



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

SENZOR KVALITY PROSTŘEDÍ POTRAVINOVÉHO OBALU

SENSOR OF FOOD PACKAGING ENVIRONMENT QUALITY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Vojtěch Dobiáš

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. Mária Veselá, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1543/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií
Student: **Bc. Vojtěch Dobiáš**
Studijní program: Chemie a technologie potravin
Studijní obor: Potravinářská chemie a biotechnologie
Vedoucí práce: **RNDr. Mária Veselá, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Senzor kvality prostředí potravinového obalu

Zadání diplomové práce:

1. Vypracujte literární rešerši na téma chemické sensory pro inteligentní obaly s důrazem na sensory kyslíku.
2. Připravte tenké vrstvy polymerů s obsahem aktivních látek, schopných barevné odezvy na kyslík.
3. Studujte rychlost barevné odezvy, intenzitu vybarvení a citlivost připravené vrstvy.
4. Výsledky vyhodnoťte a diskutujte.

Termín odevzdání diplomové práce: 30.7.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Vojtěch Dobiáš
student(ka)

RNDr. Mária Veselá, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Tato práce se zabývá přípravou tenkých polymerních vrstev schopných barevné odezvy na kyslík. Tenké vrstvy byly připraveny s různými polymery a barvivy. Byla sledována rychlost fotokatalytické redukce barviva a také rychlost barevné odezvy na kyslík. K vytvoření anaerobního prostředí k ověření citlivosti vrstvy na kyslík byly využity absorbery kyslíku. Ověřen byl také vliv viditelného světla na vrstvu. Dále byla zkoumána závislost kinetiky reakcí fotokatalytické redukce a zpětné oxidace na obsahu glycerolu ve vrstvě. Z hlediska obou reakcí byl nejvhodnější 1% obsah glycerolu ve vrstvě. Methylenovou modř v připravené vrstvě lze zredukovat intenzitou UVA $0,1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ za dobu 48 s a barevná odezva této vrstvy na kyslík je snadno postřehnutelná okem již během 20 minut.

Abstract

The aim of this study was to prepare thin polymer layers able to give a color change response to oxygen. Thin layers were prepared with different polymers and dyes. The rate of photocatalytic reduction of a dye and the rate of the color change response to oxygen were studied. To verify oxygen sensitivity of a prepared layer, oxygen absorbers were used to create anaerobic conditions. The effect of visible light irradiation on a prepared layer was examined as well. Influence of glycerol content on the kinetics of the photocatalytic reduction and the color change response was studied. Considering both reactions, the glycerol content of 1 % was found to be the most suitable. Methylene blue in prepared layer was reduced 48 s after previous UVA irradiation with intensity of $0,1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. The color change response to oxygen is readily distinguished by the naked eye within 20 minutes.

Klíčová slova

Intelligentní balení potravin, polymerní vrstvy, chemické senzory, indikátory kyslíku, fotokatalýza

Keywords

Intelligent food packaging, polymer layers, chemical sensors, oxygen indicators, photocatalysis

DOBIÁŠ, Vojtěch. *Senzor kvality prostředí potravinového obalu* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-07-28]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131428>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie potravin a biotechnologií. Vedoucí práce Mária Veselá.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Velmi rád bych poděkoval mé vedoucí RNDr. Márii Veselé, Ph.D. za vstřícnost a odborné vedení při zpracování této práce. Dále také prof. Ing. Michalu Veselému, CSc. za možnost řešení experimentální části této práce v laboratoři 3078. Děkuji také mé rodině za velkou podporu během celé doby studia. V neposlední řadě bych rád poděkoval společnosti BMC Brno, s. r. o., za poskytnutí absorbérů kyslíku.

Obsah

| | |
|--|-----------|
| 1 Úvod | 6 |
| 2 Teoretická část | 7 |
| 2.1 Balení potravin | 7 |
| 2.2 Vakuové balení a balení v modifikované atmosféře | 8 |
| 2.3 Aktivní a inteligentní systémy balení potravin | 9 |
| 2.4 Biosenzory | 14 |
| 2.5 Chemické senzory | 15 |
| 2.5.1 Senzory a indikátory oxidu uhličitého | 15 |
| 2.5.2 Luminiscenční senzory kyslíku | 18 |
| 2.5.3 Kolorimetrické redoxní indikátory kyslíku | 19 |
| 2.5.4 Indikátory založené na fotokatalytické redukci barviva | 22 |
| 2.6 Metody zvyšování odolnosti indikátorů vůči vodě | 26 |
| 2.7 Metody přípravy vrstev tenkých filmů | 27 |
| 2.8 Teoretické základy metod měření barevnosti | 29 |
| 3 Experimentální část | 33 |
| 3.1 Seznam použitého vybavení a softwaru | 33 |
| 3.2 Seznam použitých chemikálií | 34 |
| 3.3 Příprava roztoků polymerů a barviv | 35 |
| 3.4 Příprava směsí na nanášení vrstev | 35 |
| 3.5 Nanášení vrstev | 36 |
| 3.6 Úprava vrstev a expozice vrstev UVA | 36 |
| 3.7 Měření barevnosti vrstev a sledování kinetiky reakcí | 37 |
| 3.8 Citlivost na kyslík | 39 |
| 3.9 Sledování kinetiky reakcí v závislosti na množství glycerolu v polymerní vrstvě 5E | 40 |
| 3.10 Ověření vlivu viditelného světla na vrstvu 5E | 41 |
| 4 Výsledky a diskuze | 42 |
| 4.1 Vrstvy s polymery rozpustnými v ethanolu | 42 |
| 4.2 Vrstvy s polymery rozpustnými ve vodě | 46 |
| 4.3 Sledování kinetiky reakcí v závislosti na množství glycerolu v polymerní vrstvě 5E | 47 |
| 4.4 Polymerní vrstvy 9E a 12E | 59 |
| 5 Závěr | 67 |
| Seznam použitých zdrojů | 68 |
| Seznam použitých zkratk a symbolů | 79 |

1 Úvod

Kyslík, jako přirozeně se vyskytující plyn ve vzduchu, je klíčovým faktorem ovlivňující senzorickou kvalitu, trvanlivost a zdravotní nezávadnost potravin. Podílí se na nežádoucích reakcích složek potravin jako je např. žluknutí tuků, a také jeho přítomnost umožňuje růst aerobních mikroorganismů vedoucí k možnému znehodnocení potravin. Jedním z projevů kažení potravin je tvorba oxidu uhličitého, degradačního produktu metabolismu mikroorganismů. Je uvolňován do okolní atmosféry potravin, a proto se spolu s kyslíkem může uplatnit jako vhodný ukazatel kvality okolní atmosféry v balené potravíně.

Různé konzervační metody potravin jsou známy už po staletí, ale až zavedením vakuového balení a balení v modifikované atmosféře se principu prodloužení trvanlivosti potravin změnou atmosféry dostalo masivnímu uplatnění. Dnes je tímto způsobem balena pestrá škála potravin zahrnující maso, masné výrobky, sýry, hotové pokrmy, pečivo, ovoce i zeleninu.

Vakuovému balení a balení v ochranné či modifikované atmosféře nabízejí zdokonalení prvky aktivních a inteligentních systémů balení potravin, mezi které se zařazují i indikátory různých plynů. Indikátory kyslíku se mohou uplatnit jako tzv. indikátory integrity obalu sledující přítomnost kyslíku vlivem porušení obalu potravin.

V teoretické části této práce je shrnuta problematika inteligentních obalů, zpracována je tématika chemických sensorů pro inteligentní obaly se zaměřením na senzory kyslíku. Experimentální část byla věnována přípravě tenkých polymerních vrstev schopných barevné odezvy na kyslík, které by se mohly uplatnit právě jako indikátory u balených potravin. Sledována byla rychlost fotokatalytické redukce barviva ve vrstvách, rychlost procesu zpětné oxidace barviva a citlivost na kyslík.

2 Teoretická část

2.1 Balení potravin

Potřebu uchovávat potraviny v obalech či nádobách zaznamenal člověk v době, kdy přešel na usedlý styl života. Do té doby se konzumovalo to, co se našlo v okolí, a uchovávat potraviny nebylo tudíž nezbytné. Jako první se uplatnily přírodní materiály (např. listí, tykve, skořápky)[1]. Později se začaly využívat pletené košíky, dřevěné sudy nebo hlíněné nádoby k uchovávaní vína či olivového oleje [2].

Podstatná změna přišla až s průmyslovou revolucí v 18. století, kdy byly zavedeny nové výrobní postupy i nové materiály. Např. princip uchovávaní šňupacího tabáku v kovových plechovkách byl převzat a použit k prvnímu zakonzervování potravin v plechovkách. Široké využití plastů se však datuje až do období 20. století [1].

Dnes oblast balení potravin představuje značně důležité odvětví v potravinářském průmyslu se zásadním významem na kvalitu potravin jak v průběhu skladování a transportu, tak u koncového využití spotřebitelem [3]. Obecně je cílem balení potravin udržení kvality a bezpečnosti potravin při přepravě z výroby až k zákazníkovi [4].

Hlavní funkce obalů

Obaly plní čtyři hlavní funkce [5, 6]:

1. Chrání potravinu
2. Jsou komunikačním prostředkem
3. Zprostředkovávají pohodlné použití potraviny
4. Vytvářejí manipulační jednotku

Obaly představují jakousi bariéru před vlivy vnějšího prostředí a chrání potravinu před kontaminací a nežádoucími změnami [5, 6]. Tyto negativní vlivy mohou být chemického, biologického i fyzikálního původu [7].

Kovové a skleněné obaly představují velice účinnou chemickou bariéru. Avšak, ne všechny obaly se vyrábějí z jednoho typu materiálu. Spíše se uplatňuje kombinace více materiálů, které již nemusí vykazovat tak dobré bariérové vlastnosti. Jako biologická bariéra fungují obaly tak, že brání vniknutí mikroorganismů způsobující onemocnění z potravin a kažení potravin. Dále brání vniknutí hmyzu, hlodavců i jiných zvířat, které by mohly přenášet různá onemocnění. Proti mechanickému poškození v průběhu distribuce potravin se používají obaly z kartonu [7].

Zároveň je obal prostředkem ke komunikaci se spotřebitelem (pomocí psaného textu nebo grafiky). Na obalu mohou být uvedeny důležité informace o potravině např. výživové údaje, země původu apod. Dále mohou být obaly přizpůsobeny různým požadavkům spotřebitele (např. rozdělení jídla do více porcí či jednodušší přenositelnost). V neposlední řadě poskytují obaly potravině tvar a zadržují potravinu v prostoru [5, 6].

2.2 Vakuové balení a balení v modifikované atmosféře

Rozdíl mezi obalem s modifikovanou atmosférou a vakuovaným obalem je, že v prvním případě dochází ke změně složení atmosféry obklopující potravinu oproti složení vzduchu [3]. V druhém případě se snižuje tlak vzduchu na 0,3 až 0,4 baru [8]. Nicméně, sorpcí a desorpcí zbylých plynů potravinou a průnikem plynů skrze potravinový obal se složení původní atmosféry změní, a proto je možné vakuové balení zařazovat do balení v modifikované atmosféře [9]. Některé potraviny baleny tímto způsobem nevyžadují další konzervační zákrok, avšak většina potravin vyžaduje použití tzv. bariérové technologie [3].

Bariérová technologie

Bariérová technologie (anglicky *hurdles technology*) využívá kombinace dvou a více konzervačních zákroků k dosažení optimální trvanlivosti bez významného negativního ovlivnění sensorických vlastností potraviny [10]. Uplatňuje se zde ovlivňování parametrů jako je aktivita vody, pH, redoxní potenciál, teplota, a to pomocí konzervačních zákroků tepelného záhřevu, chlazení, sušení, okyselování a dalších [10].

Význam bariérové technologie u tohoto typu balení lze popsat na příkladu, kdy odstraněním kyslíku z obalu dojde k inhibici růstu jen určitých mikroorganismů, zatímco růst anaerobních mikroorganismů (např. *Clostridium botulinum*) se podpoří. Proto je nutné tímto způsobem balené potraviny často uchovávat v chladu [8].

Vhodně zvolené materiály z hlediska propustnosti plynů zaručují správnou funkci modifikované atmosféry [3] a složení samotné modifikované atmosféry se odvíjí od typu balené potraviny [9].

Materiály pro vakuové a balení v modifikované atmosféře

Výborný rozsah propustnosti pro plyny a vodní páru vykazují plastové materiály, a proto jejich použití u tohoto typu balení v drtivé většině převažuje [11]. Plasty používané pro balení v modifikované atmosféře a jejich zkratky jsou uvedeny v Tabulce 2.1.

Tabulka 2.1: *Plasty používané pro balení v modifikované atmosféře [11]*

| Plast | Zkratka | Plast | Zkratka |
|----------------------------|---------|------------------------------------|---------|
| Nízkohustotní polyethylen | LDPE | Lineární nízkohustotní polyethylen | LLDPE |
| Vysokohustotní polyethylen | HDPE | Polypropylen | PP |
| Polyvinylchlorid | PVC | Polyvinylidenchlorid | PVdC |
| Polythylentereftalát | PET | Polychlorotrifluorethylen | PCTFE |
| Ethylenvinylalkohol | EVOH | Polyvinylalkohol | PVOH |
| Polyamid | PA | Polystyren | PS |
| Ethylenvinylacetát | EVA | | |

Balící plyny

Plyny používané pro balení v modifikované atmosféře se řadí mezi potravinářské přídavné látky (aditiva) a jsou zařazeny do vlastní funkční třídy aditiv. Jsou definovány jako „*plyny jiné než vzduch, které se zavádějí do obalu před, během nebo po umístění potraviny do tohoto obalu*“ [12].

Nejvíce se používá kyslík, dusík a oxid uhličitý. Lze využít argon nebo i oxid uhelnatý, ale ten není v zemích EU schválen [9]. Složení modifikované atmosféry pro některé potraviny uvádí Tabulka 2.2.

Tabulka 2.2: *Příklady složení modifikované atmosféry pro vybrané potraviny [9]*

| Potravina | O ₂ (%) | CO ₂ (%) | N ₂ (%) |
|--------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Čerstvé ovoce a zelenina | 2–5 | 3–5 | 90 |
| Červené maso | 70–80 | 20–30 | 0 |
| Vepřový steak | 70 | 0 | 30 |
| Drůbež | 70 | 30 | 0 |
| Masné výrobky | 0 | 30 | 70 |
| Sýry | 0 | 30–100 | 0–70 |
| Hotové pokrmy | 0 | 40–50 | 50–60 |
| Pečivo | 0 | 50–75 | 15–50 |
| Předpečené pečivo | 0 | 70 | 30 |
| Sušené pokrmy | 0 | 20–30 | 70–80 |
| Hotové saláty | 20 | 30 | 50 |

2.3 Aktivní a inteligentní systémy balení potravin

Pokrok v odvětví balení potravin se projevil ve vývoji tzv. **aktivních a inteligentních obalů**, které by měly značně rozšířit funkčnost obalů potravin. Jedná se třeba o takové systémy, které by zpomalovaly degradaci potravin oxidací a působením mikroorganismů a zlepšily by komunikaci [5, 13].

Podle Nařízení komise (ES) č. 450/2009 ze dne 29. května 2009 o aktivních a inteligentních materiálech a předmětech určených pro styk s potravinami [14] jsou aktivní materiály a předměty definované jako:

„materiály a předměty, které mají prodloužit životnost nebo zachovat či zlepšit stav balených potravin. Jsou navrženy tak, aby záměrně obsahovaly složky, které uvolňují nebo absorbují látky do nebo z balených potravin nebo prostředí, které potraviny obklopuje“

a inteligentní materiály a předměty jako

„materiály a předměty, které sledují stav balených potravin nebo prostředí, které potraviny obklopuje“

Aktivní obaly

Základní funkce obalů je u těch aktivních doplněna o možnost působit nějakým aktivním účinkem s cílem vylepšit kvalitu potravin, zvýšit bezpečnost potravin nebo prodloužit trvanlivost [13, 15].

Setkáváme se zde s takovými technologiemi, které ovlivňují např. tyto procesy a parametry: dýchání potravin, růst mikroorganismů, oxidační procesy, odpařování vody nebo teplotu [13, 15]. Zahrnují se zde systémy, které jsou schopny pohlcovat nebo emitovat plyny (kyslík, oxid uhličitý, ethylen, vůně i pachy, vlhkost) [13].

Inteligentní obaly

Vyšší požadavky spotřebitelů na kvalitu potravin kladou nároky na inovativnější řešení potravinářských obalů. Takové možnosti přináší inteligentní obaly, o kterých se výrazněji začalo mluvit na přelomu tohoto tisíciletí [6, 16].

Inteligentní obaly slouží jako komunikační prostředek, kdy předávají informaci o stavu dané potravin užívateli. Avšak, funkci komunikace zprostředkovávají obaly potravin i jako takové, i když je limitována pouze na značení na samotném obalu. Je tedy zřejmé, že inteligentní obaly by měly tuto funkci značně rozšířit a zdokonalit [2, 6].

Zavedení inteligentních obalů se může pozitivně projevit i ve zlepšení systémů, které zajišťují a řídí kvalitu potravin HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Points) a QACCP (Quality Analysis and Critical Control Points) [15].

Oblasti uplatnění inteligentních systémů potravinových obalů jsou uvedeny v následujícím přehledu.

Oblasti použití technologií inteligentních obalů [3]

- Sledování neoprávněného zásahu
- Sledování porušení obalu a integrity
- Sledování kvality a bezpečnosti
- Monitorování teploty
- Indikátory plynů
- Identifikace na rádiové frekvenci
- Detekce mikroorganismů
- Autenticita potravin
- Trasování potravin

Chytré obaly

V literatuře se objevuje i pojem *chytré obaly*. Definice toho termínu není úplně jasná, a zatímco někteří autoři používají chytré obaly jako synonymum inteligentních obalů, jiní upřednostňují jeho širší význam zahrnující aktivní i inteligentní obaly dohromady [6, 16]. Kombinace aktivních a inteligentních funkcí do jednoho systému vytváří nový koncept **chytrého balení**, kdy aktivní funkce obalu je propojená s tou inteligentní [6].

Legislativa inteligentních obalů

K aktivním a inteligentním systémům balení potravin se pojí Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1935/2004 a Nařízení Komise (ES) č. 450/2009 a potažmo i Nařízení Komise (EU) č. 10/2011.

V inteligentních obalech mohou být použity pouze látky, které jsou uvedeny na seznamu Společenství obsahující povolené látky, ale existují určité výjimky. Mohou to být např. látky, které nejsou v přímém kontaktu s potravinou a nacházejí se za funkční bariérou, a zároveň nejsou mutagenní, karcinogenní nebo toxické pro reprodukci.

Funkční bariéra zajišťuje, aby inteligentní obal splňoval požadavky definované v nařízení (ES) č. 450/2009 a požadavky v článku 3 nařízení (ES) č. 1935/2004. Funkční bariéra by měla teda zajistit, aby inteligentní obal neuvolňoval své součásti v množství, které by mohlo ohrozit zdraví lidí, způsobit nepříjemnou změnu ve složení potravin nebo způsobit zhoršení organoleptických vlastností [17]. Může být tvořena jednou i více vrstvami materiálu, který je určen pro styk s potravinami [14].

Jednotlivým látkám nebo kombinacím látek, případně dalším součástem uvedených na seznamu Společenství by měly být přiděleny následující údaje: identifikace látky (název látky, číslo CAS, velikost částic, složení, ale i další specifikace), podmínky použití, omezení či specifikace použití látek, funkce látek, referenční číslo [14].

Hodnocení rizik spojených s inteligentními obaly

Hodnocení bezpečnosti látek provádí Evropský úřad pro bezpečnost potravin. Vedle migrace a toxikologických vlastností samotných látek zajišťující inteligentní funkci, se v souvislosti s rizikem použití těchto látek sleduje také migrace degradačních či reakčních produktů [18].

Zvláštní pozornost je z hlediska posuzování bezpečnosti věnována látkám, které jsou ve formě např. nanočástic. Ty by se měly posuzovat individuálně. U potravin určených kojencům nebo citlivým osobám je stanoven limit migrace nepovolené látky přes funkční bariéru na 0,01 mg/kg v potravině [14].

V rámci bezpečnosti se nejedlé části aktivních a inteligentních obalů označují dvěma prvky, které musí být dobře viditelné, čitelné a nesmazatelné. A to tedy slovem „NEJEZTE“ a symbolem znázorněným na Obrázku 2.1 [14].



Obrázek 2.1: Označení nejedlé části [14]

Typy technologií inteligentních obalů

Pro inteligentní obaly existují tři hlavní technologie [15], jenž se liší v samotném fyzickém provedení, množstvím a typem dat a taky způsobem, jak takové informace zpracovávají [6]. Jsou jimi:

1. Senzory
2. Indikátory
3. Datové nosiče

Senzory

Senzorem se rozumí takové zařízení, které je schopné detekovat, lokalizovat nebo kvantifikovat energii nebo hmotu a na základě vlastností hmoty poskytnout nějaký signál. Senzorem jsou zařízení, která kontinuálně poskytují signál [19].

Většina senzorů se skládá ze čtyř hlavních součástí [3, 13]:

Receptor převádí fyzikální nebo chemickou informaci na formu energie

Převodník převádí energii získanou z receptoru na analytický signál

Elektronika zpracovávající signál zpracovává výstup z převodníku

Signál zobrazující jednotka zobrazuje finální informaci v analogové či digitální formě

Senzory pro inteligentní obaly

Vývoj a uplatnění senzorů býval zprvu směřován do jiných oblastí než je potravinářský průmysl (např. medicína, životní prostředí), a proto byly senzory stavěny na použití v těchto oblastech. Pro výrobce v potravinářském průmyslu jsou metody stanovující kvalitu potravin velice důležité, a proto bylo vynaloženo značné úsilí o nalezení způsobu, jak kvalitu potravin stanovovat levněji, spolehlivěji a rychleji [19].

Pro použití senzorů s potravinami je třeba myslet na splnění přísných požadavků na hygienu potravin. Např. samotný senzor by měl mít takový design, aby neobsahoval žádné štěrbin, ve kterých by se mohly zachytit bakterie. Měl by být z takového materiálu, aby nedošlo k rozbití senzoru a následnému uvolnění úlomků nebo nebezpečných látek [20].

Aby tedy senzory našly opravdu široké využití, musejí se nalézt způsoby jak u senzorů zmenšit velikost, snížit výrobní cenu, zvýšit odolnost a zajistit, aby splňovaly legislativní požadavky [6]. Právě nedostatečná možnost miniaturizace brání senzorům v aplikaci do potravinových obalů. Řešení nejen tohoto problému mohou přinést technologie tištěných elektrických obvodů [6].

Indikátory

Indikátory neslouží k získání kvantitativní informace jako u senzorů, nýbrž k získání okamžité vizuální kvalitativní informace o balené potravine. Právě na změně barvy, či intenzity zbarvení jsou indikátory nejčastěji založeny [6].

Indikátory teploty

Teplota hraje významnou roli při kažení potravin, a proto je její sledování klíčové. Proto své uplatnění nacházejí indikátory teploty, které bývají nejčastěji založeny na principu použití thermochromního inkoustu [13]. Mohou se využívat např. u nápojů, kdy indikují správnou teplotu vychlazení nebo u jídel pro mikrovlnné trouby pro indikaci dostatečně ohřáté potraviny [6].

Sofistikovanější jsou indikátory Time-temperature, sledující teplotu v závislosti na čase. To je obzvlášť výhodné, protože lze zjistit, zda byla potravin vystavena zvýšeným teplotám při skládování či transportu [6]. Time-temperature indikátory dokáží zajistit uchování informace o teplotním průběhu skladování v celém nebo jen v částečném rozsahu a podle toho se rozlišují tzv. Partial History Time-temperature indikátory a Full History Time-temperature indikátory [21].

Indikátory čerstvosti

K okamžitému zhodnocení čerstvosti potravin slouží indikátory čerstvosti, které jsou citlivé na metabolity mikroorganismů způsobující kažení potravin [3]. U mořských plodů lze sledovat pomocí indikátorů těkavé amino sloučeniny, které vznikají při kažení tohoto druhu potravin. Pro kažení masa lze sledovat obsah sulfanu a pro ostatní potraviny se sledují jiné metabolity mikroorganismů (ethanol, diacetyl, oxid uhličitý) [5].

Indikátory integrity

Integrita obalů potravin se testuje destruktivními metodami, které jsou pracné a testování každého obalu potravin by bylo hodně náročné [13]. Pro testování integrity obalů jsou nejvhodnější indikátory plynů [6].

Datové nosiče

Pod pojmem datových nosičů si lze představit různé identifikační systémy, kam se zařazují čárové kódy (Obrázek 2.2a), QR kódy (Obrázek 2.2b) nebo technologie radiofrekvenční identifikace. Přímou se neúčastní sledování kvality potravin, ale spíše pomáhají k automatizaci procesů v potravinářském průmyslu nebo mohou sloužit jako prostředky chránící před krádeží nebo paděláním [5].

RFID systém se skládá z tzv. tagu, což je elektronické zařízení malých rozměrů a připevňuje se na určené výrobky [3], dále ze čtečky, která pomocí elektromagnetických vln komunikuje s RFID tagem pomocí antén [3, 6], a z počítače, který signál získaný ze čtečky zpracovává pomocí softwaru [3].

Nové možnosti vylepšení datových nosičů a to konkrétně RFID tagů přináší propojení RFID tagu se senzory. Takhle by bylo možné na dálku sledovat kvalitu potravin nedestruktivním způsobem [6].



Obrázek 2.2: Ukázka prostředků identifikačních systémů

Obecně lze senzory rozdělovat podle typu receptoru, převodníku, aplikace apod. V souvislosti s inteligentními obaly je však nejvhodnější rozdělení na chemické senzory a biosenzory [13].

2.4 Biosenzory

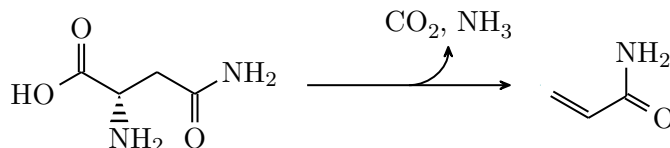
První biosenzory se vyvinuly z chemických senzorů a byly nejprve určeny pro sledování obsahu kyslíku v krvi. Aby biosenzory mohly sledovat i jiné analyty než kyslík, byly k biosenzorům přidány enzymy. Tímto způsobem vznikla enzymová elektroda [22].

Biosenzory jsou senzory, které jsou založené na interakci biokatalyzátoru (většinou izolovaný a purifikovaný enzym) s analytem [20]. Jiný pohled na biosenzory představuje popis biosenzoru jako zařízení kombinující převodník a bioreceptor [22]. Bioreceptor, kterým může být protilátka, enzym, nukleová kyselina, bílkovina nebo celá buňka [23], je v senzoru imobilizován různými imobilizačními technikami [24].

Pro imobilizaci bioreceptoru do senzoru existují dva typy: fyzikální, kam patří adsorpce a enkapsulace, a chemické, kde se zařazuje zesíťování a vazba kovalentní vazbou [23].

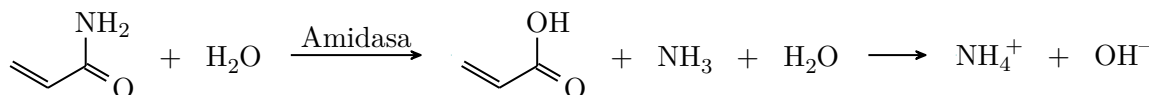
Biosenzory jsou široce rozšířené v medicíně [25], ale v oblasti potravinářského průmyslu a balení potravin je jejich využití omezené [5, 25]. U inteligentních obalů by mohly najít uplatnění při sledování kontaminujících sloučenin jako jsou např. akrylamid, benzen, nitrosaminy, polycyklické aromatické uhlovodíky [26] nebo kontaminujících mikroorganismů [27] a alergenů, či při monitorování čerstvosti masa a ryb [25]. Fungování biosenzoru lze popsat na příkladu systému pro sledování toxického procesního kontaminantu akrylamidu [26].

Akrylamid je toxická sloučenina vznikající v potravinách s vysokým obsahem sacharidů při zpracování za vysokých teplot [26]. Jak dochází ke vzniku akrylamidu z aminokyseliny asparaginu (např. v bramborových lupíncích) přibližuje Obrázek 2.3.



Obrázek 2.3: Vznik akrylamidu z asparaginu (podle [28])

Jako bioreceptor se uplatňují celé buňky bakterie *Pseudomonas aeruginosa* s amidázovou aktivitou. Amidasa katalyzuje hydrolyzu akrylamidu na kyselinu akrylovou a amonné ionty (Obrázek 2.4). Buňky se imobilizují do polythiersulfonové membrány kovalentní vazbou s buněčnými proteiny. Membrána je v kontaktu s potenciometrickým převodníkem signálu amoniiovou iontově selektivní elektrodou. Signál z potenciometrického převodníku zpracovává ISE analyzátor a počítač [29].



Obrázek 2.4: Hydrolyza akrylamidu (podle [29])

Biosenzorem aplikovaným přímo do obalu pro potraviny je biosenzor zaměřený na detekci kontaminujících bakterií [27].

Senzor citlivý na bakterie kontaminující potraviny byl vytvořen s využitím DNAzymů, molekul schopných provádět specifické reakce nebo vykazovat katalytickou aktivitu [27].

Živé mikroorganismy zanechávají v médiu směs specifických molekul [30] a interakce mezi těmito molekulami a DNAzymem vyvolává jeho katalytickou aktivitu, která se projeví ve štěpení vázané RNA [31]. Místo štěpení RNA je na obou stranách lemováno nukleotidy, kdy na jedné straně je na nukleotid vázaný fluorofor, a na druhé straně nukleotid s vázaným zhasěčem fluorescence [30]. Pokud dojde ke spuštění katalytické aktivity DNAzymu vlivem interakce s cílovou molekulou, dojde k rozštěpení RNA a odstranění segmentu se zhasěčem fluorescence, a tím i ke zvýšení fluorescenčního signálu [27].

Příprava tohoto biosenzoru zaměřeného na bakterie *E. coli* spočívá v navázání DNAzymu na tenkou vrstvu z materiálu cyklo-olefin polymeru. Tenké citlivé vrstvy o ploše 1 cm² byly umístěny do kontaktu s reálnými vzorky potravin. Byla potvrzena vysoká specifita biosenzoru na daný typ bakterie s limitem detekce 10³ CFU/ml [27].

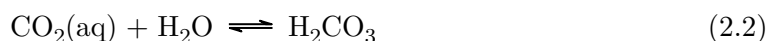
2.5 Chemické senzory

Princip fungování chemických senzorů je založen na interakci mezi sledovaným analytem a chemicky citlivou vrstvou [20]. Tato vrstva je schopna reagovat na analyty nebo plyny díky adsorpci na povrchu citlivé vrstvy. Adsorpce se poté projeví změnou vlastností takové vrstvy, která je poté sledována a přeměněna na výstupní signál pomocí převodníku [6].

Z chemických senzorů by u inteligentních obalů mohly najít uplatnění senzory detekující těkavé organické sloučeniny, případně plynné produkty kažení potravin nebo plyny indikující porušení potravinového obalu [6].

2.5.1 Senzory a indikátory oxidu uhličitého

Jedním ze základních principů detekce oxidu uhličitého je měření pH prostředí, které je ovlivňováno množstvím rozpuštěného oxidu uhličitého ve vodě. Způsob, jakým oxid uhličitý mění pH prostředí, vystihují chemické rovnice (2.1) až (2.4) [32].



Těchto reakcí využívá Severinghausova elektroda, která se skládá z pH elektrody ponořené do vodného roztoku hydrogenuhličitanu. Dalším typem jsou senzory oxidu uhličitého využívající závislosti optických vlastností materiálů na pH prostředí. Typicky je to změna fluorescence nebo změna barvy [32]. Dokonce lze tyto dva mechanismy aplikovat synergicky v jednom senzoru. Kolorimetrické senzory jsou vhodné k základní kvalitativní nebo semikvantitativní analýze. K přesnějším výsledkům, za použití instrumentace, lze dosáhnout u fotoluminiscenčních senzorů. Příkladem takto kombinovaného senzoru oxidu uhličitého je senzor se základem ve Försterově rezonančním přenosu energie (FRET) [33].

Kombinovaný CO₂ senzor

FRET spočívá v nezářivém přenosu energie mezi dvěma molekulami pomocí dipólových interakcí. Podmínkou přenosu energie je překryv emisního spektra molekuly uvolňující energii (donoru) s absorpčním spektrem molekuly přijímající energii (akceptoru). Přenos energie snižuje dobu života fluorescence donoru, a této změny se při měření využívá [34].

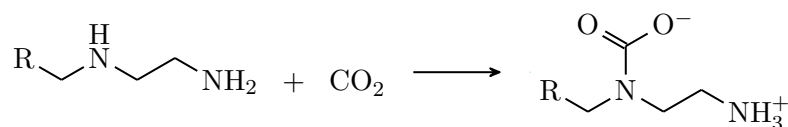
Jako donorové barvivo se využívá fosforescenční platinový komplex porfyrinu s emisí v oblasti 650 nm a jako akceptor α -naftoftalein, jenž je barvivo citlivé na pH. Ve své deprotonované, modře zbarvené formě, má absorpční pás ve stejné oblasti jako donor, a proto splňuje podmínku pro FRET. Naopak v protonované formě je bezbarvý. FRET je tím pádem nejintenzivnější, když se akceptor nachází ve své deprotonované formě. Pokud dojde k okyselení vlivem CO₂, přechází akceptor do protonované formy a FRET se snižuje. Zároveň dochází ke změnám doby života fosforescence [33].

Uplatňuje se zde katalyzátor fázového přenosu vytvářející iontový pár s aniontem barviva a stabilizuje ho v polymeru. Senzor je ve formě tenké vrstvy nanesené na Mylar fólii a byl otestován v balení míchaného salátu určeného k přímé spotřebě. Ukázalo se, že i za přítomnosti potravin při skladovacích podmínkách si senzor zachovává svou stabilitu po běžnou skladovací dobu tohoto typu potravin. Byla prověřena i bezpečnost senzoru z hlediska uvolňování složek senzoru do potravin. Detekována byla migrace pouze do potravinových simulantů olivový olej a vysokoprocentní ethanol, kdy byly simulanty při zkouškách v přímém kontaktu se senzorem. K tomu by za běžných podmínek nemělo docházet, protože tyto senzory nejsou určené k tak blízkému kontaktu s potravinou. Nemluvě o možné ochraně senzoru pokrytím vrstvou propustnou pro plyny nebo jiným typem ochranné vrstvy [33].

Fluorescenční senzor CO₂ bez závislosti na pH

Deriváty perylen bisimidu jsou látky vykazující nejen fluorescenci s vysokým kvantovým výtěžkem, ale i teplotní stabilitu, fotostabilitu a chemickou inertnost. Správnou aplikací těchto látek lze dosáhnout fluorescence s maximem intenzity v blízké infračervené oblasti, což je pro detekci rozpuštěného oxidu uhličitého nejvhodnější [35].

Synteticky lze tyto fluorofory zavést do struktury hypervětveného polyethyleniminu, který je charakteristický výbornou rozpustností ve vodě, vysokou citlivostí na CO₂ a schopností zhašení fluorescence pomocí světlem indikovaného přenosu elektronů. Právě tento přenos elektronů je blokován v případě, kdy je přítomen rozpuštěný oxid uhličitý, jenž reaguje s alkylaminovými jednotkami ve struktuře polyethyleniminu za vzniku solí karbamové kyseliny (Obrázek 2.5). Navázáním oxidu uhličitého se tedy spustí emise záření, která je detekována [35].



Obrázek 2.5: Vznik karbamátu v polyethyleniminu (podle [35])

Experimenty byly provedeny i na reálných vzorcích – nápojích sycených oxidem uhličitým [35].

Kolorimetrické CO₂ senzory

Tento typ senzorů oxidu uhličitého využívá barviv, které mění svou barvu v závislosti na pH. Souhrně lze takový barevný přechod vyjádřit následující rovnicí [32]:

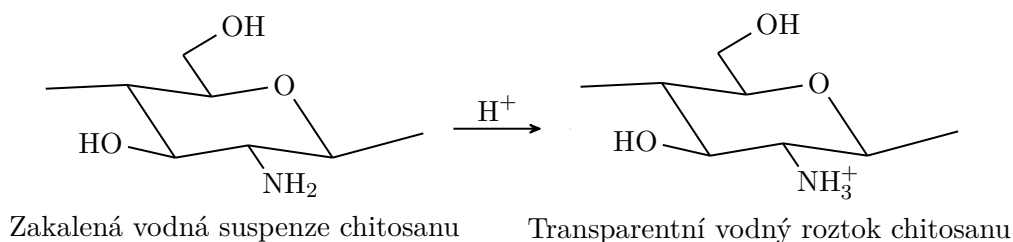


Mezi typická barviva se zařazuje fenolová červeň, bromothymolová modř, brilantní žluť [32], methyl červeň [36] nebo bromokresolová zeleň [37]. S ohledem na bezpečnost inteligentních obalů a šetrnost k životnímu prostředí se nabízí využití barviv izolovaných z přírodních zdrojů. Např. extrakcí z červeného zelí lze izolovat anthokyany [38] s barevnou variabilitou v širokém rozsahu pH [39].

Jak uvádí chemická rovnice (2.2) je potřeba k rozpuštění oxidu uhličitého a vytvoření H₂CO₃ molekul vody, která byla pro první jednoduché senzory oxidu uhličitého limitujícím faktorem. Z tohoto důvodu se výzkum zaměřil na typ senzoru, u kterého by voda výrazně neomezovala oblasti použití, velikost a životnost senzoru. Tento typ se obecně skládá z pH barviva, které se enkapsuluje do ve vodě nerozpustného polymeru pomocí katalyzátoru fázového přenosu [32]. Katalyzátor fázového přenosu vytváří iontovou vazbu s deprotonovaným barvivem, převádí jej z vysoce polárního protického média do méně polárního, a navíc je vzniklý iontový pár solvatován molekulami vody [40]. Často se v těchto senzorech využívá plastifikátoru, který by měl zlepšovat difuzi CO₂ skrz film [32]. Právě v této formě – tenkého filmu, se často tyto senzory připravují [32, 41, 36, 37, 40, 42, 43, 39, 44].

Indikace CO₂ změnou turbidity

Sledování pH není limitováno pouze na indikátory využívající barevný přechod nebo luminescenci. Vhodným ukazatelem může být i pouhá změna turbidity. Na tomto mechanismu je založena detekce oxidu uhličitého pomocí chitosanu. Tato deacetylovaná forma chitinu tvoří v neutrálním vodném roztoku zákal, který se v kyselém prostředí vytrácí. To je vysvětlováno rozpouštěním CO₂ ve vodě, následným vznikem H₂CO₃ a protonací amino skupin chitosanu (viz Obrázek 2.6), který se poté rozpouští [45].



Obrázek 2.6: Protonace glukosaminové jednotky chitosanu (podle [45])

Neostrý přechod mezi zakaleným a transparentním roztokem lze vyřešit přidáním 2-amino-2-methyl-1-propanolu, který zvyšuje absorpci CO₂ do vodného roztoku. Akumulace CO₂ je způsobena reakcí mezi amino skupinou a CO₂, podobně jako na Obrázku 2.5 [45].

Suspenze chitosanu v malých sáčcích propustných pro plyny by nacházela uplatnění u fermentovaných potravin nebo při sledování kažení potravin [45].

Podobně jako u chitosanu, je transparentnost suspenze ovlivňována i u kaseinátu sodného. Tato forma mléčné bílkoviny vytváří v kyselém prostředí shluky, které snižují průhlednost směsi. Nejvhodnější koncentrace kaseinátu sodného s jasně postřehnutelným přechodem mezi transparentní a zakalenou směsí se ukázala 0,175 % (w/v). Při pH nižším než je

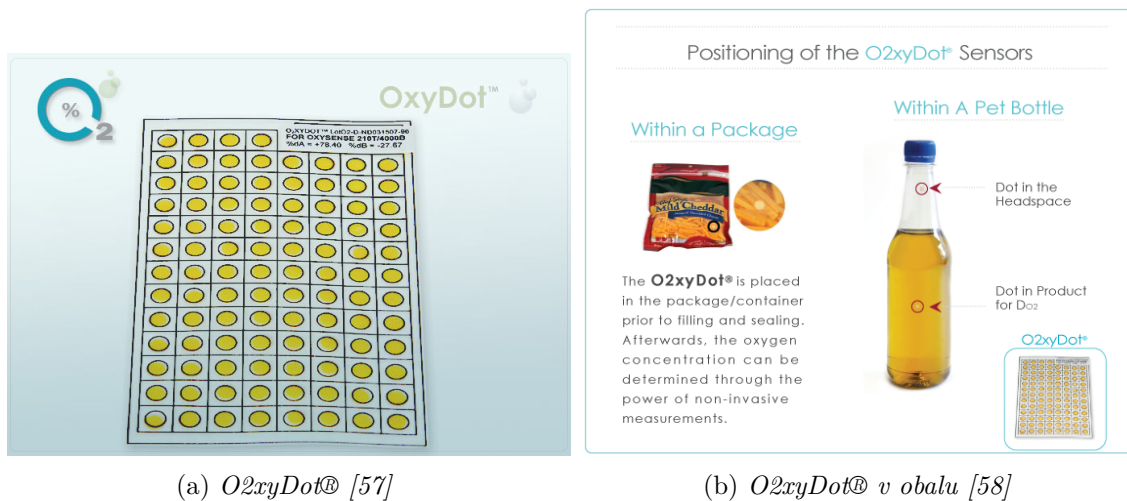
izoelektrický bod kaseinátu vápenatého (4,6) dochází k destabilizaci směsi a sedimentaci shluků. Přidáním polysacharidu pektinu do směsi lze stabilizovat dispersi, neboť pektin ovlivňuje povrchové napětí micel kaseinátu a snižuje jeho izoelektrický bod. Indikátor byl ve formě tekuté směsi uzavřený v malých LDPE sáčcích, které byly umístěny do balení kimči. U tohoto pokrmu z kvašené zeleniny se indikátor CO₂ může uplatnit jako ukazatel stádia kvašení, protože mezi vizuálními změnami indikátoru a kvalitativními parametry kimči je silná korelace [46].

2.5.2 Luminiscenční senzory kyslíku

Zhášení luminiscence kyslíkem se využívá u senzorů kyslíku založených na měření doby života či poklesu intenzity luminiscenčního záření [47]. Většinou se jako luminiscenční barviva využívají fluorescenční rutheniové komplexy tris(4,7-difenyl-1,10-fenanthrolinu) [47, 48, 49, 50] nebo fosforescenční platinová porfyrinová barviva [51, 52, 53, 54]. Tyto barviva se imobilizují do polymeru [47] nebo pro plyny a ionty propustného materiálu (např. silikonová pryž) [48, 55] .

OxySense®

Na výše uvedeném principu je založený komerčně dostupný senzor OxySense, kdy je organokovové fluorescenční barvivo Ru(dpp)₃²⁺ imobilizováno v hydrofobním polymeru. Použité barvivo absorbuje v modré oblasti a emituje záření v červené oblasti. Samotný senzor (Obrázek 2.7a) je připevněn dovnitř potravinového obalu (Obrázek 2.7b). Pro vyhodnocení je nutné využít OxySense® fiber optic reader-pen. Výhodou je nedestruktivní měření obsahu kyslíku v potravinovém obalu [56].



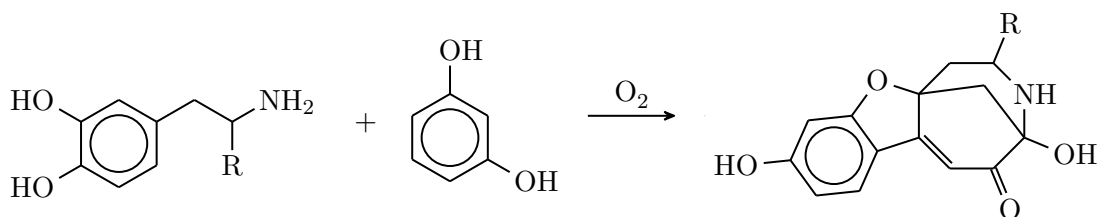
(a) O2xyDot® [57]

(b) O2xyDot® v obalu [58]

Obrázek 2.7: OxySense® senzor

Kyslíkem indukovaný vznik fluoroforů

Místo dříve uvedených luminiscenčních barviv se nabízí detekce kyslíku pomocí produktů oxidativního slučování katecholaminů (např. dopaminu) s resorcinolem. Produktem těchto reakcí jsou fluorescenční sloučeniny se základní strukturou fluoroforu methanobenzofuroazocinonu. Tuto reakci ilustruje Obrázek 2.8 [59].



Obrázek 2.8: *Reakce katecholaminu a resorcinolu na methanobenzofuroazocinon (podle [59])*

Aplikaci této reakce omezuje její bimolekulární povaha, která může být problémem ve zředěném prostředí nebo v přítomnosti rušících složek. Proto se Iacomino et al. (2019) [59] zaměřili na syntézu sloučeniny 4-(2-((2,4-dihydroxybenzyl)-amino)ethyl)benzen-1,2-diolu, která by podléhala intramolekulární oxidativní přeměně na methanobenzofuroazocinon [59].

Bylo potvrzeno, že zásaditý roztok 4-(2-((2,4-dihydroxybenzyl)-amino)ethyl)benzen-1,2-diolu emituje po kontaktu s kyslíkem dobře detekovatelné fluorescenční záření, čehož by se dalo využít pro testování integrity obalů [59].

Společným znakem těchto senzorů je nutnost použití externího zařízení k vyhodnocení [55]. Noapak u kolorimetrických indikátorů je možné vyhodnocení pouhým okem [60].

Nutnost externího zařízení u luminiscenčních senzorů kyslíku by však nemusel znamenat v dnešní době významný problém. Funkci zdroje excitačního záření, detektoru luminiscenčního záření, signál zpracovávající i zobrazující jednotky by mohl zastat chytrý telefon najednou. Obdobně jako u senzoru OxySense, je senzor umístěn do potravinového obalu a vyhodnocení je provedeno pomocí chytrého telefonu. Excitační záření je emitováno svítlnou telefonem. Je však vhodné umístit mezi svítlnu a senzor optický filtr, kvůli interferencím záření ostatních vlnových délek. Luminiscenční záření je detekováno fotoaparátem telefonu. Telefon pořídí fotografii membrány, software z pořízeného obrazu vypočítá hodnoty RGB a poté je na základě předchozí kalibrace vypočítána koncentrace kyslíku v obalu [61].

V tomto uspořádání byla sledována koncentrace kyslíku v potravinovém obalu vepřového masa a naměřené koncentrace kyslíku byly ve shodě se souběžným měřením analyzátozem plynů [61].

2.5.3 Kolorimetrické redoxní indikátory kyslíku

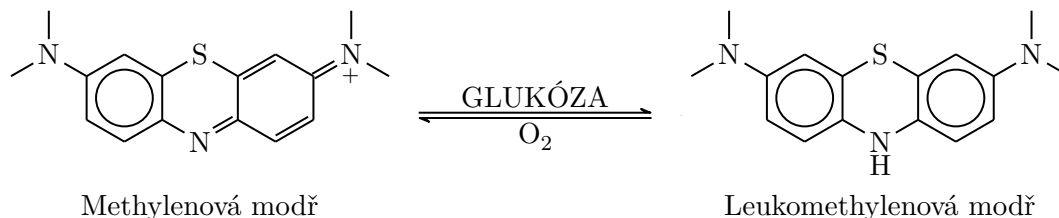
Tyto reverzibilní indikátory jsou založeny na redoxních reakcích mezi barvivem citlivým na kyslík, které je redukováno silným redukčním činidlem [55].

Indikátory reagující změnou barvy jsou právě žádoucí pro použití u koncových spotřebitelských obalů potravin, kdy lze pouhým okem vyhodnotit kvalitativní informaci indikátoru [62]. Kvantitativní vyhodnocení lze provést spektrofotometricky nebo digitálním fotoaparátem [63].

Ageless Eye

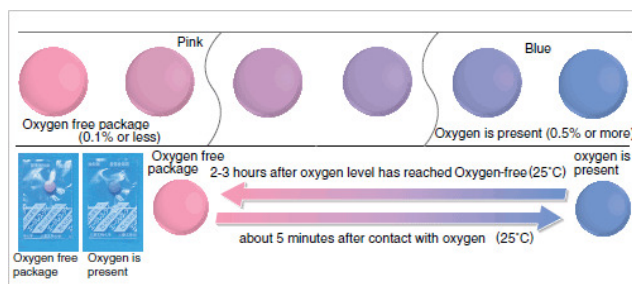
Komerčně dostupným indikátorem ve formě vylišované pelety je Ageless Eye (Obrázek 2.10) vyráběný společností Mitsubishi Gas Company. Obsahuje methylenovou modř, silné redukční činidlo (glukózu v $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nebo $\text{Mg}(\text{OH})_2$) a navíc barvivo Acid Red 52 [60]. Pro vysvětlení principu tohoto indikátoru je nutné uvést reakce, které v indikátoru probíhají: za nepřítomnosti kyslíku dochází k reakci mezi methylenovou modří a redukčním činidlem glukózou. Barvivo se redukuje na svou bezbarvou leukoformu a glukóza podléhá oxidaci na

glukonovu kyselinu. V takovém stavu se indikátor barví do růžova. Pokud dojde ke kontaktu s kyslíkem, začne se leukoforma barviva oxidovat a přeměňovat zpět na svou barevnou modrou formu. V kombinaci s červeným barvivem se indikátor zbarví fialově [60]. Reakce jsou zobrazeny ve zjednodušené formě na Obrázku 2.9.



Obrázek 2.9: Reakce probíhající v indikátoru kyslíku Ageless Eye [60]

Nutností je skladování indikátoru za nepřístupu kyslíku, jinak se redukční činidlo v indikátoru spotřebuje a indikátor přestane být funkční. Pro použití u potravin v modifikované atmosféře není tento indikátor vhodný, jelikož jeho odezvu ovlivňuje oxid uhličitý [60].

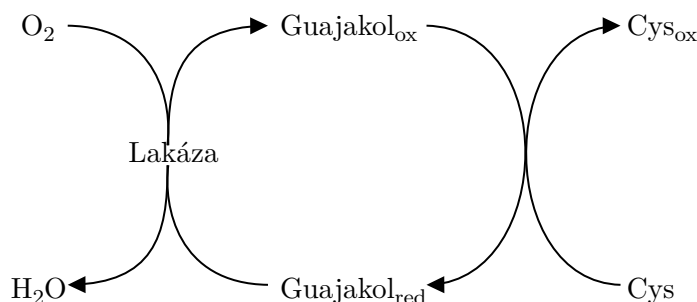


Obrázek 2.10: Indikátor kyslíku Ageless Eye [64]

Tlakem aktivovaný indikátor kyslíku

Pro usnadnění výroby, skladování i manipulace s indikátorem se Jang et al. (2014) zaměřili na vytvoření indikátoru, který by se aktivoval až bude potřeba (např. po umístění do obalu). Methylenová modř spolu s glukózou jsou od NaOH fyzicky odděleny vrstvou LDPE, kterou lze snadno narušit. Takto nedochází mezi složkami k reakcím způsobující degradaci indikátoru. Aktivací indikátoru, tj. narušením oddělovací bariéry, se složky smíchají a můžou probíhat stejné procesy jako na Obrázku 2.9. Indikátor je před aktivací stabilní na vzduchu v rozsahu teplot od 4 °C do 45 °C. Schéma fungování indikátoru znázorňuje Obrázek 2.11 [65].

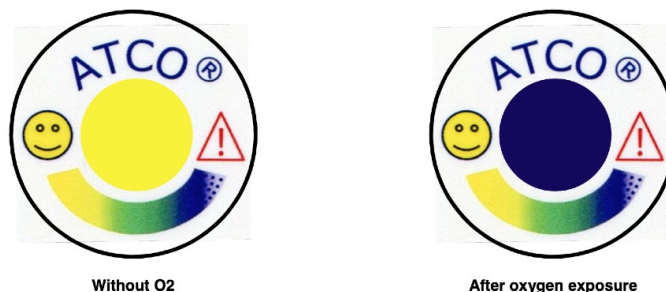
kolorimetrický indikátor kyslíku zcela z přírodních složek. Indikátor využívá enzymaticky katalyzované oxidace guajakolu na hnědě zbarvené produkty. Princip je obdobný jako u indikátorů využívající methylenovou modř s alkalickým roztokem glukózy, ale zde se jako redukčního činidla využívá aminokyseliny cysteinu. Reakce probíhající v indikátoru ilustruje Obrázek 2.13. Indikátor byl vyvinut v obdobné formě jak je uvedeno na Obrázku 2.11 a složky jsou tedy fyzicky odděleny do té doby než je indikátor aktivován. Úpravou koncentrací cysteinu, enzymu a guajakolu lze ovlivňovat odezvu indikátoru na kyslík a indikátor je schopen detekovat kyslík o koncentraci 1 % do 2 hodin [68].



Obrázek 2.13: Redoxní reakce v indikátoru s využitím lakázy (podle [68])

ATCO® indikátor

ATCO® je netoxický kolorimetrický indikátor kyslíku určený do potravinových obalů. Jak lze vidět na Obrázku 2.14, je přítomnost kyslíku indikována změnou barvy ze žluté na modrou. Indikátor je ve formě nálepky a jeho aplikaci lze automatizovat. Dostupné jsou jak verze, které se nemusejí nijak aktivovat, tak verze aktivující se teplem [69].

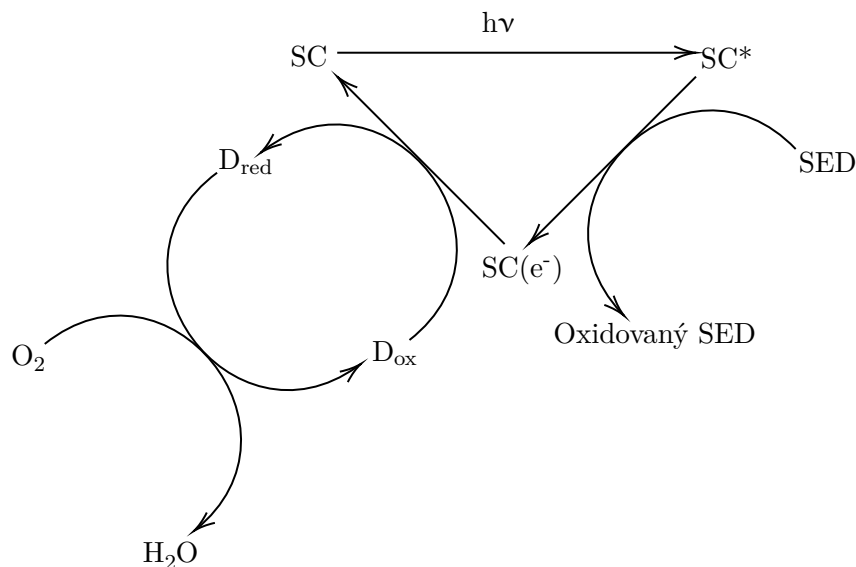


Obrázek 2.14: Indikátor kyslíku ATCO® [70]

2.5.4 Indikátory založené na fotokatalytické redukci barviva

Tyto indikátory jsou založeny na přeměně barviva na jeho leukoformu fotokatalytickou redukcí, následovanou oxidací vzdušným kyslíkem zpět na barevnou formu [60]. Schéma takového procesu je znázorněno na Obrázku 2.15. V zásadě je tento typ indikátorů složen z následujících komponent: polovodiče (SC), barviva (D), donoru elektronů (SED) a polymeru [60].

Redukce barviva je umožněna díky polovodičům absorbující záření v aktivačním kroku [71] a výhodou těchto indikátorů je právě možnost aktivace zářením vhodných vlnových délek, např. UV zářením [62]. Pro tyto účely jsou vhodné polovodiče absorbující v UV oblasti jako je ZnO, SnO₂ a především TiO₂ [60]. Existují sice polovodiče, které absorbují viditelné světlo



Obrázek 2.15: Schéma fotokatalytické redukce a následné oxidace barviva (podle [60])

(CdS, CdTe), ale pro použití v inteligentních obalech nejsou vhodné, jelikož by docházelo k aktivaci okolním světlem [60].

Jednou z žádoucích vlastností indikátorů je ireverzibilita [6]. V případě, že by se indikátor vrátil do stavu před jeho aktivací, by mohlo dojít falešně negativnímu vyhodnocení [62]. Podmínku ireverzibility tyto indikátory splňují, neboť zbarvení indikátoru přetrvává i po odstranění kyslíku a indikátor je reaktivován až ozářením UV bez přítomnosti kyslíku [62].

Princip pár elektron-díra

Pokud jsou polovodiče vystaveny záření, jehož fotony mají energii vyšší než je energie zakázaného pásu daného polovodiče, dochází k excitaci elektronů z valenční vrstvy do vrstvy vodivostní a k vytvoření páru elektron-díra [72]. Tyto fotogenerované díry oxidují donor elektronů a zároveň fotogenerované elektrony redukují barvivo [60].

Požadavky na komponenty indikátoru

Požadavky na sloučeniny tvořící takový indikátor lze shrnout v následujících bodech [60]:

- Barvivo by mělo být výhradně redukováno fotokatalyzátorem
- Barvivo by nemělo absorbovat záření ve stejné oblasti jako fotokatalyzátor
- Oxidované a redukované formy barviva by měly mít rozdílnou a za nepřístupu kyslíku i stabilní barvu
- Donor elektronů by měl být snadno a nevratně oxidován dírami nebo hydroxylovým radikálem
- Produkty oxidace donoru elektronu by neměly reagovat s fotogenerovanými elektrony a s redukovaným barvivem
- Enkapsulační médium by v tomto systému nemělo být snadno oxidováno či redukováno

- Složky směsi by měly být dobře rozpustné v rozpouštědle

Požadavky na barvivo skvěle splňuje methylenová modř [60], a proto byla již použita v řadě indikátorů.

TiO₂ jako fotokatalyzátor

Jako fotokatalyzátor se využívá oxid titaničitý [62], který je schválený jako potravinářské aditivum. Nese označení E171 a do potravin je přidáván jako pigment. Přidává se např. do těchto typů potravin: žvýkačky, cukrovinky, želé, džemy [73]. Můžeme se však setkat i s označením titanová běloba [74].

Výhodné je využití nanočásticového TiO₂, který oproti mikročásticové formě vykazuje mnohem vyšší fotoaktivitu, a díky většímu specifickému povrchu ho lze spotřebovat při přípravě indikátoru méně [62].

S již zmíněnou nežádoucí aktivací indikátoru vlivem okolního záření se lze setkat také u indikátorů založených na TiO₂ v případě pokud jsou vystaveny slunečnímu svitu nebo fluorescenčním žárovkám. Ty se využívají v chladících boxech a vyzařovaným UVA zářením by mohly aktivovat TiO₂ indikátor. Vyšší energie zakázaného pásu u oxidu cíničitého než u oxidu titaničitého vysvětluje možné použití indikátoru založeného na SnO₂ jako fotokatalyzátoru schopného redukovat barvivo až po ozáření indikátoru UVB zářením [71].

Parametry ovlivňující indikátor

Vlastnosti indikátoru jsou odrazem použitých složek při jeho přípravě a chování indikátoru je značně ovlivněno jeho okolním prostředím. V tomto typu indikátoru jsou rozhodující dva procesy: aktivace indikátoru fotokatalytickou redukcí a oxidace indikátoru molekulovým kyslíkem. Indikátory s různým složením jsou ovlivňovány různě, ale přesto lze určité závislosti shrnout obecně.

Samotná fotokatalytická redukce za použití UVA záření je ovlivněna intenzitou záření, kdy se zvyšující se intenzitou záření se zkracuje potřebný čas k redukcí barviva v indikátoru [75, 63]. Dále platí, že s délkou ozáření, která se může pohybovat v řádech sekund [62] až minut [60, 76, 75, 77, 78, 79, 63], klesá absorbance indikátoru (tzn. že barvivo v indikátoru se redukuje) [60, 71, 76]. Množství fotokatalyzátoru TiO₂ rovněž ovlivňuje redukcí. A to tak, že počáteční rychlost redukce je přímo úměrná množství TiO₂. Vyšší množství TiO₂ však mohou způsobit nepřesnosti v měření absorbance indikátoru způsobené zvýšeným rozptylem světla [76]. Další proměnnou vstupující do reakcí fotokatalytické redukce je donor elektronů, kterým bývá často glycerol. Ten nepůsobí jen jako donor elektronů, ale pomáhá k rozpuštění barviva [76].

Druhým procesem probíhajícím v indikátoru je zpětná reakce oxidace barviva kyslíkem. Rychlost barevné změny z redukované formy na oxidovanou formu je přímo úměrná koncentraci kyslíku v plynné fázi, čehož se může využít ve vývoji indikátoru kyslíku ke kvantitativnímu stanovení [60]. Relativní vlhkost prostředí ovlivňuje difuzi kyslíku vícero způsoby. Za prvé může voda interagovat s polymerním filmem a zvyšovat jeho propustnost pro kyslík [60], za druhé vodu váže hygroskopický glycerol, čímž se snižuje jeho viskozita a zvyšuje se propustnost kyslíku filmem. Také může voda stabilizovat iontové produkty oxidace [76], a to také souvisí s použitými polymery. V hydrofobním prostředí se iontové produkty reakce oxidace obtížněji tvoří, protože v takovém prostředí nejsou tak stabilní, oproti hydrofilnímu prostředí [76]. Dalším parametrem je teplota. Obecně lze říct, že reakce oxidace je urychlována se vzrůstající teplotou [75, 77]. Teplota je obzvlášť klíčová právě při

použití indikátorů u potravin v modifikované atmosféře, které jsou velice často uchovávány v chladu, jak bylo uvedeno v kapitole 2.2 .

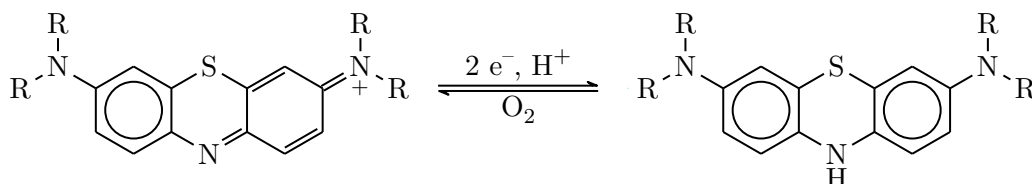
Samotný indikátor může mít více forem. Nejčastějším postupem je vytvoření tenkého filmu nanesením indikátorového inkoustu na podklad, kterým bývá většinou plastová fólie [62, 76, 75, 78, 80]. Přínosná může být i možnost opakovaného použití indikátoru. Schopnost indikátoru být reaktivován UV zářením a reagovat znovu na přítomnost kyslíku byla testována v šesti cyklech a to bez výrazného opotřebení indikátoru [62]. Při testování integrity obalů v potravinářských provozech by teoreticky šlo využít jeden indikátor vícekrát. Tato výhoda však ztrácí význam u spotřebitelských obalů, kde je pravděpodobné, že se spotřebitel zbaví obalu i s indikátorem.

Problémem indikátorů na vodní bázi je jejich omezená potiskovatelnost na hydrofobní polymery, které jsou široce využívány jako potravinářské obaly (polypropylen, polyethylen a další) [76]. Dalším nepříznivým jevem u těchto indikátorů je, že případě kontaktu s vodou přítomnou v potravinách může dojít vymytí barviva z indikátoru a tím možné kontaminaci potravin [78].

Mills et al. (2011) se zaměřili na vývoj indikátoru kyslíku, který by byl dostatečně odolný vůči vodě a bylo by jej možné aplikovat na hydrofobní polymery používané v potravinářství. Zde k vytvoření indikátoru v acetonu jako rozpouštědla, využili sulfonaci polystyrenu ke zvýšení jeho polarity a rozpustnosti. Odezva indikátoru na přítomnost kyslíku byla však pomalá (až 5 dní). Nicméně, takový indikátor by mohl nalézt uplatnění jako indikátor doby spotřeby od otevření obalu potravin [76]. Problém pomalé odezvy tohoto typu indikátoru lze vyřešit platinizací TiO_2 , kdy platina katalyzuje reakci přeměny leukoformy metylenové modři na barevnou formu [75].

Barviva pro fotokatalytickou redukci

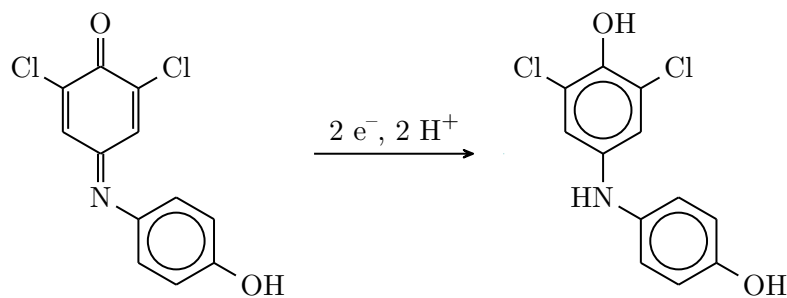
Mezi barviva, která by se mohla aplikovat do tohoto typu indikátorů patří např. dříve zmiňovaná methylenová modř, thionin [78, 80], jejichž struktury a oxidačně-redukční přeměny jsou zobrazeny na Obrázku 2.16.



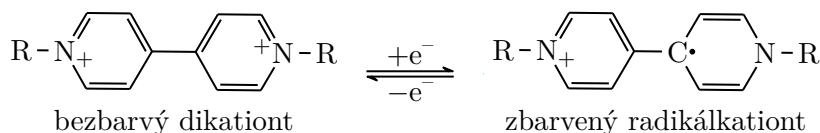
Obrázek 2.16: Přeměny methylenové modři ($R = \text{CH}_3$) (podle [60]) a thioninu ($R = \text{H}$) (podle [81])

2,6-dichlorofenolindofenol, jehož redukce je zobrazena na Obrázku 2.17, by měl vykazovat velice snadnou přeměnu do bezbarvé formy a naopak jeho oxidace do barevné formy by měla být pomalá [82].

U čerstvého ovoce a zeleniny, které se balí do modifikované atmosféry obsahující nízké koncentrace kyslíku (zpravidla do 5 %) by indikátory s methylenovou modří nebyly vhodné, a to právě kvůli vysoké citlivosti na kyslík. Nižší citlivost by mohly vykazovat viologeny [80]. Tato skupina sloučenin se vyznačuje stabilními bezbarvými dikationty (oxidovaná forma) a intenzivně zbarvenými radikalkationty (redukováná forma). Přejít mezi těmito formami znázorňuje Obrázek 2.18 [84].

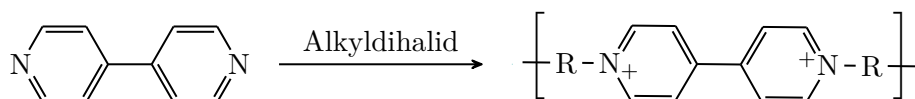


Obrázek 2.17: 2,6-dichlorofenolindofenol (podle [83])



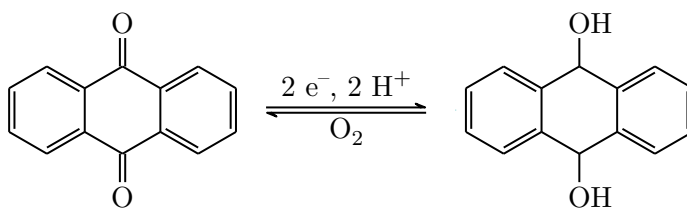
Obrázek 2.18: Redoxní změny viologenů (podle [84])

Lze je kondenzací převést na polymery zvané polyviologeny, které jsou méně náchylné k migraci potravinovým obalem a zároveň si zachovávají původní redoxní vlastnosti [80]. Jejich syntéza je znázorněna na Obrázku 2.19.



Obrázek 2.19: Vznik polyviologenu reakcí 4,4'-bipyridinu s alkyldihalidem (podle [85])

Indikátor, který by byl schopen sledovat čas uplynulý od prvního otevření potravinového obalu, by mohl najít uplatnění jako indikátor doby spotřeby od otevření obalu potraviny. Vyšší citlivost methylenové modři na kyslík komplikuje prodloužení odezvy indikátoru např. až na 24 či 48 hodin. Také postupný barevný přechod z bezbarvé leukoformy barviva na modrou formu není úplně ideální pro odhadnutí času uplynulého od otevření potravinového obalu. Řešení nabízí použití anthrachinonových barviv jako je Remazol Brilantní Modř R. Indikátor s tímto barvivem vykazoval mnohem pomalejší přeměnu na oxidovanou formu oproti podobnému indikátoru založeného na methylenové modři. Redoxní změny základní struktury anthrachinonových barviv ukazuje Obrázek 2.20 [63].



Obrázek 2.20: Oxidačně-redukční změny anthrachinonu (podle [63])

2.6 Metody zvyšování odolnosti indikátorů vůči vodě

Přímý kontakt senzorů a indikátorů s vodou je ve většině případů nežádoucí. A to z důvodu možného uvolňování složek senzoru nebo indikátoru [48]. U indikátorů kyslíku založených

na fotokatalytické redukci barviva je použití ve vodě rozpustných polymerů klíčové z hlediska kinetiky reakcí v něm probíhajících [76]. Avšak složky zapouzdřené v hydrofilním i v hydrofobním polymeru, se uvolňují do prostředí při kontaktu s vodou [76, 78]. Proto je nutné zajistit zvýšenou odolnost těchto polymerů vůči vodě, a nebo zajistit ochranu proti vodě jiným způsobem.

Indikátory lze chránit proti vodě pokrytím např. silikonem [48] nebo fólií propustnou pro plyny [37, 86]. U indikátorů a senzorů z hydrofilních polymerů tvořících hydrogely je vhodné využití síťování.

Síťování polymerů

Síťování polymerů je proces, při kterém vzniká trojrozměrná struktura navzájem propojených řetězců polymerů, a to na základě kovalentních nebo nekovalentních vazeb mezi nimi [87]. Právě zesíťované polymery vykazují nejen zvýšenou odolnost vůči vodě, ale i další zlepšené vlastnosti [87].

Při chemickém síťování polymerů dochází k reakcím funkčních skupin polymerů. U proteinů jsou to především amino skupiny, thiolové skupiny, a γ -karboxyamidové skupiny. U polysacharidů nejčastěji hydroxylové a karboxylové skupiny [87]. Nejběžnějšími síťovacími činidly jsou aldehydy s krátkým uhlíkatým řetězcem jako jsou např. formaldehyd a glutaraldehyd a lze je použít jak ke síťování polypeptidických řetězců, tak i polysacharidických. Jejich toxicita však není slučitelná s použitím v kontaktu s potravinami, a proto se výzkum zaměřil nejen na méně toxické aldehydy [87], ale i na jiná síťovací činidla především přírodního původu [88, 89, 90]. V případě aldehydů se jako vhodná alternativa nabízí v přírodě se vyskytující skořicový aldehyd, který lze použít k síťování řetězců polymeru gliadinu [91].

Dalším vhodným síťovacím činidlem bez toxických účinků je přírodní polysacharidový kopolymer kyselina alginová. Ta byla úspěšně využita k zesíťování kolagenu [92]. Alginová kyselina se nemusí uplatnit jen jako síťovací činidlo, ale lze ji aplikovat i způsobem, kdy vytváří krycí vrstvu indikátoru. Takto lze omezit vymývání barviva u indikátorů kyslíku založených na fotokatalytické redukci. U nich se často používají barviva ve formě kationtu, která se solí alginové kyseliny vytvářejí ve vodě nerozpustný komplex [78].

Bezpečným síťovacím činidlem pro polysacharidy, které se používá i jako potravinářské aditivum je kyselina citronová, kterou lze použít k síťování škrobu [88]. K síťování methylcelulózoového filmu lze využít fenolické látky katechiny obsažené v čaji [89] a k síťování chitosanu byly např. využity extrakty z řechy seté [90].

2.7 Metody přípravy vrstev tenkých filmů

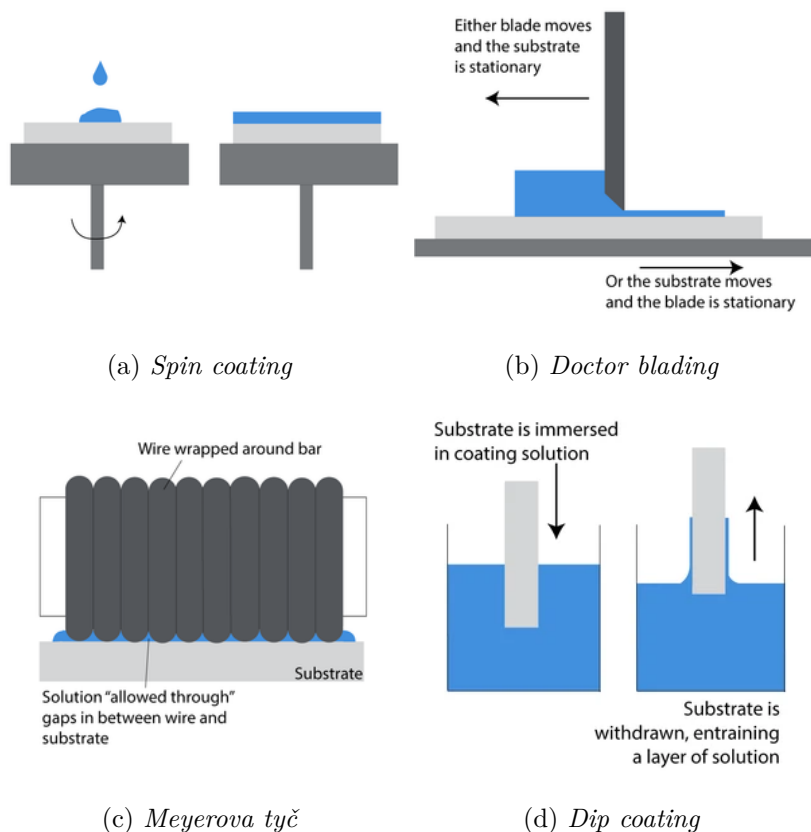
Jak bylo uvedeno dříve, často se indikátory připravují jako tenké vrstvy a k tomu slouží řada technik. Lze se setkat s metodami jako jsou spin coating, bar coating, dip coating nebo doctor-blading.

Nejjednodušším postupem vytvoření tenké vrstvy je nakapání roztoku např. mikropipetou na nějaký podklad a poté nechat vrstvu vyschnout [33, 51]. Pro tvorbu indikátorů se asi nejčastěji využívá techniky spin coatingu, která spočívá v nanesení roztoku na rotující podklad (Obrázek 2.21a). Působením odstředivé síly se roztok rovnoměrně rozprostře do tenké vrstvy, jejíž tloušťku lze nastavit vhodným výběrem rychlosti rotace [93].

Další technikou je doctor-blading. Roztok se nanese na podklad a posuvnou čepelí se vytvoří tenké vrstvy (Obrázek 2.21b). Mezera mezi čepelí a podkladem definuje tloušťku

vrstvy. Velice blízké technice doctor blading je nanášení pomocí Meyerovy tyče [93] nebo Bakerova pravítka. Meyerova tyč je aplikátor složený z tyče, na které je namotaný drát (Obrázek 2.21c). Tloušťka filmu je určována velikostí mezery mezi namotaným drátem a podkladem [93]. Bakerovo pravítko je válcovitý aplikátor z nerezové oceli disponující čtyřmi aplikačními stranami pro tvorbu filmů o různé tloušťce [94].

Při použití techniky dip coating je substrát ponořen do nanášecí směsi a poté vytažen. Tloušťka filmu je ovlivňována rychlostí vytažení substrátu [93]. Technika dip coating je znázorněna na Obrázku 2.21d.



Obrázek 2.21: Nanášecí techniky (Obrázky jsou chráněny autorským právem Ossila Ltd. Převzato se svolením z Ossila [93])

Vedle těchto nanášecích technik lze filmy vytvořit i jiným způsobem, např. extruzí nebo tiskem. V případě extruze je nejdříve připravena prášková základní směs obsahující složky indikátoru a polymeru. Následně jsou z této práškové směsi extrudovány pelety, které se použijí k samotné výrobě filmu. Pro dokonalou homogenizaci složek v peletách je vhodné provést extruzi pelet několikrát po sobě. Výbornou vlastností takto připravených filmů je vysoká odolnost vůči vodě, kdy v případě kyslíkového indikátoru nedocházelo k uvolňování složek do vody ve sledovaném časovém rozsahu 24 hodin [77].

Tiskovou technikou použitelnou pro tisk indikátorů je technika zvaná hlubotisk [75] nebo flexotisk, která se běžně používá pro obalové materiály [79]. Dále je možnost indikátory tisknout inkoustovou tiskárnou. V rámci výzkumu indikátorů kyslíku a oxidu uhličitého byly indikátory vytištěny tak, že se původní inkoust v cartridge nahradil indikátorovou směsí [79, 40].

2.8 Teoretické základy metod měření barevnosti

Barevný vjem je vytvářen v mozku na základě barevného podnětu, kterým je záření specifických vlnových délek [95]. Lidské oko je citlivé na záření v rozsahu vlnových délek 380 až 780 nm a tato oblast se nazývá oblast viditelného spektra. Za schopnost rozlišovat barvy jsou zodpovědné zrakové buňky zvané čípky. Čípků jsou tři typy a každý z nich je citlivý na specifický rozsah vlnových délek. Barevný počitek je určen odezvou těchto tří čípků na jejich citlivou oblast vlnových délek [96]. Dva různí lidé mohou vnímat stejný barevný podnět odlišně [97] a proto nelze měřit barvu na základě subjektivní interpretace a objektivně lze měřit barvu jako barevný podnět [95].

Pro kvantifikaci a jednoznačný popis barvy byly vytvořeny barvové systémy. Kvůli vyšší přesnosti je nejvhodnější využití barvového systému založeného na míchání barev [98]. Předpokládá se, že jakoukoliv barvu lze získat namícháním správného množství červeného (R), zeleného (G) a modrého (B) světla. Množství jednotlivých světél vyjadřují trichromatické hodnoty R , G a B , pomocí kterých je barva specifikována. Tento RGB barvový systém vychází z experimentu, ve kterém měly osoby s použitím tří světél namíchat jim zadanou barvu. Z barvového systému RGB vychází barvový systém CIE 1931 XYZ [98].

Systém XYZ a standardní kolorimetrický pozorovatel

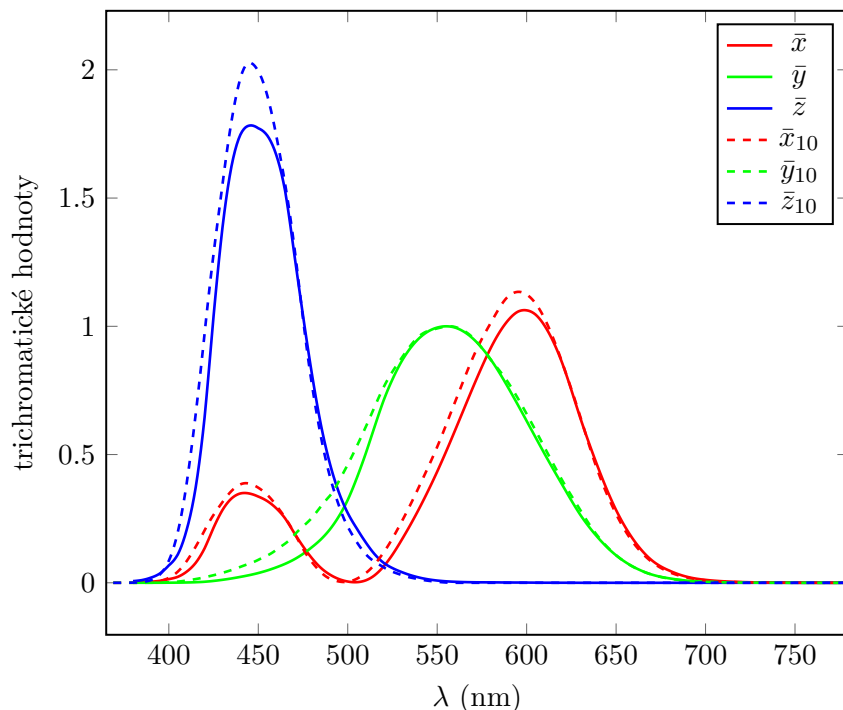
Specifikace barvy v CIE 1931 XYZ barvovém systému je prováděna pomocí tří funkcí zvaných trichromatičtí členitelé, které se značí \bar{x} \bar{y} \bar{z} . Vyjadřují množství monochromatického záření potřebného k namíchání určité barvy [98], a byly odvozeny z experimentu s pozorovacím úhlem 2° . Takto mohla Mezinárodní komise pro osvětlování (CIE) zavést pojem CIE 1931 Standardní kolorimetrický pozorovatel nebo také CIE 2° kolorimetrický pozorovatel. Mimo jiné byl pro širší zorná pole zaveden CIE 10° kolorimetrický pozorovatel. Pro něj platí trichromatičtí členitelé, které byly získány z experimentu s pozorovacím úhlem 10° a odvozený barvový systém se označuje $X_{10}Y_{10}Z_{10}$ [98]. Trichromatické členitele pro oba dva kolorimetrické pozorovatele znázorňuje Obrázek 2.22.

Standardní osvětlení

K úplnému popisu měření barevnosti je potřeba zavést navíc standardní osvětlení, protože výsledná charakterizace barvy pomocí trichromatických hodnot XYZ závisí na $P(\lambda)$ (viz rovnice (2.6) až (2.8)). Z toho vyplývá, že barva bude záviset na volbě záření, potažmo zdroji záření [98].

Každé standardní osvětlení má definovanou spektrální intenzitu vyzařování a přibližnou barevnou teplotou vyjadřující barvu záření, které by emitovalo černé těleso zahřáté na určitou teplotu. Mezi standardní osvětlení se řadí např. Standardní osvětlení D_{65} s barevnou teplotou 6500 K (dolní index v označení D_{65} vyjadřuje barevnou teplotu), Standardní osvětlení A a jiné. Dalšími osvětleními zavedenými Mezinárodní komisí pro osvětlování jsou doplňková osvětlení. Značí se D_{50} , D_{55} , D_{75} [98].

Výstupem měření barevnosti jsou kolorimetrické hodnoty popisující barvu v nějakém kolorimetrickém systému. Mohou to být např. trichromatické hodnoty XYZ a instrumentálně se získávají kolorimetry, spektrofotometry nebo spektroradiometry. Trichromatické hodnoty lze získat přímým měřením zařízením zvaným fotoelektrický kolorimetr, nebo je lze vypočítat ze spektrální intenzity vyzařování zdroje a spektrální reflektance pomocí rovnic (2.6) až (2.8). Trichromatické hodnoty XYZ jsou dále převáděny do barvového prostoru CIE 1976 $L^*a^*b^*$ (CIELAB) [98].



Obrázek 2.22: Trichromatické členitelé pro XYZ [99] a $X_{10}Y_{10}Z_{10}$ [100] barvový systém

$$X = K \cdot \sum_{i=1}^n R(\lambda) \cdot P(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \quad (2.6)$$

$$Y = K \cdot \sum_{i=1}^n R(\lambda) \cdot P(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \quad (2.7)$$

$$Z = K \cdot \sum_{i=1}^n R(\lambda) \cdot P(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \quad (2.8)$$

$$K = 100 / \sum_{i=1}^n P(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \quad (2.9)$$

kde

- X, Y, Z : trichromatické hodnoty
- $R(\lambda)$: spektrální reflektance
- $P(\lambda)$: spektrální intenzita vyzařování zdroje
- $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$: trichromatické členitelé
- K : konstanta volená tak, aby $Y = 100$ pro dokonale odrazující objekt

Zavedení CIELAB Mezinárodní komisí pro osvětlování v roce 1976 bylo výsledkem snahy o zjednodušení v tehdy nepřehledném systému barvových prostorů. A hlavně, CIELAB barvový prostor je tzv. uniformní barvový prostor a řeší nedostatky starších kolorimetrických systémů. Vychází z trichromatických hodnot XYZ a je popsán třemi souřadnicemi, které jsou definovány následujícími rovnicemi [98]:

$$L^* = 116 \cdot (Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad (2.10)$$

$$a^* = 500 \cdot [(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad (2.11)$$

$$b^* = 200 \cdot [(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad (2.12)$$

kde

- L^*, a^*, b^* : souřadnice CIELAB barvového prostoru
 X, Y, Z : trichromatické hodnoty získané z rovnic (2.6) až (2.8)
 X_n, Y_n, Z_n : tabelované trichromatické hodnoty pro dokonale odražející povrch osvětlený stejným zdrojem světla

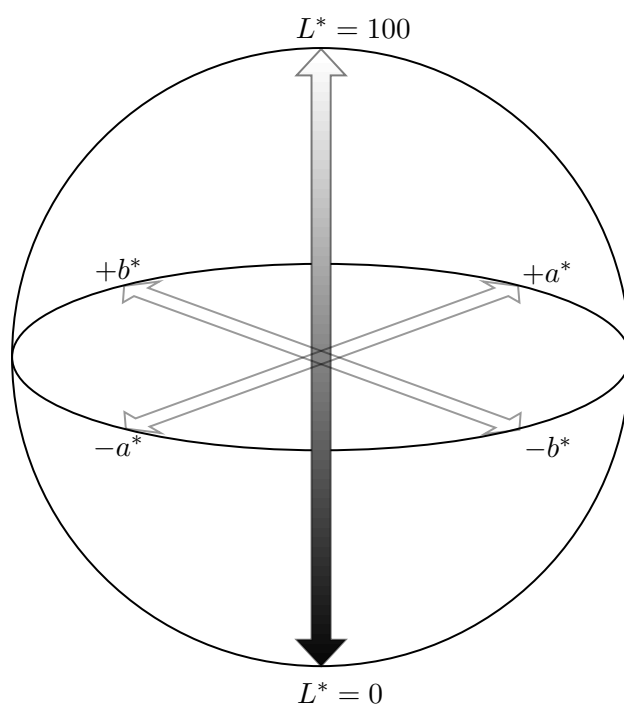
Barvový prostor CIELAB je znázorněn na Obrázku 2.23. Souřadnice L^* udává měrnou světlost a souřadnice a^* a b^* udávají odstín a chromu barvy. Oba dva parametry lze vypočítat. Chromu jako vzdálenost mezi achromatickým středem a bodem daným souřadnicemi a^* a b^* a odstín jako úhel mezi osou $+a^*$ a úsečkou chromy [98].

V praxi jsou výpočty podle výše uvedených rovnic prováděny softwarem spektrofotometru a výstupem jsou již hodnoty souřadnicového systému CIELAB. Pokud je potřeba zjistit rozdíl mezi dvěma barvami, vypočítá se vzdálenost mezi dvěma body, které jsou dány souřadnicemi barev [95]. K tomu se využívá následující rovnice [98]:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2.13)$$

kde

- ΔE_{ab}^* : rozdíl mezi dvěma barvami v CIELAB barvovém prostoru
 $\Delta L^*, \Delta a^*, \Delta b^*$: rozdíl hodnot souřadnic barev CIELAB barvového prostoru získané z rovnic 2.10 až 2.12



Obrázek 2.23: Barvový prostor CIELAB (podle [101])

3 Experimentální část

3.1 Seznam použitého vybavení a softwaru

- Automatický aplikátor filmu TQC (Gamin s.r.o.)
- Natahovací pravítko Baker 3520 (Elcometer)
- Sušárna horkovzdušná Venticell (Brněnská medicínská technika a.s.)
- Analytické váhy Sartorius Entris 224i-1S (Sartorius Lab Instruments GmbH & Co. KG)
- Laboratorní váhy
- Magnetická míchačka (Heidolph Instruments GmbH & Co. KG)
- Hřídlová míchačka HS-50A (Witeg)
- Ultrazvuková lázeň PS 02000A 1,25 l (Powersonic)
- X-Rite i1 Eye-One Pro Spektrofotometr (X-rite)
- Lampa s rtuťovou výbojkou zbavenou baňky s luminoforem HPM 125 W DE-LUXE (NBB BOHEMIA s.r.o.)
- Radiometr x9-7 (Gigahertz-Optik GmbH)
- Vakuová balička potravin a vakuovací sáčky Maxxo VM Profi
- Stolní počítač
- Běžné laboratorní sklo
- Polyethylentereftalátová fólie Tenolan 150 μm (Fatra a.s.)
- Absorbéry kyslíku ATCO SL 1 000 (STANDA LABORATORIES)
- Fén compact 1000 (Philips)
- LED svítidlo 2700 K, 6 W, 470 lm (Philips)
- MS Excel (Microsoft Corporation)

- KeyWizard v2.50 (GretagMacbeth GmbH)
- Overleaf (Writelatex Limited)
- OriginPro 2019b (OriginLab Corporation)

3.2 Seznam použitých chemikálií

- Polymer J (SIGMA-ALDRICH spol. s r.o.)
- Polymer G
- Oxid titaničitý 35% vodná disperze (Centrum organické chemie s.r.o)
- 2,6-dichlorofenolindofenol (SIGMA-ALDRICH spol. s r.o.)
- Glycerol bezvodý p.a. (PENTA s.r.o.)
- Methylenová modř (Lachema n.p. Brno)
- Destilovaná voda
- Thionin (SIGMA-ALDRICH spol. s r.o.)
- Hydroxypropylcelulóza Klucel® H (Hercules Incorporated)
- Polymer E (Art protect s.r.o.)
- Polyvinylalkohol 10-98 $M_w \sim 61\,000$ (Fluka Chemie GmbH)
- Polyvinylalkohol Mowiol® 8-88 $M_w \sim 67\,000$ (SIGMA-ALDRICH spol. s r.o.)
- Polymer O (SIGMA-ALDRICH spol. s r.o.)
- Hydroxyethylcelulóza Natrosol 250 MR (Aqualon)
- Hydroxyethylcelulóza Natrosol 250 HHR-P (Hercules B.V.)
- Karboxymethylcelulóza Blanose 7MFD (HERCULES FRANCE S.A.)
- Isopropylalkohol čistý (PENTA s.r.o.)
- Ethanol denaturovaný
- Neodisher® LM 3 (Dr. Weigert GmbH & Co. KG)
- Remazol brilantní modř R (SIGMA-ALDRICH spol. s r.o.)

3.3 Příprava roztoků polymerů a barviv

Odvážené množství polymeru bylo za stálého a prudkého míchání na magnetické či hřídelové míchačce postupně přidáváno do rozpouštědla. Pro polymery rozpustné v ethanolu byl použit 96% denaturovaný ethanol a pro polymery rozpustné ve vodě destilovaná voda. U některých polymerů bylo nutné rozpouštědlo zahřívat. Teplotu zahřívání a výsledné hmotnostní procentuality udává Tabulka 3.1. Po přidání veškerého odváženého množství polymeru byla hmotnost celého roztoku doplněna rozpouštědlem na takovou hmotnost, aby odpovídala dané hmotnostní procentualitě. Připravené roztoky polymerů byly poté převedeny do skleněné láhve a uchovávány při laboratorní teplotě.

Tabulka 3.1: *Příprava roztoků polymerů*

| Polymery rozpustné v ethanolu | Zahřívání | Hmotnostní procento |
|---|-----------|---------------------|
| Polymer J | 50 °C | 4,0 % |
| Polymer G | – | 6,0 % |
| Polymery rozpustné ve vodě | | |
| Hydroxypropylcelulóza Klucel® H | – | 1,1 % |
| Polymer E | – | 5,0 % |
| Polymer O | 50 °C | 25,0 % |
| Polyvinylalkohol 10-98 | 70–90 °C | 8,0 % |
| Polyvinylalkohol Mowiol® 8-88 | 70–90 °C | 9,5 % |
| Hydroxyethylcelulóza Natrosol 250 MR | 60 °C | 4,5 % |
| Hydroxyethylcelulóza Natrosol 250 HHR-P | 50 °C | 4,5 % |
| Karboxymethylcelulóza Blanose 7MFD | 60 °C | 2,9 % |

Do vialek byly připraveny vodné roztoky barviv o hmotnostních procentech uvedených v Tabulce 3.2. Připravené roztoky barviv byly uchovávány při laboratorní teplotě ve tmě.

Tabulka 3.2: *Složení roztoků barviv*

| Polymer | Hmotnostní procento |
|---------------------------------|---------------------|
| 2,6-dichlorofenolindofenol | 1 % |
| Methylenová modř (MB) | 5 % |
| Thionin | 5 % |
| Remazol brilantní modř R (RBMR) | 3 % |

3.4 Příprava směsí na nanášení vrstev

Směsi na nanášení vrstev byly připravovány podle výchozího složení uvedeného v Tabulce 3.3, kdy byly jednotlivé složky naváženy do uzavíratelné reagenční láhve. U směsí s polymery rozpustnými ve vodě bylo přidáváno navíc 2,3 ml isopropanolu.

V navazujícím experimentu bylo zjištěno, že je vhodnější obsah glycerolu o 1 hm. %, a proto byl obsah glycerolu v kompozici pro další experimenty upraven na toto množství. Připravené směsi byly sonifikovány 5 min v ultrazvukové lázni a poté byly důkladně promíchány na magnetické míchačce.

Tabulka 3.3: Složení směsí na nanášení vrstev

| Složka | Množství |
|-------------------------------------|----------|
| 35% vodná disperze TiO ₂ | 3,0 g |
| roztok barviva | 0,2 g |
| glycerol | 0,5 g |
| roztok polymeru | 20,0 g |
| (isopropanol | 2,3 ml) |

3.5 Nanášení vrstev

Na skleněnou desku TQC automatu zbavenou prachových nečistot bezprašnou utěrkou byla umístěna polyethyltereftalátová (PET) fólie o tloušťce 150 μm . Fólie byla před nanášením, v závislosti na nanášené směsi, otřena ethanolem (pro směsi s polymery rozpustnými v ethanolu), vodným roztokem neodisheru (0,5 obj. %) nebo isopropanolem (IPA) u směsi s polymery rozpustnými ve vodě. Pomocí natahovacího pravítka Baker 3520 byly na fólii vytvořeny vrstvy o délce 20 cm a tloušťce mokré vrstvy 90 μm . TQC automat a Bakerovo pravítko jsou zobrazeny na Obrázku 3.1. Po nanesení byly vrstvy usušeny. V případě vrstev z Polymeru J a Polymeru G na vzduchu a v ostatních případech byly vrstvy sušeny fénem a následně v sušárně při 100 °C. Vrstvy byly dostatečně vysušené tehdy, kdy už nebyly na dotek lepidivé.



(a) TQC automat



(b) Bakerovo pravítko

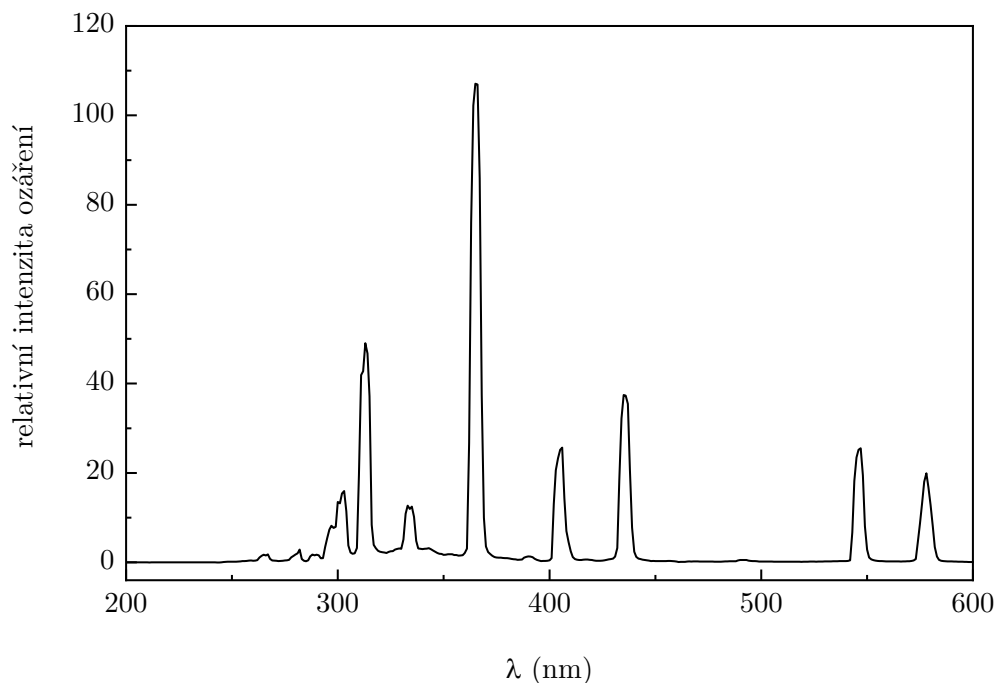
Obrázek 3.1: Nástroje pro tvorbu vrstev

3.6 Úprava vrstev a expozice vrstev UVA

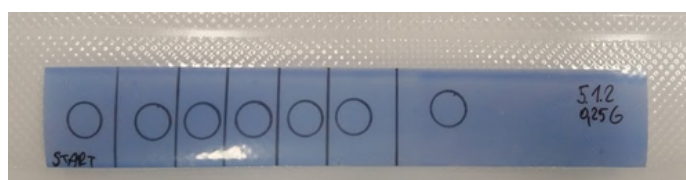
Suché vrstvy byly vystřiženy z fólie a poté byla lihovou fixou označena místa na vrstvě určená k měření spekter. Následně byly vrstvy zavakuovány do vakuovacích sáčků vakuovací baličkou potravin. Takto byly vzorky vrstev připraveny pro expozici UVA.

Při exponování vrstev UVA byla lampa nastavena do výšky, ve které má záření požadovanou intenzitu. Intenzita záření byla ověřena pomocí radiometru. Poté byly vrstvy exponovány UVA záření takovým způsobem, aby byly označené části vrstvy exponovány

různou dobu. Emisní spektrum použité rtuťové výbojky v lampě znázorňuje Obrázek 3.2. Obrázek 3.3 ilustruje připravenou vrstvu pro měření před a po expozici UVA.



Obrázek 3.2: *Emisní spektrum použité rtuťové výbojky*



(a) *Před expozicí UVA*



(b) *Po expozici UVA*

Obrázek 3.3: *Fotografie zavakuovaných vrstev s označenými místy pro měření spekter*

3.7 Měření barevnosti vrstev a sledování kinetiky reakcí

Měření spekter vrstev probíhalo vždy po zavakuování vrstvy do vakuovacího sáčku a to nejdříve před expozicí UVA, po expozici UVA a poté v daných časových intervalech po otevření sáčku, tedy za přístupu vzduchu. Toto měření bylo prováděno pro všechny různé

UVA exponované části vrstvy. Paralelně byla měřena i barevnost vrstvy v neotevřeném sáčku (za nepřístupu vzduchu), aby byla ověřena citlivost vrstvy na kyslík. Z experimentů však bylo zjištěno, že dochází k oxidaci barviva i v zavřeném sáčku, a proto byl zvolen ještě jiný postup.

Měření barevnosti vrstev bylo prováděno reflexním spektrofotometrem X-Rite i1 Eye-One Pro vždy na bílé keramické destičce s nastavením osvětlení D50 a 2° pozorovatelem. Před měřením byl spektrofotometr kalibrován na bílý standard dodávaný výrobcem.

Získaná data ze spektrofotometrického měření zahrnují hodnoty reflektance pro vlnové délky v rozsahu 380 až 730 nm spolu s hodnotami L^* a^* b^* barvového prostoru CIELAB. Hodnoty reflektance byly převedeny na hodnoty optické hustoty přepočtem pomocí Rovnice (3.1), čímž se získala závislost optické hustoty na vlnové délce.

$$D = -\log R \quad (3.1)$$

kde

D : optická hustota

R : reflektance

Pro vyhodnocení naměřených dat byly optické hustoty dále převedeny na relativní spektrální optickou hustotu při λ_{\max} podle Rovnice (3.2).

$$D_{\text{rel}} = \frac{D_{1(2)}}{D_0} \quad (3.2)$$

kde

D_{rel} : relativní spektrální optická hustota při λ_{\max}

D_0 : spektrální optická hustota vrstvy před expozicí UVA při λ_{\max}

$D_{1(2)}$: spektrální optická hustota vrstvy po expozici UVA při λ_{\max} (spektrální optická hustota vrstvy při zpětné oxidaci při λ_{\max})

Rychlost fotokatalytické redukce i reakce zpětného vybarvování (oxidace redukované formy barviva kyslíkem) vrstvy byla sledována jako změna relativní spektrální optické hustoty v závislosti na čase. Získaná data byla zpracovávána v programu Origin, ve kterém se získané závislosti změny relativní spektrální optické hustoty na čase proložily křivkou funkce exponenciálního úbytku prvního řádu s odvozeným parametrem k vyjadřující rychlostní konstantu reakce.

Fotokatalytická redukce vrstvy 12E byla sledována odlišně. Výpočtem dle Rovnice (3.3) se získal rozdíl spektrální optické hustoty fotokatalyticky redukované vrstvy oproti spektrální optické hustotě vrstvy před expozicí UVA. Poté byla vytvořena závislost D na čase expozice. Závislost byla proložena přímkou procházející počátkem. Z regrese byla získána rychlostní konstanta reakce fotokatalytické redukce jako směrnice dané přímky.

$$D = D_0 - D_1 \quad (3.3)$$

kde

D : spektrální optická hustota při λ_{\max}

D_0 : spektrální optická hustota vrstvy před expozicí UVA při λ_{\max}

D_1 : spektrální optická hustota vrstvy po expozici UVA při λ_{\max}

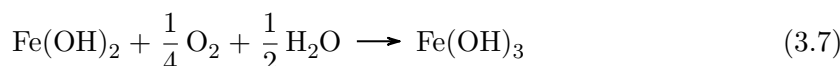
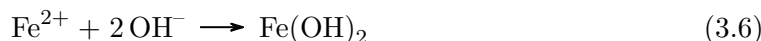
3.8 Citlivost na kyslík

Při vakuování sáčků nedochází k odstranění veškerého kyslíku a zbývající množství je dostatečné k oxidaci barviva ve vrstvě. K vytvoření bezkyslíkaté atmosféry v sáčku byly využity absorbéry kyslíku.



Obrázek 3.4: Absorbér kyslíku ATCO SL 1 000

Tento typ absorbéru kyslíku obsahuje aktivní látky uzavřené v sáčku o rozměrech 60×80 mm a jsou schopny absorbovat až 1 000 ml kyslíku. Jsou schváleny pro použití s potravinami a jako aktivní složku využívají železo. Princip absorbéru s železem je založen na reakcích železa s kyslíkem a vodou, tak jak znázorňují chemické rovnice (3.4) až (3.7) [102].



Do vakuovacího sáčku byl spolu s vrstvou vložen jeden sáček absorbéru kyslíku. Vakuovací sáček byl poté uzavřen a ponechán 24 hodin ve tmě. V průběhu experimentů s absorbéry bylo pozorováno, že po 24 hodinách absorpce kyslíku absorbérem došlo k ovlivnění barvy vrstvy. Proto byl proveden experiment s již nefunkčním absorbérem kyslíku.

Nejdříve byl funkční absorbér vyjmut z vakuovaného obalu, ve kterém jsou absorbéry skladovány. Absorbér byl ponechán na vzduchu několik dní, aby došlo k jeho znehodnocení a přestal být funkční. Již nefunkční absorbér byl umístěn do vakuovacího sáčku s vrstvou 5E (obsah glycerolu 1,0 %) a sáček byl uzavřen. Totéž bylo provedeno s funkčním absorbérem. Okamžitě bylo zaznamenáno reflexní spektrum na sedmi různých bodech na vrstvě. Poté byly sáčky s vrstvami umístěny do tmy na 165 hodin. V průběhu bylo prováděno měření barvnosti. Po ukončení experimentu byly z reflexních spekter vypočítány relativní spektrální optické hustoty při vlnové délce 600 nm. Ty byly následně zprůměrovány ($N = 7$) a byla také vypočítána směrodatná výběrová odchylka. Poté byla vynesena závislost průměrné relativní spektrální optické hustoty na čase.

Přestože byla barva vrstvy 5E během 24 hodin absorpce kyslíku ovlivněna, byla provedena fotokatalytická redukce vrstvy 5E, aby mohla být ověřena stabilita redukované formy barviva ve vrstvě při anaerobní atmosféře.

Podobně byl studován vliv funkčního absorbéru u vrstev 9E a 12E, ale vrstvy byly umístěny do tmy na 144 hodin. Průměrná relativní spektrální optická hustota pro vrstvu 9E byla počítána při vlnové délce 610 nm a 590 nm pro vrstvu 12E.

3.9 Sledování kinetiky reakcí v závislosti na množství glycerolu v polymerní vrstvě 5E

U indikátorů kyslíku zaměřených na sledování porušení obalu, které by vedlo k ovlivnění složení atmosféry v okolí potraviny, je žádoucí, aby indikátor reagoval na kyslík co nejrychleji. Dále je výhodné, aby i aktivace indikátoru fotokatalytickou redukcí byla co nejrychlejší.

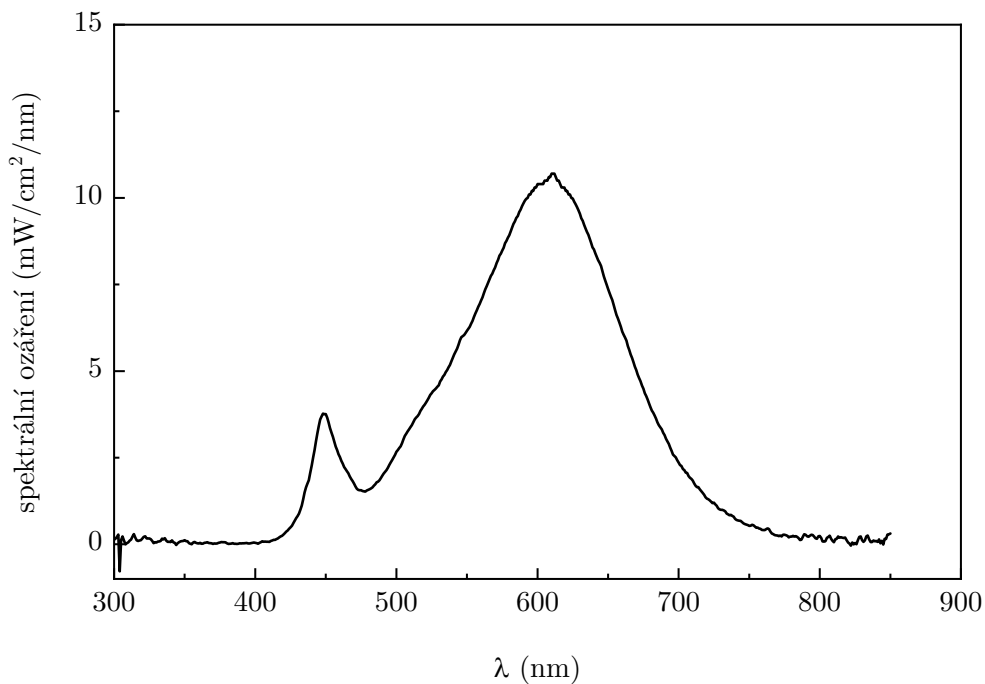
Jedním z parametrů, který by mohl ovlivnit fotokatalytickou redukcí i zpětnou oxidací, je množství glycerolu přítomné ve vrstvě. Glycerol se přímo účastní fotokatalytické redukce [62], kde se chová jako donor elektronů, a zároveň může glycerol ovlivnit prostup kyslíku polymerní vrstvou [76]. Navíc je snadné upravovat množství glycerolu ve vrstvě. Z těchto důvodů byl prověřen vliv množství glycerolu na procesy probíhající v indikátoru. Proto byla připravena řada směsí na nanášení se vzrůstajícím množstvím glycerolu. Množství glycerolu a odpovídající hmotnostní procenta glycerolu ve směsích jsou uvedeny v Tabulce 3.4.

Tabulka 3.4: *Vzorky pro sledování glycerolu*

| Množství přidaného glycerolu (g) | Hmotnostní procenta glycerolu ve vrstvě |
|-------------------------------------|--|
| 0,00 | 0,0 |
| 0,25 | 1,0 |
| 0,50 | 2,0 |
| 0,75 | 2,9 |
| 1,00 | 3,8 |
| 1,25 | 4,8 |

3.10 Ověření vlivu viditelného světla na vrstvu 5E

Zavakuovaná vrstva 5E (obsah glycerolu 1,0 %) byla po dobu 3 hodin osvětlována intenzitou osvětlení 500 lux a 2 000 lux LED žárovkou s barevnou teplotou 2 700 K. Spektrální složení použité LED žárovky uvádí Obrázek 3.5.



Obrázek 3.5: *Spektrální složení LED žárovky (měření byla provedena při intenzitě osvětlení 5 000 lux)*

4 Výsledky a diskuze

4.1 Vrstvy s polymery rozpustnými v ethanolu

Jako výhoda polymerů rozpustných v ethanolu se ukázala výborná schopnost tvořit souvislé vrstvy na PET fólii.

Polymerní vrstvy s barvivem 2,6-dichlorofenolindofenol

Modře zbarvená směs po nanesení do tenké vrstvy na PET fólii během několika minut změnila barvu z modré na světle růžovou. K této nežádoucí barevné změně došlo jak v případě Polymeru J, tak Polymeru G, a proto nebyly vrstvy dále studovány.

Polymerní vrstvy s barvivem methylenová modř

Tabulka 4.1 uvádí složení směsí na nanášení vrstev s barvivem methylenová modř (MB).

Tabulka 4.1: Složení směsí na nanášení vrstev

| Složka | Směs 2J | Směs 4G |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|
| 35% vodná disperze TiO ₂ | 3 g | 3 g |
| roztok barviva | MB 0,2 g | MB 0,2 g |
| glycerol | 0,5 g | 0,5 g |
| roztok Polymeru | 20 g 4% Polymeru J | 20 g 6% Polymeru G |

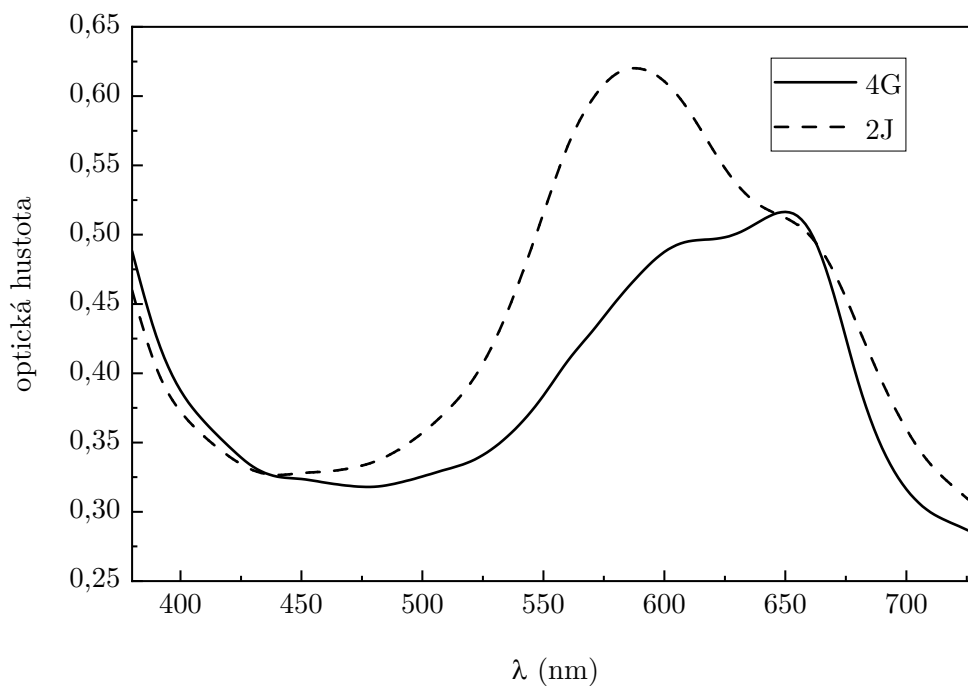
V Tabulce 4.2 jsou uvedeny hodnoty maxim optické hustoty, doby expozice UVA a intenzita UVA záření pro jednotlivé vrstvy.

Tabulka 4.2: Vzorčky vrstev 2J a 4G

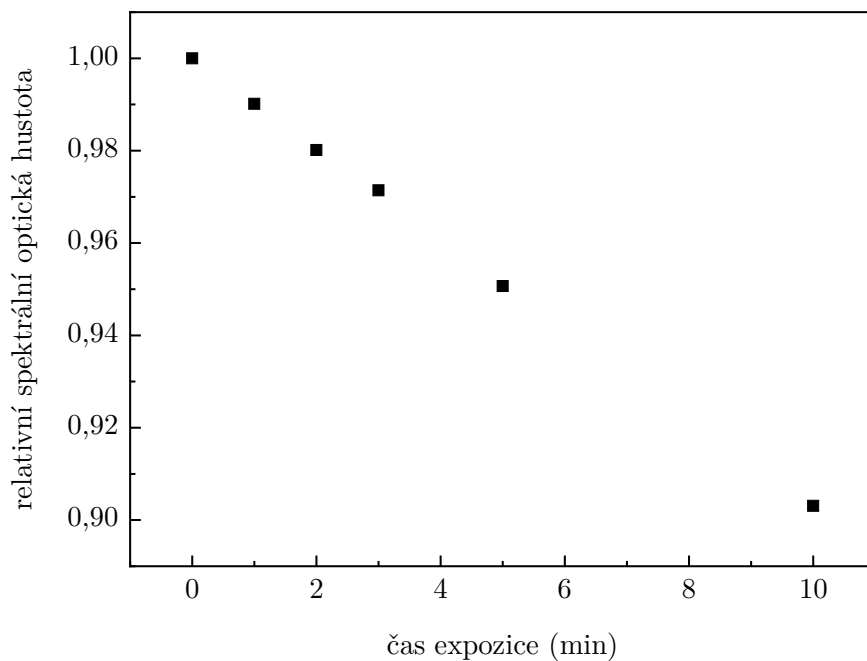
| Označení vzorku | Maximum optické hustoty | Doba expozice | Intenzita |
|-----------------|-------------------------|---------------|---------------------------|
| 2J | 590 nm | 10 min | 1,067 mW·cm ⁻² |
| 4G | 650 nm | 90 s | 1,097 mW·cm ⁻² |

Rozdílné hodnoty maxim optické hustoty mezi vrstvami 2J a 4G lze zdůvodnit přítomností různých forem methylenové modři. U filmů s ve vodě nerozpustnými polymery se methylenová modř vyskytuje spíše ve formě monomeru s maximem absorpce při vlnové délce

665 nm, zatímco dimer s maximem absorpce 605 nm převládá u filmů s polymery rozpustnými ve vodě [76]. Obrázek 4.1 znázorňuje závislost optické hustoty na vlnové délce pro vrstvy 2J a 4G. Maximum optické hustoty vrstvy 4G dosahuje při vlnové délce 650 nm a převládá zde forma monomeru. Naopak u vrstvy 2J se maximum optické hustoty nachází při kratších vlnových délkách, a proto lze předpokládat, že je barvivo spíše ve formě trimeru ($\lambda = 580$ nm), který může maskovat přítomnost dimeru [77].

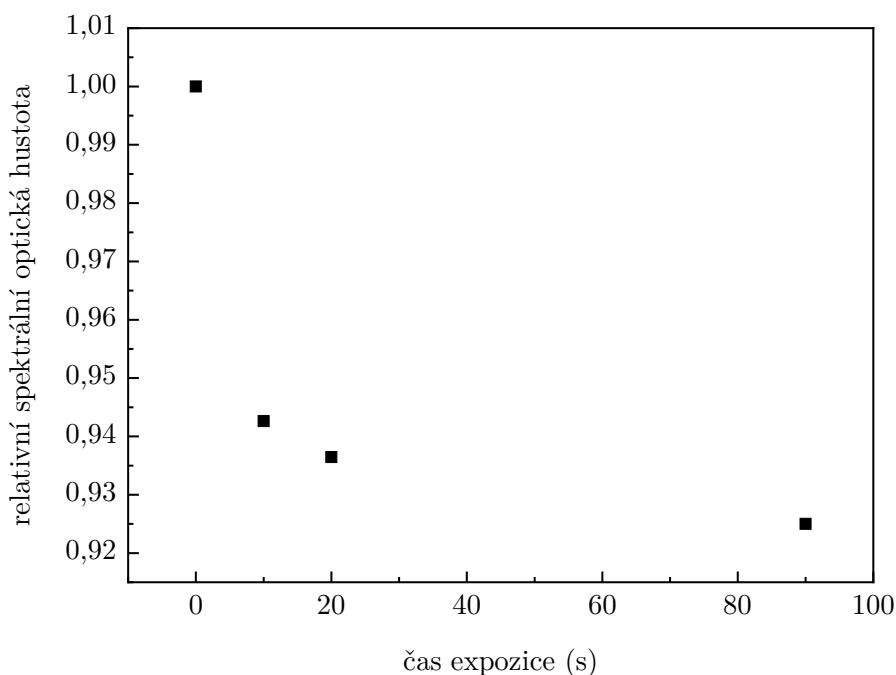


Obrázek 4.1: Závislost optické hustoty na vlnové délce pro vrstvy 2J a 4G



Obrázek 4.2: Změna relativní spektrální optické hustoty pro vrstvu 2J při fotokatalytické redukci při intenzitě UVA záření $1,067 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

Na Obrázku 4.2 lze pozorovat pokles relativní spektrální optické hustoty při expozici vrstvy 2J při intenzitě záření $1,067 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Z grafu je zřejmé, že relativní spektrální optická hustota klesla při dané intenzitě záření za 10 minut na pouhých 0,90.



Obrázek 4.3: Změna relativní spektrální optické hustoty pro vrstvu 4G při fotokatalytické redukci při intenzitě UVA záření $1,097 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

Obdobně jako u vrstvy 2J, není ani u vrstvy 4G fotokatalytická redukce dostatečně rychlá. Optická hustota po expozici UVA záření s intenzitou $1,097 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ klesla na 0,93 za 90 s expozice UVA.

Fotokatalytická redukce barviva v polymerních vrstvách s polymery rozpustnými v ethanolu je, jak znázorňují Obrázky 4.2 a 4.3, relativně pomalá, a to i při vysoké intenzitě záření. Ve studiích s podobnými vrstvami se složením hydrofobní polymer, barvivo, glycerol, TiO_2 , byly fotokatalytické redukce dokonce rychlejší než u systémů s hydrofilními polymery [76]. Ale intenzity ozáření byly několikanásobně vyšší (4 až $4,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) a doba, za kterou se barvivo ve filmu úplně zredukovalo byla 60 až 90 s [77, 76]. Je žádoucí, aby aktivace indikátoru byla co nejméně časově i energeticky náročná. Proto by měla fotokatalytická redukce aktivující indikátor probíhat co nejrychleji při nízkých intenzitách UVA. Na druhou stranu, pokud bude barvivo snadno fotokatalyticky redukováno při nízkých intenzitách UVA, může dojít k vyhodnocení falešného výsledku při hodnocení barvy indikátoru. Nízkým intenzitám UVA záření může být indikátor v obalu vystaven i za běžných podmínek, a nejen při aktivaci. V případě nepřítomnosti kyslíku v obalu by za těchto podmínek docházelo k neustále fotokatalytické redukci barviva a indikátor by byl neustále v aktivovaném stavu. Pokud by však došlo k porušení obalu a vniknutí kyslíku do obalu, mohlo by působením UVA docházet k degradaci barviva a změně absorpčních vlastností vedoucí k falešnému výsledku [103].

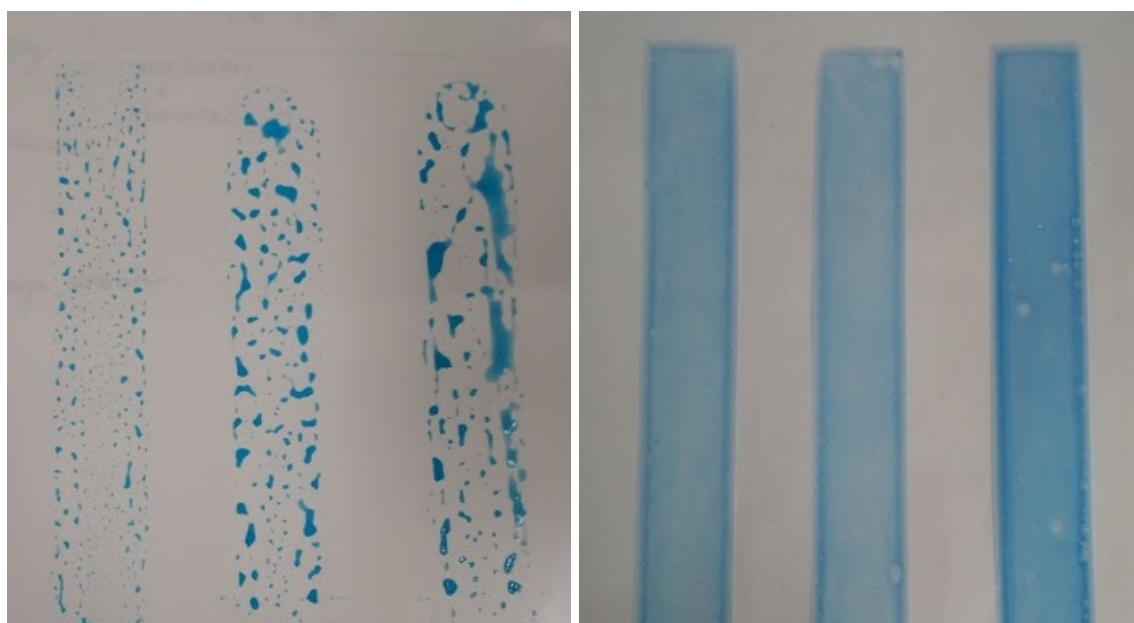
Zároveň je v dostupných zdrojích zmiňováno, že zpětná vybarvovací reakce (oxidace redukované formy barviva) je u filmů s hydrofobními polymery mnohem pomalejší oproti hydrofilním polymerům. To je zdůvodňováno faktem, že produkty reakce leukomethylenové modři (LMB) s kyslíkem (viz Rovnice (4.1)) jsou nabitě částice, které v hydrofobním prostředí nejsou tak stabilní a obtížněji vznikají [76]. Z těchto důvodů nebyly zpětné oxidace

ve vrstvách 2J a 4G sledovány a další experimenty byly zaměřeny na vrstvy s polymery rozpustnými ve vodě.



4.2 Vrstvy s polymery rozpustnými ve vodě

Na rozdíl od hydrofobních polymerů, netvoří hydrofilní polymery snadno souvislé vrstvy na hydrofobních materiálech, a proto musel být nejdříve vybrán vhodný polymer k tvorbě vrstev. Jak dramaticky se polymery ve schopnosti tvorby vrstev liší lze vidět na Obrázku 4.4.



(a) Vrstva s Polymerem O

(b) Vrstva s Polymerem E

Obrázek 4.4: Srovnání vrstev

Jako nejvhodnější polymer byl vybrán Polymer E, který byl použit pro přípravu směsí na nanášení se třemi různými barvivy. Složení směsí s Polymerem E udává Tabulka 4.3.

Tabulka 4.3: Složení směsí na nanášení vrstev

| Složka | Směs 5E | Směs 9E | Směs 12E |
|-------------------------------------|----------|---------------|------------|
| 35% vodná disperze TiO ₂ | 3 g | 3 g | 3 g |
| roztok barviva | MB 0,2 g | Thionin 0,2 g | RBMR 1,5 g |
| glycerol | 0,25 g | 0,25 g | 0,25 g |
| 5% roztok Polymeru E | 20 g | 20 g | 20 g |
| isopropanol | 2,3 ml | 2,3 ml | 2,3 ml |

4.3 Sledování kinetiky reakcí v závislosti na množství glycerolu v polymerní vrstvě 5E

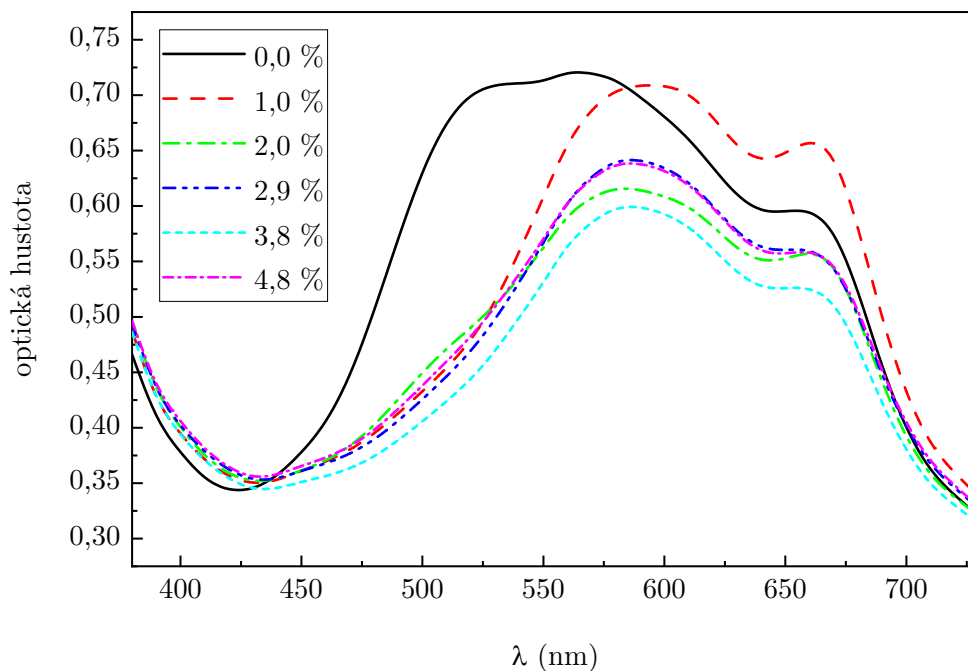
Negativně se zvyšující se množství glycerolu projevilo způsobem, který komplikuje jak manipulaci s vrstvou, tak i její přípravu. Čím vyšší množství glycerolu vrstva obsahuje, tím delší je doba sušení vrstvy, neboť při nedostatečném vysušení vrstvy je vrstva lepivá. Vrstvy obsahující 4,8 % glycerolu bylo nutné sušit při 100 °C více než 20 minut.

Tabulka 4.4 udává hodnoty vlnových délek, pro které byly počítány relativní spektrální optické hustoty, dále doba celkové expozice vrstvy a intenzita záření. Doba expozice 90 s s krokem 15 s znamená, že vrstva byla exponována v intervalech 15 s a maximální délkou expozice 90 s.

Tabulka 4.4: *Vzorky vrstev 5E*

| Označení vrstvy | Maximum optické hustoty | Doba expozice | Intenzita |
|----------------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|
| 5E (obsah glycerolu 0,0 %) | 570 nm | 90 s (krok 15 s) | 0,1 mW·cm ⁻² |
| 5E (obsah glycerolu 1,0 %) | 600 nm | 72 s (krok 12 s) | 0,1 mW·cm ⁻² |
| 5E (obsah glycerolu 2,0 %) | 580 nm | 60 s (krok 10 s) | 0,1 mW·cm ⁻² |
| 5E (obsah glycerolu 2,9 %) | 590 nm | 60 s (krok 10 s) | 0,1 mW·cm ⁻² |
| 5E (obsah glycerolu 3,8 %) | 590 nm | 60 s (krok 10 s) | 0,1 mW·cm ⁻² |
| 5E (obsah glycerolu 4,8 %) | 590 nm | 72 s (krok 12 s) | 0,1 mW·cm ⁻² |

Jak je zobrazeno na Obrázku 4.5, spektrum pro vrstvu s nulovým přídatkem glycerolu se od spekter vrstev s přídatkem glycerolu značně liší. U vrstev s přídatkem glycerolu lze pozorovat přítomnost trimeru methylenové modři ($\lambda = 580$ nm), který může maskovat přítomnost dimerní formy methylenové modři [77]. Lze také pozorovat přítomnost monomerní formy při vlnové délce $\lambda = 665$ nm. Vrstva 5E s obsahem glycerolu 0,0 % byla skutečně zbarvena spíše do fialova oproti modře zbarveným vrstvám s přídatkem glycerolu. Posun maxima optické hustoty ke kratším vlnovým délkám může být zdůvodněn agregací molekul barviva [78].



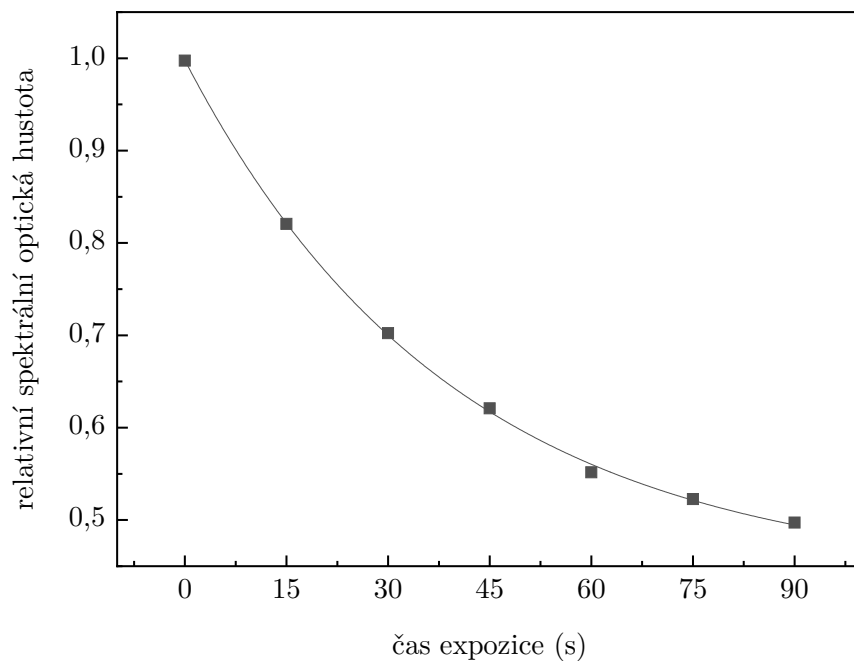
Obrázek 4.5: Závislost optické hustoty na vlnové délce pro vstvu 5E s různým obsahem glycerolu před fotokatalytickou redukcí

Fotokatalytická redukce vrstev 5E

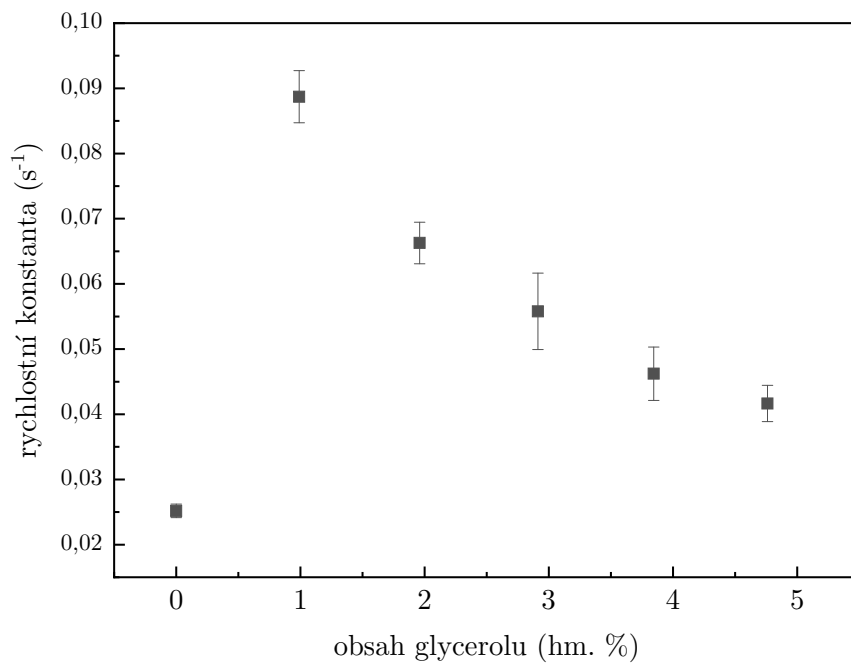
Jak je zobrazeno na Obrázku 4.6, docházelo k fotokatalytické redukci barviva u vrstvy i s nulovým přídatkem glycerolu. Tato reakce ve vrstvě podobného typu při vynechání glycerolu ze složení neprobíhala [62]. Jako donor elektronů při fotokatalytické redukci ve vrstvě 5E se mohly uplatnit funkční skupiny v řetězci polymeru. Na Obrázku 4.7 je zobrazena závislost rychlostních konstant reakce fotokatalytické redukce v závislosti na množství glycerolu ve vrstvě 5E. Chybové úsečky znázorňují standardní chybu. Z grafu vyplývá, že nejnižší rychlostní konstanta fotokatalytické redukce byla vypočítána pro vrstvu 5E s nulovým obsahem glycerolu. Po prvním přídatku glycerolu, který činil 0,25 g (obsah glycerolu 1,0 %), se rychlostní konstanta dramaticky zvýšila, a to až o čtyřnásobek oproti vrstvě 5E s nulovým přídatkem glycerolu. Hodnota rychlostní konstanty pro vrstvu 5E s obsahem glycerolu 1,0 % činí $k = (0,089 \pm 0,004) \text{ s}^{-1}$. Na Obrázku 4.8 jsou znázorněna spektra během fotokatalytické redukce vrstvy 5E s obsahem glycerolu 1,0 %. Průběh fotokatalytické redukce pro vrstvu 5E s obsahem glycerolu 1,0 % zobrazuje Obrázek 4.9, ze kterého vyplývá, že za dobu 48 s došlo k úplnému zredukování barviva. U vrstvy, která by mohla po aktivaci UVA zářením fungovat jako indikátor kyslíku, je žádoucí, aby bylo barvivo ve vrstvě zredukováno co možná nejvíce. Tím se dosáhne výraznějšího rozdílu mezi barvou vrstvy po aktivaci a barvou vrstvy při detekci kyslíku.

Další přídatky glycerolu měly za následek postupné snižování rychlostních konstant. To lze zdůvodnit možným vlivem produktů fotokatalytické redukce, kdy dochází k přeměně glycerolu na různé oxidační produkty, kterými mohou být např. glycerinaldehyd, 1,3-dihydroxacetone, kyselina mravenčí nebo oxid uhličitý [76].

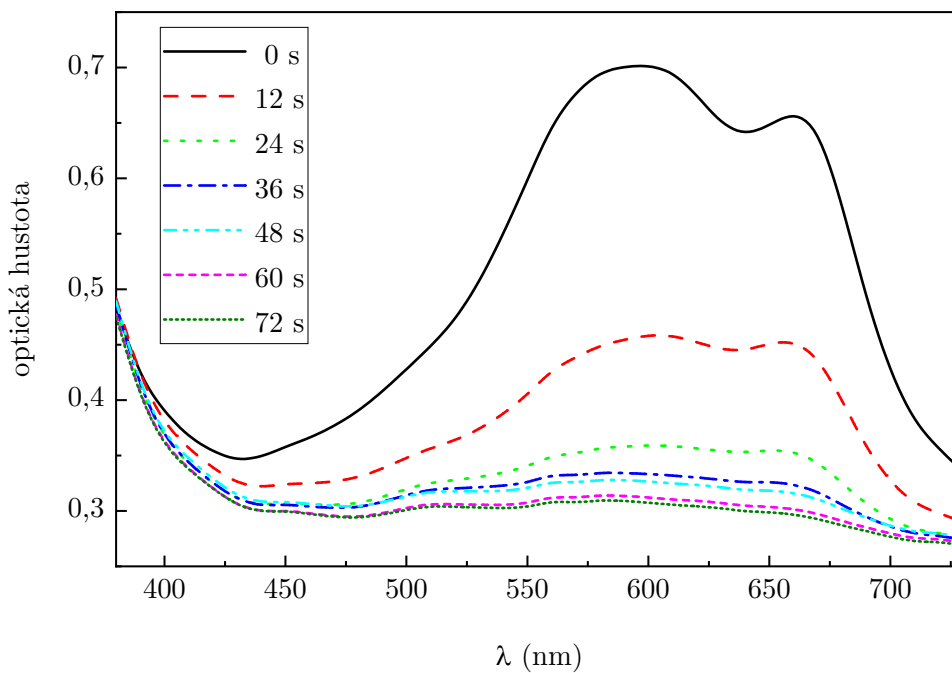
U studií podobných vrstev citlivých na kyslík se složením polymer, methylenová modř, donor elektronů a TiO_2 , byly intenzity UV záření a potřebná doba k redukci následující: $4,1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 200 s [60], $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 5 s [62], $0,1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 600 s [76]. Zde byla vrstva ozařována UVA s intenzitou $0,1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a doba potřebná k redukci barviva 48 s. Barvivo v této vrstvě je velice snadno redukovatelné a rychlost redukce lze podpořit zvýšením intenzity záření, kdy při nízkých intenzitách záření je pro většinu fotokatalytických systémů počáteční rychlost redukce přímo úměrná intenzitě záření [76].



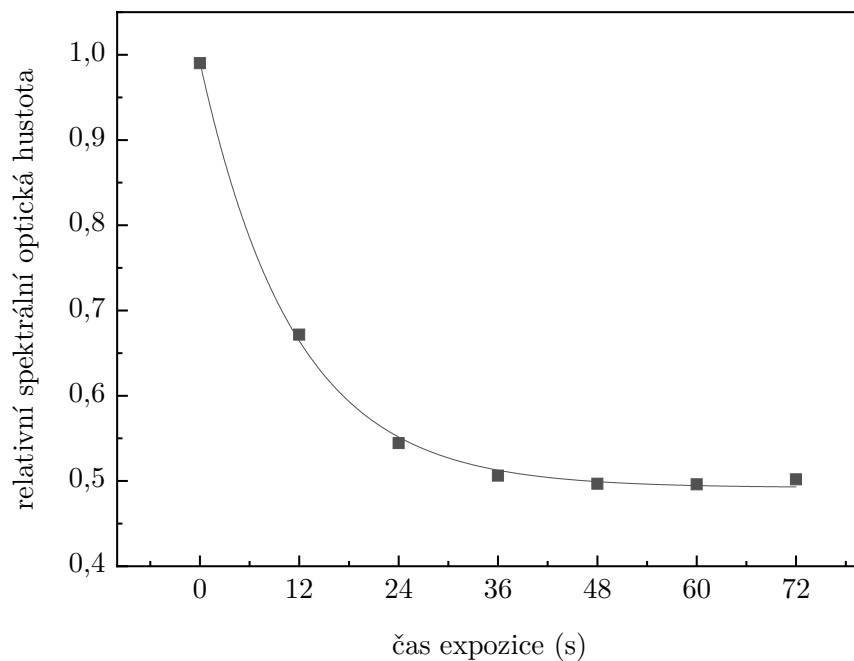
Obrázek 4.6: Průběh fotokatalytické redukce vrstvy 5E s obsahem glycerolu 0,0 %



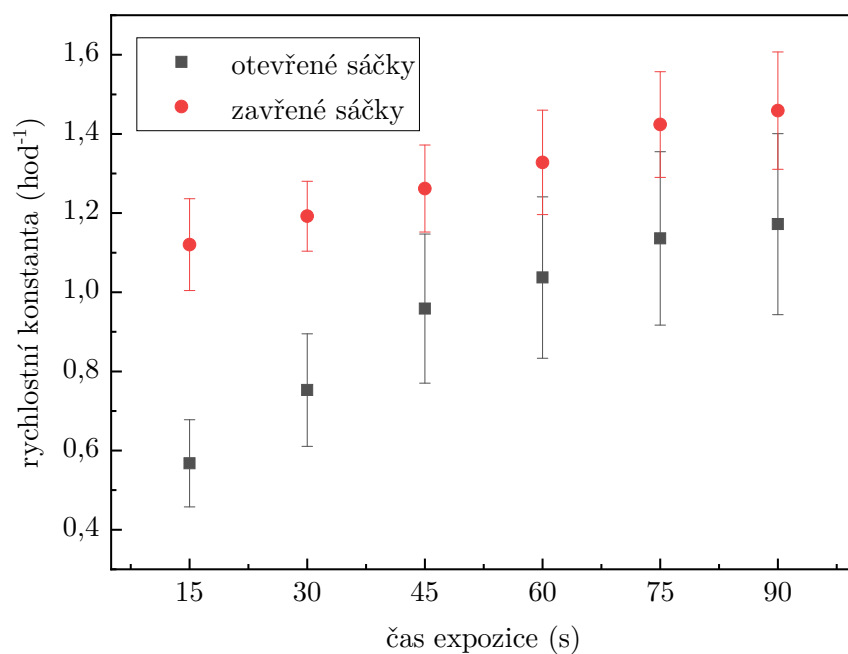
Obrázek 4.7: Srovnání rychlostních konstant pro vrstvy 5E s různým obsahem glycerolu



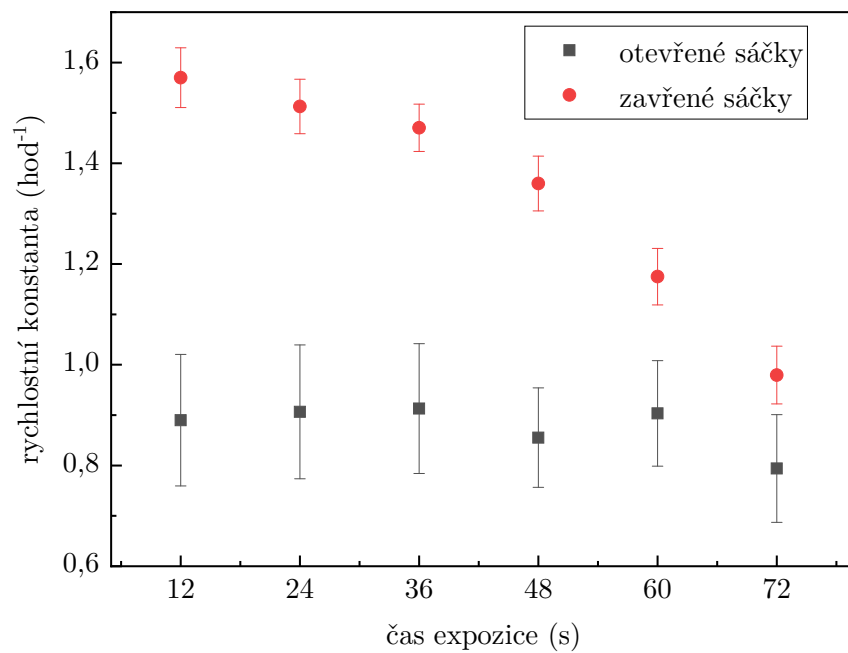
Obrázek 4.8: Spektra při fotokatalytické redukci pro vrstvu 5E s obsahem glycerolu 1,0 %



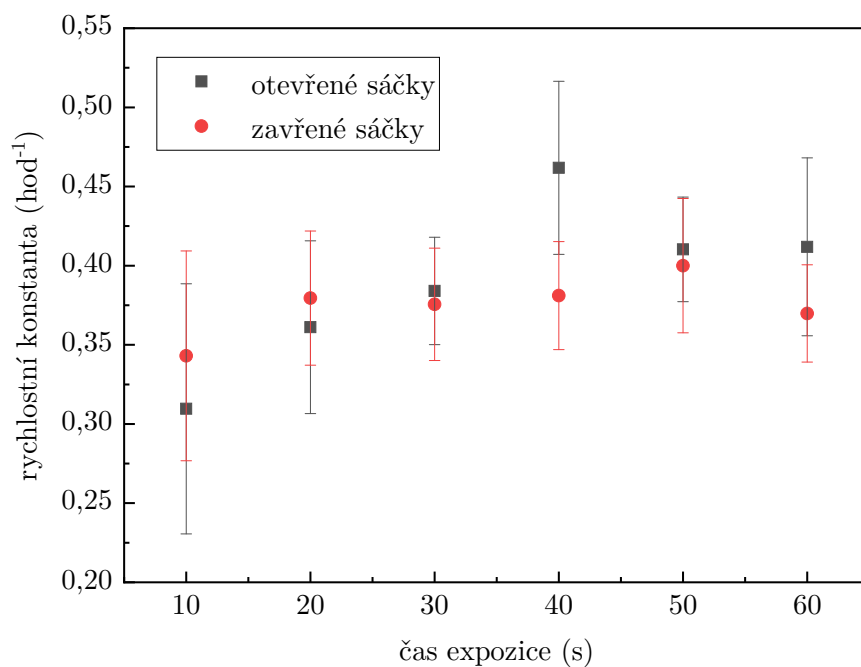
Obrázek 4.9: Průběh fotokatalytické redukce pro vrstvu 5E s obsahem glycerolu 1,0 %



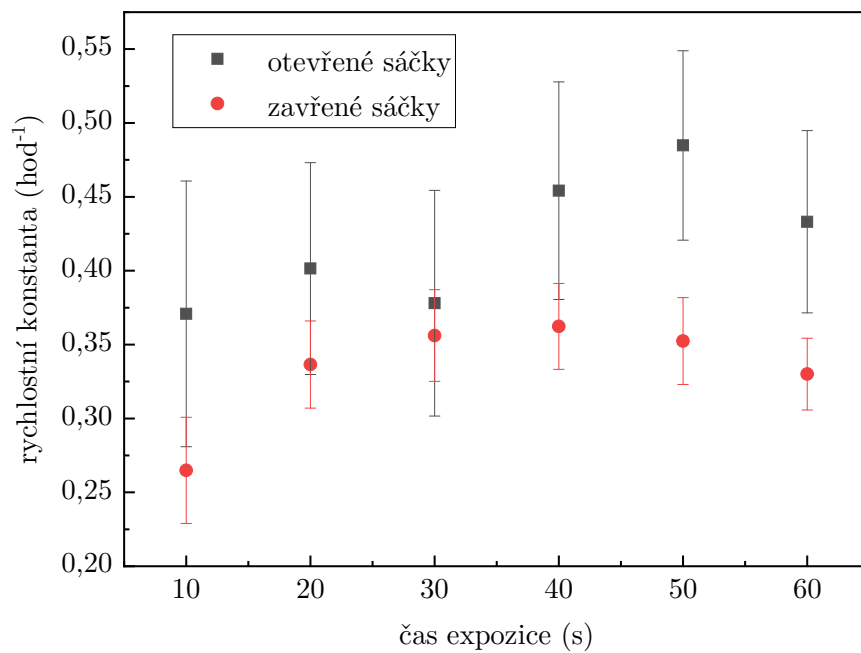
Obrázek 4.10: Rychlostní konstanty vybarvování vrstvy 5E s obsahem glycerolu 0,0 %



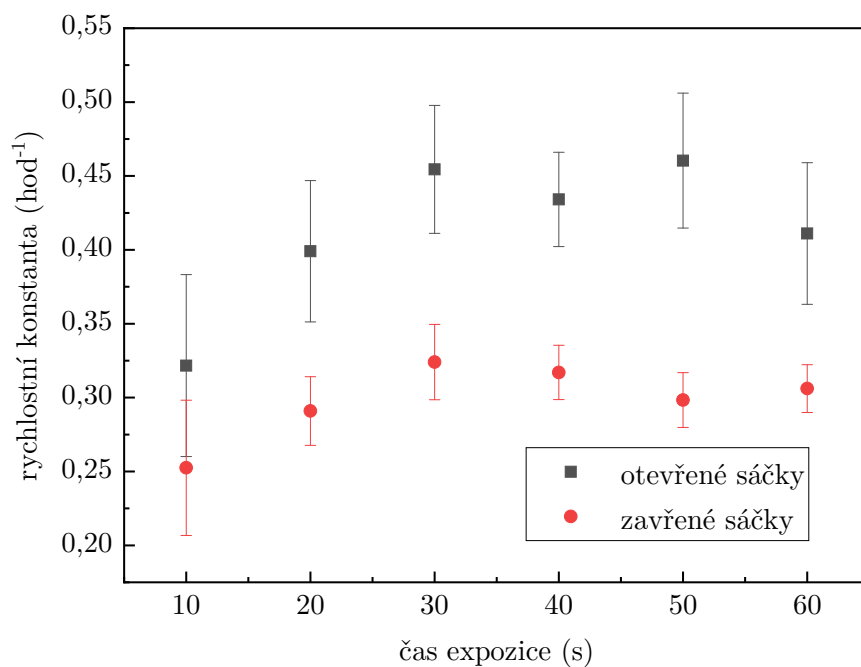
Obrázek 4.11: Rychlostní konstanty vybarvování vrstvy 5E s obsahem glycerolu 1,0 %



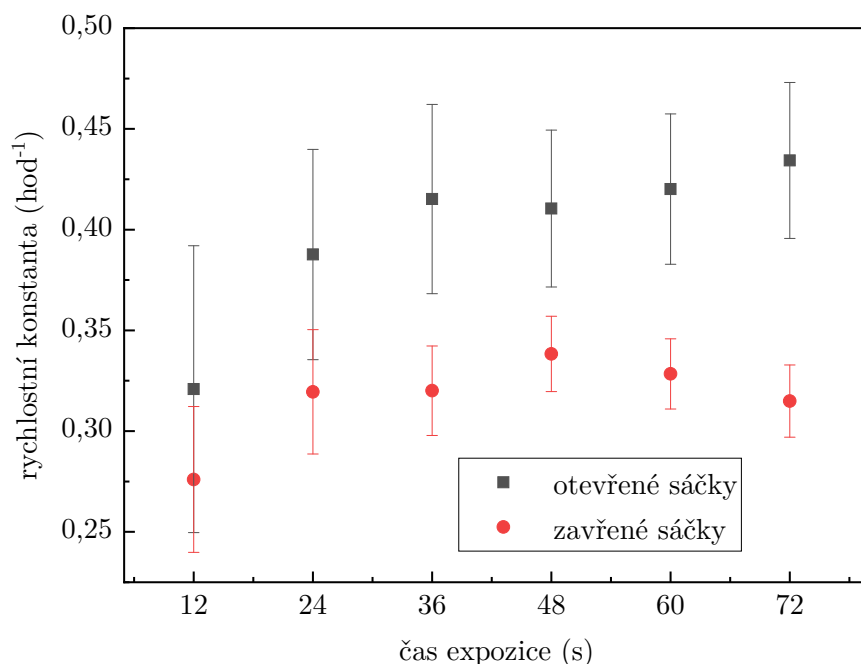
Obrázek 4.12: Rychlostní konstanty vybarvování vrstvy 5E s obsahem glycerolu 2,0 %



Obrázek 4.13: Rychlostní konstanty vybarvování vrstvy 5E s obsahem glycerolu 2,9 %



Obrázek 4.14: Rychlostní konstanty vybarvování vrstvy 5E s obsahem glycerolu 3,8 %

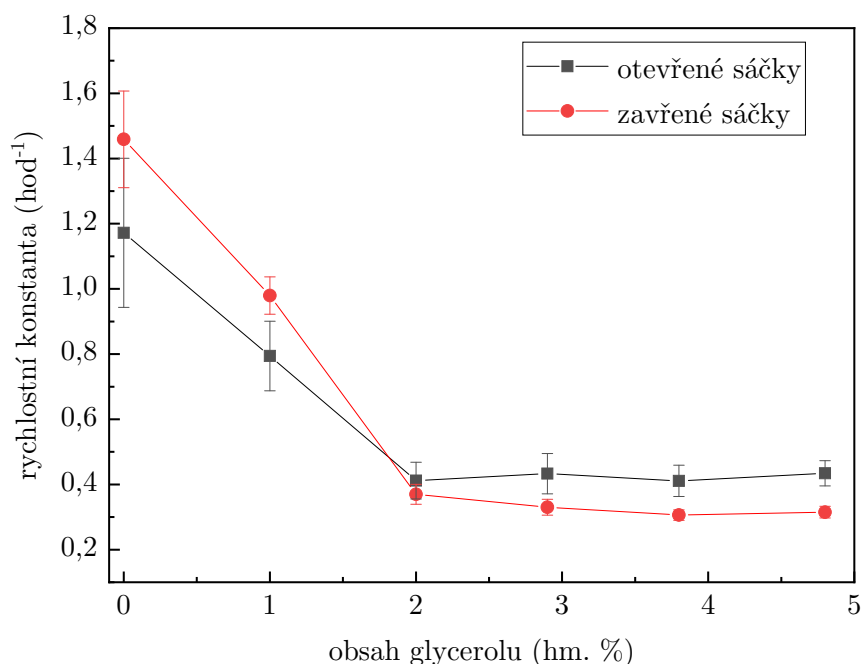


Obrázek 4.15: Rychlostní konstanty vybarvování vrstvy 5E s obsahem glycerolu 4,8 %

Obrázky 4.10 až 4.15 znázorňují závislost rychlostních konstant vybarvování (zpětná oxidace redukováného barviva kyslíkem) na čase expozice pro vrstvy 5E s různým obsahem glycerolu (chybové úsečky znázorňují standardní chybu). Z naměřených dat vyplývá následující: Rychlostní konstanty pro zavřené sáčky jsou vyšší než pro otevřené sáčky pro vrstvy 5E s obsahem glycerolu 0,0 % a 1,0 %. Pro vrstvu 5E s obsahem glycerolu 2,0 % (Obrázek 4.12) lze vypožorovat, že rozdíl rychlostních konstant mezi otevřenými a zavřenými sáčky není tak velký jako u předchozích, a dokonce u posledních čtyřech časů expozice jsou rychlostní konstanty vyšší u otevřených sáčků oproti zavřeným. Dále je patrné, že pro vrstvy 5E s obsahem glycerolu 2,9 %, 3,8 % a 4,8 % jsou rychlostní konstanty vyšší u otevřených sáčků oproti zavřeným sáčkům.

Nejvyšších rychlostních konstant dosahuje vrstva 5E s obsahem glycerolu 0,0 % (Obrázek 4.10), u které je jasně viditelný nárůst rychlostních konstant v závislosti na čase expozice pro otevřené i zavřené sáčky. Absolutně nejvyšší rychlostní konstanta byla vypočítána pro vrstvu 5E s obsahem glycerolu 1,0 % pro čas expozice 12 s a zavřený sáček ($k = (1,57 \pm 0,06) \text{ hod}^{-1}$).

Obrázek 4.16 zobrazuje závislost rychlostních konstant reakce zpětné oxidace na obsahu glycerolu pro vrstvy, které byly exponovány UVA nejdéle a barvivo bylo tedy ve všech vrstvách maximálně zredukováno (chybové úsečky znázorňují standardní chybu). Je zde jasně viditelný pokles hodnot rychlostních konstant až do 2% obsahu glycerolu, kdy se pokles zastaví a výrazně se nemění.



Obrázek 4.16: Závislost rychlostních konstant na obsahu glycerolu ve vrstvě 5E

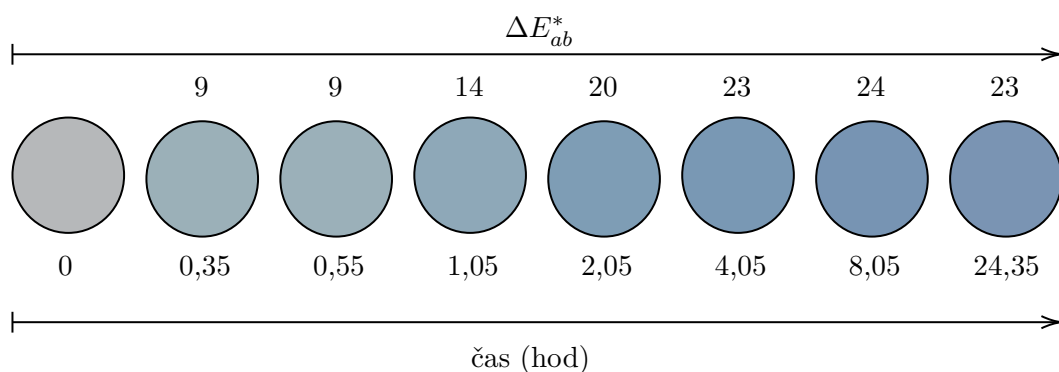
Rychlostní konstanty reakce zpětné oxidace pro vrstvu, u které byla pozorována nejvyšší rychlost fotokatalytické redukce (vrstva 5E s obsahem glycerolu 1,0 %), je i ze všech vrstev s přísadkou glycerolu nejvyšší. Jak bylo uvedeno dříve, je žádoucí, aby bylo barvivo ve vrstvě po ozáření UVA zredukováno co možná nejvíce. U vrstvy 5E s obsahem glycerolu 1,0 % docházelo k úplnému zredukování barviva ve vrstvě po 48 s expozice UVA a rychlostní konstanta reakce zpětné oxidace této vrstvy s otevřeným sáčkem, tedy za přístupu vzduchu, byla stanovena na $k = (0,9 \pm 0,1) \text{ hod}^{-1}$.

Z obou hledisek, tedy fotokatalytické redukce i reakce zpětného oxidace je obsah glycerolu 1,0 % nejvhodnější. V Tabulce 4.5 jsou uvedeny časy měření barevnosti v průběhu vybarvování vrstvy, dále hodnoty barvového prostoru CIELAB s vypočítanými barvovými odchylkami. Barvová odchylka byla vypočítána podle Rovnice (2.13) a vyjadřuje rozdíl barev mezi barvou vrstvy po fotokatalytické redukci (čas 0 při reakci zpětné oxidace) a barvou vrstvy v průběhu oxidace.

Tabulka 4.5: Hodnoty barvového prostoru CIELAB spolu s barвовou odchylkou pro vrstvu 5E s obsahem glycerolu 1,0 %

| čas (hod) | L^* | a^* | b^* | ΔE_{ab}^* |
|-----------|-------|-------|-------|-------------------|
| 0 | 75 | 0 | -1 | 0 |
| 0,35 | 70 | -6 | -7 | 9 |
| 0,55 | 70 | -6 | -7 | 9 |
| 1,05 | 67 | -7 | -11 | 14 |
| 2,05 | 63 | -7 | -17 | 20 |
| 4,05 | 61 | -6 | -18 | 23 |
| 8,05 | 60 | -5 | -20 | 24 |
| 24,35 | 60 | -4 | -19 | 23 |

Obrázek 4.17 ilustruje barevné změny fotokatalyticky zredukované vrstvy 5E s obsahem glycerolu 1,0 % v průběhu zpětné oxidace. Již během 20 minut došlo k výrazné změně barvy, kterou lze doložit hodnotou barvové odchylky $\Delta E_{ab}^* = 9$ vyjadřující rozdíl mezi barvou vrstvy po fotokatalytické redukci a barvou po 20 minutách oxidace. Zmíněná hodnota odpovídá rozdílu barev, který je snadno pozorovatelný i letným pohledem [104].



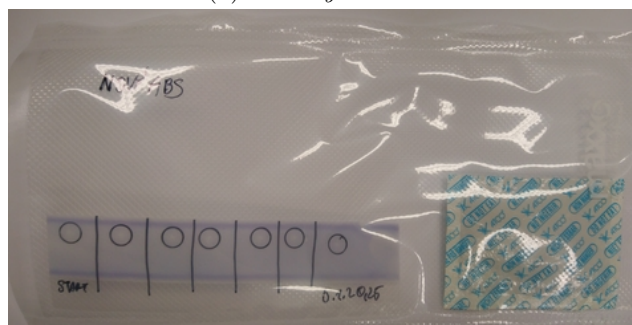
Obrázek 4.17: Barevný přechod vrstvy 5E s obsahem glycerolu 1,0 %

Vliv absorbéru na vrstvu 5E s obsahem glycerolu 1,0 %

Jak bylo uvedeno v experimentální části, byla při experimentech s absorbéry kyslíku pozorována změna barvy vrstvy. Obrázek 4.18 zobrazuje dvě stejné vrstvy 5E s obsahem glycerolu 1,0 % po 40 hodinách v uzavřeném sáčku s použitým a novým, funkčním absorbérem. Je patrná značná barevná změna, kterou lze pozorovat i na Obrázku 4.19 jako změnu průměrné relativní spektrální optické hustoty na čase (chybové úsečky vyjadřují směrodatnou výběrovou odchylku). Markantní rozdíl změny průměrné relativní spektrální optické hustoty během 160 hodin potvrzuje vliv funkčního absorbéru na barvu vrstvy. Během 160 hodin klesla průměrná relativní spektrální optická hustota u vrstvy s funkčním absorbérem na hodnotu, která odpovídá maximálně redukovanému barvivu.

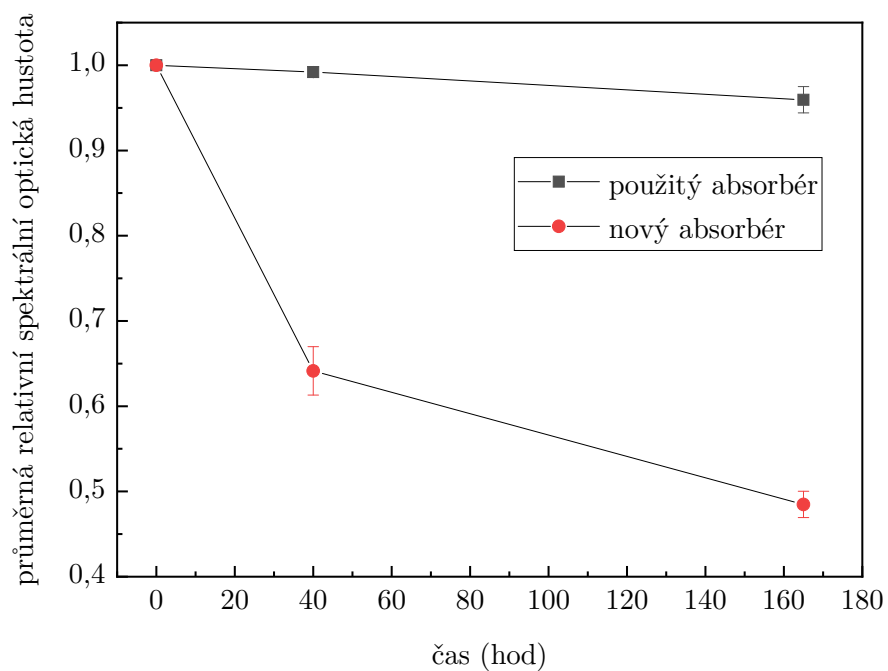


(a) Použitý absorbér



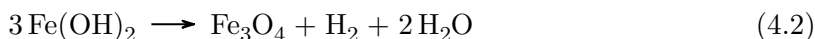
(b) Funkční absorbér

Obrázek 4.18: Fotografie vrstev s použitým a funkčním absorbérem po 40 hodinách od uzavření sáčků



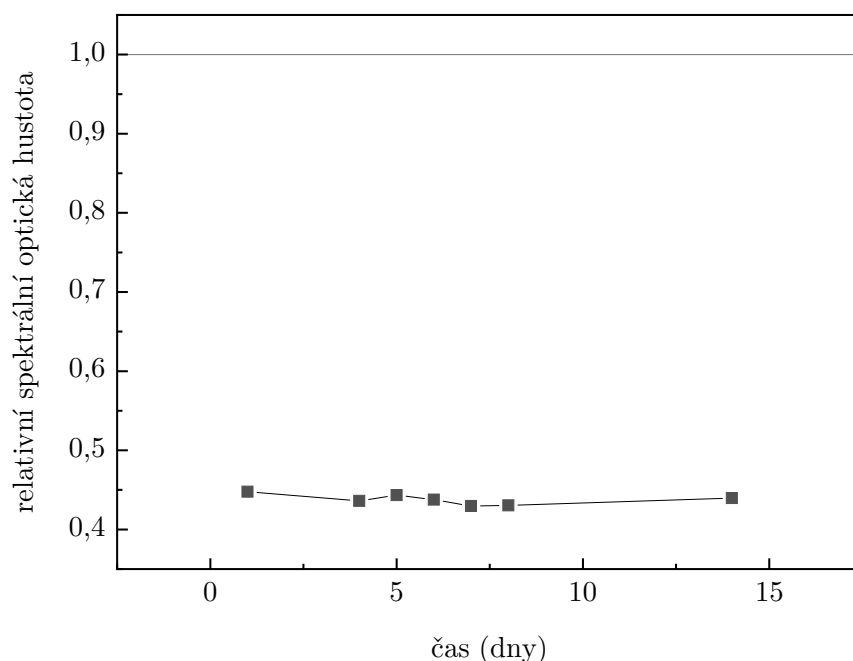
Obrázek 4.19: Změna průměrné relativní spektrální optické hustoty v závislosti na čase pro použitý a nový absorbér kyslíku

Jelikož docházelo ke změně barvy pouze u vrstvy s absorbérem, který byl funkční a absorboval kyslík, je pravděpodobné, že chemické reakce při absorpci kyslíku mohou nějakým způsobem ovlivnit barvu vrstvy. Vrstvy nejsou v přímém kontaktu se složkami absorbéru, a proto není možná jejich vzájemná interakce. Jednou z možností by však mohl být vznik plynných složek schopných redukovat vrstvu. Při absorpci kyslíku vzniká $\text{Fe}(\text{OH})_2$, který je za přístupu kyslíku oxidován až na $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Za anaerobních podmínek však podléhá reakci znázorněné Rovnicí (4.2), při které se uvolňuje plynný vodík [105].



Za předpokladu, že se působením absorbérů vytvoří anaerobní prostředí, je možné, že nereagovaný $\text{Fe}(\text{OH})_2$ podlehne výše uvedené reakci. Při ní se uvolní vodík redukující vrstvu. Nutno zmínit, že použité absorbéry jsou určeny pro absorpci mnohem vyšších objemů kyslíku, než je přítomno v sáčcích. Použitím absorbérů s vhodně zvolenou absorpční kapacitou by k tomuto nežádoucímu ovlivnění nemuselo docházet.

U vrstvy, u které proběhla absorpce kyslíku během 24 hodin, byla provedena fotokatalytická redukce i přesto, že byla barva vrstvy po 24 hodinách absorpce ovlivněna. Jak lze vidět na Obrázku 4.20, nedocházelo ke změně relativní spektrální optické hustoty v uzavřeném sáčku. Barvivo ve vrstvě zůstalo v redukované formě i 14 dnů. Nelze však potvrdit, v jaké míře se zde uplatňoval vliv absence kyslíku v okolní atmosféře v sáčku a možný vliv redukujícího plynu. Po otevření sáčku a vyjmutí absorbéru však docházelo k vybarvování vrstvy. Lze tedy vyloučit i degradační změny ve struktuře molekuly barviva ve vrstvě, které by vedly ke změně absorpčních vlastností barviva. Absorbéry jsou tedy schopny zajistit, aby barvivo ve vrstvě zůstalo v redukované formě.

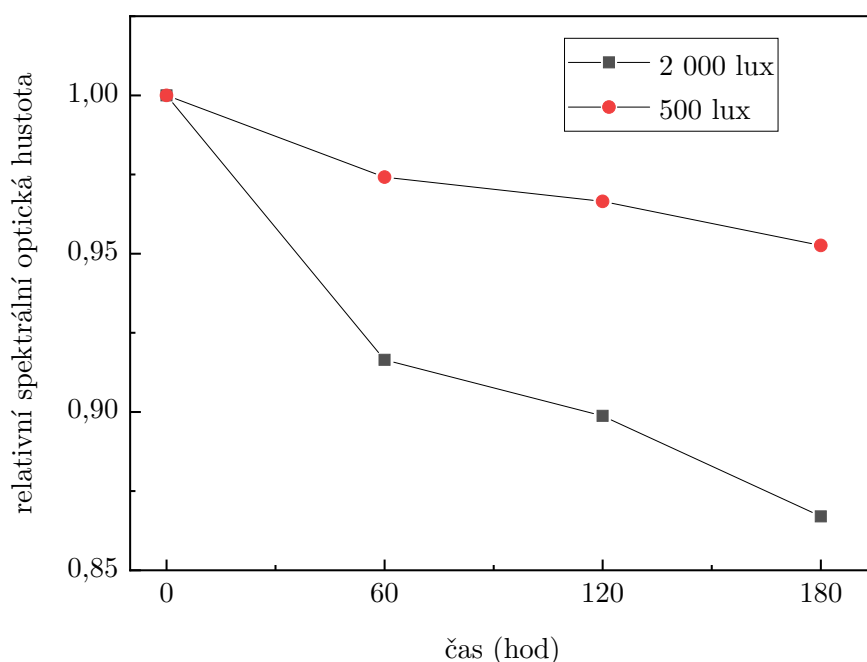


Obrázek 4.20: Závislost relativní spektrální optické hustoty v závislosti na čase pro redukovanou vrstvu 5E s obsahem glycerolu 1,0 %

Ověření vlivu viditelného světla na vrstvu 5E

Aby bylo možné rozeznat změnu barvy indikátoru při detekci kyslíku, je nutné, aby byl indikátor vystaven viditelnému světlu. Je proto nežádoucí, aby indikátory kyslíku byly jakkoliv ovlivňovány okolním viditelným světlem.

Obrázku 4.21 je zobrazena závislost relativní spektrální optické hustoty pro 600 nm na čase při intenzitách osvětlení 500 lux a 2 000 lux. Je zřejmé, že docházelo ke změně optické hustoty, potažmo barvy vrstvy. Barvová odchylka barev vrstvy před a po osvětlení 3 hodin činí $\Delta E_{ab}^* = 2$ pro osvětlení 500 lux a $\Delta E_{ab}^* = 7$ pro osvětlení 2 000 lux. U podobných vrstev se složením polymer, barvivo, donor elektronů a TiO_2 , nebyly vrstvy citlivé na viditelné světlo [60]. Úpravou poměrů složek, použitím jiného polymeru nebo donoru elektronů, by se mohlo docílit snížené citlivosti na viditelné světlo.



Obrázek 4.21: Závislost relativní spektrální optické hustoty na čase při různých intenzitách osvětlení

4.4 Polymerní vrstvy 9E a 12E

Tabulka 4.6 udává hodnoty vlnových délek, pro které byly počítány relativní spektrální optické hustoty, dále doba celkové expozice vrstvy a intenzita záření.

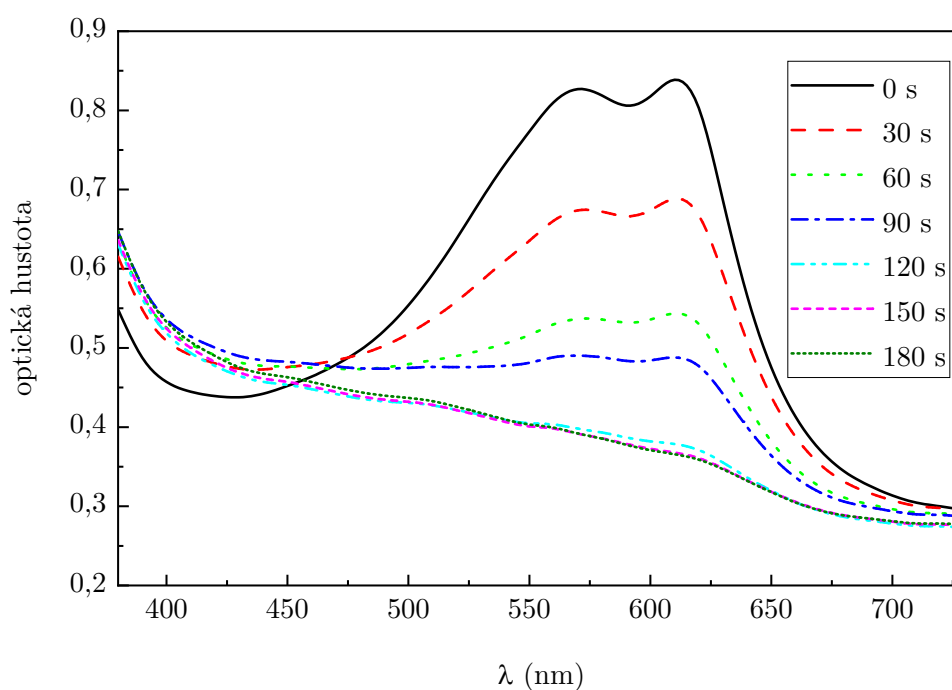
Tabulka 4.6: Vrstvy 9E a 12E

| Označení vrstvy | Maximum optické hustoty | Doba expozice | Intenzita |
|-----------------|-------------------------|-------------------|------------------------------------|
| 9E | 610 nm | 180 s (krok 30 s) | 0,1 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ |
| 12E | 590 nm | 90 s (krok 15 s) | 0,3 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ |

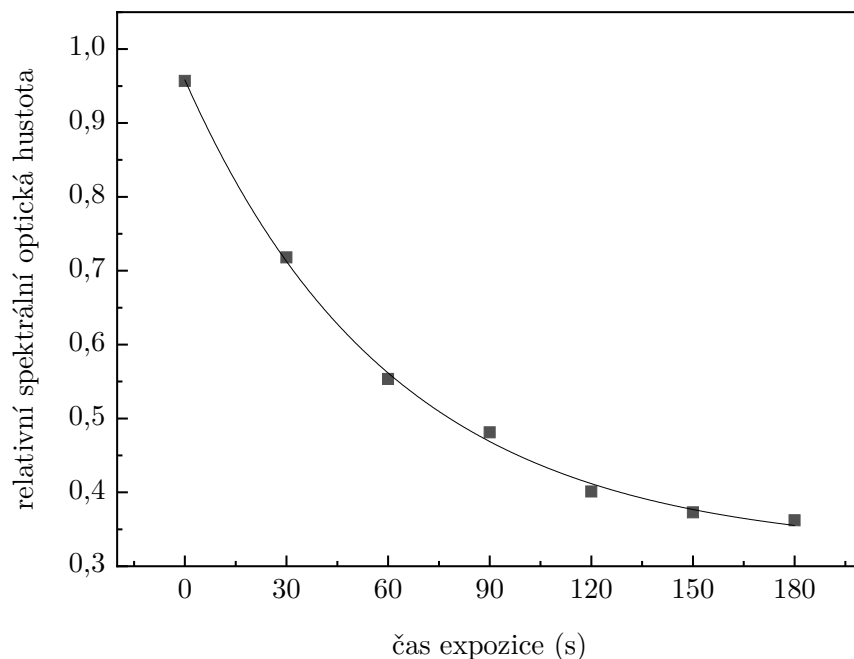
Vrstva 9E

Na Obrázku 4.22 je zaznamenána změna spekter vrstvy 9E během fotokatalytické redukce a Obrázek 4.23 zobrazuje průběh fotokatalytické redukce pro vrstvu 9E jako změnu relativní spektrální optické hustoty v závislosti na čase xpozice UVA. Pro úplnou redukci barviva thioninu ve vrstvě 9E bylo potřeba vrstvu ozařovat UVA po dobu 180 s. Rychlostní konstanta této reakce činí $k = (0,016 \pm 0,001) \text{ s}^{-1}$, což je více než 5krát nižší rychlostní konstanta oproti rychlostní konstantě pro vrstvu 5E s methylenovou modří s obsahem glycerolu 1,0 %.

U podobného systému s thioninem byly filmy ozařovány UVB s intenzitou $2,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ až 5 minut [78].



Obrázek 4.22: Spektra při fotokatalytické redukci vrstvy 9E

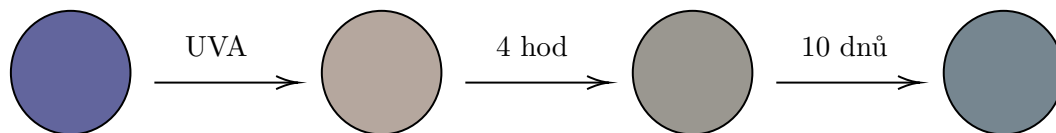


Obrázek 4.23: Průběh fotokatalytické redukce pro vrstvu 9E

Rychlostní konstanta reakce oxidace barviva pro otevřený sáček u úplně redukované vrstvy 9E byla stanovena na $k = (0,06 \pm 0,01) \text{ hod}^{-1}$, což je oproti rychlostní konstantě vrstvy 5E $k = (0,9 \pm 0,1) \text{ hod}^{-1}$ se stejným obsahem glycerolu 15krát nižší hodnota. Reakce oxidace barviva ve vrstvě probíhala u vrstvy 9E mnohem pomaleji, kdy se změna barvy vrstvy zastavila po 10 dnech. V Tabulce 4.7 jsou uvedeny kolorimetrické hodnoty pro vrstvu 9E před expozicí UVA, po 180 s expozice UVA a po 4 hodinách reakce kyslíku s barvivem a 10 dnech reakce kyslíku s barvivem. Také jsou zde uvedeny barvové odchylky ΔE_{ab}^* , které vyjadřují rozdíl barev mezi barvou vrstvy po fotokatalytické redukcí (Po UVA) a barvou vrstvy v průběhu reakce barviva s kyslíkem. Podobné barvové odchylky jako u vrstvy 5E ($\Delta E_{ab}^* = 9$) bylo dosaženo u vrstvy 9E až po 4 hodinách ($\Delta E_{ab}^* = 8$). Navíc barva vrstvy s úplně oxidovaným barvivem vrstvy se značně liší od barvy vrstvy před fotokatalytickou redukcí. Tato změna spolu se změnou barvy vrstvy při oxidaci barviva ve vrstvě je zobrazena na Obrázku 4.24.

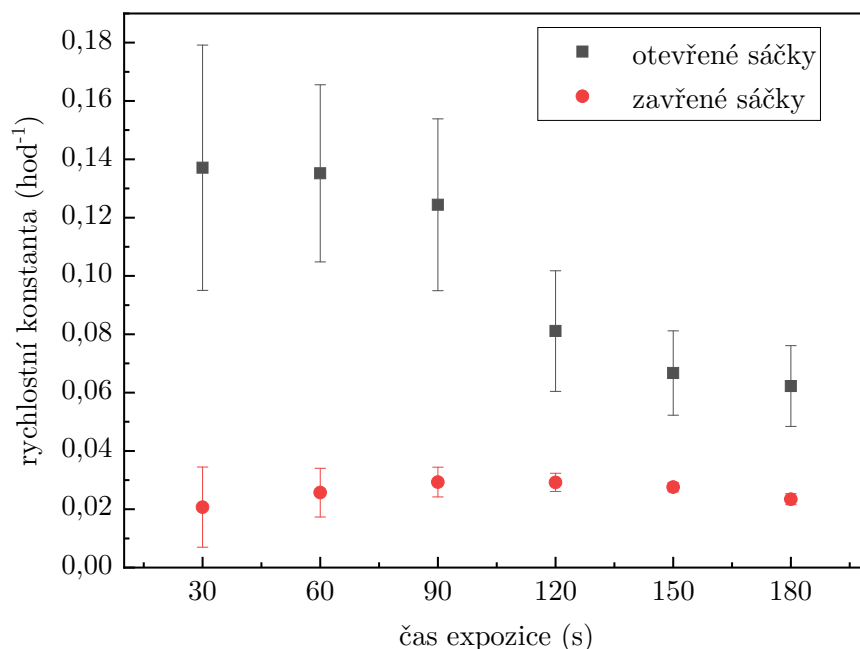
Tabulka 4.7: Hodnoty barvového prostoru CIELAB spolu s barvou odchylkou pro vrstvu 9E

| čas | L^* | a^* | b^* | ΔE_{ab}^* |
|----------|-------|-------|-------|-------------------|
| Před UVA | 45 | 9 | -31 | - |
| Po UVA | 70 | 4 | 7 | 0 |
| 4 hod | 63 | 0 | 4 | 8 |
| 10 dnů | 55 | -4 | -8 | 22 |



Obrázek 4.24: Barevné změny vrstvy 9E při fotokatalytické redukci a oxidaci barviva ve vrstvě

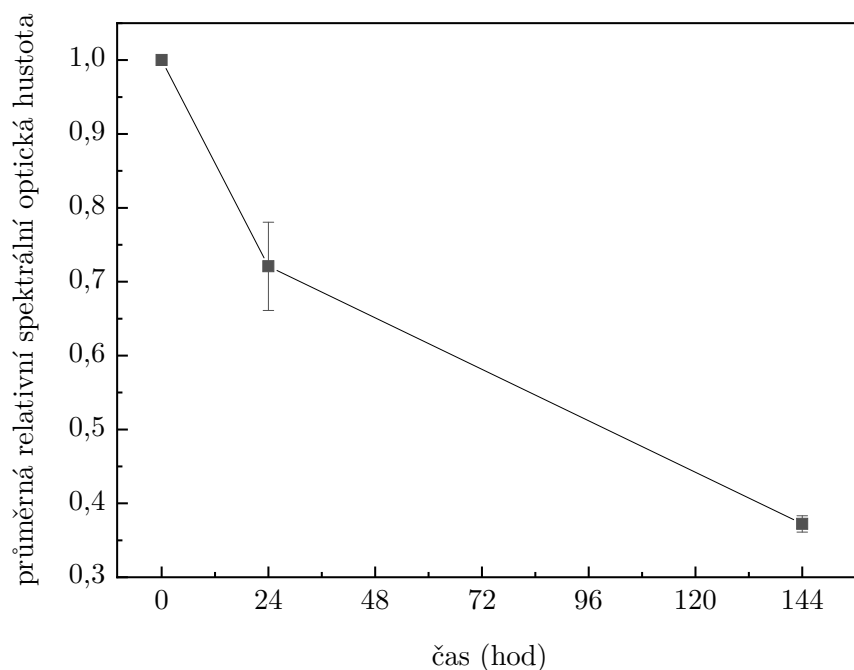
Rozdíl v rychlosti oxidace redukované formy barviva mezi vrstvami 5E a 9E lze vysvětlit rozdílnými standardními redoxními potenciály barviv. U tenkých filmů s podobným složením s barvivem thioninem byla redukováná forma barviva stabilní i při koncentraci kyslíku, při které se film s methylenovou modří již oxidoval [80]. U vrstvy 9E však docházelo k oxidaci barviva i u zavřených sáčků a stabilita redukované formy se nepotvrdila. Na Obrázku 4.25 jsou zaznamenány rychlostní konstanty reakce zpětné oxidace pro vrstvu 9E v závislosti na čase expozice. Vyšší rychlostní konstanty u otevřených sáčků oproti těm zavřeným potvrzuje citlivost vrstvy na kyslík.



Obrázek 4.25: Rychlostní konstanty pro vrstvu 9E

Vliv funkčního absorbéru na vrstvu 9E je zobrazen na Obrázku 4.26 (chybové úsečky vyjadřují směrodatnou výběrovou odchylku). Stejně jako v případě vrstvy 5E s methylenovou modří, tak i zde je jasně pozorovatelná změna průměrné relativní spektrální optické hustoty. Ta během 144 hodin klesla na hodnotu, která odpovídá plně redukovánému barvivu.

Obdobně jako u vrstvy 5E, byla i u vrstvy 9E provedena fotokatalytická redukce barviva ve vrstvě. Redukovaná forma barviva se udržela i několik dní a po otevření sáčku a vyjmutí absorbéru docházelo k oxidaci barviva a změně barvy.



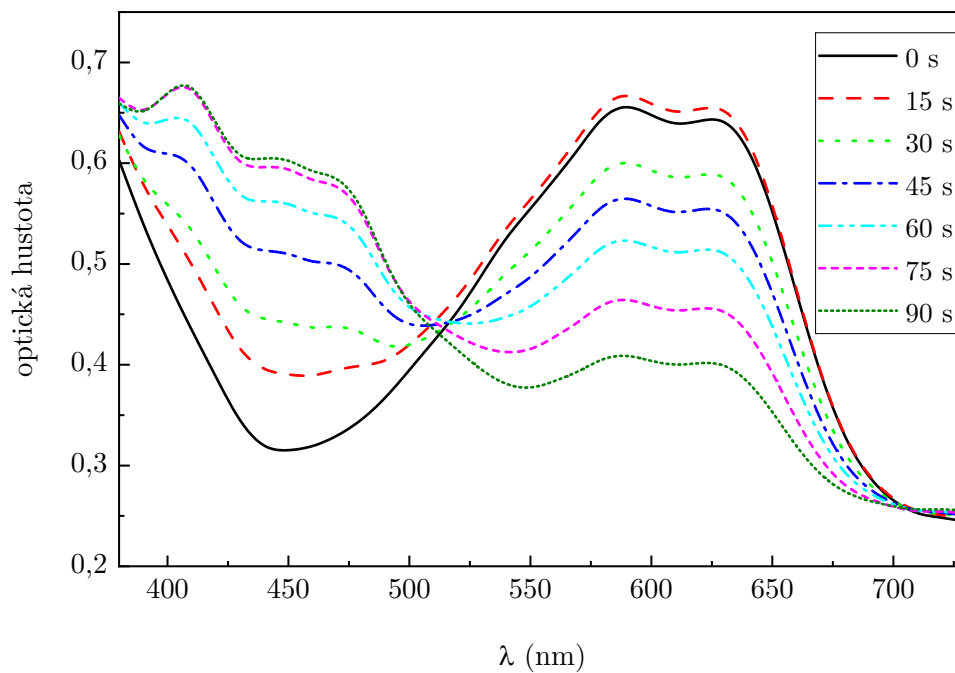
Obrázek 4.26: Vliv funkčního absorbéru na vrstvu 9E

Vrstva 12E

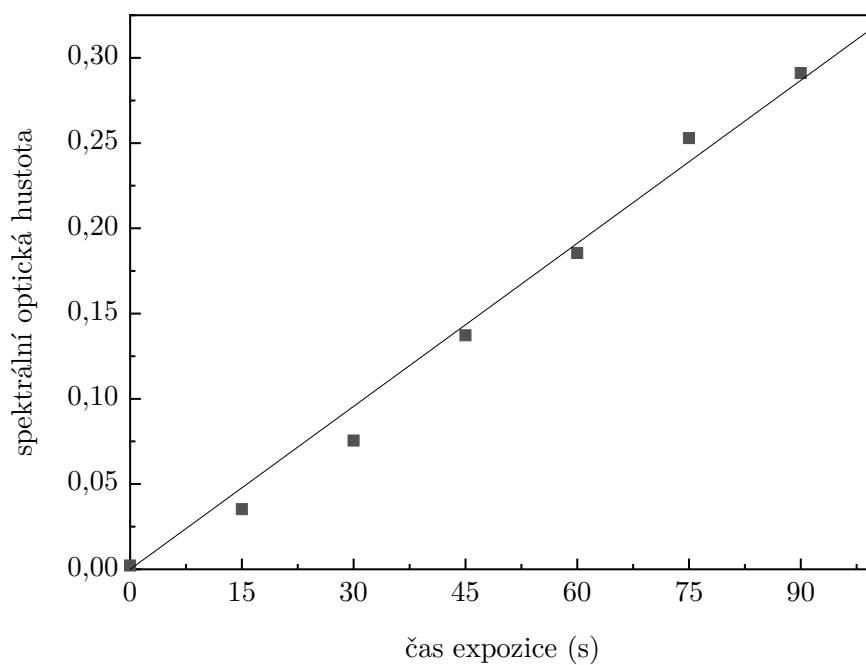
Z průběhu fotokatalytické redukce vrstvy 12E s barvivem Remazol brilantní modř R, kdy bylo barvivo ve vrstvě zredukováno během 90 s a intenzitou $0,3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Obrázek 4.28) je patrné, že fotokatalytická redukce neprobíhá kinetikou prvního řádu, nýbrž řádu nultého. Toto pozorování je v souladu s literaturou, kdy byla kinetika fotokatalytické redukce v podobném systému s tímto barvivem nultého řádu, a v takovém případě byly filmy ozařovány UVA mnohem déle a s vyšší intenzitou ($1,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ až 4 minuty) [63].

Z regrese byla získána směrnice přímky vyjadřující rychlostní konstantu, která byla vypočítána na $k = (3,19 \pm 0,08) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Reakce oxidace redukované formy barviva pro vrstvu 12E po fotokatalytické redukcí byla i v zavřeném sáčku natolik rychlá, že nebylo možné zaznamenat postupný barevný přechod. Již během minuty po ukončení ozařování vrstvy UVA docházelo k barevné změně. Pro ilustraci barevného přechodu mezi oxidovanou a redukovanou formou barviva je uvedena barevná změna při fotokatalytické redukcí na Obrázku 4.29, kterou doplňují spektra na Obrázku 4.27 s jasně viditelným poklesem optické hustoty v oblasti 520–700 nm souběžně s nárustem optické hustoty v oblasti 400–500 nm. Taktéž kolorimetrické hodnoty pro jednotlivé časy expozice a barvou odchylkou ΔE_{ab}^* jsou uvedeny v Tabulce 4.8. Barvou odchylka vyjadřuje rozdíl mezi barvou vrstvy, která nebyla ozařována UVA, a barvou vrstvy v průběhu expozice UVA.



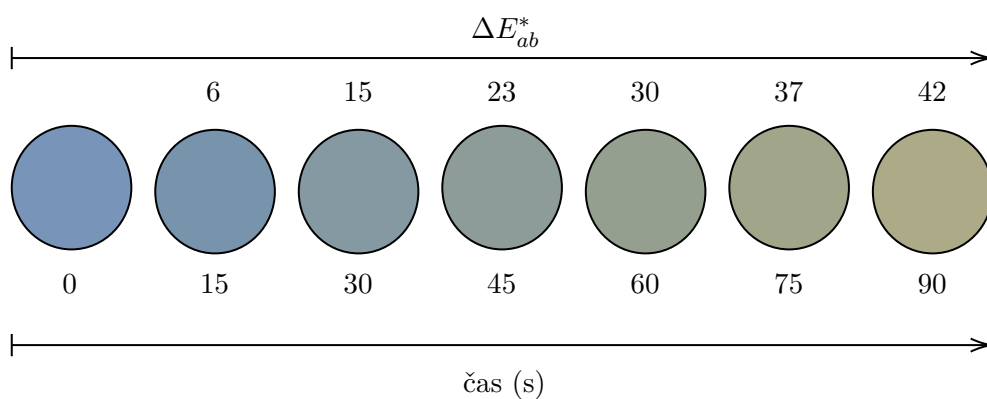
Obrázek 4.27: Spektra při fotokatalytické redukci vrstvy 12E



Obrázek 4.28: Průběh fotokatalytické redukce pro vrstvu 12E

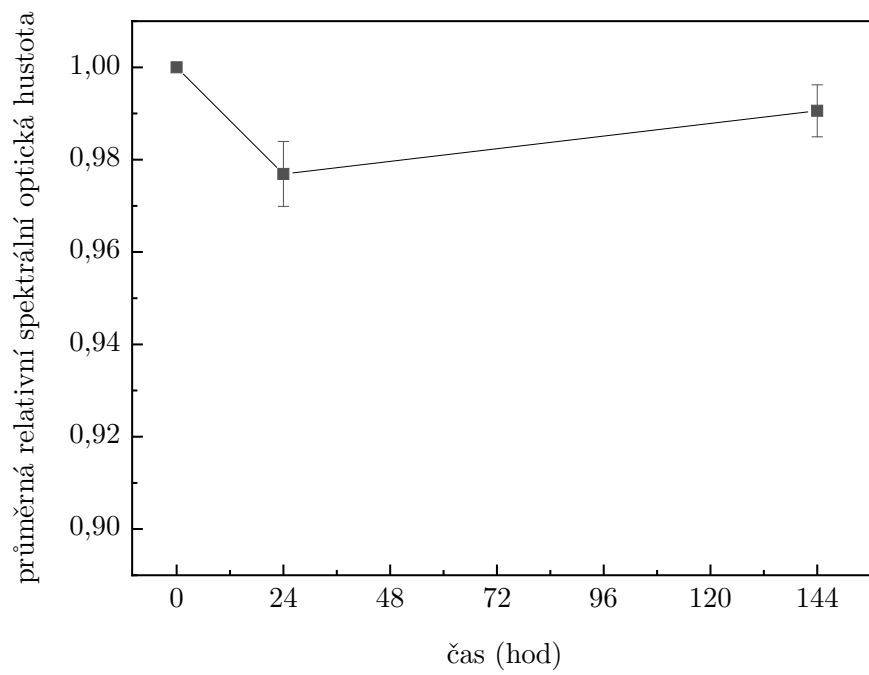
Tabulka 4.8: Hodnoty barvového prostoru CIELAB spolu s barвовou odchylkou pro vrstvu 12E v průběhu fotokatalytické redukce

| čas expozice (s) | L^* | a^* | b^* | ΔE_{ab}^* |
|------------------|-------|-------|-------|-------------------|
| 0 | 60 | -3 | -23 | 0 |
| 15 | 59 | -5 | -17 | 6 |
| 30 | 62 | -6 | -8 | 15 |
| 45 | 63 | -6 | 0 | 23 |
| 60 | 64 | -6 | 7 | 30 |
| 75 | 67 | -5 | 14 | 37 |
| 90 | 69 | -3 | 19 | 42 |



Obrázek 4.29: Barevné změny vrstvy 12E při fotokatalytické redukci

Při studování vlivu přítomnosti absorbéru na vrstvu 12E bylo zjištěno, jak je ukázáno na Obrázku 4.30, že reakce probíhající v absorbéru neměly významný vliv na barvu vrstvy. Mírný pokles během 24 hodin a nárůst během 144 hodin lze považovat za chybu při měření. I u této vrstvy byla provedena fotokatalytická redukce barviva ve vrstvě po 24 hodinách absorpce kyslíku, ale během následujících 24 hodin došlo k přeměně fotokatalyticky redukované formy barviva ve vrstvě do oxidované modré formy.



Obrázek 4.30: *Vliv funkčního absorbéru na vrstvu 12E*

5 Závěr

Tato práce byla zaměřena na přípravu tenkých polymerních vrstev schopných barevné odezvy na kyslík, které by mohly najít uplatnění jako indikátory kyslíku při porušení obalu u potravin v modifikované atmosféře. Byly připraveny vrstvy s různými polymery a barvivy. U vrstev s polymery rozpustnými v ethanolu a barvivem methylenovou modří nebyla fotokatalytická redukce barviva dostatečně rychlá, a proto byly další vrstvy připravovány s polymery rozpustnými ve vodě. Ze všech testovaných polymerů rozpustných ve vodě byl vybrán jako nejvhodnější Polymer E, se kterým byly připraveny vrstvy s barvivy methylenová modř, thionin a remazol brilantní modř R.

Sledována byla rychlost fotokatalytické redukce vrstvy a rychlost reakce na kyslík. Detailněji byly prozkoumány vrstvy v kombinaci Polymeru E a methylenové modři, u kterých byl sledován vliv množství glycerolu přítomného ve vrstvě. Výsledky naznačují, že má glycerol významný vliv na rychlost fotokatalytické redukce, neboť při nulovém přídávku glycerolu probíhala fotokatalytická redukce mnohem pomaleji oproti prvnímu přídávku 0,25 g glycerolu, kdy se rychlost fotokatalytické redukce zvýšila skoro o čtyřnásobek. Další zvyšování obsahu glycerolu mělo za následek postupné snižování rychlosti fotokatalytické redukce. Obsah glycerolu ve vrstvě ovlivňuje reakci zpětné oxidace barviva ve vrstvě způsobem, kdy se rychlost reakce snižuje se zvyšujícím se obsahem glycerolu ve vrstvě až do obsahu 2,0 %. S vyšším obsahem glycerolu se rychlost reakce již výrazně nemění. Z dosažených výsledků vyplývá, že nejvhodnější obsah glycerolu je 1,0 %, a proto byly se stejným obsahem glycerolu připraveny i vrstvy s barvivem thionin a remazol brilantní modř R.

Jako nejvhodnější vrstva, u které probíhají reakce nejrychleji byla vybrána vrstva 5E s obsahem glycerolu 1,0 %. Barvivo v této vrstvě je možné úplně redukovat již při intenzitě $0,1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ za 48 s a snadno postřehnutelnou barevnou změnu indikující přítomnost kyslíku lze pozorovat během 20 minut. Nevýhodou připravené vrstvy je její citlivost na viditelné světlo, kdy již při osvětlení 500 lux po dobu 3 hodin dochází k mírné změně barvy.

Oba dva typy reakcí jsou u vrstvy 9E mnohem pomalejší než u vrstvy 5E. Taktéž u vrstvy 12E s barvivem remazol brilantní modř R je fotokatalytická redukce pomalejší oproti vrstvě 5E, ale oxidace barviva byla v počátku natolik rychlá i v zavřeném sáčku, že nebylo možné přesně zaznamenat barevný přechod.

Seznam použitých zdrojů

- [1] RISCH, S. J. Food Packaging History and Innovations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2009, sv. 57, č. 18, s. 8089–8092. DOI: 10.1021/jf900040r. ISSN 00218561. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jf900040r>.
- [2] YUCEL, U. Intelligent packaging. *Food, Cosmetics and Drug Packaging*. Elsevier. 2016, sv. 2016, č. 12, s. 7. DOI: 10.1016/b978-0-323-51271-8.00008-5. ISSN 09514554. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.03374-6>.
- [3] HAN, J. H. *Innovations in Food Packaging (2nd Edition)*. Elsevier, 2014. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIFPE0013/innovations-in-food-packaging/innovations-in-food-packaging>.
- [4] TRINETTA, V. *Application of Packaging Systems for Different Food Products*. Elsevier, 2016. 1 s. ISBN 9780081005965. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.03377-1>.
- [5] GHAANI, M., COZZOLINO, C. A., CASTELLI, G. a FARRIS, S. An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector. *Trends in Food Science and Technology*. Elsevier Ltd. 2016, sv. 51, s. 1–11. DOI: 10.1016/j.tifs.2016.02.008. ISSN 09242244. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2016.02.008>.
- [6] VANDERROOST, M., RAGAERT, P., DEVLIEGHERE, F. a DE MEULENAER, B. Intelligent food packaging: The next generation. *Trends in Food Science & Technology*. Elsevier Ltd. sep 2014, sv. 39, č. 1, s. 47–62. DOI: 10.1016/j.tifs.2014.06.009. ISSN 09242244. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092422441400137X>.
- [7] MARSH, K. a BUGUSU, B. Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. *Journal of Food Science*. 2007, sv. 72, č. 3. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x. ISSN 00221147. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x>.
- [8] MATTHEWS, K., KNIEL, K. E. a MONTVILLE, T. J. *Food Microbiology - An Introduction (4th Edition)*. American Society for Microbiology (ASM). Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFMAIE017/food-microbiology-an/food-microbiology-an>.
- [9] VÁPENKA, L., VOTAVOVÁ, L. a DOBIÁŠ, J. *Balení potravin*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2019. 312 s. ISBN 978-80-7592-052-2.

- [10] SINGH, S. a SHALINI, R. Effect of Hurdle Technology in Food Preservation: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. Taylor & Francis. mar 2016, sv. 56, č. 4, s. 641–649. DOI: 10.1080/10408398.2012.761594. ISSN 1040-8398. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.761594>.
- [11] MANGARAJ, S., GOSWAMI, T. K. a MAHAJAN, P. V. Applications of Plastic Films for Modified Atmosphere Packaging of Fruits and Vegetables: A Review. *Food Engineering Reviews*. 2009, sv. 1, č. 2, s. 133. DOI: 10.1007/s12393-009-9007-3. ISSN 1866-7929. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12393-009-9007-3>.
- [12] *Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1333/2008 ze dne 16. prosince 2008: o potravinářských přídatných látkách (Úř. věst. L 354, 31.12.2008)*. Dostupné z: <http://data.europa.eu/eli/reg/2008/1333/oj>.
- [13] KUSWANDI, B. a JUMINA. Active and intelligent packaging, safety, and quality controls. In: *Fresh-Cut Fruits and Vegetables*. Elsevier, Jan 2020, s. 243–294. DOI: 10.1016/B978-0-12-816184-5.00012-4. ISBN 9780128161845. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128161845000124>.
- [14] *NAŘÍZENÍ KOMISE (ES) č. 450/2009 ze dne 29. května 2009: o aktivních a inteligentních materiálech a předmětech určených pro styk s potravinami (Úř. věst. L 135, 30.5.2009)*. Dostupné z: <http://data.europa.eu/eli/reg/2009/450/oj>.
- [15] BIJI, K. B., RAVISHANKAR, C. N., MOHAN, C. O. a SRINIVASA GOPAL, T. K. Smart packaging systems for food applications: a review. *Journal of Food Science and Technology*. 2015, sv. 52, č. 10, s. 6125–6135. DOI: 10.1007/s13197-015-1766-7. ISSN 09758402. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13197-015-1766-7>.
- [16] YAM, K. L., TAKHISTOV, P. T. a MILTZ, J. Intelligent Packaging: Concepts and Applications. *Journal of Food Science*. jan 2005, sv. 70, č. 1, s. R1–R10. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2005.tb09052.x. ISSN 00221147. Dostupné z: <https://doi-org.ezproxy.lib.vutbr.cz/10.1111/j.1365-2621.2005.tb09052.xhttp://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2621.2005.tb09052.x>.
- [17] *Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1935/2004 ze dne 27. října 2004: o materiálech a předmětech určených pro styk s potravinami a o zrušení směrnice 80/590/EHS a 89/109/EHS (Úř. věst. L 338, 13.11.2004)*.
- [18] (EFSA), E. F. S. A. Guidelines on submission of a dossier for safety evaluation by the EFSA of active or intelligent substances present in active and intelligent materials and articles intended to come into contact with food. *EFSA Journal*. John Wiley & Sons, Ltd. aug 2009, sv. 7, č. 8, s. 1208. DOI: <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2009.1208>. ISSN 1831-4732. Dostupné z: <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2009.1208>.
- [19] KERRY, J. P., O'GRADY, M. N. a HOGAN, S. A. Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. *Meat Science*. 2006, sv. 74, č. 1, s. 113–130. DOI: 10.1016/j.meatsci.2006.04.024. ISSN 03091740.

- [20] KRESS ROGERS. 20. Chemosensors, biosensors, immunosensors and DNA probes: the base devices. In.: 2001, kap. 20. Chemos.
- [21] PAVELKOVÁ, A. TIME TEMPERATURE INDICATORS AS DEVICES INTELLIGENT PACKAGING. 2013, LXI, č. 1, s. 245–251. Dostupné z: <https://acta.mendelu.cz/61/1/0245/>.
- [22] PEIXOTO, A. C. a SILVA, A. F. *Smart devices: Micro- and nanosensors*. Elsevier Ltd., 2017. 297–329 s. ISBN 9780081007464. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100741-9.00011-5>.
- [23] BHARDWAJ, T. A Review on Immobilization Techniques of Biosensors. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*. 2014, sv. 3, č. 5, s. 294–298.
- [24] ADLEY, C. Past, Present and Future of Sensors in Food Production. *Foods*. 2014, sv. 3, č. 3, s. 491–510. DOI: 10.3390/foods3030491. ISSN 2304-8158. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/foods3030491>.
- [25] MUSTAFA, F. a ANDREESCU, S. Chemical and biological sensors for food-quality monitoring and smart packaging. *Foods*. 2018, sv. 7, č. 10. DOI: 10.3390/foods7100168. ISSN 23048158.
- [26] THAKUR, M. S. a RAGAVAN, K. V. Biosensors in food processing. *Journal of Food Science and Technology*. 2013, sv. 50, č. 4, s. 625–641. DOI: 10.1007/s13197-012-0783-z. ISSN 00221155. Dostupné z: <https://link-springer-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1007/s13197-012-0783-z>.
- [27] YOUSEFI, H., ALI, M. M., SU, H.-M., FILIPE, C. D. M. a DIDAR, T. F. Sentinel Wraps: Real-Time Monitoring of Food Contamination by Printing DNzyme Probes on Food Packaging. *ACS Nano*. American Chemical Society. apr 2018, sv. 12, č. 4, s. 3287–3294. DOI: 10.1021/acsnano.7b08010. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08010>.
- [28] ZYZAK, D. V., SANDERS, R. A., STOJANOVIC, M., TALLMADGE, D. H., EBERHART, B. L. et al. Acrylamide Formation Mechanism in Heated Foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. American Chemical Society. jul 2003, sv. 51, č. 16, s. 4782–4787. DOI: 10.1021/jf034180i. ISSN 0021-8561. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jf034180i>.
- [29] SILVA, N., GIL, D., KARMALI, A. a MATOS, M. Biosensor for acrylamide based on an ion-selective electrode using whole cells of *Pseudomonas aeruginosa* containing amidase activity. *Biocatalysis and Biotransformation*. Taylor & Francis. jan 2009, sv. 27, č. 2, s. 143–151. DOI: 10.1080/10242420802604964. ISSN 1024-2422. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/10242420802604964>.
- [30] ALI, M. M., AGUIRRE, S. D., LAZIM, H. a LI, Y. Fluorogenic DNzyme Probes as Bacterial Indicators. *Angewandte Chemie International Edition*. John Wiley & Sons, Ltd. apr 2011, sv. 50, č. 16, s. 3751–3754. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201100477>. ISSN 1433-7851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.201100477>.

- [31] ZHANG, J. *RNA-Cleaving DNazymes: Old Catalysts with New Tricks for Intracellular and In Vivo Applications*. 2018. DOI: 10.3390/catal8110550. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/catal8110550>.
- [32] MILLS, A., CHANG, Q. a McMURRAY, N. Equilibrium studies on colorimetric plastic film sensors for carbon dioxide. *Analytical Chemistry*. American Chemical Society. jul 1992, sv. 64, č. 13, s. 1383–1389. DOI: 10.1021/ac00037a015. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ac00037a015>.
- [33] BORCHERT, N. B., KERRY, J. P. a PAPKOVSKY, D. B. A CO₂ sensor based on Pt-porphyrin dye and FRET scheme for food packaging applications. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. Elsevier B.V. 2013, sv. 176, s. 157–165. DOI: 10.1016/j.snb.2012.09.043. ISSN 09254005. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.09.043>.
- [34] GABOR, G., CHADHA, S. a WALT, D. R. Sensitivity enhancement of fluorescent pH indicators using pH-dependent energy transfer. *Analytica Chimica Acta*. 1995, sv. 313, č. 1, s. 131–137. DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(95\)00248-X](https://doi.org/10.1016/0003-2670(95)00248-X). ISSN 0003-2670. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000326709500248X>.
- [35] LU, W., MA, C., LI, Z., ZHANG, J., HUANG, Y. et al. A water-soluble near-infrared (NIR) fluorescence activation probe for efficient detection of dissolved carbon dioxide. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. Elsevier B.V. 2017, sv. 246, s. 631–637. DOI: 10.1016/j.snb.2017.02.091. ISSN 09254005. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.091>.
- [36] NOPWINYUWONG, A., TREVANICH, S. a SUPPAKUL, P. Development of a novel colorimetric indicator label for monitoring freshness of intermediate-moisture dessert spoilage. *Talanta*. Elsevier B.V. 2010, sv. 81, č. 3, s. 1126–1132. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.02.008. ISSN 00399140. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.02.008>.
- [37] RUKCHON, C., NOPWINYUWONG, A., TREVANICH, S., JINKARN, T. a SUPPAKUL, P. Development of a food spoilage indicator for monitoring freshness of skinless chicken breast. *Talanta*. Elsevier. 2014, sv. 130, s. 547–554. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.07.048. ISSN 00399140. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.07.048>.
- [38] CHANDRASEKHAR, J., MADHUSUDHAN, M. C. a RAGHAVARAO, K. Extraction of anthocyanins from red cabbage and purification using adsorption. *Food and Bioprocess Processing*. 2012, sv. 90, č. 4, s. 615–623. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2012.07.004>. ISSN 0960-3085. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960308512000582>.
- [39] SALIU, F. a DELLA PERGOLA, R. Carbon dioxide colorimetric indicators for food packaging application: Applicability of anthocyanin and poly-lysine mixtures. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. Elsevier B.V. 2018, sv. 258, s. 1117–1124. DOI: 10.1016/j.snb.2017.12.007. ISSN 09254005. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.007>.

- [40] ZHANG, Y. a LIM, L.-t. Inkjet-printed CO₂ colorimetric indicators. *Talanta*. Elsevier. 2016, sv. 161, s. 105–113. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.08.014. ISSN 0039-9140. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.08.014>.
- [41] MILLS, A., LEPRE, A. a WILD, L. Breath-by-breath measurement of carbon dioxide using a plastic film optical sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 1997, sv. 39, 1-3, s. 419–425. DOI: 10.1016/S0925-4005(96)02116-8. ISSN 09254005.
- [42] MILLS, A. a YUSUFU, D. Extruded colour-based plastic film for the measurement of dissolved CO₂. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016, sv. 237, s. 1076–1084. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.141>. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400516311856>.
- [43] BAEK, S., MARUTHUPANDY, M., LEE, K., KIM, D. a SEO, J. Preparation and characterization of a poly(ether-block-amide) film-based CO₂ indicator for monitoring kimchi quality. *Reactive and Functional Polymers*. Elsevier. 2018, sv. 131, June, s. 75–83. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.007. ISSN 13815148. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.007>.
- [44] LYU, J. S., CHOI, I., HWANG, K. S., LEE, J. Y., SEO, J. et al. Development of a BTB-/TBA+ ion-paired dye-based CO₂ indicator and its application in a multilayered intelligent packaging system. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. Elsevier. 2019, sv. 282, November 2018, s. 359–365. DOI: 10.1016/j.snb.2018.11.073. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.073>.
- [45] JUNG, J., PULIGUNDLA, P. a KO, S. Proof-of-concept study of chitosan-based carbon dioxide indicator for food packaging applications. *Food Chemistry*. Elsevier Ltd. 2012, sv. 135, č. 4, s. 2170–2174. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.07.090. ISSN 03088146. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.07.090>.
- [46] CHOI, I. a HAN, J. Development of a novel on-off type carbon dioxide indicator based on interactions between sodium caseinate and pectin. *Food Hydrocolloids*. 2018, sv. 80, s. 15–23. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.01.028>. ISSN 0268-005X. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X17320271>.
- [47] BANERJEE, S., KELLY, C., KERRY, J. P. a PAPKOVSKY, D. B. High throughput non-destructive assessment of quality and safety of packaged food products using phosphorescent oxygen sensors. *Trends in Food Science & Technology*. 2016, sv. 50, s. 85–102. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.01.021>. ISSN 0924-2244. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224415301163>.
- [48] WEIGL, B. H., HOLOBAR, A., TRETNAK, W., KLIMANT, I., KRAUS, H. et al. Optical triple sensor for measuring pH, oxygen and carbon dioxide. *Journal of Biotechnology*. 1994, sv. 32, č. 2, s. 127–138. DOI: [https://doi.org/10.1016/0168-1656\(94\)90175-9](https://doi.org/10.1016/0168-1656(94)90175-9). ISSN 0168-1656. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168165694901759>.
- [49] MADDIPATLA, D., NARAKATHU, B. B., OCHOA, M., RAHIMI, R., ZHOU, J. et al. Rapid prototyping of a novel and flexible paper based oxygen sensing patch via

- additive inkjet printing process. *RSC Advances*. The Royal Society of Chemistry. 2019, sv. 9, č. 39, s. 22695–22704. DOI: 10.1039/C9RA02883H. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1039/C9RA02883H>.
- [50] SANTORO, S., MORO, A. J., PORTUGAL, C., CRESPO, J. G., LIMA, J. C. et al. Monitoring oxygen permeation through polymeric packaging films using a ratiometric luminescent sensor. *Journal of Food Engineering*. Elsevier Ltd. 2016, sv. 189, s. 37–44. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2016.05.020. ISSN 02608774. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.05.020>.
- [51] FITZGERALD, M., PAPKOVSKY, D. B., SMIDDY, M., KERRY, J. P., O’SULLIVAN, C. K. et al. Nondestructive Monitoring of Oxygen Profiles in Packaged Foods Using Phase-Fluorimetric Oxygen Sensor. *Journal of Food Science*. John Wiley & Sons, Ltd. jan 2001, sv. 66, č. 1, s. 105–110. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2001.tb15590.x>. ISSN 0022-1147. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2001.tb15590.x>.
- [52] PAPKOVSKY, D. B., SMIDDY, M. A., PAPKOVSKAIA, N. Y. a KERRY, J. P. Nondestructive measurement of oxygen in modified atmosphere packaged hams using a phase-fluorimetric sensor system. *Journal of Food Science*. 2002, sv. 67, č. 8, s. 3164–3169. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2002.tb08877.x. ISSN 00221147. Dostupné z: <https://doi-org.ezproxy.lib.vutbr.cz/10.1111/j.1365-2621.2002.tb08877.x>.
- [53] WANG, X. D., MEIER, R. J., SCHMITTEIN, C., SCHREML, S., SCHÄFERLING, M. et al. A water-sprayable, thermogelating and biocompatible polymer host for use in fluorescent chemical sensing and imaging of oxygen, pH values and temperature. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. Elsevier B.V. 2015, sv. 221, s. 37–44. DOI: 10.1016/j.snb.2015.05.082. ISSN 09254005. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.082>.
- [54] KELLY, C., YUSUFU, D., OKKELMAN, I., BANERJEE, S., KERRY, J. P. et al. Extruded phosphorescence based oxygen sensors for large-scale packaging applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2020, sv. 304, s. 127357. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127357>. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400519315564>.
- [55] YOUSEFI, H., SU, H. M., IMANI, S. M., ALKHALDI, K., FILIPE, C. D. et al. Intelligent Food Packaging: A Review of Smart Sensing Technologies for Monitoring Food Quality. *ACS Sensors*. 2019, sv. 4, č. 4, s. 808–821. DOI: 10.1021/acssensors.9b00440. ISSN 23793694.
- [56] *How Oxygen is Measured Within a Package / PET Bottle: Sensing Oxygen With the Non-Invasive Oxygen Sensor: OxyDot (O2xyDot®)*. Dostupné z: <https://www.oxysense.com/how-oxysense-works.html>.
- [57] *OxyDot Oxygen Sensors O2xyDot®*. 2020. Dostupné z: https://www.oxysense.com/images/large/oxydot_{_}lg.jpg.
- [58] *Oxygen Measurement Technique - Positioning the Oxygen Sensor within a Package and Pet Bottle*. 2020. Dostupné z: <https://www.oxysense.com/images/oxydot-within-a-pet-bottle-package.png>.

- [59] IACOMINO, M., ALFIERI, M. L., CRESCENZI, O., D'ISCHIA, M. a NAPOLITANO, A. Unimolecular Variant of the Fluorescence Turn-On Oxidative Coupling of Catecholamines with Resorcinols. *ACS Omega*. 2019, sv. 4, č. 1, s. 1541–1548. DOI: 10.1021/acsomega.8b02778. ISSN 24701343.
- [60] LEE, S.-K., SHERIDAN, M. a MILLS, A. Novel UV-Activated Colorimetric Oxygen Indicator. *Chemistry of Materials*. American Chemical Society. may 2005, sv. 17, č. 10, s. 2744–2751. DOI: 10.1021/cm0403863. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cm0403863>.
- [61] ARAQUE, P. E., SANSALVADOR, I. M. P. d. V., RUIZ, N. L., ERENAS, M. M., RODRÍGUEZ, M. A. C. et al. Non-Invasive Oxygen Determination in Intelligent Packaging Using a Smartphone. *IEEE Sensors Journal*. 2018, sv. 18, č. 11, s. 4351–4357. DOI: 10.1109/JSEN.2018.2824404. ISSN 1558-1748 VO - 18.
- [62] MILLS, A. a HAZAFY, D. A solvent-based intelligence ink for oxygen. *Analyst*. 2008, sv. 133, č. 2, s. 213–218. DOI: 10.1039/b713450a. ISSN 00032654.
- [63] KHANKAEW, S., MILLS, A., YUSUFU, D., WELLS, N., HODGEN, S. et al. Multifunctional anthraquinone-based sensors: UV, O₂ and time. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017, sv. 238, s. 76–82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.037>. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400516310723>.
- [64] AGELESS EYE, *Oxygen Indicator*. 2020. Dostupné z: <https://www.mgc.co.jp/eng/products/sc/img/ageless{ }eye{ }ph{ }02.gif>.
- [65] JANG, N. Y. a WON, K. New pressure-activated compartmented oxygen indicator for intelligent food packaging. *International Journal of Food Science & Technology*. John Wiley & Sons, Ltd. feb 2014, sv. 49, č. 2, s. 650–654. DOI: <https://doi.org/10.1111/ijfs.12310>. ISSN 0950-5423. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/ijfs.12310>.
- [66] WILHELM, S. a WOLFBEIS, O. S. Irreversible sensing of oxygen ingress. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. Elsevier B.V. 2011, sv. 153, č. 1, s. 199–204. DOI: 10.1016/j.snb.2010.10.037. ISSN 09254005. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2010.10.037>.
- [67] WILHELM, S. a WOLFBEIS, O. S. Opto-chemical micro-capillary clocks. *Microchimica Acta*. 2010, sv. 171, č. 3, s. 211–216. DOI: 10.1007/s00604-010-0456-4. ISSN 1436-5073. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00604-010-0456-4>.
- [68] WON, K., JANG, N. Y. a JEON, J. A Natural Component-Based Oxygen Indicator with In-Pack Activation for Intelligent Food Packaging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. American Chemical Society. dec 2016, sv. 64, č. 51, s. 9675–9679. DOI: 10.1021/acs.jafc.6b04172. ISSN 0021-8561. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b04172>.
- [69] *Oxygen Indicator Labels*. 2021. Dostupné z: <https://www.emcotechnologies.co.uk/products/oxygen-indicator-labels>.

- [70] ATCO® Oxygen Indicator Label. 2021. Dostupné z:
https://assets.website-files.com/5c5d70c75cf96aab4844894a/5eb26a7225db315bbb974219{}_Atco02IndicatorLabels.jpg.
- [71] MILLS, A. a HAZAFY, D. Nanocrystalline SnO₂-based, UVB-activated, colourimetric oxygen indicator. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009, sv. 136, č. 2, s. 344–349. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.12.048>. ISSN 0925-4005. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400508008691>.
- [72] SCHNEIDER, J., BAHNEMANN, D., YE, J., PUMA, G. L. a DIONYSIOU, D. D. *Photocatalysis - Fundamentals and Perspectives*. Royal Society of Chemistry, 2016. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPFP0001J/photocatalysis-fundamentals/photocatalysis-fundamentals>.
- [73] E171 - Oxid titaničitý. *FÉR potravina*. Dostupné z:
<https://www.ferpotravina.cz/seznam-ecek/E171>.
- [74] PRETIOX - Precheza. Dostupné z: <https://www.precheza.cz/cz/produkty/pretiox>.
- [75] MILLS, A. a LAWRIE, K. Novel photocatalyst-based colourimetric indicator for oxygen: Use of a platinum catalyst for controlling response times. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. Elsevier B.V. 2011, sv. 157, č. 2, s. 600–605. DOI: 10.1016/j.snb.2011.05.029. ISSN 09254005. Dostupné z:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2011.05.029>.
- [76] MILLS, A., HAZAFY, D. a LAWRIE, K. Novel photocatalyst-based colourimetric indicator for oxygen. *Catalysis Today*. Elsevier B.V. 2011, sv. 161, č. 1, s. 59–63. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.10.073. ISSN 09205861. Dostupné z:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.073>.
- [77] MILLS, A., LAWRIE, K., BARDIN, J., APEDAILE, A., SKINNER, G. A. et al. An O₂ smart plastic film for packaging. *Analyst*. The Royal Society of Chemistry. 2012, sv. 137, č. 1, s. 106–112. DOI: 10.1039/C1AN15774D. ISSN 0003-2654. Dostupné z:
<http://dx.doi.org/10.1039/C1AN15774D>.
- [78] VU, C. H. T. a WON, K. Novel water-resistant UV-activated oxygen indicator for intelligent food packaging. *Food Chemistry*. Elsevier Ltd. 2013, sv. 140, 1-2, s. 52–56. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.02.056. ISSN 03088146. Dostupné z:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.02.056>.
- [79] LAWRIE, K., MILLS, A. a HAZAFY, D. Simple inkjet-printed, UV-activated oxygen indicator. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. Elsevier B.V. 2013, sv. 176, s. 1154–1159. DOI: 10.1016/j.snb.2012.10.125. ISSN 09254005. Dostupné z:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.125>.
- [80] ROBERTS, L., LINES, R., REDDY, S. a HAY, J. Investigation of polyviologens as oxygen indicators in food packaging. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. Elsevier B.V. 2011, sv. 152, č. 1, s. 63–67. DOI: 10.1016/j.snb.2010.09.047. ISSN 09254005. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.047>.

- [81] YANG, R., RUAN, C., DAI, W., DENG, J. a KONG, J. Electropolymerization of thionine in neutral aqueous media and H₂O₂ biosensor based on poly(thionine). *Electrochimica Acta*. 1999, sv. 44, č. 10, s. 1585–1596. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00283-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00283-7). ISSN 0013-4686. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468698002837>.
- [82] MILLS, A. a MCGRADY, M. A study of new photocatalyst indicator inks. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008, sv. 193, č. 2, s. 228–236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.06.029>. ISSN 1010-6030. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603007003449>.
- [83] CIUTI, R. a LIGURI, G. A Novel Assay for Measuring Total Antioxidant Capacity in Whole Blood and Other Biological Samples. *Journal of Biomedical Science and Engineering*. jan 2017, sv. 10, s. 60–76. DOI: 10.4236/jbise.2017.102007. Dostupné z: <https://doi.org/10.4236/jbise.2017.102007>.
- [84] BAMFIELD, P. a HUTCHINGS, M. 5.3.4 Viologens (4,4'-Bipyridylum Salts). In: Royal Society of Chemistry. ISBN 978-1-78262-815-6. Dostupné z: [https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0110GFI7/chromic-phenomena-technological/viologens-4-4-bipyridylumBT-ChromicPhenomena-TechnologicalApplicationsofColourChemistry\(3rdEdition\)](https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0110GFI7/chromic-phenomena-technological/viologens-4-4-bipyridylumBT-ChromicPhenomena-TechnologicalApplicationsofColourChemistry(3rdEdition)).
- [85] YOUNG JO, M., EUN HA, Y. a HYUN KIM, J. Polyviologen derivatives as an interfacial layer in polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012, sv. 107, s. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.08.003>. ISSN 0927-0248. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024812003996>.
- [86] PACQUIT, A., LAU, K. T., MCLAUGHLIN, H., FRISBY, J., QUILTY, B. et al. Development of a volatile amine sensor for the monitoring of fish spoilage. *Talanta*. 2006, sv. 69, 2 SPEC. ISS., s. 515–520. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.10.046. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi-org.ezproxy.lib.vutbr.cz/10.1016/j.talanta.2005.10.046>.
- [87] AZEREDO, H. M. C. a WALDRON, K. W. Crosslinking in polysaccharide and protein films and coatings for food contact – A review. *Trends in Food Science & Technology*. 2016, sv. 52, s. 109–122. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.04.008>. ISSN 0924-2244. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224415300418>.
- [88] MENZEL, C., OLSSON, E., PLIVELIC, T. S., ANDERSSON, R., JOHANSSON, C. et al. Molecular structure of citric acid cross-linked starch films. *Carbohydrate Polymers*. 2013, sv. 96, č. 1, s. 270–276. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.044>. ISSN 0144-8617. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861713002853>.
- [89] YU, S.-H., TSAI, M.-L., LIN, B.-X., LIN, C.-W. a MI, F.-L. Tea catechins-cross-linked methylcellulose active films for inhibition of light irradiation and lipid peroxidation induced β -carotene degradation. *Food Hydrocolloids*. 2015, sv. 44, s. 491–505. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.10.022>. ISSN 0268-005X. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X14003944>.

- [90] KADAM, D. a LELE, S. S. Cross-linking effect of polyphenolic extracts of *Lepidium sativum* seedcake on physicochemical properties of chitosan films. *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V. 2018, sv. 114, s. 1240–1247. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.04.018. ISSN 18790003. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.018>.
- [91] BALAGUER, M. P., GÓMEZ ESTACA, J., GAVARA, R. a HERNANDEZ MUNOZ, P. Functional Properties of Bioplastics Made from Wheat Gliadins Modified with Cinnamaldehyde. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. American Chemical Society. jun 2011, sv. 59, č. 12, s. 6689–6695. DOI: 10.1021/jf200477a. ISSN 0021-8561. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jf200477a>.
- [92] MITRA, T., SAILAKSHMI, G., GNANAMANI, A., RAJA, S. T. K., THIRUSELVI, T. et al. Preparation and characterization of a thermostable and biodegradable biopolymers using natural cross-linker. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2011, sv. 48, č. 2, s. 276–285. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.11.011>. ISSN 0141-8130. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813010003417>.
- [93] *Thin Film Coating Solution-Processing Techniques Compared*. 2021. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/solution-processing-techniques-comparison>.
- [94] *Baker Film Applicators*. 2020. Dostupné z: <https://www.tqcsheen.com/en/product/baker-applicators-en/>.
- [95] OLEARI, C. *Standard Colorimetry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, dec 2015. ISBN 9781118894477. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781118894477>.
- [96] CHRISTIE, R. M. *Colour Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2001. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpCC000012/colour-chemistry/colour-chemistry>.
- [97] HARDIN, C. L. *Color for Philosophers: Unweaving the Rainbow*. Hackett, 1988.
- [98] OHTA, N. a ROBERTSON, A. R. *Colorimetry: fundamentals and applications*. Chichester, West Sussex: J. Wiley, 2005. ISBN 04-700-9472-9.
- [99] *Color matching function (X, Y, Z) values by wavelength (CSV/Excel format)*. 2021. Dostupné z: <https://www.waveformlighting.com/tech/color-matching-function-x-y-z-values-by-wavelength-csv-excel-format>.
- [100] *Colour Matching Functions*. 2020. Dostupné z: <http://cvrl.ioo.ucl.ac.uk/cmfs.htm>.
- [101] LY, B., DYER, E., FEIG, J., CHIEN, A. a BINO, S. Research Techniques Made Simple: Cutaneous Colorimetry: A Reliable Technique for Objective Skin Color Measurement. *The Journal of investigative dermatology*. jan 2020, sv. 140, s. 3–12.e1. DOI: 10.1016/j.jid.2019.11.003. Dostupné z: [https://www.jidonline.org/article/S0022-202X\(19\)33397-4/fulltext](https://www.jidonline.org/article/S0022-202X(19)33397-4/fulltext).
- [102] DEY, A. a NEOGI, S. Oxygen scavengers for food packaging applications: A review. *Trends in Food Science & Technology*. 2019, sv. 90, s. 26–34. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.05.013>. ISSN 0924-2244. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224418305818>.

- [103] SAHOO, C., GUPTA, A. K. a SASIDHARAN PILLAI, I. M. Photocatalytic degradation of methylene blue dye from aqueous solution using silver ion-doped TiO₂ and its application to the degradation of real textile wastewater. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. Taylor & Francis. aug 2012, sv. 47, č. 10, s. 1428–1438. DOI: 10.1080/10934529.2012.672387. ISSN 1093-4529. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1080/10934529.2012.672387>.
- [104] *What is Delta E? And Why Is It Important for Color Accuracy?* Dostupné z:
https://www.viewsonic.com/library/creative-work/what-is-delta-e-and-why-is-it-important-for-color-accuracy/#What_is_Delta_E.
- [105] MA, M., ZHANG, Y., GUO, Z. a GU, N. Facile synthesis of ultrathin magnetic iron oxide nanoplates by Schikorr reaction. *Nanoscale research letters*. Springer. jan 2013, sv. 8, č. 1, s. 16. DOI: 10.1186/1556-276X-8-16. ISSN 1931-7573. Dostupné z:
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23294626>
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3598988/>.

Seznam použitých zkratek a symbolů

| | |
|--------------------------------|---|
| $\text{Ru}(\text{dpp})_3^{2+}$ | Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)ruthenium(II) |
| FRET | Förster resonance energy transfer |
| PET | Polyethylentereftalát |
| IPA | Isopropanol |
| MB | Methylenová modř |
| LMB | Leukomethylenová modř |
| RBMR | Remazol brilantní modř R |
| $L^* a^* b^*$ | Souřadnice barvového prostoru CIELAB |
| ΔE_{ab}^* | Barvová odchylka |