



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS

Mindaugas Jakučionis

IŠMANIŲJŲ POLIMERINIŲ MAISTO PAKUOČIŲ
PROJEKTAVIMAS IR TYRIMAI

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Prof. Habil. Dr. E. Kibirškis

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS

IŠMANIŲJŲ POLIMERINIŲ MAISTO PAKUOČIŲ
PROJEKTAVIMAS IR TYRIMAI

Baigiamasis magistro projektas

Grafinių komunikacijų inžinerija (kodas 621H74002)

Vadovas

(parašas) Prof. Habil. Dr. E. Kibirsktis
(data)

Recenzentas

(parašas) Lekt. dr. Vaidas Bivainis
(data)

Projektą atliko

(parašas) Mindaugas Jakučionis
(data)

KAUNAS, 2017



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS

(Fakultetas)

Mindaugas Jakučionis

(Studento vardas, pavardė)

Grafinių komunikacijų inžinerija, kodas 621H74002

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Išmaniųjų polimerinių maisto pakuočių projektavimas ir tyrimai“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 17 m. Gegužės 24 d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Mindaugo Jakučionio**, baigiamasis projektas tema „Išmaniųjų polimerinių maisto pakuočių projektavimas ir tyrimai“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Jakučionis, Mindaugas. *Išmaniųjų polimerinių maisto pakuočių projektavimas ir tyrimai*. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. habil. dr. Edmundas Kibirkštis; Kauno technologijos universitetas, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Technologijos mokslai. Medžiagų inžinerija 08T

Reikšminiai žodžiai: *išmanioji pakuotė, deguonies indikatorius, laiko-temperatūros indikatorius*

Kaunas, 2017. 55 p.

SANTRAUKA

Šiame darbe yra pateikiama analitinė išmaniųjų pakuočių sudedamųjų elementų literatūros apžvalga. Dalis išmaniųjų pakuočių elementų yra tik bendrai įvertinami, tačiau patys svarbiausi, polimerinių maisto pakuočių atžvilgiu, yra nagrinėjami detaliau: deguonies bei laiko-temperatūros indikatoriai. Įvertinti deguonies indikatorių privalumai ir trūkumai, jų pagaminimo veikimo ypatumai. Darbe taipogi yra pateikiamas mokslinis tyrimas siekiant pagaminti kolorimetrinį deguonies indikatorių tinkamą įterpimui į polimerines pakuotes dažų pavidalu. Tyrimo skiltyje pateikiama nuosekli metodika ir gauti rezultatai bei išvados. Laiko-temperatūros indikatoriai aprašomi pateikiant įvairių indikatorių tipų veikimo principus. Taip pat pateikiami realūs komerciškai paplitę laiko-temperatūros indikatorių pavyzdžiai, naudojami įvairioms maisto pakuotėms ir ne tik. Darbo pabaigoje pateikiamos bendros išvados.

Jakučionis, Mindaugas. *Master's thesis in Design and Researches of Intelligent Polymeric Food Packages* / supervisor assoc. prof. habil. dr. Edmundas Kibirkštis. The Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology.

Research area and field: Technology. Material science 08T

Key words: intelligent packaging, oxygen indicator, time-temperature indicator

Kaunas, 2017. 55 p.

SUMMARY

This thesis contains analytical literature review of components used in intelligent packaging. Some of the elements have been briefly evaluated while the more important, in terms of polymeric food packaging materials, like oxygen and time-temperature indicators, are covered more in depth. Evaluated pros and cons of oxygen indicators as well as their production and functioning characteristics. Thesis also contains a scientific research that was conducted in order to produce an ink based colorimetric oxygen indicator suitable for polymeric food packaging. The research contains full explanation on the methods used in laboratory as well as results and conclusions. Time-temperature indicators are reviewed according to the different types and functionality. Commercially used time-temperature indicators are also given with respect to their use in food packaging and cold chain evaluation. Final conclusion of the thesis provided at the end.

Turinys

1. Įvadas.....	8
2. Literatūros analitinė apžvalga.....	9
2.1 Išmaniųjų pakuočių sudedamieji elementai.....	9
2.2 Dujų indikatoriai ir sensoriai	9
2.3 Šviežumo indikatoriai.....	10
2.4 Radijo bangų identifikavimas.....	11
2.5 Nanotechnologijos	12
2.6 Laiko-temperatūros indikatoriai	12
2.7 Literatūros analizės išvados.....	16
3. Deguonies indikatoriai išmaniosioms pakuotėms	15
3.1 Deguonies indikatorių tipai ir savybės	15
3.1.1 Liuminescenciniai deguonies indikatoriai	17
3.1.2 Kolorimetriniai deguonies prisijungimo indikatoriai	19
3.1.3 Kolorimetriniai oksidacijos-redukcijos indikatoriai	19
3.1.4 UV šviesa aktyvuojami oksidacijos-redukcijos indikatoriai.....	23
3.2 Deguonies indikatorių tyrimas.....	27
3.2.1 Laboratorinė įranga ir tyrimo metodika	27
3.2.2 Tyrimo rezultatai ir jų analizė	31
3.2.3 Tyrimo išvados.....	40
3.3 Deguonies indikatorių įterpimas į polimerines pakuotes	41
4. Laiko-temperatūros indikatoriai	43
5. Baigiamosios išvados	48
6. Literatūros šaltiniai	49
7. Priedai.....	51
Straipsnis „Application of colorimetric oxygen indicators for intelligent packaging”	52

1. Įvadas

Kasdien prekybos tinkluose pastebime nukainuotas besibaigiančio galiojimo prekes, tačiau dar daugiau jų yra išmetama dėl tos pačios priežasties arba dėl prarastos prekinės išvaizdos pasikeitus mikroklimatui pakuotės viduje. Taip yra dėl to, kad didžioji dalis pakuočių, naudojamų šviežių ir mažai apdirbtų produktų pakavimui, net ir būdamos sandarios, negali sustabdyti biologinių procesų, vykstančių pakuotės viduje. Deja, šios problemos negalima išspręsti naudojant vakuuminį pakavimą dėl problemų, kylančių išsiurbiant orą ir dėl pačios plėvelės pralaidumo orui. Taipogi, šio būdo negalima naudoti trapiems (bulvių traškučiai) arba smailius kampus turintiems (negliaudytiems riešutams) produktams. Trumpas produkto gyvavimas lentynose yra nepelningas platinimo tinklams, o pasibaigęs prekės galiojimo laikas dėl pažeistos pakuotės kenkia prekinio ženklo įvaizdžiui. Būtent dėl šių priežasčių yra daromi tyrimai siekiant atrasti optimaliausias pokių pakuotės viduje prevencijos ir detekcijos priemones. Šiam tikslui gali būti naudojamos kelios priemonės: antimikrobinė plėvelė, deguonies kiekį mažinantys junginiai plėvelės sudėtyje, deguonies arba drėgmės indikatoriai. Šiame darbe bus apžvelgiamos technologijos, leidžiančios sukurti išmaniąją pakuotę

Tikslas: atlikti išmaniųjų maisto pakuočių sudedamųjų dalių analizę ir pasiūlyti galimus įterpimo būdus ir panaudojimo galimybes.

Uždaviniai:

- 1) Išanalizuoti įvairius sudėtinius elementus skirtus išmaniosioms pakuotėms bei įvertinti jų galimą taikymą maisto pakuotėms
- 2) Atlikti skirtingų deguonies indikatorių, skirtų lanksčiosioms pakuotėms, analizę pasiūlyti panaudojimo galimybes.
- 3) Atlikti laiko-temperatūros indikatorių, skirtų maisto pakuotėms, analizę
- 4) Pateikti atlikto tyrimo rezultatus ir išvadas

2. Literatūros analitinė apžvalga

2.1 Išmaniųjų pakuočių sudedamieji elementai

Pagal apibrėžimą „išmanioji pakuotė“ privalo turėti tam tikras informacijos saugojimo ir apdorojimo funkcijas, kurių pagalba būtų galima stebėti ir analizuoti, plika akimi ar pasitelkus tam tikrus prietaisus, informaciją apie pakuotės turinį. Išmaniosųjų pakuočių sudedamieji elementai gali būti skirstomi į:

- 1) Kokybinius indikatorius
- 2) Elementus, užtikrinančius patogumą

Kokybiniai indikatoriai leidžia stebėti supakuoto produkto kokybės pasikeitimą dėl pakuotės vidinės atmosferos pokyčių: dujų sudėties, temperatūrų svyravimų, mikroorganizmų kiekio pokyčių. Būtent šie elementai ir yra svarbiausi polimerinėms maisto pakuotėms. Elementai, užtikrinantys naudojimo patogumą, yra labiau skirti norint suteikti produktams papildomą pridėtinę vertę supaprastinant jų naudojimą, palengvinant logistikos ir produktų sekimo procesą. Šie elementai yra rečiau sutinkami maisto pakuotėse, nes jie neduoda kritiškai svarbios informacijos klientam, kuri pateisintų didesnę produktų kainą. Tarp tokių elementų būtų galima priskirti radijo bangų identifikavimą (RFID), produkto paruošimo mikrobangų krosnelėje indikatorius ar termochrominius dažus, kurie perspėja apie karštą ar šaltą pakuotę.

Kitas klasifikavimo būdas leidžia suskirstyti išmaniųjų pakuočių elementus į sensorius ir indikatorius. Esminis skirtumas tarp šių tipų yra informacijos perdavime. Didžioji dalis sensorių turi dvi pagrindines sudedamąsias dalis: receptorių ir keitiklį. Receptoriaus užduotis yra fizinės arba cheminės informacijos pakeitimas energijos forma, kuri būtų suprantama tam tikram keitikliui. Pavyzdžiui: deguonies kiekio pakuotėje nustatymas naudojant liuminescencijos principu veikiančią indikatorius, kurio parametrai gali būti nuskaityti tik specialaus prietaiso, naudojančio ultravioletinę šviesą ir sugeriančio liuminescencinį sensoriaus atspindį, pagalba. Tuo tarpu indikatoriai neturi receptorių ar keitiklių ir veikia plika akimi matomų pokyčių principu. Toliau trumpai aptariami elementai skirti išmaniosioms pakuotėms.

2.2 Dujų indikatoriai ir sensoriai

Dujų indikatoriai etikečių ar dažų pavidalu gali perduoti informaciją apie dujų sudėties pokytį pakuotėje, kas yra ypač naudinga modifikuotos atmosferos pakuočių atžvilgiu. Indikatoriai gali būti naudojami tiek norint nustatyti pakuotės sandarumą, tiek siekiant iširti aktyviųjų pakuotės elementų veiksmingumą, pavyzdžiui deguonį surenkančių paketėlių efektyvumą. Anglies dioksido ir deguonies indikatoriai yra naudojami išmaniosioms pakuotėms, tačiau būtent deguonies indikatoriai yra patys populiariausi ir plačiausiai naudojami maisto pakuotėse dėl deguonies poveikio įvairiems maisto produktams. Dėl šios priežasties, deguonies indikatoriai ir atliktas laboratorinis tyrimas bus aptariami kitoje šio darbo dalyje.

Optiniai dujų sensoriai skirti modifikuotos atmosferos pakuotėms yra žymiai paprastesnis ir naudingesnis būdas sekti dujų sudėties pokyčius pakuotės viduje įvairiose produkto tiekimo stadijose negu tokie procesai kaip dujų chromatografija arba masės spektroskopija, kurie yra skirti laboratoriniam tyrimam. Dujų sensoriai veikia liuminescencijos principu, kai ultravioletine šviesa sužadintos medžiagos spinduliuojamos šviesos intensyvumas arba trukmė kinta priklausomai nuo dujų sudėties pakuotėje. Šiems sensoriam kaip receptoriai yra naudojami liuminescenciniai deguonies indikatoriai, kurie yra aptariami kitame skyriuje.

2.3 Šviežumo indikatoriai

Šviežumo indikatoriai suteikia informaciją apie produkto tinkamumą vartojimui priklausomai nuo mikrobu kiekio ar cheminių pokyčių pakuotės viduje. Šie indikatoriai reaguoja į padidėjusį tam tikros medžiagos kiekį, kuris atsiranda senstant maisto produktams ir gali būti anglies dioksidas, etanolis, aminai, amoniakas, bendras lakusis azotas ar vandenilio sulfidas. Šių junginių atsiradimas priklauso nuo produkto rūšies, pakavimo būdo ir laikymo sąlygų. Kadangi organinės rūgštys taipogi gali būti priskiriamos prie kengsmingų junginių kai kuriems produktams, pH indikatoriai gali būti priskiriami prie šviežumo indikatorių.

Švieži produktai, sandariai uždaryti, savo natūralioje aplinkoje turi labai nedidelį kiekį mikroorganizmų, kurie išskiria nemalonų kvapą ar skonį, juntamus pasenusiuose produktuose, tačiau laikui bėgant šie mikroorganizmai dauginasi vis sparčiau, dėl ko padidėja ir susidariusių kengsmingų junginių kiekis. Temperatūra turi labai didelę įtaką šiam procesui: kuo didesnė temperatūra – tuo greičiau dauginasi mikroorganizmai. Užsienio mokslininkų atliktame tyrime [1] buvo nustatyta, kad vištienos krūtinėlė laikoma 4 ir 10 laipsnių temperatūrose išlieka šviežia atitinkamai 6,12 ir 2,78 dienos. Šio ir [2] tyrimų metu buvo nustatyta, kad bakterijų medžiagų apykaitos proceso metu susidaręs anglies dioksidas yra patikimesnis indikatorius negu bendras lakusis azotas dėl susidarančios medžiagos kiekio laiko atžvilgiu. Žemiau pateikiamos nuotraukos iš minėtų tyrimų rezultatų:



1pav. Tyrimo rezultatas: šviežia mėsa kairėje, gendanti – dešinėje. [1]



2 pav. Tyrimo rezultatas: šviežias desertas kairėje, pradėjęs gesti – dešinėje. [2]

Abiejuose pavyzdžiuose matomas spalvos pasikeitimas priklausomai nuo anglies dioksido kiekio pakuotėje, atsiradusio dėl mikroorganizmų kiekio padidėjimo. Svarbu paminėti, jog šiek tiek skirtingos išorinių žiedų, skirtų palyginimui, spalvos abiejose nuotraukose priklauso nuo naudojamų indikatorių. Pavyzdžiui Bromocresol Green didėjant rūgštingumui keičia spalvą iš žalios (pH 5,4) į geltoną (pH 3,8), o tuo tarpu Phenol Red indikatorius keičiasi iš raudonos (pH 8,4) į geltoną (pH 6,8). Tokie spalvų pokyčiai leidžia išgauti platesnį pH spektrą apimančius indikatorius, tinkamus didesniai produktų asortimentui tirti.

Deja, bet kol kas šviežumo indikatoriai nėra iki galo ištirti ir plačiai taikomi pramonėje dėl problematiško panaudojimo. Specifiškumo trūkumas įgalina spalvos pasikeitimą, parodantį produkto netinkamumą vartojimui, net ir tuose produktuose, kuriuose gedimo procesas dar nėra prasidėjęs. Dėl šios priežasties reikalingi tolimesni tyrimai siekiant sugretinti produktų rūšis, mikroorganizmų išskiriamas medžiagas ir juslinę produktų kokybę.

2.4 Radijo bangų identifikavimas (RFID)

Radijo bangų identifikavimas yra naudojamas pažymėtų daiktų sekimui. Ši sistema yra paremta prie sekamo daikto priklijuotos RFID etiketės duomenų siuntimu realiu laiku į nuskaitymo įrenginį. RFID etiketes galima skirstyti į pasyvias (neturinčias savo energijos šaltinio, o veikiančias aktyvuojant skaitytuvu) ir aktyvias (turinčias savo energijos šaltinį ir galinčias siųsti signalą į skaitytuvą). Tolimesnis klasifikavimas skirstomas pagal darbinį dažnį: žemas, vidutinis, aukštas.

Nors RFID žymėjimas yra ganėtinai populiarus sekant brangias konteinerius, gyvulius, brangias prekes, maisto produktų pakuočių žymėjimui ši technologija kol kas nėra tinkama. Visų pirma, RFID žymės suteikia informaciją logistikos tikslais, kai tuo tarpu maisto produktam svarbiausiais kriterijais išlieka kokybė ir šviežumas. Taipogi, RFID ženklai turi problemų su signalo perdavimu dėl metalinių konstrukcijų, nėra perdirbami kaip kad pakuotės

ir yra pati brangiausia išmaniosios pakuotės sudedamoji dalis. Visos šios problemos turi būti išspręstos norint efektyviai panaudoti RFID žymes pakavimo technologijoje.

2.5 Nanotechnologijos

Nanotechnologijų pranašumai jau yra išnaudojami įvairiose srityse ir po truputį skverbiasi į maisto pakavimo technologijas. Įvairūs nanoužpildai polimerinių plėvelių sudėtyje leidžia sukurti pagerintų mechaninių, barjerinių ar terminių savybių bei mažesnio svorio kompozitus. Visa tai yra itin aktualu kuriant biodegraduojančius polimerus, nes jų fizikinės savybės bei atsparumas vandeniui neretai padaro juos netinkamus naudojimui.

Nepaisant to, nanotechnologijų panaudojimas tiek išmaniosioms, tiek aktyviosioms pakuotėms šiuo metu yra labai retas reiškinys. Aktyviosiose pakuotėse antimikrobiniai mišiniai gali būti naudojami kaip sudėtinės biologiškai suyrančių plėvelių dalys norint sumažinti, sulėtinti arba sustabdyti maiste ar ant jo paviršiaus esančių patogenų augimą. Tokiu atveju nanoužpildai gali atlikti tiek pakuotės savybių gerinimo tiek produkto gyvavimo laikotarpio ilginimo funkciją. Nanosensoriai gali būti integruojami į maisto pakuotę tam, kad aptiktų bakterijų, toksinų, virusų ir alergenų atsiradimą ant produkto paviršiaus. Nanodaleles, prisijungusias prie kenksmingų organizmų ar jų išskiriamų metabolizmo produktų galima aptikti specialiais fluorescenciniais arba magnetiniais prietaisais.

Nanodalelės, įterptos į polimerą jo liejimo metu, gali pagerinti dujinį medžiagos barjerą prailgindamos kelią, kurį dujų molekulės turi nukeliauti pro polimero matricą. Ši savybė taipogi gali būti naudinga siekiant sulėtinti plėvelės viduje esančių aktyvių antioksidantų ir antimikrobinų medžiagų išsiskyrimą, kas prailgina plėvelės veiksmingumo laikotarpį.

Šiuo metu nanotechnologijos dar nėra galutinai ištirtos ir tikslus jų poveikis žmogaus organizmui nėra žinomas. Nors į plėvelę įterptos nanodalelės ir neturėtų patekti į žmogaus organizmą, itin mažų dalelių migraciją į maistą nėra išvengiama. Pagal kitose srityse atliktus tyrimus žinoma tik tiek, kad nanodalelių fizikinės ir cheminės savybės gali smarkiai skirtis nuo tos pačios medžiagos makrodalelių, todėl turimos tyrimų medžiagos negali būti panaudojamos siekiant nuspėti nanodalelių savybes be specialių tyrimų.

2.6 Laiko-temperatūros indikatoriai

Kaip ir pakuotės atmosferos sudėtis bei mikroorganizmų kiekio pokytis, temperatūros pokyčiai taip pat gali nulemti produkto kokybę, ypač palaikius atvėsintus produktus šiek tiek aukštesnėje temperatūroje negu numatyta. Šie temperatūros pokyčiai gali įvykti bet kurioje transportavimo grandinės dalyje, o siekiant atsekti kuo tikslesnį laiką, galima naudoti laiko-temperatūros indikatorius. Laiko-temperatūros indikatoriai yra apibūdinami kaip paprasta, nebrangi priemonė galinti parodyti lengvai išmatuojamą laiko-temperatūros pokytį, kuris apibūdina dalinę ar pilną produkto temperatūros istoriją.

Laiko-temperatūros indikatoriai, priklausomai nuo reakcijos į temperatūros pokytį, gali būti skirstomi į dalinės ir pilnos temperatūros istorijos tipus. Dalinės istorijos indikatoriai į temperatūros pokytį reaguoja tikrai tuo atveju kai pasiekama kritinė indikatoriaus riba, o pilnos istorijos indikatoriai suteikia nuolatinę informaciją priklausomą nuo temperatūros visu produkto gyvavimo laikotarpiu. Egzistuoja ir specialūs laiko-temperatūros/RFID indikatoriai, galintys rinkti ir apdoroti temperatūros parodymų duomenis, tačiau šios sistemos nėra naudojamos tiesiogiai ant pakuočių skirtų galutiniams pirkėjams. Žemiau pateikiamas vienas iš daugelio komerciškai prieinamų laiko-temperatūros indikatorių WarmMark™ Duo [21]:



3 pav. Įmonės ShockWatch® sukurtas WarmMark™ Duo [21] laiko-temperatūros intikatorius

Aukščiau pateiktas indikatorius veikia tiek dalinės, tiek pilnos temperatūros istorijų principais. Langeliai 1-3 parodo kiek laiko indikatorius prabuvo aukštesnėje negu 10 laipsnių temperatūroje, kai tuo tarpu 4 langelis parodo ar bet kuriuo transportavimo momentu buvo viršyta 34 laipsnių temperatūra. Tokio tipo indikatoriai yra brangesni ir skirti sekti ir įvertinti logistikos proceso efektyvuma išlaikant pastovią, žemą gaminių temperatūrą.

Išsamesnė laiko-temperatūros indikatorių apžvalga bei plačiai komerciškai naudojami indikatoriai pateikiami 4-ame šio darbo skyriuje.

2.7 Literatūros analizės išvados

Išmanioji pakuotė yra besiplečianti maisto pakavimo sritis, kuri gali prisidėti tiek prie informacijos pirkėjams suteikimo, tiek prie produkto galiojimo laiko prailginimo. Visi sudedamieji elementai yra nuolat tiriami ir tobulinami siekiant sukurti kuo prieinamesnius ir platesnio naudojimo indikatorius ar medžiagas. Įvairūs indikatoriai leidžia nuolatos stebėti maisto kokybės pokyčius ir informuoja apie senstantį produktą ar pažeistą įpakavimą. Taipogi šie indikatoriai leidžia gamintojams iširti ir įvertinti gamybos procesų našumą ir kokybiškumą, kartu su logistikos procesų tinkamumu siekiant išlaikyti kuo šviežesnius produktus. Indikatoriai gali būti naudojami ir norint įvertinti naujai kuriamų išmaniųjų medžiagų kokybinius parametrus bei jų atsaką į pakuočių atmosferų pokyčius. Dujų indikatoriai padeda nustatyti tiek esamų, tiek naujai sukurtų polimerinių plėvelių pralaidumą įvairioms dujoms. Skirtingų išmaniosios pakuotės elementų naudojimas kartu leidžia tiksliau nustatyti pasibaigusio tinkamumo vartojimui priežastį ir imtis reikiamų prevencinių veiksmų. RFID yra ko gero vienintelis elementas iš aptartųjų kuris greičiausiai nebus naudojamas tiesiogiai ant maisto pakuočių, tačiau jo svarba logistikos lygmenyje yra itin didelė, nes RFID pagalba maisto produktų tiekėjai gali supaprastinti sandėlio valdymą bei logistiką. Nanotechnologijos, nors ir daugiausiai maisto pakavimo technologijų ateičiai žadanti sritis, skirtos maisto pakavimui privalo būti nuodugnai iširtos iki kol jų panaudojimas bus plačiai pripažįstamas ir taikomas. Tolesniuose skyriuose, dėl savo populiarumo ir plataus panaudojimo galimybių, bus atlikta išsami laiko-temperatūros ir deguonies indikatorių analizė bei atliktas deguonies indikatorių tyrimas.

3. Deguonies indikatoriai išmaniosioms pakuotėms

3.1 Deguonies indikatorių tipai ir savybės

Dujų indikatoriai lipduku pavidalu arba tiesiog užspausdinti ant maistinės pakuotės gali leisti bet kuriuo metu sekti pakuotės viduje esančių dujų sudėtį ir informuoti apie per didelį deguonies kiekį. Taipogi gali padėti nustatyti pakuotėje naudojamų deguonies surinkėjų efektyvumą. Dauguma deguonies indikatorių yra pagrįsti spalvos pasikeitimu dėl deguonies prisijungimo arba oksidacijos-redukcijos reakcijų. Idealiai, deguonies indikatoriai turi atitikti šiuos jiems keliamus reikalavimus:

- Netoksiški
- Nebrangūs
- Leistini sąlyčiui su maistu
- Netirpūs vandenyje
- Ilgos veikimo trukmės normaliomis sąlygomis
- Aktyvuojami po produktų įpakavimo
- Nesunkiai modifikuojamo jautrumo
- Negrįžtamos reakcijos su deguonimi
- Lengvai įterpiami į pakuotę

Nesunkiai modifikuojamas jautrumas yra itin svarbus, jei norima tą patį indikatorių naudoti tiek paprastose pakuotėse, tiek pakuotėse, savyje turinčiose deguonį surenkančios medžiagos.

Negrįžtama reakcija su deguonimi leidžia nustatyti ar pakuotė buvo pažeista. Esant labai mažam pakuotės pažeidimui, indikatorius parodys deguonies kiekio pasikeitimą, tačiau vykstant sparčiam mikrobų augimui, visas deguonis, esantis pakuotės viduje, bus paverstas anglies dioksidu. Tokiu būdu deguonies sunaudojimas pakuotės viduje susilygins su jo patekimu per atsiradusią kiaurymę, ir indikatorius galintis sugrįžti į savo pradinę stadiją, priklausomai nuo deguonies kiekio esančio pakuotėje einamuoju momentu, suteiks klaidingą informaciją.

Įterpimo į pakuotę būdas nulemia pakuotės gamybos arba produkto pakavimo procesą. Dėl šios priežasties, paprasčiausias būdas naudoti deguonies indikatorius yra tada, kai jie yra dažų formoje, ir gali būti nesunkiai užspausdinami ant popieriaus arba plėvelės. Tokie dažai, gebantys suteikti informaciją apie supakuoto maisto kokybę, vadinami „protingaisiais“.

Visos aukščiau išvardintos idealiųjų indikatorių savybės negali būti įgyvendinamos realybėje, kurio nors vieno indikatoriaus, tačiau padeda įvertinti trūkumus ir supaprastina indikatorių tarpusavio palyginimą. Indikatoriai dažniausiai yra skirstomi į

liuminescencinius ir kolorimetrinius. Liuminescenciniuose indikatoriuose yra matuojamas šviesos stiprumas arba trukmė, kurie abu mažėja esant didesniai deguonies kiekiui. Kolorimetriniuose indikatoriuose yra stebimas spalvos pasikeitimas, kuris gali įvykti dėl: 1) deguonies prisijungimo reakcijos, 2) oksidacijos-redukcijos (OR) reakcijos, 3) šviesos aktyvuotos (ŠA) oksidacijos-redukcijos reakcijos. Žemiau pateiktoje lentelėje (1) galima matyti palyginimus tarp įvairių indikatorių:

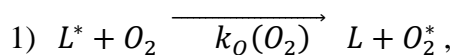
Savybės	Indikatoriai				
	Liuminescenciniai		Kolorimetriniai		
	Stiprumas	Trukmė	Prisijungimas	OR	ŠA OR
Nebrangus	-	-	+	-	+
Lengvai atskiriamas	-	-	+	+	+
Netoksiškas	+	+	-	-	+
Ilgą gyvavimo	+	+	-	-	+
Aktyvuojamas po pakavimo	-	-	-	-	+
Negrįžtamas	-	-	-	-	+
Modifikuojamas	+	+	-	+	+
Rašalo pavidalo	+	+	-	+	+
Netirpus vandenyje	+	+	+	+	-

Iš lentelės galima matyti, kad visi galimi indikatoriai turi savų privalumų ir trūkumų. Beveik visi šie indikatoriai gali būti įterpiami į plėvelę dažų pavidalu, kas palengvina jų naudojimą komerciniais tikslais ir leidžia nesirūpinti papildoma įranga, kuri būtų reikalinga norint klijuoti lipdukus pakuotės viduje. Taipogi, cheminis indikatorių modifikavimas leidžia juos pritaikyti naudojimui pakuotėse su skirtingais produktais. Didžioji dalis indikatorių veikia grįžtamos reakcijos principu ir jų aktyvacijai nereikia papildomos energijos, kas sukelia problemų, nes tokie indikatoriai turi turėti labai mažą aktyvacijos greitį, kad per anksti nepakeistų spalvos. Verta paminėti, kad, norint patikrinti liuminescencinio indikatorius būklę supakuotame produkte, yra reikalingas specialus sensorius. Toliau pateikiama detalesnė visų indikatorių analizė.

3.1.1 Liuminescenciniai deguonies indikatoriai

Fotoliuminescencija yra šviesos fotonų emisija liuminoforų molekulėms grįžtant iš sužadintos stadijos į pradinę. Apšvietus liuminescencinę molekulę, ji pereina iš savo pradinės būsenos į sužadintąją. Šiai reakcijai pasibaigus, galima stebėti molekulės grįžimą į pradinę padėtį vienu iš dviejų būdų. Dažniausiai pasitaikantis yra fluorescencija – tai labai greitas procesas ($10^{-8}s$), kai šviesos emisija dingsta iškart po sužadavimo šaltinio panaikinimo. Antrasis, rečiau pasitaikantis, procesas yra fosforescencija, kai šviesos emisija trunka nuo 10^{-6} iki kelių sekundžių po sužadavimo nutraukimo. Taip nutinka dėl to, kad fosforescencijos metu yra skleidžiamos ilgesnės bangos, reikalaujančios mažiau energijos. Didesnių atomų buvimas indikatoriuje gali labai ryškiai padidinti fosforescencijos tikimybę (iki 100%).

Deguonies indikatoriums naudojami liuminoforai (L^*), sužadinti šviesos, reaguoja su pakuotėje esančiomis deguonies molekulėmis ir įvyksta gesinimo reakcija,



čia $k_Q(O_2)$ yra reakcijos greičio konstanta. Liuminoforų gesinimo reakcija paprastai paklūsta Sterno-Volmerio lygčiai,

$$2) \frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + (K_{SV} \times pO_2),$$

čia I_0 yra liuminescencijos stiprumas be deguonies, I yra liuminescencijos stiprumas esant deguonies kiekiui, τ_0 ir τ yra liuminoforų gyvavimo trukmės, atitinkamai nesant ir esant deguoniui, K_{SV} yra Sterno-Volmerio konstanta o pO_2 yra dalinis deguonies slėgis.

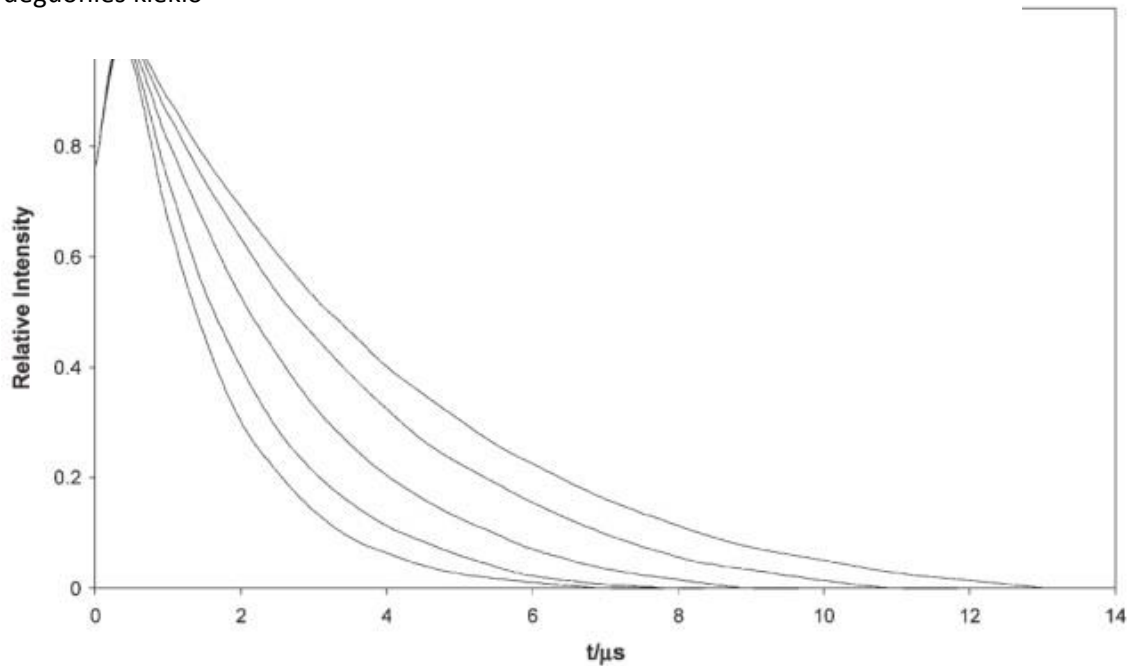
Nevientisose terpėse (pvz. polimeruose) 2-oji lygtis netikslingai apibūdina viduje vykstančią gesinimo reakciją, todėl dažniau naudojama formulė:

$$3) \frac{I}{I_0} = \frac{f}{1+K_{SV}^1 pO_2} + \frac{1-f}{1+K_{SV}^2 pO_2},$$

kai f yra dalis reakcijos, vykstančios pirmoje terpėje, o K_{SV}^1 ir K_{SV}^2 yra abiejų terpių konstantos.

Toliau pateiktoje diagramoje (1) galima matyti liuminescencijos stiprumo trukmę ir priklausomybę nuo deguonies kiekio.

1 diagrama: Liuminescencijos stiprumo trukmė priklausomai nuo deguonies kiekio



Diagramoje (1) pateikti bandymų rezultatai įvairių deguonies kieki turinčiose terpėse: 0, 2.1, 6.3, 12.6, 21.0 % nuo ilgiausiai iki trumpiausiai besilaikančios šviesos.

Svarbu paminėti, kad liuminescencijos stiprumo matavimas labai priklauso nuo dažų balinimo, naudojamo tirpiklio, sužadinimui naudojamos šviesos stiprumo variacijoms ir liuminescencinės šviesos detektoriaus jautrumo paklaidos. Kita vertus, šviesos trukmės matavimams šios problemos įtakos neturi, todėl dauguma tyrėjų renkami būtent šį būdą liuminescencinių deguonies indikatorių tyrimam.

Būtent šiuo principu ir yra paremti amerikiečių kompanijos „OxySense™“ optiniai jutikliai skaidrioms ir pusiau skaidrioms pakuotėms. 5 mm skersmens ir 0,2 mm storio OxyDot™ lipdukai yra užklijuojami pakuotės viduje prieš ją užpildant. Šie lipdukai yra atsparūs pH ir druskos poveikiui ir išlieka veiksmingi net paveikti 150 °C temperatūros. Norint nustatyti deguonies kiekį, šis lipdukas iš išorės yra apšviečiamas mėlynos spalvos diodu. Aktyvioji medžiaga, esanti lipduko viduje, sugeria šią šviesą ir išskiria raudonos šviesos spindulį į fotodetektorius, kuriuo nustatoma spindulio gyvavimo trukmė. Naudojantis prieš tai minėtomis formulėmis, nustatomas deguonies kiekis pakuotėje remiantis šviesos trukmės ir dalinio deguonies slėgio santykiu. Šis tyrimo metodas leidžia aptikti net 0,03 % deguonies kiekį dujose, pripildančiose pakuotės vidų. Nedidelė sistemos kaina ir galimybė nustatyti deguonies kiekį pakuotėje, jos nepažeidžiant, rankiniu instrumentu yra patikimas būdas siekiant užtikrinti produktų kokybę modifikuotos atmosferos pakuotėse.

Taigi liuminescencijos pagrindu sukurti indikatoriai leidžia greitai ir kokybiškai nustatyti deguonies kiekį pakuotėse. Iš esmės nedidelė kaina leidžia platesnį

panaudojimą, tačiau didžiausia problema yra liuminescencijos nematomumas plika akimi, reikalaujantis specialių prietaisų. Taip pat liuminescenciniai indikatoriai veikia grįžtančios reakcijos principu, o tai nėra pageidautina maisto pakuotėms skirtų indikatoriams.

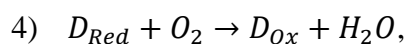
3.1.2 Kolorimetriniai deguonies prisijungimo indikatoriai

Vienas iš šių indikatorių yra deoksihemoglobinas. Tai bedeguonė hemoglobino stadija yra violetinės-mėlynos spalvos, tačiau įvykus prisijungimo reakcijai jis patampa ryškiai raudonas. Ši reakcija yra pagrindas vienam iš pirmųjų kolorimetrinių deguonies indikatorių. Grįžtamąją reakciją pagrįstu indikatoriumi, galima išmatuoti deguonies slėgį nuo 20 iki 100 torų (1 toras – 1/760 atmosferos) vertės. Tačiau ši reakcija nėra stabili ir trunka iki dviejų dienų, laikant kambario temperatūroje. Taip pat junginiui reikalingos anaerobinės sąlygos tam, kad neįvyktų tolimesnė negrįžtama reakcija.

Bis-histidinato kobaltas, $Co(His)_2$, yra stabiliausias indikatorius, veikiantis deguonies prisijungimo reakcijos būdu. Bedeguonėje stadijoje šis junginys yra beveik bespalvis, o įvykus prisijungimo reakcijai tampa rožiniu. Ši reakcija yra grįžtamoji ir geriausiai vyksta kai junginys yra uždengtas plona silikonine plėvele. Tačiau dėl grįžtamumo reakcijos ir dėl jautrumo drėgmės bei pH pokyčiams, junginys nėra optimalus modifikuotos atmosferos pakuotėms.

3.1.3 Kolorimetriniai oksidacijos-redukcijos indikatoriai

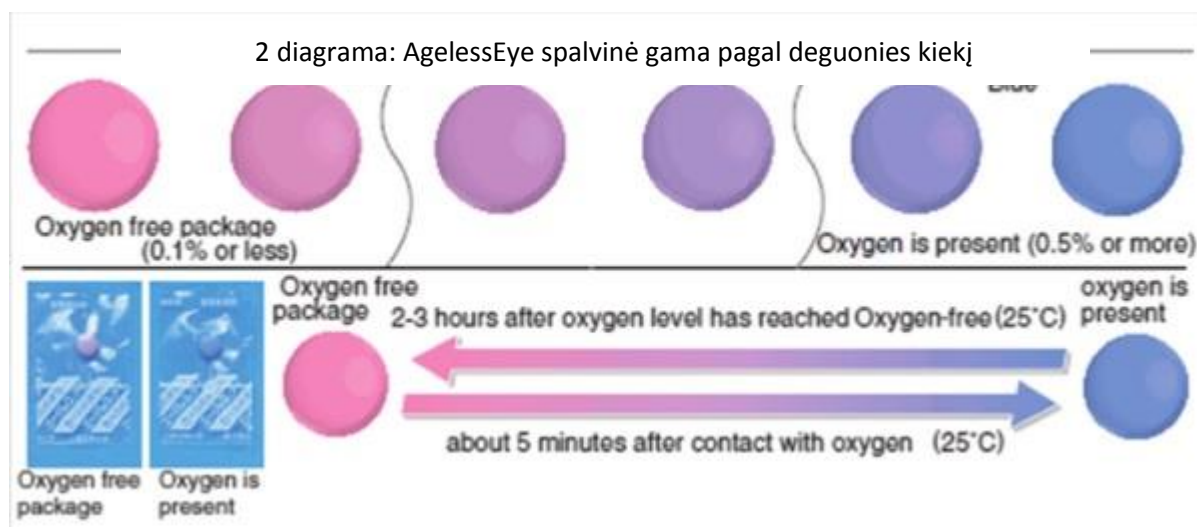
Deguonis, oksidacijos reakcijų metu, gali suteikti spalvą bespalvėms medžiagoms arba sukelti spalvos pasikeitimą dažuose. Būtent dėl šios savybės, kolorimetriniai indikatoriai susideda iš oksiduojančios medžiagos, chemiškai prislopintos įvairiais substratais (pvz., gliukoze) pagalba šarminėje terpėje. Visi šie komponentai sumaišomi kartu su nesioksiduojančiais dažais, kurie suteikia mišiniui pradinę spalvą. Pakuotėje padidėjus deguonies kiekiui, įvyksta oksidacijos reakcija:



kurios metu pasikeičia junginio spalva.

Garsiausias deguonies indikatorius paremtas šiuo principu yra Japonijos kompanijos „Mitsubishi Gas Chemical“ sukurtas indikatorius „Ageless Eye™“. Šis indikatorius yra sudarytas iš besioksiduojančio Methylen Blue (MB) $C_{16}H_{18}ClN_3S$, gliukozės ir Acid Red 52 ($C_{27}H_{29}N_2NaO_7S_2$) dažų, kurie suteikia junginiui rožinio atspalvio. Šis junginys yra suspaustas į mažą tabletę, kuri yra patalpinama deguoniui

laidžiame, tačiau jonų nepraleidžiančiame plastikiniame paketyje. Padidėjus deguonies kiekiui, mišinys pakeičia spalvą į mėlyną per 5 minutes. „Ageless Eye“ veikimas (2):



Prieš panaudojimą maisto pakuotėje, „Ageless Eye™“ privalo būti laikomas anaerobinėmis sąlygomis. Dėl šios priežasties panašūs deguonies indikatoriai dažniausiai yra naudojami tyrimams ir gedimų nustatymams dėl savo kainos ir sudėtingų laikymo sąlygų.

Žymiai patogesnis naudojimui deguonies indikatorius gali būti paruoštas dažų pavidalu. Šiuos dažus turi sudaryti reduktoriai, dažiklis, keičiantis spalvą po reakcijos su reduktoriumi, tirštiklis ir tirpiklis. Reduktorius šiuo atveju gali būti šarmas kartu su ditionitais (vadinamais hidrosulfitais, turinčiais $[S_2O_4]^{2-}$ jonų), geležies junginiai, sacharidai arba jų mišiniai; citrinės rūgštis ir jos druskos; hidroksiaminas, hidrazinas, šarminių metalų sulfidai ir boro hidridai. Geriausi reduktoriai yra šarmų ir ditionitų junginiai, geležies junginiai arba sacharidai. Labiausiai tinkamas ditionitas indikatoriams yra natrio hidrosulfitas $[Na_2S_2O_4]$. Dažikliais gali būti Methylene Blue, fenosafraninas, Methylene Green, Indigo Carmine, Acid Red 51 ir kiti dažikliai, kurie pakeičia spalvą redukcijos reakcijos metu. Tirštiklio paskirtis apsaugoti dažus nuo nutekėjimo po spausdinimo. Indikatoriuje naudojamas tirštiklio kiekis gali svyruoti nuo 0,01 iki 10 %. Tirpikliais gali būti vanduo, metilo alkoholis, etilo alkoholis, izopropilo alkoholis arba jų mišiniai. Esant tikimybei mišinyje atsirasti gumulams, reikalingas junginys, sumažinantis medžiagų paviršių įtempimus. Šio junginio kiekis indikatoriuje gali būti iki 10 %, tačiau nepatariama viršyti 5 %. Šiam tikslui taip pat galima naudoti ir vandenyje iš dalies tirpius junginius, tokius kaip kalcio arba magnio karbonatai ir hidroksidai ar kiti panašūs junginiai. Šių junginių panaudojimas mišinyje pagerina spalvos vientisumą, sandėliavimo stabilumą ir prailgina atspausdintų dažų gyvavimo trukmę.

Tokios sudėties dažais galima spausdinti tiek ant popieriaus, kuris vėliau gali būti įklijuojamas į pakuotės vidų, tiek ant plėvelės, iš kurios vėliau bus formuojamos pakuotės. Naudojant šį indikatorių galima lengvai pastebėti nesandarias pakuotes, į kurias buvo pakuojama vakuuminio, pripildymo azotu arba deguonies išsiurbimo būdais. Indikatoriniai dažai gali būti naudojami pakeičiant produkto dizaine jau esamus dažus. Norint išgauti tam tikrą spalvą, į indikatorių galima įterpti inertinių dažiklių, kurie nereaguoja su dažuose jau esančiais junginiais.

Žemiau pateikiama bandymų lentelė (2) iš Jungtinių Amerikos Valstijų patento Nr.4349509 su šešiais skirtingais deguonies indikatorių mišiniais:

Reducing agent		Alkaline substance		Dyestuff		Thickening Agent		Color of oxygen indicator-coated paper	
Composition	Amount (parts)	Composition	Amount (parts)	Composition	Amount (parts)	Compound	Amount of agent per 10 ml of total solution (gr)	under aerobic conditions	under anaerobic conditions
10% glucose	4.2	1N—NaOH	0.1	50 mg of Indigo Carmine in 30 ml of water	0.1	CMC—Na*	0.05	blue	yellow
10% glucose in 50% ethyl alcohol solution	4.2	1N—KOH in 50% ethanol solution	0.1	50 mg of Methylene Blue in 30 ml of 50% ethanol solution	0.1	methyl cellulose	0.05	blue	white
10% sodium hydro-sulfite	4.2	1N—NaOH	0.1	50 mg of Methylene Blue in 30 ml of water	0.1	sodium alginate	0.05	blue	white
10% FeSO ₄	4.2	"	0.1	50 mg of Methylene Blue in 30 ml of water	0.1	polyvinyl alcohol	0.05	blue	white
5% sodium ascorbate	4.2	—	—	50 mg of Methylene Blue in 30 ml of water	0.1	CMC—Na	0.05	light blue	white
5% SnCl ₂	4.2	—	—	50 mg of Methylene Blue in 30 ml of water	0.1	"	0.05	light blue	white

2 lentelė: Įvairių indikatorių paruošimo sudėties. Junginių dalys mišinyje matuojamos nuo bendro mišinio svorio.

Kolorimetriniai indikatoriai gali būti sudaryti iš pagrindo medžiagos (gali būti ir pati pakuotė), spalvos indikatorius ir deguoniui jautrios medžiagos, kuri, po sąlyčio su pakankamu deguonies kiekiu, reaguos su spalvos indikatoriumi. Šie indikatoriai gali būti gaminami padengiant dalį pagrindo kolorimetrine medžiaga, nepriklausomai nuo deguonies kiekio aplinkoje. Vėliau, spalvos indikatorius padengiamas deguoniui jautria medžiaga anaerobinėmis sąlygomis arba aerobinėmis sąlygomis, priklausomai nuo

medžiagos jautrumo deguoniui. Taip pat galimas indikatoriaus ir deguoniui jautrios medžiagos sumaišymas bedeguoniame tirpiklyje kartu su tirštikliu, prieš pagrindo padengimą mišiniu. Paruoštas indikatorius toliau gali būti įterpiamas į pakuotę, priklausomai nuo paruošimo sąlygų. Svarbu, kad anaerobinėmis sąlygomis paruoštas indikatorius, dėl savo jautrumo, į pakuotę būtų įmontuojamas anaerobinėmis sąlygomis, o po aerobinėmis sąlygomis paruošto indikatoriaus įdėjimo į pakuotę, per pastarąją privalo būti praleidžiamas didelis kiekis inertinių dujų, prieš ją užsandarinant.

Šiems deguonies jutikliams gali būti naudojami pH indikatoriai, tokie kaip karmino rūgštis, nitrazine yellow ar kiti, veikiantys nuo 4,5 iki 9 pH diapazonu. Indikatorijų parinkimas priklauso nuo pakuojamų produktų pH terpės. Pagrindas, ant kurio pritvirtinamas spalvos indikatorius, turi būti mažos jonizacijos porinės struktūros medžiaga, kuri nereaguoja su spalvos indikatoriumi ir netrukdo reakcijai tarp spalvos jo ir deguoniui jautrios medžiagos. Deguoniui jautri medžiaga turi būti nestabili esant padidėjusiam deguonies kiekiui ir reakcijos metu sudaryti didesnio rūgštingumo junginius, kurie pakeistų indikatoriaus spalvą. Naudojant lipidus, kaip deguoniui jautrią medžiagą, oksidacijos metu specifiniai kvapai, kurie gali informuoti apie pakuotės pažeistumą.

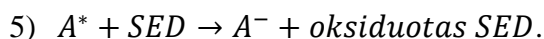
Šie deguonies indikatoriai gali būti naudojami brūkšniniams kodams spausdinti, jeigu spalvinio indikatoriaus spalva yra pakoreguojama specialiais priedais. Pažeidus pakuotę, brūkšninis kodas taptų nebuskaitomas.

Taigi kolorimetriniai deguonies indikatoriai, veikiantys oksidacijos-redukcijos reakcijos principu, turi žymiai platesnį panaudojimą ir paprastesnį įterpimą į pakuotę nei prieš tai aptarti liuminescenciniai ar deguonies prisijungimo atitikmenys. Kolorimetriniai indikatoriai dažų pavidalu gali būti nesunkiai užspausdinami ant pakuotės tam tikroje vietoje arba naudojami kaip viena iš pakuotės dizaino spalvų, priklausomai nuo indikatoriaus sudėties. Nors įpakavimas ir galimas aerobinėmis sąlygomis, dauguma atveju šių indikatorijų tikslumas nukenčia dėl grįžtamosios reakcijos, jeigu, po pakuotės pažeidimo, į vidų patenkančio deguonies kiekis susilygina su bakterijų sunaudojamu kiekiu. Nors kai kurios galimos medžiagų, sudarančių indikatorius, kombinacijos nėra tinkamos sąlyčiui su maistu, dėl lengvo modifikavimo ir daugelio galimų mišinių, šie indikatoriai gali būti plačiai naudojami maisto pakuotėse.

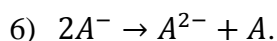
3.1.4 UV šviesa aktyvuojami oksidacijos-redukcijos indikatoriai

Šių kolorimetrinių indikatorių didžiausias pranašumas yra negrižtamoji oksidacijos reakcija ir galimybė įterpti indikatorių į pakuotę aerobinėmis sąlygomis. Pakilus deguonies kiekiui pakuotėje, šie indikatoriai pakeičia savo spalvą negrižtamai – net padidėjus mikrobu kiekiui ir jų deguonies sunaudojimui pakuotėje, indikatorius negrižta į pradinę spalvą.

Šiam tikslui naudojami šviesa aktyvuoti dažai, A^* , redukuojami elektronų donoru, SED, kai S^- yra pusiau redukuota dažų, S, stadija:



Šioje reakcijoje SED oksiduojasi negrižtamai. Tokios reakcijos metu iš elektronų donoro susidaręs junginys iššaukia bespalvės dažų formos, A^{2-} , susidarymą:



(5) ir (6) reakcijų metu susidariusi bespalvė forma, A^{2-} , labai lengvai atsistato į pradinę (spalvotą) savo formą, A:



Ši technologija leidžia sukurti šviesa aktyvuojamus, negrižtamus, spalviškai kintančius dažus, priklausomai nuo deguonies kiekio pakuotėje. Deja, dalis tokių dažų gali būti aktyvuojami paprasta dienos šviesa, kas yra nepageidautinas efektas maisto produktams, kurie visą laiką praleidžia apšviestose lentynose. Dėl šios priežasties, maisto produktų pakavimui tinkami dažai, kurie gali būti aktyvuojami tik UV šviesa. Žemiau pateikiama tipinio UV aktyvuojamo deguonies indikatoriaus reakcijų į įvairias dujas

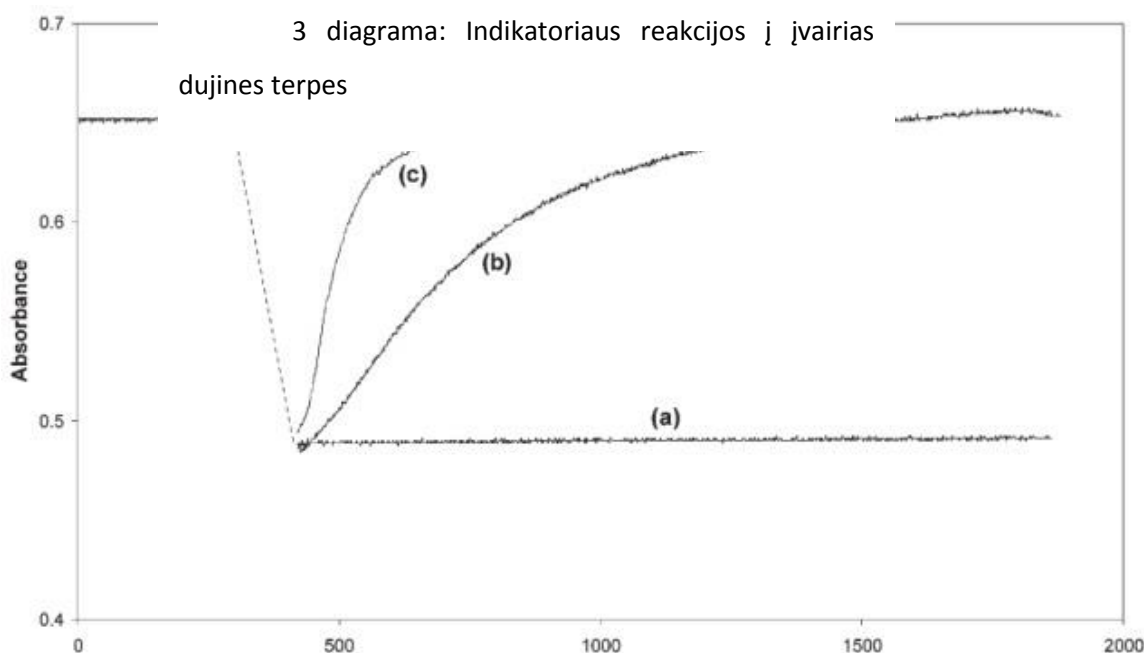
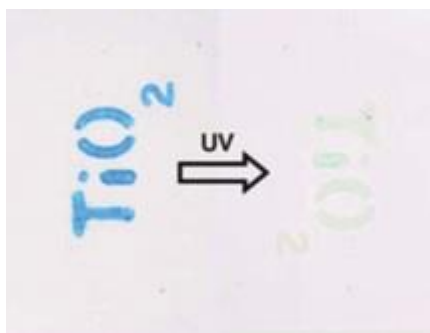


diagrama (3):

Nurodytoje diagramoje (3) horizontalioje ašyje laikas žymimas sekundėmis. Grafike matoma taškinė linija žymi indikatoriaus aktyvavimą 2,5 minutės trukmės UV spindulių šviesos srautu (balinimą). Spalvos atgavimas priklauso nuo dujų terpės: (a) azotas, (b) oras, (c) deguonis. Taipogi, galima matyti, kad indikatorius išlieka bespalvis bedeguonėje aplinkoje (a).

UV šviesoje aktyvuojami deguoniui jautrūs dažai susideda iš UV šviesą sugeriančios medžiagos, oksidacijos-redukcijos reakcijos indikatoriaus, silpno reduktoriaus (elektronų donoro) ir polimerinės jungiančios medžiagos. Visi šie komponentai turi būti tirpūs arba lengvai išskaidomi tirpiklyje (dažniausiai vandenyje).

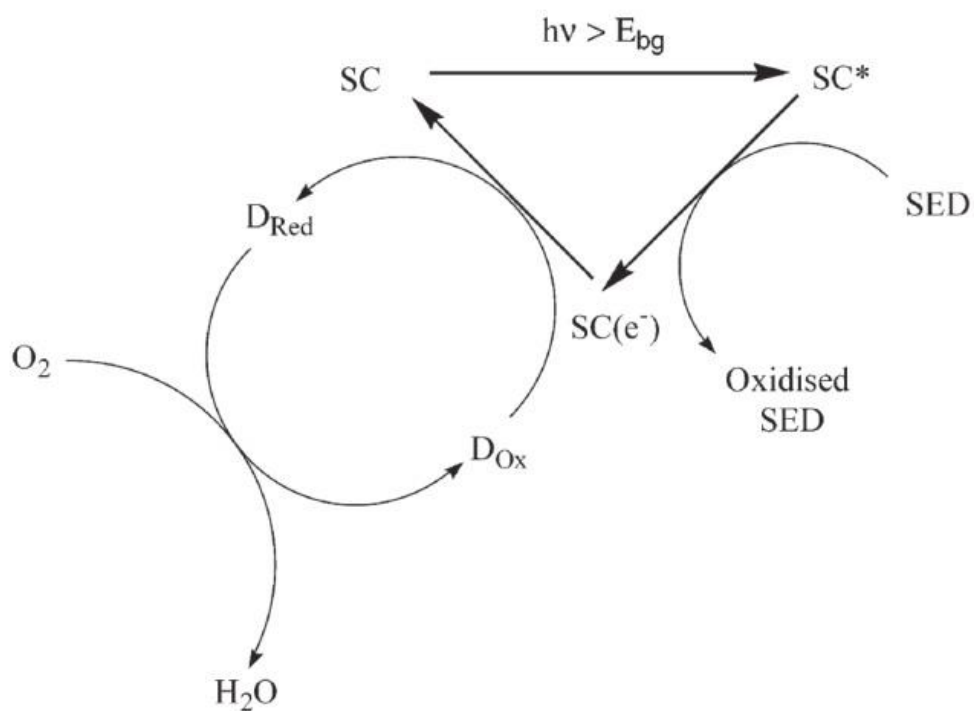
Vieni iš aukščiau esančias reakcijas atitinkančių dažų susideda iš titano dioksido (TiO_2), methylene blue (MB), tri-etanol-amino (TEOA) ir hidroksi-etil-celiuliozės (HEC). Gautas vandeninis tirpalas prieš naudojimą turi būti gerai išmaišytas, tačiau yra labai stabilus, jeigu laikomas sandariai ir tamsoje. Šie dažai gali būti spausdinami ant įvairių paviršių, norint gauti UV šviesoje aktyvuojamą deguonies indikatorių. Po aktyvavimo, dažai greitai išblunka (kaip parodyta 3 diagramoje) ir išlieka baltos spalvos iki sąlyčio su deguonimi, nesant UV apšvietimui. Žemiau pateiktame pavyzdyje (4) galima matyti titano dioksido ir MB pagrindu sukurtų dažų spalvų skirtumą, apšvietus UV spinduliuote:



4 pavyzdys: Indikatoriaus reakcija į UV šviesą

Dėl savo stabilumo, tokie dažai turi ilgą gyvavimo trukmę (virš 1 metų) iki aktyvavimo, jeigu yra laikomas tamsoje, kambario temperatūros sąlygomis. Taipogi jie nekeičia spalvos tiek aerobinėmis, tiek anaerobinėmis sąlygomis, jeigu nėra aktyvuojami UV spinduliuote. UV šviesos spinduliuotė sužadina puslaidininkio (SC) daleles esančias dažuose ir sukuria skylių-elektronų poras. Atsiradusios skylės negrįžtamai reaguoja su mišinyje esančiu elektronų donoru, priversdamos dėl šviesos atsiradusius elektronus kauptis ant puslaidininkio dalelių [$SC(e^-)$]. Šie elektronai redukuoja oksidacijos-redukcijos indikatorių (D_{Ox}) į jo išbalintą stadiją (D_{Red}), kuri deguonies pagalba grįžta į (D_{Ox}). Reakcija su deguonimi yra negrįžtama, nepriklausomai nuo deguonies kiekio pakuotėje pasikeitimo. Vienintelis būdas išbalinti indikatorių yra pakartotinas

apšvietimas UV šviesa. UV spinduliuote aktyvuojamo deguonies indikatoriaus veikimą galima apibūdinti 4 diagrama:



4 diagrama: kolorimetrinio indikatoriaus reakcijų

Praktinį UV šviesa aktyvuojamo indikatoriaus veikimą, susidedančio iš prieš tai išvardintų medžiagų (TiO_2 \MB\TEOA\HEC), vaizduoja 5 pavyzdys:



(a)



(b)



(d)



(c)

5 pavyzdys: indikatoriaus veikimo stadijos

Nuotraukose matomi du indikatoriai: vienas ant popieriaus, o kitas sandarios polimerinės pakuotės viduje, kurioje visas oras buvo pakeistas anglies dioksidu prieš pat užsandarinimą (a). (b) nuotraukoje matomi indikatoriai po 2,5 minučių trukmės UV spinduliuotės. Per kelias minutes, išorėje esantis indikatorius atgavo mėlyną spalvą, kai, tuo tarpu, pakuotėje esantis indikatorius išliko baltas po 48 valandų (c). Paskutinėje nuotraukoje (d) matomas pradinės spalvos sugrįžimas dėl deguonies kiekio atsiradimo po pakuotės atidarymo.

3.2 Deguonies indikatorių tyrimas

3.2.1 Laboratorinė įranga ir tyrimo metodika

Šiame skyriuje trumpai aprašoma visa laboratorinė įranga, kuri buvo naudota atliekant tyrimą laboratorijoje, esančioje Kauno Technologijos Universiteto Chemijos Fakulteto A korpuse, 226b kabinete, ir paaiškinami susiję tyrimo procesai. Išsamesnis tyrimo aprašymas ir jo eiga pateikiami kitame skyriuje.

Visos medžiagos buvo laikomos, sveriamos ir maišomos laboratorinėse stiklinėse, kurių dydis atitinkamoms medžiagoms buvo pasirenkamas priklausomai nuo reikiamo medžiagos kiekio mišinyje.



6 pav.: kairėje – stiklinė, skirta mišinių maišymui ar pagrindinės medžiagos svėrimui atlikti; viduryje – graduotas cilindras skirtas nedideliams skysčių kiekiams matuoti; dešinėje – graduoti vamzdeliai itin mažiems skysčių kiekiams.

Aukščiau esančiose nuotraukose pavaizduoti indai, kurie buvo naudojami visų tirpalų maišymui. Miltelių pavidalo medžiagos buvo sveriamos stiklinėse, į kurias vėliau buvo įpilamas distiliuotas vanduo, siekiant išgauti reikiamos koncentracijos tirpalus. Graduotas cilindras buvo naudojamas norint pamatuoti tam tikrą kiekį skysčio, prieš jį įpilant į pagrindinę maišymo stiklinę. Graduoti vamzdeliai buvo naudojami tiktai natrio hidroksido (NaOH) ir Mėlynojo Metileno tirpalams, kurių reikiamas kiekis buvo 1-2 ml.

Tiek graduotas cilindras, tiek stiklinė prieš medžiagų svėrimą buvo pastatomi ant laboratorinių elektroninių svarstyklių ir jų svoris prilyginamas nuliui.



7 pav.: Elektroninės svarstyklės

Svarstyklių tikslumas – 3 skaičiai po kablelio. Dėl tokio didelio tikslumo, šios svarstyklės yra jautrios ir reaguoja į kiekvieną medžiagos grūdelį, kristalą ar lašelį. Siekiant supaprastinti svėrimo procesą, matavimai buvo atliekami šimtuųjų tikslumu.

Pasvėrus reikiamą visų medžiagų kiekį, buvo gaminami vandeniniai tų medžiagų tirpalai. Dėl lėto tirpumo vandenyje, polivinilo alkoholis buvo tirpinamas žemiau pavaizduota elektrine purtykle.



8 pav.: Elektrinė purtyklė

Elektrinėje purtyklėje pastatyta stiklinė juda nedideliu apskritimu horizontalioje plokštumoje, kas sukelia maišymo ranka efektą. Dėl prasto polivinilo alkoholio tirpumo, medžiagos stiklinė maišymuisi buvo paliekama 12 valandų su įjungta šildymo funkcija. Nuotraukoje esantys parametrai rodo 120 apsisukimų per minutę ir 60 °C temperatūrą.

Siekiant gauti homogeninius deguonies indikatorių tirpalus, medžiagos tarpusavyje buvo maišomos elektromagnetinės maišyklės pagalba.



9 pav.: Elektromagnetinė maišyklė

Į stiklinę, pastatytą ant apvalios metalinės dalies, įmetamas nedidelis (1cm ilgio) plastiku dengtas magnetas, kuris sukasi stiklinėje elektromagnetinių bangų pagalba. Verta paminėti, kad stiklinė turi būti pastatyta centre, nes, kitu atveju, magnetas daužosi į stiklinės sieną, kadangi elektromagnetinių bangų laukas sukliamas būtent ties padėklo centru. Maišymas atliekamas be sustojimo tol, kol supilamos visos medžiagos ir gaunamas vientisas tirpalas. Šildymas, nors maišyklė ir turi tokią funkciją, nenaudojamas, nes visos medžiagos jau būna ištirpusios.

Gauti indikatorių tirpalai teptuku užtepami ant popieriaus bandinio, kuris vėliau patalpinamas į stiklinį eksikatorių, iš kurio elektriniu oro siurbliu išsiurbiamas oras sudarant vakuumą.



10 pav.: Eksikatorius – kairėje; elektrinis oro siurblys – dešinėje.

Eksikatorius – tai stiklinis indas skirtas vakuumo sudarymui. Nuėmus dangtį, į apatinę dalį įdedamas pavyzdys. Indo kraštai ištepami plonu sluoksniu specialios pastos, kuri užpildo stiklo paviršiuje esančius tarpus ir neleidžia orui įsiskverbti į vidų. Tokiu būdu uždarytą eksikatorių galima atidaryti tikta stumiant dangtį į šoną, o ne jį keliant į viršų. Ant dangčio viršuje esančio vamzdžio užmaunamas guminis antgalis einantis iš vakuumavimo siurblio oro siurbimo angos. Įjungus siurblį, oras pradeda lėtai siurbti iš eksikatoriaus. Vakuumavimo proceso metu, vožtuvas turi būti vertikalioje pozicijoje, kad pagrindinė indo ertmė būtų sujungta su viršuje esančiu vamzdžiu. Kai oro siurblys nustoja siurbti orą dėl pasiekto vakuumo, vožtuvas pasukamas į horizontalią padėtį, taip atskiriant vamzdelį ir pagrindinę indo ertmę. Bandinys paliekamas vakuume ~12 valandų.

3.2.2 Tyrimo eiga ir rezultatai

1 indikatorius

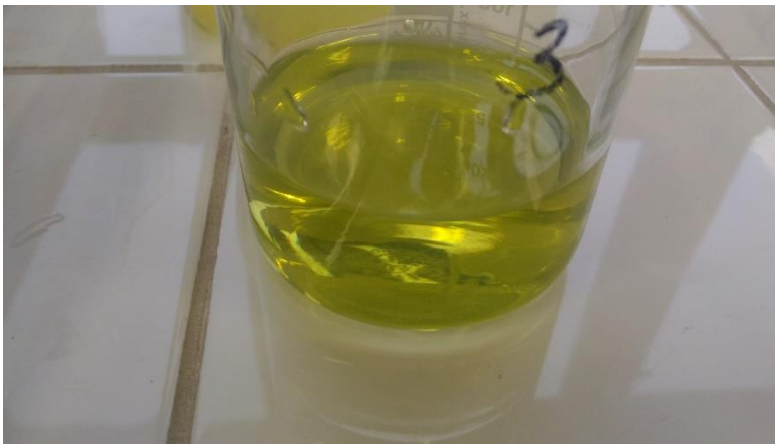
Pirmas žingsnis šio tiriamojo darbo metu yra indikatorių tirpalų pasiruošimas. Pirmasis tirpalas susideda iš 10% geležies sulfato, natrio hidroksido, polivinilo alkoholio ir Mėlynojo metileno. Laboratorijoje esančius geležies hidrosulfato kristalus ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) pirmiausiai reikia paversti 10% tirpalu. Šiam tikslui yra įvertinama junginio molekulinė masė ir proporcijos pagalba apskaičiuojama kokio kiekio kristalų reikės, norint gauti 100g tirpalo, kuriame būtų 10g ištirpusios medžiagos. 100g bendro tirpalo masė pasirinkta siekiant supaprastinti skaičiavimus ir tuo pačiu norint pasigaminti šiek tiek didesnę tirpalo kiekį tolimesniems bandymams. Skaičiavimai:

$$M(FeSO_4 \cdot 7H_2O) = 56 + 32 + 16 * 4 + 18 * 7 = 278 \text{ g/mol}$$

$$M(FeSO_4) = 56 + 32 + 16 * 4 = 152 \text{ g/mol}$$

$$\begin{array}{r} 278 - 152 \\ x - 10 \end{array}$$

$X = \frac{278 * 10}{152} = 18,289g$, kas reiškia, jog šis kiekis, turi būti sumaišytas su 81,711g vandens, norint gauti 100g 10% geležies sulfato tirpalo, kuris yra pavaizduotas žemiau. Kadangi kristalai nėra greitai tirpstantys kambario temperatūros vandenyje, stiklinė turi būti maišoma 5-10 minučių norint gauti vientisą geltonos spalvos tirpalą be nuosėdų.

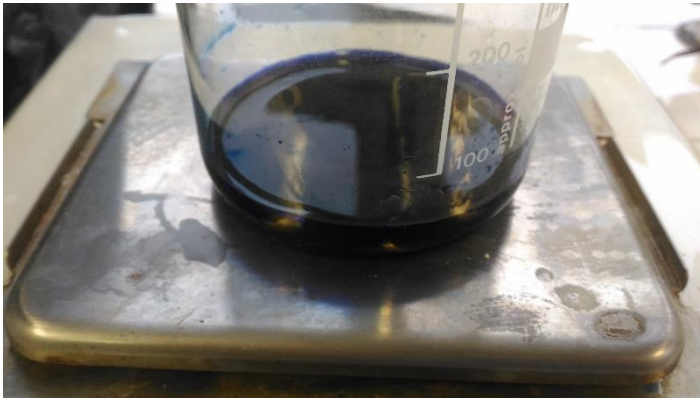


11 pav. 100g geležies sulfato tirpalo

42 mililitrai šio tirpalo yra supilami į atskirą stiklinę, kur bus ruošiamas indikatorius. Medžiagų kiekiai pasirinkti dėl paprastesnio skaičiavimo. Į indikatoriaus stiklinę toliau įlašinamas 1ml NaOH tirpalo, dėl kurio stiklinėje atsiranda drumzlės.

Kitoje talpoje yra paruošiamas Mėlynojo metileno tirpalas (12 pav), įmaišant 50mg metileno miltelių į 30ml vandens. Kadangi bandymams naudojama tik po 1ml šio tirpalo, gauto

kiekio užteks visiems tolimesniems mišiniams. Šis tirpalas pasižymi kaip labai stiprus dažiklis ir yra itin tamsios mėlynos spalvos.



12. Mėlynojo metileno tirpalas

Į indikatoriaus stiklinę įlašinamas 1ml Mėlynojo metileno tirpalo, kas suteikia mišiniui žalią spalvą. Po to, į gautus 44ml indikatoriaus tirpalo, įberiami 0,22g polivinilo alkoholio granulė. Šiam bandymui naudojamos aukštos molekulinės masės polivinilo alkoholio granulės, dėl ko jos labai sunkiai tirpsta vandenyje. Kiekis buvo apskaičiuotas naudojantis indikatorių lentelėje pateikta instrukcija: 0,05g tirštiklio per 10ml viso tirpalo. Dėl itin sunkaus polimero tirpumo vandenyje, indikatoriaus stiklinė pastatoma ant elektromagnetinio maišytuvo 1 valandai. Praėjus nustatytam laikui stebimas tirpalo pasikeitimas, tačiau polimero granulės išliko neištirpusios ir skysčio klampa liko nepakitusi. Bandymo metu gautas tirpalas turi nemažai drumzlių, neištirpusių polimero dalelių ir yra tamsiai žalios spalvos, vietoj nurodytos mėlynos.



13 pav. Pirmo indikatoriaus mišinys

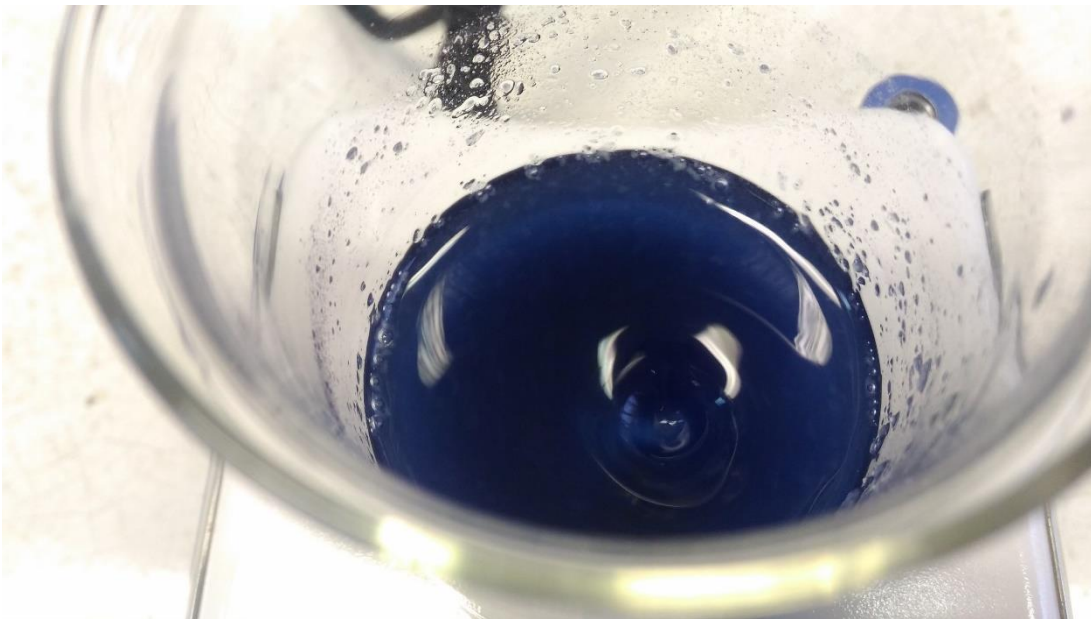
2 indikatorius

Antrojo indikatoriaus paruošimas atliekamas analogiškai pirmajam, tik šiuo atveju galima ištirpinti 10g natrio hidrosulfito miltelių 90g vandens neatliekant papildomų skaičiavimų. Gaunamas bespalvis 10% natrio hidrosulfito tirpalas.



14 pav. Natrio hidrosulfitas

Į naują indikatoriaus stiklinę įpilama 42ml šio tirpalo, į kurią įlašinamas 1ml prieš tai jau paruošto Mėlynojo metileno tirpalo, naudoto ir pirmajam indikatoriumi, 1ml natrio hidroksido tirpalo ir įberinama 0,22g natrio alginato miltelių. Į tirpalą patekę natrio alginato milteliai greitai sukimba tarpusavyje, dėl ko mišinys pastatomas ant elektromagnetinės maišyklės, siekiant išgauti vientisą klampų skystį. Gaunamas mėlynos spalvos tirpalas su jame nepilnai ištirpusiais alginato milteliais, dėl ko bandant užtepti indikatorių ant plėvelės jis lengvai nuteka.



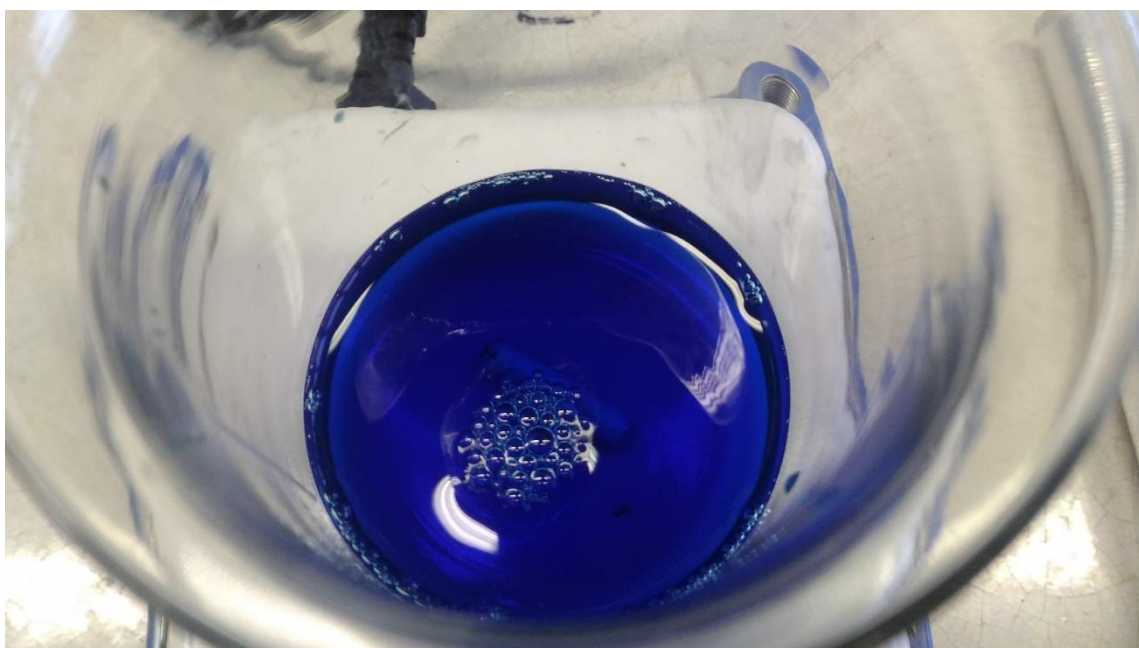
15 pav. Antro indikatoriaus tirpalas

3 indikatorius ir jo pakeitimai

Pirmi du indikatoriai nebuvo homogeniniai tirpalai, dėl ko buvo nuspręsta pakeisti ingredientų maišymo seką. Vietoj rūgštinio tirpalo kaip bazės, į kurią įmaišomos visos kitos sudedamosios dalys, buvo nuspręsta naudoti 4 homogeninius ingredientų tirpalus, juos sumaišant kita eilės tvarka. Dėl ypatingai lėto polivinilo alkoholio tirpimo bendrame indikatoriaus sudedamųjų tirpale, buvo nuspręsta pirmiausiai ištirpinti granules vandenyje ir vėliau į gautą tirpalą supilti kitus tirpalus. Pagal norimą galutinį 44ml tirpalo tūrį, buvo apskaičiuojamos medžiagos ir paruošiami jų tirpalai. Indikatoriaus gavimui buvo naudojami tokie kiekiai:

- 10ml 2,5% polivinilo alkoholio tirpalo
- 5ml NaOH tirpalo
- 28ml 10% gliukozės tirpalo
- 1ml mėlynojo metileno tirpalo

Kaip pagrindas buvo naudojamas tirščiausias iš esančių, polivinilo alkoholio, tirpalas į kurį, bemašant ant elektromagnetinės maišyklės, buvo supilami natrio hidroksido, gliukozės ir mėlynojo metileno tirpalai. Gautas homogeninis mėlynos spalvos tirpalas, pavaizduotas 16 pav.



16 pav. Trečiojo indikatoriaus tirpalas

Gautasis tirpalas buvo užtepamas ant popierinio bandinio. Pastebėta, jog indikatoriaus spalva yra šviesiai mėlyna ir neryški, dėl ko buvo nuspręsta didinti mėlynojo metileno kiekį tirpale. Taipogi, gautas mažos klampos mišinys prastai džiūsta ant popierinio bandinio (dėl šios priežasties bandymai nebuvo perkelti ant įvairių plėvelių), dėl ko buvo didinamas ir polivinilo alkoholio tirpalo kiekis indikatoriuje. Trečiasis indikatorius buvo modifikuojamas žemiau

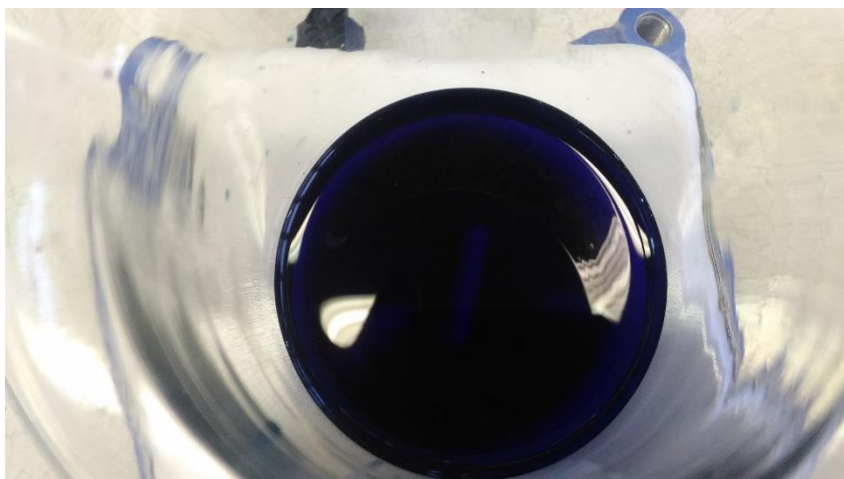
nurodytais žingsniais. Kiekvienas naujas indikatorius aprašomas skirtumais lyginant su 3-uoju indikatoriumi:

4. +1ml metileno mėlynojo tirpalo
5. +2ml metileno mėlynojo tirpalo
6. +2ml metileno mėlynojo ir 10ml polivinilo alkoholio tirpalų
7. +4ml metileno mėlynojo ir 20ml polivinilo alkoholio tirpalų

Žemiau esančiose nuotraukose pavaizduoti 5 ir 7 tirpalai. Kapsulė esanti tirpaluose yra magnetas, skirtas maišymui elektromagnetine maišykle.



17 pav. 5 indikatorius



18 pav. 7 indikatorius

Nepaisant aukščiau išvardintų modifikacijų, visi gauti tirpalai ganėtinai sunkiai džiūsta ant popierinio bandinio.

Siekiant išgauti didesnę ir tikslesnę tirštiklio koncentraciją, buvo pagamintas 8-asis bandinys, kurį sudarė:

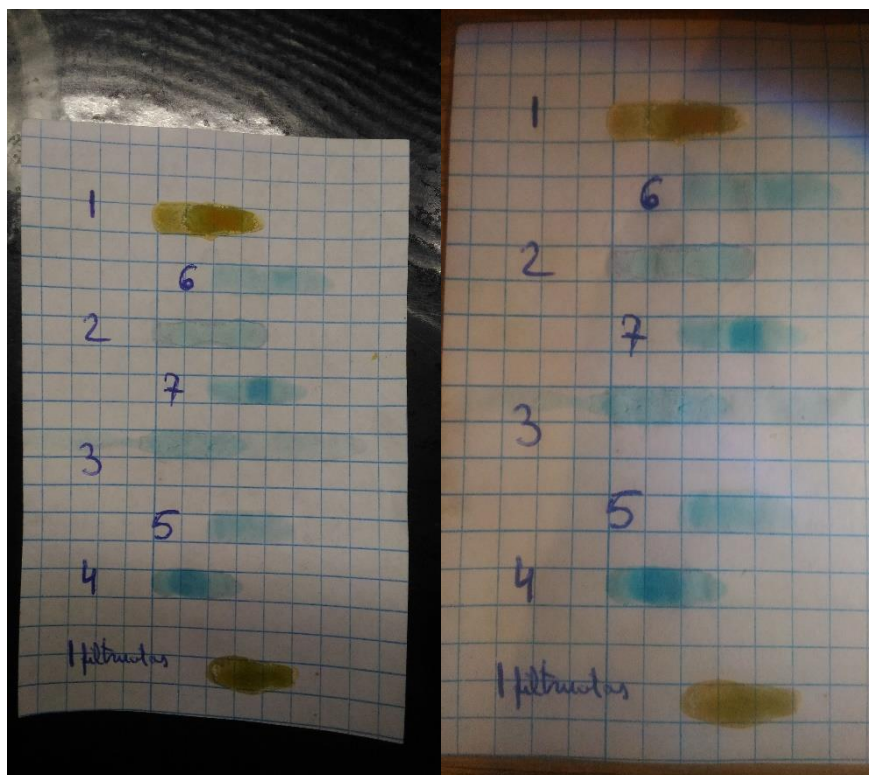
- 5ml 2,5% polivinilo alkoholio
- 1ml metileno mėlynojo

- 1ml Natrio hidroksido
- 3ml 10% gliukozės

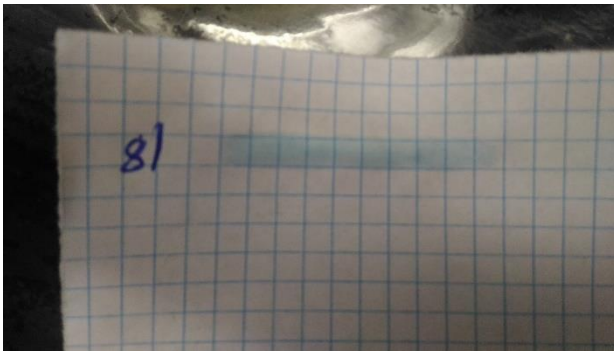
Gautasis indikatorius ant popieriaus džiūsta žymiai greičiau negu prieš tai gauti tirpalai, dėl ko buvo išbandytas ir ant skaidrios polimerinės plėvelės, tačiau nesigėrė į medžiagą ir buvo vos matomas ant skaidraus paviršiaus.

Pirmųjų bandinių testavimas

Visi 8 bandiniai buvo sudėti į stiklinį eksikatorių, prie kurio prijungus vakuuminį siurblią buvo sudaryta bedeguonė aplinka, siekiant ištirti gautų indikatorių reakciją į atmosferos pokyčius. Bandiniai vakuume buvo laikomi 24 valandas. Bandinių nuotraukos buvo daromos tik išėmus iš vakuumo ir praėjus keliom valandom po išėmimo.



19 pav. Pirmi septyni bandiniai. Kairėje iškart išėmus iš vakuumo, dešinėje – praėjus keliom valandom. (pirmasis filtruotas tirpalas spalviškai skiriasi dėl apšvietimo)



20 pav. 8 bandinys, kairėje iškart po vakuumo, dešinėje – praėjus keliom valandom po išėmimo

Visi 8 bandiniai nerodo jokios indikatorių reakcijos į deguonies kiekio atmosferoje pokytį. Taipogi, prastas indikatorių džiūvimas ir lėtas susigėrimas į popierių leidžia teigti, jog mišiniai buvo paruošti klaidingai arba patente, pagal kurį bandoma atkurti mėginius, trūksta dalinai nublėptos informacijos.

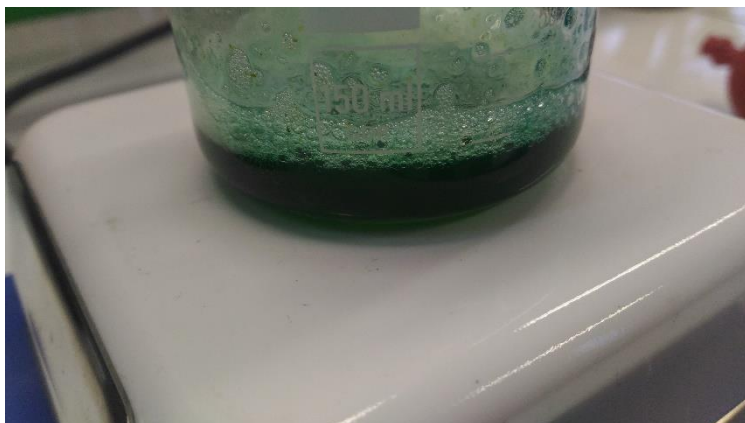
Antriniai bandiniai

Po nesėkmingų pirmųjų bandinių buvo nuspręsta toliau šiek tiek pakoreguoti sudedamųjų medžiagų dalis indikatoriuje, siekiant gauti įvairesnių mišinių. Siekiant išgauti klampesnę indikatorių, kuris nenubėgtų nuo popierinio bandinio, buvo ruošiamas kuo didesnės klampos polivinilo alkoholio tirpalas. Buvo pradėta bandant gauti 20% polivinilo alkoholio tirpalą, tačiau dėl labai riboto polimero tirpumo vandenyje, jo teko mažinti iki 15% o vėliau ir iki 10% tirpalo masės. Devintasis bandinys buvo paruoštas naudojant medžiagas:

- 10g 10% geležies sulfato tirpalo
- 10g 10% polivinilo alkoholio tirpalo
- 0,24g natrio hidroksido
- 0,24g metileno mėlynojo

Tikintis išvengti 1 indikatoriaus paruošimo metu iškritusių nuosėdų, buvo pakeistas tirpalų maišymo eiliškumas, o visas tirpalų pylimas atliekamas naudojant elektromagnetinį maišytuvą. Į polivinilo alkoholio tirpalą įpylus geležies sulfato susidarė gelio pavidalo masė

plūduriuojanti skystyje, kuri po kurio laiko pilnai ištirpo sudarydama vientisą tirpalą. Toliau pilant natrio hidroksidą tirpalas tapo žalios spalvos ir pradėjo atsirasti nuosėdų, kurios nebeištirpo net ir maišant. Įpylus mėlynojo metileno, spalva tapo tamsiai žalia, tačiau nuosėdos neišnyko ir indikatorius išliko tamsiai žalios spalvos vietoj patente nurodytos mėlynos.

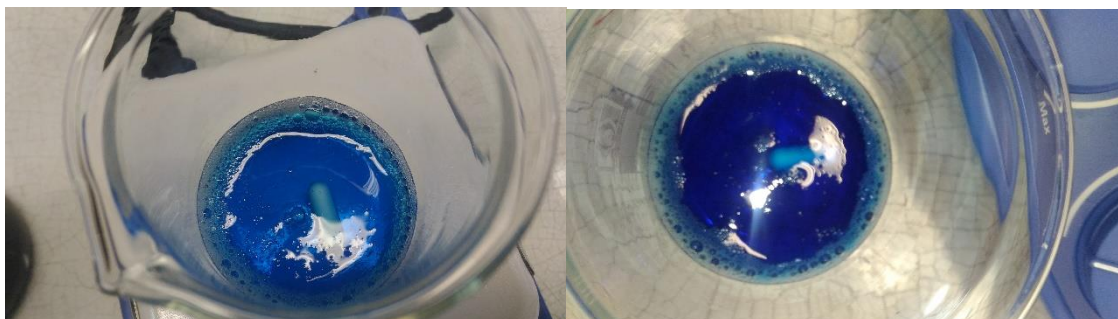


21 pav. 9 indikatorius

10-asis indikatoriaus tirpalas buvo paruoštas geležies sulfatą pakeičiant gliukozės tirpalu. Koncentracijos išliko tokios pačios:

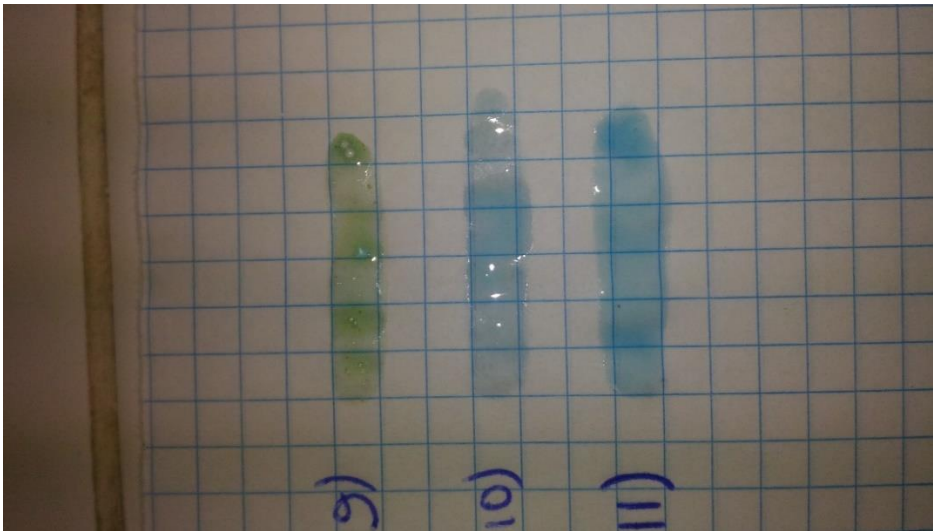
- 10g 10% gliukozės tirpalo
- 10g 10% pilivinilo alkoholio tirpalo
- 0,24g natrio hidroksido
- 0,24g metileno mėlynojo

Maišymas ir pylimo eiliškumas išliko toks pat kaip ir 9-ajame tirpale, tačiau šįkart buvo gautas mėlynas, vientisas indikatoriaus tirpalas. Prieš supilant metileno dažiklį tirpalas išlieka bespalvis, o po supylimo patampa mėlynos spalvos. Tuo pačiu buvo paruoštas 11 tirpalas su 3 kartus didesne metileno koncentracija (0,72g), dėl sodresnės spalvos užtepus ant popieriaus.



22 pav. Kairėje 10 tirpalas, dešinėje – 11.

Naujai gauti indikatoriai užtepami ant popierinio mėginio. Pastebėtas palyginti greitas indikatoriaus plėvelės susidarymas, kuris neleidžia mišiniui nutekėti nuo popieriaus. Džiūvimas taipogi greitesnis negu prieš tai buvusių bandinių.

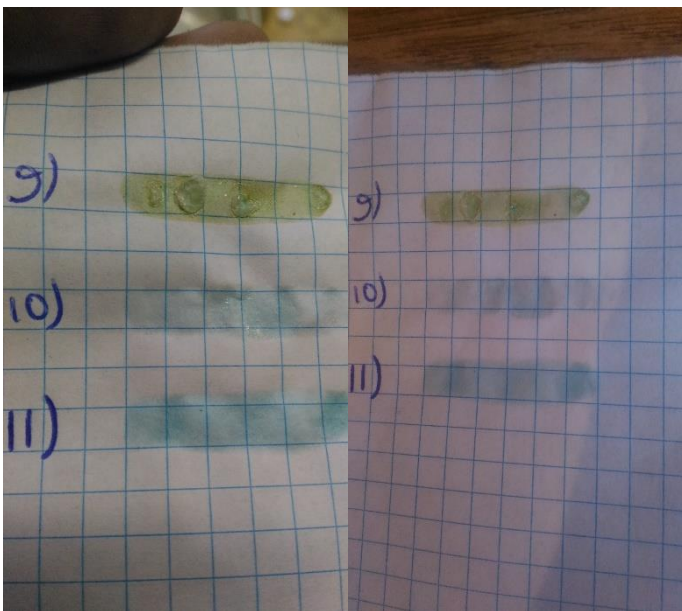


23 pav. Indikatoriai kėtik po užtepimo ant popieriaus

Iš 23 pavyzdžio galima matyti, jog užtepti indikatoriai yra blizgūs. Verta paminėti, kad mėlynojo metileno kiekis indikatoriuje turi būti žymiai didesnis, norint išgauti sodresnę spalvą ant bandinio.

Bandinių testavimas

Kaip ir pirmojo testavimo metu, ant popieriaus užtepti indikatoriai buvo patalpinti į stiklinį eksikatorių, kuriame buvo sudarytas vakuumas. Po 6 valandų, bandiniai išimti ir nufotografuoti. Praėjus 4 valandom po išėmimo, bandiniai buvo pakartotinai nufotografuoti, siekiant pastebėti spalvų pasikeitimą.



24 pav. Kairėje, kėtik iš eksikatoriaus išimtas bandinys, dešinėje – praėjus 4 valandom po išėmimo.

24 pavyzdyje matomas minimalus spalvos pasikeitimas tarp bandinių aerobinėmis ir anaerobinėmis sąlygomis. Tiksliau įvertinti būtų įmanoma tiktais naudojant spektrofotometrą.

9-asis bandinys džiūdamas sudarė plėvelės burbulą. Taip nutiko dėl nemažos polivinilo alkoholio koncentracijos indikatoriaus tirpale, tačiau nepaisant to, spalvos pokytis nebuvo užfiksuotas greičiausiai dėl iškritusių nuosėdų ir tirpalo nevientisumo. Kiti du indikatoriai parodė plika akimi vos pastebimą spalvos pokytį, tačiau tai leidžia manyti, jog bandymai yra atliekami tinkama linkme.

3.2.3 Tyrimo išvados

Bandymų metu buvo remiamasi įvairiuose patentuose ir kituose literatūros šaltiniuose pateikta informacija ir tiriami oksidacijos-redukcijos reakcijomis paremti deguonies indikatoriai. Laboratorijoje atliktų tyrimų rezultatai leidžia teigti, jog patentuose gali būti nurodyta ne visa tiksli informacija, reikalinga norint atkurti funkcionuojančius deguonies indikatorius, siekiant išlaikyti užslaptintą informaciją apsaugant autorines teises. Nors gaunamas pradinis indikatoriaus tirpalas ir yra mėlynos spalvos, užtepus ant popieriaus ši spalva atrodo išblukusi. Tirpalų maišymą ta pačia sudėtimi kartojant kelis kartus, pagal turimą informaciją, galutinis mišinys išlieka toks pat. Naudojant tirštiklį patente nurodytais kiekiais, gaunamas per mažos klampos indikatorius, kuris praktikoje nebūtų pritaikomas spausdinimui. Nepaisant to, minimalus spalvos pokytis, skirtingą deguonies kiekį turinčiose atmosferose, leidžia teigti, jog suradus tinkamą aktyviųjų medžiagų sudėtį ir naudojant didesnę kiekį tirštiklio, deguonies indikatorių atkūrimas yra įmanomas.

3.3 Deguonies indikatorių įterpimas į polimerines pakuotes

Kitas svarbus žingsnis, pasirinkus tinkamą indikatorių polimerinei maisto pakuotei, yra jo įterpimas. Šis procesas priklauso nuo pasirinkto indikatoriaus tipo bei jo paruošimo būdo. Skiriami trys pagrindiniai indikatorių įterpimo būdai:

- 1) Įklijavimas pakavimo linijoje
- 2) Įterpimas polimero ekstruzijos metu
- 3) Plėvelės dažymas pakuotės spaustuvėje

Indikatorių klijavimas pakavimo linijoje yra skirtas būtent tablečių ar lipdukų pavidalo indikatoriums. Tokie indikatoriai kaip Ageless Eye™ ar Wondersensor® sukeltų trikdžių pakavimo procese, kuriame polimerinė pakuotė yra vyniojama iš rulono, dėl to turi būti įterpiami pakuotės formavimo metu pakavimo linijoje. Ypač problematiška būtų naudoti Ageless Eye™ dėl indikatoriaus tabletės dydžio, kuris neleistų tolygiai susukti polimerinės pakuotės rulonų ir to pasekoje būtų lėtinamas pakavimo procesas. Žemiau pateikiami Ageless Eye™ ir Wondersensor© pavyzdžiai:

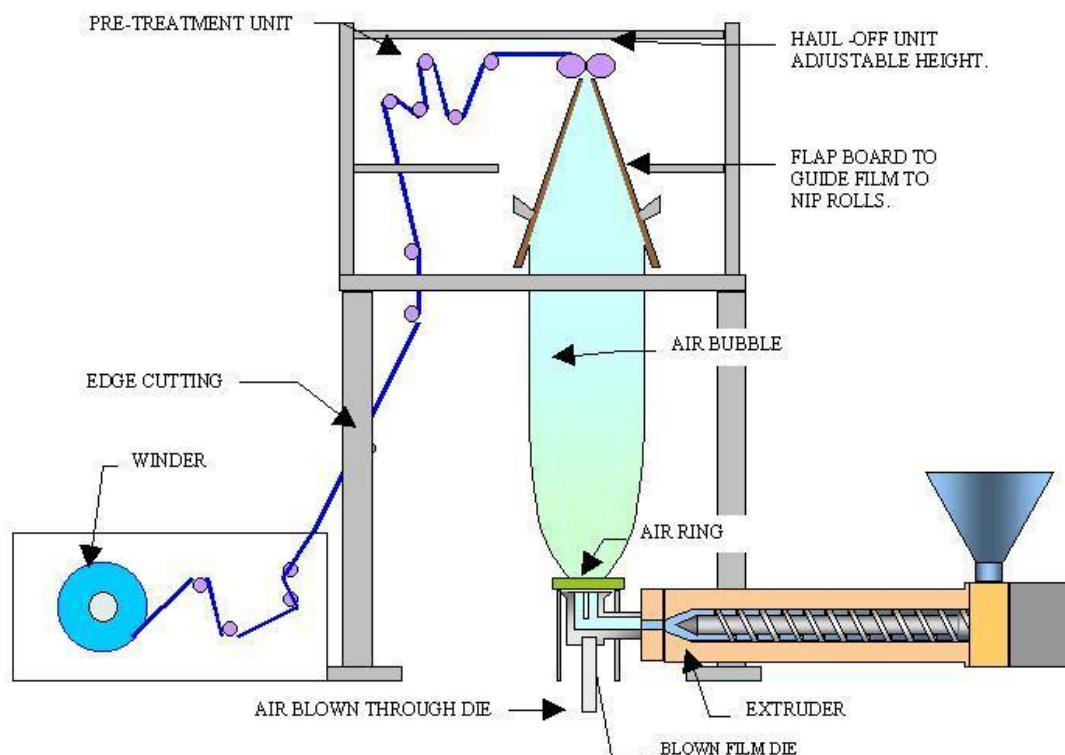


25 pav. Ageless Eye™ [4] - kairėje, Wondersensor® [26] - dešinėje

Indikatoriaus įterpimas polimero ekstruzijos metu, skirtingai nuo kitų dviejų indikatorių įterpimo būdų, yra atliekamas negrįžtamai. Dažniausiai indikatoriums būtų įterpiamas polietileno gamybos metu, nes būtent polietilenas yra daugiausiai naudojama medžiaga kaip vidinis polimerinės maisto pakuotės sluoksnis skirtas sulydymui. Nors gamybai naudojami indikatoriai susideda iš chemiškai panašių medžiagų kaip ir indikatoriniai dažai, specialus paruošimo procesas turi būti taikomas norint išgauti medžiagą, kurią galima įterpti į polimero masę. Pirmiausia, visos sudedamosios dalys ištirpinamos tirpiklyje (vandenyje arba etilo alkoholyje) norint gauti homogeninį tirpalą. Tada, garinimo būdu, sumažinto slėgio pagalba, iš tirpalo panaikinamas visas tirpiklis, dėl ko gaunamos indikatoriaus pigmento dalelės, kurios yra

išdžiovinamos ir susmulkinamos į itin smulkią pudrą, kuri vėliau naudojama plėvelės gamyboje kaip dažiklis. Parinkus reikiamą dažiklio koncentraciją (~10%) pagaminamos plastiko granulės, iš kurių vėliau ekstruderiu gaminama plėvelė, veikianti kaip deguonies indikatorius.

TUBULAR BLOWN FILM PLANT



26 pav. Ekstruderio schema.

Ekstruderyje besisukančių sraigtų pagalba sumaišomos indikatoriaus granulės kartu su plėvelės polimero granulėmis. Gauta vientisa masė oro srovės pagalba išpučiama į didelį burbulą, kuris viršutinėje įrenginio dalyje yra nukreipiamas ir suspaudžiamas į ploną plėvelę, kuri yra paruošiama naudojimui spaustuvėse.

Indikatorinių dažų užnešimas spaustuvėje nuo prieš tai įvardintų indikatorių užnešimo būdų labiausiai skiriasi tuo, kad tokie indikatoriai lengviausiai nusitrina nuo pakuotės dėl mechaninio ar cheminio poveikio. Taip yra dėl to, kad atspausdinta ir pakavimui paruošta plėvelė turi būti papildomai perleidžiama pro spaudos mašiną tam, kad indikatoriaus spausdinimas būtų atliekamas ant vidinės plėvelės pusės, nes pakuočių spauda atliekama arba ant viršutinės pusės viensluoksnėse pakuotėse arba ant viršutinės žaliavos laminavimo pusės daugiasluoksnėse.

4. Laiko-temperatūros indikatoriai

Laiko-temperatūros indikatoriai yra skirti parodyti nenumatytus temperatūros svyravimus produkto transportavimo metu ir teoriškai nustatyti likusį maisto produkto galiojimo

laiką. Šie indikatoriai suteikia informaciją apie temperatūros svyravimus paskirstymo grandinėje ir gali ją vizualiai perduoti mechaninio pokyčio, spalvos pasikeitimo ar spalvos judėjimo būdais. Indikatoriais parodymai gali būti tiek dalinė, tiek pilna temperatūros istorija laiko atžvilgiu [4]. Veikimo principai gali būti mechaninė deformacija, cheminis, elektrocheminis, fermentinis arba mikrobiologinis negrįžtamas pasikeitimas. Pokyčio reakcijos greitis labai priklauso nuo temperatūros: kuo didesnė temperatūra – tuo greičiau vyksta reakcija. Dėl šios priežasties indikatoriaus pokyčio vizualinė išraiška parodo sudėtinį vaizdą apie laikymo sąlygas nuo pradžios iki patikrinimo. Pagal reakciją į temperatūros pokyčius, indikatoriai gali būti skirstomi į tris kategorijas:

- 1) *Kritinės temperatūros indikatoriai (KTI)*. Šie indikatoriai priskiriami dalinės temperatūros istorijos tipui ir parodo ar buvo viršyta nustatyta aukščiausios ar žemiausios temperatūros riba. Reakcijos į temperatūros pokyti laikas yra ganėtinai greitas (nuo kelių minučių iki keleto valandų), tačiau parodo tik ar produktas tam tikram laikui buvo paliktas aukštesnėje negu numatyta temperatūroje. Vienas iš šios kategorijos indikatorių panaudojimo pavyzdžių galėtų būti šaldyti produktai, kurių, atšildžius iki tam tikros temperatūros, nebegalima pakartotinai užšaldyti.
- 2) *Kritinės temperatūros/laiko indikatoriai (KTLI)*. Šie indikatoriai parodo kiek laiko produktas praleido aukštesnėje negu kritinė temperatūroje. CTTI yra naudingi produktam, kuriuose gedimo procesas prasideda tik pasiekus kritinę temperatūrą. Tokie indikatoriai yra ypač naudingi produktam, kuriuose mikrobu augimas arba fermentavimasis vyksta tiktai pasiekus tam tikrą kritinę temperatūrą.
- 3) *Laiko-temperatūros indikatoriai (LTI)*. Šie indikatoriai suteikia nuolatinę informaciją apie temperatūros pokyčius produkto gyvavimo laikotarpiu. Jų pagalba galima nustatyti vidutinę temperatūrą logistikos grandinėje ir kokybinių produkto savybių praradimą susijusi su temperatūros pokyčiais.

Dėl plataus panaudojimo, toliau bus aptariami būtent Laiko-temperatūros indikatoriai (LTI)

Pagrindiniai reikalavimai laiko-temperatūros indikatoriums yra nuolatinė reakcija į aplinkos pokyčius ir negrįžtama reakcija, kurios greitis tiesiogiai priklauso nuo aplinkos temperatūros. Būtent pastaroji indikatoriaus savybė leidžia tiesiogiai susieti produkto galiojimo datos pabaigą kartu su temperatūros pokyčiais - kuo didesnė temperatūra buvo pasiekta (išlaikyta ilgiau negu numatyta), tuo greičiau sugenda produktas. Kaip ir anksčiau aptarti deguonies indikatoriai, LTI taip pat turi pageidaujamas savybes, norint sukurti idealų indikatorių:

- Nuolatinis atsakas į aplinkos pokyčius
- Lengvai išmatuojamas indikatorius atsakas į aplinkos veiksnius
- Pokyčiai gali būti tiesiogiai susieti su produkto kokybe
- Maža paklaida
- Nebrangus
- Lengvai modifikuojamas įvairiems produktams
- Mažas, lengvai įterpiamas masinės gamybos linijose
- Ilga gyvavimo trukmė ir paprastas aktyvavimas
- Nepaveikiamas numatytais laikymo sąlygomis
- Atsparus mechaniniam poveikiui - reakcija nėra įtakojama
- Tinkamas kontaktui su produktu (šiuo atveju – maistu)
- Pokyčiai lengvai atpažįstami tiek vizualiai, tiek naudojant elektronines analizavimo sistemas

Moksliskai ir industrijos atžvilgiu sėgmingiausi ir populiariausi yra trys indikatorių tipai: difuzijos, fermentų ir kieto būvio polimerizacijos reakcijomis paremti indikatoriai.

Difuzijos reakcija paremto indikatorius sudėtyje esanti viskoelastinė medžiaga migruoja į šviesą atspindinčią porėtą matricą greičiu, priklausomu nuo temperatūros. Tokia medžiagos migracija sukelia matricos peršviečiamumą, kas suteikia vizualiai matomą pokytį. Reakcijos greitis ir temperatūrų diapazonas yra valdomi keičiant viskoelastinės medžiagos koncentraciją ir stiklėjimo temperatūrą. Indikatorius aktyvuojamas suklijuojant dvi medžiagas, kurios iki tol gali būti ilgą laiką laikomos kambario temperatūros sąlygomis.

Fermentų reakcijos indikatorius spalvos pokytis yra suklijuojamas rūgštingumo padidėjimu (pH vertės sumažėjimu). Prieš aktyvavimą, indikatorius susideda iš dviejų atskirų dalių – miniatiūrinių plastikinių kišenėlių. Vienoje iš jų yra vandeninis fermento tirpalas, o kitoje – lipido ir sumalto polivinilchlorido mišinys patalpintas vandeniniame pH indikatorius tirpale. Naudojamų medžiagų pasirinkimas ir jų kombinacijos priklauso nuo matuojamų temperatūrų diapazonų ir norimos gyvavimo trukmės. Indikatorius aktyvavimas įvyksta kai pratrūkus plastiko kišenėlėms susimaišo jose buvusios medžiagos. Šis procesas turi būti atliekamas mechaniškai. Dėl hidrolizės (reakcija su vandeniu) išsiskyrusi rūgštis sukelia pH pasikeitimą ir indikatorius parodo spalvos pokytį, kurį vizualiai galima įvertinti palyginant su šalia atspausdinta spalvos pokyčio skale. Šie indikatoriai iki aktyvavimo turi būti laikomi šaltoje temperatūroje siekiant prailginti jų veikimo trukmę.

Kietojo būvio polimerizacijos reakcijos principu pagrįsti indikatoriai veikia dėka diacetileno kristalų gebėjimo polimerizuotis kietėjimo reakcijos būdu, taip sudarant ryškios spalvos polimerą. Nors reakcijos metu monomero kristalinė struktūra išlaikoma nepakitusi, spalvos pokytį galima pastebėti dėka sumažėjusio medžiagos gebėjimo atspindėti šviesą. Šį pokytį galima pastebėti tiek plika akimi, tiek kolorimetro pagalba. Prieš naudojimą, gamybos

metu iškart aktyvuoti indikatoriai turi būti laikomi užšaldyti žemesnėje negu -20°C temperatūroje, kur reakcija į temperatūrą vyksta labai lėtai.

Šiuo metu technologiškai galima naudoti šiuos Laiko-Temperatūros indikatorius:

- **„3M MonitorMark®“** [22] – difuzijos reakcijos principu veikiantys indikatoriai. Veikimas pagrįstas spalvos pokyčiu, vykstančiu dėl cheminės medžiagos oksidacijos, kuri yra reguliuojama plėvelės pralaidumu, kintamu priklausomai nuo temperatūros. Spalvos pokytis pradeda vykti mėlyniem riebalų rūgščių esteriam skverbiantis tolyn porėta juostele. „MonitorMark®“ yra lipduko pavidalo indikatoriai, kurių reakcija yra lengvai pastebima plika akimi ir yra skirti antriniam produktų pakavimui (pvz.: dėžėm). Aktyvacija vyksta nuimant specialią aktyvavimo plėvelę, o galioja 2 metus nuo pagaminimo datos.



27 pav. „MonitorMark®“ indikatorius. Produkto kokybė vertinama pagal mėlynos spalvos judėjimą nuo A iki C. Kuo toliau – tuo ilgiau produktas prabuvo virš rekomenduotinos temperatūros. Apskritimas D yra Kritinės Temperatūros Indikatorius.

- **„Timestrips®“** [23] – tai paspaudimu aktyvuojami indikatoriai, parodantys kiek laiko produktas praleido aukštesnėje, negu numatyta, temperatūroje. Įmonė Timestrip UK Limited taipogi sukūrė automatiškai produkto pakuotės atidarymo metu aktyvuojamus laiko indikatorius, kurie gali informuoti pirkėją apie per ilgai atidarytą produktą.



28 pav. „Timestrip®“ indikatorius. Indikatorius aktyvuojamas paspaudus ON mygtuką kairėje. Kelios sekundės po paspaudimo, pirmajame stačiakampyje, mėlyname fone, atsiranda baltos raidės ON.

- **„Fresh-Check®“** – kietojo būvio polimerizacijos reakcija paremtas indikatorius. Šiuose indikatoriuose spalvos pokytis vyksta dėl polimerizacijos metu sumažėjusio medžiagos gebėjimo atspindėti šviesą. Tai yra labai nedideli lipdukai, skirti klijavimui ant pirminės maisto pakuotės, kurie labai primityviai parodo produkto tinkamumą vartojimui.



29 pav. „Fresh-Check®“ indikatorius. Produktas tinkamas vartojimui tol, kol vidinis apskritimas yra šviesesnis už išorinį.

- **„CheckPoint®“** [24] – Švedų kompanijos VITSAB AB sukurti lipdukai, veikiantys fermentų reakcijos pagrindu, pagrinde skirti jūros gėrybėms. Kompanija yra sukūrusi ir specialius lipdukus skirtus lėktuvų maisto pakuotėms. Taip pat galimos ir medicinai skirtų produktų žymėjimui skirtos etiketės. Spalvos pasikeitimas visuose šiuose indikatoriuose vyksta dėl pH vertės mažėjimo ir keičia spalvą iš žalios į raudoną.



30 pav. „CheckPoint®“ indikatoriai. Gamybos linijoje esantys neaktyvuoti indikatoriai turi baltą centrą, kuris po aktyvacijos tampa žalias.

- „OnVu®“ [25]– kieto būvio reakcijos indikatorius, kurio sudėtyje yra šviesai jautrių pigmentų. Indikatoriaus aktyvavimas vyksta UV lempų pagalba pakavimo linijoje, kur apšviestų indikatorių centrinė dalis tampa tamsiai mėlyna. Gaminiai tinkami vartojimui tol kol vidinė termometro dalis nėra šviesesnė už kontūrą. Indikatorius skirtas logistikos grandinės stebėjimui.



31 pav. „OnVu®“ indikatorius. Aktyvuotas indikatorius – kairėje, praleidęs tam tikrą laiką šiltame ore – dešinėje.

Šie ir kiti komerciškai prieinami laiko-temperatūros indikatoriai leidžia optimizuoti produktų transportavimą, pagerinti produktų gyvavimo laiką, bei nuolat stebėti kokybės pokyčius susijusius su laikymo sąlygomis. Dėl šių priežasčių indikatoriai sukuria pridėtinę vertę įvairiam maisto produktam, informuodami pirkėjus apie prekių kokybę, taip užtikrinant klientų pasitenkinimą. Laiko-temperatūros indikatoriai suteikia bendrą vizualią informaciją apie temperatūrų pokyčius tiek logistikos grandyje, tiek parduotuvių lentynose, kas palengvina tiekimo proceso gerinimą ir to pasėkoje sumažina išmetamų maisto produktų kiekį.

5. Baigiamosios išvados

Atlikus analizę ir tyrimą galima pateikti šias išvadas:

1. Išmaniosios pakuotės tampa vis plačiau naudojamomis, tačiau, dėl brangių tyrimų ir daugybės jau išleistų patentų įvairiems išmaniųjų pakuočių sudėtiniam elementams, platesnis panaudojimas yra sudėtingas.
2. Platų deguonies indikatorių panaudojimą maisto pakuotėse riboja didelė savikaina ir sudėtinga įterpimo į pakuotę technologija. Galimi trys indikatorių įterpimo būdai: 1) įklijavimas pakavimo linijoje; 2) dažymas indikatoriniais dažais spaustuvėje; 3) įterpimas polimero gamybos metu. Indikatorių įterpimas į polimerą ekstruzijos metu yra vienintelis negrįžtamas įterpimo būdas.
3. Indikatoriai paruošiami dažų pavidalu reikalauja specialių laikymo ir užnešimo ant pakuotės sąlygų, kas apsunkina jų pritaikymą praktikoje. Jie taip pat privalo būti atsparūs mechaniniam ir nekenksmingi cheminiam poveikiui esant tiesioginiam kontaktui su maistu.
4. Tyrimo metu nustatyta, kad kolorimetriniai dažų pavidalo deguonies indikatoriai gali būti paruošiami tik laikantis tam tikro maišymo eiliškumo ir naudojant medžiagas, kurios reaguodamos tarpusavyje nesudaro nuosėdų.
5. Labiausiai tinkami deguonies indikatoriai maisto pakuotėms yra UV šviesa aktyvuojami oksidacijos-redukcijos indikatoriai.
6. Laiko-temperatūros indikatoriai gali būti tiesiog užklijuojami ant pakuotės. Šie indikatoriai gali būti naudojami tiek maisto produktų, tiek medicinos gaminių transportavimo grandinėse.
7. Laiko-temperatūros indikatoriai gali būti naudojami tiek ant pirminių produktų pakuočių („Fresh-Check®“), tiek ant transportavimo dėžių ar konteinerių.
8. Vienos rūšies indikatorius negali tiksliai įvertinti produkto kokybės, todėl priklausomai nuo produktų rūšių, papildomi indikatoriai (deguonies, laiko-temperatūros, šviežumo) yra būtini siekiant suteikti pilną informaciją apie tinkamumą vartojimui.
9. Nanotechnologijos gali būti naudojamos tiek siekiant pagerinti išmaniųjų pakuočių savybes, tiek nanodaleles panaudojant kaip sensorius. Deja, bet dėl nanodalelių poveikio žmogaus sveikatai tyrimų stokos, panaudojimas maisto pakuotėse yra labai ribotas.

6. Literatūros šaltiniai

1. Rukchon, Chompoonoot et al. "Development Of A Food Spoilage Indicator For Monitoring Freshness Of Skinless Chicken Breast". *Talanta* 130 (2014): 547-554. Web.
2. Puligundla, Pradeep, Junho Jung, and Sanghoon Ko. "Carbon Dioxide Sensors For Intelligent Food Packaging Applications". *Food Control* 25.1 (2012): 328-333. Web.
3. 2012. *Progress in Food Preservation*. 1 Edition. Wiley-Blackwell.
4. "AGELESS EYE Oxygen Indicator[AGELESS]". *Mgc.co.jp*. N.p., 2017. Web. 14 May 2017.
5. Mills, AM, 2005. Oxygen indicators and intelligent inks for packaging food. *Chemical Society Reviews*, 34, 1003-1011.
6. Susan Selke, 2004. *Plastics Packaging 2E: Properties, Processing, Applications and Regulations*. Second Edition. Hanser Publications.
7. 2012. *Modified Atmosphere and Active Packaging Technologies (Contemporary Food Engineering)*. 0 Edition. CRC Press.
8. United States Patent 4,169,811
9. Wang, XW, 2014. Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications. *Chemical Society Reviews*, 43, 3666-3761.
10. United States Patent 4,349,509
11. Quaranta, MQ, 2012. Indicators for optical oxygen sensors. *Bioanal Rev*, 4, 115-157.
12. Mills, AM, 2008. UV-Activated Luminescence/Colourimetric O₂ Indicator. *International Journal of Photoenergy*, 547301, 1-6.
13. Renato Souza Cruz, Geany Peruch Camilloto and Ana Clarissa dos Santos Pires (2012). *Oxygen Scavengers: An Approach on Food Preservation, Structure and Function of Food Engineering*, Prof. Ayman Amer Eissa (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/48453.
14. United States Patent 4,349,509
15. United States Patent 5,096,813
16. Ast, CA, 2012. Optical Oxygen Micro- and Nanosensors for Plant Applications. *Sensors*, 12, 7015-7032.
17. Nopwinyuwong, Atchareeya, Sudsai Trevanich, and Panuwat Suppakul. "Development Of A Novel Colorimetric Indicator Label For Monitoring Freshness Of Intermediate-Moisture Dessert Spoilage". *Talanta* 81.3 (2010): 1126-1132. Web.

18. Pavelková, Adriana. "Time Temperature Indicators As Devices Intelligent Packaging". *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis* 61.1 (2013): 245-251. Web.
19. Tijskens, L. M. M, M. L. A. T. M Hertog, and B. M Nicolaï. *Food Process Modelling*. 1st ed. Boca Raton, Fla: CRC Press, 2002. Print.
20. Mills, Andrew et al. "An O2smart Plastic Film For Packaging". *The Analyst* 137.1 (2012): 106-112. Web. 14 May 2017.
21. "Warmmark Duo | Temperature Indicators | Supply Chain Risk Management | Shockwatch". *Shockwatch.com*. N.p., 2017. Web. 14 May 2017.
22. "3M™ Monitormark™ Time Temperature Indicators | 3M United States". *3m.com*. N.p., 2017. Web. 14 May 2017.
23. "Time Temperature Indicators & Labels, Temperature Excursion - Timestrip". *Timestrip*. N.p., 2017. Web. 14 May 2017.
24. "Home › Vitsab International AB". *Vitsab.com*. N.p., 2017. Web. 14 May 2017.
25. "Onvu | How It Works". *Onvu.de*. N.p., 2017. Web. 14 May 2017.
26. "Wondersensor | Powdertech Co.,Ltd.". *Powder-tech.co.jp*. N.p., 2017. Web. 14 May 2017.
27. Edmundas Kibirkštis, Valdas Miliūnas. Valdomų savybių išmaniosios medžiagos ir nanotechnologijos. *Technologija*, Kaunas, 2016, -111p.

7. Priedai

Application of colorimetric oxygen indicators for intelligent packaging

Mindaugas JAKUČIONIS, Gintaras BUIKA, Edmundas KIBIRKŠTIS

Kaunas University of Technology, Studentų str. 56, LT51424 Kaunas, Lithuania

Abstract

Most of the polymeric packaging materials used for fresh or lightly processed foods cannot prevent biological processes inside the package once its sealed. This problem cannot be solved by only using vacuum packaging due to the problems that arise during the vacuuming process and due to permeability of film itself. Because of these reasons researchers work on finding the optimal solution for ways to prevent and detect any changes inside the package. The article covers different oxygen indicators as well as the experiment trying to produce colorimetric oxygen indicator for food packaging.

Keywords packaging, polymer films, redox indicator, oxygen indicator, UV-activated

1. Introduction

Every day in retail chains we can find discounted products with ending „best before “date, however even more of them are thrown out for the same reason or because the visual change of the product due to change in microclimate inside the package. This is because most polymer films used for packaging fresh or lightly processed products cannot prevent biological processes inside the package even if the package is completely sealed. This problem cannot be solved using vacuum packaging due to problems caused by the vacuuming process itself and due to the very small oxygen permeability of the film itself. Short shelf life is extremely unprofitable for retail chains and might also be negatively affecting the trademark of the producer. Because of these reasons researchers are constantly trying to find the most optimal solutions to prevent and monitor any changes inside the package. This article contains an experiment conducted to produce oxygen indicator for food packaging.

2. Preferable qualities of oxygen indicators

Gas indicators that can be used as stickers or inks can allow to monitor atmospheric changes inside the package any given time thus alerting about increased amount of oxygen by changing its colour. Furthermore, they can help in determining the effectiveness of oxygen scavengers used in the package. Most oxygen indicators are based on colour change due to addition or redox reactions. Ideal oxygen indicators must have all the following properties:

- Non-toxic
- Cheap
- Compatible for contact with food
- Water non-soluble

- Long lifespan
- Activated after packaging
- Easily modified properties
- Irreversible reaction with oxygen
- Easy to incorporate into packaging

All the above properties cannot be fulfilled by any one oxygen indicator; however they allow to evaluate disadvantages of certain types and also enable simplified comparison between each other. Colorimetric indicators allow to monitor colour change due to one of 3 reasons: 1) oxygen binding reaction, 2) oxidation-reduction reaction (REDOX), 3) UV light activated oxidation-reduction reaction (UV REDOX) The table below (1) shows comparison between these three types:

Quality	Type of indicator		
	Binding	REDOX	UV REDOX
Cheap	+	-	+
Easy to use	+	-	+
Non-toxic	-	-	+
Long lifespan	-	-	+
Activated after packaging	-	-	+
Irreversible	-	-	+
Modifiable	-	-	+
Ink based	-	-	+
Water non-soluble	+	-	-

Table 1: Indicator comparison

Most of these indicators can be used as inks which simplifies their usability in commercial by eliminating the need of additional equipment that would be attaching oxygen indicators as labels. Furthermore, the ability to chemically modify properties of indicator inks allow them to be used for different types of food. The biggest disadvantage for most indicators is that they operate in reversible reactions which do not need any additional activators which causes problems since reverse reactions must happen very slowly in order for the change to be visible.

3. Experiment technique

The experiment was conducted in Kaunas University of Technology Faculty of Chemistry laboratory. Before the preparation of oxygen indicator itself, all materials were carefully weighted up to 2 decimals using laboratory scales. All of the materials were dissolved in distilled water in order to achieve homogenous solutions of certain concentrations which will later be mixed together. All solutions were prepared using electromagnetic mixer in order to receive better quality homogenous solutions. Poliviny alcohol was used as a base thickener into which all other solutions were poured while being on the electromagnetic mixer. Note that poliviny alcohol solution was the only one prepared using electric shaker because of poor crystal solubility in water. The process took approximately 12 hours in 30 degrees Celsius. Once the solutions were prepared, a thick line was drawn with each of them on a paper sample which was later placed into desiccator for 6 hours where vacuum was formed. 4 hours after paper sample was exposed to oxygen again, the colour change was observed.

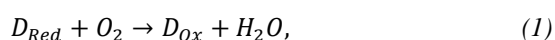
4. Oxygen binding indicators

One of these indicators is deoxyhemoglobin. This oxygen-free form is of purple-blue colour which changes to bright red upon conclusion of binding reaction. This reaction is a base of one of the first colorimetric oxygen indicators. Reverse reaction based indicator can be used to measure oxygen pressure from 20 to 100 Tor (1 Tor – 1/760 atmosphere). However, the reaction is not stable and lasts up to two days in room temperature. Also, anaerobic conditions are also required to avoid further reaction which cannot be reversed.

Bis(histidinato)cobalt(II) complex $Co(His)_2$, is the most stable indicator based on oxygen binding reaction. Oxygen-free state is almost colorless and becomes pink after being exposed to oxygen. The reaction itself is reversible and reacts best when covered with thin silicon film. However, due to reversible nature of the reaction and high sensitivity to changes in moisture or pH, indicator is not optimal for use in modified atmosphere packaging.

5. Oxidation-reduction (REDOX) indicators

Oxidation reactions can cause colour change in clear materials or alter the colour of certain inks. Because of this, oxygen indicators must consist of oxidizing material chemically reduced by various substrates (i.e. glucose) in alkaline substance. All these components are mixed together with inert dyes which give the initial colour to the solution. Increase in the amount of oxygen in the package begins reaction:



during which the change of colour can be observed.

The best-known oxygen indicator based on redox reaction is „Ageless Eye™“ [2], [5], which is created by Japanese company „Mitsubishi Gas Chemical“. This indicator consists of Methylene Blue (MB) $C_{16}H_{18}ClN_3S$, glucose and Acid Red 52 ($C_{27}H_{29}N_2NaO_7S_2$) dyestuff, which gives the initial pink colour. The indicator in a form of small pill is

placed in oxygen-permeable, ion-impermeable plastic package. The presence of oxygen changes the colour from pink to blue in 5 minutes. Before use in plastic packaging, Ageless Eye™ [2], [5] must be kept in anaerobic conditions. Because of this reason, similar oxygen indicators are more often used for research purposes or fault finding due to their price and difficult storage conditions.

An easier to use oxygen indicator can be prepared in the form of inks. Such indicator [3] must include reducing agent, dyestuff which causes colour change when reduced with the reducing agent, thickening agent and solvent. The reducing agent can be alkaline substance and dithionites, ferrous compounds, saccharides or mixtures thereof; ascorbic acid; hydroxy amine; hydrazine; alkali metal sulfides and boron hydrides. Preferred reducing agents are mixtures of alkaline substance and a dithionite, a ferrous compound or saccharide. The most suitable dithionite is sodium hydrosulfite $[Na_2S_2O_4]$. Examples of dyestuffs include Methylene Blue, phenosafranine, Methylene Green, Indigo Carmine, Acid Red 51 and others which change colour during oxidation-reduction reaction. Thickener is used to prevent indicator inks from running after printing. The amount of thickener used may vary from 0,01 to 10%. Preferable solvents are water, methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol and their mixtures. When aggregation can not be prevented, neutral or alkaline compound which is slightly soluble in water may be used. Such compounds include calcium or magnesium carbonates or hydroxides or similar compounds. The use of such compounds provides uniform coloration, improves storage stability of the oxygen indicator and life of printed indicator.

Such indicator inks can be used to print either on paper, which will later be incorporated inside the package, or directly on the polymer film itself, which will later be used to form packages. The use of such indicator allows to easily observe damaged packages which were formed by vacuuming or flushing with nitrogen. Indicator inks can be used in addition or instead of other inks that are used in the design of the package. In order to modify initial indicator colour, inert dyestuff can be added which do not react to the substances used in indicator ink.

Colorimetric indicators can consist of base material (can be package itself), colour indicator and oxygen-sensitive compound which, after contact with enough oxygen, will start reacting with indicator. These indicators can be prepared by covering base material with colorimetric compound regardless of the amount of oxygen in the atmosphere. Later, colour indicator is covered with oxygen-sensitive compound in aerobic or anaerobic conditions depending on the sensitivity of the compound. Another way to prepare oxygen indicator is to dissolve indicator and oxygen-sensitive compound in oxygen-free solvent together with thickener before using it as an ink. Prepared oxygen indicator can be incorporated into package depending on preparation conditions. Note that indicator prepared under anaerobic conditions must be incorporated into package under the same conditions, whereas indicator prepared in aerobic conditions can be incorporated in both ways. However, after incorporated the latter, a large amount of inert gas must be flushed through the package before sealing.

6. Oksidation-reduction reaction based indicator experiment and results

The experiment of indicator inks was conducted following the information in the patent [3]. A few compounds were selected that match previously mentioned requirements for composition of indicator inks. During the experiment, a discovery that was not included in the patent [3] was made that sequence of mixing the compounds have a huge impact to the final solution. Indicator inks prepared following base information without any certain sequence were unusable for further testing due to very low viscosity and sediment which allows to speculate that some information is hidden from the patent [3]. Correct indicator inks were not prepared in the first experiment during which indicator of a different colour was produced due to sedimentation. Example 1 shows solution which instead of being homogenous and have blue colour is dark yellow and have sediment at the bottom of the laboratory glass. The dark green part of the solution has polivinyl alcohol particles that have not dissolved and turned blue due to reaction with Methylene Blue.



Example 1.: first solution, 1 – sediment

The following experiments showed that indicator must be prepared by diluting the thickener instead of pouring thickener solution or its particles at the end of the process. This discovery allowed to successfully produce oxygen indicators in the form of homogenous solution. Example 2 shows a solution that was prepared by pouring all compounds into polyvinyl alcohol solution while being on an electromagnetic mixer. Following this sequence allowed to produce a homogenous solution that fits the description of that in all references.

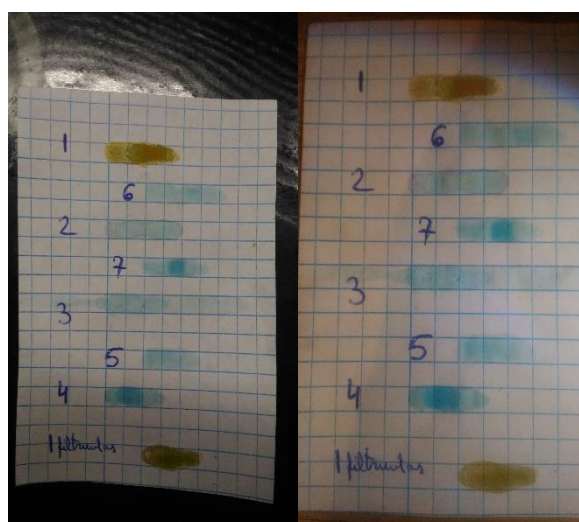


Example 2.: Fifth solution; homogenous blue colour solution

Regardless of the successful production of homogenous solution, the compound quantities followed

from the patent [3] do not form an indicator that would be suitable for printing on polymer films. The biggest problem was the viscosity of the indicator ink, which had to be increased in order to achieve thicker solution. Final solution had 5% of polyvinyl alcohol in it instead of 0,05% that were indicated. However, even in such case the indicator ink ran when a thin line was drawn on paper. Example 3 shows marginal colour change that was achieved using vacuum desiccator. Left side of example 3 shows freshly drawn lines on paper with different solutions, whereas the right side shows the same paper after being placed in vacuum for ~12 hours.

The dark yellow lines in example 3 should be ignored when observing changes as the colour change occurred due to crumbling of the dried solution that had sediments in it. On the right side, the blue colour seems to be slightly brighter than on the left, which allows assumption that prepared solutions could be used to indicate the change in amount of oxygen in the package. However, an optimal concentration of each compound in the solution must be achieved before such indicators can be used in practice since the colour change is minimal and can only be noticed when comparing before and after



samples next to each other.

Example 3.: Colour change of various samples before (left) and after (right) being placed in desiccator in which vacuum was created; dark yellow samples show the first solution that was not successful.

The experiment following the information provided in patent [3] and other references allowed to produce basic oxidation-reduction reaction based oxygen indicators. However, due to partially undisclosed information in patents, further experiments must be conducted to find optimal composition of the dissolved compounds.

7. Light activated oxidation-reduction oxygen indicators

The biggest advantages of light-activated oxygen indicators are the irreversible oxidation reaction and possibility to incorporate them into the package under aerobic conditions. Once the amount of oxygen in the package passes certain threshold, indicator changes its colour irreversibly. Even an increase in the number of

microorganisms which consume the excess oxygen does not cause the indicator to return to its original colour.

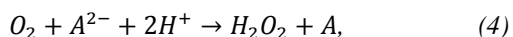
To achieve this, special light-activated dyes A^* , must be used which are reduced by electron donor SED, when S^- is semi-reduced state of the dye S:



Reaction (2) is irreversible, after which electron donor causes reaction that gives colorless form of UV-activated dye A^{2-} :



Colorless state that is formed after reactions (2) and (3) can be easily returned to its colored state A:



This allows to create light-activated, irreversible oxygen indicator inks that can be easily incorporated into packaging. However, some of the inks can be activated by daylight, without any concentrated UV light, which is undesirable for food products that need to be visible in brightly illuminated shelves. Because of this, only UV-activated oxygen indicators are suitable to use for food packaging.

UV-activated oxygen-sensitive inks consist of UV light absorbing compound, oxidation-reduction reaction indicator, reducing agent (electron donor) and polymeric binding material. All components must be soluble or easily dissolvable in solvent (usually water).

One of the inks that follow previously mentioned equations consist of titanium dioxide (TiO_2), Methylene blue (MB), triethanolamine (TEOA) and hydroxyethyl cellulose (HEC). Such water based solution must be well stirred before use, however, is very stable when kept in the dark with no access to oxygen. Such ink can be used in printing on various surfaces to have UV-activated oxygen indicator. After activation, ink quickly fades and remains white until reaction with oxygen when UV light is not present.

Due to their stability, such inks have long lifespan (over 1 year) before activation, if kept at room temperature in the dark. Also, inks do not change their colour neither in aerobic, nor anaerobic conditions if not previously activated with UV light. UV light excites semiconductor (SC) particles creating electron-hole pairs. Holes irreversibly react with electron donor forcing electrons to accumulate on semiconductor particles [$SC(e^-)$]. These electrons reduce oxidation-reduction indicator (D_{Ox}) to its faded state (D_{Red}), which with the help of oxygen returns to its former state (D_{Ox}). Oxygen reaction is irreversible regardless of any later changes in the amount of oxygen in the package. The only way to reduce the indicator back to its faded white state is by UV light. UV-activated oxygen indicator reaction cycle is shown in diagram 1[6], [4].

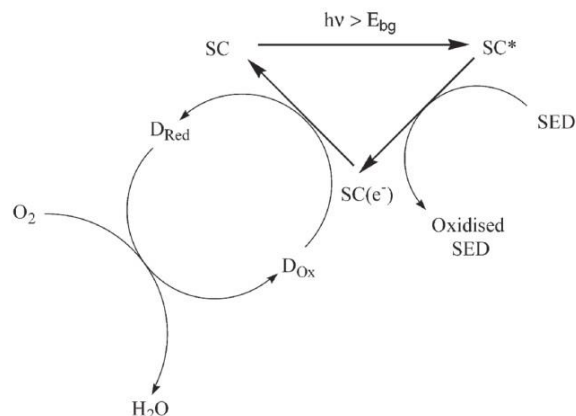


Diagram 1: Reactions of UV-activated colorimetric oxygen indicators [8]; $h\nu$ – activation of semiconductor junction, SC – semiconductor, (D_{Ox}) – oxidized indicator, (D_{Red}) – reduced indicator, SED – electron donor, Oxidized SED – oxidized electron donor, [$SC(e^-)$] – semiconductor charged with electrons.

8. Conclusion

There are three types of colorimetric oxygen indicators, although even soluble in water, UV-activated redox indicators seem to be the most suitable due to the possibility to store and incorporate into packaging under aerobic conditions (if they are kept in the dark until application). Furthermore, these are the only indicators that irreversibly react to oxygen, which is one of the most important features for application in food packaging.

9. References

1. Mills, AM, 2005. Oxygen indicators and intelligent inks for packaging food. *Chemical Society Reviews*, 34, 1003-1011.
2. United States Patent 4,169,811
3. United States Patent 4,349,509
4. Andrew Mills, 2008, UV-Activated Luminescence/Colourimetric Oxygen Indicator
5. Edmundas Kibirkštis, Valdas Miliūnas. Valdomų savybių išmaniosios medžiagos ir nanotechnologijos. *Technologija*, Kaunas, 2016, - 111p.
6. Soo-Keun Lee, Martin Sheridan. Novel UV-Activated Colorimetric Oxygen Indicator, *Chem. Mater.*, 2005, 17 (10), pp 2744–2751

