

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

Број 020-150

13.09 1994 год.
НОВИ САД

mr Vera L. Lazić

DOKTORSKA DISERTACIJA

Uticaj ambalaže i uslova pakovanja
na kvalitet Kačkavalja

Novi Sad,
1994.

ZAHVALNICA

Mentoru Prof. dr Milivoju Curakoviću na pomoći, sugestijama i savetima u svim fazama izrade disertacije.

Prof. dr Marijani Carić i Prof. dr Martinu Verešu na korisnim sugestijama tokom pisanja rada.

Kolektivu mlekare "Mlekoprodukt" Zrenjanin za obezbeđen eksperimentalni materijal i uslove pri izradi disertacije, a posebno mr Iliji Kureljušiću.

Saradnicima na predmetu Ambalaza i pakovanje.

Dr Ištvanu Verešbaranjiju, dr Spaseniji Milanović, mr Momirki Škundrić, mr Božani Đulinac, mr Slađani Đuranović, dipl. inž. Mirjani Vulić, dipl. inž. Miloju Živanoviću, dipl. inž. Vjeri Vukša, inž. Milanu Stevanoviću, inž. Miri Dević i tehn. Bošku Velimiroviću, na pomoću u pojedinim fazama izrade, pisanja ili tehničke obrade disertacije.

Svojoj porodici, suprugu, deci i tetka Mili na neograničenoj podršci i razumevanju tokom izrade i pisanja disertacije.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

TD Monografska publikacija

Tip zapisa:

TZ Tekstualni štampani materijal

Vrsta rada: Doktorska disertacija

VR

Autor: Mr Vera L. Lazić

AU

Mentor/ko-mentor: Dr Milivoje Curaković, red. prof. Tehnološki fakultet, Novi Sad

Naslov rada: UTICAJ AMBALAŽE I USLOVA PAKOVANJA NA KVALITET
KAČKAVALJA

Jezik publikacije:

JP Srpski (latinica)

Jezik izvoda:

JJ Srpski/engleski

Zemlja publikovanja:

ZP Jugoslavija

Uže geografsko područje:

UGP Vojvodina

Godina:

GO 1994

Izdavač:

IZ autorski reprint

Mesto i adresa:

MA 21000 Novi Sad, Yu, Bulevar Cara Lazara 1

Fizički opis rada:

(Broj pobavlja/strana/lit. citata/slika/grafikona/priloga/tabela)

FO 6 137 151 96 39

Naučna oblast:

NO Prehrambena tehnologija

Naučna disciplina:

ND Ambalaža i pakovanje

Predmetna odrednica/Ključne reči: Ambalaža, barijerna svojstva, uslovi pakovanja, modifikovana atmosfera, koncentracija gasova, Kačkavalj.

PO/KR

UDK [678.06:621.798]:637.354

Čuva se:

ČU U biblioteci Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu
21000 Novi Sad, YU, Bulevar Cara Lazara 1

Važna napomena:

VN nema

Izvod/abstrakt:

IZ

S obzirom da je ambalaža važan faktor u očuvanju kvaliteta tvrdih sireva, cilj ovog istraživanja je proučavanje uticaja ambalažnih materijala i uslova pakovanja na promene konfekcioniranog Kačkavalja. Kačkavalj je sir mediteranskog porekla, a nedovoljno je proučen sa aspekta uticaja ambalaže.

U okviru istraživanja izvršena su ispitivanja nekoliko ambalažnih materijala domaće proizvodnje i jednog uvoznog ambalažnog materijala, koji se koristi za pakovanje konfekcioniranih sireva.

Za odabrane ambalažne materijale određeni su IC spektri, barijerna i fizičko-mehanička svojstva kvalitet formiranja ambalaže i koncentracije gasova u ambalaži. Barijerna svojstva, odnosno propustljivosti vodene pare i gasova su osnovna svojstva plastičnih ambalažnih materijala, koja regulišu razmenu gasova i vodene pare između sira i okoline, utičući time na tok i intenzitet biohemijskih procesa u siru. Barijerna svojstva takođe omogućavaju i primenu različitih uslova pakovanja, kao što su vakuum ili modifikovana atmosfera.

Kačkavalj upakovan u ambalažne materijale dobrih barijernih svojstava, odnosno niske propustljivosti gasova, posebno kiseonika, i vodene pare, imao je najniži sadržaj peroksida, najmanji gubitak mase, najbolja senzorna svojstva, najmanju tvrdoću, izraženu silom kompresije, kao i drugačiju distribuciju isparljivih komponenata arome, u odnosu na sir upakovan u ambalažne materijale lošijih barijernih svojstava.

Na osnovu ostvarene zaštite upakovanog Kačkavalja, izdvojili su se, pored uvoznog ambalažnog materijala i domaći ambalažni materijali polipropilen lakiran sa PVDC/polietilen i poliamid/polietilen. Od. Primenjenih uslova pakovanja najbolji zaštitni efekat pokazalo je pakovanje pod vakuumom.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća:

DP

Datum odbrane: 02. 11. 1994.

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime i prezime/zvanje/fakultet)

Predsednik: *dr Marijana Sarić*

Član: *dr Martin Veroš - Poljopriv. fakultet Zemun*

Član: *dr Milivoje Curaković*

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

DT Monographic publication

Type of record:

TR Textual material, printed

Contents code:

CC Ph. D. thesis

Author:

AU Vera L. Lazić, M. Sci.

Menthor/co-Menthor:

MN Dr Milivoje Curaković, prof. Faculty of Technology, Novi Sad

Title:

TI INFLUENCE OF PACKAGING AND PACKING
CONDITIONS ON THE QUALITY OF KASHKAVAL

Language of text:

LT Serbian (Roman)

Language of abstract:

LS Serbian (Roman)/English

Country of publication:

CP Yugoslavia

Locality of publication:

LP Vojvodina

Publication year:

PY 1994

Publisher:

PB author reprint

Publ. place:

PL 21000 Novi Sad, YU, Bulevar Cara Lazara 1

Physical description:

No of volumes/pages/ref./tables/figures/graphs/app.)

PD 6 137 151 39 96

Scientific field:

SF Food technology

Scientific discipline:

SD Packaging and packing

Subject/Key words: Packaging, Barrier Characteristics, Packing
Conditions, Modified Atmosphere, Gases
Concentration, Kashkaval
UC [678.06:621.798]:637.354

Holding data:

HD Library of Faculty of Technology, Novi Sad 21000 Novi Sad,
YU, Bulevar Cara Lazara 1

Note:

N Ph. D. thesis = Doktorska teza

Abstract:

AB

The packaging is of great importance for the quality of preservation of hard cheeses, so the aim of the investigations was to determine the influence of packaging materials and packing conditions on the changes of consumer-size packaged hard cheese variety, Kashkaval. Kashkaval originates from Mediterranean area and is insufficiently studied from the aspect of packaging effect.

Several domestic and one imported packaging material which have been used for the packing of consumer-size cheeses were investigated.

Infra-red spectra, barrier and physico-mechanical characteristics, quality of formed packaging and concentration of gases in the packaging were determined. The barrier characteristics, i.e. the water vapour and gases permeability are the basic characteristics of packaging materials which regulate the exchange of gases and water vapour between the cheese and environment, this affecting the flow and intensity of biochemical changes in the cheese. The barrier characteristics enable the application of different packing conditions, like vacuum or modified atmosphere.

It was found that Kashkaval cheese packed in packaging materials of good barrier characteristics, i.e. low gases permeability, especially oxygen and water vapour, had the lowest peroxides content, lowest mass loss, best sensory characteristics, lowest hardness expressed as the compression force, as well as different distribution of volatile aroma components compared to cheese packed in materials of worse barrier characteristics.

On the basis of the achieved protection of packed Kashkaval, the domestic packaging materials polypropylene lacquered with PVDC/polyethylene and polyamide/polyethylene in addition to the imported packaging material were outstanding. The packing under vacuum exhibited the best protecting effect.

Accepted by the Scientific Board on:

ASB

Defended on:

DE

Thesis defend board:

(Degree/names/surname/faculty)

DB

President:

Member:

Member:

SADRŽAJ

1. UVOD	10
2. PREGLED LITERATURE	11
2.1. Uloga ambalaže	11
2. 1. 1. Zaštitne funkcije ambalaže	12
2. 1. 2. Uslovi pakovanja	16
2.2. Ambalažni materijali za pakovanje sireva	17
2. 2. 1. Monomaterijali	18
2.2.1.1. Polietilen	18
2.2.1.2. Poliestar	21
2.2.1.3. Polipropilen	21
2.2.1.4. Poliamid	22
2.2.1.5. Polivinilidenhlorid	23
2. 2. 2. Višeslojni ambalažni materijali	23
2.2.2.1. Priprema površine za spajanje	24
2.2.2.2. Kaširanje	25
2.2.2.3. Ekstruziono oslojavanje	26
2.2.2.4. Koekstruzija	26
2.3. Pakovanje sireva	29
2. 3. 1. Pakovanje tvrdih sireva	31
2.3.1.1. Zaštita sira premazima	32
2.3.1.2. Plastični laminati	33
2. 3. 2. Pakovanje konfekcioniranih tvrdih sireva	38
2.3.2.1. Vakuum pakovanje	39
2.3.2.2. Pakovanje u modifikovanoj atmosferi	40
2. 3. 3. Pakovanje Kačkavalja	43
2.4. Promene komponenata tvrdih sireva tokom skladištenja	44
2. 4. 1. Degradacija osnovnih konstituenata sira	45
2. 4. 2. Promene fizičko-hemijskih i organoleptičkih svojstava u sira	47
3. MATERIJAL I METODE RADA	49
3.1. Tehnološki proces proizvodnje Kačkavalja	49
3.2. Ambalažni materijali	50
3.3. Formiranje ambalažnih jedinica	50
3.4. Konfekcionisanje i pakovanje Kačkavalja	50
3.5. Uslovi i vreme skladištenja, dinamika ispitivanja	51
3.7 Metode ispitivanja ambalažnih materijala i ambalaža	51

3. 7. 1. Identifikacija ambalažnih materijala	51
3. 7. 2. Propustljivost gasova	51
3.7.3. Propustljivost vodene pare	52
3. 7. 4. Propustljivost svetlosti	52
3. 7. 5. Masa po jedinici površine	52
3. 7. 6. Debljina	52
3. 7. 7. Zatezna jačina i izduženje pri kidanju	52
3. 7. 8. Pravilnost izrade kesica	53
3.7.8.1. Mikroporoznost	53
3.7.8.2. Zatezna jačina formiranih varova	53
3. 7. 9. Propustljivost gasova ambalažnih jedinica	53
3. 7. 10. Koncentracija gasova u ambalaži	53
3.8. Metode ispitivanja Kačkavalja	54
3. 8. 1. Sadržaj vode	54
3. 8. 2. Aktivna kiselost	54
3. 8. 3. Sadržaj proteina i proteinskih frakcija	55
3. 8. 4. Sadržaj peroksida	55
3. 8. 5. Sadržaj isparljivih komponenti	55
3. 8. 6. Reološka svojstva	55
3. 8. 7. Gubitak mase	57
3. 8. 8. Senzorna analiza	57
3.9. Obrada dobijenih rezultata	57
4. REZULTATI I DISKUSIJA	58
4.1 Osnovne karakteristike ambalažnih materijala	58
4. 1. 1. Identifikacija ambalažnih materijala	58
4. 1. 2. Propustljivost gasova	63
4. 1. 3. Propustljivost vodene pare	67
4. 1. 4. Propustljivost svetlosti	6
4. 1. 5. Masa po jedinici površine	68
4. 1. 6. Debljina	70
4. 1. 7. Zatezna jačina i izduženje pri kidanju	72
4.2. Osnovne karakteristike formirane ambalaže i atmosfere u ambalaži	74
4. 2. 1. Mikroporoznost i zatezna jačina formiranih varova	75
4. 2. 2. Propustljivost gasova ambalažnih jedinica	77
4. 2. 3. Koncentracija gasova u "prazno" zatvorenoj ambalaži	78
4.3. Uticaj ambalaže i uslova pakovanja na promene koncentracije gasova u ambalaži i na promene Kačkavalja tokom skladištenja	84
4. 3. 1. Koncentracija gasova u ambalaži iznad sira	84
4. 3. 2. Promena sadržaja vode	89
4. 3. 3. Promena pH vrednosti	92
4. 3. 4. Promene proteinskih frakcija	94
4. 3. 4. 1. <i>Ukupan azot</i>	94
4. 3. 4. 2. <i>Neproteinski azot</i>	96
4. 3. 4. 3. <i>Rastvorljivi azot</i>	98
4. 3. 5. Promene peroksida	101

4. 3. 6. Promene isparljivih komponenta arome	104
4. 3. 7. Promene reoloških karakteristika	118
4. 3. 8. Promene gubitka težine	121
4. 3. 9. Promene senzornih svojstava	124
5. ZAKLJUČCI	129
6. LITERATURA	132

1. UVOD

Naučni pristup ambalaži i pakovanju za konkretni prehrambeni proizvod podrazumeva poznavanje osobina ambalažnih materijala, poznavanje procesa i uslova pakovanja, kao i poznavanje osobina prehrambenog proizvoda.

Kod pakovanja tvrdih sireva postavljaju se veoma strogi zahtevi pred ambalažne materijale.

Mnogobrojni tipovi tvrdih sireva proučavani su sa tehnološkog i nutritivnog aspekta.

Kačkavalj je tvrdi sir karakterističan za područje Balkana, a nedovoljno je proučen, pogotovo sa aspekta uticaja ambalaže.

Tokom skladištenja upakovani sirevi menjaju svoja biološka, fizička, hemijska i organoleptička svojstva u zavisnosti od uslova skladištenja primenjenih ambalažnih materijala i uslova pakovanja.

Fundamentalno svojstvo plastičnih ambalažnih materijala za pakovanja sireva je propustljivost gasova, vodene pare i svetlosti. Različite propustljivosti ili barijerna svojstva određuju pogodnost ambalažnog materijala za određenu namenu i omogućavaju primenu različitih uslova pakovanja, kao što su vakuum i modifikovana atmosfera.

Fenomen propustljivosti ambalažnih materijala je dosta izučavan, ali zavisnost promena upakovanog sira od ovih svojstava je nedovoljno proučena.

Stoga je cilj ove disertacije:

uvodenje novih metoda za ispitivanje

- propustljivosti ambalažnih materijala,
- propustljivosti formirane ambalaže,
- koncentracije gasova u ambalaži.

ispitivanje zavisnosti koncentracije gasova u ambalaži od karakteristika ambalažnih materijala,

ispitivanje uticaja osobina ambalažnih materijala na promene konfekcioniranog Kačkavalja,

ispitivanje uticaja uslova pakovanja na promene konfekcioniranog Kačkavalja,

ispitivanje mogućnosti primene domaćih ambalažnih materijala za pakovanje konfekcioniranih sireva pod određenim uslovima.



2. PREGLED LITERATURE

2. 1. Uloga ambalaže

Za svaki proizvod u svim uslovima i na svim linijama pakovanja, uloga ambalaže je da pruži zaštitu upakovanom proizvodu od mehaničkih, fizičko-hemijskih, mikrobioloških i bioloških promena nastalih usled delovanja faktora spoljne sredine i vremena skladištenja (1, 2, 3).

Kroz istoriju uloga ambalaže je evoluirala. Praistorijskom čoveku prva ambalaža je bila list i kora drveta, prirodno oblikovan rečni kamen, životinjska koža i slično. Ova ambalaža je imala ulogu da prihvati i prenosi vodu i hranu. Nešto kasnije primitivni oblici ambalaže su čuvali i odmeravali hranu.

Danas ambalaža treba da prihvati hranu i da je sačuva nepromenjenu do upotrebe, da je prenese do potrošača, da motiviše kupca, da atraktivno prezentira a ponekad i da prikrije nedostatke proizvoda (4, 5).

Izbor ambalaže zavisi od konkretnog proizvoda i od vrste i osobina ambalažnih materijala. Uloga ambalaže se menja sa nastankom novih tehnologija (zračenje hrane, sterilizacija proizvoda u ambalaži), promenom navika populacije (kupovina u samouslugama, gotove ili polugotove hrane) i različitom pripremom hrane u ambalaži (kuvanje u ambalaži, ili zagrevanje u mikrotalasnim pećima).

Može se reći da razvojem novih ambalažnih materijala, ambalaža preuzima različite uloge.

Ambalažu i tehnologiju pakovanja treba posmatrati multidisciplinarno, u sklopu drugih nauka, mašinstva, matematike, fizike, hemije, elektrotehnike, prehrambenih i drugih tehnologija. (4)

Izboru ambalažnih materijala mora se prići uzimajući u obzir naučna saznanja iz mnogih pomenutih disciplina.

Materijali za pakovanje se biraju na bazi osobina proizvoda koji se želi pakovati kao i na osnovu njihovih osobina, koje treba da omoguće: (6,7)

- da nema interakcije sa proizvodom
- da potpuno zaštiti proizvod
- poželjna barijerna svojstva na gasove, vodenu paru, svetlost i rastvarače
- mogućnost lakog otvaranja
- mogućnost izdržavanja temperature prerade i punjenja
- dobra fizička svojstva, mehanička otpornost i sve to u promenljivim klimatskim uslovima tokom transporta, skladištenja i naknadnog zatvaranja
- da pruži potrebne informacije

Naravno pri izboru ambalažnog materijala treba imati u vidu i prirodne resurse, kao i ekološki aspekt proizvodnje, primene i uklanjanja upotrebljenog ambalažnog materijala i ambalaže. (8,9)



2. 1. 1. Zaštitne funkcije ambalaže

Izbor ambalažnog materijala i ambalaže, pre svega opredeljuje sadržaj koji se želi upakovati. Osobine konkretnog proizvoda, postojeće linije pakovanja, ali i zaštitne osobine ambalažnih materijala, opredeljuju izbor ambalaže za svaki prehrambeni proizvod (10).

Ambalažni materijali predstavljaju barijeru prema spoljašnjoj sredini. Neki za prehrambene proizvode nepovoljni faktori spoljne sredine su: mikroorganizmi, vodena para, kiseonik, svetlost.

Ambalažni materijali se mogu podeliti u dve osnovne grupe (11):

- materijali koje karakteriše nepropustljivost prema kiseoniku, aromama, vodenoj pari, vodi, tečnostima, masnoćama i svetlosti, kao što su beli lim, aluminijum, staklo, koje je propusno samo na određene talasne dužine svetlosti, i
- materijali koje karakteriše veća ili manja propustljivost pojedinih već nabrojanih elemenata i u koje spadaju razne vrste papira, kartona, drveta i plastičnih materijala.

Svetlost kao negativni faktor spoljne sredine smanjuje nutritivnu vrednost i rok održivosti proizvoda, jer inicira ili ubrzava degradacione promene (3).

Ambalažni materijali različito propuštaju svetlost. Kaš što je već rečeno limenke, papir, karton, aluminijumske folije su nepropustljivi na svetlost. Staklo je selektivno propustljivo, zavisno od obojenosti (5). Najveće različitosti su kod plastičnih ambalažnih materijala koji mogu biti zavisno od prirode, proizvodnje, obojenosti i osobina, veoma propusni, selektivno propusni, pa čak i nepropusni na svetlost.

Prema Lambert–Bertov-om zakonu, svetlost manjih talasnih dužina (UV oblast od 200–400 nm) ima veću energiju od svetlosti većih talasnih dužina (vidljiva oblast 400–800 nm), pa stoga ambalažni materijali treba da imaju bolja barijerna svojstva prema UV delu spektra.

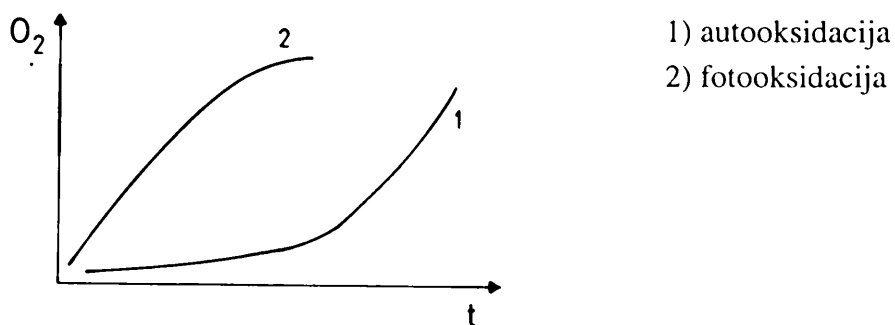
Ustanovljena je zavisnost između brzine oksidacije i talasne dužine svetlosti (12). Svetlost manjih talasnih dužina izaziva intenzivnije oksidativne promene.

Da bi došlo do iniciranja reakcije od strane svetlosti kod bilo kog prehrambenog proizvoda, odlučujuću ulogu imaju sledeći parametri (13):

- ambalažni materijali,
- uslovi skladištenja (spoljna ili veštačka svetlost),
- intenzitet svetlosnog izvora i njegova talasna dužina,
- apsorpciona moć proizvoda.

U složenim biohemijskim procesima koji se dešavaju u prehrambenim proizvodima, razlikuju se procesi autooksidacije i fotooksidacije.

Na slici 1. je prikazan odnos između autooksidacije i fotooksidacije.



Slika 1. Oksidacija upakovanog proizvoda (3)

Kod autooksidacije je konstatovano postojanje indukcionog perioda (kriva 1), dok oksidacija katalizovana svetlošću (fotooksidacija) se odvija brzo i bez indukcionog perioda (kriva 2).

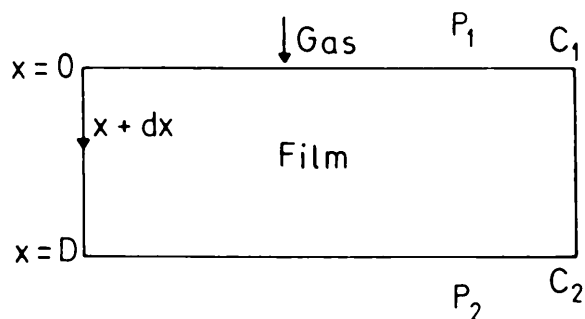
Zbog nepovoljnog delovanja svetlosti mnogi autori (3,5,2) preporučuju pogodni ambalažni materijal sa UV absorberima, bojenje folija i staklenki, ili korišćenje kombinovanih materijala sa papirom ili aluminijumskom folijom, radi obezbeđenja zaštite od nepovoljnog uticaja svetlosti.

Ambalaža treba da štiti i od negativnog uticaja vodene pare i vazduha, posebno kiseonika. Oksidacioni procesi u prehrambenim proizvodima tokom skladištenja menjaju sastav i organoleptička svojstva proizvoda. Mnogi autori (3,14) navode da su za kontrolu kvaliteta upakovanog proizvoda tokom skladištenja, važni količina kiseonika u ambalažnoj jedinici, parcijalni pritisak kiseonika i propustljivost ambalažnih materijala na kiseonik.

Ambalažni materijali poseduju različita barijerna svojstva, na vazduh odnosno na kiseonik. Sve vrste limene i staklene ambalaže su nepropusne na ove agense, dok ambalažni materijali od plastičnih mono i višeslojnih materijala imaju različina barijerna svojstva.

U stvari, ambalažne materijale karakteriše svojstvo poroznosti ili propustljivosti. Poroznost je karakteristika papira, tanjih folija aluminijuma, gde se difuzija gasova i vodene pare dešava fizičkim putem, prelaskom molekula između interpora materijala. Propustljivost je fizičko-hemijski proces gde se prolaz molekula gasa ili vodene pare vrši uticajem hemijskog afiniteta ili rastvorljivosti. Molekuli absorbuju na površinu materijala, zatim difunduju u pravcu gradijenta koncentracije kroz foliju, a potom desorbuju na drugu stranu (15).

Difuzija gasova ili vodene pare može se predstaviti sledećom slikom.



Slika 2. Difuzija gasova i vodene pare (3)

Količina gasa koja prolazi kroz jedinicu površine materijala, proporcionalna je gradijentu koncentracije gasa rastvorenog u materijalu:

$$q = -D \frac{dc}{dx}$$

gde je: q – količina gasa

D – konstanta difuzije ili koeficijent difuzije

x – debljina materijala

c – koncentracija gasa ili vodene pare

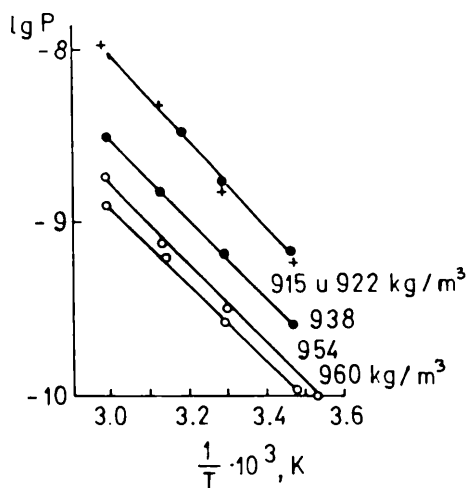
p – parcijalni pritisak

Fenomen propustljivosti, mehanizam i principe proučavalo je više autora (16,17,18,19,20,21,22).

Na propustljivost utiču razni faktori, pre svega priroda gasa koji difunduje, priroda materijala, debljina, temperatura i razlika pritiska. Sa porastom debljine opada propustljivost.

Temperatura takođe bitno utiče na efekat propustljivosti. Povećanje temperature eksponencijalno utiče na porast količine difundovanog gasa ili vodene pare (slika 3).

Razlika pritiska sa obe strane folije, odnosno, koncentracija gasova sa spoljne strane i unutrašnjosti pakovanja, vremenom teže da se izjednače. Brzina difuzije vremenom opada u zavisnosti od smanjenja razlike pritiska. Propuštena količina vodene pare je u linearnoj zavisnosti sa razlikom pritiska, dok se kod gasova ne može postaviti jednostavna linearna zavisnost (15).



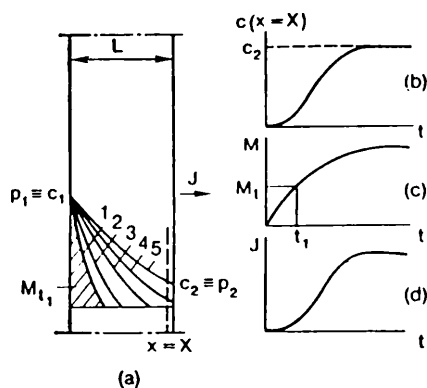
Slika 3. Zavisnost propustljivosti od temperature (19)

Za merenje propustljivosti gasova i vodene pare ambalažnih materijala i ambalaže postoji više metoda. To su monometrijske, volumetrijske, izostatičke metode, koje primenom odgovarajućih mernih instrumenata određuju količinu propuštenog gasa ili vodene pare. Kod svih metoda koristi se komora sa dve različite sredine koje su međusobno razdvojene ispitivanim materijalom (15).

Prema drugim autorima (17) postoji pet grupa metoda za određivanje propustljivosti:

- I – merenje distribucije koncentracije u prostoru
- II – merenje koncentracije u površinskom sloju polimernog matriksa
- III – merenje količine adsorbovane ili desorbovane supstance

- IV – metode određivanja difuzionog fluksa
 V – metode merenja difuzionih elemenata.



Slika 4. Prolaz difuzata kroz polimernu membranu (17)

Krive (a) pokazuju distribuciju koncentracije difuzata u različitim vremenskim trenucima. Kinetičke krive (b), (c) i (d) pokazuju kako se koncentracija difuzata menja u površinskom sloju, sorpciju i fluks difuzata, respektivno.

Kod izbora polimera treba imati u vidu njihove barijerne karakteristike. U tabeli 1. su prikazane relativne propustljivosti najčešće korišćenih polimera (23).

Tabela 1. Relativna propustljivost polimera

	vodena para	CO ₂	O ₂
PVC kopolimer	1	1,1	2,3
PVDC folija	3	9	7
PVC neorijentisan	50	150	140
PP neorijentisan	15	3500	3700
PP biaksijalno orijentisan	9	1800	2000
LDPE	32	7800	8000
HDPE	8	2500	2400
PS orijentisan	166	5300	4600
PETP orijentisan	45	88	70
PA 11	86	600	400
EVOH	70	1	1

Osim poznavanja barijernih svojstava na svetlost, vodenu paru i kiseonik, neophodna su i saznanja o barijernim svojstvima prema CO₂ i N₂, naročito zbog relativno novog vida pakovanja u kontrolisanoj, odnosno modifikovanoj atmosferi.

Ambalažni materijali dobrih zaštitnih svojstava, ako poseduju i dobre fizičko-mehaničke karakteristike, i od njih se pravilno formiraju ambalažne jedinice, pružaju adekvatnu zaštitu upakovanom proizvodu (10).

2. 1. 2. Uslovi pakovanja

Razvojem nauke o pakovanju, došlo se do saznanja da se može postići bolji zaštitni efekat ambalažnih materijala, primenom različitih uslova pakovanja. Ti uslovi su:

- pakovanje pod atmosferskim, normalnim uslovima,
- pakovanje pod vakuumom,
- pakovanje u zoni zaštitnog gasa ili smeše zaštitnih gasova, odnosno pakovanje u modifikovanoj atmosferi i
- aseptičko pakovanje.

Kod pakovanja većina proizvoda prehrambene industrije ne postavljaju se neki posebni, specifični uslovi, te se oni pakuju pod normalnim *atmosferskim uslovima*. To znači da iznad upakovanog proizvoda zaostaje određena količina vazduha.

Za pakovanje posebno osetljivih proizvoda na dejstvo kiseonika iz vazduha, u procesu pakovanja vrši se uklanjanje vazduha, *vakuumiranjem*. Tako se najčešće pakuju praškasti proizvodi, neki proizvodi industrije mesa i konfekcionirani sirevi. Za vakuumsko pakovanje koriste se uglavnom višeslojni ambalažni materijali dobrih barijernih svojstava.

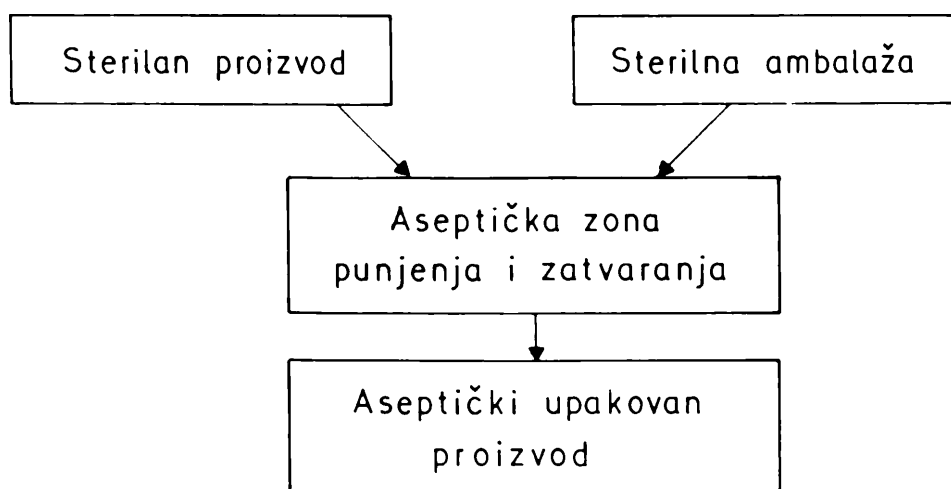
Nova tehnologija pakovanja je pakovanje u *modifikovanoj atmosferi (MAP)* (24, 25, 26) Ovaj postupak pakovanja podrazumeva izmenu atmosfere iznad proizvoda. Odstranjuje se vazduh, a dodaje se inertni gas (N_2 , CO_2) ili njihova smeša (27, 28, 26).

Mnogi proizvodi koji se dugo skladište, kao na primer lekovi, praškasti proizvodi, konfekcionirani sirevi, pakuju se u modifikovanoj atmosferi. Takođe ovo pakovanje je veoma zastupljeno za pakovanje svežeg voća i povrća (26).

Specifični uslovi pakovanja su *aseptičko pakovanje*. Pod aseptičkim pakovanjem podrazumeva se pakovanje sterilisanih proizvoda, pod sterilnim (aseptičkim) uslovima i u sterilnu ambalažu. Tako se dobijaju sterilni (komercijalno sterilni) proizvodi. Svrha ovog postupka pakovanja je produženje roka održivosti. Osvojene su tehnologije aseptičkog pakovanja voćnih sokova, mleka, vina, a u toku su istraživanja aseptičkog pakovanja pas-toznih i viskoznih prehrambenih proizvoda (10, 29).

Za pakovanje sireva ovakav vid pakovanja nema značaja.

Prikaz ovog postupka dat je na sledećoj slici 5.



Slika 5. Aseptičko pakovanje (10)

2. 2. Ambalažni materijali za pakovanje sireva

S obzirom na raznolikost vrsta sireva za njihovo pakovanje koriste se sve osnovne vrste ambalažnih materijala i ambalaže. (30, 31)

Metalna ambalaža za pakovanje sireva zastupljena je u vidu folija, tankih traka i limenki.

Aluminijumske folije koje se koriste za pakovanje topljenih sireva, moraju biti zdravstveno ispravne, zatim folija mora biti meka, čista, glatka, sjajna, odgovarajuće rupičavosti i mora biti lakirana. Aluminijumska folija se takođe koristi i u nekim laminatima, radi poboljšanja barijernih svojstava.

Za pakovanje nekih vrsta sireva, meki ili topljeni sirevi, koriste se limenke. Limenke za ovu namenu mogu biti od aluminijumskog ili belog lima. Takođe mogu biti dvodelne ili trodelne. U pogledu kvaliteta moraju odgovarati odgovarajućim standardima kao i Zakonu i Pravilniku o uslovima u pogledu zdravstvene ispravnosti predmeta opšte upotrebe koji se mogu stavljati u promet (32, 33). Topljeni sir se sterilise u ambalaži, s toga se kvalitetu unutrašnje zaštite limenki mora posvetiti odgovarajuća pažnja (34, 35), jer primenjeni lak trpi režim sterilizacije, kao i dejstvo sadržaja tokom dugog skladištenja. U dubokovučene aluminijumske limenke pakuju se neke vrste rendanog sira. Sir Kamamber se takođe pakuje u limenke (1). Limenke pružaju siru dobru zaštitu, ali su skupe i sir ponekad dobije specifičan miris. Neke vrste mekih sireva sa nalivom, se pakuju u kante od belog lima. Pošto ovaj sir predstavlja vrlo agresivan sadržaj (so, mlečna kiselina), problem korozije kanti je veliki (31).

Staklena ambalaža je retko u primeni za pakovanje sireva, mada se neke vrste sireva, kao strugani Parmezan i drugi pakuju u staklene posude (1). Nedostatak upotrebe staklene ambalaže je lomljivost i relativno veća težina stakla.

Zanemarljiva je upotreba papirne ambalaže kao monomaterijala, za pakovanje sireva. Koristi se oplemenjeni papir, pergament, voskovani ili plastificirani papir.

Za pakovanje sireva se koriste i kartonske kutije, različite plastične posude, ređe ekskluzivna pakovanja od drveta, keramike i slično.

Najveću primenu ima plastika kao ambalažni materijal za pakovanje sireva i to ređe kao monomaterijal, nego u kombinaciji sa drugim plastičnim monomaterijalima, papirom ili aluminijumskom folijom.

Neka istraživanja u SAD pokazuju da su za pakovanje sireva dominantni fleksibilni laminati, čine 55% od svih ambalažnih materijala. Laminati su kombinovani višeslojni materijali od plastičnih folija, papira i aluminijumske folije. Učešće plastike u laminatima je preko 40% (1).

Najvažniji monomaterijali, sastavni činioci laminata, koji se koriste za pakovanje sireva su: (36)

1. Celulozni derivati
 - CA – celulozni acetatni film
 - CH – celulozni hidratni film
2. Poliolefini
 - PE – poliefilen
 - LDPE – poliefilen niske gustine
 - LLDPE – linearni poliefilen niske gustine
 - HDPE – poliefilen visoke gustine
 - PP – polipropilen

- OPP – orjentisani polipropilen
- Jonomer – modifikovani poliefilen
- 3. Poliestri i poliamidi
 - PETP – poliestar, estar, etilen glikola i tereftalne kiseline
 - PA – poliamid, različitog kvaliteta i oznaka
 - PA 6 –
 - PA 6,6 –
 - PA 6,10 –
 - PA 11 –
- 4. Vinilni derivati
 - PVC – polivinil hlorid
 - EVA – etilen vinil acetat
 - EVAC – etilen vinil acetohlorid
 - EVAL – etilen vinil alkohol
 - PVAL – polivinil alkohol
 - PVDC – poliviniliden hlorid

2. 2. 1. Monomaterijali

Kao što je već rečeno, za pakovanje sireva najviše su upotrebi plastični ambalažni materijali. Prema nekim autorima 1/3 svih proizvoda od plastike su ambalažni materijali (4).

Za dobijanje višeslojnih ambalažnih materijala, željenih karakteristika, koriste se pojedini monomaterijali. Neki monomaterijali koji su interesantni za pakovanje sireva su: polietilenska folija, polipropilen, poliestar, poliviniliden hlorid, poliamid.

2. 2. 1. 1. Polietilen

Polietilen (PE) spada u grupu poliolefina i jedna je od najvažnijih plastičnih masa. Dobija se polimerizacijom etana – $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n$ – pod raznim uslovima (37, 18, 19, 38, 39). Otkriven je u Engleskoj tridesetih godina (4). Kao film proizveden je 1954. godine.

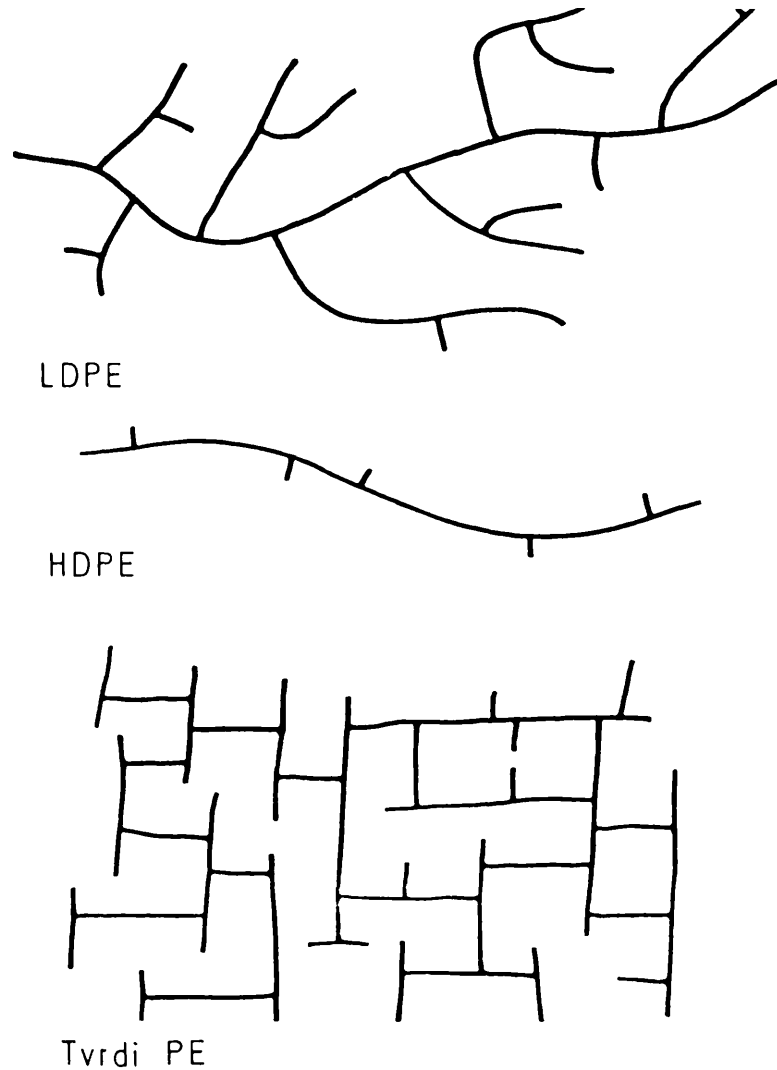
Struktura polimera uslovljena je načinom sinteze kao i uslovima prerade polimera, a bitno utiče na svojstva i primenu. Savremeni tehnološki postupci proizvodnje omogućavaju da se na istom postrojenju, izmenom uslova polimerizacije dobije veoma širok asortiman tipova PE (40). Najčešća podela tipova PE je prema gustini. Uobičajeno je da se PE deli na dva tipa i to na polietilen visoke i polietilen niske gustine.

Polietilen visoke gustine (HDPE) ima gustinu od $0,940\text{--}0,970 \text{ g/cm}^3$, proizveden je pri niskom pritisku i polietilen niske gustine (LDPE) ima gustinu od $0,915\text{--}0,940 \text{ g/cm}^3$, proizveden je pri visokom pritisku (6). Drugi autori (41) daju užu podelu prema gustini te dele polietilen na:

- PE niske gustine ($0,918\text{--}0,925 \text{ g/cm}^3$)
- PE srednje gustine ($0,926\text{--}0,940 \text{ g/cm}^3$)
- PE visoke gustine ($0,940\text{--}0,965 \text{ g/cm}^3$)
- i PE vrlo visoke gustine (iznad $0,965 \text{ g/cm}^3$)

Gustina utiče na osobine polietilenskih folija, i na njihovu strukturu (6, 40, 4).

Na slici 6 prikazana je struktura različitih tipova polietilena, a u tabeli 2 i na slici 7 prikazan je uticaj gustine na svojstva polietilena.

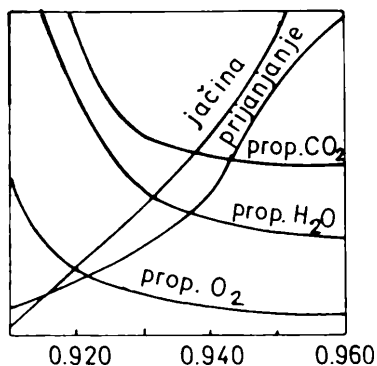


Slika 6. Molekularna struktura PE

Tabela 2. Uticaj gustine na svojstva PE filma (4)

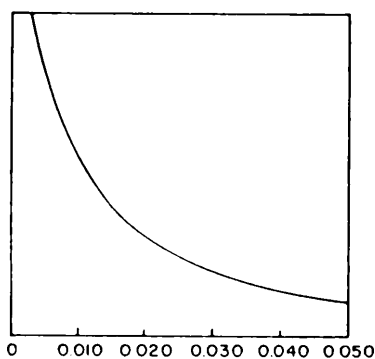
Osobina	LDPE	HDPE
Propustljivost H ₂ O pare, g/100 in ² 24 h mil	120	0,25
Prop. O ₂ , cm ³ /m ² 24 h mil	8,9	2,2
Prop. CO ₂ , cm ³ /m ² 24 h mil	27	5,4
Zatezna jačina, funta/in ²	2,0	3,4
Otpornost na cepanje po Elmendorfu, g/mil	150	75





Slika 7. Efekat gustina na fizička svojstva (4)

Kao ambalažni materijal PE se proizvodi u obliku folija različitih debljina (12, 20, 30, 40, 50, 60, 80 i 100 μm) i koriste se kao monomaterijal i za dobijanje višeslojnih folija. Uticaj debljine na propustljivost gasova prikazana je na sledećoj slici 8.



Slika 8. Uticaj debljina na propustljivost gasova (4)

Polietilenska folija je meka, istegljiva, fleksibilna, ima dobra barijerna svojstva prema vodenoj pari, ali je veoma propusna na O_2 i CO_2 (42, 6, 40).

Zbog toga se retko PE koristi kao monomaterijal već u kombinaciji sa drugim materijalima, kao što su poliestar, polipropilen, celofan i drugi. Veoma je bitna hemijska inertnost polietilena i odlične osobine termovarenja, pa se on kod višeslojnih materijala uvek nalazi prema sadržaju.

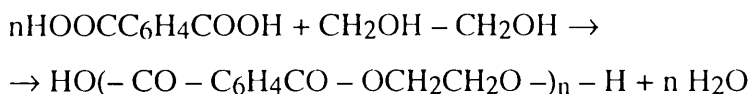
Naziv polietilen koristi se ne samo za homopolimere etilena nego i za kopolimere. Kopolimeri osim monomera etilena sadrže i druge monomere etilakrilat, metilakrilat ili vinil acetat. Najpoznatiji kopolimer je etilen-vinil-acetat, EVA kopolimer. Ovaj polimer 90% ima strukturu LDPE, a ostalo su vinil-acetatne grupe (4, 43, 44, 45). Drugi autori (6) navode da sadržaj vinil-acetata varira od 5–50%. Kopolimeri imaju visok sjaj, fleksibilnost i bolja mehanička svojstva (42, 6, 4).

Jonomeri su takođe tipovi polietilena, sa nešto izmenjenom strukturom (42, 6, 4). Naime, sadrže metalne jone koji poboljšavaju neke osobine PE. Ovi filmovi imaju bolja mehanička svojstva, otpornost na organske rastvarače i na ulja i masti. Veoma poznat jonomer je Surlyn.

2. 2. 1. 2. Poliestar

Prva otkrića poliestra vezana su za 1928. godinu, a 1940. godine pojavio se polietilen tereftalat (4).

Poliestar tereftalne kiseline dobija se esterifikacijom tereftalne kiseline s glikolom ili nekim drugim dvovalentnim alkoholom po jednačini (41):



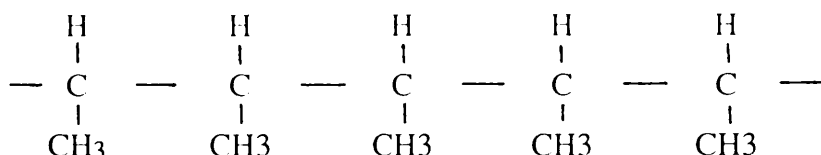
Poliestarska folije za pakovanje hrane proizvode se u debljinama od 0,004–0,125 mm najčešća debljina je 0,12 mm (41, 3).

Poliestarska folija se uglavnom proizvodi u orjentisanom obliku, odnosno polazana ekstrudirana folija se isteže u uzdužnom i poprečnom pravcu do stepena istezanja 1:5. Orjentisana folija poboljšava svoje mehaničke osobine i smanjuje propustljivost gasova i vodene pare (15). Poliestarska folija laminatima obezbeđuje visoku čvrstoću, pa je pogodna za pakovanje oštih predmeta (testenine) (4).

Iako je poliestarska folija dobar ambalažni materijal, ona se uglavnom koristi za pakovanje pod vakuumom ili zaštitnom atmosferom, zbog relativno visoke cene u odnosu na konkurentnu polipropilensku foliju (3).

2. 2. 1. 3. Polipropilen

Polipropilen je u vidu filma proizveden 1954. godine. Struktura molekula mu je sledeća:

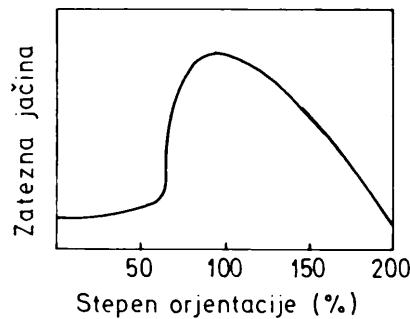


Polipropilen je polimer visoke kristalnosti zbog čega poseduje izuzetnu mehaničku čvrstoću. Ima nisku gustinu (0,90–0,91 g/cm³) i visoke temperature omekšavanja (41). Poseduje sposobnost formiranja termovara, raspon temperatura termozavarivanja je za 50 °C viši od raspona kod polietilena (11). Dobijen termovar ima niže zatezne jačine, od termovarova polietilena. Polipropilen ima dobra barijerna svojstva u odnosu na vodenu paru, dok je propustljivost kiseonika znatno niža nego kod polietilena. Polipropilen je termostabilan, pa se koristi za ambalažu u kojoj se proizvod sterilizuje (6). Ulazi u sastav mnogih laminata. Pre štampanja ili nanošenja adheziva, zahteva pripremu površine tretmanom plamenom.

Najviše se koristi biaksijalno orjentisani film (BOPP). Ove folije proizvode se postupkom istezanja u oba pravca, usled čega imaju poboljšane mehaničke karakteristike, veću transparentnost, glatkoću, bolja barijerna svojstva (39). Efekat orijentacije na mehaničke i barijerne karakteristike prikazan je u tabeli 3 i na slici 9.

Tabela 3 Uticaj orijentacije na barijerna svojstva (46)

Film	O ₂	vazduh	vodena para
PP – orijentisan	1000	350	0,8
PP – neorijentisan	1900	700	2,1
PE – orijentisan	1210	680	1,0
PE – neorijentisan	1890	754	0,9



Slika 9. Efekat orijentacije PP filma (4)

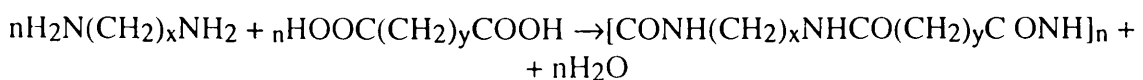
Do nekog stepena orijentacije evidentan je porast zatezne jačine a zatim opadanje.

Biaksijalno orijentisani polipropilenski film proizvodi se kao nelakiran i lakiran (47, 48). Tipovi nelakiranog filma su T-2500, T-2530, T-2540, T-2535, razlikuju se prema stanju površine, da li su koronom obrađeni i da li su antistatički.

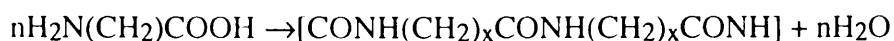
Tipovi lakiranog filma su F-320, F-160, G-145, G-290 i G-214. Razlikuju se međusobno da li su jednostrano ili obostrano lakirani, kao i po prirodi upotrebljenog laka. Na primer lakirani film G-145 je sa jedne strane lakiran PVDC lakom, a sa druge koronom obrađen i tako pripremljen za lamiranje.

2. 2. 1. 4. Poliamid

Poliamid (PA) počeo je da se proizvodi četrdesetih godina (6). To je termoplast koji se dobija polikondenzacijom alifatskih diamina s dvobaznim organskim kiselinama, po jednačini (41, 42):



ili polikondenzacijom sintetičkih aminokiselina po jednačini:



Takođe se za polikondenzaciju mogu upotrebiti i njihovi unutrašnji amidi, poznati pod imenom laktami.

Pojedini poliamidi se označavaju brojevima. Tako na primer poliamid 6 najlon, proizvodi se od unutrašnjeg amida amino-kapranske kiseline $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$, pa se broj 6 odnosi na broj ugljenikovih atoma u molekulu aminokiseline.

Poliamidi se pretežno upotrebljavaju za proizvodnju veštačkih vlakana, kao što su najlon i perlon, manje se upotrebljavaju kao filmovi za pakovanje, zbog visoke cene. Od svih poliamida za pakovanje se upotrebljavaju poliamid 6 i poliamid 11, a samo retko i poliamid 6,6 i 6,10.

Poliamidi imaju mnoga dobra svojstva, kao što su dobra prozirnost, izuzetna mehanička svojstva (zatezna jačina i otpornost na probijanje). Pogodan je i za pakovanje ulja i masti. Za sve praktične svrhe smatra se tri puta jačim od polietilena. Propustljivost gasova je niska, ali vodene pare je nešto više. Zbog termostabilnosti može se koristiti i za toplotnu obradu namirnica u ambalaži. Takođe se koristi za vakuumsko pakovanje ili za pakovanje u modifikovanoj atmosferi, ali najčešće kao laminat ili koekstrudirana folija.

U novije vreme ima modifikovanih poliamida sa poboljšanim barijernim svojstvima (MXD6). (6).

2. 2. 1. 5. Polivinilidenhlorid

Polivinilidenhlorid (PVDC), proizvodi se kao materijal za pakovanje od 1946 godine. Dobija se polimerizacijom asimetričnog dihloretana (vinilidenhlorida). Zbog teškoća koje se pojavljuju prilikom njegove prerade mnogo veće značenje za pakovanje imaju kopolimeri vinilidenhlorida. Kopolimer sa 15% vinilhlorida poznat je pod imenom Saran, a upotrebljava se za proizvodnju folija (41).

PVDC folije se odlikuju odličnim barijernim svojstvima prema gasovima i vodenoj pari, pa se koriste pri izradi vrlo nepropustnih laminata (42, 6). Mek je i providan, istegljiv, koristi se u tankim folijama. Ima i dobru otpornost na ulja i masti, ali na sobnim temperaturama, dok na povišenim ta otpornost opada. Kao monomaterijal može se koristiti i kao termoskupljajuća folija. Skuplja se oko 70% u oba pravca (4).

PVDC je jedan od najboljih gas barijernih materijala (6). Koristi se i kao prevlaka za regenerisanu celulozu i orijentisane polipropilenske filmove.

PVDC predstavlja najraniji barijerni ambalažni materijal, danas ima veći broj drugih barijernih materijala, ali PVDC se još uvek dosta koristi.

2. 2. 2. Višeslojni ambalažni materijali

Na postoji plastični monomaterijal koji bi sam imao sve potrebne dobre, fizičko-mehaničke, barijerne i druge karakteristike potrebne za zaštitu hrane (49). Zato se vrši spajanje više materijala, različitim postupcima u kombinovane folije, komplekse ili laminate. Slojevi laminata mogu biti papir, karton, celofan, aluminijumska folija i razne vrste plastičnih folija. U kombinovanom materijalu svaki upotrebljeni sloj prenosi svoja dobra svojstva, a prekriva loša ostalih slojeva. Ovim postupkom dobijaju se ambalažni materijali dobrih, željenih barijernih svojstava.

Folije se međusobno spajaju raznim postupcima: kaširanjem, ekstruzionim oslojavanjem i koekstruzijom (23, 2, 50).

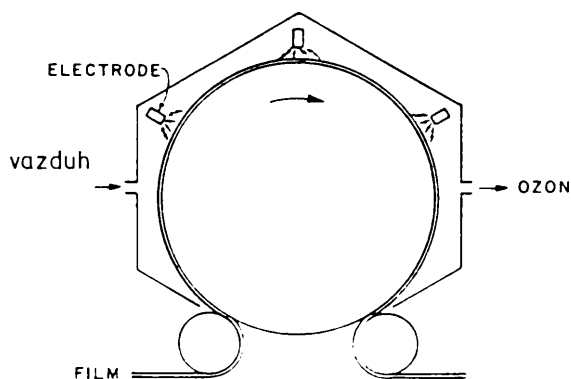
2. 2. 2. 1. Priprema površine za spajanje

Pre međusobnog spajanja različitih ambalažnih materijala, za obezbeđivanje dobre veze, adhezije, potrebna je priprema površine, prajmerisanje (4, 51). Prajmeri potpomažu adheziju, mogu biti hemikalije ili procesi, koji menjaju osobine površine podloge, čineći je više sklonom da se veže sa drugim materijalima.

Adhezija na porozne podloge direktno zavisi od poroznosti podloge. Kod ekstruzionog oslojavanja, na primer penetracija rastopljenog polietilena zavisna je od viskoziteta rastopa i od poroznosti podloge.

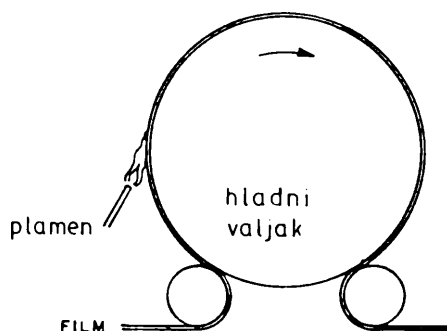
Adhezija na neporozne podloge, poboljšava se upotrebom prajmera, pomoćnih sredstava koji se nanose na površinu podloge pre prevlačenja polietilenom.

Prajmerisanje može da se izvede pomoću nekoliko metoda i to: hemijski, plamenom ili korona pražnjenjem, a u novije vreme i ozonom. Na slikama 10 i 11 su prikazani procesi korona efekta i tretmana plamenom.



Slika 10. Korona efekat (4)

Kod korona postupka ili elektronskog bombardovanja površina folije je izložena električnom iskričenju visoke frekvencije, koja otkriva adheziono aktivne grupe.



Slika 11. Tretman površine plamenom (4)

Tretiranje plamenom vrši se kontaktom površine podloge sa jednim ili više oksidacionih plamena, koji otkrivaju aktivne grupe.

Prajmerisanje ozonom je noviji vid priprema površina pri ekstruzionom oslojavanju.

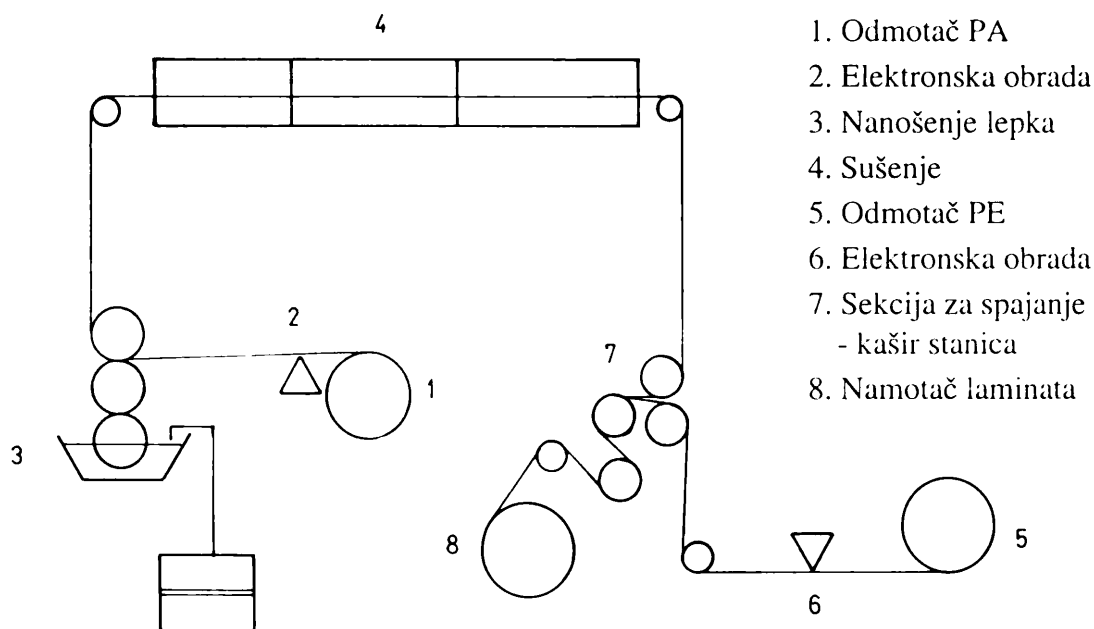
Presudan kriterijum za poboljšanje adhezije kod ekstruzionog oslojavanja je oksidacija površine rastopljenog PE-filma. Oksidacija PE filma se postiže ozonom.

Najčešće se kombinuje više metoda pripreme površine za spajanje. Moguće je kombinovati hemijsko prajmerisanje i korona efekat ili korona efekat i tretman plamenom ili tretman plamenom i ozonom. Koji će se tretman koristiti zavisi od podloge koja se tretira, potrebnog stepena adhezije, željenim kvalitetom veze (da li nastali kombinovani materijal treba da je otporan na dejstvo vode, rastvarača ili povišene temperature) (51).

Priprema površine ambalažnog materijala, osim za spajanje potrebna je i za štampu, radi obezbeđenja dobre adhezije boje.

2. 2. 2. Kaširanje

Kaširanje je postupak spajanja dve monofolije uz upotrebu adheziva. Prema vrsti upotrebljenog adheziva razlikuje se suvo i mokro kaširanje (41). Većina plastičnih laminata (PA/PE, PETP/PE i drugi), proizvodi se postupkom suvog kaširanja. Proces suvog kaširanja prikazan je na slici 12.



Slika 12. Proizvodnja folije PA/PE postupkom suvog kaširanja (51)

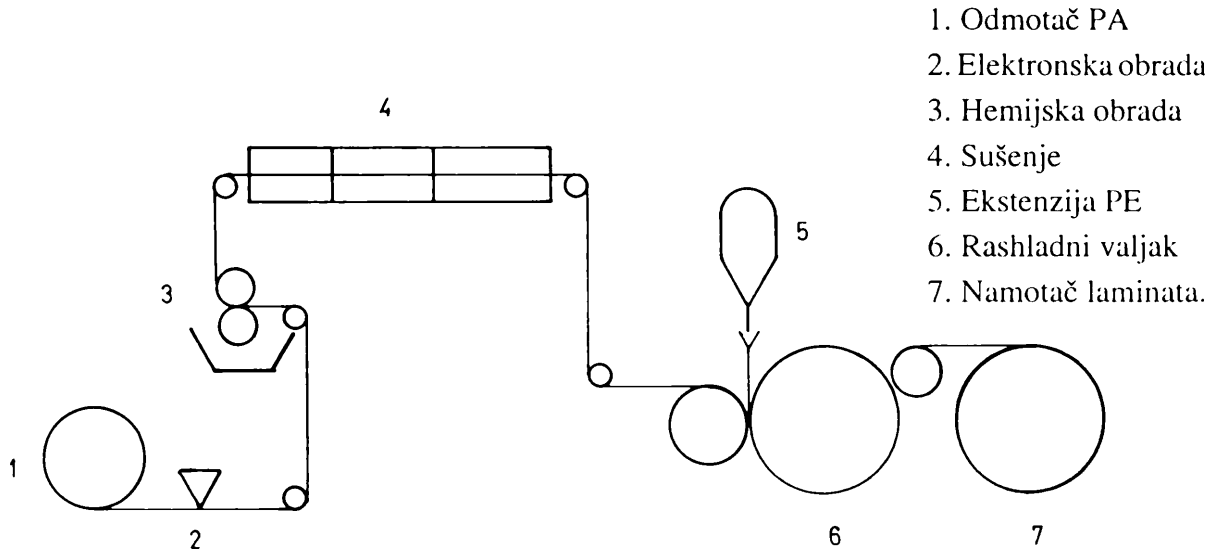
U ovom procesu kao adheziv se upotrebljavaju termoreaktivni dvokomponentni lepkovi, koji se nanose na jednu od folija. Folija sa adhezivom se suši, a zatim u kašir stanici spaja sa drugom, pripremljenom folijom (41, 51). Suvo kaširanje je naročito pogodno za spajanje poliolefinskih, poliamidnih i poliestarskih folija.

Mokro kaširanje je postupak spajanja, gde se adheziv nanosi na jedan sloj, vrši se spajanje sa drugim slojem, a zatim kompleks provodi kroz tunel za sušenje. Jedan od slojeva mora biti propustljiv na vodu, da bi bilo moguće sušenje, isparavanje vode u tunelu, kroz ambalažni materijal. Ovim postupkom se najčešće spaja papir sa aluminijumskom folijom.

2. 2. 2. 3. Ekstruziono oslojavanje

Ovo je postupak po kome se termoplastična masa proizvodi postupkom ekstruzije, i odmah nakon izlaska iz ekstrudera nanosi se na drugu foliju, sa kojom se pod pritiskom i hlađenjem, spoji (41, 52). Ovim postupkom dobijaju se vrlo kvalitetni laminati, bez upotrebe adheziva.

Na slici 13 je dat prikaz postupka ekstruzionog oslojavanja.



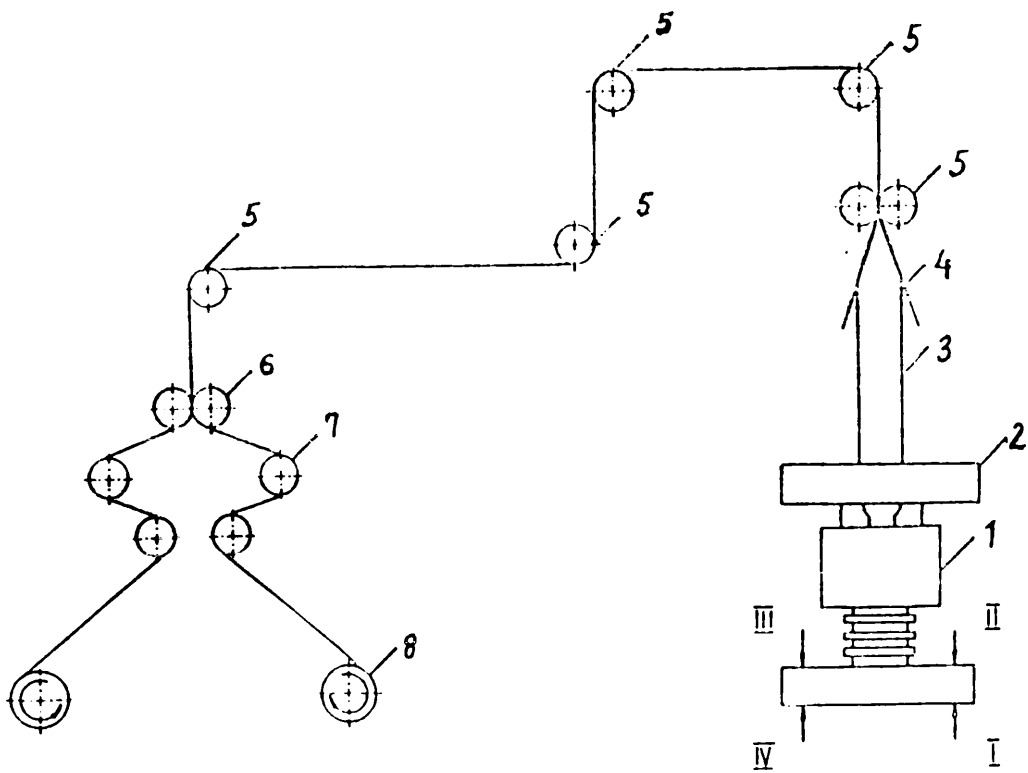
Slika 13. Proizvodnja folije PA/PE postupkom ekstruzionog prevlačenja (51)

Mnogi laminati (PA/PE, PETP/PE, PP/PE, PP/PVDC, i drugi) mogu se proizvoditi po oba prikazana postupka, kaširanjem i ekstenzionim oslojavanjem.

2. 2. 2. 4. Koekstruzija

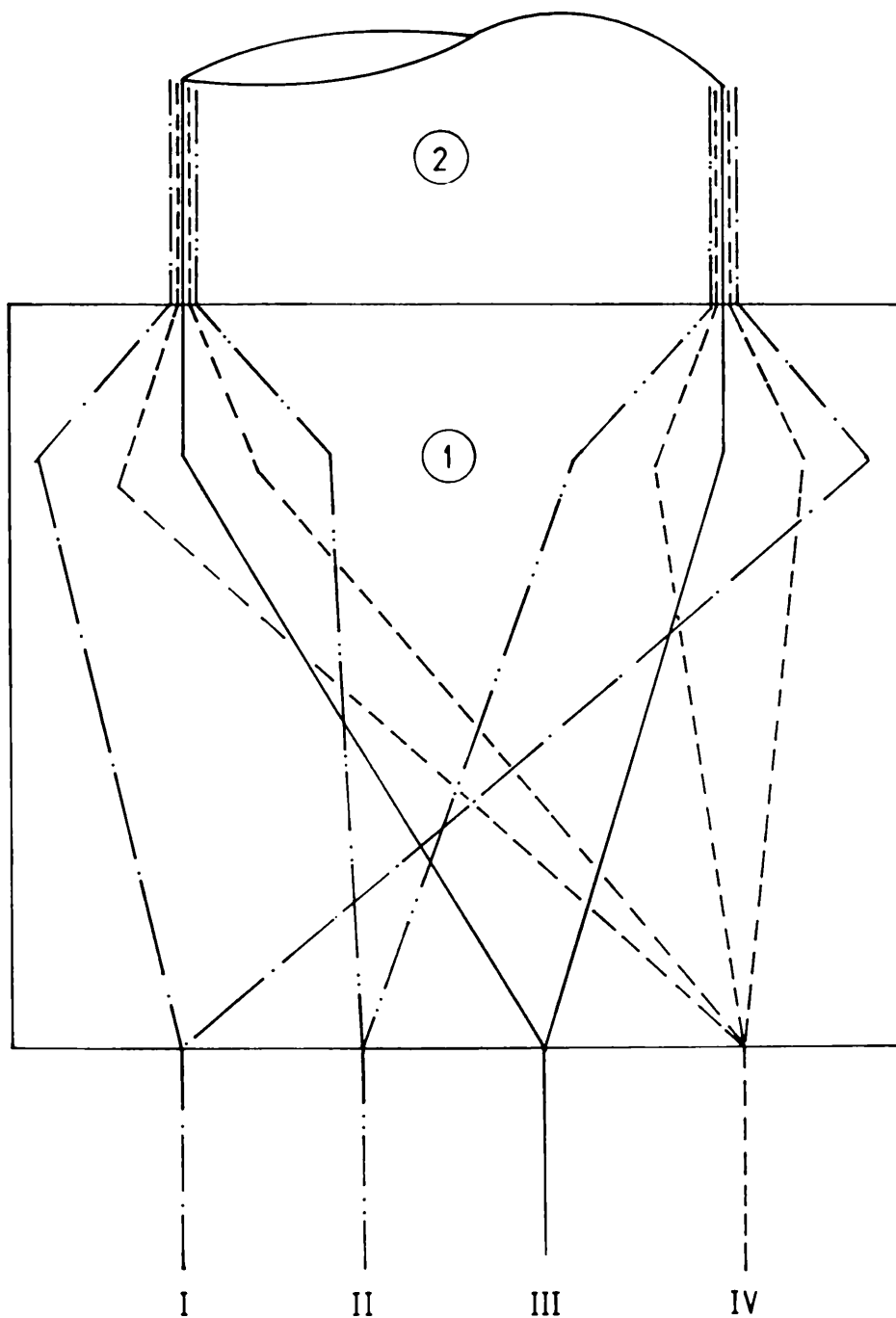
Koekstrudiranje predstavlja postupak dobijanja višeslojnih folija, bez adheziva, pri čemu se slojevi različitih plastičnih masa, spajaju u rastopljenom stanju, nakon izlaska iz glave ekstrudera (49, 53, 54). Karakteristike kvaliteta dobijenih folija zavise od broja i kvaliteta slojeva. Koekstrudirani filmovi mogu biti, troslojni, petoslojni ili čak desetoslojni.

Na slici 14 je prikazan proces proizvodnje koekstrudirane folije, a na slici 15 je dat prikaz spajanja slojeva u glavi koekstrudera.



- I, II, III, IV - ekstruderi
- 1-glava koekstrudera
- 2-ekstrudirano crevo
- 3-vazušni hladnjak
- 4-vođice za crevo
- 5-vajlci za vođenje creva
- 6-uzdužno sečenje
- 7-valjci za vođenje folija
- 8-namotači za folije

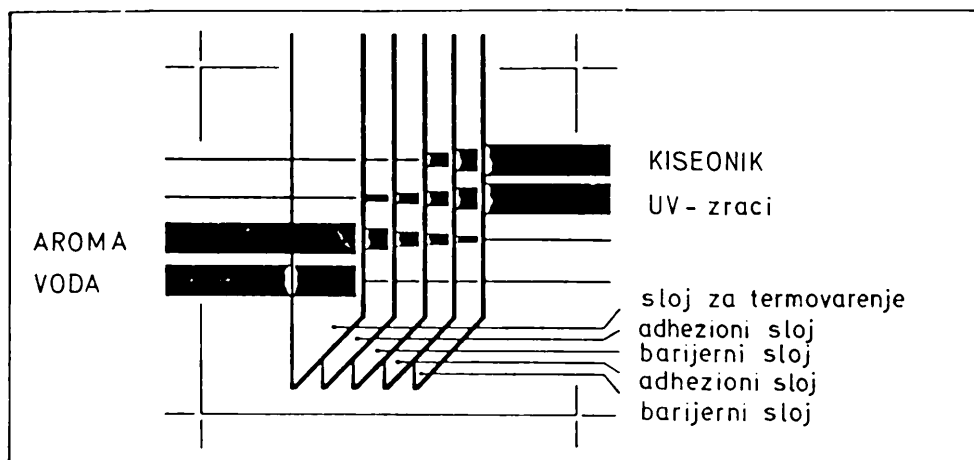
Slika 14. Proces proizvodnje koekstrudirane folije (55)



I, II, III, IV - ekstruderi
1-glava koekstrudera
2-ekstrudirano crevo

Slika 15. Spajanje slojeva u glavi koekstrudera

Moguća struktura koekstrudiranih folija data je na slici 16.



Slika 16. Struktura koekstrudiranih folija (49)

Uopšteno se može reći da koekstrudirane folije imaju (53, 57):

- osnovni, potporni sloj
- vezivni ili adhezioni sloj i
- barijerni sloj

Polimeri koji se koriste kao *osnovni sloj* su: LDPE, HDPE, PP, jonomeri, etilenvinilacetat EVA, linearni polietilen niske gustine LLDPE. Kao *vezivni sloj* koriste se: jonomeri, modifikovana EVA.

Kao *barijerni* materijali: poliamid kopolimeri, PA6, modifikovani PA, a kao visokobarijerni materijal etilen vinilalkohol EVOH. Izbor polimera zavisi od kvaliteta filma koji se želi dobiti i od namene.

EVOH kao visokobarijerni materijal je razvijen u Japanu 1972 godine. Ovaj polimer je 20–80 puta nepropustljiviji od PVDC-a (58, 59, 60). Razvijeni su i drugi visokobarijerni polimeri, (MXD6) koji imaju svoju ulogu u proizvodnji koekstrudiranih folija dobrih barijernih karakteristika.

2. 3. Pakovanje sireva

Sir je značajan proizvod industrije prerade mleka, dobija se različitim postupcima iz mleka, obranog mleka ili drugih supstanci poreklom iz mleka (61).

Osnovne četiri faze proizvodnje sira su (62):

- Koagulacija mleka
- Separiranje surutke
- Soljenje
- Zrenje

U zavisnosti od parametara ovih procesa danas se proizvodi oko 500 varijeteta ili oko 10.000 vrsta sireva širom sveta (63).

Postoje razne klasifikacije sireva, ali je najčešća prema konzistenciji, data u tabeli 4.

Kvalitet ovih sireva u mnogome zavisi od primenjenih ambalažnih materijala, ambalaže i uslova pakovanja. (64, 65, 31)

Tabela 4. Klasifikacija sireva (66)

KATEGORIJA									
KONZISTENCIJA		MAST		SUVA MATERIJA		DOGREVANJE		METOD ZRENJA	
Tvrdoća	VEMS ¹ (%)	Opis	MSM ² (%)		(%)		(°C)		
Veoma tvrdi	51	Visok	60	Veoma visok	55–80	Visoka	55	Starter bakterije	Bez gasa Sa gasom
Tvrdi	49–56	Puno	45–60	Visok	45–55	Srednja	40	Površinske (bele)	Unutrašnje (plave)
Polutvrdi	54–63	Srednji	25–45	Srednji	34–45	Niska	Plesni	Površinske (bele)	Unutrašnje (plave)
Polumeki	61–69	Nizak	10–25	Nizak	34	Nema	30		
Meki / Sveži	67	Obrano	10					Raznolik (površinska sluz)	Bez zrenja

¹ VBMS – Voda u siru bez masti

² MSM – Mast u suvoj materiji

Prema literaturnim podacima na promene hemijskog sastava upakovanog sira odnosno na tok biohemijskih procesa utiču (36, 67):

- Vreme i temperatura skladištenja
- Svetlost
- Kiseonik i
- Primenjeni ambalažni materijal i uslovi pakovanja

Delovanjem ovih činilaca upakovani sir trpi promene. Optimalan odnos ovih parametara daje najbolji kvalitet za najduži rok održivosti sira.

Ne zna se tačno ko je napravio prvi sir. Po legendi (1) to su bili arapski trgovci koji su u mešinama nosili mleko od kamile. Mleko se zagrevalo, treslo, hemijski reagovalo sa materijalom mešine i izdvojila se surutka i formirala sirna gruda. Surutku su koristili za piće, a gruda je ustvari bio sir koga su jeli.

Pomenuta mešina je bila i prva ambalaža za proizvedeni sir.

Veoma davno za zaštitu sireva koristili su se razni prirodni materijali, list, ovčija i kozija koža, drveni sanduci, vunene i pamučne tkanine. Kasnije počinje upotreba raznih vrsta papira. Značajna je bila upotreba pergament papira koji poseduje dobru otpornost na masti i vlagu (68). Ipak ovaj papir za duže skladištenje ne pruža dovoljnu zaštitu zbog propustljivosti gasova i vodene pare. Počelo je prevlačenje ovih papira voskovima i plastičnim masama.

Razvojem novih ambalažnih materijala i nauke o pakovanju počinje upotreba plastičnih mono i kombinovanih folija za pakovanje sireva (69). Danas je u upotrebi čitav niz laminata, dobrih, definisanih barijernih svojstava koji svakoj vrsti sira mogu pružiti adekvatnu zaštitu za deklarirani rok.

Ambalažni materijali za pakovanje sireva treba da (1):

- pruže opštu zaštitu
- da spreče gubitak vlage
- da poboljšaju izgled
- da štite sir od mikroorganizama
- da spreče prolaz i uticaj kiseonika iz spoljne sredine na sir

Takođe funkcija ambalaže za sireve su i (70, 71):

- da daje osnovne informacije o proizvodu i proizvođaču
- da ostvaruje bolji ekonomski efekat
- da omogućuje isporuku na daleka tržišta.

Prema drugim autorima (72) ambalažni materijali za pakovanje sireva treba da ispunjavaju brojne ulsove, odnosno da poseduju:

- nisku propustljivost O₂, CO₂ i vodene pare
- dobra mehanička svojstva, jačinu i dobro prianjanje
- stabilnost na masti i mlečnu kiselinu
- termostabilnost
- otpornost na svetlost, posebno UV
- lakoću pri upotrebi, elastičnost
- pogodnost za zatvaranje
- sposobnost štampe
- sposobnost da ne propuštaju mirise u sir
- mogućnost mehanizacije procesa pakovanja
- da ambalažni materijal obezbedi higijensko skladištenje i upotrebu

Od vrste sira zavisi da li i u kakvoj ambalaži se sirevi iznose na tržište. U upotrebi su različiti ambalažni materijali, različiti uslovi i različiti sistemi pakovanja.

Pakovanje je sastavni deo tehnološkog procesa proizvodnje određenih vrsta sireva. S obzirom da upakovani sir potrošač ne može probati pri kupovini, zadatak ambalaže je da obezbedi stalni kvalitet određene vrste sira (31).

2. 3. 1. Pakovanje tvrdih sireva

Veliku grupu sireva obuhvataju tvrdi sirevi. U literaturi postoji i najviše podataka o pakovanju ovih sireva. Neki autori smatraju da ni jedna grupa proizvoda nema tako stroge zahteve u vezi ambalaže i pakovanja, kao što su to sirevi (73).

Razlikuje se pakovanje originalnih formi, blokova i porciono pakovanje ili pakovanje konfekcionog sira, odnosno maloprodajno pakovanje. Takođe se može govoriti o ambalaži u kojoj sir zri i ambalaži i pakovanju nakon završenog procesa zrenja (36, 72, 1). Ako sir zri bez ambalaže, to se naziva "prirodno pakovanje" (74), jer on sam sebi stvori ambalažu – koru. To je dehidrirani sloj koji vrši regulaciju transporta vlage i gasova između sira i okoline. Ovako zrenje ima neke negativne efekte.

Ako je ambalaža namenjena da sir u njoj zri razlikuju se premazi i prava ambalaža.

2. 3. 1. 1. Zaštita sira premazima

Tokom procesa zrenja komponente sira proteini, lipidi, preostala laktoza degradiraju se na primarne i sekundarne produkte (75). Pri tome se sastav i struktura sira modifikuje, poprimajući odgovarajući izgled, konzistenciju, boju, ukus, miris, karakteristične za svaku vrstu sira (72, 76). Tokom procesa zrenja dominantnu ulogu ima degradacija proteina, čiji produkti imaju značajnu ulogu u stvaranju arome i teksture sira.

Ambalažni materijali i uslovi pakovanja veoma utiču na agense spoljne sredine, pre svega svetlosti, kiseonik i mikroorganizame koji su katalizatori biohemijskih promena tokom zrenja, odnosno skladištenja tvrdih sireva.

Tradicionalno zrenje, bez ambalaže ima dosta nedostataka. Glavni su pojava plesni na površini, nastanak kore, gubitak mase – isušivanjem, oksidativne promene površinskih slojeva (70). Ovi nedostaci se izbegavaju premazivanjem površine sira parafinom, voskom ili vodenim disperzijama nekih plastičnih masa, uz dodatak fungicida. Cilj tretiranja površine sira je (36):

- da se smanji rad oko nege sireva u komorama za zrenje
- da se izbegne degradacija površine sira izazvana mikroorganizmima, posebno plesnima ili insektima
- da se smanji gubitak težine tokom zrenja
- da se spreči nastanak tvrde, debele kore

Premazi pre svega utiču na reološka i organoleptička svojstva i na randman sira. Najstariji metodi su premazivanje površine biljnim uljima ili vazelinom.

U tabeli 5 su prikazane neke materije za zaštitu površine sira.

Na bazi tradicionalnih materijala ima nekoliko tipova komercijalnih premaza za zaštitu površine sira, prikazanih u tabeli 5.

Tabela 5. Neke materije za zaštitu površine sira (70)

Tradicionalni materijali	Folije – komercijalni filmovi
Buter	Celofan
Maslinovo ulje	Celofan/polietilen
Pčelinji vosak	Saran (PVDC)
Parafinski vosak	Parakot
Plastificirani voskovi	Pliafilm
	Cryovac
	Aluminijumske folije

Tabela 6. Osobine i primena komercijalnih premaza za sireve (70)

Tip	Svojstva	Primena
Parafinski vosak	Najveća propustljivost CO ₂ , zagreva se na 118,3 °C	Prvi omotač za mladi sir
Fleksibilni vosak	Najmanja propustljivost vode, po potrebi se boji, zagreva se na 118,3 °C	Nanosi se na parafinski vosak, za mlade sireve za duže skladištenje
Fleksibilni niskotemperaturni voskovi	Sadrži plastične materije, smole i polimere. Čvršći je ljušti se sa sira. Obično se boji. Zagreva se na 65,6–76,7 °C	Za konfekcionirani sir

Kao što je rečeno uloga materijala za zaštitu površine sira, je da vrše regulaciju vlage i transporta gasova (77, 78) između sira i okoline.

Svi premazi, moraju da ispunjavaju određene zahteve za kvalitetnu primenu. Osobine koje mora da zadovolji premaz su optimalna debljina, mehanička otpornost i adhezivnost (79). Površina sira mora da bude dovoljno suva, pre nego što se sir parafiniše, u protivnom parafin može da se ljušti ili puca, što dovodi do stvaranja plesni ispod sloja parafina. Sa parafinisanim sirevima neophodno je pažljivo rukovanje, da se sloj parafina ne ošteti. Polimerni premazi imaju izvesne prednosti u primeni. Pre svega zbog definisanih barijernih svojstava, i fleksibilnosti. Regulisanom propustljivošću vodene pare i gasova, polimerni premazi omogućuju da se biohemijski procesi u siru normalno odvijaju. U poslednje vreme neki autori ističu dobre osobine premaza na bazi surutkinih proteina (80). Svi premazi, bez obzira na njihovu prirodu moraju da omoguće normalno odvijanje mikrobioloških i biohemijskih procesa u siru, treba da imaju dobru adheziju, dobra mehanička svojstva, pre svega elastičnost, i poželjna barijerna svojstva (81). Premazima se dodaju fungicidi, najčešće su to sorbinska kiselina ili kalijumova so te kiseline. Fungicidi su netoksični i teško prelaze u masu sira.

Parafinisanje sireva može biti 'rano' nakon soljenja, ili nakon procesa zrenja.

Korišćenje premaza spada u tradicionalne metode zaštite sira (1). Ovi metodi su relativno skupi, a pružaju ograničenu zaštitu. Zbog toga se sve više koriste plastični laminati za pakovanje tvrdih sireva.

2. 3. 1. 2. Plastični laminati

Postoje mnoge kombinacije ambalažnih materijala različitih sastava i svojstava i koriste se za pakovanje originalnih formi, blokova, pakovanje konfekcioniranog sira, pre ili nakon procesa zrenja (82).

Folije za pakovanje tvrdih sireva treba (61):

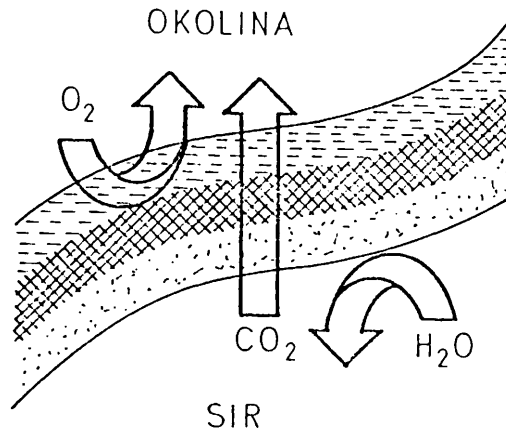
- da nisu štetne po zdravlje
- da ne prenose ukus i miris na sir, kao i da štite od spoljnih mirisa
- da su sa što manjom mikrobiološkom kontaminacijom
- da je folija otporna na mast, so i mlečnu kiselinu
- da imaju malu propustljivost na O₂ i vodenu paru i određenu propustljivost na CO₂
- da se dobro termovari

– da su mehanički otporne

S obzirom na specifične zahteve kod pakovanja i skladištenja tvrdih sireva monomaterijali se retko koriste, već su to uglavnom kombinovani laminati.

Da bi laminati regulisali razmenu gasova i vodene pare, monomaterijali koji ih čine treba da imaju poznate propustljivosti na ove parametre (36). Takođe je za ove laminatne bitna otpornost na masti, mehanička otpornost i lakoća pri upotrebi.

Na slici 17 je prikazana potrebna barijernost folija za pakovanje sireva.



Slika 17. Potrebna barijernost folija za pakovanje sireva (78)

Slika predstavlja suštinu zahteva koji se postavljaju pred ambalažne materijale za pakovanje tvrdih sireva, a to je da se spreči isušivanje, prodor O_2 u sir i da se omogući difuzija CO_2 iz sira.

U tabeli 8. data su barijerna svojstva najčešće korišćenih ambalažnih materijala za pakovanje sireva.

Tabela 8. Fizička svojstva plastičnih filmova za pakovanje sireva (36)

Materijal	De- bljina (mm)	Gustina	Propustljivost (g/m ² /24 h)				
			Vodena para	O ₂		CO ₂	
				20 °C	30 °C	20 °C	30 °C
– LDPE	0.04	0.92	2	3,400	4,760	16,500	37,950
– HDPE	0.04	0.95	1	1,500	2,150	6,500	14,700
– PP	0.04	0.90	1.4	1,500	3,200	4,900	
– OPP	0.04	0.91	0.06	610	1,250	2,100	
– PVDC	0.04		3	5	15	20	60
– PETP	0.04	1.39	6	34	55	182	240
– PA,6	0.04	1.1	140	75	155	195	
– PA,11	0.04	1.11	30–40	230	500	1,250	
LAMINATI:							
– PA/PE 40/60	0.01		0.9	20		60	
– PA/PVDC/PE 60/75	0.14		0.5	8		26	
– PETP/PE 12/50	0.0650		1.8	100		60	
– PETP/PVDC/PE 15/50	0.07		0.9	15		80	
– PP/PP 20/30	0.05		1.8	9		20	

Pošto je kod pakovanja tvrdih sireva primarna barijernost prema vodenoj pari i O₂, većina materijala uključuje upotrebu PVDC-a za pakovanje, u kombinaciji sa drugim ambalažnim materijalima (1). PVDC ukupnom materijalu daje nisku propustljivost H₂O pare i O₂, a u kombinaciji sa drugim materijalima propustljivost je još niža.

U tabeli 9 date su vrednosti za propustljivost O₂ nekih laminata sa PVDC-om.

Tabela 9. Propustljivost O₂ (Ncm³/100m²/24 h) (1)

Cel-PVDC-PE	0,5
PETP-PVDC-PE	1,0
PA-PVDC-PE	0,5
OPP-PE-PVDC-Cel-PE	0,5
OPP-PVDC-PE	2,0

Prema Britanskom standardu materijal za pakovanje originalnih blokova sira treba da ima propustljivost H₂O pare 2,5 g/m² 24 h na 25 °C; 75% rel. vlage, a propustljivost O₂ treba da je 4 · 10⁻⁴ g/m² 24 h (61).

Mnogi autori (74, 36, 83, 1, 70, 72, 84) navode najčešće laminata za pakovanje tvrdih sireva, kako blokova tako i konfekcioniranih sireva. Vrsta upotrebljenog laminata zavisi od vrste sira, uslova i dužine skladištenja, distribucije.

Ranijih godina se dosta koristio laminat Cel/PVDC. Zbog nekih loših karakteristika celofana ovaj laminat se nije mogao koristiti za dugo skladištenje. Prvi kompleks za dugoročno skladištenje je Cel 30/PVDC/LDPE 60 (1). Koristi se za vakuum pakovanje i pakovanje u modifikovanoj atmosferi.

Dosta se koriste i laminati sa Alu folijom, mada je cena nešto viša.

Laminati PETP/PE, PETP/PVDC/PE ili metalizirani PETP/PE, kao i PETP/ALU/PE su u upotrebi zbog dobrih mehaničkih karakteristika poliestra, i manje osetljivosti na vlagu u odnosu na kombinacije sa celofanom. Nedostatak ovih laminata je abrazija i nedovoljna flaksibilnost (36).

Upotreba najlona, poliamida (PA) kao dela laminata daje bolju fleksibilnost i otpornost na abraziju.

Poliamid u kombinaciji PA/PVDC/PE ima i dobra barijerna svojstva i sposobnost formiranja termovara.

U upotrebi su i složene strukture OPP/PE/PVDC/Cel/PE. Ovaj laminat ima dosta dobrih karakteristika, ali i loših, jer je krut i ne naleže dobro na sir. Nije pogodan za vakuum pakovanje. Ovom laminatu OPP daju izuzetnu otpornost na probijanje, pa se koristi za pakovanje veoma čvrstih kriški sireva.

Uspešni laminati (70) su i PP/PVDC/Cel, PA/PVDC/kopolimer, PETP/PVDC/kopolimer, PA/PE.

Laminati za folije za dubokovučene posudice su (74) PVC/PE, PVC/PVDC/PE, PA/PE, PA/PE/PVDC/PE.

Prema nekim autorima (73) visokobarijerne kombinacije su PS/EVOH/PE ili PE/EVOH/PP.

Tehnologije dobijanja ovih laminata znatno utiču i na njihove osobine. Mnogi od ovih laminata, na primer PA/PE mogu se dobiti kaširanjem ili ekstruzionim prevlačenjem ili koekstruzijom, svaki ovaj postupak daje krajnji laminat drugačijih barijernih i fizičko-mehaničkih svojstava. Tehnologijom koekstrudiranja dobijaju se fleksibilniji filmovi (36).

U upotrebi su mnogi laminati poznati pod proizvođačkim zaštićenim imenima. Na primer Saran, Diolon, Dimex, Pukkafilm, Novaflex, Pliofilm, Cryovac, Poviden.

U sledećoj tabeli date su osobine nekih od navedenih laminata (66).

Tabela 10. Neka svojstva ambalažnih materijala za pakovanje sireva (66)

Film	Laminati	Debljina	Propustljiv. vodene pare	Propustljivost O ₂	Propustljivost CO ₂
Saran	PE,PVC, PP,PETP, AL,PAP	25	3.1 mg ⁻² /24h/38 °C/90%RH	12-15 cm ³ m ⁻² /24h/23 °C	59-93 cm ³ m ⁻² /24h/23 °C
Diolon	Nylon/PE	20/60	6.5	70	–
		50/70	6.0	35 cm ³ m ⁻² /24h/75% 20 RH/25 °C	–
		80/100	4.2		
Diomex	Polyestar/PE	12/50	5.0 mg ⁻² /24h/38 °C/90% RH	100 cm ³ m ⁻² /24h/0% RH/22 °C	–
Metalizirani film	Polyestar/ AL/LDPE	12/12/50	< 1.0	< 1.0 cm ³ m ⁻² /24h/75% RH/25 °C	–
Pukkafilm	cel/vosak	–	< 0.5 mg ² /24h/ 25 °C/75% RH	< 20 cm ³ m ⁻² /24h/23 °C	–
Novaflex II	Nylon/PE	30/50	2.3-2.6 gm ⁻² /24h/25 °C/75% RH	30-40 cm ³ m ⁻² /24h/50% RH/23 °C	–
Cryovac-BBI	Polyolefine/ PVDC/polyole fine	60	Max. 15 gm ⁻² /24h/38 °C/100% RH	Max. 40 cm ³ m ⁻² /24h/50% RH/23 °C	150 cm ³ m ⁻² /24h/50% RH/23 °C

Svi ovi materijali koriste se ili za zrenje sireva ili za pakovanje nakon zrenja. Osim izbora različitih materijala, biraju se prema željenom efektu i uslovi pakovanja.

Za zrenje sireva u folijama neki autori navode (77, 81) da su pogodne folije kopolimeri polivinilhlorida (PVC) sa polivinildenhloridom (PVDC), te su folije poznate pod nazivom Poviden i Krehalon.

Glavni predstavnik barijernih materijala za pakovanje sireva su Cryovac materijali. Prvi put su proizvedeni u Francuskoj a zatim u Masačusetsu (70). Cryovac film je alternativa PVDC-u i sada ga proizvodi Grace, London (72). Postoje prema nameni različiti tipovi ovih filmova. Termoskupljajući filmovi su pogodni za zrenje velikih blokova nepravilnog oblika na primer Provalone, dok se drugi tipovi termoskupljajućih filmova koriste za pakovanje konfekcioniranih sireva (70).

Principi pakovanja i zrenja u Cryovac materijalima su zaštićeni proizvođačkom markom, koja podrazumeva (66):

- atmosfera mora biti oslobođena od kiseonika, čime se sprečava površinski razvoj plesni
- termoskupljajući materijal za pakovanje obezbeđuje 'čvrsto' pakovanje, prianjanje materijala na površinu sira
- ambalažni materijal sprečava gubitak vlage, fizičko oštećenje i kontaminaciju sira
- Cryovac materijali su malo propusni na O₂, ali su propustljivi na CO₂. Ovo je neophodno da bi se sprečilo nakupljanje gasa tokom zrenja i skladištenja.

Brojne su kombinacije Cryovac materijala sa različitim svojstvima i namenama.

Neke od tih materijala za kesice za vakuum ili pakovanje u modifikovanoj atmosferi sireva dati u sledećoj tabeli.

Tabela 11. Karakteristike nekih Cryovac materijala za kesice za sireve (78)

Oznaka	Debljina	Propustljivost			Zatezna jačina		Istezanje	
		O ₂	CO ₂	H ₂ O pare	N/mm ²		%	
Jedinice	μ	cm ³ m ² /24h na 1 bar	cm ³ m ² /24h na 1 bar	g/m ² /24h	u	p	u	p
Oznake								
BB-1	50,60	20-40	60-150	6-9	55	75	200	140
BB-3	38,50,60	30-60	150-300	6-11	65	55	150	170
BK-1	50,60	100-200	600-1400	10-18	55	75	200	140
BK-3	38,50,60	250-350	1200-2400	20-30	65	55	150	170

Struktura ovih materijala je tipa poliolefini/barijerni sloj/poliolefini, međusobno se razlikuju po barijernim slojevima, koji određuju propustljivost gasova, a ove karakteristike određuju namenu ambalažnog materijala.

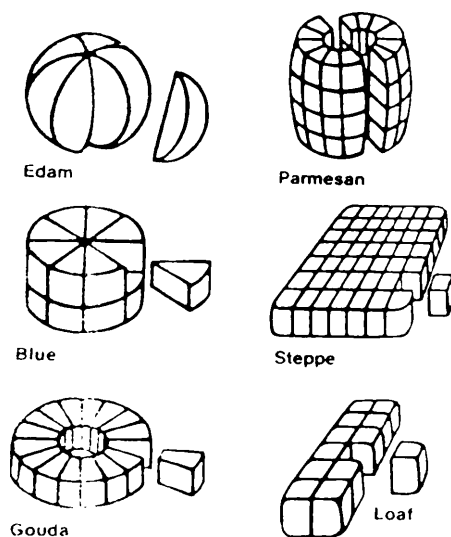
2. 3. 2. Pakovanje konfekcioniranih tvrdih sireva

Pošto su originalne forme tvrdih sireva obično veće mase, uobičajeno je da se tvrdi sir seče u komade, konfekcionira ili porcioniše, a zatim pakuje. To su takozvana maloprodajna pakovanja. Sir se porcioniše u različite oblike i veličine. Maloprodajna, konzumna pakovanja su najčešće od 250 g-1 kg. Konfekcioniranje i pakovanje se obavlja ili u mlekarama, tamo gde se sir i proizvodi, ili u specijalizovanim pak-centrima. Ako se zrenje blokova odvijalo u ambalaži, redosled operacija je: (66)

- razmotavanje,
- porcionisanje,
- pakovanje,
- merenje i označavanje,
- pakovanje u transportnu ambalažu.

Sve ove operacije se odvijaju pod kontrolisanim uslovima. Vazduh se filtrira, kako bi se izbegla mikrobiološka kontaminacija.

Ako se zrenje blokova odvija bez ambalaže, neophodno je čišćenje površine sira od plesni. Neki autori smatraju da nije dovoljno površinsko čišćenje, nego treba odstraniti jedan sloj, kako bi se izbegla kontaminacija toksinima (66). Konfekcioniranje može da teži da sačuva originalni oblik sira, da bude najoptimalnije potrošačke veličine, a takođe i da gubici pri sečenju budu minimalni. Na slici 18 su prikazani neki oblici i veličine sečenja sira.



Slika 18. Porcionisanje različitih sireva (66)

Funkcija ambalaže je da se komad sira u ambalaži održi isto tako dobro i dugo, kao i ceo nenačet komad (61).

Materijal za pakovanje bi trebalo da zameni funkciju kore sira. Konfekcioniranje i pakovanje se uglavnom vrši nakon procesa zrenja. Mada i konfekcionirani sir nekada u ambalaži ide na dozrevanje, ali najčešće je to finalno pakovanje radi iznošenja u prodaju (73).

Materijal za pakovanje treba da štiti sir od isušivanja, spreči gubitak arome, oksidaciju masti i da se izbegne mikrobiološka kontaminacija.

Materijali za pakovanje mogu biti (83):

- filmovi za zamatanje
- termoskupljajući filmovi
- laminati za kesice, koje se termovare
- termoformirani kontejneri.

Već je rečeno da su najvažnija svojstva ovih materijala propustljivost vodene pare i gasova. Zato se iste ili slične kombinacije materijala koriste i za pakovanje konfekcioniranog sira.

Pošto isečeni sir ima veću površinu, veća je i opasnost od oksidacije (83). Zbog toga se za pakovanje konfekcioniranog sira koriste specifični uslovi pakovanja, pre svega vakuum pakovanja i pakovanje u modifikovanoj atmosferi.

Za pakovanje tvrdih sireva, posebno konfekcioniranih, postoje razni sistemi pakovanja, koji uključuju različitu opremu i ambalažne materijale (66).

2. 4. 1. Vakuum pakovanje

Procesom vakuumiranja ambalažni materijal naleže na sir, čime se smanjuje nivo kiseonika, što onemogućava pojavu plesni (77), i pruža zaštitu od lipolize (83).

Efekat vakuumiranja se može postići i primenom termoskupljajućih folija.

Uopšteno vakuumiranje se može postići principom otvorene evakuacije i po principu zatvorene evakuacije (85).

Po principu otvorene evakuacije sir se postavlja u ambalažu u atmosferskim uslovima, a zatim vakuum pumpe sisaljka izvlače vazduh iz ambalaže.

Princip zatvorene evakuacije podrazumeva postavljanje sira u ambalažu unutar evakuisane komore. Koji će se princip primeniti zavisi od veličine, težine, teksture sira.

Neki sirevi mekše konzistencije ne mogu se pakovati pod vakuumom, kao i neki konfekcionirani sirevi, čije se kriške, šnite, slepljuju pod dejstvom vakuuma (1). Rešenje je postavljanje sloja papira ili folije između kriški sira.

Takode sirevi kao što su Edam i Gauda se uglavnom ne pakuju pod vakuumom, zbog obilnog nakupljanja gasa u masi sira (85, 73), tokom skladištenja, što izaziva naduvavanje ambalaže sa sirom. Zbog toga je bilo pokušaja da ambalaža za sireve bude perforirana, ali to daje loš efekat zbog ulaska kiseonika (73). Kod pakovanja nekih sireva gde se obilno razvija gas (CO_2 i N_2), na primer Gorgonzola, bilo je pokušaja ugradnje ventila na ambalaži, da bi se ispustili nastali gasovi a da pri tome ne uđe kiseonik (73). Nedostatak primene ventila je da dolazi do slepljivanja kada su ambalažne jedinice jedna preko druge. Zato su korak napred semipermeabilne, selektivno propustljive folije koje ispuštaju nastale gasove iz ambalaže, a ne propuštaju spoljni kiseonik u ambalažu (73). Ovakve folije su odgovarajuće i za vakuumsko pakovanje sireva.

USA D podaci iz samoposluga pokazuju da je 70% konfekcioniranih sireva upakovano pod vakuumom, a 20% je upakovano uz primenu modifikovane atmosfere (25). I drugi autori navode da se konfekcionirani sirevi najčešće pakuju pod vakuumom (68, 70, 83). Analizu odnosa pakovanja u modifikovanoj atmosferi i vakumskog pakovanja daju i drugi autori (24).

Proces vakuumskog pakovanja je veoma pogodan ne samo zbog dobre održivosti sira pakovanog ovim postupkom, nego i zbog povoljnog ekonomskog efekta (70). Vakuumiranje daje manji utrošak filma za pakovanje za 23%, a i eventualna nehermetičnost se lakše otkriva.

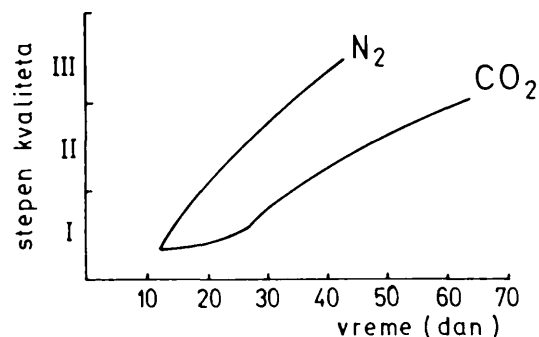
Upotrebu materijala za vakuumsko pakovanje diktiraju barijerna svojstva tih materijala. Najčešće linije, oprema za vakuumsko pakovanje (1, 86, 87) je Hayssen, Hudson–Sharp Div. of Food Machinery Corp., Lerner Machine Co., Masson and Morton, Ltd i W. R. Grace, Multivac. Na ovoj opremi je najčešća upotreba Cryovac materijala.

2. 4. 2. Pakovanje u modifikovanoj atmosferi (MAP)

Ovaj postupak pakovanja je veoma zastupljen kod pakovanja konfekcioniranih tvrdih sireva.

U ovom procesu pakovanja vrši se zamena vazduha sa inertnim gasovima CO_2 , N_2 ili njihovom smesom u određenom odnosu (68, 66, 83, 88).

Mnogi istraživači su se bavili određivanjem sastava i koncentracije zaštitnih gasova. Analiziran je sastav gasa iz šupljina sira (83, 89). Za Ementaler ustanovljeno je da je sastav gasa u šupljini 95% CO_2 i 5% N_2 . Zaključeno je da je najbolja takva atmosfera za zaštitu sira. Za pakovanje sečenog, konfekcioniranog sira preporučuje se smeša gasova $\text{CO}_2 : \text{N}_2 = 80 : 20$ ili $70 : 30$. Ovako se može produžiti održivost sira, pri optimalnim temperaturama i bez prisustva svetlosti. Na slici 19 je prikazan uticaj dodatnih zaštitnih gasova na kvalitet sira Ementalera.



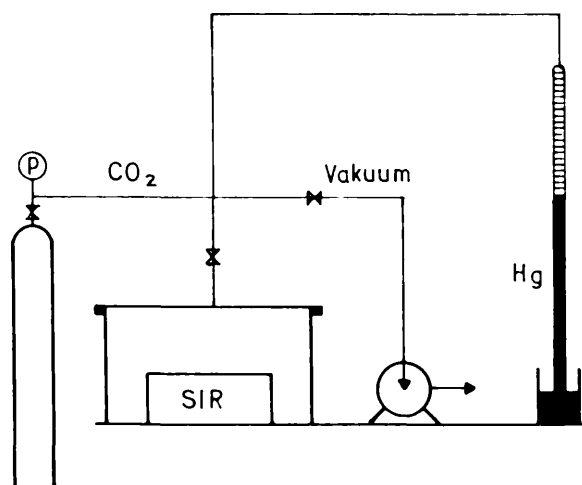
Slika 19. Zavisnost kvaliteta Ementalera od zaštitnog gasa (89)

Nisu uočeni negativni efekti gasnog punjenja, osim što nekada može doći do naduvavanja zbog oslobođenog CO_2 . Usled toga može doći do nehermetičnosti, pucanja vara.

Često se kao zaštitni gas koristi čisti CO_2 . Neki autori navode da CO_2 reaguje sa vlagom u siru, tako nastaje ugljena kiselina H_2CO_3 , koja daje lepši izgled površini sira, glatkoću i sjaj (66). Efekat je sličan vakuum pakovanju. Prilikom konfekcioniranja sira gubi se deo CO_2 iz sira, pa se dodati CO_2 delimično adsorbuje u masu sira, a delimično prolazi kroz ambalažni materijal brže (zbog razlike parcijalnih pritisaka), nego što O_2 i N_2 spolja ulaze u ambalažnu jedinicu. Time se postiže efekat vakuumiranja (83). Ovaj proces pakovanja se posebno primenjuje za pakovanje ribanog tvrdog sira, gde je zbog velike površine veća i opasnost od oksidativnih promena i slepljivanja (73, 68).

Sve pakerice automatski postavljaju sir u ambalažu, uklone vazduh i/ili dodaju gas, i formiraju termovar ambalažne jedinice. Kod dodavanja zaštitnog gasa bitno je da ostatak O_2 u ambalažnoj jedinici bude manji od 1% (66).

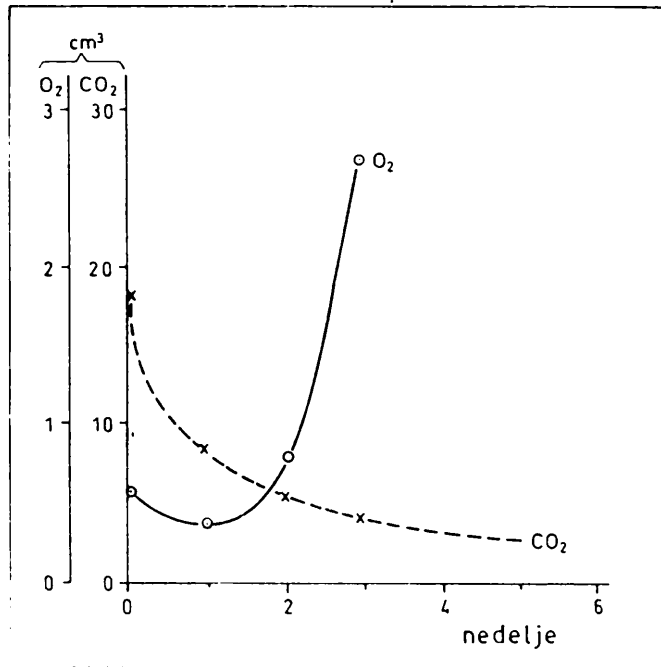
Na slici 20 je prikazan eksperimentalni model pakovanja u modifikovanoj atmosferi.



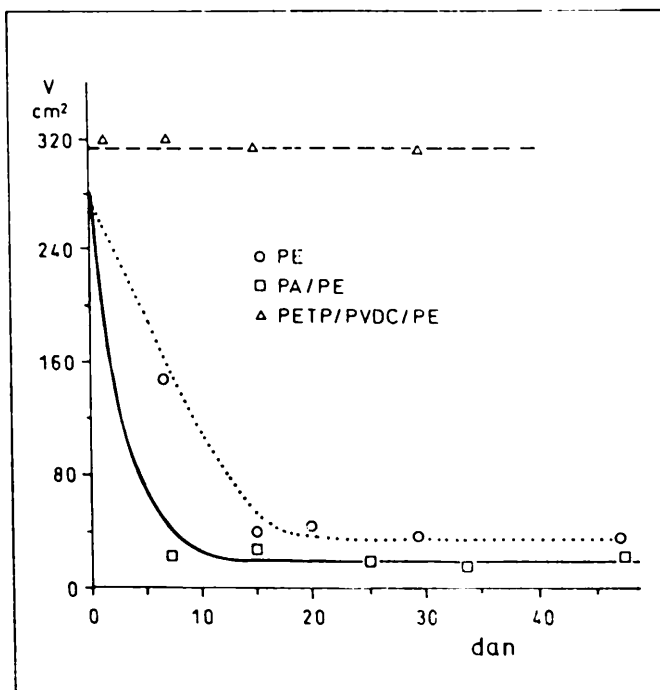
Slika 20. Eksperimentalni model pakovanja u modifikovanoj atmosferi (90)

Najzastupljenija oprema za pakovanje pod zaštitnim gasom je Multivac, Hayssen, Cryovac (70, 1, 66, 78, 91). Materijali za pakovanje su brojni, zavisno od vrste sira i željene dužine skladištenja. Uglavnom su zastupljene one kombinacije kao i kod vakuumske pakovanja. I ovde su najbitnija barijerna svojstva ambalažnih materijala, jer diktiraju koncentraciju i promenu koncentracije gasova u ambalaži.

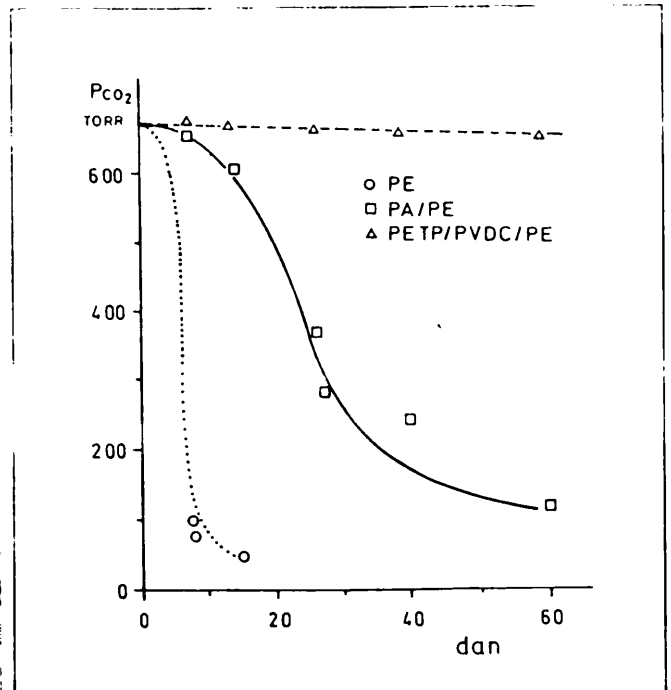
Promene sastava gasa u ambalaži iznad sira direktno su zavisne od propustljivosti ambalažnih materijala. Promene su prikazane na sledećim slikama (74, 83).



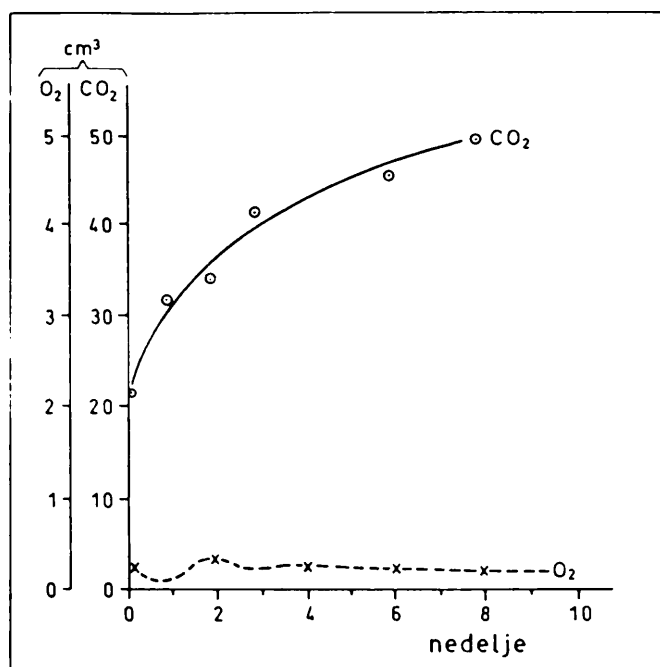
Slika 21. Promena sastava gasa u ambalaži, gubitak CO₂, uz istovremeni nagli skok O₂ spolja



Slika 22. Promena zapremine prostora iznad sira, punjenog sa CO₂



Slika 23. Promene parcijalnog pritiska CO₂ u pakovanjima Ementalera, zavisno od propustljivosti materijala



Slika 24. Promena sastava gasa u pakovanju uz primenu nepropustljivog laminata, porast CO₂ oslobođenog iz sira

Neki autori (120, 150) ispitivali su uticaj CO₂ u ambalaži na razvoj dodate mikroflore u siru Kotežu. Prisustvo CO₂ i niže temperature skladištenja imalo je za posledicu i manji broj mikroorganizama.

Iako je vakuumsko pakovanje dominantno kod pakovanja sireva, zbog mnogih pozitivnih efekata, pre svega zbog sprečavanja razvoja plesni, pakovanje u modifikovanoj atmosferi sve više je u primeni.

2. 3. 3. Pakovanje Kačkavalja

Kačkavalj spada u grupu tvrdih sireva i karakterističan je za područje Balkana (93). Neki autori (94, 95) navode da je Kačkavalj autohtoni sir za naše podneblje. Autohtoni sirevi predstavljaju tradiciju jednog naroda ili područja i predstavljaju osnovu za proučavanje novih tehnologija i asortimana. U sireve tipa Kačkavalja spadaju balkanski, sovjetski, italijanski, Kačkavalj, zatim čedar, parenica i presukača (96).

Kačkavalj se proizvodi od ovčijeg, kravljeg ili mešanog mleka. Tehnologija Kačkavalja je specifična i sastoji se od 2 dela. Prva faza je dobijanje sirne grude, baskije, a druga faza je potapanje grude u toplu vodu, da bi se dobila plastična sirna masa, koja se oblikuje i podvrgava procesu zrenja (96).

Sve što je rečeno za pakovanje tvrdih sireva odnosi se i na pakovanje Kačkavalja. Malo je radova u literaturi koji se bave problematikom pakovanja i uticajem ambalažnih materijala na kvalitet Kačkavalja.

Bugarski autori (97) su proučavali uticaj ambalažnih materijala na zrenje Kačkavalja. Komparativno su praćene promene Kačkavalja koji zri bez ambalaže i u ambalaži. Istaknute su izvesne prednosti zrenja u folijama.

I drugi autori (98) ističu prednost voskovanja i pakovanja originalnih formi Kačkavalja u Cryovac ambalažni materijal.

Takođe bugarski autori (99) su proučavali i uticaj ambalažnih materijala na promene konfekcioniranog Kačkavalja. Najbolje se pokazao materijal PA/PE, koji uz primenu vakuuma 60 dana očuva optimalni kvalitet konfekcioniranog Kačkavalja.

Moguća je i upotreba limenki, ali za pakovanje Kačkavalja u tipu topljenog sira, koji se sterilise u ambalaži i time mu se znatno produžava trajnost (100).

2. 4. Promene komponentata tvrdih sireva tokom skladištenja

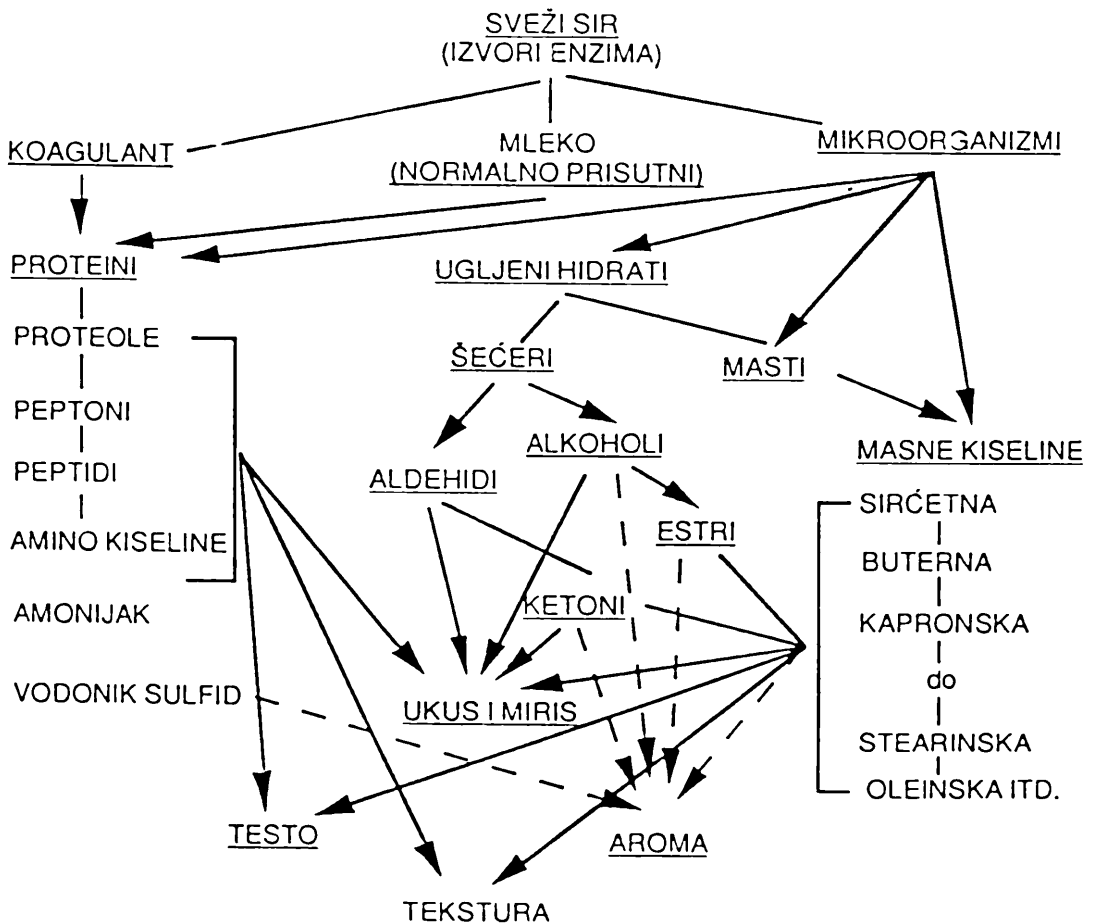
Tokom procesa zrenja, skladištenja, komponente sira proteini, lipidi, preostala laktoza se degradiraju na primarne i sekundarne produkte (75).

Složeni biohemijski procesi zrenja se manifestuju kroz (76):

- fermentaciju laktoze i degradaciju mlečne kiseline,
- hidrolizu masti i konverziju u masne kiseline
- degradaciju proteina i konverziju u amino-kiseline
- degradaciju amino-kiselina
- senzorne promene.

Pri tome se sastav i struktura inicijalnog sira modifikuje poprimajući odgovarajući izgled, konzistenciju, boju, ukus i miris karakteristične za svaku vrstu sira (72, 76).

Na slici 27 je prikazan proces zrenja sira kroz aktivnost enzima



Slika 27. Dijagramski prikaz zrenja sira kroz aktivnost enzima (72)

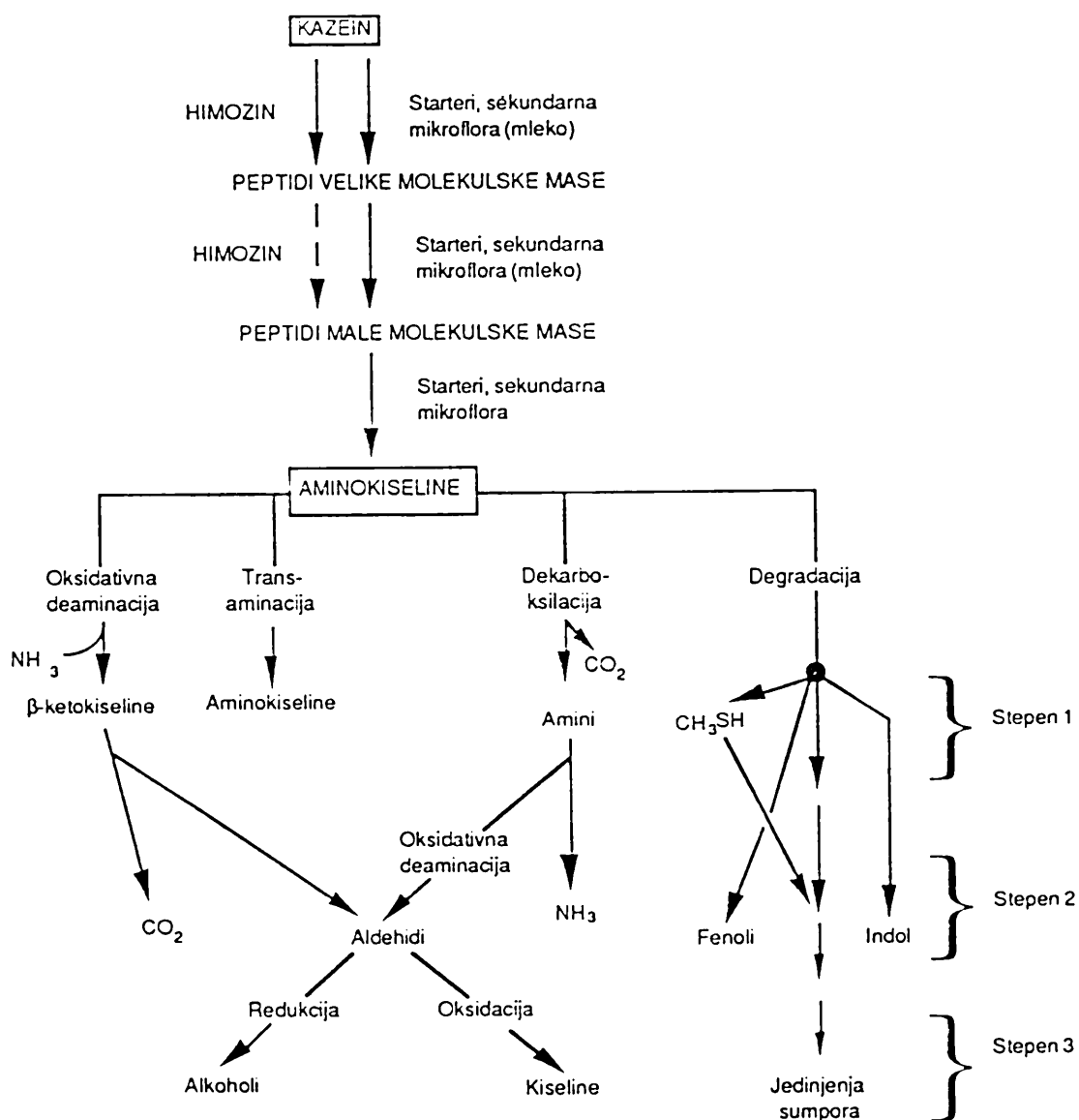
2. 4. 1. Degradacija osnovnih konstituenata sira

Može se reći da tokom procesa zrenja dominantnu ulogu ima degradacija proteina. Produkti degradacije proteina imaju veliku ulogu u stvaranju arome i teksture sireva.

Aroma sira potiče od isparljivih komponenata koje se oslobađaju tokom zrenja. To su estri, masne kiseline, aldehidni, ketoni, alkoholi, amini, vodoniksulfid i amonijak (72, 101). Na aromu sira najveći uticaj imaju masne kiseline kratkog lanca C₄-C₁₄.

Savremenim metodama gasne hromatografije i masene spektroskopije identifikovano je više od 40 aromatičnih jedinjenja, a više od 100 komponenata je detektovano (102, 103).

Razlaganje kazeina tokom zrenja prikazano je na slici 28 (102, 103).



Slika 28. Razlaganje kazeina tokom zrenja sira (76, 104)

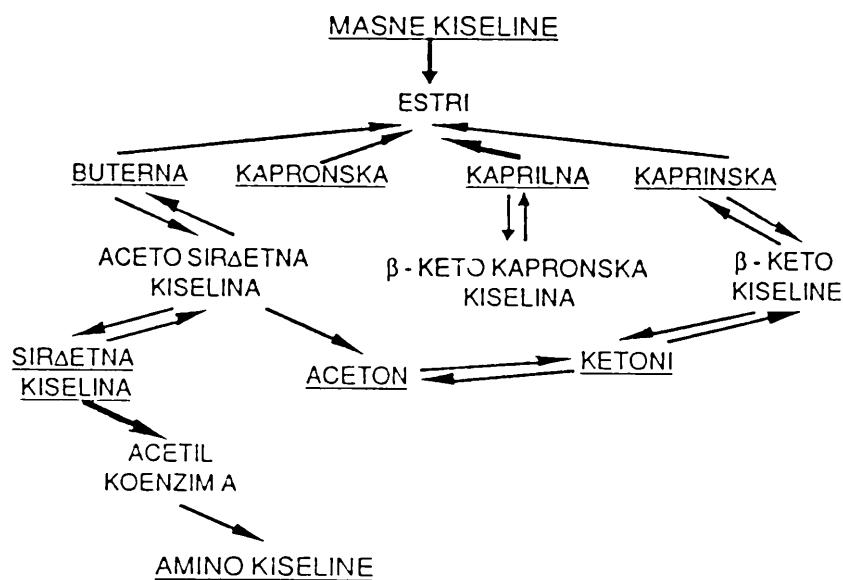
Po završetku zrenja dve trećine proteina ostaje nerazgrađeno kod polutvrđih i tvrdih sireva (72, 105).

Tokom procesa zrenja dolazi i do degradacije mlečne masti. Prema literaturnim navodima (106) promene mlečne masti se mogu svrstati u tri grupe:

- hidrolitičke
- oksidativne
- polimerizacione

Do hidrolitičkih promena dolazi u prisustvu vode i lipolitičkih enzima – lipaza. Kod sireva sa plesnima kao rokfor, gorgonzola i dr. lipolitička aktivnost je poželjna do određene granice. Kod ostalih sireva ograničena lipoliza samo malog dela mlečne masti, zajedno sa ostalim razgradnim produktima, povoljno utiče na ukus, miris i konzistenciju zrelog sira (105, 107).

Na slici 29 je prikazana hidrolitička razgradnja, pri čemu nastaju komponente arome.



Slika 29. Put hidrolitičke razgradnje masnih kiselina (72)

Oksidativne promene mlečne masti su posledica visokog sadržaja nezasićenih masnih kiselina. Za ove promene neophodan je O₂, katalizovane su enzimima, svetlošću, metalnim jonima a zatim se nastavljaju autokatalitički (108). U literaturi (36) se posebno naglašava negativno katalitičko dejstvo svetlosti, koje inicira oksidaciju. Posledica oksidacije je nastanak "metalnog" ukusa sira, ili ukusa na karton. Neki autori navode da se dobre senzorne karakteristike sira održavaju tri puta duže, ako je sir skladišten bez prisustva svetlosti. (67)

Ambalažni materijali poželjnih barijernih svojstava prema O₂ i svetlosti, znatno utiču na tok i intenzitet oksidativnih promena. Stepenn oksidativnih promena se najčešće izražava vrednošću perodesidnog broja. (109, 106, 108)

Polimerizacione promene mlečne masti nisu karakteristične za sireve, već za maslac (106).

2. 4. 2. Promene fizičko-hemijskih i organoleptičkih svojstava sira

Najvažniji faktori koji utiču na promene tvrdih sireva tokom skladištenja (36, 72, 110) su:

- prisutna mikroflora
- prisustvo O₂
- t, pH
- svetlost i
- primenjena ambalaža

Tokom zrenja, odnosno skladištenja sadržaj vode u siru se menja, utičući na tok i intenzitet biohemijskih procesa (72, 76, 62, 93).

Za svaku vrstu sira karakteristična je vrednost sadržaja vode, odnosno suve materije sira na kraju perioda zrenja.

Promena sadržaja vode ima za posledicu i gubitak težine. Neki autori (111) navode da se gubitak težine ne može objasniti samo kao rezultat smanjenja sadržaja vode, nego i drugih promena koje se dešavaju tokom zrenja. Tu se pre svega misli na gubitak gasova koji se oslobađaju u biohemijskim procesima zrenja.

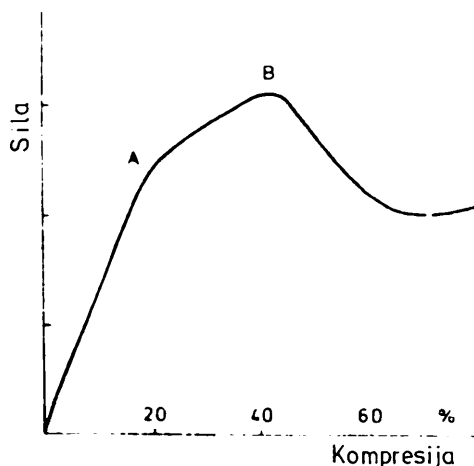
Već je rečeno da je jedno od osnovnih funkcija ambalaže za pakovanje sireva da spreči prekomerno isušivanje (1). Mnogi autori su proučavali promene sira tokom zrenja bez ambalaže i u ambalaži (112, 77, 81, 113). Pokazali su prednosti zrenja i skladištenja u ambalaži.

Sve promene koje se dešavaju u sirevima tokom skladištenja su međusobno povezane, jedna inicira drugu. Tako smanjeni sadržaj vode izaziva gubitak težine, a odražava se i na reološke karakteristike.

Reologija sireva je teorijski veoma detaljno obrađena (114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121).

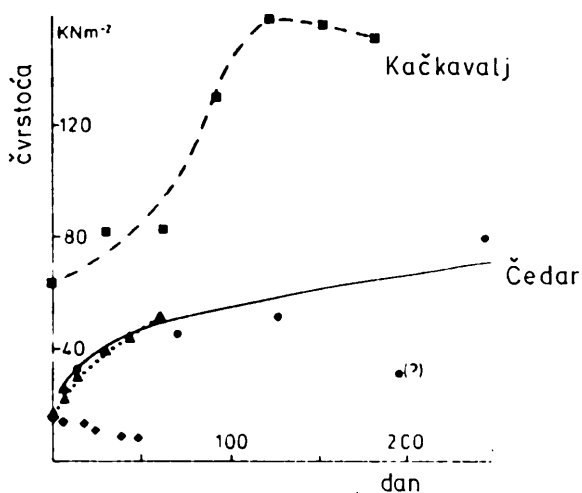
Reologija sireva objektivizira organoleptičke ocene teksture i konzistencije (118).

Reološke karakteristike sireva zavise od niza faktora, pre svega od vrste sira i stepena zrelosti. Tipična kriva kompresije je data na slici 30.



Slika 30. Tipična kriva kompresije (121)

Tokom skladištenja sirevi postaju manje elastični i više kruti (122). Na slici 31 je prikazana promena čvrstoće sa starošću.



Slika 31. Promena čvrstoće sa starošću pojedinih sireva (121)

Primenjeni ambalažni materijali sa dobrim barijernim svojstvima prema gasovima i vodenoj pari, utiču na reološke karakteristike.

Za konzumenta su najbitnija organoleptičko svojstva koja su odraz vrste sira, tehnološkog procesa proizvodnje, uslova skladištenja i svih prikazanih procesa.

Kao što je već navedeno tokom zrenja i skladištenja tvrdih sireva dolazi do gubitka vlage, što se može regulisati upotrebom ambalažnih materijala definisane propustljivost vodene pare. Na površini nezaštićenih sireva razvijaju se plesni, na šta se takođe može uticati primenom i pravilnim izborom ambalažnih materijala i uslova pakovanja.

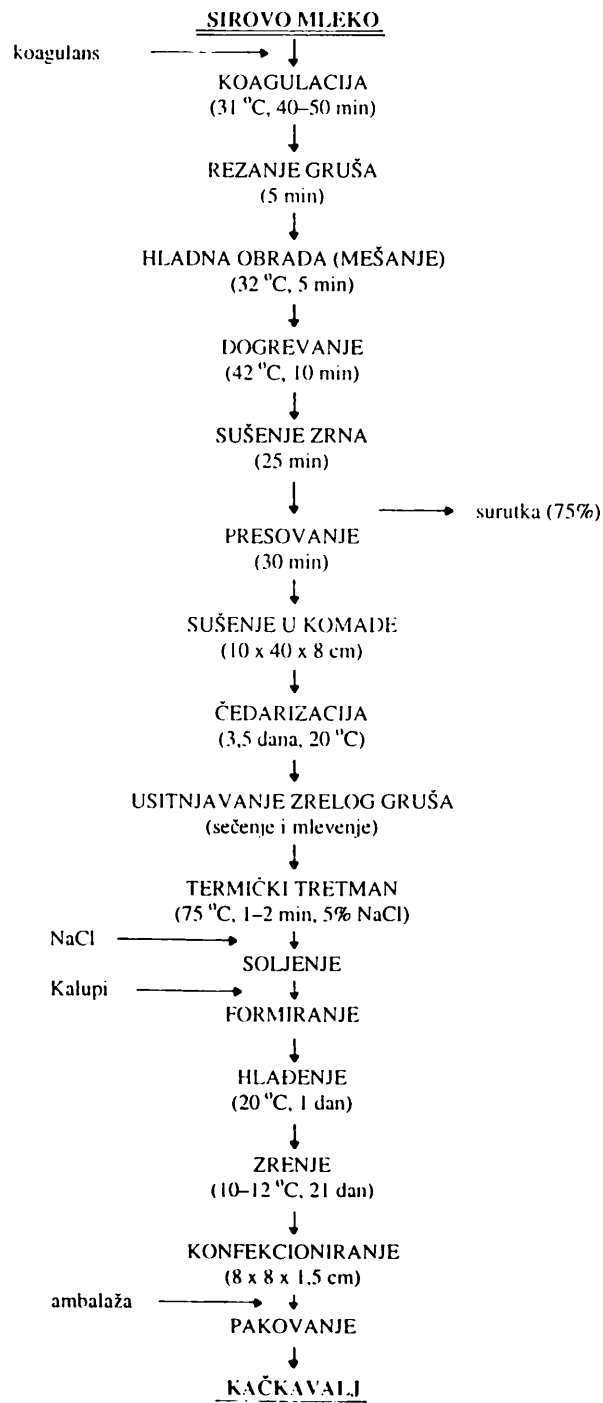
Tokom zrenja sireva razvija se CO₂, koji ako se zadržava u siru, stvara šupljine i pukotine. Selektivna propustljivost ambalažnih materijala na gasova i vodenu paru, vrši pravilan nadzor nad razmenom vlage, O₂ i CO₂ između sira i okoline (36, 70, 1).

Prikazanim procesima promena osnovnih konstituenata sira (slike 28 i 29) tokom skladištenja, svaka vrsta sira dobija karakteristična, za konzumenta prepoznatljiva senzorna svojstva. Primenjeni ambalažni materijali i uslovi pakovanja, veoma utiču i obezbeđuju poželjne karakteristike tvrdih sireva.

3. MATERIJAL I METODE RADA

3. 1. Tehnološki proces proizvodnje Kačkavalja

Kačkavalj je proizveden po standardnoj tehnologiji, šaržnim postupkom u mlekari "Mlekoproduct" Zrenjanin. Blok šema tehnološkog procesa proizvodnje je prikazana na slici 31.



Slika 33. Blok šema tehnološkog procesa proizvodnje Kačkavalja

3. 2. Ambalažni materijal

U radu su za ekperimente odabrani sledeći ambalažni materijali:

- I Uvozna Cryovac folija
- II Dvoslojni ambalažni materijal: polipropilen lakiran sa PVDC lakom, kaširan sa polietilenom, oznake PP (G 145)/PE
- III Dvoslojni ambalažni materijal: poliestar kaširan sa polietilenom, oznake PETP/PE
- IV Dvoslojni materijal: poliamid kaširan sa polietilenom, oznake PA/PE i
- V Monomaterijal, polietilenska folija, oznake PE.

U tabeli 12 su navedene oznake uzoraka i njihova identifikacija

Tabela 12. Identifikacija uzoraka ambalažnih materijala

Oznaka	I	II	III	IV	V
Ambalažni materijal	Cryovac	PP (G 145) / PE	PETP/PE	PA/PE	PE

3. 3. Formiranje ambalažnih jedinica

Od odobrenih ambalažnih materijala ambalažne jedinice – kesice su formirane na pakerici Hayssen econ-o-matic RT-128 i na laboratorijskoj zatvaračici AUDION ELEKTRO tip VAKUM sa tefloniziranim grejnim površinama.

Dimenzije kesice su 100 x 110 mm.

3. 4. Konfekcioniranje i pakovanje Kačkavalja

Iz originalnih blokova (10 x 40 x 8) cm, sir je konfekcioniran u komade veličine (8 x 8 x 1,5) cm i pakovan ručno u kesice od svih materijala 21 dan nakon proizvodnje i zatvaran na laboratorijskoj zavaračici pod uslovima vakuuma ("V"). Pakovanje pod normalnim, atmosferskim uslovima ("O") i uz dodatak gasne smeše, pakovanje u modifikovanoj atmosferi ("S") izvršeno je na liniji pakovanja u "Mlekoproduktu", na pakerici "Hayssen econ-o-matic RT-128". Modifikovana atmosfera je sastava 90% CO₂ i 10% N₂, sa vrlo malim sadržajem zaostalog O₂.

U tabeli 13 su navedene oznake uslova pakovanja i njihova identifikacija.

Tabela 13. Identifikacija uslova pakovanja

Oznaka	O	V	S
uslov	normalni,atmosferski	vakuum	modifikovana atmosfera

3. 5. Uslovi i vreme skladištenja, dinamika ispitivanja

Uzorci su čuvani u frižideru na temperaturi 4–7 °C, 4 meseca. Sukcesivna otvaranja i ispitivanja ambalaže i sadržaja vrešana su po dinamici 0, 0,5, 1, 2, 3 i 4 meseca.

3. 7. Metode ispitivanja ambalažnih materijala i ambalaže

3. 7. 1. Identifikacija ambalažnih materijala

Identifikacija je izvršena metodom infracrvene spektroskopije na aparatu "BOMEM", tip M 100 (123).

3. 7. 2. Propustljivost gasova

Propustljivost gasova (CO₂, N₂, O₂) ispitana je metodom po Lyssy-u, prema DIN-u 53380 na aparatu Lyssy GPM–200 sa pripadajućim gasnim hromatografom Gasukuro Kogyo GC–320 i integraceom Hewlett–Packard 3396A a prema metodi (124).

Propustljivost vazduha je dobijena računski prema jednačini:

$$P_V = P_{O_2} \cdot V_{O_2} + P_{N_2} \cdot V_{N_2} + P_{CO_2} \cdot V_{CO_2}$$

gde su V_{O₂}, V_{N₂} i V_{CO₂} zapreminski udeli ovih gasova u vazduhu.

$$V_{O_2} = 0,2113, V_{N_2} = 0,7884, V_{CO_2} = 0,0003$$

Proračun propustljivosti gasova je izveden na osnovu hromatograma za uzorak i hromatograma kalibracije. Na osnovu izvedenog proračuna napravljen je program za kompjuter. Rezultat analize sadrži sledeće podatke i ima oblik.

Oblik izveštaja i podaci koje sadrži rezultat analize propustljivosti gasova

Naziv analize :

PAM

Ulazni podaci:

1. Dodatna količina smeše pri baždarenju :

1. Udeo u smeši CO₂ :

2. Udeo u smeši O₂ :

3. Udeo u smeši N₂ :

4. Površina pika kalibracije za CO₂ :

5. Površina pika kalibracije za O₂ :

6. Površina pika kalibracije za N₂ :

7. Prosečna vrednost površine pika CO₂ :

8. Prosečna vrednost površine pika O₂ :

9. Prosečna vrednost površine pika N₂ :

10. Vrednost intervala :

11. Površina uzorka :

Izlazni podaci:

1. Propustljivost CO₂ u ml/m² na dan :

2. Propustljivost O₂ u ml/m² na dan :

3. Propustljivost N₂ u ml/m² na dan :

4. Propustljivost CO₂ u ml/m² na dan pri razlici pritiska od 1 bar:

5. Propustljivost O₂ u ml/m² na dan pri razlici pritiska od 1 bar:

6. Propustljivost N₂ u ml/m² na dan pri razlici pritiska od 1 bar:

8. Propustljivost vazduha u ml/m² na dan pri razlici pritiska od 1 bar:

3. 7. 3. Propustljivost vodene pare

Propustljivost vodene pare određena je metodom po Lyssy-u, a na aparatu Vapor Permeation Tester L-80, prema DIN-u 53122 u odnosu na 19 μm PETP foliju.

3. 7. 4. Propustljivost svetlosti

Propustljivost svetlosti ambalažnih materijala je određena na aparatu UV-V spektrofotometar UNICM-SP 800, u opsegu talasnih dužina od 200-800 nm.

3. 7. 5. Masa po jedinici površine

Ukupna masa i masa monomaterijala utvrđena je metodom po JUS-u G.S2 702/68 metodom A (125).

3. 7. 6. Debljina

Debljina ambalažnih materijala je određena metodom po JUS-u G.S2 733/72, metodom A, a merenje je izvršeno mernim vijkom MICRO 2000 (125).

3. 7. 7. Zatezna jačina i izduženje pri kidanju

Metoda rada je po JUS-u G/S2.612 i G.S2.734. Ispitivanje je izvedeno na aparatu INSTRON 4301. Uslovi ispitivanja su epruvete 15 x 150 mm, a brzina razmicanja 200 mm/min.

3. 7. 8. Pravilnost izrade kesica

3. 7. 8. 1. Mikroporoznost

Ovom metodom ispituje se hermetičnost vara nanošenjem rastvora rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) 0,5% u etilen-glikol-monoetil-etru ($C_2H_5OCH_2CH_2OH$), na mesto neposredno uz var i razlivanjem po celoj dužini vara. Ako penetraciono sredstvo ne prođe kroz ili pored vara, onda je var hermetičan (125).

3. 7. 8. 2. Zatezna jačina formiranih varova

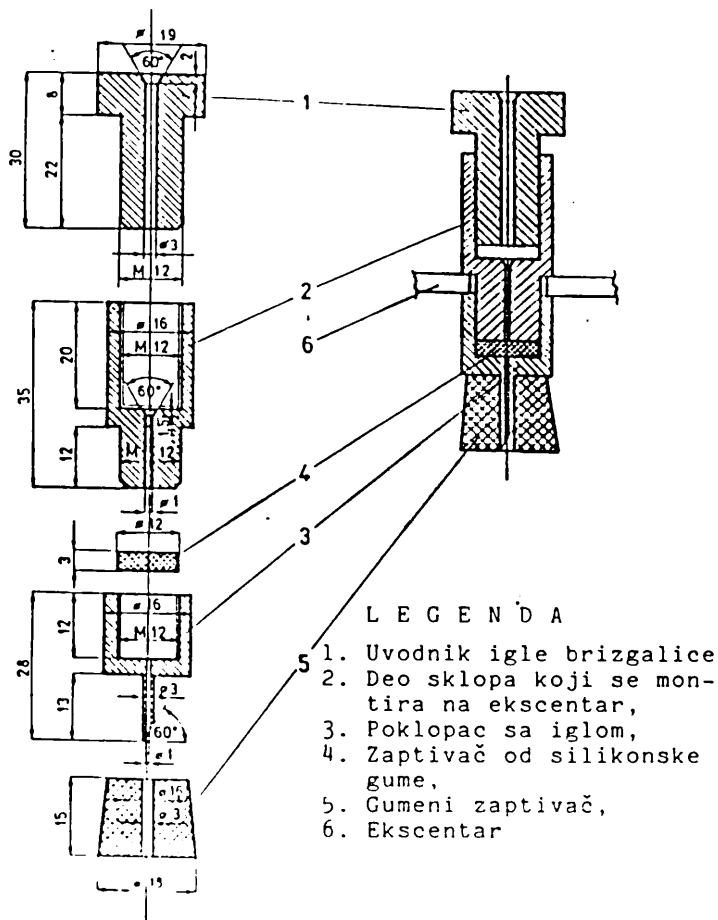
Ovo je postupak ispitivanja hermetičnosti ambalaže, merenjem (sile kidanja) zatezne jačine vara, a prema JUS-u G.E4.111/72, na aparatu INSTRON 4301, isecanjem uzoraka po označenim pozicijama (125): 1 – gornji var, 2 i 3 – bočni var i 4 – donji var. Uslovi formiranja termovara na laboratorijskoj zatvaračici su određene prema uslovima koji su na industrijskoj opremi Hayssen econ-o-matic RT-218.

3. 7. 9. Propustljivost gasova ambalažnih jedinica

Ovo određivanja je takođe izvedeno metodom po Lyssy-u na aparatu Lyssy GPM-200 (zamenom adekvatne komore), sa pripadajućim gasnim hromatografom Gasukuro Kogyo GC-320 integratorom Hewlett-Packard 3396A, a prema postupku (124).

3. 7. 10. Koncentracija gasova u ambalaži

Koncentracija gasova u ambalažnim jedinicama određena je na prikazanoj opremi za propustljivost (124) direktnim ubrizgavanjem gasa u gasni hromatograf. Da bi se mogao uzeti uzorak bez otvaranja ambalaže pre punjenja je na ambalažne jedinice montiran specijalni priključak (126) za uzimanje uzoraka gasa iz ambalaže – slika 33.



Slika 33. Uređaj za uzimanje gasnog prostora

3. 8. Metode ispitivanja Kačkavalja

Uticaj primenjenih ambalažnih materijala i uslova pakovanja na fizičko-hemijski kvalitet konfekcioniranog Kačkavalja tokom 4 meseca skladištenja ispitivan je sledećim metodama:

3. 8. 1. Sadržaj vode

Sadržaj vode određen je metodom sušenja na 102 ± 2 °C do konstantne mase (127).

3. 8. 2. Aktivna kiselost

Aktivna kiselost (pH) određivana je potenciometrijskom metodom po O'Sullivan i Fox-u (128).

3. 8. 3. Sadržaj proteina i proteinskih frakcija

Ukupni proteini određivani su po metodi Kjeldahl-a na aparatu Kjell-Foss, Foss electric, Denmark (127).

Neproteinski azot je određen u 12% (TCA) trihlor sirćetnoj kiselini po Rowland-u (129).

Rastvorljivi azot u vodi je određen po metodi Kuchroo i Fox-u (130).

3. 8. 4. Sadržaj peroksida

Metodom po JUS-u E.K8.034

3. 8. 5. Sadržaj isparljivih komponenti

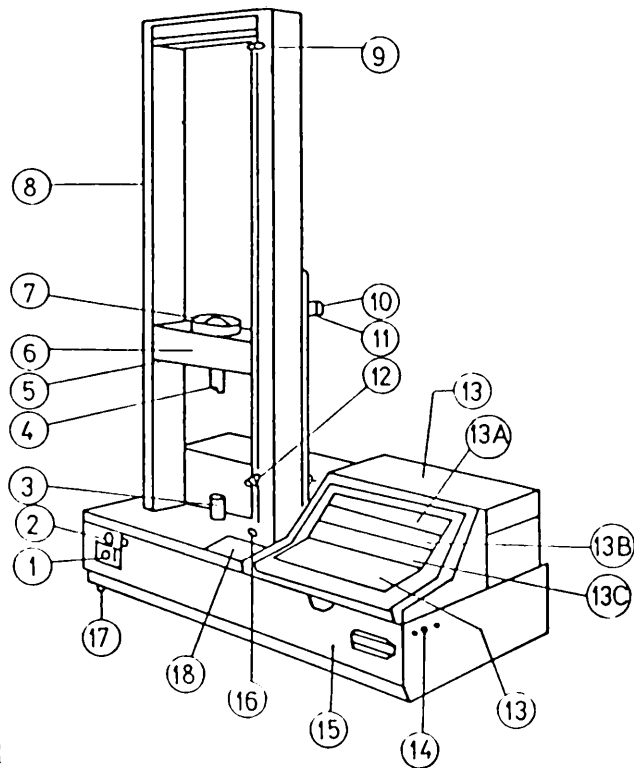
Isparljive komponente arome određivane su metodom kapilarne gasne hromatografije uz prethodnu pripremu uzoraka po de Frutos-u et al (131) mikrometodom simultane destilacije – ekstrakcije (SDE) (132) na aparatu firme Chrompack, Holland.

Gasno hromatografska analiza izvođena je na hromatografu HP 5890 serija II, sa FID detektorom i He kao gasnim nosačem u Split modulu 1:30. Korišćena je kolona fused silica HP FFAP 25 m x 0.32 mm x 52 μ m, temperatura injektora i detektora je 275 °C, pri temperaturnom programu 60–200 °C, 4 °C/min, pri čemu je 200 °C održavano 25 min. U sklopu aparature korišten je i integrator HP 3396 serija II.

Identifikacija razdvojenih komponenti izvršena je na kuplovanom sistemu gasne hromatografije/masena spektroskopija GC/MS. Uzorci sira čuvani su hermetički zatvoreni u staklenim ampulama na temperaturi – 20 °C do analize.

3. 8. 6. Reološka svojstva

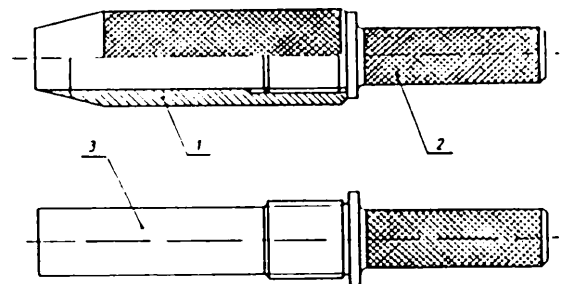
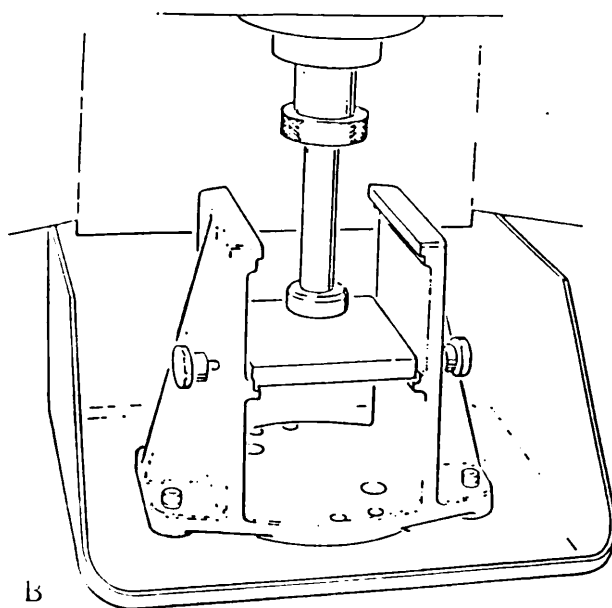
Reološke karakteristike sira ispitivane su određivanjem čvrstoće kompresijom cilindričnih uzoraka sira prečnika 2,54 cm i visine 1,5 do 50% originalne visine na temperaturi 20 ± 2 °C, na aparatu Instron Universal Testing Machine, model 4301, Instron Limited, High Wycombe, Buckinghamshire, England, pri brzini od 0,1 m/min. (slika 34) Čvrstoća je definisana silom (N) potrebnom da se uzorci sira komprimuju do određene (zadate) visine (133). Za pravljenje (isecanje) potrebnih uzoraka konstruisan je specijalni uređaj, alat prikazan na slici 34C.



"INSTRON" – 4301

A Legenda:

1 – Zaustavno dugme, 2 – Uključno-isključno dugme, 3 – Donji adapter držača, 4 – Gornji adapter držača, 5 – Poluga preopterećenja, 6 – pokretna poprečna glava, 7 – Merna ćelija opterećenja, 8 – Ram opterećenja, 9 – Gornji graničnik, 10 – Utičnica merne ćelije, 11 – Spojnica ekstenzometra, 12 – Donji graničnik, 13 – Kontrolna konzola, 13a – Tabla ograničenja, 13b – Tabla pokazivača, 13c – Tabla rekordera, 14 – Brava konzole, 15 – Osnovna jedinica, 16 – Granični prekidač poprečne glave, 17 – Nogice za nivelisanje, 18 – Kontrolna tabla poprečne glave



1 ZUMBA
2 GRANIČNIK
3 IZBACIVAČ

Slika 34. INSTRON 4301 (A), kontaktni nastavak (B), uređaj za isecanje uzoraka sira (C)

3. 8. 7. Gubitak mase

Gubitak mase upakovanog sira praćen je merenjem težine tokom definisanog perioda skladištenja.

3. 8. 8. Senzorna analiza

Senzorni kvalitet konfekcioniranog i upakovanog Kačkavalja u različite materijale pod različitim uslovima, ocenili su saradnici na predmetima Tehnologija mleka i Ambalaže i pakovanja, Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, po sistemu ponderisanih podova prema Filajliću (134).

3. 9. Obrada dobijenih rezultata

Dobijeni rezultati promene Kačkavalja tokom skladištenja su grafički obrađeni na računaru PC 386, programski paket Microsoft Excel 3.0.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4. 1. Osnovne karakteristike ambalažnih materijala

4. 1. 1. Identifikacija ambalažnih materijala

Kao što je već naznačeno prema proizvođačkoj specifikaciji upotrebljeni su sledeći ambalažni materijali:

Uzorak I: Uvozna Cryovac folija

Uzorak II: Dvoslojna folija polipropilen/polietilen. Polipropilen je sa jedne strane lakiran sa PVDC lakom i ima proizvođačku oznaku G 145. Upotrebljena kombinacija je PP / (G 145) / PE

Uzorak III: Dvoslojna folija poliestar/polietilen, oznake PETP/PE

Uzorak IV: Vakuumska, dvoslojna folija, poliamid/polietilen PA/PE

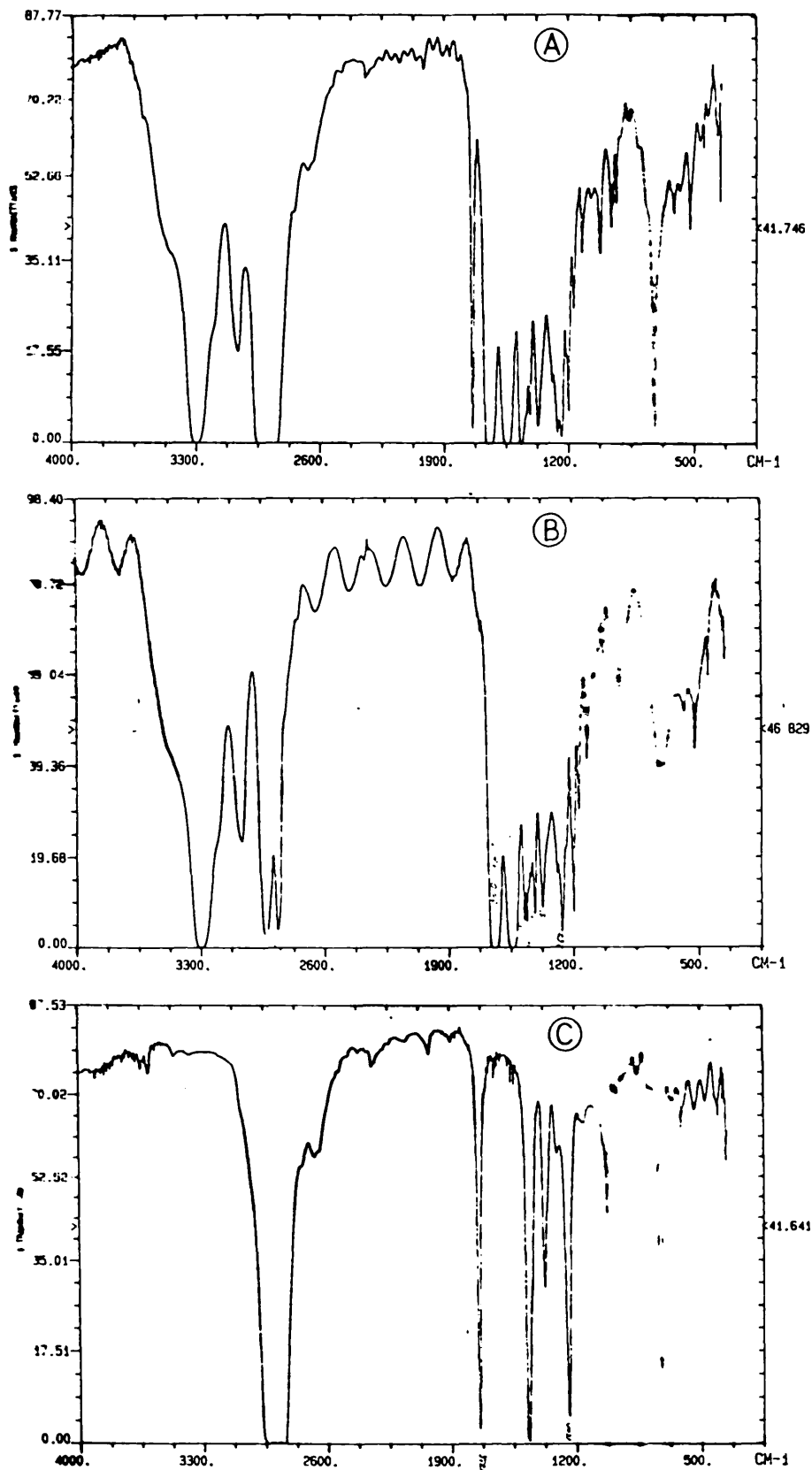
Uzorak V: Polietilenska folija, PE

Za sve ove materijale određeni su infracrveni IC spektri. Infracrvena spektroskopija je metoda za kvalitativnu i kvantitativnu hemijsku analizu. Zasnovana je na osobini atoma u molekulu da se nalazi u stanju vibracija. Talasne dužine molekulskih vibracija nalaze se u infracrvenoj oblasti spektra. Organski molekuli mogu da apsorbuju zračenje u ovoj oblasti i da apsorbovanu energiju pretvore u vibracionu energiju. Molekul može da apsorbuje samo one frekvencije zračenja koje se poklapaju sa vibracionim frekvencijama unutar molekula. Poređenjem intenziteta ulaznog i izlaznog zraka dobija se infracrveni apsorpcioni spektar. Infracrvena spektroskopija je veoma pouzdana metoda za identifikaciju. U literaturi se navodi da ne postoje dva jedinjenja sa istim IC spektrima (135, 136, 137, 138).

Snimljeni su spektri za preko 100.000 organskih jedinjenja koji su klasifikovani u odgovarajuće atlase i datoteke. Sistemom poređenja spektra ispitivanih uzoraka sa postojećim spektrima u datotekama, vrši se identifikacija.

Ovo ispitivanje je pre svega rađeno da bi se identifikovao ambalažni materijal I.

Na sledećim slikama prikazani su spektri za uzorke I, II, III, IV i V i to kao zbirni spektar i spektri pojedinih monomaterijala. Svaki ambalažni materijal je razdvojen na monomaterijale i urađeni su njihovi spektri.



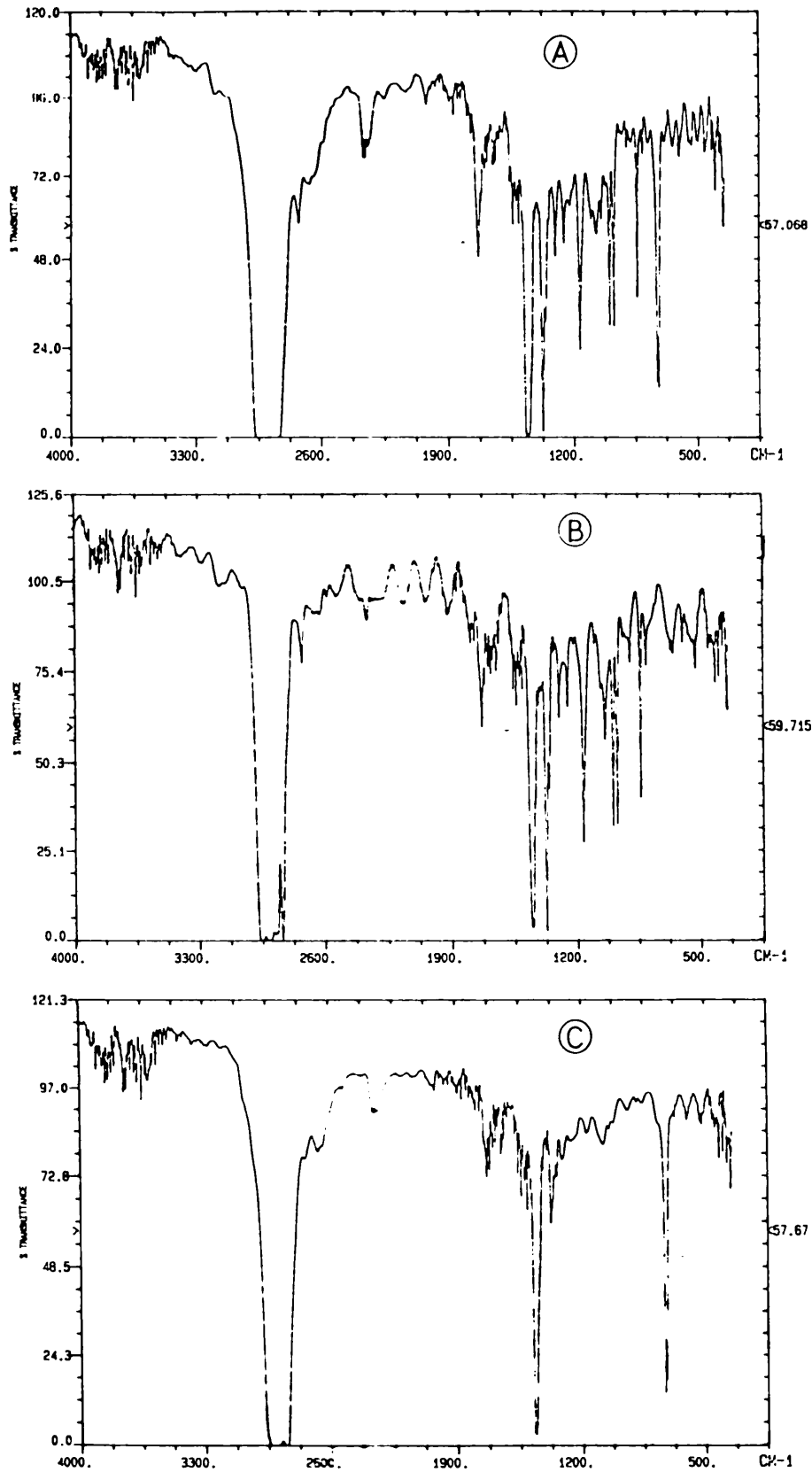
Slika 35. IC spektar za uzorak I

A: zbirni spektar

B: spektar spoljašnjeg sloja

C: spektar unutrašnjeg sloja

Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.



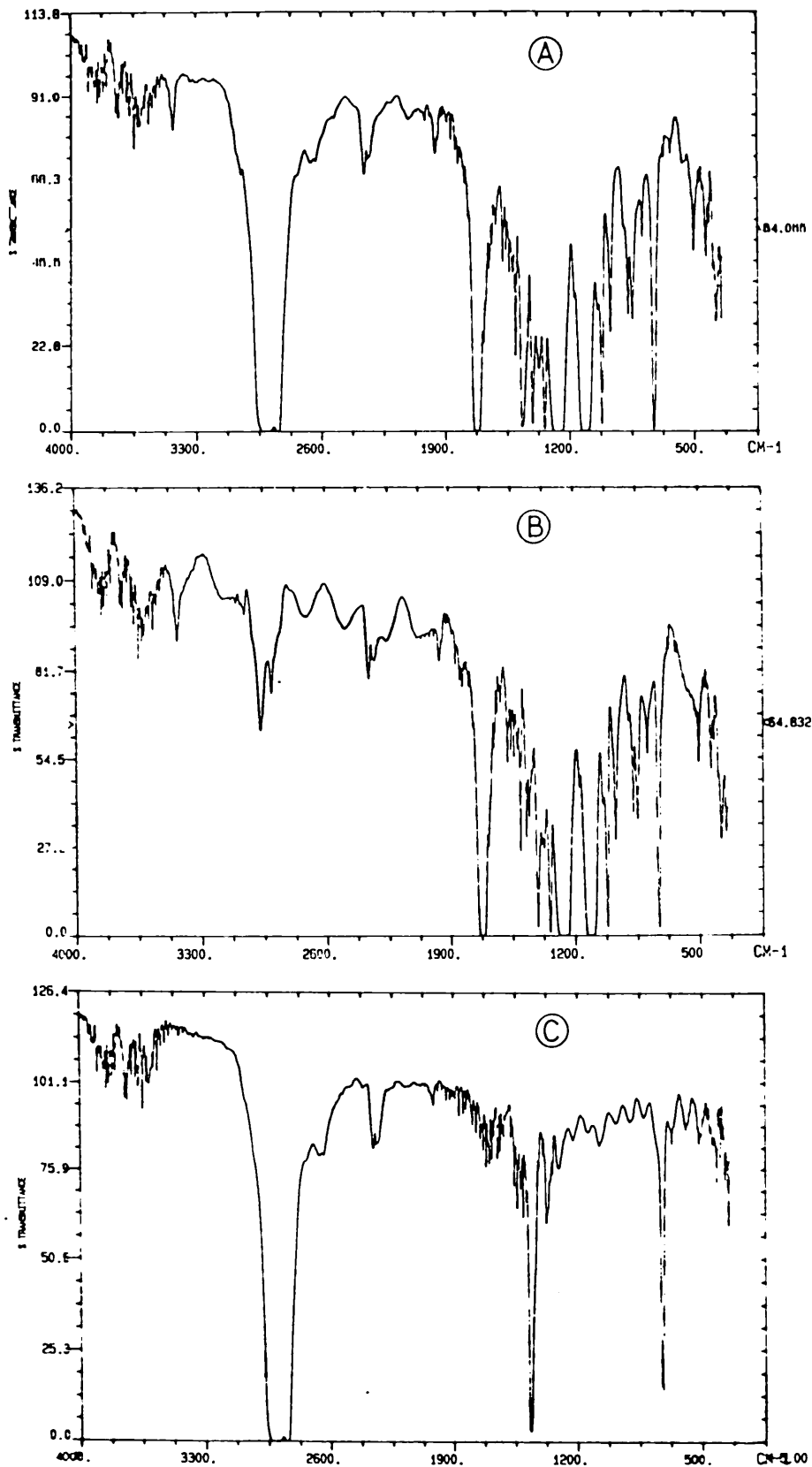
Slika 36. IC spektar za uzorak II

A: zbirni spektar

B: spektar spoljašnjeg sloja

C: spektar unutrašnjeg sloja

Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.



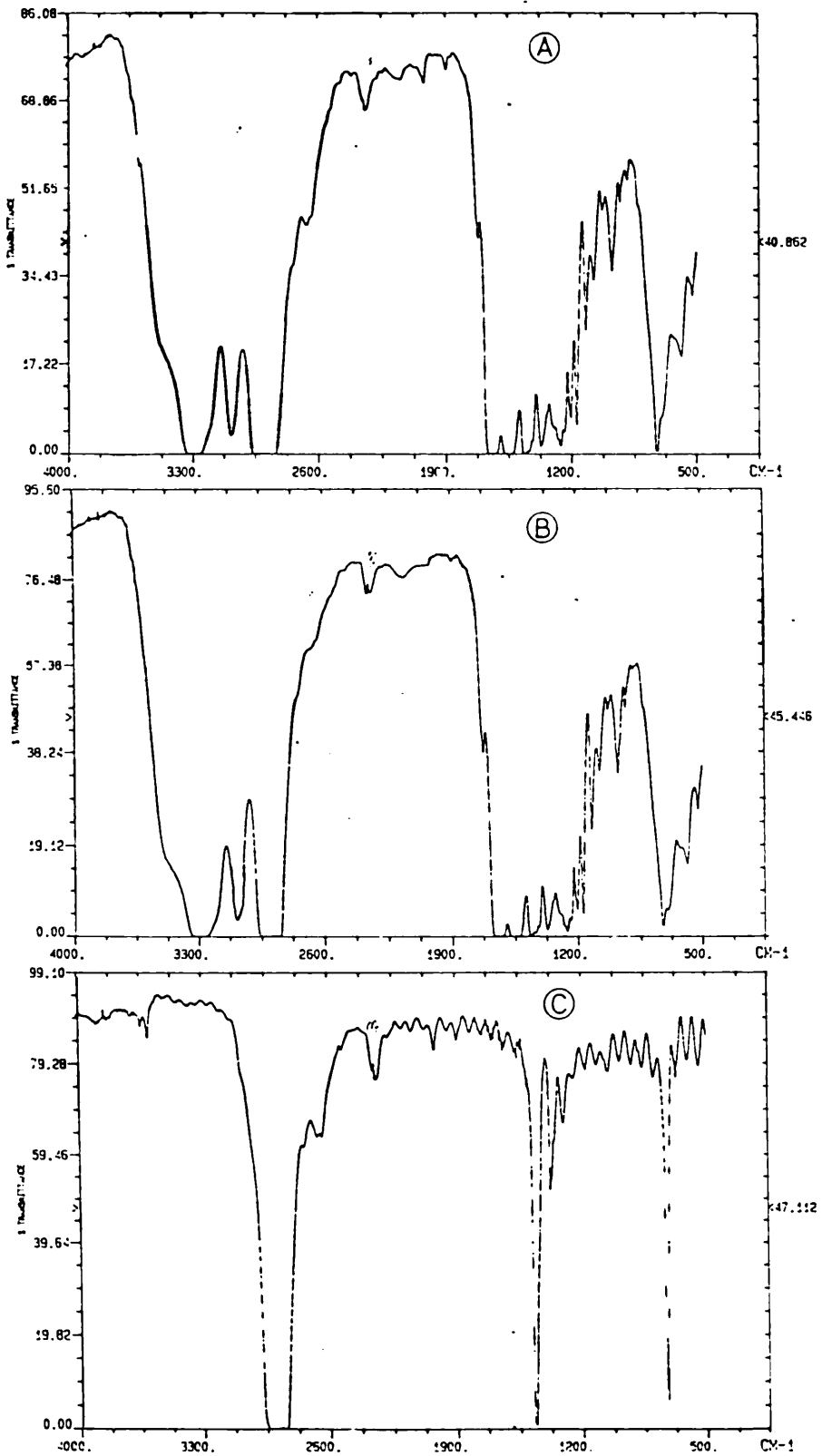
Slika 37. IC spektar za uzorak III

A: zbirni spektar

B: spektar spoljašnjeg sloja

C: spektar unutrašnjeg sloja

Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.



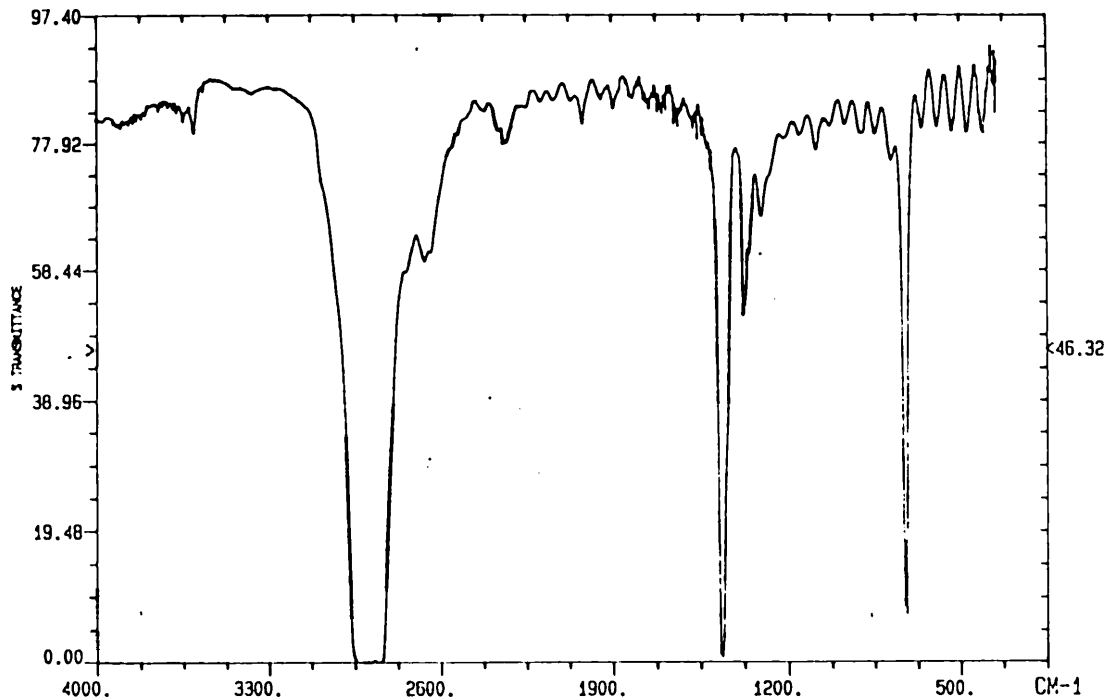
Slika 38. IC spektar za uzorak IV

A: zbirni spektar

B: spektar spoljašnjeg sloja

C: spektar unutrašnjeg sloja

Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.



Slika 39. IC spektar za uzorak V
Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.

Za uzorak I utvrđeno je da je to dvoslojna folija, gde je prvi sloj jedna vrsta najlona, poliamida, a drugi unutrašnji sloj je polietilenska folija, kopolimer sa vinil acetatom.

Uzorak II je dvoslojna folija polipropilen/polietilen.

Uzorak III je dvoslojna folija poliestar/polietilen.

Uzorak IV, vakuumska folija je takođe dvoslojni materijal, u kombinaciju poliamid/polietilen.

Uzorak V je monomaterijal, polietilinska folija.

Prikazani spektri su potvrdili proizvođačke specifikacije. Posebno je interesantan spektar uzorka I, uvozne Cryovac folije, jer daje informaciju o sastavu ove folije.

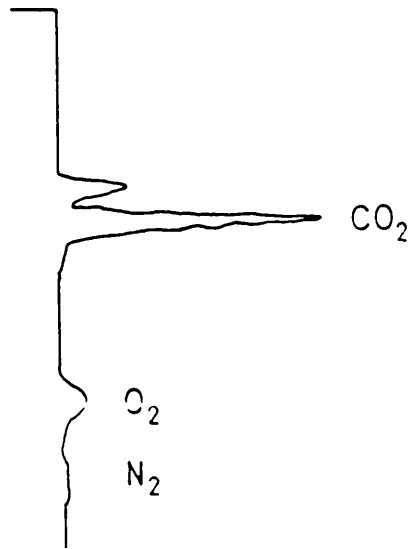
4. 1. 2. Propustljivost gasova

Mnogi autori navode da se nigde ne postavljaju tako strogi zahtevi pred ambalažu, kao što je to slučaj kod pakovanja tvrdih sireva (73, 70, 76).

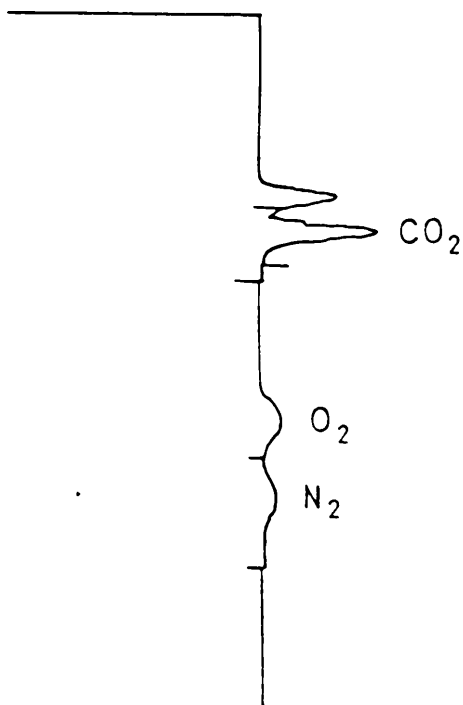
Na tok i intenzitet kompleksnih promena koje se dešavaju tokom zrenja i skladištenja veoma utiču primenjeni ambalažni materijali, pre svega njihova barijerna svojstva.

Već je istaknuto da barijerna svojstva (propustljivost vodene pare i gasova) vrše nadzor, odnosno regulišu razmenu gasova i vodene pare sa okolinom (72, 78, 36).

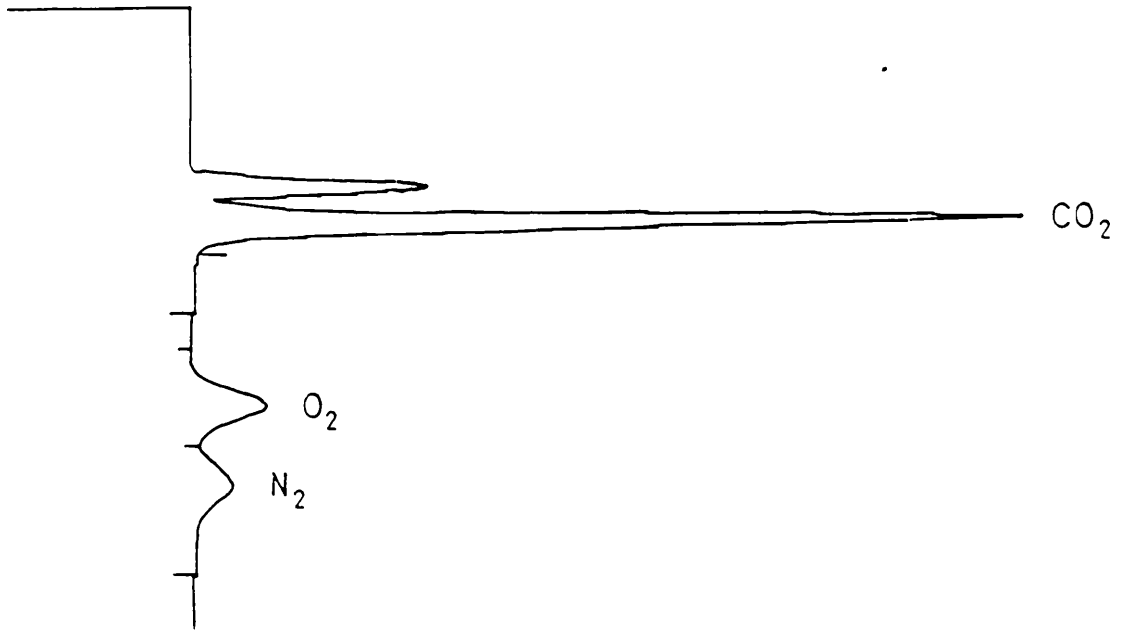
Hromatogrami propustljivosti gasova (CO_2 , O_2 , N_2) za ispitivane ambalažne materijale prikazani su na slikama 40, 41, 42, 43, i 44, a oznake uzoraka od I-V su navedene u tabeli 12.



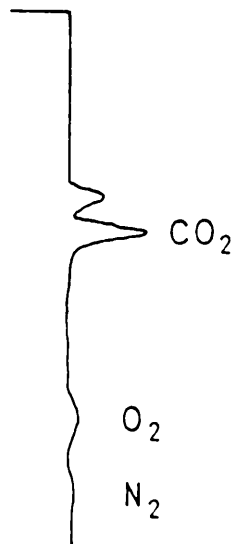
Slika 40. Hromatogram propustljivosti gasova ambalažnog materijala I



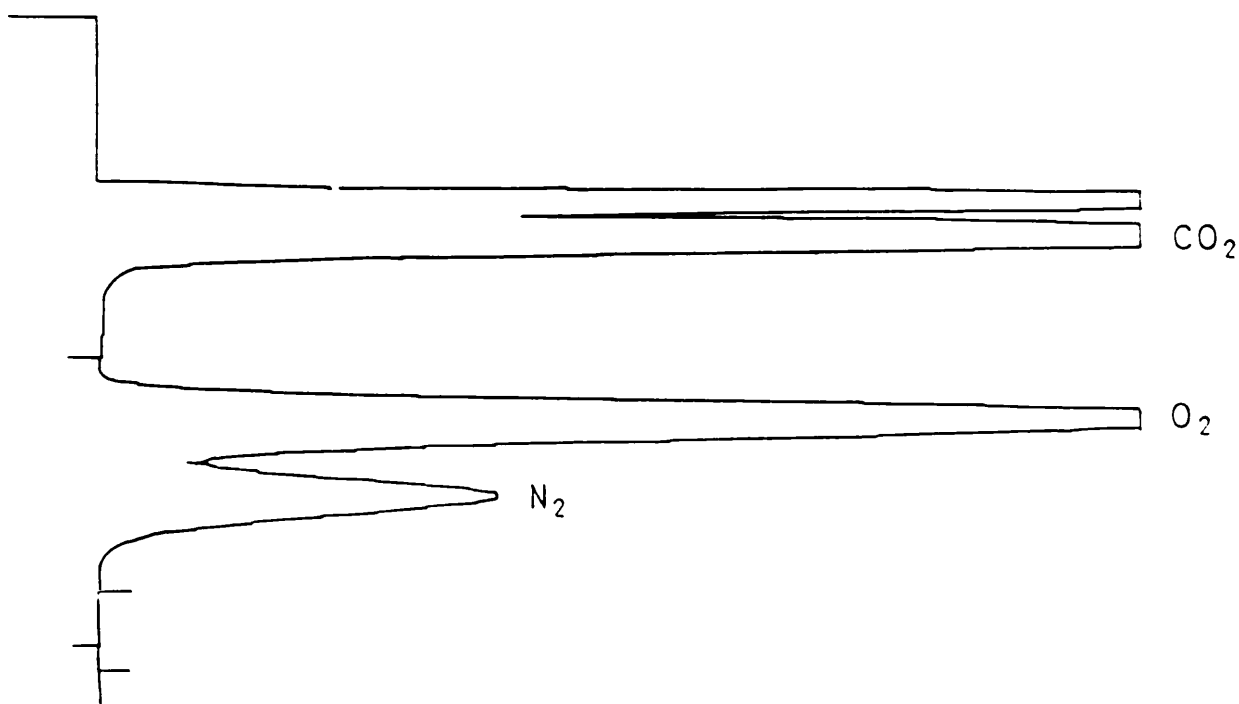
Slika 41. Hromatogram propustljivosti gasova ambalažnog materijala II



Slika 42. Hromatogram propustljivosti gasova ambalažnog materijala III



Slika 43. Hromatogram propustljivosti gasova ambalažnog materijala IV



Slika 44. Hromatogram propustljivosti gasova ambalažnog materijala V

Pošto su ispitivanja propustljivosti rađena pri istim uslovima hromatografsanja, već vizuelno se može zaključiti o relativnim odnosima propustljivosti ispitivanih ambalažnih materijala. Na osnovu hromatograma za uzorke i hromatograma baždarenja određene su vrednosti propustljivosti CO₂, O₂ i N₂, a propustljivost vazduha je izračunata. Rezultati su prikazani u tabeli 14.

Tabela 14. Propustljivost gasova ambalažnih materijala (g/m² 24^h 1 bar)

Uzorci označeni I–V su navedeni u tabeli 12.

Uzorak	PROPUSTLJIVOST			
	CO ₂	O ₂	N ₂	Vazduh
I	163,00	27,88	9,00	13,03
II	87,07	25,33	11,76	14,06
III	715,56	98,27	20,73	37,32
IV	52,21	14,47	3,82	6,08
V	7350,42	2439,20	573,09	969,44

Rezultati pokazuju da se po vrednostima propustljivosti izdvaja materijal V sa velikom propustljivošću svih gasova. To je u skladu sa literaturnim podacima prema kojima je karakteristika polietilenskih folija velika propustljivost gasova.

Ambalažni materijali I i II imaju slična barijerna svojstva prema O₂ i N₂, dok je prema CO₂ materijal I znatno propustljiviji. Ambalažni materijal III ima znatno veću propustljivost na sve ispitivane gasove. Rezultati za materijale I i III su u saglasnosti sa literaturnim podacima (66).

Ambalažni materijal IV ima najbolja barijerna svojstva prema svim ispitivanim gasovima.

4. 1. 3. Propustljivost vodene pare

Mnogi autori navode da je osnovna funkcija ambalaže za pakovanje tvrdih sireva da speče pojavu plesni i smanji isušivanje, odnosno gubitak vode (1, 72). Zbog toga je propustljivost vodene pare važna karakteristika ambalažnih materijala za pakovanje sireva.

Rezultati određivanja propustljivosti vodene pare dati su u tabeli 15.

Tabela 15. Propustljivost vodene pare ambalažnih materijala (g/m^2 24 h)
Uzorci označeni I–V su navedeni u tabeli 12.

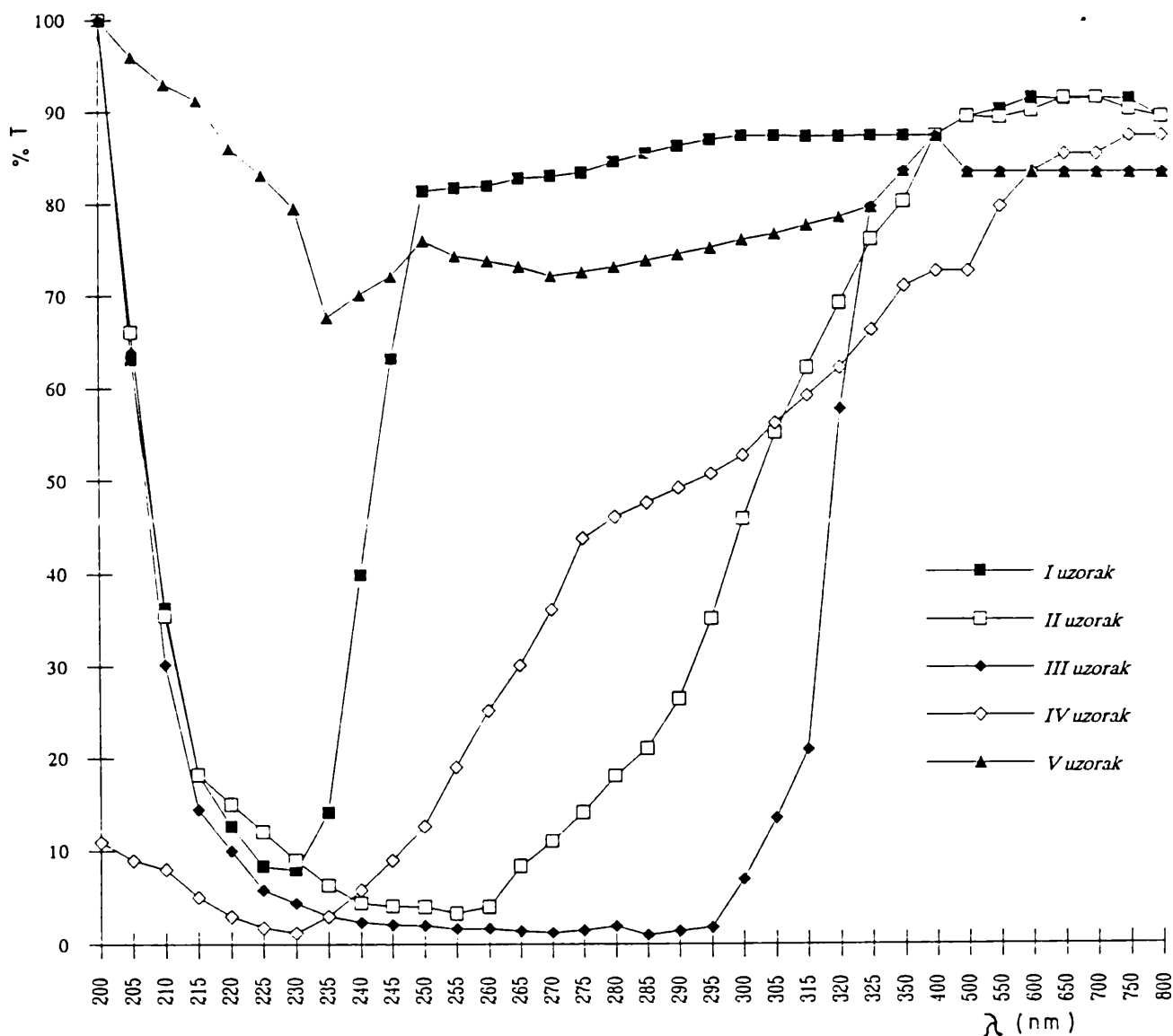
U z o r a k				
I	II	III	IV	V
6,15	2,37	5,55	4,20	7,62

Dobijeni rezultati pokazuju da folija II ima najmanju propustljivost vodene pare, što je i razumljivo, s obzirom da sadrži PVDC u vidu prevlake. Prema navodima iz literature osnovno svojstvo polivinildenhlorida (PVDC) je niska propustljivost gasova i vodene pare (6, 42). Ostali ispitivani ambalažni materijali imaju dobra, približna barijerna svojstva. Polietilenska folija, uzorak V, iako monomaterijal ima relativno nisku propustljivost vodene pare, što je i odlika ovog materijala (18, 19, 16).

4. 1. 4. Propustljivost svetlosti

Pošto je funkcija ambalaže da štiti upakovani proizvod od nepovoljnih uticaja spoljne sredine, ambalaža treba da pruži zaštitu i od uticaja svetlosti (3). Svetlost je katalizator mnogih procesa koji teku tokom skladištenja sireva.

Rezultati određivanja propustljivosti svetlosti kroz ambalažne materijale prikazani su na slici 45.



Slika 45. Propustljivost svetlosti (%)

Uzroci označeni I do V su navedeni u tabeli 12.

Merenje je izvedeno u UV oblasti i u vidljivoj delu spektra. Već je obrazloženo negativno dejstvo svetlosti, posebno u UV oblasti. Na osnovu dobijenih rezultata izdvaja se ambalažni materijal V koji poseduje visoku propustljivost svetlosti u celoj merenoj oblasti talasnih dužina od 200–800 nm.

Ostali ambalažni materijali su svi veoma propusni u vidljivoj oblasti, dok su različito propusni u UV delu spektra. Najbolja barijerna svojstva prema svetlosti ima materijal III, te II, zatim ambalažni materijal IV, dok uzorak materijala I pruža najslabiju zaštitu od svetlosti. Ovaj ambalažni materijal već na 250 nm propušta preko 80% svetlosnih zraka.

4. 1. 5. Masa po jedinici površine

Masa po jedinici površine je osnovna karakteristika, ili fizičko-mehaničko svojstvo ambalažnih materijala. Rezultati za površinsku masu su prikazani u sledećim tabelama.

Tabela 16. Površinska masa ambalažnog materijala Cryovac uzorak I (g/m^2)

Uzorak br.	monomaterijali			ukupno
	Spoljni sloj	adheziv štampa	unutrašnji sloj	
1.	18,44	5,01	48,00	71,48
2.	17,92	5,12	48,44	71,48
3.	17,92	5,04	48,00	70,96
4.	17,90	4,96	48,02	70,88
5.	18,16	4,72	48,32	71,20
\bar{x}	18,07	4,98	48,16	71,20
S	0,2	0,1	0,2	0,3
Kv	1,3	0,3	0,4	0,4

Rezultati pokazuju da je ovo dvoslojni materijal. Prvi spoljašnji sloj ima prosečnu površinsku masu $18,07 \text{ g/m}^2$, a drugi unutrašnji sloj ima prosečnu površinsku masu $48,16 \text{ g/m}^2$. Između njih nanos lepka, adheziva i štampe zajedno iznosi $4,98 \text{ g/m}^2$. Ukupna površinska masa ovog materijala je $71,20 \text{ g/m}^2$. Za razdvojene slojeve, kao i za ceo laminat karakteristična je ujednačenost površinske mase između pojedinih uzoraka, što pokazuju vrednosti standardne devijacije i koeficijenta varijacije.

Tabela 17. Površinska masa ambalažnog materijala PP (G 145)/PE, uzorak II (g/m^2)

Uzorak br.	monomaterijali			ukupno
	PP	štampa + lepak	PE	
1.	23,12	1,72	38,16	63,00
2.	23,20	1,46	37,64	62,30
3.	23,60	1,52	38,20	63,32
4.	22,92	1,70	37,92	62,54
5.	23,08	1,44	38,92	63,44
\bar{x}	23,18	1,57	38,17	62,92
S	0,25	0,13	0,48	0,49
Kv	1,08	8,28	1,26	0,78

Tabela 18. Površinska masa ambalažnog materijala PETP/PE, uzorak III (g/m^2)

Uzorak br.	monomaterijali			ukupno
	PP	štampa + lepak	PE	
1.	18,800	1,16	37,80	57,76
2.	18,78	0,92	37,40	56,90
3.	18,24	0,92	37,00	56,16
4.	18,76	1,08	37,76	57,60
5.	19,08	1,02	36,52	56,62
\bar{x}	18,73	1,02	37,30	57,01
S	0,3	0,1	0,5	0,7
Kv	1,6	10,2	1,4	1,2

Tabela 19 . Površinska masa ambalažnog materijala PA/PE, uzorak IV (g/m^2)

Uzorak br	monomaterijali		ukupno	
	PE	lepak	PA	
1.	46,70	1,23	55,77	103,70
2.	45,30	0,80	55,00	101,01
3.	43,12	1,02	52,32	96,46
4.	42,30	0,80	52,12	95,22
5.	43,20	1,00	53,06	97,26
\bar{x}	44,12	0,97	53,65	98,75
S	1,82	0,18	1,64	3,53
Kv	0,80	0,002	0,88	3,47

Laminat PA/PE je sastavljen od spoljašnjeg sloja PA ($53,65 \text{ g/m}^2$) unutrašnjeg PE ($44,12 \text{ g/m}^2$) dok je površinska masa laminata $98,75 \text{ g/m}^2$.

Tabela 20. Površinska masa ambalažnog materijala PE, uzorak V (g/m^2)

Uzorak br.	Ukupno
1.	54,08
2.	53,24
3.	52,88
4.	47,96
5.	49,08
\bar{x}	51,45
S	2,7
Kv	5,3

Uzorak V je monomaterijal PE, prosečne ukupne površinske mase $51,45 \text{ g/m}^2$ sa nešto izrazitijim odstupanjem rezultata između pojedinih uzoraka i od srednje vrednosti.

Za svih pet ambalažnih materijala može se reći da nemaju velika odstupanja od deklarisanе površinske mase monomaterijala i laminata.

4. 1. 6. Debljina

Takođe osnovno svojstvo ambalažnog materijala je njegova debljina. Debljina opredeljuje mehaničke karakteristike, a ravnomernost debljine je bitna za prohodnost materijala na pakericama i pravilnost formiranja ambalažnih jedinica.

Rezultati merenja su prikazani u sledećim tabelama.

Tabela 21. Debljina ambalažnog materijala ($\text{mm} \cdot 10^{-3}$) Cyrovac. uzorak I

Pozicija	u z o r a k				
	1	2	3	4	5
1	77	78	78	73	76
2	74	74	74	77	79
3	76	75	72	74	77
4	75	82	75	72	75
5	76	79	75	74	78
6	75	76	72	71	77
7	74	75	73	72	75
8	78	76	73	71	71
\bar{X}	75,6	76,9	74,0	73,0	76,0
S	1,4	2,6	2,0	2,0	2,4
Kv	1,8	3,4	2,7	2,7	3,2

Tabela 22. Debljina ambalažnog materijala ($\text{mm} \cdot 10^{-3}$) PP (G 145)/PE. uzorak II

Pozicija	u z o r a k				
	1	2	3	4	5
1	69	72	68	70	70
2	70	71	70	70	68
3	70	70	70	70	70
4	69	69	70	72	70
5	69	67	70	71	68
6	69	67	70	70	70
7	69	67	70	70	70
8	68	67	69	70	70
\bar{X}	69,1	68,7	69,6	70,4	69,5,
S	0,6	2,0	0,7	0,7	0,9
Kv	0,9	3,0	1,1	1,1	1,3

Tabela 23. Debljina ambalažnog materijala ($\text{mm} \cdot 10^{-3}$) PETP/PE. uzorak III

Pozicija	u z o r a k				
	1	2	3	4	5
1	54	57	56	56	55
2	55	57	57	57	57
3	54	57	56	56	54
4	58	57	56	57	56
5	58	56	56	58	56
6	58	57	55	58	56
7	58	57	56	58	55
8	58	56	55	56	54
\bar{X}	56,6	56,7	55,9	57,0	55,4
S	1,9	0,5	0,6	0,9	1,1
Kv	3,4	0,8	1,1	1,6	1,9

Tabela 24. Debljina ambalažnog materijala PA/PE, uzorak IV ($\text{mm} \cdot 10^{-3}$)

Pozicija	u z o r a k				
	1	2	3	4	5
1	103	99	99	96	100
2	104	101	99	96	101
3	106	102	98	98	100
4	104	103	98	96	98
5	105	105	98	98	100
6	106	104	97	98	98
7	107	106	95	94	98
8	104	105	96	98	98
\bar{X}	104,9	103,1	97,5	96,0	99,1,
S	1,3	2,36	1,41	3,14	1,25,
Kv	1,4	2,43	1,37	2,05	1,24

Tabela 25. Debljina ambalažnog materijala ($\text{mm} \cdot 10^{-3}$) PE, uzorak V

Pozicija	u z o r a k				
	1	2	3	4	5
1	57	59	55	53	54
2	60	59	55	52	53
3	59	58	57	52	52
4	58	60	58	52	53
5	60	58	58	52	53
6	59	59	60	51	52
7	59	59	59	52	52
8	60	58	59	52	52
X	59,0	58,7	57,6	52,0	52,6
S	1,1	0,7	1,8	0,5	0,7
Kv	1,8	1,2	3,2	1,0	1,4

Rezultati prikazani u tabelama 21-25 pokazuju da je ambalažni materijal I imao prosečnu debljinu $75,1 (\text{mm} \cdot 10^{-3})$, materijal II $69,5 (\text{mm} \cdot 10^{-3})$ materijal III $56,3 (\text{mm} \cdot 10^{-3})$, materijal IV je imao najveću debljinu i ona u proseku iznosi $100,12 (\text{mm} \cdot 10^{-3})$, dok je materijal V najtanji i imao je debljinu $55,9 (\text{mm} \cdot 10^{-3})$.

Kod svih ispitivanih materijala odstupanja debljine od deklarirane za svaki pojedini monomaterijal je u dozvoljenom intervalu.

4. 1. 7. Zatezna jačina i izduženje pri kidanju

Mehaničke karakteristike ambalažnih materijala su zatezna jačina i izduženje materijala. Ove karakteristike su bitne jer pokazuju pogodnost nekog materijala za odgovarajuću primenu, prohodnost na pokericama, ponašanje pri punjenju i zatvaranju sadržaja, kao i otpornost pri transportu, manipulaciji i skladištenju.

Rezultati ovih ispitivanja prikazani su u sledećim tabelama:

Tabela 26. Zatezna jačina F (N/15 mm) i istezanje S (%) za ambalažni materijal Cryovac, uzorak I

Uzorak	Uzdužno				Poprečno			
	Fmax	Smax	Fbr	Sbr	Fmax	Smax	Fbr	Sbr
1	53,1	49,35	48,45	49,51	42,45	25,45	25,77	37,65
2	52,95	58,39	49,05	58,51	39,30	18,90	36,60	19,06
3	56,25	53,76	54,03	53,84	43,05	28,77	39,15	28,94
4	53,85	56,44	50,55	56,61	38,40	22,07	35,55	22,15
5	49,65	48,03	46,35	48,08	42,15	24,68	37,20	24,85
\bar{x}	53,16	53,19	49,68	53,31	41,07	24,03	37,23	24,18
S	2,11	3,98	2,55	4,00	1,85	3,34	1,19	3,36
Kv	3,98	7,48	5,13	7,50	4,52	13,93	3,19	13,90

Tabela 27. Zatezna jačina F (N/15 mm) i istezanje S (%) za ambalažni materijal PP (G 145)/PE, uzorak II

Uzorak	Uzdužno				Poprečno			
	Fmax	Smax	Fbr	Sbr	Fmax	Smax	Fbr	Sbr
1	58,08	119,91	55,77	120,16	53,52	7,43	51,94	7,51
2	60,22	123,98	59,37	124,07	53,10	7,18	50,58	7,26
3	58,80	124,32	57,70	124,41	58,45	8,60	53,59	8,77
4	59,62	124,72	57,45	124,88	49,65	7,01	45,42	7,18
5	58,95	124,80	57,00	124,88	49,65	7,01	45,42	7,18
\bar{x}	59,13	123,54	57,45	123,68	53,54	7,56	49,94	7,7
S	0,73	1,84	1,16	1,78	2,81	0,55	2,87	0,57
Kv	1,23	1,49	2,02	1,44	5,26	7,36	5,75	7,46

Tabela 28. Zatezna jačina F (N/15 mm) i istezanje S (%) za ambalažni materijal PETP/PE, uzorak III

Uzorak	Uzdužno				Poprečno			
	Fmax	Smax	Fbr	Sbr	Fmax	Smax	Fbr	Sbr
1	43,74	100,78	42,13	101,116	35,14	26,38	31,30	27,05
2	42,01	91,47	40,03	91,72	37,20	35,56	33,90	36,14
3	39,60	89,78	36,36	90,03	35,85	24,73	33,45	25,31
4	43,15	101,25	40,27	101,42	36,75	28,64	33,39	29,30
5	42,79	98,59	40,50	98,84	35,10	27,41	33,04	28,41
\bar{x}	42,25	96,37	39,85	96,62	36,00	28,54	33,01	29,24
S	1,44	4,81	1,89	4,80	0,84	3,73	0,90	3,70
Kv	3,41	4,99	4,76	4,97	2,34	13,08	2,72	12,66

Tabela 29. Zatezna jačina F (N/15 mm) i istezanje S (%) za ambalažni materijal PA/PE, uzorak IV

Uzorak	Uzdužno				Poprečno			
	Fmax	Smax	Fbr	Sbr	Fmax	Smax	Fbr	Sbr
1	38,04	15,81	28,20	61,11	37,77	10,84	27,72	27,07
2	36,19	16,15	28,33	75,48	35,92	11,98	26,52	25,58
3	37,41	15,99	27,45	59,63	37,68	11,09	28,17	36,59
4	37,02	16,16	27,72	70,16	36,69	10,80	26,83	27,94
5	37,87	16,18	28,32	60,15	36,42	10,55	26,50	34,63
\bar{x}	37,30	16,05	28,00	65,30	36,83	11,05	27,14	30,36
S	0,66	0,14	0,35	6,37	0,65	0,49	0,67	4,39
Kv	1,77	0,88	1,26	9,75	1,77	4,47	2,49	14,46

Tabela 30. Zatezna jačina F (N/15 mm) i istezanje S (%) za ambalažni materijal PE, uzorak V

Uzorak	Uzdužno				Poprečno			
	Fmax	Smax	Fbr	Sbr	Fmax	Smax	Fbr	Sbr
1	10,41	235,38	8,92	242,99	7,92	11,02	6,28	24,55
2	10,23	210,44	8,38	216,51	8,11	11,13	6,31	24,86
3	9,61	200,25	8,08	206,78	7,80	11,57	5,92	25,97
4	10,35	230,34	8,85	240,90	8,34	11,01	6,48	68,34
5	9,90	206,40	8,10	209,52	7,78	10,37	5,86	41,07
\bar{x}	10,1	216,56	8,46	223,34	7,99	11,02	6,17	35,12
S	0,30	13,78	0,36	15,53	0,21	0,38	0,24	15,93
Kv	2,98	6,36	4,24	6,95	2,64	3,48	3,87	45,47

U tabelama su prikazane maksimalne sile tokom testa (Fmax) i istezanje pri toj sili (Smax), kao i sile u momentu kidanja (Fbr) i istezanje pri silama kidanja (Sbr). Svi ovi parametri su određeni za oba pravca materijala, uzdužni i poprečni. Razlike između Fmax i Fbr su evidentne, najviše su izražene kod uzorka IV. Kod ovog laminata, PA/PE, Fmax je kada se kida PA, na primer za uzdužni pravac 37,30 N/15 mm, pri istezanju od 16,05%, a sila kidanja je 28,00 pri istezanju PE od 65,30%. Uzorak V ima veliko istezanje u uzdužnom pravcu, preko 200% pri dejstvu malih sila. U poprečnom pravcu su sile još manje, a istezanje je takođe veoma malo 11, odnosno 35%.

4. 2. Osnovne karakteristike formirane ambalaže

Ambalažni materijali dobrih fizičko-mehaničkih i barijernih svojstava omogućiće optimalnu održivost upakovanog proizvoda, samo ako su pravilno formirane i zatvorene ambalažne jedinice (139).

Pravilnost formiranja, odnosno hermetičnost ambalažnih jedinica najbolje pokazuju analize mikroporoznosti i zatezne jačine formiranih varova.

4. 2. 1. Mikroporoznost i zatezna jačina formiranih varova

Ispitivanjem mikroporoznosti formiranih varova penetracionim sredstvom, konstatovano je hermetično formiranje i zatvaranje ambalažnih jedinica (kesica).

Vizuelnim pregledom ambalažnih jedinica sa sirom tokom ispitivanog perioda, pronaden je manji broj plesnivih uzoraka Kačkavalja u svim ambalažnim materijalima. Sve ove ambalažne jedinice su bile mikroporozne. Ovakvi uzorci su odstranjeni iz daljeg ispitivanja.

Kvalitet formiranja ambalaže određen objektivnom instrumentalnom metodom izražen je vrednošću zatezne jačine varova. Za označene pozicije varova rezultati su prikazani u tabelama od 31 do 35.

Tabela 31. Zatezna jačina formiranih varova za ambalažu I, od Cryovac materijala (N/15 mm)

Epru- veta	pozicija vara							
	1		2		3		4	
	Fmax	Fbr	Fmax	Fbr	Fmax	Fbr	Fmax	Fbr
1	42,60	40,06	47,35	42,40	32,07	27,39	45,91	40,93
2	49,66	45,12	28,12	23,19	26,98	21,94	44,35	39,91
3	49,66	45,12	44,80	40,15	32,50	28,17	36,57	31,69
4	51,82	50,49	47,58	42,94	44,32	39,34	30,46	25,86
5	45,82	41,47	33,18	28,23	33,12	28,14	26,65	21,75
\bar{x}	46,75	44,01	40,20	38,38	33,78	28,99	36,79	32,02

Tabela 32. Zatezna jačina formiranih varova za ambalažu II, od materijala PP (G 145)/PE (N/15 mm)

Epru- veta	pozicija vara							
	1		2		3		4	
	Fmax	Fbr	Fmax	Fbr	Fmax	Fbr	Fmax	Fbr
1	44,60	40,60	50,35	48,16	37,07	30,31	47,90	42,16
2	50,13	48,25	32,16	29,70	29,90	24,16	46,40	40,80
3	52,63	49,70	46,30	45,10	34,16	31,30	39,57	32,16
4	49,18	45,20	49,60	44,30	46,80	41,70	34,40	30,90
5	48,90	40,16	37,17	32,30	35,30	30,27	30,17	25,19
\bar{x}	49,08	44,78	43,11	39,91	36,64	31,54	39,68	34,24

Tabela 33. Zatezna jačina formiranih varova za ambalažu III, materijala PETP/PE (N/15 mm)

Epru- veta	pozicija vara							
	1		2		3		4	
	Fmax	Fbr	Fmax	Fbr	Fmax	Fbr	Fmax	Fbr
1	18,94	13,99	48,76	44,23	12,39	7,42	49,17	44,29
2	38,49	33,60	33,85	28,95	32,40	27,42	15,27	10,39
3	14,92	10,14	38,59	36,27	14,38	9,49	10,86	4,95
4	46,39	41,83	19,75	15,19	13,39	8,46	16,24	11,32
5	18,78	13,81	16,09	11,19	17,10	12,13	17,70	12,88
\bar{x}	27,51	22,68	31,41	27,16	17,94	12,99	21,85	16,96

Tabela 34. Zatezna jačina formiranih varova za ambalažu IV, od materijala P.A/PE (N/15 mm)

Uzo- rak	pozicija vara							
	1		2		3		4	
	Fmax	Fbr	Fmax	Fbr	Fmax	Fbr	Fmax	Fbr
1	23,43	21,45	25,29	23,29	28,17	26,23	27,58	25,63
2	25,39	23,41	25,05	23,05	25,62	23,74	27,01	25,03
3	23,74	21,75	14,17	12,37	17,65	15,67	25,17	23,93
4	18,93	16,96	12,73	10,87	20,37	18,37	9,24	7,26
5	19,60	17,61	25,45	23,47	25,63	23,67	27,60	25,62
\bar{x}	22,21	20,23	20,53	18,61	23,49	21,54	23,32	21,36

Tabela 35. Zatezna jačina formiranih varova za ambalažu V, od PE folije (N/15 mm)

Uzo- rak	pozicija vara							
	1		2		3		4	
	Fmax	Fbr	Fmax	Fbr	Fmax	Fbr	Fmax	Fbr
1	2,97	0,78	1,32	0,33	2,05	1,65	4,14	3,15
2	2,58	0,60	4,81	3,84	1,81	0,84	1,56	0,57
3	5,14	3,19	3,01	2,04	2,53	1,56	2,56	1,29
4	2,59	0,58	2,68	1,69	3,54	2,56	3,63	2,64
5	3,22	1,02	2,97	1,87	4,48	3,54	3,57	2,58
\bar{x}	3,30	1,23	2,96	1,95	2,89	1,92	3,09	2,04

Kao i kod zatezne jačine ambalažnih materijala maksimalne sile tokom testa (Fmax) su nešto veće od sila kidanja (Fbr).

Rezultati prikazani u tabelama pokazuju da su najslabiji varovi ambalažnog materijala V (PE), a najveće zatezne jačine imali su varovi ambalažnog materijala II (PP (G145)/PE i I (Cryovac folija). Nešto niže, ali još uvek dobre mehaničke karakteristike imaju varovi ambalaže III (PETP/PE) i IV (P.A/PE).

Kako su uslovi formiranja termovarova (temperatura, pritisak, vreme) za sve ambalažne materijale bili isti, različite vrednosti zateznih jačina varova za različite ambalažne materijale su posledica prirode i sastava materijala, površinske mase, debljine i zatezne jačine samih materijala. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa drugim autorima (3, 139, 10).

Na osnovu podataka iz literature (3, 10) tokom višemesečnog ispitivanja kvalitet varova se bitnije ne menja. Zbog toga, a imajući u vidu relativno kratak period skladištenja (4 meseca) kvalitet varova nije ispitivan sukcesivno tokom četvoromesečnog praćenja promena na upakovanom Kačkavalju.

4. 2. 2. Propustljivost gasova ambalažnih jedinica

U literaturnom pregledu je istaknuto da su sa aspekta zaštite upakovanog sira najvažnije karakteristike kvaliteta ambalažnih materijala propustljivost vodene pare i gasova (6, 42, 73, 72, 76).

Osim određivanja propustljivosti ambalažnih materijala na gasove, korak dalje je određivanje propustljivosti gasova formirane ambalaže. Naime, neki autori navode da prilikom formiranja ambalažnih jedinica može doći do izvesnog slabljenja materijala, pogotovo uz var. što prouzrokuje veću propustljivost (25). U literaturi je malo podataka o vrednostima za propustljivost ambalaže. Verovatno zato što propustljivost formirane ambalaže zavisi od niza faktora. Osim prirode materijala bitna je zapremina ambalaže, prisustvo upakovanog sadržaja, veličina praznog prostora iznad sadržaja i drugo.

Poznavanje propustljivosti ambalaže bitno je zbog očuvanja upakovanog sadržaja ali i zbog očuvanja atmosfere, ili regulisanja atmosfere iznad sadržaja.

Uvođenjem novog procesa pakovanja u zaštitnoj ili modifikovanoj atmosferi, karakteristike propustljivosti ambalažnih materijala i ambalaže, postaju relevantnije.

U nedostatku teorijskih i eksperimentalnih vrednosti za propustljivost gasova formirane ambalaže određena je propustljivost gasova ambalažnih jedinica "prazno zatvorenih", odnosno punjenih sa CO₂, O₂, N₂ i smešom ovih gasova (1:1:1). Rezultati ovih ispitivanja su dati u tabeli 36.

Tabela 36. Propustljivost ambalažne jedinice (ml/l ambalažnoj jedinici/dan)

Oznaka uzoraka (I–V) je navedena u tabeli 12.

Uzorak	prop.	ambalaža punjena		CO ₂	O ₂	N ₂
		sa:	smešom			
I	CO ₂		2,76	4,21	1,66	0,00
	O ₂		0,18	0,09	0,61	0,13
	N ₂		0,00	0,10	0,00	0,24
	vaz.		0,04	0,10	0,13	0,21
II	CO ₂		0,41	2,86	0,28	0,00
	O ₂		0,14	0,00	1,04	0,25
	N ₂		0,12	0,02	0,00	0,01
	vaz.		0,12	0,01	0,21	0,06
III	CO ₂		10,05	16,92	7,56	0,00
	O ₂		1,67	0,00	2,51	7,08
	N ₂		0,00	0,12	0,00	32,51
	vaz.		0,35	0,14	0,53	27,13
IV	CO ₂		0,37	2,18	0,22	0,00
	O ₂		0,12	0,00	0,84	0,18
	N ₂		0,10	0,01	0,00	0,01
	vaz.		0,10	0,01	0,15	0,04

Za ambalažu V nije određena propustljivost formirane ambalaže. jer zbog velike propustljivosti ambalaža je sasvim ispustila gasove i postala i stvarno "prazna". Dobijeni rezultati pokazuju iste odnose kao i kod propustljivosti ambalažnih materijala. Najveću propustljivost ima ambalaža III, zatim I, II, a najmanju ambalaža IV. Dobijeni rezultati pokazuju i eksperimentalne greške pri punjenju odgovarajućim gasovima. Na primer ambalaža punjena sa CO₂ pokazuje i izvesnu propustljivost O₂ i N₂, što znači da je u ambalaži ipak ostala izvesna količina vazduha.

Propustljivost ambalažnih jedinica je direktno zavisna od propustljivosti ambalažnih materijala, ako su ostali relevantni faktori približni. U te faktore spadaju površine ambalaže, zapremina, zapremina praznog prostora, razlika parcijalnih pritisaka u i izvan ambalaže, kvalitet zatvaranja i drugo (140).

4. 2. 3. Koncentracija gasova u "prazno" zatvorenoj ambalaži

Proces pakovanja u zaštitnoj atmosferi nametnuo je potrebu određivanja koncentracije gasova u ambalaži tokom skladištenja upakovanog proizvoda. Gasnohromatografske "head space" analize pružaju mogućnost određivanja koncentracije gasova (25, 26, 124, 126, 89, 74). Koncentracija dodatih gasova tokom vremena nije konstantna, već se menja u zavisnosti propustljivosti ambalažnih materijala i ambalaže, ali i od uticaja upakovanog sadržaja (24, 25, 26). Zavisnost koncentracije gasova od propustljivosti je lakše prikazati u "prazno" zatvorenoj ambalaži, odnosno ambalaži napunjenoj sa gasovima. Na slici 46. je prikazana promena koncentracije gasova u ambalaži punjenoj sa CO₂.

Ambalaža punjena sa CO₂ već na startu ima različite koncentracije ovog gasa, zbog improvizovanog sistema punjenja, ali i zbog različite propustljivosti ambalaže do momenta ispitivanja. Ambalaža od materijala V odmah na samom početku ima nagli pad koncentracije CO₂ zbog velike propustljivosti ovog ambalažnog materijala i zbog velike razlike parcijalnog pritiska CO₂ u i izvan ambalaže. Sledeći po veličini propustljivosti na gasove je materijal III PETP/PE, iz koga već za 0,5 meseci koncentracija CO₂ opadne praktično na nulu. Ambalažni materijali I, II i IV imaju sličnu dinamiku promene koncentracije CO₂, naime početna koncentracija od oko 80% za 15 dana opadne na oko 30%, a za mesec dana je praktično na nuli. Istovremeno u tim istim ambalažnim jedinicama sadržaj O₂ i N₂ ima isti redosled promena. Zbir koncentracije CO₂, O₂ i N₂ u svakom trenutku je 100%. U ambalaži V već na početku koncentracija O₂ i N₂ je skoro izjednačena sa onom u vazduhu, dok u materijalu III na 0,5 meseci se takođe izjednači sa koncentracijom u vazduhu. Izdvajaju se materijali I, II i IV u kojima se na mesec dana gubi efekat zaštitne atmosfere, odnosno izjednači se koncentracija O₂ i N₂ sa koncentracijom ovih gasova u vazduhu.

Ambalažne jedinice punjene sa O₂ pokazuju propustljivost saglasno propustljivosti ambalažnih materijala, ali trend opadanja je sporiji (Slika 47.), nego u ambalaži punjenoj sa CO₂ zbog manje razlike parcijalnih pritisaka O₂ u i izvan ambalaže, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima o dejstvu razlike parcijalnih pritisaka na propustljivost (16, 17, 20, 21, 89).

Koncentracija O₂ u ambalaži V (PE) već za 0,5 meseci opadne na 21% (što je koncentracija O₂ u vazduhu), u ambalaži III PETP/PE sadržaj O₂ se praktično za jedan mesec izjednači sa okolinom, dok se veći sadržaj O₂ u ambalaži I, II i IV zadržava duže.

Tek nakon četiri meseca u ovim materijalima se koncentracija O₂ izjednači sa koncentracijom O₂ izvan ambalaže.

Koncentracija N_2 se ponaša analogno. U ambalaži V, a zatim III najbrži je porast azota i izjednačavanje sa koncentracijom okoline. do 79%. Opadanje koncentracije O_2 u ambalaži praćeno je istovremenim porastom koncentracije N_2 .

Promene idu u pravcu gradijenta koncentracije. U ambalažnim jedinicama punjenim sa O_2 nije registrovan CO_2 , jer je njegov sadržaj u vazduhu nizak (0.03%), i ne dolazi do difuzije u ambalažnu jedinicu.

Ambalažne jedinice punjene sa N_2 , pokazuju isto ponašanje u pogledu promene koncentracije.

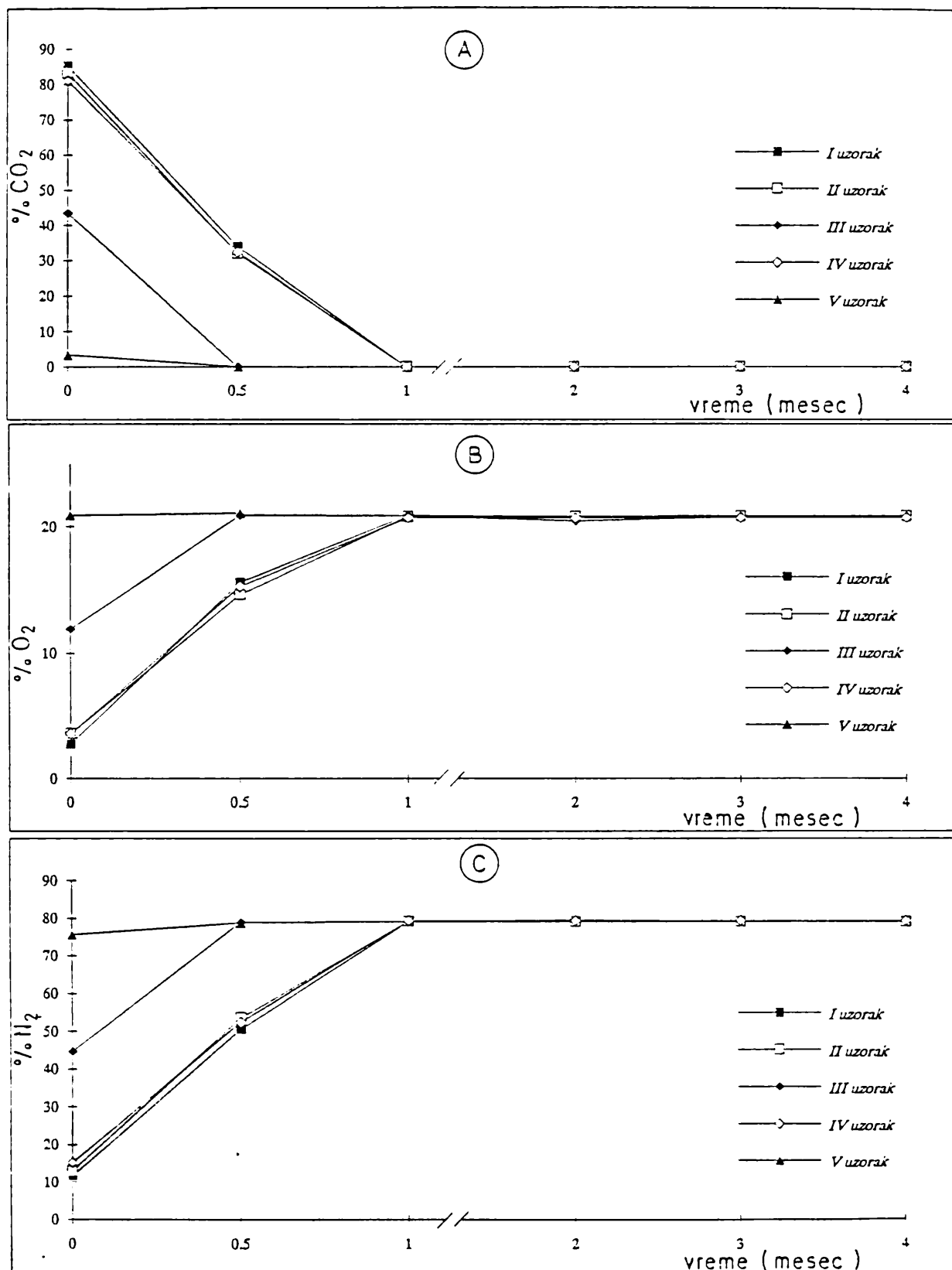
Na slici 48. A, su prikazane promene koncentracije N_2 . Evidentno je brže izjednačavanje sa okolinom u materijalima V i III, a u materijalima I, II i IV nakon tri meseca se atmosfera u ambalaži izjednači sa okolinom. Opadanje koncentracije N_2 prati analogan porast koncentracije O_2 (Slika 48. B.).

Prilikom punjenja ambalažne jedinice sa N_2 ušla je neznatna količina CO_2 u sve ambalažne jedinice a već nakon petnaest dana koncentracija CO_2 je bila praktično na nuli, te ove promene nisu grafički prikazane.

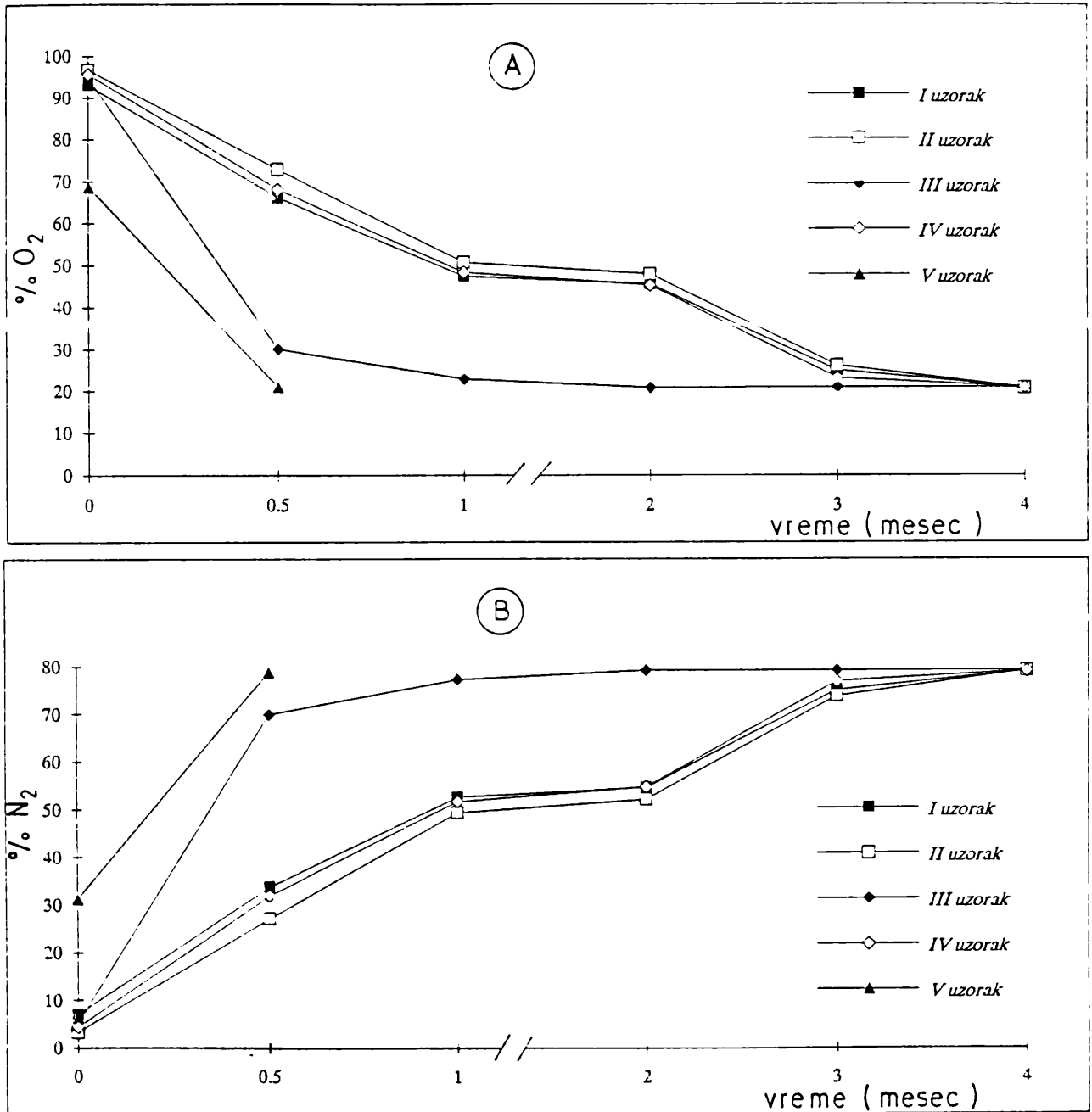
Trendovi promena koncentracija najbolje se uočavaju u *ambalaži punjenoj sa smešom gasova* (Slika 49.).

Razmena gasova sa okolinom, ide do izjednačavanja parcijalnih pritisaka u i izvan ambalaže. Na brzinu te razmene utiču isti faktori kao i na propustljivost.

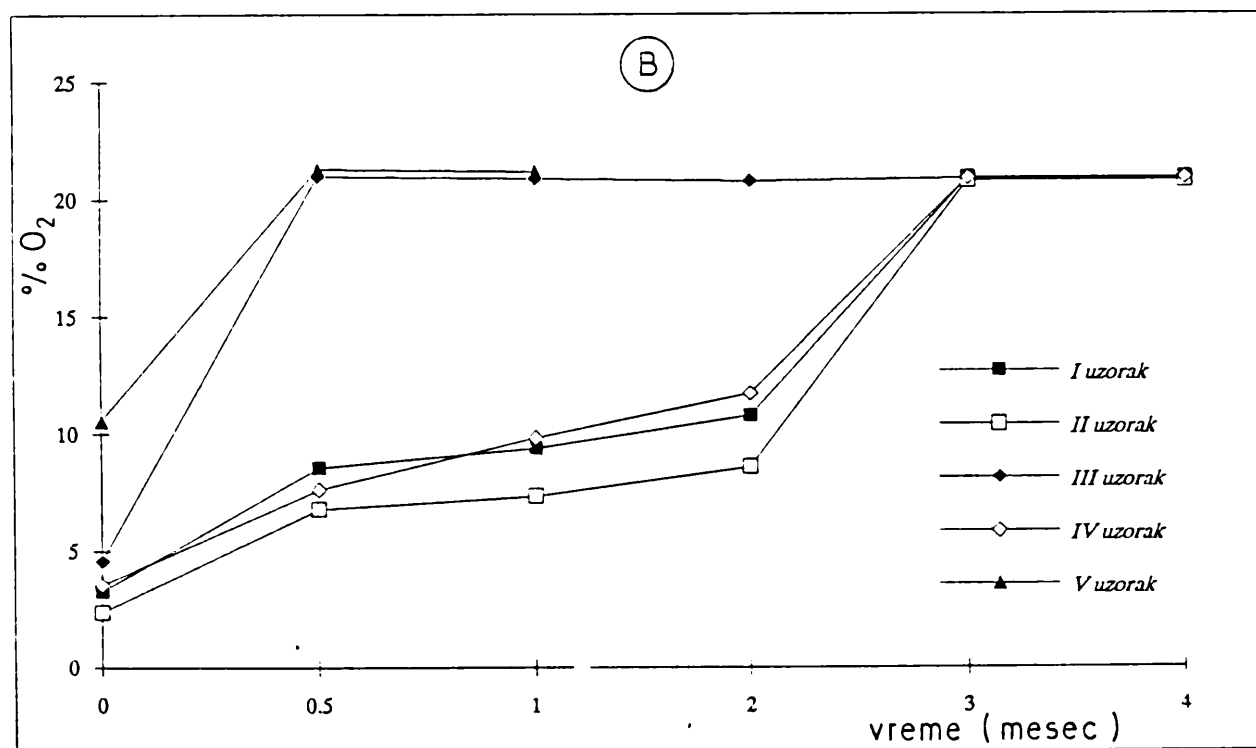
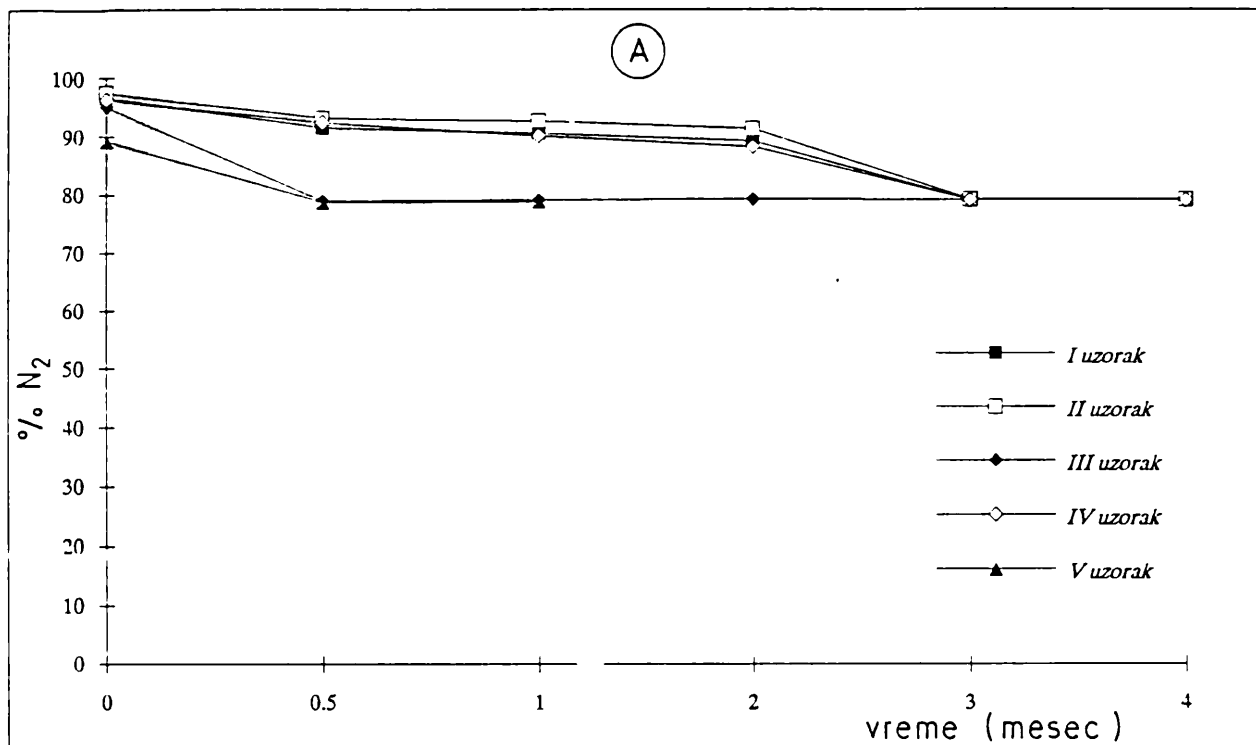
Ispitivanja koncentracije gasova u ambalaži je u funkciji definisanja optimalnih ambalažnih materijala i optimalnog sastava gasne smeše za pakovanje prehrambenih proizvoda.

Slika 46. Koncentracija gasova u ambalaži punjenoj sa CO₂A: Promena koncentracije CO₂B: Promena koncentracije O₂C: Promena koncentracije N₂

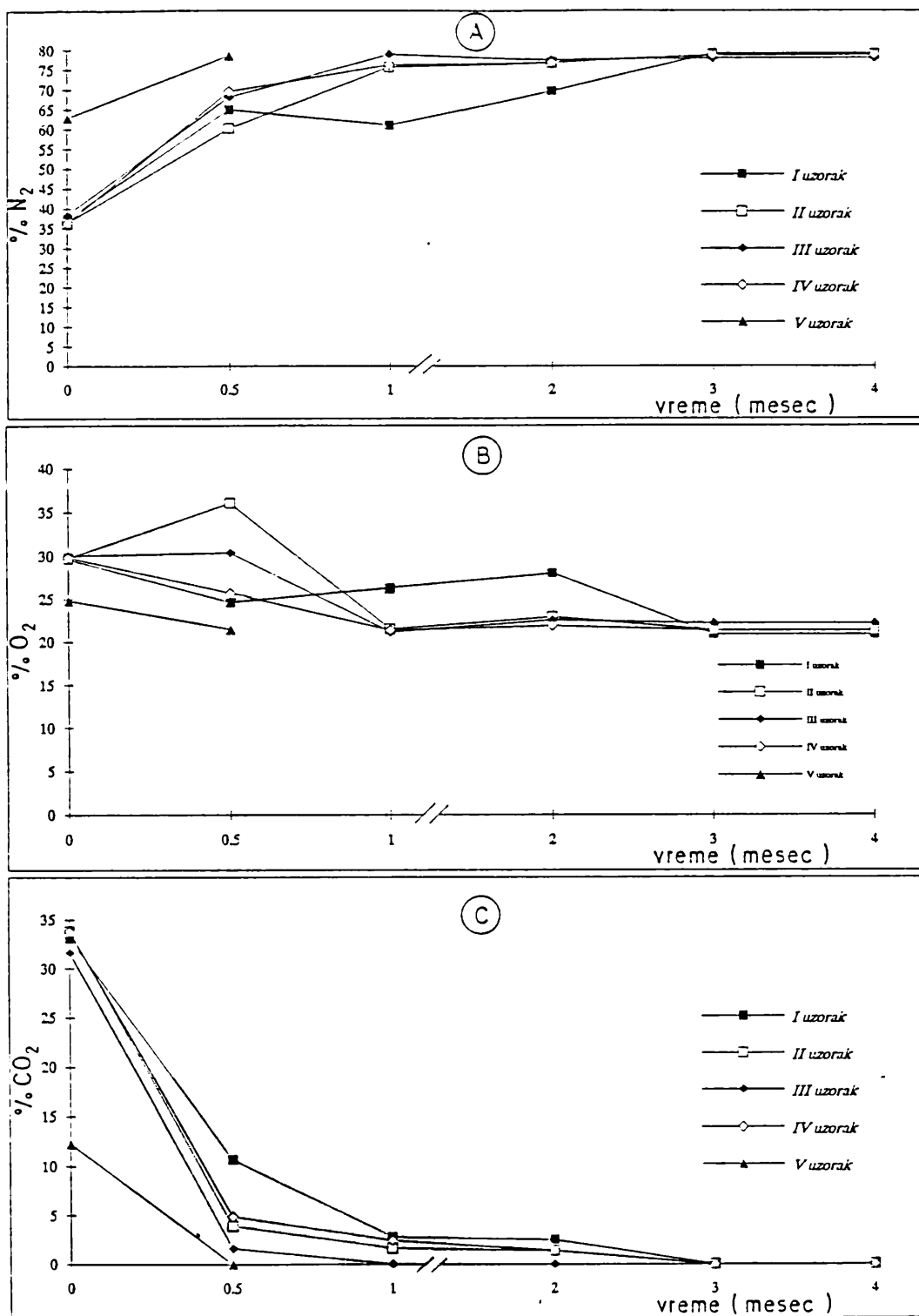
Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.



Slika 47. Koncentracija gasova u ambalaži punjenoj sa O₂
 A: Promena koncentracije O₂
 B: Promena koncentracije N₂
 Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.



Slika 48. Koncentracija gasova u ambalaži punjenoj sa N₂
 A: Promena koncentracije N₂
 B: Promena koncentracije O₂
 Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.



Slika 49. Koncentracija gasova u ambalaži punjenoj sa smešom $CO_2:O_2:N_2=1:1:1$

A: Promena koncentracije N_2

B: Promena koncentracije O_2

C: Promena koncentracije CO_2

Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.

4. 3. Uticaj ambalaže i uslova pakovanja na promene koncentracije gasova u ambalaži, i na promene Kačkavalja tokom skladištenja

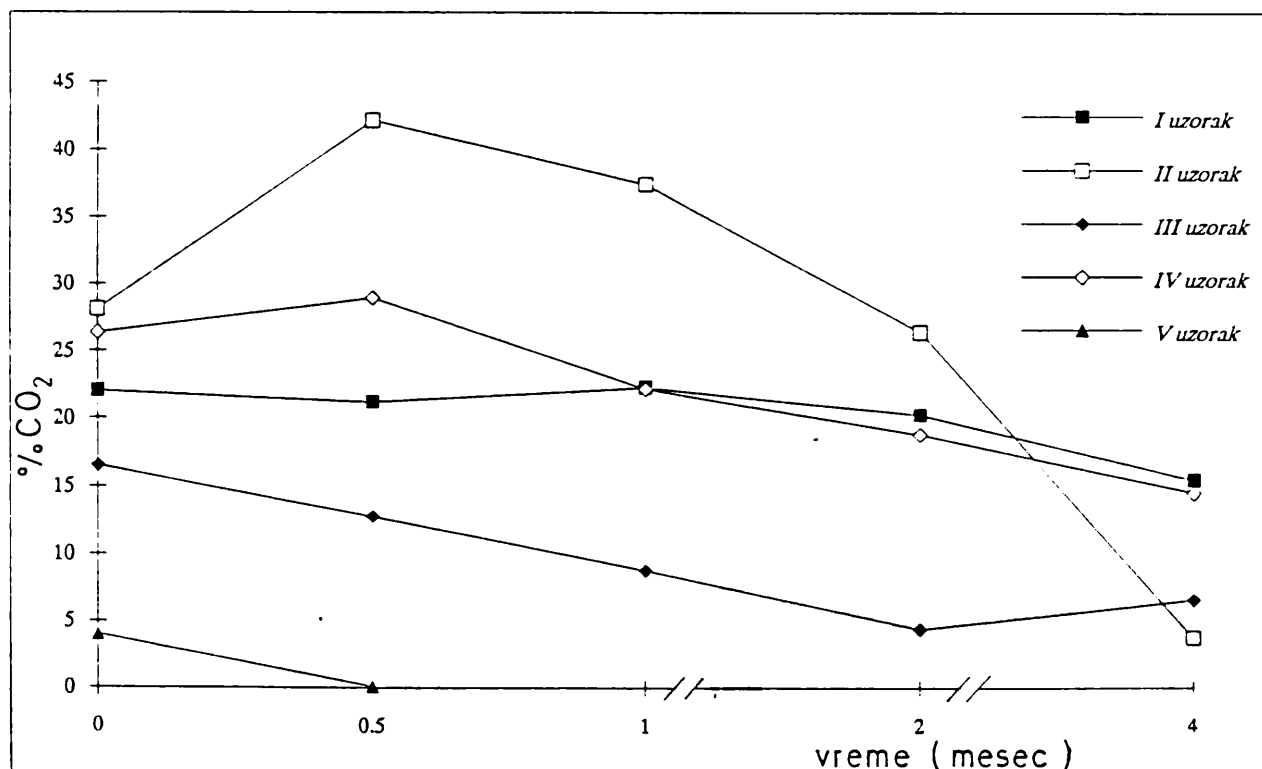
4. 3. 1. Koncentracija gasova u ambalaži iznad sira

U pregledu literature prikazane su promene tokom zrenja sireva. U tim procesima oslobađaju se gasovi, pre svih CO_2 . Nastali gas menja atmosferu iznad sira. Sastav atmosfere u ambalažnoj jedinici zavisi od uslova pakovanja, biohemijskih procesa pri skladištenju i od propustljivosti ambalažnih materijala na gasove.

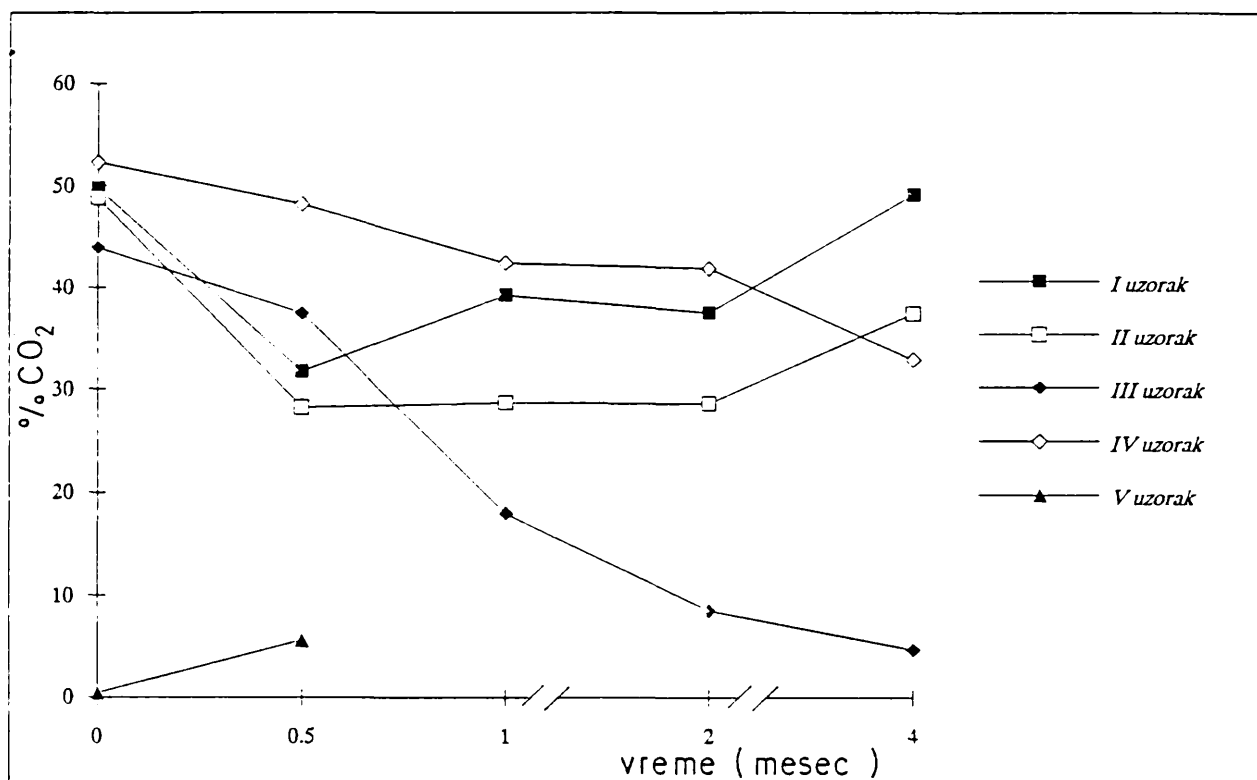
Mnogi autori navode da je sastav gasa u ambalaži sa životnim namirnicama važan faktor održavanja kvaliteta upakovanog proizvoda (89, 74, 83).

Pakovanje u zoni zaštitnog gasa ili modifikovanoj atmosferi ima za cilj da poboljša kvalitet i produži trajnost upakovanog sira.

Na slikama od 50-55 su prikazane promene koncentracije gasova u ambalaži iznad sira tokom ispitivanog perioda.



Slika 50. Promena koncentracije CO_2 iznad sira pakovanog pod atmosferskim "O" uslovima
Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.



Slika 51. Promene koncentracije CO_2 iznad sira pakovanog u modifikovanoj atmosferi "S"
Oznaka uzoraka I–V je navedena u tabeli 12.

Rezultati pokazuju da je u uzorcima pakovanim pod atmosferskim "O" uslovima već na startu visok sadržaj CO_2 , što je posledica oslobodjenja gasa pri njegovom sečenju i pakovanju (66).

Do 0,5 meseci zapaža se porast CO_2 u uzorcima II i IV, jer se oslobađa CO_2 iz sira, a ovi materijali su dobrih barijernih svojstava pa sprečavaju CO_2 da difunduje iz ambalaže. U uzorcima I sadržaj CO_2 ostaje skoro konstantan oko 22% do 2 meseca, a zatim do četiri meseca zapaža se blagi pad koncentracije na 15%.

Daljim skladištenjem Kačkavalja pakovanog pod atmosferskim uslovima u uzorku II dolazi do postepenog opadanja koncentracije CO_2 , do dva meseca, a zatim je nešto izrazitiji gubitak CO_2 do kraja ispitivanog perioda.

Ostali uzorci ne menjaju znatnije koncentraciju CO_2 do četiri meseca skladištenja.

Uzorci I i IV od mesec dana do kraja ispitivanog perioda imaju bliske vrednosti koncentracije CO_2 .

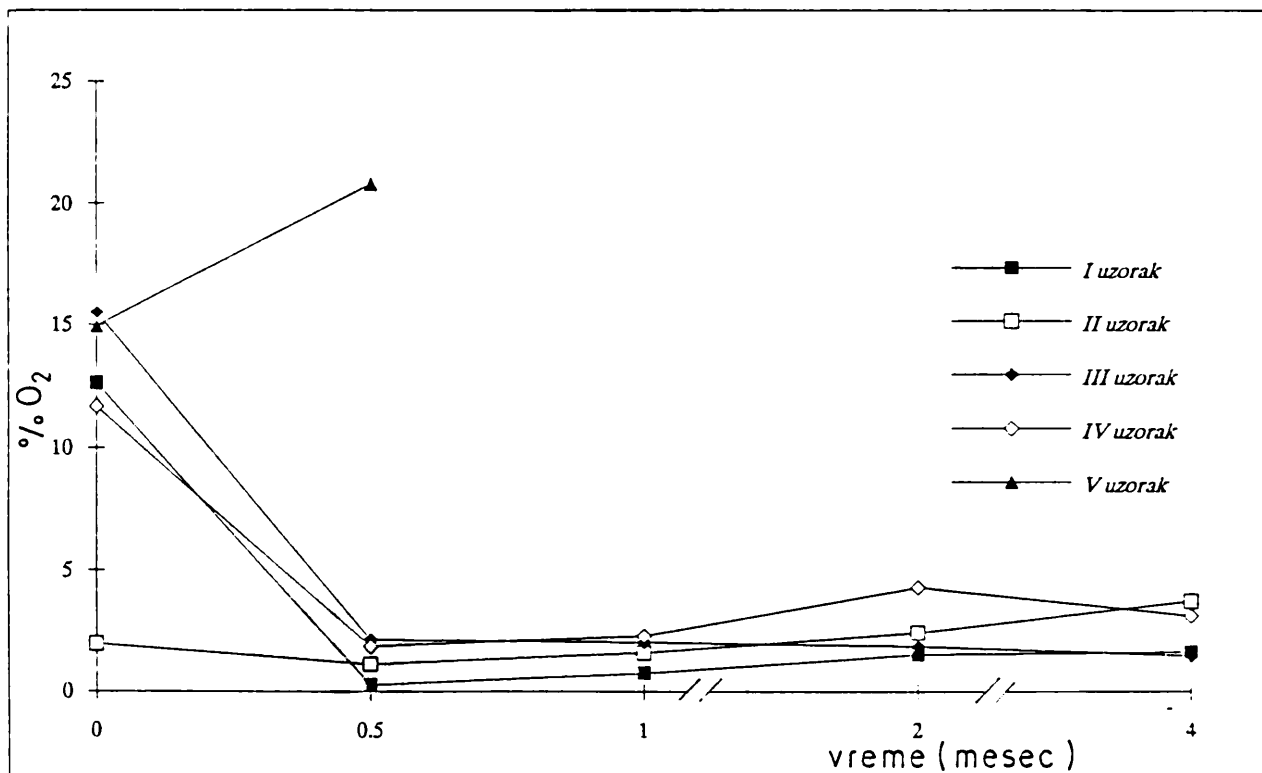
Izdvajaju se uzorci V i III PE i PETP/PE. U uzorcima V zapaža se nizak sadržaj CO_2 na startu a na 0,5 meseci je praktično na 0. Ovaj materijal je veoma propustan na CO_2 . Prema literaturnim podacima CO_2 brže difunduje iz ambalaže nego N_2 i O_2 u ambalaži (89). U uzorcima III je zapažen konstantan pad koncentracije CO_2 do 2 meseca, a zatim blagi porast. Na kraju ispitivanog perioda sadržaj CO_2 iznosi 6,60%.

Poređenjem ovih rezultata sa sadržajem CO_2 u uzorcima sira pakovanim u modifikovanoj atmosferi (Slika 51.) zapaža se da se na početku sadržaj CO_2 kretao od 43,94–52,30%, mada je na korišćenoj opremi pri punjenju deklarisan sadržaj 90% CO_2 , 10% N_2 . Ova odstupanja mogu biti posledica izvesne improvizacije pri punjenju ali i propustljivosti

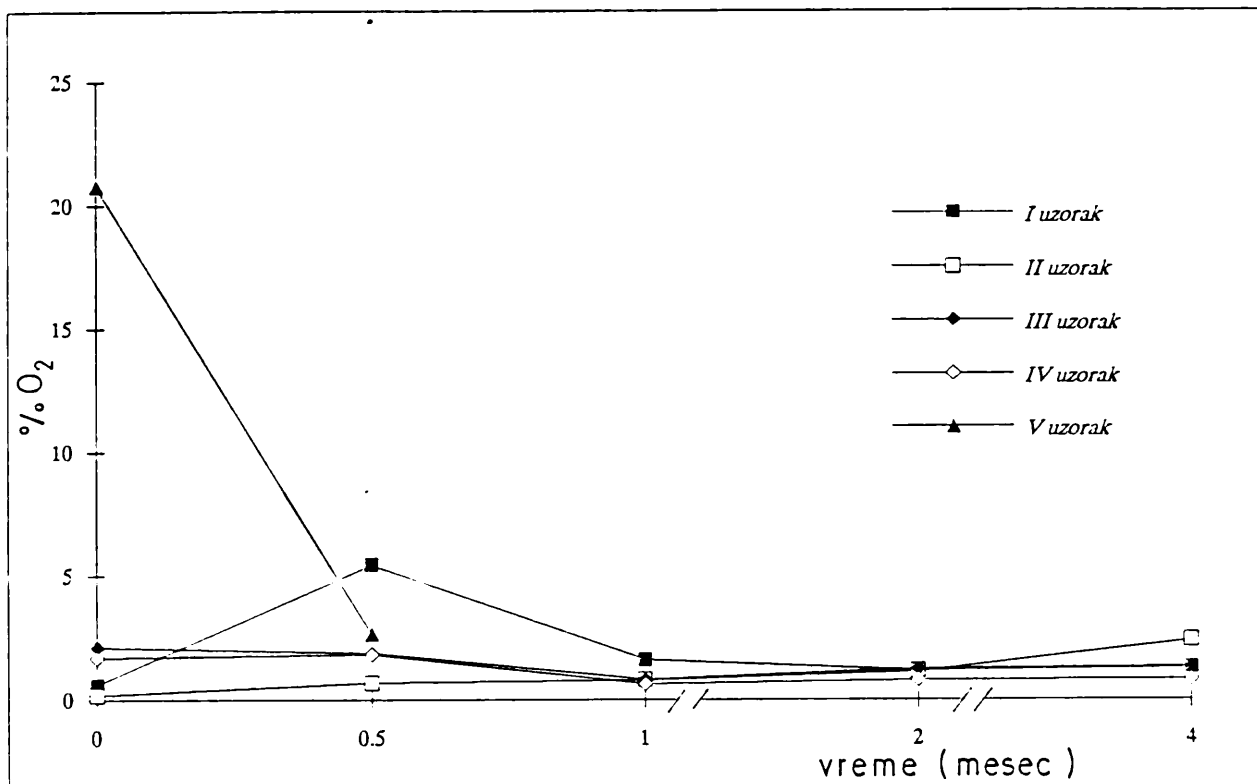
ambalažnih materijala do momenta ispitivanja. Propustljivost je stimulirana i većom razlikom parcijalnih pritisaka u i izvan ambalaže.

U uzorcima sira koji je pakovan u modifikovanoj atmosferi na osnovu koncentracije CO_2 izdvajaju se uzorci IV i III (PA/PE i PETP/PE). U uzorcima IV je najviši sadržaj CO_2 , tokom celog ispitivanog perioda koncentracija ovog gasa blago opada (Slika 51.). U uzorcima III PETP/PE, ambalažni materijal osim PE, najpropustljiviji na gasove, karakterističan je izrazit pad koncentracije od početnih 43,94% do 4,72% na kraju ispitivanog perioda. (Slika 51.).

Ako se uporede vrednosti koncentracije CO_2 u ambalaži III "prazno" zatvorenoj (Slika 46.) i iznad upakovanog Kačkavalja (Slika 51.) može se zaključiti sledeće: u ambalaži III "prazno" zatvorenoj sa CO_2 već na 0,5 meseci koncentracija CO_2 je praktično na 0, dok iznad sira na 0,5 meseci sadržaj CO_2 iznosi oko 40%. To je CO_2 oslobođen tokom procesa zrenja sira.



Slika 52. Promena koncentracije O_2 iznad sira pakovanog pod atmosferskim "O" uslovima
Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.



Slika 53. Promena koncentracije O₂ iznad sira pakovanog u modifikovanoj atmosferi "S"
Oznaka uzoraka I–V je navedena u tabeli .

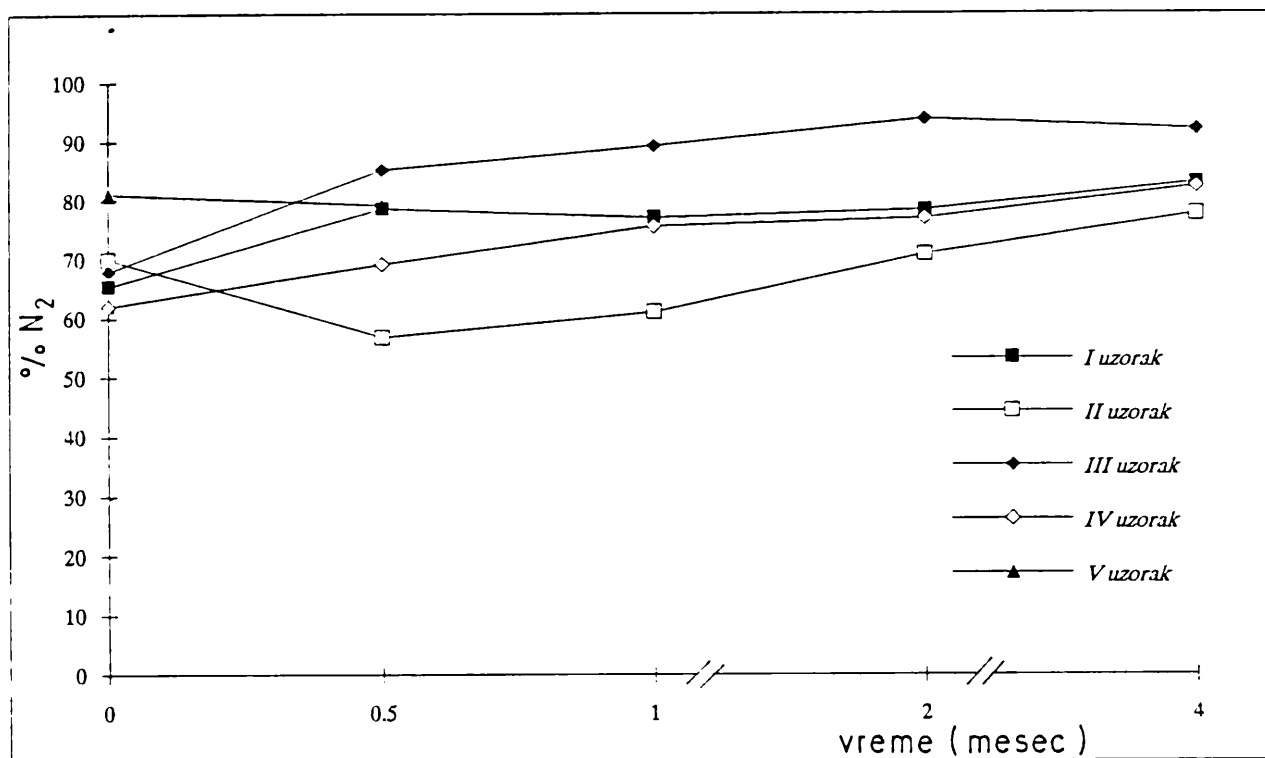
Posmatrajući promene koncentracije O₂ u uzorcima pakovanim pod atmosferskim uslovima (slika 52.), može se zapaziti da već na startu kiseonika ima manje od 21%, što je koncentracija O₂ u vazduhu. U uzorcima sira pakovanog u ambalaže II PP (G 145)/PE na startu je određeno oko 2% O₂, a oko 15% kod više propustljivih materijala (III i V).

Do 0,5 meseci dolazi do znatnog pada sadržaja O₂ verovatno se kiseonik troši na oksidacione procese. Ovo je u skladu sa literaturnim podacima (89). Izuzetak je materijal V gde se zapaža porast O₂ i izjednačavanje sa okolinom, zbog velike propustljivosti ovog ambalažnog materijala. O₂ zbog razlike parcijalnih pritisaka ulazi u ambalažu.

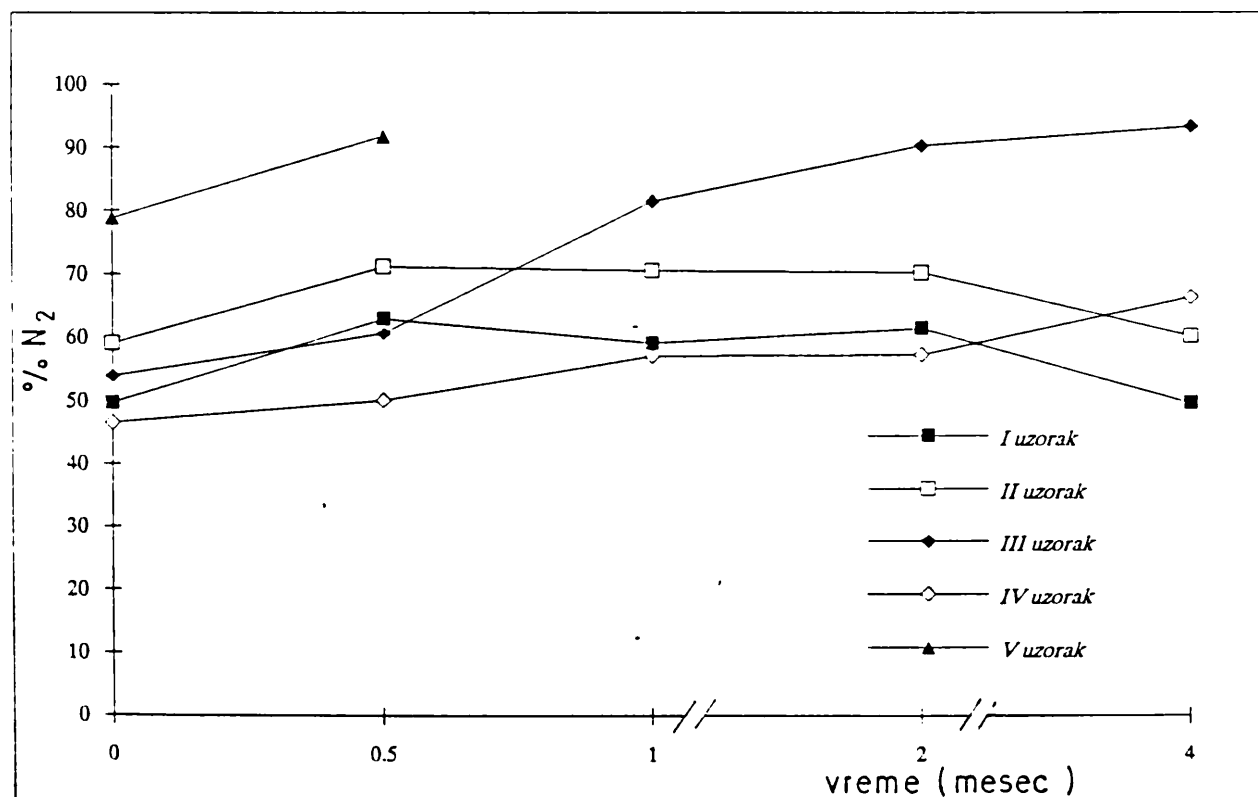
Tokom perioda od četiri meseca trend promena je sličan u svim ambalažnim materijalima, sadržaj O₂ ostaje na niskom nivou uz neznatan porast na kraju ispitivanog perioda. Može se zaključiti da u ambalaži IV i II je određen nešto viši nivo O₂, a u ambalaži I najniži nivo O₂.

U uzorcima pakovanim u modifikovanoj atmosferi "S" (slika 53.) trebalo bi da je u ambalaži zaostalo manje od 1% kiseonika. Međutim u uzorcima V na startu je već nivo O₂ izjednačen sa okolinom a u drugim uzorcima sadržaj O₂ na startu je iznosio od 0,61 do 2,12%, zavisno od propustljivosti primenjenih ambalažnih materijala. Za sve uzorke može se reći da je određena niža koncentracija kiseonika nego u onima pakovanim pod atmosferskim uslovima. Sadržaj O₂ u uzorku I na 0,5 meseci je nešto viši, a kasnije su dobijene vrednosti kao i kod drugih uzoraka.

Na slikama 54. i 55. su prikazane promene koncentracije N₂ iznad sira pakovanog pod atmosferskim uslovima i u modifikovanoj atmosferi



Slika 54. Promena koncentracije N_2 iznad sira pakovanog pod atmosferskim "O" uslovima. Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.



Slika 55. Promena koncentracije N_2 iznad sira pakovanog u modifikovanoj atmosferi "S". Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.

Ako se porede rezultati za sadržaj N_2 iznad sira pakovanog pod atmosferskim uslovima (Slika 54.), i pod "S" uslovima može se videti da je na startu sadržaj N_2 veći u "O" uzorcima nego u "S" (Slika 55). Trend promena je u oba slučaja sličan. Izdvajaju se uzorci III u kojima je najveći porast koncentracije N_2 .

Na kraju perioda skladištenja u "O" uzorcima (Slika 54.) koncentracija N_2 je iznosila od 77,68% (uzorak II) do 91,91% (uzorak III) koji je najpropustljiviji materijal. Treba istaći da ovaj procenat N_2 nije rezultat samo ulaska N_2 iz atmosfere, jer ga tamo ima oko 78%, već je rezultat i proteolize.

U uzorcima "S" (Slika 55.) na kraju ispitivanog perioda sadržaj N_2 je iznosio od 49,55% (uzorak I) do 93,93% (uzorak III). Svi uzorci osim III imaju veću koncentraciju N_2 u "O" uzorcima, nego u "S", što može biti posledica uticaja dodatnog N_2 u ambalažu, na brzinu i tok promena proteina tokom skladištenja.

U literaturi ima malo podataka o određivanju sastava atmosfere iznad sira, kao i uticaju upakovanog sira na promenu sastava te atmosfere. Najviše podataka daju autori (89, 74, 83), koji su izveli i matematičke modele promene parcijalnih pritisaka gasova u i izvan ambalaže. Istaknut je značaj modifikovane atmosfere u smislu održavanja poželjne arome sira, sprečavanja razvoja plesni i umanjenja oksidativnih promena mlečne masti (28, 25, 26, 27, 24, 92, 74, 90). U tim radovima se ističe da su suštinski procesi tokom skladištenja sira adsorpcija O_2 u sir i otpuštanje CO_2 iz sira i njegova difuzija iz ambalaže. Takođe je uspostavljena veza između propustljivosti ambalažnih materijala i brzine izmene koncentracije gasova iznad sira.

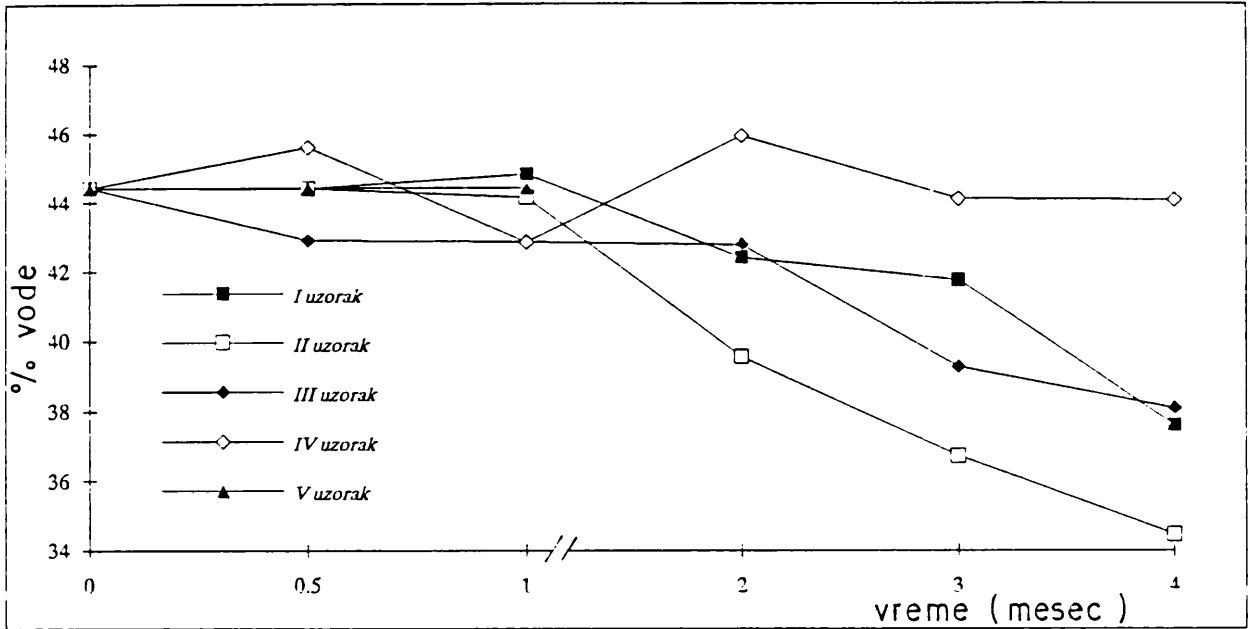
Generalno se može zaključiti da su različiti uslovi atmosferski ili modifikovana atmosfera pokazali i različitu koncentraciju gasova u ambalaži. Na sastav gasne atmosfere utiču dodati gasovi, procesi pri skladištenju i značajno različita barijerna svojstva primenjenih ambalažnih materijala.

4. 3. 2. Promena sadržaja vode

Sadržaj vode u siru je značajan faktor koji utiče na tok i intenzivnost biohemijskih promena tokom zrenja (72, 76, 62, 93). U literaturi su konstatovane zavisnosti ovog parametra od vrste mleka i tehnološkog postupka. Suva materija u Kačkavalju kreće se od 35–42% (72, 62, 93).

S obzirom da ambalažni materijali utiču na razmenu vlage između sira i okoline primenjeni ambalažni materijali imaju uticaj na sadržaj vode u siru.

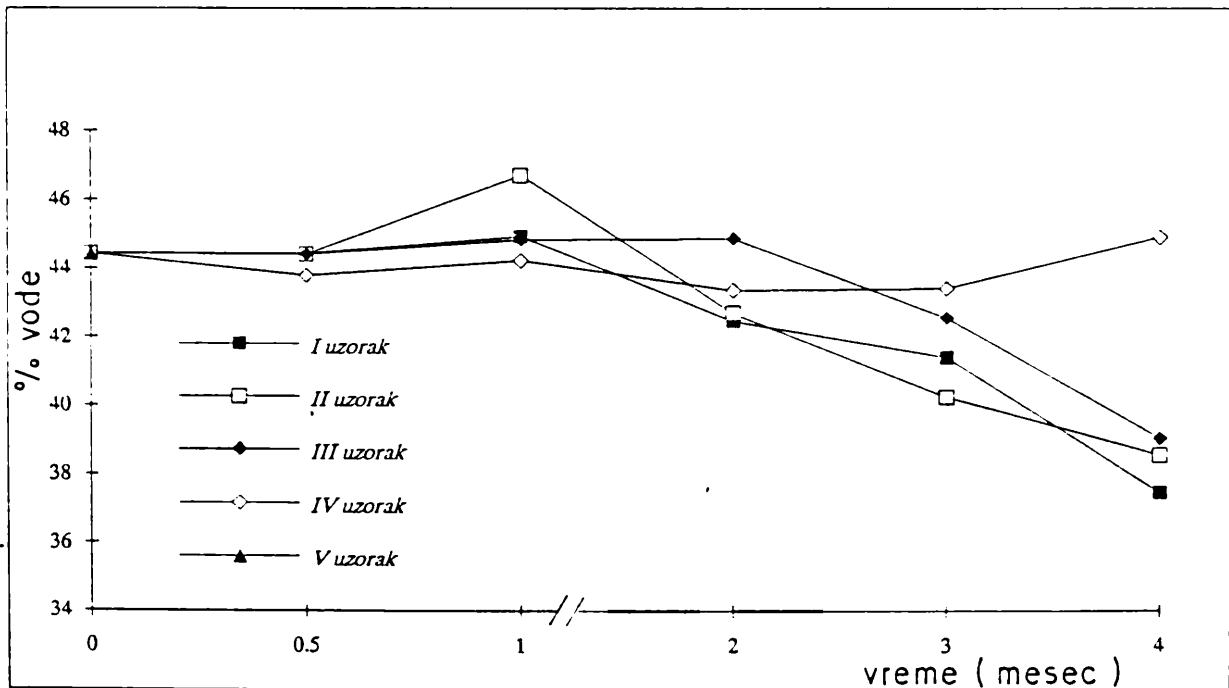
Na slikama 56. do 58. su prikazane promene sadržaja vode Kačkavalja, pakovanog pod različitim uslovima i u različitu ambalažu, tokom skladištenja.



Slika 56. Promene sadržaja vode u uzorcima Kačkavalja, pakovanih pod atmosferskim "O" uslovima.

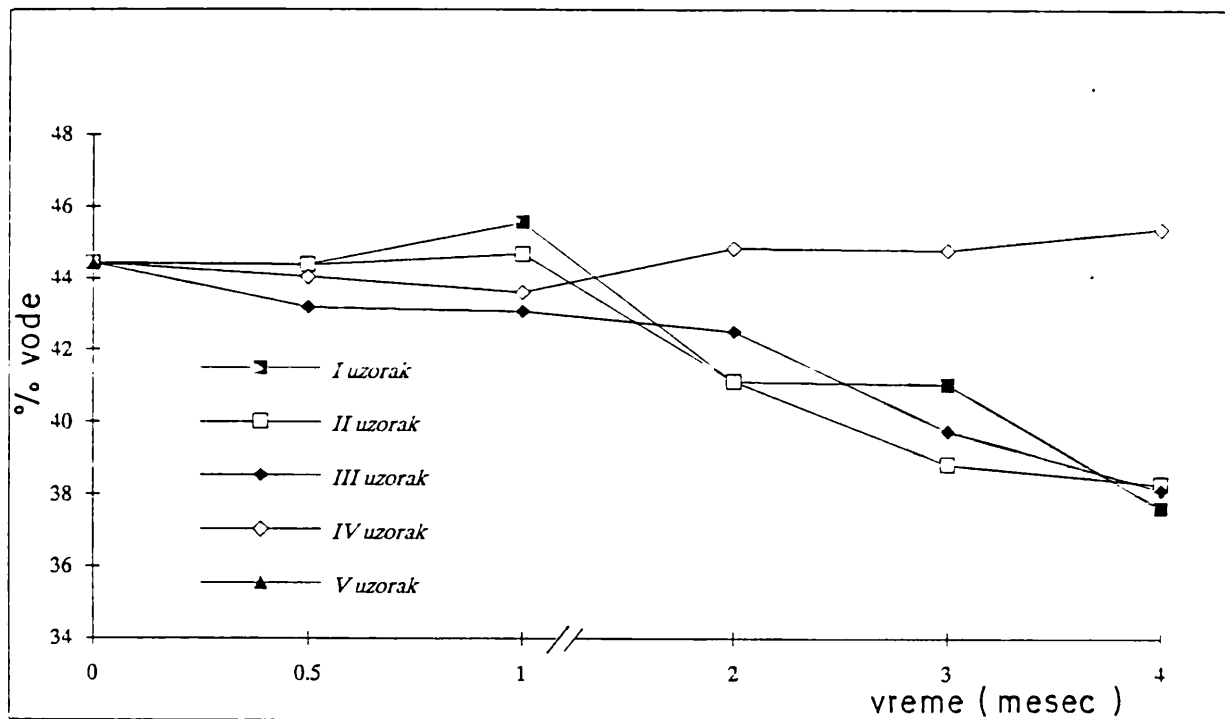
Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.

Na početku ispitivanja konstatovan je sadržaj vode od 44,42%. Ovo je nešto niže od vrednosti koje navode drugi autori za sadržaj vode u Kačkavalju od 49,5-051,7% (141). Prvih mesec dana ispitivanja promene sadržaja vode su minimalne u svim ispitivanim uzorcima. Do kraja ispitanog perioda dolazi do gubitka sadržaja vode u svim uzorcima osim uzorka IV, gde sadržaj vode ostaje praktično konstantan. Gubitak sadržaja vode je podjednak u uzorcima I i III.



Slika 57. Promene sadržaja vode u uzorcima Kačkavalja, pakovanih pod vakuumom "V".
Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.

Sadržaj vode u uzorcima pakovanim pod vakuumom, do dva meseca ostaje skoro konstantan, uz male međusobne razlike. Tokom daljeg skladištenja dolazi do manjeg opadanja sadržaja vode nego u uzorcima pakovanim pod atmosferskim uslovima. Uzorci I, II i III imaju sličan trend promena, dok sir pakovan u ambalažnom materijalu IV zadržava skoro konstantan sadržaj vode tokom ispitivanog perioda.



Slika 58. Promene sadržaja vode u uzorcima Kačkavalja, pakovanih u modifikovanoj atmosferi "S".

Oznaka uzoraka I–V je navedena u tabeli 12.

Kod uzoraka sira pakovanog u modifikovanoj atmosferi konstatovan je sličan trend promena kao kod uzoraka pakovanih pod vakuumom.

Generalno za sve uzorke se može reći da je opadanje sadržaja vlage podjednako za sve ambalažne materijale (osim uzoraka IV). Evidentan je uticaj uslova pakovanja na ovaj parametar. Naime za sve materijale uzorci sira pod vakuumom imaju najmanji gubitak sadržaja vode.

Prema podacima iz literature (111) neupakovani originalni Kačkavalj za 50 dana gubi 7,65% vode. Dobijeni rezultati odstupaju od ovih jer za uzorak I, II, III, IV i V, pod atmosferskim uslovima konstatovan je gubitak sadržaja vode od 15,3 22,39, 14,27, 0,78 i 0% respektivno. Slični su rezultati i za uzorke pakovane u modifikovanoj atmosferi, a nešto su niži pod uslovima vakuuma. Dobijeni rezultati za relativno visok gubitak sadržaja vode nisu u skladu sa rezultatima drugih autora (63).

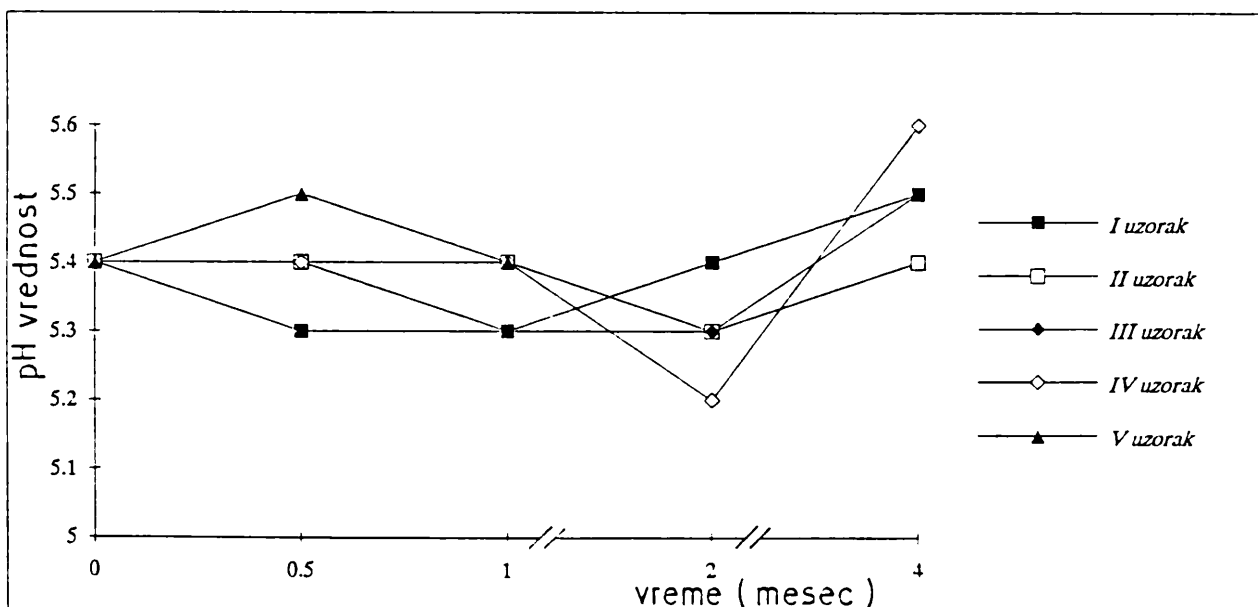
4. 3. 3. Promena pH vrednosti

Prema literaturnim podacima pH vrednost Kačkavalja varira u zavisnosti od primenjenog tehnološkog postupka i vrste dodate starter kulture (62, 93, 142, 63, 143). Maksimalan pH sirevi dostižu na kraju perioda zrenja.

Povećanje pH vrednosti tipično je za završetak zrenja sireva sa dugim periodom zrenja (72, 104).

Uticaj ambalažnih materijala na promene pH vrednosti sireva u literaturi nije posebno proučen. S obzirom da je poznato da ambalažni materijali svojim zaštitnim svojstvima utiču na tok i intenzitet biohemijskih promena pri skladištenju sireva, time posredno deluju i na promene pH vrednosti. pH vrednost utiče na aktivnost enzima u toku procesa zrenja sireva. Kod većine tvrdih sireva optimalni pH za delovanje enzima je u granicama 4,9–5,5 (76). Neki autori navode da upotreba plastičnih folija za zrenje sireva snižava pH vrednost sira (77, 81).

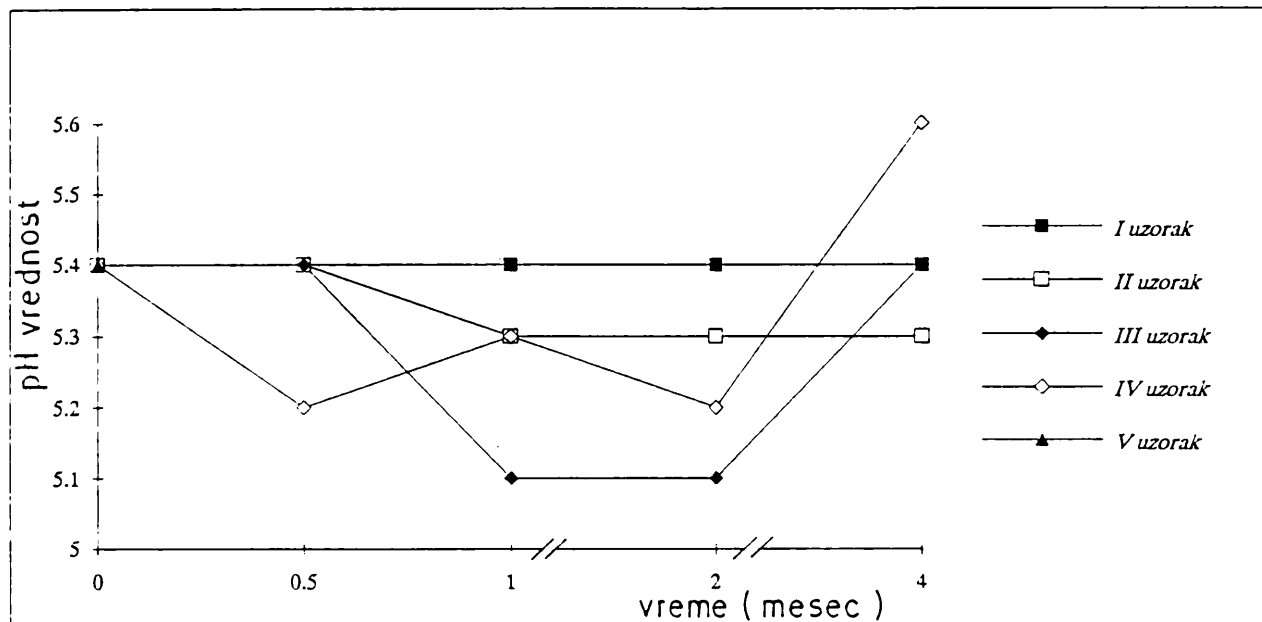
Na slici 59. je prikazana promena pH vrednosti u uzorcima Kačkavalja pakovanih pod atmosferskim uslovima.



Slika 59. Promene pH vrednosti uzoraka Kačkavalja pakovanih pod atmosferskim "O" uslovima.

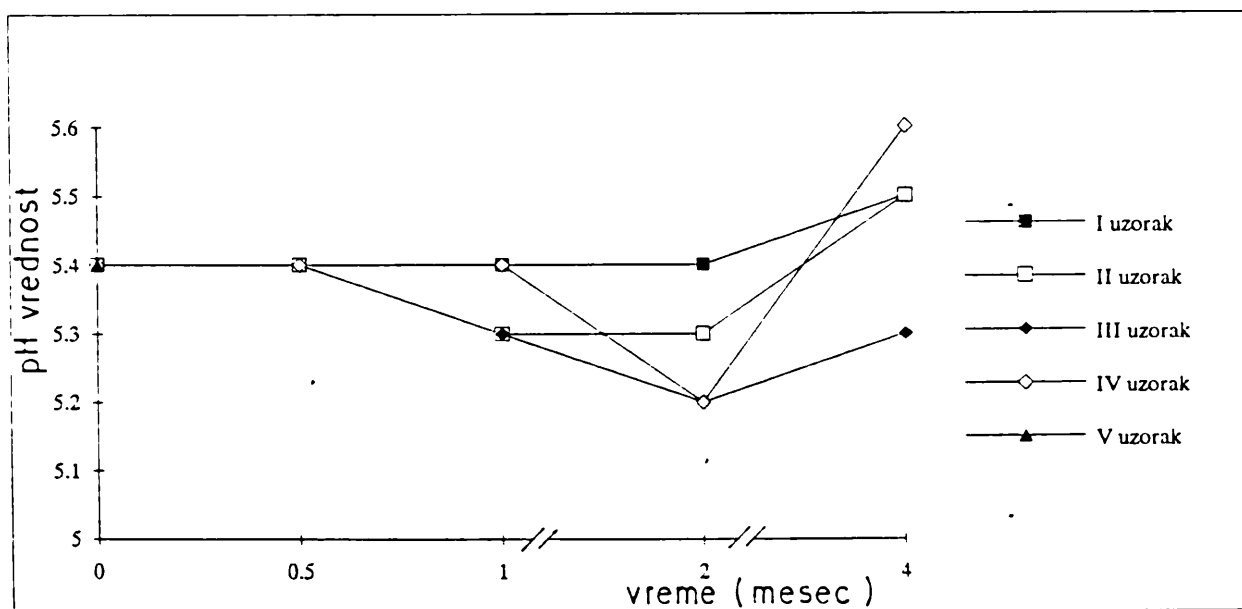
Oznaka uzoraka I–V je navedena u tabeli 12.

Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da su minimalne promene pH vrednosti kod svih uzoraka tokom ispitivanog perioda i kreću se od 5,3–5,6. Uzorak V je praćen samo mesec dana i kod njega zapažamo prvo porast, a zatim pad pH vrednosti. Kod ostalih uzoraka zapaža se do dva meseca konstantna pH vrednost ili izvestan pad, a zatim kod svih uzoraka, osim uzorka II, porast pH vrednosti do 5,5 odnosno 5,6.



Slika 60. Promene pH vrednosti uzoraka Kačkavalja pakovanih pod vakuumom "V"
Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.

Kod uzoraka pakovanih pod uslovima vakuuma, "V", evidentan je drugačiji trend promena. Kod uzorka I pH vrednost tokom ispitivanog perioda ostaje konstantan. Dok kod ostalih uzoraka pH prvo opada, a zatim raste do početne vrednosti od 5,4. Jedino pH vrednost uzorka IV do kraja je nešto više i iznosi 5,6.



Slika 61. Promene pH vrednosti uzoraka Kačkavalja pakovanih pod modifikovanom atmosferom "S"
Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.

Kod uzoraka pakovanih pod uslovima modifikovane atmosfere ("S") (slika 61) trend promena je sličan kao kod uzoraka pakovanih pod atmosferskim uslovima. Na kraju ispitivanog perioda zapažen je porast pH vrednosti kod svi uzoraka, osim kod uzorka III, gde pH iznosi 5,3.

Ako bi se uporedile vrednosti pH za sir upakovan u isti materijal ali pod različitim uslovima, konstatovali bi da je trend promena sličan kod uzoraka pakovanih pod atmosferskim uslovima i u modifikovanoj atmosferi "O" i "S". Uzorci pakovani pod vakuumom "V" imaju nešto niže pH vrednosti u odnosu na "O" i "S". Izuzetak je uzorak IV koji na kraju ispitivanog perioda ima iste pH vrednosti pod sva tri uslova.

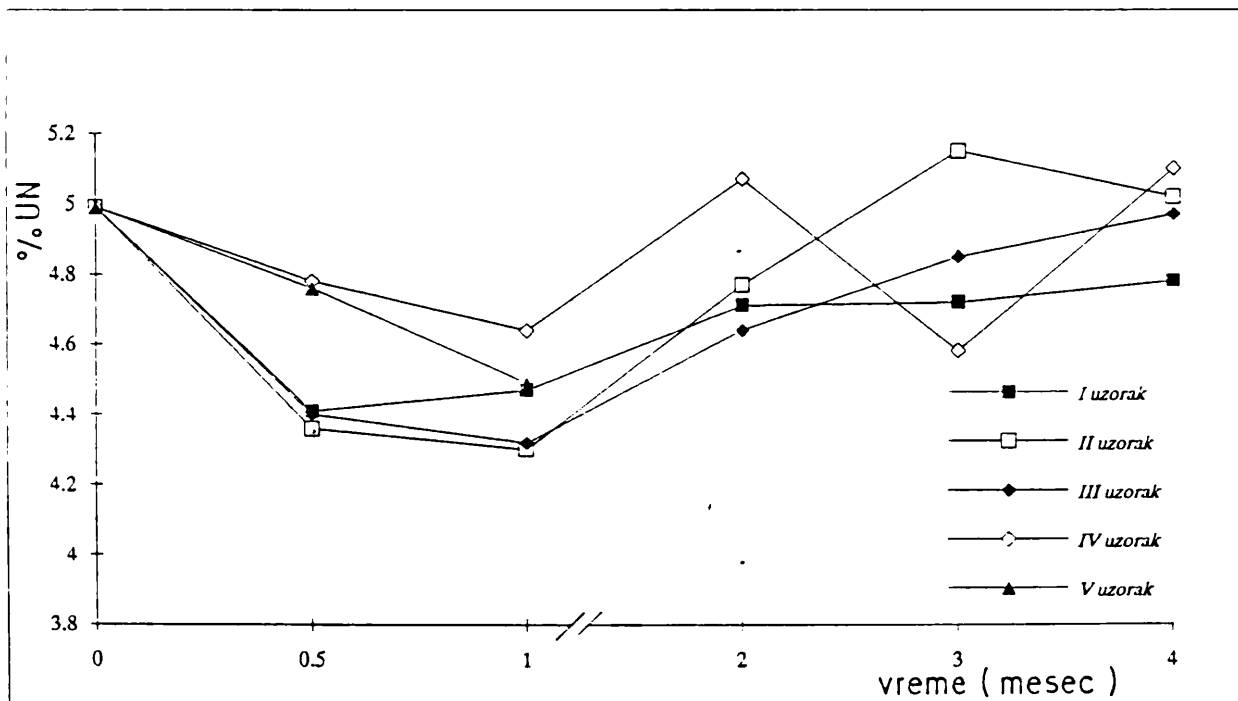
Sličan trend promena pH tokom skladištenja tvrdih sireva dobili su i drugi autori (63, 107, 111).

4. 3. 4. Promene proteinskih frakcija

4. 3. 4. 1. Ukupan azot

Promena sadržaja ukupnog azota tokom skladištenja tvrdih sireva proučavali su mnogi autori (62, 96, 70, 144, 145). Karakteristično je povećanje koncentracije ukupnog azota (UN), što je rezultat smanjenja sadržaja vode. Neki autori navode da se tokom zrenja za 12% poveća sadržaj UN. (146) Ako bi se izrazila promena UN u odnosu na suhu materiju sira, količina N se smanjuje tokom zrenja (94). Ovo je rezultat razlaganja proteina, pri čemu se jedan deo azota gubi iz sira u obliku gasova.

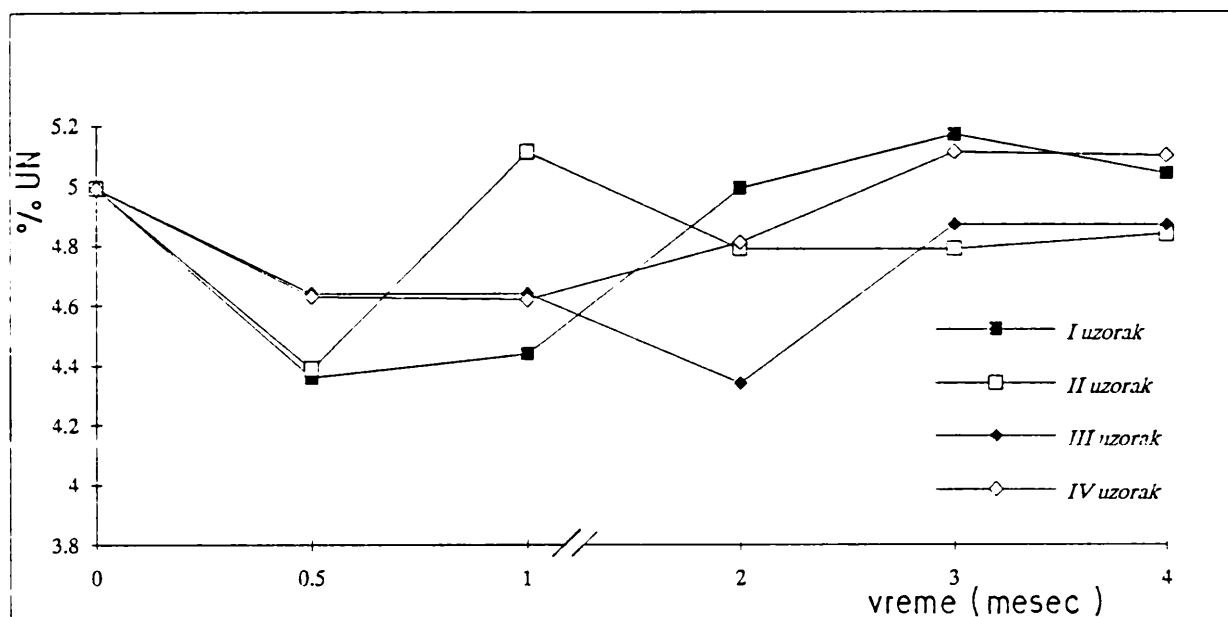
Promena sadržaja ukupnog azota (UN) u siru pakovanom pod atmosferskim uslovima u različitim ambalažnim materijalima, prikazana je na slikama 62,



Slika 62. Promene sadržaja ukupnog azota (UN) u uzorcima Kačkavalja, pakovanih pod atmosferskim uslovima "O".

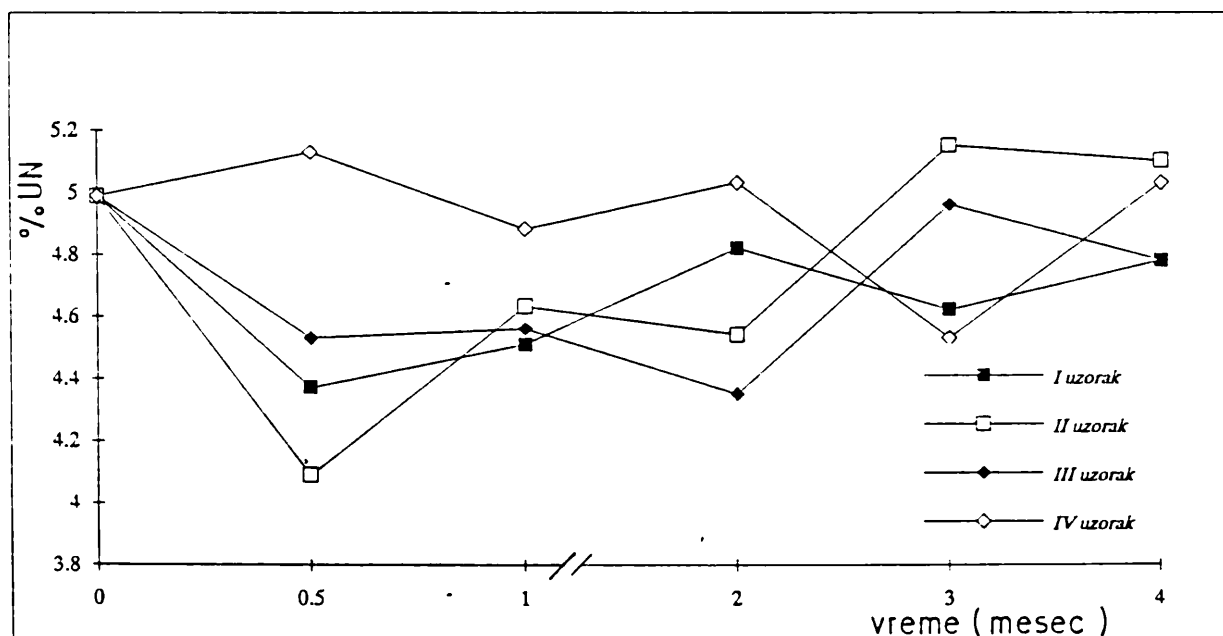
Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.

Početna vrednost od 4,99% UN do 1 mesec opada u svim uzorcima, (slika 62.), a zatim do kraja ispitivanog perioda raste. sa izvesnim odstupanjima kod uzorka IV. Na kraju ispitivanog perioda vrednosti su bliske za sve uzorke.



Slika 63. Promene sadržaja ukupnog azota (UN) u uzorcima Kačkavalja, pakovanih pod vakuumom "V".

Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.



Slika 64. Promene sadržaja ukupnog azota (UN) u uzorcima Kačkavalja, pakovanih pod u modifikovanoj atmosferi "S".

Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.

Promene sadržaja ukupnog azota u uzorcima pakovanim pod vakuumom i u modifikovanoj atmosferi (slika 63. i 64.) pokazuje sličan trend promena kao i uzorci pakovani pod atmosferskim uslovima. (slika 62.) Zapaža se naizmeničan pad i porast UN. Na kraju ispitivanog perioda u svim uzorcima povećao se sadržaj UN, što je u skladu sa smanjenjem sadržaja vode, odnosno povećanjem suve materije sira.

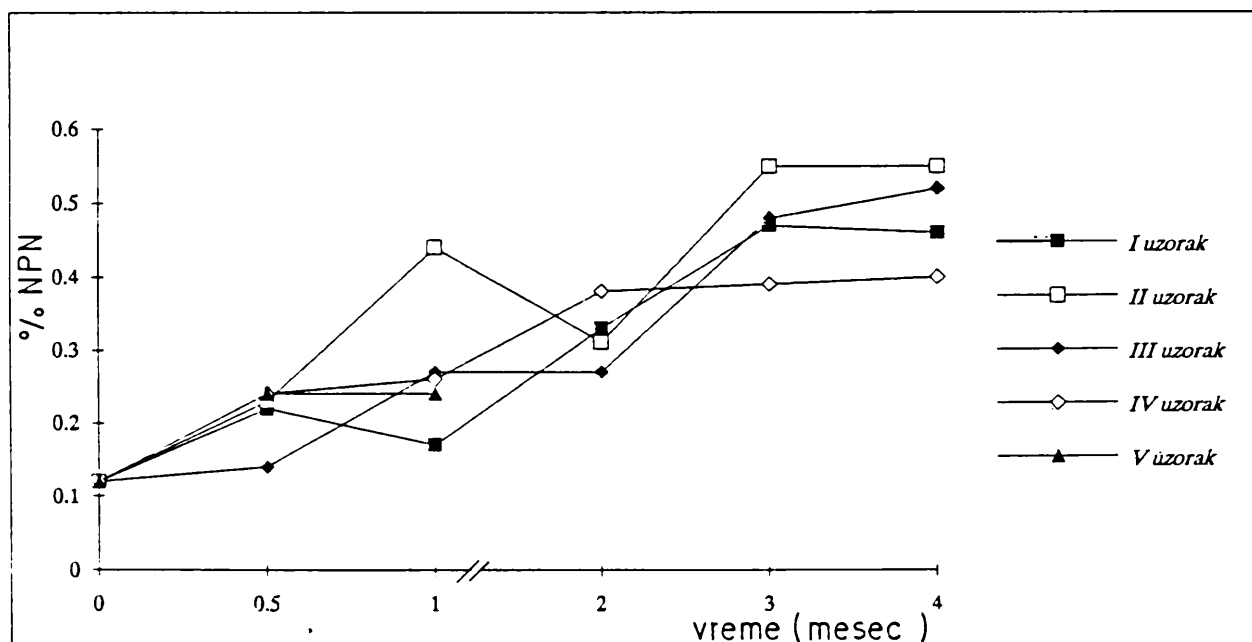
Posmatrajući uticaj uslova pakovanja, ne može se uspostaviti zavisnost sa promenom sadržaja UN.

Dobijeni rezultati promena UN tokom skladištenja su u saglasnosti sa rezultatima drugih autora (63, 107), dok su neki autori konstatovali permanentan blagi porast sadržaja UN tokom perioda skladištenja.

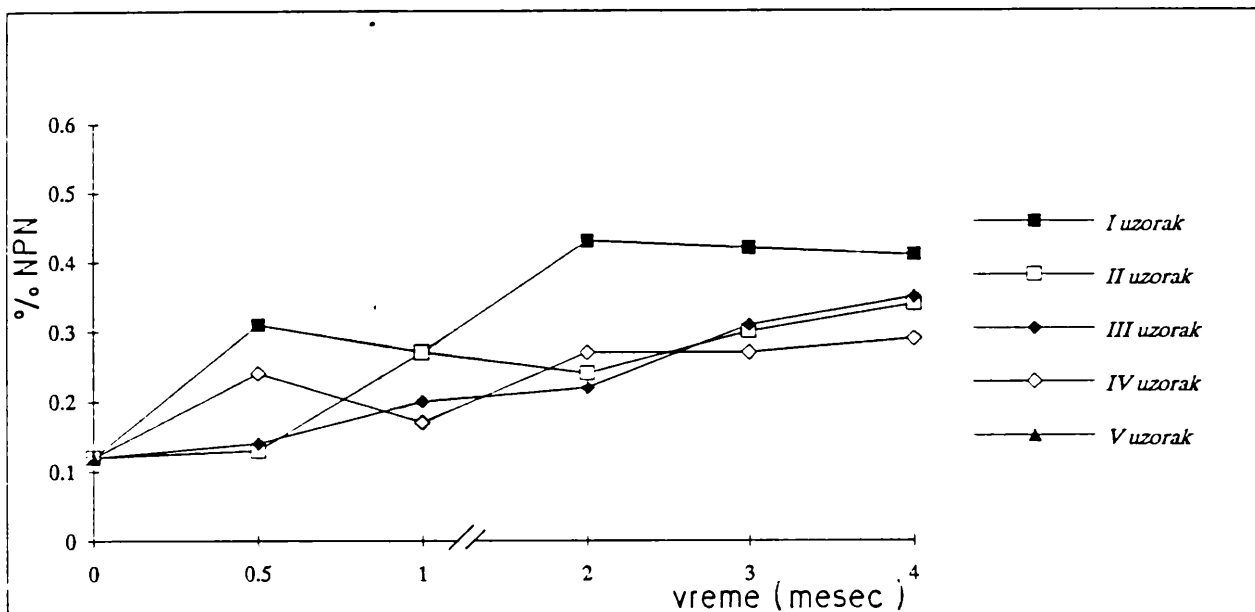
Malobrojni literaturni podaci o promeni UN Kačkavalja u zavisnosti od ambalažnih materijala pokazuju da UN neznatno raste tokom skladištenja, i da ne zavisi od osobina ambalažnih materijala (99, 97).

4. 3. 4. 2. Nепroteinski azot

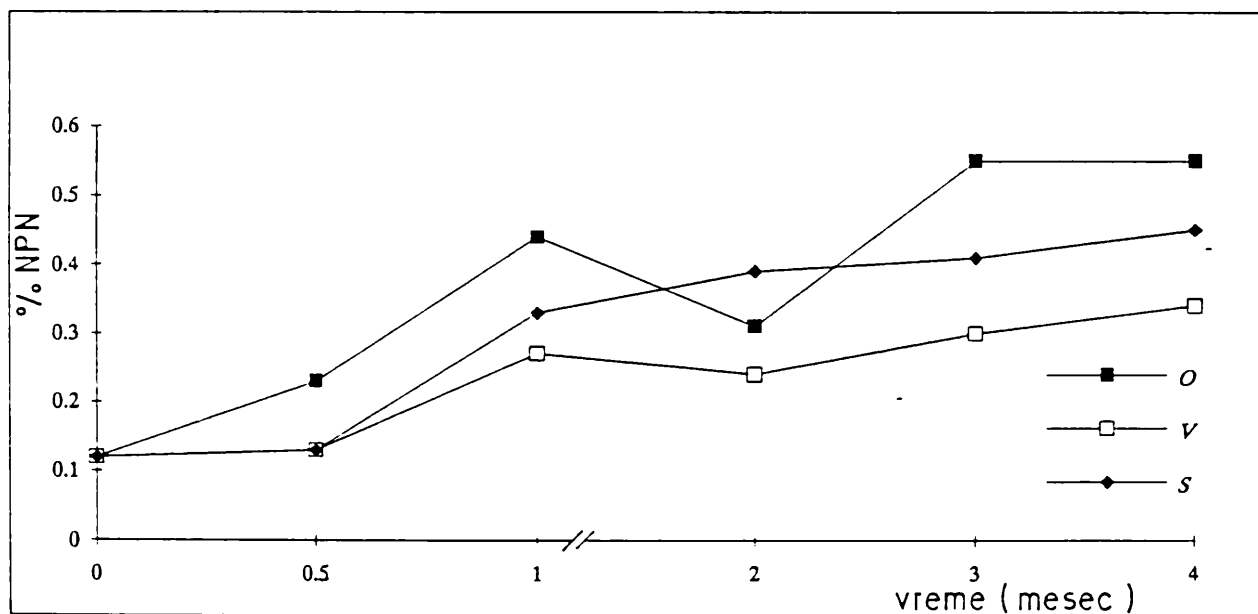
Važan indikator stepena degradacije proteina je sadržaj neproteinskog azota (NPN, azotne frakcije rastvorljive u 12%-noj trihlor sirćetnoj kiselini). Rezultati ovih ispitivanja su prikazani na slikama 65, 66 i 67



Slika 65. Promene sadržaja neproteinskog azota (NPN) u uzorcima Kačkavalja, pakovanih pod "O" atmosferskim uslovima.
Oznaka uzoraka I–V je navedena u tabeli 12.



Slika 66. Promene sadržaja neproteinskog azota (NPN) u uzorcima Kačkavalja, pakovanih pod vakuumom "V".
Oznaka uzoraka I–V je navedena u tabeli 12.



Slika 67. Promene sadržaja neproteinskog azota (NPN) u uzorcima Kačkavalja, pakovanih u modifikovanoj atmosferi "S".
Oznaka uzoraka I–V je navedena u tabeli 12.

Prema datim slikama, evidentan je porast neproteinskog azota u svim ambalažnim materijalima i uslovima pakovanja, što je u skladu sa literaturnim podacima (93).

Od početnih 0,12% sadržaj NPN raste do kraja ispitivanog perioda, kada % NPN iznosi od 0,30-0,55%. Slične rezultete za % NPN Kačkavalja za isti period skladištenja se navodi i u literaturi (63).

Ne može se uspostaviti zavisnost sa primenjenim ambalažnim materijalima, jer je sličan trend promena u svim uzorcima, sa malim nesistematičnim međusobnim razlikama.

Uticaj uslova pakovanja je nešto više izražen kod pojedinih uzoraka II i III, porast NPN je najniži kod uzoraka pakovanih pod vakuumom.

Kod uzoraka I i IV sadržaj NPN je podjedan u uzorcima pakovanim pod vakuumom i modifikovanoj atmosferi, a uglavnom nešto viši kod uzoraka pakovanih pod atmosferskim uslovima.

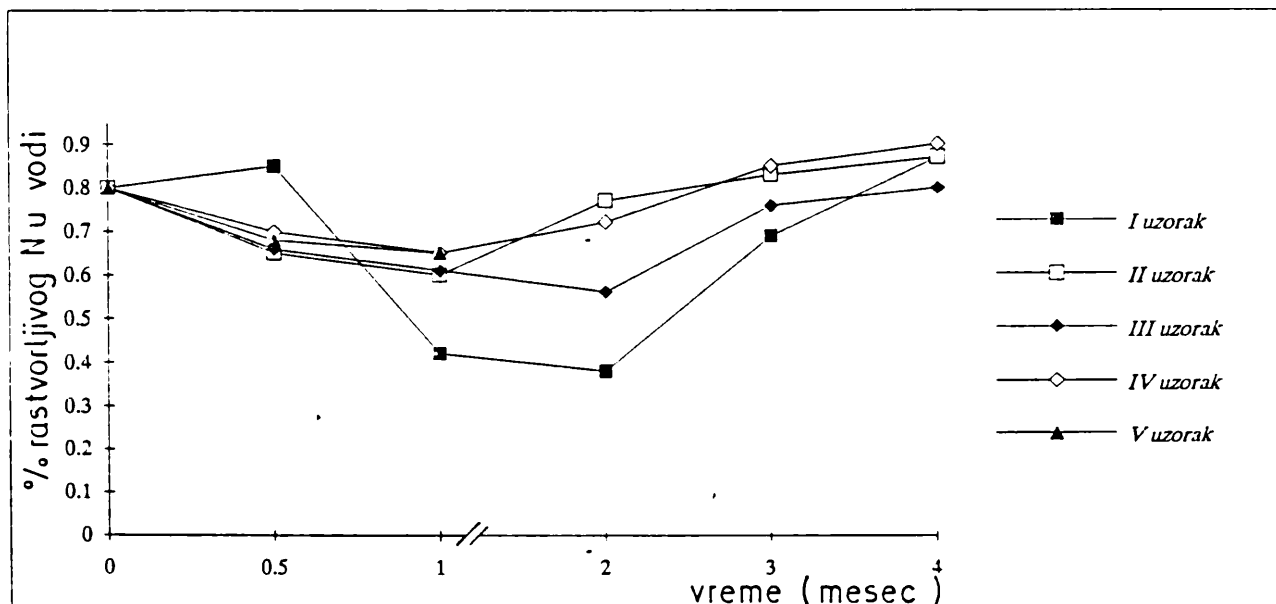
U literaturi je malo podataka o uticaju ambalaže i uslova pakovanja na promene neproteinskog azota. Neki autori (99, 97) su pratili promene Kačkavalja tokom zrenja u različitim ambalažnim materijalima i nisu konstatovali zavisnost promene % NPN od primenjenih ambalažnih materijala.

Dobijeni rezultati porasta NPN su u saglasnosti sa rezultatima drugih autora (63, 111, 107).

4. 3. 4. 3. Rastvorljivi azot

Karakteristika zrenja Kačkavalja je usporen trend povećanja rastvorljivog azota (96, 72).

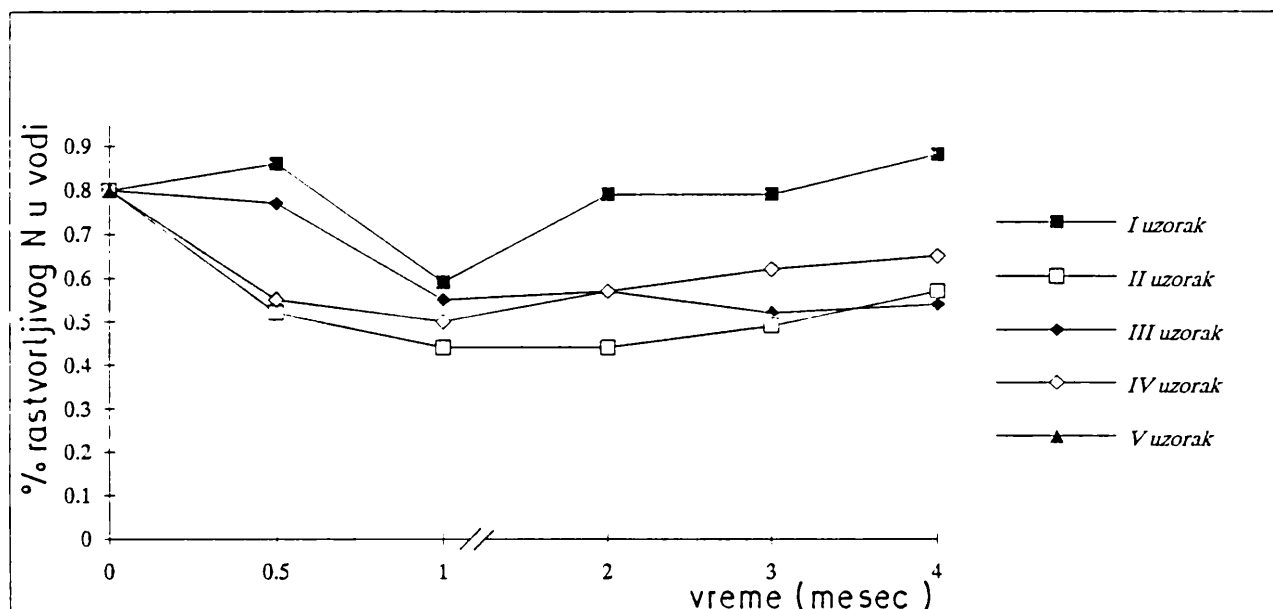
Rezultati promene sadržaja rastvorljivih azotnih materijal u vodi (RN) su prikazani na slikama 68, 69 i 70.



Slika 68. Promene sadržaja rastvorljivog azota u vodi u uzorcima Kačkavalja pakovanih u atmosferskim "O" uslovima. Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.

Uzorci (II, III, IV, V) pakovani pod atmosferskim uslovima pokazuju blagi pad do jedan mesec, a neki i do dva meseca skladištenja, a zatim porast do kraja ispitivanog perioda. Na kraju sve su vrednosti bliske (0.80–0.90%). Početna vrednost je iznosila 0.80%.

Promene sadržaja rastvorljivog azota u uzorku I odstupaju do 0.5 meseci od ostalih uzoraka, a zatim je trend promena kao i kod ostalih uzoraka.

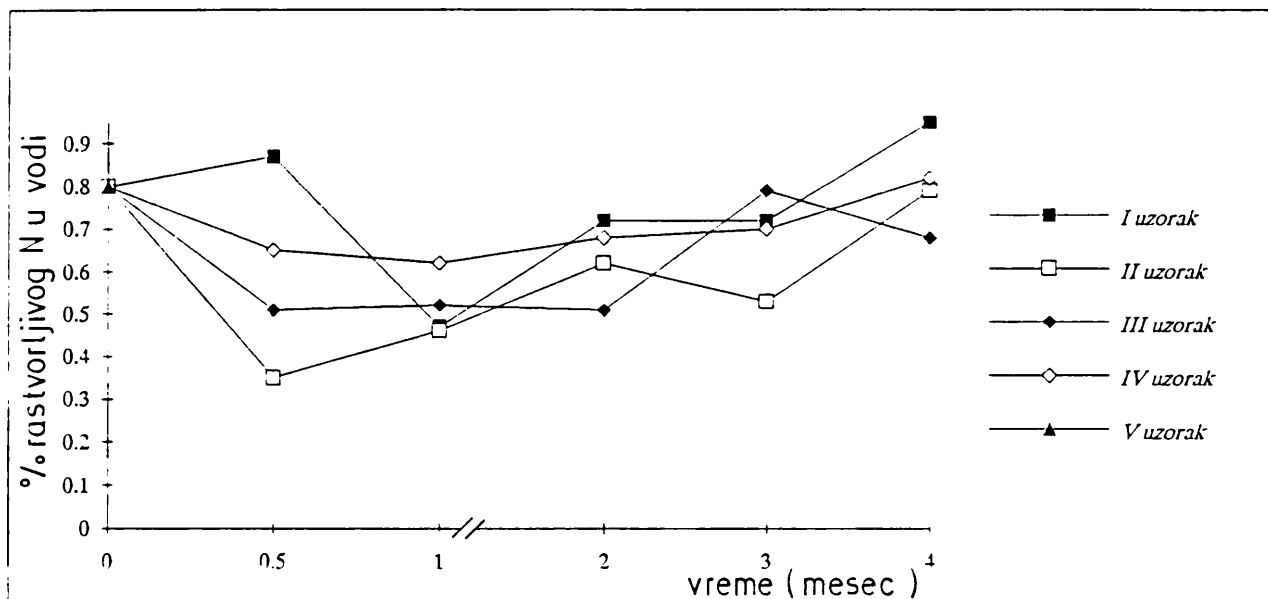


Slika 69. Promene sadržaja rastvorljivog azota u vodi u uzorcima Kačkavalja pakovanih pod vakuumom "V".

Oznaka uzoraka I–V je navedena u tabeli 12.

Uzorci pakovani pod vakuumom "V" imaju sličan trend promena kao i "O" uzorci. Upoređujući sa vrednostima pod "O" može se zaključiti da su nešto niže vrednosti sadržaja rastvorljivog azota u uzorcima II, III i IV. Vrednosti za uzorak I su slične, nezavisno od uslova ("O" ili "V").

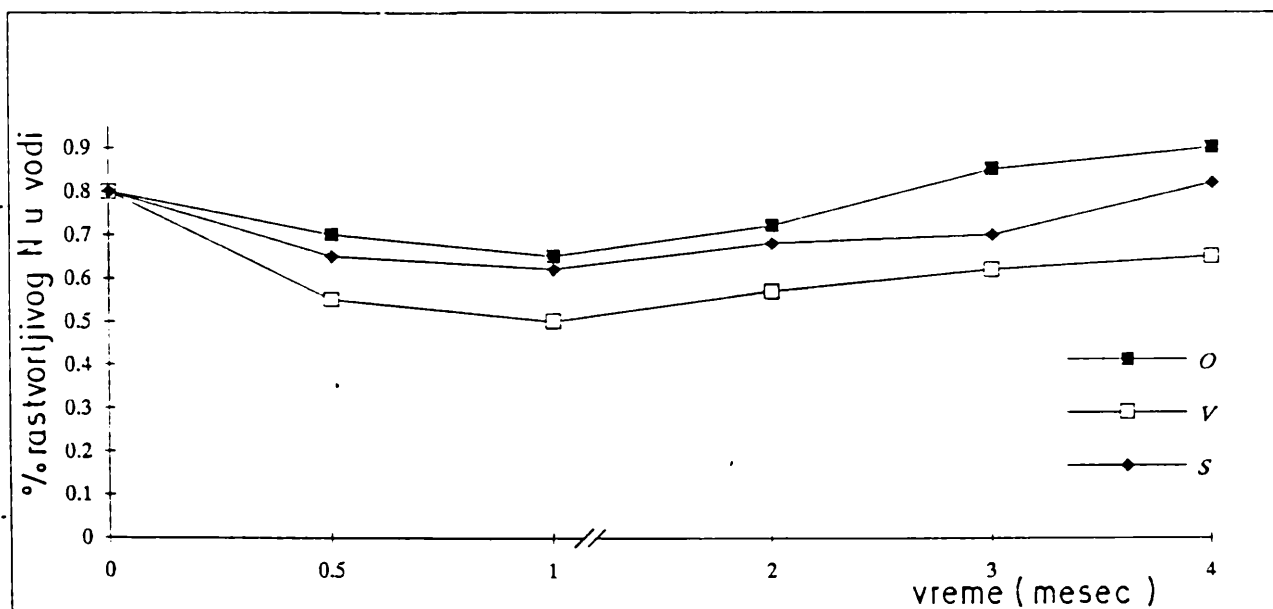
I kod uzoraka pakovanih pod zaštitnom atmosferom "S" (slika 70), zapažen je sličan trend blagog pada a zatim porast sadržaja rastvorljivog azota. Uzorak II neznatno odstupa od ovog trenda promena.



Slika 70. Promene sadržaja rastvorljivog azota u vodi u uzorcima Kačkavalja pakovanih u modifikovanoj atmosferi "S".
Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.

Na kraju ispitivanog perioda u svim uzorcima je nešto viši sadržaj rastvorljivog azota u odnosu na početnu vrednost. Osim u uzorku III gde je zapažena nešto niža vrednost.

Kod uzoraka II, III i IV tokom ispitivanog perioda sadržaj rastvorljivog azota u vodi podjednak je u uzorcima "O" i "S" a nešto niži pod "V" uslovima. Karakterističan primer promena zaviso od uslova dat je na slici 71.



Slika 71. Promene sadržaja rastvorljivog azota u vodi u uzorcima Kačkavalja pakovanih u ambalažnom materijalu IV, pod različitim uslovima.
Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12., a uslova u tabeli 13.

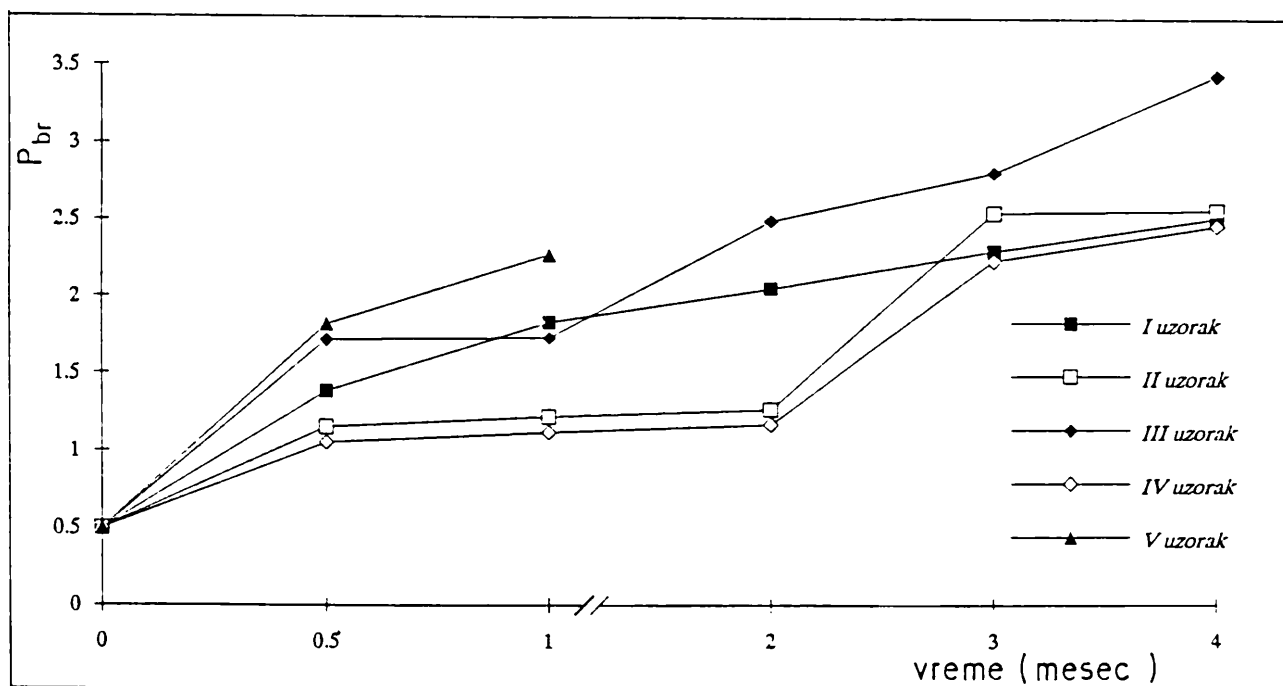
Na osnovu literaturnih podataka (63) Kačkavalj koji je podvrgnut zrenju u ambalaži, nakon 15 dana sadrži 0.5% rastvorljivog azota da bi zatim sadržaj permanento rastao. Nakon četiri meseca sadržaj rastvorljivog azota zavisno od dodatih enzima je iznosio od 1-1.5%, što je nešto više od dobijenih rezultata prikazanim na slikama 68-71.

Na osnovu dobijenih rezultata ne može se uspostaviti zavisnost promena sadržaja rastvorljivog azota u vodi od primenjenih ambalažnih materijala što je u saglasnosti sa podacima u literaturi (99). Izvesna zavisnost se može uspostaviti između primenjenih uslova pakovanja i sadržaja rastvorljivog azota u vodi.

4. 3. 5. Promene peroksida

U literaturnom pregledu je istaknut značaj oksidativnih promena koje dovode do degradacije mlečne masti i nastajanja produkata koji umanjuju senzorna svojstva sira (106, 109, 108).

Agensi spoljne sredine pre svih kiseonik, uz katalitičko dejstvo svetlosti, vrše oksidaciju masti. Zaštitu od uticaja kiseonika i svetlosti pružaju ambalažni materijali. Stepenn oksidacije mlečne masti, pokazuje vrednost peroksidnog broja. Na slici 72. je prikazana promena peroksidnog broja u uzorcima Kačkavalja pakovanih pod atmosferskim uslovima ("O").



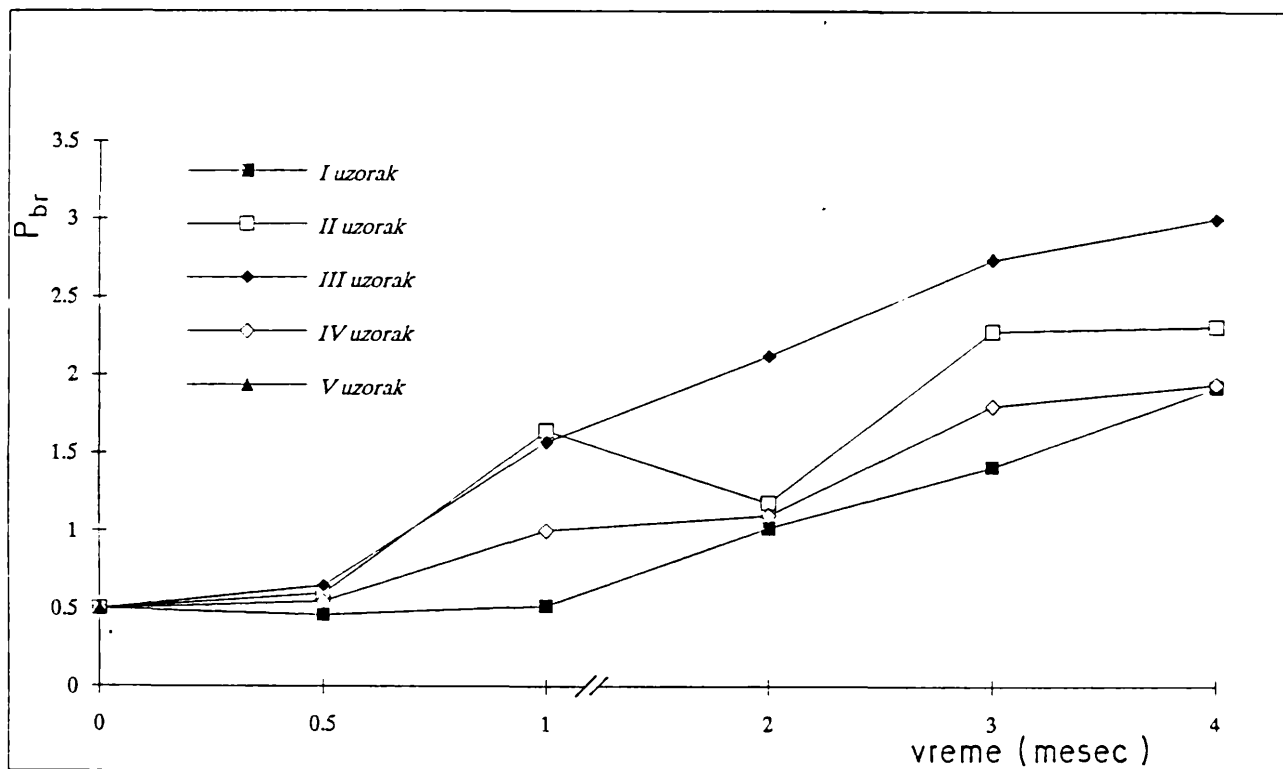
Slika 72. Promene peroksidnog broja u uzorcima Kačkavalja pakovanih pod atmosferskim "O" uslovima
Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.

Rezultati pokazuju da tokom ispitivanog perioda dolazi do porasta peroksidnog broja. Intenzitet promena je u korelaciji sa propustljivošću kiseonika primenjenih ambalažnih materijala.

Početna vrednost peroksidnog broja od 0,5 raste u svim ambalažnim materijalima do 0,5 meseci, a zatim do dva meseca u uzorcima II i IV ostaje konstantna. U uzorcima I i III

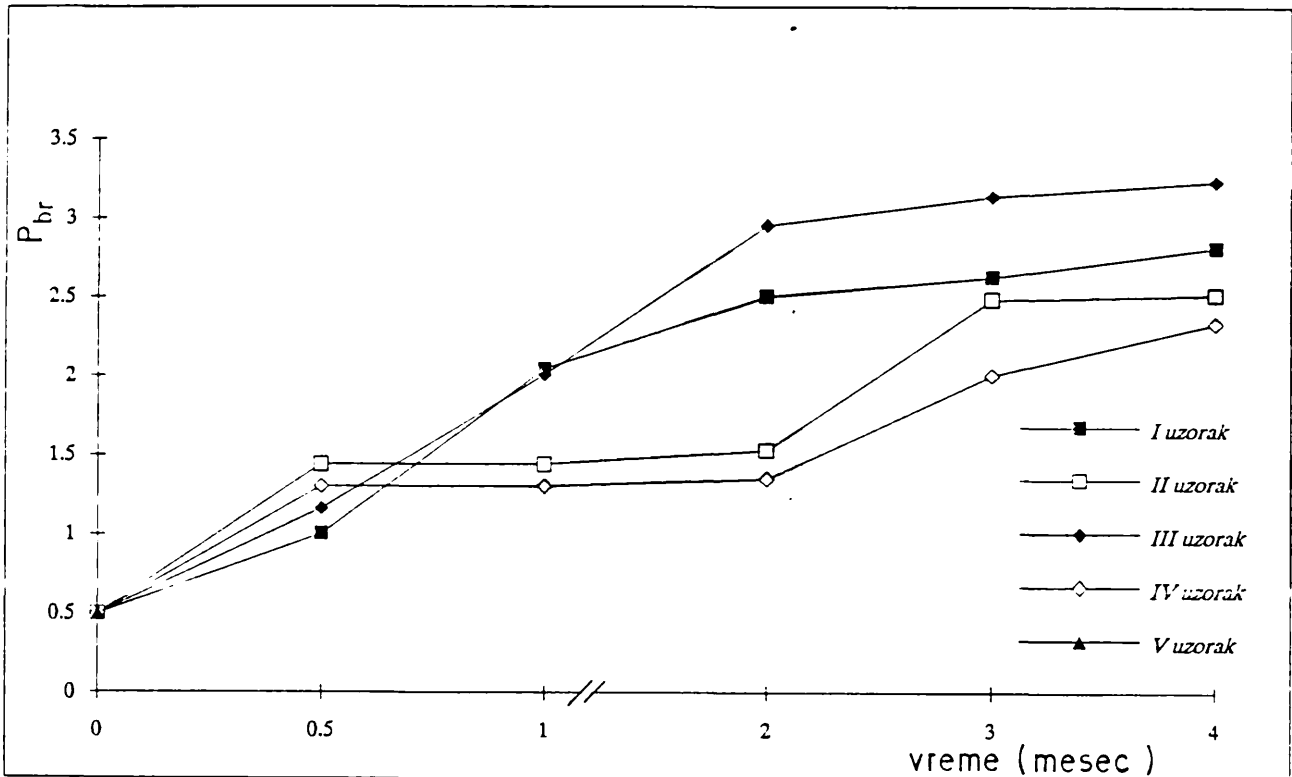
I i III zapažen je porast. Daljim skladištenjem do tri meseca u svim uzorcima peroksidni broj raste. Blagi porast u uzorcima I, II i IV karakterističan je i za period od četiri meseca, a u uzorku III porast je znatno veći.

Do dva meseca skladištenja izdvajaju se uzorci IV i II, sa niskim sadržajem peroksida. Ovi ambalažni materijali imaju najnižu propustljivost kiseonika. Od trećeg meseca na dalje pridružuje im se i uzorak I. Najviši sadržaj peroksida je u uzorcima sira V i III, pakovanih u materijale koji imaju najveću propustljivost kiseonika. (tabela 14.)



Slika 73. Promene peroksidnog broja u uzorcima Kačkavalja pakovanih pod vakuumom "V"
Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.

Sadržaj peroksida u uzorcima pakovanim pod vakuumom "V" je znatno niži u odnosu na uzorke pakovane pod atmosferskim uslovima. Najbolji zaštitni efekat je pokazao ambalažni materijal I (Cryovac folija), a zatim uzorci II i IV, dok uzorci III (ambalažni materijal sa najvećom propustljivošću kiseonika) imaju najveći peroksidni broj.

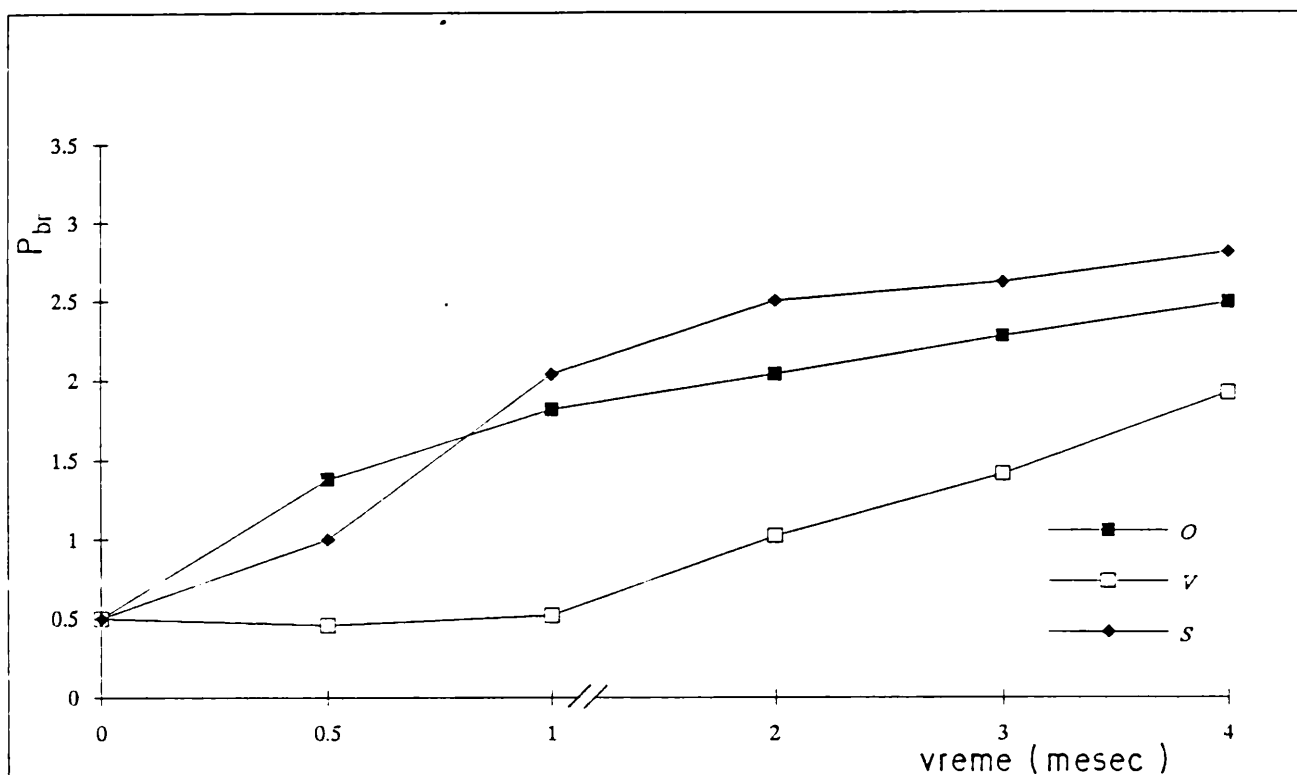


Slika 74. Promene peroksidnog broja u uzorcima Kačkavalja pakovanih u modifikovanoj atmosferi "S"
Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.

U uzorcima sira pakovanih u modifikovanoj atmosferi "S" (slika 74) sličan je trend promena kao i kod uzoraka pakovanih pod atmosferskim uslovima. (slika 72) Uglavnom nešto su niže vrednosti peroksidnog broja uzoraka pakovanih u modifikovanoj atmosferi od uzoraka pakovanih pod atmosferskim uslovima.

Na kraju ispitivanog perioda peroksidni broj je iznosio od 1,92 (I "V") do 3,41 (III "O") zavisno od primenjenog ambalažnog materijala i uslova pakovanja. U literaturi nema podataka o vrednostima peroksidnog broja Kačkavalja.

Generalno, može se reći da peroksidi rastu u direktnoj zavisnosti od propustljivosti kiseonika primenjenih ambalažnih materijala. Uslovi pakovanja su takođe dali određeni efekat. Najbolje su se pokazali uzorci pakovani pod vakuumom, dok su slične promene nešto viši sadržaj peroksida imali uzorci pakovani pod običnim uslovima i u modifikovanoj atmosferi. Uticaj uslova je prikazan na slici 75.



Slika 75. Promene peroksidnog broja u uzorcima Kačkavalja pakovanih u materijal I pod različitim uslovima

Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12, a uslova u tabeli 13.

4. 3. 6. Promene isparljivih komponenta arome

Tokom procesa proteolize i lipolize oslobađaju se isparljive komponente koje su nosioci arome sira. Postoje razne eksperimentalne tehnike za izolovanje isparljive frakcije sira. U primeni je head space tehnika, ekstrakcija, vakuum ili parna destilacija. U najnovijim istraživanjima u primeni je mikro metoda simultane destilacije/ekstrakcije (SDE).

Za identifikaciju isparljivih komponentata koriste se metode gasne hromatografije (GC), ili kombinovani sistem gasna gromatografija/masena spektroskopija (GC/MC).

Nosioci arome sira određeni head space tehnikom gasne hromatografije su acetaldehidi, aceton, diacetil, etanol (148, 149, 150, 151), dok primenom SDE tehnike dominiraju isparljive niže masne kiseline (C_4 – C_{12}), metil i etil-estri, aldehidi i ketoni (102, 103, 101, 131, 132, 147).

Literaturni podaci o komponentama arome Kačkavalja su relativno malobrojni i odnose se na primenu head space tehnike gasne gromatografije (63, 107, 148).

Na slikama 76-85 su prikazani odabrani hromatogrami SDE frakcije uzoraka Kačkavalja, pakovanih u materijalima I, II i III pod atmosferskim uslovima, vakuumom i u modifikovanoj atmosferi tokom perioda skladištenja od četiri meseca. U tabeli 37. su dati relativni udeli identifikovanih isparljivih komponentata arome.

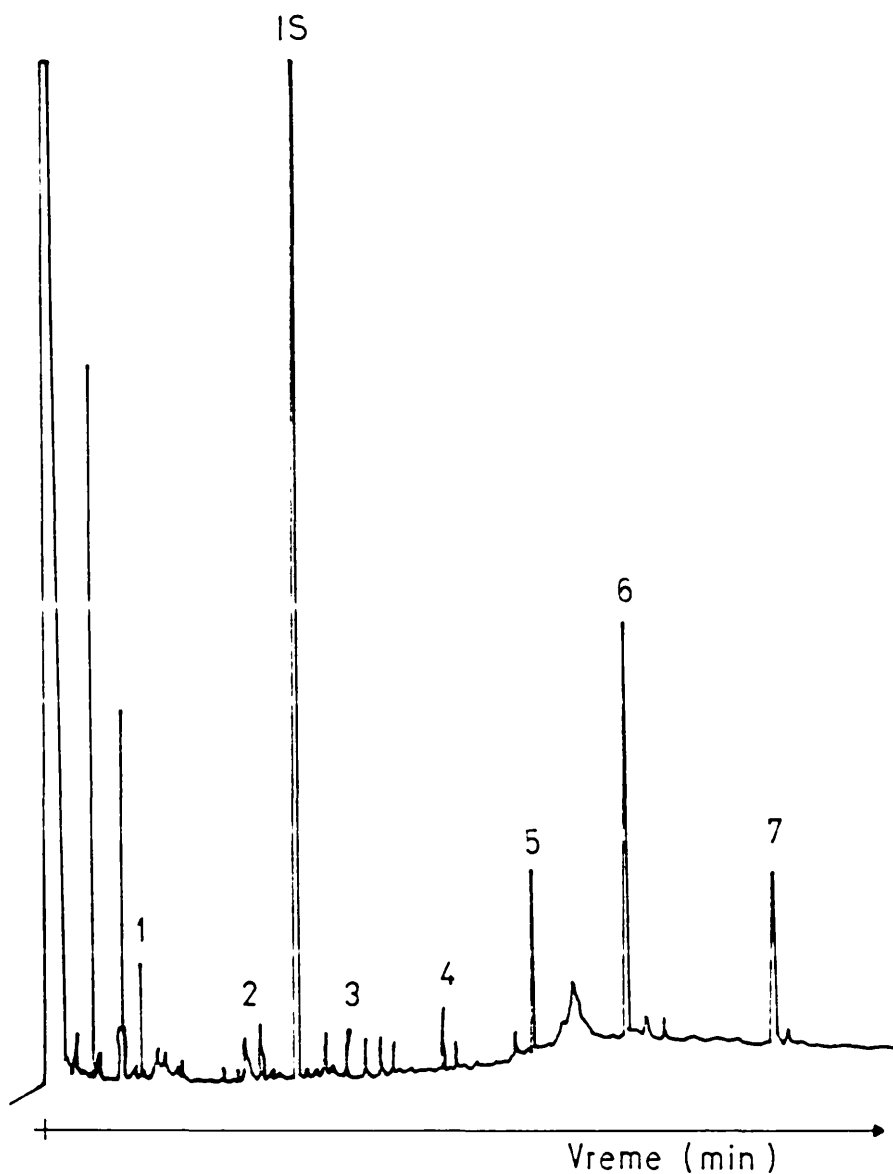
Sa prikazanih hromatograma na osnovu retencionog vremena i masenog spektra identifikovano je 7 komponentata arome i to masne kiseline: buterna (C_4), kapronska (C_6), kaprilna (C_8), kaprinska (C_{10}) i laurinska (C_{12}) i etil estri kapronske i kaprilne kiseline. I drugi

autori (63) su identifikovali 7 komponenata, s tim što nisu identifikovali buternu kiselinu, nego etil-ester kaprinske kiseline. Uloga isparljivih masnih kiselina u formiranju karakteristične arome Kačkavalja obrađena je u literaturi (149, 142) i tipična je za polutvrde i tvrde sireve (72, 105). Promena u modelu distribucije isparljivih komponenata arome su verovatno posledica kompleksnosti procesa zrenja (149).

U literaturi nije obrađena direktna zavisnost komponenata arome od primenjenih ambalažnih materijala i uslova pakovanja. S obzirom na uticaj ambalažnih materijala na agense koji direktno učestvuju u procesima tokom zrenja (kiseonik, svetlost), neosporan je posredan uticaj primenjenih ambalažnih materijala na komponente arome.

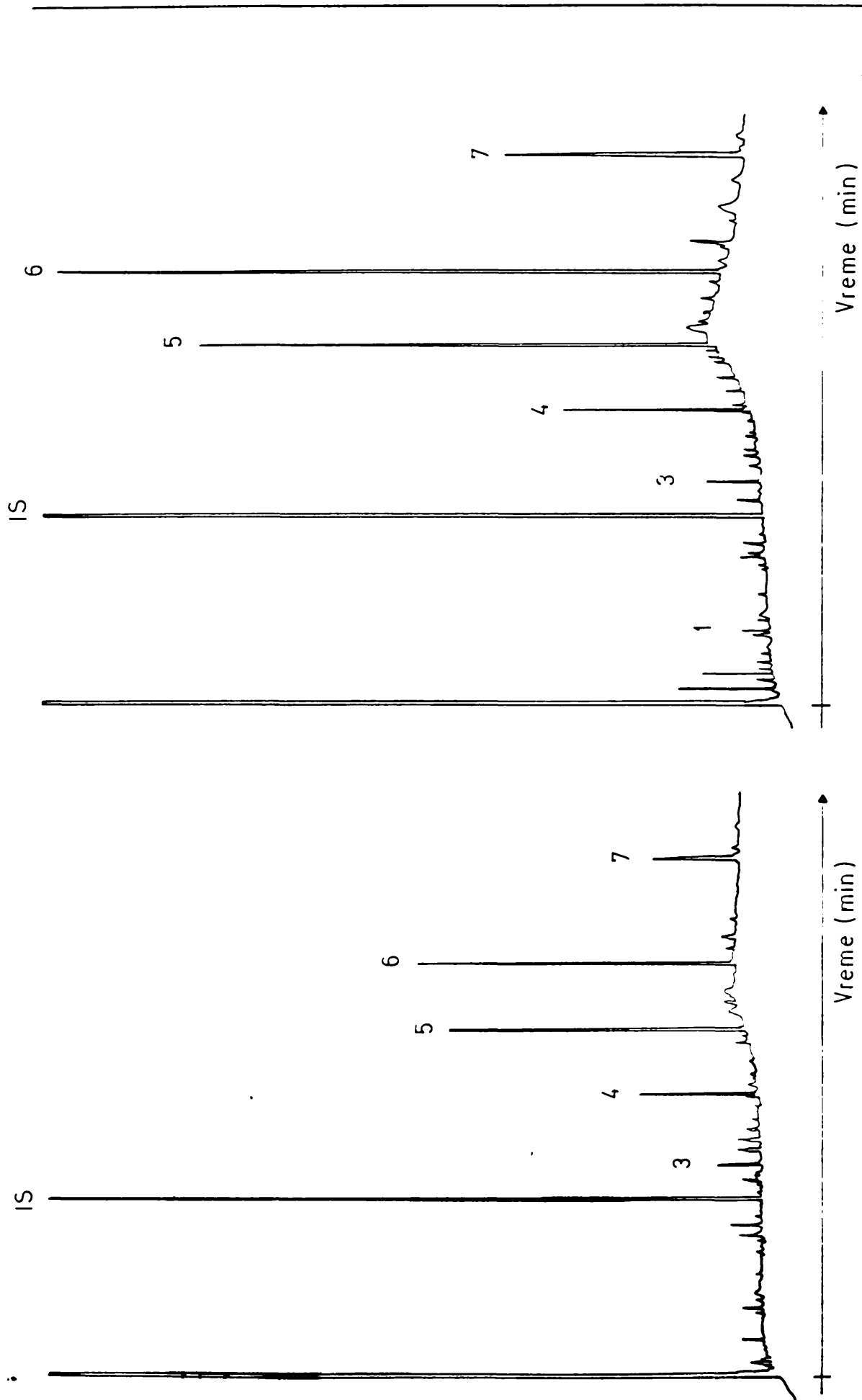
Tabela 37. Promene sadržaja isparljivih komponenata arome
Oznaka uzoraka I-IV i uslova "O" "V" i "S" je navedena u tabelama 12 i 13.

pe- frod sklad. (mes)	Uzorak	ukupan broj detekt kom.	etil-estar kapronske kis.		etil-estar kaprilne kis.		buterna kis.		kapronska kis.		kaprilna kis.		kaprinska kis.		Laurinska kis.		udeo identifi u ukupnoj aromi %
			"O"	"V"	"S"	"O"	"V"	"S"	"O"	"V"	"S"	"O"	"V"	"S"	"O"	"V"	
0	I = II = III	22															47,17
I		6 14 6															
		"O" "V" "S"	0,8 - 0,62 -	0,9 - 0,70 -	1,0 - 0,70 -	1,8 - 1,52 -	4,50 - 4,50 -	10,0 5,87 9,9	84 4,7 5,4	25,6 14,24 25,2	24,7 12,6 15,7	39,3 35,0 39,1	32,9 36,5 37,8	17,1 26,8 18,3	17,5 10,9 20,4	18,3 21,4 20,3	97,2 81,8 97,0
4		10 12 7															
		"O" "V" "S"	0,6 - 0,6 -	0,9 - 1,18 -	0,9 - 0,9 -	2,75 2,13 1,8	1,5 1,8	7,0 6,53 5,7	4,9 9,9 7,8	19,3 19,75 16,4	13,6 21,9 16,1	38,3 34,74 31,6	35,3 24,9 25,8	23,6 16,6 22,8	14,9 25,6 16,3	15,9 18,7 24,4	92,3 81,67 78,0
		13 22 8															
		"O" "V" "S"	0,6 - 0,6 -	0,8 0,5 -	0,8 0,5 -	2,0 1,9 1,6	1,6	0,4 6,1 5,8	20,2 12,3 13,8	20,2 12,3 13,8	35,3 24,9 25,8	35,3 24,9 25,8	15,9 18,7 24,4	74,60 65,0 71,4			

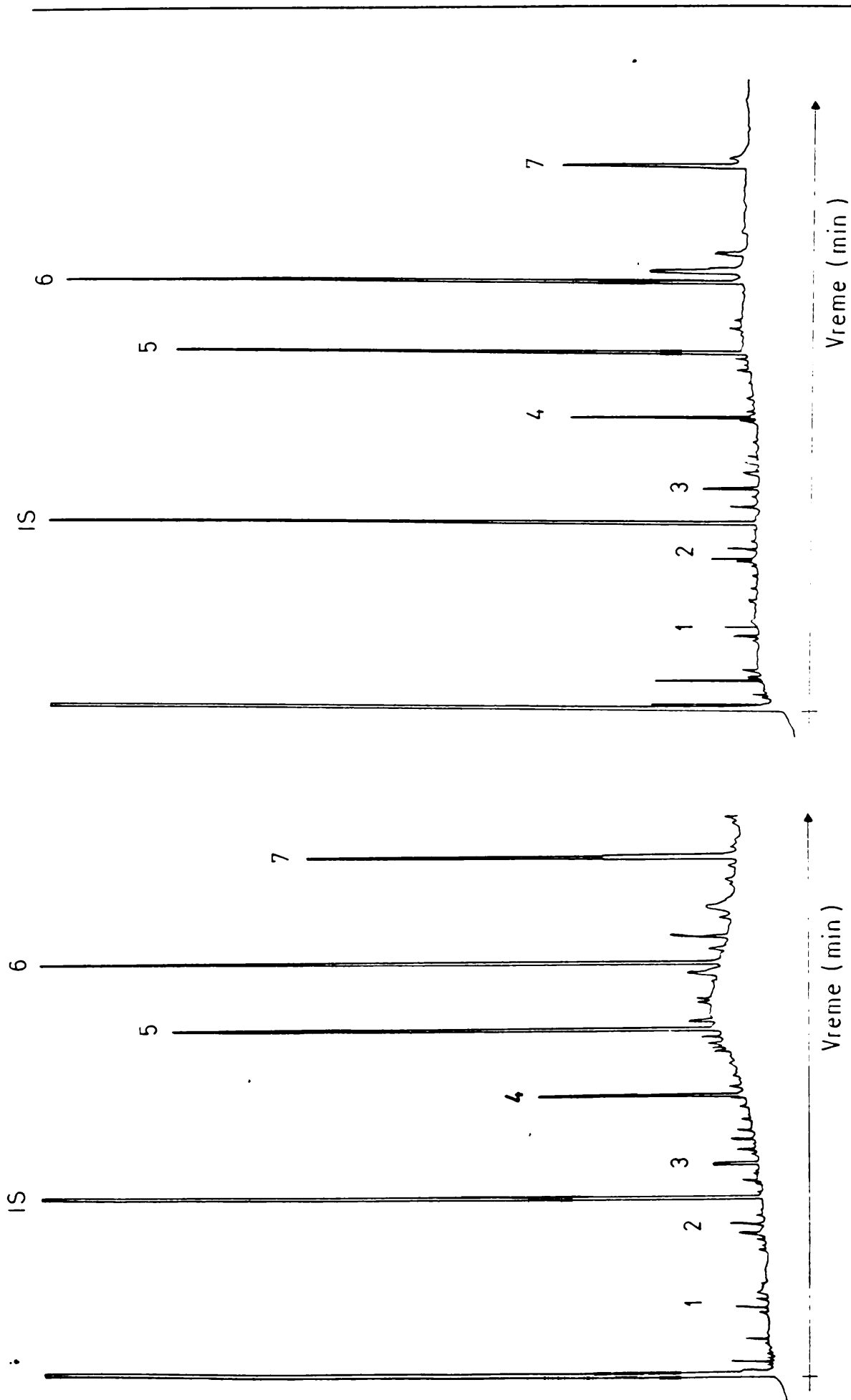


Slika 76. Hromatogram SDE frakcije uzoraka Kačkavalja na početku ispitivanja

U momentu konfekcionisanja i pakovanja 21 dan nakon proizvodnje detektovano je 22 komponente arome, ali je identifikovano 7. Drugi autori (63) su istom metodom, 15 dana nakon proizvodnje Kačkavalja detektovali 8-14 komponenta aroma zavisno od dodatog enzimskog kompleksa. Sa prikazanog hromatograma (slika 76), i iz tabele 37. vidi se da je sadržaj kaprinske i lanrinske kiseline najveći.

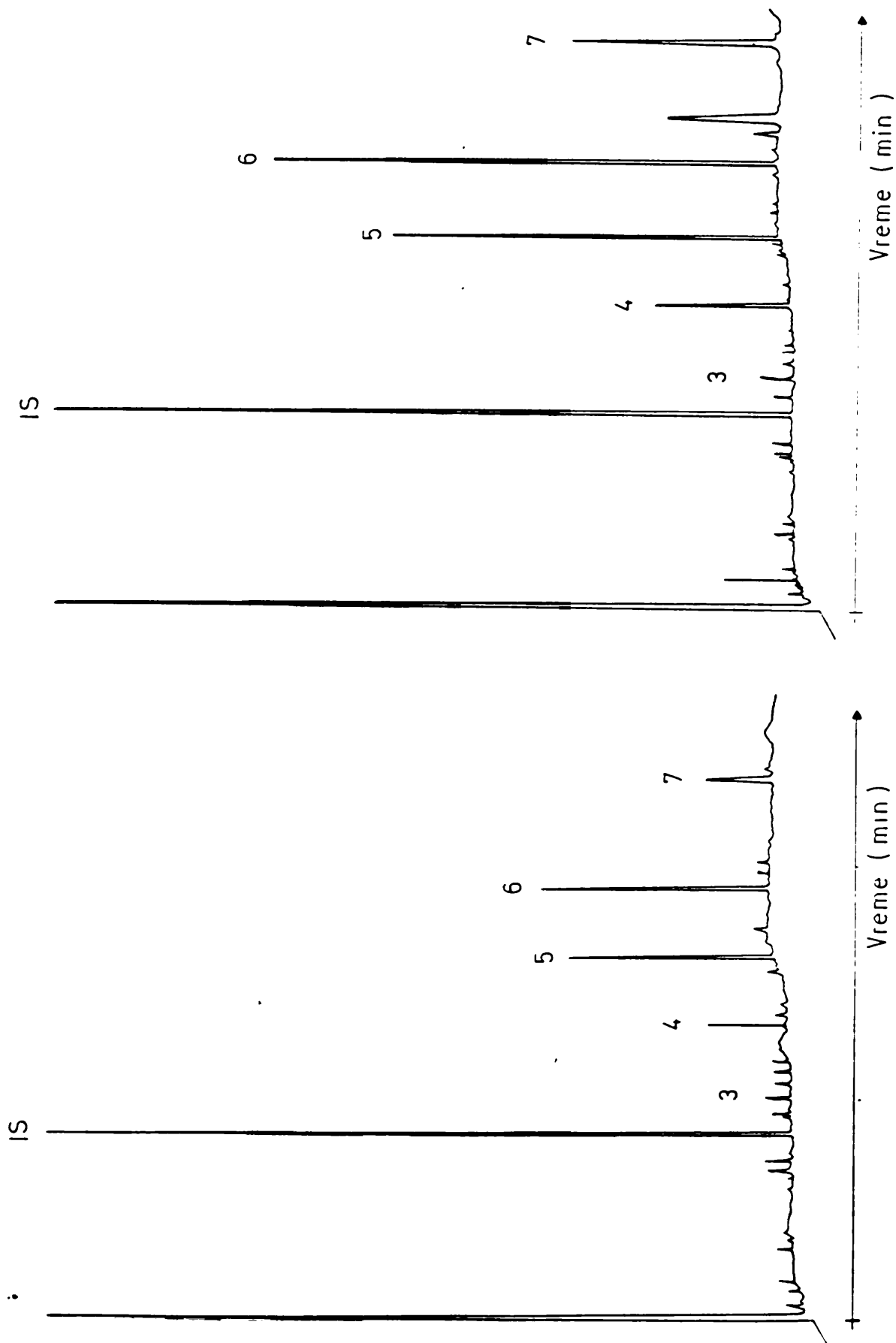


Slika 77. Hromatogrami SDE frakcije uzoraka Kačkavalja pakovanih u materijalu I pod atmosferskim "0" uslovima nakon I, odnosno 4 meseca skladištenja
oznaka uzoraka I-III je navedena u tabeli 12.

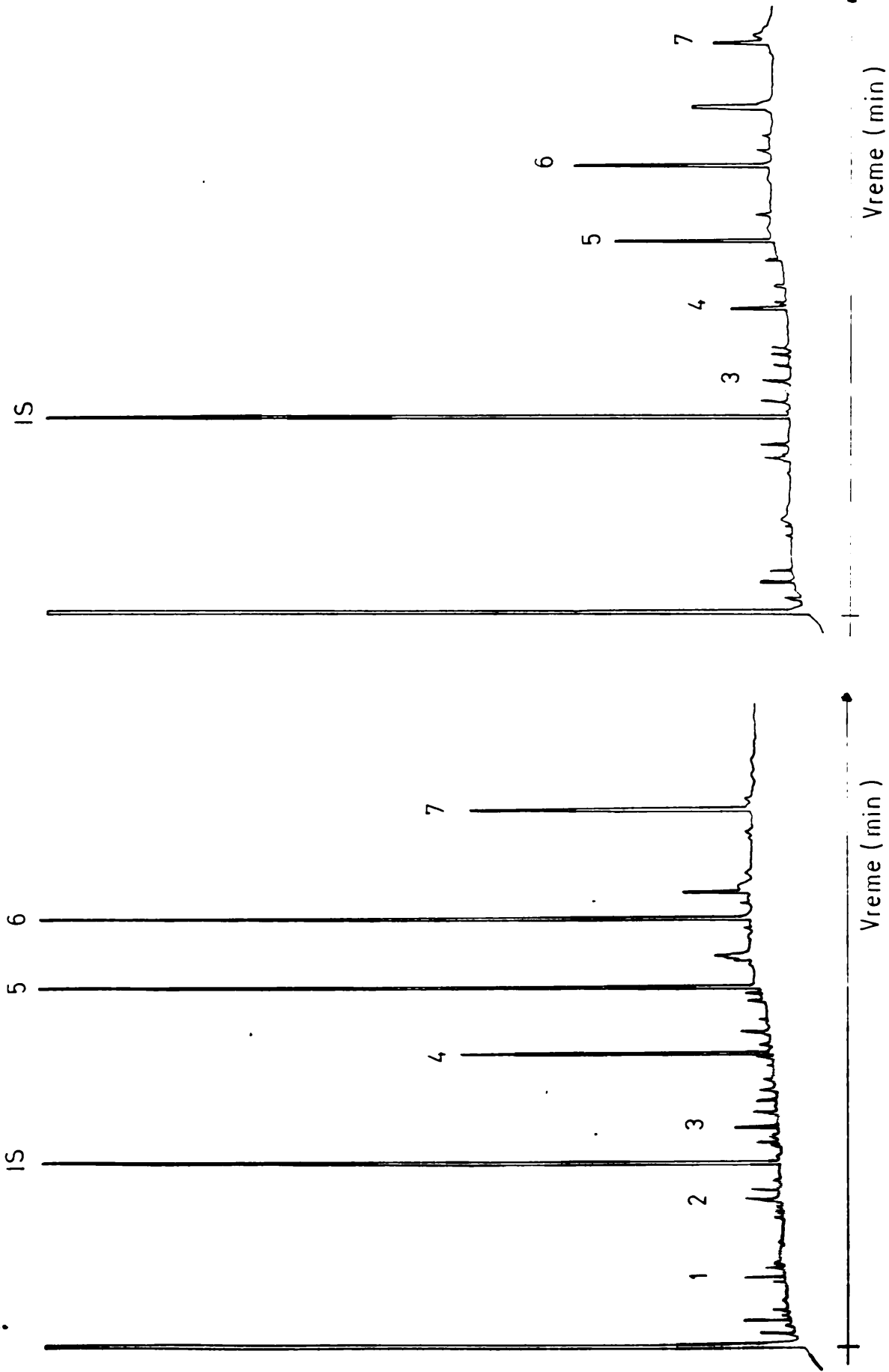


Slika 78. Hromatogrami SDE frakcije uzoraka Kačkavalja pakovanih u materijalu I pod vakuumom "V", nakon 1, odnosno 4 meseca skladištenja

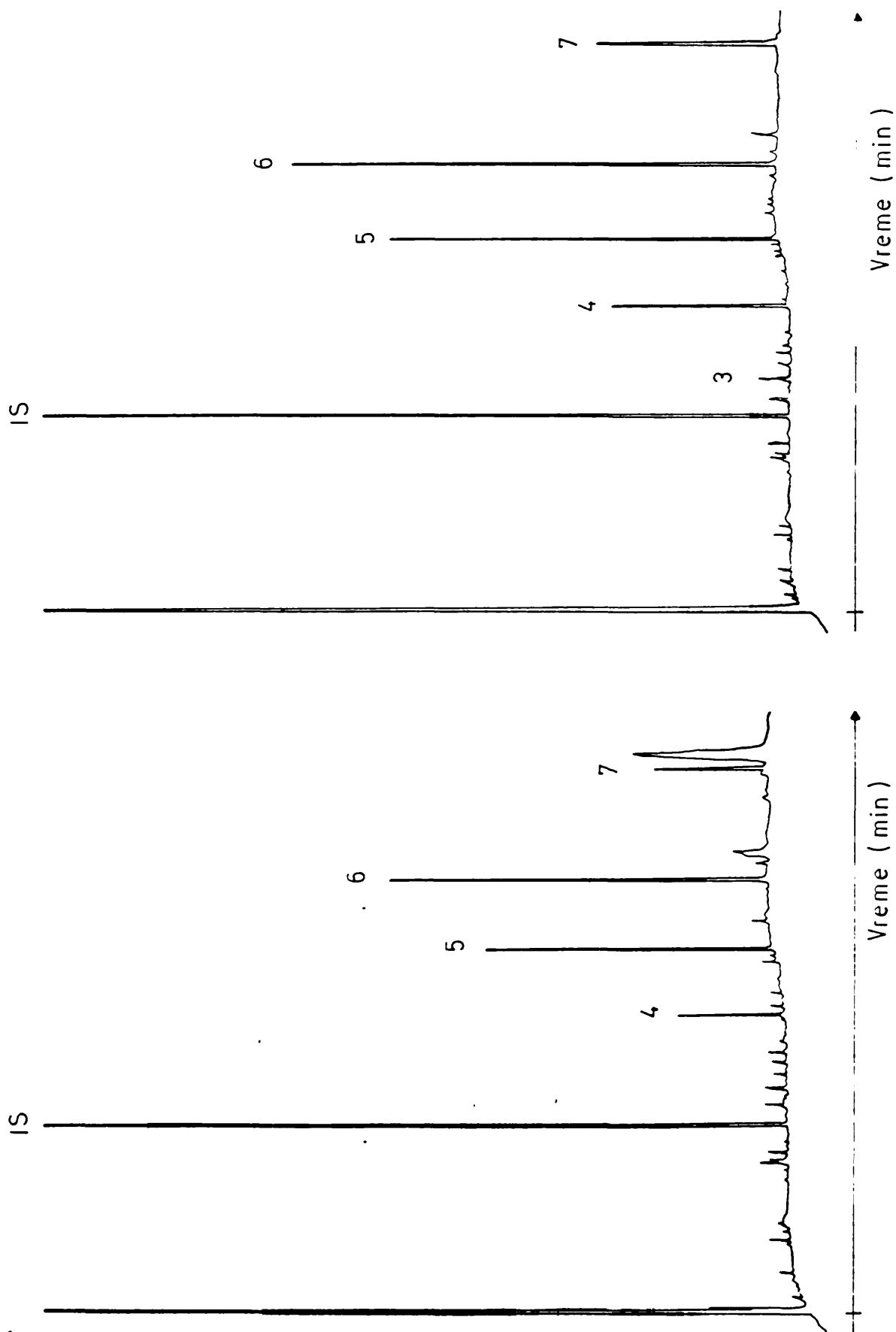
Oznaka uzoraka I-III je navedena u tabeli 12.



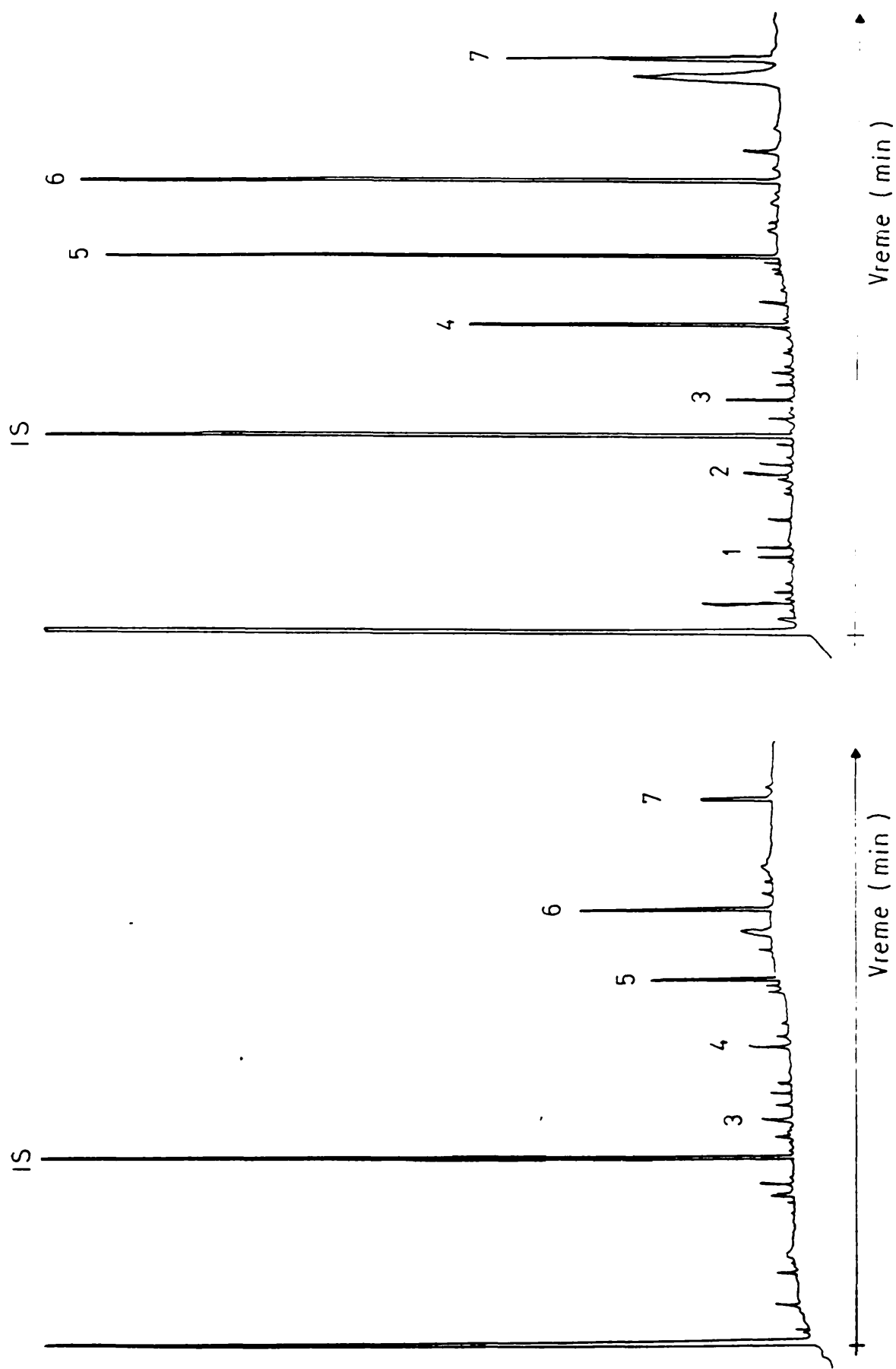
Slika 79. Hromatogrami SDE: frakcije uzoraka Kačkavalja pakovanih u materijalu I, u modifikovanoj atmosferi "S", nakon 1, odnosno 4 meseca skladištenja
Oznaka uzoraka I–III je navedena u tabeli 12.



111 Slika 80. Hromatogrami SDE frakcije uzoraka Kačavalja pakovanih u materijalu II pod atmosferskim "0" uslovima, nakon 1 odnosno 4 meseca skladištenja
Oznaka uzoraka I-III je navedena u tabeli 12.

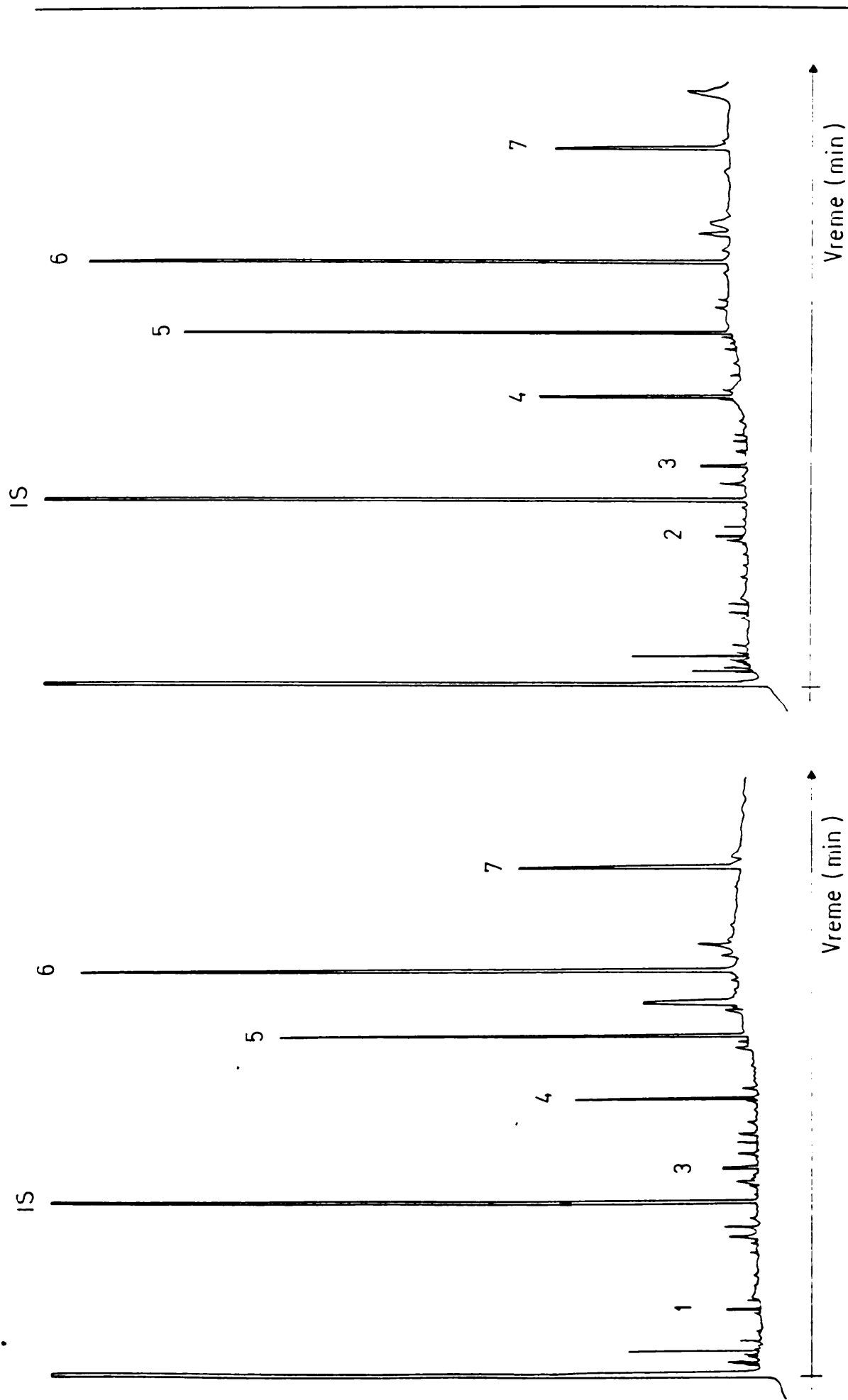


Slika 81. Hromatogrami SDE frakcije uzoraka Kačkavalja pakovanih u materijalu II pod vakuumom "V", nakon 1 odnosno 4 meseca skladištenja
Oznaka uzoraka I-III je navedena u tabeli 12.

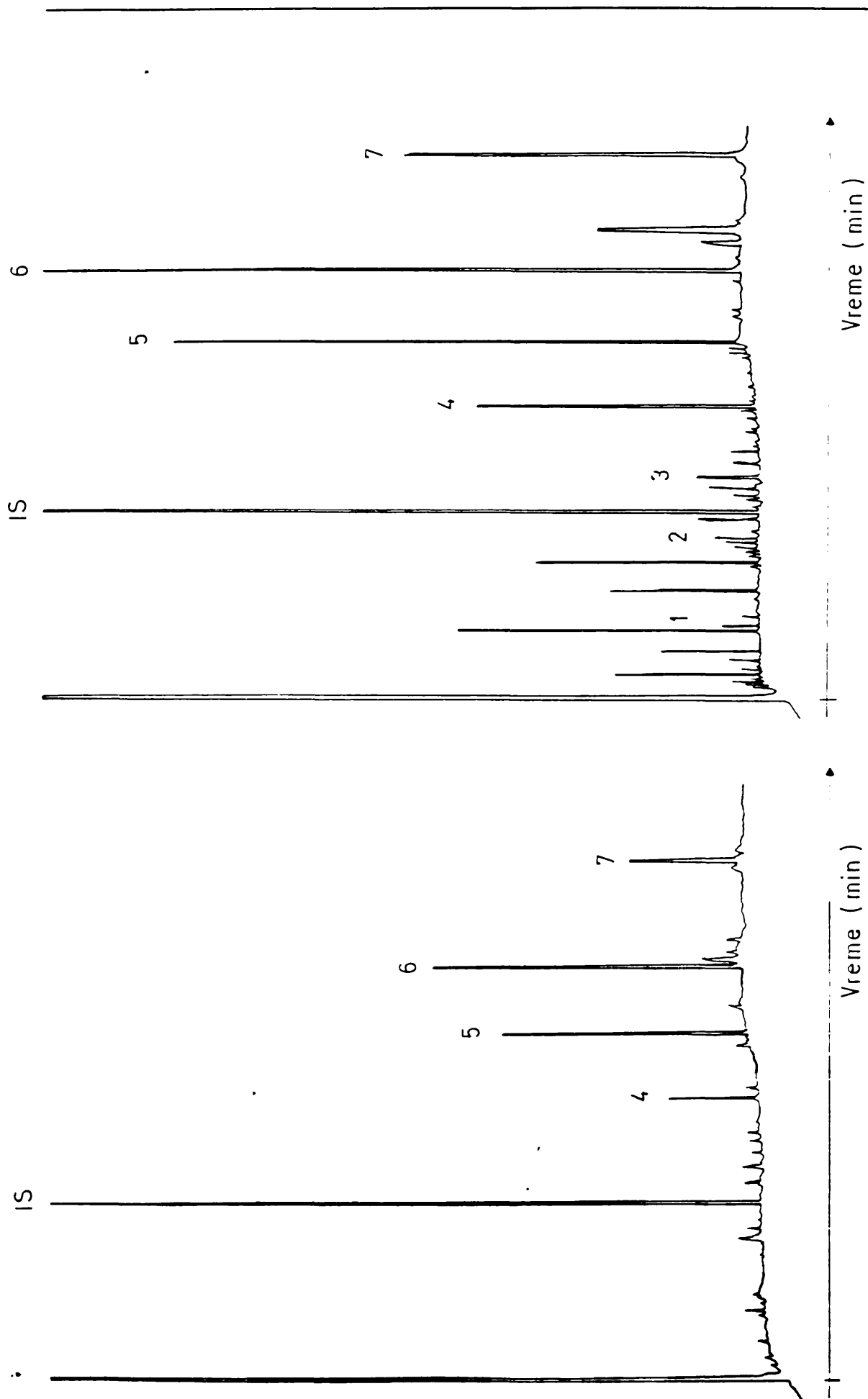


Slika 82. Hromatogrami SDE frakcije uzoraka Kačkavalja pakovanih u materijalu II u modifikovanoj atmosferi "S", nakon 1 odnosno 4 meseca skladištenja

Oznaka uzoraka I-III je navedena u tabeli 12.

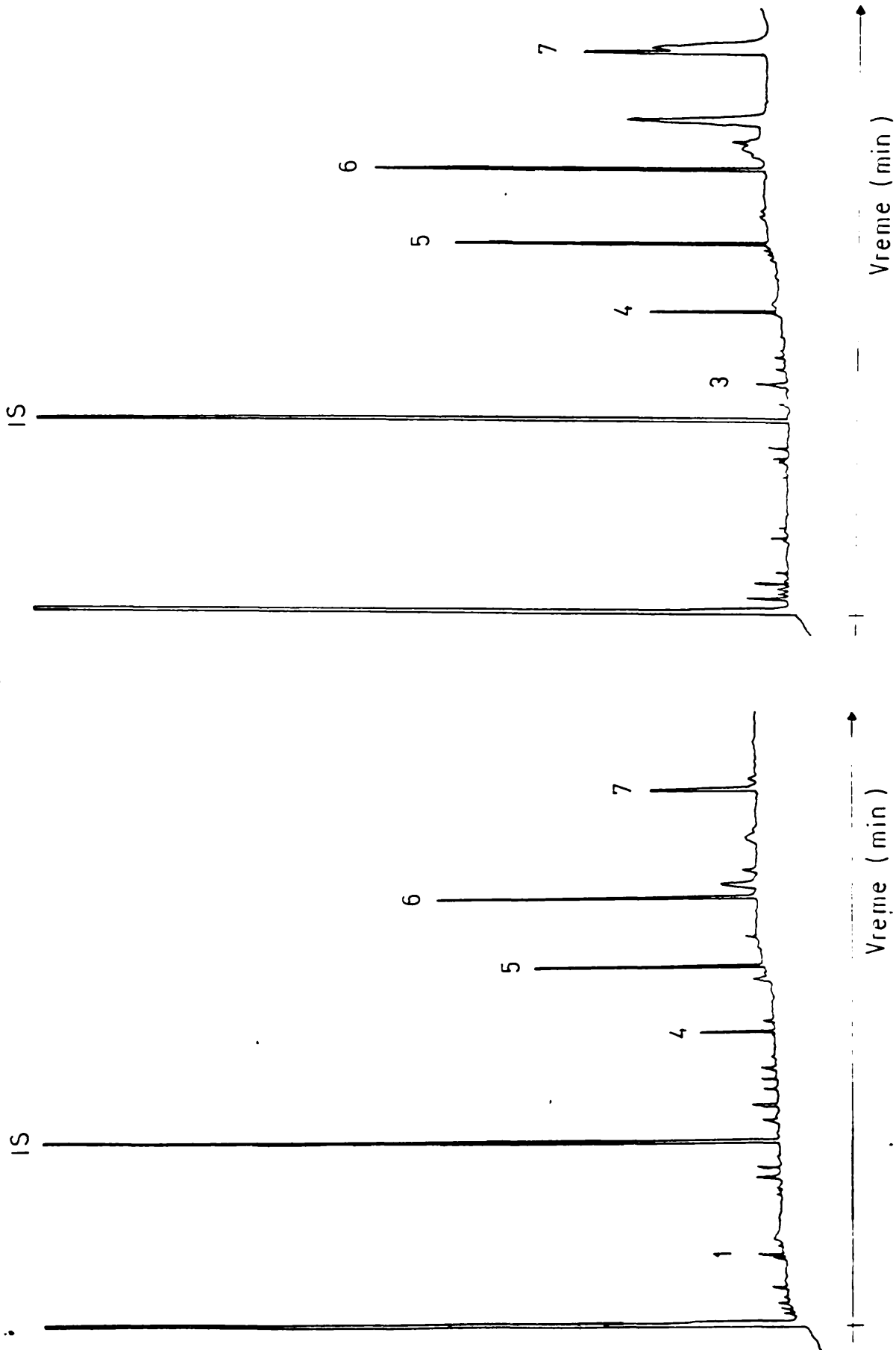


711 Slika 83. Hromatogrami SDE frakcije uzoraka Kačkavalja pakovanih u materijalu III pod atmosferskim "0" uslovima nakon 1 odnosno 4 me-
seca skladištenja
Oznaka uzoraka I-III je navedena u tabeli I2.



Slika 84. Hromatogrami SDE frakcije uzoraka Kačkavalja pakovanih u materijalu III pod vakuumom "V", nakon 1 odnosno 4 meseca skladištenja

Oznaka uzoraka I-III je navedena u tabeli 12.



Slika 85. Hromatogrami SDE frakcije uzoraka Kačkavalja pakovanih u materijalu III u modifikovanoj atmosferi "S" nakon 1 odnosno 4 meseca skladištenja
 Oznaka uzoraka I-III je navedena u tabeli 12.

Nakon mesec dana skladištenja u *uzorcima sira pakovanog u materijalu I* detektovano je 6 komponenta arome pod "O" i "S" uslovima, a znatno više 14, pod "V" uslovom. Nakon četiri meseca broj detektovanih komponenta se nije znatno menjao osim kod uzorka "O" gde je povećan na 10 (tabela 37).

Rezultati pokazuju smanjenje etil-estera kapronske kiseline sa početnih 2,47% na 0,62 (I "V") nakon 1 mesec, odnosno 0,73% (I "O" i "V") nakon četiri meseca. U nekim uzorcima I "O" nakon 1 mesec i I "S" nakon 1 i 4 meseca etil-estri nisu detektovani.

Sličan je trend promena etil-estara kaprilne kiseline. Početni udeo od 3,82% u uzorcima "V" je smanjen na 0,70%, odnosno 1,18%, dok u uzorcima "O" i "S" etil-estri kaprilne kiseline nisu ni detektovani.

Sadržaj ostalih identifikovanih komponenta raste verovatno saglasno sa napredovanjem procesa zrenja. Najveći udeo nakon mesec dana skladištenja je kaprinske, kaprilne, laurinske, kapronske, buterna kiselina, respektivno.

Za sve ove kiseline može se reći da uzorci I "O" i "S" imaju sličan sadržaj nakon mesec dana skladištenja, dok uzorci I "V" imaju manji sadržaj ovih komponenta. Izuzetak je laurinska kiselina.

U *uzorcima sira pakovanog u materijal II* na kraju mesec dana detektovano je 12 isparljivih komponenta u "O" uzorcima i znatno manje (6 i 7) u "V" i "S" uzorcima. Nakon 4 meseca u "O" i "V" uzorcima broj detektovanih komponenta se praktično nije menjao dok je u "S" uzorcima detektovano znatno više komponenta 13. I za ove uzorke karakteristično je znatno smanjenje, ili čak nepostojanje etil-estara kapronske i kaprilne kiseline.

Dok je kod uzoraka I "O" zapažen porast sadržaja buterne kiseline, kod uzoraka II "O" nakon mesec dana sadržaj buterne kiseline je praktično ostao nepromenjen, a zatim raste do četiri meseca.

U uzorcima sira II "V" nakon mesec dana nije detektovana buterna kiselina, a nakon četiri meseca jeste i to 2,13%. Uzorci II "S" pokazuju drugačiji trend promena, porast nakon mesec dana a zatim pad vrednosti buterne kiseline nakon četiri meseca.

Sadržaj kapronske kiseline sa početnih 2% raste do mesec dana, a zatim se trend porasta nastavlja u uzorcima "V" i "S" a u uzorcima "O" zapaža se intenzivniji porast do mesec dana, a zatim pad do četiri meseca.

Sadržaj kaprilne kiseline sa početnih 5,83 znatno raste do mesec dana u svim uzorcima II. Trend rasta se nastavlja u uzorcima "V" i "S" do kraja ispitivanog perioda, dok uzorci "O" pokazuju drugačiji trend promena (tabela 37). Udeo kaprinske kiseline u ukupnoj aromi je najveći. Sa početnih 18,72% raste u svim uzorcima do mesec dana, a zatim nastavlja rast u "V" uzorcima do kraja ispitivanog perioda, dok u "O" i "S" uzorcima podjednako opada udeo kaprinske kiseline.

Znatno je učešće laurinske kiseline u uzorcima sira pakovanih u materijalu II. Udeo ove kiseline u "O" i "S" uzorcima sa početnih 12,56% raste, a zatim opada, dok u "V" uzorcima prvo neznatno opada, a zatim raste.

U *uzorcima sira pakovanog u materijalu III* nakon mesec dana broj detektovanih komponenta je sličan kao i u uzorcima II. Nakon četiri meseca skladištenja karakteristično je znatno povećanje broja detektovanih komponenta u uzorcima "V". Za uzorke III takođe je karakteristično odsustvo ili veoma mali sadržaj etil-estera, kao i odsustvo buterne kiseline u "V" i "S" uzorcima nakon mesec dana. Daljim skladištenjem sadržaj buterne kiseline je praktično na početnoj vrednosti.

Dinamika promena kapronske kiseline karakteristiše porast pa zatim pad udela u ukupnoj aromi. Izdvajaju se uzorci "V" sa najvećim sadržajem kapronske kiseline.

Sadržaj kaprilne i kaprinske kiseline raste do kraja ispitivanog perioda u "O" uzorcima, dok u "V" i "S" uzorcima nakon rasta do mesec dana, opada do kraja ispitivanog perioda. Nema bitnijih razlika između "V" i "S" uzoraka.

Sadržaj laurinske kiseline karakteriše porast a zatim manje opadanje vrednosti dok se uzorci "S" nešto drugačije ponašaju. Dobijeni rezultati za nosioce arome Kačkavalja primenom metode SDE su u saglasnosti sa rezultatima (63), uz već pomenute razlike. Trend promena komponenata arome tokom skladištenja je sličan sa prikazanim rezultatima. Sadržaj etil-estra opada, a identifikovanih kiselina uglavnom raste napredovanjem procesa zrenja.

Generalno se može zaključiti na osnovu rezultata, da postoje izvesne korelacije između barijernih svojstava ambalažnih materijala i promena udela isparljivih komponenata. Na primer, relativni udeo buterne i kapronske kiseline je najniži u ambalažnom materijalu III (materijal najlošijih barijernih svojstava). Nešto izrazitiji je uticaj uslova pakovanja. Kod većine identifikovanih komponenata arome relativni udeo u ukupnoj aromi kod uzoraka sira pakovanih pod vakuumom se razlikuje od udela u uzorcima sira pakovanih pod atmosferskim uslovima i u modifikovanoj atmosferi.

4. 3. 7. Promene reoloških karakteristika

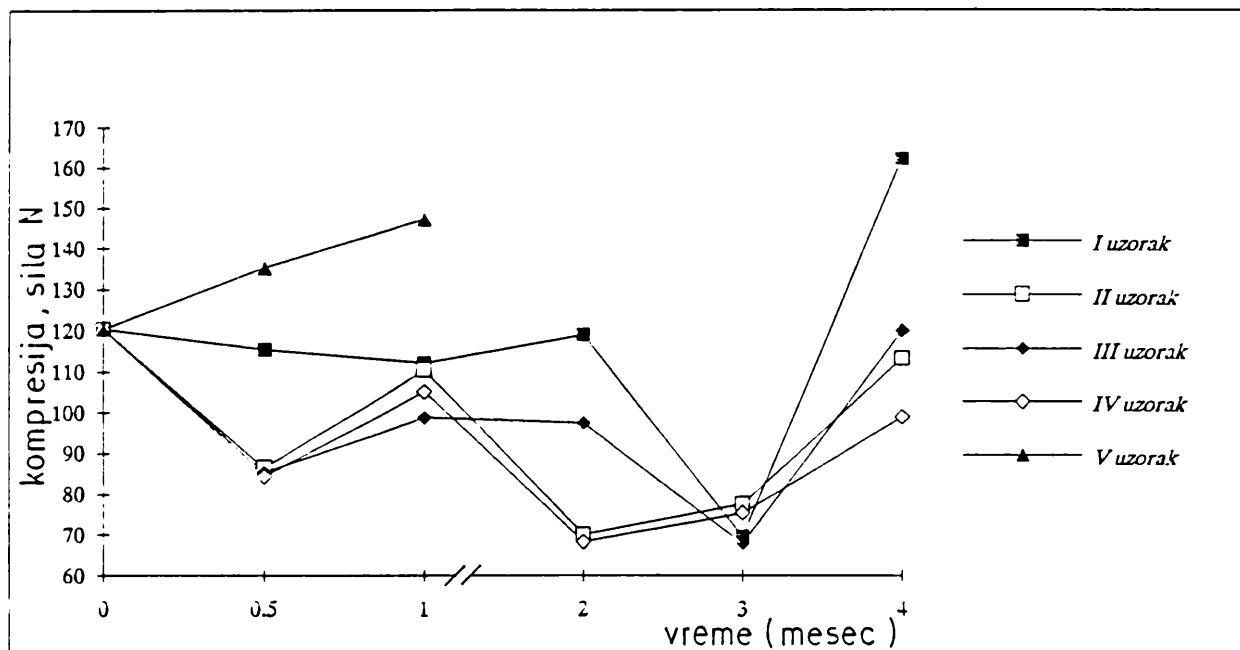
Već je naglašeno u literaturnom pregledu značaj i razvijenost nauke o reologiji sireva. Reološke karakteristike su sistematizovane i izražavaju se najčešće kao sila kompresije, elastičnost, ili čvrstoća.

Ove karakteristike objektiviziraju organoleptičke ocene teksture i konzistencije sira. Ustanovljena je korekcija između instrumentalnih i senzornih analiza (118).

Sir pripada grupi elastičnih sistema (115, 121, 117). Reološka svojstva su karakteristika određenih vrsta sireva i određenog stepena zrelosti.

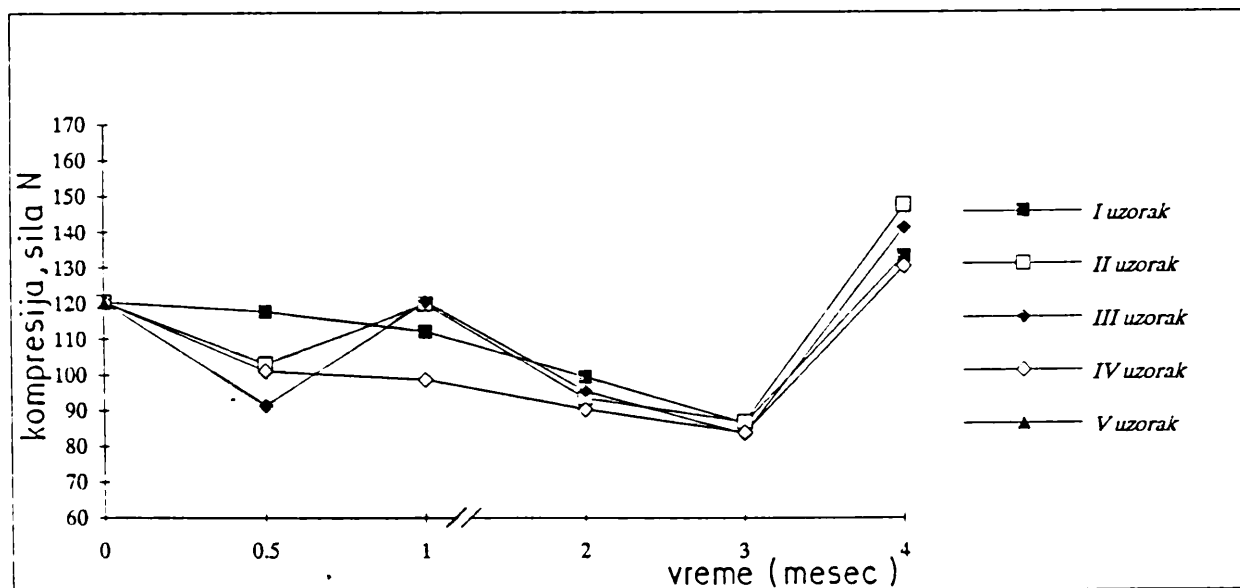
Na osnovu literaturnih podataka na reološke karakteristike sira ima uticaj veliki broj faktora. To su pre svega hemijski sastav i tehnološki proces proizvodnje sira (115, 121, 120). Promena konzistencije sira sa starošću je u korelaciji sa uslovima zrenja, naročito temperaturom, oblikom i veličinom sira. Kao i sveobuhvatne promene tokom zrenja, tako su i reološke karakteristike veoma zavisne od primenjenih ambalažnih materijala.

Rezultati ispitivanja reoloških osobina prikazani su na sledećim slikama:



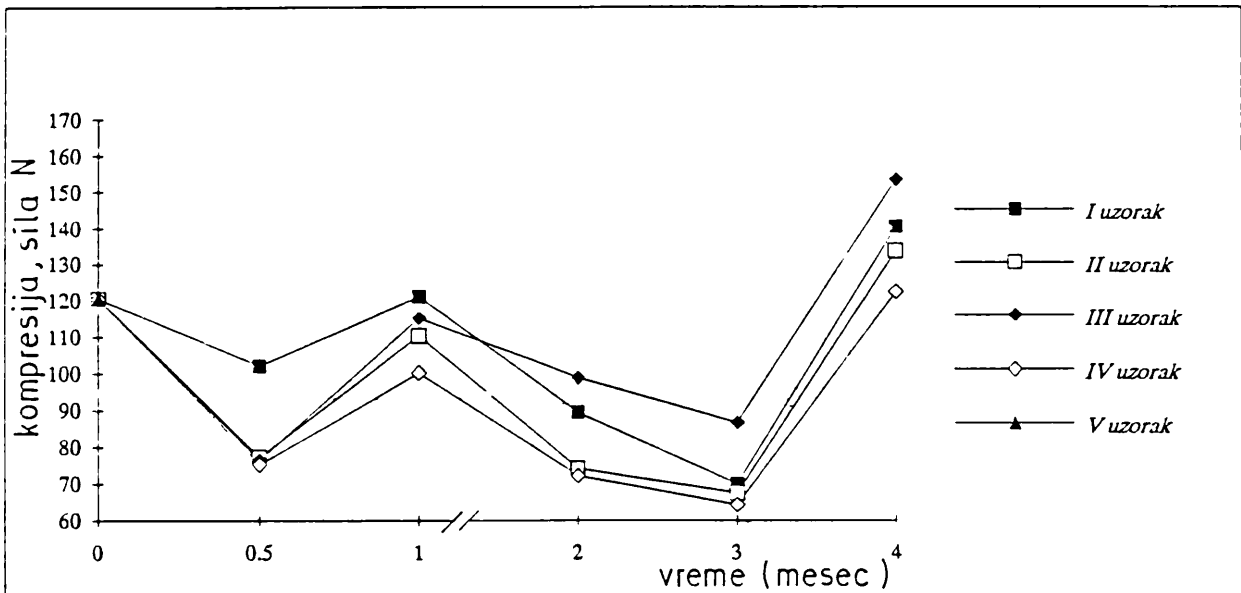
Slika 86. Promene čvrstoće uzoraka Kačkavalja, pakovanih pod atmosferskim "O" uslovima.

Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.



Slika 87. Promene čvrstoće uzoraka Kačkavalja pakovanih pod vakuumom "V".

Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.



Slika 88. Promene čvrstoće uzoraka Kačkavalja pakovanih u modifikovanoj atmosferi "S"
Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.

Za sve uzorke pod svim uslovima karakterističan je naizmeničan pad i porast vrednosti sile kompresije, da bi na kraju perioda skladištenja bio izrazitiji porast.

Početna vrednost sile kompresije iznosi 120,5 N. Kod uzoraka pakovanih pod atmosferskim uslovima "O" (slika 86) najveće su razlike između pojedinih uzoraka, tokom ispitivanog perioda.

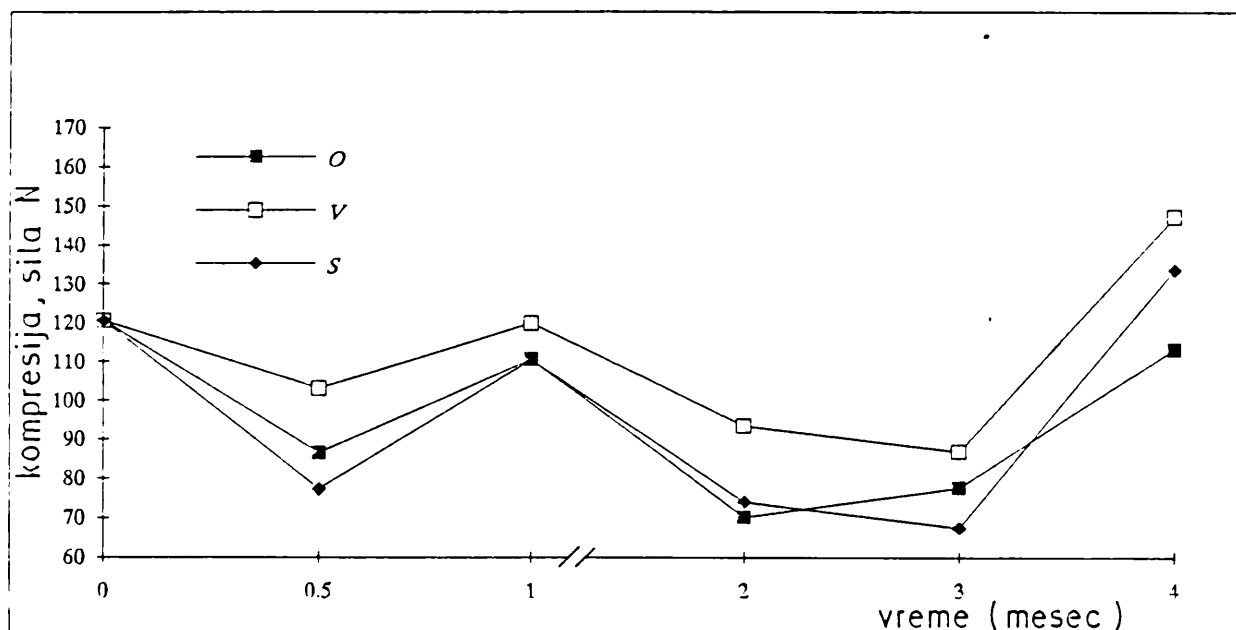
Na kraju ispitivanog perioda najveću tvrdoću imaju uzorci I, zatim III, a nešto manju tvrdoću uzorci II i IV. Ambalažni materijal I ima najveću propustljivost vodene pare, a materijali II i IV imaju manje propustljivosti vodene pare (tabela 15).

Različite karakteristike propustljivosti vodene pare uticale su na različit sadržaj vode u siru (Slike 56-58), i analogan gubitak težine (Slike 90-92), a sve ovo je dalo efekat najmanje tvrdoće sira u ambalažnim materijalima manje propustljivosti vode pare.

Vrednosti za sile kompresije uzoraka pakovanih pod vakuumom ("V") (slika 87) su nešto viže, sa manjim međusobnim razlikama.

Uzorci pakovani u atmosferi zaštitnih gasova "S" (slika 88) imaju sličan trend promena sa nešto većim međusobnim razlikama. Najveću tvrdoću imaju uzorci III, I, II i IV respektivno.

Posmatrajući uticaj uslova pakovanja može se zaključiti da su uglavnom vrednosti sile kompresije za uzorke "O" i "S" slične, dok se izdvajaju uzorci pakovani pod vakuumom "V" sa višom sile kompresije. Primer je prikazan na slici 89.



Slika 89. Promene čvrstoće uzoraka Kačkavalja pakovanih u materijalu I pod različitim uslovima.

Oznake uslova "O", "V" i "S" su navedene u tabeli 13.

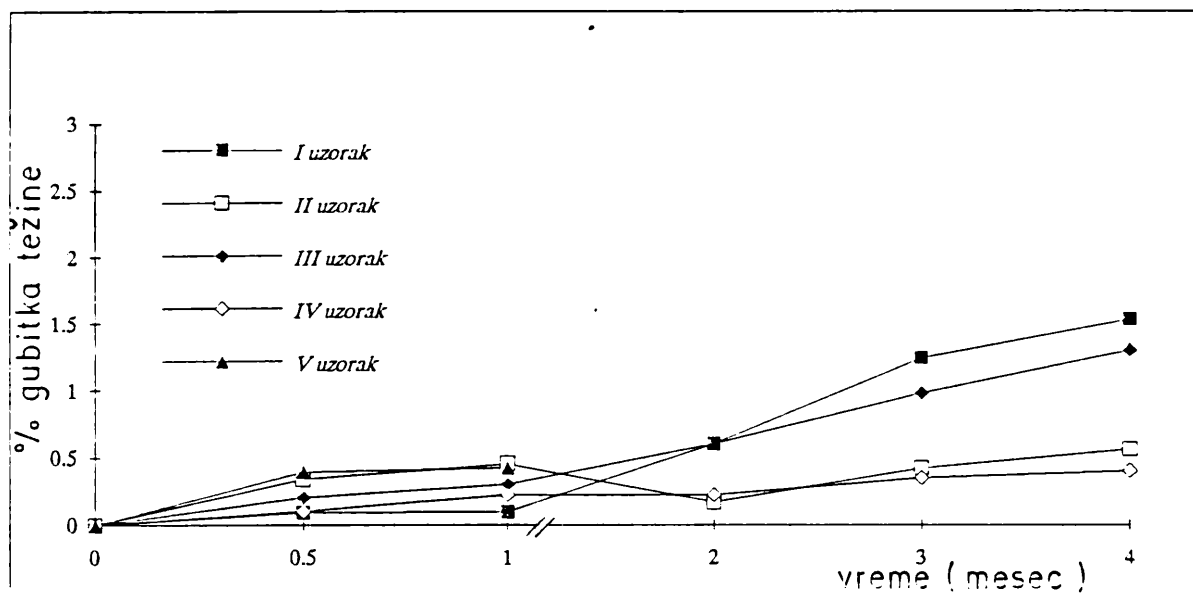
Dobijedni rezultati za promene čvrstoće tvrdog sira tokom skladištenja nisu u skladu sa pojedinim literaturnim podacima (133, 63). Neki autori su istom metodom za sir Gauda snimili dijagrame kompresije, koji pokazuju permanentan pad sile tokom tri meseca skladištenja (133), takođa za uF Kačkavalj sila kompresije opada tokom skladištenja. (63)

Prikazani rezultati porasta čvrstoće, sile kompresije sa starošću (slike 86-89), su u saglasnosti sa drugim literaturnim podacima (122, 115). Za Čedar sir snimljeni dijagrami kompresije pokazuju porast sile kompresije do 5 meseci skladištenje. (122)

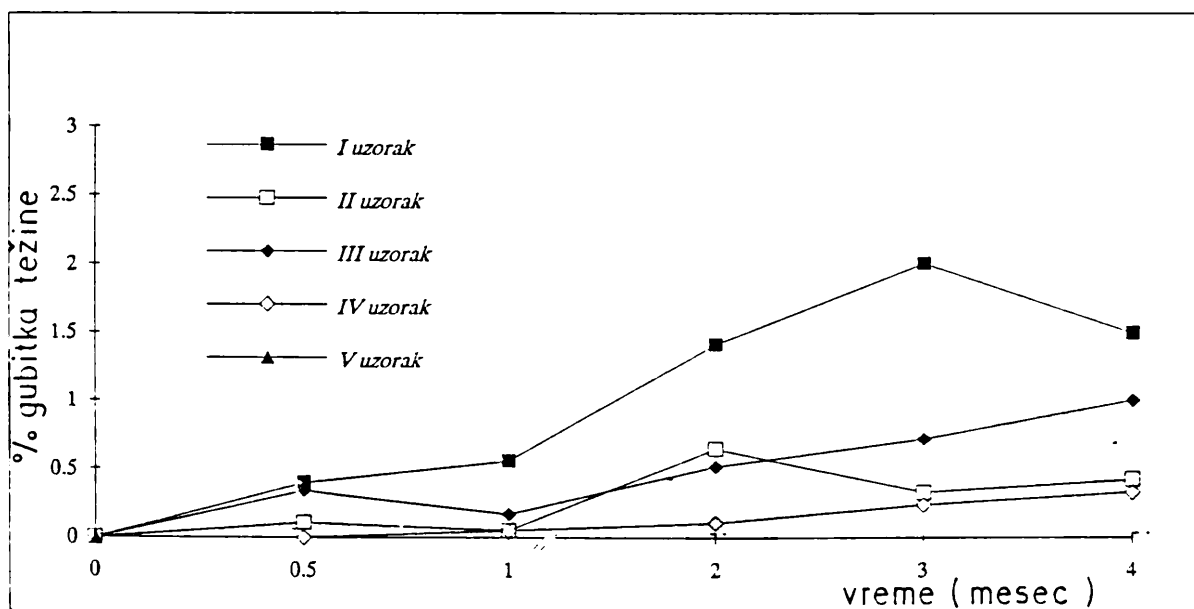
4. 3. 8. Promene gubitka težine

Gubitak težine sira tokom skladištenja zavisi od uslova skladištenja, temperature i vlažnosti vazduha, od veličine sira, osobina i strukture testa (76, 144), a značajno zavisi i od karakteristika kvaliteta primenjenih ambalažnih materijala.

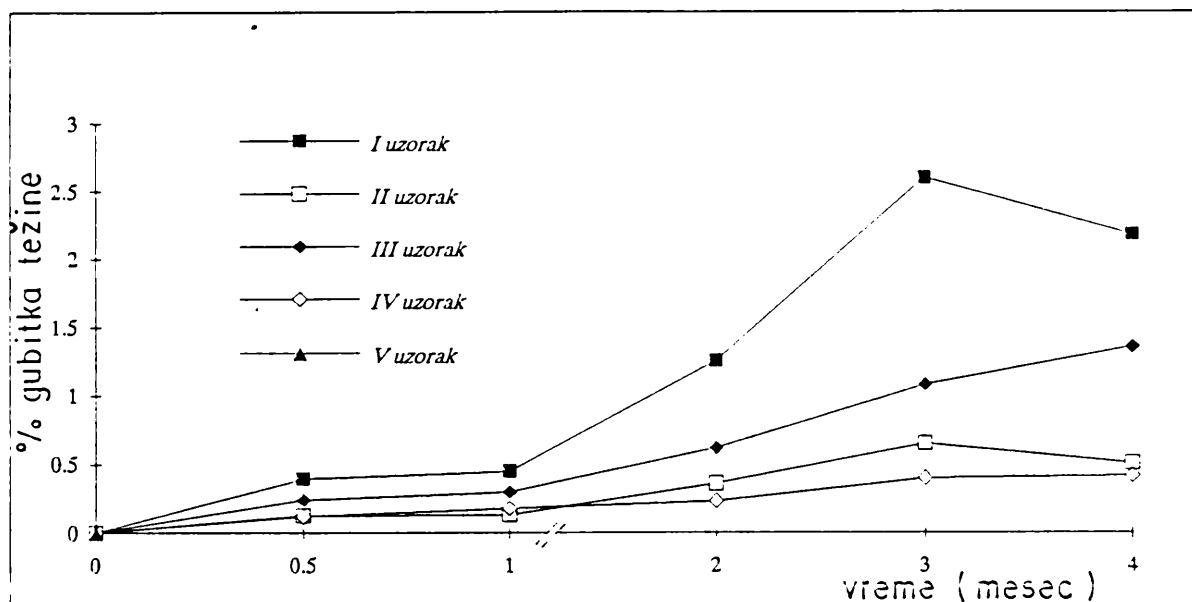
Gubitak težine konfekcioniranog Kačkavalja tokom skladištenja prikazan je na slicama 90-93.



Slika 90. Promene težine uzoraka Kačkavalja pakovanih pod atmosferskim "O" uslovima. Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.



Slika 91. Promene težine uzoraka Kačkavalja pakovanih pod vakuumom "V". Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.



Slika 92. Promene težine uzoraka Kačkavalja pakovanih u modifikovanoj atmosferi "S"
Oznaka uzoraka I-V je navedena u tabeli 12.

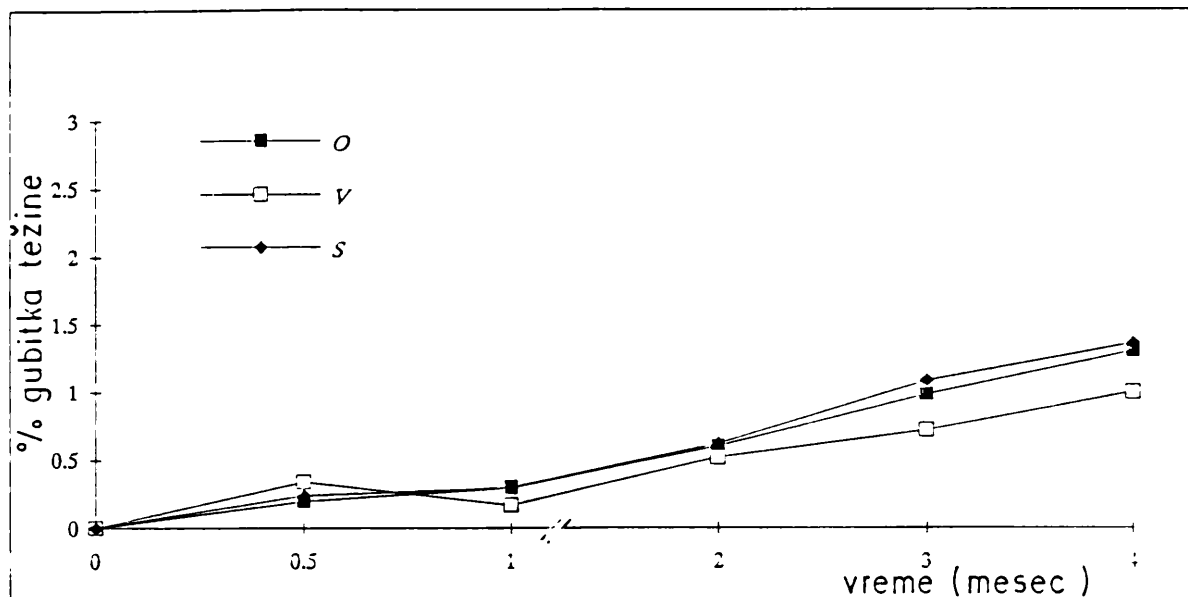
Evidentno je povećanje gubitka težine tokom ispitivanog perioda. Ovaj parametar je zavistan od veličine propustljivosti na vodenu paru. Gubitak težine ipak se ne može objasniti samo kao rezultat smanjenja vode, nego je posledica i drugih promena koje se dešavaju tokom skladištenja sira (111). Razgradnjom i transformacijom pojedinih sastojaka sira, nastaju gasovi koji se postepeno gube, zavisno od propustljivosti gasova primenjenih ambalažnih materijala.

Minimalan gubitak težine na kraju ispitivanog perioda je kod uzoraka IV ("V") 0,33% (slika 91.), a maskimalan gubitak težine je kod uzoraka sira I ("S") 2,18% (slika 92).

Dobijeni rezultati su u skladu sa literaturnim podacima, prema kojima gubitak težine kod Kačkavalja iznosi 2-4% (111). Drugi autori su dobili nešto veći gubitak težine Kačkavalja oko 5%, do četiri meseca skladištenja (63), što može biti posledica kvaliteta primenjene ambalaže, uslova skladištenja pre svega temperature i vlažnosti vazduha.

Posmatrajući vrednost gubitaka težine kod uzoraka u jednom ambalažnom materijalu, a pod različitim uslovima, može se zaključiti da sir upakovan pod vakuumom ima manji gubitak težine. Izuzetak je sir upakovan u materijal I, gde je najmanji gubitak težine u uzorcima pakovanim pod atmosferskim uslovima. Ovo može biti posledica eksperimentalnih uslova (nepravilan raspored uzoraka pri skladištenju).

Karakterističan primer je prikazan na slici 93.



Slika 93. Promene težine uzoraka Kačkavalja pakovanih u materijalu III pod različitim uslovima
Oznaka uslova "O", "V", "S" je navedena u tabeli 13.

Dobijene male vrednosti gubitaka težine su posledica relativno kratkog perioda skladištenja (4 meseca) i relativno dobrih karakteristika svih primenjenih materijala (osim uzorka V).

4. 3. 9. Promene senzornih svojstava

Nakon 21 dan zrenja u komorama, izvršeno je konfekcioniranje i pakovanje Kačkavalja.

Početni senzori kvalitet ispitivanog sira prikazan je u tabeli 38.

Tabela 38. Početna senzorna svojstva Kačkavalja

Svojstvo	Max. poena	Faktor važnosti	Ocena
Spoljni izgled	2	0,4	2.00
Boja	1	0,2	0.80
Testo	2	0,4	1.92
Presek	3	0,6	2,10
Miris	2	0,4	1,72
Ukus	10	2	8.60
Ukupno	20		17,40

Na početku ispitivanja spoljni izgled je ocenjen maksimalnim brojem bodova. Boja je svetlo žuta. Testo je lisnate strukture sa manjim brojem sitnih tehnoloških šupljina, koje su netipične za Kačkavalj. Miris i ukus su prijatni, karakteristični za taj period zrenja.

Rezultati senzorne ocene sira tokom ispitivanog perioda skladištenja u različitim ambalažnim materijalima i uslovima pakovanja prikazani su u tabeli 39.

Tabela 39. Rezultati senzorne analize Kačkavalja tokom 4 meseca skladištenja
Oznake uzoraka I-V i ustova "O", "V" i "S" su navedene u tabelama 12 i 13.

Period skladiš. meseci	Svojstvo	Max. počna	Faktor važ.	Materijal											
				I			II			III			IV		
				O	V	S	O	V	S	O	V	S	O	V	S
0,5	Spoljni izgled	2	0,4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Boja	1	0,2	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
	Testo	2	0,4	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92
	Presek	3	0,6	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
	Miris	2	0,4	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
	Ukus	10	2	9,2	9,4	9,2	9,0	9,2	9,2	9,0	9,2	9,2	9,2	8,4	8,4
1	Spoljni izgled	2	0,4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Boja	1	0,2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Testo	2	0,4	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92
	Presek	3	0,6	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
	Miris	2	0,4	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,80	1,80	1,80
	Ukus	10	2	9,6	9,8	9,8	9,4	9,6	9,6	9,6	9,3	9,4	9,4	9,4	9,6
2	Spoljni izgled	2	0,4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Boja	1	0,2	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9
	Testo	2	0,4	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92
	Presek	3	0,6	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
	Miris	2	0,4	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92
	Ukus	10	2	9,6	9,8	9,8	9,6	9,8	9,8	9,8	7,0	8,0	8,0	9,3	9,4
3	Spoljni izgled	2	0,4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Boja	1	0,2	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9
	Testo	2	0,4	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92
	Presek	3	0,6	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
	Miris	2	0,4	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76
	Ukus	10	2	8,4	8,8	8,8	8,4	8,8	8,8	8,8	2,0	6,0	4,0	8,0	9,0
4	Spoljni izgled	2	0,4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Boja	1	0,2	0,8	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9
	Testo	2	0,4	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92
	Presek	3	0,6	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
	Miris	2	0,4	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92
	Ukus	10	2	8,4	8,8	8,8	8,4	8,8	8,8	8,8	2,0	6,0	4,0	8,0	9,0
4	Spoljni izgled	2	0,4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Boja	1	0,2	0,8	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9
	Testo	2	0,4	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92
	Presek	3	0,6	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
	Miris	2	0,4	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92
	Ukus	10	2	8,4	8,8	8,8	8,4	8,8	8,8	8,8	2,0	6,0	4,0	8,0	9,0

Ocene za spoljni izgled se nisu menjale tokom ispitivanog perioda skladištenja kod svih uzoraka. Osim što je uzorak V već na 0.5 meseci bio plesniv i neupotrebljiv, zbog loših barijernih karakteristika polietilenske folije. Uzorak III je na 4 meseca promenio izgled.

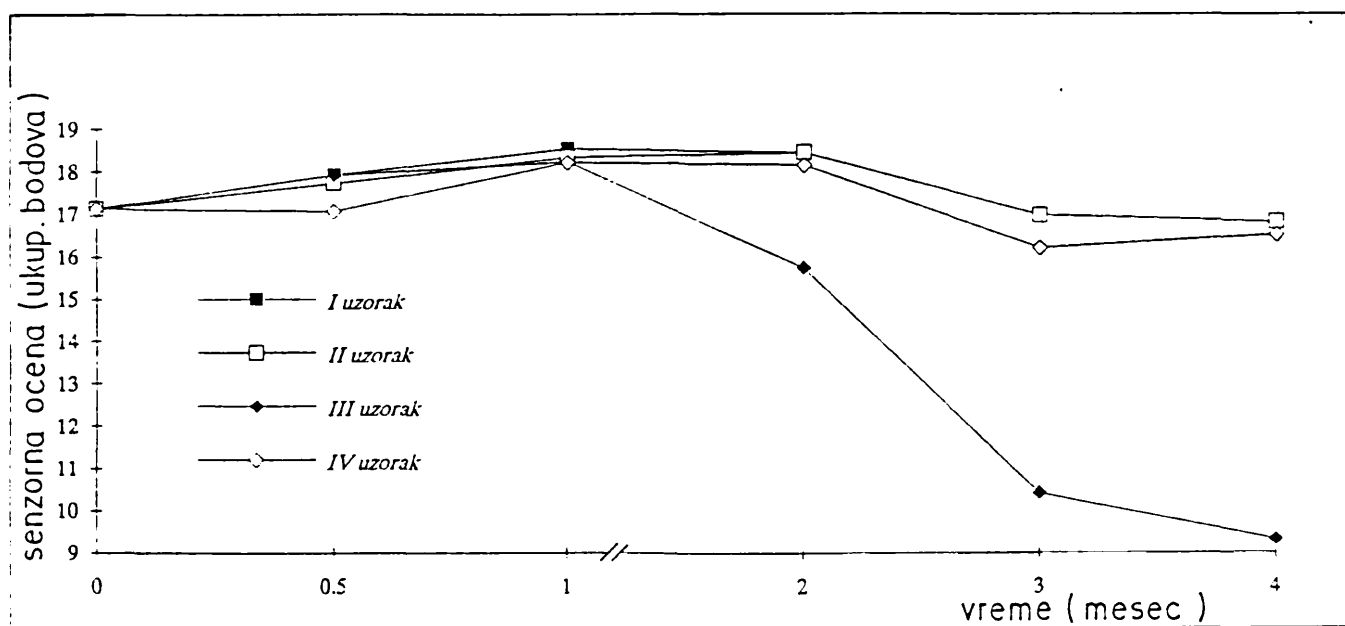
Tipična boja je skoro konstantna tokom ispitivanog perioda.

Testo, početnih 1,92 poena zadržava tokom ispitivanog perioda u svim ambalažnim materijalima.

Presek ima nisku ocenu na startu 2,1, zbog tehnoloških šupljina i drugih nedostataka i tokom skladištenja malo se menja.

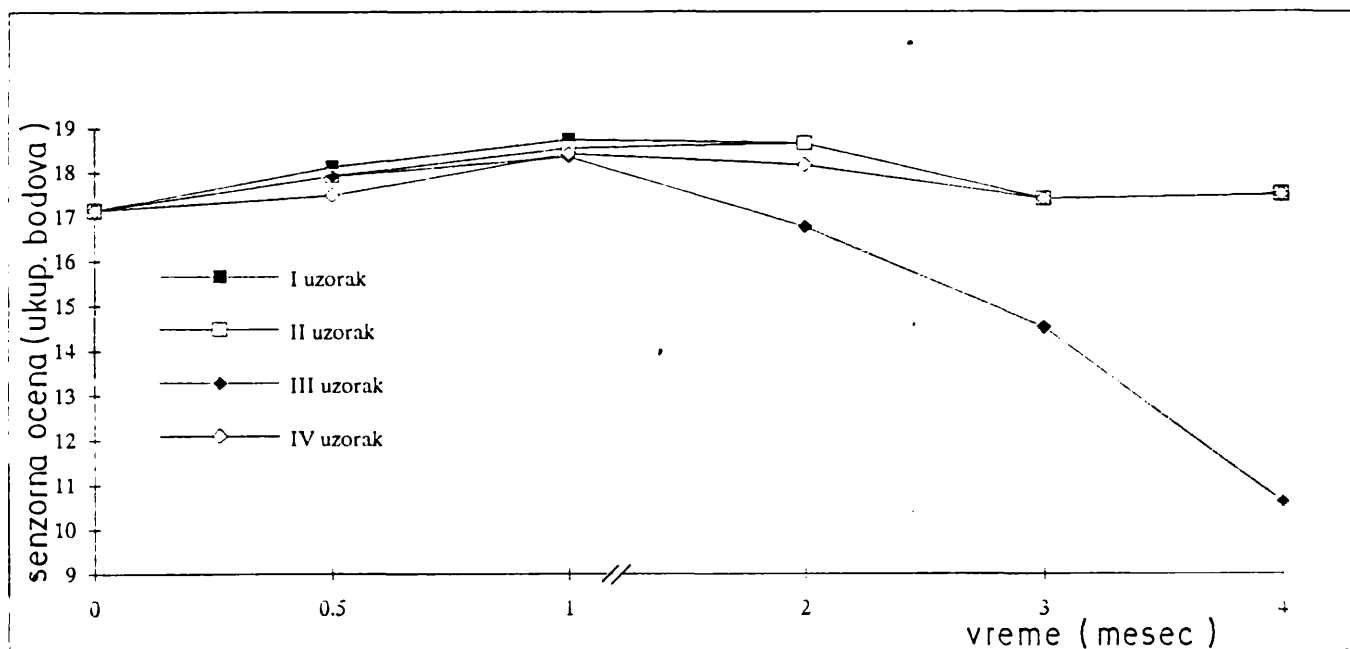
Kao što se u tabeli 39. vidi, najveće razlike su u senzornim svojstvima mirisa i ukusa. Od početnih vrednosti, ocena za miris i ukus raste do 1 mesec i te ocene sir zadržava na 2 meseca, a zatim opadaju do kraja ispitivanog perioda.

Na slikama 94, 95 i 96. prikazani su rezultati ukupnih senzorskih ocena.

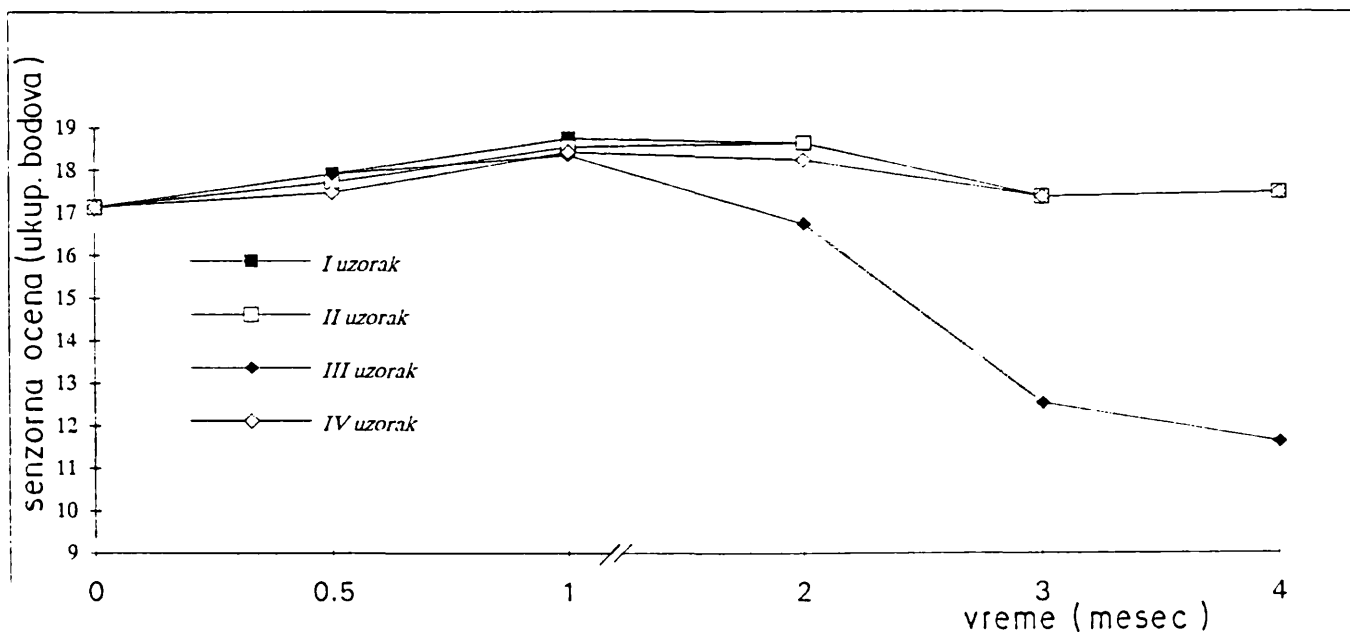


Slika 94. Rezultati senzorne analize uzoraka Kačkavalja pakovanih pod atmosferskim "O" uslovima

Oznaka uzoraka I–IV je navedena u tabeli 12.



Slika 95. Rezultati senzorne analize uzoraka Kačkavalja pakovanih pod vakuumom "V"
Oznaka uzoraka I-IV je navedena u tabeli 12.



Slika 96. Rezultati senzorne analize uzoraka Kačkavalja pakovanih u modifikovanoj atmosferi "S"
Oznaka uzoraka I-IV je navedena u tabeli 12.

Početna senzorna ocena Kačkavalja od 17,14 prema literaturnim navodima (134) odgovara kvalitetu vrlo dobar. Ocene za senzorni kvalitet rastu, te su uzorci I, II i III nakon 0,5 meseci odlični, dok je uzorak IV vrlo dobar. Na mesec dana svi uzorci su odlični, dok na dva meseca uzorak III pokazuje pad senzorne ocene i oni su vrlo dobri. Nakon tri meseca skladištenja senzorna svojstva su nešto lošija u svim ambalažnim materijalima sa različitim ocenama, zavisno od uslova pakovanja. Najlošiji senzorni kvalitet imaju uzorci III i to uzorak

III pakovan pod atmosferskim uslovima je neprihvatljiv sa ukupnom senzornom ocenom 10,42 dok je uzorak III "S" dovoljan – prihvatljiv, a uzorak III "V" je dobar sa ukupnom senzornom ocenom 14,52. Na kraju ispitivanog perioda uzorci I, II i IV su zadržali vrlo dobre ocene, dok je kod uzorka III došlo do daljeg opadanja senzornih svojstava.

Na osnovu prikazanih rezultata može se dati preporuka o optimalnom roku održivosti konfekcioniranog Kačkavalja, zavisno od primenjenih ambalažnih materijala i uslova pakovanja. Do mesec dana skladištenja optimalni kvalitet daju svi primenjeni ambalažni materijali i uslovi pakovanja (I-IV, "O", "V" i "S"). Do dva meseca skladištenja odličan kvalitet je imao sir upakovan u ambalažne materijale I, II, i IV, u svim uslovima pakovanja. Uzorci u materijalu III su vrlo dobri, takođe u svim uslovima pakovanja.

Daljim skladištenjem do tri meseca dolazi do izvesnog rada senzornih svojstava sira i sir u ambalažnim materijalima I, II i IV ima vrlo dobra svojstva, koja zadržava i do četiri meseca.

Uzorci sira u ambalažnom materijalu III na dva meseca su vrlo dobri, a daljim skladištenjem senzorna svojstva su mu znatno lošija.

Posmatrajući uticaj uslova pakovanja može se zaključiti da su uzorci sira pakovani pod atmosferskim "O" uslovima imali lošija senzorna svojstva, dok između uzoraka sira upakovanog pod vakuumom "V" i u modifikovanoj atmosferi "S", nema bitnijih razlika, i toj Kačkavalj je dobio bolje senzorne ocene.

Dobijeni rezultati senzornih svojstava su u saglasnosti sa literaturnim podacima (63), prema kojima je takođe karakterističan porast senzorne ocene Kačkavalja do izvesnog vremena, a zatim pad. Period rasta senzorne ocene tokom zrenja zavisi od niza faktora, procesa proizvodnje, enzimskog kompleksa, uslova skladištenja, primenjene ambalaže i uslova pakovanja.

U literaturi je malo podataka o direktnom uticaju ambalažnih materijala na senzorna svojstva Kačkavalja. U nekim radovima (99) je istaknuto da imajući u vidu promene fizičko-hemijskih i senzornih svojstava Kačkavalja ambalažni materijal PA/PE pruža optimalnu zaštitu siru 60 dana. Istovremeno u ambalažnim materijalima cel/PE i PE/PE sir zadržava optimalna svojstva 20 dana.

Generalno se može zaključiti da su ambalažni materijali boljih barijernih svojstava dali i bolji senzorni kvalitet za duži period, upakovanom Kačkavalju. Primenjeni različiti uslovi pakovanja su takođe imali uticaja na različita senzorna svojstva. Pakovanje pod vakuumom i u modifikovanoj atmosferi daje bolji senzorni kvalitet siru, u odnosu na sir upakovan pod atmosferskim uslovima.

5. ZAKLJUČCI

Na osnovu rezultata ispitivanja ambalažnih materijala, formirane ambalaže, koncentracije gasova u ambalaži, kao i uticaja ambalažnih materijala i uslova pakovanja na kvalitet Kačkavalja, tokom skladištenja može se zaključiti sledeće:

1. Infracrvenom spektroskopijom su potvrđene proizvođačke specifikacije primenjenih ambalažnih materijala, a za uzorak Cryovac folije je identifikovano da je to dvoslojni materijal tipa poliamid/kopolimer polietilena.

2. Primenjeni ambalažni materijali imaju različitu propustljivost gasova. Najbolja barijerna svojstva prema gasovima ima ambalažni materijal PA/PE, dok PETP/PE ima, izuzimajući PE, najlošija barijerna svojstva.

Ambalažni materijali Cryovac folija i PP (G 145)/PE imaju približnu propustljivost O_2 i N_2 , dok je Cryovac folija znatno propustljivija na CO_2 .

3. Svi ambalažni materijali imaju relativno malu propustljivost vodene pare. Najmanju propustljivost ima PP (G 145)/PE, zatim PA/PE dok Cryovac folija i PE folija imaju podjednaku propustljivost vodene pare.

4. U vidljivom delu spektra svi ambalažni materijali su veoma propustni (preko 80%), dok u UV delu spektra su različito propustni. Najlošiji rezultati su za PE foliju koja u celom opsegu talasnih dužina propušta 68–100%. Cryovac folija takođe pruža lošu zaštitu od svetlosti, već od 245 nm je propustna preko 80%. Najbolju zaštitu u UV oblasti pruža ambalažni materijal PETP/PE, zatim PP (G 145)/PE i PA/PE.

5. Sa aspekta fizičko-mehaničkih svojstava (površinska masa, debljina, zatezna jačina i istezanje) primenjeni ambalažni materijali su dobrog, ujednačenog kvaliteta, prema deklarisanim vrednostima.

6. Od ispitanih ambalažnih materijala je pravilno i kvalitetno formirana ambalaža.

7. Propustljivost gasova ambalažnih jedinica direktno zavisi od propustljivosti ambalažnih materijala.

8. Koncentracija gasova u ambalaži punjnoj sa CO_2 , O_2 i N_2 i njihovom smešom tokom vremena se menja različitom brzinom zavisno od propustljivosti ambalažnih materijala i od razlike parcijalnih pritisaka u i izvan ambalaže.

Razmena gasova sa okolinom ide do izjednačavanja parcijalnih pritisaka. Na brzinu te razmene utiču isti faktori kao i na propustljivost.

9. Koncentracija gasova u ambalaži iznad sira menja se po istoj zakonitosti kao i "prazno" zatvorena ambalaža, s tim što na sastav te atmosfere utiče i upakovan Kačkavalj. Sir

adsorbuje O₂ iz atmosfere, a otpušta CO₂. Na izmenu koncentracije gasova značajno utiču i propustljivosti ambalažnih materijala.

10. Nije dokazana zavisnost opadanja sadržaja vode od primenjenih ambalažnih materijala. Evidentan je uticaj uslova pakovanja na gubitak sadržaja vode, Kačkavalj pakovan pod vakuumom "V" ima manji gubitak sadržaja vode od uzoraka pakovanih pod atmosferskim uslovima "O" i u zoni zaštitnog gasa "S".

11. Tokom ispitivanog perioda minimalne su promene pH vrednosti. Blagi porast pH vrednosti na kraju ispitivanog perioda je karakterističan za sve uzorke, nezavisno od primenjenih ambalažnih materijala. Uzorci pakovani pod vakuumom imaju nešto više pH vrednosti u odnosu na one pakovane pod atmosferskim uslovima i u modifikovanoj atmosferi.

12. Tokom četvoromesečnog skladištenja sadržaj UN se minimalno menja, pokazujući tendenciju blagog povećanja vrednosti usled povećanja sadržaja suve materije, odnosno gubitka vode.

– Sadržaj neproteinskog azota rasteu svim uzorcima i u svim uslovima pakovanja, sa malim nesistematičnim međusobnim razlikama te se ne može uspostaviti zavisnost sa primenjenim ambalažnim materijalima i uslovima pakovanja.

– Na kraju ispitivanog perioda zapažen je blagi porast i rastvorljivog azota, nezavisno od primenjenih ambalažnih materijala. Izvesna zavisnost se može uspostaviti sa primenjenim uslovima pakovanja. U uzorcima pakovanim pod atmosferskim uslovima i u modifikovanoj atmosferi sličan je porast, dok je nešto niži sadržaj rastvoljivog azota u uzorcima pakovanim pod uslovima vakuuma.

13. Peroksidi, kao mera oksidacionih promena su u direktnoj zavisnosti od propustljivosti ambalažnih materijala na kiseonik. Od primenjenih uslova, najbolje su se pokazali uzorci pakovani pod vakuumom, dok su slične promene peroksida u uzorcima pakovanim pod atmosferskim uslovima i u modifikovanoj atmosferi.

14. U SDE frakciji isparljivih komponenata arome identifikovane su isparljive niže masne kiseline homologe serije (C₄–C₁₂), etil-estri karbonske i kaprilne kiseline. Tokom ispitivanog perioda skladištenja koncentracija isparljivih komponenata arome nepravilno raste ili opada. Ustanovljena je izvesna korelacija između barijernih svojstava ambalažnih materijala i promena udela isparljivih komponenata. Nešto izrazitiji je uticaj uslova pakovanja. Kod većine identifikovanih komponenata relativni udeo u uzorcima pakovanih pod vakuumom je drukčiji od uzoraka pakovanih pod atmosferskim uslovima i u modifikovanoj atmosferi.

15. Reološka karakteristike Kačkavalja izražene silom kompresije, se menjaju tokom ispitivanog perioda. Promene karakteriše naizmeničan pad i porast vrednosti sile kompresije. Na kraju četvoromesečnog perioda u svim uzorcima sile kompresije imaju izrazitiji porast.

Najveću tvrdoću imaju uzorci sira u materijalima najveće propustljivosti na vodenu paru, a najmanju tvrdoću, imaju uzorci sira u materijalima najboljih barijernih svojstava. Uzorci sira pakovani pod atmosferskim uslovima i u modifikovanoj atmosferi imaju bliske

vrednosti sile kompresije. dok uzorci pakovani pod vakuumom su čvršći odnosno imaju više sile kompresije.

16. Kod svih ispitivanih uzoraka karakterističan je mali gubitak težine tokom ispitivanog perioda i kreće se od 0,33% kod uzoraka IV "V" do 2,18% kod uzorka I "S". Uzorci sira u materijalima boljih barijernih svojstava PP (G 145)/PE i PA/PE imaju manji gubitak težine.

Posmatrajući uticaj uslova pakovanja, može se zaključiti da nema razlike u gubitku težine kod uzoraka pakovanih pod običnim, atmosferskim uslovima i u modifikovanoj atmosferi, dok sir upakovan pod vakuumom ima manji gubitak težine.

17. Kačkavalj upakovan u ambalažni materijal najslabijih barijernih svojstava ima i najlošije senzorne ocene. Izdvajaju se uzorci sira upakovani u ambalažne materijale Cryovac, PP (G 145)/PE i PA/PE sa podjednako dobrim senzornim ocenama. U ovim ambalažnim materijalima sir ima odlična senzorna svojstva dva meseca, a do četiri meseca je vrlo dobrog kvaliteta.

Ambalažni materijal PETP/PE pruža odličnu zaštitu siru jedan mesec, a do dva meseca sir ima vrlo dobra svojstva.

Uzorci sira upakovani pod vakuumom i u modifikovanoj atmosferi imali su podjednake i nešto više senzorne ocene u odnosu na sir upakovan pod običnim uslovima.

18. Na osnovu rezultata ispitivanja može se zaključiti da su se izdvojili ambalažni materijali Cryovac folija, PP (G 145)/PE i PA/PE koji pružaju adekvatnu zaštitu konfekcioniranom Kačkavalju.

19. Rezultati ispitivanja uticaja uslova pakovanja na promene Kačkavalja, pokazuju najbolji zaštitni efekat vakuum pakovanja.

20. Dobijeni rezultati ispitivanja uticaja ambalažnih materijalala i uslova pakovanja na kvalitet konfekcioniranog Kačkavalja, predstavljaju doprinos nauci o ambalažnim materijalima, ambalaži i pakovanju, doprinos tehnologiji sireva sa aspekta pakovanja, takođe je značajan i doprinos praksi primene ambalažnih materijala domaće proizvodnje za pakovanje sireva.

6. LITERATURA

1. Sacharow, S., Griffin, R. (1970): Food Packaging, AVI Publishing Company, Inc. Westport, Connecticut. 412
2. Crnčević, V. (1980): Ambalaža za životne namirnice, Privredni pregled, Beograd, 158
3. Gvozdrenović, J. (1987): Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad
4. Hanlon, F. J. (1984): Handbook of package engineering, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 560
5. Curaković, M. (1979): Doktorska disertacija, Poljoprivredni fakultet, Zemun
6. Goddard, R. (1990): Packaging Materials, Pira, Randalls Road. Leatherhead, 139.
7. Paine, F. (1990): Packiging Design and Performance, Pira, Leatherhead. U. K., 124
8. Kanački, L. (1994): Savremeno pakovanje, 1-3, 165
9. Guillet, J. (1973): Polymers and Ecological Problems, Plenum Press, New York, London, 206
10. Lazić, V. (1989): Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad
11. Sacharow, S. (1976): Food Engineering, 1, 55
12. Paul, G., Heiss, R., Becker, K., Radthe, R. (1972): Fette Sefen Anstrichmittel. 74, 2, 120.
13. Heiss, R. (1980): Verpackung von Lebensmitteln. Springer Verlag, Berlin. Heidelberg. New York, 50.
14. Karel, M. (1973): Food Technology, 28, 51
15. Lefaux, R. (1972): Les materieres plastiques dans l'industrie alimentaire, compagnie Francaise d'Editions, Paris, 559
16. Tager, A. (1972): Physical Chemistry of Polimers, Translated from the Russian by Sobolev, D., Mir Publishers, Moscow, 558
17. Malkin, A. Y., Askadsky, A. A., Kovriga, V. V., Chalykh, A. E. (1983): Experimental Methods of Polymer Physics, Mir Publishers, Moscow, 520
18. Kopšak, V. V. (1985): Tehnoloija plastičeskih mass. Himija, Moskva, 558
19. Poljakov, A. V., Duntov, F. I., Safier, A. E. (1988): Polietilen visokava davljenije, Himija, Moskva, 199
20. Gulj, V. E., Alentin, M. C. (1985): Osnovni pererabotki plastmas, Himija, Moskva, 398
21. Krevelen, D. W., Hoftyzer, P. J. (1976): Peoperties of polymers. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 620
22. Altenpohl, D. G. (1980): Materials in World Perspective, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 219
23. Vujković, I., Lazić, V., Curaković, M., Gvozdrenović, J. (1993): Zbornik radova sa I jugoslovenskog kongresa plastičara i gumara, Jupa, Beograd, 120.
24. Pariat, M. (1988): Embalage Digest, 30, 324, 82
25. Anon (1991): Report LGA-0,67, Norwolk, USA
26. Ilter, M., Ozilgen, M., Orbey, N. (1991): Polym. int. 25, 4, 221
27. Briston, J. H. (1987): Converter, 24, 7, 10
28. Teeson, J. D. et al (1991): Int. Food Sci. Technol. 26, 2, 225

29. Cegnar, F. (1987): Zbornik radova Jugoslovenske industrije za preradu voća i povrća. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 197
30. Curaković, M., Lazić, V. (1992): Zbornik radova "Savremeni trendovi u mlekarstvu". CHR Hausen's laboratorija, Beograd
31. Lazić, V., Curaković, M. (1987): Zbornik radova XXV Seminar za mljekarsku industriju, PBF Zagreb.
32. Zakon o zdravstvenoj ispravnosti životnih namirnica ji predmeta opšte upotrebe (1991): Službeni list SFRJ, 53.
33. Pravilnik o uslovima u pogledu zdravstvene ispravnosti predmeta opšte upotrebe koji se mogu stavljati u promet (1983): Službeni list SFRJ, 26.
34. Lučić, D. (1983): Topljeni sir u limenkama, Udruženje mljekarskih radnika SRH. Zagreb, 126
35. Lazić, V., Gvozdrenović, J., Curaković, M., Vujković, I., (1988): Zbornik radova XXVI Simpozijum za mljekarsku industriju, PBF Zagreb, 82.
36. Stehle, G. (1987): Materials for packaging, in Cheesemaking, Science and Technology, edited by Eck, A., Lavoisier Publishing Inc., Paris, English Teanslation of the second French ed. 345.
37. Seymour, B. R., Cheng, T. (1987): Advances in Polyolefins the World's Most Widely used Polymers, New York, 568
38. Petrović, Z. (1969): Eksperimentalna hemija i tehnologija polimera. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 383
39. Rapajić, B. (1976): Prerada plastičnih masa ekstrudiranjem, Privredni pregled. Beograd, 208
40. Stoilković, D. (1986): Polietileni, proizvodnja, svojstva, primena i prerada. Biblioteka polimerstvo – serija tečajevi, Zagreb, 59
41. Stričević, N. (1983): Suvremena ambalaža, II i III deo, Školska knjiga, Zagreb, 342
42. Griffin, R. C., Ir., Sacharow, S., Brody, A. L. (1985): Principles of Package Development, Avi Publishing Company, Westport, Connecticut, USA, 378
43. Đurasović, M., Bogdanović, V. (1988): Plastika i guma, 4, 151.
44. Jelisavac, B., Bogdanović, V. (1989): Plastika guma. 1, 30.
45. Đurasović, N., Bogdanović, V. (1989): Plastika i guma, 2. 79.
46. Bull. M.F. (1978): Brief Communications 20th Int. Dairy Congress. Paris. 1002.
47. Fabrička dokumentacija, interni normativi, "Viskoza", Loznica
48. Radišić, M., Vujković, I., Lazić, V. (1989): Zbornik radova "Savropak". Beograd. 18.
49. Lorenzen, O., Ernest, W. (1990): Alimenta, 29, (3), 57
50. Stričević, N. (1982): Suvremena ambalaža, I deo, Školska knjiga, Zagreb, 230
51. Fabrička dokumentacija, interni normativi, "Tipoplastika", Gornji Milanovac
52. Sacharow, S. (1976): Handbook of Package Materials, AVI Publishing Company, INC, Westport. Connecticut, 243
53. Stepanić, M., Fisonić, M., Bašić, T. (1989): Polimeri 10, 6, 160.
54. Hensen, F. (1985): Polimeri, 6, 10-11, 261.
55. Hessenbruch, R. (1989): Tehnička dokumentacija "Barmag Ag".
56. Stevanović, P. (1993): Diplomski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad
58. Anoun, (1991): Savremeno pakovanje, 3, 8

59. Morel, F. (1994): *Process*, 1091, 28
60. Anonn (1990): *Process*, 1055, 41
61. Odet, G., Zachrisson, C. (1982): *IDF Bulletin No. 143*, 102.
62. Carić, M. (1987): *Mediterranean Cheese Varieties Ripened Cheese Varieties Native to the Balkan Countries*. in *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology*. vol. 2, edited by Fox, P. F., Elsevier Applied Science Publishers Ltd. 257
63. Milanović, S. (1993): *Doktorska disertacija*, Tehnološki fakultet, Novi Sad
64. Lazić, V., Curaković, M., Gvozdrenović, J., Vujković, I. (1989): *Mljekarstvo*, 39, 2, 31
65. Curaković, M., Lazić, V., Gvozdrenović, J., Vujković, I. (1993): *Prehrambena industrija*, 1-2, 4, 24.
66. Tamine, A. Y. (1986): *Modern Cheesemaking: Hard Cheeses in Modern Dairy Technology*, vol. 2., edited by R. K. Robinson, Elsevier Applied Sci Publishers Ltd, London, 35
67. Bojkow, E., Foissy, E. (1978): *Brief Communications*, 20th Int. Dairy Congress, Paris, 997.
68. Miljković, V. (1977): *Hemija i tehnologija mleka*, Naučna knjiga, Beograd. 375.
69. Stehle, G., Stiegeler, A. (1978): *Brief Communications*, 20th Int. Dairy Congress, Paris, 1009.
70. Kosikowski, F. V. (1982): *Cheese and Fermented Milk Foods*, Edvard Brothers Inc., Ann Arbor Mich. 690
71. Stehle, G. (1978): *Brief Communications*, 20th Int. Dairy Congress, Paris, 995.
72. Scott, R. (1981): *Cheesemaking Practice*, Applied Science Publishers Ltd, London. 475.
73. Sparakowsky, W. (1990): *Neue Verpackung*, 11, 24
74. Stehle, G. (1988): *Neue Verpackung*, 2, 22
75. Fox, P. F. (1989): *J. Dairy Science* 72, 1379.
76. Choisy, C., Desmazenad, M., Gripon, J. C., Lamberet, G., Lemoir, J., Tourmeur, C. (1987): *Microbiological and Biochemical aspects of Ripening in Cheesemaking*. Science and Technology, edited by Eck, A., Lavoisier Publishing Inc. Paris. English Translation of the Second French ed. 62
77. Šiler, G. G., Rozdav, I. A., Morozov, V. A. (1982) *Moločnaja Promišljenost*. 3. 35
78. *Prospektni materijal* (1991): Cryovac, Grace Italiana SpA, Milano
79. Vranac, K. (1993): *Magistarski rad*, Tehnološki fakultet, Novi Sad
80. Tara, H., Krochta, J. (1994): *Cheese Symposium*, University of California, Davis. 1-8.
81. Matveeva, E. K., Tkačenko, V. V., Poklad, N. G. (1982): *Moločnaja Poemišljenost*, 2, 20
82. Curaković, M., Lazić, V. (1994): *Zbornik radova "Savremeni trendovi u mlekarstvu"*. CHR, Hansen's laboratorija, Beograd, 73
83. Stehle, G. (1987): *The prepackaging of ripened cheeses in Cheesemaking*, Science and Technology, edited by Eck, A., Lavoisier Publishing Inc., Paris, English Translation of the second French ed. 369.
84. Lazić, V., Curaković, M., Gvozdrenović, J., Vujković, I. (1989): *Zbornik radova Tehnološkog fakulteta - Savetovanje aditivi u tehnologiji mleka*. Novi Sad.

85. Fradin, M. (1987): Ripening under film in *Cheesemaking Science and Technology*, edited by Eck, A., Lavoisier Publishing-Inc., Paris. English Translation of the second French ed. 310.
86. Prospektni materijal, Multivac, Export AG, Switzerland
87. Prospektni materijal, Alpma, France
88. Voth, E. (1991): *Pack. Rep.* 9, 21
89. Dürichen, K., Heiss, R., Becker, K. (1970): *Deutsche Molkerei Zeitung* 91, 10, 385
90. Rosenthal, I., Rosen, B., Bernstein, S., Popel, G. (1991): *Milchwissenschaft*, 46 (11), 706
91. Prospektni materijal, Hayssen, Torino, Italy
92. Chen, J. H., Hotshkiss, J. H. (1993): *J. Dairy Sci.* 76, 972
93. Carić, M. (1993): Ripened Cheese Varieties to the Balkan Countries in *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology*, vol. 2, edited by Fox, P. F., Published by Chapman-Hall, London, 263.
94. Mijašinović, Z., Stojanović, L., Ivanović, D., Oljačić, E. (1994): *Zbornik radova "Savremeni trendovi u mlekarstvu" CHR, Hansen's laboratorija, Beograd.* 52
95. Filipović, M. (1957): *Kačkavalj u Makedoniji i Srbiji*. Etnografski muzej, Glasnik, knjiga XX, Beograd, 7
96. Đorđević, J. (1972): *Kačkavalj*, Autorizovano predavanje za poslediplomske studije. Poljoprivredni fakultet, Sarajevo
97. Najdenova, L. (1976): *Hranitelna promišlenost*, 1, 11.
98. Dimov, N., Kozhev, A., Velez, S. (1969): *Inst. po Mlechan Promishlenost, Vidin, Bulgaria*, 3, 185
99. Penelski, I. (1979): *Annual Report of Dairy Research Institute, Vidin, Bulgaria*. vol. IV, 135
100. Yankov, Ya. (1975): *Khranitelna Promishlenost*, 24, 7, 30
101. Kim, J., Lindsay, R. C. (1990): *J. Dairy Science* 73, 1988.
102. Martinez-Castro, I., Sanz, J., Amigo, L., Ramos, M., Martinez-Alvarez, P. (1991): *J. Dairy Research* 58, 239
103. Liang, G., Ramos, S. M., Polo, C., Sanz, J., Martinez-Castro, I. (1990): *J. Dairy Science*, 73, 1676.
104. Law, A. B. (1987): Proteolysis in Relation to Normal and Accelerated Cheese Ripening in *Cheese Chemistry, Physics and Microbiology*, vol. 1., edited by Fox, P. F., Elsevier Applied Science Publishers Ltd, Barking, 365
105. Law, A. B. (1984): Flavour Development in Cheeses in *Advances in the Microbiology and Biochemistry of Cheese and Fermented Milk* edited by Davies, E. F., Law, B. A., Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 187.
106. Đorđević, J. (1982): *Mleko Fizika i hemija INI PKB – Agroekonomik, Tribina, Beograd*, 277
107. Ognjenović, R. (1991): *Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad*
108. Oštrić-Matijašević, B., Turkulov, J. (1980): *Tehnologija ulja i masti, Tehnološki fakultet, Novi Sad*. 313
109. Swern, D. (1972): *Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyju*. Nakladni zavod, Zagreb, 123

110. Law, A. B. (1984): The Accelerated Ripening of Cheese, in *Advances in the Microbiology and Biochemistry of Cheese and Fermented Milk*, edited by Davies E. F., Law B. A., Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 209
111. Todorčić, R. (1976): Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad
112. Šutić, M., Vilušić, S., Obradović, D., Davitkov, A., Marković, D. (1980): *Mljekarstvo*, 30, 5, 133.
113. Šutić, M., Marković, D., Davitkov, A. (1979): *Mljekarstvo*, 29, 6, 122
114. Werner, H. (1989): *Scandinavian Dairy Industry*, 1, 52
115. Walstra, P. (1987): *Proceeding of XXII Int. Dairy Congress*, Hague, 159.
116. Creamer, L. K., Lawrence, R. C., Gilles, . (1988), *New Zealand J. Dairy Science & Technology*, 20, 185
117. Walstra, P. (1991): *IDF Bulletin N° 268*, 3
118. Zoon, P. (1991): *IDF Bulletin N° 268*, 30
119. Younis, By M. F., Tamime. A. Y., Davies, G., Hunter. E. A., ABD El-Hady. S. M. (1991): *Milchwissenschaft* 46, 11, 701
120. Tunick, M. H., Molan, E. J., Shien, J. J., Basch, J. J., Thompson, M. P., Maleeff, B. E., Holsinger, V. H. (1990): *J. Dairy Science* 73, 1671
121. Prentice, J. H. (1987): *Cheese Rheology in Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology*, vol. 1., edited by Fox, P. F., Elsevier Applied Sci. Publishers, Ltd. London, 299
122. Creamer, L. K., Astor, J., Knighton, D. (1988): *New Zealand Dairy Sci. & Tehnol.* 23, 185
123. Haslam, J., Willis, H. A. (1965): *Identifikation and Analysis of Plastics*, Iliffe Boks, Ltd, London
124. Lussy, (1984): *Analitical Gas Permeability Tester GPM-200, Operation Manual*
125. Curaković, M., Vujković, I., Gvozdrenović, J., Lazić, V. (1991): *Praktikum – Kontrola ambalažnih materijala i ambalaže*, II dopunjeno izdanje, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 104
126. Vujković, I. (1989): *Doktorska disertacija*, Tehnološki fakultet, Novi Sad
127. Pejić, O., Đorđević, J. (1975): *Mlekarski praktikum*, Zavod za izdavanje udžbenika SR Srbije, Beograd, 167
128. O'Sullivan, M., Fox, P. F. (1991): *Flair Project Chemical Methods used to Monitor Cheese Ripening*, Department of Food Chemistry, University College, Cork, Ireland
129. Rowland, J. C. (1938): *J. Dairy Research* 9, 42
130. Kuchroo, C. N., Fox, P. F. (1982): *Milchwissenschaft*, 37, 331
131. De Frutos, M., Sant, J. Martinez-Castro, I. (1988): *Chromatographia*, 25, 861
132. Godefroot, M., Sandra, P., Verzele, M. (1981): *J. Chromotography*, 203, 325
133. Spangler, P. L., Jensen, L. A., Amundson C. H., Olson, N. F., Hil, C. G. (1990): *J. Dairy Science* 73, 1420
134. Filajdić, M., Ritz, M., Vojnović, V. (1988): *Mljekarstvo*, 38, 295
135. Musil, V. (1976): *Magistarski rad*, Tehnološki fakultet, Maribor
136. Hummel, O. D. (1978): *Atlas of Polimer and Plastics Analysis*, Verlag Chemie GmbH, 671
137. Hummel, O. D. (1984): *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*, Verlag Chemie GmbH, Vol. 1., vol. 2., 1035

138. Mišović, J., Ast. T. (1975): Instrumentalne metode hemijske analize, Izdavačko-informativni centar studenata, Beograd, 244
139. Gvozdrenović, J., Curaković, M., Lazić, V., Vujković, I. (1990): Prehrambeno-tehnološka i biotehnološka revija, 28. 1, 33.
140. Lazić, V., Curaković, M., Gvozdrenović, J., Vujković, I. (1993): Proceedings of XI Int. Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation, CHISA '93, Praha, 397.
141. Carić, M., Milanović, S. (1994): Cheese Symposium, University of California, Davis, 1-14.
142. Hassan, H. N., El-Deeb, S. A. (1988): Food Chemistry, 30, 245
143. Rosenberg, M. (1994): Cheese Symposium, University of California, Davis, 1-17.
144. Alrubai, A. (1979): Doktorska disertacija, Poljoprivredni fakultet, Beograd
145. Škvarlova, H. C. M. (1990): Reznameta na dokladi i naučni sobšenja, obnovjavane na tehnologite – Osnovna a naučno tehničkiskija, Progres v mlečnata promišlena, Vidin, 29
146. Dorđević, J. (1974): Mljekarstvo, 3, 54
147. Đulinac, B. (1993): Zbornik radova sa Savetovanja o unapređenju uljarstva Jugoslavije, Beograd, 308.
148. Hardi, J. (1987): Mljekarstvo 37, 8, 107.
149. Omar, M. M., El-Zayot, A. (1986): Food Chemistry, 22, 83.
150. Ognjenović, R., Carić, M., Gavarić, D., Milanović, S. (1991): Proceedings of 8th World Congress of Food Science and Technology, Toronto, P050, 173.
151. Carić, M., Gavarić, D., Ognjenović, R., Milanović, S., Kulić, Lj. (1993): Hungarian J. Ind. Chemm (in press)
151. Bosset, J. O., Collomb, M., Spahni, M., Gauch, R. (1991): FAM Information, 224, 34

