

間接食品添加物として 安全性の高いポリアクリルアミド系 乾燥紙力増強剤の開発



Development of FDA-approved polyacrylamide-based dry strength agent as indirect food additives

稲岡和茂 / 研究開発カンパニー 研究開発センター 製紙用薬品開発室
Kazushige Inaoka Paper Chemicals Development, R&D Center, R&D Company

1 はじめに

紙は天然資源である木材から加工されたパルプを原料としているだけでなく、紙そのものもリサイクル可能な素材である。また枯渇するおそれがある石油や石炭のような化石資源とは異なり、木材は植林により20~30年のサイクルで再生可能な資源でもある。私たちの生活の中では、印刷用紙、包装用紙や段ボール等、多くの紙製品が使用されている。

この優れた素材に、目的に応じた強度や耐水性といった機能を付与している薬品が製紙用薬品である。中でも石油化学製品であるポリアクリルアミド (PAM) 系乾燥紙力増強剤は、リサイクルによって短くかつもろくなったパルプ繊維の結合力を補い、再生された紙の強度を維持することができる。日本の古紙利用率は、2015年に過去最高の64.3%となったが¹⁾、この古紙利用率を支えているひとつの要因が乾燥紙力増強剤である。紙のリサイクルだけでなく、紙の軽量化や製紙会社における紙の生産効率改善といった製紙産業における環境への取り組みにも、その効果を発揮している。

また紙製品は、お菓子の箱、牛乳パックやアイスクリームカップをはじめ、最近ではコンビニコーヒーなどの飲料容器といった食品包装材料としても広く使用されている。もちろん、これら食品包装材料として使用される紙製品には、製紙用薬品としても、人の健康に有害となる物質は使用できない。欧米をはじめとする各国では、食品と接触する紙や板紙に使用される物質は規制の下に管理されており、安全に使用できる間接食品添加物としての認証が必要となっている。

このような中で、ハリマ化成グループを構成するハリマ化成株式会社およびプラズミン・テクノロジー社は、間接食品添加物として米国食品医薬品局 (FDA, Food and Drug Administration) の認証を取得した、PAM系乾燥紙力増強剤を開発し、販売を開始した。FDAの規制要件を満たした製紙用薬品として、高分子量かつ両イオン性を有するPAM系乾燥紙力増強剤は世界初であり、同製紙用薬品の販売は国内でも初めてとなる。本稿では、FDAにより間接

食品添加物として認められたPAM系乾燥紙力増強剤「ハーマイドKSシリーズ」について紹介する。

2 食品容器包装用の紙・板紙に関する規制

製紙用途で使用される薬剤や化学物質について、日本では、日本製紙連合会が「食品に接触することを意図した紙・板紙の自主基準」を制定し、パルプおよび抄紙工程で使用する化学物質の管理体制の整備を進めている。この中で、法規制等による指定物質はネガティブリストに登録され、食品に接触することを意図した原紙への使用が制限されている。また現在では、製紙用薬品を含む化学物質について、自主的なポジティブリスト (暫定ポジティブリスト) の取りまとめが進んでいる。この暫定ポジティブリストでは、食品に接触することを意図した原紙に使用された実績のある物質について、既存化学物質として登録している。

一方で、食品容器包装用の紙・板紙に関する規制は世界各国がそれぞれの基準を設けており、認可される化学物質の種類や基準値は国によって異なっている。米国においては、容器包装材料等、食品に間接的に接触する物質について、連邦食品医薬品化粧品法 (FFDCA, Federal Food, Drug, and Cosmetic Act) に基づき、間接食品添加物として取り扱われている。これら間接食品添加物として使用可能な物質は、用途・制限などとともに連邦法規集 (CFR, Code of Federal Regulations) のTitle21に記載されており、準拠していない物質に関しては、食品接触物質届出制度 (FCN, Food Contact Notification) という申請を通して、FDAの認証を得る必要がある。つまり米国では、製紙用薬品においても、FDAがすでに安全性を証明している化学物質を使用するか、使用したい化学物質の安全性を自ら証明してFDAの認証を得る必要がある。また同様な規制としては、ドイツ連邦リスク研究所 (BfR) が管轄する食品接触材料に対する推奨基準や、中国国家衛生・計画生育委員会が管轄する食品容器、包装材料用添加剤使用衛生基準 (GB9685) 等がある。

これら各国における食品容器包装用の紙・板紙に関する規制等を表1に示した。

表1 各国における紙・板紙製食品容器包装に関する規制等

国名	食品包装用紙・板紙に関する規制	管轄機関
米国	CFR Title21 176：間接食品添加物に関する紙・板紙の構成成分	米国食品医薬品局 (FDA)
ドイツ	食品接触材料に対する推奨基準	ドイツ連邦リスク研究所 (BfR)
中国	GB9685：食品容器、包装材料用添加剤使用衛生基準	中国国家衛生・計画生育委員会
日本	暫定ポジティブリスト (PL)：食品に接触することを意図した原紙に使用された実績のある物質	日本製紙連合会

3

乾燥紙力増強剤と間接食品添加物

乾燥紙力増強剤は、紙の原料であるパルプを抄紙する工程において、パルプ繊維間の結合点を増やして紙の強度を向上させる薬剤であり、印刷用紙などの紙や段ボールの素材となる板紙において非常に重要となっている。また乾燥紙力増強剤としては、でんぷんなどの多糖類である天然高分子化合物やPAM系の合成高分子が、紙の原料であるパルプを抄紙する工程において使用されている²⁾。

でんぷんは天然高分子化合物であるが、植物より取り出したままのでんぷん（生でんぷん）は乾燥紙力増強剤として使用することが困難である。一般的には、分子量を調整したり、アニオン性を示すパルプ繊維への定着性を得るために、カチオン化剤にて変性した加工でんぷんが使用される。これら加工でんぷんについては、FDAが間接食品添加物として使用できる物質を制限している。このため、すべての加工でんぷんが、間接食品添加物としての認証を得ている訳ではない。加工でんぷんであっても、FDAの認証を得た間接食品添加物として使用するには、CFR Title21に収載されている物質を使用するか、FCNにて認証を得る必要がある。

一方、PAM系の乾燥紙力増強剤としてFDAの認証を得ている物質は存在するが、日本国内で一般的に使用されている両イオン性のPAM系乾燥紙力増強剤はFDAの認証が得られていない。PAMには毒性が認められていないが、原料となるアクリルアミドは人に対して有害であることが確認されており、国際がん研究機関 (IARC, International Agency for Research on Cancer) による発がん性分類において、アクリルアミドは2A (人に対しておそらく発がん性がある) に分類されている (表2)³⁾。

アクリルアミドは、イモなどの炭水化物を高温で調理すると発生する化学物質としても知られており、日本においても、国の食品安全委員会の作業部会が「できるだけ摂取量を減らす必要がある」との報告書案をまとめた。その内容は新聞等にも掲載され、現在は評価書として公開されている⁴⁾。また農林水産省が実施した食品中のアクリルアミドの調査結果 (一部) を表3に示した。現在、食品中のア

表2 国際がん研究機関 (IARC) による発がん性分類

分類	評価内容	物質例
1	人に対して発がん性がある	コールタール、アスベスト、燐タタコ、カドミウム等
2A	人に対しておそらく発がん性がある	アクリルアミド、ベンゾピレン (魚の焦げ)、クレオソト (木材の防腐剤)、ディーゼルエンジンの排気ガス等
2B	人に対して発がん性を示す可能性がある	クロロホルム、わらび、コーヒー等
3	人に対する発がん性については分類できない	カフェイン、お茶、コレステロール等
4	人に対しておそらく発がん性がない	カプロラクタム (ナイロンの原料) 等

表3 食品中のアクリルアミド濃度

食品	最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	平均値 (mg/kg)
フライドポテト	0.04	1.1	0.27
ポテトスナック	0.03未満	2.1	0.57
ビスケット類	0.02未満	0.56	0.17
乳幼児用菓子類 (ビスケット類、ウェハース、米菓)	0.02未満	0.36	0.10

(平成24～25年度の調査結果、農林水産省のHPより)

クリルアミド量に規制を設けている国はないが、ドイツ連邦消費者健康保護・獣医学研究所では、2002年に食品1kg当たりアクリルアミド1mg (1000 μg) を行動基準値として採用することを勧告している。

過去、当社では、米国の製紙会社にて、日本国内で使用されている両イオン性のPAM系乾燥紙力増強剤 (PAM-A) の評価を実施した。使用したPAM-A中の未反応アクリルアミド量は製品固形分に対して50ppm未満、PAM-Aの使用量もパルプに対して0.2% (固形) という条件であったが、テスト後の溶出試験では、PAM-Aを添加した実機紙から想定を上回るアクリルアミドの存在が確認された。このときの溶出試験時のクロマトグラムを図1に示した。PAM-A

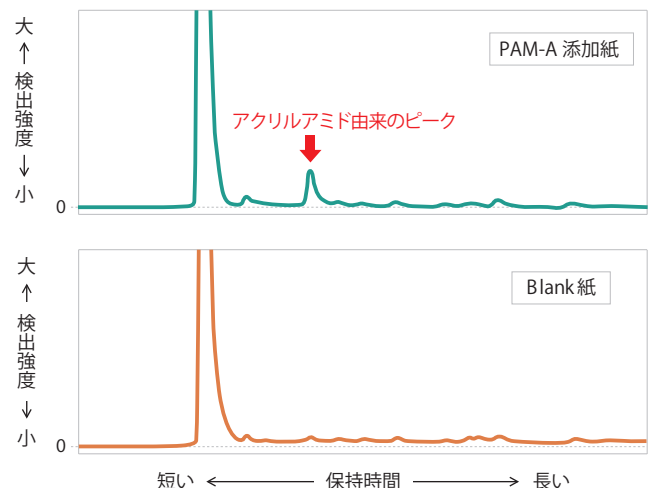


図1 溶出試験で得られたクロマトグラム

を添加していないBlank紙に対して、PAM-A添加紙ではアクリルアミド由来のピークがみられる。このため、両イオン性のPAM系乾燥紙力増強剤について、間接食品添加物としてFDAの認証を得るには、紙から食品に移行する化学物質、特にアクリルアミドが人体に有害な影響を及ぼさない量となるように低減し、その結果を証明する必要がある。これには、FDAの規制要件を満たすようPAM系乾燥紙力増強剤製品中の未反応アクリルアミド量を低減させるだけでなく、使用した紙からの溶出試験にて、食品に移行する化学物質が人体に有害な影響を及ぼさない量となるような製品の設計変更が必要であった。

現在、日本では、このような製品を使用した紙サンプルから食品への化学物質の移行量を評価するような溶出試験は要求されていない。しかし米国や欧州では、溶出試験の条件や人への曝露量計算法は異なるものの、管轄するFDAやBfRの審査において、このような溶出試験が以前から必要となっている。

4 間接食品添加物として認められた PAM系乾燥紙力増強剤「ハーמידKSシリーズ」

新たに開発したPAM系乾燥紙力増強剤「ハーמידKSシリーズ」は、FDAの規制要件を満たした間接食品添加物としての安全性と、乾燥紙力増強剤としての優れた品質および機能を両立できるものである。現在は、酸性領域での抄紙工程において優れた効果を示す「ハーמידKS38」と、弱酸性から中性領域での抄紙工程において優れた効果を示す「ハーמידKS2」を製品化している。「ハーמידKSシリーズ」の特徴を表4に示した。

表4「ハーמידKSシリーズ」の特徴

製品名	ハーמידKS38	ハーמידKS2
適用pH	酸性	弱酸性～中性
イオン性	両イオン性	
固形分	20～22%	
pH (25℃)	3.0～5.0	
粘度 (mPa・sec, 25℃)	3,000～10,000	
法規制対応	FCN (米国)、暫定ポジティブリスト (日本)	

4-1 間接食品添加物としての安全性

「ハーמידKSシリーズ」は、FDAが定めた条件の下で化学物質としての安全性を当社にて証明することにより、製紙用の乾燥紙力増強剤としてFCNに新規登録された。これには、「ハーמידKSシリーズ」を使用した紙サンプルを作成し、溶出試験によって紙サンプルから食品へ溶出(移行)する化学物質量を分析し、人1日あたりの曝露量を試算することによって、その溶出量が人に対して安全であることを立証している。なお、これらの溶出試験では、

接触する食品種に応じた擬似溶媒(アルコール系溶媒等)を用いた。また溶出試験において、低分子量成分、特にアクリルアミドに対しては、紙サンプルに対してppbレベルでの定量精度が要求される。このため溶出試験におけるアクリルアミドの分析にあたっては、専用の分析機器を導入し、最適な分析条件を設定することで対応することができた。

溶出試験においては、溶出試験中に生成する化学物質に対しても、その安全性を証明することが必要となる。このため「ハーמידKSシリーズ」では、これら溶出試験の過程において分解物や反応物を生成しない、化学物質として極めて高い安定性を有する設計とした。結果として、「ハーמידKSシリーズ」を使用した紙サンプルからは、FDAの規制値以下となる極微量のアクリルアミドしか溶出しないことが確認できた。この溶出量は、当社従来品を用いた場合の百分の一未満となる値である。また同様に、低分子量成分となるオリゴマーの溶出量についても問題のない量であることも検証できている。

FCNでは、紙および板紙製造時の内添乾燥紙力増強剤として、紙製品(固形)に対して「ハーמידKSシリーズ」を1.5%(固形)まで使用することが認められた。また使用された紙や板紙は、FDAが定めた、表5に示した食品種(すべての食品種)⁵⁾と表6に示した使用条件⁶⁾において使

表5「ハーמידKSシリーズ」を添加した紙や板紙が使用できる食品種

- I. 非酸性水性食品：塩または糖、またはその両方を含有できる (pH5.0以上)
- II. 酸性水性食品：塩または糖、またはその両方を含有でき、また低濃度または高濃度の脂肪を含有する水中油滴型エマルジョンを含む
- III. 遊離の油脂を含有する水性、酸性または非酸性食品：塩を含有でき、また低濃度または高濃度の脂肪を含有する油中水滴型エマルジョンを含む
- IV. 乳製品およびその変性品
 - A. 油中水滴型エマルジョン、高濃度または低濃度の脂肪を含有するもの
 - B. 水中油滴型エマルジョン、高濃度または低濃度の脂肪を含有するもの
- V. 水分のない油脂
- VI. 飲料品
 - A. アルコールを8%まで含むもの
 - B. アルコールを含まないもの
 - C. アルコールを8%以上含むもの
- VII. 本表のタイプVIIIまたはIXに含まれないパン食品
 - A. 表面に遊離油脂のある湿潤/パン食品
 - B. 表面に遊離油脂のない湿潤/パン食品
- VIII. 表面に遊離油脂のない乾燥固形食品 (最終試験は不要)
- IX. 表面に遊離油脂のある乾燥固形食品

表6「ハーמידKSシリーズ」を添加した紙や板紙の使用条件

- A. 高温熱殺菌 (例えば212°F以上、121°C (250°F))
- B. 沸騰水殺菌
- C. 150°F以上での熱充填または殺菌 (66°C以上)
- D. 150°F以下での熱充填または殺菌 (66°C以下)
- E. 室温充填および貯蔵
- F. 冷蔵貯蔵 (容器中での熱処理なし)
- G. 冷凍貯蔵 (容器中での熱処理なし)
- H. 冷凍または冷蔵貯蔵使用時に容器中で再加熱を目的とする調理用食品
 1. 水性または水中油滴型エマルジョン
 2. 水性遊離脂肪

用することが可能である（乳児用のミルク、母乳との接触は認証範囲外）。「ハーマイドKSシリーズ」の展開が期待できる食品包装関連紙製品を図2に示した。



図2 「ハーマイドKSシリーズ」の食品包装関連紙製品の展開イメージ

4-2 乾燥紙力増強剤としての機能性

製紙用の乾燥紙力増強剤には、出来上がった紙の強度や製紙会社における紙の生産性への影響が重要となる。特に多量の水を使用する紙の製造では、生産性への影響として、シート形成時の水切れ（濾水性）が重要視される。これら紙の強度とシート形成時の濾水性を評価するため、パルプ（LBKP/NBKP=50/50）と乾燥紙力増強剤を使用し、手抄き紙を作成した。手抄き紙の抄紙pHは6.5、抄紙温度は50℃、坪量は100g/m²である。乾燥紙力増強剤は、ハーマイドKS2と、ハーマイドKS2と同等な分子量やイオン量を有する当社従来品を使用した。

なお日本国内の製紙会社では、ロジン系サイズ剤のサイズ発現、系内の夾雑物への対策として、一般的に硫酸バンド（Alum）が使用されているが、本評価では乾燥紙力増強剤そのものの基本物性を確認するため、Alumは使用していない。また本評価において、手抄き紙の強度はインターナルボンド、濾水性はCSF（Canadian Standard Freeness）を指標とした。評価結果を図3と図4に示した。

乾燥紙力増強剤の添加量は、パルプ（固形）に対する薬剤（固形）の添加量で示している。乾燥紙力増強剤の添加量を増やすことにより、手抄き紙の強度（インターナルボンド）は上昇しているが、「ハーマイドKS2」は従来品よりも高い値を示すことが確認できた。また従来品は添加量を増やしても濾水性（CSF）の上昇がほとんどみられなかったが、「ハーマイドKS2」では添加量の増加による濾水性の上昇が確認された。Alumを使用した場合には、上記の評価でみられたような「ハーマイドKS2」と従来品の効果差は小さくなり、いずれも添加量に応じた強度や濾水性の上昇を示した。しかし海外の製紙会社ではAlumの使用量が少ない傾向にあり、これらの条件下では、従来品に対して優位性が発揮できると考える。いずれにしても、PAM系乾燥紙力増強剤として、「ハーマイドKSシリーズ」は高いポテンシャルを有すると考えている。

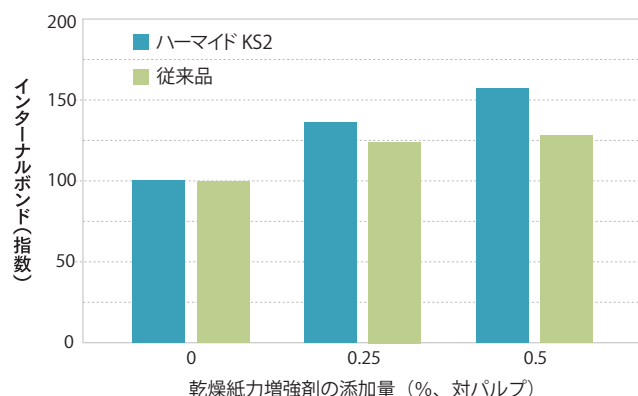


図3 乾燥紙力増強剤の添加量と手抄き紙の強度（インターカルボンド、指数）

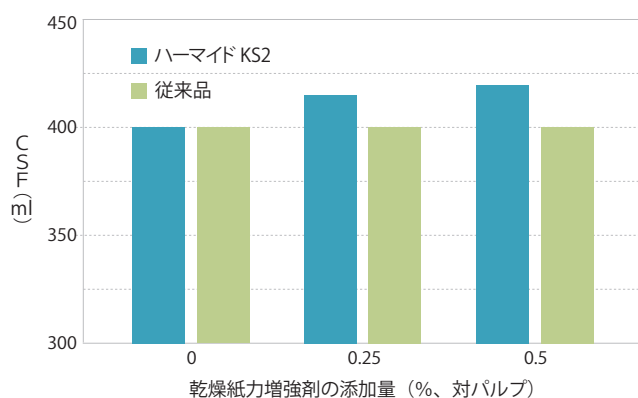


図4 乾燥紙力増強剤の添加量と濾水性（CSF）

5

おわりに

「ハーマイドKSシリーズ」は、FDAの規制要件を満たした間接食品添加物としての安全性と、乾燥紙力増強剤としての優れた品質や機能を両立できるものである。またFCNへの登録によって、日本国内における食品に接触することを意図した原紙への使用実績はないものの、日本製紙連合会で取りまとめている暫定ポジティブリストへの登録も完了した。現在、FDAに類する世界各国の法規制（BfR, GB9685等）への対応も進めており、これらを通じて本製品の安全性を証明するとともに、世界各国への展開を進めていく予定である。

当社では、製紙産業における省資源・省エネルギー化に貢献できる製品の機能とともに、人の健康や環境にも配慮した製品の開発を目指している。今後も、安心して使用できる製品の開発を通じ、人や自然に優しいモノづくりを目指していく所存である。

<参考文献>

- 1) 経済産業省 紙・パルプ統計
- 2) 矢野経済研究所 紙/パルプ産業白書 2016年版
- 3) 「加工食品中アクリルアミドに関するQ&A」 <<http://www.mhlw.go.jp/topics/2002/11/tp1101-1.html>> (2016/8/23アクセス)
- 4) 「加熱時に生じるアクリルアミドに関する情報」 <<http://www.fsc.go.jp/osirase/acrylamide1.html>> (2016/8/23アクセス)
- 5) U.S. Food and Drug Administration, Guidance for Industry: Preparation of Premarket Submissions for Food Contact Substances: Chemistry Recommendations, Appendix IV
- 6) U.S. Food and Drug Administration, Guidance for Industry: Preparation of Premarket Submissions for Food Contact Substances: Chemistry Recommendations, Appendix V