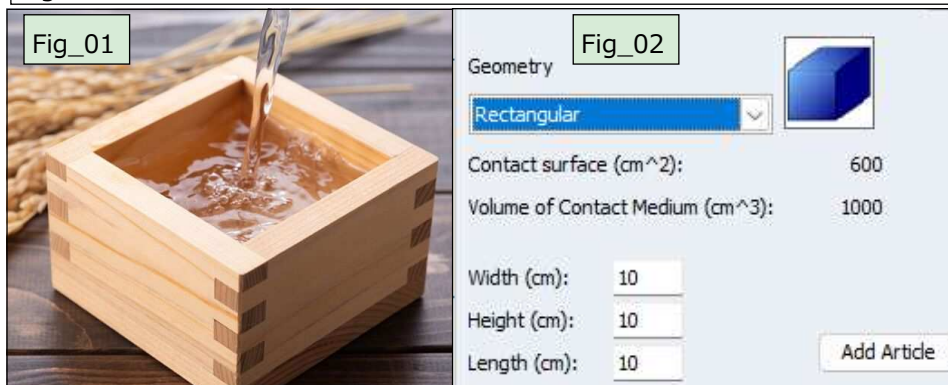


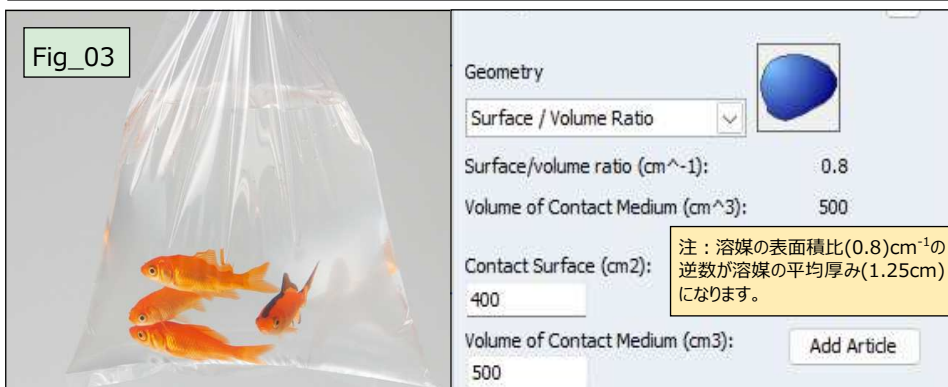
Title : 包装材のさまざまな形状に対応できます。

Fig_01 : SML6は移行モデルは容器サイズ一辺10cmの直方体とします。



Fig_01の料酒の枡を食品容器としてみると5面の直方体です。仮に枡のサイズが一辺10cmだとすれば、お酒（食品疑似溶媒の容積は $10 \times 10 \times 10 = 1,000 \text{ cm}^3$ ）です。SML6は直方体ならば、6面体と定義し、表面積は 600 cm^2 です。6面 $600 \div 6 = 100 \text{ cm}^2$ と接触する溶媒の平均厚みは $1,000 / 600 \text{ cm} = 1.667 \text{ cm}$ となります。Fig_02はSML6で食品包装サイズを直方体と定義した表示例です。

Fig_03 : レトルト食品などのポウチ袋状の容器



Fig_03は食品包装の形状が袋状の場合、包装材表面積と疑似溶媒容量の比で定義することができます。例えば袋サイズが $200 \times 100 \text{ mm}$ で疑似溶媒(水)を500g充填したときポリマーフィルムと接触する平均溶媒の厚みは $500 / 400 = 1.25 \text{ cm}$ となります。このように単位面積当たりの疑似溶媒の厚みを算出することで3次元的な接触状態をポリマーフィルムと疑似溶媒の関係を2次元で表示することが可能です。



Fig_04は再生セルロース使用の紙パケットレー6個首脳の場合について食品包装サイズを推定してみます。

卵1個60gの表面積が約 75 cm^2 として6個で 450 cm^2 、卵と接触しない面積が約1/2程度あるとすると、全表面積は 675 cm^2 となります。紙ケース表面積当りの疑似溶媒・卵の厚みは 0.5333 cm となります。

ただし疑似溶媒が液体の場合は紙に含まれる移行物質と卵表面の接触状態は緊密ですが、紙と卵の殻(固体)を介するので紙表面の一部としか接触していないことは別途、考慮すべきです。卵の疑似溶媒として疑似溶媒はEthanol50%と決められていますのでPowアプローチで分配係数Kの決定が可能です。

Food group (according to Annex III of Regulation (EU) 10/2011 and some more)	
Whole eggs, egg yolk, egg white: B. Liquid and cooked / Ganze Eier, Eigelb, Eiweiß: B. Fl*sig Simulant	
Ethanol 50%	

スーパーマーケットではPET・トレーの卵ケースをよく見かけます。通販のAmazonで販売されているHearty Produceの再生セルロースを使用の“たまご・トレー”(6個収納)の例です。卵の表面積は仮に 450 cm^2 であるとしても、実際にセルロース紙とどれだけの面積で接触しているか？なども検討の余地があります。

Title : 疑似溶媒は液体だけではなく、高揮発性物質にはTenaxが対応可能です。

Fig_05 : ウッド・チップからチップに含まれる化学物質の蒸留酒への移行



Fig_06



Fig_06 : Whiskeyを熟成させた木樽のウッドチップを新しい蒸留酒のボトルに入れて熟成させる

Whiskey Snippersというものがあります。ウッドチップは食品包装材ではありませんが、チップに含まれる移行物質が疑似溶媒のアルコールに溶出する点でいえばSML6でシミュレーションが可能といえます。ただしウッドチップにどのような化学物質がどれだけ含まれているかが判明している必要があります。

Fig_07はウッドチップではなく、再生セルロース紙に含まれたアクリル系接着材のインク成分がTenax疑似溶媒に60℃60日間で移行するトレンド曲線です。

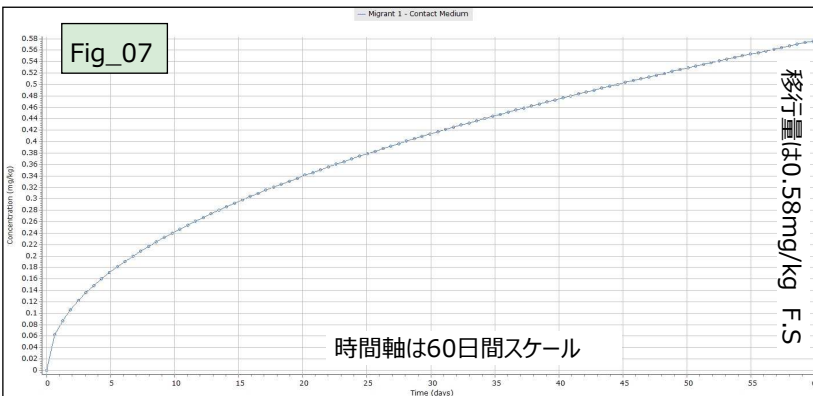
Fig_08は、60℃/60日後の疑似溶媒Tenaxにおける移行量が0.5765mg/kgであることを示しています。時間の経過とともに移行物質の濃度が増加していることを示しています。移行物質の温度に対する拡散係数が判明すれば、温度と時間を定義すれば、移行量曲線が得られます。

Fig_05の4本のボトルの移行物質の濃度を測定したとすれば、4段階の異なる濃度が得られるはずです。

Fig_08はセルロース中のMigrant1の濃度が3.721mg/kgであることを示しています。

Fig_09は厚みが2700μmあるセルロース断面の移行物質の残存量分布を表示しています。移行モデルでは設定時間における溶出量だけではなく、セルロース紙（ポリマー・フィルム側）に残存する移行物質の残存分布状態を読み取可能なことが利点です。

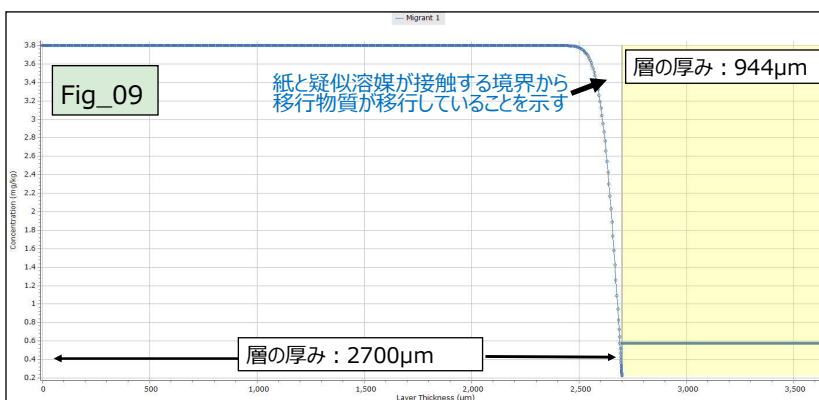
Fig_07 : 移行物質の時間経過に伴う疑似溶媒中への移行量



Fig_08

	Thickness (μm)	Layer 1	Contact Me...
		CELLULOSE	Tenax
		2700	944.8
1. Migrant 1	2,4,7,9-TETRAMETHYL-5-DECYNE-4,7-DIOL	3.721	0.5765

Fig_09 : セルロースのインク成分がすべて3.8mg/kgの想定は、印刷後から時間が経過して、インク成分が紙の裏側まで濃度一定になった条件となる。



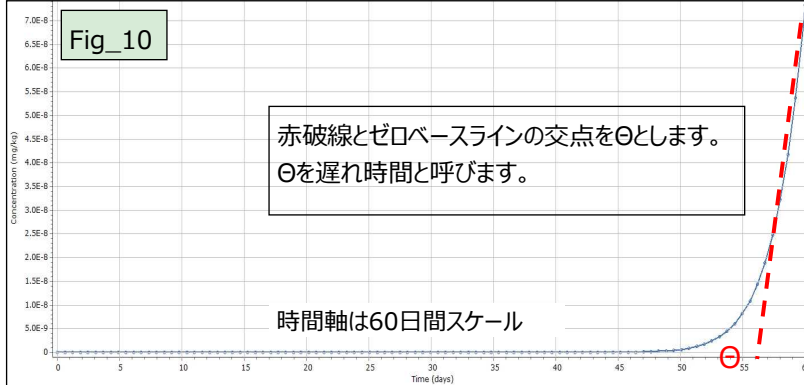
日常で経験する移行・溶出現象をSML6(移行モデル)ではどのような条件でパソコン上でシミュレーションするか?に焦点を当てています。実際の移行現象は3次元で起きていますが、SML6ではPC画面上の2次元のグラフで表示しています。

Palmetrics

〒357-0038 埼玉飯能市仲町127-20 リバーサイド飯能 202
株式会社パルメトリクス はんのう研究室
電話 042-978-8655 FAX 042-978-8664

Title : 複層の包装材料に対応できます。

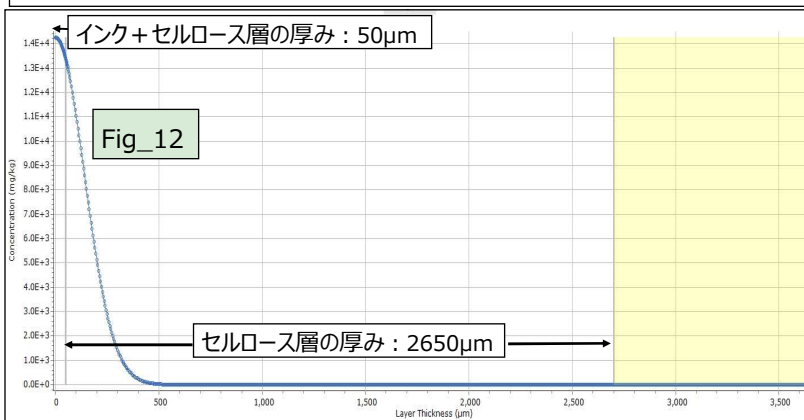
Fig_10 : インク層+再生セルロース層からTenax(疑似溶媒層)への移行量



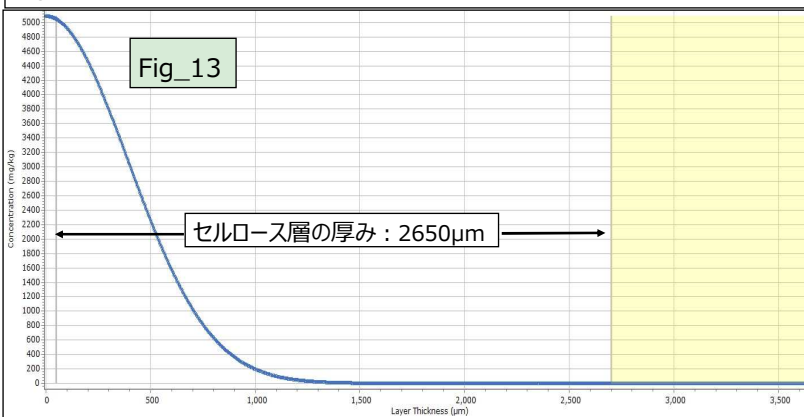
Fig_11 : 移行物質の時間経過に伴う疑似溶媒中への移行量

Article	Fig_11	☐ Layer 1	☐ Layer 2	☒ Contact Me...
		CELLULOSE	CELLULOSE	Tenax
Thickness (μm)		50	2650	944.8
Migrant 1	2,4,7,9-TETR...	5075	847.6	7.33E-08

Fig_12 : 移行物質の時間経過に伴う疑似溶媒中への移行量



Fig_13 : 移行物質の時間経過に伴う疑似溶媒中への移行量



Fig_10 : 再生セルロース紙表層50μmにインク成分が5%(5E4mg/kg)とインク成分が浸透していない再生セルロース層2,650μmとTenax疑似溶媒層(944μm)とし60℃60日間の移行量を示すトレンド曲線です。Fig_10 (50μm + 2650μmの2層)とFig_07(2,700μm1層)の移行曲線の形状に大きな違いがあります。Fig_10の曲線は上に凹であり、Fig_07の曲線は上に凸になっています。上に凸となるトレンド曲線が得られた場合、この層では移行現象に遅延時間が発生していることを示します。

PETフィルムのように機能性バリア特性を持つ場合VRVの3層構造フィルムでΘ(遅れ時間)を持つことが知られています。

遅れ時間が大きいことが機能性バリア特性を持つことになります。拡散係数が比較的大きなセルロースで遅れ時間があるとは通常は考えられないことです。

理由としてセルロース層の厚みが2,700μmと通常のポリマーフィルムの比較して各段に大きな厚みによって機能性バリア特性(*01)が出現したことになります。

遅れ時間 Θ = 57日間となります。

この移行シミュレーションの拡散係数はRealisticケースで算出しているのでΘが顕著に現れました。もしWorstケースで拡散係数を算出するとΘ値はもっと短時間になります。



Fig_12は60℃/7日間経過時のセルロース2層目の移行物質の濃度分布です。インク層の移行物質の濃度は14,000mg/kgですが500~2700μmの層間では移行物質の濃度は未だ非常に低い値を示しています。

Fig_13は60℃/60日間経過時のセルロース2層目の移行物質の濃度分布です。インク層の移行物質の濃度は5,000mg/kgと初期の1/10になり、インク層から1000μmとこまで移行物質が移行していることがわかります。

移行量を実測する場合、疑似溶媒側の移行量は測定できませんが、包装材料中の濃度変化は検出できません。移行モデルでは包装材料、疑似溶媒の双方の濃度変化をシミュレーションすることが可能です。

本ノートではセルロースの拡散係数の算出はガラス転移点温度TgよりPiringer式で使用する高分子特性係数/Ap_Value値を推定しています。セルロースのTg点温度を-30℃として拡散係数を算出しています。ただしセルロースのTg点温度はさまざまな値があり、拡散係数は暫定値とお考え下さい。

Palmetrics

〒357-0038 埼玉県飯能市仲町127-20 リバーサイド飯能 202
株式会社パルメトリクス はんのう研究室
電話 042-978-8655 FAX 042-978-8664

Title : 実測による移行試験結果から拡散係数を算出 + 移行モデル

疑似溶媒 Tenaxについて

AKTSはTenaxを疑似溶媒として使用する場合について、以下のように推奨しています。

Tenax, Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide), CAS No. 24938-68-9, is the solid simulant E in the European legislation [Regulation (EU) 10/2011] which is used to mimic dry food.

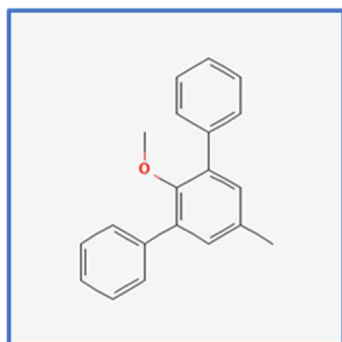
User should be aware of the limitation of migration modelling with Tenax.

Tenax presents a partition domain (linear sorption) and hole-filling domain (non-linear sorption). Therefore, the mass transport is not always Fick's law. It should be limited to low MW, volatile compounds.

AKTS recommends to use the log Pow of the 'monomer' (2-methoxy-5-methyl-1,3-diphenylbenzene) to estimate the partition coefficient $K_{\text{layer/Tenax}}$ with the "Polarity scale" model *02

The log Pow of Tenax is valued at 5.5 by the numerical tool of PubChem.

•The density of Tenax is 0.25 g/cm³ but can be higher, depending of the synthesis (graphitized Tenax).



- * 01 : 機能性バリアについてはテクニカルノート No.SML6-08R “FCM_3層ラミネートPETフィルムの機能性バリア効率”
- * 02 : 極性スケールについてはテクニカルノート No.SML6-11R “移行物質と疑似溶媒の極性_Polarityから分配係数を推定するアプローチ” をご覧ください。

項目	物性値	
Specific surface area (m ² /g)	35	GLサイエンスの株式会社のHPに掲載されているTenax TA の仕様によれば、比表面積が35m ² /gと記載されています。 Tenax TAは、2,6-Diphenyl-p-phenylene Oxideをベースにした弱極性のポラスポリマービーズで、アルコール、ポリエチレングリコール、ジオール、フェノール、アミン、アルデヒド、ケトンといった、高沸点極性化合物の分析に適しています。
Pore volume (cm ³ /g)	2.4	
Average pore size (nm)	200	
Density (g/cm ³)	0.25	

包装材料が紙・セルロースベースで乾燥食品を取扱う場合、疑似溶媒はTenaxを使うことになります。
この場合には実測値と移行モデルによるシミュレーション値を比較しながら妥当性を評価しながら解析すべきです。