

# SML(特定移行成分限界値)の適否判定

## 食品用プラスチック製品の安全性

### 1: 溶出試験とは

器具・容器包装にはそれぞれの材質に応じたリスクがあります。例えばガラスには鉛などの重金属が溶け出すおそれ、合成樹脂やゴムには残存している原料モノマーや添加剤が溶け出すおそれがあります。

規格試験では主に「溶出試験」と呼ばれる方法で、溶け出す有害物質を分析します。溶出試験では、食品に見立てた「**擬似溶媒**」を一定の温度と時間で器具・容器包装に接触させ、擬似溶媒に溶け出した化学物質の量を測定します。つまり、製品が実際に食品に接触する場面を想定したシミュレーションを行うわけです。

溶出試験は条件分析であるので、正しい試験結果を得るためには、試験条件の厳しい管理と高度な技術・ノウハウが必要になります。

(財)日本食品分析センターのHP【解説】“溶出試験”から

### 2: EU legislation EU法

このようにポリマー材料からの物質移行量の評価は、伝統的な試験条件下における実測試験により行われてきました。

一方で物質移行のプロセスと移行量に対して先進的な研究により、科学に根差した計算ツールにより移行プロセスのシミュレーションが可能となりました。移行モデル(Piringer,Brandschモデル)はスクリーニング・アプローチの1つとして定義され、食品に接触するプラスチックに対する整合性評価をサポートするものとして使用することができます。

新しい規制Regulation (EU) No 10/2011において“移行モデル”はいわゆるスクリーニングアプローチの1つとして定義されました。移行モデルは食品に接触するプラスチックに対する整合性評価をサポートするツールとして使用することが可能となりました。

#### ハイライト:

溶出試験をしなくても溶出濃度が求まり、**SML**値に対する適否が判断できたら！というニーズに対応すべく開発されたのが**AKTS/SML5**です。



#### 目次:

SML5の操作手順	4
計算結果は信用できるの？	5
HPLCデータによる寿命推定	6
PiringerのAp-Value概念	7
Piringer法にBrandsch法をプラス	8
分配係数	9
SML5条件設定画面	10
SMLソフトの主納入先	11
シミュレーションをご希望の方は	12

### 3: SML4 から SML5 へ

熱安全性評価ソフトウェアの専門集団AKTS社とスイス衛生局; **Federal Office of Public Health** および食品包装フィルムなどポリマー移行モデルの第一線研究者である**MacroDynamic Chemical Technologies** 社(MDCTec Ltd)が技術提携し、**Specific Migration Limits** をシミュレーションするSML4ソフトウェアを開発してきました。

2012年にSML4からアップグレードされたSML5は10,000種類を超える化学物質データベースや統計計算などの機能を加え、強力なツールとして登場しました。



MDCTec systems

AKTS



Schweizerische Eidgenossenschaft  
Confédération suisse  
Confederazione Svizzera  
Confederaziun svizra

## 4 : SML5による解析手順

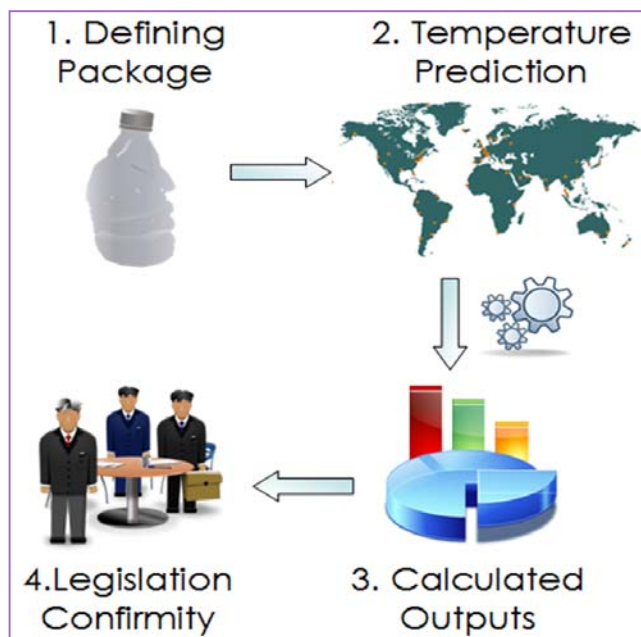


図-1:解析フロー

1 : 食品包装容器について以下の6点を定義します。

- \* 食品容器の形状、食品疑似物の容量
- \* ポリマーフィルムの種類(多層膜はそれぞれの種類)
- \* 厚み(多層膜はそれぞれの厚み)
- \* 食品疑似物の種類(SML5データベースから選択)
- \* 移行する化学物質のポリマー中の濃度
- \* 食品疑似溶媒とポリマー間の分配係数

2 : 溶出試験の温度と時間条件を設定します。  
溶出試験だけでなく、保管・流通プロセスにおける温度と時間が自由に設定可能です。

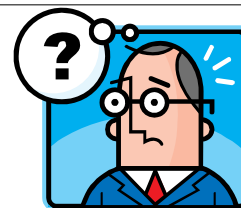
3 : 計算を実行します。  
必要に応じて誤差計算をします。

4 : 設定した溶出試験条件の溶出量が計算されます。  
溶出量がEU規制に対する適否判定が出力されます。

## 5 : 計算結果は信用できるの？

溶出試験を実験測定をすることなく、AKTS/SML5ソフトウェアで溶出量をシミュレーションできるとしたら、それは夢のような話です。

しかし、測定もしないで得られたソフトウェアによるシミュレーション結果の値は本当に正しいのでしょうか？



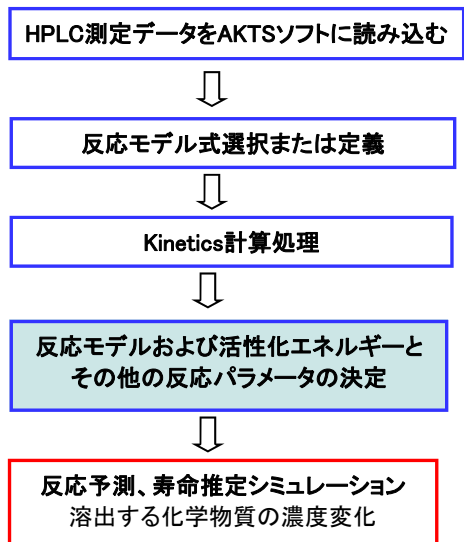
## 6:HPLC濃度データから寿命推定（実測データによる評価）

AKTS社のソフトには加速試験における寿命推定が可能な反応速度論解析ソフトウェアのAKTS/Thermokineticsがあります。この場合、3つの異なる等温もしくは昇温条件で加速試験された測定試料についてHPLCの濃度データを測定します。この濃度データに対して反応モデルを想定して、Kinetics計算します。詳細はテクニカルノート・AKTS-04をご覧ください。

SML5による解析手順は右図のHPLC濃度データから反応予測(寿命推定)するフローとは逆になります。長年の研究により溶出現象はFrick'sの拡散第2法則に従うとする反応モデルが決定されています。また拡散プロセスの温度依存性は、アレニウス式に従います。

あとは反応パラメータである拡散係数が判明すれば、SML5は注目する化学物質の初期濃度から溶出濃度変化を計算することができます。SML5にはAp-Vaueと呼ばれる拡散係数がさまざまなポリマーに対するデータベースとして格納されています。わたくしたちはポリマーの拡散係数がわからなくても、SML5から引き出すことができます。

寿命推定シミュレーションの手順



## 7:PiringerのAP-Value概念 とは

Mass transfer;質量移行は拡散現象であり、移行成分量の計算プロセスはFickの拡散第2法則を基礎としています。


右のFickの拡散式のDは拡散係数です。

ポリマー物質の拡散係数Dは、ポリマー特定定数(Ap-value)というPiringerモデルによる実証的な拡散係数を使うことがEU規制の評価法として承認されています。

実証的な拡散係数とはPiringerらが多くのポリマーの溶出試験結果から誘導した拡散係数です。

多くの実験データから得られたポリマー特定定数(Ap-value)を使うことにより、溶出プロセスが計算で求めることができます

**Mass transfer ~ diffusion**



**Fick's 2<sup>nd</sup> law of diffusion (one dimensional):**

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

c - concentration  
t - time  
x - distance  
D - diffusion coefficient

P - polymeric material  
M - contacting medium

図-2:Fickの拡散第2法則

## 8:SML4(Piringer法)からSML5(Piringer法+Brandsch法)へ

Ap-Valueはシミュレーション計算には便利なデータです。しかしすべてのポリマーについてAp-Valueが決定されている訳ではありません。

SML4はデータベースにAp-valueがないポリマーは、実質的に計算による解析が不能という弱点がありました。



実証的なPiringer法のAp-Valueを実測することなく推定できる方法はないか？

ガラス転移温度(Tg)から拡散係数を決定することが可能！  
(Brandsch法)

## 9:分配係数 partition coefficient

ここで移行成分量の計算についておさらいします。

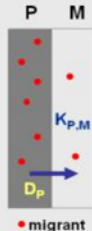
Fickの拡散第2法則を基礎とし、閉じた系において隣接したポリマー膜と接触する食品擬似媒体間の分配係数を考慮して計算します。

分配係数とは高分子材料と接触する食品擬似媒体との平衡濃度に関する熱力学的物質伝達定数です。

分配係数が不明の場合は、ポリマー材料から接触媒体に移送可能な物質最大量 $K_{P,M}$ を定義します。

SML値の適否判定には $K_{P,M}$ が1で十分ですが、溶出試験の実測値と比較するにはSML5で設定する分配係数の値を十分に検討する必要があります。

### Partition coefficient



$$K_{P,M} = \frac{C_{P,\infty}}{C_{M,\infty}}$$

K - partition coefficient

c - concentration  
P - polymeric material  
M - contacting medium  
∞ - at equilibrium

図-3:分配係数

## 10 : SML5による条件設定例

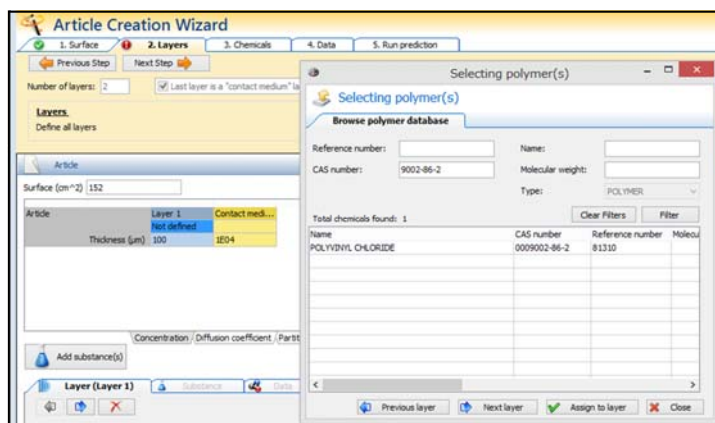


図-4

図-4は食品包装ポリマーを定義する入力画面です。例えばポリマーとして塩化ビニールをSMLのデータベースから選択するにはCAS numberやReference numberを入力すると簡単です。

SML5では短冊状ポリマーフィルムを疑似溶媒に浸す溶出試験条件ではなく、食品を包装する円筒形や立方体の容器形状を設定します。つまりポリマーフィルムと食品疑似物が接触するのは容器内側の片面のみとなります。

日本国内で通常、実施されている溶出試験と等価な条件とするためには、フィルムの厚みを1/2とし、封筒状の容器を想定します。図-4の例では実際のPVCフィルム200μmに対し、1/2の100μmとし、溶媒150mLとの接触面積は152平方cmと設定しています。

この結果Contact medium(接触溶媒)の項にフィルムと接触する疑似溶媒の厚みが自動計算されて、1E04(単位はμm)となります。これは溶媒の厚みが10mmであることを意味します。

詳しくはホームページにSML5ソフトウェアの操作手順を掲載しています。

## 11 : SML5の仕様構成

SML5ソフトウェアの仕様構成です。ご使用目的に応じて、オプション機能が選択できます。

### A: SML5本体部

溶出試験条件設定  
シミュレーション計算と出力

### B: SML5データベース

ポリマー材料データベース  
化学物質データベース  
食品疑似溶媒データベース

### C: Legislation

EU規制のSML値の判定結果の報告書機能  
以上のA,B,Cが必須基本ベースとなります。

### D: Statics 統計計算

シミュレーション結果に対してどの誤差要因が関与しているか？それぞれの影響度合いを計算します。

### E: Set-off

印刷フィルムにおける転移汚れの評価、コイル状のポリマーフィルムのインキ成分の移行を評価します。

### F: Drinking water repeated use

飲料水容器を繰り返し利用する場合の移行量評価

### G: Emission

溶媒へのMigration(移行)量に対してポリマー側のEmission(排出)量の評価

### H: Calisto

シミュレーション溶出曲線をエクセルファイル化、多重プロットなどのグラフ処理機能  
熱分析データ処理ソフトウェアCalistoを使用します。

## 12: 溶出試験シミュレーションをご希望の方は

SML5ソフトウェアに入力する実験条件①～⑧をお知らせ下さい。図-5のような溶出試験結果報告書を提出します。

- ①食品容器形状あるいは溶出試験条件  
(ポリマーフィルムの形状と食品疑似物の容量)
- ②ポリマーフィルムの種類(多層膜はそれぞれの種類)
- ③厚み(多層膜はそれぞれの厚み)
- ④食品疑似物の種類(SML5データベースから選択可能)
- ⑤移行する化学物質のポリマー中の濃度(mg/kg)
- ⑥食品疑似溶媒とポリマー間の分配係数(不明でも可)

および

- ⑦溶出試験の設定温度と暴露時間
- ⑧または保管温度と保管時間

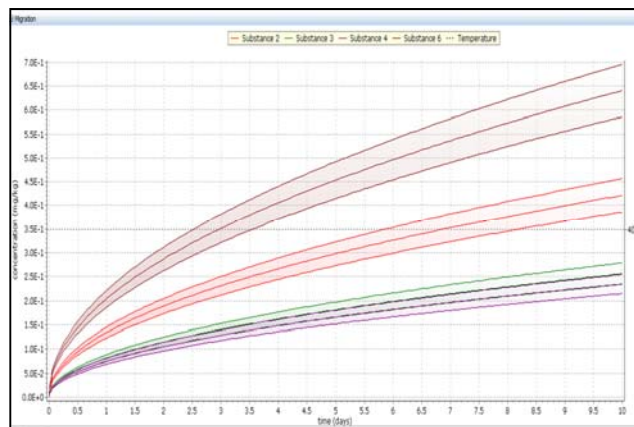


図-5: 40°C・10日間溶出試験結果 出力例