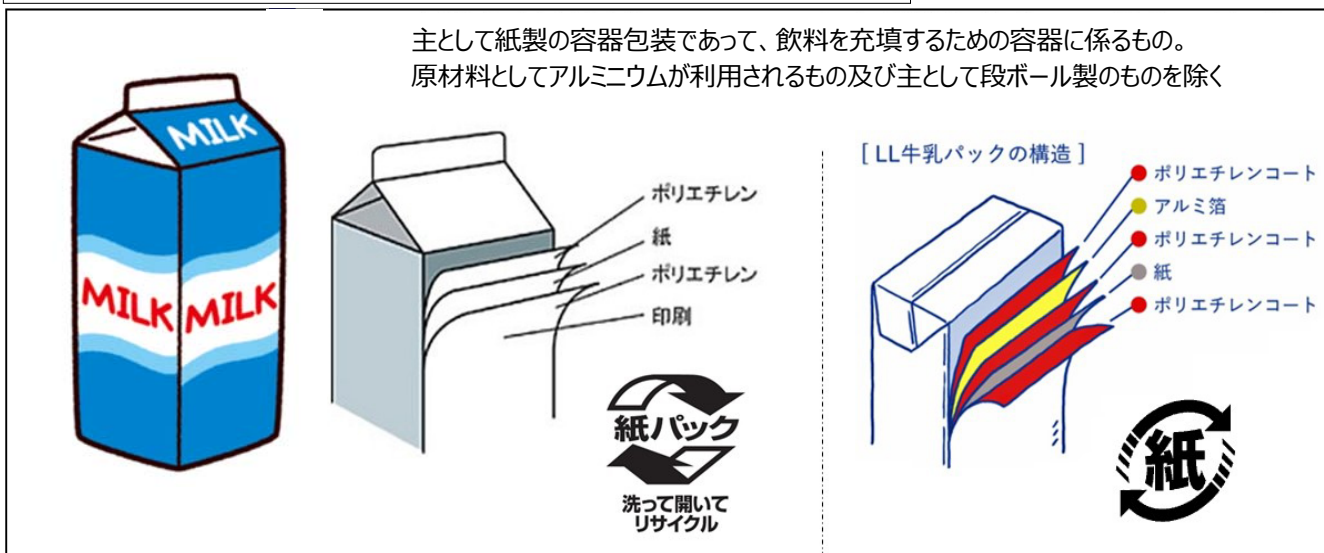


**Title : 紙パックやLL牛乳パックの表面のインキが牛乳にどれだけ溶出するでしょう？**

Fig\_01 : 紙パックとは

日本乳業協会 <https://nyukyoku.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)にはなんと！RealisticとWorstのAp\_ValueとTauが掲載されています。ただし2016年発行の移行モデル・ガイドラインを見れば、紙(Paper)のAP\_Valueが設定されておらず、Piringer式アプローチが採用できないことになっています。

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

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アプローチが使えるという共通認識がないのではないのでしょうか？

SML6のデータベースにPaperのAp\_Valueがなぜあるのか？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です。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、“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&AL\_Foilの“modeling”用のAp\_Valueが選択できます。またAl\_FoilやAlに代えて、機能性バリアとしてPETフィルムを設定した場合についても比較してみます。

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。



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:

CAS Number:  Molecular Weight:

FCM number:  Type:

**WE RECOMMEND**

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	E 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
BLEND: 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PET層(20μm)とPE層(20μm)が積層されているとします。

**Article\_C**は機能性バリア層がPET層ではなく、完全機能性バリアのAl箔(2μm)になっています。

紙はFCM材の材料として単体では吸湿性の問題があり、食品包装材として機能できませんが、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食品への移行量を大幅な削減しています。

紙パックは食品と接触する面はポリマーフィルムで多層膜となっているので、FCMとしての紙は脇役として存在で機能しています。



Article	1_PE	INK_surface...	CELLULOSE	PE	Contact Me...
<b>A</b>	POLYETHYL...	Cellulose, P...	Cellulose, P...	POLYETHYL...	Ethanol 50%
Thickness (μm)	20	10	340	20	1.667E04
Migrant 1	Ethylenegly...	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	PET	PE	Contact Me...
<b>B</b>	POLYETHYL...	Cellulose, P...	Cellulose, P...	POLYETHYL...	Polyethylen...	POLYETHYL...	Ethanol 50%
Thickness (μm)	20	10	340	20	20	20	1.667E04
Migrant 1	Ethyleneglycol	0	1000	0	0	0	0
Migrant 2	BETA-CAROTENE	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	1_PE	INK_surface...	CELLULOSE	PE	Al_Foil-1u	PE	Contact Me...
<b>C</b>	POLYETHYL...	Cellulose, P...	Cellulose, P...	POLYETHYL...	Aluminium ...	POLYETHYL...	Ethanol 50%
Thickness (μm)	20	10	340	20	2	20	1.667E04
Migrant 1	Ethylenegly...	0	1000	0	0	0	0
Migrant 2	BETA-CARO...	0	1E04	0	0	0	0

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-カロチンを含有し、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。牛乳の食品疑似溶媒がエタノール50%ということになります。

B-カロチンは分子量、Log\_Powの値が大きく、脂溶性の特性があるので、エタノール50%に代えて野菜油(オリーブオイル)を疑似溶媒とした解析を追加しています。

Technical Note テクニカルノート

No.SML6-16/3 2023-12-14

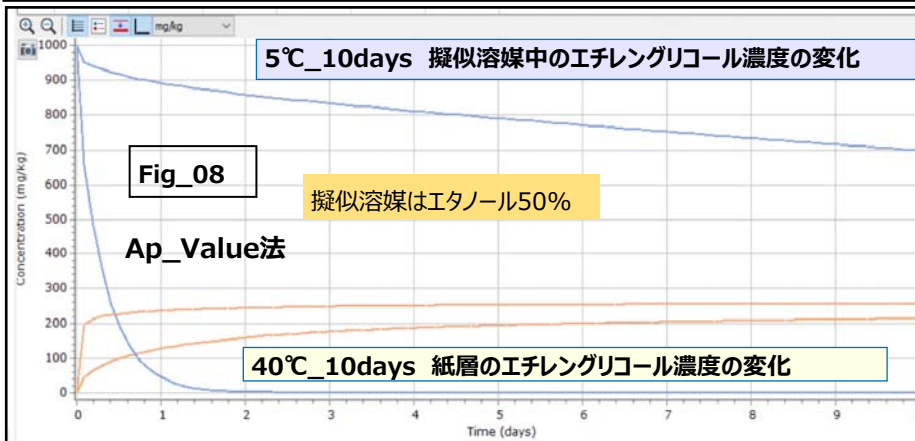
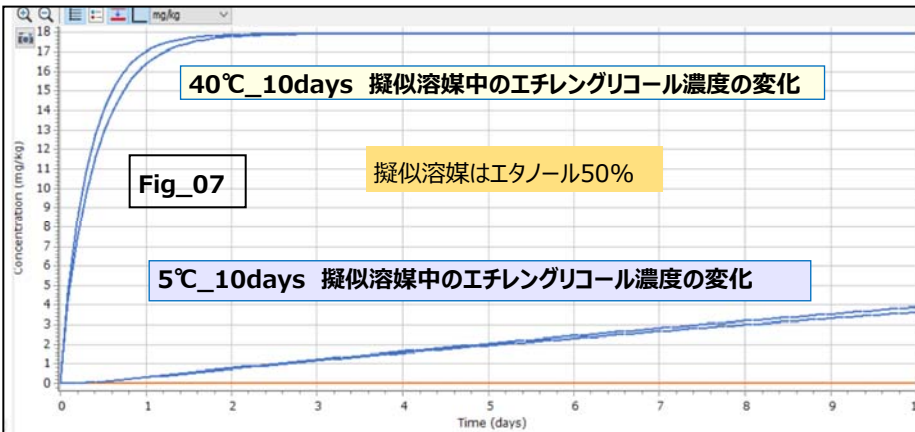
Fig\_03 : Tg点温度補完法による各層と各Migrantの分子量から算出される20℃の拡散係数 (いずれもrealistic値) を示しています。紙層の拡散係数DはTg点温度補完法による拡散係数を示しています。紙層はPE層と比較して拡散係数が約20倍大きくなっています。  
 Fig\_04 : 紙層とPE層とともにPiringerのAp\_Valueから算出されています。紙層はPE層と比較して拡散係数が170倍大きくなっています。  
 Fig\_05はFig\_03の条件で40℃10日間の溶出量がエチレングリコールで**17.92mg/kg** β-カロチンが**0.107μg/kg** 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	<input type="checkbox"/> 1_PE	<input type="checkbox"/> INK_surface...	<input type="checkbox"/> CELLULOSE	<input type="checkbox"/> 2_PE	<input checked="" type="checkbox"/> Contact Me...
		POLYETHYL...	Cellulose, P...	Cellulose, P...	POLYETHYL...	Ethanol 50%
	Thickness (μm)	20	10	340	20	1.667E04
1. Migrant 1	Ethylene glycol	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	<input type="checkbox"/> 1_PE	<input type="checkbox"/> INK_surface...	<input type="checkbox"/> Paper	<input type="checkbox"/> 2_PE	<input checked="" type="checkbox"/> Contact Me...
		POLYETHYL...	Cellulose, P...	Cellulose, P...	POLYETHYL...	Ethanol 50%
	Thickness (μm)	20	10	340	20	1.667E04
1. Migrant 1	Ethylene glycol	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



Diffusion Coefficient

40°C 10days

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。  
 Fig\_07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℃では溶出速度が大きく異なります。橙色曲線はβカロチンの溶出曲線で1ppb以下になっています。  
 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・紙パックが40℃ではなく、5℃で保存されるのが普通です。10日後で紙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。  
**注：実際に流通する紙パックの紙に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。**

