



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δείκτες αλλαγής θερμοκρασίας και σύστασης αερίων εντός της συσκευασίας του τροφίμου, βασισμένοι σε φυσικές χρωστικές

THESIS

Indicators for temperature changes and gas composition inside the product packaging, based on natural colorants



**Βαραγγούλη Ελεωνόρα
Χατζίκου Μαρία**

Επιβλέπων καθηγητής
Παπαδάκης Σπυρίδων

Αθήνα, Ιούνιος 2022

Παπαδάκης Σπυρίδων

Σινάνογλου Βασιλεία

Γιαννακούρου Μαρία

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Πτυχιακή Εργασία πραγματοποιήθηκε στο Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, υπό την επίβλεψη του καθηγητή Σπυρίδωνα Παπαδάκη, τον οποίο ευχαριστούμε ιδιαίτερα για τη συνεχή καθοδήγηση και το ενδιαφέρον που μας έδειξε κατά τη διεξαγωγή της παρούσας εργασίας.

Ακόμη, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά όλους, όσους μας στήριξαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μας, την οικογένεια και τους φίλους μας.

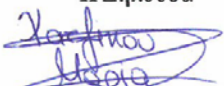
ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι κάτωθι υπογράφουσες Βαραγγούλη Ελεωνόρα του Συμεών, με αριθμό μητρώου 13008 και Χατζίκου Μαρία του Κωνσταντίνου, με αριθμό μητρώου 14082 φοιτήτριες του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Επιστημών Τροφίμων του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, δηλώνουμε υπεύθυνα ότι:

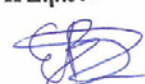
«Είμαστε συγγραφείς αυτής της διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχαμε για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες κάναμε χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνουμε ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από εμάς αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μας, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μας ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μας».

Η Δηλούσα


Χατζίκου Μαρία

Η Δηλούσα


ΒΑΡΑΓΓΟΥΛΗ ΕΛΕΩΝΟΡΑ

Περίληψη

Η ανάπτυξη συστημάτων έξυπνης συσκευασίας, δύναται να καταστεί ιδιαίτερα σημαντική για την κάλυψη των αναγκών της σύγχρονης αγοράς, σύμφωνα με τις οποίες το καταναλωτικό κοινό αναζητά ασφαλή και ποιοτικά τρόφιμα και θα αποτελέσει μέτρο για να περιορίσει τις επιπτώσεις που φέρει η συμβατική συσκευασία στο περιβάλλον. Επίσης, η στροφή των καταναλωτών προς τη χρήση φυσικών χρωστικών και βιοπολυμερών, έναντι των συνθετικών ουσιών, αποτελεί κεντρικό άξονα για την εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα, συμπεριλαμβανομένης και της έξυπνης συσκευασίας τροφίμων. Για αυτόν τον λόγο, η έξυπνη συσκευασία, εκτός από μέτρο περιορισμού των επιπτώσεων που προκαλεί η παραδοσιακή συσκευασία στο περιβάλλον, δύναται να χρησιμοποιηθεί επίσης για την παρακολούθηση των μεταβολών των συνθηκών που επικρατούν σε ένα τρόφιμο και τον περιβάλλοντα χώρο της συσκευασίας σε πραγματικό χρόνο, παρακολουθώντας με αυτόν τον τρόπο και τις μεταβολές της ποιότητας του εκάστοτε τροφίμου, στο οποίο προσαρμόζονται, ενημερώνοντας έτσι τους καταναλωτές για την ποιότητα κι την ασφάλεια των προϊόντων που αγοράζουν, μέσω κάποιας χρωματομετρικής ένδειξης. Αυτή η διπλωματική εργασία, επικεντρώνεται στα έξυπνα φιλμ που ανταποκρίνονται στις μεταβολές της σύστασης των αερίων και τις διακυμάνσεις θερμοκρασίας, τα οποία βασίζονται σε φυσικές χρωστικές, καθώς και στην πρακτική εφαρμογή τους στη συσκευασία τροφίμων. Επίσης, γίνεται διερεύνηση και παρουσίαση των τεχνολογικών ζητημάτων, αναφορικά με την εφαρμογή και τη χρήση των μεμβρανών που ανταποκρίνονται σε φυσικές χρωστικές, των συστημάτων έξυπνης συσκευασίας, καθώς και της ιδιαίτερης αξίας των φυσικών χρωστικών, σε αντιδιαστολή με τις συνθετικές χρωστικές ουσίες. Στην παρούσα εργασία αναφέρονται ακόμη, οι πιο συνήθεις χρωματομετρικοί δείκτες, τόσο ως προς τον σχεδιασμό τους, όσο και ως προς την εφαρμογή τους σε διάφορες κατηγορίες τροφίμων. Οι χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες και οι δείκτες αερίων, έχουν τη δυνατότητα να παρέχουν μια ταχύτατη και αξιόπιστη ενημέρωση στο καταναλωτικό κοινό, για την ποιοτική κατάσταση και την ασφάλεια του εκάστοτε τροφίμου, που προκύπτει από την παρακολούθηση των συνθηκών που επικρατούν εντός συσκευασίας, κατά την διάρκεια της διανομής και αποθήκευσης των προϊόντων, μέσω μιας ένδειξης, η οποία συνήθως προκύπτει από τη μεταβολή του χρώματος του δείκτη. Εντούτοις, για την εξέλιξη των συστημάτων αυτών, είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη ζητήματα που σχετίζονται κυρίως με το κόστος παρασκευής τους, την ακρίβεια της απόκρισής τους και τις ενδεχόμενες επιφυλάξεις των καταναλωτών.

Abstract

The development of smart packaging systems can become particularly important to meet the needs of the modern market, according to which the consumer public is looking for safe and quality food and will be a measure to reduce the impact of conventional packaging on the environment. Also, the shift of consumers towards the use of natural dyes and biopolymers, compared to synthetic substances, is a central axis for their application on an industrial scale, including the smart packaging. For this reason, smart packaging, in addition to limiting the effects that traditional packaging has on the environment, can also be used to monitor changes in conditions prevailing in a food and the headspace of the packaging in real time, by monitoring the quality changes of the package to which they are adapted, thus informing consumers about the quality and safety of the products they buy, through a colorimetric indicator. This dissertation focuses on smart films that respond to changes in gas composition and temperature fluctuations, which are based on natural dyes, as well as their practical application in food packaging. Also, technological issues are investigated and presented, regarding the application and use of membranes that respond to natural dyes, smart packaging systems, as well as the special value of natural dyes, contrary to synthetic dyes. In the present thesis, the most common colorimetric indicators are mentioned, both in terms of their design and in terms of their application in different categories of food. Time-temperature indicators and gas indicators, have the ability to provide a very fast and reliable information to the consumer public, about the quality and safety status of each food, resulting to the monitoring of the conditions prevailing inside the package, during the distribution and storage of products, through an indication, which usually results from the indicator color change. However, for the development of these systems, it is necessary to take into account issues that are mainly related to their manufacturing costs, the accuracy of their response and possible consumer reservations.

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα.....	6
1. Εισαγωγή	8
2. Επισκόπηση της έξυπνης συσκευασίας βασισμένης σε μεταβολές της σύστασης αερίων και θερμοκρασίας	14
3. Χρωστικές τροφίμων	22
3.1. Εισαγωγή	22
3.2. Χρωματική θεωρία	22
3.3. Ταξινόμηση χρωστικών	23
3.3.1. Με βάση την προέλευσή τους	23
3.3.2. Με βάση τη χημική δομή της χρωμοφόρου	23
3.3.3. Με βάση τα δομικά χαρακτηριστικά των φυσικών χρωστικών ουσιών	24
3.3.3.1. Παράγωγα τετραπυρρολίου	24
3.3.3.2. Ισοπρενοειδή	25
3.3.3.3. N-ετεροκυκλικές ενώσεις διαφορετικές από τις τετραπυρρόλες	26
3.3.3.4. Παράγωγα βενζοπυρανίου	28
3.3.3.5. Κιόνες	29
3.3.3.6. Μελανίνες	29
3.4. . Οι χρωστικές ως πρόσθετα τροφίμων	29
3.5. Ιστορική αναδρομή στη χρήση χρωστικών και σύγχρονες τάσεις	30
4. Έξυπνη συσκευασία βασισμένη σε φυσικές χρωστικές για την παρακολούθηση των διακυμάνσεων της θερμοκρασίας.....	37
4.1. Εισαγωγή στην ποιοτική υποβάθμιση των τροφίμων	37
4.2. Επίδραση των περιβαλλοντικών παραμέτρων στην ποιοτική υποβάθμιση των τροφίμων	37
4.2.1. Η επίδραση του φωτός	37
4.2.2. Η επίδραση της πίεσης	38
4.2.3. Η επίδραση της μηχανικής καταπόνησης	38
4.2.4. Η επίδραση του pH	38
4.2.5. Η επίδραση των αερίων	38
4.2.6. Επίδραση της ενεργότητας του νερού (aw)	38
4.2.7. Η επίδραση της θερμοκρασίας	40
4.2. Χρονοθερμοκρασιακοί δείκτες ή ολοκληρωτές TTI	42
4.2.1. Ορισμός Χρονοθερμοκρασιακού δείκτη	43
4.2.2. Αρχή λειτουργίας των TTI	43
4.2.3. Κατηγοριοποίηση των TTI	43

4.2.3.1. Δείκτες Κρίσιμης Θερμοκρασίας (CTIs)	43
4.2.3.2. Ολοκληρωτές Κρίσιμης Θερμοκρασίας - Χρόνου (CTTI)	43
4.2.3.3. Χρονο-Θερμοκρασιακοί Ολοκληρωτές ή Δείκτες (TTI)	44
4.2.4 Χαρακτηριστικά ενός ιδανικού χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη	44
4.2.5. Κινητική απόκριση των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών	45
4.2.6. Αντιστοίχιση απόκρισης ενός χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη με την ποιότητα των τροφίμων	46
4.2.7. Σφάλματα στην εκτίμηση της δραστηκής θερμοκρασίας T_{eff}	49
4.3. Αντίδραση των φυσικών χρωστικών στις αλλαγές θερμοκρασίας	49
4.4. Βιοαποικοδομήσιμες μεμβράνες, οι οποίες ανταποκρίνονται στις αλλαγές της θερμοκρασίας και είναι βασισμένες σε φυσικές χρωστικές	50
5. Έξυπνη συσκευασία βασισμένη σε φυσικές χρωστικές τροφίμων, για την παρακολούθηση των μεταβολών στη σύσταση των αερίων.....	54
5.1 Εισαγωγή	54
5.2 Κατηγορίες δεικτών αερίων	55
5.2.1 Δείκτες Διοξειδίου του Άνθρακα	55
5.2.2 Δείκτες Οξυγόνου	56
5.2.3. Δείκτες Αμμωνίας	57
5.2.4 Δείκτες Ολικού πτητικού αζώτου	58
5.3.Εφαρμογές φιλμ έξυπνων συσκευασιών βασισμένων σε φυσικές χρωστικές	59
6. Τα οφέλη, οι περιορισμοί, οι σχεδιασμοί και η ακρίβεια των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων.....	65
6.1. Τα οφέλη των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και δεικτών αερίων στις βιομηχανιών τροφίμων.	65
6.2. Τα οφέλη των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων για τους καταναλωτές και οι στάση αυτών απέναντι στις νέες τεχνολογίες συσκευασίας.	66
6.4. Οι περιορισμοί των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων.	67
6.5. Σχεδιασμός και ακρίβεια των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων	69
7. Νομοθεσία και πλαίσιο Κανονισμών.....	71
8. Συμπεράσματα και περαιτέρω προοπτικές	74
Βιβλιογραφία	77

1. Εισαγωγή

Η συσκευασία των τροφίμων αποτελεί ένα σημαντικό στοιχείο από την οπτική του καταναλωτή, καθώς διατηρεί την ποιότητα και την ασφάλεια των τροφίμων, διευκολύνει τη μεταφορά και την αποθήκευσή τους, αποτρέπει την αλλοίωση και την ποιοτική υποβάθμιση των προϊόντων, μειώνει τις οικονομικές απώλειες και ταυτόχρονα λειτουργεί ως μέσο διαφήμισης του προϊόντος (Esmaeil Mohammadian, 2020). Έτσι, οι λειτουργίες στις οποίες θα πρέπει να συμμορφώνονται τα συστήματα συσκευασίας είναι η συγκράτηση του προϊόντος, η προστασία του προϊόντος (από μηχανικά αίτια, φυσικούς και βιολογικούς παράγοντες), η διευκόλυνση στην προμήθεια και χρήση του προϊόντος από τον καταναλωτή, η πληροφόρηση και η προσέλκυση του καταναλωτή και τέλος η συσκευασία να είναι φιλική προς το περιβάλλον. (Κόκας, 2014). Σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για την επίτευξη των λειτουργιών αυτών είναι το χαμηλότερο δυνατό κόστος. Επιδιώκεται πάντα η χρησιμοποίηση του οικονομικότερου υλικού συσκευασίας, από εκείνα που είναι κατάλληλα για το εκάστοτε τρόφιμο, αφού το κόστος συσκευασίας καταλαμβάνει ένα σημαντικό ποσοστό του κόστους του προϊόντος (Παπαδάκης, 2010). Η ιστορία της συσκευασίας ξεκίνησε από τα πρώιμα ιστορικά χρόνια, όταν οι πρώτες κοινότητες ανθρώπων, εκμεταλλεύθηκαν διάφορα στοιχεία από τη φύση, με σκοπό την εξασφάλιση της προστασίας, της συντήρησης και της μεταφοράς των τροφίμων, με τα κελύφη, τα όστρακα, τα φύλλα και τους κούφιους κορμούς δέντρων, καθώς και πλεγμένα χόρτα και όργανα ζώων να αποτελούν τα πρώτα υποτυπώδη δοχεία συντήρησης. Με την πάροδο των χρόνων, η εμφάνιση σύνθετων υλικών, καθώς και η ανάπτυξη πολύπλοκων διαδικασιών παραγωγής, έδωσαν νέα διάσταση στην έννοια της συσκευασίας και στον τομέα της παραγωγής.

Μία από τις δημοφιλέστερες μορφές συσκευασίας, καθώς και το πρώτο είδος συσκευασίας μαζικής παραγωγής αποτελεί το χαρτί, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά τον 2^ο με 1^ο αιώνα π.Χ. στην Κίνα. Έκτοτε, η διαδικασία κατασκευής του έχει αλλάξει κατά πολύ, ενώ μόλις το 1867 το χαρτί άρχισε να κατασκευάζεται από πολύ ξύλου. Λίγο αργότερα, στα τέλη του 19^{ου} αιώνα κατασκευάστηκαν οι χαρτοσακούλες και τα χαρτοκιβώτια. Γενικότερα, οι χάρτινες συσκευασίες έγιναν ιδιαίτερα δημοφιλείς κατά την περίοδο του 20^{ου} αιώνα, αν και έχασαν έδαφος στα τέλη της δεκαετίας του '70, καθώς υπήρξε άνοδος των πλαστικών συσκευασιών.

Άλλη μια μορφή συσκευασίας που χρησιμοποιείται στα τρόφιμα είναι το γυαλί. Το γυαλί ως είδος συσκευασίας άρχισε να εμφανίζεται στην Αίγυπτο το 1500 π.Χ. Το 300 π.Χ. εφευρέθηκαν μέθοδοι επιτάχυνσης της παραγωγής των γυάλινων προϊόντων από τους Φοίνικες, ενώ μόλις το 1889 δημιουργήθηκε η πρώτη μηχανή κατασκευής γυάλινων φιαλών. Σήμερα, ως κομμάτι της «άκαμπτης συσκευασίας» το γυαλί χρησιμοποιείται συχνά.

Σημαντική ανακάλυψη αποτέλεσαν επίσης οι μεταλλικές συσκευασίες, καθώς ήταν οι πρώτες που μπόρεσαν να παρατείνουν τη διάρκεια ζωής των τροφίμων που περιείχαν. Οι πρώτες μεταλλικές συσκευασίες που κατασκευάστηκαν ήταν από χρυσό και ασήμι και ως εκ τούτου πολύ ακριβές για εκτεταμένη χρήση και έτσι αντικαταστάθηκαν από άλλα μέταλλα και κράματα μετάλλων. Είναι αξιοσημείωτο ότι μόλις το 1800 άρχισε

να θεωρείται ασφαλής η χρήση μεταλλικών συσκευασιών για τη συντήρηση τροφίμων και αυτό έγινε στη Γαλλία. Δεδομένου ότι τα προϊόντα θεωρούνταν πλέον ασφαλή σε μεταλλικές συσκευασίες πληθώρα προϊόντων άρχισε να διατίθεται μέσα σε μεταλλικά κουτιά.

Το νεότερο είδος συσκευασίας θεωρείται το πλαστικό. Αρχικά τα υλικά συσκευασίας από πλαστικό ήταν εύθραυστα, όμως με την πάροδο των χρόνων διάφοροι τύποι σελοφάν και διάφανων μεμβρανών τελειοποιήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων. Από το 1950 και μετά οι πλαστικές συσκευασίες άρχισαν να διατίθενται παγκοσμίως. Το PET άρχισε να χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη συσκευασία αναψυκτικών στα τέλη του 1970, ενώ από το 1980 και έπειτα χρησιμοποιείται και στη συσκευασία τροφίμων (Σπινάσα, 2006).

Οι παράγοντες στους οποίους οφείλεται η παραπάνω εξέλιξη της συσκευασίας είναι πολλοί και σχετίζονται με τις ανάγκες, τις ανησυχίες και τις απαιτήσεις των καταναλωτών, την ανάπτυξη της τεχνολογίας, τις εφευρέσεις και τις καινοτομίες, καθώς επίσης και τον ανταγωνισμό στην αγορά (Σπινάσα, 2006). Η παραδοσιακή συσκευασία τροφίμων χρησιμοποιεί ένα αδρανές σύστημα βασισμένο στα παράγωγα πετρελαίου, το οποίο παρέχει ένα φυσικό εμπόδιο για τις μικροβιακές και φυσικοχημικές αλλοιώσεις, τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τα εξωτερικά ερεθίσματα, οδηγώντας τελικά σε αύξηση της διάρκειας ζωής του προϊόντος. Λαμβάνοντας υπόψη τη σημαντική εξέλιξη της σημερινής κοινωνίας και τις αλλαγές στις προτιμήσεις των καταναλωτών για ασφαλή τρόφιμα, η παραδοσιακή συσκευασία δεν επαρκεί για να ικανοποιηθούν αυτά τα αιτήματα.

Έχει ανακοινωθεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (Π.Ο.Υ.) ότι περισσότερες από 200 ασθένειες, που κυμαίνονται από διάρροια έως καρκίνους, προκαλούνται από την κατανάλωση μη ασφαλών τροφίμων, στα οποία περιέχονται επιβλαβή βακτήρια, ιοί, παράσιτα ή χημικές ουσίες. (Esmaeil Mohammadian, 2020). Επίσης, από δεδομένα που δημοσίευσε ο Π.Ο.Υ., εκτιμάται ότι περισσότερα από 600 εκατομμύρια άνθρωποι παγκοσμίως, ή σχεδόν το ένα στα δέκα άτομα στον κόσμο, νόσησαν μετά από κατανάλωση μολυσμένων τροφίμων το 2010. Από αυτά, 420.000 άτομα πέθαναν, μάλιστα 125.000 εξ αυτών ήταν παιδιά κάτω των 5 ετών. Τα περισσότερα κρούσματα τροφικών δηλητηριάσεων προκλήθηκαν κυρίως από τα βακτήρια *Campylobacter* spp. και *Salmonella* spp., με το δεύτερο να αποτελεί τη βασικότερη αιτία θανάτου (WHO, 2017).

Οι αυξανόμενες ανησυχίες των καταναλωτών σχετικά με την ποιότητα και την ασφάλεια των τροφίμων, η ζήτηση για ελάχιστα μεταποιημένα τρόφιμα και οι αλλαγές στον τρόπο διανομής και στις συνθήκες λιανικής, λόγω του φαινομένου της παγκοσμιοποίησης, η νέα μορφή της εφοδιαστικής αλυσίδας των καταναλωτικών αγαθών, οι νέες τάσεις διανομής (αγορές μέσω διαδικτύου), η αυτοματοποίηση των διαδικασιών στα κέντρα διανομής, οι αλλαγές στις συνήθειες των καταναλωτών, καθώς και η αυστηροποίηση των απαιτήσεων σχετικά με την ασφάλεια και την υγεία αυτών λειτούργησαν ως κινητήριες δυνάμεις για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών συσκευασιών τροφίμων, όπως η έξυπνη και η ενεργή συσκευασία βασισμένη σε βιοπολυμερή.

Οι όροι έξυπνη και ενεργός συσκευασία εισήλθαν πρόσφατα στη βιομηχανία τροφίμων για να περιγράψουν καινοτόμες τεχνολογίες, οι οποίες έχουν ως στόχο τη βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των τροφίμων, την παράταση της διάρκειας ζωής των προϊόντων και τη συμβολή στην υγεία των καταναλωτών, διατηρώντας σταθερή την ποιότητα των τροφίμων. Η επίτευξη των παραπάνω στόχων βασίζεται στην εσκεμμένη αλληλεπίδραση της συσκευασίας με τα τρόφιμα ή το περιβάλλον των τροφίμων και συγκεκριμένα, στην παρακολούθηση του εσωτερικού και του εξωτερικού τους περιβάλλοντος, θέτοντας πολλαπλά εμπόδια για την προστασία των τροφίμων. Έτσι, η συσκευασία ως τελικό στάδιο της αλυσίδας παραγωγής τροφίμων συνιστά έναν από τους πιο σημαντικούς παράγοντες παροχής της ασφάλειας και εξασφάλισης της ποιότητας των τελικών προϊόντων, καθώς τα τρόφιμα αποτελούν δυναμικά συστήματα. Η βιομηχανία των τροφίμων εξελίσσεται συνεχώς και ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις αυτές, βελτιώνοντας τις κλασικές τεχνικές συσκευασίας και αναπτύσσοντας νέες, όπως της ενεργούς και της έξυπνης συσκευασίας. Όμως, οι δύο αυτές τεχνολογίες αιχμής δεν είναι συνώνυμες, παρότι ο όρος «έξυπνη συσκευασία» χρησιμοποιείται συχνά από τη συντριπτική πλειοψηφία των καταναλωτών για να τις περιγράψουν συνολικά. (Βελλιοπούλου, 2018), (Στράγκας, 2014).

«Η ενεργός συσκευασία (active packaging) είναι ένα σύνολο από διάφορα συστήματα ή τεχνικές που δρουν συμπληρωματικά ως προς την κύρια συσκευασία ενός τροφίμου και τα οποία έχουν την ιδιότητα να αλληλεπιδρούν με την ατμόσφαιρα στο εσωτερικό της συσκευασίας και με το ίδιο το τρόφιμο, κατά τρόπο ελεγχόμενο και επιθυμητό, με αποτέλεσμα να συμβάλουν στην καλύτερη διατήρηση της ποιότητας και στην επιμήκυνση του χρόνου συντήρησης του συσκευασμένου προϊόντος. Κατά συνέπεια, μια συσκευασία χαρακτηρίζεται ως ενεργός, όταν συμβάλει στην συντήρηση του συσκευασμένου προϊόντος με οποιονδήποτε τρόπο εκτός από το να ενεργεί ως αδρανής φράκτης (barrier) που απομονώνει αυτό από το περιβάλλον» (Μπλούκας, 2004). Πρακτικά, ενεργή θεωρείται μία συσκευασία αν διαθέτει ουσίες οι οποίες:

- Απορροφούν οξυγόνο (oxygen absorbents).
 - Εκπέμπουν ή δεσμεύουν CO₂ (carbon dioxide absorbents).
 - Απορροφούν αιθυλένιο (ethylene absorbents).
 - Απορροφούν ουσίες με ανεπιθύμητη οσμή και γεύση.
 - Απορροφούν την υγρασία.
 - Απελευθερώνουν συντηρητικά.
 - Διαθέτουν σύστημα ενζυμικής αποικοδόμησης λακτόζης και χοληστερόλης.
 - Διαθέτουν σύστημα ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας.
- (Κόκας, 2014)

Οι βασικές αρχές της λειτουργίας της ενεργούς συσκευασίας βασίζονται αφενός στις εγγενείς ιδιότητες του πολυμερούς που χρησιμοποιείται ως υλικό συσκευασίας και αφετέρου στην προσθήκη νέων ουσιών (αντιοξειδωτικές, αντιμικροβιακές κ.α.) μέσα στο πολυμερές. Οι ενεργοί παράγοντες ενσωματώνονται είτε στο εσωτερικό του υλικού συσκευασίας, είτε στην επιφάνεια του σε δομές πολλαπλών στρωμάτων είτε σε

συγκεκριμένα σημεία που σχετίζονται με τη συσκευασία , όπως φακελάκια ή πώματα μπουκαλιών (Μπαλασάκη, 2020).

Από την άλλη, ως έξυπνη συσκευασία μπορεί να οριστεί ένα σύστημα, το οποίο μπορεί να επικοινωνεί και να παρακολουθεί τις συνθήκες υπό τις οποίες βρίσκεται το τρόφιμο σε πραγματικό χρόνο, με στόχο την παροχή πληροφοριών στον καταναλωτή και την προειδοποίηση πιθανών προβλημάτων που αφορούν την ποιότητα, την ασφάλεια και την ιστορικότητα του προϊόντος κατά τη διάρκεια της μεταφοράς ή της αποθήκευσης του, εκπέμποντας ένα σήμα (χρωματομετρικό, οπτικό, χημικό, ηλεκτρικό κ.α.) ως απόκριση σε οποιεσδήποτε αλλαγές στις συνθήκες συσκευασίας και ποιότητας των τροφίμων (Τσοτάκης, 2018) (Esmail Mohammadian, 2020). Έτσι, η έξυπνη συσκευασία επιτρέπει την ανίχνευση των καταστροφών και των καταχρήσεων σε όλα τα στάδια της εφοδιαστικής αλυσίδας, από τον παραγωγό μέχρι τον λιανοπωλητή. Με την ανάπτυξη αυτής της τεχνολογίας διαμορφώνεται μια ασφαλέστερη και αποτελεσματικότερη αλυσίδα εφοδιασμού, μέσω της οποίας μειώνονται οι απώλειες τροφίμων και αποβλήτων και προλαμβάνονται πιθανά λάθη τα οποία θα μπορούσαν να αποβούν κοστοβόρα για τις εταιρίες. Εντούτοις, η δημιουργία ενός εξειδικευμένου έξυπνου συστήματος, το οποίο θα πρέπει να είναι αξιόπιστο, αποτελεσματικό και ταυτόχρονα οικονομικά αποδοτικό αποτέλεσε εμπόδιο για την ανάπτυξη έξυπνων συσκευών λόγω της πολυπλοκότητας που δημιουργεί ο συνδυασμός αυτών των χαρακτηριστικών. Ακόμη, η ανάπτυξη τέτοιων συστημάτων απαιτεί μια πληθώρα τεχνικών δεξιοτήτων και υπόβαθρα από πολλούς επιστημονικούς τομείς, όπως η χημεία και η ηλεκτροχημική μηχανική, η επιστήμη των τροφίμων και η επιστήμη των υλικών, καθιστώντας το συνολικό σχέδιο και τη διαδικασία ανάπτυξης ακόμα πιο περίπλοκη (Τσοτάκης, 2018).

Οι τρεις βασικές τεχνολογίες στο πεδίο της έξυπνης συσκευασίας οι οποίες βρίσκονται σε ερευνητικό και αναπτυξιακό στάδιο και έχουν σημαντικές πιθανότητες εμπορικής εφαρμογής είναι οι αισθητήρες, οι δείκτες και οι αναγνώστες ραδιοσυχνοτήτων.

- Οι αισθητήρες/ βιοαισθητήρες παρακολουθούν την ποιότητα των τροφίμων ανιχνεύοντας την παρουσία μορίων αποικοδόμησης όπως γλυκόζη, οργανικά οξέα, αιθανόλη, πτητικές ενώσεις αζώτου, διοξείδιο του άνθρακα και θεικές ενώσεις και σχεδιάζονται ανάλογα με τον τύπο του προϊόντος. Ακόμη, έχουν αναπτυχθεί συστήματα με αισθητήρες ικανούς να ανιχνεύσουν διάφορες μικροβιακές τοξίνες. Οι βιοαισθητήρες, είτε τοποθετούνται εσωτερικά στη συσκευασία τροφίμων, είτε ενσωματώνονται με το υλικό συσκευασίας και ποσοτικοποιούν με ταχύτητα και σαφήνεια τις αναλυόμενες ουσίες στα τρόφιμα (Τσοτάκης, 2018).
- Η μέθοδος της αναγνώρισης με ραδιοσυχνότητες (Radio Frequency Identification, RFID) είναι μια τεχνολογία, μέσω της οποίας καταγράφεται το πλήρες ιστορικό ενός τροφίμου, από το στάδιο της συσκευασίας μέχρι τον καταναλωτή. Τα μικροσκοπικά ηλεκτρονικά κυκλώματα στα οποία βασίζεται η λειτουργία της RFID, καταγράφουν πληροφορίες που αφορούν το συγκεκριμένο προϊόν, όπως οι συνθήκες αποθήκευσης, η εναπομένουσα διάρκεια ζωής κ.α. Μάλιστα, η τεχνολογία RFID αναμένεται στο μέλλον να αντικαταστήσει το γραμμωτό κώδικα (barcode), διότι φέρει αρκετά

πλεονεκτήματα και δίνει τη δυνατότητα μαζικού ελέγχου των αποθηκών, με αποτέλεσμα μια πιο σωστή χρήση και διακίνηση προϊόντων (Κόκας, 2014).

- Δείκτες (θερμοκρασιακοί, αερίων, φρεσκότητας): Οι δείκτες ενημερώνουν απευθείας τους καταναλωτές για την ποιότητα και την καταλληλότητα του τροφίμου, είτε μέσω μεταβολών της θερμοκρασίας, είτε μέσω ανίχνευσης ουσιών, οι οποίες αποτελούν προϊόντα μεταβολισμού των μικροοργανισμών (όπως η αμμωνία, το διοξείδιο του θείου, το διοξείδιο του άνθρακα κ.α.), πληροφορώντας τους καταναλωτές για την καταλληλότητα του τροφίμου, μέσω ευάρμοστου μηχανισμού, συνήθως με χρωματική ένδειξη. Με αυτό τον τρόπο, οι καταναλωτές είναι σε θέση να γνωρίζουν την ακριβή κατάσταση του συσκευασμένου τροφίμου ανά πάσα στιγμή (Κόκας, 2014).

Σε αντίθεση με την παραδοσιακή συσκευασία, η οποία βασίζεται στην αδράνεια των υλικών της συσκευασίας που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα και αποτελεί τον κύριο στόχο ασφάλειας, τα έξυπνα συστήματα συσκευασίας βασίζονται στην ευεργετική αλληλεπίδραση μεταξύ των τροφίμων και του περιβάλλοντος της συσκευασίας και είναι σχεδιασμένα για την προστασία των τροφίμων, τον έλεγχο του εσωτερικού περιβάλλοντος και την ανίχνευση αλλαγών στον εσωτερικό χώρο, καθώς και τον εντοπισμό/ ιχνηλασία της ιστορίας του προϊόντος. Για την επίτευξη αυτού του σκοπού, έχουν δημιουργηθεί διάφοροι τύποι συστημάτων έξυπνων συσκευασιών, βασισμένοι σε χρωματομετρικούς δείκτες, όπως οι αλο(γυνο)χρωμικοί (ευαίσθητοι στο pH) αισθητήρες και δείκτες αερίου/ θερμοκρασίας και είναι σε θέση να παρέχουν πληροφορίες που σχετίζονται με την ποιότητα συσκευασμένων τροφίμων σε πραγματικό χρόνο στους καταναλωτές, μέσω ορατών αλλαγών στο χρώμα (Esmail Mohammadian, 2020).

Υπάρχει μια σαφής διαφορά μεταξύ της ενεργούς και της έξυπνης συσκευασίας. Στην ενεργή, υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί για τον έλεγχο της οξείδωσης, της υγρασίας ή της μικροβιακής ανάπτυξης, ενώ σε ένα έξυπνο σύστημα συσκευασίας παρακολουθείται η κατάσταση των συσκευασμένων τροφίμων, με στόχο την παροχή πληροφοριών σχετικά με την ποιότητά τους κατά τη μεταφορά και την αποθήκευση.

Ωστόσο, μέρος μια σημαντικής τάσης στις έξυπνες συσκευασίες είναι οι δείκτες χρόνου-θερμοκρασίας (TTIs), προσφέροντας άμεση βελτίωση του ελέγχου της ποιότητας της συσκευασίας τροφίμων. Ανάμεσα στα διάφορα συστήματα έξυπνων συστημάτων συσκευασίας, οι χρωματομετρικοί δείκτες, ιδίως οι δείκτες TTIs και οι δείκτες αερίων (GIs), είναι οι πιο συνηθισμένοι αισθητήρες για ποιοτική ή ημιποσοτική πληροφόρηση, διότι είναι ευανάγνωστες με γυμνό μάτι. Τα τελευταία χρόνια έχουν χρησιμοποιηθεί πολλοί δείκτες αερίων και θερμοκρασίας για την αξιολόγηση της αλλοίωσης του κρέατος, όπως οι βιογενείς αμίνες, το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρόθειο (Esmail Mohammadian, 2020). Οι χρωματομετρικοί δείκτες σύστασης αερίων και θερμοκρασίας αναλύονται περαιτέρω στα επόμενα κεφάλαια.

Παρότι τα συστήματα έξυπνης συσκευασίας βρίσκονται ακόμη σε πρώιμο στάδιο, η ανάπτυξή και η συνεχής βελτίωσή τους είναι σπουδαία, καθώς έχουν ήδη καταφέρει να σώσουν ζωές, να προλάβουν ασθένειες, να μειώσουν κόστη και τυχόν λάθη, αλλά και να αναζωογονήσουν εμπορικές μάρκες. Πολυλειτουργικές έξυπνες συσκευασίες με

εξαιρετικά βελτιωμένες διεπαφές καταφέρνουν να οδηγήσουν στην απόλυτα έξυπνη συσκευασία η οποία «αισθάνεται», ειδοποιεί και επικοινωνεί (Σπινάσα, 2006).

Αναμένεται ότι ένα έξυπνο σύστημα συσκευασίας μπορεί να πραγματοποιήσει λειτουργίες όπως ο εντοπισμός, η ανίχνευση, η ιχνηλάτηση, η επικοινωνία, η καταγραφή, η διευκόλυνση στη λήψη αποφάσεων, βασισμένη σε επιστημονικά στοιχεία, η αύξηση της επισιτιστικής ασφάλειας, η βελτίωση της ποιότητας των τροφίμων με παροχή πληροφοριών, καθώς και η προειδοποίηση για πιθανά προβλήματα σε σχέση με το προϊόν. Οι τεχνολογίες έξυπνης συσκευασίας μπορούν να συμβάλλουν στην ανάπτυξη ανάλυσης κινδύνου και κρίσιμων σημείων ελέγχου (HACCP) και την ανάλυση ποιότητας και κρίσιμων σημείων ελέγχου (QACCP-Quality Analysis Of Critical Control), τα οποία έχουν δημιουργηθεί για την ανίχνευση πιθανών κινδύνων και τη δημιουργία στρατηγικών για τη μείωση ή την πρόληψη της εμφάνισής τους. Με βάση τα παραπάνω, μπορεί αν προβλεφθεί ότι οι νέες γενιές έξυπνων συστημάτων συσκευασίας είναι η μελλοντική προσέγγιση της βιομηχανίας συσκευασίας τροφίμων (Esmaeil Mohammadian, 2020).

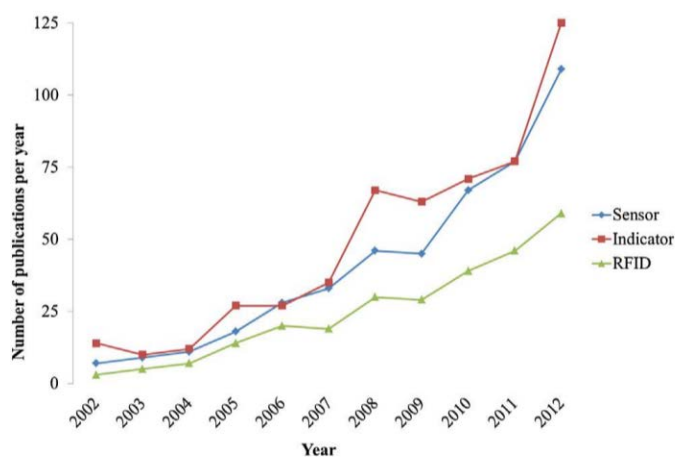
Από την ανάπτυξη έξυπνων συσκευασιών στη βιομηχανία τροφίμων και ποτών μπορούν να επωφεληθούν όλοι ανεξαιρέτως, από τους κατασκευαστές και τις γραμμές παραγωγής τους, μέχρι τους αγοραστές και τους τελικούς καταναλωτές, καθώς επίσης και το περιβάλλον. Από την γραμμή παραγωγής, στα ράφια των καταστημάτων και των καταναλωτών, οι έξυπνες συσκευασίες συνιστούν ένα σημαντικό εργαλείο των σύγχρονων βιομηχανιών. Η έξυπνη συσκευασία, με όποια μορφή και αν εμφανίζεται, θα παίζει καθοριστικό ρόλο στην εξασφάλιση της ποιότητας και την διαμόρφωση επιλογής και αγοράς των προϊόντων. Η έννοια της συσκευασίας θα αλλάξει ριζικά από τη στιγμή που θα διαδοθούν ευρέως οι έξυπνες συσκευασίες, καταφέροντας σταδιακά να αντικαταστήσουν τις συμβατικές συσκευασίες και καθιστώντας αδιανόητη τη ζωή των καταναλωτών χωρίς αυτές (Σπινάσα, 2006). Εντούτοις, κρίνεται υψίστης σημασίας η αξιολόγηση της ασφάλειας της νέας τεχνολογίας συσκευασιών. Παρόλο που ο συνηθέστερος κίνδυνος έγκειται στην πιθανή μετανάστευση ουσιών από τη συσκευασία στα τρόφιμα, ιδιαίτερα σημαντικοί θεωρούνται και οι κίνδυνοι που πιθανόν να ελλοχεύουν από την εσφαλμένη χρήση ή τη μη αποτελεσματική λειτουργία της (Στράγκας, 2014).

2. Επισκόπηση της έξυπνης συσκευασίας βασισμένης σε μεταβολές της σύστασης αερίων και θερμοκρασίας

Ως τρόφιμο ορίζουμε ένα δυναμικό σύστημα, το οποίο υφίσταται συνεχώς ποιοτική υποβάθμιση από τη στιγμή που θα παραχθεί έως τη στιγμή που θα καταναλωθεί. Για να χαρακτηριστεί ένα τρόφιμο “ποιοτικό” θα πρέπει να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις του καταναλωτή, το σύνολο, λοιπόν, των χαρακτηριστικών αυτών που καθορίζουν το κατά πόσο ένα τρόφιμο θα είναι αποδεκτό προς κατανάλωση ονομάζεται ποιότητα του τροφίμου. Η συσκευασία των τροφίμων σκοπό έχει την διατήρηση της φρεσκότητας τους μέχρι τη στιγμή της κατανάλωσης καθώς και την κατά το δυνατόν καλύτερη προβολή ενός προϊόντος, με χρήση των μέσων συσκευασίας με τον καλύτερο δυνατό τρόπο (Τούλη, 2013), (Πολεμαρχάκη, 2015).

Η αδυναμία των συστημάτων παραδοσιακής συσκευασίας να συμβαδίσουν με τις συνεχόμενες αλλαγές που υφίσταται το τρόφιμο κατά τη διάρκεια ζωής του έχει δημιουργήσει την ανάγκη για νέες τεχνολογίες οι οποίες θα αναγνωρίζουν τις αλλαγές στη συγκέντρωση των αερίων λόγω σχηματισμού μεταβολιτών όπως το υδρόθειο, το διοξείδιο του άνθρακα, το οξυγόνο και πτητικών ενώσεων όπως αμίνες, αμμωνία, και αιθανόλη στον ελεύθερο χώρο της συσκευασίας καθώς και τις θερμοκρασιακές διακυμάνσεις. Η «έξυπνη» συσκευασία χρησιμοποιεί δείκτες οι οποίοι αναγνωρίζουν τις αλλαγές αυτές και παρέχουν σαφείς ενδείξεις για την κατάσταση του περιεχομένου τροφίμου (Esmail Mohammadian, 2020).

Οι νέες προοπτικές που έχουν αποδοθεί στην έξυπνη συσκευασία, εισάγουν τον κλάδο της τεχνολογίας της συσκευασίας σε μία νέα εποχή βιωσιμότητας μέσω της μείωσης των απορριμμάτων συσκευασίας και τροφής. Στην εικόνα (1) φαίνεται το αυξανόμενο ενδιαφέρον των τελευταίων ετών για την έξυπνη συσκευασία και τις εφαρμογές στην βιομηχανία των τροφίμων, μέσω της αύξησης του αριθμού των ερευνών για το αντικείμενο την δεκαετία 2002-2012.



Εικόνα 1. Αριθμός δημοσιεύσεων για τεχνολογίες έξυπνης συσκευασίας σε εύρος μιας δεκαετίας (2002-2012) (Τσοτάκης, 2018).

Βασικό χαρακτηριστικό της έξυπνης συσκευασίας είναι η δυνατότητα αλληλεπίδρασης με το ίδιο το προϊόν και το περιβάλλον του, δίνοντας πληροφορίες στον κατασκευαστή ή/και τον καταναλωτή που μπορεί να αφορούν είτε μία ανασκόπηση των συνθηκών από τις οποίες έχει περάσει κατά τα διάφορα στάδια επεξεργασίας και μεταφοράς είτε μία ένδειξη της τρέχουσας κατάστασης του σε κάθε στάδιο. Μέσω αυτών των δυνατοτήτων η τεχνολογία της έξυπνης συσκευασίας μπορεί να αποτελέσει τη βάση συστημάτων που στοχεύουν στην λήψη αποφάσεων για την διαχείριση των τροφίμων στην ψυκτική αλυσίδα (Καραγιάννη, 2013).

Οι καινοτομίες που εισαγάγει η έξυπνη συσκευασία στον κλάδο των τροφίμων είναι πολύ σημαντικές λόγω των αυξανόμενων απαιτήσεων των καταναλωτών. Οι βιομηχανίες τροφίμων πρέπει να προσφέρουν πλέον προϊόντα τα οποία διαθέτουν ένα αξιοπρεπές επίπεδο ασφάλειας και αυξημένη διάρκεια ζωής. Σαν αποτέλεσμα, οι νέες τεχνολογίες έρχονται στο προσκήνιο για να καλύψουν οποιοδήποτε κενό στα συστήματα ελέγχου κάθε σταδίου της εφοδιαστικής αλυσίδας και να βελτιστοποιήσουν τις υπάρχουσες διαδικασίες.

Για την ενημέρωση των χρηστών για τον χρόνο ζωής ενός προϊόντος η έξυπνη συσκευασία χρησιμοποιεί δείκτες (indicator) ή αισθητήρες (sensor).

Στα είδη έξυπνης συσκευασίας που χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα συμπεριλαμβάνεται αυτό με την μορφή ετικέτας, ενσωματωμένου δηλαδή δείκτη εσωτερικά ή εξωτερικά του μέσου συσκευασίας, η οποία χρησιμεύει καταγράφοντας και παρουσιάζοντας εσωτερικές ή εξωτερικές αλλαγές ανάλογα την περίπτωση (Ντουρλάρη, 2018).

Οι δείκτες ποιότητας που χρησιμοποιούνται στην έξυπνη συσκευασία περιλαμβάνουν δείκτες φρεσκότητας, TTIs (Time Temperature Indicators) και GIs (Gas Indicators).

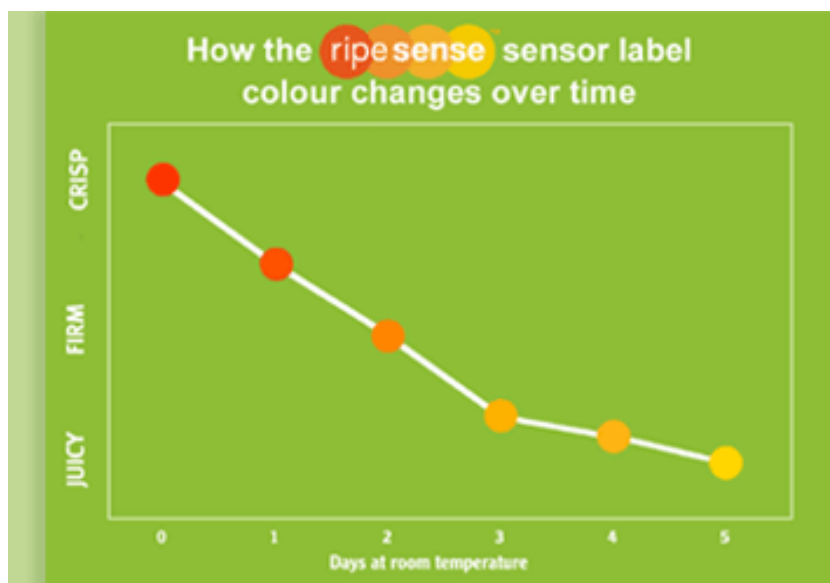
Οι **δείκτες φρεσκότητας** αποτελούν έξυπνες συσκευές οι οποίες παρέχουν απευθείας ενημέρωση για την κατάσταση του συσκευασμένου τροφίμου καθ' όλη την διάρκεια μεταφοράς και αποθήκευσης, χωρίς να υπάρχει ανάγκη για εξαγωγή συμπεράσματος από την εξέλιξη και τις αλλαγές στην θερμοκρασίας. Βασίζονται δηλαδή στην ανίχνευση των μεταβολιών και των πτητικών ενώσεων που καθιστούν ένα συσκευασμένο τρόφιμο κατάλληλο ή ακατάλληλο για κατανάλωση. Οι δείκτες φρεσκότητας εξελίσσονται ολοένα και περισσότερο τις τελευταίες δύο δεκαετίες λόγω της ανάγκης για ασφαλή και υγιεινά τρόφιμα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα δείκτη φρεσκότητας είναι αυτό των ετικετών που τοποθετούνται συνήθως σε πολυεστερικές συσκευασίες φρούτων με σκοπό να ενημερώσει τους καταναλωτές σε τι στάδιο φρεσκότητας βρίσκεται το προϊόν. Η φιλοσοφία της εν λόγω συσκευής βασίζεται στην αλλαγή χρώματος της ετικέτας ως αποτέλεσμα των αρωμάτων που εκκρίνονται κατά τα διάφορα στάδια της ωρίμανσης. Ακόμη, δείκτες φρεσκάδας που χρησιμοποιούνται σε θαλασσινά είναι κατασκευασμένοι με σκοπό να ανιχνεύεται η συνολική περιεκτικότητα σε πτητικό άζωτο (TVB-N), των πτητικών αμινών που δημιουργούνται δηλαδή όταν ένα προϊόν οδεύει προς την αλλοίωση. Για το κρέας, από την άλλη καταφεύγουμε σε δείκτες υδρόθειου για ενδείξεις ποιότητας ή υποβάθμισης της, καθώς αυτό εκκρίνεται κατά τα τελευταία στάδια φρεσκότητας των προϊόντων κρέατος ενώ υπάρχει άμεση σχέση των επιπέδων υδρόθειου με το χρώμα της μυοσφαιρίνης, τον

σημαντικότερο ποιοτικό δείκτη για το κρέας. Οι δείκτες φρεσκότητας μπορούν επίσης να είναι ευαίσθητοι απέναντι στην περιεκτικότητα σε άλλους μεταβολίτες όπως το διοξείδιο του άνθρακα και η αιθανόλη.

Οι περισσότεροι δείκτες φρεσκότητας που έχουν εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα εκτός ερευνητικών σκοπών βασίζονται στην τεχνολογία χρωματομετρικών δεικτών, με τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα να είναι τα: Raflatac®, Toxin Guard®, SensorQ®, Fresh Tag® καθώς και το RipeSense™, έναν δείκτη ωρίμανσης για φρούτα που δίνει τη δυνατότητα στον τελικό αποδέκτη ενός προϊόντος να επιλέξει το ιδανικό επίπεδο ωρίμανσης με βάση τις προσωπικές του προτιμήσεις (Τσοτάκης, 2018). Ένα παράδειγμα τέτοιου δείκτη φαίνεται στην Εικόνα (2), ο οποίος χρησιμοποιείται για να υποδείξει το επίπεδο ωρίμανσης φρούτων. Στην Εικόνα (3) παρουσιάζεται η μεταβολή του χρώματος του δείκτη σε θερμοκρασία δωματίου, από κόκκινο, όταν τα φρούτα βρίσκονται ακόμα στη διαδικασία ωρίμανσης και είναι τραγανά, σε κίτρινο, το οποίο υποδηλώνει ότι το φρούτο είναι ζουμερό και ότι βρίσκεται σε προχωρημένο στάδιο ωρίμανσης (Ripesense).



Εικόνα 2. Αισθητήρας RipeSense, ο οποίος χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση του βαθμού ωριμότητας φρούτων (Ripesense)



Εικόνα 3. Αλλαγή του χρώματος του δείκτη RipeSense, με βάση τον βαθμό ωρίμανσης των φρούτων (Ripesense)

Οι **θερμοκρασιακοί δείκτες/ολοκληρωτές(TTIs)** αποτελούν την πιο διαδεδομένη εφαρμογή της έξυπνης συσκευασίας και δρουν ανιχνεύοντας οποιαδήποτε αλλαγή στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου μεταφράζοντας το χρονο-θερμοκρασιακό ιστορικό ενός τροφίμου κατά τη διάρκεια συντήρησής του (δείχνουν εάν το τρόφιμο έχει πέσει κάτω από μία θερμοκρασία αναφοράς ή την έχει ξεπεράσει).

Οι κύριες κατηγορίες των TTIs είναι: α) Δείκτες κρίσιμης θερμοκρασίας (CTI), οι οποίοι παρέχουν ενημέρωση όταν η θερμοκρασία είναι πάνω ή κάτω από μία θερμοκρασία αναφοράς, β) Ολοκληρωτές κρίσιμης θερμοκρασίας-χρόνου (CTTI), οι οποίοι ενημερώνουν για το συνολικό χρονικό διάστημα που το τρόφιμο παρέμεινε εκτός θερμοκρασίας αναφοράς, γ) Χρονοθερμοκρασιακοί ολοκληρωτές ή δείκτες (TTI), οι οποίοι παρέχουν διαρκή ενημέρωση βασιζόμενοι στο ιστορικό του προϊόντος (Λουκιανού, 2021).

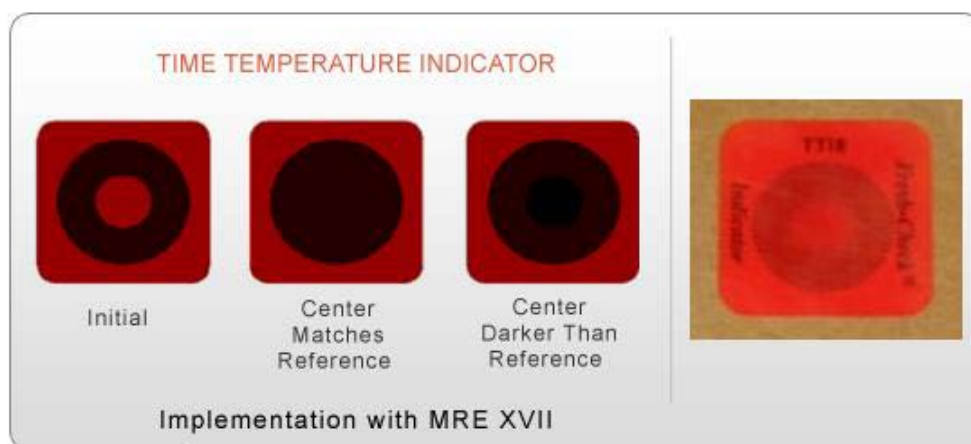
Μέσω μιας μεμβράνης εμποτισμένης με ένα ένζυμο αποθηκεύεται το ιστορικό των αλλαγών θερμοκρασίας με σκοπό να παρέχεται ολοκληρωμένη άποψη για το βαθμό στον οποίο το σύστημα συσκευασίας εκτέθηκε σε συνθήκες βλαβερές για το περιεχόμενό του προειδοποιώντας έτσι για πιθανή επιβίωση μικροοργανισμών ή μετουσίωση πρωτεϊνών. Η χρωματική ένδειξη μεταφράζεται σε ένα συγκεκριμένο επίπεδο φρεσκότητας και με τη βοήθεια πρότυπης χρωματικής κλίμακας δίνονται πληροφορίες για το αν το τρόφιμο είναι ασφαλές για κατανάλωση. Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται σε τέτοιου είδους συστήματα παρακολούθησης θερμοκρασίας παρέχουν πληροφορίες που γίνονται εύκολα κατανοητές από τους καταναλωτές, θεωρούνται γι' αυτό το λόγο φιλικές προς τον χρήστη. Συνήθως αποτελούνται από μία αυτοκόλλητη ένδειξη, η οποία προσκολλάται είτε σε κάθε αέρας συσκευασία είτε σε μεγαλύτερες συγκεντρωτικές μονάδες, όπως για παράδειγμα το container. Ο χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης είναι μια χαμηλού κόστους συσκευή, απλή στη χρήση, με εύκολα αναγνώσιμα αποτελέσματα, αποτελεί δε έναν πολύ αξιόπιστο τρόπο παρακολούθησης του θερμοκρασιακού προφίλ του τροφίμου στο οποίο είναι

προσαρμοσμένος από την έναρξη της παραγωγής στα ενδιάμεσα στάδια διανομής μέχρι την κατανάλωση και μπορεί να λειτουργήσει συμπληρωματικά της ετικέτας ημερομηνίας λήξης του προϊόντος (Ντουρλάρη, 2018), (Καραγιάννη, 2013), (Κόκας, 2014).

Δεδομένου ότι ένα προϊόν έχει την μεγαλύτερη πιθανότητα να γίνει αποδεκτό από τον καταναλωτή όταν υπόκειται σε διαρκή έλεγχο σε όλα τα στάδια παραγωγής, αποθήκευσης και διανομής, συμπεριλαμβανομένης της καταγραφής του θερμοκρασιακού ιστορικού του, τα συστήματα ελέγχου της θερμοκρασίας έχουν τη δυνατότητα να εξασφαλίσουν την διασφάλιση της ποιότητας και κατ' επέκταση την μέγιστη αξιοποίηση των αποθεμάτων με αποτέλεσμα την εμπορική επιτυχία μιας επιχείρησης (Λουκιανού, 2021).

Στις αρχές της δεκαετίας του 1990, έγινε εφικτή για πρώτη φορά η πληροφόρηση για το προϊόν και το πλήρες θερμοκρασιακό ιστορικό του από την Lifelines Technologies με τη βοήθεια τεχνολογίας λείζερ. Παρ' όλο που δεν ήταν δυνατό στο παρελθόν να εκτιμηθεί από τον κλάδο της βιομηχανίας η δυνατότητα αυτή λόγω του απαγορευτικού κόστους, σήμερα οι τεχνολογίες σαρωτών και ασύρματων συσκευών βρίσκονται σε ευρεία χρήση για την παρακολούθηση του θερμοκρασιακού ιστορικού διαφόρων προϊόντων μέσω εξελιγμένων συστημάτων χρονοθερμοκρασιακών ολοκληρωτών (TTIs).

Για παράδειγμα, η Bioett (Σουηδία) έχει δημιουργήσει ένα TTI/σύστημα γραμμωτού κώδικα στο οποίο η ανάγνωση των δεδομένων πραγματοποιείται από σαρωτή χειρός, και μεταφέρεται από έναν υπολογιστή σε μία βάση δεδομένων. Η KSW Microtec (Γερμανία) έχει δημιουργήσει μια ετικέτα TTI/RFID που λειτουργεί με μπαταρία μέσω μιας τεχνολογίας εκτύπωσης μπαταριών λεπτής μεμβράνης σε ένα εύκαμπτο υπόστρωμα. Το Infratab (Καλιφόρνια) παρήγαγε επίσης μιας ετικέτα TTI/RFID με μπαταρία η οποία δεν βασίζεται σε τεχνολογία διάχυσης ή βιοχημικής αντίδρασης, αντίθετα χρησιμοποιεί ένα μικροσίπ για την ανίχνευση του ιστορικού του χρόνου που το τρόφιμο εκτέθηκε εκτός ιδανικών θερμοκρασιών και με αυτό τον τρόπο καθορίζει την διάρκεια ζωής του. (Kit Yam, 2006). Στην Εικόνα (4) παρουσιάζεται ένας τύπος χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη, ο οποίος μεταβάλλει το χρώμα του, ανάλογα με τις θερμοκρασιακές συνθήκες στις οποίες έχει εκτεθεί το τρόφιμο στο οποίο προσαρμόζεται, από κόκκινο στην αρχική του φάση, σε μαύρο που σημαίνει ότι το προϊόν δεν είναι σε θέση να καταναλωθεί.



Εικόνα 4. Ένας τύπος Χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη (Δούσκα, 2016)

Οι δείκτες συγκέντρωσης αερίων έχουν σκοπό την παρακολούθηση της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό της συσκευασίας και των διαφόρων αλλαγών στη συνολική σύσταση των αερίων αυτής, οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε μεταβολική δραστηριότητα ή σε ενζυματικές/χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα. Οι ενζυματικές και χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο τρόφιμο έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία αερίων. Η χρήση των δεικτών αερίων για την αξιολόγηση των δραστικών συστατικών της συσκευασίας είναι ευρέως γνωστή, καθώς επίσης και για την ανίχνευση διαρροών στην συσκευασία.

Η πλειονότητα των συσκευών παρακολούθησης της σύστασης των αερίων βασίζονται σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής των χρωστικών όπως το κυανό του μεθυλενίου, η 2,6-διχλωρο ινδοφαινόλη ή N, N, NO, NO-τετρα μεθυλο-π-φαινυλενοδιαμίνη, σε μια αναγωγική ένωση και σε μια αλκαλική ένωση. Οι παραπάνω δείκτες μειονεκτούν λόγω της αποβολής χρωστικών όταν έρχονται σε επαφή με το νερό που δημιουργείται στο πάνω μέρος εσωτερικά της συσκευασίας. Μεγάλη σημασία δίνεται στον έλεγχο των δεικτών συγκέντρωσης αερίων, δεδομένου ότι έρχονται σε άμεση επαφή με τα τρόφιμα άρα πρέπει να τηρούνται όλες οι απαιτούμενες προδιαγραφές για την σωστή χρήση τους: με τις πιο σημαντικές από αυτές να είναι η αδιαλυτότητα στο νερό και η μη τοξικότητα των δεικτών. Σαν αποτέλεσμα, αναπτύχθηκαν δείκτες οξυγόνου που χρησιμοποιούν την μέθοδο της χρωματομετρίας και έχουν περιορισμένη αποβολή χρωστικών (Τσοτάκης, 2018).

Οι δείκτες αερίων που συναντούμε ευρέως σήμερα είναι κατά κύριο λόγο αυτοί που ελέγχουν τις συγκεντρώσεις οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα.

Το οξυγόνο μπορεί να εισχωρήσει στο εσωτερικό μια συσκευασίας εάν το υλικό είναι εύκολα διαπερατό ή έχει κάποιο ελάττωμα το οποίο έχει αποτέλεσμα την καταστροφή σε ένα ή περισσότερα σημεία της επιφάνειας του. Οι αλλαγές των επιπέδων οξυγόνου στη συσκευασία ενός τροφίμου έχει άμεση σχέση με το επίπεδο ποιότητας του διότι συνδέονται με την οξείδωση λιπιδίων, τις αντιδράσεις Maillard και την οξείδωση των χρωστικών. Σχετικά υψηλά ποσοστά οξυγόνου μπορούν να οδηγήσουν στην εμφάνιση αλλοιώσεων και παθογόνων μικροοργανισμών με άμεσο αντίκτυπο στην ποιότητα των τροφίμων, όπως για παράδειγμα το μαλάκωμα της σάρκας στην περίπτωση των φρούτων, αλλά και να επέλθει ρίσκο για πιθανό κίνδυνο για υποβάθμιση από μύκητες

και βακτήρια σε προϊόντα έτοιμα προς κατανάλωση. Τέλος, αυξημένα επίπεδα οξυγόνου οδηγούν σε διέγερση της διαδικασίας της αναπνοής (σχηματισμός αιθυλενίου) σε φρούτα και λαχανικά.

Σαν αποτέλεσμα των παραπάνω ο κλάδος επεξεργασίας και συσκευασίας τροφίμων έχει ασχοληθεί με το να ανιχνεύει τα επίπεδα οξυγόνου στις συσκευασίες. Η συγκέντρωση οξυγόνου στο εσωτερικό ενός περιέκτη ανιχνεύεται: 1) μέσω χρωματομετρικών αισθητήρων με βάση την οξειδοαναγωγή και 2) μέσω αισθητήρων που βασίζονται σε φωσφορισμό.

Οι αισθητήρες οξειδοαναγωγής δίνουν ένδειξη για εύρεση ή όχι οξυγόνου που βασίζεται στις αλλαγές χρώματος οξειδοαναγωγικών δεικτών, παρουσιάζοντας όμως μειονεκτήματα με τα κυριότερα να είναι η αναγκαιότητα να πραγματοποιείται η κατασκευή τους σε αναερόβιες συνθήκες λόγω της αναπόφευκτης αντίδρασης τους με τον ατμοσφαιρικό αέρα και ο περιορισμένος χρόνος που δύναται να χρησιμοποιηθούν λόγω εξάντλησης των αναγωγικών παραγόντων μετά από μερικές ώρες αδράνειας. (Hao Cheng, 2022).

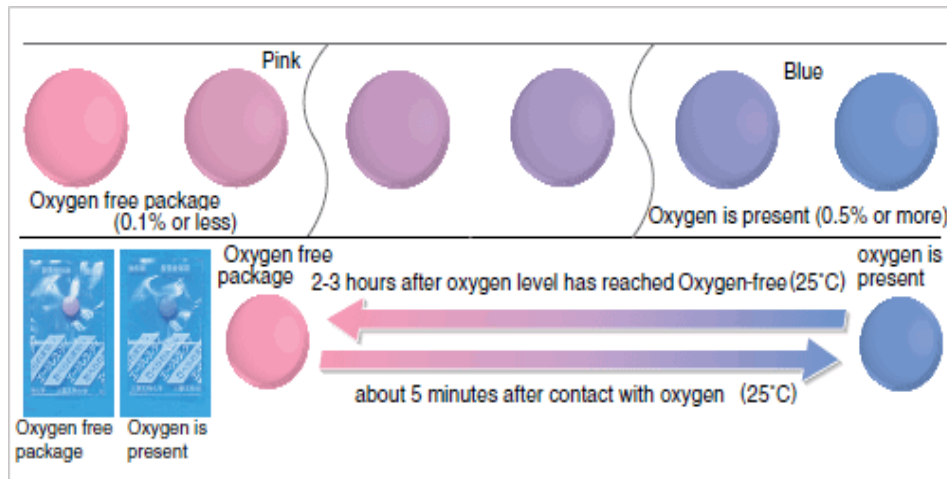
Η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς δείκτες ποιότητας για τα τρόφιμα. Η αλλοίωση ενός προϊόντος ξεκινά τη στιγμή που αυτό θα συσκευαστεί, έτσι αρχίζει και η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα λόγω μικροβιακής ανάπτυξης. Η πορεία περιεκτικότητας της συσκευασίας σε CO₂ εξαρτάται από το είδος του τροφίμου και το είδος συσκευασίας, το headspace (κενός χώρος στο πάνω μέρος του περιέκτη) καθώς και τις συνθήκες αποθήκευσης. Η παρακολούθηση των αλλαγών στην περιεκτικότητα του CO₂ στο headspace είναι ικανή να λύσει προβλήματα διασφάλισης ποιότητας (Junho Jung, 2012).

Οι δείκτες που προορίζονται για ανίχνευση διοξειδίου του άνθρακα έχουν την ικανότητα να δίνουν ταχύτατη χρωματική αλλαγή με σκοπό την έγκαιρη ενημέρωση για το ποσοστό CO₂ σε έναν περιέκτη. Το 1995 οι Balderson και Whitwood ανέπτυξαν έναν αναστρέψιμο δείκτη CO₂ για συσκευασίες τροποποιημένης ατμόσφαιρας (MAP), ο οποίος αποτελείται από πέντε strips ένδειξης. Τα strips εμπεριέχουν υλικό δείκτη που ανταποκρίνεται στο διοξείδιο του άνθρακα και το καθένα από αυτά αλλάζει χρωματισμό στην περίπτωση που το CO₂ φτάσει σε συγκεντρώσεις κάτω από κάποιο συγκεκριμένο όριο. Ως εκ τούτου, βγαίνουν τα συμπεράσματα για την συγκέντρωση από τις αλλαγές χρωματισμού ενός ή περισσότερων strips (Thomas Ohlsson, 2002).

Το μέλλον για την τεχνολογία των δεικτών αερίων περιλαμβάνει νέες δυνατότητες, όπως η μετάδοση και λήψη σημάτων όχι μόνο οπτικά αλλά και ηλεκτρονικά. Επίσης, οι έξυπνες τεχνολογίες μελάνης και εκτύπωσης θα παράξουν δείκτες των οποίων η ανάγνωση θα γίνεται μέσω οπτικών συστημάτων από απόσταση (Kit Yam, 2006).

Διαφορές εμπορικές εφαρμογές δεικτών αερίων αποτελούν το Ageless Eye™ (βλ. Εικόνα 5) από τη Mitsubishi Gas Chemical Co., το Vitalon® από την Toagosei Chemical Inc., η Tufflex GS από την Sealed Air Ltd. και η Freshilizer από την Torpan Printing Co (Τσοτάκης, 2018). Στην Εικόνα (5) παρουσιάζεται ένας δείκτης οξυγόνου, ο οποίος αλλάζει χρώμα ανάλογα με τα επίπεδα οξυγόνου, σε σταθερή θερμοκρασία. Αυτός ο δείκτης γίνεται μπλε ή μωβ, όταν το προϊόν εκτίθεται στο οξυγόνο και γίνεται

πάλι ροζ όταν μειωθεί το ποσοστό του οξυγόνου στον περιβάλλοντα χώρο του τροφίμου.



3. Χρωστικές τροφίμων

3.1. Εισαγωγή

Το χρώμα κατέχει μια εξέχουσα θέση στη ζωή των ανθρώπων, καθώς μπορεί να δημιουργήσει προσδοκίες και συμπεριφορές, οι οποίες αναπτύσσονται με βάση τις κοινωνικές παραδόσεις και αποτελεί ένα σημαντικό στοιχείο για το πως αντιλαμβανόμαστε τον κόσμο γύρω μας. (Καντιφεδάκη, 2016) (Πούλιου, 2014). Η εμφάνιση στα προϊόντα τροφίμων επηρεάζει άμεσα την αποδοχή τους, καθώς συχνά υποδηλώνει τον βαθμό φρεσκότητας ή/και αλλοίωσης, ή/και το στάδιο ωρίμανσής τους. Από την εμφάνιση και το χρώμα των τροφίμων δημιουργούνται προσδοκίες αναφορικά με τον βαθμό αισθητηριακής ικανοποίησης που αναμένεται να αντιληφθεί κανείς από τη χρήση του. Φαίνεται πως ορισμένα χρώματα μπορεί να σχετίζονται με συγκεκριμένο γευστικό ερέθισμα, ενώ έντονα χρωματισμένα τρόφιμα μπορεί να θεωρούνται ως περισσότερο γευστικά (Λουγκοβόης, 2017). Το χρώμα μπορεί να αποτελέσει κλειδί για την καταγραφή ενός προϊόντος τροφίμου ως ασφαλούς, με καλά αισθητικά και αισθητηριακά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα, ανεπιθύμητο χρώματα στο κρέας, στα φρούτα και τα λαχανικά προειδοποιούν για πιθανό κίνδυνο ή τουλάχιστον για την παρουσία ανεπιθύμητων γεύσεων. Πολλές μελέτες έχουν τονίσει τη σχέση του χρώματος με το όριο αντίληψης της γεύσης, της αίσθησης της γλυκύτητας ή αλατότητας, με την ευαισθησία και την προτίμηση στα προϊόντα τροφίμων (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000). Με άλλα λόγια, το χρώμα αποτελεί ένα από τα πιο εντυπωσιακά και ελκυστικά χαρακτηριστικά των τροφίμων καθώς επίσης και ένα από τα σημαντικότερα κριτήρια για τον προσδιορισμό και την αντίληψη της ποιότητας και της εμφάνισης των τροφίμων και επηρεάζει άμεσα την επιλογή την προτίμηση, την αποδοχή και την τάση κατανάλωσης (Esmail Mohammadian, 2020).

3.2. Χρωματική θεωρία

Ωστόσο, το χρώμα δεν αποτελεί χαρακτηριστικό ενός αντικειμένου, όπως η μάζα ή ο όγκος του. Η αντίληψη του χρώματος ενός αντικειμένου είναι μια πολύπλοκη διαδικασία και από φυσικής άποψης, απαιτεί την ύπαρξη τριών παραμέτρων τα οποία είναι η ύπαρξη μιας φωτεινής πηγής, ενός αντικειμένου που αντιδρά με την προσπίπτουσα ακτινοβολία και ενός παρατηρητή. Ο παρατηρητής προσλαμβάνει και επεξεργάζεται την ανακλώμενη ακτινοβολία. Το ανθρώπινο μάτι διεγείρεται από ακτινοβολίες μήκους κύματος 380-750nm και το συγκεκριμένο μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ονομάζεται ορατό φως, ενώ η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μικρότερο ή μεγαλύτερο μήκος κύματος δεν μπορεί να γίνει αντιληπτή. Με τη μίξη των ακτινοβολιών όλων των μηκών κύματος της ορατής περιοχής (400-800nm) δίνεται το λευκό φως. Όταν το λευκό φως διέλθει από ένα πρίσμα, αναλύεται στις εξής ακτινοβολίες-χρώματα του ορατού φάσματος: κόκκινη, πορτοκαλί, κίτρινη, πράσινη και στην ιώδη. Στην πραγματικότητα, πολλές περισσότερες χρωιές μπορούν να διακριθούν στο φάσμα του ορατού φωτός (περίπου 150 διαφορετικές), όμως για πρακτικούς λόγους η περιοχή αυτή μπορεί να διαιρεθεί σε δέκα διακριτούς τομείς, που

απεικονίζονται με τη μορφή χρωματικού κύκλου (Ιωάννης Ελευθεριάδης, 2015). Στην Εικόνα (6) παρουσιάζεται ένας χρωματομετρικός κύκλος με τα χρώματα που αντιστοιχούν στο ορατό φάσμα.



Εικόνα 6: Ο χρωματικός κύκλος με τα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στις μονοχρωματικές ακτινοβολίες του ορατού φάσματος (Ιωάννης Ελευθεριάδης, 2015).

3.3. Ταξινόμηση χρωστικών

Οι χρωστικές ουσίες βρίσκονται σε κάθε ζωντανό οργανισμό και τα φυτά είναι οι κύριοι παραγωγοί. Βρίσκονται σε φύλλα, φρούτα, λαχανικά και λουλούδια. Υπάρχουν επίσης στο δέρμα, τα μάτια και άλλες δομές των ζώων, σε βακτήρια και μύκητες. Ακόμη, συμμετέχουν σε διαδικασίες απαραίτητες για τη ζωή, όπως είναι η φωτοσύνθεση. Οι χρωστικές είναι χημικές ενώσεις που απορροφούν στην περιοχή του ορατού φωτός. Το παραγόμενο χρώμα οφείλεται σε δομή ειδική για το μόριο (χρωμοφόρο). Αυτή η δομή δεσμεύει την ενέργεια και έτσι επέρχεται διέγερση ενός ηλεκτρονίου από ένα εξωτερικό, σε ένα υψηλότερο τροχιακό. Η μη απορροφημένη ενέργεια ανακλάται ή/ και διαθλάται για να συλληφθεί από το μάτι και οι δημιουργημένοι νευρικοί παλμοί μεταδίδονται στον εγκέφαλο, όπου θα μπορούσαν να ερμηνευθούν ως χρώμα (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000).

3.3.1. Με βάση την προέλευσή τους

Οι χρωστικές μπορούν να ταξινομηθούν με βάση την προέλευσή τους σε φυσικές, συνθετικές ή ανόργανες. Οι φυσικές χρωστικές ουσίες παράγονται από ζωντανούς οργανισμούς, όπως φυτά, ζώα και μικροοργανισμούς. Οι συνθετικές χρωστικές λαμβάνονται από εργαστήρια, ενώ οι ανόργανες μπορούν να βρεθούν στη φύση ή να παραχθούν με σύνθεση (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000).

3.3.2. Με βάση τη χημική δομή της χρωμοφόρου

Επίσης, οι χρωστικές ουσίες μπορούν να ταξινομηθούν, λαμβάνοντας υπόψη τη χημική δομή της χρωμοφόρου ομάδας, σε χρωμοφόρα με συζυγή συστήματα, με

χαρακτηριστικά παραδείγματα τα καροτενοειδή, τις ανθοκυανίνες, τις βεταλαΐνες, την καραμέλα και τις συνθετικές χρωστικές και σε πορφυρίνες ενωμένες με μέταλλο με χαρακτηριστικά παραδείγματα την μυοσφαιρίνη, τη χλωροφύλλη και τα παράγωγά τους (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000).

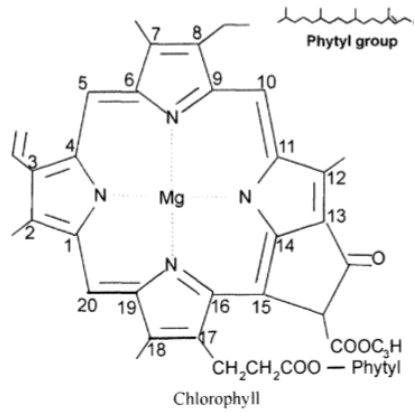
3.3.3. Με βάση τα δομικά χαρακτηριστικά των φυσικών χρωστικών ουσιών

Ακόμη, οι φυσικές χρωστικές μπορούν να ταξινομηθούν βάσει των δομικών τους χαρακτηριστικών ως παράγωγα τετραπυρρολίου, παράγωγα ισοπρενοειδών, N-ετεροκυκλικές ενώσεις διαφορετικές από τις τετραπυρόλες, παράγωγα βενζοπυρανόλης, κινόνες και μελανίνες (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000).

3.3.3.1. Παράγωγα τετραπυρρολίου

Οι τετραπυρρόλες είναι πολύ σημαντικές για τους ζωντανούς οργανισμούς και πιθανόν κάθε οργανισμός να έχει την ικανότητα να τα συνθέτει. Σε αυτή την ομάδα χρωστικών, οι δομές μπορεί να είναι είτε γραμμικές, είτε κυκλικές, όμως ο δακτύλιος πυρρολίου είναι κοινός και για τα δύο είδη μορίων. Η βασική δομή των γραμμικών τετραπυρρολών είναι η μπιλίνη, ενώ των κυκλικών είναι ο δακτύλιος της πορφυρίνης. Στα φυτά, οι μπιλίνες βιοσυντίθενται από τη μεταβολική διάσπαση των πορφυρινών ακολουθούμενη από προσκόλληση στην αντίστοιχη αποπρωτεΐνη τους, ενώ αντιπροσωπευτικές χρωστικές των φυτικών μπιλινών είναι το φυτόχρωμα, η φυτοκυανίνη και η φυτοερυθρίνη. Χαρακτηριστικά παραδείγματα κυκλικών δομών τετραπυρρόλης είναι η αιμοσφαιρίνη, η μυοσφαιρίνη, τα κυτοχρώματα, οι υπεροξειδάσες, οι καταλάσες, η βιταμίνη B12 και οι χλωροφύλλες. Ωστόσο, στην ομάδα της τετραπυρρόλης, η υποομάδα χλωροφύλλης είναι η πιο σημαντική.

Οι χλωροφύλλες υπάρχουν κυρίως στους χλωροπλάστες των ανώτερων φυτών, τα περισσότερα φύκια και σε βακτήρια (F. Delgado-Vargas O. P.-L., 2003). Η σημαντικότητα των χλωροφυλλών έγκειται τόσο στις χρωστικές ιδιότητές τους, όσο και στα οφέλη που προσφέρουν στην υγεία, καθώς μειώνουν τον κίνδυνο του καρκίνου του παχέος εντέρου, έχουν αντιοξειδωτικές και αντιμεταλλαξιογόνες ιδιότητες, λειτουργούν προληπτικά ενάντια στη χημειοθεραπεία καθώς επίσης πληθώρα άλλων προσφερόμενων οφελών στην ανθρώπινη διατροφή. Δομικά, η χλωροφύλλη διαθέτει έναν δακτύλιο πορφυρίνης ως κύρια δομή, μια συμμετρική κυκλική τετραπυρρόλη με κεντρικό μεταλλικό άτομο μαγνησίου και φυτόλη υδρόφοβη ομάδα. Αντιδρά εύκολα με οξυγόνο, σχηματίζοντας δραστικά είδη οξυγόνου (οξειδώνει άλλες οργανικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων λιπιδίων και πρωτεϊνών) και για αυτό τον λόγο τα τρόφιμα που περιέχουν χλωροφύλλη πρέπει να αποθηκεύονται σε σκοτεινές και χαμηλές θερμοκρασίες, για την προστασία του πράσινου χρώματός τους (Esmaeil Mohammadian, 2020). Στην Εικόνα (7) παρουσιάζεται σχηματικά η δομή της Χλωροφύλλης II.

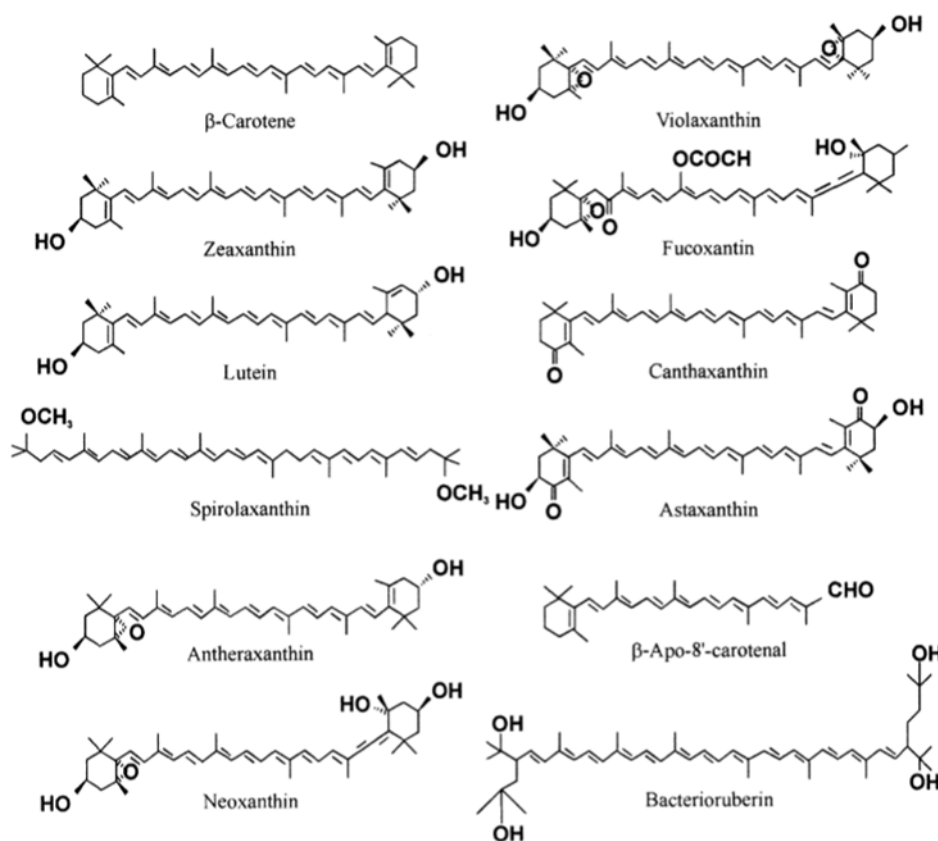


Εικόνα 7: Δομή Χλωροφύλλης II (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000)

3.3.3.2. Ισοπρενοειδή

Τα ισοπρενοειδή, που ονομάζονται επίσης τερπενοειδή, αντιπροσωπεύουν μια μεγάλη κατηγορία φυσικών ενώσεων. Δεκάδες χιλιάδες μεμονωμένες ισοπρενοειδείς ενώσεις έχουν εντοπιστεί και πολλές νέες αναφέρονται κάθε χρόνο. Από αυτές, τρεις υποομάδες ενώσεων θεωρούνται χρωστικές: οι κινόνες, τα καροτενοειδή και τα ιριδοειδή. Ωστόσο, στην κατάταξη των χρωστικών, οι κινόνες θεωρούνται άλλη ομάδα, επειδή δεν παράγονται όλες από αυτή τη βιοσυνθετική οδό. Από την άλλη τα ιριδοειδή μόλις πρόσφατα θεωρήθηκαν υποομάδα των ισοπρενοειδών και έχουν αποκτήσει κάποια αξία, ενώ τα καροτενοειδή θεωρούνται τα σημαντικότερα ισοπρενοειδή (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000).

Τα καροτενοειδή είναι οι πιο γνωστές φυσικές χρωστικές που αναγνωρίζονται στα τρόφιμα και περιλαμβάνουν το β-καροτένιο, το α-καροτένιο, τη β-κρυπτοξανθίνη, το λυκοπένιο, τη λουτεΐνη, το β-από-8-καροτένιο, την κανθαξανθίνη, την ασταξανθίνη και τη ζεαξανθίνη. Έχουν οφέλη που προάγουν την υγεία, αντικαρκινικές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες και συμβάλουν στην υγεία των ματιών. Παράγοντες όπως το φως, το οξυγόνο, τα μεταλλικά ιόντα, η θερμότητα, το pH ή οι αλληλεπιδράσεις με είδη ελεύθερων ριζών μπορούν να επηρεάσουν τη σταθερότητα του χρώματος των καροτενοειδών και να οδηγήσουν στην αποικοδόμησή τους (Esmail Mohammadian, 2020). Στην Εικόνα (8) παρουσιάζονται οι χημικές δομές των συνηθέστερων καροτενοειδών.



Εικόνα 8: Η χημική δομή των συνηθέστερων καροτενοειδών (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000)

3.3.3.3. Ν-ετεροκυκλικές ενώσεις διαφορετικές από τις τετραπυρρόλες

Μερικές δομές ενώσεων αυτής της ομάδας είναι οι εξής:

- **Οι πουρίνες**

Βρίσκονται στο DNA και το RNA. Αυτά τα μακρομόρια αποτελούν βασικό συστατικό της ζωής και επομένως είναι παρόντα σε κάθε ζωντανό οργανισμό. Επιπλέον, ελεύθερες πουρίνες έχουν βρεθεί σε ζώα (χρυσά και ασημένια ψάρια) (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000).

- **Οι πτερίνες**

Το σύστημα δακτυλίου πτεριδίνης υπάρχει πιθανώς σε κάθε μορφή ζωής. Οι πτερίνες είναι υπεύθυνες για το χρώμα σε ορισμένα έντομα και βακτήρια (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000).

- **Οι φλαβίνες**

Σε αυτές τις ενώσεις συμπυκνώνεται ένας δακτύλιος πτεριδίνης και βενζολίου. Η ριβοφλαβίνη είναι η κύρια ένωση αυτής της ομάδας και συντίθεται σε όλα τα ζωντανά κύτταρα μικροοργανισμών και φυτών. Αυτή η φυσική χρωστική

περιέχεται στο γάλα, τα αυγά το συκώτι και τα λαχανικά. Εμπορικά παρασκευάζεται από τη μαγιά, αλλά και συνθετικά. Το χρώμα της είναι κίτρινο και δεν είναι ιδιαίτερα ευδιάλυτη στο νερό (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000) (Κυρανάς, 2011).

- **Οι φαιναζίνες**

Βρίσκονται σε βακτήρια (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000).

- **Οι φαινοξαζίνες**

Βρίσκονται σε μύκητες και έντομα (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000).

- **Οι βεταλαΐνες**

Είναι κόκκινες χρωστικές, οι οποίες περιέχονται στο κόκκινο παντζάρι και τα σέσκουλα. Κυκλοφορούν σε υγρή μορφή, ως πολτός και ως σκόνη, ή στερεό κόκκινου – βαθυκόκκινου χρώματος. Η σημαντικότερη από αυτές είναι η βετανίνη, η οποία είναι μία υδατοδιαλυτή ερυθρά χρωστική των τεύτλων και λαμβάνεται ως καθαρός χυμός με έκθλιψη από τη ρίζα φυσικών ποικιλιών των κόκκινων τεύτλων ή ως υδατικό εκχύλισμα τεμαχισμένων ριζών τεύτλων, που στη συνέχεια εμπλουτίζεται στη δραστική ουσία. Οι βετανίνες κατηγοριοποιούνται σε ερυθρές-πορφυρές βητακυανίνες και τις κίτρινες βηταξανθίνες. Αυτές οι χρωστικές χρησιμοποιούνται επίσης ευρέως ως δείκτες σε έξυπνα συστήματα συσκευασίας και αισθητήρες χρώματος. Οι βεταλαΐνες είναι πιο σταθερές από τις ανθοκυανίνες και δεν επηρεάζονται από τις αλλαγές του pH σε εύρος από 3 έως 7. Η σταθερότητά τους επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, τα αέρια, το φως, η υγρασία, τα μεταλλικά ιόντα και το pH (Κυρανάς, 2011) (Esmaeil Mohammadian, 2020). Στην Εικόνα (9) παρουσιάζονται σχηματικά οι χημικές δομές των N- Ετεροκυκλικών ενώσεων.

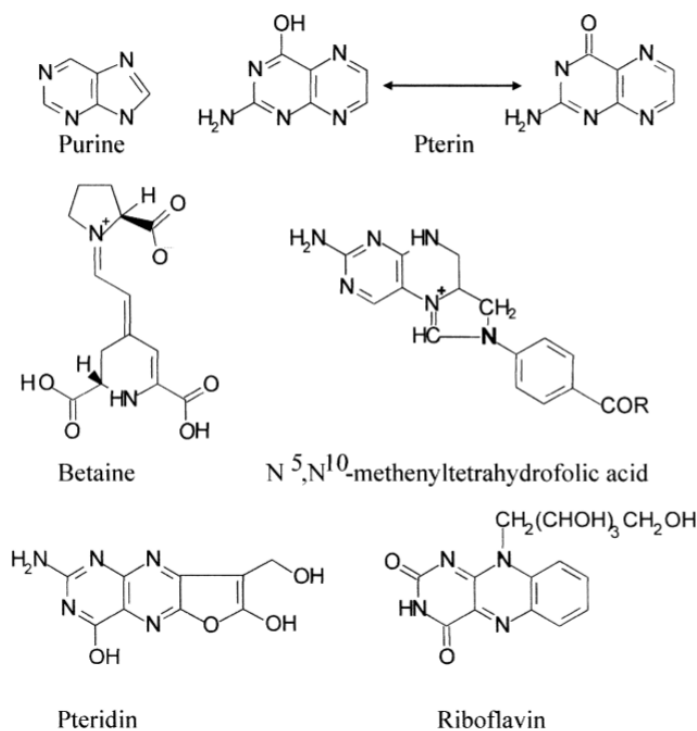


FIGURE 2. N-heterocyclic compounds.

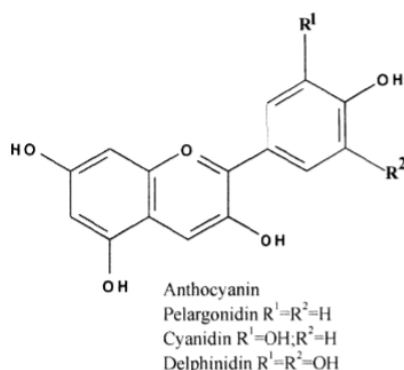
Εικόνα 9: Η χημική δομή των N - ετεροκυκλικών ενώσεων (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000)

3.3.3.4. Παράγωγα βενζοπυρανίου

Οι πιο μελετημένοι δευτερογενείς μεταβολίτες είναι τα φλαβονοειδή. Αυτές είναι φαινολικές ενώσεις με δύο αρωματικούς δακτυλίους και χωρίζονται σε 13 κατηγορίες με βάση την κατάσταση οξείδωσης του δακτυλίου πυρανίου και το χαρακτηριστικό τους χρώμα. Τα φλαβονοειδή είναι υδατοδιαλυτά και παρουσιάζουν ευρεία κατανομή στα αγγειακά φυτά (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000). Σε γενικές γραμμές, τα φλαβονοειδή είναι ορατά μόνο υπό υπεριώδες φως, αλλά μερικά δείχνουν ανοικτό κίτρινο. Κατά συνέπεια, από τα φλαβονοειδή μόνο οι ανθοκυανίνες είναι πραγματικά χρωστικές και καλύπτουν μια ενδιαφέρουσα ποικιλία χρωμάτων (πχ, πορτοκαλί έως μπλε) (F. Delgado-Vargas O. P.-L., 2003).

Οι ανθοκυανίνες (ATHs) είναι υδατοδιαλυτές φλαβονοειδείς ενώσεις, οι οποίες είναι κυρίως 3-γλυκοζίτες των ανθοκυανιδινών αγλυκόνης. Οι ATHs παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα βιολογικών δραστηριοτήτων, συμπεριλαμβανομένων αντιοξειδωτικών, αντιμικροβιακών και αντιφλεγμονωδών ιδιοτήτων και μειώνουν τον κίνδυνο διάφορων ειδών καρκίνων. Οι χρωστικές αυτές έχουν διερευνηθεί ευρέως ως δείκτες, ειδικά στα έξυπνα συστήματα συσκευασίας και τους χρωματομετρικούς αισθητήρες. Οι ανθοκυανίνες είναι ευαίσθητες στο pH, τη θερμοκρασία, τα αέρια, το φως, το οξυγόνο, σε διάφορους διαλύτες, ένζυμα και χημικές αντιδράσεις, στη συγκέντρωση, την υγρασία, τα μεταλλικά ιόντα, το στρες και τις συνθήκες αποθήκευσης. Έχει αποδειχθεί ότι το χρώμα των ATHs μπορεί να αλλάξει από κόκκινο έως μωβ και μπλε σε

διαφορετικές καταστάσεις (Esmaeil Mohammadian, 2020). Στην Εικόνα (10) που ακολουθεί, παρουσιάζεται η χημική δομή της ανθοκυανίνης.



Εικόνα 10: Η χημική δομή της ανθοκυανίνης (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000)

3.3.3.5. Κινόνες

Η ομάδα των κινόνων περιλαμβάνει μεγάλο αριθμό χρωστικών ενώσεων. Η βασική δομή τους αποτελείται από κυκλική κετόνη που προέρχεται από αρωματική μονοκυκλική ή πολυκυκλική ένωση. Οι κινόνες μπορούν να διαιρεθούν με βάση τη δομή τους σε βενζοκινόνες, ναφθοκινόνες, ανθρακοκινόνες και διάφορες άλλες κινόνες. Η μεταβλητότητα στο είδος και τη δομή των υποκαταστατών οδηγεί σε μεγάλο αριθμό κινόνων. Σε γενικές γραμμές, οι κινόνες παράγουν κίτρινες, κόκκινες ή καφέ αποχρώσεις, αλλά τα άλατα κινόνης εμφανίζουν μωβ, μπλε ή πράσινα χρώματα. (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000).

3.3.3.6. Μελανίνες

Οι μελανίνες είναι πολυμερείς ενώσεις αζώτου, των οποίων το μονομερές είναι ο δακτύλιος ινδόλης. Οι μελανίνες είναι υπεύθυνες για πολλούς από τους μαύρους, γκρι και καφέ χρωματισμούς ζώων, φυτών και μικροοργανισμών (F. Delgado-Vargas O. P.-L., 2003).

3.4. Οι χρωστικές ως πρόσθετα τροφίμων

Θεωρώντας τις χρωστικές ουσίες ως πρόσθετα τροφίμων, η ταξινόμησή τους από το FDA είναι:

1. Πιστοποιημένα: Αυτά είναι συνθετικά και υποδιαιρούνται σε συνθετικές χρωστικές και βαφές.
2. Εξαίρεση από την πιστοποίηση: Αυτή η ομάδα περιλαμβάνει χρωστικές ουσίες που προέρχονται από φυσικές πηγές όπως λαχανικά, ορυκτά ή ζώα και ανθρωπογενείς ομόλογες φυσικών παραγώγων (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000). Στην Εικόνα (11), εμφανίζονται υπό τη μορφή πίνακα οι κυριότερες ομάδες χρωστικών, και τα χαρακτηριστικά τους χρώματα.

TABLE 6.1
Examples and Color Characteristics of Pigments of Biological Importance

Group	Common Pigments	Predominant Color
Tetrapyrroles	Chlorophylls	Green
	Bilins	
	Cyclic (hemes)	
	Hemoglobin	Red
	Myoglobin	Red
Isoprenoid derivatives	Linear	
	Phytochrome	Blue-green, yellow-red
	Carotenoids	
	Carotenes	Yellow-red
	(e.g., β -carotene, lycopene)	
Xanthophylls (e.g., lutein, zeaxanthin)	Yellow	
<i>N</i> -Heterocyclic compounds	Iridoids	
	Purines (e.g., guanine)	Yellow (golden and silvery)
	Pterins	White-yellow
	Flavins (e.g., riboflavine)	Yellow
	Phenazines	Yellow-purple
	Phenoxazines	Yellow-red
	Betalains	Yellow-red
	Eumelanins	Black-brown
Benzopyran derivatives	Phaeomelanins	Brown
	Flavonoids	Blue-red, yellow-white, white cream, yellow
	(e.g., anthocyanins, flavonols, flavones, anthochlors)	
Quinones	Tannins	Brown-red
	Benzoquinone	At high concentrations, pink hue
	(e.g., plastoquinone)	
	Naphthoquinone	Red-blue-green
Melanins	(e.g., vitamin K)	
	Anthraquinone	Red-purple
	(e.g., carminic acid)	
	Allomelanins	Yellow-brown
Metalloproteins	Eumelanins	Black-brown
	Phaeomelanins	Brown
	Cu-proteins	Blue-green
	Adenochrome	Purple-red

Source: Adapted from Hendry (1996)¹ and Delgado-Vargas et al. (2000).²

Εικόνα 11: Παραδείγματα και χαρακτηριστικά χρώματος χρωστικών βιολογικής σημασίας (F. Delgado-Vargas O. P.-L., 2003)

3.5. Ιστορική αναδρομή στη χρήση χρωστικών και σύγχρονες τάσεις

Η χρήση φυσικών χρωστικών ξεκίνησε το 1500 π.Χ., με τα εκχυλίσματα φυτών και κρασιού να αποτελούν τις βασικές πηγές λήψης τους. Ωστόσο, στα τέλη του 19^{ου} αιώνα, συγκεκριμένα το 1856, παρασκευάστηκε η πρώτη συνθετική χρωστική ευρείας χρήσης και έκτοτε άρχισε η μαζική παραγωγή συνθετικών χρωστικών, οι οποίες σύντομα αντικατέστησαν πλήρως τις φυσικές χρωστικές (Καντιφεδάκη, 2016) (Ιωάννης Ελευθεριάδης, 2015). Τα συνθετικά χρώματα συνήθως κατηγοριοποιούνται σε μπλε (Brilliant blue, Indigotin, Patent Blue), κόκκινο (Allura red, Amaranth, Carmosine, Erythrosine), κίτρινο / πορτοκαλί (κίτρινο κινολίνης, ταρτραζίνη, κίτρινο ηλιοβασιλέματος), και πράσινο (Fast-Green). Ακόμη, οι πιο συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες συνθετικές βαφές τροφίμων βασίζονται σε αζωχρώματα (Esmaeil

Mohammadian, 2020). Στην Εικόνα (12), παρουσιάζονται διάφοροι τύποι συνθετικών χρωστικών, καθώς και η αρίθμησή τους ως πρόσθετα τροφίμων, σύμφωνα με το Σύστημα Διεθνούς Αρίθμησης.



Εικόνα 12: Διάφοροι τύποι συνθετικών χρωστικών και η αρίθμησή τους ως πρόσθετα τροφίμων, με βάση το Σύστημα Διεθνούς αρίθμησης (Esmaeil Mohammadian, 2020)

Κατά τη διάρκεια των διαφόρων σταδίων παραγωγής, της επεξεργασίας, της συσκευασίας, καθώς και των συνθηκών αποθήκευσης και διανομής, η ένταση των φυσικών χρωστικών των τροφίμων μπορεί να αλλάξει. Κατά συνέπεια, στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται συνήθως διάφορες χρωστικές ως πρόσθετα, για ορισμένες τεχνικές λειτουργίες, για να υποκαταστήσουν τα χρώματα που βρίσκονται φυσικά στα προϊόντα, σε σχετικά χαμηλά επίπεδα (Esmaeil Mohammadian, 2020) (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000). Αδιαμφισβήτητα, οι κατασκευαστές στη βιομηχανία τροφίμων προτιμούν τις συνθετικές χρωστικές, λόγω της υψηλότερης ισχύος χρώσης, της σταθερότητας, της αποθήκευσης, της δυνατότητας επεξεργασίας, του χαμηλότερου κόστους και της ανεξάντλητης διαθεσιμότητάς τους σε σχέση με τις φυσικές χρωστικές. (Esmaeil Mohammadian, 2020) (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000). Παρά την ελλιπή θρεπτική αξία των συνθετικών χρωστικών, χρησιμοποιούνται ευρέως ως πρόσθετα τροφίμων κυρίως στη ζαχαροπλαστική, αλλά και για τον σχεδιασμό δεικτών και αισθητήρων (Esmaeil Mohammadian, 2020). Παρόλο που οι καταναλωτές παλαιότερα δεν ενδιαφέρονταν για το αν οι χρωστικές που χρησιμοποιούνταν ως πρόσθετα στα προϊόντα τροφίμων ήταν φυσικές ή συνθετικές, τα τελευταία χρόνια αυτό έχει αλλάξει, καθώς οι έννοιες «συνθετικές χρωστικές» και «ασθένεια» έχουν συσχετισθεί (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000). Οι συνθετικές χρωστικές εκτιμάται ότι είναι

καρκινογόνες, τερατογόνες ή μεταλλαξιογόνες ενώσεις που ενδέχεται να ελλοχεύουν κινδύνους, τόσο για τον άνθρωπο, όσο και για την υδρόβια ζωή, θέτοντας σε κίνδυνο το περιβάλλον. Παρόλα αυτά, ο Οργανισμός Ελέγχου Φαρμάκων και Τροφίμων (FDA) και η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των τροφίμων (EFSA) επέτρεψαν τη χρήση συνθετικών χρωστικών ουσιών σε ορισμένα τρόφιμα, προσδιορίζοντας και καθορίζοντας την αποδεκτή ημερήσια πρόσληψη (ADI) (Esmail Mohammadian, 2020). Ωστόσο, οι φυσικές χρωστικές ουσίες που επιτρέπονται για ανθρώπινα τρόφιμα είναι πολύ περιορισμένες και η έγκριση νέων πηγών είναι δύσκολη επειδή η Αμερικανική Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων (FDA) θεωρεί τις χρωστικές ουσίες ως πρόσθετα και, κατά συνέπεια, οι χρωστικές ουσίες υπόκεινται σε αυστηρούς κανονισμούς (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000).

Σύμφωνα με τη νομοθεσία του Συστήματος Διεθνούς Αρίθμησης (INS) και την EFSA, οι αριθμοί E100 έως 199 καλύπτουν το φάσμα των χρωστικών (Esmail Mohammadian, 2020). Σύμφωνα με τον Κανονισμό 1129/2011 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου, οι χρωστικές (φυσικές και συνθετικές) για τις οποίες έχει εγκριθεί η χρήση τους ως πρόσθετα τροφίμων παρατίθενται στον Πίνακα (1).

Πίνακας 1: Εγκεκριμένες χρωστικές τροφίμων σύμφωνα με τον Κανονισμό 1129/2011 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου (*Κοινοβούλιο, Κανονισμός 1129/2011, 2011*)

Αριθμός E	Αριθμός E	Όνομα
100	E	Κουρκουμίνη
101	E	Ριβοφλαβίνες
102	E	Ταρτραζίνη
104	E	Κίτρινο της κινολίνης
110	E	Κίτρινο Sunset FCF/ Κίτρινοπορτοκαλί S
120	E	Κοχενίλη, καρμινικό οξύ, καρμίνες
122	E	Αζωρουμπίνη, καρμοϊσίνη
123	E	Αμαράνθη
124	E	Πονσώ 4R, ερυθρό της κοχενίλης A
127	E	Ερυθροσίνη

129	E	Ερυθρό Allura AC
131	E	Πάτεντ Μπλε V
132	E	Ινδικοτίνη, ινδικοκαρμίνη
133	E	Λαμπρό κυανό FCF
140	E	Χλωροφύλλες και χλωροφυλλίνες
141	E	Σύμπλοκα των χλωροφυλλών και χλωροφυλλινών με χαλκό
142	E	Πράσινο S
150a	E	Απλό καραμελόχρωμα
150b	E	Καυστικό θειώδες καραμελόχρωμα
150c	E	Εναμμώνιο καραμελόχρωμα
150d	E	Εναμμώνιο θειώδες καραμελόχρωμα
151	E	Λαμπρό μαύρο BN, μαύρο PN
153	E	Φυτικός άνθρακας
155	E	Καστανό HT
160a	E	Καροτένια
160b	E	Αννάττο, μπιξίνη, νορμπιξίνη
160c	E	Εκχύλισμα πάπρικας, καψανθίνη, καφορουμπίνη
160d	E	Λυκοπένιο
160e	E	B-από-8'-καροτενάλη (C 30)

161b	E	Λουτεΐνη
161g	E	Κανθαξανθίνη
162	E	Ερυθρά χρωστική της ρίζας των τεύτλων, βετανίνη
163	E	Ανθοκυανίνες
170	E	Ανθρακικό ασβέστιο
172	E	Οξειδία και υδροξείδια του σιδήρου
173	E	Αργίλιο (αλουμίνιο)
174	E	Άργυρος
175	E	Χρυσός
180	E	Λιθορουμπίνη ΒΚ

Κατά την περίοδο 1960 έως 1970 στις ΗΠΑ, περιβαλλοντικά ακτιβιστικά κινήματα εναντιώθηκαν στα πρόσθετα τροφίμων και αυτή η στάση μετατράπηκε σε παγκόσμιο φαινόμενο. Αυτή η κίνηση ήταν ενάντια στις τεχνολογίες και τις επιβλαβείς επιπτώσεις που φέρουν στο περιβάλλον, αλλά και την υγεία των καταναλωτών, μέσω της διατροφής. Έτσι, δημιουργήθηκε μια παγκόσμια τάση για χρήση φυσικών χρωστικών. Σημαντικός παράγοντας που ώθησε στην στροφή προς τις φυσικές χρωστικές αποτέλεσε επίσης και η ανακάλυψη των φαρμακολογικών οφελών τους (F. Delgado-Vargas A. R.-L., 2000).

Η χρήση της έξυπνης συσκευασίας με βάση τις φυσικές χρωστικές και τα βιοαποικοδομήσιμα φιλμ προτείνονται ως εναλλακτική λύση για τη συσκευασία τροφίμων, λόγω της χαμηλής ή ελλειπούς τοξικότητάς τους, της βιοαποικοδομησιμότητας, της διαθεσιμότητας, της εύκολης προετοιμασίας, των ανανεώσιμων και μη ρυπαντικών ιδιοτήτων τους, όπως επίσης και του ότι είναι φιλικές προς το περιβάλλον (Esmail Mohammadian, 2020).

Για τον λόγο αυτό, φυσικές χρωστικές όπως ανθοκυανίνες, κουρκουμίνη, βητακυανίνη, καρμινικό οξύ, καροτενοειδή και γλωροφύλλη εξάγονται από τα φυτά και τους χυμούς λαχανικών και φρούτων για διάφορες εφαρμογές στη συσκευασία τροφίμων. Αυτές οι χρωστικές έχουν μερικές εξαιρετικές δυνατότητες για την ανάπτυξη βαφών, οι οποίες ανταποκρίνονται σε αέριο ή τη θερμοκρασία, επειδή το χρώμα τους αλλάζει σημαντικά σε διαφορετικές συνθήκες, όσον αφορά τη θερμοκρασία, την υγρασία, την παραγωγή

διαφόρων αερίων και ούτω καθεξής. Πέρα όμως από τη βελτίωση των οργανοληπτικών ιδιοτήτων των προϊόντων τροφίμων, οι φυσικές χρωστικές μπορούν να βελτιώσουν τη θρεπτική αξία των τροφίμων και να φέρουν θετικές επιδράσεις στην υγεία των καταναλωτών. Έρευνες έχουν δείξει ότι η χρήση των φυσικών χρωστικών στα προϊόντα τροφίμων έχει αυξηθεί. Επιπλέον, η εφαρμογή βιολογικών χρωμάτων είναι μια συνήθης τάση μάρκετινγκ τα τελευταία χρόνια, λόγω της ανησυχίας των καταναλωτών ως προς την ασφάλεια των συνθετικών χρωστικών. Οι φυσικές χρωστικές ουσίες χρησιμοποιούνται κυρίως στα είδη ζαχαροπλαστικής και τα ψημένα προϊόντα, στα αναψυκτικά και τα γαλακτοκομικά προϊόντα και πρόσφατα άρχισαν να λειτουργούν ως δείκτες/ αισθητήρες στο σχεδιασμό έξυπνων συστημάτων συσκευασίας.

Οι τέσσερις κύριες ομάδες φυσικών χρωστικών ουσιών στα τρόφιμα, που λαμβάνονται κυρίως από τα φυτά, τα φρούτα και τα λαχανικά είναι οι κόκκινες/μπλε/ μωβ/ ροζ ανθοκυανίνες (E163), οι κόκκινες/ μωβ/ βυσσινί βετανίνες (E162) και οι πράσινες χλωροφύλλες (E160a). Υπάρχουν επίσης και άλλες ομάδες και παράγωγα όπως φαινολικές ενώσεις, σαφράν (κροκίνη), πάπρικα, μυοσφαιρίνη και αιμοσφαιρίνη, ριβοφλαβίνη, καρμίνη, αννάττο, καρμινικό οξύ, μονοσουλβρίνη και κουρκουμίνη, τα οποία έχουν περιορισμένες εφαρμογές στα εμπορικά προϊόντα ή η χρήση τους δεν έχει ακόμη εγκριθεί με το σύστημα της EFSA E-coding. Έχουν σχεδιασθεί διάφορες τεχνικές για να απομονωθούν αυτές οι χρωστικές. Παρά την ύπαρξη νέων μεθόδων εξαγωγής τους, όπως οι υπέρηχοι, τα μικροκύματα, τα ωμικά και παλμικά ηλεκτρικά πεδία που έχουν χρησιμοποιηθεί πρόσφατα για την παραγωγή φυσικών χρωστικών, ο συνηθέστερος τρόπος εξαγωγής τους γίνεται με εκχύλιση και συμπύκνωση, με εκχύλιση υγρού – υγρού, με οργανικούς διαλύτες και νερό/ κατώτερες αλκοόλες για λιπόφιλες και υδατοδιαλυτές χρωστικές, αντίστοιχα (Esmaeil Mohammadian, 2020). Στην Εικόνα (13), παρουσιάζονται οι συνηθέστερες φυσικές χρωστικές, με το αντίστοιχο χαρακτηριστικό χρώμα τους, καθώς και η αρίθμησή τους, σύμφωνα με το Διεθνές Σύστημα Αρίθμησης.



Εικόνα 13: Συνηθέστερες φυσικές χρωστικές και η αρίθμησή τους ως πρόσθετα τροφίμων, με βάση το Σύστημα Διεθνούς Αρίθμησης (*Esmail Mohammadian, 2020*)

4. Έξυπνη συσκευασία βασισμένη σε φυσικές χρωστικές για την παρακολούθηση των διακυμάνσεων της θερμοκρασίας

4.1. Εισαγωγή στην ποιοτική υποβάθμιση των τροφίμων

Τα τρόφιμα είναι ενεργά φυσικοχημικά και βιολογικά συστήματα, τα οποία συμβάλλουν στην ανάπτυξη του οργανισμού και παρέχουν την απαιτούμενη ενέργεια που χρειάζεται το ανθρώπινο σώμα για τις λειτουργίες του (Λουκιανού, 2021). Οι πρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες και τα λιπαρά, τα οποία αποτελούν τα βασικά συστατικά τους, συμμετέχουν σε πολύπλοκες αντιδράσεις, προκαλώντας αλλοιώσεις στις οργανοληπτικές ιδιότητες και τη θρεπτική αξία των τροφίμων, ενώ παράλληλα μπορούν να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία των καταναλωτών. Επομένως, καθίσταται σημαντική η διασφάλιση της θρεπτικότητας των τροφίμων, με ταυτόχρονη μέριμνα για την ελαχιστοποίηση των αλλοιώσεων και των παραγόντων κινδύνου, έτσι ώστε να παρέχονται ασφαλή προϊόντα και με υψηλό βαθμό αποδοχής από τον καταναλωτή (Καλιούπη, 2016).

Η ποιότητα ενός προϊόντος τροφίμου εκφράζει τον βαθμό υπεροχής, στο οποίο ένα προϊόν καλύπτει όλες τις ιδιότητες, τα χαρακτηριστικά και τα γνωρίσματα που αναμένουν, τόσο ο καταναλωτής, όσο και οι αρμόδιοι φορείς ελέγχου. Οι σημαντικότερες παράμετροι ποιότητας είναι η θρεπτική αξία του προϊόντος, συνδυαστικά με την υγιεινή και την ασφάλεια (Λουγκοβόης, 2017).

Τα τρόφιμα φθείρονται με την πάροδο του χρόνου, υφίστανται ποιοτική υποβάθμιση και αλλοίωση κατά τη συντήρησή τους υπό ορισμένες συνθήκες. Ο ρυθμός μεταβολής της ποιότητας ενός τροφίμου εκφράζεται ως μια συνάρτηση εξωγενών και ενδογενών παραγόντων (Καλιούπη, 2016).

4.2. Επίδραση των περιβαλλοντικών παραμέτρων στην ποιοτική υποβάθμιση των τροφίμων

Για κάθε προϊόν που προορίζεται για κατανάλωση, η μεταβολή της ποιότητάς του, περιγράφεται από ένα κινητικό μοντέλο, το οποίο είναι χαρακτηριστικό για το κάθε προϊόν. Για τον σχεδιασμό του κινητικού μοντέλου, του εκάστοτε τροφίμου, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, οι περιβαλλοντικοί παράγοντες, οι οποίοι μεταβάλλονται συνεχώς, επηρεάζοντας τους ρυθμούς των αντιδράσεων σε ένα σύστημα τροφίμου. Οι περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα των τροφίμων είναι πολλοί. Ωστόσο, οι σημαντικότεροι εξ' αυτών περιγράφονται συνοπτικά στις παρακάτω ενότητες (Λουκιανού, 2021).

4.2.1. Η επίδραση του φωτός

Διάφορες ανεπιθύμητες αντιδράσεις που συμβαίνουν στα τρόφιμα, υποβαθμίζοντας την ποιότητά τους, καταλύονται και επιταχύνονται από την έκθεσή τους στο φως. Γενικά ισχύει ότι, όσο χαμηλότερο το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, τόσο πιο έντονη καθίσταται η καταλυτική δράση του φωτός. Αυτό σημαίνει ότι η καταλυτική του δράση, είναι έντονη κυρίως στην περιοχή του υπεριώδους, καθώς επίσης και στα χαμηλότερα μήκη κύματος του ορατού φωτός (Λουκιανού, 2021).

4.2.2. Η επίδραση της πίεσης

Σε ένα σύστημα τροφίμου, τα συστατικά του, όπως το νερό, οι πρωτεΐνες και τα λίπη, επηρεάζονται από τη μεταβολή της πίεσης. Η διεργασία της υπερυψηλής υδροστατικής πίεσης, που χρησιμοποιείται για την παραγωγή και τη συντήρηση τροφίμων, βασίζεται στην άσκηση υδροστατικών πιέσεων. Μέσω αυτής της διεργασίας, μπορεί να επιτευχθεί μείωση του μικροβιακού φορτίου, της ενζυμικής δραστηριότητας, καθώς επίσης και της αλλοίωσης τόσο των θρεπτικών, όσο και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του τροφίμου (Λουκιανού, 2021).

4.2.3. Η επίδραση της μηχανικής καταπόνησης

Με την μηχανική καταπόνηση προκαλούνται φθορές τόσο στα τρόφιμα, όπως μώλωπες ή/ και θρυμματισμός, όσο και στην συσκευασία που τα περιβάλλει (Λουκιανού, 2021).

4.2.4. Η επίδραση του pH

Αξιοσημείωτη καθίσταται η επίδραση του pH στη δραστικότητα των ενζύμων, καθώς και των μικροοργανισμών. Υπάρχουν συγκεκριμένα εύρη τιμών του pH, στα οποία μεγιστοποιείται η δραστικότητα των παραπάνω, ενώ σε άλλα εύρη, παρατηρείται ελάχιστη δραστικότητα. Πέρα των ανωτέρω, το pH επηρεάζει τη λειτουργικότητα και τη διαλυτότητα των πρωτεϊνών, όπως επίσης και αντιδράσεις, οι οποίες καταλύονται από οξύ-βάση και θεωρούνται σημαντικές για τα τρόφιμα, όπως είναι το μη ενζυμικό αμαύρισμα και η αποσύνθεση της ασπαρτάμης (Λουκιανού, 2021).

4.2.5. Η επίδραση των αερίων

Ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει ορισμένες αντιδράσεις υποβάθμισης της ποιότητας των τροφίμων είναι η σύσταση των αερίων. Συγκεκριμένα, η διαθεσιμότητα του οξυγόνου καθίσταται ιδιαίτερα σημαντική για αντιδράσεις οξείδωσης και δύναται να επηρεάσει τον ρυθμό, καθώς και τη φαινομενική τάξη αντίδρασης. Έτσι, κατά τη συσκευασία υπό κενό, εξασφαλίζεται η μείωση του ρυθμού ανεπιθύμητων αντιδράσεων, μέσω περιορισμού του διαθέσιμου οξυγόνου. Επιπρόσθετα, βιολογικές και μικροβιολογικές αντιδράσεις σε διάφορα ευαλλοίωτα τρόφιμα, όπως το φρέσκο κρέας και τα ιχθυηρά, καθώς και φρούτα και λαχανικά, επηρεάζονται ιδιαίτερα από την παρουσία άλλων αερίων, κυρίως του διοξειδίου του άνθρακα, του αιθυλενίου και του μονοξειδίου του άνθρακα (Λουκιανού, 2021).

4.2.6. Επίδραση της ενεργότητας του νερού (a_w)

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επιδρούν στην ποιοτική υποβάθμιση των τροφίμων είναι η ενεργότητα νερού (a_w). Πιο συγκεκριμένα, μέσω της ενεργότητας νερού, περιγράφεται πόσο ισχυρά είναι δεσμευμένο το νερό που περιέχεται σε ένα τρόφιμο, καθώς επίσης και τον βαθμό, στον οποίο το νερό είναι διαθέσιμο, για να δράσει ως διαλύτης και να συμμετέχει σε χημικές αντιδράσεις. Υπάρχουν κρίσιμες τιμές a_w , πάνω από τις οποίες, παρατηρούνται ανεπιθύμητες μεταβολές στα τρόφιμα, αναφορικά με την ποιότητα, αλλά και την ασφάλειά τους (Τούλη, 2013). Η a_w αποτελεί

καθοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη διαφόρων μικροοργανισμών. Στην Εικόνα (15) που ακολουθεί, δίνονται οι ελάχιστες τιμές a_w για την ανάπτυξη διαφόρων μικροοργανισμών.

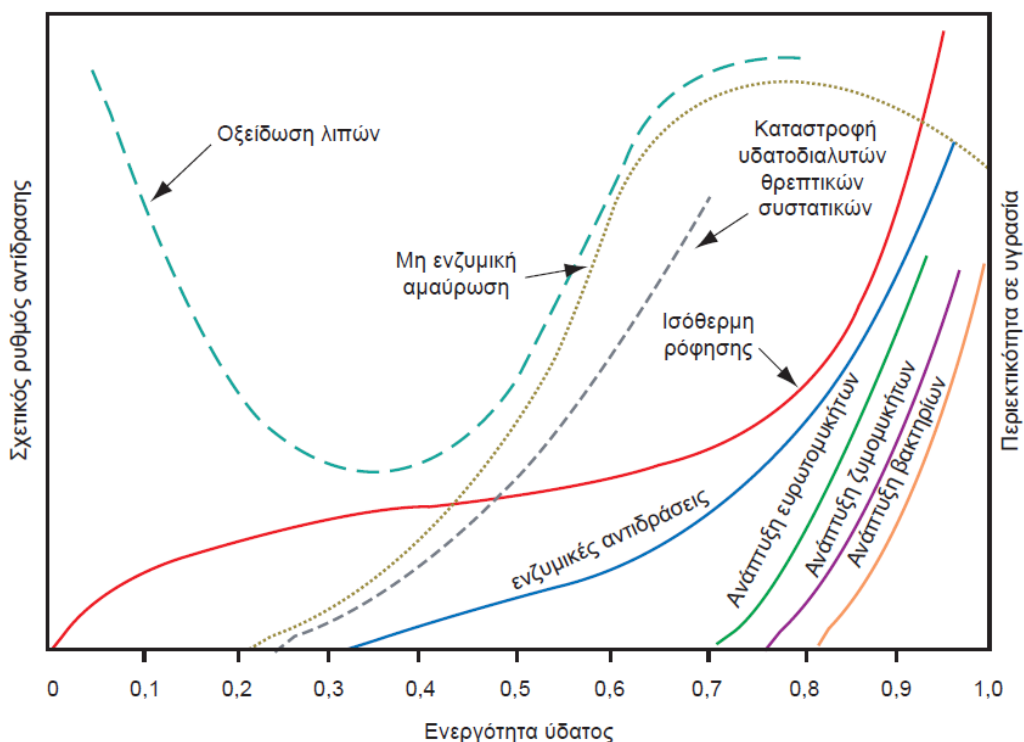
Table 1. Water activity lower limits for growth for common spoilage organisms.

Microorganism	a_w limit	Microorganism	a_w limit
Clostridium botulinum E	0.97	Penicillium expansum	0.83
Pseudomonas fluorescens	0.97	Penicillium islandicum	0.83
Escherichia coli	0.95	Debarymoces hansenii	0.83
Clostridium perfringens	0.95	Aspergillus fumigatus	0.82
Salmonella spp.	0.95	Penicillium cyclopium	0.81
Clostridium botulinum A B	0.94	Saccharomyces bailii	0.8
Vibrio parahaemoliticus	0.94	Penicillium martensii	0.79
Bacillus cereus	0.93	Aspergillus niger	0.77
Rhizopus nigricans	0.93	Aspergillus ochraceous	0.77
Listeria monocytogenes	0.92	Aspergillus restrictus	0.75
Bacillus subtilis	0.91	Aspergillus candidus	0.75
Staphylococcus aureus (anaerobic)	0.9	Eurotium chevalieri	0.71
Saccharomyces cerevisiae	0.9	Eurotium amstelodami	0.7
Candida	0.88	Zygosaccharomyces rouxii	0.62
Staphylococcus aureus (aerobic)	0.86	Monascus bisporus	0.61

Εικόνα 14. Οι ελάχιστες τιμές ενεργότητας ύδατος, που απαιτούνται για την ανάπτυξη μικροοργανισμών (Carter, n.d.)

Ένα ακόμη πρόβλημα, που σχετίζεται με την ενεργότητα νερού, είναι το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης. Με αύξηση της ενεργότητας νερού πάνω από 0.35 με 0.40 σε προϊόντα που περιέχουν άμορφα σάκχαρα, αυτά ανακρυσταλλώνονται και απελευθερώνουν νερό, με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται ανεπιθύμητες μεταβολές στην ποιότητα και την υφή του τροφίμου.

Ακόμη, η ενεργότητα νερού επηρεάζει χημικές αντιδράσεις, επηρεάζοντας έτσι και τη διατηρησιμότητα των τροφίμων, κυρίως αυτών που είναι ξηρά ή μέσης υγρασίας. Γενικά με την αύξηση της τιμής της ενεργότητας ύδατος, αυξάνεται η ικανότητα του νερού να συμπεριφέρεται ως διαλύτης, καθώς και να παίρνει μέρος σε πληθώρα χημικών φαινομένων. Σχηματική παράσταση των ανωτέρω, παρουσιάζονται στο διάγραμμα σταθερότητας που ακολουθεί (Λουκιανού, 2021). Στην Εικόνα (15), παρουσιάζεται ο ολικός χάρτης σταθερότητας τροφίμων.



Εικόνα 15. Ολικός χάρτης σταθερότητας τροφίμων (Παπαδάκης, 2010)

4.2.7. Η επίδραση της θερμοκρασίας

Ωστόσο, ο πιο καθοριστικός περιβαλλοντικός παράγοντας είναι η θερμοκρασία. Η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά την ποιότητα και τη διάρκεια ζωής των τροφίμων, τον ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών, τις χημικές και μεταβολικές δραστηριότητες, καθώς επίσης και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά ενός τροφίμου. Ακόμη, είναι η παράμετρος που ελέγχεται λιγότερο από τη συσκευασία και ρυθμίζεται αποκλειστικά από τις συνθήκες αποθήκευσης (Esmail Mohammadian, 2020), (Στεριώτη, 2016).

Ιδιαίτερη σημασία έχουν οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας σε τρόφιμα που διατηρούνται υπό ψύξη, όπως είναι τα κρέατα, τα ιχθυηρά, τα γαλακτοκομικά προϊόντα κ.α., καθώς η ποιοτική υποβάθμιση και η συνολική διάρκεια ζωής του τροφίμου έχουν μεγάλη εξάρτηση από τις θερμοκρασιακές συνθήκες που επικρατούν σε αυτό, τόσο κατά τη μεταφορά, όσο και κατά τη συντήρησή του (Στεριώτη, 2016).

Στην ψυκτική αλυσίδα περιλαμβάνονται διάφορα στάδια μεταφοράς, σημεία διανομής και αποθήκευσης, από την παραγωγή των τροφίμων, σε αποθήκες, σε ψυγεία των καταστημάτων λιανικής πώλησης μέχρι τη μεταφορά τους στα οικιακά ψυγεία (Παπαμιχαήλ, 2017). Ο έλεγχος και η διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας στην ψυκτική αλυσίδα καθίσταται δύσκολος, ιδίως κατά τη διακίνησή των τροφίμων σε μεμονωμένα καταστήματα λιανικής, καθώς επίσης και κατά τη μεταφορά και την συντήρησή τους σε οικιακά ψυγεία, στα οποία παρατηρούνται σημαντικές αποκλείσεις από το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο συστήνεται να διατηρούνται. Με βάση την Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των τροφίμων (EFSA), τα οικιακά ψυγεία πρέπει να λειτουργούν σε εύρος θερμοκρασιών 0 - 5°C (Στεριώτη, 2016).

Πληθώρα μικροοργανισμών αναπτύσσονται ταχύτατα σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 5-60°C, το οποίο ονομάζεται «ζώνη κινδύνου». Σε αυτό το θερμοκρασιακό

εύρος, βακτήρια όπως Staphylococcus, Salmonella enteritidis, Escherichia coli και Campylobacter, έχουν χρόνο διπλασιασμού μόλις 20 λεπτά. Μια διακύμανση θερμοκρασίας, από 4 έως 12°C δεν ενισχύει μόνο την ανάπτυξη παθογόνων και αλλοιογόνων ψυχρότροφων μικροοργανισμών, αλλά και την ανάπτυξη μεσόφιλων μικροοργανισμών που μπορούν να πολλαπλασιαστούν σε αυτές τις θερμοκρασιακές συνθήκες. Επιπροσθέτως, αν ένα τρόφιμο εκτεθεί για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο της μίας ώρας σε θερμοκρασίες άνω των 32°C, καθίσταται μη ασφαλές και ακατάλληλο για βρώση (Esmail Mohammadian, 2020), (Μερκούρης, 2019), (Στεριώτη, 2016).

Ακόμα, η έκθεση ενός τροφίμου σε υψηλές θερμοκρασίες, μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στην περιεκτικότητά του σε θρεπτικά συστατικά, για παράδειγμα απώλεια θερμοευαίσθητων βιταμινών, απαραίτητων αμινοξέων και λιπαρών οξέων, ανόργανων αλάτων, καθώς και στη μείωση της πεπτικότητας των πρωτεϊνών, οδηγώντας σε αποχρωματισμό κρεάτων, τάγγιση των ελαίων και απώλεια πτητικών ενώσεων.

Επίσης, η θερμοκρασία σε συνδυασμό με άλλους παράγοντες, επηρεάζουν την οξείδωση των λιπιδίων, παράγοντας ενώσεις, όπως αλδεϋδες και κετόνες, με έντονη, δυσάρεστη οσμή και γεύση. Η υψηλή θερμοκρασία προκαλεί αύξηση του ποσοστού αντιδράσεων ελεύθερων ριζών (Esmail Mohammadian, 2020).

Ένα από τα πιο διαδεδομένα μοντέλα που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την επίδραση της θερμοκρασίας στην ποιότητα των τροφίμων είναι η σχέση Arrhenius, η οποία δίνεται από τον τύπο (1), ο οποίος δίνεται από την εξής σχέση:

$$k = k_A \times e^{\left(\frac{-E_A}{R \times T}\right)} \quad (1)$$

όπου k: η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης

k_A : η σταθερά Arrhenius

E_A : η ενέργεια ενεργοποίησης σε J/mol

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων η οποία ισούται με 8,314 J/mol K

T: η απόλυτη θερμοκρασία σε K

Διαφορετικά η παραπάνω σχέση μπορεί να εκφραστεί υπό τη μορφή (2) που δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\ln k = \ln k_A - \frac{E_A}{R \times T} \quad (2)$$

Για τον προσδιορισμό της τιμής του ρυθμού αντίδρασης, σχεδιάζεται το διάγραμμα του $\ln k$ ως προς το $1/T$, από το οποίο προκύπτει μια ευθεία με κλίση $-E_A/T$, όταν είναι γνωστές τουλάχιστον 3 διαφορετικές τιμές θερμοκρασιών και οι αντίστοιχες τιμές των k ή διαφορετικά με γραμμική προσαρμογή των δεδομένων στην εξίσωση (2). Για να επιτευχθεί αξιόπιστη εκτίμηση στις τιμές των E_A και k_A , είναι απαραίτητο να είναι γνωστές 5 ή 6 θερμοκρασίες. Διαφορετικά, όταν τα δεδομένα περιορίζονται σε 3 μόνο θερμοκρασίες, οι παράμετροι της εξίσωσης Arrhenius δύναται να υπολογιστούν είτε με γραμμική προσαρμογή, είτε με τη μέθοδο σημείου προς σημείο (Λουκιανού, 2021).

Ακόμη, αν ορίσουμε ως A τον δείκτη ποιότητας ενός τροφίμου, τότε η συνάρτηση της ποιότητας f(A), για μια έκθεση σε γνωστή μεταβαλλόμενη θερμοκρασία T, μπορεί να υπολογιστεί με βάση τον παρακάτω τύπο (3):

$$f(A) = \int_0^t k dt = k_A \int_0^t \exp \exp \left(-\frac{E_A}{R \times T(t)} \right) dt \quad (3)$$

Ένας άλλος τρόπος προσδιορισμού του f(A) είναι μέσω της δραστικής θερμοκρασίας T_{eff} . Η δραστική θερμοκρασία ορίζεται ως μια σταθερή θερμοκρασία έκθεσης, που για

το ίδιο χρονικό διάστημα, δύναται να προκαλέσει την ίδια μεταβολή ποιότητας ενός τροφίμου, συγκριτικά με συνθήκες μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας. Έτσι λοιπόν, το $f(A)$ προσδιορίζεται από την σχέση (4) η οποία είναι η εξής:

$$f(A)t = k_A \int_0^t \exp\left(-\frac{E_A}{R \times T}\right) (4)$$

(Τούλη, 2013).

Συμπερασματικά, ο αποτελεσματικός έλεγχος της θερμοκρασίας των τροφίμων κατά τη διανομή τους, ιδίως αυτών που συντηρούνται υπό ψύξη, έχει υψίστη σημασία για την εμπορική τους βιωσιμότητα, διότι ένα μεγάλο μέρος των προϊόντων αυτών, αποκλίνουν σημαντικά από το συνιστώμενο θερμοκρασιακό εύρος κατά τη διάρκεια της μεταφοράς τους. Για αυτό το λόγο, καθίσταται απαραίτητη η εφαρμογή ενός αριστοποιημένου συστήματος, το οποίο θα διασφαλίζει την ασφάλεια και την ποιότητα των τροφίμων, μέσω συνεχών παρακολουθήσεων των συνθηκών αποθήκευσης, από τη στιγμή της παραγωγής, έως τη στιγμή που θα καταναλωθεί (T. Tsironi, 2016).

Ουσιαστική λύση στα παραπάνω προβλήματα και υψίστης σημασίας εργαλείο για την διαχείριση της ποιότητας και της ασφάλειας των τροφίμων, αποτελεί ένας πρακτικός τρόπος για να παρακολουθείται το ιστορικό του χρόνου-θερμοκρασίας των προϊόντων σε όλα τα στάδια ψυκτικής αλυσίδας. Για αυτό το σκοπό, έχουν μελετηθεί και αναπτυχθεί έξυπνα συστήματα συσκευασίας, αποτελούμενα από χρωματομετρικούς δείκτες/ αισθητήρες και βασιζόμενα σε φυσικές χρωστικές ουσίες (P.S. Taoukis, Reliability of Time-Temperature Indicators as Food Quality Monitors Under Nonisothermal Conditions, 1989), (Στεριώτη, 2016), (Esmail Mohammadian, 2020), (Παπαμιχαήλ, 2017).

4.2. Χρονοθερμοκρασιακοί δείκτες ή ολοκληρωτές ΤΤΙ

Τα έξυπνα συστήματα συσκευασίας έχουν τη δυνατότητα να ελέγχουν την ποιότητα των τροφίμων και να ενημέρωνουν για την κατάσταση του την ίδια στιγμή, άμεσα ή έμμεσα. Η σημαντικότητά τους έγκειται, στο ότι μπορούν να ελέγχουν την ψυχρή αλυσίδα, μειώνοντας τον όγκο των απορριμμάτων και παρέχοντας μια αποτελεσματικότερη διαχείριση της ποιότητας των τροφίμων. Με τον σχεδιασμό αξιόπιστων μοντέλων, που αφορούν την μεταβολή της ποιότητας και την κινητική τόσο του προϊόντος, όσο και της απόκρισης του χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη, μπορεί να παρακολουθηθεί η διακύμανση της θερμοκρασίας, καθώς και η επίδρασή της στα προϊόντα και να μεταφραστεί ποσοτικά η ποιότητα αυτών, καθ' όλη τη διάρκεια ζωής τους (T. Tsironi, 2016).

Οι Χρονοθερμοκρασιακοί δείκτες ή ολοκληρωτές αποτελούν πρωτοποριακά συστήματα επισήμανσης τροφίμων, τα οποία μπορούν να λειτουργούν συμπληρωματικά με την ημερομηνία λήξης των προϊόντων, ελέγχοντας το ιστορικό της θερμοκρασίας από το στάδιο της παραγωγής και όλες τις ενδιάμεσες φάσεις διανομής, μέχρι να τη στιγμή που θα ανοιχθεί η συσκευασία του προϊόντος από τον καταναλωτή, ανιχνεύοντας προβληματικά σημεία στην ψυκτική αλυσίδα. Οι χρονοθερμοκρασιακοί δείκτες ή ολοκληρωτές έχουν τη μορφή μιας “ζωντανής” αυτοκόλλητης ετικέτας, ή είναι ενσωματωμένοι στην ίδια τη συσκευασία του τροφίμου (P.S. Taoukis, Applicability of Time-Temperature Indicators as Shelf Life Monitors of Food Products, 1989), (Παπαμιχαήλ, 2017).

4.2.1. Ορισμός Χρονοθερμοκρασικού δείκτη

Ένας χρονοθερμοκρασιακός δείκτης ή ολοκληρωτής ορίζεται ως ένα απλό σύστημα, χαμηλού κόστους, το οποίο μπορεί με μια εύκολα μετρήσιμη μεταβολή, που εξαρτάται από το χρόνο και τη θερμοκρασία, να αντικατοπτρίσει το πλήρες ή μερικό θερμοκρασιακό προφίλ του τροφίμου, στο οποίο είναι προσαρτημένο (P.S. Taoukis, Time Temperature Indicators, 2003), (Καλιούπη, 2016), (Τούλη, 2013).

4.2.2. Αρχή λειτουργίας των ΤΤΙ

Η αρχή λειτουργίας των χρονοθερμοκρασιακών δεικτών βασίζεται σε κάποια μηχανική, χημική, ηλεκτροχημική, ενζυμική ή μικροβιολογική αναντίστροφη μεταβολή, εκφραζόμενη ως μια ορατή απόκριση, με τη μορφή μιας παρατηρούμενης μηχανικής παραμόρφωσης, μετακίνηση μιας οπτικής ένδειξης, ή μιας αλλαγής χρώματος. Ο ρυθμός της αναντίστροφης μεταβολής αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ως εκ τούτου, η ορατή απόκριση παρέχει μια συνολική ένδειξη των συνθηκών θερμοκρασίας στις οποίες έχει εκτεθεί ο δείκτης (Τούλη, 2013).

4.2.3. Κατηγοριοποίηση των ΤΤΙ

Σύμφωνα με την πιο πρόσφατη ταξινόμηση, οι ΤΤΙs χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

4.2.3.1. Δείκτες Κρίσιμης Θερμοκρασίας (CTIs)

Οι δείκτες αυτοί έχουν δημιουργηθεί, λαμβάνοντας υπόψη μια συγκεκριμένη θερμοκρασία αναφοράς και περιλαμβάνοντας ένα στοιχείο του χρόνου. Εντούτοις, δεν δίνουν πληροφορίες για το ιστορικό έκθεσης του προϊόντος σε θερμοκρασίες άνω ή κάτω από τη θερμοκρασία αναφοράς. Ουσιαστικά, οι CTIs, ενημερώνουν τους καταναλωτές, ότι το προϊόν εκτέθηκε σε ακατάλληλη θερμοκρασία για χρονικό διάστημα ικανό, ώστε να υποβαθμίσει την ποιότητα ή την ασφάλειά του. Παρόλα αυτά, μέσω των CTIs, δίνεται η δυνατότητα προειδοποίησης σε περιπτώσεις, όπου διάφορες φυσικοχημικές ή βιολογικές αντιδράσεις παρουσιάζουν μια ασυνεχή μεταβολή στο ρυθμό τους, με χαρακτηριστικό παράδειγμα την αναντίστροφη αλλοίωση της υφής, που προκαλείται, από τη μεταβολή φάση, κατά την απόψυξη ή την κατάψυξη. Ακόμη, οι CTIs, μπορούν να καταστούν ιδιαίτερα χρήσιμοι σε περιπτώσεις, όπου πάνω ή κάτω από μια θερμοκρασία αναφοράς, λαμβάνει χώρα μετουσίωση μιας πρωτεΐνης ή αναπτύσσεται ένας παθογόνος μικροοργανισμός (Τούλη, 2013), (Πολεμαρχάκη, 2015).

4.2.3.2. Ολοκληρωτές Κρίσιμης Θερμοκρασίας - Χρόνου (CTTI)

Μέσω αυτών των δεικτών, αντικατοπτρίζεται η συνολική έκθεση του προϊόντος, στο οποίο προσαρμόζονται, σε θερμοκρασίες άνω ή κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία αναφοράς, ενώ ταυτόχρονα, δίνεται η δυνατότητα μετάφρασης της απόκρισης σε ισοδύναμο χρόνο έκθεσης του προϊόντος στην κρίσιμη θερμοκρασία αναφοράς. Η αξία αυτών των συστημάτων έγκειται στο ότι μπορούν να αναδείξουν προβλήματα κατά την αλυσίδα διακίνησης των προϊόντων, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις που η διακύμανση της θερμοκρασίας πέρα από την κρίσιμη, ενισχύει αντιδράσεις που θέτουν σε κίνδυνο την ποιότητα και την ασφάλεια ορισμένων τροφίμων. Παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων είναι η ανάπτυξη μικροοργανισμών, καθώς και η δραστητικότητα των ενζύμων (Τούλη, 2013).

4.2.3.3. Χρονο-Θερμοκρασιακοί Ολοκληρωτές ή Δείκτες (TTI)

Με τη χρήση TTIs, δίνεται μια συνεχής απόκριση, εξαρτώμενη από το θερμοκρασιακό ιστορικό του προϊόντος. Με μία μόνο μέτρηση, μπορεί να δώσει το συνολικό χρονοθερμοκρασιακό ιστορικό του τροφίμου. Η σπουδαιότητά τους έγκειται στο ότι μπορούν να αναδείξουν μια μέση τιμή θερμοκρασίας στην οποία εκτέθηκε το προϊόν σε όλα τα στάδια της εφοδιαστικής αλυσίδας και στο ότι μπορούν να συσχετισθούν με συνεχείς αντιδράσεις υποβάθμισης της ποιότητας των τροφίμων, οι οποίες εξαρτώνται από τη θερμοκρασία (Τούλη, 2013).

4.2.4 Χαρακτηριστικά ενός ιδανικού χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη

Η αποτελεσματικότητα ενός χρονοθερμοκρασιακού δείκτη κρίνεται κυρίως, από την ικανότητά του να δείχνει μια συνεχή αναντίστροφη μεταβολή, ο ρυθμός της οποίας να αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Πέραν όμως αυτού του χαρακτηριστικού, υπάρχουν αρκετές ακόμα επιθυμητές ιδιότητες, οι οποίες είναι καθοριστικές, ώστε να χαρακτηριστεί ένας δείκτης αποτελεσματικός. Μερικές από τις επιθυμητές ιδιότητες, για να χαρακτηριστεί ένας χρονοθερμοκρασιακός δείκτης ως ιδανικός αναφέρονται επιγραμματικά παρακάτω:

- Ο δείκτης θα πρέπει να ανταποκρίνεται σε μια συνεχή χρονοθερμοκρασιακή μεταβολή.
- Η μεταβολή αυτή θα πρέπει να εκφράζεται ως μια ορατή, εύκολα μετρήσιμη αναντίστροφη απόκριση.
- Ακόμα, η μεταβολή αυτή, θα πρέπει να σχετίζεται πάντα με την ποιοτική υποβάθμιση, όπως και με την εναπομένουσα διάρκεια ζωής του τροφίμου.
- Θα πρέπει να είναι αξιόπιστος και να ανταποκρίνεται πάντα με τον ίδιο τρόπο στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας.
- Θα πρέπει να είναι φθηνός.
- Θα πρέπει να είναι ευέλικτος, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικές μορφές του σε διαφορετικά εύρη θερμοκρασίας και να έχει χρονική διάρκεια απόκρισης από μερικές μέρες, έως περισσότερο από ένα έτος.
- Θα πρέπει να μπορεί να προσαρμοστεί με ευκολία στη συσκευασία του τροφίμου, ενώ ταυτόχρονα θα πρέπει να είναι συμβατός με μια ταχεία διεργασία συσκευασίας.
- Θα πρέπει η διάρκεια ζωής του να είναι μεγάλη πριν την ενεργοποίησή του, ώστε να μπορεί να αποθηκεύεται για μεγάλα χρονικά διαστήματα, χωρίς να προκαλείται ανησυχία για το αν θα αλλοιωθεί, ενώ παράλληλα να γίνεται με εύκολο τρόπο η ενεργοποίησή του.
- Ο δείκτης θα πρέπει να επηρεάζεται αποκλειστικά από τις συνθήκες θερμοκρασίας και από κανέναν άλλο περιβαλλοντικό παράγοντα.
- Θα πρέπει να εμφανίζει μεγάλη αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις, που σχετίζονται με διεργασίες που θα μπορούσε να υποστεί ένα τρόφιμο, ώστε η απόκρισή του να παραμένει αλώβητη από αυτές.
- Απαιτείται να είναι μη τοξικός, ώστε να μην υπάρξει μόλυνση, σε περίπτωση επαφής με το τρόφιμο.

- Θα πρέπει να μεταφέρει ένα σαφές μήνυμα στον καταναλωτή ή οποιονδήποτε άλλο ενδιαφερόμενο για την ποιότητα και την εναπομένουσα διάρκεια ζωής του τροφίμου.

Θα πρέπει να καταστεί σαφές, ότι στην πράξη κανένας χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης δεν συνάδει πλήρως με τα χαρακτηριστικά που προειπώθηκαν, σε βαθμό τέτοιο που θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ιδανικό. Εντούτοις, η συνεχής εξέλιξη και η βελτίωση των δεικτών, φέρει ως αποτέλεσμα την ικανοποιητική προσέγγιση του μοντέλου του ιδανικού χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη. (Λουκιανού, 2021).

4.2.5. Κινητική απόκριση των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών

Για την αξιοπιστία της χρήσης ενός χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη, είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί πρώτα μια συστηματική κινητική μελέτη της απόκρισης του δείκτη, καθώς επίσης και των κυριότερων παραμέτρων ποιότητας του τροφίμου, στο οποίο πρόκειται να προσαρμοστεί ο συγκεκριμένος δείκτης. Η μελέτη αυτή γίνεται, για να προσδιοριστούν οι τιμές των κινητικών παραμέτρων των αποκρίσεων, καθώς και των αβεβαιοτήτων τους, ώστε να αποδειχθεί ότι ο εκάστοτε δείκτης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συγκεκριμένο τρόφιμο και να ληφθούν σωστές προβλέψεις για την εναπομένουσα διάρκεια ζωής του τροφίμου, σε οποιοδήποτε στάδιο της ψυκτικής αλυσίδας. Αρχικά, γίνεται διερεύνηση του κατάλληλου μαθηματικού μοντέλου, το οποίο θα χαρακτηρίσει την απόκριση του χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη. (Μπαλαμάτση, 2021).

Αν οριστεί ως X , η μετρήσιμη μεταβολή του δείκτη, τότε η συνάρτηση απόκρισης του χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη, « $f(x)$ » μπορεί να υπολογιστεί με μια απλή γραμμική έκφραση του χρόνου, για μια σταθερή θερμοκρασία, η οποία θα είναι της μορφής:

$$f(x) = k \times t \quad (5)$$

όπου t : ο χρόνος,

k : ο ρυθμός απόκρισης του χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη,

και $f(X)$: η συνάρτηση της απόκρισης του χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη.

Ο ρυθμός της απόκρισης του χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη, « k », εξαρτάται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τον τύπο Arrhenius και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$k = k_1 \times e^{\left(-\frac{E_A}{R \times T}\right)} \quad (6)$$

όπου k_1 : ο προεκθετικός συντελεστής,

R : η σταθερά των αερίων, της οποίας η τιμή είναι 8,314 J/mol K

T : η θερμοκρασία σε βαθμούς Κέλβιν

και E_A : η ενέργεια ενεργοποίησης του χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη, σε kJ/ mol.

Η εξίσωση (6) μπορεί να εκφραστεί και με τη μορφή:

$$\ln k = \ln k_1 - \frac{E_A}{R \times T} \quad (7)$$

Η ενέργεια ενεργοποίησης E_A , δύναται να υπολογιστεί, από το ημιλογαριθμικό διάγραμμα που προκύπτει από τις τιμές του $\ln k$ έναντι του $1/T$. Η κλίση της ευθείας

γραμμής ισούται με $-E_A/R$, οπότε μέσω αυτής μπορεί να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης του χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη, όταν είναι γνωστές 3 ή περισσότερες θερμοκρασίες (Esmaeil Mohammadian, 2020), (Πολεμαρχάκη, 2015).

4.2.6. Αντιστοίχιση απόκρισης ενός χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη με την ποιότητα των τροφίμων

Έναυσμα για την ανάπτυξη συστημάτων χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών, αποτέλεσε η κατανόηση των ισχυρών επιδράσεων που προκαλούν στην υποβάθμιση της ποιότητας των τροφίμων, οι θερμοκρασιακές συνθήκες που επικρατούν σε αυτό κατά τη διάρκεια της συντήρησής του.

Μια πρώτη προσέγγιση του συσχετισμού της απόκρισης των δεικτών με την ποιοτική υποβάθμιση των τροφίμων έγινε, μέσω της δημιουργίας μιας συνολικής καμπύλης, η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη διάρκεια ζωής για μια γενική τάξη τροφίμων και της κατασκευής ενός δείκτη, ο οποίος συμπεριφέρεται σύμφωνα με την καμπύλη θερμοκρασιακής εξάρτησης του τροφίμου, με βάση με τον απαιτούμενο χρόνο, για κάποιο συγκεκριμένο σημείο της κλίμακας.

Εντούτοις, μέσω διαφόρων μελετών, διαπιστώθηκε ότι η συμπεριφορά των ΤΠΙ στις θερμοκρασιακές διακυμάνσεις, θα πρέπει να σχετίζεται με τη συμπεριφορά του εκάστοτε τροφίμου στο οποίο πρόκειται να προσαρμοστούν και όχι μιας γενικής κατηγορίας τροφίμων, καθώς παρατηρήθηκε ότι ακόμα και τρόφιμα ίδιας κατηγορίας (πχ. κατεψυγμένα), παρουσίαζαν αξιοσημείωτες διαφορές στην ποιοτική υποβάθμιση και τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας.

Με άλλα λόγια, για την κατασκευή ενός αξιόπιστου χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη, θα πρέπει να αναπτυχθεί μια προσέγγιση, που να είναι ικανή να σχετίζει το πως αποκρίνεται ένας συγκεκριμένος τύπος χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη, τόσο με την ποιοτική υποβάθμιση, όσο και με την εναπομένουσα διάρκεια ζωής του εκάστοτε τροφίμου στο οποίο προσαρμόζεται, είτε αυτό εκτεθεί σε σταθερή, είτε μεταβαλλόμενη θερμοκρασία.

Μέσω των κινητικών εξισώσεων, στις οποίες περιγράφεται, τόσο η ποιοτική υποβάθμιση των τροφίμων, όσο και η απόκριση ενός χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη στις ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες, δύναται να δημιουργηθεί ένα σχεδιάγραμμα, από το οποίο μπορεί να εκτιμηθεί η τιμή του παράγοντα ποιότητας A , οποιαδήποτε χρονική στιγμή, μέσω της μετρούμενης αλλαγής X του δείκτη, την εκάστοτε χρονική στιγμή (Πολεμαρχάκη, 2015).

Από τις σημαντικότερες έννοιες και παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά το σχεδιασμό ενός συστήματος χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη, καθίσταται ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης. Η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης αντικατοπτρίζει την εξάρτηση των ρυθμών αντιδράσεων από τη θερμοκρασία. Ο προσδιορισμός αυτός γίνεται, βασιζόμενος σε δύο παράγοντες, την εξάρτηση των χημικών αντιδράσεων από τη θερμοκρασία, που περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius και τις αντιδράσεις Maillard και οξείδωσης των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών (Esmaeil Mohammadian, 2020).

Το σχεδιάγραμμα, στηρίζεται στη γνώση των κινητικών χαρακτηριστικών της ποιότητας του εκάστοτε τροφίμου $f(A)$, k_A , E_A , καθώς και των κινητικών χαρακτηριστικών απόκρισης του προσαρτημένου χρονοθερμοκρασιακού δείκτη $f(X)$,

k_{TTI} και E_{ATTI} . Από την μετρούμενη απόκριση του X , σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή, μπορεί να γίνεται ο υπολογισμός της τιμής του παράγοντα της ποιότητας του τροφίμου A_t , μέσω των ακόλουθων βημάτων:

1. Υπολογίζεται η τιμή της συνάρτησης απόκρισης $f(X)_t$ του χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη, μέσω της μετρούμενης τιμής X_t .
2. Εκτιμάται η τιμή της δραστικής θερμοκρασίας T_{eff} , μέσω της οποίας περιγράφεται η κατανομή της θερμοκρασίας και υπολογίζεται από τη σχέση Arrhenius.
3. Μέσω των κινητικών χαρακτηριστικών της ποιοτικής υποβάθμισης του τροφίμου, καθώς και της T_{eff} , υπολογίζεται η τιμή της συνάρτησης της ποιότητας $f(A)$, καθώς και η τιμή του δείκτη ποιότητας A_t , ο οποίος αντικατοπτρίζει τον βαθμό την ποιοτικής υποβάθμισης. Μάλιστα, υπό τον όρο ότι η συνάρτηση ποιότητας $f(A)_t$ είναι γνωστή, υπάρχει η δυνατότητα υπολογισμού της εναπομένουσας διάρκειας ζωής του τροφίμου (SL_R) αυτού.

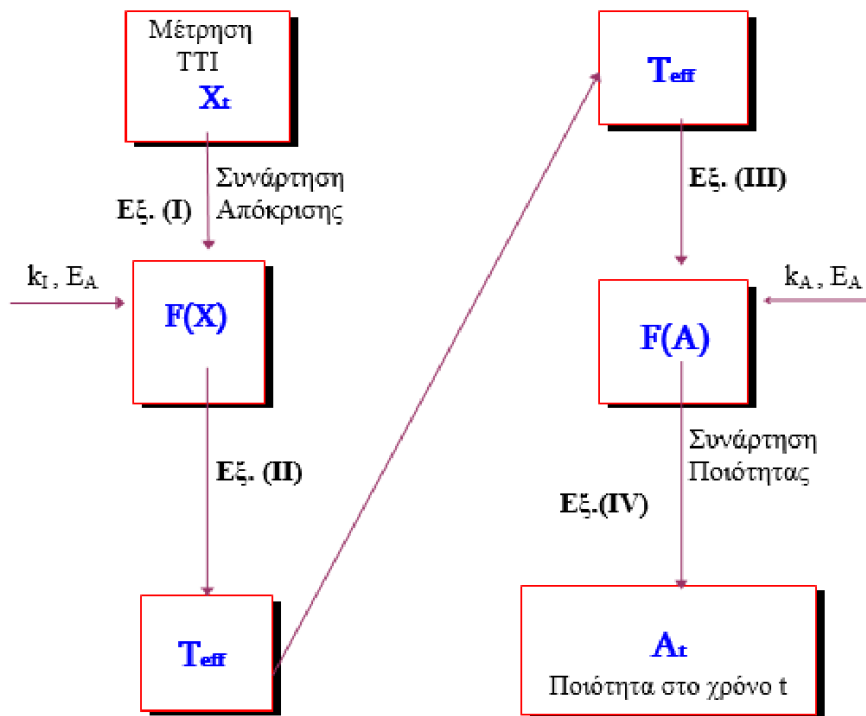
Είναι αξιοσημείωτο, ότι στο μοντέλο που αναφέρθηκε παραπάνω, έχει γίνει η υπόθεση, ότι για δεδομένη κατανομή θερμοκρασίας, θεωρείται ότι η $T_{eff(τροφίμου)} = T_{eff(TTI)}$. Ωστόσο, η παραδοχή αυτή, ισχύει μόνο όταν $E_{A(τροφίμου)} = E_{A(TTI)}$. Με άλλα λόγια, η δραστική θερμοκρασία, τόσο του τροφίμου, όσο και του χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη, είναι ίσες, εφόσον και οι ενέργειες ενεργοποίησης είναι ίσες. Βέβαια, όταν η θερμοκρασία είναι σταθερή, τότε προφανώς οι δραστική θερμοκρασία του τροφίμου και του χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη θα ταυτίζονται (Πολεμαρχάκη, 2015).

Για να έχει πρακτική εφαρμογή ένας χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης, είναι ζωτικής σημασίας η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησής του, να προσεγγίζει, όσο το δυνατόν περισσότερο αυτήν του τροφίμου, καθώς αυτή είναι που δείχνει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της απόκρισης του χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη. Συνήθως, η απόκλιση μεταξύ των τιμών των $E_{A(τροφίμου)}$ και $E_{A(TTI)}$ κυμαίνεται στα 25 kJ/ mol. Έχει διαπιστωθεί ότι αν η διαφορά μεταξύ των $E_{A(τροφίμου)}$ και $E_{A(TTI)}$ είναι μικρότερη από 40kJ/ mol, τότε οι δραστικές θερμοκρασίες του τροφίμου και του χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη θα διαφέρουν κατά 0,4 - 1,8 °C και έτσι για την εκτίμηση της ποιότητας, το σφάλμα θα είναι μικρότερο από 15%, το οποίο σε πολλές περιπτώσεις θεωρείται αποδεκτό. Εξάλλου, δεν είναι εύκολο να βρεθεί ένας χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης, το οποίο να έχει ακριβώς την ίδια E_A , με αυτή του τροφίμου. Γενικότερα ισχύει ότι, όσο μικρότερη είναι η διαφορά μεταξύ των ενεργειών ενεργοποίησης, τόσο πιο ακριβής θα είναι η ένδειξη του χρονοθερμοκρασιακού δείκτη, αναφορικά με την πραγματική εναπομένουσα διάρκεια ζωής του τροφίμου (Esmaeil Mohammadian, 2020), (Πολεμαρχάκη, 2015).

Η ενέργεια ενεργοποίησης, δύναται να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της διάρκειας ζωής ενός τροφίμου. Λόγω της πολυπλοκότητας και το πλήθος των αντιδράσεων που σχετίζονται με ποιότητα και την ασφάλεια των τροφίμων, η χρήση μαθηματικών

μοντέλων αποτελεί σημαντικό εργαλείο για την πρόβλεψη της μεταβολής της ποιότητας αυτών, λόγω των παραπάνω αντιδράσεων. Γνωρίζοντας ότι οι μεταβολές στην ποιότητα και την ασφάλεια των τροφίμων ακολουθούν μηδενικής, πρώτης και δεύτερης τάξης κινητικές αντιδράσεις, η εναπομένουσα διάρκεια ζωής καθορίζεται, χρησιμοποιώντας έναν ή και περισσότερους δείκτες ποιότητας, οι οποίοι μπορεί να είναι η οξύτητα, το χρώμα, ή η ενδεχόμενη ύπαρξη συστατικών που εμπεριέχουν κινδύνους, με τη χρήση κινητικής διαμόρφωσης. Πρακτικά, οι καμπύλες απόκρισης των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών, μπορούν να οριστούν ως σταθερά ταχύτητας αντίδρασης «k», συναρτήσεως του χρόνου «t». Έτσι, αφού εγκριθεί η σταθερά k, η E_A υπολογίζεται με βάση την εξίσωση Arrhenius (Esmaeil Mohammadian, 2020). Στην Εικόνα (16) που ακολουθεί παρουσιάζεται το διάγραμμα εφαρμογής των ΤΠΙ στον έλεγχο ποιότητας των τροφίμων.

ΛΟΓΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΩΝ ΤΠΙ



Εικόνα 16. Λογικό διάγραμμα εφαρμογής των ΤΠΙ στον έλεγχο ποιότητας των τροφίμων (Πολεμαρχάκη, 2015).

Η προηγούμενη κινητική προσέγγιση που συσχετίζει την απόκριση των ΤΠΙ με την ποιότητα των εξεταζόμενων τροφίμων, εφαρμόζεται κυρίως σε ευαλλοίωτα τρόφιμα που συντηρούνται σε θερμοκρασίες ψυγείου. Ωστόσο, η ίδια προσέγγιση βρίσκει εφαρμογή και σε κατεψυγμένα τρόφιμα, κάτω από συγκεκριμένες προϋποθέσεις, που σχετίζονται με την καταλληλότητα της εξίσωσης Arrhenius, σε όλο το φάσμα θερμοκρασιών, καθώς και με την παραδοχή, ότι τα τρόφιμα δεν αποψύχονται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής τους (Giannakourou M., 2003), (Πολεμαρχάκη, 2015).

4.2.7. Σφάλματα στην εκτίμηση της δραστηκής θερμοκρασίας T_{eff}

Η πραγματική δραστηκή θερμοκρασία του τροφίμου μπορεί να διαφέρει από την εκτιμώμενη του χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη, για διαφορετικές θερμοκρασιακές κατανομές. Οι βασικότεροι λόγοι σφάλματος για την εκτιμώμενη $T_{eff(TTI)}$ είναι οι εξής:

1. Η απόκλιση των μετρήσεων της απόκρισης μεταξύ ίδιων δεικτών, στις ίδιες χρονοθερμοκρασιακές συνθήκες. Η λύση για αυτήν την πηγή σφάλματος είναι η αριστοποίηση της κατασκευής των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών, έτσι ώστε κάθε δείκτης να έχει μια επαναλήψιμη απόκριση. Για την ελαχιστοποίηση του σφάλματος αυτού σε κινητικές μελέτες απόκρισης των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών, συνίσταται η χρησιμοποίηση πληθώρας δειγμάτων του ίδιου χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη, σε κάθε πειραματική διαδικασία.
2. Η στατιστική αβεβαιότητα για τις παραμέτρους της σχέσης Arrhenius. Στην κινητική μελέτη των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών, εφαρμόζεται η εξίσωση Arrhenius, με την παραδοχή ότι η ενζυμική αντίδραση ακολουθεί τη σχέση αυτή. Οι παράμετροι E_A και k_0 , υπολογίζονται βασιζόμενοι σε μια γραμμική προσαρμογή, όμως αυτή συνοδεύεται από κάποιο σφάλμα. Εντούτοις, αυτή η πηγή σφάλματος μπορεί να ελαχιστοποιηθεί, χρησιμοποιώντας τουλάχιστον 5 θερμοκρασίες και εκφράζεται με τον υπολογισμό των διαστημάτων εμπιστοσύνης.
3. Η διαφορά των τιμών των ενεργειών ενεργοποίησης μεταξύ του τροφίμου και του χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη. Πρόκειται για συστηματικό σφάλμα. Γενικά, ισχύει ότι όσο πιο κοντά είναι η τιμή της E_A σε αυτή του τροφίμου, τόσο περισσότερο ελαχιστοποιείται το σφάλμα στον υπολογισμό της T_{eff} (Λουκιανού, 2021).

4.3. Αντίδραση των φυσικών χρωστικών στις αλλαγές θερμοκρασίας

Υπάρχει μια πληθώρα παραγόντων που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, οι οποίοι επηρεάζουν τη σταθερότητα των ανθοκυανινών, προκαλώντας μεταβολές στη δομή τους, με βασικότερους το οξυγόνο, τα αέρια, τα μεταλλικά ιόντα, διάφοροι διαλύτες, ένζυμα και χημικές αντιδράσεις, τη θερμοκρασία, την υγρασία και το pH. Αυτοί οι παράμετροι δύναται να προκαλέσουν αλλαγές στη δομή των ανθοκυανινών και να οδηγήσουν σε μειωμένης σταθερότητας πολυμερή (Esmail Mohammadian, 2020).

Έχει αποδειχθεί ότι δομή των ανθοκυανινών, παραμένει σταθερή σε θερμοκρασιακές συνθήκες ψυγείου. Από την άλλη, σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 30°C, προκαλείται υποβάθμιση και αποχρωματισμός των ανθοκυανινών (Esmail Mohammadian, 2020). Σε μια έρευνα, που σχετιζόταν με την κινητική αποικοδόμηση των ανθοκυανινών σε χυμό ροδιού κατά την αποθήκευση, δείγματα παστεριωμένου χυμού ροδιού

συντηρήθηκαν σε θερμοκρασίες 4, 20 και 37°C για 210 ημέρες. Σε αυτή τη μελέτη, παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά στο χρώμα των δειγμάτων που αποθηκεύτηκαν στις θερμοκρασίες 20 και 37°C, συγκριτικά με αυτών που συντηρήθηκαν στους 4°C. Η διαφορά αυτή αποδόθηκε στην αποικοδόμηση ή τον πολυμερισμό των ανθοκυανινών σε υψηλές θερμοκρασίες. Αποτέλεσμα των ανωτέρω, ήταν η αλλαγή του χρώματος στους χυμούς που αποθηκεύτηκαν στις θερμοκρασίες 20 και 37°C, από κόκκινο σε καφέ. Ακόμη, αποδείχθηκε ότι η αποικοδόμηση της ανθοκυανίνης του χυμού ροδιού, ακολουθεί κινητική αντίδρασης πρώτης τάξης κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης (Hamidreza Alighourchi, 2009). Σε μια άλλη έρευνα που αφορούσε τη σταθερότητα του χρώματος σε μαρμελάδες φράουλας, κατά τη διάρκεια αποθήκευσης, διαπιστώθηκε επίσης ότι η σταθερότητα των ανθοκυανινών επηρεάζεται έντονα από τη θερμοκρασία, καθώς σε δείγματα που αποθηκεύτηκαν σε 20°C, παρατηρήθηκε πολύ πιο αργή αποικοδόμηση της ανθοκυανίνης, συγκριτικά με αυτά που αποθηκεύτηκαν στους 37°C. Ακόμη, διαπιστώθηκε ότι κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας, η συγκέντρωση της ανθοκυανίνης, παρουσίασε μείωση σε ποσοστά από 10 έως 80% (Patras Ankin, 2010).

Όπως αρκετές φυσικές χρωστικές, έτσι και οι βεταλαΐνες, διαθέτουν μειωμένη σταθερότητα, σε σχέση με τις συνθετικές χρωστικές. Ωστόσο, αντιοξειδωτικά, καθώς και χηλικοί παράγοντες, μπορούν να λειτουργήσουν ως σταθεροποιητές, όμως παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το φως και το οξυγόνο, επιδρούν αρνητικά στην ακεραιότητα της βεταλαΐνης. Έτσι, η σταθερότητα των βεταλαΐνών, παρουσιάζει μεγάλη εξάρτηση από τη θερμοκρασία καθώς και τη διάρκεια μιας θερμικής επεξεργασίας (Esmail Mohammadian, 2020). Η εξάρτηση αυτή, επαληθεύεται και από μια μελέτη που αφορούσε τη σταθερότητα του χρώματος και την αλλαγή βιοδραστικών ενώσεων σε συμπυκνωμένο χυμό από κόκκινα τεύτλα κατά την αποθήκευση σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι οι βετακυανίνη και η βεταξανθάνη, για το ίδιο χρονικό διάστημα αποθήκευσης, αποικοδομούνται πιο αργά στους 25°C, σε σύγκριση με τους 35 και τους 45°C (Nilay Kayin, 2019). Για να ελαχιστοποιηθεί η μεταβολή του χρώματος στα διαλύματα που περιέχουν βετακυανίνη, απαιτείται ελάχιστη θερμική έκθεση. Ακόμα, η συντήρηση σε θερμοκρασίες μικρότερες των 10°C για τουλάχιστον μία μέρα, είναι ικανή για να προκαλέσει τη βέλτιστη αναγέννηση της χρωστικής (Esmail Mohammadian, 2020).

4.4. Βιοαποικοδομήσιμες μεμβράνες, οι οποίες ανταποκρίνονται στις αλλαγές της θερμοκρασίας και είναι βασισμένες σε φυσικές χρωστικές

Οι χρονοθερμοκρασιακοί δείκτες που βασίζονται σε φυσικές χρωστικές, θεωρούνται από τα πιο σύγχρονα, αλλά και κοινά έξυπνα συστήματα συσκευασίας τροφίμων, λόγω του ότι είναι απλά, εφαρμόζονται εύκολα, ενώ η απόκρισή τους δεν εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του προϊόντος, αλλά από τις μεταβολές της θερμοκρασίας. Εφαρμόζοντας αυτά τα συστήματα, αποκτάται καλύτερος έλεγχος της ψυχρής αλυσίδας, βελτιστοποιείται η εναλλαγή αποθεμάτων, γίνεται μείωση της ποσότητας των αποβλήτων και όλα αυτά, συνδυαστικά με την αποτελεσματικότερη διαχείριση της

διάρκειας ζωής των προϊόντων. Έτσι λοιπόν, η χρήση μεμβρανών που ανταποκρίνονται τόσο στη θερμοκρασία, όσο και στο χρόνο και οι οποίες είναι βασισμένες σε φυσικές χρωστικές τροφίμων, έχει προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον τόσο στη βιομηχανία, όσο και στους ερευνητές.

Έχει αξιολογηθεί μια μεγάλη γκάμα εμπορικών χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών ως προς την παρακολούθηση των συνθηκών διαφόρων ευπαθών τροφίμων. Παραδείγματα εμπορικών χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών, είναι δείκτες με βάση το πολυμερές (μεταβολή χρώματος δείκτη από άχρωμο σε μπλε), μικροβιολογικοί δείκτες (μεταβολή χρώματος από πράσινο σε κόκκινο), φωτοχρωμικοί δείκτες (μεταβολή από σκούρο μπλε σε άχρωμο), δείκτες με βάση τη διάχυση (μεταβολή από κίτρινο σε ροζ χρώμα) και τέλος ενζυματικοί δείκτες (μεταβολή από πράσινο σε κίτρινο και τέλος σε κόκκινο). Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών, είναι σημαντικό να επιλέγονται έτσι, ώστε να έχουν συμβατά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά με το πολυμερές που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως βασική πρώτη ύλη για τη συσκευασία των προϊόντων.

Η εφαρμογή των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών, έχει μελετηθεί για την παρακολούθηση του χρονο-θερμοκρασιακού ιστορικού σε πληθώρα προϊόντων τροφίμων, όπως σε παστεριωμένα/ αποστειρωμένα γάλατα, με σκοπό να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα της θερμικής επεξεργασίας, σε γαρίδες, μαγειρεμένο κρέας, καθώς και πολλών άλλων ευπαθών τροφίμων. Παρακάτω παρατίθενται διάφορα αποτελέσματα και αξιολογήσεις ερευνών που αφορούν την εφαρμογή χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών, οι οποίοι βασίζονται σε φυσικές χρωστικές.

Για παράδειγμα, σε έναν χρωματομετρικό δείκτη που παρασκευάστηκε από τους Maciel et al, ενσωματώθηκαν ανθοκυανίνες σε μια μεμβράνη που αποτελούνταν από χιτοζάνη και χαρτί, παρατηρούνταν δε αναντίστρεπτες μεταβολές στο χρώμα, από ανοιχτό ιώδες σε ανοιχτό κίτρινο, ως απόκριση σε ποικίλες θερμοκρασίες, σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 40 έως 70°C. Μάλιστα, αποδείχθηκε ότι ο δείκτης αυτός, έχει πολύ καλές δυνατότητες, για να εφαρμοστεί ως θερμοκρασιακός δείκτης σε μεγάλη γκάμα τροφίμων (Esmaeil Mohammadian, 2020).

Ένας άλλος χρωματομετρικός δείκτης αναπτύχθηκε από τους Listyarini et al., για την παρακολούθηση της ποιοτικής υποβάθμισης γαρίδων. Ως πολυμερές χρησιμοποιήθηκε χαρτί κυτταρίνης και ως φυσική χρωστική η ανθοκυανίνη, προερχόμενη από λουλούδια του γένους *Ruellia Simplex*. Αυτός ο δείκτης εκτέθηκε σε θερμοκρασίες 13, 25 και 40°C και εξετάστηκε η μεταβολή του χρώματος της ανθοκυανίνης. Η ποιοτική υποβάθμιση των γαρίδων, συσχετίστηκε με τη μεταβολή του χρώματος του δείκτη, από ροζ/ μωβ σε μπλε/ μωβ και στη συνέχεια από πρασινωπό γκρι σε κιτρινωπό γκρι. Παρατηρήθηκε, ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης, αυξάνονταν και οι ρυθμοί μεταβολής του χρώματος του δείκτη. Είναι αξιοσημείωτο, ότι αυτός ο χρωματομετρικός δείκτης αποδείχθηκε ότι είναι ασφαλής και μη τοξικός για χρήση στη συσκευασία τροφίμων. Στην εικόνα (17) παρουσιάζεται εικονικά η μεταβολή του χρώματος του δείκτη για τις διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους και η συσχέτιση με την ποιοτική υποβάθμιση της γαρίδας (Esmaeil Mohammadian, 2020).

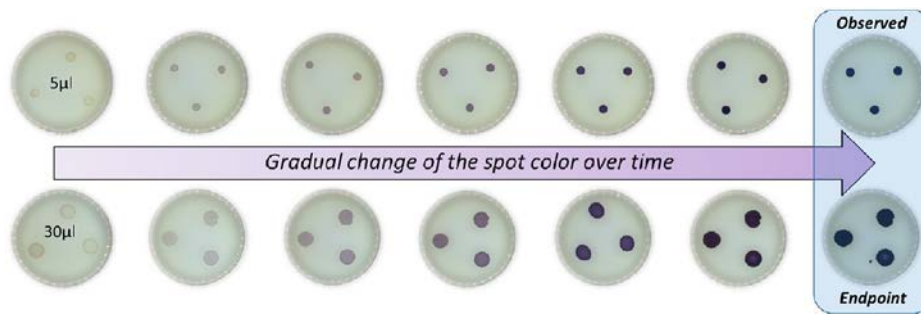
Temperature	Time			
	0 h	2 h	17 h	24 h
13 °C				
25 °C				
40 °C				

Εικόνα 17. (α) Μεταβολή του χρώματος του δείκτη με βάση τις χρονο-θερμοκρασιακές μεταβολές.



(β) κατάσταση φρεσκότητας γαρίδων με βάση την αλλαγή χρώματος του δείκτη (Esmail Mohammadian, 2020).

Ένας μικροβιολογικός χρονοθερμοκρασιακός δείκτης αναπτύχθηκε από τους Matara gas et al., για την παρακολούθηση της εναπομένουσας διάρκειας ζωής προϊόντων με βάση το μαγειρεμένο κρέας, συσκευασμένα υπό συνθήκες κενού. Αυτός ο δείκτης χρησιμοποιεί ως πολυμερές άγαρ και ως φυσική χρωστική την βιολασεΐνη. Η βιολασεΐνη είναι μια φυσική, μικροβιακή, ιώδης χρωστική που απομονώνεται από τα gram αρνητικά βακτήρια *Janthinobacterium* sp. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων, έδειξαν ότι όταν η θερμοκρασία κυμαινόταν σε ένα εύρος μεταξύ 0 έως 15°C, προκαλούνταν μεταβολή του χρώματος του δείκτη από μωβ σε βιολετί. Τα αποτελέσματα της μελέτης, έδειξαν ότι ο μικροβιακός αυτός δείκτης, δύναται να χρησιμοποιηθεί για πολλά είδη τροφίμων, στα οποία προκαλείται αλλοίωση από διάφορους μικροοργανισμούς, υπό διαφορετικές συνθήκες συσκευασίας, ακόμη και σε αυτά που χρησιμοποιούνται αναστολείς ανάπτυξης (Esmail Mohammadian, 2020), (Δούσκα, 2016). Στην παρακάτω εικόνα, παρουσιάζεται η μεταβολή του χρώματος της βιολασεΐνης, σύμφωνα με τον χρόνο, από ανοιχτό κίτρινο σε σκούρο ιώδες. Στην Εικόνα (18) που ακολουθεί, παρουσιάζεται η μεταβολή του χρώματος της κηλίδας από ανοιχτό κίτρινο σε σκούρο ιώδες.



Εικόνα 18. Μεταβολή του χρώματος της κηλίδας από ανοιχτό κίτρινο σε σκούρο ιώδες (Esmaeil Mohammadian, 2020).

Οι Galagan & Su ανέπτυξαν ένα χρονο-θερμοκρασιακό δείκτη, στον οποίο χρησιμοποιήθηκαν υδροξυπροπυλοκυτταρίνη, μελάνι που ξεθωιάζει και πολυακρυλικό για πολυμερές, καθώς και ανθρακινόνη ως φυσική χρωστική και μελετήθηκε η μεταβολή του χρώματος στους 25°C, παρουσία οξυγόνου, με βάση τον χρόνο. Παρατηρήθηκε μεταβολή του χρώματος από κόκκινο σε μπλε. Αυτός ο δείκτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί, με σκοπό να παρακολουθηθεί το ιστορικό του χρόνου και της θερμοκρασίας και είναι κατάλληλο για την παρακολούθηση της φρεσκότητας προϊόντων τροφίμων (Esmaeil Mohammadian, 2020). Στην Εικόνα (19) παρουσιάζεται η μεταβολή του χρώματος του δείκτη και η συσχέτιση της ποιοτικής κατάστασης του τροφίμου.



Εικόνα 19. Μεταβολή του χρώματος του δείκτη και συσχέτιση της κατάστασης φρεσκότητας τροφίμων με βάση τη μεταβολή αυτή (Esmaeil Mohammadian, 2020).

5. Έξυπνη συσκευασία βασισμένη σε φυσικές χρωστικές τροφίμων, για την παρακολούθηση των μεταβολών στη σύσταση των αερίων

5.1 Εισαγωγή

Είτε υπό κανονικές συνθήκες ατμόσφαιρας συσκευασίας είτε υπό συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας (Modified Atmosphere Packaging, MAP), όταν ένα τρόφιμο μέσα σε ένα σφραγισμένο δοχείο αρχίζει να αλλοιώνεται σημαίνει ότι αρχίζουν και σχηματίζονται διάφορα υποπροϊόντα τα οποία με το πέρασμα του χρόνου συσσωρεύονται στο εσωτερικό της συσκευασίας. Είναι δυνατό, λοιπόν, να γίνει εντοπισμός της αλλοίωσης μέσω της ανίχνευσης ενός ή περισσότερων από αυτά τα υποπροϊόντα (Pradeep Puligundla, 2012).

Γι' αυτόν τον λόγο αναπτύχθηκαν ετικέτες που μπορούν να δράσουν ως δείκτες συγκέντρωσης αερίων στο εσωτερικό ενός περιέκτη. Αυτού του είδους οι ετικέτες τοποθετούνται με σκοπό την ανίχνευση των αλλαγών στην εσωτερική ατμόσφαιρα που μπορεί να οφείλεται σε δράση μικροοργανισμών ή σε χημικές και ενζυμικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα με την πάροδο του χρόνου. Οι δείκτες συγκέντρωσης αερίων δίνουν πληροφορίες για διαρροές από την συσκευασία καθώς και για την αποτελεσματικότητα των ενεργών συστατικών μέσα σε μία συσκευασία, υπόκεινται δε σε αυστηρούς ελέγχους κατά τον σχεδιασμό τους, δεδομένης της συνύπαρξής τους με το τρόφιμο στον περιέκτη. Είναι απαραίτητο να αντιδρούν καλά στην επαφή με το νερό και να μην διαλύονται σε αυτό, καθώς και να είναι ακίνδυνες, μη τοξικές χωρίς συνέπειες μετά την επαφή με το τρόφιμο (Μπαλαμάτση, 2021).

Τα GIs χρησιμοποιούνται για τα τρόφιμα που συσκευάζονται σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MAP) ως δείκτες διαρροής, δίνοντας πληροφορίες σε σχέση με την ακεραιότητα της συσκευασίας καθόλη την διάρκεια της αλυσίδας διανομής της. Ο δείκτης τοποθετείται ως ετικέτα, τυπωμένος στη συσκευασία, ως ταμπλέτα όπως επίσης και ως ελασματοποιημένο φιλμ πολυμερούς. Στη συσκευασία MAP η ατμόσφαιρα στο εσωτερικό του περιέκτη απαρτίζεται από μεγαλύτερη συγκέντρωση CO₂ και μειωμένη συγκέντρωση O₂, άρα η παρατήρηση αύξησης των επιπέδων O₂ και μείωσης των επιπέδων CO₂ αποτελεί ένδειξη διαρροής και κατά συνέπεια αύξηση του ρυθμού αλλοίωσης λόγω ανάπτυξης μικροοργανισμών. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι δείκτες της MAP για ανίχνευση O₂ χρησιμοποιούνται μαζί με απορροφητές O₂ στα πλαίσια των πρακτικών της ενεργούς συσκευασίας. Οι δείκτες οξυγόνου αλληλεπιδρούν με την διείσδυση οξυγόνου στον περιέκτη λόγω διαρροής· με αυτό τον τρόπο διασφαλίζεται η ορθή χρήση ενός απορροφητή οξυγόνου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου είδους δείκτη αποτελεί το Ageless Eye από την Mitsubishi Gas Chemical Company στην Ιαπωνία, η οποία έχει συμβάλλει σημαντικά στην ανάπτυξη των απορροφητών οξυγόνου καθώς η εταιρεία εμπορευματοποίησε πρώτη απορροφητές οξυγόνου με την εμπορική επωνυμία “Ageless”. Τα φακελάκια “Ageless Eye” που περιέχουν δείκτη O₂ σε μορφή δισκίου έχουν σχεδιαστεί για επιβεβαίωση ότι ο απορροφητής “Ageless” λειτουργεί σωστά. Το δισκίο που εμπεριέχει τον δείκτη αλλάζει από μπλε σε ροζ μέσα σε διάστημα 2-3 h από τη στιγμή που η συγκέντρωση του O₂ φτάνει στο μηδέν στους 25°C και πίσω στο μπλε σε περίπου 5 λεπτά όταν έρθει σε επαφή με οξυγόνο (Pavelková, 2012).

Η Sealed Air Limited παράγει το Tufflex GS που περιέχει έναν ορατό δείκτη CO₂. Το Tufflex GS έχει χρησιμότητα σε συσκευασία MAP ώστε να ανιχνευτεί εάν τα ποσοστά

των αερίων που περιέχονται στη συσκευασία είναι τα επιθυμητά. Με αυτό τον τρόπο συμπεραίνεται εάν υπάρχει διαρροή του υλικού συσκευασίας (M. Smolander, 1997).

Σε συστήματα τα οποία συσκευάζονται στον αέρα οι δείκτες προσφέρουν πλεονεκτήματα όπως μειωμένο κόστος και ταχύτητα στην ανίχνευση των επιθυμητών αερίων. Η αρχή λειτουργίας των δεικτών αερίων βασίζεται στην ικανότητα μιας χρωστικής να αντιλαμβάνεται την παρουσία ενός συγκεκριμένου αερίου στο εσωτερικό της συσκευασίας και να εμφανίζει χρωματική αλλαγή η οποία είναι εμφανής και αντιπροσωπευτική. Πιθανό σφάλμα στις εφαρμογές των χρωματομετρικών δεικτών αποτελεί η αξιολόγηση της χρωματικής αλλαγής, η οποία όταν παρατηρείται από γυμνό μάτι έχει βρεθεί ότι υπόκειται σε λανθασμένες αξιολογήσεις και καταλήγει σε λάθος συμπεράσματα. Για το λόγο αυτό, επιστρατεύεται η φασματοφωτομετρία, μέσω της οποίας προσδιορίζεται με ακρίβεια η μεταβολή στο χρώμα του δείκτη και κατά συνέπεια στην συγκέντρωση του αερίου υπό εξέταση.

Βάσει των παραπάνω μειονεκτημάτων χρησιμοποιείται πλέον η συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας για να μειωθούν οι αποκλίσεις λόγω των επιδρασεων που έχει το περιβάλλον στον δείκτη. Ακόμη, γίνεται προσπάθεια να εξλειφθούν προβλήματα όπως η αστάθεια του χρώματος του αισθητήρα όταν εκτίθεται για μεγάλο χρονικό διάστημα σε κάποιο αέριο καθώς και η ξήρανση του συστήματος του αισθητήρα μετά από διάστημα αδράνειας. Για το λόγο αυτό δημιουργήθηκαν συστήματα δεικτών ανάλογα το είδος της μέτρησης που ζητείται (σύντομου/μεγάλου χρονικού διαστήματος). Έτσι, η αναγνώριση του αερίου στόχου μέσα σε ένα σύνθετο μείγμα αερίων καθώς και ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αερίου είναι φιλικά προς τον χρήστη και καθίσταται δυνατή η μαζική παραγωγή αισθητήρων με κατάλληλο τρόπο κατασκευής. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση τεχνολογίας εκτύπωσης με σχεδόν μηδενική κατανάλωση ενέργειας από την εφαρμογή ενός διαθέσιμου smartphone. Στο πλαίσιο αυτής της εργασίας, τρία είναι τα δυνατά σενάρια εφαρμογής τα οποία χρησίμευσαν ως αφετηρία των ερευνών, αυτά των ετικετών αισθητήρων ευαίσθητων σε αέρια για την ανίχνευση αμμωνίας (NH_3), φορμαλδεΰδης (CH_2O) και υδρόθειου (H_2S). Επιπλέον, αναπτύχθηκαν “πάστες” για την κατασκευή “στρωμάτων” ευαίσθητων σε αέρια με μεταξοτυπία και οι εκτυπώσεις χαρακτηρίστηκαν εξαρτώμενες από το αέριο στόχο που χρησιμοποιήθηκε (Pavelková, 2012).

5.2 Κατηγορίες δεικτών αερίων

5.2.1 Δείκτες Διοξειδίου του Άνθρακα

Οι δείκτες διοξειδίου του άνθρακα χρησιμοποιούνται σε συσκευασίες τροποποιημένης ατμόσφαιρας στις οποίες είναι επιθυμητό να υπάρχει υψηλό ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα. Η επιθυμητή συγκέντρωση CO_2 αποτυπώνεται στην πλάκα ένδειξης, δίνοντας έτσι την δυνατότητα για άμεση επανασυσκευασία ενός λανθασμένα συσκευασμένου προϊόντος και μειώνει τις ανάγκες καταστροφής και σπατάλης τροφίμων, χαμένων ωρών εργασίας και χρονοβόρων διαδικασιών ποιοτικού ελέγχου.

Ένα σημαντικό μειονέκτημα των δεικτών διοξειδίου του άνθρακα αφορά την σύνθεση CO_2 κατά τον μικροβιακό μεταβολισμό. Όταν υπάρχει διαρροή σε έναν περιέκτη υπό συνθήκες τροποποιημένης ατμόσφαιρας η συγκέντρωση του CO_2 μειώνεται, στη συνέχεια όμως λόγω μικροβιακής ανάπτυξης το CO_2 αυξάνεται ή στην χειρότερη

περίπτωση παραμένει σταθερό γεγονός που μπορεί να δώσει ψευδή αποτελέσματα σε περίπτωση που υπάρχει διαρροή και μικροβιακή ανάπτυξη ταυτόχρονα.

Έχουν αναπτυχθεί διάφοροι δείκτες για να εξασφαλιστεί η διατήρηση της σωστής σύνθεσης αερίων σε μια συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας. Η εταιρεία Cryovac-Sealed Air Ltd. δημιούργησε έναν δείκτη για χρήση στην MAP για την αναλογία σύστασης του αερίου μίγματος (οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα). Η εταιρεία Moonstone Co. προχώρησε στην παραγωγή μιας ετικέτας που λειτουργεί ανιχνεύοντας ποσοστά συγκέντρωσης αερίων και παρουσιάζοντας διαφορετικούς χρωματισμούς για κάθε συγκέντρωση. Στην περίπτωση διαρροής CO₂ ο δείκτης λαμβάνει κίτρινο χρώμα από σκούρο μπλε που ήταν αρχικά. Αυτού του είδους οι ανιχνευτές αερίων παρουσιάζουν ως κυρίως μειονέκτημα την αντιστρεπτή αλλαγή χρωματισμού του δείκτη με αποτέλεσμα την πιθανότητα μη ακριβούς ένδειξης τη στιγμή παρατήρησης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι περιπτώσεις μικροβιακού φορτίου· τότε γίνεται μετατροπή του O₂ σε CO₂ μέσα στο δοχείο, με αποτέλεσμα να υπάρχει αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης του CO₂ στον ελεύθερο χώρο δίνοντας ψευδή εκτίμηση για την αναλογία των αερίων στη συσκευασία ενώ στην πραγματικότητα δεν επικρατεί η επιθυμητή. Σαν αποτέλεσμα έχουμε ένδειξη ασφαλούς κατανάλωσης ενός προϊόντος το οποίο έχει υποστεί αλλοίωση από μικροοργανισμούς με κατάληξη την αναπόφευκτη λανθασμένη ανάγνωση (Pavelková, 2012).

5.2.2 Δείκτες Οξυγόνου

Οι δείκτες O₂ εμφανίζονται ως καινοτόμες συσκευές οι οποίες προορίζονται για εφαρμογή στη συσκευασία των τροφίμων από την δεκαετία του '70 και συνδυάζονται τις περισσότερες φορές με την συσκευασία MAP και εφαρμογές της ενεργής συσκευασίας όπως είναι η απορρόφηση οξυγόνου στο headspace. Ένας τυπικός δείκτης οξυγόνου αποτελείται από μια οξειδοαναγωγική βαφή, μια αναγωγική ένωση και μια αλκαλική ένωση. Ακόμη, προστίθεται ένας διαλύτης, με πιο σύνηθες το νερό καθώς και ένας παράγοντα διόγκωσης, συχνά ζεόλιθος, κυτταρίνη ή πολυμερή. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι δεικτών είναι αυτοί με τη μορφή ταμπλέτα και τυπωμένου ελάσματος, και δευτερευόντως αυτοί οι οποίοι εφαρμόζονται σε φιλμ πολυμερούς. Οι δείκτες λειτουργούν αντιδρώντας στο οξυγόνο και παράγοντας διαφορετικούς χρωματισμούς με βάση οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

Μια διαφορετική προσέγγιση για την κατασκευή ενός οπτικού δείκτη O₂ εισήχθη από τους Krumhar και Karel, οι οποίοι ανέπτυξαν μια χρωματική αντίδραση δύο σταδίων. Στην πρώτη βαθμίδα της αντίδρασης, υλικό ευαίσθητο στο O₂, οξειδώνεται σχηματίζοντας ένα οξύ ή ένα υπεροξείδιο. Αυτά τα συστατικά αντιδρούν με τη συγκεκριμένη χρωστική που είναι ενσωματωμένη στο σύστημα με αποτέλεσμα την χρωματική αλλαγή. Η χρωστική μπορεί, για παράδειγμα, να είναι ευαίσθητη στο pH ή ευαίσθητη στο υπεροξείδιο. Η έννοια της χρήσης βαφών φωταύγειας που ενεργοποιούνται από το O₂ ως δείκτες για τις συσκευασίες τροφίμων εισήχθη για πρώτη φορά από τους Reiningger et al. Αυτή η οπτική μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ποσοτική μέτρηση της συγκέντρωσης O₂ με μη καταστροφικό τρόπο. Το πλεονέκτημα σε σύγκριση με τους οπτικούς δείκτες είναι ότι περιορίζονται οι λάθος αναγνώσεις των ενδείξεων λόγω των περιορισμών ευαισθησίας της ανθρώπινης όρασης. Μετέπειτα, ο Maurer πρότεινε ένα σύστημα συσκευασίας το οποίο βασίζεται στη μετατροπή του οξυγόνου σε όζον σε συνθήκες υπεριώδους φωτός ή ηλεκτρικών πεδίων. Η παρουσία του όζοντος αποκαλύπτεται χρησιμοποιώντας ταινία ένδειξης αμύλου - ιωδιούχου καλίου.

Τις περισσότερες φορές είναι αναγκαία η συγκέντρωση οξυγόνου να είναι τουλάχιστον 0,1% για να ενεργοποιηθούν οι δείκτες και να γίνει αισθητή μια χρωματική μεταβολή, γεγονός που μπορεί να δράσει μειονεκτικά γιατί δυσκολεύει τον χειριστή στην διαχείριση του δείκτη. Έτσι, απαιτούνται αναερόβιες συνθήκες κατά την προετοιμασία ενός δείκτη και τη διαδικασία συσκευασίας. Άλλα είδη δεικτών έχει παρατηρηθεί ότι αντιδρούν με ίχνη παγιδευμένου οξυγόνου σε συσκευασίες MAP συνήθως το οξυγόνο κυμαίνεται από 0,5 έως 2%

Οι Mattila-Sandholm et al. έχουν κατοχυρώσει με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας έναν δείκτη O_2 που είναι ειδικά σχεδιασμένος για συσκευασίες αερίου. Ο δείκτης αυτός έχει την ικανότητα να μην αντιδρά με το οξυγόνο που μπορεί να ανιχνευτεί στη συσκευασία γιατί δρα σε συνδυασμό με έναν απορροφητή οξυγόνου, σχεδιασμένο για τα ίχνη οξυγόνου που μπορεί να βρεθούν και τα απορροφά, ενώ ο περιορισμός του δείκτη εντός των ορίων ενός φιλμ τον προστατεύει από την περίπτωση οξείδωσης.

Κύριο χαρακτηριστικό των αισθητήρων O_2 αποτελεί η αναστρεψιμότητα, η ικανότητα δηλαδή του δείκτη να αλλάζει χρωματισμό ανάλογα με το περιβάλλον του. Όταν πρόκειται για συσκευασία στην οποία ελέγχεται η πιθανότητα διαρροής, οι δείκτες αυτοί καταλήγουν ακατάλληλοι καθώς η ένδειξη για ένα ασφαλές προϊόν μπορεί να αποδειχθεί ψευδής όταν έχει προηγηθεί εισροή οξυγόνου στο εσωτερικό της συσκευασίας και έχει στη συνέχεια καταναλωθεί από μικροοργανισμούς που έχουν αναπτυχθεί. Έτσι, στη χειρότερη περίπτωση, το χρώμα του δείκτη που επέρχεται μετά τη μόλυνση θα είναι ίδιο με αυτο μιας ακέραιης συσκευασίας, παρόλο που το προϊόν έχει χαλάσει. Κατά τις τελευταίες δοκιμές των δεικτών οξυγόνου έγιναν προσπάθειες να ανασταλεί η αναστρεψιμότητα για να υπάρχει δυνατότητα μεγαλύτερου εύρους εφαρμογών.

Οι Krumhar και Karel πέτυχαν το στόχο για μη αναστρέψιμους δείκτες προχωρώντας στον διαχωρισμό της αντίδρασης σε στάδια, ενώ οι Davies και Game διαπίστωσαν πως ο χρόνος αντίδρασης των δεικτών για οξυγόνο μειώνεται όταν αυτοί έρχονται σε επαφή με αέριο διοξείδιο του άνθρακα. Ο Yamamoto περιελάμβανε ένα στρώμα από ουδέτερη αλκαλική ρητίνη εκτυπωμένη πάνω από τον δείκτη οξυγόνου για εξουδετέρωση του CO_2 στο εσωτερικό της συσκευασίας (M. Smolander, 1997).

5.2.3. Δείκτες Αμμωνίας

Ένα πιθανό σενάριο εφαρμογής για την ανίχνευση αμμωνίας (NH_3) αναφέρεται ως «ετικέτα φρεσκάδας» για τη συσκευασία τροφίμων. Η φυσική NH_3 προκύπτει κυρίως από την αποικοδόμηση των πρωτεϊνών και επομένως είναι κατάλληλη για την αξιολόγηση της φρεσκάδας και της ποιότητας τροφίμων όπως π.χ. κρέας, ψάρι, λαχανικά κ.λπ. παρακολουθώντας τη στιγμιαία συγκέντρωση αερίου σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα. Ωστόσο, η παρακολούθηση της έχει επίσης υψηλή συνάφεια από την άποψη της περιβαλλοντικής ασφάλειας, λόγω των μακροπρόθεσμων συνεπειών στην ανθρώπινη υγεία πέρα από τις βλάβες που προκαλούνται από την άμεση έκθεση. Μία από αυτές είναι ο ευτροφισμός των υδάτων ο οποίος είναι ένας ολοένα σημαντικότερος κίνδυνος καθώς μεταφράζεται σε ελαχιστοποίηση της βιοποικιλότητας, άμεση απόρροια της κατώτερης ποιότητας νερού. Επιπλέον, η NH_3 συμβάλλει σημαντικά στο σχηματισμό λεπτής σκόνης και ως συνέπεια αύξησης της οφειλόμενης θνησιμότητας στην ατμοσφαιρική ρύπανση (Laura Engel, 2021).

5.2.4 Δείκτες Ολικού πτητικού αζώτου

Γενικά, η υποβάθμιση πρωτεϊνών και άλλων ενώσεων που περιέχουν άζωτο (N), λόγω βιοχημικών και μικροβιακών δραστηριοτήτων, γίνονται αιτία συσσώρευσης οργανικών αμινών (καδαβερίνη, πουτρεσκίνη, ισοβουτυλαμίνη και μεθυλιωμένες αμίνες), που ορίζονται ως ολικό πτητικό άζωτο (TVB-N). Αυτές οι ενώσεις είναι τοξικές, προκαλούν σημαντικές αλλαγές χρώματος και γεύσης, και συμβάλλουν στην απόρριψη των προϊόντων κρέατος.

Σαν αποτέλεσμα, δίνεται πλέον μεγάλη βαρύτητα στις διεργασίες και τον πληθυσμό μικροοργανισμών που αφορούν το κρέας και τα υποπροϊόντα του. Το TVB-N χρησιμοποιείται συχνά ως αντικειμενικός βιοδείκτης για την απώλεια φρεσκάδας και ασφάλειας των πρωτεϊνούχων προϊόντων, καθώς και για να προσδιοριστούν ως κατάλληλα ή ακατάλληλα για κατανάλωση.

Η περιεκτικότητα σε TVB-N του κρέατος και των θαλασσινών αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου αποθήκευσης και αυτή η αλλαγή είναι ευθυγραμμισμένη με αλλαγές σε άλλους δείκτες αλλοίωσης, όπως ο μικροβιακός πληθυσμός. Το επίπεδο όλων των βιοδεικτών αλλοίωσης των πρωτεϊνούχων τροφίμων είναι συνάρτηση της συσκευασίας, της διάρκειας αποθήκευσης και της θερμοκρασίας. Ωστόσο, η αύξηση του περιεχομένου ολικού πτητικού αζώτου δεν είναι πάντα σταθερή, πράγμα το οποίο μαρτυρά η δυσκολία αλληλεξάρτησης της περιεκτικότητας σε ολικό πτητικό άζωτο και άλλων δεικτών ποιότητας.

Αν και το TVB-N έχει συσχετιστεί με την ποιότητα προϊόντων διατροφής ως δείκτης φρεσκάδας από το 1957 από τους Shewan και Ehrenberg, τα συστατικά από τα οποία αποτελείται (TMA, NH₃) έχουν αποδειχθεί χρήσιμα στην ποιοτική αξιολογηση ιχθυηρών τον τελευταίο αιώνα. Αν και η αύξηση των προαναφερθέντων συστατικών βρίσκει άμεση συσχέτιση με την αύξηση του πληθους μικροοργανισμών στη διάρκεια της αλυσίδας αποθήκευσης, έχει διαπιστωθεί ότι με τη μέθοδο της απόσταξης υπάρχει απόκλιση στην εύρεση της πραγματικής τιμής του ολικού πτητικού αζώτου σαν αποτέλεσμα της τεχνητής παραγωγής NH₃ σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 50°C, γεγονός που οδηγεί σε υπερεκτίμηση του ολικού πτητικού αζώτου.

Ο Κανονισμός της Ευρωπαϊκής Κοινότητας με αριθ. 2074/2005/Παράρτημα II παρέχει κατευθυντήριες γραμμές για τη φρεσκάδα των μη επεξεργασμένων προϊόντων ψαριών ανάλογα με το είδος των ψαριών και την τελική χρήση. Για το *Sebastes spp* επιτρέπεται έως 25 mg N/100 g μύος, για τα *Salmo salar*, *Merlucciidae* και *Gadidae* 35 mg N/100 g μύος όταν τα ψάρια προορίζονται για βρώση ενώ τα ποσοστά των παραπάνω μπορούν να είναι ελαφρώς αυξημένα όταν τα ψάρια προορίζονται για παραγωγή υποπροϊόντων ψαριού, όπως το ιχθυέλαιο.

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας TVB-N ως δείκτη φρεσκάδας του κρέατος έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον παράλληλα με τη χρήση της για την μέτρηση ποιότητας θαλασσινών. Το μεγαλύτερο μέρος της κατανόησής μας σχετικά με το σχηματισμό του TVB-N και των παραγώγων του προέρχεται από έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε θαλασσινά. Η ανάπτυξη των ενώσεων TVB-N προκύπτει από τη μικροβιακή ανάπτυξη και την πρωτεολυτική δράση ενδογενών ενζύμων με την απελευθέρωση ενώσεων αζώτου. Μετά την εξάντληση της γλυκόζης, τα βακτήρια αναπτύσσονται μέσω του μεταβολισμού των αμινοξέων, οδηγώντας στην ταχεία αύξηση του TVB-N και άλλων προϊόντων αποκαρβοξυλίωσης. Επομένως, ο όρος TVB-N περιγράφει το άθροισμα των πρωτογενών, δευτεροταγών και τριτοταγών αμινών (αμμωνία [NH₃], μεθυλαμίνη [MA], DMA και TMA) με τη μορφή πτητικών και άλλων τοξικών ενώσεων αζώτου. Η

προέλευση του συνόλου των ενώσεων ολικού πτητικού αζώτου εντοπίζεται στον εντερικό σωλήνα απ' όπου μεταφέρονται υπό μορφή μεταβολιτών στον μυϊκό ιστό (Alaa El-Din A. Bekhit, 2021).

5.3.Εφαρμογές φιλμ έξυπνων συσκευασιών βασισμένων σε φυσικές χρωστικές

Με βάση τις πτητικές ενώσεις που παράγονται κατά τη μικροβιακή αλλοίωση, έχουν αναπτυχθεί κάποιοι δείκτες σε δοκιμαστική βάση. Ένας δείκτης για τροποποιημένη ατμόσφαιρα με βάση τη μυοσφαιρίνη έχει αναπτυχθεί για κρέας πουλερικών από ανίχνευση παρουσίας υδρόθειου (H_2S) που σχηματίζεται κατά την αλλοίωση. Για την παρακολούθηση της αλλοίωσης των ψαριών αναπτύχθηκε ένας χρωματομετρικός αισθητήρας με βάση τη χρωστική που ανιχνεύει την παρουσία ολικού πτητικού αζώτου (TVB-N), ως προϊόν αλλοίωσης. Η γνώση σχετικά με τους μεταβολίτες ένδειξης ποιότητας είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την ανάπτυξη δεικτών αλλοίωσης τροφίμων. Υπό κανονικές συνθήκες, αερόβια και προαιρετικά αναερόβια μικρόβια ευδοκούν κατά την αποθήκευση των προϊόντων διατροφής και συχνά έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό γαλακτικού και οξικού οξέος από βακτήρια γαλακτικού οξέος (lactic acid bacteria - LAB). Εντούτοις, μία από τις βασικότερες ενώσεις που έχει αποδειχθεί ότι παράγεται κατά την αλλοίωση των τροφίμων είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο σχηματίζεται κατά την ανάπτυξη κάθε είδους μικροοργανισμών. Συνεπώς, η παρακολούθηση των μεταβολών της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στον περιβάλλοντα χώρο του τροφίμου, καθίσταται σημαντική, καθώς με αυτό τον τρόπο μπορεί να γίνει αναγωγή στην ποιοτική κατάσταση του τροφίμου. Ωστόσο, για να παρέχονται αξιόπιστα αποτελέσματα, οι δείκτες που χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση των μεταβολών αυτών δεν θα πρέπει να επηρεάζονται από τις ιδιότητες των τροφίμων, στα οποία προσαρμόζονται. Μια συσχέτιση μεταξύ τη συγκέντρωσης CO_2 και της ανάπτυξης μικροοργανισμών έχει πραγματοποιηθεί σε σούπα μπιζελιού ή ντομάτας που συσκευάζεται άσηπτα είτε στον αέρα είτε σε μείγμα 5% οξυγόνου και άζωτο με μπλε βρωμοθυμόλης, και η ευαίσθητη στο pH χρωστική χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης για την ανίχνευση του σχηματισμού CO_2 στη συσκευασία (Pradeep Puligundla, 2012).

Αν και η ικανότητα ένδειξης των χημικών συνθετικών χρωμογόνων μέσων είναι ευαίσθητη, η προοπτική ανάπτυξης ενός εμπορικού δείκτη έξυπνης συσκευασίας είναι περιορισμένη λόγω της πιθανής οικολογικής απειλής και των κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία που προκαλούνται από το πρόβλημα της εν δυνάμει μεταφοράς επικίνδυνων ουσιών από τη χρωστική στο τρόφιμο. Η φυσική χρωστική ουσία κερδίζει όλο και περισσότερη προσοχή λόγω του πλεονεκτήματος ασφάλειας και προστασίας του περιβάλλοντος. Στο αρχικό στάδιο των ερευνών, οι πλαστικές μεμβράνες ή τα χάρτινα υλικά χρησιμοποιήθηκαν συχνά ως φορείς για την κατασκευή δεικτών φρεσκάδας που περιέχουν φυσικές χρωστικές. Οι βρώσιμοι δείκτες που παρασκευάζονται από φυσικό πολυμερές μπορεί να είναι η λύση στο πρόβλημα.

Η χρωμογόνος ουσία της φυσικής χρωστικής χρησιμοποιείται συχνά ως παράγοντας χρωματικής ανάπτυξης στη σύνθεση δεικτών φρεσκότητας, βασισμένων σε φυσικές χρωστικές, λόγω του εύρους των πηγών, της ασφάλειας και του εύρους των χρωμάτων (που κυμαίνονται από πορτοκαλί-κόκκινο έως μωβ).

Κάποιες από τις φυσικές χρωστικές που χρησιμοποιούνται συνήθως για αυτή τη χρήση είναι οι ανθοκυανίνες, οι βεταλαΐνες, τα καροτενοειδή και οι χλωροφύλλες. Πιο συγκεκριμένα, η χημική δομή της ανθοκυανίνης δεν διαθέτει ηλεκτρόνια, πράγμα που την καθιστά καλή επιλογή για συνδυασμό με ελεύθερα ηλεκτρόνια και ομάδα αντιδρώντος οξυγόνου. Επομένως, η βιομηχανία τροφίμων πρέπει να εστιάσει στην παραγωγή φυσικών χρωστικών οι οποίες θα μπορούν να σταθούν σε επίπεδο μαζικής παραγωγής χωρίς το φόβο αποσταθεροποίησης.

Οι Shukla, Kandeeran, Vishnuraj, και Soni (2016) παρέλαβαν ανθοκυανίνη από λουλούδια (τριαντάφυλλα, άνθος κόκκινου λάχανου) με σκοπό την διερεύνηση ύπαρξης αμμωνίας σε συστήματα έξυπνης συσκευασίας. Ακόμη, αναπτύχθηκε έξυπνο φιλμ με μωβ ανθοκυανίνη που προορίστηκε για την ανίχνευση αερίων αμιμών σε πουλερικά και ψάρια. Κουρκουμίνη, Tara gum και πολυβινυλική αλκοόλη έχουν χρησιμοποιηθεί για την υπόδειξη φρεσκάδας γαρίδων συνδυαστικά με την ύπαρξη αντιοξειδωτικής ιδιότητας στον προϊόν, η οποία συμβάλλει στην συντήρησή τους για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

Μετά την ενσωμάτωση τσαγιού Pu'er (παλαιωμένο τσάι από την Κίνα) και εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού σε βιοφίλμ φουρανίου και ζελατίνης, το φιλμ θα μπορούσε να υποδείξει την φρεσκάδα ψαριών και επίσης να αποτρέψει την αλλοίωση τους λόγω των αντιοξειδωτικών και αντιβακτηριακών τους ιδιοτήτων. Το εκχυλισμα goji berry σε φιλμ κ-καραγενάνης ανέπτυξε έναν χρωματομετρικό δείκτη για την υπόδειξη του βαθμού φρεσκότητας γαλακτοκομικών προϊόντων, με ευρύ φάσμα pH και αντιοξειδωτικής ικανότητας (Ping Shao, 2021).

Μία περίπτωση φιλμ βασισμένου σε φυσική χρωστική για την ανίχνευση αερίου στο εσωτερικό μιας συσκευασίας θα παρουσιαστεί παρακάτω και αναφέρεται στην ανίχνευση αμμωνίας-ολικού πτητικού αζώτου ($\text{NH}_3\text{-TVBN}$) από φιλμ εμπλουτισμένο με κουρκουμίνη.

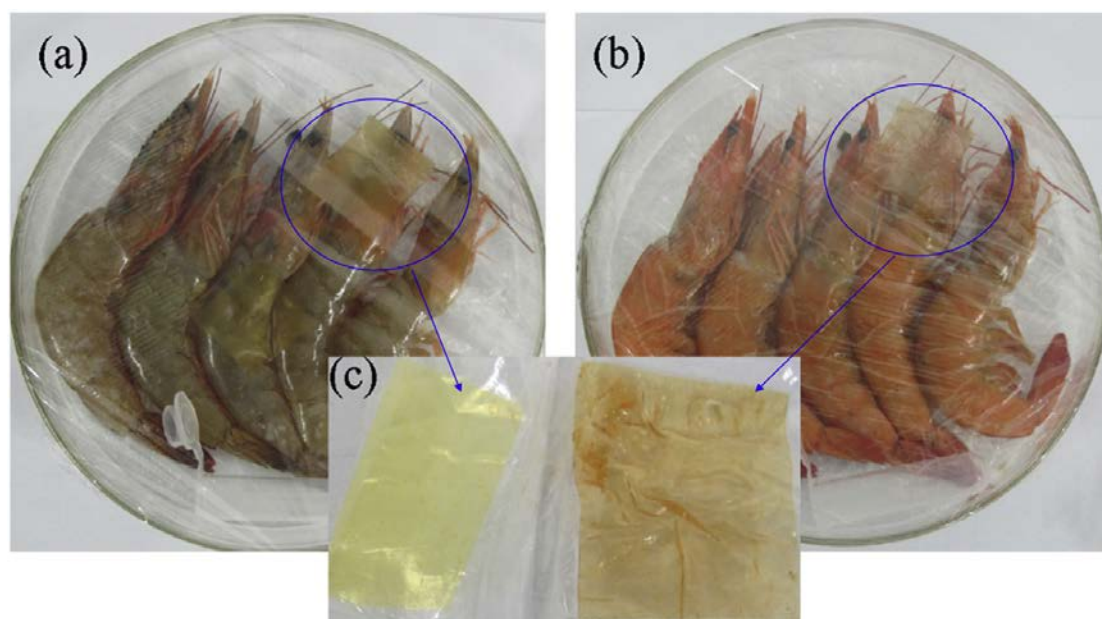
Η κουρκουμίνη συνδυάστηκε με φιλμ tara gum (TG)/πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) για την ανάπτυξη ενός βιοαισθητήρα. Το Tara Gum είναι ένα εγκεκριμένο φυσικό πρόσθετο, το οποίο προέρχεται από άλεση του ενδοσπερμίου των σπόρων της *Caesalpinia spinosa*, που ανήκει στην οικογένεια Leguminosae και αποτελείται από γαλακτομανάνες. Το κόμμα Tara, που ονομάζεται επίσης περουβιανό χαρούπι, έχει λευκοκίτρινο χρωματισμό και έχει διαλύτη το νερό. Η κουρκουμίνη αποτελεί μια πολυφαινολική ένωση η οποία προέρχεται από το φυτό *Curcuma longa* και έχει ποικίλες θεραπευτικές ιδιότητες, όπως αντιφλεγμονώδεις, αντιοξειδωτικές και αντικαρκινικές. Το ενσωματωμένο φιλμ είναι ένα εξαιρετικά ευαίσθητο υλικό για την ανίχνευση αντιδράσεων οξέος-βάσης και οι αλλαγές χρώματος είναι εύκολα ορατές με γυμνό μάτι. Για την ανάπτυξη του δείκτη αμμωνίας για ανίχνευση αλλοίωσης γαρίδας κατασκευάστηκε το φιλμ TG/PVA/Cur, του οποίου η ευαισθησία στην αέρια αμμωνία εξετάζεται. Για να διαγνωστεί ο βαθμός ανίχνευσης τα φιλμ εισήχθησαν σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος αμμωνίας η οποία εξατμίζεται. Επιπλέον, παρασκευάστηκαν διαφορετικές RHs (σχετικές υγρασίες) (33%, 53%, 75% και 90%) του περιβάλλοντος για τη μελέτη της ικανότητας αίσθησης των φιλμ. Τα χρώματα των φιλμ μετρήθηκαν για να αξιολογηθεί η αλλαγή στο χρώμα σε διαφορετικούς χρόνους απόκρισης και χρειάστηκε χρόνο 1-3 λεπτά για να γίνει ορατή η χρωματική αλλαγή.

Υψηλότερα ποσοστά υγρασίας είχαν ως αποτέλεσμα πιο σαφή αλλαγή χρώματος, δεδομένου ότι τα μόρια H_2O που προσκολλήθηκαν στα μόρια Tara Gum - πολυβινυλικής αλκοόλης ήταν περισσότερα με αποτέλεσμα την ανεμπόδιση

αντίδραση αμμωνίας - νερού, και κατά συνέπεια την ευκολότερη αλλαγή χρώματος που ευνοείται από το αλκαλικό περιβάλλον.

Υψηλότερη σχετική υγρασία(RH) συνετέλεσε σε περισσότερα κατιόντα αμμωνίου και ανιόντα υδροξυλίου στην επιφάνεια του φιλμ, με αποτέλεσμα την ταχύτερη αλλαγή χρώματος. Η πιθανότητα αναστρεψιμότητας του χρωματισμού του δείκτη εξετάστηκε μέσω της επαφής του φιλμ με οξικό οξύ, κατά την οποία το φιλμ συμπεριφέρθηκε αλλάζοντας χρώμα και επιβεβαιώνοντας ότι ο χρωματισμός του φιλμ είναι προσωρινός και βασίζεται στις συνθήκες του περιβάλλοντος της συσκευασίας.

Η μόλυνση των περισσότερων προϊόντων θαλασσιών οφείλεται κυρίως σε μικροοργανισμούς. Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί που προκαλούν αλλοίωση προκαλούν δυσάρεστη γεύση στα τρόφιμα. Το ολικό πτητικό άζωτο(TVBN) αποτελείται από προϊόντα μικροβιακής αποικοδόμησης, συμπεριλαμβανομένης της αμμωνίας, της διμεθυλαμίνης και της τριμεθυλαμίνης. Τα επίπεδα TVBN συνήθως αυξάνονται λόγω του σχηματισμού αμμωνίας και άλλων πτητικών αμινών. Από αυτή την άποψη, οι παρασκευασμένες μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρακολούθηση της αλλοίωσης των θαλασσιών. Όπως φαίνεται στην Εικόνα (20a) το χρώμα του φιλμ ήταν ελαφρώς κίτρινο και μετά από 3 ημέρες έγινε πορτοκαλοκόκκινο (ως αποτέλεσμα της αύξησης του TVBN από 14,86 mg/100 g σε 60,02 mg/100 g), όπως φαίνεται στην Εικόνα (20b). Όπως φαίνεται στην Εικόνα (20c), η χρωματική αλλαγή είναι σαφής. Επομένως, η μεμβράνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε έξυπνη συσκευασία για την παρακολούθηση της αλλοίωσης των γαρίδων με άμεση οπτική επιθεώρηση (Qianyun Maa, 2017).



Εικόνα 20. Εφαρμογή φιλμ έξυπνης συσκευασίας, για την παρακολούθηση αλλοίωσης γαρίδων: (a) πριν την αλλοίωση, (b) μετά την αλλοίωση και (c) η χρωματική διαφορά του φιλμ (Qianyun Maa, 2017).

Σε άλλη περίπτωση ερευνήθηκε η απόδοση ενός μίγματος λυσίνης, πολυλυσίνης και ανθοκυανινών ως υγρού χρωματομετρικού δείκτη για CO₂, το οποίο δυνητικά προσφέρει, χάρη στην υψηλή συμβατότητά του με τα τρόφιμα, το πλεονέκτημα να

επικαλύπτεται μέσα στις συσκευασίες τροφίμων ή να εφαρμόζεται απευθείας έναντι του επιφάνεια τροφίμου. Οι ανθοκυανίνες είναι φυσικές χρωστικές που εμφανίζουν μια πολύ γνωστή ποικιλία χρωματικών διαφοροποιήσεων σε σχέση με τις αλλαγές του pH στο αντίστοιχο διάλυμα. Υπάρχει επίσης ένα παράδειγμα χρήσης ανθοκυανινών για την ανάπτυξη ενός δείκτη αλλοίωσης των τροφίμων που βασίζεται στην αντίληψη του συνολικού πτητικού αζώτου που απελευθερώνεται κατά την αλλοίωση του κρέατος. Αυτές οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν αρχικά σε υδατικά διαλύματα για να προσδιοριστεί η αποτελεσματικότητα των μιγμάτων δεικτών που δίνονται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και επίπεδα έκθεσης σε διοξείδιο του άνθρακα. Στη συνέχεια, η χρωστική ένδειξη ενσωματώθηκε σε ένα φιλμ πολυμερούς για να σχηματίσει τον σχετικό υγρό οπτικό αισθητήρα και χρησιμοποιήθηκε για την παρακολούθηση της φρεσκάδας του κρέατος πουλερικών. Η αλλαγή χρώματος που προκαλείται από την έκθεση υδατικών διαλυμάτων δεικτών και ετικετών σε διοξείδιο του άνθρακα αξιολογήθηκε οπτικά με φασματοφωτομετρία UV-Vis. Έτσι, οι δείκτες ετικέτας παρασκευάζονται με διάλυση όλων των "συστατικών" ενός υδατικού διαλύματος δείκτη σε αιθυλοκυτταρίνη σε βέλτιστα επίπεδα συγκέντρωσης. Αυτό το φιλμ είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων λόγω των ιδιοτήτων σχηματισμού και της υψηλής συμβατότητας με προϊόντα διατροφής. Επιπλέον, η αιθυλοκυτταρίνη είναι διαπερατή από CO₂ αλλά μη διαπερατή από πρωτόνια, αποφεύγοντας έτσι τη διασταυρούμενη ευαισθησία στο pH, η οποία μπορεί να προκληθεί από την υπολειμματική υγρασία στη συσκευασία. Ως αρχική αξιολόγηση της τεχνικής σκοπιμότητας του συστήματος, μπλε επιστρώσεις που προέκυψαν από υδατικό διάλυμα 0,01% χυτεύτηκαν στο εσωτερικό βιδωτών καπακιών διαφορετικών φιαλών PET των 1500 ml και στη συνέχεια γεμίστηκαν με αυξανόμενα επίπεδα CO₂ σε μορφή ξηρού πάγου, από 100 mgr σε 3 gr.

Σε σύντομο χρονικό διάστημα (περίπου 3 min) άρχισε να διαφαίνεται χρωματική αλλαγή από το χαμηλότερο έως το υψηλότερο επίπεδο έκθεσης, ενώ μέσα σε χρονικό διάστημα 10 min επιτευχθηκε σταθερότητα στην αλλαγή του χρώματος σε ελαφρύ μωβ., όπως φαίνεται στην Εικόνα (21). Όταν οι περιέκτες ανοίχτηκαν και το σύστημα εκτέθηκε στον περιβάλλοντα αέρα διαπιστώθηκε διατήρηση του χρωματισμού για 15 min, ενώ χρειάστηκε χρόνος ίσος με 120 min για να επανέλθει το χρώμα στο αρχικό μπλε.



Εικόνα 21. Οπτικό αποτέλεσμα μετά από 10min για 0mg, 50mg, 150mg και 300mg διοξείδιο του άνθρακα (από αριστερά προς τα δεξιά) (Francesco Saliu, 2018)

Τα υδατικά διαλύματα λυσίνης / πολυλυσίνης / ανθοκυανινών εμφανίζουν βασικό pH και γαλάζιο χρώμα. Με την έκθεση στο CO₂ μετατρέπονται σε έντονο μωβ. Με την αλλαγή των σχετικών συγκεντρώσεων των τριών «συστατικών», οι οπτικές αποκρίσεις διαφορετικών συγκεντρώσεων CO₂ είναι προοδευτικές, καθορισμένες και συντονισιμες με σαφή όρια. Οι αντίστοιχες ετικέτες λήφθηκαν μέσω διαδικασίας

διάλυσης αυτών των διαλυμάτων σε αιθυλοκυτταρίνη. Είναι σταθεροί για αρκετές εβδομάδες με ψυχρή αποθήκευση (0–5°C) που εφαρμόζεται για μια ποικιλία τροφίμων, ικανά να ανταποκρίνονται σε μικρές διακυμάνσεις αερίου CO₂ (έως 2,5%) και να ανιχνεύουν άμεσες και αντίστροφες μεταπτώσεις. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι όλα τα συστατικά που χρησιμοποιούνται είναι διαθέσιμα για τρόφιμα, το σύστημα έχει μεγάλες δυνατότητες για αξιολόγηση σε πραγματικό χρόνο και οπτική της φρεσκάδας των μη εδώδιμων προϊόντων, υποδεικνύοντας τη συνολική ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται κατά την αλλοίωση των τροφίμων. Η βέλτιστη συγκέντρωση CO₂ που απαιτείται για τη διατήρηση των τροφίμων σε συσκευασία ατμόσφαιρας περιβάλλοντος ή σε συσκευασία MAP (Francesco Saliu, 2018).

Ακόμη, έχει αναπτυχθεί ένας δείκτης φρεσκάδας για το συσκευασμένο κρέας πουλερικών σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα ο οποίος βασίζεται στην ένδειξη παρουσίας υδρόθειου (H₂S), το οποίο παράγεται σε σημαντικές ποσότητες κατά την αποθήκευση συσκευασμένων πουλερικών. Αξιολογώντας τους δείκτες ελήφθησαν πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα για δείκτες ευαίσθητους στο H₂S με βάση μια οπτικά ανιχνεύσιμη αλλαγή χρώματος της ακινητοποιημένης σε αгарόζη μυοσφαιρίνης. Η αλλαγή χρώματος των ενδείξεων που είναι προσαρτημένες στο συσκευασίες που περιέχουν μη μαριναρισμένα κοτόπουλα κρεατοπαραγωγής που συσχετίζονται με τη μικροβιολογική και αισθητηριακή ποιότητα των δειγμάτων κοτόπουλων και την έναρξη της αλλαγής χρώματος έγινε ταυτόχρονα με την απόρριψη λόγω άσχημης οσμής.

Έχει βρεθεί ότι το υδρόθειο (H₂S) παράγεται κατά την αλλοίωση των πουλερικών από το *Pseudomonas putrefaciens* και ένα μη αναγνωρισμένο *Pseudomonas* sp.

Η υποβάθμιση του αρώματος και η αλλοίωση του αρώματος σε σφάγια νωπού κοτόπουλου συνδέεται με τα βακτήρια *Pseudomonas* and *Shewanella* sp.

Σε άλλες μελέτες που σχετίζονται με την ποιότητα των πουλερικών τα: *Pseudomonas*, *Alteromonas* sp. και τα ψυχοτρόπα αναερόβια κλωστρίδια έχουν αναγνωριστεί ως οι κύριοι παραγωγοί θειικών χημικών ενώσεων και αλλοιούντων μικροοργανισμών.

Η παραγωγή του H₂S μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένδειξη ύπαρξης εντεροβακτηρίων σε κρεατικά αποθηκευμένα σε αερόβιες συνθήκες. Τα *Alteromonas putida*, *Enterobacter liquefaciens* και *Pseudomonas* βρέθηκαν να παράγουν H₂S λόγω του υψηλού pH σε βοδινό κρέας από ζώα που έχουν στρες. Το υδρόθειο αντιδρά άμεσα με τη μυοσφαιρίνη στους μυς για να διαμορφωθεί μια χρωστική ουσία, η θειική μυοσφαιρίνη. Το υδρόθειο, το οποίο παράγεται ειδικά από κρέας πουλερικών κατά τη μικροβιολογική αλλοίωση, βρέθηκε ότι έχει επίδραση στο χρώμα ενός διαλύματος μυοσφαιρίνης. Η αλλαγή χρώματος του διαλύματος μυοσφαιρίνης συνέβη επίσης παρουσία μίγματος αζώτου και διοξειδίου του άνθρακα.

Αυτού του είδους η σύνθεση αερίων χρησιμοποιείται συνήθως σε συσκευασίες τροποποιημένης ατμόσφαιρας ευπαθών προϊόντων που δεν αναπνέουν και το αποτέλεσμα έδειξε θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή συσκευών δεικτών έξυπνης συσκευασίας, και θα υποδείκνυαν την αλλοίωση των προϊόντων διατροφής μέσω της αλλαγής χρώματος του δείκτη.

Όταν προστίθεται υδρόθειο στη φιάλη που περιέχεται το διάλυμα μυοσφαιρίνης, παρατηρείται οπτικός αποχρωματισμός του διαλύματος από καφέ σε πράσινο. Η σύνθεση της πράσινης θειούχου μυοσφαιρίνης στο συσκευασμένο σε κενό κρέας

λαμβάνει χώρα μόνο παρουσία οξυγόνου. Συμπεραίνουμε ότι ίχνη οξυγόνου παρέμειναν στα φιαλίδια παρά την εκτεταμένη αφαίρεση.

Οι χρωματικές αλλαγές στους δείκτες με διαφορετικές περιεκτικότητες μυοσφαιρίνης παρουσία υδρόθειου μελετήθηκαν υπό αερόβιες συνθήκες *in vitro*. Όπως φαίνεται στην Εικόνα (22), παρατηρήθηκε μετάβαση του χρώματος από καφέ σε πράσινο όταν ο δείκτης έρχεται σε επαφή με υδρόθειο καθώς και ότι μέσω χαμηλότερης συγκέντρωσης μυοσφαιρίνης (περίπου 0,5 mg) επετευχθη πιο ξεκάθαρη αλλαγή χρώματος. Τέλος, φαίνεται πως με αυξημένη συγκέντρωση μυοσφαιρίνης (>2mg) ο δείκτης παίρνει πρώτα βαθιά κόκκινη απόχρωση και καταλήγει σε πράσινη (Maria Smolander, 2002).



Εικόνα 22. Το χρώμα των δεικτών με βάση τη μυοσφαιρίνη από καφέ (αριστερά έως έντονο κόκκινο (δεξιά) (Maria Smolander, 2002).

6. Τα οφέλη, οι περιορισμοί, οι σχεδιασμοί και η ακρίβεια των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων.

Η στροφή των καταναλωτών σε ένα πιο υγιεινό τρόπο ζωής, η ζήτηση για ελάχιστα μεταποιημένα τρόφιμα, καθώς επίσης και οι εντεινόμενες ανησυχίες τους, αναφορικά με την ποιότητα και την ασφάλεια των τροφίμων, όπως επίσης και οι συνεχείς αυξανόμενες απαιτήσεις των αρμόδιων φορέων ελέγχου, ως προς την ασφάλεια των τροφίμων, έχει οδηγήσει τόσο τη βιομηχανία, όσο και τους ερευνητές να στραφούν στην ανάπτυξη και τη βελτιστοποίηση νέων τεχνολογιών συσκευασιών τροφίμων, όπως είναι η έξυπνη συσκευασία, καθώς η συσκευασία αποτελεί τελικό στάδιο στην αλυσίδα παραγωγής και δύναται να αποτελέσει σημαντικό παράγοντα, αναφορικά με τη διασφάλιση ποιότητας του τελικού προϊόντος. Από την χρήση τεχνολογιών έξυπνης συσκευασίας, δύναται να επωφεληθούν όλοι ανεξαιρέτως (Στράγκας, 2014).

6.1. Τα οφέλη των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και δεικτών αερίων στις βιομηχανιών τροφίμων.

Οι χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες και οι δείκτες αερίων μπορούν να προσφέρουν σημαντικά οφέλη σε μια εταιρία τροφίμων που τους εφαρμόζει στα προϊόντα της. Για παράδειγμα, με την καταγραφή του χρονο-θερμοκρασιακού ιστορικού ενός προϊόντος, σε όλα τα στάδια της ψυκτικής αλυσίδας, από την προετοιμασία, στη συσκευασία και από τη διανομή σε ενδιάμεσα στάδια και την μεταφορά στα καταστήματα λιανικής, μέχρι την αγορά από τους πελάτες, μπορεί να εξασφαλιστεί ότι δεν υπήρξαν διακυμάνσεις θερμοκρασίας, εξασφαλίζοντας με αυτόν τον τρόπο την ποιότητα και την ασφάλεια του προϊόντος. Ταυτόχρονα, η χρήση χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών, δύναται να συμβάλει αποτελεσματικά στον εντοπισμό προβληματικών σημείων στην ψυκτική αλυσίδα, βελτιώνοντας έτσι τον ποιοτικό έλεγχο των ψυγμένων προϊόντων και με αυτό τον τρόπο, η εταιρία μπορεί να λάβει τα απαραίτητα μέτρα για την αντιμετώπιση των αδύναμων σημείων. Ακόμη, η χρήση των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων, συμβάλει ιδιαίτερω στην ανάληψη ευθυνών, αναφορικά με τη σωστή διαχείριση των προϊόντων από τους διαμεσολαβητές και από τα καταστήματα λιανική και έχουν ως αποτέλεσμα την αποδοτικότερη λειτουργία της ψυκτικής αλυσίδας και την μεγαλύτερη διαφάνεια. Επιπροσθέτως, καθίστανται αδύνατες οι κακόβουλες παρεμβάσεις (Σπινάσα, 2006), (Esmail Mohammadian, 2020), (Πέτρου, 2016), (Καλιούπη, 2016).

Πέρα από τη διασφάλιση της ποιότητας και της ασφάλειας των προϊόντων, οι χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες και οι δείκτες αερίων, μπορούν να συμβάλουν στην καλύτερη οργάνωση, αλλά και τη διαχείριση του συστήματος αποθήκευσης και διανομής των προϊόντων, με πρώτη την αποδέσμευση προς τα καταστήματα λιανικής, των μονάδων των προϊόντων, με μικρότερη εναπομένουσα διάρκεια ζωής, επιτυγχάνοντας έτσι τη μείωση των απορριπτόμενων προϊόντων τροφίμων, καθώς και την αποτελεσματικότερη διαχείριση των αποθεμάτων. Επιπλέον, καθίσταται ευκολότερη η διαδικασία ελέγχου φρεσκότητας, με ταυτόχρονη μείωση των δαπανών, που προορίζονται για την επιθεώρηση της ποιότητας των προϊόντων αυτών, καθώς και για τις διαδικασίες επιστροφών των εμπορευμάτων. Ακόμη, η χρήση χρονο-

θερμοκρασιακών δεικτών και δεικτών αερίων δύναται να συμβάλει σημαντικά στη δημόσια εικόνα της εταιρίας, καθώς μέσω αυτών των δεικτών, μπορεί να κατανοήσει ο αγοραστής την κατάσταση του τροφίμου και να βεβαιωθεί, τόσο για την ποιότητα, όσο και για την ασφάλεια του προϊόντος που αγοράζει. Μάλιστα, πολλές εταιρίες ανά τα χρόνια έχουν διαπιστώσει ότι η χρήση χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και δεικτών αερίων συνέβαλε σημαντικά στην εικόνα της ποιότητας των προϊόντων τους, αλλά ταυτόχρονα και στην αύξηση των πωλήσεών τους (Πέτρου, 2016), (Σπινάσα, 2006), (Καλιούπη, 2016).

6.2. Τα οφέλη των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων για τους καταναλωτές και οι στάση αυτών απέναντι στις νέες τεχνολογίες συσκευασίας.

Περίπου 600 εκατομμύρια άνθρωποι παγκοσμίως, νοσούν κάθε χρόνο από την κατανάλωση μη ασφαλών τροφίμων, σύμφωνα με δεδομένα που έχει δημοσιεύσει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO, 2017). Τα τελευταία χρόνια, οι Αρμόδιοι Φορείς Ελέγχου, αυστηροποιούν τις απαιτήσεις, αναφορικά με την ασφάλεια των τροφίμων. Ταυτόχρονα, υπάρχει μεγάλη ανησυχία των καταναλωτών, όσον αφορά την ποιότητα και την ασφάλεια των προϊόντων (Στράγκας, 2014).

Σε μελέτες που διεξήχθησαν ανά τα χρόνια για την χρήση των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών, αναφέρεται ότι οι καταναλωτές είναι σύμφωνοι με τη χρήση τους. Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα μιας έρευνας που διεξάχθηκε στο Ηνωμένο Βασίλειο, έδειξαν ότι πλειοψηφικά οι ερωτηθέντες ήταν καταφατικοί στην εφαρμογή χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών σε μια συσκευασία τροφίμου, διότι με τη χρήση αυτών, μπορούν να κρίνουν αν ένα προϊόν είναι ασφαλές, φρέσκο, καθώς και εάν έχει συντηρηθεί κάτω από σωστές θερμοκρασιακές συνθήκες. Ωστόσο, ένα μεγάλο μέρος των ερωτηθέντων, υποστήριξε ότι πάνω στη συσκευασία του προϊόντος είναι απαραίτητο να αναγράφεται η ημερομηνία λήξης, αλλά ταυτόχρονα, να υπάρχει και χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης, ενώ ένα πολύ μικρό ποσοστό ανέφερε ότι ένα από τα δύο μέτρα θα ήταν αρκετό. Αξιοσημείωτο για αυτή την έρευνα, είναι ότι η χρήση χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών θεωρήθηκε σημαντικό εργαλείο για τους καταναλωτές, ώστε να μάθουν τον σωστό τρόπο μεταχείρισης των τροφίμων στο σπίτι (Πέτρου, 2016).

Σε μια άλλη έρευνα που έγινε στην Αμερική, οι ερωτηθέντες υποστήριξαν επίσης ότι η χρήση των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών σε μια συσκευασία τροφίμου, συμβάλει στην αύξηση της ασφάλειας των καταναλωτών από την βρώση αυτών των προϊόντων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας, καθώς η χρήση των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών σε μια συσκευασία, συνέβαλε στην επιθυμία των καταναλωτών να προμηθευτούν το συγκεκριμένο προϊόν (Πέτρου, 2016).

Στην Ευρώπη, τα αποτελέσματα των μελετών έδειξαν, ότι με την παρουσία των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών, αυξάνεται η σιγουριά των καταναλωτών, αναφορικά με την ασφάλεια των τροφίμων. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι ότι οι καταναλωτές κατανόησαν με ευκολία τον τρόπο λειτουργίας των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και μάλιστα,

έδειξαν μεγάλη προθυμία στο να πληρώσουν ένα παραπάνω ποσό για την χρήση τους. Ωστόσο, οι καταναλωτές δεν εκδήλωσαν την ίδια προθυμία σε κάθε χώρα. Εντούτοις, στην Ελλάδα εκδηλώθηκε μεγάλη προθυμία από το καταναλωτικό κοινό για την χρήση των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών, παρόλο που η τεχνολογία αυτή θεωρούνταν άγνωστη για ένα μεγάλο ποσοστό των ερωτηθέντων (Πέτρου, 2016).

Δεν θα μπορούσαν να παραληφθούν τα οφέλη από τη χρήση χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και δεικτών αερίων, βασισμένων σε φυσικές χρωστικές. Οι συνθετικές χρωστικές εκτιμάται ότι είναι τοξικές ενώσεις, οι οποίες επιβαρύνουν, τόσο την υγεία των καταναλωτών, όσο και το περιβάλλον. Όταν χρησιμοποιούνται συνθετικές χρωστικές για την κατασκευή των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων, μπορεί να μεταναστεύσουν στα τρόφιμα, μέσω της συσκευασίας, στην οποία προσάπτονται, θέτοντας έτσι σε κίνδυνο την υγεία των καταναλωτών. Από την άλλη, οι φυσικές χρωστικές δεν είναι τοξικές, ή έχουν χαμηλή τοξικότητα, είναι βιοαποικοδομήσιμες, έχουν ανανεώσιμες και μη ρυπαντικές ιδιότητες και είναι φιλικές προς το περιβάλλον (Esmaeil Mohammadian, 2020).

Συμπερασματικά, φαίνεται πως η στάση των καταναλωτών, αναφορικά με τη χρήση των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών, είναι θετική, διότι ένα μεγάλο μέρος αυτών αντιμετωπίζει με δυσπιστία τη βιομηχανία τροφίμων. Η παρουσία των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών προσφέρει στους καταναλωτές έναν έμμεσο έλεγχο για τις συνθήκες μεταφοράς και αποθήκευσης των προϊόντων. Ιδιαίτερα σημαντικοί θεωρούνται οι χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες για τα ευπαθή προϊόντα. Τέλος, η παρουσία τους στις συσκευασίες τροφίμων δύναται να αποβεί ιδιαίτερα χρήσιμη και για τον έλεγχο της ποιοτικής υποβάθμισης των τροφίμων μετά την αγορά τους, δηλαδή κατά τη συντήρησή τους στα οικιακά ψυγεία (Πέτρου, 2016).

6.4. Οι περιορισμοί των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων.

Παρόλο που οι χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες και οι δείκτες αερίων, συμβάλουν στη διασφάλιση της ποιότητας των τροφίμων, από την παρασκευή τους και όλα τα ενδιάμεσα στάδια διανομής και αποθήκευσης τους, μέχρι την κατανάλωση, προστατεύοντας τόσο τους καταναλωτές, όσο και τους παραγωγούς και μειώνοντας τις απώλειες των τροφίμων, η χρήση τους είναι ακόμα αρκετά περιορισμένη. Οι βασικότερες αιτίες των περιορισμών, αναφορικά με τη χρήση των δεικτών αυτών είναι οι εξής:

- Η επιφυλακτικότητα, όσον αφορά την αξιοπιστία των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων.
- Το κόστος παρασκευής των δεικτών.
- Οι επιφυλάξεις απέναντι στην εφαρμοσιμότητα των δεικτών.
- Η άγνοια των καταναλωτών, αναφορικά με την χρήση των τεχνολογιών αυτών.

Πιο συγκεκριμένα, οι ανησυχίες ως προς την αξιοπιστία των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων, στηρίζονται κυρίως στο ότι βασίζονται σε υπέρμετρες δηλώσεις κατασκευαστών, ορισμένων αρχικών κινητικών μοντέλων, καθώς επίσης και στο ότι δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα από τις μελέτες που αφορούν τη μεταβολή της ποιότητας των τροφίμων, με αποτέλεσμα να γεννώνται πολλά ερωτηματικά, σχετικά με την αξιοπιστία τους. Επιπλέον, κάποιες από τις προσπάθειες χρήσης των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων, για τον έλεγχο της ποιότητας προϊόντων τροφίμων, δεν ήταν ορθά σχεδιασμένες, με αποτέλεσμα να μην ανταποκρίνονται στο σκοπό για τον οποίο κατασκευάστηκαν.

Όσον αφορά το κόστος των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων, αυτό συνεχίζει να διατηρείται σε υψηλά επίπεδα, παρότι εδώ και αρκετά έτη έχουν μπει στη μαζική παραγωγή. Η μείωση του κόστους αυτού σε αποδεκτά επίπεδα, μπορεί να γίνει μέσω της τυποποίησης της μονάδας παραγωγής και να ελέγχεται σε κατάλληλο μέγεθος, όπως για παράδειγμα ανά κασόνι ή παλέτα. Ωστόσο, αν αναλογιστεί κανείς τα οικονομικά οφέλη από χρήση των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων στη βιομηχανία τροφίμων, όπως τη μείωση των απορριπτόμενων προϊόντων, την αποτελεσματικότερη διαχείριση των αποθεμάτων και τη μείωση των δαπανών που αφορούν την επιθεώρηση της ποιότητας των προϊόντων, καθώς και τις διαδικασίες επιστροφών των εμπορευμάτων, το οικονομικό όφελος της επιχείρησης από τη χρήση των δεικτών είναι μεγαλύτερο.

Ακόμη, ως προς την εφαρμοσιμότητα των τεχνολογιών αυτών, παρόλο που παλαιότερα, οι μελέτες δεν ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματικές στο να παρουσιάσουν τη χρησιμότητα των δεικτών αυτών, σε σχέση με την ποιότητα των τροφίμων, φαίνεται πως οι πιο σύγχρονες μελέτες ήταν αρκετά αποτελεσματικές στο να αποδείξουν ότι τα μαθηματικά μοντέλα που αναπτύχθηκαν, καθίστανται ικανά για να χρησιμοποιηθούν στην περιγραφή της απόκρισης μιας ετικέτας.

Ωστόσο, ένας ακόμη περιορισμός για χρήση των δεικτών αυτών αποτελεί η άγνοια των καταναλωτών, σε σχέση με τα νέα αυτά συστήματα συσκευασίας, καθώς δεν γνωρίζουν την πραγματική αξία της επισήμανσης, αναφορικά με την ημερομηνία λήξης, καθώς και τη βελτίωση των πληροφοριών που παρέχονται, μέσω της εφαρμογής των δεικτών αυτών (Sherlock, 1991). Οι ανησυχίες και οι προβληματισμοί της βιομηχανίας τροφίμων, αφορούν κυρίως την πιθανότητα δυσκολίας κατανόησης ή της πρόκλησης σύγχυσης των καταναλωτών από τη χρήση των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων, καθώς επίσης και το πρόσθετο κόστος που θα επιφέρει στο προϊόν η χρήση τους και το ενδεχόμενο για το αν είναι σε θέση ο καταναλωτής να επωμιστεί το περαιτέρω κόστος. Εντούτοις, οι έρευνες που διεξήχθησαν για τη στάση των καταναλωτών, έδειξαν ότι οι καταναλωτές και κατανόησαν με ευκολία τον τρόπο λειτουργίας των δεικτών, αλλά ταυτόχρονα έδειξαν αξιόλογη προθυμία στο να πληρώσουν ένα παραπάνω ποσό για τη χρήση τους. Εν κατακλείδι, λόγω του ότι η τεχνολογία των συστημάτων αυτών είναι σχετικά πρόσφατη, απαραίτητη προϋπόθεση για την εφαρμογή των δεικτών αυτών, αποτελεί η σωστή ενημέρωση, καθώς και η κατάλληλη εκπαίδευση τόσο των καταναλωτών, όσο και των μελών της βιομηχανίας και της διακίνησης, καθώς επίσης και των φορέων ελέγχου (Πέτρου, 2016).

6.5. Σχεδιασμός και ακρίβεια των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων

Κατά τον σχεδιασμό ενός χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη ή δείκτη αερίων, αρκετοί παράγοντες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, όπως για παράδειγμα η ασφάλεια των τροφίμων, η αποδοχή τους από τους καταναλωτές, η ακρίβεια που πρόκειται να έχει ο συγκεκριμένος δείκτης, το κόστος κατασκευής του, καθώς και το κατά πόσο εύκολο είναι να κατασκευαστεί ο εκάστοτε δείκτης. Η ορθή επιλογή των τύπων απόκρισης, είναι αυτή που προκαλεί προσαρμογή των μοντέλων, ακριβή και εύκολη αντιστοίχιση των ενεργειών ενεργοποίησης. Αναμφίβολα, δεν δύναται να υπάρξει απόλυτη, σταθερή και ιδανική απόκριση, αν λάβει κανείς υπόψη όλα τα συστατικά.

Αναφορικά με την ακρίβεια των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών, θα πρέπει να καταστεί σαφές, ότι η απόλυτη απόδοση ενός αναγνωριστικού δεν θα πρέπει να θεωρείται τόσο σημαντική, καθώς αυτό προσκολλάται στην εξωτερική επιφάνεια της συσκευασίας και σχετίζεται άμεσα με την θερμοκρασία του εξωτερικού περιβάλλοντος χώρου του προϊόντος, αποτυγχάνοντας με αυτόν τον τρόπο να ελέγξει την πραγματική θερμοκρασία του τροφίμου. Επομένως, οι χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες δεν μπορούν να αντικατοπτρίσουν το χρονο-θερμοκρασιακό ιστορικό των προϊόντων και να προβλέψουν την εναπομένουσα διάρκεια ζωής του προϊόντος με ακρίβεια.

Είναι σημαντικό να καταστεί κατανοητό, ότι οι χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες και οι δείκτες αερίων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο σε περιπτώσεις που είναι συμβατοί με τα προϊόντα, στα οποία πρόκειται να προσαρμοστούν. Πιο συγκεκριμένα, ένας δείκτης αερίων δύναται να χρησιμοποιηθεί για τρόφιμα που συσκευάζονται σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MAP), ενώ ένας χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης εφαρμόζεται σε προϊόντα που διατηρούνται υπό ψύξη ή κατάψυξη.

Όσον αφορά τους δείκτες αερίων, ο περιορισμός στη χρήση τους, έγκειται στο ότι δεν μπορούν να υπολογίσουν με απόλυτη ακρίβεια τη συγκέντρωση των περιεχόμενων αερίων που σχηματίζονται εντός της συσκευασίας του προϊόντος. Συνεπώς, οι δείκτες αυτοί δεν μπορούν να προσδιορίσουν με ακρίβεια, την ποιότητα, αλλά και τον εναπομένοντα χρόνο ζωής του εκάστοτε προϊόντος. Συνήθως, οι δείκτες αερίων είτε ενσωματώνονται, είτε τυπώνονται εντός της συσκευασίας, ώστε να έχουν άμεση επαφή με τα αέρια που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της αλλοίωσης των τροφίμων. Η αλλαγή χρώματος των δεικτών προκύπτει, από τη συγκέντρωση των αερίων μέσα στον εσωτερικό περιβάλλοντα χώρο της συσκευασίας, που αναπτύσσονται λόγω διαφόρων παραγόντων. Ο σχηματισμός των αερίων συμβαίνει είτε λόγω ενζυμικής δραστηριότητας, είτε λόγω οξείδωσης των λιπιδίων, είτε μικροβιολογικής ανάπτυξης, μετανάστευσης αερίων από τη συσκευασία, ή ακόμη και από την κυτταρική αναπνοή του τροφίμου που περιέχεται εντός της συσκευασίας και είναι πάντα ανάλογος των αρχικών χειρισμών του τροφίμου, καθώς και των συνθηκών διανομής και αποθήκευσης. Λόγω της πληθώρας παραγόντων, ο τύπος του μηχανισμού με τον οποίο σχηματίζεται ένα αέριο, καθώς και ο τύπος του αερίου και των πτητικών ενώσεων που αναπτύσσονται δεν μπορεί να προσδιοριστεί με απόλυτη ακρίβεια. Αποτέλεσμα των ανωτέρω, είναι η πρόκληση σύγχυσης των καταναλωτών, καθώς αδυνατούν να εκτιμήσουν με σαφήνεια τόσο την πραγματική ποιοτική κατάσταση, όσο και την

εναπομένουσα διάρκεια ζωής του προϊόντος. Συνεπώς, ο σχεδιασμός των δεικτών αερίων, θα πρέπει να γίνεται με τη χρήση ειδικών χαρακτηριστικών, στα οποία ο δείκτης, θα έχει τη δυνατότητα να ανταποκριθεί και θα πρέπει να αφορά ένα μόνο τύπο αερίου.

Με γνώμονα ότι οι περισσότεροι χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες και δείκτες αερίων έχουν αναπτυχθεί για να ανταποκρίνονται στις μεταβολές των χρωμάτων, τα πλεονεκτήματα είναι ξεκάθαρα, ενώ ταυτόχρονα οι αποκρίσεις των χρωμάτων είναι άμεσα ορατές. Με τις νέες αναπτυσσόμενες τεχνικές επεξεργασίας εικόνας, καθώς και των οπτικών τεχνικών, η διερεύνηση του χρώματος των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων μπορεί να πραγματοποιηθεί, μέσω φορητών συσκευών και smartphone, με σκοπό να βελτιωθεί ο υπολογισμός της εναπομένουσας διάρκειας ζωής των προϊόντων. Με αυτόν τον τρόπο, οι αποκρίσεις των δεικτών που βασίζονται στην μεταβολή των χρωμάτων, αποκτούν περισσότερες επιλογές παραγόντων, για προσαρμογή του μοντέλου.

Από την άλλη, για την βελτιστοποίηση των συστημάτων αυτών, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη κάποια δεδομένα, που καθιστούν τους χρονο-θερμοκρασιακούς δείκτες και τους δείκτες αερίων μη χρήσιμους για ένα μέρος του καταναλωτικού κοινού. Πιο συγκεκριμένα, οι αποκρίσεις που βασίζονται στις μεταβολές του χρώματος δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τους τυφλούς καταναλωτές. Ακόμη, αποκλείονται από αυτά τα συστήματα, άτομα με αχρωματοψία, καθώς δεν είναι σε θέση να αναγνωρίσουν κάποιες από τις μεταβολές των χρωμάτων των δεικτών. Επομένως, για τη διασφάλιση ποιότητας των τροφίμων, για άτομα με μερική αχρωματοψία, πρέπει να γίνει σωστή επιλογή των χρωμάτων κατά τον σχεδιασμό ενός χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη, ώστε οι μεταβολές του χρώματος, να είναι αναγνωρίσιμες από άτομα με αχρωματοψία. Επιπροσθέτως, η απόκριση μεταβολής του χρώματος, περιλαμβάνει χημικές αντιδράσεις, οι οποίες χρειάζονται χρωστικούς παράγοντες. Ωστόσο, οι φυσικές χρωστικές που χρησιμοποιούνται συνήθως για τους χρονο-θερμοκρασιακούς δείκτες και δείκτες αερίων δεν είναι πάντα σταθερές, ενώ οι συνθετικές χρωστικές δύναται να ελλοχεύουν κινδύνους για τους καταναλωτές. Για αυτόν τον λόγο, κρίνεται απαραίτητο να μελετηθεί περεταίρω τόσο η σταθερότητα, όσο και η ασφάλεια των χρωστικών (Esmail Mohammadian, 2020).

7. Νομοθεσία και πλαίσιο Κανονισμών

Η ανάπτυξη των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων, αλλά και γενικότερα των έξυπνων και ενεργών συσκευασιών, αποτελούμενων από φιλικά προς το περιβάλλον υλικά, δεν δύναται να διεξαχθεί χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι νομικές πτυχές, καθώς όπως κάθε προϊόν, έτσι και τα νέα αυτά συστήματα συσκευασίας απαιτείται να συμμορφώνονται πλήρως στο νομικό πλαίσιο που τα αφορά, ώστε να διασφαλιστεί ταυτόχρονα και η ύψιστη προστασία της υγείας των καταναλωτών. Τα νέα αυτά συστήματα έξυπνης και ενεργούς συσκευασίας, αλληλεπιδρούν σκόπιμα με το τρόφιμο ή και με τον περιβάλλοντα χώρο του τροφίμου και έχουν στόχο την παρακολούθηση των συνθηκών που επικρατούν μέσα σε αυτές - αξιολογώντας με αυτό τον τρόπο την ασφάλεια τους - καθώς επίσης και την παράταση της διάρκειας ζωής των προϊόντων στα οποία προσαρμόζονται, σε κάποιες περιπτώσεις, σε αντιδιαστολή με την παραδοσιακή/ συμβατική συσκευασία τροφίμων (Καραγιάννη, 2013), (Esmaeil Mohammadian, 2020), (Στράγκας, 2014).

Ωστόσο, ένας σημαντικός κίνδυνος που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη σε αυτές τις περιπτώσεις, είναι η μετανάστευση ουσιών από τα υλικά συσκευασίας στα τρόφιμα, καθώς επίσης και κίνδυνοι που ελλοχεύουν από την λανθασμένη χρήση της συσκευασίας και που σχετίζονται με την ανεπάρκεια της επισήμανσης ή μη επιτυχημένης λειτουργίας της ενεργούς ή έξυπνης συσκευασίας (Esmaeil Mohammadian, 2020).

Για τους παραπάνω λόγους, απαιτείται η θέσπιση σχετικής νομοθεσίας, μέσω της οποίας εξασφαλίζεται ότι τα υλικά που προορίζονται για τον χειρισμό ή την προστασία των προϊόντων, δεν δύναται να αποτελέσουν πηγή μόλυνσης. Εντούτοις, δεν προβλέπονται πολλές οδηγίες και κανονισμοί, που να αφορούν την έξυπνη και ενεργό συσκευασία έως τώρα. Μια πρώτη προσέγγιση από την Ευρωπαϊκή Ένωση, πραγματοποιήθηκε το 2002 με τον καθορισμό των Γενικών Αρχών για την Ασφάλεια των Τροφίμων και έπειτα από το έργο «FAIR – project CT-98-4170» που χρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, εξήχθησαν κάποιες συστάσεις, οι οποίες οδήγησαν στην σύνταξη των τροποποιήσεων της οδηγίας 89/109/ΕΟΚ, αναφορικά με τα υλικά που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα, και τελικά στην έγκριση ενός νέου Κανονισμού, του 1935/2004 (Esmaeil Mohammadian, 2020), (Στράγκας, 2014).

Ο παραπάνω Κανονισμός, επιτρέπει για πρώτη φορά τη χρήση της ενεργούς και έξυπνης συσκευασίας τροφίμων στην Ευρώπη, παρέχοντας την δυνατότητα στη βιομηχανία συσκευασίας την χρησιμοποίηση υλικών, που έρχονται σε άμεση ή έμμεση επαφή με τα τρόφιμα ή μπορούν να μεταναστεύσουν σε αυτά, όμως σύμφωνα με το άρθρο 3 του Κανονισμού, επισημαίνεται ότι η επιλογή των υλικών πρέπει να είναι τέτοια, ώστε να μην μεταφερθούν μέσω αυτών, συστατικά στα τρόφιμα, που θα μπορούσαν να ελλοχεύουν κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία, είτε να προκαλέσουν μεταβολή στη σύσταση των τροφίμων και να προκαλέσουν αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους. Ωστόσο, εγκρίνει τη εφαρμογή των νέων αυτών τεχνολογιών, μόνο εφόσον μπορεί να αποδειχθεί έμπρακτα, ότι η εφαρμογή τους στα τρόφιμα πρόκειται να συμβάλει στην ασφάλεια, την ποιότητα και την παράταση

της διάρκειας ζωής των προϊόντων αυτών, καθώς όπως αναγράφεται και στο άρθρο 1, κύριο μέλημα του Κανονισμού 1935/2004, αποτελεί η προστασία της υγείας των καταναλωτών καθώς και των συμφερόντων τους (Ντουρλάρη, 2018), (Στράγκας, 2014), (Καραγιάννη, 2013). Ακόμη, το άρθρο 4 του Κανονισμού, αναφέρει ότι η επισήμανση, η διαφήμιση, καθώς και η παρουσίαση της συσκευασίας, οφείλει να χρησιμοποιείται με τρόπο τέτοιο που να μην παραπλανά τον καταναλωτή. Ειδικότερα, η ενεργός συσκευασία, μπορεί να επιφέρει μεταβολές στη σύσταση ή τις οργανοληπτικές ιδιότητες ενός προϊόντος, με την προϋπόθεση ότι χρησιμοποιείται με τρόπο που να συμμορφώνεται με τις διατάξεις του Κανονισμού αυτού. Για παράδειγμα, δεν επιτρέπεται να μεταβάλουν τη σύσταση ή τις οργανοληπτικές ιδιότητες, με σκοπό να συγκαλύψουν την αλλοίωση των προϊόντων, στα οποία προσαρμίζονται, καθώς αυτό θα έθετε σε κίνδυνο την υγεία των καταναλωτών. Επίσης, επιβάλλεται οι νέες αυτές τεχνολογίες συσκευασίας να επισημαίνονται καταλλήλως, ώστε να καθίσταται ξεκάθαρο ποιο είναι το βρώσιμο τμήμα του προϊόντος και αν τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι ενεργά ή έξυπνα, καθώς επίσης και ποια είναι η σωστή χρήση του προϊόντος. Επιπλέον, μέσω των άρθρων 7 και 9 του Κανονισμού, χορηγείται η έγκριση των ενεργών και έξυπνων υλικών, έπειτα από υποβολή αίτησης. Το άρθρο 15, αναφέρει ότι είναι σημαντικό, τόσο για τους καταναλωτές, όσο και για τους χειριστές των τροφίμων, να είναι πλήρως ενημερωμένοι, αναφορικά με την χρήση των ενεργών και έξυπνων υλικών. Τέλος, τόσο στο άρθρο 15, όσο και στο 17, σημειώνεται ότι η συσκευασία επιβάλλεται να έχει κατάλληλη επισήμανση, ώστε να υπάρχει η δυνατότητα ιχνηλασιμότητας του προϊόντος (Esmail Mohammadian, 2020) (Καραγιάννη, 2013) (Κοινοβούλιο, Κανονισμός 1935/2004, 2004).

Λίγα χρόνια αργότερα, εγκρίθηκε ο Κανονισμός 450/2009, βάση του οποίου θεσπίστηκαν ειδικοί κανόνες, που αφορούν τα έξυπνα και ενεργά υλικά, οι οποίοι θα πρέπει να τηρούνται ταυτόχρονα με τις γενικές απαιτήσεις που ορίστηκαν από τον Κανονισμό 1935/2004, ώστε να διασφαλιστεί η ασφαλής χρήση τους. Βάσει του Κανονισμού 450/2009, ως ενεργά υλικά ορίζονται τα υλικά που χρησιμοποιούνται με σκοπό να παρατείνουν την διάρκεια ζωής του τροφίμου, να διατηρήσουν ή να ενισχύσουν την ποιοτική κατάστασή του και έχουν σχεδιαστεί σκοπίμως με τρόπο που να δεσμεύουν ή απελευθερώνουν ουσίες από ή προς το εκάστοτε τρόφιμο ή τον περιβάλλοντα χώρο του. Από την άλλη, έξυπνα υλικά ορίζονται τα υλικά, μέσω των οποίων μπορεί να παρακολουθηθεί η ποιοτική κατάσταση του συσκευασμένου τροφίμου ή του περιβάλλοντος χώρου του. Ακόμη, στον κανονισμό αυτόν, εντάσσεται ο «Κοινοτικός κατάλογος» των αποδεκτών ουσιών, των οποίων μπορεί να γίνει χρήση για την παρασκευή ενός ενεργού ή έξυπνου υλικού και οι οποίοι συμμορφώνονται στους κανόνες της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των τροφίμων (EFSA), σύμφωνα με την γνωμοδότηση που η ίδια η Αρχή εκδίδει, έπειτα από αξιολόγηση του κινδύνου της εκάστοτε ουσίας. Συμπληρωματικά, εντός του πλαισίου του Κανονισμού αυτού, περιλαμβάνεται επίσης και η θέσπιση απαιτήσεων, αναφορικά με την εμπορία αποδεκτών ουσιών, οι οποίες σκόπιμα πρόκειται να έρθουν σε επαφή με τα τρόφιμα. Ειδικότερα, οι ουσίες που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα, δύναται να περιέχονται σε διαφορετικούς περιέκτες, αλλά μπορούν επίσης και να προστεθούν εντός του υλικού

της συσκευασίας και να αποτελούν μέρος της, με στόχο να δρουν ή/ και να απελευθερώνονται με ελεγχόμενο τρόπο (Καραγιάννη, 2013).

Τέλος, καθίσταται σημαντικό να αναφερθεί ότι η αξιολόγηση της ασφάλειας, καθώς και οι κατευθυντήριες γραμμές της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των τροφίμων εστιάζουν κυρίως σε τρεις κινδύνους, αναφορικά με την έκθεση χημικών στα τρόφιμα, οι οποίοι είναι η μετανάστευση ή απελευθέρωση υλικών που χρησιμοποιούνται στην έξυπνη και ενεργή συσκευασία, την μετανάστευση ή απελευθέρωση προϊόντων αποδόμησης και τέλος τα τοξικολογικά χαρακτηριστικά τους. Ένας συγκεντρωτικός πίνακας με το πλαίσιο Κανονισμών, αναφορικά με τα υλικά που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα παρουσιάζεται παρακάτω (Esmaeil Mohammadian, 2020). Στην Εικόνα (23) παρουσιάζεται ένας πίνακας με το πλαίσιο Κανονισμών που αφορούν τα υλικά που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα.

TABLE 12 Food contact material legislation

General legislation	Specific directives	Category	More details
Framework Regulation 1935/2004/EC for all Food-Contact Material	450/2009/EC	Active and intelligent materials	
	2002/72/EC	Plastics	
	84/500/EEC – 2005/31/EC 1 st amendment	Ceramics	
	93/10/EC	Cellophane	
	93/11/EEC	Nitrosamines	Elastomers and rubbers
	78/142/EC	Vinyl chloride	
	1895/2005/EC	Epoxy compounds	
	2023/2006/EC	Good manufacture practices	
	372/2007/EC	Gaskets	Transitional migration limits for plasticizer in gaskets in lids
	2007/42/EC	Regenerated cellulose film	
	2005/72/EC – 2004/1/EC 1 st amendment	Monomers additives	
	80/766/EC	VC & PVC analysis	
	81/432/EC	VC in food analysis	
	282/2008/EC	Recycled plastics	
	1895/2005/EC	BADGE/BFDGE/NOGE	
	82/711/EEC – 93/8/EC 1 st amendment – 97/48/EC 2 nd amendment	Migration testing	Test conditions
	85/572/EEC		Simulant selection

Εικόνα 23. Πλαίσιο Κανονισμών, που αφορούν τα υλικά που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα (Esmaeil Mohammadian, 2020).

8. Συμπεράσματα και περαιτέρω προοπτικές

Λαμβάνοντας υπόψη τα ζητήματα επισιτιστικής ασφάλειας, για τα οποία γίνονται μεγάλες προσπάθειες για την εξάλειψή τους από τη βιομηχανία τροφίμων, καθώς τους περιορισμούς που συνεπάγονται από τη χρήση συμβατικών συσκευασιών τροφίμων, η ραγδαία εξέλιξη της τεχνολογίας και της επιστημονικής προσέγγισης, αναφορικά με την αξιολόγηση του κινδύνου της ασφάλειας των τροφίμων, συνέβαλε στην μελέτη καθώς και την ανάπτυξη συστημάτων, τα οποία διασφαλίζουν την ασφάλεια και την ποιότητα των προϊόντων τροφίμων, τόσο αυτών που συντηρούνται υπό ψύξη ή κατάψυξη, όσο και αυτών που συσκευάζονται υπό τροποποιημένη ατμόσφαιρα. Ταυτόχρονα, η χρήση έξυπνων και ενεργών συσκευασιών, έχουν την δυνατότητα να ενημερώνουν τους ενδιαφερόμενους (βιομηχανίες, εταιρίες λιανικής, καταναλωτές) για την εναπομένουσα διάρκεια ζωής του εκάστοτε προϊόντος. Μάλιστα, οι ενεργές και έξυπνες συσκευασίες, βασιζόμενες σε φυσικές χρωστικές, πέρα από την ενημέρωση, τόσο για την ποιοτική κατάσταση, όσο και για την εναπομένουσα διάρκεια ζωής των προϊόντων, δύναται ακόμη και να παρατείνουν την διάρκεια ζωής αυτών, να συμβάλουν σημαντικά στην αύξηση της ασφάλειας και της ποιότητας αυτών, να δίνουν πληροφορίες, σχετικά με το ιστορικό των συνθηκών που επικρατούν στο εκάστοτε τρόφιμο και τέλος να είναι φιλικές προς το περιβάλλον, παρέχοντας με αυτό τον τρόπο λύσεις σε προβλήματα που προκύπτουν, τόσο από τους περιορισμούς των παραδοσιακών συσκευασιών, όσο και από τη χρήση συνθετικών χρωστικών, που λειτουργούν επιβαρυντικά στο περιβάλλον, καθώς επίσης και στην υγεία των καταναλωτών. Επιπλέον, οι δείκτες ή αισθητήρες που χρησιμοποιούνται στην έξυπνη συσκευασία, δύναται ακόμη να παρέχουν πληροφορίες στους καταναλωτές, αναφορικά με τους μικροβιολογικούς κινδύνους των προϊόντων, στα οποία προσαρμόζονται. Πιο συγκεκριμένα, μπορούν να ενημερώσουν για την ανάπτυξη, την παρουσία ή την απουσία μικροοργανισμών. Επίσης, μπορούν να παρέχουν πληροφορίες, σχετικά με τις μεταβολές που σημειώθηκαν στα κύρια συστατικά των τροφίμων, έπειτα από διάφορες διεργασίες, συμπεριλαμβανομένων των θερμικών μεταβολών.

Δεδομένου ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των φρέσκων προϊόντων διανέμονται και αποθηκεύονται στην ψυχρή αλυσίδα, οι χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες και οι δείκτες αερίων, καθίστανται οι πρώτες εμπορικά ανεπτυγμένες έξυπνες συσκευασίες, που έχουν ως στόχο την παρακολούθηση της ποιοτικής κατάστασης και της ασφάλειας των προϊόντων που περιέχουν, και την αριστοποίηση της διαχείρισης της ψυκτικής αλυσίδας. Η αριστοποίηση της διαχείρισης της ψυκτικής αλυσίδας, θα αποτελεί ένα πρωτεύον ζήτημα ερευνών, βιομηχανικών πρακτικών και ρυθμιστικών προσπαθειών, με στόχο την παροχή προϊόντων υψίστης ποιότητας. Εντούτοις, η εφαρμογή των δεικτών αυτών σε βιομηχανική κλίμακα, στα γεωργικά προϊόντα, χρήζουν βελτίωσης και περαιτέρω έρευνας, καθώς συνεχίζουν να υπάρχουν αρκετοί περιορισμοί και κενά, που προκύπτουν από το κόστος κατασκευής τους, την ακρίβεια της απόκρισής τους η σταθερότητα των φυσικών χρωστικών και οι κανονισμοί που διέπουν μέχρι τώρα την έξυπνη συσκευασία (Esmail Mohammadian, 2020), (Καλιούπη, 2016).

Η ανάπτυξη της έξυπνης συσκευασίας, στη βιομηχανία τροφίμων και ποτών, είναι καθοριστική για την κάλυψη των αναγκών των καταναλωτών, ενώ ταυτόχρονα δύναται

να προσφέρει σημαντική αύξηση των κερδών στις εταιρίες που εφαρμόζουν τους χρονο-θερμοκρασιακούς δείκτες και τους δείκτες αερίων στα προϊόντα τους. Το κόστος κατασκευής τους, όπως και η ενδεχόμενη δυσπιστία των καταναλωτών, θα περιοριστούν πολύ σύντομα. Μάλιστα, η μαζική παραγωγή χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και δεικτών αερίων, δύναται να μειώσει αισθητά το κόστος κατασκευής τους και ως εκ τούτου ο παράγοντας αυτός δεν θα αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στο μέλλον (Σπινάσα, 2006).

Ένας βασικός παράγοντας που λειτουργεί κατασταλτικά για την ανάπτυξη των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων είναι οι μέχρι τώρα κανονισμοί που αφορούν τη χρήση χημικών που μπορούν να έρθουν σε επαφή με τα τρόφιμα. Οι ρυθμίσεις που αφορούν τη χρήση αυτών των χημικών, αποτελούν πρόκληση, καθώς οι νομοθέτες ενεργούν ιδιαίτερος συντηρητικά, ώστε να διατηρηθεί σε υψηλά επίπεδα η ασφάλεια των τροφίμων και κατ' επέκταση η υγεία των καταναλωτών.

Επιπροσθέτως, ένας ακόμα παράγοντας που δυσχεραίνει την ανάπτυξη χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και δεικτών αερίων, βασιζόμενων σε φυσικές χρωστικές, σε βιομηχανική κλίμακα, αποτελεί η ελλιπής σταθερότητα των χρωστικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αυτόν τον σκοπό. Περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το οξυγόνο, το φως, τα μεταλλικά ιόντα και μια πληθώρα ακόμα παραγόντων, λειτουργούν κατασταλτικά στη σταθερότητα των χρωστικών. Ωστόσο, αυτό το ζήτημα μπορεί να επιλυθεί με νέες τεχνολογίες, οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να αυξήσουν τη σταθερότητα των ουσιών αυτών, όπως είναι η νανοτεχνολογία.

Σημαντικό είναι να τονιστεί ότι, θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη βαρύτητα κατά την εφαρμογή των έξυπνων συστημάτων συσκευασίας, στην αυξημένη ευπάθεια ορισμένων προϊόντων, όπως για παράδειγμα, τα γαλακτοκομικά, τα προϊόντα κρέατος και θαλασσινών, συγκριτικά με τα άλλα προϊόντα διατροφής, όπως τα φρούτα και τα λαχανικά, που παρουσιάζουν μικρότερη ευπάθεια. Εντούτοις, θα πρέπει να καταστεί σαφές, ότι η ασφάλεια των τροφίμων δεν δύναται να διακυβεύεται αποκλειστικά από τα νέα αυτά συστήματα συσκευασίας (Esmaeil Mohammadian, 2020).

Λόγω των περιορισμών που αναφέρθηκαν παραπάνω, η εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο. Ωστόσο, αν βρεθούν ουσιαστικές λύσεις στα προβλήματα αυτά, η βιομηχανία της έξυπνης συσκευασίας θα επιφέρει ιδιαίτερα οφέλη, καλύπτοντας τις σύγχρονες ανάγκες τόσο των καταναλωτών, όσο και της βιομηχανίας τροφίμων, για ασφαλή και ποιοτικά τρόφιμα. Όπως κάθε τι καινούργιο, έτσι και η τεχνολογία των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων, δύναται να αντιμετωπίσει ίσως κάποια εμπόδια. Εντούτοις, όταν η τεχνολογία εξελίσσεται πλέον με ραγδαίους ρυθμούς, η συσκευασία δεν μπορεί να παραμείνει στάσιμη. Τα έξυπνα συστήματα συσκευασίας θα πρέπει να διαθέτουν υψηλό ποσοστό ορθότητας και ακρίβειας. Σημαντικότερο όλων, κατά τον σχεδιασμό τους, είναι ότι θα πρέπει να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα εσφαλμένου αρνητικού αποτελέσματος. Ακόμη, για να μεγιστοποιηθεί η αποδοτικότητα των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και των δεικτών αερίων, με ταυτόχρονη μείωση των αποβλήτων, είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός ελαφρώς θετικού αποτελέσματος, όσο αυτό είναι δυνατό. Για αυτόν τον λόγο, είναι σημαντικό να πραγματοποιηθεί μια πληθώρα μελετών επικύρωσης, συνοδευόμενων από μεγάλα μεγέθη δειγμάτων, τα

οποία θα ερευνώνται όσο το δυνατόν περισσότερο (Σπινάσα, 2006), (Esmaeil Mohammadian, 2020).

Συμπερασματικά, οι χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες και οι δείκτες αερίων, βασισμένοι σε φυσικές χρωστικές, αποτελούν μια αναδυόμενη παγκόσμια αγορά, η οποία θα καλύψει σημαντικά ζητήματα επισιτιστικής ασφάλειας, ελαχιστοποιώντας τις επιπτώσεις της συσκευασίας στο περιβάλλον, μειώνοντας το ποσοστό των απορριπτόμενων τροφίμων, συμβάλλοντας στην καλύτερη διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας και από τις οποίες μπορούν να επωφεληθούν τόσο οι καταναλωτές και η βιομηχανία τροφίμων, όσο και το περιβάλλον (Esmaeil Mohammadian, 2020).

Βιβλιογραφία

- Alaa El-Din A. Bekhit, S. G. (2021, May 30). Total volatile basic nitrogen and trimethylamine in muscle foods: Potential formation pathways and effects on human health. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, σσ. 3621-3626.
- Arif U. Alam, P. R. (2021, February 22). Fruit Quality Monitoring with Smart Packaging. *Sensors*, σσ. 1-30.
- Carter, B. (χ.χ.). *Neutec Group Inc.* Ανάκτηση από <https://neutecgroup.com/resource-library/water-activity/white-papers/228-shelf-life-simplified-a-water-activity-based-approach>
- Esmail Mohammadian, M. A.-S. (2020, August 20). Smart monitoring of gas/temperature changes within food packaging based on natural colorants. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, σσ. 2-40.
- F. Delgado-Vargas, A. R.-L. (2000). Natural Pigments: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains - Characteristics, Biosynthesis, Processing, and Stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 173 - 289.
- F. Delgado-Vargas, O. P.-L. (2003). *Natural Colorants for Food and Nutraceutical Uses*. United States of America: CRC Press.
- Francesco Saliu, R. D. (2018, April). Carbon dioxide colorimetric indicators for food packaging application: Applicability of anthocyanin and poly-lysine mixtures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, σσ. 1119-1123.
- Giannakourou M., T. P. (2003). Application of a TTI-based distribution management system for quality optimization of frozen vegetables at the consumer end. *Journal of Food Science*, σσ. 201-209.
- Hamidreza Alighourchi, M. B. (2009). Some physicochemical characteristics and degradation kinetic of anthocyanin of reconstituted pomegranate juice during storage. *Journal of Food Engineering*, σσ. 179-185.
- Hao Cheng, H. X. (2022, May 1). Recent advances in intelligent food packaging materials: Principles, preparation and applications. *Food Chemistry*, σσ. 1-13.
- Junho Jung, P. P. (2012, December 15). Proof-of-concept study of chitosan based carbon dioxide indicator for food packaging applications. *Food Chemistry*, σσ. 2170 - 2174.
- Kit Yam, P. K. (2006, May 31). Intelligent Packaging: Concepts and Applications. *Journal of Food Science*, σσ. 1-10.
- Laura Engel, I. B.-A. (2021, December 4). Printed sensor labels for colorimetric detection of ammonia, formaldehyde and hydrogen sulfide from the ambient air. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, σσ. 1-12.
- M. Smolander, E. H. (1997, April). Leak indicators for modified-atmosphere packages. *Trends in Food Science & Technology*, σσ. 101-106.
- Maria Smolander, E. H.-K.-L. (2002, September). Myoglobin-based indicators for the evaluation of freshness of unmarinated broiler cuts. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, σσ. 279-288.

- Nilay Kayin, D. A. (2019). Color stability and change in bioactive compounds of red beet juice concentrate stored at different temperatures. *Journal of Food Science and Technology*, σσ. 5097-5106.
- P.S. Taoukis, T. L. (1989). Applicability of Time-Temperature Indicators as Shelf Life Monitors of Food Products. *Journal of Food Science*, σσ. 783-788.
- P.S. Taoukis, T. L. (1989). Reliability of Time-Temperature Indicators as Food Quality Monitors Under Non isothermal Conditions. *Journal of Food Science*, σσ. 789-792.
- P.S. Taoukis, T. L. (2003). Time Temperature Indicators. Στο R. Ahvenainen, *Novel food packaging techniques* (σσ. 104-106). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Patras Ankin, N. P. (2010, January). Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanism and kinetics of degradation. *Trends in Food Science & Technology*, σσ. 3-11.
- Pavelková, A. (2012). Intelligent Packaging as device for monitoring of risk. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, σσ. 282-292.
- Ping Shao, L. L. (2021, December). An overview of intelligent freshness indicator packaging for food quality and safety monitoring. *Trends in Food Science & Technology*, σσ. 285-296.
- Pradeep Puligundla, J. J. (2012, May). Carbon dioxide sensors for intelligent food packaging applications. *Food Control*, σσ. 328-333.
- Qianyun Maa, b. L. (2017, June). Tara gum/polyvinyl alcohol-based colorimetric NH₃ indicator films incorporating curcumin for intelligent packaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, σσ. 759-766.
- Ripesense. (χ.χ.). Ανάκτηση από Ripesense: <http://www.ripesense.co.nz/index.html>
- Sherlock, M. F. (1991). A systematic evaluation of Time Temperature Indicators for use as consumer tags. *Journal of Food Protection*. *Journal of Food Protection*, σσ. 885-889.
- T. Tsironi, P. R. (2016, June 16). Developing suitable smart TTI labels to match specific monitoring requirements: The case of *Vibrio* spp. growth during transportation of oysters. *Food Control*, σσ. 51-56.
- Thomas Ohlsson, N. B. (2002). *Minimal processing technologies in the food industry*. USA: CRC Press LLC.
- WHO, (. H. (2017). The burden of foodborne diseases in the WHO European Region.
- Βελλιοπούλου, Α. (2018). Αξιοποίηση του φυτού *Satureja thymbra* σε ενεργό συσκευασία τροφίμων. *Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο*, σσ. 45-46.
- Δούσκα, Χ. (2016). *Ενσωμάτωση του χρωμογόνου μικροοργανισμού *Janthinobacterium* sp. σε εδώδιμες μεμβράνες και εφαρμογή τους σε τρόφιμα ως δείκτης αλλοίωσης*. Αθήνα: Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Ιωάννης Ελευθεριάδης, Ε. Τ. (2015). *Χημεία και Τεχνολογία του Χρώματος*. Θεσσαλονίκη: Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα.

- Καλιούπη, Κ. (2016). *Έξυπνη συσκευασία: Έρευνα και επιλογή συνδυασμού ενζύμου-υποστρώματος για την ανάπτυξη ΤΤΙ με χρονο-θερμοκρασιακή απόκριση κατάλληλη για τον έλεγχο ποιότητας και ασφάλειας στη ψυκτική αλυσίδα στρεπιδιών*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Καντιφεδάκη, Α. Α. (2016). Βιοτεχνολογική αξιοποίηση αποβλήτων της βιομηχανίας τροφίμων προς παραγωγή χρωστικών ουσιών με στελέχη μυκήτων. *Γεωπονικό Πανεπιστήμιο*.
- Καραγιάννη, Μ. (2013). *Συστηματική αποτύπωση των τάσεων και εμπορικών εφαρμογών των ενεργών και έξυπνων συσκευασιών, μαζί με περιπτωσιολογική μελέτη των δύο τεχνολογιών αιχμής, σε προϊόντα ζωικής προέλευσης*. Αθήνα: Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Κοινοβούλιο, Ε. (2004, Οκτώβριος 27). Κανονισμός 1935/2004. *Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης*, σσ. 1-14.
- Κοινοβούλιο, Ε. (2011). Κανονισμός 1129/2011. *Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης*, 7-8.
- Κόκας, Χ. (2014). Παράγοντες που επηρεάζουν τη συσκευασία τροφίμων. *Πολυτεχνείο Κρήτης*, 15-35.
- Κυρανάς, Ε. Ρ. (2011). *Πρόσθετα Τροφίμων και Νομοθεσία*. Αθήνα: Εκδόσεις Τζιόλα.
- Λουγκοβόης, Β. (2017). *Συμπληρωματικό βοήθημα για το μάθημα του οργανοληπτικού ελέγχου*. Αθήνα: Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής.
- Λουκιανού, Μ. (2021). *Μελέτη της κινητικής απόκρισης Χρονοθερμοκρασιακών Δεικτών ΤΤΙ και εφαρμογή για τον έλεγχο ποιότητας ψυγμένων και κατεψυγμένων τροφίμων στη ψυκτική αλυσίδα*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Μερκούρης, Π. Γ. (2019). *Σχεδιασμός θερμαινόμενου θαλάμου μεταφοράς φαγητού τροφοδοτούμενου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Μπαλαμάτση, Μ. (2021). *Εφαρμογή της έξυπνης συσκευασίας στα τρόφιμα: Σύγχρονες πρακτικές και προοπτικές*. Αθήνα: Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής.
- Μπαλασάκη, Δ. Κ. (2020, Φεβρουάριος). Μελέτη επίδρασης αντιμικροβιακής ενεργού συσκευασίας, έτοιμων προς κατανάλωση ροδάκινων στη συμπεριφορά του παθογόνου μικροοργανισμού *Listeria monocytogenes*. *Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών*, σ. 13.
- Μπλούκας, Ι. Γ. (2004). *Συσκευασία τροφίμων*. Αθήνα: Σταμούλη.
- Ντουρλάρη, Π. (2018). *Αποτύπωση των εμπορικών εφαρμογών της έξυπνης και ενεργούς συσκευασίας και χαρτογράφηση της δεκτικότητας τους από τους καταναλωτές και βιομηχανίες τροφίμων*. Αθήνα: Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Παπαδάκης, Σ. Ε. (2010). *Συσκευασία τροφίμων*. Αθήνα: Εκδόσεις Τζιόλα.
- Παπαμιχαήλ, Ε. (2017). *Έξυπνη συσκευασία για τη διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας ιχθυηρών: Κινητική μελέτη απόκρισης Χρονοθερμοκρασιακών Ολοκληρωτών (ΤΤΙ) και συσχέτιση με την ποιότητα και την παραγωγή ισταμίνης σε κέφαλο και τόνο*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

- Πέτρου, Μ. (2016). *Μελέτη ωσμωτικής προκατεργασίας και υπερυψηλής πίεσης σε συσκευασμένα φιλέτα κοτόπουλου και εφαρμογή έξυπνων δεικτών TTI στην παρακολούθηση της ψυκτικής αλυσίδας τους*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο .
- Πολεμαρχάκη, Μ. Δ. (2015). *Κινητική μελέτη έξυπνης συσκευασίας με εφαρμογή ενζυμικών και φωτοχημικών χρονο-θερμοκρασιακών ολοκληρωτών TTI για τον έλεγχο της ψυκτικής αλυσίδας βόειου κιμά*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Πούλιου, Δ. (2014). Χρώμα και συναίσθημα: Μια διερεύνηση της ικανότητας παιδιών προσχολικής ηλικίας να αναγνωρίζουν συναισθήματα σε πίνακες ζωγραφικής. *Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας*, 20-22.
- Σπινάσα, Χ. (2006). *Έξυπνες συσκευασίες στη Βιομηχανία Τροφίμων και Ποτών*. Σύρος: Πανεπιστήμιο Αιγαίου.
- Στεριώτη, Α. Α. (2016). *Ανάπτυξη έξυπνης συσκευασίας με βάση την αύξηση και την παραγωγή χρωστικής ουσίας του μικροοργανισμού *Janthinobacterium* sp.* Αθήνα: Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Στράγκας, Ι. (2014). *Συστηματική αποτύπωση των τάσεων και εμπορικών εφαρμογών των ενεργών και έξυπνων συσκευασιών, μαζί με περιπτώσιολογική μελέτη των δύο τεχνολογιών αιχμής για προϊόντα φυτικής προέλευσης*. Αθήνα: Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Τούλη, Α. (2013). *Έξυπνη συσκευασία: Μελέτη και εφαρμογή χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών (TTI) στη ψυκτική αλυσίδα κατεψυγμένων θαλασσινών*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Τσοτάκης, Α. (2018). Σύγχρονες τεχνολογίες στην εφοδιαστική αλυσίδα τροφίμων. *Πανεπιστήμιο Πειραιώς*, σσ. 29-38.