

Study on scheme for screening, quantification and interpretation of trace amounts of hazardous inorganic substances influencing hazard classification of a substance in REACH registration

Hyun-ah Kwon, Kwang Seo Park, Seung Hwan Son, Eun Kyung Choe[★], and Sanghun Kim¹

Regulatory Chemical Analysis Center, Korea Institute of Industrial Technology, Ansan 15588, Korea

¹*Center for Chemical Safety Research, Department of Pharmaceutical Science and Technology,*

Kyungsoo University, Busan 48434, Korea

(Received June 27, 2019; Revised August 1, 2019; Accepted August 2, 2019)

REACH 물질 등록 시 분류에 영향을 주는 미량 유해 무기물질의 스크리닝 · 정량 · 해석을 위한 체계도 연구

권현아 · 박광서 · 손승환 · 최은경[★] · 김상훈¹

한국생산기술연구원 환경규제기술센터

¹경성대학교 공과대학 제약공학과, 화학안전연구센터

(2019. 6. 27. 접수, 2019. 8. 1. 수정, 2019. 8. 2. 승인)

Abstract: Substance identification is the first step of the REACH registration. It is essential in terms of Classification, Labelling and Packaging (CLP) regulation and because even trace amounts of impurities or additives can affect the classification. In this study, a scheme for the screening, quantification, and interpretation of trace amounts of hazardous inorganic substances is proposed to detect the presence of more than 0.1% hazardous inorganic substances that have been affecting the hazard classification. An exemplary list of hazardous inorganic substances was created from the substances of very high concern (SVHCs) in REACH. Among 201 SVHCs, there were 67 inorganic SVHCs containing at least one or ~2-3 heavy metals, such as As, Cd, Co, Cr, Pb, Sb, and Sn, in their molecular formula. The inorganic SVHCs are listed in excel format with a search function for these heavy metals so that the hazardous inorganic substances, including each heavy metal and the calculated ratio of its atomic weight to molecular weight of the hazardous inorganic substance containing it, can be searched. The case study was conducted to confirm the validity of the established scheme with zinc oxide (ZnO). In a substance that is made of ZnO, Pb was screened by XRF analysis and measured to be 0.04% (w/w) by ICP-OES analysis. After referring to the list, the presence of Pb was interpreted just as an impurity, but not as an impurity relevant for the classification. Future studies are needed to expand on this exemplary list of hazardous inorganic substances using proper regulatory data sources.

Key words: REACH, substance identification, classification, hazardous inorganic substance, heavy metals

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)31-8040-6211 Fax : +82-(0)31-8040-6210

E-mail : ekchoe@kitech.re.kr

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.

1. 서 론

지속가능한 화학물질 관리를 위해 2007년 6월에 시행된 유럽의 신(新)화학물질관리제도(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals, 이하 REACH)에 따라 유럽 내에서 유통되는 1톤 이상의 모든 화학물질은 등록 후 제조 또는 수입할 수 있고, 2018년 5월로 기존화학물질의 등록이 완결되었다.¹ 산업체는 규제에 따라 생산 및 유통하는 물질에 대한 자료를 생산하고 관리하는 책임을 가진다. 이를 통해 유럽 내 시장에서 물질의 자유로운 유통을 촉진함과 동시에 경쟁력과 기술혁신을 향상시켜 인체 건강 및 환경에 대한 높은 수준의 보호를 보장하는 것이 목적이다. REACH는 ‘one substance, one registration’을 원칙으로 하고 있으며 물질정보교환포럼 (Substance Information Exchange Forum, 이하 SIEF)을 통해 공동 등록을 진행하여 시험자료를 공유한다.^{2,4}

REACH 등록은 올바른 물질 확인(Substance Identification)에서 시작되며, 공동등록을 진행할 시 구조 및 성분 분석을 통해 생성한 물질확인 프로파일(Substance Identity Profile, 이하 SIP)을 토대로 동질성(sameness)을 확인하여 등록하고자하는 물질이 SIEF의 SIP와 부합하여 일치된 분류(classification)에 도달할 수 있을 경우에 자료 공유가 이루어진다.^{4,7} 즉, 주 성분의 농도 범위 뿐만 아니라 미량의 불순물이나 첨가제가 함유된 경우에는 관련 미량 물질의 농도 범위를 공유하여

동질성의 범위를 설정한다. SIEF의 여러 기업에서 제조한 화학물질이 동질하다는 의미는 공유한 SIP로부터 같은 유해성 분류(classification)를 갖게 됨을 뜻한다. 화학물질의 유해성 항목 및 구분(hazard classes and categories)과 한계 농도를 정리한 Table 1을 참조하면 급성독성 구분 1, 2, 3, 돌연변이유발성 구분 1A, 1B, 발암성 구분 1A, 1B, 2, 생식독성 구분 1A, 1B, 2, 수생환경 유해성 급성 구분 1, 만성 구분 1 등의 한계 농도는 0.1%를 갖는다. 이와 같은 유해성을 갖는 물질이 0.1% 이상 함유된 경우에는 특히 분류, 표지 및 포장에 관한 규정(Classification, Labelling and Packaging regulation, 이하 CLP regulation)에 따라 분류가 달라질 수 있으므로^{6,8} 필수적으로 물질 성분 정보에 기재되어야 한다. 해당 물질 자체는 유해하지 않더라도 미량 함유된 유해화학물질의 유해성에 따라 분류되는 영향을 받기 때문이다.^{9,10} 성분의 함이 100%가 됨을 기본으로 하고 있어⁵ 1% 이상의 성분은 당연히 SIP에 넣고 있으나, 물질의 유해성 분류 관점에서는 0.1%의 미량 성분 물질까지 고려하여 물질 확인을 진행해야 한다.

따라서 본 연구에서는 REACH 혹은 이와 유사한 각국의 법령에서 화학물질 확인 시, 유해성 분류에 영향을 주는 미량 유해 무기물질이 0.1% 이상 존재하는지를 확인하기 위한 스크리닝 및 정량 시스템, 그리고 그 결과를 해석하여 SIP에 반영할 수 있는 수행 절차를 확립해보고, 확립된 수행절차를 사례물질에 적

Table 1. List of hazard classes and categories with concentration limits²

| Hazard class and category | Concentration limit (%) |
|---|-------------------------|
| Acute toxicity (Category 1, 2 and 3) | ≥ 0.1 |
| Acute toxicity (Category 4) | ≥ 1 |
| Skin corrosion/irritation (Category 1, Sub-categories 1A, 1B, 1C and Category 2) | ≥ 1 |
| Serious damage to eyes/eye irritation (Category 1 and 2) | ≥ 1 |
| Respiratory/skin sensitisation | ≥ 0.1 |
| Germ cell mutagenicity (Category 1A and 1B) | ≥ 0.1 |
| Germ cell mutagenicity (Category 2) | ≥ 1 |
| Carcinogenicity (Category 1A, 1B and 2) | ≥ 0.1 |
| Reproductive toxicity (Category 1A, 1B, 2 and category for effects on or via lactation) | ≥ 0.1 |
| Specific target organ toxicity (STOT) — single exposure (Category 1 and 2) | ≥ 1 |
| Specific target organ toxicity (STOT) — repeated exposure (Category 1 and 2) | ≥ 1 |
| Aspiration hazard (Category 1) | ≥ 10 |
| Hazardous to the aquatic environment — Acute (Category 1) | ≥ 0.1 |
| Hazardous to the aquatic environment — Chronic (Category 1) | ≥ 0.1 |
| Hazardous to the aquatic environment — Chronic (Category 2, 3 and 4) | ≥ 1 |
| Hazardous for the ozone layer | ≥ 0.1 |

용하여 타당성을 확인해보고자 한다.

2. 연구 방법

2.1. 유해 무기물질 목록 작성

일단계적으로 REACH의 고위험성물질(substances of very high concern, 이하 SVHCs)인 허가 후보물질 201 중 (2019.7.25. 기준)¹⁾ 중 무기이온을 함유한 물질을 발췌하여 시범 “유해 무기물질 목록 (hazardous inorganic substance list)”을 작성하고 발췌된 유해 무기물질의 분자식에 함유된 중금속을 파악하였다. 해당 유해 무기물질별로, 함유된 중금속, 중금속 원자량, 무기물질의 분자량을 작성하였고 중금속 원자량이 전체 물질의 분자량에서 차지하는 비율을 다음과 같이 산출하여 목록화하였다.

$$\text{Ratio}(A_r/M_w)= \frac{\text{Atomic weight of heavy metal, } A_r}{\text{Molecular weight of hazardous inorganic substance, } M_w} \quad (1)$$

목록을 엑셀 시트화하여 엑셀의 데이터 필터 기능을 사용하여 중금속별로 해당 중금속이 포함된 유해 무기물질 및 유해 무기물질에서 해당 중금속이 차지하는 비율을 빠르고 빠짐없이 검색될 수 있도록 하였다. 그리고 유럽화학물질청(European Chemicals Agency, 이하 ECHA)에서 제공하는 유해 무기물질의 유해성 정보도 함께 수록하였다.

2.2. 수행절차 확립

REACH 및 CLP regulation 가이드라인 문서를 지침으로³⁻¹⁰⁾ SIP에 0.1% 이상의 유해한 물질의 정보를 제공해야 하는 물질 확인을 수행함에 있어, 유해 무기물질을 스크리닝, 정량, 그리고 분석결과를 해석할 수 있는 수행절차를 도출하였다. 등록하려는 주 물질에 미량 함유되어 있을 수 있는 유해 무기물질을 스크리닝하는 방법으로 잘 알려진 EDS 시스템을 장착한 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometry, 이하 SEM-EDS) 및 X선 형광 분석법(X-ray Fluorescence Spectrometry, 이하 XRF)을 도입하였고, 스크리닝된 원소를 정량하는 방법으로 AAS(Atomic Absorption Spectroscopy, 이하 AAS), ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, 이하 ICP-OES) 혹은 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy, 이하 ICP-MS)를

선택하여 사용할 수 있도록 하였다. 결과 해석에 있어서는 2.1.에서 도출한 “유해 무기물질 목록”을 지침으로 사용하도록 하였다.

2.3. 사례 적용

2.3.1. 시료

본 연구에서 사용된 산화아연(ZnO)은 REACH 물질 등록을 위하여 물질 확인이 필요한 시료였으며, 국내 제조 회사로부터 제공받아 사용하였다.

2.3.2. 물질 등록을 위한 시료(ZnO)의 순도 분석

REACH 등록 시, 입력 항목인 순도를 측정하기 위해 산화아연(ZnO)에 대해 ICP-OES 및 수분 분석을 수행하였다. 산화아연의 주요 원소인 아연(Zn)을 ICP-OES를 이용하여 측정 후 이를 산화아연의 양으로 환산하여 순도 분석을 수행하였으며, 수분 분석기를 통해 수분을 정량하여 수분 함량을 계산하였다.

ICP-OES는 Jovin-Yvon사의 ULTIMAII 모델을 이용하였으며, 균일하게 준비된 시료 파우더 1 g에 10 mL의 질산(Chemitop, 65%)과 30 mL의 염산(Chemitop, 37%)을 가하여 고온에서 완전히 녹였다. 이 용액에 5 mL의 과산화수소수(Junsei Chemical, 30%)를 넣어 산분해된 용액을 100 mL의 부피 플라스크에 넣고 표선까지 증류수를 채워 검액으로 하였다. 아연은 주요 파장인 213.856 nm에서 측정하였으며, 표준 물질(Merck, DE, 1000 mg/L)을 이용하여 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L 농도로 희석된 검량 표준 용액을 측정하여 작성된 검량 곡선을 검액의 농도와 비교하여 정량 분석을 수행하였다. 측정된 결과값을 환산식(식 2)에 따라 계산하여 산화아연(ZnO)의 값을 결정하였다.

$$\text{Purity of ZnO}(\%) = \frac{\text{Measured amount of Zn}(\%)}{\text{Theoretical amount of Zn in ZnO}(\%)} \times 100 \quad (2)$$

수분 분석은 OHAUS사의 MB90 모델을 사용하였으며, 균일하게 준비된 시료 파우더 10 g을 알루미늄 접시에 올려 무게를 정확히 측정하고, 110 °C에서 2 h 유지한 이후 무게값을 측정하여 그 차이를 수분량으로 계산하였다. 각 과정은 3회 반복으로 수행하였다.

2.3.3. 시료(ZnO) 내 미량 중금속의 스크리닝 및 정량

산화아연 시료 내 미량 중금속을 확인하기 위하여 SEM-EDS와 XRF를 이용하여 존재하는 원소를 스크리닝하였다. SEM-EDS는 JEOL사의 JSM-5510 모델

의 SEM과 OXFORD Instruments사의 INCA-6587 모델의 EDS를 이용하였으며, 균일하게 준비된 시료 파우더 소량을 카본 테이프에 도포한 후, 오스뮴 코터를 이용하여 약 5 초간 코팅한 후 시료 주입부에 도입하였다. 분석 대상 원소인 B($z=5$)-Am($z=95$)에 대하여 분석하려는 원소를 기준으로 137 eV의 에너지 분해능을 주었고, Si Drift Detector를 사용하여 검출되도록 하였다.

XRF는 Bruker사의 S8 TIGER 4 kW 모델을 사용하였으며, 균일하게 준비된 시료 파우더를 직경 25 mm, 높이 22 mm 크기의 원통형 용기에 약 1/3 가량 넣어 펠릿화하여 장비에 도입하였다. 분석 대상 원소인

B($z=5$)-U($z=92$)에 대해 (30~60) kV의 전압을 주었으며, 섬광 계수기(Scintillation counter)를 검출기로 사용하였다.

SEM-EDS와 XRF를 통해 스크리닝된 중금속에 대하여 ICP-OES를 이용하여 정량 분석하였다. 2.3.2의 방법으로 전처리한 검액을 납(Pb), 칼슘(Ca), 비소(As), 철(Fe) 그리고 구리(Cu)에 대해 각각의 주요 파장인 220.353 nm, 422.673 nm, 193.695 nm, 259.940 nm, 324.754 nm에서 측정하였다. 각 원소별 표준 물질(Merck, DE, 1000 mg/L)을 이용하여 0.5 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L 농도로 희석된 검량 표준 용액을 측정하여 작

Table 2. List of hazardous inorganic substances in alphabetical order and their respective ratio of heavy metal to the molecular weight (Part of the list is presented in this Table)¹³

| No. | Substance name | Molecular formula ^a | Heavy metals | Ratios, A_r/M_w |
|-----|----------------------------------|--|--------------|-------------------|
| 1 | Acetic acid, lead salt, basic | C ₂ H ₄ O ₃ Pb | Pb | 0.732 |
| 2 | Arsenic acid | AsH ₃ O ₄ | As | 0.528 |
| 3 | Cadmium | Cd | Cd | 1.000 |
| 4 | Cadmium chloride | CdCl ₂ | Cd | 0.613 |
| 5 | Cadmium fluoride | CdF ₂ | Cd | 0.747 |
| 6 | Cadmium oxide | CdO | Cd | 0.875 |
| 7 | Cadmium sulphide | CdS | Cd | 0.778 |
| 8 | Calcium arsenate | As ₂ Ca ₃ O ₈ | As | 0.376 |
| 9 | Chromium trioxide | CrO ₃ | Cr | 0.520 |
| 10 | Cobalt dichloride | CoCl ₂ | Co | 0.454 |
| 11 | Cobalt(II) carbonate | CoCO ₃ | Co | 0.495 |
| 12 | Cobalt(II) sulphate | CoSO ₄ | Co | 0.380 |
| 13 | Diarsenic pentaoxide | As ₂ O ₅ | As | 0.652 |
| 14 | Diarsenic trioxide | As ₂ O ₃ | As | 0.757 |
| 15 | Dibutyltin dichloride | C ₈ H ₁₈ Cl ₂ Sn | Sn | 0.391 |
| 16 | Dichromium tris (chromate) | Cr ₂ (CrO ₄) ₃ | Cr | 0.575 |
| 17 | Lead | Pb | Pb | 1.000 |
| 18 | Lead bis (tetrafluoroborate) | B ₂ F ₈ H ₂ Pb | Pb | 0.544 |
| 19 | Lead chromate | CrO ₄ Pb | Cr | 0.161 |
| 19 | Lead chromate | CrO ₄ Pb | Pb | 0.641 |
| 20 | Lead di(acetate) | C ₄ H ₆ O ₄ Pb | Pb | 0.637 |
| 21 | Lead dinitrate | N ₂ O ₆ Pb | Pb | 0.626 |
| 22 | Lead dipicrate | C ₁₂ H ₄ N ₆ O ₁₄ Pb | Pb | 0.312 |
| 23 | Lead hydrogen arsenate | AsHO ₄ Pb | As | 0.216 |
| 23 | Lead hydrogen arsenate | AsHO ₄ Pb | Pb | 0.597 |
| 24 | Lead monoxide (lead oxide) | OPb | Pb | 0.928 |
| 25 | Lead styphnate | C ₆ HN ₃ O ₈ Pb | Pb | 0.460 |
| 26 | Lead titanium zirconium oxide | O ₅ PbTiZr | Pb | 0.486 |
| 27 | Potassium dichromate | K ₂ Cr ₂ O ₇ | Cr | 0.353 |
| 28 | Pyrochlore, antimony lead yellow | O ₇ Pb ₂ Sb ₂ | Pb | 0.538 |
| 28 | Pyrochlore, antimony lead yellow | O ₇ Pb ₂ Sb ₂ | Sb | 0.316 |
| 29 | Strontium chromate | CrO ₄ Sr | Cr | 0.255 |
| 30 | Trilead diarsenate | As ₂ O ₈ Pb ₃ | As | 0.167 |
| 30 | Trilead diarsenate | As ₂ O ₈ Pb ₃ | Pb | 0.691 |

^aPresented as they appear in the reference 13.

성된 검량 곡선을 검액의 농도와 비교하여 정량 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유해 무기물질 목록 (hazardous inorganic substance list) 생성 및 사용방법

REACH에서는 1) CMR (carcinogenic, mutagenic or toxic for reproduction) category 1A or 1B, 2) PBT (persistent, bioaccumulative and toxic), 3) vPvB (very persistent and very bioaccumulative) 혹은 4) CMR 혹은 PBT/vPvB 물질과 동등한 수준의 우려를 갖는 물질들, 예로 내분비계 교란물질(endocrine disrupting chemicals, EDC)이 SVHCs로 지정될 수 있고, 지정되면 바로 허가후보물질(candidate list for authorization)이 된다.^{11,12} 현재 허가후보물질 SVHCs는 201종이며¹³ 이 중에 무기물질에 해당하는 총 65종을 발췌하여 보면, As, Cd, Co, Cr, Pb, Sb, Sn의 7종 중금속을 분자식에 1종 혹은 2~3종 같이 함유하고 있는 것이 특징이다(Table 2).

발췌된 유해 무기물질은 중금속 As, Cd, Co, Cr, Pb, Sb, Sn 별로 해당 중금속이 유해 무기물질에서 차지하는 무게 비율(A_i/M_w 값)을 계산하여 서지 할 수 있도록 엑셀 시트에 작성하여 유해 무기물질 목록을

생성하였다. 엑셀의 활성화된 서지기능을 통해, 중금속의 원소기호를 입력하면 필터링되어 해당 중금속을 포함한 무기물질들과 각 물질의 A_i/M_w 값을 빠짐없이 신속하게 확인할 수 있다(Fig. 1).

일단계적으로 ECHA의 SVHCs를 대상으로 본 목록을 작성하였고 이는 일년에 몇 차례 업데이트되므로, ECHA에서 신규 유해 무기물질이 더해지면 본 목록도 이에 따라 업데이트하면 된다. 7종 중금속별로 A_i/M_w 비율값을 살펴보면 Table 2와 같으며, 예로 비소(As)는 0.167 - 0.757이 된다. 카드뮴(Cd)과 납(Pb)은 이들 중금속이 포함된 유해 무기물질에서의 무게 비율이 각 0.475 - 1.000 및 0.312 - 1.000의 범위로 계산된다. 비율값(A_i/M_w)이 1인 물질은 카드뮴(Cd)과 납(Pb) 자체를 뜻하며, 7종 중금속 중 2종이 원소 자체로 ECHA의 SVHCs 201 종에 속해 있다(Table 3).¹³

3.2. 미량 유해 무기물질의 스크리닝 · 정량 · 해석 수행절차

등록을 위하여 물질 확인이 필요한 화학물질이 있을 때, 미량 유해 무기물질이 0.1% 한계 농도 이상으로 함유되어 분류에 영향을 미칠 수 있는지 여부를 확인하기 위한 수행절차는 Fig. 2로 설정하였다.

첫 단계로 고체시료 혹은 액체 시료의 경우 고형화를 거쳐 (START) EDS 혹은 XRF 분석으로(STEP 1)

| Index | Chemical Name | Mol. Formula | EC Number | CAS Number | Inclusion Date (Y/M/D) | If on Authorization List, Sunset Date | Reason | Heavy metal | Atomic weight (A _i) | Mol. weight (g/mol) | A _i /M _w |
|-------|---|--|-----------|--------------------------|------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------------|
| 65 | Lead | Pb | 231-100-4 | 7439-92-1 | 2018/06/27 | - | Toxic for reproduction | Pb | 207.2 | 207.2 | 1.000 |
| 64 | Cadmium carbonate | CdCO ₃ | 208-188-9 | 513-78-0 | 2018/01/15 | - | Carcinogenic (Article 57(f)) - Inhum | Cd | 112.41 | 172.42 | 0.652 |
| 63 | Cadmium hydroxide | CdH ₂ O ₂ | 244-188-5 | 21041-95-2 | 2018/01/15 | - | Carcinogenic (Article 57(f)) - Inhum | Cd | 112.41 | 146.43 | 0.768 |
| 62 | Cadmium nitrate | Cd(NO ₃) ₂ | 233-710-6 | 10022-88-1 10325-94-7 | 2018/01/15 | - | Carcinogenic (Article 57(f)) - Inhum | Cd | 112.41 | 236.42 | 0.475 |
| 9 | Lead chromate molybdate sulphate red (C.I. Pigment Red 104) | CrMoO ₄ Pb ₃ S | 235-759-9 | 12658-85-8 | 2010/01/13 | Yes, 2015/05/21 | Carcinogenic (Article 57(f)) - Inhum | Pb, Cr, Mo, S | 51.996, 95.940, 62.1597 | 903.61 | 0.097 |
| 8 | Lead sulfochromate yellow (C.I. Pigment Yellow 34) | CrO ₄ Pb | 215-693-7 | 1344-37-2 | 2010/01/13 | Yes, 2015/05/21 | Carcinogenic (Article 57(f)) - Inhum | Pb, Cr | 51.996, 207.199 | 323.194 | 0.161 |
| 7 | Bis(tributyltin) oxide (TBTO) | C ₂₄ H ₅₄ O ₂ Sn ₂ | 200-268-0 | 56-35-9 | 2008/10/28 | - | PBT (Article 57(d)) | Sn | 237.81 | 596.12 | 0.399 |
| 6 | Cobalt dichloride | Cl ₂ Co | 231-589-4 | 7646-79-9 | 2008/10/28 | - | Carcinogenic (Article 57(f)) - Inhum | Co | 58.933 | 129.83 | 0.454 |
| 5 | Diarsenic pentoxide | As ₂ O ₅ | 215-116-9 | 1303-28-2 | 2008/10/28 | Yes, 2015/02/21 | Carcinogenic (Article 57(f)) - Inhum | As | 149.84 | 229.84 | 0.652 |
| 4 | Diarsenic trioxide | As ₂ O ₃ | 215-481-4 | 1327-53-3 | 2008/10/28 | Yes, 2015/02/21 | Carcinogenic (Article 57(f)) - Inhum | As | 149.84 | 197.84 | 0.757 |
| 3 | Lead hydrogen arsenate | AsH ₂ Pb | 232-064-2 | 7784-40-9 | 2008/10/28 | - | Carcinogenic (Article 57(f)) - Inhum | Pb, As | 74.922, 207.199 | 347.13 | 0.216, 0.597 |
| 2 | Sodium dichromate | Cr ₂ H ₂ Ni ₂ O ₇ | 234-190-3 | 7789-12-0 10588-01-9 | 2008/10/28 | Yes, 2017/09/21 | Mutagenic (Article 57(b)) | Cr | 103.99 | 297.995 | 0.349 |
| 1 | Triethyl arsenate | C ₂ H ₅ AsO ₄ | 427-700-2 | 15606-95-8 | 2008/10/28 | - | Carcinogenic (Article 57(a)) | As | 74.922 | 226.1 | 0.331 |

Fig. 1. Hazardous inorganic substance list in Excel format with a search function of the specific heavy metals.

Table 3. The ratio of atomic weight of the corresponding heavy metal to molecular weight of a hazardous inorganic substance

| No. | Heavy metals | Ratios, A_r/M_w | Examples of the listed hazardous substances |
|-----|--------------|-------------------|---|
| 1 | As | 0.167 – 0.757 | Arsenic acid, Diarsenic pentaoxide |
| 2 | Cd | 0.475 – 1.000 | Cadmium carbonate, Cadmium hydroxide, Cadmium |
| 3 | Co | 0.322 – 0.495 | Cobalt(II) carbonate, Cobalt(II) diacetate |
| 4 | Cr | 0.052 – 0.575 | Ammonium dichromate, Sodium chromate |
| 5 | Pb | 0.312 – 1.000 | Lead di(acetate), Lead cyanamidate, lead |
| 6 | Sb | 0.316 | Pyrochlore, Antimony lead yellow |
| 7 | Sn | 0.158 – 0.399 | Dibutyltin dichloride, Bis(tributyltin) oxide |

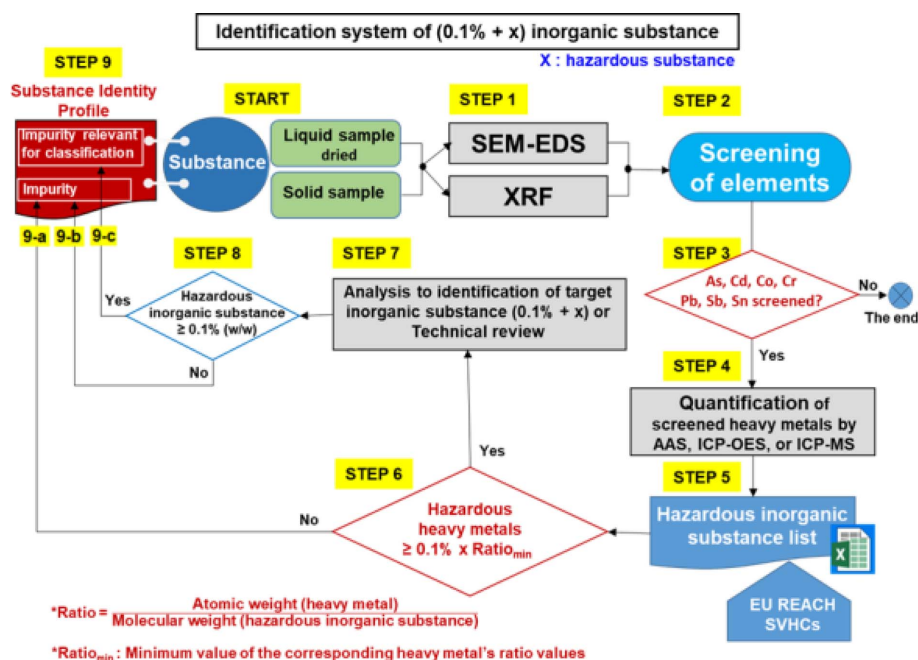


Fig. 2. Procedure proposed to determine the presence of hazardous inorganic substances more than 0.1 % in a substance for chemical registration influencing its hazard classification (Hazardous inorganic substance list should be expanded to contain all the classified inorganic substances in future studies).

시료에 존재하는 원소를 스크리닝하여(STEP 2), As, Cd, Co, Cr, Pb, Sb, Sn의 유해 중금속의 존재 가능성을 확인하고(STEP 3) 유해 중금속이 스크린되면 AAS (Atomic absorption spectroscopy), ICP-OES 혹은 ICP-MS 분석으로 정량한다(STEP 4). 다음 단계로 유해 무기물질 목록으로부터 해당 중금속을 서치하여 이 중금속이 함유된 유해 무기물질들과 각각의 A_r/M_w 비율값으로부터, 이들 비율의 최소값(Ratio_{min}) 및 해당 유해 무기물질과 Ratio_{min} 근처값을 갖는 유해 무기물질들을 파악한다(STEP 5). STEP 4의 측정으로부터 알게 된 등록할 화학물질 내의 중금속 함량이 ($0.1\% \times \text{Ratio}_{\min}$) 보다 적으면, 함유된 중금속이 Ratio_{min}

을 갖는 유해 무기물질이더라도 이 유해 무기물질이 0.1 % 이하이므로, 화학물질의 분류에 영향을 주지 않으므로, 단지 불순물로써 기입하여 참고할 수 있다 (STEP 9-a). 그러나, 중금속 함량이($0.1\% \times \text{Ratio}_{\min}$) 보다 클 경우는 의심이 가는 유해 무기물질이 분류에 영향을 주는 0.1 % 이상 존재하는지를 검토해야 한다 (STEP 6). IC (Ion Chromatography)를 이용하여 counter ion의 분석을 수행하거나 혹은 분석 없이 기술적인 검토가 가능하여 의심이 되는 유해 무기물질의 존재를 배제할 수 있으면, 단순 불순물(impurity)로 SIP를 작성하고(STEP 9-b), 유해 무기물질이 0.1 %보다 크다고 결론지어지면, 분류에 영향을 주는 불순물(impurity

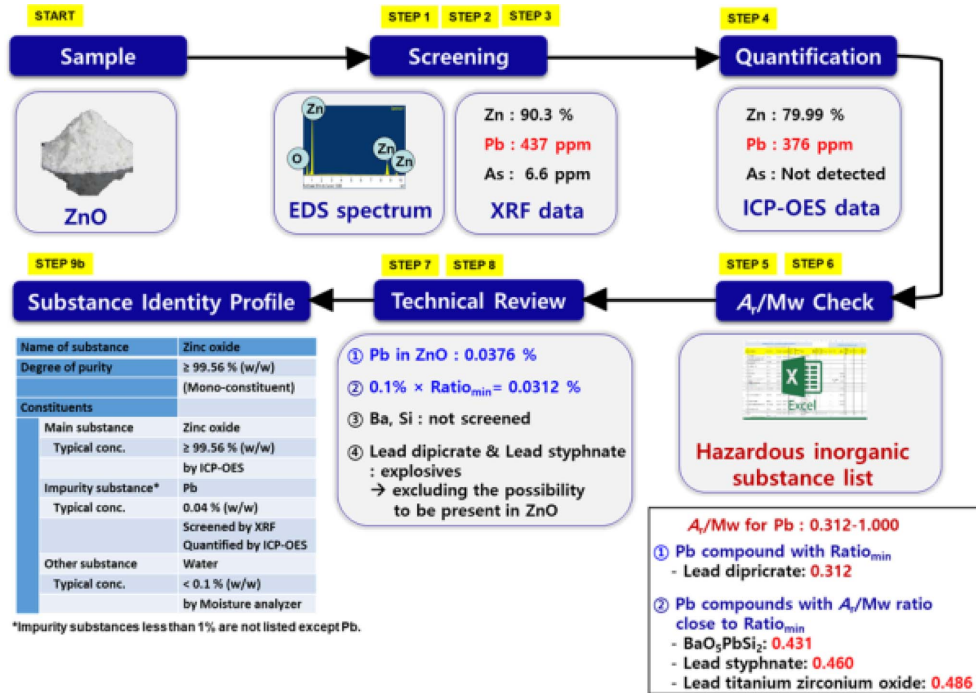


Fig. 3. A case example of ZnO : Screening of Pb in ZnO by XRF and its quantification by ICP-OES followed by technical review based on the hazardous inorganic substance list to fill out the SIP of ZnO.

Table 4. Screening of elements present in the sample of zinc oxide

(a) EDS data

| Elements | Atomic number/weight | Spectral line (KeV) | Normalized Weight content (wt%) | Normalized Atomic content (%) |
|----------|----------------------|---------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| | | K α | | |
| O | 8 / 15.999 | 0.525 | 24.36 | 56.82 |
| Zn | 30 / 65.380 | 8.631 | 75.64 | 43.18 |
| Total | | | 100.0 | 100.0 |

(b) XRF data

| Elements | Atomic number/weight | Line ID | Value (%) | Stat error (%) |
|----------|----------------------|--------------|-----------|----------------|
| As | 33 / 74.922 | As KA1-HR-Tr | 0.01 | 7.74 |
| Ca | 20 / 40.078 | Ca KA1-HR-Tr | 0.08 | 4.42 |
| Cu | 29 / 63.546 | Cu KA1-HR-Tr | 0.03 | 3.67 |
| Fe | 26 / 55.845 | Fe KA1-HR-Tr | 0.01 | 11.86 |
| Pb | 82 / 207.2 | Pb KB1-HR-Tr | 0.04 | 7.82 |
| Zn | 30 / 65.380 | Zn KB1-HR-Tr | 90.3 | 0.10 |

relevant for classification)로 SIP를 작성한다(STEP 9-c).

3.3. 산화아연 (ZnO)을 대상으로 한 수행절차 적용 사례연구

3.2에서 논의한 수행절차를 실제 화학물질에 적용

해본 결과를 Fig. 3에 도식화하였다. 사례 화학물질로는 산화아연 (ZnO)을 선택하였는데, 이 물질은 A 기업에서 유럽에 수출하는 케미컬로 REACH 등록을 해야 해서, 물질 확인을 하게 되었고 미량 납이 검출된 사례이다.

시료에 존재하는 원소에 대한 스크리닝 방법의 하나인 EDS 분석으로는 Zn과 O 두 개의 원소만 검출되었고, 납 (Pb)은 스크리닝되지 않았으나(Table 4(a)), XRF 분석 결과 Zn, Pb, Ca, As, Fe, Cu가 스크리닝되었다(Table 4(b)). 스크리닝 결과는 단지 참조용이며, 확실한 존재 여부 및 정량은 ICP-OES를 선택하여 분석하였으며, 정량분석 결과 Pb는 0.04% (w/w)로 측정되었고 또 하나의 유해 중금속인 As는 검출되지 않았다.

ZnO의 순도는 시료를 산처리를 통해 완전히 용해한 후 ICP로 Zn을 분석하여 ZnO로 환산하여 구하였는데, 환산값은 식 (2)에 의하여 ZnO의 분자량을 Zn의 원자질량으로 나눈 1.2447이 된다. ICP-OES의 Zn 정량분석 결과 79.99%로 측정하여(Table 5(a)), 여기에 환산값을 곱하여, ZnO의 순도는 99.56%로 계산하였다. 시약용 산화아연을 규정한 KS M 8107에서 제시한 ZnO 순도 측정 방법도 염산에 용해하여 EDTA 이나트륨 용액으로 적정하고 종말점까지 소요된 EDTA 이나트륨 용액의 부피로부터 환산값을 곱하여 산화아연의 순도를 계산한다.¹⁴ 분석의 정확도를 높이기 위해서는 시료의 완전한 용해가 주요하며, 본 연구에서는 전기전자제품 내 중금속을 분석하는 국제표준인 IEC 62321-5 중, 금속에서 카드뮴 및 납 분석 시의 시료 용해방법인 혼합산을 사용하였고 스크리닝되지 않은 미량 난분해 중금속 함유도 가정하여 과산화수소 처리도 추가하였다.¹⁵ 정량값은 인증표준물질 (Certified Reference Material, CRM) 혹은 표준물질 (Reference Material, RM)을 사용하여 정도 관리를 해주면 최적이나, 보급이 되어 있지 않으면 순도를 제공하는 표준 시약을 사용하여 정도 관리를 하여야 한다. 금속 산화물을 주성분으로 토양 유해원소를 함유한

토양 인증표준물질이 개발된 사례가 있는데,¹⁶ 이런 유형의 CRM이 ZnO시료 분석의 정도관리에 사용하기 적합하리라 사료된다.

CLP regulation에 따라 생식독성으로 분류되는 납은 자체로도 유해 무기물질 목록에 들어 있고 납화합물 형태의 물질을 합하면 총 32종이 된다. ZnO 자체로는 갖지 않는 유해성을 미량 존재하는 납이 0.1% 이상 혹은 SVHC에 해당하는 납화합물이 0.1% 이상 존재하여 ZnO의 유해성 분류에 영향을 미치게 되는 지 검토해보아야 한다. 유해 무기물질 목록(Fig. 1 및 Table 3)에 있는 납 및 납화합물에서 납의 비율은 0.312(최소) ~ 1(최대, 납 자체)으로, 납 비율 0.312 (Ratio_{min})의 납화합물인 Lead dipicrate (C₁₂H₄N₆O₁₄Pb)의 함유 여부와 관계에 있는 납 비율 0.431의 BaO₃PbSi₂ 및 0.460 (Lead styphnate, C₆H₄N₂O₈Pb)을 기술적으로 검토해 보면 된다. BaO₃PbSi₂의 경우 Ba, Si가 스크리닝되지 않았고 폭발물질인 Lead dipicrate와 Lead styphnate 2개 물질의 함유 가능성도 배제할 수 있다. 따라서, mono-constituent로 등록되는 ZnO의 SIP에 납은 분류에 영향을 주는 불순물(impurity relevant for classification)이 아니라, 단지 불순물이라고 기입하면 된다. 이와 같은 결정은 3.1.의 유해 무기물질 목록을 기반으로 한 것이며, 이 유해 무기물질 목록의 확장에 대해서는 3.4에서 논의하기로 한다.

만일, SIEF의 대부분 기업이 분류에 영향을 주는 납화합물을 전혀 함유하지 않거나, 본 사례 물질과 같이 유해 납화합물이 0.1%보다 작다고 판단되는 경우라고 가정하면, 이 가상의 SIEF의 납화합물 농도 범위를 만족하지 못하고 0.1% 이상 함유한 물질을 생산하는 기업에서는 개별 등록을 하거나, 공동 등록을

Table 5. ICP analysis of zinc and other trace elements in ZnO
(a) Zinc as a main element

| Amount measured (% or 10 000 mg/kg) | | | Average (%) | SD (%) |
|-------------------------------------|-----------------|-----------------|-------------|--------|
| 1st measurement | 2nd measurement | 3rd measurement | | |
| 79.77 | 80.38 | 79.81 | 79.99 | 0.31 |

(b) Other trace elements

| Elements | Amount measured (mg/kg) | LOQ (mg/kg) |
|----------|-------------------------|-------------|
| As | < LOQ | 0.5 |
| Ca | 73 | 0.5 |
| Cu | < LOQ | 1.5 |
| Fe | < LOQ | 1.0 |
| Pb | 376 | 1.0 |

하기 위해서는 제조 과정에서 납을 감소하는 방안을 마련해야 한다. 유럽 REACH의 ZnO 등록의 실제 상황을 조사해보면 분류에 영향을 주는 불순물인 PbO를 0.3%~7.0% 농도 범위로 함유하는 ZnO를 제조·수입하는 유럽기업들이 모여 공동등록 하였음을 알 수 있다.¹⁷

3.4. 유해 무기물질 목록의 확장

이번 단신에서 제시한 유해 무기물질 목록을 유해성 분류를 갖는 무기물질들을 모두 포함하도록 완성해야 하는데 주요한 자료로는 국제암연구기관(International Agency for Research on Cancer, IARC)의 발암물질 목록, CLP법령의 Annex VI 및 SIN(Substitute It Now) List 등이 있다.¹⁸⁻²⁰ 특히, CLP법령의 Annex VI에는 REACH 이전의 Dangerous Substance Directive 67/548/EEC의 Annex I을 기본으로 업데이트된 유해물질 목록(List of Harmonised Classification and Labelling for Certain Hazardous Substances)이 수록되어 있으며, 수십년간의 동의를 받아 온 데이터베이스이다.²¹

유해 무기물질 목록의 확장에 필요한 대상 자료(database) 선정 및 이 자료들로부터 체계적인 목록 작성 방법론도 구체적으로 논의가 필요하며, 완성된 목록에서 한계 농도가 0.1%인 유해성 항목 및 구분(hazard classes and categories)을 갖는 물질을 별도로 서치할 수 있도록 하면 유익하리라 사료된다.

4. 결 론

화학물질 등록 시 첫 절차인 물질 확인 단계에서 물질의 순도 뿐만 아니라, 분류에 영향을 미치는 0.1% 이상의 유해 물질을 함유하고 있는 지를 파악하는 것은 매우 중요하다. 본 연구에서 제안한 수행절차는 화학물질에 미량 유해 무기물질이 분류에 영향을 끼칠 만큼 함유되어 있는지 판단하는데 지침이 될 수 있으며, 제조회사에서 제공받은 산화아연을 본 수행절차에 적용한 사례연구를 통해 그 유용성을 확인해보았다. 제안한 수행절차의 검토기준이 되는 “hazardous inorganic substance list”는 REACH SVHCs 201 종 중에 무기물질에 해당되는 65 종을 기준으로 한 프로토콜 목록이며, 계속하여 업데이트를 하면 등록 시 올바른 화학물질 확인에 기여할 것으로 사료된다. 그리고, EDS 및 XRF의 미량 원소 스크리닝 성능에 대한 자료 및 본 수행절차를 적용한 사례연구 자료가 축적되면 더 유용할 것이다.

감사의 글

본 연구는 2017년 정부(미래창조과학부)의 재원으로 국가과학기술연구회 창의형 융합연구사업(No. CAP-17-01-KIST Europe)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. REACH 2018 registration statics, European Chemicals Agency, September 2018.
2. EU REGULATION (EC) No 1907/2006, Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), 2006 (Document 02006R1907-20190107).
3. Guidance on registration, European Chemicals Agency, Version 3.0, November 2016.
4. Guidance on data-sharing, European Chemicals Agency, Version 3.1, January 2017.
5. Guidance for identification and naming of substances under REACH and CLP, European Chemicals Agency, Version 2.1, May 2017.
6. Introductory guidance on the CLP regulation, European Chemicals Agency, Version 3.0, January 2019.
7. Guidance on the preparation of dossiers for harmonized classification and labelling, Version 2.0, August 2014.
8. Guidance on the Application of the CLP Criteria. European Chemicals Agency, Version 5.0. July 2017.
9. How to gather information to register a multi-constituent or a UVCB substance-toxicological information, European Chemicals Agency, December 2017.
10. EU REGULATION (EC) No 1272/2008 on classification, labelling, and packaging of substances and mixtures, 2008.
11. Substances of very high concern identification <https://echa.europa.eu/substances-of-very-high-concern-identification>, Assessed 25 July 2019.
12. Authorisation, <https://echa.europa.eu/substances-of-very-high-concern-identification-explained>, Assessed 25 July 2019.
13. Candidate list of substances of very high concern for authorisation, <http://echa.europa.eu/candidate-list-table>, Assessed 25 July 2019.
14. KS M 8107:2005, Zinc oxide, Korean Standards Association.

- ciation, 2018 (Last updated).
15. IEC 62321-5, Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS, Edition 1.0, 2013.
 16. Report to the NIER, 환경측정분석 정도관리를 위한 표준물질 제조 및 보급-토양분석용 중금속 표준물질, Korea Research Institute of Standards and Science, 2008.
 17. Zinc REACH Consortium: Zinc oxide (EC215-222-5), <https://www.reach-zinc.eu/sief-page/welcome-to-the-sief-substances-page/zinc-oxide-ec-2152225>, Assessed 25 July 2019.
 18. Classification: Agents classified by the IARC monographs, volumes 1–124, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>, Assessed 25 July 2019.
 19. Search the SIN list, <https://sinlist.chemsec.org/search/searchall>, Assessed 25 July 2019.
 20. Table of harmonised entries in Annex VI to CLP, <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/annex-vi-to-clp>, Assessed 25 July 2019.
 21. CMR substances from Annex VI of the CLP Regulation registered under REACH and notified under CLP, European Chemicals Agency, 2012.

Authors' Positions

Hyun-ah Kwon : Researcher
Kwang Seo Park : Researcher
Seung Hwan Son : Researcher
Eun Kyung Choe : Principal Researcher
Sanghun Kim : Professor