICPs는 일반적으로 고온의 석회화 과정에 의해 생성되는 혼합 금속산화물의 결정으로 UVCB 물질이다(Verougstraete, 2018). ECHA의 경우 REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of CHemicals) 규정에 따른 CICPs의 식별 및 명명을 위하여 주요 구성성분 및 결정구조에 따라 무기안료 UVCB 물질은 10% 이상의 농도로 존재하거나 색상에 영향을 주는 주요 원소의 경우 물질명에 포함하여 기재하도록 하고 있으나 국내는 아직

까지 구체적인 가이드라인이 없다(Eurocolour, 2020). 이런 특성 때문에 제조, 수입사마다 물질의 MSDS를 작성하는 방식은 다양하며, 법적 유해물질을 함유하고 있더라도 MSDS에 기재되지 않을 수 있다. 심지어 고도로 정제된 단일물질과 정제 및 혼합된 다성분물질의 경우에도 UVCB 물질로부터 유래한 것이기 때문에 유해물질이 잔존할 수 있고 MSDS에 반영되지 않을 수 있다.

본 연구에서는 시중에 유통되는 무기안료 기반의 도료를 수거하여 금속 원소를 분석하고, 그 금속 원소와 관련된 건강 유해성 분류의 쟁점 사항을 조사하여 도료의 MSDS 작성에 가이드라인을 제공하고자 하였다.

## Ⅱ. 연구방법

### 1. 대상 유해물질 및 시료 선정

유도결합플라즈마분광분석(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spctrometry, ICP-OES, iCAP-7400, Thermo Scientific, USA)을 위하여 산업안전보건법 상 유해물질 중 노출기준 설정물질과 작업환경측정 대상물질을 중심으로 유해 금속원소 성분 26종을 선택하였다. 또한, 안전보건공단(이하 공단)에 제출된 MSDS 검색을 통하여 현재 유통되고 있는 다양한 종류의 도료 중 무기안료를 함유한 제품을 조사하였다. 무기안료의 명칭이나 함유량 표기가 미흡하거나 대상 유해물질을 함유할 것으로 예측되는 도료 19종을 임의로 선정하였다.

### 2. 시료의 전처리

X선형광분석(X-ray Fluorescence spectroscopy, XRF, S2 PUMA, Bruker, USA)용 시료는 별도의 전처리 없이 교반 후 3.6 ㎛ 두께의 필름(SpectroMembrane Mylar Thin Film, Chemplex Industries Inc., USA)이 장착된 컵에 넣어 분석하였다. ICP-OES 분석을 위한 시료는 건조 후 질산과 함께 마이크로파 분해 전용 용기에 넣어 분해하였다. 분해한 용액은 초순수를 사용하여 일정 용량이 되도록 희석하고 5 ㎛ 공극의 필터를 이용하여 여과하였다. SP-ICP-MS 분석을 위한 전처리는 시료를 초음파 분산하고 초순수를 이용하여 희석한 후 0.2 ㎛ 공극의 필터를 이용하여 여과하였다.

### 3. 시료의 분석방법

시료의 금속성분은 XRF 및 ICP-OES를 이용하여 분석하였다. 수성도료의 입자크기는 단일입자유도플라즈마질량분석법(Single Particle Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, SP-ICP-MS, NexION 2000B, PerkinElmer, USA)를 이용하여 분석하였다. 본 분석에 사용한 정량분석용 표준용액은 IV-26 Multi-Element (Inorganic Ventures Co., USA)를 일련의 희석 과정을 거쳐 사용하였다. 나노입자 분포 분석용 표준물질은 Gold (Au) nanoparticle (NanoComposix Co., USA)를 사용하였다.

### 4. 유해성 분류 확인

화학물질의 유해성 분류 확인은 ECHA 홈페이지 (https://echa.europa.eu)의 등록분류 정보와 유럽의 무기안료 컨소시엄인 IP (Inorganic Pigment) 컨소시엄 홈페이지 (https://ipconsortium.eu)의 유해성 분류를 활용하였다.

## Ⅲ. 결 과

### 1. 도료의 무기 금속성분 분석

XRF와 ICP-OES를 이용한 성분분석 결과 가장 많이 함유한 금속성분은 알루미늄, 티타늄, 철, 칼슘, 규소, 바륨, 아연 등이었다. 유해물질을 한계농도 이상 함유하고 있는 시료는 XRF의 경우 16종이었다. 유해물질별 시료수와 함량범위는 각각 알루미늄 6종, 1.11~6.89%, 규소 6종, 1.55~4.72%, 티타늄 6종, 1.19~6.89%, 철 3종, 2.03~2.88%, 아연 2종, 2.55~14.97% 등이었다. 특히 특별관리물질인 납을 2.05% 함유하고 있는 시료가 1종이 있었으며, 안티몬을 함유하고 있는 시료가 1종, 바륨을 함유하고 있는 시료가 1종이었다(Table 1).

### 2. 금속 형태 및 입자크기 분표

SP-ICP-MS를 이용하여 수성도료 2종의 입자 크기 분포를 측정한 결과 칼슘(Ca) 성분이었으며 크기는 평균 1,190 ㎚ 및 1,115 ㎚로 마이크로미터 크기 분포를 나타내어 나노폼을 함유하고 있지 않았다(Figure 1, Table 2).

### 3. 나노폼의 유해성 분류 확인

시료의 MSDS에 표기된 무기 금속성분 중 나노폼의 함유 가능성이 확인된 성분은 10종, 제품은 11종이었으며 이산화티타늄을 함유하고 있는 시료가 7종이었다

**Table 1.** Metal elemental composition of paint sample using XRF and ICP

| No. | Sample name(color) | Method | Elemental composition* |
|---|---|---|---|
| 1 | Inorganic zinc antirust primer(Gray) | XRF* | Al(3.01), Ca(0.20), Fe(2.03), K(0.43), Mn(0.08), P(1.07), Si(8.12), Ti(1.35), V(0.01), Zn(14.97) |
| | | ICP** | Al(0.27), Ca(0.27), Fe(2.0), Mn(0.09), Si(0.03), Ti(0.09), Zn(7.2) |
| 2 | Super PVDF resin paint(Yellow) | XRF | Al(0.88), Fe(0.39), Sb(1.01), Sr(0.02), Ti(4.86), V(0.04), Zn(0.12), Zr(0.01) |
| | | ICP | Al(0.06), Fe(0.13), Ti(0.04), Zn(0.1) |
| 3 | UV for edge(White) | XRF | Ca(0.03), Cl(0.06), Fe(0.01), P(0.06), S(0.10), Si(2.15), Zn(0.24) |
| | | ICP | Ca(0.08), Mg(0.89), Zn(0.49) |
| 4 | Modified silicone type heat resistant paint(Gray) | XRF | Al(3.12), Ca(0.08), Cl(0.01), Fe(2.88), K(0.63), Mn(0.84), P(0.01), Si(4.72), Ti(0.05), Zn(2.55) |
| | | ICP | Al(4.58), Ca(0.3), Fe(10.55), K(0.78), Mg(0.99), Mn(3.48), Na(0.46), Si(0.05), Zn(7.12) |
| 5 | Acryl uretane automotive interior coatings(Black) | XRF | Cl(0.29), Cu(0.01), Ti(0.02) |
| | | ICP | Cu(0.01), Fe(0.01), Na(0.02), Si(0.02) |
| 6 | Industrial super PVDF resin paint(Gray) | XRF | Al(0.87), Cr(0.39), Cu(0.23), Fe(0.07), Mn(0.18), P(0.01), Sb(0.13), Si(0.07), Ti(2.95), V(0.02), |
| | | ICP | Al(0.13), Cr(0.18), Cu(0.19), Fe(0.05), Mn(0.16) |
| 7 | Automotive interior paint(Black) | XRF | Ca(0.01), Cr(0.09), Cu(0.04), Fe(0.20), P(0.01), S(0.19), Si(1.55), Ti(0.31), Zr(0.01) |
| | | ICP | Al(0.32), Cu(0.07), Fe(0.35), Si(0.04) |
| 8 | Super PVDF resin paint (Green) | XRF | Al(1.36), Ba(0.19), Ca(0.05), Cl(0.14), Co(0.48), Cr(0.46), Cu(0.18), Fe(0.01), Mn(0.12), Ni(0.40), P(0.01), S(0.01), Si(0.07), Ti(3.34), V(0.02), Zn(0.20) |
| | | ICP | Al(0.14), Ba(0.14), Ca(0.08), Cr(0.07), Cu(0.11), Mn(0.07), Ni(0.63), Ti(0.35), Zn(0.35) |
| 9 | Super PVDF resin paint (Gray) | XRF | Al(0.48), Ba(0.23), Fe(0.19), Sb(0.03), Ti(1.71), V(0.01), Zn(0.12) |
| | | ICP | Al(0.08), Ba(0.33), Fe(0.32), Zn(0.21) |
| 10 | Industrial alkyd topcoat (Yellow) | XRF | Al(0.14), Ba(0.36), Ca(0.35), Cl(0.04), Fe(0.13), S(0.06), Si(1.76), Ti(0.71), Zr(0.04) |
| | | ICP | Al(0.11), Ba(0.91), Ca(0.97), Fe(0.3), Mg(2.76) |
| 11 | Industrial camouflage paint (Green) | XRF | Al(1.11), Cl(0.08), Co(0.78), Fe(0.37), Mn(0.03), Ni(0.01), P(0.01), Sb(0.34), Si(3.15), Ti(0.87), V(0.01), Zn(0.97), Zr(0.02) |
| | | ICP | Al(0.12), Co(0.04), Cr(0.09), Fe(0.83), Mg(0.25), Na(0.05), Zn(0.06) |
| 12 | Industrial urethane paint (Yellow) | XRF | Ag(0.01), Al(0.58), Ba(0.19), Bi(0.11), Cl(0.10), Cr(0.02), Fe(0.22), S(0.01), Sb(0.15), Si(0.05), Sn(0.76), Ti(3.17), V(0.04), Zn(0.27) |
| | | ICP | Al(0.11), Ba(0.23), Ca(0.05), Fe(0.08) |
| 13 | Paint for steel(Silver) | XRF | Al(6.89), Ca(0.01), Co(0.03), Fe(0.06), Mn(0.01) |
| | | ICP | Al(10.86), Co(0.03), Fe(0.08) |
| 14 | Topcoat for wood and steel(Yellow) | XRF | Al(0.49), Ba(0.19), Ca(2.28), Cl(0.27), Co(0.02), Fe(0.08), S(0.02), Si(0.06), Ti(1.19), V(0.01), Zr(0.05) |
| | | ICP | Al(0.07), Ba(0.19), Ca(3.22), Mg(0.06) |
| 15 | Nitrocellulose lacquer paint(Yellow) | XRF | Al(0.33), Ba(0.61), Ca(0.01), Cl(0.01), Cr(0.45), Pb(2.05), S(0.07), Ti(0.02), Tl(0.01) |
| | | ICP | Al(0.06), Ba(1.18), Cr(0.83), Pb(3.27), Sb(0.03) |
| 16 | Air drying enamel paint (Navy) | XRF | Al(0.06), Co(0.03), Cu(0.45), K(0.06), Mn(0.02), S(0.01), Zr(0.18) |
| | | ICP | Ca(0.07), Co(0.03), Cu(0.5) |
| 17 | Air drying enamel paint (Green) | XRF | Al(0.27), Ba(3.08), Ca(0.24), Cl(1.35), Co(0.02), Cu(0.14), Fe(0.23), Mn(0.02), S(0.64), Sr(0.01), Ti(0.67) |
| | | ICP | Al(0.05), Ba(1.39), Ca(0.37), Cu(0.18), Fe(0.28), Si(0.04) |
| 18 | Topcoat for building (Brown) | XRF | Al(1.31), Ca(5.83), Co(0.01), Fe(2.70), S(0.01), Sc(0.03) |
| | | ICP | Al(0.01), Ca(4.21), Fe(1.59), Mg(0.1), Na(0.21), Si(0.01) |
| 19 | Topcoat for building (Yellow) | XRF | Al(0.75), Ca(4.49), Sc(0.02), Si(0.56), Ti(0.96) |
| | | ICP | Al(0.16), Ca(5.92), Fe(0.02), Mg(0.19), Na(0.04) |

* Ag, Silver; Al, Aluminum; Ba, Barium; Bi, Bismuth; Ca, Calcium; Cl, Chloride; Co, Cobalt; Cr, Chrome; Cu, Copper; Fe, Iron; K, Potassium; Mg, Magnesium; Mn, Manganese; Na, Sodium; Ni, Nickel; P, Phosphorus; Pb, Lead; S, Sulfur; Sb, Antimony; Sc, Scandium; Si, Silicon; Sn, Tin; Sr, Strontium; Ti, Titanium; Tl, Thallium, V, Vanadium; Zn, Zinc; Zr, Zirconium

** XRF (X-ray Fluorescence spectroscopy, content %)

§ ICP (Induced Coupled Plasma Optical Emission Specroscopy, weight %)

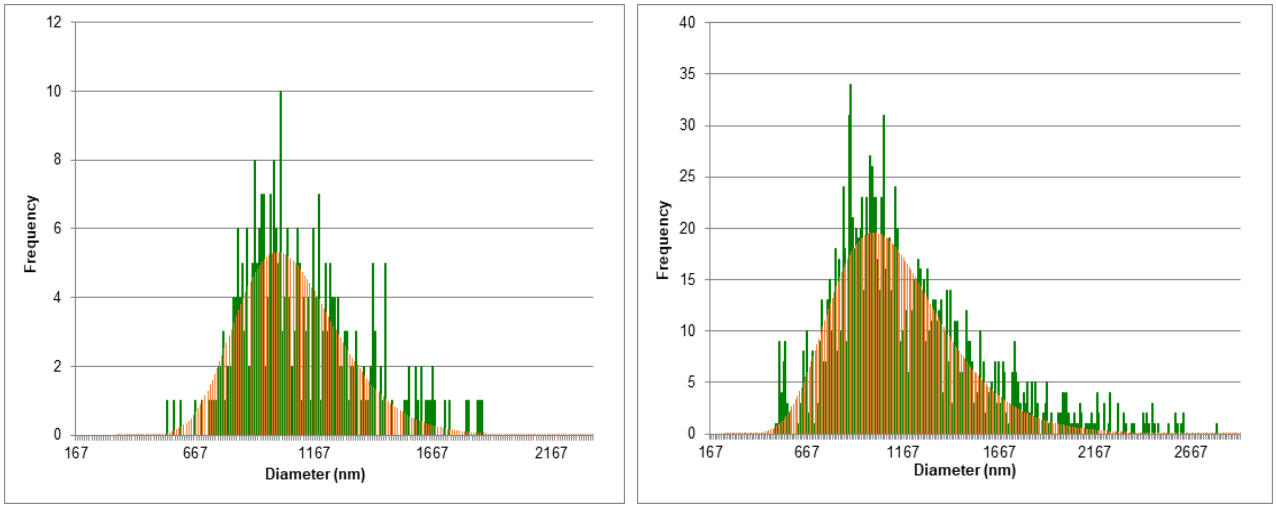


Figure 1. Particle size distribution analysis of water-based paint using SP-ICP-MS

Table 2. Particle size distribution analysis of water-based paint using SP-ICP-MS

| Sample number | Analyte | Most frequent size(nm) | Mean size (nm) | No. of peak | Mean intensity (counts) |
|---|---|---|---|---|---|
| #18 | Ca | 1017.0 | 1190.2 | 1483.0 | 487.0 |
| #19 | Ca | 1017.0 | 1115.2 | 292.0 | 345.7 |

Table 3. GHS hazard classification of substances that may contain nanoforms in paints

| Substances | CAS number | Hazard classification |
|---|---|---|
| Titanium oxide | 13463-67-7 | Carcinogenicity 2 (inhalation)-H351 |
| Zinc oxide | 1314-13-2 | Aquatic Acute 1-H400, Aquatic Chronic 1-H410 |
| Chrome antimony titanium buff rutile | 68186-90-3 | Not classified |
| Manganese ferrite black spinel | 68186-94-7 | Not classified |
| Dichromium trioxide | 1308-38-9 | Not classified |
| Cobalt chromite blue green spinel | 68187-11-1 | Not classified |
| Diiron oxide | 1309-37-1 | Not classified |
| Copper, phthalocyanine | 147-14-8 | Not classified |
| Diiron trioxide | 1309-37-1 | Not classified |
| Aluminum hydroxide | 21645-51-2 | Not classified |

Table 4. GHS hazard classification of CICPs substance

| Substance name | CAS number | Hazard classification |
|---|---|---|
| Iron titanium brown spinel | 68187-02-0 | Not classified |
| Cobalt chromite blue green spinel | 68187-11-1 | Not classified |
| Silicic acid, aluminum sodium salt, sulfurized | 101357-30-6 | Not classified |
| Chrome antimony titanium buff rutile | 68186-90-3 | Not classified |
| Titanium zinc antimony stannate | 85536-73-8 | Not classified |

(Table 3). ECHA 유해성 분류를 조사한 결과 이산화티타늄의 경우 흡입에 의한 발암의심물질(Group Carc. 2)로 규정하고 있었으며 산화아연의 경우 수생급성독성 1 및 수생만성독성 1으로 분류되었다. 기타 성분은 확실히 분류되지 않았다.

### 4. 복합무기안료의 유해성 분류 확인

시료의 MSDS 무기 금속성분 중 CICPs인 성분은 5종이었으며, 함유하고 있는 제품은 6종이었다. IP 컨소시엄 검색을 통한 유해성 조사 결과 모두 유해성이 분류되지 않았다(Table 4).

## Ⅳ. 고 찰

본 연구에서는 다양한 도료에 함유된 무기 금속성분을 분석하여 산업안전보건법 상 유해물질 함유여부를 확인하고 구성성분 및 함유량의 기재 실태를 파악하였다. 그리고 MSDS의 개선방안을 제시하여 유해물질 관리 강화에 기여하고자 하였다. 이를 위하여 국내에서 제조·사용 중인 도료 및 공단에 제출된 도료 제품의 MSDS에서 금속성분을 함유할 것으로 추정되는 시료를 선정하였다. 시료는 XRF와 ICP로 분석하여 유해물질 함유여부를 확인하고 해당 시료의 MSDS에 기재된 구성성분과 함유량을 비교 평가하였다. 이를 위하여 산업안전보건법에서 관리하는 26종의 금속성분을 대상 유해물질로 선정하고 총 19종의 도료를 대상 시료로 선정하였다. 시료는 유성도료가 17종, 수성도료가 2종이었으며 도료에 함유된 무기 금속성분의 유형은 단일물질이 25종, UVCB 물질이 5종이었다. 금속성분 분석결과 가장 많이 함유한 성분은 알루미늄, 규소, 철, 티타늄, 칼슘, 규소 등이었다. 이 성분들은 주로 이산화티타늄, 석회석, 활석, 석영, 운모 등의 기본안료나 체질안료에서 유래한 것으로 판단되었다. 시료 1종에서는 납을 한계농도 이상 함유하고 있었는데 도료의 MSDS를 확인한 결과 무기안료인 C.I. Pigment yellow 34 (CAS No. 1344-37-2)를 10~20% 함유하고 있으며 법적 규제현황도 제대로 기재되어 있었다. 그러나 물질명이 색상지수로 표현되어 있어 납을 함유하고 있음을 사용자가 인지하기 어렵게 되어 있었다. MSDS에는 색상지수보다 물질명인 lead sulfochromate yellow로 기재하여 유해성분을 알 수 있도록 해야 할 것이다.

도료는 여러 가지 형태의 유기물질과 무기물질이 혼합되어 있어 종류와 물성이 다양하다. 유기물질과 무기물질의 분석방법이 다르다는 점을 감안하면 특히 분석 전 사전 정보를 확보하는 것이 중요하다. 도료의 전처리 방법도 최적화하는 것이 필요하다. 도료의 대부분이 점성을 가지고 있어 전처리에 어려움을 겪을 수밖에 없으며 정확한 분리 및 함량분석이 어렵다. 또한 유기물질과 무기물질이 균일하게 혼합되어 있는 상태가 아니라 전처리 과정에서 충분히 균질화해야 한다. 본 연구에서도 ICP 분석을 위한 모든 시료의 점성이 너무 높고 산처리 시에도 완전 용해되지 않는 시료가 있어 전처리에 어려움이 많았다. 따라서 시료를 직접 산처리하여 여과시키는 방식의 습식회화와 분말상태로 건조한 후 전처리한 건식회화로 나누어 수행하였는데 도료의 점성이 높고 휘발성이 강하여 건식회화 방식이 전처리하기에 유리하였다.

도료의 금속성분 분석 및 유해성 분류시 몇 가지 고려해야 할 사항이 있다. 첫째, 나노폼의 함유여부이다. 도료에 사용되는 무기안료의 크기는 다양하며 나노 크기의 입자를 많이 함유하고 있어 성분분석 뿐만 아니라 크기에 따른 유해성과 노출 위험을 고려해야 한다. 나노폼은 천연 또는 제조된 물질의 한 형태로 결합되지 않은 상태로 또는 응집체 또는 덩어리로서 입자를 함유하고 입자의 분포에서 입자의 50% 이상에 대해 하나 이상이 1~100 ㎚ 크기 범위에 있는 것으로 정의하고 있다(ECHA, 2022). 대상 시료 중 나노폼 형태의 금속성분을 함유할 가능성이 있는 시료가 19종 중 11종이었다. SP-ICP-MS 분석결과에서는 분석방법의 특성상 수성도료만 분석하였지만 나노폼이 검출되지 않았으며 유성도료는 해당 성분의 나노폼 분석이 불가능하였다. 유성도료의 경우 주사전자현미경법(scanning electron microscopy, SEM)이나 투과전자현미경법(transmission electron microscopy, TEM) 등을 활용하여 입자의 크기를 측정하는 것도 고려해 볼 필요가 있을 것이다.

둘째, 이산화티타늄의 함유 여부이다. 대상 시료의 금속성분 중 이산화티타늄을 함유하고 있는 시료가 19종 중 7종이었다. 이산화티타늄은 티타늄 원소의 천연 산화물로 독성이 낮고 생물학적 영향이 미미하다고 알려져 있다. 생체 불활성 물질로 분류되어 100 ㎚ 이상의 이산화티타늄 입자가 광범위하게 사용되고 있는데 도료에서도 이산화티타늄은 백색으로 착색제로 사용되기도 하지만 주로 체질안료로 많이 사용된다. 그러나 국제암연구소(International Agency for Research

on Cancer, IARC)에서는 발암성 물질로 규정하고 있다(IARC, 2021). ECHA에서도 이산화티타늄을 함유하는 혼합물은 흡입에 의한 발암의심물질 Group Carc. 2로 규정하고 있다. 단, 분말형태로 공기역학적 직격 10 ㎛ 이하인 입자가 1% 이상 함유된 혼합물에만 적용하며 섬유형태(직경〈3 ㎛, 길이〉5 ㎛, 종횡비 ≥3:1)의 이산화티타늄은 Carc. 1B 또는 1A로 분류 및 경구 또는 피부노출 위험성 평가를 수행해야 한다(ECHA, 2021). 따라서 구성성분의 함량뿐만 아니라 입자의 크기 분포의 분석이 필요하다.

셋째, CICPs의 함유 여부이다. CICPs는 독성이 없다고 알려져 있어 최근 사용이 늘어나고 있다. 대상 시료의 금속성분 중 CICPs를 함유한 시료가 19종 중 6종이 있었다. 대부분의 CICPs는 매우 안정된 분자구조를 가지고 있고 화학적으로 불활성이기 때문에 독성이 없는 것으로 알려져 있지만 IP 컨소시엄에서 확인한 결과 일부 CICPs의 경우 유해성이 분류하기도 하였다. 본 연구의 분석결과에서는 해당 성분이 검출되었지만 UVCB 물질의 정량은 불가능하였다. 이는 ECHA 분류기준으로 과거에 단일물질 취급을 하였지만 가변성 문제로 UVCB 물질로 취급하여 등록자가 물질 등록 시 단일물질 또는 UVCB 물질로 구분하였기 때문이다. 그러나 UVCB 물질은 원소조성과 원료유형, 공정으로 명명하기에 적용하기에 적합하지 않다. 그래서 최근에는 별도로 CICPs를 원소조성, 결정구조, 색상으로 명명하고 식별하기도 한다(ECHA, 2018). 본 연구결과와 같이 충분히 다양한 유해물질을 함유하고 있을 가능성이 있으므로 정확한 함유량 분석 및 결정구조 분석을 통한 정보를 제공해야 한다.

도료의 직업적 노출은 주로 용제, 바인더 및 첨가제, 무기안료 분진, 건조된 코팅 분진 및 도료 분사 시 발생하는 미스트와 같은 복잡한 무기 및 유기 혼합물에서 발생하는 가스 및 증기의 흡입으로 인해 발생한다. 무기안료는 결정형 매트릭스를 형성하기 위해 다양한 양의 금속산화물 혼합물의 고온 소성에 의해 일반적으로 제조되며 발색 특성 때문에 다른 물질, 혼합물을 착색하거나 고체 형태의 건조 분말을 착색하는 데 널리 사용된다. 그리고 전색제 성분에 불용성이며, 분산된 화합물로서 물질에 혼합됨을 의미한다(ECHA, 2015).

무기안료는 안정적인 결정구조로 인해 대부분 독성학적으로 중성인 물질로 인식되고 있다. 한편 무기안료의 개별 구성성분과 관련된 독성학적 임계값에 대한 지식이 증가함에 따라 무기안료가 독성학적으로 중성인 물질인지 여부를 평가하기 위한 접근 방식의 개발이 필요했다. 이러한 평가는 작업장에서 각 물질의 안전한 취급을 위하여 필수적이지만 EU REACH에 따라 요구되는 독성시험을 수행하지 않게 정당화하는 데에도 사용될 수 있다. 그러나 무기안료는 중금속 또는 전이금속을 포함하고 있어 지속적으로 사용할 경우 환경과 인간의 건강에 위험을 미칠 수 있다. 유럽에서 발표된 RoHs (Restriction of Hazardous Substances Directive, 유해물질제한지침)에 따라 카드뮴, 납, 수은 등의 성분이 포함된 안료의 사용이 제재되면서 친환경 무기안료에 대한 연구개발이 요구되고 있다(Yu & Kim, 2019).

무기안료의 흡입 노출은 일반적으로 작업자의 호흡구역에서 공기 중 분진을 측정하여 모니터링한다. 이러한 측정은 중량분석을 통해 일반적으로 흡입가능한 일반 분진에 대한 노출을 나타낸다. 결과적으로, 그러한 중량 측정 결과는 흡입가능한 일반 분진에 대해 주어진 작업환경 노출기준(occupational exposure limit, OEL)과 비교할 수 있다. 그러나 특정 구성성분이 우려되는 경우 노출기준과 비교하기 위해 분진에 대한 화학적 원소분석을 사용해야 한다. 무기안료의 경우 모든 구성성분이 매트릭스에 단단히 결합되어 안전하다고 가정할 수 있지만 그러한 간단한 접근 방식은 구성성분의 매우 낮은 생체가용성(bioavailability)을 고려하지 않기 때문에 흡입 경로에 의한 작업자의 건강 위험의 상당한 과대평가로 이어질 가능성이 높다. 도료 중 무기안료의 노출평가를 위하여 구성성분, 입자크기, 결정구조 등의 분석을 통한 무기안료의 특성화가 우선되어야 한다. 노출지표 물질로 사용할 수 있는 유해 금속원소의 정량분석을 기반으로 무기안료에 대한 노출을 추정하고 개별 구성요소에 대한 생체접근성 자료로 평가하거나 적절한 노출 모델링 도구를 사용하여 평가하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 나노폼, 이산화티타늄, CICPs의 함유 등 도료 중 무기안료 분석에서 고려해야 할 사항에 대하여 도료 중 무기안료의 성분 분석은 물질의 식별에 있어 가장 중요하지만 유해성 분류에는 한계가 있었다. 본 연구에서 도료 시료는 점성이 있는 수지 성분과 휘발성이 있는 유기용제 성분으로 인하여 균질화 및 금속성분의 분리에 어려움이 있었다. XRF는 전처리 과정의 어려움없이 바로 분석은 가능하였으나, 분석의 정확도에서 ICP보다 낮아 정확한 함량분석보다는 유해성분의

함유여부를 스크리닝하는 용도에 적합하였다. 한편, 도료 중 안료의 입자크기 측정은 SP-ICP-MS로는 수성도료만 입자의 크기 측정이 가능하여 모든 시료의 입자 특성을 분석할 수 없었다.

도료 중 무기안료 분석에는 성분 분석과 입자의 크기 측정, 결정구조 분석을 통한 종합적인 정보수집이 필요하다. 이를 위하여 분석하고자 하는 시료의 특성과 분석 목적에 따라 적절한 방법을 선택하는 것이 중요하다고 판단되었다. XRF 및 ICP 등을 이용한 성분 분석과 더불어 SP-ICP-MS, SEM, TEM을 이용한 입자의 크기 측정과 X선회절분석법(X-ray Diffraction analysis, XRD)와 TEM을 이용한 결정구조의 파악도 고려해 볼 수 있을 것이다.

## V. 결 론

도료의 금속성분 분석결과와 문헌고찰 그리고 몇 가지 이슈를 정리해 보면 다음과 같은 사항을 고려해야 할 것이다. 첫째, 도료에 사용되는 무기안료의 크기는 다양하며 나노폼을 함유할 가능성이 있어 성분분석 뿐만 아니라 크기에 따른 유해성과 노출 위험을 고려해야 한다. 둘째, 체질안료로 많이 사용되는 이산화티타늄은 무독성으로 알려져 최근 많이 사용하고 있다. 그러나 IARC와 ECHA에서는 발암성 물질로 규정하고 있어 구성성분의 함유량 및 입자의 크기 분포 분석이 필요하다. 셋째, 최근 사용이 늘어나고 있는 CICPs는 독성이 없다고 알려져 있으나 본 연구결과와 같이 충분히 다양한 유해물질을 함유하고 있을 가능성이 있으므로 정확한 함유량 분석 및 결정구조 분석을 통한 정보를 제공할 필요가 있다.

도료 중 무기안료는 도료에 함유된 다른 금속화합물과는 다른 특성, 즉 입자의 크기, 결정구조, 복잡한 성분을 가지고 있을 수 있으므로 별도로 유해성을 평가해야 하며 MSDS 작성 시에도 이를 반영해야 한다. 다른 화학물질과 비교했을 때 대부분의 무기안료는 주로 용해도가 낮기 때문에 유해성이 적다고 알려져 있지만 이것은 단순한 문제가 아니기 때문에 사용자에게 잘못된 정보를 줄 수 있다. 따라서, 제조·수입자는 도료 제조 및 도료 제품에 대한 정확한 정보를 제공할 책임이 있다. MSDS 작성 시 구성성분을 기재하지 않거나 정확히 기재하지 않으면 정확한 유해성 분류가 불가능하다. 합법적인 의무를 넘어서 도료 중 무기안료와 관련된 위험을 전달하고 명확하게 설명하는 데 적극적으로 노력해야 하며 도료를 안전하게 취급하는 방법과 폐기물 폐기 방법에 대한 세부 사항을 제공해야 한다. 공단에서도 나노폼, 이산화티타늄, UVCB 형태의 무기안료의 분석에 대한 가이드라인을 제공하며, MSDS에 색상지수로 표기한 성분은 정확한 물질명으로 대체하여 기재하도록 권고하고 고용노동부에 MSDS 개선 방안을 제안하고 협의할 필요가 있다.

결론적으로 본 연구결과는 도료에 함유되어 있는 유해 금속성분이 분류에 영향을 끼칠 만큼 함유되어 있는지 판단하는 데 도움이 될 수 있을 것이며 도료의 올바른 MSDS 작성을 통하여 사업장 화학물질 관리에 기여할 수 있을 것이다.

## References

Eurocolour. Guidance document for the Registration of Complex Inorganic Coloured Pigments. 2020 [Accessed 2023 Nov] Available from: https://echa.europa.eu/documents/10162/7430703/eurocolour_guidance_registration_cicp_en.pdf

European Chemicals Agency (ECHA). 2015 [Accessed 2023 Nov] Available from: URL:https://echa.europa.eu/

European Chemicals Agency (ECHA). Appendix for nanoforms applicable to the Guidance on Registration and Substance Identification. ECHA. 2022 [Accessed 2023 Nov] Available from: https://www.echa.europa.eu/documents/10162/23047722/appendix_nanoforms_draft_to_peg_en.pdf

European Chemicals Agency (ECHA). Guide on the classification and labelling of titanium dioxide. ECHA. 2021 [Accessed 2023 Nov] Available from: https://echa.europa.eu/documents/10162/17240/guide_cnl_ titanium_dioxide_en.pdf

European Chemicals Agency (ECHA). Literature study on the uses and risks of nanomaterials as pigments in the European Union. ECHA. 2018 [Accessed 2023 Nov] Available from: https://euon.echa.europa.eu/documents/2435000/3268573/070918_euon_nanopigments_literature_study_report_en.pdf

Ministry of Employment and Labor(MoEL). Local rule on Occupational Safety and Health Standard(Ordinance of the MoEL No. 399). 2023a

Ministry of Employment and Labor(MoEL). Occupational Safety And Health Act.(Act No. 19611). 2023b

Ministry of Employment and Labor(MoEL). Occupational skin disorder occurred in shipyards, caused by skin sensitization substance in paints. Press Release. 2021 [Accessed 2021 August 2] Available from: https://www.moel.go.kr/common/downloadFile.do?file_seq=20210800103&bbs_seq=12550&bbs_id=12&file_ext=pdf
Pfaff G. Inorganic Pigments. De Gruyter. 2017
Verougstraete V. A Practical Guide: Risk Management of Complex Inorganic Materials. Academic Press 2018
Yu R, Kim YJ. Trend of Ceramic Nano Pigments. Ceramist. 2019; 22(3):256-268 (https://doi.org/10.31613/ceramist.2019.22.3.04)

## <저자정보>

한정희(연구위원), 이도희(연구원), 이나루(실장)