

4. 紙製器具・容器包装中の化学物質

紙は天然由来のパルプなどの原料のほか、製造工程において製造助剤や添加剤、加工段階で印刷インキや接着剤などが使用されている。また、再生紙も汎用されており、古紙由来の化学物質が混入する可能性もある。

欧州評議会の「食品に接触することを意図した紙・板紙原紙及び加工品に関する政策綱領」には、原紙及び加工品に含有され溶出するおそれのある化学物質について基準値などが示されている。技術文書 No. 2 や No. 3 には古紙パルプから検出される化学物質の由来や分析法、規格基準について詳しく示されていることは前年度の報告書にまとめた。

そこで、紙の製造工程で混入、生成したり、過去に使用されていたまたは現在使用されている物質のうち、有害性等で問題とされたことがあるダイオキシン、PCB、ビスフェノールA、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、ジイソプロピルナフタレン及びペンタクロルフェノールについて、その含有量や溶出量について調査を行った。なお、ビスフェノールA、ベンゾフェノン類等について、主任研究者ら及び王子製紙が行った試験結果を添付資料1及び2に示した。

4.1 ダイオキシン類

パルプの塩素漂白によりダイオキシン類が生成することは広く知られており、2000年1月にダイオキシン類対策特別措置法が施行されるに伴い、クラフトパルプおよびサルファイトパルプの塩素または塩素化合物による漂白施設は特定施設に指定され、

工場排水には排出基準が適用されている。

パルプや紙製品中のダイオキシン類の濃度については1990年前後に多く報告されている。なお、これらの測定値にはコプラナーPCBは含まれていない。

1990年前後の欧米での検出レベルは、表1に示すように、非食品用途のショッピングバッグ、新聞などで0.3~5.7ppt^{1,2)}、古紙で、7~18ppt^{3,4)}、食品用途ではコーヒーフィルターから0.4~11ppt、牛乳パックから0.3~15ppt、紙コップから1.4ppt検出されている¹⁻⁴⁾。また、1988年と1991年のサンプルを比較し低下傾向であることが報告されている⁵⁾。また、6.6ppt含有するコーヒーフィルターからコーヒーに移行した場合の危険性についても評価し、問題となるレベルではないことが報告されている⁶⁾。

国内でも1990年前後には紙製品からダイオキシンが数ppt程度検出された。コーヒーフィルターから0.59、0.84、1.9、12ppt(I)(1992年)⁷⁾、パルプ(LBKP)8点と上質紙6点の測定データの検出範囲は0.01~1.8ppt(I)であった(1990年)⁸⁾。一方、1991年と1997年の検出値を比較した報告⁹⁾(1996年厚生省調査)によれば、コーヒーフィルターが0.49及び1.8ppt(I)から0.0052及び0.028ppt(I)に低下し、上質紙、段ボール原紙、ティッシュペーパー、トイレットペーパーなどでも低下の傾向がみられた(表2)。

1990年前後のダイオキシン類の検出レベルは、欧米が10pptレベルで国内は数pptのレベルであった。欧米の検出レベルが高いのは塩素の使用量が多いためと考えられる。欧米では原料は主に針葉樹であるが、国内では広葉樹が多用されるため、漂白に酸素漂白などを併用しており、塩素の使用量が少ない。

表1 欧米における1990年頃のダイオキシン類の検出レベル

用途	試料	検出レベル(ppt)
非食品	ショッピングバック	1.9, 5.7(N) ¹⁾
	新聞	0.3(U) ²⁾
	印刷用紙	0.3, 1.2(N) ³⁾
	古紙	12.2(U) ²⁾ , 18(N) ³⁾ , 7, 14(I) ⁴⁾
	ティシュペーパー	2.6~7.5(1988), 0.8~14.5(1991)(I) ⁵⁾
食品	コーヒーフィルター	3.8, 8.2(N) ¹⁾ , 1.9(U) ²⁾ , 0.4~11(I) ⁴⁾ 1.8~4.7(1988), 0.1~0.5(1991)(I) ⁵⁾
	牛乳パック	0.3~15(I) ⁴⁾
	紙コップ	1.4(I) ⁴⁾
		16.7~28.9(1988), 0.9~24.3(1991)(I) ⁵⁾
	紙皿	3.3~9.8(1988), 0.2~4.5(1991)(I) ⁵⁾

ダイオキシンは毒性当量換算濃度(TEQ)で表した。(N)はNordic 1988、(U)はUSEPA 1986、(I)はWHO/ICPS 1988

表2 国内におけるダイオキシン類検出レベルの変化(1991年及び1997年)⁹⁾

サンプル	1991年	1997年
コーヒーフィルター	0.49, 1.8	0.0052, 0.028
ティーバッグ	0.02, 0.02	0.084, 0.13
上質紙	0.11~1.7(6)	0.15, 0.67
ティシュペーパー	1.2	0.20
トイレットペーパー	2.0	0.13, 0.88
カップ原紙	0.35, 1.2	—
グラシン紙	0.02, 0.35	—
魚介類(近海魚)	1.3~5.0(32)	0.10~1.5(9)
野菜類	—	0.001~0.28(18)
肉類	—	0.004~0.43(9)

単位: ppt(WHO/ICPS 1988)、カッコ内はサンプル数、—はデータ無し

当時でも国内のダイオキシン類の検出レベルは低く食品と同レベルで、耐容一日摂取量(4pg/kg/日)を考慮すれば紙製品から食品を経由して体内に移行するとしても、その量は問題となるレベルではなかったと考えられる。

さらに1990年代後半からダイオキシン

類生成の原因とされる塩素漂白はダイオキシン類がほとんど生成しない二酸化塩素漂白(ECF)^{10~14)}に変更されてきている。表3によれば、塩素83%の漂白と比較して、二酸化塩素漂白ではダイオキシン濃度が2けた以上低かった。また、二酸化塩素漂白を工場で行っても、バージンパルプ中のダ

イオキシンの濃度は、以前の塩素漂白を行っていた当時のパルプや上質紙と比べて大幅に低下していた（表4）。

以上のように、1990年頃には、紙及び紙製品中にダイオキシンが数ppt程度含有されることがあったが、欧米に比べて低かった。さらに、その原因となる塩素漂白が二酸化塩素漂白に切り替えられ、紙製品中の含有量も減少している。そのため、規制値

を設定する必要はなくなったと考えられる。

欧州評議会の決議の付属文書の中で、紙・板紙製品の製造業者はダイオキシン含有量を無理なく最大限可能な限り低水準に引き下げることができる方法で製造された原料を使用するように求めている。ダイオキシンについては、このような製造規範を定めることが適当であると結論された。

表3 漂白における二酸化塩素と塩素の使用量とダイオキシン濃度の関係¹⁴⁾

二酸化塩素 (%)	塩素 (%)	パルプ中ダイオキシン濃度 TEQppt (U)
9.8	2	0.006
8.7	1.3	0.023
8.0	2.0	0.048
7.0	3.0	0.76
1.7	8.3	0.93

表4 二酸化塩素漂白 (ECF) とパルプ中のダイオキシン濃度

パルプ	ダイオキシン濃度 TEQ (ppt) (I)
ECFの室内実験 ¹¹⁾	0.000056~0.00014
ECF工場A ¹³⁾	0.055、0.066
ECF工場例B ¹³⁾	0.033、0.032
ECF工場例C ¹⁵⁾	0.018
(1990年) LBKP 及び上質紙 ⁹⁾	0.1~1.8

4.2 ポリ塩化ビフェニル (PCB)

ポリ塩化ビフェニル (PCB) は、感圧紙の発色剤溶解オイルに使用されていた。しかし、1968年のカネミ油症事件をきっかけにその毒性が問題となり、感圧紙への使用は1971年に禁止、翌年にはPCBの生産、使用が禁止となった。

紙製器具・容器包装では、主に古紙を使用した再生紙製品から検出されることが知られている。当初は感圧紙が混入したこと

により高濃度の汚染がみられたが、禁止された後もPCB含有量が高い再生紙が再び再生され紙製品となるため、汚染が継続することとなった。

欧州では1980年代に古紙を使用したトイレットペーパー合計13点から0.075~12.4ppmの範囲で検出されている。また雑誌や板紙、ペーパータオルなどは0.052~5.35ppm検出された^{16~18)}。

1990年代に行われた食品包装容器のPCB

汚染状況調査で検出された最大値は、フランスで2.0ppm、ドイツで1.2ppm(1991年)、0.2ppm(1994年)、イギリスで0.33ppm(1997年)であった¹⁹⁾。しかし、2000年代では新聞紙や雑誌から0.001~0.005ppmに減少している²⁰⁾。

国内の紙製器具・容器包装に関わる主な調査結果を表5に示した。

東京都はPCB汚染の実態について1971年に調査し、その後1974年からは継続して調査を行っている(表6)。紙製品については、1971年の最初の報告²¹⁾では、パン、アメ類の包装紙34サンプルを分析したところ3サンプルから検出し、最高値はパンの包装紙で850ppmと極めて高い測定値であった。1974年²²⁾は検出されなかったが(ND<0.01ppm)、1975年²³⁾にアメ用包装紙から0.08ppm、ラーメン用包装紙から0.06ppm、1976年²⁴⁾と1977年²⁵⁾は検出されなかったが、1978年²⁶⁾はサンドイッチ箱から0.14ppm、おにぎり箱から0.04ppm、紙レースから0.02ppm検出された。続いて

1979年²⁷⁾は紙皿から0.02ppm、パウンドケーキ型敷紙から0.03ppm、1980年²⁸⁾は検出されなかったが、1981年²⁹⁾は銀紙製折箱から0.08ppm、紙皿から0.03ppm、1982年³⁰⁾は紙皿から0.07ppm検出された。さらに1983~1986^{31~34)}年は検出されなかったが、1987年³⁵⁾は紙ナプキンから0.01ppm、1988年³⁶⁾は紙皿から0.02ppm、煮出し袋から0.02ppm検出された。しかし、その後10年以上にわたり検出された例はない^{37~43)}。

2003年に大阪府でも紙製容器包装10サンプルのPCB汚染調査が行われ、紙皿から0.02ppm、キッチンタオルから0.08ppm、紙製パウンドケーキ型から0.10ppm検出されたがその他の検体からは検出されなかった(ND<0.02ppm)⁴⁴⁾。

また、2004年に日本製紙連合会が、古紙使用の白板紙3点、段ボール原紙4点、バージンパルプ使用の紙器原紙2点を分析したところ、全検体で検出されなかった(ND<0.1ppm)。

表5 国内の紙製器具容器包装中のPCB測定結果

年度	サンプル数	PCB検出濃度(ppm)
東京都 1971~1975 ²¹⁾	34	850(パン包装紙)、不明2
1974~1975 ^{22,23)}	22	0.08(アメ包装紙)、0.06(ラーメン用包装紙)
1976~1980 ^{24~28)}	68	0.14(サンドイッチ箱)、0.04(おにぎり箱)、0.03(パウンドケーキ型敷紙)、0.02(紙レース)、0.02(紙皿)
1981~1985 ^{29~33)}	80	0.08(銀紙製折箱)、0.07、0.03(紙皿)
1986~1989 ^{34~36)}	50	0.02(紙皿)、0.02(煮出し袋)、0.01(紙ナプキン)
1990~2002 ^{37~43)}	278	検出されず(ND<0.01ppm)
大阪府 2003 ⁴⁴⁾	10	0.02(紙皿)、0.08(キッチンタオル) 0.10(紙製パウンドケーキ型)
日本製紙連合会 2004*	9	検出されず(ND<0.1ppm)

*添付資料1:東京都のサンプル数は紙製品以外の器具・容器包装も含む

表6 東京都における紙製品からのPCB検出の推移^{37~43)}

年度	1971	1974~75	1976~80	1981~85	1986~90	1991~2002
平均検出値	> 285	0.07	0.05	0.06	0.02	ND
検出数	3	2	5	3	3	0

単位：ppm、ND<0.01、上段は検出したものの平均値、下段は検出数

PCBは1972年に生産、使用が禁止されてから紙製品中の検出レベルは大きく減少し、1990年以降では検出されなくなったといわれており⁴⁵⁾、今回の調査でもそれが確認された。

厚生省は、PCBの安全性が問題になったことから、通知により器具・容器包装の暫定規制値を5ppm以下に規制した（昭和47年8月24日付け環食第442号厚生省環境衛生局長通知）。通知が出された当時は極めて高濃度の汚染が報告されており、安全性を確保する上で重要な規制であった。しかし、PCBの使用や生産が禁止されてから35年が経過し、20年以上0.1ppmを超える製品は検出されておらず、この規制は必ずしも必要ではなくなったと思われる。欧州評議会においてもPCBの規制は行われていない。

4.3 ビスフェノールA (BPA)

ビスフェノールA (BPA)は感熱紙の顔色剤として使用されていたが、1990年代後半に内分泌かく乱作用が疑われて国内では急速にその代替が進み、現在では使用されていない（表7）⁴⁶⁾。しかし、古紙を使用した再生により以前の感熱紙由来のBPAがすぐには消失せず循環し、再生品から検出される。

欧州では雑誌や新聞紙、古紙から0.6~24.1ppm検出されているが、ほとんどのサンプルが10ppm以下と報告されている^{20,47)}。

国内における古紙使用製品中の含有量は、表8に示すように、2001年にはND~26ppm

で平均2.8ppm⁴⁸⁾、2003年は0.22~4.2ppmで平均0.95ppm（添付資料1）、2005年はND~0.86ppmで平均0.30ppm（添付資料2）であった。また、バージンパルプを用いた製品からも検出されているが、検出頻度も検出量も低い。

2003年の調査では、同じ紙製品の試料を用いて、食品擬似溶媒を用いた溶出試験を行っている。表9に示すように、ビスフェノールAはヘプタンにはほとんど溶出しなかったが水や4%酢酸、20%エタノール、95%エタノールに溶出し、その検出範囲はND~18.7ng/ml、ほとんどのサンプルは数ng/mlのレベルであった（添付資料1）。

ビスフェノールAは表8に示すように、国内の古紙使用製品からND~26ppm検出されているが、検出レベルは年を追う毎に大きく低下しており、2005年にはすべて1ppm以下であった。この結果は、1990年代後半から国内の感熱紙にビスフェノールAが使われなくなった状況を反映している。使用を中止しても、すでに古紙の循環の中に入り込んだビスフェノールAはすぐには消失しないが、次第に減少を続けており、今後さらに低下していくと推測される。

また、数ppmの残存があっても、その溶出量は20ng/ml以下、多くは5ng/ml以下と極めて低い。食品衛生法ではビスフェノールAはポリカーボネートを主成分とする合成樹脂製の器具または容器包装のみが規制されており、材質試験で500μg/g以下、溶出試験で2.5μg/ml以下である。この規

制値と比較すると材質濃度も溶出量も1/500以下と大幅に低い。

ビスフェノールAは魚への内分泌攪乱作用が報告されているが人に対しては明かではない。また許容摂取量については、欧州委員会食品科学委員会が暫定耐容摂取量を0.01mg/kg体重/dayとしている。これは体重50kgの人の場合、1日あたり0.5mg(500

μg)となる。今回の最大溶出量である20ng/mlで汚染された食品のみを摂食したとしても、ビスフェノールAの摂取量は20μg(食品の1日摂食量1kg)であり、許容量の1/25に相当し十分に低く、現在の紙製品中の残存量はさらに低下している。以上のことから紙製品中のビスフェノールAは安全性に問題はないと考えられる。

表7 感熱紙生産量推移と感熱紙用ビスフェノールA出荷量⁴⁶⁾

年度	1997	1998	1999	2000	2001
生産量(千t)	126	120	129	132	126
BPA 出荷量(t)	1,200	1,100	1,000	500	0

感熱紙用BPA 出荷量はBPA 安全性5社研究会、感熱紙生産量は日本製紙連合会調べ

表8 我が国の古紙使用紙製品中のビスフェノールA含有量

年度	2001年 ⁴⁶⁾	2003年 添付資料1	2005年 添付資料2
サンプル数	12	15	12
BPA材質濃度 (平均値)	ND~26 (2.8)	0.22~4.2 (0.95)	ND~0.86 (0.30)

単位: ppm、ND<0.02ppm、上段は検出レベル、下段()内は平均値

表9 古紙使用紙製品からのビスフェノールA溶出量(添付資料1)

溶出液	水	4%酢酸	20%エタノール	95%エタノール	n-ヘプタン
BPA溶出濃度 (平均値)	ND~7.9 (1.9)	ND~18.6 (2.9)	1.0~18.7 (4.7)	0.6~16.2 (3.6)	ND~0.5 (ND)

単位: ng/ml、サンプル数: 15、ND<0.5ng/ml、
溶出条件: 片面溶出、n-ヘプタンは25℃60分、それ以外は60℃30分
平均値はNDを定量下限の1/2として算出、JIS K 0312:2005

4.4 ベンゾフェノン (BZ)

ベンゾフェノン (BZ) は紙製品に関連しては紫外線硬化性インキやインキ原料等に使用されている。食品用途の紙製品に直接使用されることはほとんどないが、食品用途以外の紙に使用されるため、主に古紙使

用製品から検出される。

1999年の英国における紙製食品容器の調査では、175サンプル中143サンプルから0.05~3.3mg/dm²(100g/m²の紙と仮定すると50~3300ppm)検出され、そのうち71サンプルで食品から0.05~7.3ppm検出さ

れた¹⁹⁾。

国内における古紙使用紙製品中の含有量は表 10 に示すように、2001 年のデータでは ND~0.86ppm で平均 0.24ppm¹⁸⁾、2003 年のデータでは 0.088~4.4ppm で平均 0.48ppm (添付資料 1)、2005 年のデータでは ND~0.37ppm で平均 0.083ppm (添付資料 2) であった。

食品擬似溶媒による溶出試験では、表 11 に示すように、20%エタノール及び 95%エタノールに溶出しやすく、その溶出量は ND~27.2ng/ml であった。検出限界以下が多く、検出されたサンプルも多くは数 ng/ml のレベルであった (添付資料 1)。

ベンゾフェノン、国内では低下傾向を

示しているがビスフェノール A ほど顕著ではない。印刷インキや染料などへの使用が一部では中止されているが、現在も使用されていると推定される。しかし、その含有量は 4ppm 以下、溶出量も最も高いもので 27.2ng/ml、大部分が数 ng/ml レベル以下と低い。

欧州委員会ではベンゾフェノンの耐容一日摂取量を 0.01mg/kg 体重/日としており、合成樹脂のポジティブリストにおいて溶出限度値を 0.6mg/kg としている。今回の最大溶出量は限度値の 1/20 であり、大部分が 1/100 以下であることから、紙製品中のベンゾフェノンは安全性に問題はないと考えられる。

表 10 古紙使用紙製品中のベンゾフェノン含有量

年度	2001 年 ¹⁸⁾	2003 年 添付資料 1	2005 年 添付資料 2
サンプル数	12	15	12
ベンゾフェノン濃度 (平均値)	ND~0.86 (0.24)	0.088~4.4 (0.48)	ND~0.37 (0.083)

単位：ppm、ND<0.02ppm

表 11 古紙使用紙製品からのベンゾフェノン溶出量 (添付資料 1)

溶出液	水	4%酢酸	20%エタノール	95%エタノール	n-ヘプタン
BZ 溶出量 (平均値)	ND~12.1 (0.9)	ND~7.5 (0.5)	ND~27.2 (2.4)	ND~18.9 (2.5)	ND~3.6 (0.4)

サンプル数：15、ND<0.1ng/ml、

溶出条件：片面溶出、n-ヘプタンは 25℃60 分、それ以外は 60℃30 分

平均値は ND を定量下限の 1/2 として算出、JIS K 0312:2005

4.5 ミヒラーズケトン(MK)

ミヒラーズケトン (MK) は、光触媒として紫外線硬化インキに使用されている。しかし、米国の国家毒性計画 (NTP) において発ガン性評価で人発ガン性があると合理的に予想される物質 (R) に分類され、我が国の

印刷インキ工業連合会では食品包装材料の印刷には使用しないよう 1978 年に自主規制 (ネガティブリスト) に示している。しかし、食品用途以外の紙製品には使用されることから、古紙使用紙製品から検出されることが知られている。

1995年の英国における紙製食品容器の調査では102サンプル中30サンプルから0.1~1.6ppm検出されたが、食品への移行は無かったと報告されている^{50~52}。

国内における古紙使用紙製品中の含有量は、表12に示すように2001年はND~12ppmで平均4.0ppm⁴⁸⁾、2003年は0.6~2.5ppmで平均0.99ppm(添付資料1)、2005年はND~0.43ppmで平均0.170ppmであった(添付資料2)。

紙製品中のミヒラーズケトンの含有量は、2001年以降大幅に減少しており、2005年では1/20以下になっている。印刷インキ業界が食品用途以外の紙についても、使用を抑制してきた成果と考えられる。

2003年に実施した食品擬似溶媒を用いた溶出試験では、表13に示すように、水や

4%酢酸、ヘプタンには溶出せず、20%エタノールと95%エタノールにのみ溶出した。その溶出量はND~9.0ng/mlであり、ほとんどのサンプルが数ng/ml以下であった(添付資料1)。

発ガン性物質であっても、遺伝毒性でないならば閾値があると考えられ、食品中の濃度が10ppb以下の場合、米国では閾値則により毒性の懸念がないとされ、欧州連合でもThreshold of Toxicological Concern (TTC)により同様に考えるようになってきた。また、我が国でも厚生労働省の農薬ポジティブリスト制において、10ppbを一律基準としている。以上のことから、紙製品中のミヒラーズケトンは溶出量が10ng/ml以下であり、安全性に問題はないと考えられる。

表12 我が国の古紙使用紙製品中のミヒラーズケトン含有量

年度	2001年 ⁴⁸⁾	2003年 添付資料1	2005年 添付資料2
サンプル数	12	15	12
MK材質濃度 (平均値)	ND~12 (4.0)	0.60~2.5 (0.99)	ND~0.43 (0.17)

単位：ppm、2001年、2003年：ND<0.4ppm、2005年：ND<0.02ppm

表13 古紙使用紙製品からのミヒラーズケトン溶出量(添付資料1)

溶出液	水	4%酢酸	20%エタノール	95%エタノール	n-ヘプタン
MK溶出濃度 (平均値)	ND	ND	ND~6.8 (1.7)	ND~9.0 (4.0)	ND

サンプル数：15、ND<1.0ng/ml、

溶出条件：片面溶出、n-ヘプタンは25℃60分、それ以外は60℃30分
平均値はNDを定量下限の1/2として算出、JIS K 0312:2005

4.6 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン (DEAB)

4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(DEAB)は、発がん性があるミヒラーズケトンと類似の構造を持つ化学物質であり、その発がん性が疑われている。その用途も同じで紫外線硬化インキに使用されることから、主に古紙使用紙製品から検出されることが知られている。

1995年の英国における紙製食品容器の調査では、102サンプル中5サンプルから0.2~0.7ppm 検出されたが、食品への移行は無かったと報告されている^{50~52)}。

国内における古紙使用紙製品の含有量は、表14に示すように、2001年にはND~10ppmで平均1.9ppm⁴⁹⁾、2003年にはND~0.82ppmで平均0.31ppm(添付資料1)、2005年にはND~2.7ppmで平均0.61ppmであった(添付資料2)。

DEABは英国よりも高頻度かつ高濃度に

汚染されていることが示された。また、その低下傾向もビスフェノールAやベンゾフェノンほど明確ではなかった。食品用途以外の紙製品に対して、使用量は減少しているもののまだ使用されていると考えられる。

2003年の食品擬似溶媒による溶出試験(表15)では、水、4%酢酸、20%エタノールには溶出せず、95%エタノール、n-ヘプタンに溶出した。ミヒラーズケトンよりも脂溶性が高い。その溶出量はND~10.6ng/mlであり、ほとんどの試料は数ng/ml以下であった(添付資料1)。

DEABは国内での材質試験データによると2001年から検出レベルは低下傾向を示していた(表14)。また溶出試験でも検出されるが溶出濃度としては数ng/mlレベルと低いものであった。

以上のことから、紙製品中の4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンは安全性に問題はないと考えられる。

表14 古紙使用紙製品中の4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン含有量

年度	2001年 ⁴⁹⁾	2003年 添付資料1	2005年 添付資料2
サンプル数	12	15	12
DEAB 材質濃度 (平均値)	ND~10 (1.9)	ND~0.82 (0.31)	ND~2.7 (0.61)

単位：ppmで2001年、2003年：ND<0.2ppm、2005年：ND<0.02ppm

表15 古紙使用紙製品からのDEAB溶出量(添付資料1)

溶出液	水	4%酢酸	20%エタノール	95%エタノール	n-ヘプタン
DEAB 溶出濃度 (平均値)	ND	ND	ND~0.8 (0.2)	ND~10.6 (2.8)	ND~8.5 (2.7)

サンプル数：15、ND<0.1ng/ml、

溶出条件：片面溶出、n-ヘプタンは25℃60分、それ以外は60℃30分

平均値はNDを定量下限の1/2として算出、JIS K 0312:2005

4.7 4-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン (DMAB)

4-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン (DMAB)は、発がん性があるミヒラーズケトンと類似の構造を持つ化学物質であり、その発がん性が疑われている。その用途も同じで紫外線硬化インキに使用されることから、主に古紙使用紙製品から検出されることが知られている。

1992年の英国における紙製食品容器の調査では、50サンプル中5サンプルから0.1~0.6ppm検出されたが、食品への移行はなかったと報告されている^{51~52)}。

国内における古紙使用紙製品の含有量は、表16に示すように、2001年にはND~0.90ppmで平均0.29ppm⁴⁸⁾、2003年には0.36~0.50ppmで平均0.42ppm(添付資料1)、2005年には0.043~0.24ppmで平均0.11ppmであった(添付資料2)。

DMABは英国よりも高頻度に汚染されているが汚染レベルは同程度であった。また、その低下傾向もビスフェノールAやベンゾフェノンほど明確ではなかった。

2003年の食品擬似溶媒による溶出試験(表17)では、水、4%酢酸、n-ヘプタンには溶出せず、20%エタノール、95%エタノールに溶出した。その溶出量はND~3.7ng/mlであり、ほとんどの試料は数ng/ml以下であった(添付資料1)。

DEABは国内での材質試験データによると2001年から検出レベルは低下傾向を示していた(表16)。また溶出試験でも検出されるが溶出濃度としては数ng/mlレベルと低いものであった。

以上のことから、紙製品中の4-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンは安全性に問題はないと考えられる。

表16 古紙使用紙製品中の4-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン含有量

年度	2001年 ⁴⁸⁾	2003年 添付資料1	2005年 添付資料2
サンプル数	12	15	12
DMAB材質濃度 (平均値)	ND~0.90 (0.32)	0.36~0.50 (0.42)	0.043~0.24 (0.11)

単位：ppmで2001年、2003年：ND<0.2ppm、2005年：ND<0.02ppm

表17 古紙使用紙製品からのDMAB溶出量(添付資料1)

溶出液	水	4%酢酸	20%エタノール	95%エタノール	n-ヘプタン
DMAB溶出濃度 (平均値)	ND	ND~1.4 (ND)	ND~2.2 (1.0)	ND~3.7 (1.7)	ND

サンプル数：15、ND<0.5ng/ml、
溶出条件：片面溶出、n-ヘプタンは25℃60分、それ以外は60℃30分
平均値はNDを定量下限の1/2として算出、JIS K 0312:2005

4.8 ジイソプロピルナフタレン (DIPN)

ジイソプロピルナフタレン (DIPN) は、PCB の代替品として感圧紙の発色剤溶解オイルに使用されていた。しかし、難分解性及び蓄積性を有することから、2004年9月に化審法で第一種監視化学物質とされ、その代替が進んでいる。ジイソプロピルナフタレンを含有する感圧紙が古紙に混入することにより、食品用途では主に古紙使用紙製品から検出されることが知られている。

1999年に報告された英国における食品包装容器の汚染状況調査では多くのサンプルから検出された。その最大値は44ppmであったがほとんどのサンプルは数ppmレベルであり、11サンプル中7サンプルで移行

がみられ、食品から0.06~0.89ppm検出されている^{54,55)}。2000年代の欧州では再生チップボールから最高値の94.9ppm、板紙やライナー、キッチンタオルなどから0.9~22.3ppm検出されている^{47,53)}。

国内では、食品擬似溶媒による溶出試験を行ったが、水や4%酢酸には溶出せず、20%エタノール、95%エタノール、ヘプタンに溶出した。その検出量はND~84.3ng/mlにわたったが、検出したほとんどのサンプルは数ng/ml以下のレベルであった(表18)(添付資料1)。

以上のことから、紙製品中のジイソプロピルナフタレンは安全性に問題はないと考えられる。

表18 古紙使用紙製品からのDIPN溶出量(添付資料1)

溶出液	水	4%酢酸	20%エタノール	95%エタノール	n-ヘプタン
DIPN溶出濃度(平均値)	ND	ND	ND~0.4 (0.1)	0.4~79.9 (11.8)	ND~84.3 (6.1)

サンプル数: 15、ND<0.1ng/ml、

溶出条件: 片面溶出、n-ヘプタンは25℃60分、それ以外は60℃30分
平均値はNDを定量下限の1/2として算出、JIS K 0312:2005

4.9 ペンタクロロフェノール(PCP)

ペンタクロロフェノール(PCP)は防腐剤、殺菌剤として広く用いられていたが、その毒性から1990年に農薬登録が失効となり、国内では生産されていない。主に古紙使用紙製品から微量検出されているが、その由来としてはかつて木材の防腐剤として使用されたものの可能性もあるが明確ではない。

1996~1997年にイギリスで紙製食品容器の調査がされており、403サンプル中36サンプルから0.008~0.712ppm⁵⁶⁾の範囲で検出されその内17サンプルが0.1ppm以上であった。高濃度のPCPを検出した5サンプルを用いて食品への移行量も測定したが

検出されなかった⁵⁶⁾。

国内における古紙使用紙製品の含有量は表19に示すように、2001年のデータではND~0.11ppm⁴⁸⁾、2005年のデータではND~0.026ppmであった(添付資料2)。2003年の食品への移行を想定した溶出試験では4%酢酸やヘプタンには溶出しないが、水や20%エタノール、95%エタノールに溶出した。その溶出量は表20に示すように、ND~0.9ng/mlであり、検出されたほとんどのサンプルは1ng/ml以下であった(添付資料1)。

我が国の紙製品中のペンタクロロフェノール含有量は、英国と比較して低く、また

2001年から2005年で明らかに減少を示している。また、欧州評議会の政策綱領ではペンタクロロフェノールの紙中の限度値を0.15mg/kg (0.15ppm) と設定している。これは水で抽出した値であるが、我が国の製

品からの水による溶出量は1/500以下であった。

以上のことから、紙製品中のペンタクロロフェノールは安全性に問題はないと考えられる。

表 19 古紙使用製品中のペンタクロロフェノール含有量

年度	2001年 ⁴⁸⁾	2005年 添付資料2
サンプル数	12	12
PCP 材質濃度 (平均値)	ND~0.11 (0.041)	ND~0.026 (ND)

単位：ppm で ND<0.02ppm

表 20 古紙使用紙製品からのペンタクロロフェノール溶出量 (添付資料1)

溶出液	水	4%酢酸	20%エタノール	95%エタノール	n-ヘプタン
PCP 溶出量 (平均値)	ND~0.3 (0.1)	ND	ND~0.9 (0.3)	ND~0.2 (ND)	ND

サンプル数：15、ND<0.1ng/ml、

溶出条件：片面溶出、n-ヘプタンは25℃60分、それ以外は60℃30分

平均値はNDを定量下限の1/2として算出、JIS K 0312:2005

4.10 まとめ

紙製品の汚染物質として知られているダイオキシン、PCB、ビスフェノールA、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、ジイソプロピルナフタレン及びペンタクロロフェノールについて、含有量及び溶出量の調査を行った。その結果、これらの化合物の含有量及び溶出量は現在では極めて低く、安全性に特に問題がないことが示唆された。

水銀や鉛、カドミウムなどの有害金属類、アゾ染料やその分解物の芳香族第一級アミン類、フタル酸エステル類などの化学物質、一般生菌数や大腸菌群などの微生物、抗菌活性や変異原性について現在試験を行っており、それらについて検討する予定である。

D. 結論

紙製器具・容器包装については、食品衛生法の規格基準も業界団体の自主基準も設定されておらず、各企業の個別の努力によりその安全性が確保されてきた。しかし、その内容は必ずしも公開されておらず理解されにくい。そこで、製紙業界をはじめ、関連する各業界が協同して、食品と接触して使用される紙製品に関する一貫した自主基準を策定する必要があることが確認された。

原紙の安全性を確保するために、製造時に使用する膨大な化学物質について調査を行い、安全性が保証され使用可能な物質のリスト(ポジティブリスト)を作成することとし、その作成手順を検討した。また、その後の加工工程の印刷インキ、接着剤等についても検討を行うこととした。

一方、再生紙については、その原料となる古紙回収システム、再生工程等について調査したところ、我が国の現状はかなり整備されており、安全性上の問題はほとんどないと考えられた。ただし、再生紙の安全性を十分に確保するため、今後、再生紙や対象食品の分類とそれぞれに対する要件について検討を行う。

また、再生紙を含む紙中の残存化学物質について、本年は文献と既存の試験データを中心に調査を行った。ダイオキシン、PCB、ビスフェノールA、ベンゾフェノン類等の残存量や溶出量は定量限界以下または極めて微量であり、それぞれが問題とされた時点よりも大きく減少していることが確認された。

平成18年度は自主基準のあり方、ポジティブリストの検討、再生紙における要件、紙製品中の残存物質の調査等を行い、紙製器具・容器包装の安全性確保のための枠組みを構築する予定である。

文 献

1. 紙製器具・容器包装

1. 平成16年度厚生労働科学研究費補助金
食品の安全性高度化推進研究事業
食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具
の安全性確保に関する研究 総括・分担
研究報告書 平成17年4月

2. ポジティブリスト

1. 王子製紙における製品の安全性確保への取組みと PRTR 制度への対応、紙パルプ技術タイムス、2002年6月、p.7-11.
2. 紙パルプ ハンドブック 1998年版、日本製紙連合会

3. 再生紙

1. JIS P0001 1998 4004 紙
2. 古紙ハンドブック 2004 24ページ「品種別紙・板紙生産推移」より試算

3. 古紙標準品質規格 財団法人古紙再生促進センター

4. 古紙ハンドブック 2004 73ページ～ 古紙処理技術の進歩

5. 第12回需要業界別投入量調査結果 日本製紙連合会

6. 米国古紙標準品質規格(PS-2003) 古紙ハンドブック 2004 7ページ

7. ヨーロッパ古紙標準品目分類表 (EN643) 古紙ハンドブック 2004 11ページ

4. 紙製器具・容器包装中の化学物質

1. Wiberg, K., Lundstrom, K., Glas, B., Rappe, C., PCDDs and PCDFs in consumer's paper products, Chemosphere, 19(1-6), 735-740(1989)
2. Beck, H., Eckart, K., Mathar, W., Wittkowski, R., Occurrence of PCDD and PCDF in different kinds of paper, Chemosphere, 17(1), 51-57(1988)
3. Talka, E., Experiences on the analysis of PCDDs and PCDFs in pulp and paper industry matrices, Fresenius J. Anal. Chem., 348, 121-125(1994)
4. Beck, H., Droß, A., Mathar, W., PCDD and PCDF levels in paper with food contact, Chemosphere, 25(7-10), 1533-1538(1992)
5. Lebel, G. L., Williams, D. T., Benoit, F. M., Chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in consumer paper products, Chemosphere, 25(11), 1683-1690(1992)
6. Sullivan, M. J., LaFleur, L. E., Gillespie, W. J., Risks associated with potential dioxin exposure through consumption of coffee brewed using bleached pulp-based filters, Chemosphere, 19, 873-876(1989)

7. Hashimoto, S., Ito, H., Morita, M., Elution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans from coffee filter papers, *Chemosphere*, 25(3), 297-305(1992)
8. 紙パルプ技術便覧第5版, p.683 (1992)
9. 紙パルプハンドブック, p.421 (1998)
10. Johnson, D. C., Conkle, J., Hashimoto, S., Minday, M., Simpson Tacoma Kraft operates dioxin-free with high-percentage ClO₂ substitution, *Tappi Journal*, 76(3), 89-98(1993)
11. 「平成12年度 環境負荷物質対策調査 (ECFによるダイオキシン発生メカニズム及び排出実態調査) 報告書」 社団法人産業環境管理協会 (2001年3月)
12. Rappe, C., Glas, B., Kjeller, L. O., Kulp, S. E., Levels of PCDDs and PCDFs in products and effluent from the Swedish pulp and paper industry and chloralkali process, *Chemosphere*, 20(10-12), 1701-1706(1990)
13. Rappe, C., Wagman, N., Trace analysis of PCDDs and PCDFs in unbleached and bleached pulp samples, *Organohalogen compounds*, 23, 377-381(1995)
14. Kitunen, V. H., Salkinoja-Salonen, M. S., Occurrence of PCDDs and PCDFs in pulp and board products, *Chemosphere*, 19(1-6), 721-726(1989)
15. Nakamata, K., Ohi, H., Removal and circulation of dioxins in a hardwood kraft pulp bleaching mill, *Journal of pulp and paper science*, 30(6), 165-171(2004)
16. de Voogt, P., Klammer, J. C., Brinkman, U. A. Th., Identification and quantification of polychlorinated biphenyls in paper and board using fused silica capillary gas chromatography, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 32, 45-52 (1984)
17. Kuchel, A., Blaser, O., Quantification of PCB by dechlorination to biphenyl, *Fresenius Z Anal. Chem.*, 326, 747-750(1987)
18. Storr-Hansen, E., Rastogi, S. C., Polychlorinated biphenyls and heavy metal levels in recycled paper for household use, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 40, 451-456(1988)
19. Food surveillance information sheet Number 174, "Survey of retail paper and board food packaging materials for polychlorinated biphenyls(PCBs)", Food Standard Agency, MAFF UK(1999)
20. Binderup, M. L., Pedersen, G. A., Vinggaard, A. M., Rasmussen, E. S., Rosenquist, H., Cederberg, T., Toxicity testing and chemical analyses of recycled fibre-based paper for food contact, *Food Additives and Contaminants*, 19, 13-28(2002)
21. 原田裕文、観照雄、植田忠彦、竹内正博、江波戸拳秀、鎌田国広、戸谷哲也、東京都におけるPCBおよび紙製品中のPCB含有量、*東京衛研年報*、23, 111-122, (1971)
22. 山野辺秀夫、天川映子、鈴木助治、小泉清太郎、戸谷哲也、東京都におけるPCB汚染の実態について(第2報) 食品中のPCB含有量について、*東京衛研年報*、25, 119-126, (1974)
23. 山野辺秀夫、天川映子、鈴木助治、小泉清太郎、戸谷哲也、東京都におけるPCB汚染の実態について(第3報) 食品中のPCB含有量について、*東京衛研年報*、

- 26, 134-138, (1975)
24. 山野辺秀夫、天川映子、鈴木助治、小泉清太郎、戸谷哲也、松本茂、東京都における PCB 汚染の実態について (第 4 報) 食品中の PCB 含有量について、東京衛研年報、27, 132-135, (1976)
25. 山崎清子、山野辺秀夫、鈴木助治、小泉清太郎、原田裕文、東京都における PCB 汚染の実態について (第 5 報) 食品中の PCB 含有量調査、東京衛研年報、28, 107-110, (1977)
26. 山崎清子、山野辺秀夫、鈴木助治、原田裕文、東京都における PCB 汚染の実態について (第 6 報) 食品中の PCB 含有量調査、東京衛研年報、29-1, 234-237, (1978)
27. 山崎清子、山野辺秀夫、鈴木助治、原田裕文、東京都における PCB 汚染の実態について (第 7 報) 食品中の PCB 含有量調査、東京衛研年報、30-1, 133-136, (1979)
28. 山崎清子、山野辺秀夫、鈴木助治、原田裕文、東京都における PCB 汚染の実態について (第 8 報) 食品中の PCB 含有量調査、東京衛研年報、31-1, 149-152, (1980)
29. 山崎清子、雨宮敬、鈴木助治、風間成孔、吉原武俊、東京都における PCB 汚染の実態について (第 9 報) 食品中の PCB 含有量調査、東京衛研年報、32-1, 151-154, (1981)
30. 山崎清子、水石和子、竹内正博、吉原武俊、東京都における PCB 汚染の実態について (第 10 報) 食品中の PCB 含有量調査、東京衛研年報、33, 182-185, (1982)
31. 岸本清子、水石和子、竹内正博、吉原武俊、東京都における PCB 汚染の実態について (第 11 報) 食品中の PCB 含有量調査、東京衛研年報、34, 142-145, (1983)
32. 岸本清子、竹内正博、吉原武俊、東京都における PCB 汚染の実態について (第 12 報) 食品中の PCB 含有量調査、東京衛研年報、35, 175-178, (1984)
33. 植田忠彦、竹内正博、水石和子、山野辺秀夫、渡辺四男也、東京都における PCB 汚染の実態について (第 14 報) 食品および器具、容器類中の PCB 含有量、東京衛研年報、37, 158-162, (1986)
34. 植田忠彦、竹内正博、水石和子、山野辺秀夫、渡辺四男也、東京都における PCB 汚染の実態について (第 15 報) 食品および器具、容器類中の PCB 含有量、東京衛研年報、38, 173-176, (1987)
35. 植田忠彦、竹内正博、水石和子、山野辺秀夫、渡辺四男也、東京都における PCB 汚染の実態について (第 16 報) 食品および器具、容器類中の PCB 含有量、東京衛研年報、39, 104-107, (1988)
36. 植田忠彦、渡辺四男也、東京都における PCB 汚染の実態について (第 17 報) 食品および器具、容器類中の PCB 汚染の推移、東京衛研年報、40, 115-120, (1989)
37. 東京都食品環境指導センター、くらしの衛生特集号食品衛生データブック 1994、p. 39(1994)
38. 東京都食品環境指導センター、くらしの衛生特集号食品衛生データブック 1997、p. 21(1997)
39. 東京都食品環境指導センター、くらしの衛生特集号食品衛生データブック 1998、p. 29(1998)
40. 東京都食品環境指導センター、くらしの衛生特集号食品衛生データブック 1999、p. 22(1999)
41. 東京都食品環境指導センター、くらしの衛生特集号食品衛生データブック 2000、p. 18(2000)
42. 東京都食品環境指導センター、くらしの衛生特集号食品衛生データブック 2001、p. 18(2001)

43. 東京都食品環境指導センター, 暮らしの衛生特集号食品衛生データブック 2002, p. 17(2002)
44. 「平成 14 年度食品用容器包装等の PCB 検査結果」大阪府健康福祉部食の安全推進課 HP, <http://www.pref.osaka.jp/shokuhin/pcb/pcb.htm> (2002)
45. 尾崎麻子, 食品用の紙・板紙製容器包装, 生活衛生, 49(3), 135-143(2005)
46. 「ビスフェノール A のリスク管理の現状と今後のあり方」(2003 年 5 月中間報告書 (4.2.2. 各用途別使用実態) p. 4-6)、(独)製品評価技術基盤機構 ビスフェノール A リスク評価管理研究会 (2005)
47. Vinggaard, A. M., Korner, W., Lund, K. H., Bolz, U., Petersen, J. H., Identification and quantification of estrogenic compounds in recycled and virgin paper for household use as determined by an in vitro yeast estrogen screen and chemical analysis, Chem. Res. Toxicol., 13, 1214-1222 (2000)
48. Ozaki, A., Yamaguchi, Y., Fujita, T., Kuroda, K., Endo, G., Chemical analysis and genotoxicological safety assessment of paper and paperboard used for food packaging, Food Chem. Toxicol., 42, 1323-1337(2004)
49. Food surveillance information sheet Number 06/00, "Benzophenone from carton board", Food Standards Agency, UK(2000)
50. Food surveillance information sheet Number 72, "Curing agents in carton board food packaging", Food Standards Agency, MAFF UK (1995)
51. Castle, L., Damant, A. P., Honeybone, C. A., Johns, S. M., Jickells, S. M., Gilbert, J., Migration studies from paper and board food packaging materials. Part2. Survey for residues of dialkylaminobenzophenone UV-cure ink photo-initiators, Food Additives and Contaminants, 14(1), 45-52(1997)
52. Food Surveillance Paper No. 38, "Progress report of the working party on chemical contaminants from food contact materials:1988 to 1992", MAFF UK(1993)
53. Nerin, C., Asensio, E., Jimenez, C., Supercritical fluid extraction of potential migrants from paper and board intended for use as food packaging materials, Anal. Chem., 74, 5831-5836 (2002)
54. Mariani, M. B., Chiacchierini, E., Gesumundo, C., Potential migration of diisopropyl naphthalenes from recycled paperboard packaging into dry foods, Food Additives and Contaminants, 16(5), 207-213(1999)
55. Food surveillance information sheet Number 169, "Diisopropylnapthalenes in food packaging made from recycled paper and board", Food Standard Agency, MAFF UK(1999)
56. Food surveillance information sheet Number 139, "Survey of pentachlorophenol in paper and board packaging used for retail foods", Food Standards Agency MAFF UK (1997)

添付資料 1

食品用紙製品からのビスフェノール A 及びベンゾフェノン類の溶出

河村 葉子 (国立医薬品食品衛生研究所)、尾崎 麻子 (大阪市環境科学研究所)

【 試験方法 】

1. 試料

No.1~11: 食品が包装されていた紙箱, No.12~15: 食品用の箱として販売されていたもの
No.16~21: バージンパルプ紙製品

2. 試薬

Bisphenol A (BPA, 99%以上, 試薬 1 級), 4-(Dimethylamino)benzophenone (DMAB, 97%以上),
4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenone (Michler's ketone, MK, 97%以上),
4,4'-Bis(diethylamino)benzophenone (DEAB, 98%以上, 試薬 1 級), Pentachlorophenol (PCP, 90%
以上), 2,6-Diisopropyl-naphthalene (DIPN, 99%以上, 試薬特級) 以上東京化成工業(株)製
- Benzophenone (BZ, 99%以上): 和光特級, 和光純薬工業(株)製
エタノール, ジクロロメタン, ヘキサン, 無水硫酸ナトリウム, 塩化ナトリウム: 残留農薬試験用;
酢酸, ヘプタン: 試薬特級 以上和光純薬工業(株)製
N,O-ビス(トリメチルシリル)トリプルオロアセトアミド (BSTFA): 99%以上, シグマアルドリ
ッチジャパン製

3. GC/MS 測定条件

装置: ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS): GC 6890, MS 5973N, 以上 Agilent 社製; コ
ンピューター Vectra VL, Hewlett Packard 社製

カラム: DB-1 (長さ 15 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.1 μ m) Agilent 社製,

カラム温度: 50°C - 20°C/min - 300°C, 注入口温度: 250°C, インレット温度: 280°C,

キャリアーガス: He 3.0 mL/min (定流量), 注入量: 1 μ L,

イオン化電圧: 70 eV, イオン加速電圧: 1.6 kV, 測定モード: SCAN (m/z 40~700) 及び SIM

4. 試験溶液の調製

1) 材質試験

印刷面のインクの影響を除くために, 印刷面があるものはあらかじめ剥離除去した. 約 1 cm 角に
細切した試料 2~5 g にエタノール 100 mL を加え, 2 時間還流抽出した. 抽出液を分液ロートに移し
て 2% NaCl 500 mL を加え, ジクロロメタン 50 mL で 2 回抽出した. ジクロロメタン層を硫酸ナト
リウムで脱水して濃縮乾固し, ヘキサンを加えて 4~10 mL に定容した. この 1 mL に BSTFA 100 μ L
を加え, 密栓後よく振り混ぜて室温で 1 時間放置し, トリメチルシリル (TMS) 化した後, 窒素気流
下で 0.5 mL まで濃縮し, ヘキサンを加えて 1 mL に定容したものを試験溶液とした.

2) 溶出試験

溶出面積 50 cm² の片面溶出器に, 食品との接触面が溶媒と接するように試料を装着し, 試験温度に
加温した食品擬似溶媒 100 mL を注ぎ入れて恒温チャンパーに静置した. 溶出条件は各項目で指定す
る条件に従い, 食品擬似溶媒として水, 20% エタノール 95% エタノール及び 4% 酢酸を用いた場合は
60°C で 30 分間, ヘプタンを用いた場合は 25°C で 60 分間とした.

上記の操作で得られた水及び 20% エタノール溶出液は, 分液ロートに移して 5% NaCl 300 mL を
加え, ジクロロメタン 50 mL で 2 回抽出を行った. 硫酸ナトリウムで脱水後, エバポレーターで減
圧乾固し, ジクロロメタン 1 mL に溶解させた. 4% 酢酸溶出液は, 10 mol/L NaOH 約 6 mL を加え
て pH7 に調整した後, 水及び 20% エタノール溶出液と同様に操作した. ヘプタン及び 95% エタノ
ール溶出液は, エバポレーターでほぼ乾固し, ジクロロメタン 1 mL に溶解させた.

各ジクロロメタン溶液に BSTFA を 50 μ L 加え, 密栓後よく振り混ぜて室温で 1 時間放置し, TMS
化を行った. 減圧遠心濃縮器により濃縮後, ヘキサンで 1 mL に定容したものを試験溶液とした.

なお, 4% 酢酸の溶出液については, 試験溶液と液性が同じになるよう調製した標準溶液を用いて
検量線を作成し定量した.

5. 添加回収試験

5 種類の溶出溶媒各 100 mL に BPA, BZ 及び DEAB を各 1 μ g, DMAB を 5 μ g 及び MK を 10
 μ g 添加し, 溶出試験の試験溶液の調製法に従って操作し, 添加回収率を求めた.

【結果】

Table 1. 試料一覧

No.	Sample	Type of paper	Coating of inner layer ^{a)}
1-6	箱 (Cake)		
7	箱 (Bread)		
8	箱 (Fried chicken)		
9	箱 (Donuts)		
10-11	箱 (Pizza)		
12-13	箱 (Cake box)		
14	箱 (Lunch box)		
15	箱 (Lunch box)	Recycled pulp 70%	Oil and water resistance
16	使い捨て皿	Virgin pulp 100%	
17	使い捨てコップ	Virgin pulp 100%	Polyethylene
18	コーヒーフィルター	Virgin pulp 100%	
19	キッチンタオル	Pulp 100%	
20	ナプキン	Pulp 100%	
21	天ぶら敷き紙	Pulp 80%, kenaf 20%	

Table 2. 7化合物の添加回収試験 (溶出試験)

Solvent	回収率 (%)						
	BPA	PCP	BZ	DMAB	MK	DEAB	DIPN
Water	118.2±7.9	76.4±2.6	113.8±0.9	84.5±12.6	79.9±9.3	110.2±4.7	63.9±5.8
4% AA	95.1±3.0	100.3±1.2	94.9±0.5	97.1±0.2	82.3±1.2	92.4±1.7	77.7±0.4
20% EtOH	82.4±1.7	79.5±11.8	117.0±16.1	92.1±5.4	89.5±5.3	108.7±11.6	65.5±6.0
95% EtOH	114.0±8.5	85.5±8.3	71.7±8.0	100.1±2.5	99.0±4.2	100.7±8.6	64.0±2.3
Heptane	91.4±2.1	83.4±2.2	112.4±2.5	106.9±2.4	105.6±1.8	128.4±2.8	93.6±2.2

Results are mean±S.D. of 3-5 trials. AA:acetic acid

Spiked amount(ng/mL) : BPA, PCP, BZ, DEAB and DIPN:10, DMAB:50, MK:100

Table 3. 再生紙製品中の5化合物の含有量

Sample No.	Content (ng/g)				
	BPA	BZ	DMAB	MK	DEAB
1	450	110	380	680	240
2	490	130	420	800	260
3	580	130	420	800	260
4	1200	4400	380	680	220
5	1000	100	420	800	260
6	300	470	400	880	300
7	4200	94	420	840	820
8	770	88	440	800	220
9	1100	160	500	1000	380
10	840	380	440	2500	420
11	1000	390	420	1400	320
12	920	290	480	1400	320
13	520	120	380	800	260
14	650	90	440	920	240
15	220	220	360	600	nd
mean	950	480	420	990	320

Detection limit (ng/g): DEAB nd <200

Table 4. バージン紙製品中の 7 化合物の含有量

Sample No.	Content (ng/g)						
	BPA	BZ	DMAB	MK	DEAB	PCP	DIPN
16	110	26	nd	nd	nd	nd	nd
17	nd	130	nd	nd	nd	nd	48
18	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
19	nd	940	nd	nd	nd	nd	nd
20	78	112	nd	nd	nd	nd	nd
21	30	36	nd	nd	nd	nd	nd

Detection limit (ng/g): BPA, PCP, BZ and DIPN ND<20, DEAB and DMAB ND<200, MK ND<400

Table 5. ビスフェノール A (BPA) の紙製品からの溶出

Sample No.	Migration level (ng/mL)					
	Water	4% Acetic acid	20% Ethanol	95% Ethanol	<i>n</i> -Heptane	
1	1.2	1.3	3.3	2.1	nd	
2	1.9	3.2	4.5	2.0	nd	
3	1.8	1.9	4.6	3.3	nd	
4	4.0	2.3	5.1	5.3	nd	
5	3.0	3.9	7.4	1.9	nd	
6	2.3	0.9	3.4	1.8	nd	
7	7.9	18.6	18.7	16.2	0.5	
8	1.4	1.6	4.9	2.9	nd	
9	1.5	3.9	3.5	5.8	nd	
10	nd	1.3	2.4	1.7	nd	
11	nd	1.5	1.9	3.2	nd	
12	0.6	nd	1.0	0.6	nd	
13	nd	0.8	4.0	2.0	nd	
14	1.7	0.8	4.8	2.5	nd	
15	0.6	0.6	1.6	2.0	nd	
16	nd	nd	nd	nd	nd	
17	nd	nd	nd	nd	nd	
18	nd	nd	nd	nd	nd	
19	nd	nd	nd	nd	nd	
20	nd	nd	nd	nd	nd	
21	nd	nd	nd	nd	nd	

Migration condition: *n*-heptane 25°C 60 min, other solvents 60°C 30 min, nd < 0.5 ng/mL

Table 6. ベンゾフェノン(BZ)の紙製品からの溶出

Sample No.	Migration level (ng/mL)				
	Water	4% Acetic acid	20% Ethanol	95% Ethanol	<i>n</i> -Heptane
1	nd	nd	0.6	0.9	nd
2	nd	nd	1.4	1.4	nd
3	nd	nd	nd	1.0	nd
4	12.1	7.5	27.2	18.9	2.4
5	nd	nd	nd	0.6	nd
6	nd	nd	3.0	5.5	3.6
7	nd	nd	nd	1.6	nd
8	nd	nd	nd	0.6	nd
9	nd	nd	nd	0.8	nd
10	nd	nd	nd	0.7	nd
11	nd	nd	1.5	0.2	nd
12	nd	nd	nd	0.2	nd
13	nd	nd	nd	1.4	nd
14	nd	nd	1.1	1.0	nd
15	nd	nd	nd	2.3	nd
16	nd	nd	nd	nd	nd
17	nd	nd	nd	nd	nd
18	nd	nd	nd	nd	nd
19	nd	nd	nd	nd	nd
20	nd	nd	nd	nd	nd
21	nd	nd	nd	nd	nd

Migration condition: *n*-heptane 25°C 60 min, other solvents 60°C 30 min, nd < 0.1 ng/mL

Table 7. 4-(dimethylamino)benzophenone (DMAB)の紙製品からの溶出

Sample No.	Migration level (ng/mL)				
	Water	4% Acetic acid	20% Ethanol	95% Ethanol	<i>n</i> -Heptane
1	nd	nd	nd	1.3	nd
2	nd	nd	1.6	2.0	nd
3	nd	nd	1.4	2.3	nd
4	nd	nd	1.1	1.9	nd
5	nd	nd	1.3	1.2	nd
6	nd	nd	2.2	2.6	nd
7	nd	nd	1.8	3.7	nd
8	nd	nd	nd	1.5	nd
9	nd	1.4	nd	2.4	nd
10	nd	nd	nd	nd	nd
11	nd	nd	nd	nd	nd
12	nd	nd	nd	nd	nd
13	nd	nd	1.3	2.3	nd
14	nd	nd	2.2	2.3	nd
15	nd	nd	nd	1.5	nd
16	nd	nd	nd	nd	nd
17	nd	nd	nd	nd	nd
18	nd	nd	nd	nd	nd
19	nd	nd	nd	nd	nd
20	nd	nd	nd	nd	nd
21	nd	nd	nd	nd	nd

Migration condition: *n*-heptane 25°C 60 min, other solvents 60°C 30 min, nd < 0.5 ng/mL