

# Mogućnosti primjene nekih novih metoda pakiranja u proizvodnji sira

---

Čabrilo, Tereza

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:936692>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-14**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**Sveučilište u Zagrebu**  
**Prehrambeno-biotehnološki fakultet**  
**Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija**

**Tereza Čabrilo**

7171/PT

**MOGUĆNOSTI PRIMJENE NEKIH NOVIH METODA PAKIRANJA U  
PROIZVODNJI SIRA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Predmet:** Kemija i tehnologija mlijeka i mliječnih proizvoda

**Mentorica:** doc. dr. sc. Irena Barukčić

**Zagreb, 2018.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

**Sveučilište u Zagrebu**

**Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

**Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija**

**Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo**

**Laboratorij za tehnologiju mlijeka i mliječnih proizvoda**

**Znanstveno područje: Biotehničke znanosti**

**Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija**

### **Mogućnosti primjene nekih novih metoda pakiranja u proizvodnji sira**

**Tereza Čabrilo, 0058208177**

#### **Sažetak:**

Sir je namirnica vrlo složenog sastava i svojstva koja ovise ne samo o sirovini i primijenjenom načinu proizvodnje, već i o uvjetima čuvanja koji podrazumijevaju održavanje hladnog lanca. Neodgovarajuće pakiranje, oštećena ambalaža, te nepravilno rukovanje uvelike ubrzavaju gubitak kvalitete sireva. S druge strane, suvremeni potrošač sve je više ekološki osviješten i zahtijeva za namirnicama što dulje trajnosti proizvedenim uz minimalnu uporabu aditiva. U radu su prikazane mogućnosti novih metoda pakiranja sira razvijene u skladu sa zahtjevima potrošača i novim tehnološkim dostignućima. Način pakiranja sira treba biti odabran s obzirom na njegova svojstva poput udjela vode i masti, senzorskih i teksturalnih svojstava. Mnoga istraživanja provedena su na primjeni modificirane atmosfere sa sastavom plinova prilagođenim različitim vrstama sireva, jestivih filmova s prirodnim konzervansima te specifičnih biofilmova s izraženim antimikrobnim učinkom. Također, istražuje se i primjena aktivnog pakiranja s inkorporiranim aditivima koji se otpuštaju u sir, djeluju antimikrobno ili antioksidativno te produljuju trajnost i povećavaju kvalitetu sira.

**Ključne riječi:** sir, kvaliteta, trajnost, aktivno pakiranje, biofilmovi, kontrolirana i modificirana atmosfera

**Rad sadrži:** 34 stranice, 2 slike, 46 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb**

**Mentorica:** doc. dr. sc. Irena Barukčić

**Datum obrane:** 16. srpnja 2018.

## **BASIC DOCUMENTATION CARD**

**Bachelor thesis**

**University of Zagreb**

**Faculty of Food Technology and Biotechnology**

**University undergraduate study Food Technology**

**Department of Food Engineering**

**Laboratory for Technology of Milk and Milk Products**

**Scientific area: Biotechnical Sciences**

**Scientific field: Food Technology**

**Possibilities of implementing some novel packaging methods in cheese production**

**Tereza Čabrilo, 0058208177**

### **Abstract:**

Cheese has a very complex composition and characteristics dependent not only on raw material and production technology, but also on storage conditions which imply maintenance of the cold chain. Inadequate or damaged packaging and improper manipulation accelerate the loss of the cheese quality. On the contrary, the modern consumer has a growing ecological awareness and demands for minimally processed food with longer shelf life. This thesis presents an overview of achievements in cheese packaging, developed in accordance with consumer demands and with new technological improvements as well. Packaging method for cheese needs to be adjusted to characteristics of the cheese, such as moisture content, sensory and textural properties. Numerous studies focused on the application of modified atmosphere with gas composition adjusted to fit different types of cheese, edible films incorporating natural preservatives and biofilms composed of certain bacterial species surrounded by matrix or polysaccharides with a higher antimicrobial resistance. The application of active packaging whose incorporated additives are released into the cheese, have antimicrobial or antioxidative effect and prolong durability and an increase in cheese quality is also very popular.

**Keywords:** cheese, quality, shelf life, active packaging, biofilms, controlled and modified atmosphere, intelligent packaging

**Thesis contains:** 34 pages, 2 figures, 46 references

**Original in:** Croatian

**Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb**

**Mentor:** Irena Barukčić, PhD, Assistant professor

**Defence date:** 16th July, 2018

• **SADRŽAJ**

<b>1. Uvod.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Osnove tehnologije proizvodnje sira.....</b>	<b>2</b>
2.1 ČIMBENICI KVARENJA SIRA.....	6
<b>3. Novi načini pakiranja sira.....</b>	<b>7</b>
3.1 TEHNOLOGIJA AKTIVNOG I PAMETNOG PAKIRANJA.....	9
3.1.1 Aktivno pakiranje.....	10
3.1.2 Odstranjivači kisika.....	11
3.1.3 Emiteri i odstranjivači ugljičnog dioksida.....	12
3.1.4 Antimikrobna ambalaža.....	13
3.1.5 Apsorberi vlage.....	16
3.1.6 Sustavi koji otpuštaju antioksidanse.....	17
3.1.7 Apsorpcija ili otpuštanje mirisa i okusa.....	18
3.2 PAMETNO PAKIRANJE.....	19
3.2.1 Indikatori.....	19
3.2.2 Biosenzori.....	21
3.2.3 RFID.....	22
3.2.4 Biofilmovi.....	22
3.3 KONTROLIRANA I MODIFICIRANA ATMOSFERA.....	23
3.4 JESTIVI FILMOVI.....	25
<b>4. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>29</b>
<b>5. REFERENCE.....</b>	<b>30</b>

## **1. UVOD:**

Sir podrazumijeva mliječne proizvode koji se proizvode koagulacijom mlijeka, a koji se razlikuju po teksturalnim karakteristikama, aromi, okusu, udjelu vode, itd. Te su razlike prvenstveno uvjetovane upotrijebljenim sirovinama kao što su vrsta mlijeka i starter kultura, zatim uvjeti proizvodnje, zrenja i skladištenja, a koji ovise o vrsti i karakteristikama sira koji se proizvodi. Ukoliko navedeni uvjeti nisu odgovarajući, doći će do brze degradacije sira i gubitka njegove kvalitete. Najvažniji čimbenici kvarenja sira su mikroba kontaminacija do koje može doći u bilo kojem koraku tijekom prerade mlijeka, proizvodnje, zrenja ili skladištenja sira ukoliko uvjeti nisu zadovoljavajući, oksidacijske promjene, migracija vlage u sir ili iz njega te migracija kontaminanta iz ambalažnog materijala u sir. Očuvanje sira tijekom skladištenja omogućuje se primjenom odgovarajućeg načina pakiranja koji se odabire ovisno o vrsti i svojstvima sira, kao što su udio vode i masti te senzorska i teksturalna svojstva (Robertson, 2010; Tratnik i Božanić, 2012).

Najstariji ostatci pakiranja hrane datiraju iz prapovijesti, u vrijeme kad su zajednice ljudi često migrirale s jednog mjesta na drugo, tijekom čega se vršila robna razmjena s drugim ljudskim zajednicama. Hrana se u početku pakirala u materijale kao što su lišće, životinjske kože ili kore, dok su za pohranu i transport tekućina, prvenstveno vina, stari Grci koristili amfore. U istu su se svrhu razvile i drvene bačve. S vremenom su se otkrivali novi materijali i postupci pakiranja, naročito u 19. stoljeću - vremenu velikih otkrića na području prirodnih znanosti, pa se tako hrana počela pakirati i u staklo, limenke, plastičnu i ostalu ambalažu (Karaman i sur., 2003).

Osnovna funkcija ambalaže jest zaštita prehrambenog proizvoda od čimbenika kvarenja poput utjecaja vlage, kisika, svjetlosti, kukaca, glodavaca i drugih štetočina, mikroorganizama, topline. Time se omogućava očuvanje svojstava nakon proizvodnje, transport i skladištenje hrane bez štetnih posljedica za njezinu sigurnost. Usprkos kontroliranju higijene i sanitacije tijekom proizvodnje hrane, namirnice su podložne degradaciji, zbog čega način pakiranja ima veliku ulogu u očuvanju kvalitete (Lovrić, 2003; Vujković i sur., 2007).

S obzirom na to da je sir namirnica izrazito složenog sastava koji uključuje i određenu mikrofloru, procesi degradacije njegove kvalitete, prije svega u organoleptičkom smislu, znatno se ubrzavaju ukoliko su način pakiranja i rukovanja sirom neodgovarajući. Osim toga, većina sireva se radi lakšeg transporta, rukovanja i jednostavnije pripreme za konzumaciju porcionira u manje jedinice prije samog postupka pakiranja. Time se povećava kontaktna površina između same namirnice i okoline, pa je potrebno pažljivo odabrati prikladan materijal i način pakiranja kako bi se negativni

vanjski čimbenici sveli na minimum. Nadalje, suvremeni potrošači žele minimalno procesuiranu hranu sa što manjim udjelom konzervansa i drugih aditiva, što duljim rokom trajanja i mogućnošću očuvanja organoleptičkih svojstava. S druge strane, njena priprema za konzumaciju treba biti što brža i jednostavnija. U skladu s time, raste potražnja primjerice za sirevima proizvedenim na tradicionalni način iz sirovog mlijeka bez ili uz minimalnu toplinsku obradu, a koji imaju odgovarajuću trajnost i kvalitetu (Patel i sur., 2015).

U skladu s tim, razvijaju se novi načini pakiranja, kao i novi ambalažni materijali, a postupno se napušta koncept minimalne interakcije između njih i upakiranog proizvoda. Sve širu primjenu imaju sustavi koji mogu ulaziti u interakcije s upakiranim proizvodom kako bi se omogućilo bolje očuvanje njegovih svojstava tijekom što duljeg vremenskog perioda ili sustavi koji mjere određene parametre na temelju čijih se vrijednosti može zaključiti o ispravnosti proizvoda za konzumaciju. Takvi su sustavi tzv. aktivnog i pametnog pakiranja (Dobrucka i sur., 2014).

Novim metodama pakiranja pripadaju i modificirana atmosfera s odgovarajućim sastavom plinova za maksimalno produljenje trajnosti namirnica te jestivi filmovi s inkorporiranim antioksidansima, antimikrobnim agensima ili nekim drugim aditivima, čija je prednost biorazgradnost i mogućnost recikliranja (Patel i sur., 2015).

Cilj ovog rada jest pružiti pregled nekih novih metoda pakiranja čija se primjena istražuje u proizvodnji sireva.

## **2. OSNOVE TEHNOLOGIJE PROIZVODNJE SIRA**

Prema definiciji, sir je svježi proizvod ili proizvod koji je dozrijevaao određeni vremenski period proizveden odvajanjem sirutke nakon koagulacije mlijeka (obranog ili djelomično obranog), vrhnja, sirutke ili njihovom kombinacijom (Pravilnik, NN 64/17).

Sir je primarno koncentrat glavnog mliječnog proteina kazeina (osim ukoliko se ne radi o sirutkinom siru) i mliječne masti. Tijekom proizvodnje sira proteini i mliječna mast koncentriraju se između 6 i 12 puta. Sirevi se mogu podijeliti na nekoliko načina, kao primjerice prema vrsti mlijeka od kojega se sir proizvodi, načinu grušanja mlijeka, udjelu masti u suhoj tvari, udjelu vode u bezmasnoj suhoj tvari sira, sličnosti u načinu proizvodnje, načinu zrenja i području ili mjestu proizvodnje (Tratnik i Božanić, 2012).

Najstariji arheološki nalazi koji upućuju na proizvodnju sira od kozjeg i ovčjeg mlijeka datiraju u razdoblje između 7000 i 6000 godina prije Krista. U srednjem se vijeku sir koristio i kao platežno sredstvo. Često se proizvodio u redovničkim samostanima. Krajem 19. i početkom 20. stoljeća proizvodnja sira naglo je porasla uslijed naglog tehnološkog napretka i industrijske revolucije. Europa se smatra kolijevkom modernog sirarstva (Tratnik i Božanić, 2012; Matijević i sur., 2015).

Bez obzira na vrstu, tehnološki proces proizvodnje sira uvijek podrazumijeva iste operacije: sirenje odnosno grušanje (koagulacija mlijeka) i obrada gruša ( samoprešanje pod vlastitom masom u proizvodnji svježeg sira, rezanje gruša na kockice, „sušenje zrna“), nakon čega slijedi oblikovanje, prešanje i soljenje sirnog zrna. Zatim se provodi zrenje karakteristično za vrstu sira koja se proizvodi (Tratnik i Božanić, 2012; Kirin, 2016).

Koagulacija, odnosno sirenje mlijeka može se provoditi djelovanjem kiselina ili enzima. Kiselinskom koagulacijom nastaje kiseli gruš koji koristimo u proizvodnji svježih sireva. Provodi se djelovanjem kiseline nastale tijekom vrenja mlijeka uzrokovanog uglavnom mezofilnim kulturama bakterija mliječne kiseline ili dodatkom kiseline. Prilikom proizvodnje sireva kod kojih se gruš ili sirno tijesto toplinski obrađuju pri višim temperaturama, u sastavu mikrobne kulture prevladavaju termofilne bakterije mliječne kiseline. Do koagulacije dolazi pri pH vrijednosti 4.6 jer je to izoelektrična točka kazeina pri kojoj će se kazein zgrušati. Enzimsko koagulacija odvija se djelovanjem proteolitičkih enzima uz dodatak kalcijeva klorida koji potiče povezivanje micela kazeina u trodimenzionalnu strukturu. Enzimskom koagulacijom dobivamo slatki gruš koji se koristi za proizvodnju svih vrsta sireva, osim svježih. Obično se u proizvodnji sira kombiniraju kiselinska i enzimsko koagulacija budući da se dodavanjem enzimskih pripravaka poboljšava struktura kiselog gruša (Tratnik i Božanić, 2012; Havranek i sur., 2014).

Prilikom proizvodnje sira, prije svega, bitno je odabrati mlijeko s dovoljnom količinom topljivog kalcija, kazeina i mliječne masti (bitna je za proizvodnju sireva s većim udjelom mliječne masti). Zatim, potrebno je standardizirati mliječnu mast jer je njezin točan udio potrebno navesti na deklaraciji. Udio masti podešava se ovisno o vrsti sira koja se proizvodi. U proizvodnji sira može se standardizirati i udio kazeina, ali u Hrvatskoj se to ne provodi. Homogenizacija se primjenjuje samo kod proizvodnje mekih, kremastih sireva i tad se obično homogenizira samo vrhnje. Homogenizacija osigurava veći prinos sira jer potiče zadržavanje vode. Kod ostalih se sireva ne provodi jer rezultira otežanim izdvajanjem sirutke u sljedećim koracima. Toplinska obrada provodi se samo u svrhu uništenja mikroorganizama. Budući da visoka toplinska obrada dovodi do



destabilizacije kazeina i smanjenja sposobnosti sirenja, u proizvodnji sira ne provodi se visoka toplinska obrada i nužno je da je mlijeko odgovarajuće mikrobiološke čistoće jer u slučaju prisutnosti neželjenih mikroorganizama, njihovih spora ili enzima dolazi do ireverzibilnih promjena u mlijeku koje će rezultirati nastajanjem sira manjeg prinosa i lošije kvalitete. Provodi se niska dugotrajna pasterizacija (LTLT, 63-65°C/30 minuta) u kadama za sirenje ili srednja kratkotrajna pasterizacija (72-73°C/15-20 s). Kako bi se uništile spore, moguće je prethodno mlijeko baktofugirati ili mikrofiltrirati. U proizvodnji svježih sireva, mlijeko se može toplinski obraditi pri 85-95°C/5-10 min kako bi se pospješila interakcija kazeina i proteina sirutke te zadržavanje vode. Tradicionalni se sirevi proizvode od sirovog mlijeka uz strogu kontrolu higijenskih uvjeta. Takvi su sirevi uglavnom jako tvrdi sirevi. Dugo dozrijevaju, tijekom čega dolazi do inaktivacije mikroorganizama. Nakon miješanja mlijeka s dodacima, provodi se sirenje djelovanjem mikrobne kulture, u čijem se sastavu uvijek nalaze bakterije mliječne kiseline, uglavnom mezofilne bakterije mliječne kiseline (Kirin, 2016; Tratnik i Božanić, 2012).

Od dodataka koji se dodaju u mlijeko prije sirenja ističu se  $\text{CaCl}_2$  za bolje povezivanje micela kazeina te sirilo, odnosno ekstrakt enzima kimozina. Prije se upotrebljavao kimozin izoliran iz želuca mladih sisavaca, ali danas sve više raste upotreba sirila mikrobnog podrijetla. Sirilo se uvijek dodaje zadnje u mlijeko prije podsiravanja i potrebno je voditi računa o dodanoj količini. Ukoliko je premalo dodano, podsiravanje će predugo trajati. Međutim, ako je dodana prevelika količina, nastat će gumasti gruš. Sirila s lipolitičkim enzimima koriste se pri proizvodnji sireva s jače izraženom aromom. Nitrati se dodaju za sprječavanje ranog nadimanja sireva uzrokovanog koliformnim bakterijama i kasnog nadimanja sireva uzrokovanog bakterijama iz roda *Clostridium*. Lizozim se može dodati u mlijeko zbog svog antimikrobnog djelovanja. Razlaže stanične opne gram pozitivnih bakterija. Metali se dodaju za razvijanje specifične arome, enzimi za ubrzanje zrenja. U sir se ponekad dodaju i boje, primjerice anatto boja koja se proizvodi iz šafrana, a koja se ponekad dodaje u *gouda* kako bi joj dala žućkastu boju (Tratnik i Božanić, 2012; Matijević, 2015).

Sirenje se provodi pri temperaturi oko 30°C u otvorenim kadama ili bazenima ili u okomitim ili vodoravnim zatvorenim spremnicima, poznatim i pod nazivom zgotovljači. Nakon dodatka sirila, mlijeko se miješa određeno vrijeme kako bi se sirilo što bolje raspodijelilo u mlijeku, a zatim se ostavlja da miruje kako bi se oblikovao gruš. Grušanje je gotovo kad je postignuta odgovarajuća pH vrijednost, odnosno izoelektrična točka kazeina pri  $\text{pH} = 4.6$  te kad gruš postigne odgovarajuću jačinu, što se provjerava ubodom noža u gruš. Nakon toga, potrebno je izrezati gruš na kockice

kako bi se omogućilo izdvajanje sirutke. Veličina kockica ovisi o tipu sira koji se proizvodi. Zatim je potrebno obraditi nastali gruš kako bismo ga odvojili od sirutke. Kako bi se pospješilo odvajanje sirutke, gruš se dogrijava. Dogrijevanje se provodi pri temperaturi višoj od temperature sirenja uz miješanje. Odjeljivanje zrna sira od sirutke provodi se u rotacijskom odjeljivaču ili u kadi s prešom, nakon čega se gruš prebacuje u kalupe. Prešanje se provodi kako bi se postiglo krajnje odvajanje sirutke, omogućilo nastajanje kore, teksture i oblika sira. Tijekom prešanja, tlak je potrebno postepeno povisivati kako ne bi došlo do začepjenja pora sira, što bi rezultiralo zaostajanjem sirutke u središtu sira i nastajanjem sira gnjecave teksture. Soljenje sira provodi se prvenstveno u svrhu razvijanja arome sira. Najčešće se provodi salamurenje, odnosno potapanje sira u slanoj otopini. Potrebno je regulirati pH vrijednost salamure jer će prenizak pH rezultirati nastajanjem „sapunastog“ okusa sira, dok će sir uronjen u salamuru previsoke pH vrijednosti imati lošu teksturu. Temperatura salamure treba biti oko 13°C. Pretopla salamura prouzročit će veću apsorpciju soli i nastajanje preslanih sireva koji moraju puno dulje dozrijevati. Prehladna salamura može prouzrokovati nastajanje prekiselih sireva koji lako pucaju jer je apsorpcija soli u siru prespora. Prije dozrijevanja, sir je potrebno osušiti kako ne bi došlo do porasta kvasaca i plijesni, nakon čega sir ide na dozrijevanje. Primjenom odgovarajuće opreme i klime u zrionici odvija se niz kemijskih i biokemijskih promjena koji rezultiraju postizanjem senzorskih i teksturalnih karakteristika određenog sira. Tijekom zrenja, sireve je potrebno okretati određenom dinamikom i brisati, ovisno o vrsti sira koja se proizvodi. Moguće je provoditi dozrijevanje u polupropusnoj foliji koja dozvoljava izlazak , ali ne i ulazak tvari. Na taj se način skraćuje vrijeme potrebno za dozrijevanje, ali rezultira nastajanjem sireva lošijih senzorskih karakteristika (Tratnik i Božanić, 2012).

Trajanje zrenja uglavnom je obrnuto proporcionalno udjelu vode u siru. Može trajati samo oko 3 tjedna (meki sirevi, npr. Mozzarella) ili više od 2 godine za sireve poput paškog sira (Robertson, 2010).

Nakon zrenja, sirevi se zamataju u ambalažu ovisno o njihovim svojstvima i skladište se (Tratnik, i Božanić, 2012).

## **2.1 ČIMBENICI KVARENJA SIRA**

Kvarenje sireva uglavnom je uzrokovano mlijekom loše kvalitete, propustima tijekom proizvodnje, prerade, transporta ili skladištenja sira, ali intenzitet kvarenja ovisi i o karakteristikama sira poput vrste sira, udjelu vode itd. Proces njihova kvarenja nastavlja se nakon pakiranja u ambalažu. Dizajniranje sustava za pakiranje sira izazovno je zbog toga što je potrebno omogućiti da sastojci sadržani u ambalaži ne ometaju proces zrenja, a istovremeno trebaju produljiti trajnost i očuvati kvalitetu sira (Robertson, 2010).

Trajnost sira ovisi prvenstveno o vrsti kojoj sir pripada prema podjeli na temelju udjela vode u bezmasnoj suhoj tvari. Najdulju trajnost imaju vrlo tvrdi sirevi zbog niskog udjela vode. Aktivitet vode ( $a_w$  vrijednost) jedan je od najvažnijih čimbenika kvarenja sira jer voda sudjeluje u različitim biološkim, kemijskim i fizikalnim reakcijama koje se odvijaju tijekom kvarenja i utječe na aktivnost mikroorganizama, tako da svježiji sirevi koji imaju najveći udio vode imaju i najmanju trajnost (Lovrić, 2003; Tratnik i Božanić, 2012).

Osnovni uzročnik kvarenja sira jest mikrobna kontaminacija. Neki se tradicionalni sirevi proizvode od nepasteriziranog mlijeka koje treba biti vrhunske kakvoće, no sirevi proizvedeni od pasteriziranog mlijeka uvijek su manje skloni kvarenju od sireva proizvedenih od nepasteriziranog mlijeka (Robertson, 2010; Sperber i Doyle, 2009).

Do degradacije uzrokovane svjetlošću dolazi kad sunčeva svjetlost prodre kroz ambalažni materijal na površinu sira u kojemu se nalazi riboflavin sposoban pokrenuti lanac oksidativnih reakcija. Također, do oksidacijskih promjena dolazi i kad kisik u praznom ambalažnom prostoru apsorbira sunčevu svjetlost. Metalna ambalaža pruža najbolju zaštitu od sunčeve svjetlosti, zatim papir, karton i plastika. Staklo najmanje štiti proizvod od fotooksidacije (Robertson, 2010; Andersen i sur., 2005).

Intenzitet oksidacijskih promjena izazvanih kisikom ovisi o udjelu kisika u atmosferi ambalaže i o propusnosti ambalažnog materijala za kisik. Kako bi se smanjila mogućnost oksidativne degradacije, primjenjuje se pakiranje u modificiranoj atmosferi i uporaba odstranjivača kisika. Oksidacijske promjene intenzivnije djeluju na manje komade sira jer su većom površinom izloženi djelovanju kisika i svjetlosti (Robertson, 2010; Dobrucka i Cierpiszewski, 2012).

Iako degradacija boje i arome sira ne dovodi do narušavanja sigurnosti sira, bitno je spriječiti jer su boja i aroma bitne za prihvaćanje od strane potrošača (Robertson, 2010; Prasad i Kochhar, 2014).

Potrebno je voditi računa i o relativnoj vlažnosti zraka unutar ambalažnog materijala, a koja ovisi o propusnosti ambalažnog materijala za vlagu. Ukoliko je količina vlage u ambalaži prevelika, sir će apsorbirati vlagu i stvorit će se pogodni uvjeti za razvoj mikroorganizama, osobito plijesni. S druge strane, ukoliko je relativna vlažnost zraka manja od relativne vlažnosti u siru, doći će do dehidracije sira i do narušenja njegove teksture. Optimalno je da je ambalaža propusna za vlagu u mjeri ekvivalentnoj brzini dehidracije (Robertson, 2010; López- Rubio i sur., 2004).

U čimbenike kvarenja mogu se uvrstiti i kontaminanti koji mogu migrirati iz ambalažnog materijala u proizvod te tako izazvati njegovu degradaciju. Neki od njih mogu biti štetni već i kad su prisutni u jako niskim koncentracijama. Chiesa i sur. (2010) istraživali su koncentraciju stirena u siru. Iako je detektirana koncentracija bila unutar dozvoljenih granica, sir je sadržavao stiren porijeklom iz ambalaže. U današnje vrijeme sve je više potrošača, ali i proizvođača ekološki osviješteno, stoga je sve češća upotreba recikliranog papira ili kartona kao ambalaže. U papiru se mogu naći potencijalni kontaminanti za proizvod koji potječu od fotokopirnog papira i tinte. Provođena su istraživanja vezana za prelazak kontaminanata iz recikliranog papira u zapakiranu namirnicu. Njihov prelazak u namirnicu moguće je spriječiti aktivnim sustavima pakiranja, primjerice primjenom određenih odstranjivača, ovisno o tome o kakvim se kontaminantima radi. Provedena istraživanja vezana za prelazak aditiva iz plastičnih materijala u upakirani proizvod mogu biti korisna za razvoj ambalaže s inkorporiranim antimikrobnim komponentama koje se trebaju otpuštati u proizvod. Time se omogućava iskorištenje propusnosti plastičnih polimera za plinove i spojeve male molekulske mase, što se smatra njihovim glavnim nedostatkom u tradicionalnom pakiranju (Wu i sur., 2010; López- Rubio i sur., 2004).

### **3. NOVI NAČINI PAKIRANJA SIRA**

Kao što je već rečeno, nove tehnologije za pakiranje hrane razvijaju se u skladu sa zahtjevima potrošača i trendovima u proizvodnji. Ambalažni materijal prestaje biti samo fizička barijera koja pasivno štiti namirnicu od vanjskih utjecaja (López- Rubio i sur., 2004).

Materijal od kojeg je izrađena ambalaža prehrambenih proizvoda, pa tako i sira, od velike je važnosti zbog utjecaja na kvalitetu i sigurnost proizvoda za konzumaciju, ali u današnje vrijeme ambalaža može omogućiti poboljšanje svojstava sira tijekom zrenja, ovisno o svojstvima koja se žele postići u gotovom proizvodu (npr. količina vlage ili plinova). Kao i za sve druge namirnice, materijali koji će se koristiti za pakiranje sira ovise o njihovoj ekonomskoj isplativosti, mehaničkim svojstvima itd. (Karaman i sur., 2015; Jalilzadeh i sur., 2015).

Materijali za pakiranje sira odabiru se ovisno o karakteristikama sira i razlikuju se po svojoj propusnosti za vlagu, svjetlost i plinove. Ambalaža koja diše propusna je za plinove i vlagu. Najčešće se upotrebljava za sireve kratke trajnosti koji dozrijevaju s plemenitim plijesnima, dok se nepropusna ambalaža upotrebljava za pakiranje tvrdih sireva duge trajnosti koji dozrijevaju tijekom dugog vremenskog perioda (Robertson, 2010).

Zanimljivo je da se lišće povrća, koje se koristilo za pakiranje sira u davnoj povijesti, koristi i danas jer omogućuje usporavanje mikrobnog rasta i potpomaže sazrijevanje sira. Pakiranje sira u lišće kao jestive filmove ima veliki potencijal za širu uporabu u budućnosti. Osnovne prednosti ovakvog načina pakiranja su ekonomičnost, mogućnost biorazgradivosti i povoljan organoleptički utjecaj na proizvod. S druge strane, potrebno je voditi računa o činjenici da lišće često mijenja boju pod utjecajem povišenih temperatura i vremena skladištenja. Suppakul i sur. (2008) istraživali su utjecaj antimikrobnih komponenti iz lišća bosiljka, metilklavikola, eteričnog ulja bosiljka, i linalola, terpenskog alkohola, jedne od mirisnih komponenti bosiljka, na sir Cheddar pomoću polietilenskih filmova niske gustoće (LDPE) s inkorporiranim antimikrobnim komponentama bosiljka (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Linalool#section=Top>).

Dokazano je da su te komponente djelovale kao inhibitori rasta na uvjetno patogene gram negativne bakterije, poput vrste *Escherichia coli*, i patogene gram pozitivne bakterije, poput vrste *Listeria innocua* (<https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/listeria-monocytogenes>; Karaman i sur., 2015).

Polutvrđi i tvrdi sirevi mogu se premazati voskovima na bazi rafiniranog parafina, iako se on sve rjeđe koristi za zaštitu sira. Njihova prednost je prije svega inhibitorno djelovanje na razvoj plijesni. Za razlikovanje različitih vrsta sireva, koriste se različiti premazi, primjerice crveni parafin za sir *edamac* i žuti parafin za *gouda*. Premazi mogu sadržavati tvari s antimikrobnim djelovanjem kao što su sorbinska, propionska ili benzojeva kiselina i njihove soli, ali i prirodni antibiotik natamicin. Najčešće se zamataju u plastične folije od polivinila ili polistirena. Moraju biti propusne za plinove

iz unutrašnjosti, a nepropusne za plinove iz okoline. Tvrdi se sirevi nakon duljeg zrenja ponekad premazuju uljem kako bi se spriječilo isušivanje sira i gubitak mase (Robertson, 2010; Tratnik i Božanić, 2012; Karaman i sur., 2015).

Meki se sirevi često zamataju u pergamentni papir, plastične ili aluminijske folije koje su često zaštićene papirom ili lakom kako aluminij ne bi ulazio u interakciju sa zapakiranim sirom. Broj, gustoća i veličina pora polimernog materijala određena je propusnošću koja treba biti u skladu s respiracijom sira i migracijom vlage iz sira (Robertson, 2010; Tratnik i Božanić, 2012).

Sirevi u salamuri obično se pakiraju u drvene bačve, plastične ili metalne posude (Tratnik i Božanić, 2012).

Za svježje su sireve karakteristični visok udio vode, niska koncentracija soli i visok pH, koji ih čine osjetljivima na dehidraciju i mikrobno kvarenje. Kako bi se zaštitili od gubitka vode, često se pakiraju u nepropusnu ambalažu (Robertson, 2010).

Skladištenje sira mora se provoditi u kontroliranim uvjetima temperature i relativne vlažnosti zraka jer se i tijekom skladištenja nastavlja proces zrenja sira (Tratnik i Božanić, 2012; Kirin, 2016).

Pokazalo se da potrošači preferiraju zapakirane manje komade sireva, budući da zauzimaju manje prostora i jeftiniji su. Međutim, pakiranje manjih komada sireva predstavlja izazov jer je njihova trajnost obično manja. Popularna je i ambalaža s mogućnošću ponovnog zatvaranja (Robinson, 2010).

U današnje se vrijeme istražuju i razvijaju koncepti aktivnog i pametnog pakiranja te modificirane atmosfere, jestivih filmova i biofilmova. Smatra se da će u budućnosti imati ulogu u motrenju, poboljšanju i očuvanju kvalitete hrane, produženju njezine trajnosti i očuvanju ili poboljšanju organoleptičkih svojstava (López- Rubio i sur., 2004; Karaman i sur., 2015).

### **3.1. TEHNOLOGIJA AKTIVNOG I PAMETNOG PAKIRANJA**

Tehnologije aktivnog i pametnog pakiranja namirnica zasnovane su na interakciji ambalažnog materijala s proizvodom, a imaju visoki potencijal za širu uporabu u prehrambenoj industriji jer osiguravaju dulju trajnost proizvoda s očuvanim nutritivnim i organoleptičkim svojstvima (Biji i sur., 2015).

Trenutno se najviše primjenjuju u Aziji i u Sjedinjenim Američkim Državama, dok u Europi još uvijek nisu značajnije zastupljeni, što je uglavnom uzrokovano nedostatkom znanja o učinkovitosti ovakvih sustava, ekonomskim troškovima te strahom od neprihvatanja od strane potrošača. Također, zakonodavstvo Europske unije ima veoma stroge pravilnike vezane za upotrebu materijala koji dolaze u kontakt s hranom. Zahtjeva se njihova maksimalna inertnost, što otežava primjenu aktivnog i pametnog pakiranja na europskom tržištu. Međutim, Europska komisija predložila je regulaciju zakona vezanih uz materijale i predmete koji smiju doći u kontakt s hranom kako bi se omogućila šira primjena aktivnih i pametnih sustava (López-Rubio i sur., 2004; Restuccia i sur., 2010).

Moguće je kombinirati aktivne i pametne sustave za pakiranje hrane, pri čemu je pametni sustav odgovoran za detektiranje stanja namirnice i okoliša te za obradu prikupljenih podataka, dok je aktivni sustav odgovoran za djelovanje, npr. otpuštanje antimikrobnih komponenti u namirnicu (Yam i sur., 2005).

### 3.1.1 AKTIVNO PAKIRANJE

Postoji više definicija za aktivno pakiranje, prema kojima se taj pojam odnosi na sustave u kojima dolazi do međudjelovanja upakiranog proizvoda, okoliša i ambalažnog materijala u koji su inkorporirani određeni aditivi u svrhu povećanja sigurnosti proizvoda, odnosno produljenja njegove trajnosti (Prasad i Kochhar, 2014).

Aktivni materijali i predmeti sadrže komponente čija je uloga otpuštanje tvari u zapakirani proizvod ili okoliš ili apsorpcija tvari iz zapakiranog proizvoda odnosno okoliša (Biji i sur., 2015).

Namirnice za čije se pakiranje upotrebljavaju aktivne komponente koje se otpuštaju u proizvod, moraju na deklaraciji imati naveden naziv i količinu tvari koju otpušta aktivna komponenta ambalaže. Također, potrebno je naznačiti ako je neki od dijelova ambalaže nejestiv, a za koji bi se na prvi pogled moglo zaključiti suprotno (Prasad i Kochhar, 2014).

Proučavanjem mehanizama kvarenja pojedinih namirnica i primjenom odgovarajuće tehnologije aktivnog pakiranja smanjuje se opasnost od neželjenog otpuštanja aktivnih komponenti u namirnicu i preranog otpuštanja aktivne komponente u namirnicu odabirom odgovarajućeg „mehanizma okidača“ koji pravovremeno pokreće reakciju (López-Rubio i sur., 2004).

### 3.1.2 ODSTRANJIVAČI KISIKA

Od svih tehnologija aktivnog pakiranja, odstranjivači (apsorberi) kisika trenutno imaju najširu primjenu i tržište im proteklih nekoliko godina stalno raste. Osnovna im je namjena smanjivanje koncentracije kisika u zapakiranoj namirnici ili njegovo potpuno uklanjanje. Neželjeni kisik najčešće dopijeva u namirnicu zajedno sa zrakom koji se nalazi u dijelu ambalaže između namirnice i ambalažnog materijala ili uslijed oštećenja ambalaže (Prasad i Kochhar, 2014; Dobrucka i Cierpiszewski, 2012). Redukcijom molekuskog kisika nastaju voda ili slobodni radikali koji uzrokuju autokatalitičke oksidacijske reakcije (Prasad i Kochhar, 2014). Ako je prisutan u visokim koncentracijama, kisik u siru može uzrokovati smanjenje roka trajanja, smanjenje udjela nutritivno vrijednih sastojaka, razvoj neželjenih stranih okusa uzrokovanih oksidacijom lipida, promjenu boje itd. (López-Rubio i sur., 2004).

Budući da se sirevi ubrajaju u namirnice podložne oksidaciji, mogu se pakirati u uvjetima kontrolirane atmosfere ili sniženog tlaka, ali za bolje uklanjanje kisika potrebno je koristiti apsorbere kisika kako bi se uklonio kisik koji zaostaje nakon pakiranja. Apsorberi kisika mogu smanjiti koncentraciju kisika u prostoru između ambalažnog materijala i namirnice na vrijednosti manje od 100 ppm (Biji i sur., 2015) pa tako sprječavaju oksidacijske reakcije i inhibiraju rast aerobnih mikroorganizama. Također, ekonomični su i učinkoviti, zbog čega predstavljaju dobru alternativu za upotrebu modificirane atmosfere i pakiranje u vakuumu (Prasad i Kochhar, 2014).

Komercijalno dostupni odstranjivači kisika najčešće se inkorporiraju u vrećice, trake ili naljepnice i pričvršćuju se u unutrašnjost ambalaže, no mogu biti integrirani u ambalažni materijal upotrebom jednoslojnih ili višeslojnih materijala. Najčešće korišteni odstranjivači kisika u današnje su vrijeme vrećice s prahovima željeza i željeznih soli (Prasad i Kochhar, 2014). Također, inaktiviraju se kad se smoče, pa nisu prikladni za svježe i meke sireve, kao ni za sireve u salamuri zbog visokog udjela vode. Međutim, askorbinska kiselina bi mogla naći svoju primjenu kod takvih sireva budući da se upotrebljava kao odstranjivač kisika za namirnice s visokim udjelom vode ili za pića za koje su apsorberi inkorporirani u vrećice neupotrebljivi jer se inaktiviraju kad se smoče (López-Rubio i sur., 2004).

Oyugi i Buys (2007) proveli su istraživanje mikrobiološke kvalitete usitnjenog *cheddar* sira skladištenog u modificiranoj atmosferi s ili bez primjene odstranjivača kisika. Iako se obično pakira u modificiranoj atmosferi koja usporava rast mikroorganizama, u ambalaži često može zaostati malo kisika koji pogoduje razvoju plijesni. Pojedininim je plijesnima potrebna mala koncentracija



kisika za razmnožavanje zbog čega se pakiranje u modificiranoj atmosferi može kombinirati s odstranjivačima kisika. Rezultati istraživanja pokazali su da su filmovi s odstranjivačima kisika bili efektivniji za usporavanje rasta plijesni od filmova bez inkorporiranih odstranjivača kisika zbog toga što su većina predstavnika plijesni obligatni aerobi. Kontrolirana atmosfera sastava 73 % CO<sub>2</sub> i 27 % N<sub>2</sub> pokazala se optimalnom za usporavanje rasta plijesni na cheddaru. Nadalje, kod sireva pakiranih u modificiranoj atmosferi sastava 80 % CO<sub>2</sub>, 17 % N<sub>2</sub>, 3 % O<sub>2</sub> s inkorporiranim odstranjivačem kisika pokazao se sličan učinak na usporavanje rasta plijesni kao i kod sireva pakiranih u atmosferi sastava 73 % CO<sub>2</sub>, 27 % N<sub>2</sub> bez odstranjivača kisika (Oyugi i Buys 2007).

U proizvodnji sira vrlo često se primjenjuju odstranjivači kisika tvrtke „Multisorb Technologies“ napravljeni od jestivih materijala u svrhu produljenja trajnosti sira. Mogu se koristiti samostalno ili u kombinaciji s vakuumom kako bi se dodatno smanjilo unošenje kisika u ambalažu prilikom pakiranja te kako bi se omogućila potpuna apsorpcija prisutnog kisika (<https://www.dairyreporter.com/Article/2004/11/10/Oxygen-scavenging-packaging-cuts-spoilage>).

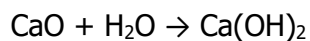
### 3.1.2. EMITERI I ODSTRANJIVAČI UGLJIČNOG DIOKSIDA

Česta je upotreba emitera ugljičnog dioksida kako bi se potisnula mikrobna aktivnost u namirnicama poput sira i produljila trajnost proizvoda. U tu se svrhu najčešće primjenjuju željezni karbonat ili mješavina askorbinske kiseline i natrijeva bikarbonata (Patel i sur., 2015).

Koncentracija CO<sub>2</sub> u ambalaži može porasti uslijed metaboličkih reakcija anaerobnih mikroorganizama ili nekih drugih promjena u namirnici. Iako CO<sub>2</sub> inhibira rast mikroorganizama u namirnicama poput mesa, sira i pekarskih proizvoda, u suvišku može uzrokovati negativne promjene u namirnici, npr. promjenu boje i okusa, zbog čega se nekad koriste odstranjivači ugljičnog dioksida (López-Rubio i sur., 2004). U proizvodnji sireva koriste se određene starter kulture potrebne za podsiravanje te u fazi zrenja, a i samo mlijeko sadrži svoju mikrofloru koja ostaje aktivna i u samom siru. Prilikom odvijanja metaboličkih reakcija, nastaje ugljični dioksid koji se mora otpuštati kroz ambalažu u koju je sir upakiran kako ne bi došlo do njezina puknuća (Karaman i sur., 2015).

Stoga se apsorbirani ugljičnog dioksida često koriste za pakiranje sireva. Materijali koji se upotrebljavaju za odstranjivanje CO<sub>2</sub> najčešće sadrže kalcijev hidroksid, natrijev hidroksid, kalcijev

oksid, silika gel ili kalijev hidroksid. U nastavku su prikazane reakcije koje se odvijaju s kalcijevim oksidom kao odstranjivačem CO<sub>2</sub>:



### 3.1.3 ANTIMIKROBNA AMBALAŽA

Neadekvatno procesiranje, neodgovarajući higijenski uvjeti ili oštećenje ambalaže najčešći su uzroci mikrobiološke kontaminacije sireva (Prasad, Kochhar, 2014).

Svrha upotrebe antimikrobne ambalaže jest inhibicija ili usporavanje rasta mikroorganizama koji mogu biti prisutni u upakiranom proizvodu ili u ambalaži kako bi se produljila trajnost i sigurnost proizvoda (Biji i sur., 2015).

Antimikrobni agensi uzrokuju produljenje lag-faze rasta mikroorganizama, odnosno faze prilagodbe u kojoj mikroorganizmi sintetiziraju proteine i druge tvari koje su im potrebne za rast, i da smanjuju trajanje log-faze, to jest faze razmnožavanja mikroorganizama (Dobrucka i Cierpiszewski, 2012). Tvari s antimikrobnim svojstvima mogu biti inkorporirane u vrećicama, oblagati ambalažni materijal ili biti raspršene u njemu. Moguća je i uporaba makromolekula s antimikrobnim svojstvima koje stvaraju filmove (Prasad i Kochhar, 2014).

Antimikrobna ambalaža temelji se na sustavima koji modificiraju uvjete u okolišu i tako inhibiraju rast mikroorganizama (kao što su prethodno opisani odstranjivači kisika ili emiteri ugljičnog dioksida), sustavima s inkorporiranim antimikrobnim agensima, dizajniranim na način da antimikrobne agense otpuštaju u prostor između ambalaže i namirnice ili direktno u proizvod ili sustavi koji sadrže imobilizirane tvari s antimikrobnim djelovanjem (López-Rubio i sur., 2004).

Direktno nanošenje antimikrobnih agensa na hranu, pa tako i na sireve, ima ograničenu primjenu jer se aktivne tvari mogu neutralizirati u međusobnom kontaktu ili mogu brzo difundirati s površine u namirnicu (Biji i sur. 2015).

Prednost korištenja hlapljivih antimikrobnih komponenti poput eteričnih ulja biljaka leži u njihovoj mogućnosti difundiranja u središte namirnice i kad nema kontakta između namirnice i ambalažnog materijala, za razliku od krutih antimikrobnih agensa, za čije je prodiranje u središte namirnice

potreban direktan kontakt s hranom. Klorov dioksid koji se koristi kao hlapljivi antimikrobni agens pokazao se djelotvornim ne samo protiv rasta bakterija i plijesni, već i protiv virusa, a mogao bi se primjenjivati za očuvanje sigurnosti sireva i drugih mliječnih proizvoda (Prasad, Kochhar, 2014).

Nizin, bakteriocin koji izlučuje bakterija *Lactococcus lactis* pokazao se kao učinkovit antimikrobni agens. Ima GRAS status („generally recognized as safe“) i osobito je učinkovit za prevenciju rasta sporogene patogene bakterije *Clostridium botulinum* u prerađenom siru (López-Rubio i sur., 2004).

Primjer korištenja aktivnih supstanci biološkog podrijetla za produljenje trajnosti sira je i upotreba prirodne antimikrobne tvari - alil izotiocijanata (AITC-a) podrijetlom iz ulja senfa. AITC djeluje fungicidno i fungistatično, što su istraživali Winther i Per Wæggemose (2006). Alil izotiocijanat hlapiv je spoj koji se prirodno nalazi u biljkama iz porodice *Brassicaceae* i jedan je od glavnih spojeva nositelja arome u senfu, hrenu i u *wasabiju* (<https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/allyl-isothiocyanate>).

Upotreba jedne naljepnice AITC-a produljila je trajnost danskog sira *Danbo* s četiri i pol na trinaest tjedana. Dvije AITC oznake produljile su trajnost istog sira na 28 tjedana. Oznake AITC-a u kombinaciji s modificiranom atmosferom također su produljile trajnost sira na 28 tjedana, što je jako povoljno jer takav sir dobro podnosi transport na velike udaljenosti i ambalaža se može koristiti za dozrijevanje sira. Međutim, sir skladišten s AITC-om u atmosferskom zraku zadržao je svježiji okus, za razliku od sira pakiranog s AITC-om u modificiranoj atmosferi koji je poprimio neugodnu aromu po CO<sub>2</sub>. Pokazalo se i da je sir apsorbirao AITC. Sir skladišten s AITC oznakom do 12 tjedana poprimio je neprihvatljivu aromu senfa koja je opala na prihvatljivu vrijednost do 28. tjedna ( Winther & Per Wæggemose, 2006).

Santonicola i sur. (2017) otkrili su da metilceluloza ima najveći potencijal kao supstrat za antimikrobni agens kalijev sorbat. Također, upotrebom višeslojnih filmova metilceluloze i hidroksipropilmetilceluloze omogućuje se sporija difuzija kalijevog sorbata u zapakirani proizvod. I masne kiseline, kao što su arahidonska, palmitinska i druge, mogu usporiti difuziju kalijevog sorbata. Sir je uz meso, kruh, voće i povrće jedna od namirnica za koje se smatra da imaju najveći potencijal ovakvog načina pakiranja. Prirodni antimikrobni agensi uključuju ekstrakte iz začinskih i drugih biljaka, kao što su cimet, klinčić, origano, češnjak, senf itd. Ostali prirodni antimikrobni agensi, npr. nizin, natamicin i razni bakteriocini izoliraju se iz metaboličkih produkata bakterija, kvasaca ili plijesni i inkorporiraju u polimer ili na nosače koji mogu oblagati ambalažni materijal. Upotreba prirodnih antimikrobnih agensa u pakiranju sira ima velik potencijal za korištenje u

mljekarskoj industriji i velika je vjerojatnost da bi bila prihvaćena od strane potrošača (Dobrucka i Cierpiszewski, 2012).

Natamicin je fungicid koji nastaje tijekom aerobne fermentacije *Streptomyces natalensis*. U sirarstvu se primjenjuje u svrhu sprječavanja rasta nepoželjnih plijesni i kvasaca. Nanosi se na površinu tvrdih, polutvrdih i polumekih sireva. Kvasci su manje otporni na djelovanje natamicina od plijesni, pa već koncentracije manje od 5 ppm-a mogu inhibirati njihov rast, dok je za plijesni potrebna koncentracija viša od 10 ppm-a (Jalilzadeh i sur., 2015).



Slika 1: Sir zapakiran u ambalažu od polipropilena s imobiliziranim natamicinom (<http://www.natamycinvgp.com/study-of-the-development-of-antimicrobial-active-packaging-and-natamycin/#prettyPhoto>)

U nekim slučajevima, za usporavanje ili potpunu inhibiciju rasta mikroorganizama koriste se kovalentno imobilizirani antibiotici ili fungicidi, primjerice za sprječavanje rasta neželjenih plijesni na siru tijekom dozrijevanja. Neki polimeri, kao npr. citozan, imaju antimikrobna svojstva i mogu se koristiti kao filmovi ili premazi za zaštitu sira od mikrobne kontaminacije, najčešćeg uzročnika kvarenja sira (Biji i sur., 2015). Citozan je slabo kationski polisaharid deriviran deacetilacijom iz hitina, linearnog polisaharida sastavljenog od dugačkih nizova N-acetil-D-glukozamina, strukture slične celulozi. Otporan je na djelovanje topline i drugi je najčešći biopolimer u prirodi (prvi je

celuloza). Glavni je sastojak čvrstog oklopa rakova, pauka i kukaca (<https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=hitin>).

#### 3.1.4 APSORBERI VLAGE

Kontrola količine vlage ima široku primjenu jer je prevelika količina vlage u namirnici jedan od glavnih uzročnika kvarenja hrane, ali i narušava teksturu proizvoda (Biji i sur., 2015).

Važno je da je udio vlage u siru prilagođen vrsti sira. Tvrdi sirevi sadrže manji udio vode od mekih, što je potrebno uzeti u obzir prilikom podešavanja uvjeta za zrenje takvih sireva (Tratnik i Božanić 2012). Ukoliko sir dozrijeva u prevlažnoj atmosferi, vezat će previše vode koja se u suvišku može upiti ili kondenzirati. Nastali kondenzat je nepoželjan jer, osim što potiče mikrobnju aktivnost, pogotovo rast plijesni, potrošači ga ne smatraju prihvatljivim (López Rubio i sur., 2004). Topljivi se nutrijenti otapaju u vodi, što uzrokuje kvarenje, narušavanje teksture, primjerice mekšanje hrskavih proizvoda i stvaranje grudica u higroskopskim namirnicama, kao što je mlijeko u prahu (Biji i sur., 2015). S druge strane, presuha klima prouzročit će presušivanje sira, odnosno gubitak na masi i stvaranje kore koja sprječava pravilno zrenje sira (Tratnik i Božanić, 2012).

Tvari za apsorbiranje vlage koriste se za regulaciju količine vlage u namirnicama s većim udjelom vode. Sastoje se od dva sloja polimernog materijala, između kojih se nalazi materijal s velikom apsorpcijskom moći, često u formi slobodnih granula, koji može apsorbirati masu vode i do 500 puta ekvivalentnu svojoj masi (Dobrucka i Cierpiszewski, 2012, Biji i sur., 2015).

Od superadsorbirajućih polimera uglavnom se koriste poliakrilatne soli, karboksimetil celuloza te škrobni polimeri s visokim afinitetom za vezanje vode, a može se koristiti i ugljen za dezodorizaciju ili željezni prah za odstranjivanje kisika (Dobrucka i Cierpiszewski, 2012). Česta je i upotreba anorganskih desikanata (silika gel, kalcijev oksid, aktivne gline itd.) za uklanjanje vlage u hrani s većim udjelom suhe tvari poput tvrdih sireva (Biji i sur., 2015).

Reguliranje količine vlage bitno je i za održavanje poželjnih teksturalnih karakteristika sireva, pa se često pakiraju u perforirane celulozne višeslojne filmove, koji ponekad ne osiguravaju održavanje željene količine vlage. Pantaleo i sur. (2007) pakirali su portugalski sir *Salio* pomoću *Humidipakova* s dvije moguće razine relativne vlažnosti, 78 % i 84 %. Pakiranje u vakuumu previše je smekšalo ovaj sir, a kad je nezapakiran previše se isuši. Sirevi u *Humidipaku* bili su obloženi polivinilkloridnim (PVC-om) omotačem s polistirenskom (PS) bazom i skladišteni su 60 dana pri

temperaturi od 8°C. Rezultati istraživanja nakon skladištenja pokazali su da je sir skladišten u *Humidipaku* s 84% relativne vlažnosti imao bolje rezultate teksture, boje i senzorske analize u odnosu na sir skladišten u *Humidipaku* sa 78%-tnom vlažnosti, iako je i u tim uvjetima sir imao dulju trajnost od sira pakiranog na uobičajeni način (Robertson 2010; Pantaleão i sur., 2007).

### 3.1.5 SUSTAVI KOJI OTPUŠTAJU ANTIOKSIDANSE

Oksidacija masti čest je uzrok kvarenja sira do kojeg dolazi uslijed nepravilnosti u procesu proizvodnje, zrenja ili skladištenja. Oksidacijom nezasićenih masnih kiselina nastaju aldehidi i ketoni koji su prekursori metilketona – spojeva neugodne arome. Također, oksidacija dovodi i do smanjenja nutritivne vrijednosti, što rezultira smanjenjem trajnosti. Oksidacijska stabilnost sireva može se povećati na nekoliko načina kao primjerice primjenom odstranjivača kisika, inkorporiranjem antioksidansa u ambalažu te uklanjanjem slobodnih radikala (Prasad i Kochhar, 2014).

Pri tom se uslijed zabrinutosti potrošača zbog mogućnosti migracije antioksidansa iz ambalaže u namirnicu nastoji smanjiti uporaba sintetskih antioksidansa i zamijeniti ih prirodnim, kao što su vitamini C ili E, eteričnim uljima nekih biljaka (npr. ružmarin) (Dobručka i Cierpiszewski, 2012). Navedene tvari se inkorporiraju u filmove i svrha im je smanjiti propusnost kisika ili uklanjanje kisika iz ambalaže u kojoj su zapakirani proizvodi, ali štite i sami polimerni film od degradacije (Biji i sur, 2015).

U posljednje vrijeme sve se više istražuje primjena ekstrakta i eteričnih ulja nekih biljaka kao prirodnih konzervansa u proizvodnji sira jer su pokazala značajan inhibitorni utjecaj na patogene mikroorganizme. Komponente eteričnih ulja i ekstrakta s antimikrobnom aktivnošću su fenolni spojevi koji djeluju kao antioksidansi poput timola, eugenola, karvakrola itd. Potrebno je provesti daljnja istraživanja kako bi se odredila optimalna koncentracija eteričnog ulja ili ekstrakta koju je potrebno dodati u sir uzevši u obzir da tijekom proizvodnje i skladištenja dolazi do njihove degradacije, kao i zbog njihovog utjecaja na bakterije mliječne kiseline. Također, prilikom određivanja koncentracije eteričnog ulja potrebne za konzerviranje sira, nužno je uzeti u obzir i činjenicu da je sir namirnica s visokim udjelom proteina i lipida koji mogu obaviti površinu mikroorganizma i tvoriti fizičku barijeru koja sprječava kontakt između fenola i mikroorganizma (dos Santos Gueva i sur., 2017).

Ribeiro i sur. (2016) proveli su istraživanje vezano za iskorištavanje antioksidativnih komponenti vodenog ekstrakta ružmarina za produljenje trajnosti svježeg sira proizvedenog od ovčjeg mlijeka, nakon što se pokazalo da vodeni ekstrakt ima puno veći antioksidacijski kapacitet od hidroetanolnog ekstrakta. Dominantni fenolni spojevi u ekstraktu ružmarina su kafeinska i ružmarinska kiselina. Ekstrakti su se nanosili u uzorke sira prije pakiranja u pegramentni papir. Antioksidativni kapacitet (sposobnost uklanjanja slobodnih radikala) određivan je nakon inkorporacije ekstrakta u sir i nakon skladištenja 7 dana pri 4°C. Rezultati istraživanja pokazali su da su sirevi zaštićeni s vodenim ekstraktom ružmarina imali puno veći antioksidacijski kapacitet nego kontrolni uzorak bez ekstrakta. Međutim, značajan pad antioksidacijskog kapaciteta unutar sedam dana zabilježen je kod sireva obogaćenih ekstraktom u slobodnoj formi. Kako bi se omogućilo očuvanje antioksidacijskog kapaciteta, ekstrakt je mikroenkapsuliran u kapsule od kalcijeva alginata kako bi se omogućilo kontrolirano otpuštanje ekstrakta u sir, a i kako bi se spriječila degradacija fenolnih spojeva tijekom skladištenja. Također, pokazalo se da inkorporiranje ekstrakta ružmarina nije utjecalo na nutritivni sastav svježeg sira i nije uzrokovalo promjenu njegove boje (Ribeiro i sur., 2016).

Prilikom istraživanja utjecaja eteričnih ulja timijana, cimeta i klinčića na rast *L. monocytogenes* u punomasnim sirevima i sirevima s malim udjelom masti pri 4 i 10°C tijekom 2 tjedna skladištenja, pokazalo se da 1 %-tna eterična ulja klinčića i cimeta najbrže reduciraju broj stanica *L. monocytogenes* na 1 log<sub>10</sub> cfu/mL kod sireva s manjim udjelom mliječne masti. Kod punomasnih sireva, samo je 1%-tno eterično ulje klinčića bilo učinkovito u redukciji broja *L. monocytogenes* na vrijednosti manje od 1 log<sub>10</sub> cfu/mL (Khorshidian i sur., 2017).

### 3.1.7 APSORPCIJA ILI OTPUŠTANJE MIRISA I OKUSA

Kvarenjem sireva nastaju brojni hlapljivi spojevi poput različitih amina, aldehida ili sulfida, a koji su nositelji neugodnih okusa i mirisa (Biji i sur., 2015).

Nastajanje lošeg mirisa i okusa sira, prije svega je posljedica lipolitičke i oksidativne užglosti. Primjerice, oksidacijom lecitina oslobađa se trimetilamin koji je nositelj okusa i arome ribe, dok su gorčina i užglost sira u salamuri uglavnom uzrokovane djelovanjem lipolitičkih i proteolitičkih bakterija. Prekomjerna količina CaCl<sub>2</sub> dodanog u mlijeko za sirenje također može rezultirati nastajanjem gorkog okusa sira (Tratnik i Božanić, 2012).

Za uklanjanje spojeva nositelja neugodnih okusa i aroma mogu koristiti različiti filmovi, npr. polietilen-tetraftalat (PET) ili polietilen koji su propusni za respiratorne plinove, vrećice sa smjesom ugljena i nikla za apsorpiranje mirisa, acetilirani papir, aktivni ugljen, gline i zeoliti (Biji i sur., 2015, Patel i sur., 2015).

Također, moguća je upotreba sustava koji otpuštaju tvari arome ili mirisne komponente kako bi se prikrilo gubitak tvari arome u namirnici do kojeg dolazi tijekom skladištenja. Mogu se dizajnirati na način da se postepeno otpuštaju u proizvod ili da se otpuste tijekom otvaranja ambalaže ili tijekom pripreme hrane (Prasad i Kochhar, 2014).

### 3.2. PAMETNO PAKIRANJE

Pametno pakiranje zasniva se na detektiranju i bilježenju promjena nekih svojstava namirnice ili okoliša unutar ili izvan ambalažnog materijala, na temelju čega može dati proizvođaču i potrošaču informaciju o uvjetima u kojima je namirnica skladištena, ispravnosti ambalaže, sigurnosti namirnice za konzumaciju itd. (Dobrucka i Cierpiszewski, 2012; Yam i sur., 2005).

Dizajnira se od materijala i predmeta koji imaju sposobnost praćenja nekih karakteristika upakiranog proizvoda (npr. temperature ili pH, količina vlage itd.) ili okoliša koji ga okružuje. Sustavi pametnog pakiranja ne otpuštaju svoje sastojke u namirnicu. Postoje tri vrste sustava pametnog pakiranja; senzori, indikatori i radiofrekvencijska identifikacija (RFID) (Biji i sur., 2015).

Uređaji za pametno pakiranje mogu bilježiti parametre vezane za uvjete u kojima je namirnica bila skladištena i tako pružaju informaciju o kvaliteti hrane i dopunu informaciji o roku trajanja namirnice. Pametni se sustavi često pričvršćuju kao etikete na ambalažni materijal ili se inkorporiraju unutar njega (Dobrucka i Cierpiszewski, 2012).

#### 3.2.1 INDIKATORI

Indikatori vremena i temperature (TTI indikatori) isplativi su uređaji i jednostavni za uporabu. Zadaća im je praćenje i bilježenje utjecaja povijesti temperatura kojima je namirnica bila izložena od trenutka proizvodnje do kupnje. Pokazuju i je li namirnica bila izložena temperaturi izvan dozvoljenih vrijednosti, što može ukazivati na mogućnost razvoja mikrobne kontaminacije i denaturacije proteina. Mogu se primjenjivati i za praćenje pasterizacije i sterilizacije da bi se



utvrdilo je li tijekom procesa postignuta potrebna vrijednost temperature. TTI indikatori mogu bilježiti djelomičnu ili čitavu povijest temperatura namirnice. Oni koji ne bilježe čitavu povijest temperature ne reagiraju dok dozvoljeni temperaturni prag nije prijeđen, uslijed čega je proizvod izložen uvjetima koji mogu narušiti njegovu sigurnost. TTI indikatori koji bilježe čitavu povijest temperature daju neprekidni odziv ovisan o temperaturi. Odziv se manifestira promjenom boje ili oblika indikatora, a javlja se kad se pojavi promjena nekog parametra (enzimatska, kemijska ili mikrobna) na koju je indikator osjetljiv (Patel i sur, 2015; Dobrucka i Cierpiszewski, 2012).

TTI indikatori mogu se koristiti u proizvodnji sira za praćenje pasterizacije mlijeka za proizvodnju sira te za praćenje temperature tijekom zrenja i skladištenja sira. Pri tom je potrebno temperaturu prilagoditi vrsti sira kako bi se maksimalno očuvala njegova kvaliteta (Patel i sur., 2015).



Slika 2: Primjer CheckPoint® TTI indikatora tvrtke Vitsab. Zelena oznaka pocrveni kad je proizvod izložen uvjetima temperature koji narušavaju njegovu sigurnost (Bieganska, 2017)

Plinski indikatori koriste se za određivanje plinskih analita, najčešće kisika, ugljičnog dioksida, vodene pare i etanola. (Biji i sur., 2015) Njihovom je upotrebom moguće detektirati oštećenje ambalaže ili potvrditi učinkovitost odstranjivača kisika jer se sastav plinova unutar ambalaže mijenja kao rezultat aktivnosti mikroorganizama, promjena u okolišu, ili oštećenja ambalaže. Djelovanje im se temelji na promjeni boje uslijed određene kemijske ili enzimske reakcije. Potrebno ih je čuvati u anaerobnim uvjetima jer dolazi do njihove brze degradacije kad su izloženi zraku (Praassad i Kochhar, 2014). Moraju biti u direktnom kontaktu s namirnicom jer mjere sastav plinovite okoline namirnice (Dobrucka i Cierpiszewski, 2012).

Pokazalo se da su optički senzori kisika djelotvorna nedestruktivna metoda za određivanje oštećenja ambalaže sira *Cheddar* pakiranog u vakuumu. Previsok udio kisika koji će prodrijeti unutar ambalaže uslijed njenog oštećenja dovodi do kvarenja namirnice. Udio kisika u ispitivanim uzorcima zapakiranih sireva bio je 3 %. Nakon šest dana skladištenja, senzori kisika su pokazali da se udio kisika povećao u svim uzorcima, što je rezultiralo ispitivanjem uzroka koji dovode do oštećenja ambalažnog materijala (Hempel i sur., 2012).

### 3.2.2 BIOSENZORI

Biosenzori su uređaji koji imaju sposobnost detektiranja, zabilježavanja i kvantificiranja informacija koje se odnose na biološke reakcije, a sastoje se od receptora i pretvarača. Uloga receptora je prepoznavanje traženog analita, a pretvarač pretvara biokemijski signal u električni signal koji je moguće kvantificirati. Bioreceptori mogu biti napravljeni od organskih materijala ili od bioloških materijala poput enzima, hormona, mikroorganizama. U prehrambenoj se industriji koriste za detekciju patogena u hrani. Primjerice, Food Sektinel System ® (Sira Technologies inc.) je biosenzor koji se koristi za detekciju patogenih mikroorganizama. Sastoji se od antitijela vezanih na membranu koja je povezana sa senzorom ili barkodom. Ako su u namirnici prisutni patogeni, barkod će potamniti i neće se moći očitati (Biji i sur., 2015).

Enzim diamin-oksidaza iz povrtna leće (*Lens culinaris*) može se koristiti za amperometrijsko određivanje biogenih amina u siru, pri čemu enzim može biti imobiliziran na polimernu membranu ili staklene kuglice povezane s elektrodom za vodikov peroksid na bazi platine. Receptor može prepoznati šest biogenih amina koji se sve češće mogu naći u siru: histamin, tiramin, putrescin, kadaverin, fenilalanin i triptamin (Compagnone i sur., 2001).

Primjer biosenzora je elektronski nos - uređaj koji oponaša ljudski olfaktorni sustav, a sastavljen je od niza senzora osjetljivih na hlapljive komponente prisutne u mirisima pomoću kojih je moguće kvantificirati koncentracije hlapljivih komponenti u proizvodu. Uzorci se sortiraju kao prihvatljivi ili neprihvatljivi, u skladu sa senzorskom i mikrobiološkom analizom jer se pokazalo da je odgovor elektronskog nosa dosljedan njihovim rezultatima (Biji i sur., 2015; Dobrucka i Cierpiszewski, 2012).

Elektronski nos može se primjenjivati i za određivanje određenih hlapljivih komponenti u siru, primjerice za određivanje tvari arome u *cheddaru*, određivanje hlapljivih tvari koje ukazuju na

stupanj zrelosti talijanskog sira *Pecorina* ili švicarskog *Emmentalera* te za određivanje trajnosti tradicionalnog talijanskog sira *Crescenza* detektiranjem promjene udjela pojedinih spojeva koji ukazuju na degradaciju tvari arome i starenje sira (Ampuero i Bosset, 2003; Benedetti i sur., 2005).

### 3.2.3 RFID

RFID tehnologija (radiofrekvencijska identifikacija) predstavlja oblik pametnog pakiranja kod kojeg se bežičnim senzorima prate radio valovi kako bi se dobila informacija o parametrima koji određuju kvalitetu proizvoda. Ova tehnologija koristi oznake pričvršćene za proizvode i prenosi podatke u korisnikov informacijski sustav. Smatra se da će imati i veliku ulogu u prevenciji nepotrebnog povlačenja proizvoda s tržišta. Može se koristiti za praćenje temperature, relativne vlažnosti, pH itd. kojima je proizvod bio izložen tijekom vremena te tako sudjelovati u prikupljanju informacija o eventualnom narušavanju uvjeta u hladnom lancu, što može narušiti sigurnost za konzumaciju (Dobrucka i Cierpiszewski, 2012; Biji i sur., 2015). Takve karakteristike čine ovaj sustav vrlo pogodnim za praćenje kvalitete sireva poput izvornog *Parmezana*. Smatra se da će se u budućnosti sniziti cijena oznaka te da će ovakvi sistemi ući u širu uporabu (Regattieri i sur., 2007).

### 3.2.4. BIOFILMOVI

Biofilmovi predstavljaju nakupine mikroorganizama i biološki aktivnih čvrstih površina koje moraju sadržavati potrebne nutrijente za rast i razvoj mikroorganizama. Mikroorganizmi se na njih vežu pomoću izvanstaničnih polimernih tvari (EPS- extracellular polymeric substances) koje sami proizvode. Biofilmovi su uglavnom neželjeni i stvaraju se u obliku naslaga na površinama u kontaktu s vlažnim medijem i uzrokuju kvarenje proizvoda. Bakterijski filmovi predstavljaju stalnu opasnost od kontaminacije u industrijskim pogonima jer se mogu pričvrstiti na površinu uređaja u pogonu i preživjeti čišćenje i dezinfekciju. Međutim, budući da su biofilmovi višestanični slojevi određenih bakterija okruženih matriksom ili polisaharidima s većom otpornošću na antimikrobne komponente i djelovanje topline, biofilmovi sastavljeni od određenih bakterijskih vrsta u budućnosti bi se mogli upotrebljavati za zaštitu sigurnosti hrane (Speranza i sur., 2008; Ganesh Kumar i Anand, 1998).

Speranza i sur. (2008) proučavali su mogućnost uporabe biofilмова ne-starter kultura bakterija mliječne kiseline (NSLAB) u svrhu usporavanja rasta stanica bakterije *Listeria monocytogenes* u mekim sirevima. *Listeria monocytogenes* jedan je od najopasnijih patogena koji se mogu prenositi hranom i izaziva bolest listeriozu. Sirovo mlijeko jedan je od važnijih izvora ovog patogena u hrani. Meki sirevi pokazuju bolje uvjete za rast i razvoj *L. monocytogenes* od tvrdih sireva. Za formiranje biofilma koristile su se četiri bakterijske vrste: *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus casei*, *Lactobacillus curvatus* i *Lactobacillus paracasei*, a kao površina za njihovo pričvršćivanje upotrebljavale su se pravokutne strugotine nehrđajućeg čelika. Rezultati istraživanja pokazali su da sve ispitivane bakterijske vrste roda *Lactobacillus* imaju sposobnost adsorpcije na površinu nehrđajućeg čelika i tvorbe biofilma, pri čemu se pokazalo da se veća količina biofilma u kraćem vremenskom razdoblju formirala kad su navedene bakterijske vrste bile zajedno inokulirane na površinu nego kad se inokulirala samo jedna vrsta. *L. casei* od svih je samostalno inokuliranih bakterija proizvela najveću količinu biofilma, a najmanje je proizvela *L. curvatus*. Faktor rasta ( $\mu$ ) patogena korišten je za računanje vremena sanitarnog rizika (SRT). Za eksperimentalne sireve pakirane u vakuumu, SRT vrijednost iznosila je 6.94 dana, dok bi jednako vrijeme skladištenja kod kontrolnih sireva moglo izazvati određenu razinu zdravstvenog rizika jer je kod kontrolnih sireva broj stanica *L. monocytogenes* u kratkom vremenskom razdoblju (3.23 dana) porastao do vrijednosti koja predstavlja ozbiljniji rizik za zdravlje. Dakle, ovim se istraživanjem pokazalo da NSLAB biofilmovi mogu narasti na površinama od nehrđajućeg čelika i mogu reducirati brzinu razmnožavanja *L. monocytogenes* u mekim sirevima. Potrebno je provoditi daljnja istraživanja kako bi se saznalo imaju li NSLAB bakterije sposobnost prijanjanja i na neke druge površine, odnosno na ambalažne materijale (Speranza i sur., 2008).

### **3.3. KONTROLIRANA I MODIFICIRANA ATMOSFERA**

Kontrolirana i modificirana atmosfera često se upotrebljavaju za konzerviranje namirnica jer se promjenom sastava plinova unutar ambalažnog materijala omogućava produljenje trajnosti i očuvanje organoleptičkih svojstava. Optimalna atmosfera za neku namirnicu ovisi o tipu namirnice, njezinu fiziološkom stanju (ukoliko se radi o voću i povrću), temperaturi itd. (Lovrić, 2003; Yahia, 2006).

Kod modificirane atmosfere koncentracije pojedinih plinova podešavaju se na određene vrijednosti kako bi se osigurao optimalan sastav plinova unutar ambalaže za produljenje trajnosti i kvalitete

upakiranog proizvoda. Za konzerviranje se najčešće primjenjuje tip atmosfere s jako malo kisika (2-3 %), obogaćene ugljičnim dioksidom (2-5 %) i s količinom dušika od 92 %. Smanjena količina kisika u ambalažnom materijalu pogoduje sprječavanju razvoja aerobnih mikroorganizama, odnosno mikroorganizama kojima je potreban kisik za njihovu aktivnost i razvoj, inhibira formiranje aflatoksina, produžuje trajnost sira i osigurava očuvanje senzorskih karakteristika. Danas se modificirana atmosfera koristi i u kombinaciji s nekim drugim tehnologijama pakiranja, npr. u kombinaciji s jestivim filmovima (Lovrić, 2003; Gammariello i sur., 2009).

U modificiranoj atmosferi najčešće se primjenjuju dušik, kisik i ugljični dioksid. Provodila su se i istraživanja s primjenom drugih plinova poput etilena, ozona i argona, ali nisu ušli u široku upotrebu, uglavnom zbog financijskih i sigurnosnih razloga (Khoshgozaran i sur., 2013).

Adekvatnim odabirom sastava plinova, omogućuje se sprječavanje oksidacije, odvijanje lipolize i proteolize potrebnih za razvijanje arome i okusa sira, sprječavanje isušivanja i gubitka na masi, potiče se usporavanje rasta nepoželjnih mikroorganizama (iako određeni sastav atmosfere ne djeluje jednako na sve mikroorganizme) uz što manji utjecaj na bakterije mliječne kiseline, boju sira i senzorske karakteristike (Khoshgozaran i sur., 2012)

Moguća je kombinacija pakiranja u modificiranoj atmosferi i u vakuumu, koja se uglavnom primjenjuje za pakiranje porcioniranih i narezanih tvrdih sireva. Vakuum može imati negativan utjecaj na izgled sireva sa sirnim očima. Iako veći udio CO<sub>2</sub> pogoduje smanjenju rizika od mikrobne kontaminacije, prevelik udio može imati negativan utjecaj na senzorske karakteristike sira, pogotovo onih s većim udjelom masti. Tako je zabilježeno da je grčki sir graviera imao rok trajanja od 9 tjedana kad je bio pakiran u mraku i u atmosferi koja se sastojala od 50 % N<sub>2</sub> i 50 % CO<sub>2</sub>, dok je kod sireva pakiranih u atmosferi 100 %-tnog CO<sub>2</sub> nakon 5 tjedana sir poprimio gorak okus (Robertson i sur., 2010).

Također, primjena modificirane atmosfere sastavljene od 100 %-tnog N<sub>2</sub> ili 100 %-tnog CO<sub>2</sub> nije primjerena za pakiranje drugih tvrdih i poludvrdih sireva, primjerice cheddara, *Parmigiano Reggiano* i Samsa sira jer ne osigurava optimalnu zaštitu sira od čimbenika kvarenja i zbog negativnog utjecaja na senzorske karakteristike (Jalilzadeh i sur., 2015).

Međutim, Mannheim i Soffer (1996), Alves i sur. (1996) i Maniar i sur. (1994) pokazali su da su senzorske karakteristike Mozzarella i svježih sireva u najvećoj mjeri bile očuvane prilikom pakiranja u atmosferi 100 %-tnog CO<sub>2</sub> (Khoshgozaran i sur., 2013).

Istražuje se i primjena modificirane atmosfere u kombinaciji s antimikrobnim komponentama. Primjerice, Conte i sur. (2007) proučavali su kombinaciju modificirane atmosfere i jestivog premaza od natrijeva alginata koji je sadržavao lizozim i EDTA-dinatrijevu sol te njihov utjecaj na trajnost i kvalitetu svježeg sira *Fior di Latte*. Modificirana atmosfera sadržavala je 30 % CO<sub>2</sub>, 5 % O<sub>2</sub> i 65 % N<sub>2</sub>. Rezultati istraživanja pokazali su da je navedena kombinacija jestivog premaza i modificirane atmosfere produljila trajnost sira za više od tri dana (Karaman i sur. 2015).

Govaris i sur. (2010) istraživali su utjecaj eteričnih ulja timijana i origana na uzorke feta sira inokulirane vrstama *Escherichia coli* ili *Listeria monocytogenes*, pakirane u modificiranoj atmosferi sastavljenoj od 50 % CO<sub>2</sub> i 50 % N<sub>2</sub> i skladištene pri temperaturi od 4°C. Karvakrol i timol su najzastupljeniji fenoli u navedenim eteričnim uljima i najzaslužniji su za antimikrobnu aktivnost. Pokazalo se da su oba eterična ulja djelotvorna protiv *L. monocytogenes* i *E. coli* jer su navedeni patogeni kraće preživjeli u uzorcima tretiranim eteričnim uljima nego u kontrolnom uzorku koji nije tretiran eteričnim uljima. Također, pokazalo se da navedena eterična ulja imaju jaču antimikrobnu aktivnost protiv *L. monocytogenes* jer je *L. monocytogenes* preživjela kraće od *E. coli* (Govaris i sur., 2010).

### 3.4 JESTIVI FILMOVI

Jestivi filmovi i premazi koriste se za pakiranje sira jer omogućavaju zaštitu proizvoda od štetnih fizičkih, kemijskih i bioloških utjecaja, a istovremeno se mogu konzumirati. Oblažu sir u obliku tankog sloja, a upotrebljavaju se za kontrolu migracije vlage, plinova i lipida te za sprječavanje prodora stranih mikroorganizama. Najčešće se sastoje od polisaharida ( npr. galaktomanan i citozan), animalnih ili biljnih proteina, sintetskih polimera, hidrokoloida i lipida. Često se kombiniraju s aditivima, kao što su antioksidansi, antimikrobni agensi itd., koji osiguravaju dodatnu zaštitu proizvoda i očuvanje nutritivno vrijednih sastojaka. Njihovom se upotrebom može spriječiti nastajanje grudica na površini sira te štite sir od migracije vlage i oksidacije nutrijenata. Mogu se koristiti i za poboljšavanje nutritivne vrijednosti sira ako se u njih inkorporiraju nutrijenti koji se u određenoj namirnici prirodno nalaze u niskim koncentracijama. Ne mogu u potpunosti zamijeniti tradicionalnu ambalažu, već osiguravaju dodatnu zaštitu proizvoda (Patel i sur., 2015; Karaman i sur., 2015; Jalilzadeh i sur., 2015).

Veliku zanimaciju izazvali su jestivi filmovi s antimikrobnim komponentama, kao što su filmovi s citozan-lizozimom, za koje se pokazalo da dovode do smanjenja mikrobne kontaminacije na *Mozzarelli*, što je produljilo trajnost sira. Također, pokazalo se da jestivi filmovi od polisaharida galaktomanana nanoseni na polutvrde sireve smanjuju respiraciju kisika i ugljičnog dioksida, za razliku od sireva iste vrste na koje nije nanosen film, na čijoj je površini primijećen razvoj plijesni (Karaman i sur., 2015).

Uporabom jestivih filmova moguće je postići i smanjenje cijene proizvoda jer se smanjuje količina potrebnog ambalažnog materijala za njegovo pakiranje. Prednost jestivih filmova je njihova biorazgradivost, zbog čega ne predstavljaju opasnost za sigurnost okoliša. To ih čini poželjnima i kod proizvođača zbog mogućnosti ponovne uporabe. Mogu biti izolirani izravno iz prirodnih materijala koji imaju sposobnost tvorbe kohezivnog kalupa s odgovarajućim mehaničkim karakteristikama. U novije se vrijeme istražuje primjena biofilmova s prirodnim konzervansima, poput bakteriocina, nekih proteina i peptida koje sintetiziraju neke bakterije. Takvi su filmovi netoksični za ljude i ne zahtijevaju dodavanje sintetičkih komponenti u hranu, zbog čega predstavljaju idealne antimikrobne komponente za primjenu u prehrambenoj industriji. Međutim, jestivi filmovi mogu sadržavati neke alergene, kao što su gluten, proteini sirutke ili kikiriki, a koje je alergene potrebno navesti na ambalaži (Karaman i sur., 2015; Santonicola i sur., 2017).

Santonicola i sur. (2017) proveli su istraživanje u kojem su uspoređivali primjenu aktivnih filmova na bazi već spomenutog citozana i metilceluloze obogaćenih natamicinom.

Citozan ima prednost kao materijal za pakiranje hrane pred nekim drugim polimerima izgrađenim od biomolekula zbog svog antimikrobnog djelovanja. Metilceluloza je neprobavljiv i netoksičan derivat celuloze. Otapa se u hladnoj vodi i tvori viskoznu otopinu ili gel (<https://thechemco.com/chemical/methyl-cellulose/>). Ima široku primjenu u mnogim granama industrije zbog svoje fleksibilnosti i niske stope propusnosti kisika i vodene pare u usporedbi s drugim hidrofилnim jestivim filmovima.

Natamicin je biorazgradivi bakteriocin pogodan u procesu zrenja na tvrdim, polutvrdim i mekim sirevima jer inhibira rast kvasaca i plijesni koji mogu ometati rast i razvoj starter kultura tako što ulazi u interakciju s ergosterolom iz staničnih membrana plijesni. Nastaje tijekom fermentacije bakterije *Streptomyces natalensis* (<http://www.probiotik.hr/natamicin/>). Udio otpuštenog natamicina u hrani ovisi o njegovoj početnoj koncentraciji, vrsti sira, vremenu skladištenja, primijenjenom filmu, a određivao se reverznom tekućinskom kromatografijom visoke

djelotvornosti (HPLC) u kombinaciji s detektorom s nizom dioda (DAD). Prilikom odabiranja materijala za biofilm potrebno je uzeti u obzir i potencijalne interakcije između biopolimera, antimikrobnog agensa i komponenti upakiranog proizvoda koje mogu uzrokovati promjene u antimikrobnoj djelotvornosti i karakteristikama filma. Promatrala se brzina difuzije natamicina iz filmova u sir i ovisnost brzine difuzije natamicina iz filmova od metilceluloze u ovisnosti o temperaturi (Santonicola i sur., 2017). Rezultati su pokazali da je difuzija natamicina u sir bila brža iz filmova od metilceluloze nego iz filmova od citozana pri jednakoj temperaturi. U jednakom vremenskom intervalu i pri istoj temperaturi, iz filmova od metilceluloze bilo je otpušteno oko 90 % početne količine natamicina, dok je za isto to vrijeme i pri istoj temperaturi iz filmova od citozana bilo otpušteno manje od 15 % početne količine natamicina. Očekivano, pokazalo se da je brzina difuzije natamicina iz filmova s metilceluloze brža pri višim nego pri nižim temperaturama. Međutim, temperaturne promjene rezultiraju neznatnom promjenom difuzijskog koeficijenta antimikrobnih komponenti iz filmova s citozonom. Prema nekim izvorima, smatra se da bi nizak difuzijski koeficijent natamicina iz citozanskih filmova mogao biti rezultat kemijske interakcije između natamicina i citozana. Prednost sporijeg otpuštanja natamicina jest osiguravanje djelovanja antimikrobne komponente tijekom duljeg vremenskog perioda. S druge strane, brzo otpuštanje može prouzrokovati brzu migraciju u unutrašnjost namirnice i smanjenje djelovanja antimikrobnog agensa na površini namirnice. Tako se i pokazalo prilikom utjecaja filmova od metilceluloze i citozana s inkorporiranim natamicinom na plijesni i kvasce. Niska antimikrobna aktivnost filmova od metilceluloze vjerojatno je rezultat brzog otpuštanja natamicina. Citozan se testira kao nosač još nekih antimikrobnih tvari, poput lizozima, eteričnih ulja i nizina (Santonicola i sur., 2017).

Han (2000) je pokazao da su filmovi s citozonom učinkoviti za usporavanje rasta bakterija iz roda *Pseudomonas* u ementaleru. Vrijeme decimalne redukcije smanjilo se za više od dvije log jedinice (Biji i sur., 2015).

Coma i sur. (2002) pokazali su da su premazi s citozonom učinkoviti za sprječavanje rasta bakterije iz roda *Listeria* u siru, iako im antimikrobno djelovanje opada s vremenom (López-Rubio i sur., 2004).

Mastromatteo i sur. (2014) pokazali su da se trajnost mozzarella sira produljila i do 160 dana pri 4°C kad se sir oblagao filmovima od natrijeva alginata u kombinaciji s MAP jer su se navedeni



filmovi pokazali učinkovitima u sprječavanju dehidracije površine mozzarelle, a povoljan sastav plinova u ambalaži osigurao je dodatno produljenje trajnosti (Patel i sur., 2015).

#### **4. ZAKLJUČAK**

Budući da se različite vrste sireva međusobno razlikuju po udjelu vlage, senzorskim i teksturalnim svojstvima, nije moguće razviti jedan sustav pakiranja koji bi bio idealan za sve vrste sireva, već se pakiraju u odgovarajuću ambalažu u ovisnosti o njihovim svojstvima.

Novi se sustavi za pakiranje razvijaju u skladu s novim tehnološkim dostignućima: razvijaju se novi ambalažni materijali odgovarajuće propusnosti i s mogućnošću biorazgradivosti i sustavi s inkorporiranim aditivima koji se otpuštaju u namirnicu u svrhu uništenja mikroorganizama. Moguća je i primjena sustava koji adsorbiraju vlagu, neugodne mirise ili arome koji se razvijaju tijekom skladištenja. Na taj se način osiguravaju uvjeti za produljenjem trajnosti sira i eliminira se mogućnost neprihvatanja od strane potrošača izazvanog promjenom boje ili nastajanjem nekih tvari arome koji ne moraju uvijek ukazivati na degradaciju proizvoda. Upotreba pametnih sustava omogućava praćenje procesnih uvjeta tijekom proizvodnje i skladištenja sira te brzo povlačenje proizvoda s tržišta ukoliko dođe do propusta. Pakiranjem sireva u sastavu atmosfere koji odgovara njihovim svojstvima, osiguravaju se optimalni uvjeti za njihovo skladištenje i maksimalno produljenje trajnosti. Zbog sve veće ekološke osviještenosti potrošača, raste uporaba biorazgradivih materijala u pakiranju sira, koji se mogu ponovno iskoristiti, zbog čega proizvođačima omogućuju ostvarivanje veće financijske dobiti.

Potrebno je provoditi daljnja istraživanja na novim, ali i već postojećim sustavima kako bi se omogućilo razvijanje optimalnih i financijski isplativih sustava za pakiranje sireva koji bi trebali osigurati njihovu maksimalnu zaštitu od degradacije, očuvanje ili poboljšavanje nutritivnih i organoleptičkih karakteristika, praćenje njihovih svojstava te omogućavanje brzog povlačenja s tržišta ukoliko dođe do neželjenih promjena.

#### **4. REFERENCE**

Andersen C. M., Vishart M., Holm K. V. (2005) Application of Fluorescence Spectroscopy in the Evaluation of Light induced Oxidation in Cheese. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **53 (26)**: 9985-9992.

Ampuero S., Bosset, J. O. (2003) The electronic nose applied to dairy products: a review. *Sensors and Actuators B: Chemical* **94 (1)**: 1-12.

Benedetti S., Sinelli N., Buratti S., Riva M. (2005) Shelf Life of Crescenza Cheese as Measured by Electronic Nose. *Journal of Dairy Science* **88 (9)**: 3044-3051.

Biji K. B., Ravishankar C. N., Mohan C. O. (2015) Smart packaging systems for food applications: a review. *J Food Sci Technol* **52 (10)**: 6125-6135.

Biegánska M. (2017) Shelf-life monitoring of food using time-temperature indicators (TTI) for application in intelligent packaging. *TOWAROZNAWCZE PROBLEMY JAKOŚCI* **2 (51)**: 75-85

Compagnone D., Isoldi G., Moscone D., Palleschi G. (2001) Amperometric detection of biogenic amines in cheese using immobilised diamine oxidase. *Analytical Letters* **34 (6)**: 841-854.

Dobrucka R., Cierpiszewski R. (2012) Active and Intelligent Packaging Food – Research and Development – A Review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences* **64 (1)**: 7-13.

Dos Santos Gouvea F., Rosenthal A., de Rocha Ferreira E. H. (2017) Plant extract and essential oils added as antimicrobials to cheeses: a review. *Ciência Rural* **47 (8)**: 1-9.

Ganesh Kumar C., Anand S. K. (1998) Significance of microbial biofilms in food industry: a review. *International Journal of Food Microbiology* **42**: 9, 10.

Govaris A., Botsoglou E., Sergelidis D., Chatzopoulou P. S. (2010) Antibacterial activity of oregano and thyme essential oils against *Listeria monocytogenes* and *Escherichia coli* O157:H7 in feta cheese packaged in modified atmosphere. *LWT – Food Science and Technology* **44(4)**: 1240-1244.

Havranek, J., Kalit, S., Antunac, N., Samardžija, D. (2014) Sirarstvo. Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb

Hempel A. W., Gillanders R. N., Papkovsky D. B., Kerry J. (2012) Detection of cheese packaging containment failures using reversible optical oxygen sensors. *International Journal of Dairy Technology* **65 (3)**: 456-460.

Jalilzadeh A., Tunçtürk Y., Hesari J. (2015): Extension Shelf life of cheese: A review. *International Journal of Dairy Science* **10 (2)**: 44-60.

Karaman A. D. , Özer B., Pascall M. A. & Alvarez V. (2015) Recent Advances in Dairy Packaging. *Food Reviews International* **31 (4)**: 307-313.

Khorshidian N., Yousefi M., Khanniri E., Mortazavian A. M. (2017) Potential application of essential oils as antimicrobial preservatives in cheese. *Inovative Food Science and Emerging Technologies* **45**: 62-72.

Khoshgozaran S., Hossein Azizi M., Bagheripoor-Fallah N. (2012) Evaluating the effect of modified atmosphere packaging on cheese characteristics: a review. *Dairy Science and Technology* **92 (1)**: 1-24.

Kirin S. (2016) Sirarski priručnik. Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb

López-Rubio A., Almenar E., Hernandez-Muñoz P., Lagarón, Catalá R., Gavara R.(2004) Overview of Active Polymer-Based Packaging Technologies for Food Applications. *Food Reviews International* **20 (4)**: 357-387.

Lovrić T. (2003) Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva. HINUS, Zagreb. Str. 94,95.

Matijević B. (2015) Sirarstvo u teoriji i praksi. Veleučilište u Karlovcu, Karlovac

Oyugi E., Buys E. M. (2007) Microbiological quality of shredded Cheddar cheese packaged in modified atmospheres. Department of Food Science, University of Pretoria. Str. 89-95.

Pantaleão I. Pintado M. M. E, Poças M.F.F. (2007) Evaluation of two packaging systems for regional cheese. *Food Chemistry* **102 (2)**: 481-487.

Patel R., Prajapati J. P., Balakrishnan S. (2015) Recent Trends in Packaging of Dairy and Food Products Str. 118-122. Dostupno na: <https://www.semanticscholar.org/paper/Recent-Trends-in-Packaging-of-Dairy-and-Food-Patel-Prajapati/607bcc04fc4ae049c890952f48a0565a94bacbe4>  
Pristupljeno: 18.4.2018.

Prasad, A. Kochhar (2014) Active Packaging in Food Industry: A Review. *Journal of Enviromental Science, Toxicology and Food Technology* **8 (5)**: 1-6.

Pravilnik o mlijeku i mliječnim proizvodima (2017) Narodne novi **64**, Zagreb (NN 64/17)  
Pristupljeno:20.6. 2018.

Regattieri A., Gamberi M., Manzini R. (2007) Traceability of food products: General framework and experimental evidence. *Journal of Food Engineering* **81 (2)**: 347-356.

Restuccia D., Spizzirri G., Parisi O. I., Cirillo G., Curcio M., Iemma F., Puoci F., Vinci G., Picci N. (2010) New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. *Food Control* **21 (11)**: 1425-1435.

Ribeiro A., Caleja C., Barros, L., Santos-Buelga C., Barreiro M. F., Ferreira I. C. F. R. (2016) Rosemary extracts in functional foods: extraction, chemical characterisation and incorporation of free and microencapsulated forms in cottage cheese. *Food & Function* **7**: 2185-2196.

Robertson, G. L. (2010) Food Packaging and Shelf Life: A Practical Guide. CRC press. New York Str.103 -122.

Santonicola S., Garcíá Ibarra V., Sendón R., Mercogliano R., Rodríguez-Bernaldo de Quirós (2017) Antimicrobial Films Based on Chitosan and Methylcellulose Containing Natamycin for Active Packaging Applications. *Coatings* **7 (177)**: 1-8.

Vujković I., Galić K., Vereš M. (2007) Ambalaža za pakiranje namirnica, Tectus, Zagreb

Wu Y.-M., Hu C.-Y, Wang L., Cheng J., Wang Z.-W., Zhu Y.(2010) Migration of Contaminants from Packaging Materials into Dairy Products. *Proceedings of the 17th IAPRI World Conference on Packaging* Str. 207-210. Dostupno na: <http://www.scirp.org/proceeding/PaperInformation.aspx?paperID=13598>  
Pristupljeno: 18.4.2018.

Speranza B., Sinigaglia M., Corbo M. R. (2009) Non starter lactic acid bacteria biofilms: A means to control the growth of *Listeria monocytogenes* in soft cheese. Faculty of Agricultural Science, Department of Food Science, University of Foggia **20(11)**: 1063-1067.

Sperber H., Doyle M. P. (2009) Compendium of the Microbiological Spoilage of Foods and Beverages. *Springer*. Dostupno na: [https://www.researchgate.net/profile/William\\_Sperber/publication/226756033\\_Microbiological\\_Spoilage\\_of\\_Acidified\\_Specialty\\_Products/links/549f0cec0cf257a635fe71e3.pdf#page=54](https://www.researchgate.net/profile/William_Sperber/publication/226756033_Microbiological_Spoilage_of_Acidified_Specialty_Products/links/549f0cec0cf257a635fe71e3.pdf#page=54)

Pristupljeno: 20. 6. 2018.

Tratnik Lj., Božanić R. (2012) Mlijeko i mliječni proizvodi. Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb

Yahia E. M. (2006) Modified and controlled atmospheres. *Transworld Research Network* **37/661(2)**: 1-10.

Yam K. L., Takhistov Paul T., Miltz J. (2005) Intelligent packaging: Concepts and Applications. *Journal of Food Science* **70 (1)**: 4.

Winther & Per Vaæggemose (2006) Active packaging of Cheese with Allyl Isothiocyanate, an Alternative to Modified Atmosphere Packaging. *Journal of Food Protection* **69 (10)**: 2430-2434.

<https://www.dairyreporter.com/Article/2004/11/10/Oxygen-scavenging-packaging-cuts-spoilage>

Pristupljeno 24.4. 2018.

<https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/allyl-isothiocyanate>

Pristupljeno: 22.4. 2018.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Linalool#section=Top> Pristupljeno: 10.4. 2018.

<https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/listeria-monocytogenes> Pristupljeno: 10.4. 2018.

<http://www.probiotik.hr/natamicin/> Pristupljeno: 28.4. 2018.

<https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=hitin> Pristupljeno: 28.4.2018

<https://thechemco.com/chemical/methyl-cellulose/> Pristupljeno: 28.4.2018

<http://www.natamycinvgp.com/study-of-the-development-of-antimicrobial-active-packaging-and-natamycin/#prettyPhoto> Pristupljeno: 8.7.2018.

## Izjava o izvornosti

*Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.*

Terеза Čabilo

ime i prezime studenta