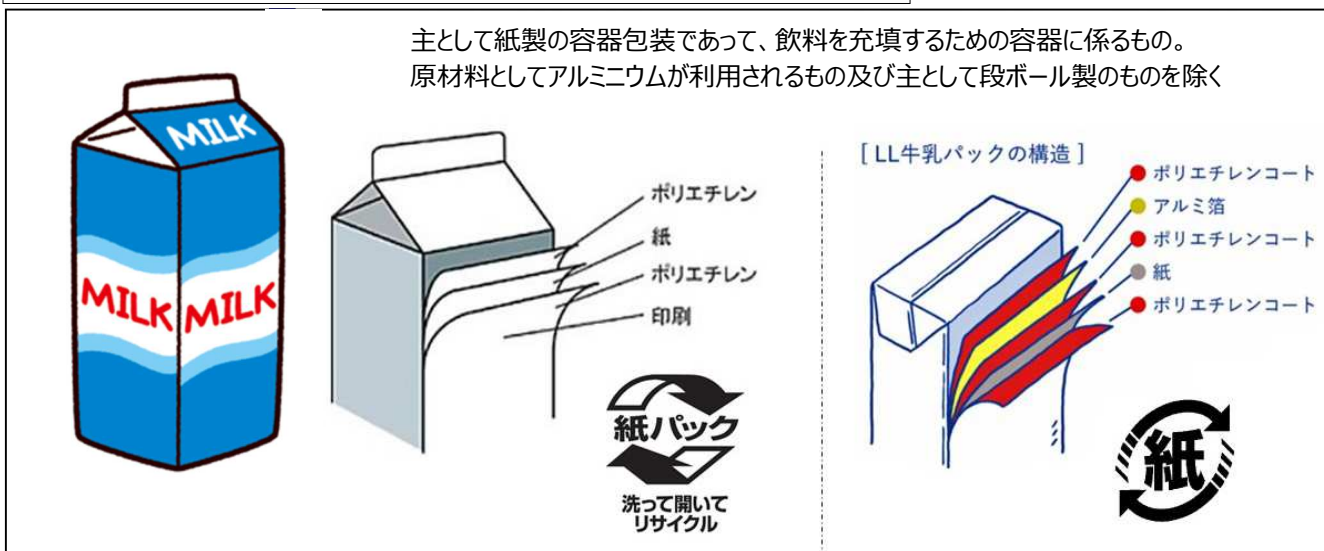


Title : 紙パックやLL牛乳パックの表面のインキが牛乳にどれだけ溶出するでしょう？

Fig_01 : 紙パックとは

日本乳業協会 <https://nyukyou.jp> より

今回、本ノートで牛乳・紙パックをテーマとした理由は紙をFCM(食品接触材料)として見た場合に紙の拡散係数をどのように予測するか？という観点から取り上げました。ポリマーのデータベースには1,938種類のポリマーが登録されています。Paper(紙)を検索すると

Name	CAS Number
GLASSINE PAPER	0001337-88-8
PAPER, KRAFT	0977095-79-6
Cellulose, Paper & Board (modeling)	
Colorants for paper	

左図の4種類が登録されており、上から3番目のCellulose, Paper & Board (modeling)にはRealisticとWorstのAp_ValueとTauが掲載されています。

一方、2016年発行の移行モデル・ガイドラインを見れば、Paper(紙)のAp_Valueが設定されておらず、Piringer式アプローチが採用できません。

SML6を使い慣れたSML6ユーザにとっては、SML6のデータベースにはPaper(紙)のAp_Valueは存在せず、紙の拡散係数を予測するPiringerアプローチが使えないというのが共通認識です。

SML6のデータベースにPaperのAp_Valueがなぜ掲載されているのか？について、AKTSに問合せをしました。

AKTSによれば、“modeling”用として記載されているSML6データベースのAp_ValueはEU側で正式に決定・認可された値ではなく、暫定値として記載されています。データベース供給元のMDCtech社がいくつかのPaperの溶出実測データからAp_Valueを算出した値を掲載したものと思われます。数多くの実測データから算出される公的に認定されたAp_Valueと違って、暫定値のAp_Valueは実測データの数は限定されたものなので、あくまで“参考値”として利用するものです。

SML6では紙のようにAp_Valueのないポリマーはその代用策として、ガラス転移点温度(Tg温度)からAp_Valueを推測する“Tg点温度補完法”を使用しています。PaperのAp_Value値はTg点温度補完法によりAp_Valueを推定するのとは違い、実測値から算出されたものです。しかしMigrantの分子量の範囲と実測データ数が少ないため、凡その拡散係数を推定するための代用策と捉えることができます。そこでこれら2種類の代用策からそれぞれ求めた拡散係数がどれくらいの違いがあり、予測された溶出量に反映されるかを比較してみます。FCMとして他のポリマーに比較しても最も多く使用される紙について、その代表的な事例として“紙パック”とLL牛乳パックを選びました。

① Tg温度補完法によるAp_Valueの推定

② Modeling用に得記載されたAp_Valueの採用 からそれぞれの拡散係数を求め、溶出量の解析結果を比較することにします。LL牛乳パックでは機能性バリア層としてアルミ箔が使用されています。このアルミ箔の拡散係数をどのように設定するのか？についてはSML6データベースを“modeling”と検索することにより、次ページ Fig_02のALとAL_Foilの“modeling”用のAp_Valueが選択できます。

なお本ノートでは紙層340μmにエチレングリコールの濃度が1000mg/kgが含まれると仮定して、エチレングリコールの牛乳への移行プロセスをシミュレーションしていますが、現実にはあり得ない濃度での仮定です。シミュレーションの目的は“紙”は移行速度が大きく、機能性バリア的な機能は全く存在しないので、他のFCM層で移行速度を小さくする工夫が必要になることを示すためです。

SML6のデータベースを“modeling”で検索してみてください。
SML6を使いこなすための情報がきっと得られます。

WE RECOMMEND

Palmetrics

〒357-0038 埼玉県能市仲町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 : SML6データベース “POLYMER” から 紙(Paper)を検索する。

Fig_02

Selecting material for layers

Browse Database

SML6.62 Chemprofier データベースの検索設定画面

Reference Number:		Name:	modeling
CAS Number:		Molecular Weight:	
FCM number:		Type:	POLYMER
WE RECOMMEND		Clear Filters	Filter

Fig_02 :

Piringerアプローチが利用できるAp_Valueのあるポリマーは12種類が存在します。

SML6のデータベースの中から移行モデルに対応するポリマーを“modeling”で検索すると、

● PETの3種類

● セルロース、Paper、ボード

● Al箔、Al (完全機能性バリア)

その他のAp_Valueのあるポリマーが掲載されています。赤破線枠がAp_Value値です。

Name	CAS Number	Ap Realistic	Tau Realistic	Ap* Wor...	Tau Wor...
Poly (styrene-block-butadiene) copolymer (SBS) (modeling)	0009003-55-8	7	0	10.5	0
POLY(styrene-block-Isopren-co-Butadien-block-Styrene), COPOLYMER (SIBS) (modeling)	0026602-62-0	7.5	0	10.5	0
BLENDED: POLYPROPYLENE, heterophasic copolymer with ethylene + Poly(butylene-co-ethylene-co-propylene) (modeling)		13.5	1577	15.5	1577
POLY(styrene-BLOCK-2-methyl-1,3-butadiene-CO-1,3-butadiene), COPOLYMER, hydrogenated (SEPBS) (modeling)	0132778-07-5	7.5	0	10.5	0
worst case polymer (modeling)		15	0	20	0
Polyethylene terephthalate (PET) (modeling T < 70°C)	0025038-59-9	-1.5	1577	3.1	1577
POLY(styrene-BLOCK-butadiene) copolymers, hydrogenated (SEBS) (modeling)	0066070-58-4	7.5	0	10.5	0
POLY(styrene-BLOCK-copolymers) (all SBC) + 50% white mineral oil (modeling)		10.5	0	12.5	0
POLY(styrene-BLOCK-2-methyl-1,3-butadiene), COPOLYMER, hydrogenated (SEPS) (modeling)	0068648-89-5	7.5	0	10.5	0
Cellulose, Paper & Board (modeling)		10.18	0	12.91	0
POLYMERBLEND: POLYSTYRENE 60% + STYRENE BUTADIENE block copolymer 40% (PS+SBS) (modeling)		1.6	0	3.6	0
Polyethylene terephthalate (PET) (modeling T > 70°C)	0025038-59-9	3.2	1577	6.4	1577
Aluminium, metalized (modeling)		-7.38	0	-5.63	0
Silicon dioxide, amorphous, synthetic (glass like - vapour deposition) (modeling)	0060676-86-0	-10	0	-5	0
Aluminium foil (modeling)		-25	0	-20	0
Polyethylene terephthalate (PET) (modeling all T)	0025038-59-9	2.2	1577	6.4	1577

SML6のデータベースで検索語を“modeling”と入力することで、Ap_Valueが設定されていないポリマーについてもAp_Valueの参考値が設定可能になります。 Fig_02の検索内容から今後、利用可能な情報があるか？を確認しておきましょう。

下記のテーブルはAが紙パック、B,CはLL牛乳パックで多層構造の各層の厚みと各層の移行物質の濃度条件(mg/kg)をSML6設定画面を示しています。紙層を2層に分けた理由はインキ成分が含まれる表面紙層とインキを含まない紙層の条件設定を容易にするためであり、実質的には紙は1層です。

Article_A はPE/紙/PEの3層構造の紙パックで、PE層は厚み20μm、紙は350μmで外側10μmはインキ成分(β-カロチン)が10μmに10,000mg/kg (1%)が分散していると仮定します。また紙層340μmにはエチレングリコールの濃度が1000mg/kgとします。

Article_B はLL牛乳パックを想定して、紙パック構造に加えて機能性バリアの**Al箔**(2μm)とPE層(20μm)が積層されているとします。

Article_C はArticle_Aの紙パックのみで構成され、両面のPE層がない場合です。

紙はFCM材の材料として単体では吸湿性の問題があり、紙だけで構成される紙パックは存在しません。

SML6ソフトウェアは紙(Paper)に吸湿特性があるという“認識・情報”がなく、紙単体で紙パックが構成されるという“魔法の紙パック”を想定することができます。Article_Aと比較するとPE層の防水機能が理解できます。紙(Paper)はポリマー層の多層構造とすることで、吸湿性、酸素の透過速度や多層構造の中に含まれる移行物質の溶出量を劇的に削減することができます。



Article	1_PE	INK_surface...	CELLULOSE	PE	Contact Me...
A	POLYETHYL...	Cellulose, P...	Cellulose, P...	POLYETHYL...	Ethanol 50%
Thickness (μm)	20	10	340	20	1.667E04
Migrant 1	Ethylene gly...	0	1000	0	0
Migrant 2	BETA-CARO...	0	1E04	0	0

Article A: Migrant1, 2は右方向の Contact_Medium(疑似溶媒)側に移行します。

Article	1_PE	INK_surface...	CELLULOSE	PE	Al_Foil-1u	PE	Contact Me...
B	POLYETHYL...	Cellulose, P...	Cellulose, P...	POLYETHYL...	Aluminium ...	POLYETHYL...	Ethanol 50%
Thickness (μm)	20	10	340	20	2	20	1.667E04
Migrant 1	Ethylene gly...	0	1000	0	0	0	0
Migrant 2	BETA-CARO...	0	1E04	0	0	0	0

Article Bは: 機能性バリアとしてPET(20μm) Cは機能性バリアとしてAl_foil(2μm)とします。

Article	INK_surface...	CELLULOSE	Contact Me...
C	Cellulose, P...	Cellulose, P...	Ethanol 50%
Thickness (μm)	10	340	1.667E04
Migrant 1	Ethylene gly...	0	1000
Migrant 2	BETA-CARO...	1E04	0

この条件は実験による溶出量測定は不可能ですが、SML6シミュレーションで初めて予測可能です。

Paper表面のインキ層はPaperの外側印刷面の10μm層に濃度10,000mg/kgの食品染料 B-カロチン含有し、Paper層(340μm)にはエチレングリコールが0.1%(1,000mg/kg)を含有すると設定しました。

SML6の食品疑似溶媒のデータベースから牛乳を選択すると、疑似溶媒としてエタノール50%が自動的に選択されます。そこで牛乳の食品疑似溶媒をエタノール50%としました。

Technical Note テクニカルノート

No.SML6-16R/3 2025-05-02

Fig_03 : Tg点温度補完法による各層と各Migrantの分子量から算出される20℃の拡散係数 (いずれもrealistic値) を示しています。紙層の拡散係数DはTg点温度補完法による拡散係数を示しています。紙層はPE層と比較して拡散係数が約20倍大きくなっています。

Fig_04 : 紙層とPE層はともにPiringerのAp_Valueから算出されています。紙層はPE層と比較して拡散係数が170倍大きくなっています。

Fig_05はFig_03の条件で40℃10日間の溶出量がエチレングリコールで**17.92mg/kg** β-カロチンが**0.107μg/kg** となります。

Fig_06はFig_04の条件で40℃10日間の溶出量がエチレングリコールで**16.86mg/kg** β-カロチンが**0.007μg/kg** となります。

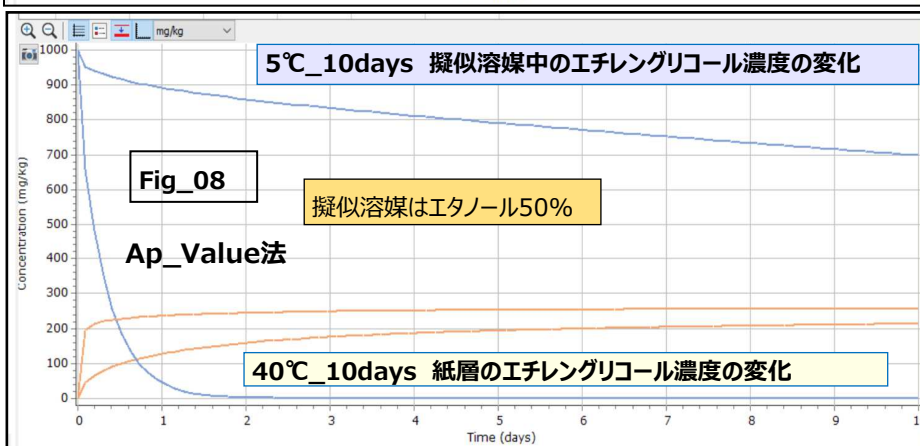
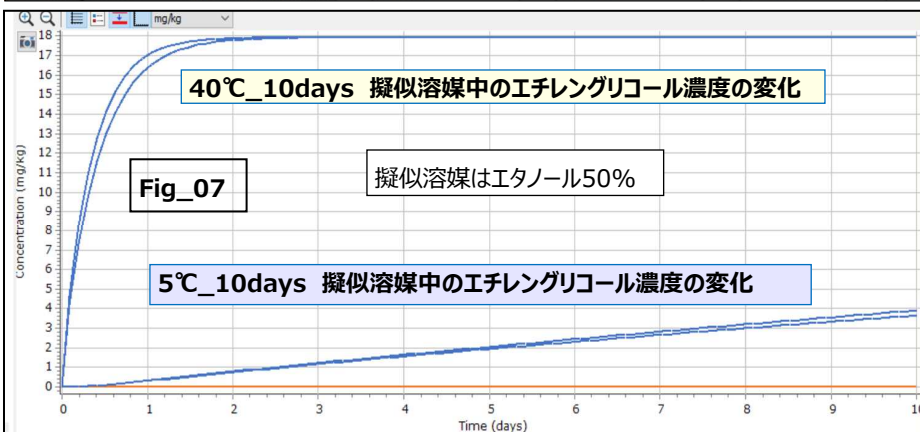
いずれの拡散係数の予測法を使用しても40℃10daysのエチレングリコールの溶出量はほぼ同じレベルになっています。

Fig_03	Tg点温度補完法	1_PE	INK_surface_Paper	CELLULOSE	2_PE	Contact Me...
		POLYETHYLEN...	Cellulose, Paper ...	Cellulose, Paper...	POLYETHYLEN...	Ethanol 50%
	Thickness (μm)	20	10	340	20	1.667E04
Migrant 1	Ethylene glycol	P(2.15E-10)	D(4.69E-09)	D(4.69E-09)	P(2.15E-10)	0.0001
Migrant 2	BETA-CAROTENE	P(9.94E-13)	D(2.17E-11)	D(2.17E-11)	P(9.94E-13)	0.0001

Fig_04	Ap_Value法	1_PE	INK_surface_Paper	Paper	2_PE	Contact Me...
		POLYETHYLEN...	Cellulose, Paper ...	Cellulose, Paper...	POLYETHYLEN...	Ethanol 50%
	Thickness (μm)	20	10	340	20	1.667E04
Migrant 1	Ethylene glycol	P(2.15E-10)	P(1.246E-08)	P(1.246E-08)	P(2.15E-10)	0.0001
Migrant 2	BETA-CAROTENE	P(9.94E-13)	P(5.76E-11)	P(5.76E-11)	P(9.94E-13)	0.0001

Fig_05	Tg点温度補完法	☐ 1_PE	☐ INK_surface...	☐ CELLULOSE	☐ 2_PE	☒ Contact Me...
		POLYETHYL...	Cellulose, P...	Cellulose, P...	POLYETHYL...	Ethanol 50%
	Thickness (μm)	20	10	340	20	1.667E04
1. Migrant 1	Ethylene gly...	0.4875	0.5758	0.5758	0.4875	17.92
3. Migrant 2	BETA-CARO...	369.9	408	250.9	79.68	0.000107

Fig_06	Ap_Value法	☐ 1_PE	☐ INK_surface...	☐ Paper	☐ 2_PE	☒ Contact Me...
		POLYETHYL...	Cellulose, P...	Cellulose, P...	POLYETHYL...	Ethanol 50%
	Thickness (μm)	20	10	340	20	1.667E04
1. Migrant 1	Ethylene gly...	49.38	57.41	53.57	20.14	16.86
3. Migrant 2	BETA-CARO...	540.9	718.3	235.4	0.2941	7.342E-09



Fig_05,06は40℃10日間時点の疑似溶媒中のエチレングリコール濃度です。

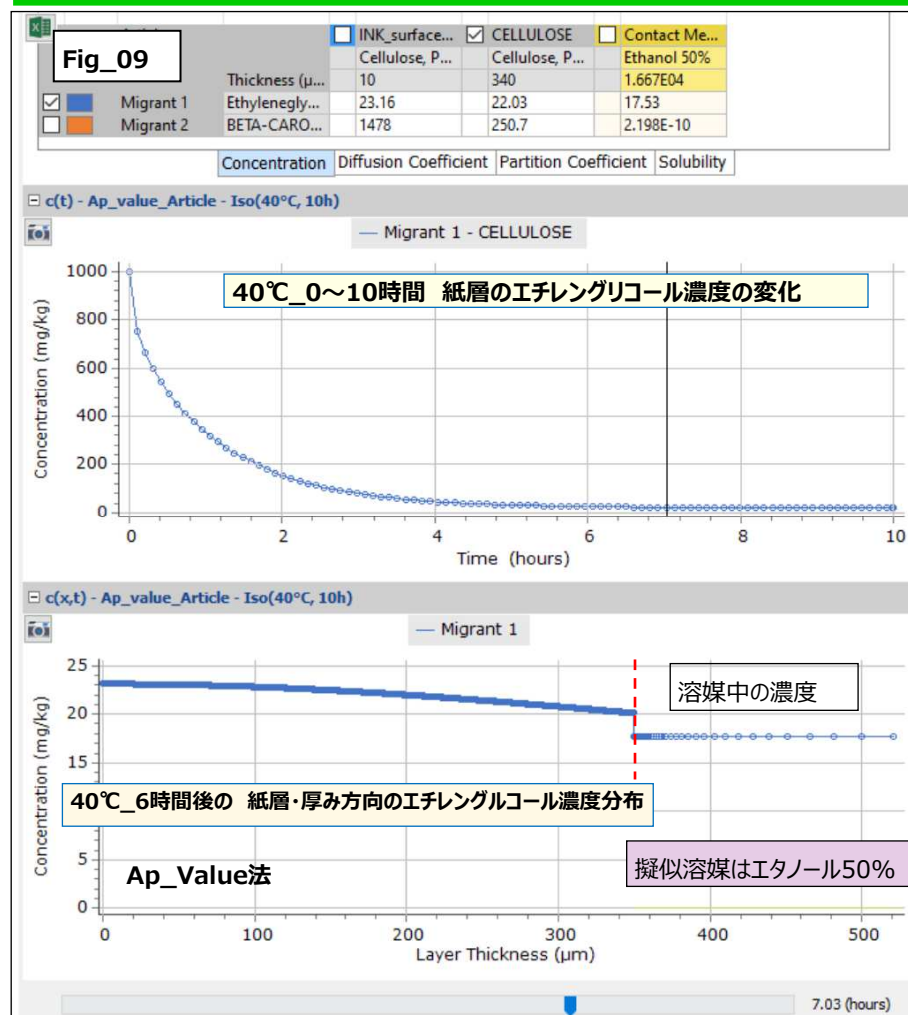
Fig07は40℃と5℃_10日間の時間経過によるエチレングリコール濃度変化(青色曲線)です。2本の曲線が重なっているのはTg点温度補完法とAp_Value法で予測した溶出曲線がほぼ一致しているためです。

40℃と5℃では溶出速度には大きな差があります。橙色曲線はβカロチンの溶出曲線ですが1ppb以下になっており、その差はFig_08は紙層の含有エチレングリコールの平均濃度変化です。40℃溶出条件では2日後に濃度が飽和して16.86mg/kgとなります。紙に含まれるエチレングリコールはほぼ99%が疑似溶媒中に溶出します。疑似溶媒との境界層のPE層は防水機能があっても拡散現象による溶出を制限する機能は限定されます。牛乳・紙パックは40℃ではなく、5℃で保存されるのが普通です。10日後で紙の中のエチレングリコール濃度は700mg/kgであり、全体の30%が牛乳に移行することになります。

実際に流通する紙パックの紙1,000ppmのエチレングリコールが含まれることはありません。

Diffusion Coefficient

40℃ 10days mg/kg



Fig_09はArticle_Cを溶出条件**40°C_10h**の条件で疑似溶媒エタノール50%中のエチレングリコール濃度について上段は紙層(340μm)の濃度変化、下段は紙層と溶媒層の濃度分布を示すものです。

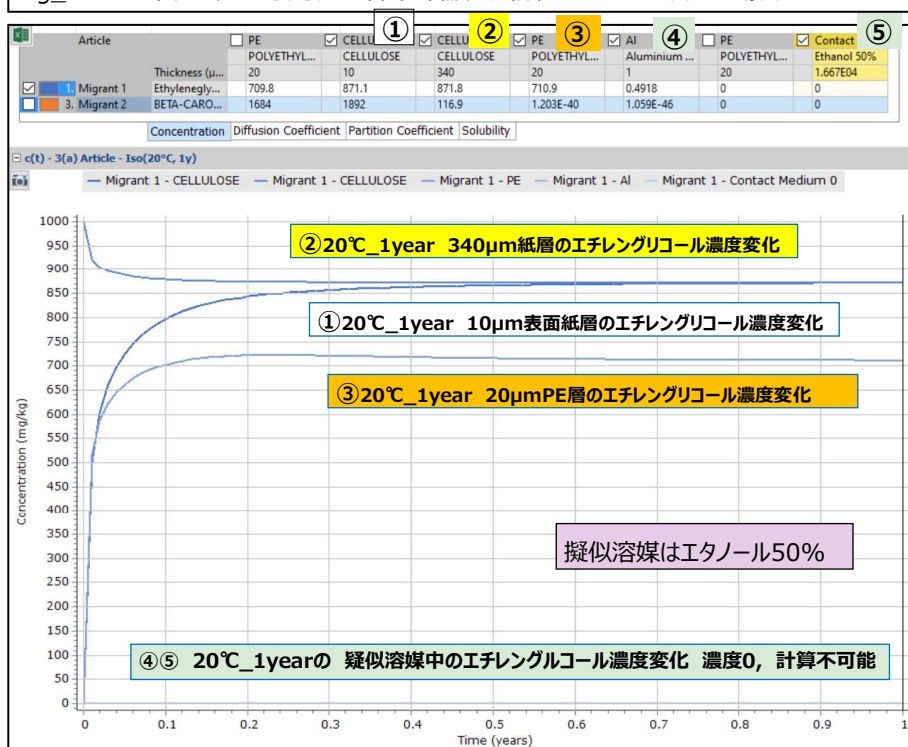
Fig_07のようにもし紙に20μmのPE層があれば溶出量は2日後には18mg/kgで飽和しますが、このPE層がなければ7時間後に溶出量は18mg/kgで飽和します。20μmのPE層は溶出速度を1/7に低減していることになります。

紙がエタノール濃度50%の疑似溶媒と接触していても、完全に隔離されるという**有り得ない仮定**で解析することが可能です。PE層は一般的には機能性バリアがないポリマーとして知られていますが、紙よりは機能性バリア特性があることがわかります。

今後、紙がポジティブ・リストの対象になったとしても、紙そのものが食品層と接触することはなく、多層膜構造により溶出量を低減させる戦略が踏襲されると思われます。



Fig_10 : LL牛乳パックを想定した5層・多層膜 機能性バリアAl・フォイルの場合



最後にArticle_CのLL牛乳パックを想定した5層多層膜で紙層エチレングリコールが1000mg/kgあると仮定し、**20°C_1年間**とした場合の溶出をシミュレーションします。

②の紙層のエチレングリコールは150日間後に1,000ppmから875ppmになり、①の紙層10μmと同じ濃度になります。

一方③のPE層は720ppmとなり、以降はこの濃度を保ちます。しかし第4層の機能性バリアのAl箔層で移行量が劇的に制限され、Al箔内部の濃度が0.49ppmとなります。そのため牛乳に見立てた疑似溶媒のエタノール50%への移行量ゼロとなります。LL牛乳パックはAl箔の機能で成立します。

インク層として植物由来のβカロチンを染料に見立て、表面紙層20μmに1%濃度と設定しました。βカロチンの分子量が536.8g/molとエチレングリコールの62g/molと比較すればかなり大きいため拡散係数が低くなり、第3層のPE層(20μm)で移行量が激減します。