

## MODELOWANIE MATEMATYCZNE W OCENIE JAKOŚCI MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH

*Na podstawie danych doświadczalnych dotyczących zmian właściwości fizykochemicznych badanych laminatów poliamidowo-polietylenowych pod wpływem komponentów twarogów skonstruowano model matematyczny. Model matematyczny opisywał zmiany stabilności parametrów fizykochemicznych materiałów opakowaniowych po kontakcie z komponentami twarogów.*

*Za pomocą równania matematycznego porównano wszystkie zmieniające się podczas przechowywania właściwości fizykochemiczne laminatu poliamidowo-polietylenowego, za pomocą jednej wartości liczbowej.*

**Słowa kluczowe:** interakcje opakowanie–produkt, modelowanie matematyczne

### WSTĘP

Oddziaływanie żywności i jej składników na materiał opakowaniowy stanowi podstawę zapewnienia bezpieczeństwa i jakości żywności. W Polsce kwasowe sery twarogowe pakowane są głównie systemem próżniowym z zastosowaniem współwyłączanych folii poliamidowo-polietylenowych.

Twaróg jest produktem o wysokiej zawartości wody i znacznej liczbie składników organicznych, zawartych w jego masie. Obok białka zawiera tłuszcz, kwas mlekowy, kwas octowy, nieznaczne ilości alkoholu, enzymy i wodę. Wszystkie te substancje przy długotrwałym kontakcie mogą niekorzystnie wpływać na materiał opakowaniowy. Kontakt z wymienionymi czynnikami może również zmieniać parametry barierowe materiału wobec różnych gazów, a to z kolei umożliwia rozwój mikroflory allochtonicznej. Obecność mikroorganizmów oraz ich metabolitów w warstwie powierzchniowej twarogów, przylegającej do powierzchni materiału opakowaniowego, może prowadzić do zmian fizykochemicznych parametrów materiału opakowaniowego. Wzrost stężenia wytwarzanych przez mikroorganizmy metabolitów może stanowić przyczynę migracji związków niskocząsteczkowych z materiału opakowaniowego. Biorąc pod uwagę te aspekty, podjęto próbę oceny wpływu biologicznych i biogennych składników fazy ciekłej przechowywanych twarogów na właściwości laminatów poliamidowo-polietylenowych za pomocą skonstruowanego modelu matematycznego.

## MATERIAŁ I METODY

Badaniom poddano laminaty poliamidowo-polietylenowe (PA/PE) powszechnie stosowane do pakowania próżniowego kwasowych serów twarogowych, produkowane przez Klöckner Pentaplast. Folie PA/PE o grubości 70  $\mu\text{m}$  i gramaturze 0,681  $\text{g}/\text{dm}^2$  charakteryzowały się przepuszczalnością pary wodnej rzędu 2  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$  [23°C, 75% RH<sup>1</sup>], przepuszczalnością tlenu 70  $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$  [23°C, 50% RH] oraz przepuszczalnością dwutlenku węgla 213  $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$  [23°C, 50% RH]. Grubość warstwy poliamidowej wynosiła 15  $\mu\text{m}$ , zaś polietylenowej 55  $\mu\text{m}$ . Obie warstwy zostały połączone za pomocą żywicy adhezyjnej, o nazwie handlowej Bynel®. Opakowania, w postaci torebek, wypełniano płynami imitującymi składniki twarogów:

- wodnym roztworem kwasu mlekowego, o wartości pH odpowiadającej pH twarogu, czyli 4,7;
- serwatką kwasową po produkcji twarogu, otrzymaną ze Spółdzielni Mleczarskiej Maćkowy w Gdańsku;
- skrzepem, otrzymanym poprzez ukwaszenie 2-procentowego mleka pasteryzowanego przy użyciu zakwasu zawierającego liofilizat bakterii kwasu mlekowego (*Lactococcus lactis* spp. *cremoris*, *L. lactis* spp. *lactis*, *L. lactis* spp. *lactis* var. *diacetylactis*, *Leuconostoc mesenteroides* spp. *cremoris*).

W torebkach wykonanych z PA/PE wewnętrzną warstwę stykającą się z komponentami twarogów stanowiła folia PE.

Torebki wykonane z badanych folii, wypełnione roztworem kwasu mlekowego, skrzepem twarogowym i serwatką, zamykano za pomocą zgrzewarki do opakowań firmy Severin (FolienSchneidgerät). Maksymalny czas przechowywania w warunkach chłodniczych wyznaczono na podstawie wytycznych producentów twarogów. Próbkę do badań pobierano po 4, 7, 14, oraz 21 dniach przechowywania w temperaturze  $6 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Na podstawie danych doświadczalnych dotyczących zmian właściwości fizykochemicznych badanych laminatów poliamidowo-polietylenowych pod wpływem komponentów twarogów skonstruowano model matematyczny. Model matematyczny opisywał zmiany stabilności parametrów fizykochemicznych materiałów opakowaniowych po kontakcie z komponentami twarogów.

Wartości funkcji stabilności materiału opakowaniowego wyliczono, korzystając z programu MS Excel 2007.

---

<sup>1</sup> RH – *relative humidity* – wilgotność względna.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Funkcja, opracowana na podstawie danych empirycznych, pozwoliła na porównanie wszystkich zmieniających się podczas przechowywania właściwości fizykochemicznych laminatu poliamidowo-polietylenowego za pomocą jednej wartości liczbowej. Wartość liczbową określaną jako „stabilność” cech materiału opakowaniowego w czasie przechowywania  $S(t)$  wykorzystano w celu porównania wpływu oddziaływania komponentów twarogu na badany materiał opakowaniowy, co można wyrazić wzorem:

$$S(t) = T(t) + P(t) + D(t) + B(t), \quad (1)$$

gdzie:

- $T(t)$  – funkcja składowa opisująca trwałość opakowania,
- $P(t)$  – funkcja składowa opisująca przepuszczalność opakowania,
- $D(t)$  – funkcja składowa opisująca degradację materiału poprzez zmiany masy oraz migrację związków niskocząsteczkowych z materiału opakowaniowego,
- $B(t)$  – funkcja składowa opisująca właściwości biostatyczne opakowania, oznaczone liczbą mikroorganizmów po określonym czasie interakcji z materiałem opakowaniowym.

Całkowita wartość  $S(t)$  stanowi sumę kilku funkcji składowych, których znajomość jest niezbędna do oceny materiału opakowaniowego. Funkcje składowe funkcji  $S(t)$  były prognozowane na podstawie danych empirycznych otrzymanych po 4, 7, 14 i 21 dniach przechowywania. Funkcje składowe  $T(t)$ ,  $P(t)$ ,  $D(t)$  i  $B(t)$  zostały wyznaczone tak, aby opisywały zmiany danego parametru, tj. trwałość, przepuszczalność opakowania, degradację materiału oraz właściwości biostatyczne w chwili początkowej  $t_0 = 0$  do końcowej w 21. dniu przechowywania w sposób możliwie najbliższy rzeczywistości. Zmiana właściwości opakowania następuje zarówno przy wzroście, jak i spadku wartości danego parametru pod wpływem kontaktu z kwasem mlekowym, serwatką i skrzepem. Konstrukcja modelu matematycznego interakcji opakowania z komponentami twarogów uwzględnia odchylenia rozpatrywanych parametrów od ich wartości w chwili początkowej  $t_0 = 0$ . Ponieważ obniżenie jednego z parametrów i zwiększenie wartości innego może powodować faktyczne spotęgowanie siły oddziaływania komponentów twarogów na materiał opakowaniowy, a nie jej zniwelowanie, w modelu uwzględniono moduł zmian wartości parametrów. W takiej sytuacji obniżenie bądź zwiększenie wartości parametru materiału pod wpływem kwasu, serwatki bądź skrzepu powoduje wzrost wartości funkcji stabilności  $S(t)$ .

Funkcja trwałości opakowania  $T(t)$  (tab. 1) opisywana jest przez zmiany naprężenia zrywającego w funkcji czasu odniesione do naprężenia zrywającego materiału opakowaniowego, który nie miał kontaktu z komponentami twarogów, tj. w chwili początkowej  $t_0 = 0$ . Wartość funkcji obliczono, korzystając ze wzoru:

$$T(t) = \left| \frac{\text{naprężenie}(t) - \text{naprężenie}(t_0)}{\text{naprężenie}(t_0)} \right|, \quad (2)$$

gdzie:

*naprężenie* ( $t$ ) – wartość średnia naprężenia zrywającego po czasie przechowywania  $t$ , przy czym  $t \in <0; 21>$  dni,

*naprężenie* ( $t_0$ ) – wartość średnia naprężenia zrywającego w chwili początkowej  $t_0 = 0$ .

**Tabela 1.** Wartości funkcji  $T(t)$  laminatu poliamidowo-polietylenowego po przechowywaniu z komponentami twarogów wyznaczone na podstawie wartości empirycznych

**Table 1.**  $T(t)$  values of the polyamide/polyethylene laminate after storage with curd components determined on the basis of empirical studies

Okres przechowywania [dni]	$t$	0	4	7	14	21
		$T(t)$				
Laminat poliamidowo-polietylenowy	kwas mlekowy	0	0,0801	0,0531	0,0581	0,0008
	serwatka	0	0,1750	0,1946	0,4947	0,0703
	skrzep	0	0,0323	0,1112	0,1063	0,1096

Funkcja  $P(t)$  została zdefiniowana jako suma bezwzględnych wartości zmian barierowości materiału opakowaniowego względem tlenu, pary wodnej i dwutlenku węgla:

$$P(t) = P_{H_2O}(t) + P_{O_2}(t) + P_{CO_2}(t), \quad (3)$$

gdzie  $P_{H_2O}(t)$ ,  $P_{O_2}(t)$  oraz  $P_{CO_2}(t)$  określone są analogicznie przez:

$$P_{H_2O}(t) = \left| \frac{\text{przepuszczalność}(t) - \text{przepuszczalność}(t_0)}{\text{przepuszczalność}(t_0)} \right|, \quad (4)$$

przy czym:

*przepuszczalność* ( $t$ ) – wartość średnia przepuszczalności po czasie przechowywania  $t$ , gdzie  $t \in <0; 21>$  dni,

*przepuszczalność* ( $t_0$ ) – wartość średnia przepuszczalności po chwili początkowej  $t_0 = 0$ .

Wartość funkcji określono dla początkowego oraz ostatniego dnia przechowywania (tab. 2).

**Tabela 2.** Wartości funkcji  $P(t)$  laminatu poliamidowo-polietylenowego po 21-dniowym przechowywaniu z komponentami twarogów

**Table 2.**  $P(t)$  values of polyamide/polyethylene laminates after 21 days of storage with curd components

Czas przechowywania [dni]		0	21
		$P(t)$	
Laminat poliamidowo-polietylenowy	kwas mlekowy	0	0,420
	serwatka	0	0,701
	skrzep	0	0,730

Wartości funkcji  $P(t)$  obliczono jedynie dla warunków skrajnych przechowywania ze względu na ograniczony dostęp do danych empirycznych przepuszczalności materiałów opakowaniowych w 4, 7 i 14 dniu przechowywania.

Funkcja  $D(t)$  (tab. 3) opisana została przez sumę zmian masy materiału opakowaniowego oraz migrację globalną niskocząsteczkowych związków obecnych w materiale. Funkcja uwzględniała sumę migracji do czterech płynów modelowych: wody destylowanej, 3% kwasu octowego, 10% etanolu oraz izooktanu z czystego materiału opakowaniowego. Zmiany masy po kontakcie z roztworem kwasu mlekowego, serwatką i skrzepem  $N(t)$  określono z różnicy nasiąkliwości czystego materiału i nasiąkliwości w chwili początkowej  $t_0 = 0$ .

$$D(t) = \sum \text{Migracji} (\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{C}_8\text{H}_{18}) + N(t) \quad (5)$$

gdzie:

$$N(t) = |\text{nasiąkliwość}(t) - \text{nasiąkliwość}(t_0)|$$

**Tabela 3.** Wartości funkcji  $D(t)$  laminatów poliamidowo-polietylenowych po 4-, 7-, 14-, 21-dniowym przechowywaniu z komponentami twarogów

**Table 3.**  $D(t)$  values of polyamide/polyethylene laminates after 4, 7, 14, 21 days of storage with curd components

Rodzaj płynu		Okres przechowywania [dni]									
		0		4		7		14		21	
		$D(t)$		$D(t)$		$D(t)$		$D(t)$		$D(t)$	
Kwas mlekowy	migracja	0	0	0,746	1,506	0,746	1,496	0,746	1,506	0,746	1,246
	nasiąkliwość	0		0,76		0,75		0,76		0,5	
Serwatka	migracja	0	0	0,746	1,666	0,746	1,636	0,746	1,646	0,746	1,086
	nasiąkliwość	0		0,92		0,89		0,9		0,34	
Skrzep	migracja	0	0	0,746	1,466	0,746	1,546	0,746	1,756	0,746	1,286
	nasiąkliwość	0		0,72		0,8		1,01		0,54	

Funkcja odpowiadająca za właściwości biostatyczne  $B(t)$  (tab. 4) laminatu poliamidowo-polietylenowego opisana została przez zmianę liczby mikroorganizmów po okresie przechowywania  $t$  w stosunku do liczby mikroorganizmów w chwili początkowej  $t_0$ . Funkcja przedstawiała zależność pomiędzy liczebnością populacji *Staphylococcus aureus* w hodowli zawierającej badane tworzywo podczas 21 dni przechowywania.

$$B(t) = \left| \frac{l_{\text{mikroorganizmów}}(t) - l_{\text{mikroorganizmów}}(t_0)}{l_{\text{mikroorganizmów}}(t_0)} \right|, \quad (6)$$

gdzie:

$l_{\text{mikroorganizmów}}(t)$  – liczba mikroorganizmów po czasie kontaktu  $t$ ,

$l_{\text{mikroorganizmów}}(t_0)$  – liczba mikroorganizmów w hodowli płynnej przed kontaktem z materiałem opakowaniowym.

**Tabela 4.** Wartości funkcji  $B(t)$  laminatów poliamidowo-polietylenowych po 4-, 7-, 14-, 21-dniowym przechowywaniu z komponentami twarogów

**Table 4.**  $B(t)$  values of polyamide/polyethylene laminates after 4, 7, 14, 21 days of storage with curd components.

	Okres przechowywania [dni]				
	$B(t)$				
	0	4	7	14	21
Laminat A/PE	0	0,0043	0,07020	0,1160	0,2149

Zakładając, że idealne opakowanie nie zmienia swoich właściwości podczas okresu przechowywania, można obliczyć wartości funkcji składowych dla takiego opakowania. Dyskusyjna jest jedynie wartość funkcji  $B(t)$ , która zależy od właściwości biostatycznych materiału. Materiał mający właściwości biostatyczne w stosunku do mikroflory zanieczyszczającej może również redukować liczbę mikroflory technologicznej produktu, która jest pożądana przez konsumenta. W przedstawionej funkcji założono, że neutralność materiału w stosunku do drobnoustrojów, czyli  $B(t) = 0$ , będzie w tym wypadku wartością opakowania idealnego. Jednak można tę funkcję również zdefiniować inaczej, zakładając, że opakowanie idealne będzie wywierało na bakterie efekt biostatyczny. W tabeli 5 zebrano wartości funkcji wynikowej  $S(t)$  dla laminatu poliamidowo-polietylenowego po 21-dniowym kontakcie z komponentami twarogów. Wartości funkcji  $S(t)$  porównano z wartością otrzymaną dla opakowania idealnego.

**Tabela 5.** Wartości funkcji  $S(t)$  wyliczone dla laminatów poliamidowo-polietylenowych po 21-dniowym przechowywaniu z komponentami twarogów

**Table 5.**  $S(t)$  values of polyamide/polyethylene laminates after 21 days of storage with curd components

Laminat PA/PE	$T(t)$ $t = 21$ dni	$P(t)$ $t = 21$ dni	$D(t)$ $t = 21$ dni	$B(t)$ $t = 21$ dni	$S(t)$ $t = 21$	Opakowanie idealne
Po kontakcie z roztworem kwasu mlekowego	0,0008	0,042	1,25	0,21	1,50	0
Po kontakcie z serwatką	0,0703	0,070	1,086	0,2149	1,44	0
Po kontakcie ze skrzepem twarogowym	0,1096	0,073	1,286	0,2149	1,68	0

Na podstawie wartości funkcji  $S(t)$  można stwierdzić, że wpływ komponentów twarogów na materiał opakowaniowy był różny i zmieniał się podczas całego okresu przechowywania. Zróżnicowana wrażliwość materiału na czynniki chemiczne i biologiczne wynika z odmiennej struktury polimerów stosowanych do ich produkcji. Polietylen należy do tworzyw, których odporność na działanie mikroorganizmów oraz czynników chemicznych jest w literaturze obszernie opisywana [1, 2, 4, 5].

Wartości funkcji  $S(t)$  wskazują na skrzep twarogowy jako komponent, który w największym stopniu wpływa na parametry fizykochemiczne laminatu poliamidowo-polietylenowego. Na wyższą wartość  $S(t)$  dla PA/PE miały głównie wpływ

wysokie wartości funkcji  $D(t)$  obejmującej migrację oraz nasiąkliwość materiału. Polietylen należy do grupy poliolefin, należących do polimerów, które w środowisku naturalnym są praktycznie nierozkładalne. Jedynie ekspozycja polimeru na promieniowanie UV może zapoczątkować jego degradację. Substancje pomocnicze dodawane do czystego polimeru, takie jak antyoksydanty, plastyfikatory i inne, chronią tworzywo przed działaniem czynników zewnętrznych. Znaczna nasiąkliwość laminatu PA/PE może być przyczyną wypłukiwania tego typu substancji z matrycy tworzywa. Największą wartość  $S(t)$  obserwowano dla laminatu PA/PE, który miał kontakt ze skrzepem twarogowym. Skrzep twarogowy charakteryzował się największą zawartością tłuszczu. Z doniesień opublikowanych w literaturze przedmiotu wynika, że polietylen nie powinien być stosowany do pakowania żywności o wysokiej zawartości tłuszczu. Jednak już niewielkie ilości tłuszczu mogą powodować migrację rozpuszczalnych w nim substancji małocząsteczkowych, a także prowadzić do osłabienia struktury polietylenu. Poliamid stanowiący warstwę zewnętrzną folii PA/PE jest wrażliwy na działanie wilgoci. Znaczna nasiąkliwość tworzywa mogła prowadzić do kontaktu wody z warstwą poliamidu, powodując osłabienie struktury wielowarstwowej [3]. Nasiąkliwość PA/PE po kontakcie z kwasem mlekowym była większa niż po kontakcie z serwatka, co powodowało większą wartość funkcji  $D(t)_{\text{kwas mlekowy}}$  oraz wynikowej  $S(t)_{\text{kwas mlekowy}}$ .

Postacią równania wynikowego można sterować, określając wagowość poszczególnych funkcji składowych. Przykładem może być wprowadzenie do postaci równania  $S(t)$  współczynników wagowości zależnych od preferencji oceniającego dany materiał opakowaniowy.

Z punktu widzenia technologii żywności istotnym parametrem jest jak najdłuższy okres przechowywania żywności. Zatem funkcję  $S(t)$  można zmodyfikować do postaci, w której najwyższy współczynnik wagowości będzie funkcją związaną z parametrami barierowymi materiału:

$$S(t) = 0,3D(t) + 0,5P(t) + 0,1B(t) + 0,1T(t). \quad (7)$$

Dla konsumenta najważniejszy jest aspekt zdrowotny związany z migracją, natomiast mniej ważne są aspekty zachowania właściwości mechanicznych. Proponowane współczynniki wagowości mogą mieć wartość:

$$S(t) = 0,5D(t) + 0,3P(t) + 0,1B(t) + 0,1T(t). \quad (8)$$

Ze względu na zachowanie się mikroflory technologicznej produktu wybór odpowiedniego materiału opakowaniowego powinien zakładać jak najwyższy współczynnik wagowości dla funkcji opisującej właściwości biostatyczne opakowania. W takim wypadku funkcja stabilności może przyjąć postać:

$$S(t) = 0,2D(t) + 0,3P(t) + 0,4B(t) + 0,1T(t). \quad (9)$$

Oczekiwania stawiane opakowaniu przeznaczonemu dla konkretnego produktu spożywczego będą decydowały o wartościach współczynników wagowości i ostatecznie definiowały postać równania funkcji  $S(t)$ .

## WNIOSKI

1. Skonstruowany model matematyczny umożliwia ocenę wpływu komponentów twarogów na materiał opakowaniowy.
2. Wprowadzenie danych empirycznych do równania matematycznego pozwala na ocenę stabilności cech opakowania podczas okresu przechowywania, za pomocą wartości liczbowej.
3. Najwyższa wartość funkcji  $S(t)$  opisująca stabilność cech laminatu poliamidowo-polietylenowego po kontakcie ze skrzepem twarogowym wykazała wpływ czynników biologicznych i biogennych na właściwości fizykochemiczne opakowania.

## LITERATURA

1. Chiellini E., Corti A., Swift G., *Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes*, Polymer Degradation and Stability, 2003, 81(2), s. 341–351.
2. Fujisawa M., Hirai H., Nishida T., *Degradation of Polyethylene and Nylon-66 by the Laccase-Mediator System*, Journal of Polymers and the Environment, 2001, 9(3), s. 103–108.
3. Lee K., *Quality and safety aspects of meat products as affected by various physical manipulations of packaging materials*, Meat Science, 2010, 86(1), s. 138–150.
4. Orr I.G., Hadar Y., Sivan A., *Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of Rhodococcus ruber*, Applied Microbiology and Biotechnology, 2004, 65(1), s. 97–104.
5. Yamada-Onodera K., Mukumoto H., Katsuyaya Y., Saiganji A., Tani Y., *Degradation of polyethylene by a fungus, Penicillium simplicissimum YK*, Polymer Degradation and Stability, 2001, 72(2), s. 323–327.

## MATHEMATICAL MODELLING IN THE QUALITY EVALUATION OF PACKAGING MATERIALS

### Summary

*The influence of curd cheese components on physicochemical properties changes of polyamide/polyethylene laminates was a ground for constructing mathematical model.*

*Mathematical model described stability changes of physicochemical parameters of packaging materials after the contact with curd cheese components.*

**Keywords:** *packaging-product interactions, mathematical modelling*