

間接食品添加物としての 認証を得たロジン系サイズ剤

FDA-Approved Rosin Sizes as Indirect Food Additives

横田健一郎 / 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
Kenichiro Yokota Paper Chemicals Development, R&D Center, R&D Company



1 はじめに

製紙産業で使用されるロジン系サイズ剤は、松の幹から採れる“生松やに”を蒸留することで得られるガムロジンや、松材からパルプを製造する際に副生する粗トール油を精留することで得られるトールロジンを原料とする工業製品である。

松は枯渇するおそれがある化石資源とは異なり、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。原料となるこのロジンは、中国、北南米、欧州を中心に生産されており、ロジンから加工されるロジン系サイズ剤も世界各国にて使用されている製紙用薬品である¹⁾。

当社が製紙用薬品を展開している北米では、紙や板紙に使用される薬品に対して、米国食品医薬品局（FDA、Food and Drug Administration）の認証品を要求されることが一般的になっている。日本国内で主流として使用されているロジン系エマルジョンサイズ剤（以下、EMサイズ剤）は、一般的にサイズ効果、機械安定性および発泡性の面で優れている合成系のアニオン性高分子乳化剤を使用している。

しかし、これら合成系のアニオン性高分子乳化剤は、これまでFDAの認可物として取り扱えるものがなかった。このため当社では、機能面で優れる高分子乳化剤についてもFDAの認可物が必要と判断し、FDA認証品となるアニオン性高分子乳化剤を新たに開発、これを使用した新規ロジン系EMサイズ剤を上市した。

本報告では、この新規ロジン系EMサイズ剤を紹介するとともに、サイズ剤の発現機構を再検討することで得られた効率的なサイズ剤の適用方法についても、実機での適用結果とあわせて紹介する。

2 紙製食品包装材料に関する規制

紙や板紙をつくる際に使用される化学物質の規制に関しては、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使用基準値は国によって異なる。

たとえば米国では、連邦食品・医薬品・化粧品法（FDCA、Federal Food, Drug, and Cosmetic Act）に基づき、容器包装材料等の食品に間接的に接触可能な間接食品添加物として規定している。また間接食品添加物として使用可能な物質は、用途・制限等とともに連邦規則集（CFR、Code of Federal Regulations）のTitle21に収載されており、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。また同様な規制として、ドイツ連邦リスク評価研究所（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紙製食品包装材料に関する規制等を表1に示した。

一方、国内では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紙・板紙への使用が制限されている。ただし、使用可能な物質については、日本製紙連合会が自主的なポジティブリスト（暫定ポジティブリスト）として区分けをしている段階であり、法規制という意味では先進国の中でも遅れをとっていると言える。

厚生労働省としては、ポジティブリストの法制化は必要不可欠であり、輸出入の共通のルールとしても活用できるよう国際整合性を図る必要があると明言しており、今後、

表1 各国における紙製食品包装材料に関する規制等

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	ドイツ連邦リスク評価研究所 (BfR)
欧州	食品接触材料に対する推奨基準	欧州評議会 (CoE)
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

国内においても国が許可した化学物質のみ使えるポジティブリスト制度を構築するとしている。

3 間接食品添加物として認証を得た ロジン系サイズ剤

ロジンやロジン誘導体といった樹脂は、FDAが間接食品添加物として使用できる種類や使用量を制限している。すべてのロジン系樹脂が間接食品添加物としての認証を得ている訳ではないが、当社が販売している液体サイズ剤（ハーサイズL-50）は、その内容がCFR Title21 Part176.170に収載されており、FDA認証品として使用することができる。さらに、ドイツのBfRや中国のGB9685にも対応している。

一方、主流であるEMサイズ剤は、主成分のロジン系樹脂がCFR Title21 Part176.170に収載されているものの、当社の「ハーサイズNESシリーズ」に使用している高分子乳化剤は、間接食品添加物として認証が得られていない。このため、FDAに認証された間接食品添加物として使用できる高分子乳化剤を開発し、この高分子乳化剤によるロジン系エマルジョンサイズ剤を製品化した。

これには、高分子乳化剤中の未反応モノマー量を低減するとともに、副生産物である低分子量成分の紙から食品への移行量が、人体に有害な影響を及ぼさない量であることを証明する必要があった。

現在、国内では、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。しかし米国やドイツでは、溶出試験の条件やヒト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必要と

表2 間接食品添加物として認証を得たロジン系サイズ剤

製品名	液体サイズ剤	エマルジョンサイズ剤	
	ハーサイズ L-50	NeuRoz [®] CF50	NeuRoz [®] ES50
適用 pH	酸性	酸性～弱酸性	弱酸性～中性
イオン性	アニオン性	アニオン性	
固形分	50～51%	50～51%	
pH (25℃)	11.0～13.0	5.5～6.5	
法規制 対応	CFR Title21 * (米国) BfR (ドイツ) GB9685 (中国) 暫定 PL (日本)	FCN (米国) BfR (ドイツ) 暫定 PL (日本)	

※CFR Title21 Part176.170iに収載

なっている。

現在、間接食品添加物として認証を得ている当社のロジン系サイズ剤を表2に示した。

間接食品添加物としての認証を得るため、新規開発したアニオン性高分子乳化剤を用いたロジン系EMサイズ剤が「NeuRoz[®] シリーズ」である。

これは製紙用のロジン系EMサイズ剤の高分子乳化剤としてFCNに新規登録された化学物質を用いた製品であり、紙製品（固形）に対して添加量1.0%（固形）までの使用がFCNにおいて認められた。現在は、酸性領域での抄紙工程において効果が優れる「NeuRoz[®] CF50」と、弱酸性から中性領域での抄紙工程において効果が優れる「NeuRoz[®] ES50」を製品化している。

これらロジン系EMサイズ剤のサイズ発現機構解明に関してさまざまな研究がされている²⁾。「NeuRoz[®] シリーズ」は、アルミニウム化合物である硫酸アルミニウム (Alum) を組み合わせたサイズ発現機構を活用することにより、従来のロジン系EMサイズ剤に対して効率的なサイズ付与が可能となっている。ここでは、ロジン系EMサイズ剤のサイズ発現機構とともに「NeuRoz[®] シリーズ」を用いたサイズ剤の適用例を紹介する。

3-1 ロジン系サイズ剤におけるサイズ効果発現機構

ロジン系EMサイズ剤におけるサイズ効果の発現については、パルプ繊維上に歩留まったサイズ剤樹脂自身の疎水性や、アルミニウム化合物とロジン類のアルミニウム塩（アルミニウムロジネート）の形成が重要と考えられる³⁾⁴⁾⁵⁾。このアルミニウムロジネートは、乾燥工程におけるロジン樹脂の溶融とマイグレーションによって形成され、図1に示すようなパルプ繊維への配向が起こっていると考えられる。

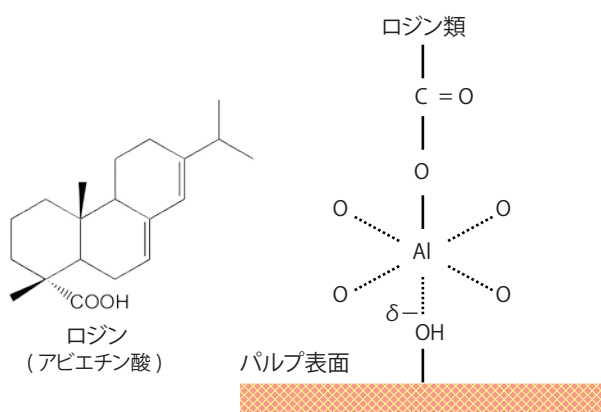


図1 ロジン-アルミニウム化合物の繊維への結合イメージ図

このアルミニウムロジネートの形成によるサイズ効果への影響を確認するため、ロジン類（ロジン単体、強化ロジン、ロジンエステル）とアルミニウムロジネートについて、水との接触角を測定し、樹脂の持つ撥水性を評価した。各ロジン類の接触角は、ロジンエステルが最も高く、次いで、ロジン単体、強化ロジンという順になった。ロジン単体に対してカルボン酸を付加した強化ロジンの接触角の低下は、樹脂の極性の上昇による水との親和性の向上が要因と考えている（表3）。

さらに、アルミニウム化合物とロジン類がアルミニウムロジネートを形成することにより、接触角が上昇していることが分かる（表3、図2）。特に強化ロジンについては、

表3 ロジン類樹脂における水との接触角

樹脂種	水との接触角(度)
デンプン(比較用)	26~30
強化ロジン(カルボン酸の付加)	52
ロジン(単体)	70
ロジングリセリンエステル	81
アルミニウムロジネート(ロジン-アルミニウム塩)	85
パラフィンワックス(比較用)	105
強化ロジンのアルミニウムロジネート	112

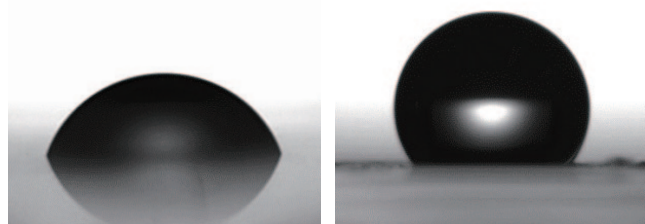


図2 ロジン系樹脂上の水滴

アルミニウムロジネートの形成による接触角の上昇度が大きく、ロジンエステルあるいは極性基を持たないパラフィンワックスよりも撥水性が高いことが分かる。強化ロジンのアルミニウムロジネートが高い接触角を示す理由としては、カルボン酸の付加によってアルミニウムロジネートが形成される部位の増加が要因と考えている。

これらのことより、パルプ上に定着したサイズ剤成分については、いかに効率的にアルミニウムロジネートを形成させるか、という点が、効率的なサイズ付与に関して重要な因子と言える。

3-2 効果的なサイズ剤の添加方法

米国、中国などの海外においては、負電荷を帯びたパルプ繊維への自己定着を目的としたカチオン性ロジン系EMサイズ剤が使用されており、さらに効果的にアルミニウムロジネートを形成させるために、あらかじめ製品中にアルミニウム化合物(Alum)を添加するか、あるいは添加時に混合して適用されている。

一方、Alumを介した定着が必要となるアニオン性ロジン系EMサイズ剤は、エマルジョン粒子表面電位が負電荷を帯びているため、正電荷のAlumと接触させると凝集を引き起こし、エマルジョン粒子の合一、凝集が生じる。今回新規に開発したFDA準拠高分子乳化剤は、Alumとの過剰な静電的相互作用を抑制するように設計しており、図3に見られるように、従来品(左側)に対しNeuRoz[®]CF50(右側)のほうがAlumとの混合後の粒子の凝集が抑制されており、比較的均一な分散状態を維持していることが分かる。

次にNeuRoz[®]CF50とNeuRoz[®]ES50とAlumとを固形比

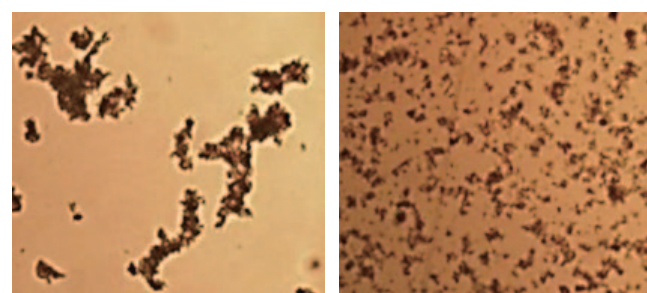


図3 ロジン系エマルジョンサイズ剤とAlumとの混合状態

として、1:1と1:2で混合した直後のエマルジョン粒子の表面電位(ゼータ電位、電気泳動法)を測定した。CF50、あるいはES50とAlumとの混合前のエマルジョン粒子の表面電位はマイナスを示しているが、Alumとの混合後は、いずれのサイズ剤でもエマルジョン粒子の表面電位はプラスを示した。また、エマルジョン粒子の表面電位は、混合するAlumの比率が高くなるほど、プラス電位が高くなった(図4)。

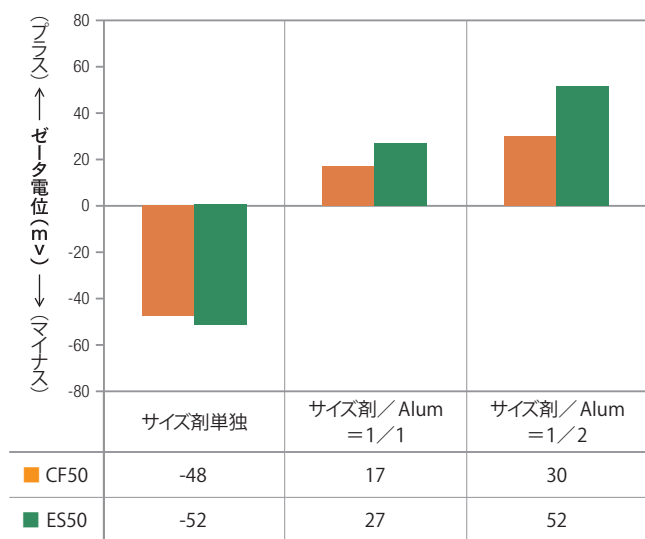


図4 エマルジョン粒子の表面電位

つまり、NeuRoz® CF50、ES50では、Alumとの混合によってエマルジョン粒子の表面電位が陽転し、アルミニウムロジネートの形成とパルプ繊維への自己定着能力を同時に達成できると考えられる。このときのモデル図を図5に示した。

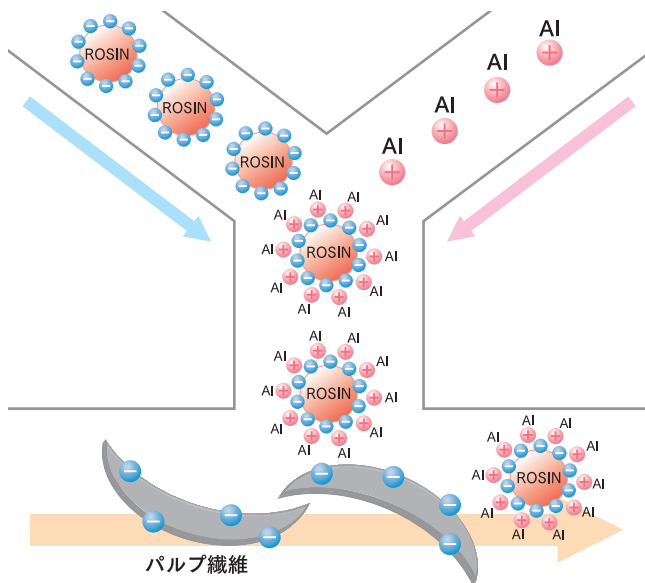


図5 Alumと「NeuRoz® シリーズ」との混合添加のイメージ図

4 実機における適用結果

今回開発した新規ロジン系EMサイズ剤を、国内製紙会社の実機において適用した結果を図6に示した。ライナー原紙（坪量160g/m²）を対象とした実機テストにおいて、NeuRoz® ES50のAlumとの混合添加法による効果を確認した。なお、現行はAlumとロジン系EMサイズ剤をセパレートで添加する薬品処方であった。

図6においては、サイズ効果を示すCobb吸水度値と紙

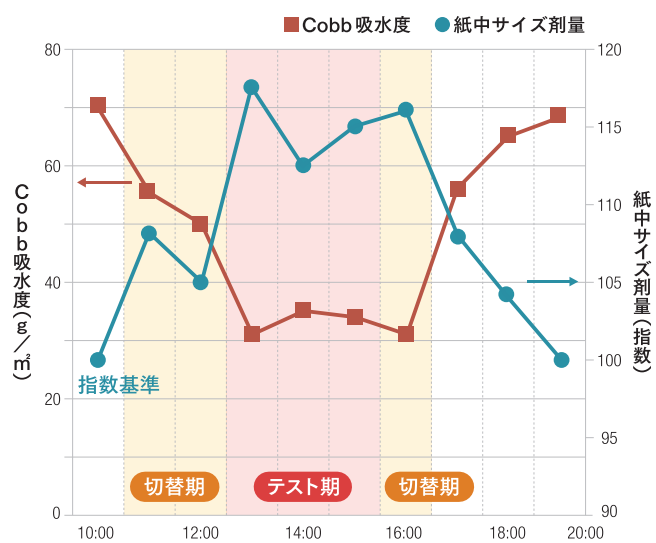


図6 新規開発品「NeuRoz® ES50」の実機テスト結果

中のサイズ剤量の定量結果を示しており、紙中のサイズ剤量はblank（10：00）の値を100とした場合の指数を示している。現行処方から切り替えたテスト期間において、紙中のサイズ剤量の増加とCobb吸水度値の低下が確認された。

この結果から、NeuRoz® ES50とAlumとの混合添加により、パルプ繊維へのサイズ剤の歩留りの向上に加え、アルミニウムロジネートが形成しやすくなったことが、サイズ効果の大幅な向上につながったと考えられる。

5 おわりに

ロジン系EMサイズ剤は最も知られているサイズ剤である。また近年は、世界各国にて、化学物質の安全性への関心が高くなっているが、ロジンは、食品に接触する紙・板紙製の包装容器に使用できる優れた素材でもある。ハリマ化成グループとしても、製紙用薬品を展開している米国や中国などの海外製紙会社にて、各国の法規制にも対応できる製品をご使用いただいている。

本報告では、日本の抄紙条件にも適用できる間接食品添加物「NeuRoz® シリーズ」と、その効果的な使用方法を紹介した。ハリマ化成グループは「自然の恵みをくらしに活かす」の理念のもと、今後も天然由来であるロジンを有効利用し、さまざまな抄紙系の変化や製紙会社の要求に対応できるような製品の開発に努めていく所存である。

<参考文献>

- 1) 糸瀬龍次、酒井一成、内田貞之、紙/技協誌、第66巻（第11号）、39-44、2012年
- 2) 磯貝明、サイズ性発現機構、紙/技協誌、第52巻（第12号）、24-32、1998年
- 3) 磯貝明、紙のサイズ発現に関する考察（II）、紙/技協誌、第48巻（第3号）、20-32、1994年
- 4) William E. Scott, PhD. Principles of Wet End Chemistry, Chapter 13 pp.91-98
- 5) Davison R.W., J.Pulp Pap.Sci., 14(6), J151-J159 (1988)