



合成樹脂製食品用器具 容器包裝의 衛生

文 範 洙

〈國立保健研究院食品2課長〉

1. 緒 論

高分子化學의 發達에 依해서 各種 合成樹脂가 開發되므로서 食品包裝分野에도 눈부신 進出을 하게 되어 從來의 유리나 종이等を 代身해서 많이 利用되고 있다.

合成樹脂가 食品의 容器包裝材로서 많이 使用되고 있는 理由는 그 價格이 低廉할 뿐 아니라 食品의 保存性 包裝作業性 外觀의 美化에 依한 商品價値의 向上等を 期待할 수 있기 때문이다.

現在 食品의 包裝材로서는 低密度폴리에틸렌, 高密度폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스타이렌, 폴리염화비닐(P.V.C.), 폴리염화비닐리덴(P.V.D.C.), 나일론, 폴리에스텔 및 에틸렌과 비닐알코올의 重合物인 에바알 등의 單一體와 이들의 機械適性, 保存性, 作業性, 外觀上의 缺點等を 補完하기 위하여 2種 以上の 單一體를 複合시켜 만든 이른바 複合包裝材料等이 使用되고 있다.

最近 이들 食品包裝材에서 몇가지 衛生上의 問題點이 提起되고 있으므로 이에 對하여 PVC 製品을 中心으로 살펴보고자 한다.

2. 衛生上의 問題點

合成樹脂를 食品의 容器, 包裝材로 使用함에 있어서 가장 重要한 點은 그 內容物인 食品에 對하여 無害하여야 하는 것이다. 一般적으로 合成樹脂 그 自體는 化學적으로 安定하고 有害성이 없으며, 食品으로의 移行性도 없으므로 衛生上 別로 問題될 것이 없다. 그러나 그 成型加工上 또는 使用上의 問題 때문에 添加劑를 加하고 있으며, 또 重合 工程上 若干의 單量體가 殘存 하기도 하고 分子量이 낮은 溶出 可能性이 있는 物質이 있을 수도 있어서 이들에 基因되는 有害 有毒性 때문에 衛生上 問題가 일어 나게 된다.

1) 添加劑

鹽化비닐 樹脂(PVC)에는 다른 合成樹脂에 比하여 여러가지 添加劑를 많이 使用하게 되므로 그 材質로 부터의 溶出物도 多種多様하다.

PVC의 添加劑에는 柔軟性を 갖게 하기 위

可塑劑, 機能維持를 위한 安定劑, 着色을 위한 着色料, 靜電氣를 띠지않게 添加하는 帶電防止劑等이 있는데 그 添加量은 可塑劑를

除外하고는 0.5~3%程度이다.

可塑劑의 添加量은 硬質 PVC(Rigid PVC)의 경우에는 0~5%, 軟質 PVC(Soft PVC)의 경우에는 30~60%程度인데 後者에 있어 可塑劑의 量이 많으면 表面에 滲出되는 경우도 있다.

表 1 PVC 添加劑

添加劑名	最大添加量	代表的 化合物 名
可塑劑	60%	프탈酸에스텔, 인산에스텔等
安定劑	3%	脂肪酸납, 脂肪酸카드미움, 脂肪酸아연, 有機주석化合物 等
酸化防止劑	0.5%	BHT, BHA
紫外線吸收劑	0.5%	Salol, Benzophenone等
滑劑	1%	스테아린산 칼슘
帶電防止劑	0.5%	界面活性劑
着色劑	1%	TiO ₂ , PbCrO ₄ , CdS, 로오다민 B-Sb-레이크

이들 添加劑 중에서 安定劑로 使用되는 납이나 카드미움化合物, 디부틸주석化合物(Dibutyl tin compound) 등은 毒性이 크므로 食品包裝用 PVC에는 使用하여서는 안되는데 값이 싸고 耐久性이 좋은 것 등의 利點이 있어서 一般用이나 農業用에 많이 使用되므로 이들이 食品包裝用으로 誤用되거나 轉用될 憂慮도 없지 않다.

PVC用 安定劑의 毒性은 다음 表 2와 같다.

世界各國에서는 이러한 安定劑의 毒性을 考慮하여 납, 카드미움, 바리움 등의 化合物과 디부틸주석 化合物 등의 使用를 禁止하고 毒性이 적은 아연이나 칼슘化合物 有機系化合物을 使用하도록 規制하고 있다.

또 可塑劑 중에는 磷酸트리크레질과 같이 毒性이 큰 것이 있어서 農業用 필름에 使用되기도 하므로 그 誤用이나 轉用の 危險性은 恒時 存在한다.

表 2 PVC 安定劑의 毒性

化合物名	LD50
납(초산납)	50g/人(경구)
(탄산납)	40~50g/人(")
아연(황산아연)	435~500mg/kg(토끼경구)
카드미움	70~150mg/kg(")
바리움	16~10mg/kg(개靜注)
디부틸 주석	800~900mg/kg(經口)
舍硫黃 주석	500~900mg/kg(")
디옥질 주석	5000~6000mg/kg(")
舍硫黃 주석	1700~2000mg/kg(")
디페닐치오尿素	1500mg/kg(")
페닐치오尿素	>6000mg/kg(")
아미노크로톤酸에스텔	>6000mg/kg(")
스테아린酸에스텔	>6000mg/kg(")

日本과 歐美各國에 있어서 安定劑의 許可狀況은 다음 表 3과 같다.

表 3 여러나라의 安定劑 許可狀況

	미국	서독	불란서	이태리	영국	일본
Li 化合物	×	×	×	○	×	○
Na	○	×	○	○	○	○
K	○	×	○	○	×	○
Mg	○	○	○	○	○	○
Ca	○	○	○	○	○	○
Zn	○	○	○	○	○	○
Al	○	×	×	○	○	○
Mn	○	○	×	○	×	○
Sn	○	○	○	○	○	○
Cd	×	×	×	×	×	×
Pb	×	×	×	×	×	×
Ba	×	×	×	×	×	×
아미노크로톤산에스텔	×	○	○	○	×	○
디페닐치오尿素	○	○	○	○	○	○
2-페닐인돌	○	○	○	○	○	○
디-n-옥칠주석化合物	○	○	×	○	○	○
에폭시大豆油	○	○	○	○	○	○

보기 { × 不許可
○ 許可

可塑劑로는 프탈酸에스텔系, 脂肪族二鹽基酸에스텔系, 에폭시(Epoxy)系, 脂肪酸에스텔系等 數種의 化合物이 使用되고 있는데 그중 重要한 것의 毒性은 다음 表 4와 같다.

이들 중에서 特히 프탈酸에스텔(Phthalic

acid ester)系에는 毒性이 없는 것부터 催畸
 形性이 있는 것 까지 廣範圍하며 河川等의 環
 境汚染, 血液 bag에 의한 shock 死等으로 問
 題되는 것까지 있어서 各國에서는 그 個個化合
 物에 對해서 急性, 慢性毒性的의 資料에 依해서
 判斷하여 食品包裝用을 指定, 許可하고 있는

實情이다.

美國에서도 FDA에 依해서 프탈酸디에틸
 (DEP), 프탈酸디부틸(DBP), 프탈酸디옥틸
 (DOP), 프탈酸부틸·벤질(BBZP), 부틸프탈
 일부틸글리코레이트(BPBG)等이 食品에 直接
 接觸하는 包裝材料에 使用許可되어 있다. 和蘭

表 4

重要可塑劑의 急性毒性

可 塑 劑	使用動物	投與方法	LD ₅₀ (g/kg)
프탈산에스텔			
프탈酸디메틸(DMP)	생쥐	腹 膜 內	1.38(0.98~1.99)
프탈酸디에틸(DEP)	생쥐	"	2.83(2.42~3.29)
프탈酸디부틸(DBP)	생쥐	"	4.00(2.94~5.45)
	쥐	經 口	8.00
프탈酸디이소부틸	생쥐	腹 膜 內	4.50(3.36~6.02)
프탈酸디-2-에틸헥실(DOP)	쥐	經 口	30.6
프탈酸디카프릴	생쥐	腹 膜 內	14.19(11.21~15.87)
부틸프탈릴부틸글리코레이트	생쥐	經 口	12.57
脂肪族=鹽基酸에스텔			
아스핀酸 디-2-에틸헥실(DOA)	쥐		20.29, 18.48
	모르못드	經 口	15
아디핀酸 디-이소데실	쥐	"	20.5
	토끼	經皮吸收	8.41(5.00~14.1)
세바신酸 디부틸(DBS)	쥐	經 口	16~32(致死量)
구연酸에스텔			
구연산트리에틸	쥐	經 口	7.0*
아세틸구연산트리에틸	쥐	經 口	7.0*
	고양이	"	3.5*
에폭시系可塑劑			
에폭시화 大豆油	쥐	經 口	22.5*(14.0~36.0)
올레인酸 글리시딜	쥐	經 口	3.52*
9,10-에폭시스테아린酸알릴	쥐	經 口	1.41*
인산에스텔			
인산-2-에틸헥실디페닐	토끼	經 口	0.218~0.272(최소치사량)
인산트리(프로필렌글리콜)	쥐	經 口	4~6
인산트리크레실	토끼	皮 下	0.1
脂肪酸에스텔			
스테아린酸부틸	쥐	經 口	>32(치사량)
올레인酸메톡시에틸	"	"	16(")
아세틸리시놀酸메틸	생쥐	"	34.9
아세틸리시놀酸에틸	"	"	>136

*는 ml/kg일

이나 불란서等 EC諸國에서도 大略 FDA 와 비슷한 基準으로 前記한 프탈酸에스텔類의 使用을 認定하고 있다. 日本에서는 우리나라와 마찬가지로 이와 같은 法的指定은 하고 있지 않으나 民間團體인 PVC 食品衛生協議會에서 自律的으로 positive list를 만들어 規制하고 있다.

2) 殘存單量體(Residual monomer)

(1) 鹽化 비닐 單量體(Vinyl chloride monomer, VCM)

PVC에 있어서 衛生上 問題가 되고 있는 것은 添加劑 以外에 그 製造原料인 鹽化비닐單量體의 殘存이다.

1975年 9月3日에 發行된 美國官報에서 FDA는 PVC 中에 殘存하는 VCM이 經口攝取에 依해서 사람에 發癌可能性이 있으므로 VCM의 殘存이 明白하고 또 食品 中으로의 移行이 確認된 PVC 製品(硬質병, 半硬質쉬트)에 限해서 食品容器包裝材로 使用하는 것을 禁止하는 規制를 發表하였다. 따라서 VCM이 殘存하지 않는 軟質 PVC製品은 規制對象이 不 된다.

VCM은 PVC의 製造原料일 뿐 아니라 鹽化비닐리덴(Polyvinylidene chloride, PVDC)의 原料이며, 또 아크릴系 化合物과의 共重合物質로 使用되는 無色の 甘味가 있는 氣體인데 물이나 食鹽水에 比較的 잘 녹고 Kerosene dichloroethane, ethanol等에도 低溫에서 녹는다.

VCM의 毒性은 麻醉作用이 主인 것으로 생각되고 있으며 Schgtteck等은 表 5와 같은 結果를 報告하고 있다. 또 最近에는 PVC의 重合罐의 清掃從事者에서 骨端溶解를 볼 수 있었고 發癌性을 나타냈다는 報告도 있다.

表 5 動物實驗에서의 VCM의 急性吸入毒作用

實驗動物	VCM의 농도(ppm)	作用解剖所見
모르못드	400000	15秒以內에 死亡

생쥐와 쥐	300000	30分以內에 死亡
생 쥐	250000	10分以內에 死亡
모르못드	200000	肺水腫 간장울혈
쥐	150000	" "
모르못드	70000	1時間以內에는 死亡 없음

動物實驗結果로는 VCM의 吸入에 依해서 피부, 肝, 肭 等に 腫瘍과 肝血管의 肉腫等의 發生이 以前에는 미처 생각지 못하던 50ppm 程度의 濃度에서까지도 認定되었다. VCM의 吸入에 依한 腫瘍의 發生部位는 表6과 같다.

表 6 VCM 吸入에 依한 腫瘍發生 部位 ※

腫瘍	사람	Rat	Mouse	Hamster
肝 Angiosarcoma	+	+	+	+
다른 部位의 Angio sarcoma 및 Angioma		+	+	(+)
腦腫瘍	(+)	+		
肺腫瘍	(+)	+	+	
Lymphoma 및 Leukemia	(+)			+
Nephroblastoma		+		
Sebaceous carcinoma	+	+		
副辜丸의 Squamous tumor		+	+	+
乳癌		(+)	+	
Hepatoma		+		
Forestomach papilloma 및 acanthoma				+

* 이以外에 Rat의 피부 肺肭의 腫瘍도 確認되고 있다.

VCM의 經口毒性은 50mg/kg/day, 16.65mg/kg/day, 3.30mg/kg/day와 Control의 4段階에 對한 實驗에서 前2者에 各各 1例씩의 腫瘍이 認定되었는데 그 以下의 低濃度에 對한 것은 現在 實驗이 進行中이다.

食品容器로서 PVC製品을 使用할 경우에는 原則的으로 VCM이 食品에 移行하는데 材質中에서 1ppm以下이면 食品中에 移行되는 量은 檢知限度 以下이므로 別 問題가 없는 것으로 推定되고 있으며, 現在の 規制量도 1ppm以下

로 되어 있다.

外國에 있어서 PVC 中の VCM 量은 5~400ppm이고 필름 中에는 800ppm을 나타내는 것까지도 있다고 報告되고 있으며, VCM의 殘存量이 70ppm인 병에 6年間 麥酒를 保存할 때, 2ppm의 VCM이 移行하였고, 30ppm인 병에 물, 淸涼飲料水, 血液을 넣어 40日間 放置할 경우 各各 0.02~0.05, 0.0~0.02, 0.014~0.08ppm의 VCM이 檢出된 報告도 있다.

2) 其 他

폴리스타이렌(Polystyrene, PS)에 있어서도 樹脂自體는 別로 衛生上의 問題가 없으나 그 中에 殘存하는 스타이렌 單量體(Styrene monomer, SM)의 溶出이 問題가 되며 또 食品에 不快臭를 주는 경우도 있어 外國에서는 5000ppm以下로 그 溶出量을 規制하고 있다.

또 合成섬유나 合成고무의 原料로 使用되고 또한 容器에 彈力을 주기 위하여 使用되기도 하는 Acrylonitrile(AN)도 ABS樹脂(Acryl-Butadiene-Styrene resin)이나 AB樹脂中에 殘存한다고 하는데 이는 毒性이 強하여서 人體에 對해서는 16~100ppm濃度에서 20~45分間 露出로 頭痛 呼吸困難 眼險炎이 생기고 刺戟感受性이나 狀況把握을 할 수 없게 한다고 한다. 그 慢性毒性은 38ppm가 無作用量으로 報告되고 있어서 이에 安全係數 100을 考慮한 0.3ppm以下를 溶出(移行)許容量으로 認定하는 것이 普通이나 美國에서는 材質 中 含量으로서 11ppm以下로 規制하고 있다.

이외에도 VCM보다 鹽素가 하나 더 있는 鹽化비닐리덴도 發癌性を 疑心받고 있어서 그 慢性毒性이 檢討되고 있으며, 나일론 등의 폴리 아미드(Polyamide)中에 殘存하는 E-Caprolactam이나 폴리우레탄(Polyurethane)中에 殘存하는 isocyanate等 여러가지 單量體도 檢討가 進行되고 있다.

3. 規制現況과 展望

PVC를 비롯한 合成樹脂製 食品容器나 包裝材의 安全性을 確保하기 위하여 世界各國에서는 그 製造에 使用되는 添加劑를 指定하거나 合成樹脂의 材質中의 有害物質의 量이나 그 溶出量을 規制하고 있다.

우리나라에서는 合成樹脂製品을 一般合成樹脂製品과 PVC製品으로 區分하여 各各 規格基準를 마련하여 規制하고 있는데 日本도 우리나라와 꼭 같은 方式을 取하고 있다.

元來合成樹脂製品은 單一規格에 依해서 規制되었던 것이지만 PVC製品에서 여러가지 衛生上의 問題點이 惹起됨으로서 最近에 따로 分離하여 規制하게 된 것이다.

一般製品은 溶出試驗에 依해서 製造原料의 殘存量이나 添加劑 또는 有害重金屬의 溶出量을 測定하는 것으로 phenol이나 formaldehyde를 直接, 溶出量을 測定하고 有害金屬類는 重金屬總量으로서, 其他 添加劑나 殘存單量體等은 증발殘留物이나 KMnO₄ 消費量의 測定에 依해서 間接的으로 規制된다.

PVC製品은 溶出試驗 外에 材質試驗이 더 追加되어 實施되는데 이에 依해서 材質中의 着色料나 安定劑等 添加劑나 그 外의 原因에서 由來되는 납과 카드미움, 有害可塑劑인 磷酸트리크레실, 毒性이 強한 安定劑인 디부틸 주석 化合物을 各各 規制하고 있다.

이와같은 PVC製品의 一般製品과의 分離規制의 結果로서 合成樹脂製 食品容器와 그 包裝材에 對한 規制는 大幅的으로 強化되었고, 그 結果로 衛生上의 問題點은 거의 카버될 수 있는 것으로 認定되고 있으나 最近에 前述한 바와 같이 VCM과 프탈酸에스텔 등의 直接的인 量的 規制의 必要성과 其他 殘存單量體에 對한 問題가 새로 提起됨에 비추어 앞으로 繼續하여 이들 問題點을 慎重히 檢討하여 未備點을 補完할 必要가 있다고 생각된다.