

식품용 PVC 포장재 특성에 관한 연구

이선희[†] · 정규진 · 이용국 · 임종균

한국생활환경시험연구원

Study About Characteristic of PVC Food Packaging

Sun Hee Lee[†], Kyu Jin Jung, Yoong Kook Lee and Joung Gyoon Lim

Korea Environment & Merchandise Testing Institute

Abstract Polyvinylchloride(PVC) is variously used to produce food packaging, wrap film, sealing compound of drinking bottle cap. Safety of these PVC food package is controlled by Food Code, PVC regulation. This study was carried out researches on manufacture process, physical, chemical properties and monomer(CAS No., common name, molecular structure) of PVC to help the understanding of PVC material. Also, this study helps us the understanding of regulation through researches on the foundation of PVC regulation, the purpose of test and the comment of test method. It is considered that these informations of material properties and explanations of test method are very useful to PVC producers, users and analyzers of them.

Keywords Polyvinylchloride(PVC), Food package, Food Code

서 론

식품의 기구 및 용기·포장은 식품위생법 제9조에 의거 식품의약품안전청장이 고시한 기준·규격에 적합한 제품만 사용이 가능하며, 이 기준규격은 국내에 수입되는 수입품 및 국내 유통제품에 대해 모두 적용된다. 포장재는 현재 9가지 재질이 국내에서 사용이 허용되어 재질별로 정의, 재질 규격, 용출규격 및 시험법이 식품공전 제7. 기구 및 용기포장의 기준 규격에 규정되어 있으며, 특히 합성수지제는 42종에 대하여 각각 기준 및 규격이 설정되어 있다(식품의약품안전청, 2007). 이 중 염화비닐수지(Polyvinylchloride: PVC)는 가격이 저렴하고 내약품성, 난연성, 내후성 및 투명성이 우수하여 우리 생활에서 광범위하게 사용되는 범용수지 중 하나이다(김상엽 등, 2001). PVC는 가소제의 사용에 따라 경질 PVC와 연질 PVC로 구분되는데, 가소제가 비교적 적게 들어간 경질 PVC는 성형용기에 주로 사용되며, 연질 PVC는 식품용 랩필름, 음료병 마개의 실링제, 장갑, 호스 등에 주로 사용된다(河村肇子, 2006). 식품용 랩필름의 경우 과거 가정용과 업소용에 필름의 가공성과 유연성 및 점착성을 높일 목적으로 가소제가 첨가된 PVC 랩이 많이 사용되었으나, 가소제 일부 종류들이 내분비계장애물

질 여부에 대해 사회적으로 큰 문제가 되지면서, 최근 가정용 랩은 폴리에틸렌 필름으로 대체되었다. 그러나 아직도 업소용 랩필름으로는 PVC가 많이 사용되고 있는 실정이다. PVC가 여전히 식품용 기구 용기·포장에 다양하게 사용이 되어지고는 있으나 실질적으로는 수도관, 자동차 내장재, 각종 기계부품, 공장의 배관 및 탱크 등의 산업용도의 수요가 훨씬 많은 실정이다. 이러한 산업용 PVC는 제품의 특성에 맞게 만드는 과정에서 많은 유해물질이 첨가물로 사용되어 제조되는 경우가 많다. 그러나 산업용 PVC가 식품용 기구 용기포장의 원료로 오용 된다면 유해물질들이 식품으로 이행되어 국민의 건강에 위해를 가져올 수 있다. 따라서 식품용 염화비닐수지의 제조공정, 단량체, 기준규격의 근거 등에 대한 정보나 이해가 요구되어지며, 시험검사기관은 시험규격의 정확한 적용 및 시험 결과도출을 위해 시험방법의 정확한 이해와 유의성 등의 자료들이 필요하다. 따라서 본 연구는 PVC 재질의 중합방법과 재질의 특성에 관한 정보를 제공하고자 하며, 또한 식품용 PVC의 기준규격이 설정된 근거를 조사하여 규격의 이해를 도모하고 시험 시의 유의점 등을 제시하고자 한다.

본 론

1. 중합방법

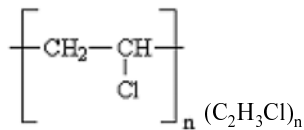
PVC는 광범위하게 사용되는 대표적인 범용수지중의 하나로서, 80% 가량을 현탁중합공정으로, 나머지를 유화중합,

[†]Corresponding Author : Sun-Hee Lee
Korea Environment & Merchandise Testing Institute 459-28, Gasan-Dong, Geumcheon-Gu, Seoul, 153-803, Korea
E-mail : <olive-sun@hanmail.net>

괴상중합 공정으로 제조하며, 일부 용액중합공정으로 생산하기도 한다. 그 중 현탁중합공정은 PVC 단일중합체, 공중합체 모두 생산하는 가장 중요한 공정이며, 반응기의 규모는 10~200 m³ 정도이고, 모두 회분식(batch) 반응기로 생산된다. PVC의 원료인 vinyl chloride(VCM)는 acetylene에 염화수소를 부가시켜서 제조하였으나 1950년대에 들어와 ethylene에 염소를 부가하여 ethylene dichloride(EDC)를 만든 후 이것을 원료로 하여 VCM을 만드는 공정이 개발되어 현재는 주로 이 방법에 의하여 VCM이 제조되고 있다. VCM은 유기과산화물계열이나 azo계열의 소수성 개시제를 이용하여 중합하며 유화중합의 경우에는 수용성 개시제를 사용하여 중합한다. PVC는 염소기(-Cl)의 비대칭성 때문에 isotactic, syndiotactic 및 atactic의 구조를 가질 수 있으나 현재 PVC는 모두 라디칼 중합으로만 합성되고 있어 atactic 구조의 PVC만 생산되고 있다(Mark, 1999). PVC의 중합방법은 Fig. 1과 같다.

2. 기본중합체

▶ poly(vinyl chloride) : PVC



▶ CAS 번호 : 9002-86-2

▶ 이명 : poly(vinyl chloride), ethylene, chloro-, polymers, chloroethane homopolymer, poly(chloroethene), poly(chloroethylene), poly(chlorovinyl)

▶ 단량체 : 염화비닐 (Vinyl chloride, Mw = 62.50)

3. 물리화학적특성

PVC는 첨가제(가소제)의 함량을 조절함으로써 유연성이 있는 필름에서 강성을 갖는 경량의 시트를 만들 수 있다. 가소제의 함량이 10% 이하인 경질의 염화비닐수지는 내유성이 강하고 산과 알칼리에 강한 반면 수분 차단성은 폴리에틸렌보다 약간 낮으나 기체 차단성이 좋다. 반면, 가소제가 20~55% 들어간 스트레치 필름은 유연하고 부드러우며 광택성과 투명성이 우수하다(박무현 등, 2003). Table 1에서는 가소제가 사용되지 않은 PVC의 물리적 특성을 나타내었으며, PVC 재질의 특성을 확인할 수 있는 IR Spectra를 Fig. 2에 나타내었다.

4. 식품공전의 PVC 재질시험

재질규격에는 재질 중에 포함된 미반응 물질, 중간산물

Table 1. Physical specification of PVC

Physical specification	Values(exclude of plasticizer)
Tg ¹⁾ (°C)	80~105
Tm ²⁾ (°C)	-
Density (g · cm ⁻¹)	1.39~1.43
Refractive index (RI)	1.54
Modulus of elasticity (MPa; 20°C)	2964
Tensile strength (MPa)	56
Coefficient of expansion (%)	85

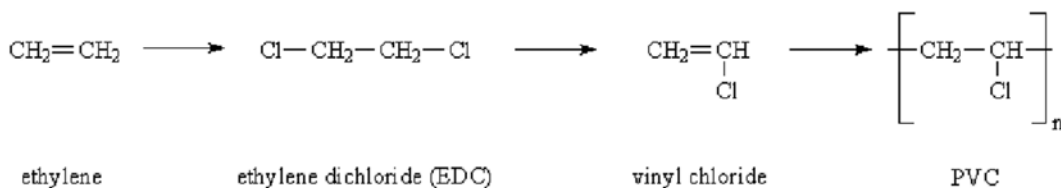


Fig. 1. Manufacturing process of PVC.

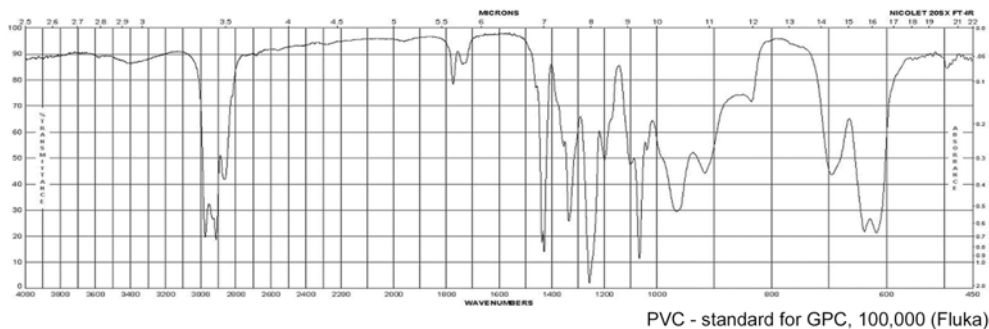


Fig. 2. IR spectra of Polyvinylchloride(PVC).

등 유해물질을 비롯하여 잔류할 우려가 있는 물질들을 관리항목에 포함하고 있다. 염화비닐수지의 재질규격에는 납 및 카드뮴, 염화비닐단량체, 디부틸주석화합물 및 크레졸인산에스테르가 있다.

1) 납 및 카드뮴

합성수지제품에 혼입 될 가능성이 있는 납 및 카드뮴으로서의 착색제(무기계안료), 촉매, PVC 등의 안정제, 첨가제의 불순물 등이 있다. 규격치로서 100 mg/kg이 정해져 있지만, 이것은 착색제나 안정제로서 사용하기에는 효과가 없는 양으로, 측정의 간편성을 위해 설정된 값이며 식품의 용기·포장·기구에 납이나 카드뮴을 사용해서는 안 된다는 의미이다(김청, 2005). 한편, 납 및 카드뮴의 시험 시탄화 시에는 금속이 휘발하는 것을 방지하기 위해 황산을 가해 휘산하기 어려운 황산염화하여 탄화하고 있다. 그러나 시료 중에 바륨(Ba)이 공존하면 생성한 황산납이 황산바륨에 흡착되어 회수율이 대폭으로 저하한다. 또한, 직화상으로 가열 회화하거나 가열판에서 완전 탄화 후 회화로서 회화시킬 때의 온도는 공전에 규정되어있는 450°C를 넘기지 않도록 한다. 500°C 이상에서 회화시키면 납의 휘발에 의해 감소될 수 있다.

2) 염화비닐단량체

염화비닐은 PVC의 원료 단량체이다. 염화비닐은 휘발이 강하여 고온에서 가공되는 연질 PVC나 시트상태의 PVC에는 거의 잔존하지 않는다. 염화비닐단량체가 재질 중 잔류할 가능성이 있는 것은 경질의 두꺼운 소재이며, 재질 중 염화비닐단량체의 잔류량이 1.0 mg/kg일 때, 식품으로의 용출량은 0.1 mg/L 이하라고 보고된 바 있다(衛生藥學委員會, 2005). 따라서 염화비닐단량체의 재질 중 규격은 1.0 mg/kg으로 설정되어 있다. 시험분석 시 염화비닐단량체의 표준용액은 시판되는 염화비닐모노머 표준용액을 사용하는 것이 가능하다. 한편, 염화비닐단량체는 비점이 -13.9°C로 극히 휘발성이 높아서 표준용액의 조제는 메탄올드라이아이스 또는 에탄올드라이아이스 상에서 충분히 냉각된 시약을 사용하여 신중하게 조제할 필요가 있다.

3) 디부틸주석화합물

디부틸주석화합물은 안정제로서 PVC에 사용될 수 있다. 디부틸주석화합물의 규격치인 50 mg/kg은 디부틸주석화합물의 실용성이 인정되지 않는 농도로, 식품용 기구 및 용기·포장에 사용할 수 없도록 하는 취지로 설정되었다(衛生藥學委員會, 2005). 시험 분석 시 사용되는 시약인 테트라에틸붕산나트륨에 의한 에틸화는 반응이 실온에서 이루어지고 별도로 과잉시약을 제거할 필요가 없는 등 조작이 간편하다. 테트라에틸붕산나트륨을 보존할 때는 질소가스

또는 아르곤가스로 치환한 후 냉장 보존한다. 또 테트라에틸붕산나트륨시액은 사용 시에 조제하며 조제 후에는 신속하게 사용하여야 한다.

4) 크레졸인산에스테르

크레졸인산에스테르는 가소제로서 농업용 비닐, 전선의 피복 등의 PVC에 사용되고 있으나 식품용 기구 및 용기·포장에 사용하는 것은 바람직하지 않다. 크레졸인산에스테르의 규격치인 1,000 mg/kg은 크레졸인산에스테르의 실용성이 인정되지 않는 농도로, 식품용 기구 및 용기포장에 사용할 수 없도록 하는 취지로 설정되었다. 크레졸인산에스테르는 3개의 크레졸이 인산과 에스테르 결합한 화합물이다. 원료가 되는 크레졸에는 ortho(o), meta(m) 및 para(p) 형의 3종류의 이성질체가 존재하므로 크레졸인산에스테르에는 각종 조합의 이성질체가 존재할 가능성이 있다. 공업품으로 사용된 크레졸이 주로 meta 및 para의 혼합물이므로 크레졸인산에스테르도 meta 및 para 형이 조합되어 주로 m,m,m-형, m,m,p-형, m,p,p-형, p,p,p-형의 혼합물이다(衛生藥學委員會, 2005).

5. 식품공전의 PVC 용출시험

용출규격은 기구 및 용기포장을 사용 시 재질로부터 식품으로 이행될 우려가 있는 유해물질에 대하여 이행량을 규정하고 있다. PVC의 용출규격에는 중금속(납으로서), 과망간산칼륨소비량, 증발잔류물 및 디에틸헥실프탈레이트가 있다.

1) 중금속(납으로서)

납 및 카드뮴 규격이 재질시험이라면 중금속 시험에서는 용출되는 금속을 규제한다. 이 시험에서 검출 가능한 것은 황화나트륨과 반응해서 암색-갈색을 나타내는 납, 동, 주석 등의 금속이고, 중금속 전부가 측정 가능한 것은 아니다(김상엽 등, 2001). 본 시험의 주된 목적은 검출감도가 좋은 납의 확인이다. 이는 표면도장이나 착색안료로 납의 사용 가능성이 높기 때문이다. 표준품으로서 납을 사용하므로 납으로서라고 표시되며 그 기준은 1.0 mg/L 이하이다.

2) 과망간산칼륨소비량

과망간산칼륨소비량은 용출물 중 과망간산칼륨에 의해서 산화되는 것의 총량이고, 첨가제 등의 유기물질이 많이 용출되면 과망간산칼륨소비량은 커진다. 단, 목분, 펄프 등을 함유하고 있는 경우에도 높아지므로 목분을 함유하는 경우가 많은 페놀수지, 멜라민수지 및 우레아수지를 주 성분으로 하는 합성수지제는 이 시험이 면제되어 있다(김상엽 등, 2001). 현재 합성수지제 중 과망간산칼륨소비량 시험이 적용되는 재질들은 모두 그 기준이 10 mg/L 이하이다. 한편,

시험에 사용되는 0.01 N 과망간산칼륨시액 및 0.01 N 수산나트륨은 시판의 분석용 시액을 사용하는 것이 가능하다. 또한 이 시험의 경우 분석 초차등이 오염되어 있으면 과망간산칼륨소비량에 영향을 줄 수 있으므로 그것을 제거하는 조작이 시험방법에 기재되어 있다. 시험에 사용하는 삼각플라스크를 이 시험의 전용으로 사용하는 등 유기물에 의한 오염을 최소화한다.

3) 증발잔류물

증발잔류물 시험은 합성수지제에서 식품으로의 비휘발성 물질의 이행성 시험이다. 시험에는 식품의 대체로서 식품유 사용매를 사용하여 행한다. 다만, 페놀수지, 멜라민수지, 요소수지, 폴리아세탈 및 기구에 대하여는 4% 초산을 사용한다. 유지 및 지방성식품의 유사용매인 *n*-헵탄을 사용하는 경우 각 플라스틱에 따라서 성질이 다르기 때문에 올리브유에 의한 용출시험의 용출량과의 비를 감안해서 수치별로 다른 기준치를 정하고 있다. *n*-헵탄은 PE, PS, PP 등의 탄화수소계의 합성수지와 상용성이 좋기 때문에 타 합성수지보다 용출량이 크며 특히 고온에서는 현저하다. 증발잔류물 시험에서 유지 및 지방성식품의 유사용매로서 *n*-헵탄을 사용하도록 되어 있다. 그러나, 폴리염화비닐이 *n*-헵탄에 약간 용해하므로 올리브유 등의 유지류보다도 5배 이상 용출물이 많아진다는 보고가 있어서 규제치는 30 mg/L의 5배인 150 mg/L로 설정되었다. 이것은 올리브유로의 용출량으로는 30 mg/L 이하라는 의미이다(衛生藥學委員會, 2005).

4) 디에틸헥실프탈레이트

디에틸헥실프탈레이트는 PVC의 대표적인 가소제로 사용된다. 최근 우리나라의 국립독성연구원에서는 디에틸헥실프탈레이트의 잠정 일일섭취허용량(TDI)을 0.05 mg/kg b.w./day (산출근거 : LOAEL 5 mg/kg b.w./day, UF = 100)로 제안한 바 있고, 이는 유럽연합에서 설정한 TDI와 동일한 수준이다. 디에틸헥실프탈레이트의 규제치는 이러한 평가결과와 제외국 규제현황 및 기타 사회적 환경 등을 종합적으로 고려하여 설정되었다. 이에 따른 디에틸헥실프탈레이트의 용출규격은 1.5 mg/L 이하이다. 용출시험에 사용하는 초차는 미리 침출용액인 *n*-헵탄으로 세정하거나 또는 180~200°C에서 수 시간 가열한 것을 사용한다. 또한 침출용액인 *n*-헵탄 및 시약이 디에틸헥실프탈레이트에 오염된 경우가 있으므로 사용 전에 오염여부를 확인한 후 사용한다. 또한, 가스크로마토그래피/질량분석기의 주입구 셉텀(septom)에는 디에틸헥실프탈레이트가 첨가되어 있는 것이 있으므로 미리 아세톤을 주입하여 가스크로마토그래피/질량분석기가 오염되지 않은 것을 확인한 후 사용한다. 그러나 충분히 주의를 기울여도 디에틸헥실프탈레이트가 공시험에서 제로가 되지 않을 시에 정량치는 공시험을 차감하여 보정한다.

한편 공시험치가 높은 경우에는 무언가 특정의 오염 원인이 있는 경우가 많다. 원인을 제거하고 나서 시험을 행하는 것이 바람직하다(衛生藥學委員會, 2005).

결론

PVC는 식품의 용기, 랩 필름, 음료수 마개의 실링제 등 다양하게 사용되어지고 있으며 이러한 식품용 PVC는 식품공전의 PVC 규격에 의해 제품의 안전성이 관리되어지고 있다. 본 연구는 식품용 PVC 재질의 이해를 돕기 위하여 PVC의 중합방법, 물리화학적 특성, 기본 중합체(CAS 번호, 이명, 분자구조)등을 조사하였으며, PVC 기준 규격의 설정근거와 시험의 목적 및 분석법의 설명 등을 조사하여 규격의 이해를 돕고자 하였다. 이러한 재질 특성에 관한 정보와 시험법의 해설은 PVC 생산자 및 사용자와 시험자에게 유용한 자료로 사용될 것이라 사료된다.

감사의 말씀

본 논문은 식품안전성 평가 연구(관리번호 : 07052 식품안 016, 식품용 용기포장 원료물질 관리체계구축연구-용기포장 원료물질의 안전성 평가 및 재질별 분석법 해설서 개발)의 일환으로 수행된 연구결과물의 일부이며 연구비를 지원해준 식품의약품안전청에 감사하는 바이다.

참고문헌

- 김상엽, 홍무기, 김우성. 2001. 일본과 한국의 식품 기구 및 용기 포장의 기준규격과 해설, 선경출판사, 부산, 대한민국.
- 김은경. 2005. 식품용 PVC 포장재 중 아디페이트류의 분석법 및 식품으로의 이행에 관한 연구. 건국대학교 석사학위논문, 건국대학교, 서울, 대한민국.
- 김청. 2005. 식품포장의 기초와 응용. 포장산업, 서울, 대한민국.
- 박무현, 이동선, 이광호. 2003. 식품포장학. 형설출판사, 서울, 대한민국.
- 식품의약품안전청. 2007. 식품공전. 식품의약품안전청, 서울, 대한민국.
- 윤진산, 진인주. 2004. 생활속의 고분자, 학연사, 서울, 대한민국.
- 이찬원. 2006. 식품포장재안전관리. 포장계 6: 68-73.
- 정기현. 1996. 플라스틱 이론과 실제. 보진재, 서울, 대한민국.
- 화학용어사전편찬회. 2006. 화학용어사전. 일진사, 서울, 대한민국. <http://www.foodcontactmaterials.com/>
- Mark, E. 1999. Polymer data handbook. Oxford university press, USA.
- Merck index. 2001. Merck Index, 13th ed. Merck, USA.
- Odian, G. 1996. 고분자화학, 김역백 역. 회중당, 과주, 대한민국.
- 衛生藥學委員會, 2005. 衛生試驗法註解, 中央法規, 일본.
- 河村肇子, 2006. 器具容器包装の規格基準とその試験法, 金原出版株式會社, 일본.