

# 프라스틱의 衛生問題

高 鍾 星

(太平洋化學(株) 研二部二科主任)

식품 및 화장품의 포장 재료로 유리, 프라스틱, 금속, 紙類 등이 사용되고 있다. 이 중 프라스틱 재료는 원료 자체가 유해한 모노머를 중합한 것이고 각 성질의 향상을 위해 각종 첨가제가 혼합되어 있으므로, 이들이 내용물로 溶出될 때의 위생상의 문제를 유의해야 할 것이다.

사용 기간 중의 프라스틱의 위생성이라고 하면 프라스틱 재질로부터의 移行性이 문제가 된다. 移行物은 材質 自體에서 유래하는 것과 添加劑의 移行과의 二型이 있다. 前者에는 포름알데히드를 원료로 하는 열경화성 수지에서의 포름알데히드, 폴리스타이렌 수지에서의 스타이렌 모노머 등의 溶出이 있고, 後者에는 포리에치렌에서의 산화 방지제의 溶出, PVC에서의 가소제 및 안정제의 溶出 등이 있다.

## 1. 材質에서의 溶出物

### a) 요소수지

포르마린을 원료로 하는 요소수지를 식품, 화장품의 포장 용기로써 사용한 경우 포름알데히드의 용출이 위생상의 문제로 된다. 포름알데히드는 피부를 刺戟한다. 한번 重한 피부염을 일으키면 그 後는 포름알데히드에 대하여 과민해진다. 화학적 侵蝕력이 강하여 세포 원형질의 단백질을 응고 또는 死滅시키며 內服으로 口腔, 食道, 胃 및 上部腸管의 壞死를 일으킨다.

포름알데히드의 최소치사량은 다음과 같다.

개 정맥 0.07g/kg

皮下 0.35g/kg  
토끼 정맥 0.09g/kg  
皮下 0.22~0.5g/kg

요소수지, 페놀수지, 메라민수지중에서도 요소수지가 포름알데히드의 용출이 가장 쉬우며, 그 원인은 他 수지보다 성형 온도가 낮기 때문에 완전히 축합되지 않아 유리의 포름알데히드가 남는 것과 자외선에 의해 분해되기 쉽기 때문이다.

### b) 포리에치렌

포리에치렌은 식품용기와 삼푸, 린스, 크림 등의 화장품 용기로서 널리 보급되어 있다. 포리에치렌 자체는 극히 安定한 화합물이고 毒性은 없지만 일반의 포리에치렌에는 低分子量 成分의 溶出에 의한 異臭의 문제가 있다. 포리에치렌의 低分子量 成分의 定量結果는 表 1과 같다.

表 1. 포리에치렌의 低分子量 成分의 測定值<sup>1)</sup>

시 료	가열감량%	Hexane추출량%	Xylene可溶分
LDPE	0.2	18.9	6.45
HDPE	0.4	1.47	1.23
FDA규격		2.6	11.3

포리에치렌의 低分子量 成分의 食用油에 對한 移行量은 57°C, 17日間 방치에 0.33~2.80%이다. 20°C이하의 온도에서는 移行량이 적다. 그러나 온도 상승에 따라 急히 移行량이 증가한다.

### c) 폴리스타이렌

폴리스타이렌 중에는 圖 1과 같이 非重合性 휘발성 성분 및 未重合의 스타이렌 모노머가 존

재한다. 스타이렌 모노마는 신경에 장애를 주고 자극취가 있으므로 食品 및 화장품 용기 재료도 함유율이 높은 것을 쓰면 石油臭를 發하여 内容物에 不快臭를 준다. 외국에서는 포리스타이렌중의 휘발성 성분에 관한 규정이 있고 대략 5,000ppm 이상을 불가로 하고 있다.<sup>2)</sup> 일반 시판품은 2,000~3,000ppm정도이다.

圖 1. 포리스타이렌중의 휘발성 성분

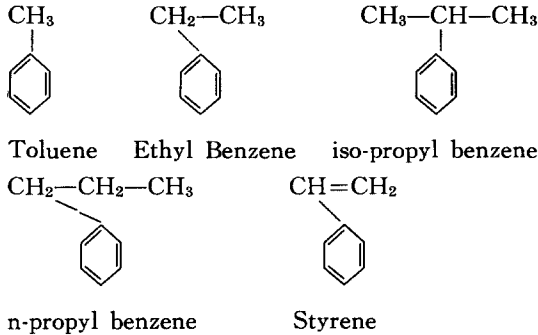


表 2. 포리스타이렌중의 스타이렌 모노마 및 휘발 성분(日本)

종 류	스타이렌모노마 (%)	휘발성분(%)
우유용기	0.021~0.050	0.021~0.099
야쿠르트용기	0.020	0.050
FDA지방성식품용기구격	0.5이하	

d) PVC

主成分인 PVC는 有害性은 없으나, 이 粉末을 吸入時 기침, 재채기를 일으키고 눈, 코등에 多少 刺戟症狀을 보인다. 그러나 原料인 모노마는 揮發性이고 이 증기를 吸入하면 表 3와 같은 증세가 나타난다.

日本 食品 衛生研究所의 資料에 의하면 통상의 PVC 용기에 50% 알콜을 가하여 37°C, 7日間 방치했을 때 수지中の 모노마 溶出은 검출되지 않았다고 한다.

表 3. 염화비닐 모노마(VCM)의 독성

농 도	증 상
0.5% 농도의 VCM 가스 흡입	數時間後에도 증상이 없다
2.5%	" 3分間에 현기증을 일으킨다
3~10	" 마비성이 나타난다
12	" 생명이 위험한 상태로 된다

2. 添加劑의 移行

프라스틱의 물성 향상 및 외관 개선을 위해 여러가지 첨가제가 사용된다. 이들중에는 미량이지만 용출되는 경우가 있으므로 프라스틱 첨가제에 관한 만성독성을 考慮할 必要가 있다.

a) 가소제

일반으로 사용되는 가소제의 독성은 表 4와 같다. 그중 DOP가 다량 사용된다. DOP의 용출은 지방성 식품의 경우 多量의 이행이 있으며 表 5에서 보이는 바와 같이 지방 유사 용매로서 사용되는 n-헵탄에 DOP는 함량 10PHR 이하의 경우 約 1개월에 100ppm 정도이지만 20PHR 이상에서는 급격히 용출된다. 따라서 연질 PVC 수지(통상 40PHR 정도)를 지방성 식품에 사용하면 가소제의 이행은 가능하다. 4% 초산 및 물에서 그 이행은 1개월후 0.2ppm 정도이다. 가소제는 유지 식품에 녹기 쉽고 산화생유에 의한 추출량은 表 6과 같다.

表 4. 가소제의 독성(LD<sub>50</sub>, Mouse)

종 류	LD <sub>50</sub> g/kg	분 자 량	용해도(水) g/100g
DMP	1.58	194	0.45
DPE	2.83	222	0.1
DBP	4.00	278	不溶
DIBP	4.50	278	0.01
DOP	14.19	390	0.01

表 5. n-헵탄에 의한 DOP 용출량(mg/cc)

DOP (PHR)	日數				
	1	5	7	14	31
10	—	0.01	0.01	0.03	0.08
20	0.4	0.6	0.6	0.7	0.8
40	1.1	1.2	1.2	1.2	1.5

表 6. 可塑劑의 落花生油에 의한 抽出量(20°C)

수지에 대한 可塑劑量	可塑劑 種類	抽出量(%)		
		1日	5日	15日
40	아디핀산에스텔	0	0	0
	세바틴산에스텔	0	0.97	1.51
	DOP	0.85	2	2

50	아디핀산에스텔	0	0	0
	세바틴산에스텔	0	1.86	2.1
	DOP	2.2	5.25	5.7
65	아디핀산에스텔	0	0	0.89
	세바틴산에스텔	1.27	3.5	5.5
	DOP	—	—	14.6

배합 PVC 100, 가소제 40-65, 안정제 4.3

b) 안정제

안정제에는 열안정제, 산화 및 자외선에 의한 분해, 열화를 방지하기 위한 산화방지제 및 자외선흡수제가 있다.

각종 안정제중 가장 문제로 되는 것은 PVC용 열안정제이다. PVC용 熱安定劑로서 表 7과 같이 Ca, Zn, Cd, Pb 등의 금속비누, 무기산염, 유기錫카복산염, 에폭시화 대두유 등이 사용되는데, 삼푸용기의 경우 일반적으로 투명성이 좋은 알킬錫化合物이 사용된다. 부틸錫化合物은 옥틸錫化合物보다 毒性이 強하므로 옥틸錫化合物은 식품용으로 세계 각국에서 인가되어 있다.

식품 및 화장품 용기로서 毒性은 물론 냄새도 중요하다. 含硫알킬錫化合物이 첨가되어 있는 병은 含化合物 特有의 異臭가 난다.

表 7. PVC用 安定劑<sup>3)</sup>

鉛系	$3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ , $2PbO \cdot PbHPO_3 \cdot 1/2 H_2O$ , $Pb(C_{17}H_{35}COO)_2$ , $2PbO \cdot Pb(C_{17}H_{35}COO)_2$
카드뮴系	$Cd(C_{17}H_{35}COO)_2$ , $Cd(C_{11}H_{23}COO)_2$
바륨系	$Ba(C_{17}H_{35}COO)_2$ , $Ba(C_{11}H_{23}COO)_2$
아연系	$Zn(C_{17}H_{35}COO)_2$ , $Zn(C_{11}H_{23}COO)_2$
칼슘系	$Ca(C_{17}H_{35}COO)_2$ , $Zn(C_{11}H_{23} \cdot COO)_2$
錫系	$(C_{11}H_{23} \cdot COO)_2Sn(C_4H_9)_2$ , $\begin{matrix} CHCOO \\    \\ CHCOO \end{matrix} \rangle Sn(C_4H_9)_2$ $Sn(C_{17}H_{35}COO)_2$ , $R_2Sn$ -mercaptide type etc.
유기화합물	에폭시화 대두유

表 8. PVC用 安定劑의 毒性

物質名	LD <sub>50</sub> (mg/kg)	投與方法
Pb(OAc) <sub>2</sub>	50gr	사람(經口)
황산 바리움	16~19	개(靜注)
디부틸錫化合物	800~900	經口
含硫錫化合物	500~600	"
디옥틸錫化合物	5,000~6,000	쥐(經口)
含硫錫化合物	1,900~2,000	"

산화방지제는 주로 BHT가 쓰인다. 각종 산화방지제의 독성은 表 9와 같다.

表 9. 산화방지제의 독성

산화방지제	LD <sub>50</sub> (mg/kg)	비고
BHT	1,390	쥐(經口)
BHA	1,250	
치오디푸로피온산	2,000	
디라우릴치오디푸로피온산	>2,000	
디스테아릴치오디푸로피온산	>2,000	

c) 帶電防止劑

프라스틱은 정전기를 띠기 쉽고 그 때문에 먼지 등을 흡착한다. 이것을 방지하기 위해 계면활성제가 사용된다. 사용되는 계면활성제중 대전방지 효과가 큰 양이온系는 毒性이 일반적으로 크다. 계면활성제의 經口毒性은 表 10과 같다.

表 10. 哺乳動物에 對한 界面活性劑의 急性經口毒性<sup>4)</sup>

타입	계면활성제	LD <sub>50</sub> (g/kg)	動物
陰이온界面活性劑	ABS	1,220	쥐
	라우릴알콜황산에스텔	2,500	"
	알칸실포네이트	4,125	"
非이온界面活性劑	스테아린산 EO(8)	53,000	"
	올레일알콜 EO(20)	2,800	"
	라우릴알콜 EO(4)	5,000~7,600	"
陽이온계면활성제	제 4 급암모늄염	0.390~1.000	"
	제 4 급피리디늄염	0.200~0.250	"
兩性계면활성제	라우릴이미다조린	3,200	"

EO : 산화에치렌 ( ) : 縮合 물 數

d) 착색제

식품, 화장품 등의 용기는 외관이 아름다워야 하므로 대부분의 경우 착색제로 착색되고 있다. 내용물과 직접 접촉하는 용기 포재에 Cd, Pb 등의 중금속 화합물을 사용한 경우 내용물로의 용출이 문제로 된다. 表 11은 용출 시험 결과이다. 용출량이 극미량일지라도 有害 안료염료는 사용을 금해야 할 것이다.

유기 염료로 착색한 경우 그 종류, 프라스틱 재질, 내용물에 따라서 착색제가 용이하게 내용물에 용출하는 일(특히 PE, PP)이 있으므로 총

분한 주의가 필요하다.

表 11. 카드뮴의 용출량

용 제	카드뮴안료	浸出時間		
		1시간	2시간	4시간
水	옐로우 레드	0.01	0.01	0.03
		0.01	0.01	0.01
40%에타놀	옐로우 레드	0.00	0.00	0.03
		0.01	0.01	0.02
4%초산	옐로우 레드	0.03	0.06	0.06
		0.05	0.08	0.08

化學物質의 安全性에 대한 관심이 높아지는 現時點에서, 材料 및 첨가제가 인체에 대한 영향, 용기취급시의 위생, 폐기처리시의 安全性이라는 三方面에서 위생성의 연구가 行해져야 할 것이다. 특히 중요한 문제는 프라스틱의 첨가제의 용출에 의한 내용물의 汚染이다. 첨가제가 내용물로 용출되는지는 실제 내용물을 용기에 담아서 시험하는 것이 좋지만, 내용 조성이 대단

히 복잡한 화장품에서 용출한 미량의 첨가제를 분리 정량하는 것은 실제상 不可能에 가깝다. 따라서 포장용기 자체 재료의 안전성을 충분히 검토후 사용해야 할 것이다. 아울러 화장품 용기의 경우 프라스틱 성형 가공업체에서 각종 첨가제의 배합처방 관리를 잘하여야 할 것이다.

참 고 문 헌

- 1) 藤居暎外：プラスチック工業研究會セミナーテキスト(1973)
- 2) 日本藥學會編：衛生試驗法注解 518(1973)
- 3) 近畿化學工業會ビニル部會編：ポリ鹽化ビニル 2 59~287
- 4) 大場健吉：油化學 17, 517(1968)
- 5) 花田豊, 柴作英 共著：プラスチック用着色劑 39
- 6) 近藤保, 鈴木四朗 共著：生活の界面科學
- 7) J.H. Briston: Plastics in contact with Food
- 8) パッケージング 5月(1977)