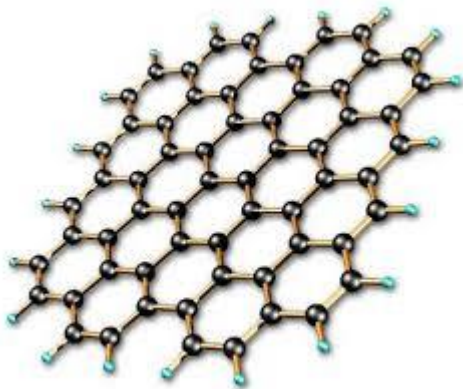




## Νανοσωματίδια αργύρου στην συσκευασία φρέσκων τροφίμων



Όνοματεπώνυμο Φοιτήτριας: Λιάππη Χρηστίνα

Επιβλέπων Καθηγητής: Ρηγόπουλος Νικόλαος, ΠΔ 407/80 Λέκτορας

Τριμελής: Ρηγόπουλος Νικόλαος, ΠΔ 407/80 Λέκτορας

Καραντώνης Χαράλαμπος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Πέτσας Ανδρέας, Ε.Τ.Ε.Π.

Λήμνος, 2021-06

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|   |    |
|---|----|
| ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ .....   | 5  |
| ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ .....                                    | 6  |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....  | 8  |
| ABSTRACT .....  | 9  |
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....   | 10 |
| 1 <sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ .....   | 12 |
| 1.1 ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....      | 12 |
| 1.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....                                | 13 |
| 1.2.1 Νανοςωματίδια με βάση τον άνθρακα (Carbon – based NPs)..... | 13 |
| 1.2.2 Μεταλλικά νανοςωματίδια (Metal NPs).....                    | 15 |
| 1.2.3 Κεραμικά νανοςωματίδια (Ceramics NPs) .....                 | 15 |
| 1.2.4 Ημιαγώγιμα νανοςωματίδια (Semiconductor NPs).....           | 15 |
| 1.2.5 Πολυμερικά νανοςωματίδια (Polymeric NPs, PNPs) .....        | 16 |
| 1.2.6 Νανοςωματίδια με βάση τα λιπίδια (Lipid – Based NPs).....   | 16 |
| 1.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....                                   | 16 |
| 1.3.1 Top – down σύνθεση.....                                     | 17 |
| 1.3.2 Bottom – up σύνθεση .....                                   | 17 |
| 1.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....                             | 17 |
| 1.4.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός .....                            | 18 |
| 1.4.2 Δομικός χαρακτηρισμός .....                                 | 18 |
| 1.4.3 Χαρακτηρισμός μεγέθους σωματιδίων και επιφάνειας.....       | 19 |
| 1.4.4 Οπτικός χαρακτηρισμός .....                                 | 19 |
| 1.5 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....              | 20 |
| 1.5.1 Ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες.....                     | 20 |
| 1.5.2 Μαγνητικές ιδιότητες .....                                  | 21 |
| 1.5.3 Μηχανικές ιδιότητες.....                                    | 21 |
| 1.5.4 Θερμικές ιδιότητες .....                                    | 22 |
| 1.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....                            | 22 |
| 1.7 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ .....  | 24 |
| 2 <sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ .....                | 25 |
| 2.1 ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ .....                    | 25 |

|  |    |
|--|----|
| 2.2 ΒΑΣΙΚΟΣ ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ .....   | 26 |
| 2.2.1 Εσώκλιση – περιορισμός – σφράγιση προϊόντος .....  | 27 |
| 2.2.2 Προστασία .....  | 27 |
| 2.2.3 Συντήρηση .....  | 28 |
| 2.2.4 Ευκολία .....  | 28 |
| 2.2.5 Πληροφόρηση.....   | 29 |
| 2.2.6 Συσκευασία με τροποποιημένη ατμόσφαιρα.....  | 29 |
| 2.3 ΣΥΝΗΘΗ ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ .....   | 31 |
| 2.3.1 Γυαλί.....   | 31 |
| 2.3.2 Μέταλλο .....  | 32 |
| 2.3.3 Πλαστικό .....   | 33 |
| 2.3.4 Χαρτί .....  | 34 |
| 2.4 ΤΡΕΧΟΥΣΕΣ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΤΟΜΕΑ ΤΗΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑΣ .....                | 35 |
| 3 <sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ .....                          | 36 |
| 3.1 ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ .....   | 36 |
| 3.2 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΗΝ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ .....   | 37 |
| 3.2.1 Νανοσύνθετες συσκευασίες βασισμένες σε AgNPs / μη – αποικοδομήσιμη μήτρα πολυμερούς.....         | 38 |
| 3.2.2 Νανοσύνθετες συσκευασίες βασισμένες σε AgNPs / βιοαποικοδομήσιμη – βρώσιμη μήτρα πολυμερούς..... | 39 |
| 3.3 ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ .....   | 40 |
| 3.4 ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥ .....  | 41 |
| 3.4.1 Αντιμικροβιακή δράση.....  | 41 |
| 3.4.2 Μηχανισμός δράσης.....   | 42 |
| 3.4.3 Μελέτες αντιβακτηριακών ιδιοτήτων των AgNPs .....  | 43 |
| 3.4.4 Θετικά και αρνητικά κατά Gram βακτήρια .....   | 44 |
| 3.5 ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΒΕΛΤΙΩΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ AgNPs.....   | 44 |
| 3.5.1 Διαπερατότητα υδρατμών (Water Vapor Permeability, WVP).....                                      | 44 |
| 3.5.2 Μηχανικές ιδιότητες.....   | 45 |
| 3.5.3 Δείκτες φρεσκάδας .....  | 46 |
| 3.6 ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥ .....  | 48 |
| 3.6.1 Βιοσύνθεση AgNPs από βακτηριακά είδη .....   | 49 |
| 3.6.2 Βιοσύνθεση AgNPs από μυκητιακά είδη .....  | 49 |

|   |    |
|---|----|
| 3.7 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ AgNPs ΣΤΗΝ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ..... | 50 |
| 3.7.1 Χυμοί – Φρούτα – Λαχανικά.....              | 51 |
| 3.8.2 Κρέας – Πουλερικά .....                     | 52 |
| 3.8.3 Γαλακτοκομικά.....                          | 55 |
| 3.8.4 Ψωμί .....                                  | 55 |
| 3.9 ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥ ..... | 56 |
| 3.9.1 Κατάλληλες μέθοδοι.....                     | 56 |
| 3.9.2 Συγκέντρωση.....                            | 56 |
| 3.9.3 Παραμετρικές επιδράσεις .....               | 58 |
| 3.9.4 Προτεινόμενος μηχανισμός.....               | 59 |
| ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ .....                      | 60 |
| ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....                                 | 62 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....                                 | 63 |

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

|  |    |
|--|----|
| <b>Εικόνα 1:</b> Διακύμανση χρώματος Au NPs βάσει μεγέθους και σχήματος .....  | 13 |
| <b>Εικόνα 2:</b> Διαφορετική μορφή φουλλερενίων (A) C60 και (B) C70 .....  | 14 |
| <b>Εικόνα 3:</b> Κύλιση (τύλιγμα) φύλλων γραφίτη σε CNTs .....   | 14 |
| <b>Εικόνα 4:</b> Γραφική απεικόνιση της LSPR στην εξωτερική επιφάνεια νανοσωματιδίων .....   | 21 |
| <b>Εικόνα 5:</b> Όφελος της MAP για τον περιορισμό του ρυθμού υποβάθμισης των φραουλών της ποικιλίας "Charlotte" .....   | 30 |
| <b>Εικόνα 6:</b> Φυσικοχημικές ιδιότητες σε σχέση με (α) της τιμής pH και (β) του TVB - N σε χοιρινό κρέας τυλιγμένο με μεμβράνη PC - Lip / LEO / AgNPs σε σύγκριση με άλλες συσκευασίες ..... | 47 |
| <b>Εικόνα 7:</b> Σχηματική αναπαράσταση της διερεύνηση AgNPs μετανάστευσης από σύνθετες μεμβράνες .....  | 57 |

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

|          |  |
|----------|--|
| AgNPs    | Silver Nanoparticles                           |
| BET      | Brunauer – Emmett – Teller                     |
| CEO      | Cinnamon Essential Oil                         |
| CNF      | Carbon NanoFibers                              |
| CNTs     | Carbon NanoTubes                               |
| CS       | Chitosan                                       |
| CVD      | Chemical Vapor Deposition                      |
| DLS      | Dynamic Light Scattering                       |
| DRS      | Diffuse Reflectance Spectrometer               |
| EB       | Elongation Break                               |
| EDX      | Energy Dispersive X – ray                      |
| EFSA     | European Food Safety Authority                 |
| EVOH     | Ethylene Vinyl Alcohol                         |
| FE – SEM | Field Emission Scanning Electron Microscopy    |
| GL       | Gelatin  |
| GO       | Graphene Oxide                                 |
| HDPE     | High – Density PolyEthylene                    |
| HPAMA    | Hyperbranched Polyamideamine                   |
| ICP – MS | Inductively Coupled Plasma – mass spectrometry |
| IR       | Infrared Radiation                             |
| LDPE     | Low – Density PolyEthylene                     |
| LEO      | Leurel Essential Oil                           |
| Lip      | Liposomes                                      |
| LSPR     | Localized Surface Plasmon Resonance            |
| MAP      | Modified Atmosphere Packaging                  |
| MFDS     | Korea Ministry of Food and Drug Safety         |
| MWCNT    | Multi – Walled Carbon Nanotube                 |

|       |   |
|-------|---|
| NPs   | NanoParticles                                 |
| PEN   | PolyEthylene Naphthalate                      |
| PET   | PolyEthylene Terephthalate                    |
| PL    | photoluminescence                             |
| PNPs  | Polymeric NPs                                 |
| POM   | Polarized Optical Microscopy                  |
| PVC   | PolyVinyl Chloride                            |
| PVD   | Physical Vapor Deposition                     |
| PE    | PolyEthylene                                  |
| ROS   | Reactive Oxygen Species                       |
| SEM   | Scanning Electron Microscopy                  |
| SWCNT | Single Walled Carbon Nanotube                 |
| TEM   | Transient Electromagnetic Method              |
| TS    | Tensile Strength                              |
| TVBN  | Total Volatile Basic Nitrogen                 |
| USEPA | United States Environmental Protection Agency |
| USFDA | United States Food and Drug Administration    |
| UV    | ultraviolet                                   |
| Vis   | visible                                       |
| WVP   | Water Vapor Permeability                      |
| XPS   | X – ray Photoelectron Spectroscopy            |
| XRD   | X – Ray Diffraction                           |
| EE    | Ευρωπαϊκή Ένωση                               |

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αυξανόμενη ζήτηση για υψηλότερη ποιότητα και διάρκεια ζωής των φρέσκων τροφίμων καθώς και η ανάγκη προστασίας έναντι τροφιμογενών ασθενειών ώθησε την ανάπτυξη αντιμικροβιακών συσκευασιών τροφίμων. Μεταξύ των πιο αποτελεσματικών μεθόδων, ο συνδυασμός οργανικών – ανόργανων συσκευασιών, δηλαδή πολυμερών ενσωματωμένων με νανοσωματίδια μετάλλων, αποδείχθηκαν εξαιρετικά αποτελεσματικός. Τα νανοσωματίδια αργύρου, ειδικότερα, έχουν αντιμικροβιακές, αντιμυκητιακές και αντικές δραστηριότητες και μπορούν να συνδυαστούν τόσο με μη – αποικοδομήσιμα όσο και με βρώσιμα πολυμερή στην ενεργή συσκευασία τροφίμων. Ως εκ τούτου, η προσθήκη νανοσωματιδίων στην συσκευασία τροφίμων μπορεί να βελτιώσει τους φραγμούς, τις μηχανικές και αντιβακτηριακές τους ιδιότητες, καθώς και να διατηρήσει την ποιότητα των τροφίμων. Ωστόσο, οι κίνδυνοι που συνδέονται με την πιθανή μετανάστευσή τους σε τρόφιμα αποτελούν μείζονα ανησυχία, δεδομένων των επιπτώσεών τους στην ανθρώπινη υγεία που σχετίζονται με τις τοξικές ιδιότητές τους.

**Λέξεις – κλειδιά:** *συσκευασία τροφίμων, νανοσωματίδια αργύρου, νανοτεχνολογία, μετανάστευση, αντιμικροβιακές ιδιότητες*



## ABSTRACT

The growing demand for higher quality and shelf life of fresh food as well as the need to protect against foodborne diseases have prompted the development of antimicrobial food packaging. Among the most effective methods, the combination of organic – inorganic packaging, i.e polymers embedded with metal nanoparticles, proved to be extremely effective. Silver nanoparticles, in particular, have antimicrobial, antifungal and antiviral activities and can be combined with both non – degradable and edible polymers in active food packaging. Therefore, the addition of nanoparticles to food packaging can improve their barriers, mechanical and antibacterial properties, as well as, maintain food quality. However, the risks associated with their possible migration to food are a major concern, given their impact on human health associated with their toxic properties.

**Keywords:** *food packaging, silver nanoparticles, nanotechnology, migration, antimicrobial properties*

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες, η ζήτηση για «έτοιμο προς κατανάλωση», «έτοιμο προς μαγείρεμα» και «έτοιμο προς χρήση» φαγητό αυξήθηκε δραματικά με επακόλουθη ανάγκη των κατασκευαστών να παράγουν ελάχιστα επεξεργασμένα τρόφιμα, με ελκυστικό και υγιεινό τρόπο. Ένα από τα κύρια ζητήματα της επεξεργασίας τροφίμων είναι η προστασία έναντι τροφιμογενών ασθενειών που εξακολουθούν να αποτελούν παγκόσμιο πρόβλημα δημόσιας υγείας. Το Κέντρο Ελέγχου και Πρόληψης Νοσημάτων (Center for Disease Control and Prevention, CDC) εκτιμά ότι ο αντίκτυπος των τροφιμογενών ασθενειών σε χώρες, όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, έχει ως αποτέλεσμα 76 εκατομμύρια αρρώστους, ετησίως, εκ των οποίων οι 325.000 νοσηλεύονται και οι 5.000 αποβιώνουν (Morris, 2011). Ως εκ τούτου, η επιτακτική πρόληψη των τροφιμογενών ασθενειών απαιτεί επιτάχυνση της ανάπτυξης «ενεργών» συσκευασιών τροφίμων, δηλαδή ειδικών συσκευασιών τροφίμων που απελευθερώνουν δραστικές βιοκτόνες ουσίες προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητα, να παραταθεί η διάρκεια ζωής, και να αποτραπεί ή να καθυστερήσει η αλλοίωση των τροφίμων (Carbone et al., 2016).

Η αντιμικροβιακή δράση μπορεί να ληφθεί απελευθερώνοντας τις βιοκτόνες ουσίες απευθείας στο τρόφιμο ή στον περιβάλλοντα χώρο (Vermeiren et al., 2002) και μπορεί να εφαρμοστεί είτε από οργανικά ή από ανόργανα υλικά (Malhotra et al., 2015). Στα οργανικά υλικά συγκαταλέγονται κυρίως τα οργανικά οξέα, τα ένζυμα και τα πολυμερή, ενώ στα ανόργανα υλικά, τα νανοσωματίδια μετάλλων ή οξειδίων μετάλλων. Τα οργανικά αντιμικροβιακά υλικά είναι λιγότερο σταθερά σε υψηλές θερμοκρασίες σε σύγκριση με τα ανόργανα, ενώ τα νανοσωματίδια μετάλλων και οξειδίων μετάλλων είναι ανθεκτικά σε πιο δριμύς συνθήκες επεξεργασίας (Metak, 2015; Metak and Ajaal, 2013).

Κατά την τελευταία δεκαετία, η χρήση νανοϋλικών σε διάφορους τομείς έχει αυξηθεί με ταχείς ρυθμούς (Carbone et al., 2015), ιδιαίτερα στον τομέα της συσκευασίας τροφίμων (Bumbudsanpharoke and Ko, 2015; Nasr, 2015). Η νανοτεχνολογία στον τομέα της συσκευασίας τροφίμων μπορεί να χωριστεί σε δύο διακριτά σημεία: (i) Τη βελτιωμένη συσκευασία, όπου τα νανοϋλικά αναμιγνύονται με πολυμερή μήτρα για τη βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού αερίων και (ii) Την «ενεργή συσκευασία», όπου τα νανοσωματίδια

αλληλεπιδρούν άμεσα με το τρόφιμο ή το περιβάλλον του ενισχύοντας την προστασία του από δυνητικούς μικροβιακούς κινδύνους (Duncan, 2011).

Τα νανοσωματίδια μετάλλων με τις ισχυρές αντιμικροβιακές τους ιδιότητες χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία της «ενεργής συσκευασίας τροφίμων». Επικρατή νανοσωματίδια μετάλλων με βιοκτόνες ιδιότητες είναι τα Cu, Zn, Au, Ti και Ag (Toker et al., 2013). Μεταξύ αυτών τα νανοσωματίδια αργύρου απέδειξαν ότι έχουν πιο αποτελεσματικές βακτηριοκτόνες ιδιότητες έναντι ενός ευρέος φάσματος παθογόνων μικροοργανισμών, συμπεριλαμβανομένων των βακτηρίων, των ζυμομυκήτων, των μυκήτων και των ιών (Rai et al., 2009; Martinez – Abad et al., 2012). Έχει αποδειχθεί ότι, τα νανοσωματίδια αργύρου εμφανίζουν καλύτερες αντιμικροβιακές ιδιότητες σε σύγκριση με το μεταλλικό άργυρο χάρη στην εξαιρετικά μεγάλη επιφάνεια που μπορεί να προσφέρει καλύτερη επαφή με τον μικροοργανισμό (Toker et al., 2013). Επιπλέον, παρουσιάζουν χαμηλή πτητικότητα και σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (Youssef and Abdel-Aziz, 2013). Τα νανοσωματίδια αργύρου μπορούν να φιλοξενηθούν σε διαφορετικές μήτρες όπως πολυμερή και σταθεροποιητικούς παράγοντες (κιτρικά και αλκοόλες μακράς αλυσίδας) (Toker et al., 2013), μέσω διαφορετικών στρατηγικών: μπορούν να επικαλυφθούν, να απορροφηθούν ή να ενσωματωθούν άμεσα στις διαδικασίες σύνθεσης (Martinez – Abad et al., 2012).

Αν και η χρήση των νανοσωματιδίων αργύρου ως αντιμικροβιακοί παράγοντες στην συσκευασία τροφίμων είναι μια ώριμη τεχνολογία, εγείρονται ανησυχίες για την ασφάλεια χρήσης τους σε τρόφιμα και ποτά λόγω των δυνητικών κινδύνων που συνδέονται με την κατάποση μεταναστευτικών ιόντων αργύρου. Αυτό οδηγεί σε μια συνετή στάση των αρχών ασφάλειας τροφίμων (Cushen et al., 2012).

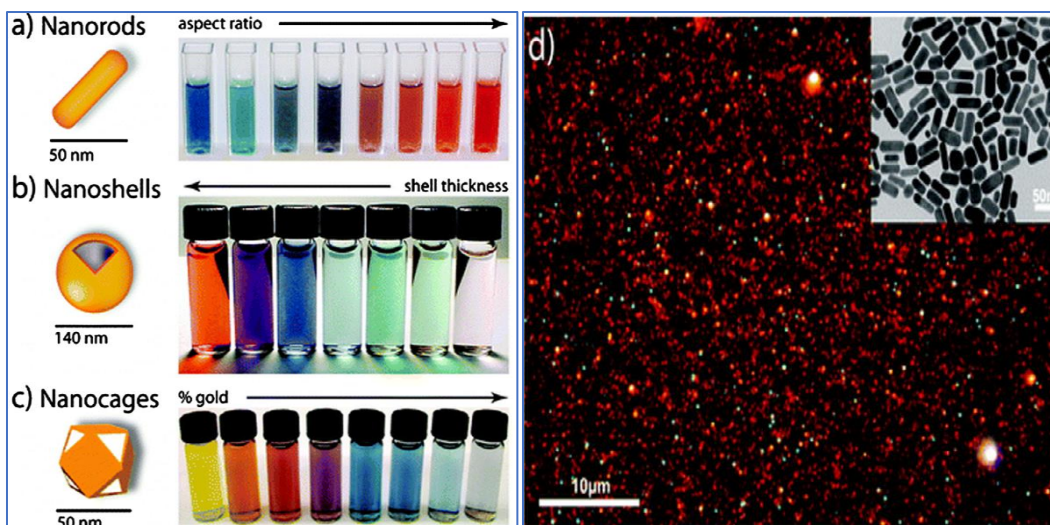
# 1<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

## 1.1 ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Η νανοτεχνολογία είναι ένας γνωστός τομέας της έρευνας από τον περασμένο αιώνα, ο οποίος παραγάγει υλικά διαφόρων τύπων σε επίπεδο νανοκλίμακας (Khan et al., 2019). Τα νανοσωματίδια (NanoParticles, NPs) είναι μία ευρεία κατηγορία υλικών που περιλαμβάνουν σωματιδιακές ουσίες, με διάσταση μικρότερη από 100 nm (Laurent et al., 2010). Ανάλογα με το σχήμα, αυτά τα υλικά μπορούν να είναι 0D, 1D, 2D ή 3D (Tiwari et al., 2012). Η σημασία αυτών των υλικών αναγνωρίστηκε όταν οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι το μέγεθος μπορεί να επηρεάσει τις φυσικοχημικές ιδιότητες μίας ουσίας (π.χ. οπτικές ιδιότητες) (Khan et al., 2019).

Η Εικόνα 1 παρουσιάζει ένα παράδειγμα αυτής της απεικόνισης, στην οποία Au NPs συντίθενται σε διαφορετικά μεγέθη. Αυτά τα νανοσωματίδια επιδεικνύουν χαρακτηριστικά χρώματα και ιδιότητες – βάσει μεγέθους και σχήματος – οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές βιοαπεικόνισης (Dreaden et al., 2012). Όπως επιδεικνύεται στην Εικόνα 1, το χρώμα του διαλύματος μεταβάλλεται λόγω της διακύμανσης των διαστάσεων και του πάχους των νανοκελυφών (nanoshell). Οποιαδήποτε αλλαγή στους παραπάνω παράγοντες επηρεάζει τις ιδιότητες απορρόφησης των νανοσωματιδίων με την παρουσία διαφορετικών χρωμάτων (Khan et al., 2019).

Τα νανοσωματίδια αποτελούνται από τρεις διαφορετικούς τύπους: (α) Το επιφανειακό στρώμα, το οποίο μπορεί να αντιδράσει με μία ποικιλία μικρών μορίων, μεταλλικών ιόντων, επιφανειοδραστικών και πολυμερών ουσιών, (β) Το στρώμα κελύφους (shell layer), το οποίο χημικά διαφέρει από τον πυρήνα και (γ) Τον πυρήνα, ο οποίος αποτελεί ουσιαστικά το κεντρικό τμήμα των νανοσωματιδίων (Shin et al., 2016). Λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, τα νανοσωματίδια έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών σε ποικίλους επιστημονικούς τομείς, δεδομένου ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα, ως φορείς φαρμάκων, χημικοί και βιολογικοί ανιχνευτές, παράγοντες δέσμευσης CO<sub>2</sub>, και αντιμικροβιακοί παράγοντες, μεταξύ άλλων (Khan et al., 2019).



**Εικόνα 1:** Διακύμανση χρώματος Au NPs βάσει μεγέθους και σχήματος. (Dreaden et al., 2012)

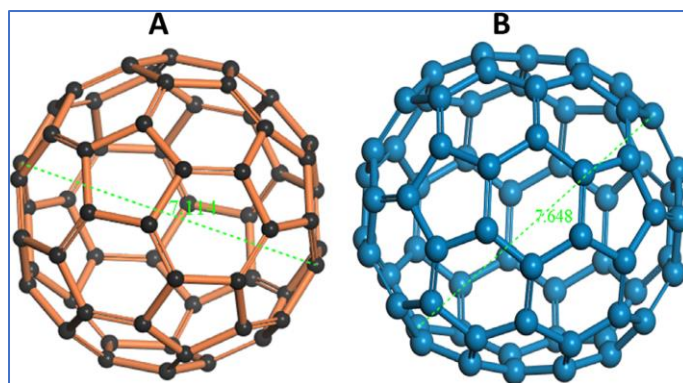
## 1.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Τα νανοσωματίδια κατηγοριοποιούνται σε διάφορες ομάδες ανάλογα με τη μορφολογία, το μέγεθος και τις χημικές τους ιδιότητες. Βάσει των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους, ορισμένες γνωστές τάξεις νανοσωματιδίων είναι οι παρακάτω (Khan et al., 2019):

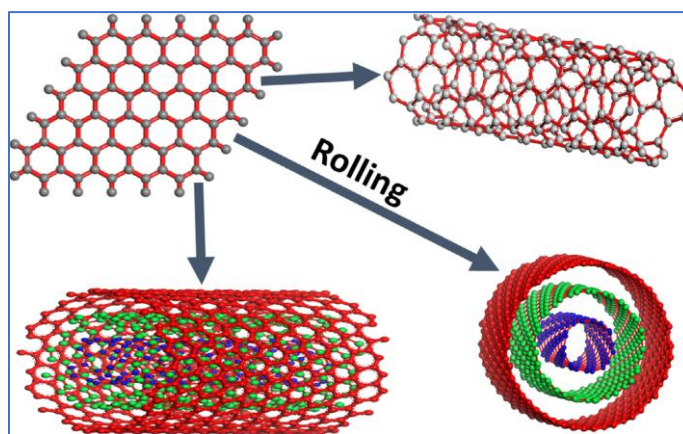
### 1.2.1 Νανοσωματίδια με βάση τον άνθρακα (Carbon – based NPs)

Τα νανοσωματίδια με βάση τον άνθρακα διακρίνονται σε φουλλερένια (fullerenes), νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon NanoTubes, CNTs), νανοΐνες (Carbon NanoFibers, CNF) και οξείδια του γραφενίου (Graphene Oxide, GO), με τα πρώτα δύο να αντιπροσωπεύουν δύο μείζονες κατηγορίες. Τα φουλλερένια έχουν δημιουργήσει αξιοσημείωτο εμπορικό ενδιαφέρον λόγω της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της υψηλής αντοχής, της δομής, της συγγένειας ηλεκτρονίων και της πολυχρηστικότητάς τους (Astefanei et al., 2015). Αυτά τα υλικά διαθέτουν διατεταγμένες πενταγωνικές και εξαγωνικές μονάδες άνθρακα, ενώ κάθε άνθρακας παρουσιάζει  $sp^2$  υβριδοποίηση. Η Εικόνα 2 δείχνει μερικά από τα γνωστά φουλλερένια που αποτελούνται από C<sub>60</sub> και C<sub>70</sub> με διάμετρο 7.114 και 7.648 nm, αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, οι CNTs έχουν επιμήκη, κυλινδρική δομή, διαμέτρου 1

– 2 nm (Ibrahim, 2013) που δομικά ομοιάζουν με φύλλα γραφίτη (graphite sheet) (Εικόνα 3). Οι νανοσωλήνες άνθρακα χωρίζονται περαιτέρω σε δύο υποκατηγορίες: τους νανοσωλήνες με ένα τοίχωμα (Single Walled Carbon Nanotube, SWCNT), με διάμετρο < 5 nm και τους νανοσωλήνες με πολλαπλά τοιχώματα (Multi – Walled Carbon Nanotube, MWCNT), με διάμετρο  $\geq 100$  nm. Λόγω των μοναδικών φυσικοχημικών και μηχανικών χαρακτηριστικών τους, αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται για πολλές εμπορικές εφαρμογές όπως πληρωτικά – προσροφητικά αέριων συστημάτων για περιβαλλοντική αποκατάσταση και ως μέσα υποστήριξης για διαφόρους ανόργανους και οργανικούς καταλύτες, μεταξύ άλλων (Khan et al., 2019).



**Εικόνα 2:** Διαφορετική μορφή φουλλερενίων (A) C60 και (B) C70. (Khan et al., 2019)



**Εικόνα 3:** Κύλιση (τύλιγμα) φύλλων γραφίτη σε CNTs. (Khan et al., 2019)

### 1.2.2 Μεταλλικά νανοσωματίδια (Metal NPs)

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια κατασκευάζονται από πρόδρομα μέταλλα. Λόγω του γνωστού χαρακτηριστικού τους, του τοπικού συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR), αυτά τα νανοσωματίδια διαθέτουν μοναδικές οπτικοηλεκτρικές ιδιότητες. Τα νανοσωματίδια των αλκαλίων και των ευγενών μετάλλων, δηλαδή τα Cu, Ag και Au NPs, έχουν ευρεία ζώνη απορρόφησης στην ορατή ζώνη του ηλεκτρομαγνητικού ηλιακού φάσματος. Λόγω των προηγμένων οπτικών τους ιδιοτήτων, τα μεταλλικά νανοσωματίδια βρίσκουν εφαρμογές σε πολλούς ερευνητικούς τομείς. Για παράδειγμα η επικάλυψη Au NPs χρησιμοποιείται ευρέως στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) για την απόκτηση υψηλής – ποιότητας εικόνων, ενώ τα Ag NPs, εφαρμόζονται ευρέως στην επεξεργασία και συσκευασία τροφίμων (Khan et al., 2019).

### 1.2.3 Κεραμικά νανοσωματίδια (Ceramics NPs)

Τα κεραμικά νανοσωματίδια είναι ανόργανα μη – μεταλλικά στερεά, που συντίθενται μέσω μία διαδικασίας διαδοχικής θερμότητας και ψύξης. Τα κεραμικά νανοσωματίδια μπορούν να βρεθούν σε άμορφες, πολυκρυσταλλικές, πυκνές, πορώδεις ή κοίλες μορφές (Sigmund et al., 2006). Ως εκ τούτου, έχουν λάβει μεγάλη προσοχή από τους ερευνητές λόγω της χρήσης τους σε ποικίλες εφαρμογές όπως κατάλυση, φωτοκατάλυση, φωτοαποικοδόμηση βαφών και εφαρμογές απεικόνισης (Thomas et al., 2015). Επιπρόσθετα, τα κεραμικά νανοσωματίδια μπορούν να ενσωματωθούν σε πολυμερικές μήτρες δημιουργώντας ισχυρότερα πλαστικά (Διάφας και συν., 2015).

### 1.2.4 Ημιαγώγιμα νανοσωματίδια (Semiconductor NPs)

Τα νανοσωματίδια από ημιαγώγιμα υλικά, γνωστά και ως «κβαντικές τελείες», διαθέτουν ιδιότητες μεταξύ των μετάλλων και των μη – μετάλλων (Ali et al., 2017). Τα ημιαγώγιμα νανοσωματίδια διαθέτουν ένα ευρύ εύρος ενεργειακού χάσματος ζώνης αποδεικνύοντας σημαντικές μεταβολές στις ιδιότητές τους. Ως εκ τούτου, είναι πολύ σημαντικά σε φωτοκατάλυση, οπτική απεικόνιση και ηλεκτρονικές συσκευές (Sun, 2000).



### 1.2.5 Πολυμερικά νανοσωματίδια (Polymeric NPs, PNPs)

Τα πολυμερικά νανοσωματίδια είναι κολλοειδή συστήματα, διαμέτρου  $< 1 \mu\text{m}$ , τα οποία διακρίνονται, ως επί το πλείστο, σε νανοσφαίρες ή νανοκάψουλες (Mansha et al., 2017). Σχηματίζονται από βιοαποικοδομήσιμα και βιοσυμβατά πολυμερή με διασπορά ή πολυμερισμό των μονομερών. Οι νανοσφαίρες αποτελούν σωματίδια μήτρας των οποίων η συνολική μάζα είναι στερεή, με άλλα μόρια να προσροφώνται στο εξωτερικό όριο της σφαιρικής επιφάνειας. Αντίστοιχα, στις νανοκάψουλες, η στερεή μάζα ενθυλακώνεται εξ' ολοκλήρου εντός του σωματιδίου (Rao and Geckeler, 2011). Τα PNPs είναι ευκόλως λειτουργικά και εισάγονται σε ένα εύρος εφαρμογών (Abd Ellah and Abouelmagd, 2016).

### 1.2.6 Νανοσωματίδια με βάση τα λιπίδια (Lipid – Based NPs)

Τα νανοσωματίδια με βάση τα λιπίδια είναι μικροσκοπικά (διάμετρος που κυμαίνεται μεταξύ 10 και 1000 nm), σφαιρικά φωσφολιπιδικά κυστίδια, τα οποία αποτελούνται από μονή ή πολλαπλή λιπιδική διπλοστιβάδα και σχηματίζονται μέσω μίας αυθόρμητης διαδικασίας αλληλεπιδράσεων μεταξύ φωσφολιπιδίων και μορίων στερόλης. Όπως και με τα PNPs, τα λιπιδικά νανοσωματίδια διαθέτουν έναν συμπαγή πυρήνα κατασκευασμένο από λιπίδια και μία μήτρα που περιέχει διαλυτά λιπόφιλα μόρια, με επιφανειοδραστικές ουσίες ή γαλακτωματοποιητές να σταθεροποιούν τον εξωτερικό του πυρήνα (Rawat et al., 2011). Η εν λόγω νανοτεχνολογία είναι πολλά υποσχόμενη και εστιάζει στο σχεδιασμό και τη σύνθεση λιπιδικών νανοσωματιδίων για διάφορες εφαρμογές, ιδιαίτερα στην βιοϊατρική. Παραδείγματα αποτελούν οι φαρμακευτικοί φορείς (Puri et al., 2009) και οι φορείς μορίων DNA / RNA και πρωτεϊνών (Gujrati et al., 2014).

## 1.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Διάφορες μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων, οι οποίες γενικά χωρίζονται σε δύο κύριες τάξεις: (1) Bottom – up προσέγγιση (από κάτω προς τα πάνω) και (2) Top – down προσέγγιση (από πάνω προς τα κάτω) (Wang and Xia, 2004).



### 1.3.1 Top – down σύνθεση

Σε αυτή τη μέθοδο, χρησιμοποιείται καταστρεπτική προσέγγιση, η οποία ξεκινά από πρώτες ύλες μακροσκοπικού μεγέθους, οι οποίες – με κατάλληλες διεργασίες – αποσυντίθεται σε μικρότερες μονάδες, και στη συνέχεια μετατρέπονται σε κατάλληλα νανοσωματίδια. Παραδείγματα αυτής της μεθόδου είναι η άλεση (grinding/milling), η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD), και η φυσική εναπόθεση ατμών (Physical Vapor Deposition, PVD) (Irvani, 2011).

### 1.3.2 Bottom – up σύνθεση

Αυτή η μέθοδος είναι μία δημιουργική προσέγγιση, που χρησιμοποιείται αντίστροφα: σχηματισμός νανοσωματιδίων από σχετικά απλούστερες ουσίες – ατομικού ή μοριακού μεγέθους – οι οποίες «συγχωνεύονται» σε μεγαλύτερα συστήματα. Παραδείγματα αυτής της περίπτωσης είναι οι τεχνικές καθίζησης και απομείωσης και περιλαμβάνει την μέθοδο sol – gel, την πράσινη σύνθεση, την περιστροφή και την βιοχημική σύνθεση (Irvani, 2011).

## 1.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Διαφορετικές τεχνικές χαρακτηρισμού των νανοσωματιδίων έχουν εφαρμοστεί για την ανάλυση διαφόρων φυσικοχημικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων. Αυτές περιλαμβάνουν τεχνικές όπως την περίθλαση ακτινών X (X – Ray Diffraction, XRD), τη φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτινών – X (X – ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), τις υπέρυθρες (Infrared Radiation, IR), την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), την ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (Transient Electromagnetic Method, TEM), τη μέθοδο Brunauer – Emmett – Teller (BET) και την ανάλυση κατανομής μεγέθους σωματιδίων (Khan et al., 2019).

#### 1.4.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός

Δεδομένου ότι η μορφολογία επηρεάζει τις περισσότερες ιδιότητες των νανοσωματιδίων, τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους παρουσιάζουν πάντα μεγάλο ενδιαφέρον. Υπάρχουν διαφορετικές τεχνικές χαρακτηρισμού, αλλά οι μικροσκοπικές τεχνικές όπως η πολωτική οπτική μικροσκοπία (Polarized Optical Microscopy, POM), η SEM και η TEM είναι οι πιο σημαντικές. Η τεχνική SEM βασίζεται στην αρχή της σάρωσης ηλεκτρονίων και παρέχει όλες τις διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με τα σωματίδια σε επίπεδο νανοκλίμακας. Ομοίως, η TEM βασίζεται στην αρχή της μετάδοσης ηλεκτρονίων, παρέχοντας πληροφορίες για τα υλικά με μακροσκοπικές διαστάσεις από πολύ χαμηλή έως υψηλότερη μεγέθυνση. Η TEM παρέχει επίσης βασικές πληροφορίες για δύο ή περισσότερα υλικά στρώματος (Khan et al., 2019).

#### 1.4.2 Δομικός χαρακτηρισμός

Τα δομικά χαρακτηριστικά είναι πρωταρχικής σημασίας για τη μελέτη της σύνθεσης και της φύσης των συνδετικών υλικών. Ως εκ τούτου, ο δομικός χαρακτηρισμός παρέχει ποικίλες πληροφορίες σχετικά με τις ιδιότητες των υλικών με μακροσκοπικές δραστηριότητες. Οι XRD, ενεργειακή διασπορά ακτινών – X (Energy Dispersive X – ray, EDX), XPS, IR, Raman, BET και αναλυτής μεγέθους Zieta είναι οι κοινές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των δομικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων (Khan et al., 2019).

Η XRD είναι μία από τις πιο σημαντικές τεχνικές δομικού χαρακτηρισμού. Παρέχει αρκετές πληροφορίες για την κρυσταλλικότητα και τη φάση των νανοσωματιδίων, καθώς επίσης και δεδομένα για το μέγεθός τους μέσω του τύπου Debye Scherer (Khan et al., 2019, Ullah et al., 2017). Η EDX, σε συνδυασμό με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – πεδιακής εκπομπής ηλεκτρονίων (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE - SEM) ή με συσκευή TEM χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση της στοιχειώδους σύνθεσης των νανοσωματιδίων, και δρα συμπληρωματικά για την υποστήριξη της SEM, καθώς και άλλων τεχνικών. Η XPS θεωρείται η πιο ευαίσθητη τεχνική και χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό της ακριβούς στοιχειακής αναλογίας και δεσμευτικής φύσης

των στοιχείων σε NPs υλικά. Αντίθετα, ο δονητικός χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων συνήθως μελετάτε μέσω FT – IR και Raman φασματοσκοπιών. Αυτές οι τεχνικές είναι πιο ανεπτυγμένες και εφικτές σε σύγκριση με άλλες στοιχειώδεις αναλυτικές μεθόδους (Khan et al., 2019).

#### 1.4.3 Χαρακτηρισμός μεγέθους σωματιδίων και επιφάνειας

Διάφορες τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων. Αυτές περιλαμβάνουν τις SEM, TEM, XRD, AFM, και τη δυναμική σκέδασης φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS). Η μεγάλη επιφάνεια των νανοϋλικών προσφέρει εξαιρετικό χώρο για διάφορες εφαρμογές, με την BET να είναι η καλύτερη τεχνική για τον προσδιορισμό της επιφάνειας των NPs υλικών. Αυτή η τεχνική βασίζεται στην αρχή της προσρόφησης και εκρόφησης, καθώς και στο θεώρημα του Brunauer – Emmett – Teller (BET). Συνήθως χρησιμοποιείται αέριο άζωτο για αυτό το σκοπό. Η BET παράγει συγκεκριμένα τέσσερις τύπους ισόθερμων μορφών (isotherm) που φέρουν την ένδειξη Type – I, Type – II, Type – III και Type – IV (Khan et al., 2019).

#### 1.4.4 Οπτικός χαρακτηρισμός

Οι οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων είναι πολύ ενδιαφέρουσες για τις φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Ο οπτικός χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων βασίζεται στον περίφημο νόμο του Beer – Lambert και των βασικών αρχών φωτός και παρέχει πληροφορίες για τις ιδιότητες απορρόφησης, ανάκλασης, φωταύγειας και φωσφορισμού των νανοσωματιδίων. Είναι ευρέως γνωστό ότι τα νανοσωματίδια, ειδικά τα μεταλλικά και ημιαγώγια NPs, έχουν διαφορετικά χρώματα και επομένως, εναρμονίζονται καλύτερα σε εφαρμογές που σχετίζονται με την απεικόνιση και τη φωτογραφία. Επομένως, είναι ενδιαφέρουσα η γνώση της απορρόφησης και της αντανάκλασης αυτών των υλικών για την καλύτερη κατανόηση του βασικού μηχανισμού κάθε εφαρμογής (Khan et al., 2019).

Τα όργανα υπεριώδους / ορατής ακτινοβολίας (ultraviolet – visible, UV – Vis) και φωτοφωταύγειας (photoluminescence, PL), καθώς και το ελλειψόμετρο είναι γνωστά οπτικά όργανα, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη των οπτικών

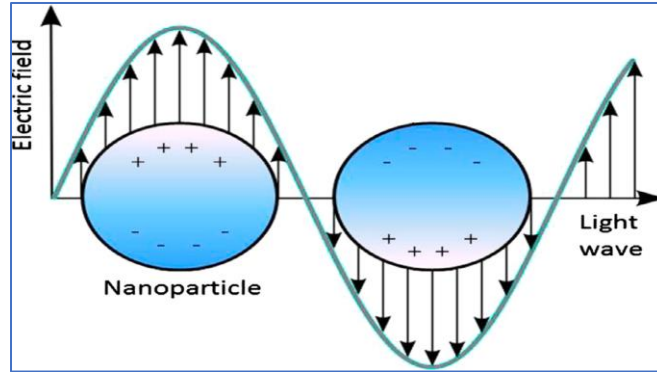
ιδιοτήτων των NPs υλικών. Το φασματόμετρο διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectrometer, DRS) είναι μία πλήρως εξοπλισμένη συσκευή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της οπτική απορρόφησης, μετάδοσης και ανάκλασης. Εκτός από την UV, η PL φασματοσκοπία θεωρείται επίσης πολύτιμη τεχνική για τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των φωτοδραστικών νανοσωματιδίων και άλλων νανοϋλικών. Αυτή η τεχνική προσφέρει πρόσθετες πληροφορίες σχετικά με την ικανότητα εκπομπής ή απορρόφησης των υλικών, την επίδρασή τους στο συνολικό χρόνο διέγερσης των φωτοεξιτονίων (photoexcitons) και με το χρόνο ημιζωής των διεγερμένων υλικών στη ζώνη αγωγιμότητας, οι οποίες είναι χρήσιμες για όλες τις εφαρμογές απεικόνισης και φωτογραφίας (Khan et al., 2019).

## 1.5 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Διάφορες από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων τα κάνει μοναδικά και κατάλληλα για διάφορες εφαρμογές. Μέσα σε αυτές συγκαταλέγονται (Khan et al., 2019):

### 1.5.1 Ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες

Οι οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων είναι, σε μεγάλο βαθμό, αλληλεξαρτώμενες. Για παράδειγμα, τα ευγενή μεταλλικά νανοσωματίδια έχουν – εξαρτώμενες από το μέγεθος – οπτικές ιδιότητες και εμφανίζουν ισχυρή UV – Vis ζώνη απόσβεσης που δεν υπάρχει στο φάσμα των μεταλλικών υλικών με μακροσκοπικές διαστάσεις. Αυτή η ζώνη προκύπτει όταν η προσπίπτουσα συχνότητα φωτονίων είναι σταθερή με τη συλλογική διέγερση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και είναι γνωστή ως συντονισμός εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου (Localized Surface Plasma Resonance, LSPR) (Εικόνα 4). Είναι καθιερωμένο ότι η κορυφή του μήκους κύματος του LSPR φάσματος εξαρτάται από το μέγεθος, το σχήμα και τη διασωματιδιακή απόσταση των νανοσωματιδίων καθώς και από τις διηλεκτρικές ιδιότητες του τοπικού περιβάλλοντος, συμπεριλαμβανομένων του υποστρώματος, των διαλυτών και των προσροφητικών υλικών (Eustis and El – Sayed, 2006).



**Εικόνα 4:** Γραφική απεικόνιση της LSPR στην εξωτερική επιφάνεια νανοσωματιδίων. (Khlebtsov and Dykman, 2010)

### 1.5.2 Μαγνητικές ιδιότητες

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια διεγείρουν το ενδιαφέρον των ερευνητών ενός εκλεκτικού φάσματος επιστημονικών κλάδων, συμπεριλαμβανομένων της ετερογενούς και ομοιογενούς κατάλυσης, της βιοϊατρικής, των μαγνητικών υγρών, της αποθήκευσης δεδομένων μαγνητικής τομογραφίας και της περιβαλλοντικής αποκατάστασης όπως η απολύμανση του νερού. Η βιβλιογραφία έχει αποκαλύψει ότι τα νανοσωματίδια αποδίδουν καλύτερα όταν το μέγεθός τους κυμαίνεται μεταξύ 10 και 20 nm (Reiss and Hutten, 2005). Σε τόσο μικρή κλίμακα, η επικράτηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων, λόγω της ανομοιόμορφης κατανομής των ηλεκτρονίων τους, τα καθιστά ανεκτίμητα σε διάφορες εφαρμογές. Ας σημειωθεί ότι, οι μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων εξαρτώνται επίσης από το πρωτόκολλο και από τις διάφορες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τους (π.χ. συγκαθίζηση, μικρογαλακτοποίηση, θερμική αποσύνθεση και σύνθεση μέσω ψεκασμού με φλόγα) (Wu et al., 2008).

### 1.5.3 Μηχανικές ιδιότητες

Τα νανοσωματίδια επιδεικνύουν ανόμοιες μηχανικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα μικροσωματίδια και τα υλικά με μακροσκοπικές διαστάσεις. Οι διακριτές μηχανικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων επιτρέπουν τους ερευνητές να αναζητούν νέες εφαρμογές σε πολλά σημαντικά πεδία όπως τριβολογία, επιφανειακή μηχανική, νανοκατασκευή και

νανοκατεργασία. Διαφορετικές μηχανικές παράμετροι όπως οι συντελεστές ελαστικότητας, σκληρότητας, πίεσης, πρόσφυσης και τριβής μπορούν να ερευνηθούν για τη γνώση και κατανόηση της ακριβούς μηχανικής φύσης των νανοσωματιδίων. Εκτός από αυτές τις παραμέτρους, η επιφανειακή επικάλυψη, η πήξη και η λίπανση μπορούν επίσης να βοηθήσουν στις μηχανικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων (Guo et al., 2014).

#### 1.5.4 Θερμικές ιδιότητες

Είναι γνωστό ότι τα μεταλλικά νανοσωματίδια έχουν θερμική αγωγιμότητα υψηλότερη από εκείνη των υγρών σε στερεή μορφή. Για παράδειγμα, η θερμική αγωγιμότητα του χαλκού σε θερμοκρασία δωματίου είναι περίπου 700 φορές μεγαλύτερη από αυτή του νερού και περίπου 3.000 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του λαδιού κινητήρα. Επομένως, τα υγρά που περιέχουν αιωρούμενα στερεά σωματίδια, αναμένεται να εμφανίζουν σημαντικά βελτιωμένη θερμική αγωγιμότητα σε σύγκριση με εκείνα των συμβατικών υγρών μεταφοράς θερμότητας. Τα νανόρευστα (nanofluids) παράγονται με τη διασπορά των στερέων σωματιδίων – νανομετρικής κλίμακας – σε υγρό όπως το νερό, η αιθυλενογλυκόλη ή τα έλαια, και αναμένεται να εμφανίζουν ανώτερες ιδιότητες σε σχέση με εκείνες των συμβατικών υγρών μεταφοράς θερμότητας και υγρών που περιέχουν σωματίδια μικροσκοπικού μεγέθους. Επειδή η μεταφορά θερμότητας λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των σωματιδίων, είναι επιθυμητή η χρήση σωματιδίων με μεγάλη συνολική επιφάνεια, καθώς αυξάνει παράλληλα τη σταθερότητα του εναιωρήματος. Πρόσφατα έχει αποδειχθεί ότι τα νανορευστά που αποτελούνται από CuO ή Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs σε νερό ή αιθυλένιο εμφανίζουν προηγμένη θερμική αγωγιμότητα (Khan et al., 2019).

### 1.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Λαμβάνοντας υπόψη τις μοναδικές ιδιότητες, τα νανοσωματίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μία ποικιλία εφαρμογών. Παραδείγματα αυτών αποτελούν (Khan et al., 2019):

1. Εφαρμογές σε ιατρική και φαρμακευτική: φαρμακευτικοί φορείς (βέλτιστη δοσολογία, μείωση παρενεργειών, αύξηση θεραπευτικής αποτελεσματικότητας) (Alexis et al., 2008), βελτίωση απεικονίσεων σε MRI, επιδιόρθωση ιστών και ανοσοπροσδιορισμός, αποτοξίνωση βιολογικών υγρών, κυτταρικός διαχωρισμός (Laurent et al., 2010), επίδεσμοι πληγών και καθετήρες (αντιμικροβιακή ικανότητα) (Asharani et al., 2009)
2. Εφαρμογές σε βιομηχανία παραγωγής, κατασκευής και υλικών: μικροηλεκτρονική, αεροδιαστημική, φαρμακευτικές βιομηχανίες (Weiss et al., 2006), προϊόντα φυσικής κατάστασης, ηλεκτρονικά και υπολογιστές, ειδών σπιτιού και κήπου, βιοφωτονική και επιστήμη των υλικών (Lei et al., 2015), χημικοί αισθητήρες και βιοαισθητήρες (Unser et al., 2015)
3. Εφαρμογές στο περιβάλλον: Οι κυριότερες περιβαλλοντικές εφαρμογές έγκειται σε τρεις κατηγορίες: (i) περιβαλλοντικά καλοήθη βιώσιμα συστήματα προϊόντων (π.χ. πράσινη χημεία ή πρόληψη της ρύπανσης), (ii) εξυγίανση υλικών μολυσμένων με επικίνδυνες ουσίες (π.χ. αφαίρεση βαρέων μετάλλων όπως υδράργυρος, μόλυβδος, θάλλιο, κάδμιο και αρσενικό από το φυσικό νερό), (iii) περιβαλλοντικά δίκτυα αισθητήρων (Tratnyek and Johnson, 2006)
4. Εφαρμογές στην ηλεκτρονική: έντυπα ηλεκτρονικά (Kosmala et al., 2011), νέας – γενιάς ηλεκτρονικοί αισθητήρες και φωτονικά υλικά (Holzinger et al., 2014), ημιαγώγιμα υλικά – σωλήνες κενού σε διόδους και κρυσταλλολυχνίες, μικροσκοπικά τσιπ (Cushing et al., 2004)
5. Εφαρμογές στη συλλογή ενέργειας: ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, φωτοκαταλυτικές εφαρμογές – παραγωγή ενέργειας από φωτοηλεκτροχημική και ηλεκτροχημική διάσπαση νερού (Avasare et al., 2015; Ning et al., 2016), ηλεκτροχημική μείωση εκπομπών CO<sub>2</sub> των πρόδρομων καυσίμων, ηλιακές κυψέλες και πιεζοηλεκτρικές γεννήτριες, εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας (Khan et al., 2019)
6. Εφαρμογές σε βιομηχανική μηχανική: επίστρωση – επικάλυψη, λίπανση, συγκόλληση

Τέλος, η τεχνολογία των νανοδομημάτων έχει χαρακτηριστεί επαναστατική σε πολλές επιπρόσθετες βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένης της επεξεργασίας (π.χ. υφή τροφίμων, ενθυλάκωση βελτιωτικών γεύσης ή / και οσμών) και συσκευασίας τροφίμων (προστασία από υπεριώδη ακτινοβολία, αισθητήρες παθογόνων, αδιαπέραστο πολυμερές φιλμ) (Khan et al., 2019).

## 1.7 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ

Εκτός από πολλές βιομηχανικές και ιατρικές εφαρμογές, υπάρχουν ορισμένες τοξικότητες που σχετίζονται με τα νανοσωματίδια και άλλα νανοϋλικά (Bahadar et al., 2016) και απαιτείται βασική γνώση αυτών των τοξικών επιδράσεων για την κατάλληλη αντιμετώπισή τους. Τα νανοσωματίδια εισέρχονται στο περιβάλλον μέσω του νερού, του εδάφους και του αέρα κατά τη διάρκεια διαφόρων ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Για παράδειγμα, τα δυνητικά πλεονεκτήματα των μαγνητικών νανοσωματιδίων, όπως το μικρό τους μέγεθος, η υψηλή αντιδραστικότητα και η μεγάλη χωρητικότητα, θα μπορούσαν να αποβούν θανατηφόροι παράγοντες προκαλώντας ασυνήθιστες τοξικές και επιβλαβείς επιδράσεις στα κύτταρα (Khan et al., 2019).

Μελέτες έχουν καταδείξει επίσης ότι τα νανοσωματίδια μπορούν να εισέλθουν σε οργανισμούς κατά την κατάποση ή την εισπνοή και μπορούν να μετατοπιστούν μέσα στο σώμα σε διάφορα όργανα και ιστούς, με δυνατότητα άσκησης των αντιδραστικών – τοξικών επιδράσεών τους (Khan et al., 2019). Επιπρόσθετα, οι χρήσεις των Ag NPs σε πολλά καταναλωτικά προϊόντα οδηγούν στην απελευθέρωσή τους στο υδάτινο περιβάλλον και καθίστανται πηγή διαλυμένου Ag, και άρα τοξικών επιπτώσεων στους υδρόβιους οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων των βακτηρίων, των φυκών, των ψαριών και των δαφνίων (Navarro et al., 2008). Επίσης, ο δυνητικός κίνδυνος στην υγεία των ανθρώπων σχετίζεται τόσο με την μακροπρόθεσμη όσο και με την βραχυπρόθεσμη τοξικότητά του, με μεγάλο αριθμό μελετών να υποδεικνύουν την τοξικότητα των Ag NPs σε κύτταρα θηλαστικών του δέρματος, του εγκεφάλου, του πνεύμονα, του ήπατος, του αναπαραγωγικού και του αγγειακού συστήματος, καθώς και τη δυνατότητα επαγωγής γονιδίων που σχετίζονται με την βλάβη του DNA, τον κυτταρικό κύκλο και την απόπτωση (Ahamed et al., 2010).

Τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιολογικές εφαρμογές, αλλά παρά την ταχεία πρόοδο και την πρώιμη αποδοχή της νανοβιοτεχνολογίας, το δυναμικό των αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία λόγω της παρατεταμένης έκθεσης σε διάφορα επίπεδα συγκεντρώσεων τόσο στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον δεν έχει ακόμη τεκμηριωθεί. Ωστόσο, ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος αναμένεται να αυξηθεί στο μέλλον (Khan et al., 2019).



## 2° ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

### 2.1 ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Περίπου 100 εκατομμύρια τόνοι τροφίμων σπαταλούνται ετησίως στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), σχεδόν το 30% της αλυσίδας εφοδιασμού γεωργικών τροφίμων (Gustavsson et al., 2011), γεγονός που οδηγεί σε τεράστιες περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Verseulen et al., 2012). Τα απόβλητα τροφίμων θα αυξηθούν σε πάνω από 200 εκατομμύρια τόνους έως το 2050 ενώ παράλληλα θα χρειαστεί 50% αύξηση των προμηθειών τροφίμων, παγκοσμίως (Scialabba, 2013). Μεγάλο μέρος της σπατάλης τροφίμων σχετίζεται με τη σύντομη διάρκεια ζωής πολλών φρέσκων προϊόντων. Επιπλέον, εκτιμάται ότι οι ανακρίβειες ή οι παρανοήσεις των ετικετών κατανάλωσης τροφίμων αντιστοιχούν στο 20% της απόρριψης βρώσιμων τροφίμων (Stenmarck et al., 2016).

Πρόσφατα, η συσκευασία τροφίμων αναγνωρίστηκε ως βασικό στοιχείο για την αντιμετώπιση της βασικής πρόκλησης της βιώσιμης κατανάλωσης τροφίμων και κερδίζει το ενδιαφέρον πολλών επιστημόνων (Licciardello, 2017). Η συσκευασία είναι το κεντρικό στοιχείο της διατήρησης της ποιότητας των τροφίμων κυρίως με τον έλεγχο ανταλλαγής αερίων και ατμών με την εξωτερική επιφάνεια, συμβάλλοντας στη διατήρηση της ποιότητάς τους κατά την αποθήκευση, αποτρέποντας ζητήματα ασφαλείας (πρόληψη τροφιμογενών ασθενειών και χημικής μόλυνσης) και παρατείνοντας τη διάρκεια ζωής τους. Επίσης, σημαντικά οφέλη αναμένονται όσον αφορά τη μείωση των απορριμμάτων τροφίμων χάρη στην παράταση της διάρκειας ζωής τους (Matar et al., 2018; Verghese et al., 2015), ειδικά με τη χρήση ενός καλά διαστασιοποιημένου υλικού συσκευασίας προσαρμοσμένο στις ανάγκες συντήρησης τροφίμων (Angellier – Coussy et al., 2013).

Όταν απορρίπτεται ένα διατροφικό προϊόν, απορρίπτεται επίσης και η συσκευασία του, οδηγώντας σε πρόσθετη περιβαλλοντική επιβάρυνση. Επί του παρόντος, οι περισσότερες συσκευασίες έχουν βάση το πλαστικό. Η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών αυξήθηκε κατά 4.2% μεταξύ του 2015 και 2016 και άγγιξε τα 335 εκατομμύρια τόνους. 23 εκατομμύρια τόνοι πλαστικών συσκευασιών παράγονται κάθε χρόνο στην Ευρώπη (92 εκατομμύρια τόνοι αναμένονται το 2050) (Guillard et al., 2018). Μετά από τη χρήση τους, το 40% καταλήγει σε χώρους υγειονομικής ταφής, που αντιστοιχεί σε 9 εκατομμύρια

τόνους απορριμμάτων πλαστικών συσκευασιών που συσσωρεύονται στα εδάφη, ενώ παράλληλα, το 32% διαρρέει από τη συλλογή και τα συστήματα διαλογής και καταλήγει στο έδαφος και τους ωκεανούς (Jambeck et al., 2015). Αυτά τα θαλάσσια και εδαφικά απορρίμματα υποβαθμίζονται σε μικρο – και έπειτα σε νανο – μεγέθους σωματίδια, τα οποία δυνητικά θα μπορούσαν να διεισδύσουν σε ζωντανούς οργανισμούς, όπως ψάρια, και στη συνέχεια μέσω της τροφικής αλυσίδας να καταλήξουν στους ανθρώπους με δραματικά επιβλαβείς μακροπρόθεσμες ανεπιθύμητες ενέργειες (Guillard et al., 2018).

Για την αντιμετώπιση ζητημάτων που σχετίζονται με τη συσκευασία τροφίμων με βάση το πλαστικό, πολλή μεγάλη προσοχή δόθηκε στις πρώτες ύλες για την αντικατάστασή τους, όπως θα περιγραφεί παρακάτω (Guillard et al., 2018).

## 2.2 ΒΑΣΙΚΟΣ ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Η συσκευασία είναι η επιστήμη, η τέχνη και η τεχνολογία εσώκλισης ή προστασίας προϊόντων για διανομή, αποθήκευση, πώληση και χρησιμοποίηση. Η συσκευασία έχει τη δική της σημασία στις επιχειρήσεις καθώς επιτρέπει τη μεταφορά προϊόντων από τον κατασκευαστή – παραγωγό στους πελάτες και τους καταναλωτές (Ojha et al., 2015). Οι πρωταρχικοί θεμελιώδεις ρόλοι της συσκευασίας τροφίμων είναι η διατήρηση της ποιότητας, της ασφάλειας και της πληρότητας των τροφίμων, η μείωση των απορριμμάτων τροφίμων και των τροφιμογενών ασθενειών, και η μείωση του περιβαλλοντικού και οικονομικού αντίκτυπου που προκύπτει από την παραγωγή και διανομή μη – βρώσιμων τροφίμων (Guillard et al., 2018; Ojha et al., 2015). Ως εκ τούτου, η συσκευασία τροφίμων έχει χρησιμοποιηθεί για (Ojha et al., 2015; Sarkar and Kuna, 2020; Sedlacekova, 2017):

1. Περιορισμό (εσώκλιση) του προϊόντος
2. Προστασία του προϊόντος από εξωτερικές επιρροές
3. Διανομή και ιχνηλασιμότητα του προϊόντος
4. Αποθήκευση και συντήρηση του προϊόντος
5. Ευκολία και προσέλκυση καταναλωτών
6. Φορέας διατροφικών πληροφοριών – Ενημέρωση καταναλωτών
7. Παρουσίαση προϊόντος στους καταναλωτές

Συμπερασματικά, ο στόχος της συσκευασίας τροφίμων είναι να παρουσιάσει τα τρόφιμα με οικονομικά αποδοτικό τρόπο που να ανταποκρίνεται στις βιομηχανικές απαιτήσεις καθώς και στις προσδοκίες, ανάγκες και επιθυμίες των καταναλωτών, διατηρώντας παράλληλα την ασφάλεια των τροφίμων και ελαχιστοποιώντας τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο (Coles 2003; Marsh and Bugusu, 2007).

### 2.2.1 Εσώκλιση – περιορισμός – σφράγιση προϊόντος

Ο ρόλος της εσώκλισης είναι ο περιορισμός του προϊόντος και των μερών του και η αποτροπή διαρροών και απωλειών, από τη γραμμή συσκευασίας έως τις φάσεις μεταφοράς μέχρι να φτάσει στο σπίτι του καταναλωτή. Ορισμένα προϊόντα μπορεί να έχουν επικίνδυνες συνέπειες όταν δεν εσωκλείονται σωστά μέσα σε μία συσκευασία. Επίσης, εάν ένα προϊόν που αποτελείται από πολλά μέρη δεν τα περιέχει όλα ή τις οδηγίες χρήσης, το προϊόν υποβαθμίζεται και καθίσταται ακατάλληλο προς χρήση. Κάθε τύπος συσκευασίας έχει τις ευαίσθητες περιοχές του που μπορεί να υποστούν ζημιά και να προκαλέσουν απώλεια του περιεχομένου και, ως εκ τούτου, οι παραγωγοί επιβάλλουν πρωτόκολλα και δοκιμές συσκευασίας για να διασφαλίσουν την ορθή εσώκλιση των περιεχομένων (Sedlacekova, 2017).

### 2.2.2 Προστασία

Από τα αρχαία χρόνια, τα προϊόντα που χρησιμοποιούσαν οι άνθρωποι, όπως εργαλεία, ρούχα ή τρόφιμα, έπρεπε να μεταφερθούν στα σπίτια τους χωρίς να μεταποιηθούν τα προϊόντα από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως τον αέρα, την σκόνη, τους κραδασμούς, τις καιρικές συνθήκες ή τα ζώα. Η λειτουργία προστασίας της συσκευασίας αντιπροσωπεύει την αποτροπή παρέμβασης όλων των εξωτερικών δυνάμεων στο εσωτερικό του προϊόντος (μικροβιακή μόλυνση, διείσδυση υδρατμών και αερίων, όπως O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, αιθυλένιο και άλλων πτητικών ενώσεων που συμβάλλουν στην οσμή μέσα ή έξω από τη συσκευασία, φυσικές βλάβες όπως θραύση, διαρροή, απώλεια προϊόντος), κατά τη διάρκεια της μεταφοράς ή της αποθήκευσης. Ορισμένα προϊόντα απαιτούν επίσης ειδικά επίπεδα θερμοκρασίας ή υγρασίας για τη διατήρηση του σχήματος

ή του σκοπού τους, επομένως η συσκευασία πρέπει να προστατεύει το περιεχόμενο από την αλλαγή της φύσης τους. Προκειμένου να παρέχετε επαρκής προστασία είναι απαραίτητη η κατανόηση των χαρακτηριστικών του προϊόντος και η αντιμετώπιση των δυνητικών κινδύνων που θα μπορούσαν να τα παραβιάσουν (Sarkar and Kuna, 2020; Sedlacekova, 2017).

### 2.2.3 Συντήρηση

Αυτή η λειτουργία δεν είναι καθολική για όλα τα προϊόντα, και θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ειδικά όταν πρόκειται για προϊόντα διατροφής, φαρμακευτικά σκευάσματα και άλλα ευπαθή προϊόντα. Η σημασία της συντήρησης είναι η διατήρηση των προϊόντων σε ελεγχόμενο περιβάλλον, ώστε να παραμείνουν ασφαλή για χρήση για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Το κλειδί για τη σωστή συντήρηση είναι η συσκευασία του προϊόντος ενώ βρίσκεται σε ασφαλή κατάσταση βάσει μηχανισμών αλλοίωσης των προϊόντων. Τα χαρακτηριστικά της συσκευασίας πρέπει επομένως να είναι σε θέση να αντιμετωπίσουν πιθανές αιτίες αλλοίωσης, με στόχο τη διατήρηση του προϊόντος στην επιθυμητή κατάσταση. Η συντήρηση είναι απαραίτητη για προϊόντα που πρέπει να διατηρούν ορισμένα επίπεδα οξυγόνου, υγρασίας, πτητικότητας ή είναι ευαίσθητα στο φως (Sedlacekova, 2017).

### 2.2.4 Ευκολία

Με βάση το γεγονός ότι η συσκευασία είναι ένα εργαλείο που βοηθά τα αγαθά να παραμείνουν σε επιθυμητή κατάσταση όταν φτάνουν στους καταναλωτές, θα πρέπει επίσης να είναι βολικό για αυτά να μεταφερθούν, να ανοιχθούν, ενώ παράλληλα να διατηρούνται ασφαλή. Όπως είναι γνωστό, οι πελάτες λαμβάνουν αποφάσεις ενώ ψωνίζουν και η θεμελιώδης επιλογή είναι η ποσότητα και το μέγεθος του προϊόντος που θα αγοράσουν ανάλογα με τις ανάγκες, την ευκολία τους, την τιμή και την προτίμησή τους. Ως εκ τούτου, οι περισσότεροι κατασκευαστές προσφέρουν τα προϊόντα τους σε διάφορα μεγέθη και σχήματα ώστε να ικανοποιήσουν τις ανάγκες των καταναλωτών (Sedlacekova, 2017).

### 2.2.5 Πληροφόρηση

Υπάρχουν πολλές κατηγορίες πληροφοριών που περιλαμβάνονται σε κάθε συσκευασία, όπως:

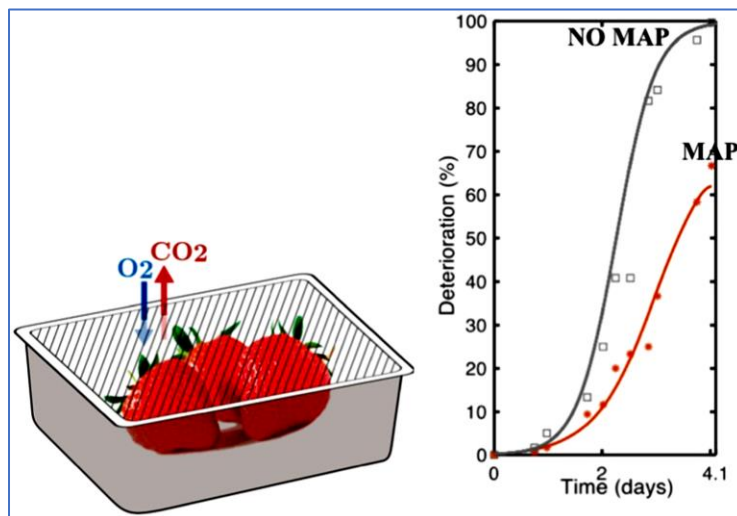
- *Πληροφορίες ιχνηλασιμότητας:* είναι συνήθως σε μορφή γραμμικού κώδικα και περιλαμβάνει τα δεδομένα του προϊόντος, τα οποία δεν είναι διαθέσιμα στους τελικούς χρήστες του προϊόντος, αλλά είναι απαραίτητες για να φτάσει ένα προϊόν στον πελάτη
- *Πληροφορίες προϊόντος:* αποτελούνται από δεδομένα που περιγράφουν τους όγκους των συστατικών, τη χώρα προέλευσης, τον παραγωγό και το διανομέα των διατροφικών προϊόντων
- *Πληροφορίες μάρκετινγκ και επωνυμίας:* λογότυπα, ονόματα προϊόντων, σλόγκαν επωνυμίας, είναι εργαλεία που χρησιμοποιούν οι εταιρείες για να επισημάνουν στους πελάτες ποιο προϊόν αγοράζουν. Σε κάθε κατάσταση λιανικής, οι άνθρωποι μπορούν να επιλέξουν από δεκάδες διαφορετικές μάρκες σε κάθε κατηγορία προϊόντων, γεγονός που καθιστά τον ανταγωνισμό μεταξύ των εμπορικών επωνυμιών ακόμη πιο δύσκολο. Επιπλέον, το χρώμα είναι ένα από τα εργαλεία για την περιγραφής μίας υποκατηγορίας προϊόντων όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του γάλακτος.

### 2.2.6 Συσκευασία με τροποποιημένη ατμόσφαιρα

Οι λειτουργικές ιδιότητες της συσκευασίας θα πρέπει να ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις των τροφίμων, ειδικά όσον αφορά τις ιδιότητες μεταφοράς μάζας. Η μεταφορά μάζας μέσω του υλικού συσκευασίας (μεταφορά αερίων, υδρατμών, αρωματικών ενώσεων κ.λπ.) διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο των αντιδράσεων αποδόμησης των τροφίμων και, κατά συνέπεια, της διάρκειας ζωής των τροφίμων. Για παράδειγμα, ο έλεγχος της συγκέντρωσης  $O_2$  στον κενό χώρο περιορίζει τις αντιδράσεις οξειδωσης και την ανάπτυξη αερόβιων μικροοργανισμών, δύο κύριες αιτίες της υποβάθμισης των τροφίμων κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Αυτή η τεχνολογία καλείται συσκευασία με τροποποιημένη ατμόσφαιρα (Modified Atmosphere Packaging, MAP), και βασίζεται στην τροποποίηση της εσωτερικής ατμόσφαιρας με στόχο την επίτευξη βέλτιστης ατμόσφαιρας

βάσει των ιδιοτήτων μεταφοράς μάζας του υλικού συσκευασίας, ιδιαίτερα της διαπερατότητας σε αέρια και ατμούς από την εξωτερική προς την εσωτερική ατμόσφαιρα. Οι ιδιότητες διαπερατότητας της συσκευασίας τροφίμων, καλούνται επίσης και ιδιότητες φραγμού, και σπάνια πληρούν πλήρως τις απαιτήσεις των τροφίμων. Αυτές οι ιδιότητες φραγμού είναι είτε πολύ χαμηλές (περίπτωση ευαίσθητων σε O<sub>2</sub> προϊόντων τροφίμων, στα οποία απαιτούνται υλικά υψηλού φραγμού) ή υψηλές (Guillard et al., 2018). Η συσκευασία δεν συμβάλλει αποτελεσματικά και επαρκώς στη διατήρηση της ποιότητας των τροφίμων, αν και πολύ υψηλότερα οφέλη θα μπορούσαν να επιτευχθούν με τη χρήση καλά διαστασιολογημένου υλικού συσκευασιών (Εικόνα 5) (Matar et al., 2018; Verghese et al., 2015).

Η συσκευασία θεωρείται συνήθως εσφαλμένα ως πρόσθετο οικονομικό και περιβαλλοντικό κόστος και όχι προστιθέμενη αξία για την μείωση της απώλειας τροφίμων μέσω βελτίωσης της διάρκειας ζωής τους. Για την επίλυση των περιβαλλοντικών ζητημάτων των συστημάτων τροφίμων / συσκευασιών, είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη οι επιπρόσθετες περιβαλλοντικές επιπτώσεις του υλικού συσκευασίας, και η συμβολή του στην μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκύπτουν από την απώλεια και την σπατάλη τροφίμων (Angellier – Coussy et al., 2013).



**Εικόνα 5:** Όφελος της MAP για τον περιορισμό του ρυθμού υποβάθμισης των φραουλών της ποικιλίας "Charlotte". (Matar et al., 2018)

## 2.3 ΣΥΝΗΘΗ ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ

Το υλικό συσκευασίας διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της διάρκειας ζωής ενός προϊόντος διατροφής. Η επιλογή των σωστών υλικών συσκευασίας και τεχνολογίας είναι πολύ σημαντική, καθώς βοηθάει στη διατήρηση της ποιότητας του προϊόντος κατά τη διανομή και την αποθήκευση. Παραδοσιακά, υλικά συσκευασίας που έχουν χρησιμοποιηθεί στη συσκευασία τροφίμων περιλαμβάνουν το χαρτί, τα χαρτόνια, το γυαλί, τα μέταλλα και τα πλαστικά. Σήμερα, οι συσκευασίες τροφίμων αποτελούν έναν συνδυασμό υλικών, προς εκμετάλλευση κάθε λειτουργικής ή αισθητικής ιδιότητας κάθε υλικού. Καθώς η έρευνα συνεχίζει να βελτιώνει τις ιδιότητες της συσκευασίας τροφίμων, συμβάλλει στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, με παράλληλη βελτίωση των ιδιοτήτων υποβάθμισης του υλικού συσκευασίας (Marsh and Bugusu, 2007; Sarkar and Kuma, 2020).

### 2.3.1 Γυαλί

Το γυαλί έχει μία εξαιρετικά μακρά ιστορία στη συσκευασία τροφίμων. Τα πρώτα γυάλινα αντικείμενα για την συγκράτηση των τροφίμων χρονολογούνται από το 3.000 π.Χ. (Sacharow and Griffin, 1980). Η διαδικασία σχηματισμού του γυαλιού περιλαμβάνει τη θέρμανση ενός μίγματος άμμου (73%) – η οποία αποτελείται από πυριτία (99% SiO<sub>2</sub>) ως κύριο συστατικό, και επιπρόσθετα σπασμένο γυαλί (“cullet”) (15 – 30% του συνολικού βάρους), τέφρα / ανθρακικό νάτριο (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), ασβεστόλιθο / ανθρακικό ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub> ή CaCO<sub>3</sub>.MgCO<sub>3</sub>) και αλουμίνα (σταθεροποιητές) – σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (1350 – 1600 °C) έως ότου το μίγμα λιώσει σε μία παχύρρευστη υγρή μάζα, η οποία χυτεύεται σε καλούπια διαφόρων σχημάτων. Τα ανακυκλώσιμα σπασμένα κομμάτια γυαλιού (“cullet”) χρησιμοποιούνται επίσης και για την κατασκευή πρώτων υλών (έως και 60% του συνόλου) (Fellows, 2000; Marsh and Bugusu, 2007). Τα γυάλινα δοχεία που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροφίμων είναι συνήθως επικαλυμμένα με μία επιφανειακή απορροή, για τη βελτίωση της αντοχής και τη μείωση της θραύσης. Η βελτιωμένη αντίσταση θραύσης επιτρέπει στους κατασκευαστές να χρησιμοποιούν λεπτότερο γυαλί, κάτι που μειώνει το βάρος και το καθιστά καλύτερο στη μεταφορά και την απόρριψη (McKown, 2000). Επειδή

είναι αδρανές με σχεδόν όλα τα τρόφιμα, το γυαλί έχει πολλά πλεονεκτήματα σε εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων, με συχνότερες στη βιομηχανία αφεψημάτων και αλκοολούχων ποτών (Ojha et al., 2015; Sarkar and Kuna, 2020).

### 2.3.2 Μέταλλο

Το μέταλλο είναι το πιο ευέλικτο από όλες τις μορφές συσκευασίας και διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη διαδικασία συσκευασίας, συντήρησης και αποθήκευσης τροφίμων – «Κονσερβοποίηση». Κατά τη διάρκεια του περασμένου αιώνα, τα κονσερβοποιημένα τρόφιμα αποτέλεσαν σημαντικό μέρος της διατροφής τόσο στις αναπτυγμένες όσο και στις αναπτυσσόμενες χώρες. Το μέταλλο, προσφέρει έναν συνδυασμό εξαιρετικής φυσικής προστασίας και ιδιότητες φραγμού. Η δυνατότητα διαμόρφωσης, ανακυκλωσιμότητας και αποδοχής των καταναλωτών, το καθιστούν πολυεπίπεδο υλικό (Marsh and Bugusu, 2007; Ojha et al., 2015; Sarkar and Kuna, 2020).

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται ευρέως στη συσκευασία είναι το αλουμίνιο και ο χάλυβας (Marsh and Bugusu, 2007; Ojha et al., 2015; Sarkar and Kuna, 2020). Το αλουμίνιο είναι ένα ελαφρύ, ασημόλευκο μέταλλο που προέρχεται από μεταλλεύματα βωξίτη, όπου υπάρχει σε συνδυασμό με οξυγόνο ως αλουμίνα. Το μαγνήσιο και το μαγγάνιο προστίθενται συχνά στο αλουμίνιο για τη βελτίωση των ιδιοτήτων αντοχής (Page et al., 2003). Το οξειδίο του αλουμινίου, που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων ως πρωτογενής συσκευασία, παρέχει μία αποτελεσματική ιδιότητα φραγμού έναντι του αέρα, της θερμοκρασίας, της υγρασίας και των χημικών ουσιών. Σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, η ελασιμότητά του το καθιστά πολυχρηστικό καθώς μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε λεπτά φύλλα, να διπλωθεί ή να περιτυλιχθεί. Επίσης δεδομένου ότι είναι εύκολο να ανακτηθεί και να επεξεργαστεί σε νέα προϊόντα, καθίσταται ιδανικό ανακυκλώσιμο υλικό. Το αλουμίνιο που χρησιμοποιείται στην συσκευασία τροφίμων χρησιμοποιείται κυρίως για την κατασκευή αλουμινόχαρτου και δοχείων ποτών (κουτάκια αναψυκτικών και αλκοολούχων ποτών) και τροφίμων (κονσέρβες) (Ojha et al., 2015; Sarkar and Kuna, 2020).



### 2.3.3 Πλαστικό

Το πλαστικό ανακαλύφθηκε το 1800 μ.Χ. αλλά δεν χρησιμοποιήθηκε σε καμία συσκευασία μέχρι τον 20<sup>ο</sup> αιώνα, και ειδικότερα κατά τη διάρκεια του Β' Παγκόσμιου Πολέμου (Risch, 2009). Το πλαστικό είναι εξαιρετικά ελατό και μπορεί να καλουπωθεί σε διάφορα αντικείμενα. Λόγω του χαμηλού κόστους, της ευκολίας κατασκευής και της στεγανότητάς του χρησιμοποιείται σε μία πληθώρα προϊόντων. Στις ανεπτυγμένες οικονομίες, περίπου το 1/3 του πλαστικού χρησιμοποιείται στη συσκευασία (Andrady and Neal, 2009). Ακόμα και αν υπάρχουν πολλές ανησυχίες σχετικά με την ασφάλειά του, η χρήση του στην συσκευασία τροφίμων αυξάνεται σε σύγκριση με τα παραδοσιακά υλικά όπως το γυαλί και το μέταλλο λόγω του χαμηλού κόστους και των λειτουργικών πλεονεκτημάτων όπως η ικανότητα χρησιμοποίησής του σε φούρνο μικροκυμάτων, και των απεριόριστων μεγεθών και σχημάτων του (Lopez – Rubio et al., 2004).

Το πλαστικό κατασκευάζεται με πολυμερισμό συμπύκνωσης (πολυσυμπύκνωση) ή προσθήκης (πολυπροσθήκη) μονομερών μονάδων. Στην πολυσυμπύκνωση, η αλυσίδα πολυμερούς αναπτύσσεται από αντιδράσεις συμπύκνωσης μεταξύ μορίων και συνοδεύεται από τον σχηματισμό χαμηλού μοριακού βάρους υποπροϊόντων όπως νερό και μεθανόλη. Η πολυσυμπύκνωση περιλαμβάνει μονομερή με τουλάχιστον 2 λειτουργικές ομάδες, όπως αλκοόλη, αμίνη ή καρβοξυλικές ομάδες. Πολλαπλοί τύποι πλαστικών χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροφίμων, συμπεριλαμβανομένων πολυολεφινών, πολυβινυλοχλωριδίου, χλωριούχου πολυβινυλιδενίου, πολυστυρολίου, πολυαμιδίου και αιθυλενο – βινυλικής αλκοόλης (Ojha et al., 2015). Αν και περισσότεροι από 30 τύποι πλαστικών έχουν χρησιμοποιηθεί ως υλικά συσκευασίας (Lau and Wong, 2000), οι πολυολεφίνες και οι πολυεστέρες είναι οι περισσότερο κοινοί. Το τereφθαλικό πολυαιθυλένιο (PolyEthylene Terephthalate, PET or PETE), το πολυανθρακικό και ναφθαλικό πολυαιθυλένιο (PolyEthylene Naphthalate, PEN) είναι πολυεστέρες, οι οποίοι αποτελούν πολυμερή συμπύκνωσης που σχηματίζονται από εστέρες μονομερών μέσω της αντίδρασης καρβοξυλικού οξέος και αλκοόλης. Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος πολυεστέρας στη συσκευασία τροφίμων είναι το PET, ιδιαίτερα στα ποτά, αναψυκτικά και μεταλλικά νερά. Η χρήση του PETE για την κατασκευή πλαστικών φιαλών για ανθρακούχα ποτά αυξάνεται με σταθερούς ρυθμούς (Van – Willige et al., 2002).

### 2.3.4 Χαρτί

Η χρήση χαρτιού και χαρτονιού στην συσκευασία τροφίμων θεωρείται η παλαιότερη μορφή εύκαμπτης συσκευασίας που χρονολογείται από τον 17<sup>ο</sup> αιώνα με αυξημένη χρήση στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα (Kirwan, 2003). Σχεδόν όλα τα χαρτιά που χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία τροφίμων κατασκευάζονται από ίνες κυτταρίνης που προέρχονται από το ξύλο (ξυλοπολτός) (άλλες πηγές αποτελούν το βαμβάκι, το λινάρι, το σπάρτο, το άχυρο, η κλωστική κάνναβη, η μανίλα και τα γιούτα (Ojha et al., 2015; Sarkar and Kuna, 2020). Το πρώτο βήμα κατασκευής χαρτιού ή χαρτονιού είναι η πολτοποίηση με μηχανική άλεση του ξύλου. Έπειτα, ο πολτός υποβάλλεται σε διάφορες επεξεργασίες με χημικές ουσίες όπως λεπτοκτόνα και ενισχυτικούς παράγοντες για την παραγωγή προϊόντος χαρτιού (Marsh and Bugusu, 2007; Brennan, 2006). Επιπρόσθετα, όταν το χαρτί χρησιμοποιείται ως κύρια συσκευασία, είναι σχεδόν πάντα επεξεργασμένη, επικαλυμμένη, πολυστρωματική ή λακαρισμένη με υλικά όπως κεριά, ρητίνες ή βερνίκια για τη βελτίωση της λειτουργικής και προστατευτικής τους ιδιότητας (Sarkar and Kuna, 2020). Οι κύριοι τύποι χαρτιών που χρησιμοποιούνται ως υλικό συσκευασίας είναι οι εξής (Marsh and Bugusu, 2007; Brennan, 2006): (Α) Χαρτί Kraft: κατασκευασμένο από θειικό πολτό (επεξεργασμένο με αλκάλια). Χρησιμοποιείται για σακούλες και χαρτιά περιτυλίγματος π.χ. συσκευασία αλευριού και ζάχαρης, (Β) Χαρτί θειώδους: κατασκευασμένο από πολτό επεξεργασμένο με οξέα. Χρησιμοποιείται με τη μορφή φακελίσκων, περιτυλιγμάτων ή σάκων κυρίως για την συσκευασία προϊόντων ζαχαροπλαστικής, (Γ) Λαδόκολλα: κατασκευασμένη από θειώδες πολτό (επεξεργασμένο με οξύ). Χρησιμοποιείται για το τύλιγμα λιπαρών τροφίμων, σνακ, μπισκότων, καραμελών κ.λπ.

### Χαρτόνι

Το χαρτόνι χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στις αρχές του 1800 για την κατασκευή πτυσσόμενων χαρτοκιβωτίων (Risch, 2009). Παράγεται από το ίδιο υλικό όπως το χαρτί αλλά σε αντίθεση με το χαρτί, είναι παχύτερο με μεγαλύτερο βάρος ανά μονάδα επιφάνειας. Συνίσταται συχνά από δύο ή περισσότερα στρώματα πολτού διαφορετικής ποιότητας με συνολικό πάχος 300 – 1100 μm. Χρησιμοποιείται συνήθως για την κατασκευή δευτερογενών ή τριτογενών πακέτων όπως κουτιά, χαρτόνια και δίσκους φαγητού. Σπάνια έρχονται σε άμεση επαφή με τα τρόφιμα (Sarkar and Kuna, 2020).

## 2.4 ΤΡΕΧΟΥΣΕΣ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΤΟΜΕΑ ΤΗΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

Στον παγκόσμιο τομέα συσκευασίας τροφίμων, οι εμπορεύσιμες καινοτομίες εστιάζουν ουσιαστικά σε πρακτικές και εύχρηστες πτυχές των καταναλωτών. Ορισμένες από τις καινοτομίες που διατίθενται στο εμπόριο ισχυρίζονται ότι είναι βιώσιμες βάσει πόρων ή βιοαποικοδομησιμότητας, αλλά χωρίς πλήρη αξιολόγηση του συνολικού περιβαλλοντικού τους οφέλους. Εντούτοις, οι περισσότερες από τις εν λόγω – φιλικές προς το περιβάλλον – καινοτομίες είναι λιγότερο φιλικές από το αναμενόμενο: για παράδειγμα, τα υλικά ποικίλλουν σημαντικά ως προς την ποσότητα των ανανεώσιμων πηγών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεσή τους, ενώ μπορεί να μην είναι λιπασματοποιήσιμα, όπως συχνά ισχυρίζεται. Επιπρόσθετα, καμία από αυτές τις «βιώσιμες» καινοτομίες δεν εξυπηρετούν το όφελος της πραγματικής τους χρήσης, δηλαδή την μείωση της απώλειας τροφίμων. Ως εκ τούτου, η βιώσιμη κατανάλωση τροφίμων, θα πρέπει να γεφυρωθεί με τον R & D τομέα, συμβάλλοντας στην ανάπτυξη ενός πλήθους καινοτόμων τεχνολογιών συσκευασίας, οι οποίες δύνανται να βελτιώσουν τη βιωσιμότητα των συσκευασμένων τροφίμων (Khan et al., 2019).

Έχει γίνει πολλή έρευνα για την ανάπτυξη λύσεων βιο – συσκευασίας, δηλαδή, είτε βιολογικής βάσης υλικά συσκευασίας από ανανεώσιμες πηγές ή / και βιοαποικοδομήσιμα υλικά. Ωστόσο, οι ενδιαφερόμενοι έρχονται αντιμέτωποι με δυσκολίες που προκύπτουν από συγκεκριμένα τεχνικά ζητήματα, που μέχρι σήμερα, εμποδίζουν την μεγάλη πρόσληψή τους στην αγορά. Επιπλέον, η έλλειψη εργαλείων που θα βοηθήσουν τους χρήστες να προσαρμόσουν την συσκευασία στις ανάγκες των τροφίμων (π.χ. ιδιότητες μεταφοράς μάζας στην συσκευασία τροφίμων) και να αποκωδικοποιήσουν την πραγματική βιωσιμότητα των καινοτομιών βιολογικής συσκευασίας και γενικά της συσκευασίας – ειδικότερα με όρους απώλειας τροφίμων – εμποδίζει τους ενδιαφερόμενους να κατανοήσουν πλήρως τις οικονομικές, κοινωνικές και περιβαλλοντικές ευκαιρίες αυτών των καινοτομιών (Khan et al., 2019).

## 3<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Τα νανοσωματίδια αργύρου (Silver Nanoparticles, AgNPs) έχουν κερδίσει τεράστια δημοτικότητα στην επιστημονική βιβλιογραφία λόγω των αποκλειστικών και επιθυμητών αντιβακτηριακών ιδιοτήτων τους έναντι ενός ευρέος φάσματος βακτηρίων. Η κατασκευή αντιμικροβιακών συσκευασιών τροφίμων έχει αυξηθεί πρόσφατα, ιδιαίτερα στην βιομηχανία τροφίμων λόγω των απαιτήσεων τόσο των καταναλωτών όσο και των βιομηχανιών τροφίμων για ασφαλή και υψηλής ποιότητας τρόφιμα (Istiqola and Syafiuddin, 2020).

### 3.1 ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Η μικροβιακή μόλυνση των τροφίμων είναι ένα από τα κύρια προβλήματα της βιομηχανίας τροφίμων, λαμβάνοντας υπόψη την σπατάλη των χαλασμένων προϊόντων και των επιπτώσεων στη δημόσια υγεία λόγω των τροφιμογενών ασθενειών. Ως εκ τούτου, τα συστήματα διασφάλιση ποιότητας τροφίμων στις διαδικασίες παραγωγής είναι απαραίτητα για τη δημιουργία προϊόντων που δεν περιέχουν μικροβιολογικούς κινδύνους. Επιπλέον, οι τεχνολογίες επεξεργασίας μπορεί να συμβάλλουν στην διατήρηση της ποιότητας των τροφίμων κατά τη διάρκεια διατήρησης του αναλώσιμου προϊόντος. Οι αντιμικροβιακές επιδράσεις μπορεί να επιτευχθούν με άμεση ενσωμάτωση βιοκτόνων παραγόντων σε τρόφιμα ή σε περιβάλλοντες χώρους (Carbone et al., 2016). Σε αυτό το πλαίσιο, έχουν αναπτυχθεί ενεργές συσκευασίες με αντιμικροβιακές ιδιότητες για διαφορετικά τρόφιμα, ιδιαίτερα συσκευασίες με δραστικές βιοκτόνες ουσίες, που μπορούν να αυξήσουν την ποιότητα και τη διάρκεια ζωής του προϊόντος, καθώς και να αποτρέψουν την αλλοίωση που προκαλείται από την μικροβιακή δράση (Fernandez et al., 2010; Gallocchio et al., 2016; Mahdi et al., 2012).

Τα πρώτα και πιο χρησιμοποιούμενα υλικά σε ενεργές συσκευασίες ήταν τα οργανικά οξέα, τα ένζυμα και τα πολυμερή (βιοαποικοδομήσιμο και μη – αποικοδομήσιμο). Πρόσφατα, έχουν εισαχθεί τα νανοσωματίδια μετάλλων ή τα μεταλλικά

οξειδία δεδομένου των μεγαλύτερων πλεονεκτημάτων σε σύγκριση με τα οργανικά και τα ανόργανα οξέα, και την ανθεκτικότητά τους σε πιο ακραίες συνθήκες επεξεργασίας (Carbone et al., 2016), όπως η έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες (Emamifar et al., 2012). Τα μεταλλικά NPs μπορούν να ληφθούν με φυσικές, χημικές ή βιολογικές μεθόδους και η αντιμικροβιακή τους δραστηριότητα ποικίλλει ανάλογα με τη μέθοδο σύνθεσής τους (Duran et al., 2010). Επί του παρόντος, η έρευνα για τη βιολογική σύνθεση των NPs έχει αυξηθεί σημαντικά, με έμφαση στη μικροβιακή παραγωγή αυτών των ενώσεων, καθώς θεωρείται η πιο αξιόπιστη και οικολογικά ορθή μέθοδος (Wei et al., 2012). κεφάλαιο 3 (1)

Μεταξύ των μεταλλικών νανοσωματιδίων, τα νανοσωματίδια αργύρου έχουν μελετηθεί ευρέως λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους και της εκτεταμένης εφαρμογής τους στην παραγωγή βιοϋλικών (AbdelRahim et al., 2017), καθώς και στις βιομηχανίες τροφίμων, καλλυντικών, ειδών ένδυσης και φαρμακευτικών προϊόντων (Chen et al., 2016; Kanmani and Lim, 2013). Επιπλέον, σε σύγκριση με άλλα μέταλλα, ο άργυρος παρουσιάζει τη χαμηλότερη τοξικότητα για τα ζωικά κύτταρα. Επομένως, οι πιο πρόσφατες μελέτες σχετικά με τις αντιμικροβιακές νανοενώσεις στις συσκευασίες τροφίμων είναι βασισμένες στα AgNPs (Emamifar et al., 2012; Gallochio et al., 2016; Martinez – Abad et al., 2012).

### 3.2 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΗΝ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Η αντιμικροβιακή συσκευασία που βασίζεται σε AgNPs είναι μία πολλά υποσχόμενη μορφή ενεργούς συσκευασίας τροφίμων που διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην επέκταση της διάρκειας ζωής των τροφίμων και στην μείωση του δυνητικού κινδύνου των παθογόνων μικροοργανισμών. Τα AgNPs είναι αντιμικροβιακοί παράγοντες που έχουν ένα ευρύ φάσμα δράσης, συμπεριλαμβανομένων των παθογόνων βακτηρίων και μυκήτων αλλοίωσης τροφίμων. Τα AgNPs μπορούν να ενσωματωθούν σε βιοαποικοδομήσιμα και μη – βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή για την παραγωγή συσκευασιών τροφίμων με αντιμικροβιακές ιδιότητες, οδηγώντας σε μεγαλύτερη ασφάλεια και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του τροφίμου (Carbone et al., 2016).

Σύμφωνα με τον τύπο της μήτρας που χρησιμοποιείται για να φιλοξενήσει τα AgNPs, δημιουργούνται δύο υποκατηγορίες: (i) μη – βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές και (ii) βιοαποικοδομήσιμη – βρώσιμη μεμβράνη επικάλυψης κατασκευασμένη είτε από πολυμερές ή από σταθεροποιητικό παράγοντα. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι και στις δύο περιπτώσεις η προσθήκη AgNPs σε πολυμερείς μήτρες μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό τη διαπερατότητα της μεμβράνης με επακόλουθη επίδραση στην ποιότητα του προϊόντος (Carbone et al., 2016).

### 3.2.1 Νανოსύνθετες συσκευασίες βασισμένες σε AgNPs / μη – αποικοδομήσιμη μήτρα πολυμερούς

Μεταξύ των μη – αποικοδομήσιμων πολυμερών περιλαμβάνεται το πολυαιθυλένιο (PolyEthylene, PE), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PolyVinyl Chloride, PVC) και η αιθυλενική βινυλική αλκοόλη (Ethylene Vinyl Alcohol, EVOH), τα οποία είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα πολυμερή που μπορούν να φιλοξενήσουν AgNPs στην συσκευασία τροφίμων. Το PE είναι το πιο κοινό πλαστικό που κατασκευάζεται με προσθήκη αιθυλενίου σε μια διαδικασία πολυμερισμού. Μεταξύ των δύο βασικών μορφών πολυαιθυλενίου – του υψηλής – πυκνότητας πολυαιθυλενίου (High – Density PolyEthylene, HDPE) και του χαμηλής – πυκνότητας πολυαιθυλενίου (Low – Density PolyEthylene, LDPE) – το τελευταίο είναι πιο ελαστικό, διαφανές και ανθεκτικό στην υγρασία και επομένως μόνο αυτή η μορφή χρησιμοποιείται για την κατασκευή μεμβρανών επικάλυψης, κατάλληλες για την αποθήκευση φρέσκων τροφίμων. Το PVC είναι ένα διαφανές, άκαμπτο και όλκιμο θερμοπλαστικό υλικό που λαμβάνεται με πολυμερισμό του βινυλοχλωριδίου. Αποτελεί έναν εξαιρετικό φραγμό για οξέα, βάσεις και έλαια και χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για δοχεία τροφίμων και μεμβράνες συσκευασίας (Mahdi et al., 2012). Τέλος, η EVOH είναι ένα συμπολυμερές αιθυλενίου και βινυλικής αλκοόλης. Είναι μία λεπτή μεμβράνη με εξαιρετική αντοχή στα έλαια, το λίπος και το οξυγόνο. Ωστόσο, η EVOH είναι ευαίσθητη στην υγρασία και επομένως δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άμεση επαφή με υγρά τρόφιμα (Martinez – Abad et al., 2012).

### 3.2.2 Νανοσύνθετες συσκευασίες βασισμένες σε AgNPs / βιοαποικοδομήσιμη – βρώσιμη μήτρα πολυμερούς

Οι βιοαποικοδομήσιμες πολυμερείς μεμβράνες αντιπροσωπεύουν μία εναλλακτική επιλογή στη συσκευασία τροφίμων, καθώς μπορούν να παραχθούν με χαμηλό κόστος από ανανεώσιμες πηγές χωρίς συμβολή στη ρύπανση του περιβάλλοντος. Για τους λόγους αυτούς, τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, που ήδη χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορα πεδία (Mazzuca et al., 2014), έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον ως εναλλακτικές λύσεις στα μη – αποικοδομήσιμα πολυμερή που χρησιμοποιούνται σήμερα στην συσκευασία τροφίμων. Μεταξύ αυτών οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες βιοαποικοδομήσιμες μεμβράνες είναι οι πολυσακχαρίτες όπως η κυτταρίνη, η πουλλουλάνη, η αραρόζη, η ζελατίνη (Gelatin, GL), το άμυλο και η χιτοζάνη (Chitosan, CS) (Valencia – Chamorro et al., 2011; Dhall, 2013; Elsabee and Abdou, 2013).

Η κυτταρίνη δεσμεύει τα μεταλλικά άτομα με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Κατά συνέπεια τα ιόντα αργύρου απορροφώνται κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης σε νιτρικό άργυρο και η πορώδης δομή της κυτταρίνης ευνοεί την σύνθεση και την σταθεροποίηση των AgNPs. Τα απορροφητικά επιθέματα που είναι εμποτισμένα με αυτό το πολυμερές υλικό χρησιμοποιούνται ευρέως στις σύγχρονες στρατηγικές συσκευασίας φρέσκων τροφίμων (Fernandez et al., 2010). Άφθονη στη φύση και με χαμηλό κόστος παραγωγής, η κυτταρίνη είναι βιοσυμβατή και, σε ορισμένες των περιπτώσεων, βρώσιμη (Carbone et al., 2016).

Η πουλλουλάνη είναι ένα βρώσιμο πολυμερές πολυσακχαρίτη που αποτελείται από μονάδες μαλτοτριόζης. Η μεμβράνη πουλλουλάνης είναι άχρωμη, άγευστη, ανθεκτική στα έλαια, με χαμηλή διαπερατότητα σε οξυγόνο, αλλά υψηλή αισθητή υγρασία. Στην αποθήκευση τροφίμων, η ευαισθησία στο νερό αποτελεί ένα μειονέκτημα για την μικροβιακή ανάπτυξη αλλά είναι επωφελής κατά τη διαδικασία του μαγειρέματος (Khalaf et al., 2013; Morsy et al., 2014).

Η αραρόζη είναι ένας πολυσακχαρίτης που λαμβάνεται από τα κόκκινα φύκια. Είναι ένα γραμμικό πολυμερές αποτελούμενο από επαναλαμβανόμενες μονάδες αραροβιόζης, έναν δισακχαρίτη που σχηματίζεται από D – γαλακτόζη και 3,6 – άνυδρο – γαλακτοπυρανόζη. Το άγαρ – άγαρ είναι μία ουσία που ομοιάζει με ζελέ από αραρόζη.



Αυτό το τζελ είναι αδιάλυτο στο νερό, μη – τοξικό, βιοαποικοδομήσιμο και μη – ανοσογόνο. Για τα χαρακτηριστικά του, το άγαρ – άγαρ χρησιμοποιούνταν ευρέως για την κατασκευή επιστρώσεων συσκευασιών για «έτοιμο προς κατανάλωση» τρόφιμου και προτείνεται για την συσκευασία υγρών τροφίμων (Incoronato et al., 2011).

### 3.3 ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Λόγω της εντατικής χρήσης των AgNPs στις τεχνολογίες συσκευασίας τροφίμων, υπάρχουν αυξημένες ανησυχίες σχετικά με τους δυνητικούς κινδύνους που σχετίζονται με την απελευθέρωσή τους (μετανάστευση) από την συσκευασία στα τρόφιμα. Αυτό απαιτεί ένα σωστό σύνολο κανονισμών από τις αρχές ασφάλειας τροφίμων. Στην πραγματικότητα, ο κανονισμός της χρήσης AgNPs στη συσκευασία τροφίμων έχει εκδοθεί από τις αρχές ασφάλειας τροφίμων στην Ευρωπαϊκή Ένωση και τις Ηνωμένες Πολιτείες. Για παράδειγμα, βάσει της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια Τροφίμων (European Food Safety Authority, EFSA) δεν επιτρέπεται η χρήση AgNPs σε συσκευασίες τροφίμων και συμπληρώματα διατροφής χωρίς εξουσιοδότηση (Bumbudsanpharoke and Ko, 2015). Συμπληρωματικά, η EFSA έχει θεσπίσει ένα επιτρεπόμενο όριο μετανάστευσης Ag από τη συσκευασία, στο νερό (0,05 mg / L) και τα τρόφιμα (0,05 mg / kg). Επιπλέον, ένα έγγραφο που δημοσιεύθηκε το 2011 από την EFSA επιβάλλει στους κατασκευαστές να πραγματοποιούν μία σειρά αναλύσεων, όπως δοκιμές *in vitro* γονοτοξικότητας, απορρόφησης, κατανομής, μεταβολισμού και απέκκρισης πριν από τη διάθεση των προϊόντων τους στην αγορά (Istiqola and Syafiuddin, 2020).

Η Διοίκηση Τροφίμων και Φαρμάκων των Ηνωμένων Πολιτειών (United States Food and Drug Administration, USFDA) δημοσίευσε επίσης ένα έγγραφο (2014) παρουσιάζοντας κατευθυντήριες οδηγίες στους κατασκευαστές συσκευασιών τροφίμων, με στόχο τη διερεύνηση της τοξικότητας συσκευασιών που είναι κατασκευασμένες από νανοϋλικά. Επειδή η χρήση των AgNPs σε πλαστικά δοχεία τροφίμων δεν έχει δοκιμαστεί χρησιμοποιώντας τυποποιημένα πρότυπα της USFDA, η Διεύθυνση Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (United States Environmental Protection Agency, USEPA) έχει απαγορεύσει τη διαθεσιμότητα αυτών των δοχείων στην αγορά (Istiqola and Syafiuddin, 2020).



Στην Ασία, το Υπουργείο Ασφάλειας Τροφίμων και Φαρμάκων της Κορέας (Korea Ministry of Food and Drug Safety, MFDS) έχει πραγματοποιήσει διάφορα πρότζεκτ σχετικά με την ανάλυση της ασφάλειας των νανοϋλικών στις τεχνολογίες τροφίμων και συσκευασίας τροφίμων. Ως εκ τούτου, η κυβέρνηση σχεδιάζει να δημιουργήσει κατευθυντήριες οδηγίες και κανονισμούς ασφαλείας σχετικά με την ναοασφάλεια των τροφίμων και των συσκευασιών του, εντός των επόμενων ετών (Hwang et al., 2012). Αν και η Διεύθυνση Νανοτεχνολογίας υπό την κυβέρνηση της Μαλαισίας έχει πραγματοποιήσει αρκετά έργα για την εφαρμογή της νανοτεχνολογίας σε τομείς της γεωργίας και των τροφίμων, προς το παρόν δεν υπάρχουν ειδικοί κανονισμοί ή κατευθυντήριες γραμμές για την εκτίμηση της επικινδυνότητας της (Bumbudsanpharoke and Ko, 2015). Παρομοίως, δεν υπάρχουν αξιολογήσεις ή κανονισμοί ασφαλείας της εφαρμογής νανοϋλικών στον τομέα των τροφίμων και της γεωργίας στην Ινδονησία (Istiqola and Syafiuddin, 2020).

## 3.4 ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥ

### 3.4.1 Αντιμικροβιακή δράση

Μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες της συσκευασίας τροφίμων με AgNPs είναι η βελτίωση της αντιμικροβιακής ικανότητας, μία ιδιότητα που είναι χρήσιμη για τη διατήρηση της ποιότητας των τροφίμων και της φρεσκάδας τους κατά την αποθήκευση. Τα AgNPs είναι οι σημαντικότεροι αντιμικροβιακοί παράγοντες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (Istiqola and Syafiuddin, 2020). Σύμφωνα με τους Kanmani και Lim (2013), τα AgNPs έχουν ένα ευρύ φάσμα αντιμικροβιακής δραστηριότητας, συμπεριλαμβανομένων θετικών και αρνητικών κατά Gram βακτηρίων, μυκήτων και ιών (Kanmani and Lim, 2013), στα οποία συγκαταλέγονται η *Escherichia coli*, το *Enterococcus faecalis*, ο *Staphylococcus aureus*, ο *S. epidermidis*, το *Vibrio cholerae*, η *Pseudomonas aeruginosa*, η *Shigella flexneri*, ο *Bacillus anthracis*, ο *B. subtilis*, ο *B. cereus*, ο *Proteus mirabilis*, η *Salmonella enterica typhimurium*, ο *Micrococcus luteus*, η *Listeria monocytogenes* και η *Klebsiella pneumoniae* (Almeida et al., 2015). Το βακτηριοκτόνο αποτέλεσμα των AgNPs ποσοτικοποιήθηκε πρώτα από τον Von Naegelis, χρησιμοποιώντας ιόντα αργύρου κατά των φυκών. Ωστόσο, δεν είναι σαφές εάν τα AgNPs

παρουσιάζουν έναν συγκεκριμένο μηχανισμό δράσης (Morones et al., 2005), ή εάν η αντιμικροβιακή τους δράση σχετίζεται μόνο με την απελευθέρωση ιόντων  $Ag^+$  (βιοδραστική μορφή) (Almeida et al., 2015). Από την άλλη πλευρά, ο Sobyte και οι συνεργάτες του (2015) πρότειναν διαφορετικούς μηχανισμούς με τους οποίους τα AgNPs αναστέλλουν ή μειώνουν την ανάπτυξη και το μεταβολισμό των βακτηριακών κυττάρων, οδηγώντας σε επιταχυνόμενη λύση (Sobyte et al., 2015).

### 3.4.2 Μηχανισμός δράσης

Η αντιμικροβιακή επίδραση του αργύρου, των ιόντων αργύρου και των νανοσωματιδίων αργύρου μελετήθηκαν, με στόχο την αξιολόγηση του μηχανισμού δράσης έναντι ενός ευρέως φάσματος βακτηρίων (Pal et al., 2007). Ο Morones και οι συνεργάτες του (2005) αξιολόγησαν τη βακτηριοκτόνο δράση των AgNPs, και προσδιόρισαν τρεις βασικούς μηχανισμούς δράσης των νανοσωματιδίων (Istiqola and Syafiuddin, 2020; Morones et al., 2005):

1. Τα AgNPs στην περιοχή 1 – 10 nm δεσμεύονται στην επιφάνεια της κυτταρικής μεμβράνης των μικροοργανισμών και παρεμβαίνουν δραστικά σε βασικές λειτουργίες τους
2. Τα AgNPs είναι σε θέση να διεισδύσουν στα βακτηριακά κύτταρα και να τα καταστρέψουν, πιθανώς αλληλοεπιδρώντας με ενώσεις που περιέχουν θείο και φωσφόρο, όπως το DNA. Η αλληλεπίδραση μπορεί να προκαλέσει παραμόρφωση των βακτηριακών κυτταρικών τοιχωμάτων και των μεμβρανών, οδηγώντας σε κυτταρικό θάνατο
3. Τα AgNPs απελευθερώνουν ιόντα αργύρου, τα οποία είναι δυνητικά πολύ αντιδραστικά και μπορούν να αντιδράσουν με την αρνητικά φορτισμένη κυτταρική μεμβράνη, παρέχοντας μία πρόσθετη συμβολή στο βακτηριοκτόνο αποτέλεσμα
4. Τα AgNPs έχουν την ικανότητα να παράγουν αντιδραστικά είδη οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) και ελεύθερες ρίζες – όπως υπεροξείδιο του υδρογόνου, ανιόν υπεροξειδίου, ρίζα υδροξυλίου, υποχλωριώδες οξύ και οξυγόνο – που μπορούν να ενισχύσουν το οξειδωτικό στρες στα βακτηριακά κύτταρα

Μία μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Sobyе και τους συνεργάτες του (2015) απέδειξε ότι, υπό αναερόβιες συνθήκες, τα AgNPs δεν εμφανίζουν βακτηριοκτόνο αποτέλεσμα, ακόμη και σε υψηλές συγκεντρώσεις. Οι συγγραφείς υποστήριξαν την υπόθεση ότι τα ιόντα αργύρου δεν απελευθερώνονται απουσία οξυγόνου (Sobyе et al., 2015). Ο Pal και οι συνεργάτες του (2007) παρατήρησαν διαφορετικά αποτελέσματα αναστολής AgNPs στην *E. coli*, των οποίων οι δραστηριότητες ποίκιλλαν ανάλογα με το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων (Pal et al., 2007). Ωστόσο, λίγα είναι γνωστά για την αλλαγή της βιολογικής δραστηριότητας των AgNPs λόγω του σχήματος των σωματιδίων. Σύμφωνα με τον Sobyе και τους συνεργάτες του (2015), τα AgNPs μπορεί να έχουν διαφορετικά σχήματα αλλά τα πιο ενδιαφέροντα σωματίδια – όσον αφορά το αντιμικροβιακό αποτέλεσμα – είναι τα σφαιρικά και τα τριγωνικά, με μεγαλύτερη αντιμικροβιακή επίδραση των τελευταίων, πιθανώς λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας επαφής τους (Sobyе et al., 2015).

### 3.4.3 Μελέτες αντιβακτηριακών ιδιοτήτων των AgNPs

Αρκετές μελέτες έχουν δοκιμάσει την αποτελεσματικότητα των συσκευασιών τροφίμων με AgNPs όσον αφορά την πρόληψη παθογόνων τροφίμων, κυρίως βακτηρίων.

1. Μεμβράνες άγαρ / AgNPs έναντι των *Listeria monocytogenes* και *E. Coli*: βρέθηκε ότι αύξηση της περιεκτικότητας σε Ag μπορεί να βελτιώσει τις αντιβακτηριακές ιδιότητες των μεμβρανών έναντι όλων των βακτηρίων – μελέτης (Rhim et al., 2013)
2. Νανοσύνθετες μεμβράνες ζελατίνης / AgNPs έναντι τροφιμογενών παθογόνων μικροοργανισμών, όπως *E. Coli*, *L. monocytogenes*, *S. typhimurium*, *S. aureus* και *Bacillus cereus*: διαπιστώθηκε η *Salmonella typhimurium* είναι πιο ευαίσθητη στα AgNPs, ακολουθούμενη από τους *B. cereus* και *S. Aureus*, ενώ η *E. coli* και το *L. monocytogenes* ήταν λιγότερο ευαίσθητα (Kanmani and Rhim, 2014)
3. Νανοσύνθετες μεμβράνες CS – PVA / AgNPs έναντι *E. coli*, *Salmonella typhimurium*, *Salmonella enterica*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *B. cereus*, *S. aureus* και *Micrococcus luteus*: διαπιστώθηκε ότι οι τροποποιημένες σύνθετες μεμβράνες έδειξαν μεγαλύτερη ζώνη αναστολής έναντι των *B. cereus* και *P. Aeruginosa* (Hajji et al., 2017)

#### 3.4.4 Θετικά και αρνητικά κατά Gram βακτήρια

Γενικά, η αντιβακτηριακή ικανότητα των μεμβρανών AgNPs είναι ισχυρότερη στα κατά Gram αρνητικά βακτήρια σε σύγκριση με κατά Gram θετικά βακτήρια. Η διακριτή αντιμικροβιακή δραστηριότητά τους μπορεί να εξηγηθεί από την άποψη της δομής και του πάχους του κυτταρικού τοιχώματος των βακτηρίων (Orsuwan et al., 2016; Shankar and Rhim, 2015). Είναι αποδεδειγμένο ότι τα κατά Gram θετικά βακτήρια έχουν πολλαπλά στρώματα και παχύτερη πεπτιδογλυκάνη που κυμαίνεται από 20 έως 80 nm σε σύγκριση στα κατά Gram αρνητικά βακτήρια (7 – 8 nm), καθιστώντας δύσκολη τη διείσδυση των AgNPs στην κυτταροπλασματική μεμβράνη. Παρέχοντας μία λεπτή στιβάδα πεπτιδογλυκάνης, τα AgNPs διεισδύουν εύκολα στα βακτήρια και προκαλούν θάνατο (Kanmani and Rhim, 2014).

### 3.5 ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΒΕΛΤΙΩΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ AgNPs

#### 3.5.1 Διαπερατότητα υδρατμών (Water Vapor Permeability, WVP)

Ποικίλες μελέτες έχουν δείξει ότι η ενσωμάτωση AgNPs σε πολυμερείς μήτρες για την κατασκευή μεμβρανών συσκευασίας τροφίμων μπορεί να μειώσει σε σημαντικό βαθμό τη διαπερατότητα υδρατμών. Ειδικότερα, έχει δειχθεί ότι, η ενσωμάτωση AgNPs σε (i) πολυμερή μήτρα HPMC μπορεί να μειώσει τη WVP από 0,80 g mm / K Pa h m<sup>2</sup> σε 0,48 g mm / K Pa h m<sup>2</sup> (de Moura et al., 2012), (ii) σύνθετη μεμβράνη άγαρ από  $1,97 \times 10^{-9}$  g m / m<sup>2</sup> Pa s σε  $1,47 \times 10^{-9}$  g m / m<sup>2</sup> Pa s (Rhim et al., 2013) και (iii) νανοσύνθετη μεμβράνη ζελατίνης από  $3,43 \times 10^{-9}$  g m / m<sup>2</sup> Pa s σε  $2,89 \times 10^{-9}$  g m / m<sup>2</sup> Pa s (Kanmani and Rhim, 2014). Σε γενικές γραμμές, η μείωση της WVP των σύνθετων μεμβρανών με AgNPs έχει συσχετιστεί με την κατανομή των AgNPs στη πολυμερή μήτρα, η οποία μπορεί να επηρεάσει τη διάχυση των μορίων του νερού μέσω των μεμβρανών (de Moura et al., 2012; Kanmani et al., 2014). Επιπλέον, η αύξηση της στρεβλότητας της πολυμερούς μήτρας αποτελεί επίσης έναν σημαντικό παράγοντα που επηρεάζει την βελτιωμένη ιδιότητα WVP των σύνθετων μεμβρανών με AgNPs (Bahrami et al., 2019).

### 3.5.2 Μηχανικές ιδιότητες

Αρκετές ιδιότητες των σύνθετων υλικών, όπως η αντοχή σε εφελκυσμό (Tensile Strength, TS) και η επιμήκυνση θραύσης (Elongation Break, EB), είναι σημαντικές στις εφαρμογές της συσκευασίας τροφίμων. Αυτές οι ιδιότητες επιδεικνύουν συμπεριφορές που σχετίζονται με την ικανότητα διατήρησης της ακεραιότητας της συσκευασίας τροφίμων έναντι διαφόρων παραγόντων περιβαλλοντικού στρες. Η προσθήκη AgNPs σε σύνθετες μεμβράνες έχει την ιδιότητα να μειώνει την TS και να αυξάνει την EB. Για παράδειγμα, η προσθήκη AgNPs σε σύνθετη μεμβράνη ζελατίνης έχει τη δυνατότητα μείωσης της TS έως  $46,12 \pm 0,97$  MPa (απλή μεμβράνη =  $56,55 \pm 1,75$  MPa), τιμή που εξαρτάται από την συγκέντρωση των πληρωτικών νανοσωματιδίων (Kumar et al., 2017). Επίσης, η προσθήκη AgNPs σε σύνθετες μεμβράνες μπορεί να βελτιώσει την EB έως  $47,23 \pm 3,68\%$  (απλή μεμβράνη =  $37,99 \pm 4,02\%$ ). Σε ένα άλλο παράδειγμα, η προσθήκη AgNPs σε μεμβράνη από άγαρ μπορεί να μειώσει την TS έως  $35,1 \pm 2,0$  MPa (απλή μεμβράνη =  $45,8 \pm 2,9$  MPa) (Shankar and Rhim, 2015) και να αυξήσει την EB έως  $21,9 \pm 1,7\%$  (απλή μεμβράνη =  $13,9 \pm 3,4\%$ ). Η μείωση της TS των σύνθετων υλικών μετά την προσθήκη AgNPs πιθανώς οφείλεται στη μείωση της συνέχειας και της συνοχής των πολυμερών δικτύων που είναι εμφανής μετά την εισχώρηση των AgNPs (Kumar et al., 2017). Ωστόσο, μία μελέτη υπέδειξε αντιφατικά ευρήματα. Ειδικότερα δείχθηκε ότι η προσθήκη AgNPs σε μεμβράνες πηκτίνης βελτίωσαν ελάχιστα την TS ( $25,2 \pm 3,3$  MPa σε μεμβράνες πηκτίνης / AgNPs σε σύγκριση με  $23,3 \pm 4,4$  MPa σε απλές μεμβράνες πηκτίνης), ενώ μείωσαν ελάχιστα την EB ( $19,0 \pm 3,6\%$  σε μεμβράνες πηκτίνης / AgNPs σε σύγκριση με  $21,6 \pm 6,9\%$  σε απλές μεμβράνες πηκτίνης) (Shankar et al., 2016).

Η αύξηση της μηχανικής αντοχής στις νανοσύνθετες ταινίες οφείλεται εν μέρει στη φυσική έλξη μεταξύ του πληρωτικού υλικού και της πολυμερούς μήτρας (Rhim and Wang, 2014). Μία μελέτη ανέφερε επίσης ότι οι αλληλεπιδράσεις van der Waals μεταξύ των υδροξυλομάδων ενός βιοπολυμερούς και του θετικού φορτίου των AgNPs αποτελούν την κύρια δύναμη των νανοσύνθετων μεμβρανών (Shameli et al., 2010). Επιπλέον, μπορεί να εξηγηθεί ότι η αύξηση της περιοχής επαφής μεταξύ της σύνθετης μήτρας και των πληρωτικών νανοσωματιδίων μπορεί να βελτιώσει την μηχανική αντοχή των νανοσύνθετων μεμβρανών (Rhim and Wang, 2014).

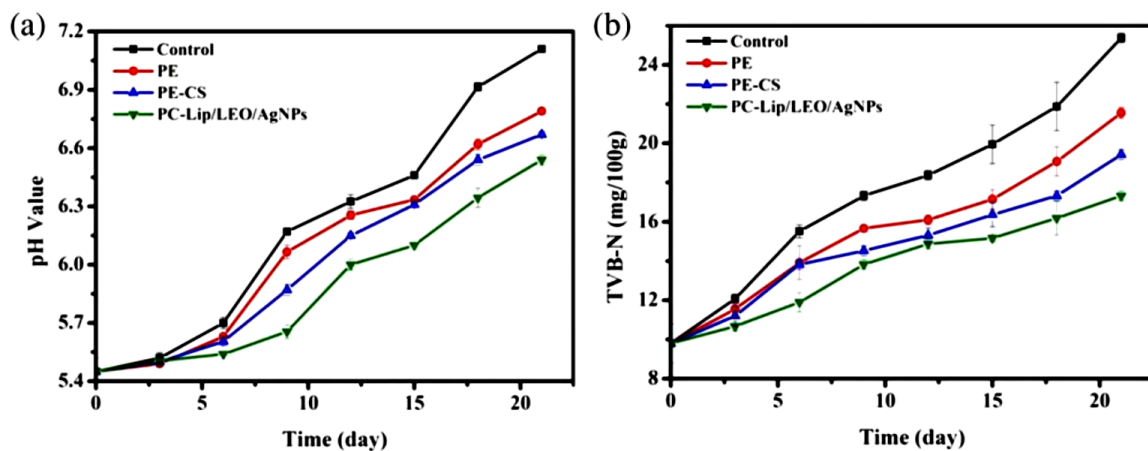
Οι παραπάνω μελέτες έδειξαν ότι, σε ορισμένες περιπτώσεις, η προσθήκη AgNPs σε σύνθετες μήτρες μπορεί να βελτιωθεί την TS. Ωστόσο, άλλες μελέτες ανέφεραν αντιφατικά ευρήματα. Σημειώνεται ότι οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων μεμβρανών με AgNPs εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο της μήτρας, την σύσταση των σύνθετων υλών και την μέθοδο παρασκευής. Επιπλέον, οι φυσικοχημικές παράμετροι κατά τη διάρκεια του πειράματος μπορεί επίσης να επηρεάσουν τις μηχανικές ιδιότητες (Istiqola and Syafiuddin, 2020).

### 3.5.3 Δείκτες φρεσκάδας

Οι δείκτες φρεσκάδας μπορούν να αξιολογηθούν χρησιμοποιώντας διάφορες παραμέτρους, όπως μείωση του pH ή αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα, ή μπορεί να αναλυθούν μέσω του σχηματισμού βιογενών αμινών. Επιπλέον, η μικροβιακή ανάπτυξη εντός της συσκευασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σημάδι για τη μικροβιακή ποιότητα του προϊόντος. Εναλλακτικά, το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται σε προϊόντα κρέατος μπορούν χρησιμοποιηθεί ως ένδειξη αλλοίωσης των τροφίμων (Ma et al., 2017). Επιπρόσθετα η αμαύρωση, η αποσύνθεση, η διαρροή χυμού και η μείωση της σκληρότητας (μαλάκωμα) είναι συνήθεις δείκτες που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της απώλειας της ποιότητας ορισμένων φρέσκων τροφίμων (Istiqola and Syafiuddin, 2020).

Οι τιμές του pH μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτης για την αξιολόγηση της ποιότητας των τροφίμων, οι οποίες επιδεικνύουν την επίδραση της μικροβιακής έκκρισης πρωτεολυτικών ενζύμων ή αποσύνθεσης των μυϊκών πρωτεϊνών σε αλκαλικές ενώσεις (Huang et al., 2012). Για παράδειγμα, η αξιολόγηση της φρεσκάδας του χοιρινού κρέατος πραγματοποιήθηκε με διερεύνηση των τιμών του pH σε μία περίοδο 21 ημερών από τη στιγμή της συσκευασίας του κρέατος σε PC – Lip / LEO / AgNPs, (Εικόνα 6) (Wu et al., 2019). Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6, στις 15 ημέρες, η αισθητηριακή ανάλυση του χοιρινού κρέατος, αποθηκευμένου στους 4°C, παρουσίασε pH 6,5 και 7,11 χρησιμοποιώντας τη βελτιωμένη συσκευασία και το μάρτυρα – ελέγχου, αντίστοιχα. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι, η τιμή pH του χοιρινού κρέατος που ήταν συσκευασμένο με μεμβράνη PC – Lip / LEO / AgNPs ήταν κάτω το όριο που ρυθμίζεται από τα Κινέζικα πρότυπα υγιεινής νωπού κρέατος (<6,7) (Istiqola and Syafiuddin, 2020).

Στην περίπτωση του κρέατος, οι τιμές ολικού βασικού πτητικού αζώτου (Total Volatile Basic Nitrogen, TVBN) χρησιμοποιούνται ως ένας από τους σημαντικούς δείκτες του βαθμού αποσύνθεσης (Singh et al., 2018). Στην περίπτωση του παραπάνω παραδείγματος, ακολουθώντας το επιτρεπόμενο όριο που ρυθμίζεται από τα Κινεζικά πρότυπα ασφαλείας νωπού χοιρινού κρέατος (<15 mg / 100 g, GB 2707 – 2016), η μελέτη ανέφερε ότι το χοιρινό κρέας σε συσκευασία PC – Lip / LEO / AgNPs μπορεί να διατηρήσει την καλή ποιότητά του για έως και 15 ημέρες (Wu et al., 2019).



**Εικόνα 6:** Φυσικοχημικές ιδιότητες σε σχέση με (α) της τιμής pH και (β) του TVB - N σε χοιρινό κρέας τυλιγμένο με μεμβράνη PC - Lip / LEO / AgNPs σε σύγκριση με άλλες συσκευασίες. (Wu et al., 2019)

Στην περίπτωση των φρούτων, ως δείκτης ποιότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί η περιεκτικότητα σε βιταμίνη C. Σε μία μελέτη, συγκρίθηκε η περιεκτικότητα σε βιταμίνη C σταφυλιών που ήταν συσκευασμένα σε μεμβράνη PVA / AgNPs, σε απλή PVA, καθώς και μη – συσκευασμένα. Η μελέτη διαπίστωσε ότι η περιεκτικότητα της βιταμίνης C στα φρέσκα φρούτα – πριν από την συσκευασία τους – ήταν 24,96 mg / 100 g. Έπειτα, μειώθηκε σε 18,61, 19,50 και 21,55 mg / 100 g για τα μη – συσκευασμένα, συσκευασμένα σε απλή μεμβράνη και σε PVA / AgNPs, αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι η υψηλότερη περιεκτικότητα βιταμίνης C βρέθηκε για φρούτα που ήταν συσκευασμένα με AgNPs – PVA μεμβράνη (Deng et al., 2020).



Επιπλέον, αξιολογήθηκε η διατροφική κατάσταση των λαχανικών – ως προς την περιεκτικότητα αντιοξειδωτικών, πρωτεϊνών, φαινολών και φλαβονοειδών – που είναι συσκευασμένα με AgNPs. Η μελέτη παρατήρησε ότι δεν υπήρξε σημαντική αλλαγή στη διατροφική κατάσταση των λαχανικών που ήταν συσκευασμένα με AgNPs. Παρόμοια ευρήματα παρατηρήθηκαν επίσης για την περιεκτικότητα σε υγρασία (Singh and Sahareen, 2017). Σημειώνεται ότι οι δείκτες φρεσκάδας χρησιμοποιούνται συνήθως για την αξιολόγηση της ποιότητας ενός συσκευασμένου τρόφιμου. Αυτοί οι δείκτες επιδεικνύουν τις αλλαγές στην ποιότητα των τροφίμων λόγω μικροβιακής ανάπτυξης ή χημικών αλλαγών των διατροφικών προϊόντων. Τα παραπάνω στοιχεία έδειξαν ότι η ενσωμάτωση AgNPs στη συσκευασία τροφίμων μπορεί να βελτιώσει ή να διατηρήσει την ποιότητα των τροφίμων (Istiqola and Syafiuddin, 2020).

### 3.6 ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥ

Το επιστημονικό ενδιαφέρον για τη βιολογική σύνθεση των AgNPs αυξάνεται, με ιδιαίτερη έμφαση να δίνεται στην εξωκυτταρική βιοσύνθεσή τους από μικροβιακά κύτταρα (βακτήρια, μύκητες, βιομόρια), καθώς αποτελεί την πιο αξιόπιστη και οικολογικά ορθή μέθοδο παραγωγής, ελλείψει παραγωγής τοξικών υπολειμμάτων. (Carbone et al., 2016; Duran et al., 2010; Husseiny et al., 2015; Wei et al., 2012). Ο Duran και οι συνεργάτες του (2010) ανέφεραν ότι μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν φυτικά εκχυλίσματα στην παραγωγή μεταλλικών νανοσωματιδίων (Duran et al., 2010). Η μικροβιακή σύνθεση των μεταλλικών NPs μπορεί να γίνει ενδοκυτταρικά (Das et al., 2014) ή εξωκυτταρικά (AbdelRahime et al., 2017; Das et al., 2014; Gopinath and Velusamy, 2013; Prakasham et al., 2014), αποδίδοντας NPs διαφορετικών μεγεθών, σχημάτων και αντιμικροβιακής αποτελεσματικότητας (Husseiny et al., 2015).

Αρκετές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην εξωκυτταρική σύνθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων λόγω της σχετικής απλότητας και του χαμηλότερους κόστους σε σύγκριση με την ενδοκυτταρική σύνθεση. Οι μηχανισμοί που εμπλέκονται στην εξωκυτταρική σύνθεση των νανοσωματιδίων χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς δεν έχουν πλήρως διευκρινιστεί. Ωστόσο, ο Das και οι συνεργάτες του (2014) ισχυρίστηκαν ότι η σύνθεση σχετίζεται με την παρουσία ενζύμων, όπως η νιτρική αναγωγή, που



απελευθερώνονται από τους μικροοργανισμούς, και είναι υπεύθυνα για την βιο – μείωση των μεταλλικών ιόντων και των μεταλλικών νανοσωματιδίων (Das et al., 2014). Αυτό το φαινόμενο μπορεί να αποδειχθεί από την αλλαγή χρώματος χρησιμοποιώντας φασματοφωτομετρία. Λαμβάνοντας υπόψη την προσβασιμότητα και την εύκολη γενετική τροποποίηση, τα βακτήρια είναι πολλά υποσχόμενοι υποψήφιοι για σύνθεση AgNPs (Kanmani and Lim, 2013; Singh et al., 2013; Wei et al., 2012).

### 3.6.1 Βιοσύνθεση AgNPs από βακτηριακά είδη

Τα κύρια γένη βακτηρίων που εμφανίζουν αποτελεσματική σύνθεση AgNPs περιλαμβάνουν τους *Bacillus spp.*, *Streptomyces spp.*, *Acinetobacter spp.* και *Pseudomonas spp.* Τα βακτηριακά στελέχη που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση AgNPs απομονώνονται κυρίως από δείγματα εδαφικών ιζημάτων μολυσμένων από βαρέα μέταλλα (Das et al., 2014; Mohanta and Behera, 2014), καθώς και θαλάσσια ιζήματα (Manivasagan et al., 2013; Prakasham et al., 2014). Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι, τα AgNPs που συντίθενται από βακτηριακά είδη παρουσιάζουν ισχυρή αντιμικροβιακή δραστηριότητα έναντι των *S. aureus*, *B. subtilis*, *E. coli*, και σε υψηλότερα επίπεδα καθίσταντο αποτελεσματικά έναντι άλλων σημαντικών παθογόνων μικροοργανισμών, συμπεριλαμβανομένων των *L. monocytogenes* και *S. typhimurium*. (Das et al., 2014; Gopinath and Velusamy, 2013; Gopinath et al., 2017; Kanmani and Lim, 2013; Manikprablu and Lingappa, 2013; Mohanta and Behera, 2014; Peiris et al., 2017; Prakasham et al., 2014; Singh et al., 2013; Wei et al., 2012).

### 3.6.2 Βιοσύνθεση AgNPs από μυκητιακά είδη

Υπάρχουν αρκετές αναφορές που επιδεικνύουν τη βιοσύνθεση AgNPs από είδη μυκήτων, και ειδικότερα ενδοφυτικών μυκήτων (μύκητες που απομονώνονται από μέρη φυτών). Τα κύρια γένη μυκήτων που αναφέρονται στην εξωκυτταρική βιοσύνθεση των AgNPs περιλαμβάνουν τα *Fusarium spp.*, *Aspergillus* και *Penicillium* (Balakumaran et al., 2015; Devi and Joshi, 2015; Husseiny et al., 2015; Ma et al., 2017; Ningnanagouda et al., 2013; Qian et al., 2013; Singh et al., 2017; Sogra Fathima and Balakrishnan, 2014). Τα

AgNPs που παράγονται από μυκητιακή βιοσύνθεση έχουν αντιμικροβιακές ιδιότητες έναντι ενός ευρέος φάσματος παθογόνων μικροοργανισμών συμπεριλαμβανομένων των μυκήτων και των κατά Gram θετικών και αρνητικών βακτηρίων (Simbine et al., 2019).

### 3.7 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ AgNPs ΣΤΗΝ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Πολλές από τις συσκευασίες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων είναι κατασκευασμένες από πλαστικά με βάση το πετρέλαιο. Σε σύγκριση με άλλα υλικά (χαρτί, γυαλί, ξύλο, μέταλλα και κεραμικά), οι πλαστικές συσκευασίες έχουν πλεονεκτήματα όσον αφορά τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, όπως βάρος, ελαστικότητα, μηχανική αντίσταση και φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά που σχετίζονται με την ποιότητα, την προστασία της υγείας και την ασφάλεια. Αυτά τα χαρακτηριστικά παρέχουν στα πλαστικά υλικά εξαιρετικές συνθήκες για παραγωγή ενεργών συσκευασιών που λαμβάνονται από την προσθήκη νανοενώσεων με αντιμικροβιακές ιδιότητες. Σύμφωνα με τον Almeida και τους συνεργάτες του (2015), οι συσκευασίες με νανοτεχνολογικές εφαρμογές έχουν καλύτερες φυσικοχημικές ιδιότητες, μειωμένα υδρόφιλα χαρακτηριστικά, καλύτερη βιοαποικοδομησιμότητα και αυξημένη προστιθέμενη αξία (Almeida et al., 2015). Οι ενεργές συσκευασίες αποτελούν μία νέα γενιά συσκευασιών τροφίμων που λαμβάνονται με την ενσωμάτωση μεταλλικών νανοσωματιδίων σε μεμβράνες πολυμερούς (Emamifar et al., 2012).

Το πλεονέκτημα των αντιμικροβιακών παραγόντων αργύρου είναι ότι μπορούν εύκολα να ενσωματωθούν σε διάφορα υλικά, όπως πλαστικά και υφάσματα, καθιστώντας τα χρήσιμα σε εφαρμογές ευρέος φάσματος, διατηρώντας την *in situ* αντιμικροβιακή τους δράση, σε καταστάσεις όπου οι παραδοσιακοί αντιμικροβιακοί παράγοντες θα ήταν ασταθείς (Almeida et al., 2015). Όπως προαναφέρθηκε, σύμφωνα με τον Carbone και τους συνεργάτες του (2016), τα AgNPs μπορούν να ενσωματωθούν σε μη – αποικοδομήσιμα (πολυαιθυλένιο, χλωριούχο πολυβινύλιο, βινυλική αλκοόλη) και βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή (κυτταρίνη, άμυλο, χιτοζάνη, αγαρόζη) για την παραγωγή βελτιωμένων συσκευασιών τροφίμων (Carbone et al., 2016).

### 3.7.1 Χυμοί – Φρούτα – Λαχανικά

Οι μήτρες πολυμερούς LDPE / AgNPs και LDPE / ZnONPs αξιολογήθηκαν για τη διατήρηση και την παράταση της διάρκειας ζωής του **χυμού πορτοκαλιού**. Αυτά τα ενεργά νανοσύνθετα αποδείχθηκαν πολύ αποτελεσματικοί αντιμικροβιακοί παράγοντες σε συνδυασμό με θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία παστερίωσης (55°C – 65°C). Ειδικότερα, η αντιμικροβιακή δραστηριότητα της πολυμερούς μήτρας LDPE / AgNPs ήταν σημαντικά πιο αποτελεσματική έναντι των μυκήτων (ζυμομύκητες και μούχλα) σε σχέση με άλλες ενεργές πολυμερείς μήτρες που περιείχαν ZnONPs, επιτρέποντας σημαντική μείωση της θερμοκρασίας παστερίωσης κατά 10°C (Emamifar et al., 2010; Emamifar et al., 2012). Παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν με τη δοκιμή συσκευασιών LDPE / AgNPs για τη διατήρηση της εμφάνισης και της αισθητικής ποιότητας των **βερβερίδων** (Motlagh et al., 2012) και για τη διατήρηση της ποιότητας φραουλών κατά τη διάρκεια εκτεταμένης αποθήκευσης (Yang et al., 2010). Από κοινού οι δύο μελέτες έδειξαν ότι η συσκευασία LDPE – AgNPs μπόρεσε να διατηρήσει τις αισθητικές, φυσικοχημικές και φυσιολογικές ιδιότητες των βερβερίδων και των φραουλών σε υψηλότερο επίπεδο σε σύγκριση με μία απλή συσκευασία PE (Motlagh et al., 2012; Yang et al., 2010).

Επιπρόσθετα, τα απορροφητικά επιθέματα κυτταρίνης / AgNPs αποδείχθηκαν ότι μειώνουν τα μικροβιακά φορτία στο κομμένο **πεπόνι**. Ο Fernandez και οι συνεργάτες του (2010) αποθήκευσαν φρέσκα κομμάτια πεπονιού σε πλαστικές μεμβράνες κυτταρίνης / AgNPs (διαμέτρου 5 και 35 nm), και παρατήρησαν χαμηλές τιμές ζυμομυκήτων, μεσοφιλικών και ψυχοφιλικών βακτηρίων, σε σύγκριση με τις μεμβράνες – ελέγχου (χωρίς AgNP) (Fernandez et al., 2010). Σε μία άλλη μελέτη αξιολογήθηκε η ποιότητα των συσκευασμένων **σταφυλιών** σε μεμβράνες CS – GL και CS – GL / AgNPs. Στην πρώτη περίπτωση, η πλαστική μεμβράνη CS – GL δεν κατάφερε να διατηρήσει την ποιότητά τους. Τα σταφύλια έδειξαν προφανή παρουσία μούχλας και κολλώδη χυμού που διέρρεε στην επιφάνεια του φρούτου. Στον αντίποδα, τα σταφύλια που ήταν συσκευασμένα με σύνθετη μεμβράνη CS – GL / AgNPs ήταν ακόμη φρέσκα, δεν παρουσίασαν σημεία σαπίσματος, και η επιφάνειά τους διατήρησε την απαλότητά της χωρίς τη διαρροή χυμού (Kumar et al., 2018).

Επιπρόσθετες μελέτες έδειξαν ότι:

- Μεμβράνη φουρκελλαράν / ζελατίνης / AgNPs που χρησιμοποιήθηκε για την συσκευασία **ακτινιδίου** ήταν αποτελεσματική και χρήσιμη για τη βελτίωση της διάρκειας ζωής του (Wang et al., 2020)
- Μεμβράνη υπερδιακλαδισμένης πολυαμιδαμίνης (Hyperbranched Polyamideamine, HPAMA) που χρησιμοποιήθηκε για την αποθήκευση **ντοματίνων** ήταν αποτελεσματική για τη διατήρηση της φρεσκάδας τους για έως και 9 ημέρες (Gu et al., 2020)
- Μεμβράνη PE / AgNPs που χρησιμοποιήθηκε για την συσκευασία **φρέσκων μανιταριών** βρέθηκε να έχει την ικανότητα να διατηρεί την ποιότητα τους (Ghasemi – Varnamkhasti et al., 2018)
- Μεμβράνη LDPE / AgNPs που χρησιμοποιήθηκε για την συσκευασία **καρότων** διαπιστώθηκε ότι διατηρεί την ποιότητά τους, χωρίς να επηρεάζει τις τιμές pH και την σταθερότητά τους. Επίσης δεν παρατηρήθηκε μετανάστευση AgNPs στα συσκευασμένα καρότα (Becaro et al., 2016)
- Μεμβράνη PVA / AgNPs που χρησιμοποιήθηκε για την συντήρηση **λεμονιών** και **φραουλών** υπέδειξε μείωση των μετρήσεων ζυμομυκήτων και ικανότητα διατήρησης της ποιότητας και δυνατότητα αποθήκευσης για έως και 10 ημέρες (Kowsalya et al., 2019)
- Μεμβράνη κυτταρίνης / AgNPs που χρησιμοποιήθηκε στη συσκευασία φρεσκοκομμένου **λάχανου** και **ντομάτας** διαπιστώθηκε ότι βελτιώνει τη διάρκεια ζωής τους (Singh and Sahareen, 2017)

### 3.8.2 Κρέας – Πουλερικά

#### ***Βόειο κρέας***

Η διάρκεια ζωής του κρέατος και των παραγώγων του εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποιότητα της πρώτης ύλης. Ο Mahdi και οι συνεργάτες του (2012) αξιολόγησαν την αντιμικροβιακή επίδραση της νανοσυσκευασίας PVC / AgNPs σε **βόειου κιμά**, κατά τη διάρκεια αποθήκευσης σε θερμοκρασία ψυγείου (+4°C). Μετά από 7 ημέρες μελέτης

αποδείχθηκε η ανασταλτική δράση των AgNPs έναντι της μικροβιακής ανάπτυξης στην συσκευασία τροφίμων. Συγκεκριμένα, αυτά τα ανασταλτικά αποτελέσματα ήταν καλύτερα έναντι της ανάπτυξης της *Escherichia coli* και του *Staphylococcus aureus*. Η ανάπτυξη των βακτηρίων επιβραδύνθηκε σημαντικά, επιτρέποντας αύξηση της διάρκειας ζωής του βόειου κιμά, ο οποίος υπό φυσιολογικές συνθήκες, αλλοιώνεται μετά από 2 ημέρες αποθήκευσης σε μία κοινή συσκευασία τροφίμων (Mahdi et al., 2012). Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν από τον Fernandez και τους συνεργάτες του (2010), οι οποίοι απέδειξαν ότι τα απορροφητικά επιθέματα κυτταρίνης / AgNPs ήταν αποτελεσματικά στην μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης κατά την αποθήκευση **βόειου κρέατος**. Συνολικά, τα αερόβια βακτήρια ήταν σημαντικά μειωμένα κατά την περίοδο αποθήκευσης ενώ τα βακτήρια του γαλακτικού οξέος ήταν λιγότερο ευαίσθητα. Επιπλέον, οι μετρήσεις των *Pseudomonas spp.* και το *Enterobacteriaceae* ήταν χαμηλότερες από αυτές των δειγμάτων ελέγχου ( $< 1 \log \text{CFU} / \text{g}$ ) (Fernandez et al., 2010). Ομοίως μεμβράνες PVA / βακτηριακής νανοκυτταρίνης / AgNPs αποτέλεσαν επίσης μία επιλογή για την συσκευασία τροφίμων καθώς είχαν το δυναμικό αναστολής της ανάπτυξης του βακτηρίου *Escherichia coli* στο ωμό βόειο κρέας (Wang et al., 2020).

### ***Πουλερικά (Κοτόπουλο – Γαλοπούλα)***

Ο Panea και οι συνεργάτες του (2014) απέδειξαν την αντιμικροβιακή επίδραση των νανοςύνθετων συσκευασιών σε **στήθος κοτόπουλου** που περιείχαν διαφορετικές αναλογίες ZnO και Ag. Ωστόσο, οι συγγραφείς παρατήρησαν ότι τα αισθητήρια χαρακτηριστικά του κρέατος επηρεάστηκαν ελαφρώς από την συσκευασία, μετά από 10 ημέρες αποθήκευσης, αν και δεν εντοπίστηκαν διαφορές στο χρώμα και την εμφάνιση του προϊόντος μετά από 21 ημέρες αποθήκευσης (Panea et al., 2014). Σε μία παρόμοια μελέτη, Azlin – Hasim και οι συνεργάτες του (2015) μελέτησαν την επίδραση της μεμβράνης LDPE / AgNPs στη διάρκεια ζωής των **φιλέτων στήθους κοτόπουλου**. Σε σύγκριση με την μεμβράνη – ελέγχου (χωρίς AgNPs), η ανάπτυξη βακτηριδίων στη νανανοσύνθετη μεμβράνη LDPE / AgNPs παρεμποδίστηκε σημαντικά μέχρι την 6<sup>η</sup> ημέρα (μείωση έως και 22.5%), γεγονός που αύξησε σημαντικά την διάρκεια ζωής του προϊόντος (Azlin – Hasim et al., 2015). Επιπρόσθετα, η ανάπτυξη βιοενεργών μεμβρανών LDPE / CEO (Cinnamon

Essential Oil, αιθέριο έλαιο κανέλας) με AgNPs / CuNPs για την συσκευασία κοτόπουλου, έδειξε ότι η προτεινόμενη συσκευασία τροφίμων έχει την ικανότητα να αναστέλλει πλήρως την μικροβιακή ανάπτυξη των *Salmonella typhimurium* και το *Campylobacter jejuni* για έως 21 ημέρες (Ahmed et al., 2018).

Η προσθήκη αιθέριων ελαίων από μπαχαρικά (δεντρολίβανο και ρίγανη) – ήδη γνωστά ως αντιβακτηριακοί παράγοντες – καθώς και AgNPs, μπορεί να βελτιώσει περαιτέρω την ασφάλεια και την ποιότητα των τροφίμων. Ο Khalaf και οι συνεργάτες του (2013) μελέτησαν την αντιμικροβιακή δραστηριότητα των βρώσιμων μεμβρανών πουλλολάνης με ενσωματωμένα νανοσωματίδια (AgNPs, ZnO NPs) και αιθέρια έλαια (έλαιο ρίγανης ή δεντρολίβανου), στη διατήρηση του κρέατος της γαλοπούλας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι βρώσιμες μεμβράνες που περιείχαν AgNPs και έλαιο ρίγανης ήταν πιο δραστικές από αυτές που περιείχαν ZnO NPs και έλαιο δεντρολίβανου. Η αντιμικροβιακή δραστηριότητα μελετήθηκε κατά Gram θετικών βακτηρίων *L. monocytogenes* και *S. aureus* κατά τη διάρκεια 7 εβδομάδων αποθήκευσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες (4°C, 25 °C, 37 °C, 55 °C). Η βέλτιστη κατάσταση θερμοκρασίας για αποθήκευση βρώσιμων μεμβρανών πουλλολάνης / AgNPs / αιθέρια έλαια ήταν 4°C και 25 °C (Khalaf et al., 2013).

### **Χοιρινό κρέας**

Ο Kuuliala και οι συνεργάτες του (2015), ανέπτυξαν μεμβράνες συσκευασίας LDPE / AgNPs για την προστασία του **νωπού χοιρινού (κόντρα φιλέτο)**, το οποίο αποθηκεύτηκε στους 6°C για 28 ημέρες. Κατά τη μελέτη προσδιορίστηκε η αντιμικροβιακή επίδραση των μεμβρανών έναντι των βακτηρίων που σχετίζονται με την αλλοίωση του κρέατος, συμπεριλαμβανομένων των *Leuconostoc gelidum subsp. Gasicomitatum* (LMG 18811T), *Lactobacillus sakei* (23K), *Lactococcus piscium* (MKFS47), *Carnobacterium divergens* (DSMZ20623T) και *Hafnia alvei* (DSM30163). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι μεμβράνες ήταν αποτελεσματικές έναντι των *L. piscium*, *B. thermosphacta*, *H. alvei*, *L. sakei* και *C. Divergens* (Kuuliala et al., 2015).

Επίσης, χρησιμοποιώντας πολυμερείς μεμβράνες PE επικαλυμμένες με PC – Lip / LEO / AgNPs (όπου Lip = Liposomes, λιποσώματα και LEO = Leurel Essential Oil, αιθέριο έλαιο δάφνης) για την συντήρηση χοιρινού κρέατος, δείχθηκε ότι οι μεμβράνες μπορούσαν να διατηρήσουν την ποιότητα του χοιρινού κρέατος στους 4°C και παρατείνουν την περίοδο αποθήκευσης έως και 15 ημέρες (Wu et al., 2019).

### 3.8.3 Γαλακτοκομικά

Η πολυμερής μήτρα άγαρ / υδρογέλη / AgNPs χρησιμοποιήθηκε για την παράταση της διάρκειας ζωής του τυριού Fior di Latte. Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν την ανασταλτική δράση που ασκήθηκε από τα AgNPs (Incoronato et al., 2011). Επιπλέον, ο Beigmohammadi και οι συνεργάτες του (2016) ανέπτυξαν μεμβράνες LDPE ενσωματωμένες με AgNPs, CuONPs και ZnONPs, και διαπίστωσαν μείωση των κολοβακτηριδίων σε τυρί που φυλασσόταν στους  $4 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$  για 4 εβδομάδες (Beigmohammadi et al., 2016).

### 3.8.4 Ψωμί

Σε μία μελέτη, μεμβράνες PVC / AgNPs (1%) παρασκευάστηκαν για τη συσκευασία δείγματος ψωμιού και την αξιολόγηση της παράτασης της διάρκειας ζωής του. Η μελέτη διαπίστωσε ότι τα δείγματα ψωμιού που συσκευάζονται χρησιμοποιώντας τις προτεινόμενες μεμβράνες υπέδειξαν μία συνολική απουσία μικροοργανισμών στην επιφάνεια του ψωμιού σε σύγκριση με άλλες μεμβράνες που αξιολογήθηκαν (Braga et al., 2018).

## 3.9 ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥ

### 3.9.1 Κατάλληλες μέθοδοι

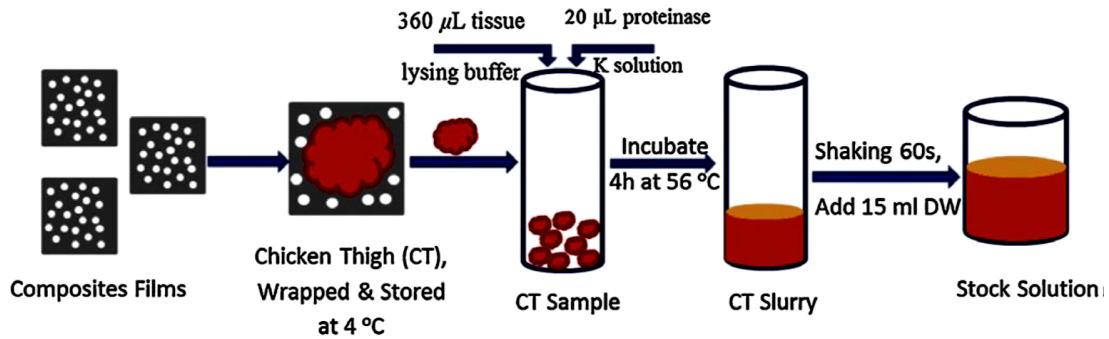
Διάφορες μέθοδοι, όπως χρωματογραφικές τεχνικές, διήθηση, και φασματομετρία μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma – mass spectrometry, ICP – MS), έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση AgNPs σε περιβαλλοντικά δείγματα. Κάθε τεχνική επιδεικνύει τα δικά της πλεονεκτήματα και περιορισμούς. Μεταξύ αυτών, η ICP – MS έχει τη δυνατότητα ανίχνευσης και ανάλυσης μετάλλων με υψηλότερη ευαισθησία. Ωστόσο, μόνο με τη χρήση ICP-MS, είναι δύσκολο να αναλυθεί η διαφοροποίηση του στοιχειακού μετάλλου και των ιόντων μετάλλου (Fabricius et al., 2014). Στην τρέχουσα περίπτωση, η μετανάστευση AgNPs από δοχεία τροφίμων μπορεί να είναι δυνατή τόσο από ιόντα αργυρού και AgNPs ή πιο περίπλοκων μορφών. Επί του παρόντος, η sp – ICP – MS είναι μια προηγμένη τεχνική που έχει την ικανότητα ποσοτικοποίησης στοιχειακού μετάλλου και ιόντων. Ωστόσο, η τεχνική έχει περιορισμούς, όπως η αδυναμία ανάλυσης σύνθετων δειγμάτων, ιδιαίτερα νανοσωματιδίων ποικίλλου μεγέθους (Fabricius et al., 2014; Olesik and Gray, 2012). Είναι γνωστό ότι τα AgNPs μπορούν να μετατραπούν σε πιο περίπλοκες μορφές (ιόντα +1 ή + 2) ανάλογα με τις φυσικοχημικές συνθήκες. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιώντας την εν λόγω τεχνική μπορεί να ληφθούν ανακριβείς εκτιμήσεις (Istiqola and Syafiuddin, 2020).

### 3.9.2 Συγκέντρωση

Η διερεύνηση της μετανάστευσης AgNPs από τη συσκευασία τροφίμων γενικά ακολουθεί έναν κανονισμό της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Αριθ. Κανονισμού της Επιτροπής: 10/2011/EU). Η διαδικασία για τη διερεύνηση της μετανάστευσης AgNP από τις σύνθετες μεμβράνες παρουσιάζεται στην Εικόνα 7 (Biswas et al., 2019). Ένα παράδειγμα αποτελεί η μελέτη του Cushen και των συνεργατών του (2014), κατά την οποία μελετήθηκε η μετανάστευση αργύρου από συσκευασία τροφίμων PE / AgNPs που περιείχε στήθη κοτόπουλου χωρίς κόκαλα. Η μελέτη τους παρατήρησε ότι η μετανάστευση των AgNP κυμάνθηκε από 3 έως 5  $\mu\text{g} / \text{dm}^2$  (Cushen et al., 2014). Επιπλέον, η μετανάστευση AgNPs από διάφορα εμπορικά πλαστικά δοχεία τροφίμων ερευνήθηκε από τον von Goetz και τους



συνεργάτες του (2013), χρησιμοποιώντας ICP – MS. Παρατηρήθηκε ότι 3,0 – 3,4  $\mu\text{g} / \text{dm}^2$  AgNPs μπορούν να μεταναστεύσουν από τα δοχεία τροφίμων (von Goetz et al., 2013).



**Εικόνα 7:** Σχηματική αναπαράσταση της διερεύνησης AgNPs μετανάστευσης από σύνθετες μεμβράνες. (Biswas et al., 2019)

Αρκετές μελέτες έχουν αποδείξει ότι τα AgNPs έχουν διαφορετικές τοξικές επιδράσεις ανάλογα με το μέγεθος, το σχήμα, και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Η κυκλοφορία των AgNPs από τη συσκευασία στα τρόφιμα θα μπορούσε να έχει επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Πρόσφατες μελέτες έχουν διερευνήσει τις επιδράσεις των AgNPs τόσο in vivo όσο και in vitro (Garcia et al., 2016). Τα AgNPs μπορεί να συσσωρεύονται σε διάφορα όργανα, συμπεριλαμβανομένων του ήπατος, των νεφρών, των όρχεων και του εγκεφάλου (Bagheri – Abassi et al., 2015; Garcia et al., 2016). Ο Garcia και οι συνεργάτες του (2016) απέδειξαν ότι η δια του στόματος έκθεση ενήλικων αρουραίων Sprague Dawley σε δόσεις AgNPs οδήγησε σε συσσώρευση Ag σε διαφορετικούς ιστούς. Επιπλέον, υψηλές δόσεις AgNPs μπορεί να προκαλέσουν ηπατοτοξικές (El Mahdy et al., 2015), νευροτοξικές (Bagheri – Abassi et al., 2015) και γεντοτοξικές επιδράσεις (El Mahdy et al., 2015; Patlolla et al., 2015). Ωστόσο, η πιθανότητα μετανάστευσης τέτοιων τοξικών επιπέδων από ενεργές συσκευασίες σε τρόφιμα είναι πολύ χαμηλή, αν και οι δυνητικές τοξικές επιδράσεις των επιπέδων AgNPs σε τρόφιμα ως συνέπεια της μετανάστευσης από συσκευασίες δεν έχουν αξιολογηθεί μέχρι στιγμής (Simbine et al., 2019).

Μία μελέτη που αξιολόγησε την τοξικότητα της ενεργούς συσκευασίας τροφίμων CNF / AgNPs στα κύτταρα του ανθρώπινου παχέος εντέρου (FHC, CRL – 1831) διαπίστωσε ότι δεν υπάρχει σημαντική μείωση του αριθμού των βιώσιμων κυττάρων. Γενικά, η μελέτη έδειξε ότι η προτεινόμενη συσκευασία δεν υποδεικνύει σημαντική τοξική επίδραση στα ανθρώπινα κύτταρα του παχέος εντέρου εντός 24 ωρών (Yu et al., 2019). Ωστόσο, βάσει μία προηγούμενης έκθεσης, προτείνεται ότι η τοξικότητα των σύνθετων μεμβρανών κυτταρίνης / AgNPs μπορεί να είναι πιο σημαντική μετά από 72 ώρες (Li et al., 2015). Παρά τα αντιφατικά ευρήματα, πολλές άλλες μελέτες έχουν αποδείξει τις τοξικές επιδράσεις των AgNPs στα ανθρώπινα κύτταρα. Για παράδειγμα, τα AgNPs μπορούν να συσσωματωθούν στο κυτταρόπλασμα και τους πυρήνες των ανθρώπινων ηπατικών κυττάρων και μπορεί να προκαλέσουν ενδοκυτταρικό οξειδωτικό στρες (Kim et al., 2009). Επιπλέον, υπερχρωματισμός του δέρματος (αγυρία), μπορεί να προκληθεί με την από του στόματος έκθεση σε υψηλά επίπεδα AgNPs (Chang et al., 2006). Τέλος, μείωση της κυτταρικής βιωσιμότητας των ανθρώπινων επιθηλιακών κυττάρων του πνεύμονα μπορεί επίσης να παρατηρηθεί μετά από έκθεση σε AgNPs (Han et al., 2014).

### 3.9.3 Παραμετρικές επιδράσεις

#### **Χρόνος αποθήκευσης**

Μελέτες προσομοιωτών τροφίμων (3% οξικού οξέος, 50% αιθανόλης και απεσταγμένου νερού) έδειξαν ότι τα AgNPs μπορούν να μεταναστεύσουν από τις σύνθετες μεμβράνες στα τρόφιμα, με την μετανάστευση να αυξάνεται σταδιακά με την πάροδο του χρόνου. Ειδικότερα, η μελέτη των Deng και των συνεργατών του (2020) παρατήρησε ότι η υψηλότερη συγκέντρωση μετανάστευσης μπορεί να βρεθεί σε 3% οξικό οξύ ακολουθούμενο από αποσταγμένο νερό και 50% αιθανόλη (Deng et al., 2020).

#### **Θερμοκρασία συντήρησης**

Η θερμοκρασία επηρεάζει επίσης τις μεταναστευτικές συμπεριφορές των AgNPs στις σύνθετες μεμβράνες. Σε γενικές γραμμές, μια αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να αυξήσει τη μετανάστευση των AgNPs. Για παράδειγμα, στην μελέτη του Deng και των

συνεργατών του (2020), συγκεντρώσεις AgNPs σε αποσταγμένο νερό ήταν 7,81, 9,63 και 12,87  $\mu\text{g} / \text{ml}$  όταν επιθεωρήθηκε σε διαφορετικές θερμοκρασίες 25, 40 και 70°C, αντίστοιχα. Συνεπή ευρήματα παρουσιάζονται επίσης να όταν χρησιμοποιήθηκε 50% αιθανόλη. Οι συγκεντρώσεις των AgNPs στην 50% αιθανόλη κυμαινόταν από 0,19 έως 0,43  $\mu\text{g} / \text{ml}$  σε διαφορετικές θερμοκρασίες (25 έως 70°C), αντίστοιχα. Η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί επίσης να αυξήσει την μετανάστευση των AgNPs από μία νανοσύνητη μεμβράνη κατά 11,75, 14,72 και 17,50  $\mu\text{g} / \text{ml}$  σε διαφορετικές θερμοκρασίες των 25, 40 και 70°C, αντίστοιχα (Deng et al., 2020).

### 3.9.4 Προτεινόμενος μηχανισμός

Σε γενικές γραμμές, ο μηχανισμός μετανάστευσης των AgNPs από την συσκευασία τροφίμων μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Αρχικά, ο προσομοιωτής τρόφιμου διαχέεται στην σύνθετη μήτρα, προκαλώντας οξείδωση των AgNPs και οδηγώντας κατά επέκταση σε απελευθέρωση  $\text{Ag}^+$  (Damm et al., 2008; Radheshkumar and Munstedt, 2006). Σε μία εκτενή θερμοδυναμική μελέτη μετανάστευσης AgNPs από μεμβράνες LDPE / AgNPs διαπιστώθηκε ότι (Kim et al., 2019):

1. Οι δύο ενθαλπίες αλλάζουν ( $\Delta H_0$ ) και η αλλαγή της εντροπίας ( $\Delta S_0$ ) είναι θετική, γεγονός που υποδεικνύει ότι η κυκλοφορία των AgNPs από τις σύνθετες μεμβράνες δεν μπορεί να συμβεί ενδοθερμικά, αλλά μπορεί εντροπικά
2. Οι θετικές τιμές της ενεργειακής διαφοράς Gibbs ( $\Delta G_0$ ) υποδεικνύουν ότι η απελευθέρωση του Ag από την μεμβράνη LDPE / AgNPs δεν είναι αυθόρμητη
3. Η  $\Delta G_0$  σε 4% οξικό οξύ βρέθηκε να είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με το αποσταγμένο νερό
4. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης ( $E_a$ ) ήταν 32 και 14  $\text{kJ mol}^{-1}$  στο απεσταγμένο νερό και 4% οξικό οξύ, αντίστοιχα, γεγονός που υποδηλώνει ότι η  $E_a$  στην μετανάστευση AgNPs ήταν υψηλότερη στο απεσταγμένο νερό. Κατά συνέπεια, απαιτείται λιγότερη ενέργεια για την απελευθέρωση Ag σε 4% οξικό οξύ σε σύγκριση με το αποσταγμένο νερό

## ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ

Η βιομηχανία φρέσκων τροφίμων έχει αυξηθεί ραγδαία. Αυτό οδηγεί στην ανάγκη για βελτίωση της συσκευασίας με στόχο τη διατήρηση της διάρκειας ζωής των τροφίμων. Ωστόσο, στο μέλλον, η πρόοδος της νανοτεχνολογίας δεν απαιτείται μόνο για τη βελτίωση της διάρκειας ζωής των τροφίμων, αλλά και για τη βελτίωση της ποιότητας και της διατροφικής αξίας των φρέσκων προϊόντων. Επιπλέον, σημειώνεται ότι η εφαρμογή AgNPs στις τεχνολογίες συσκευασίας τροφίμων βρίσκεται ακόμη σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης. Ως εκ τούτου, εντατική μελέτη για την έρευνα της πιθανής τοξικότητας και της εκτίμησης κινδύνου των AgNP στα τρόφιμα πρέπει να διεξάγονται στο μέλλον (Istiqola and Syafiuddin, 2020).

Τα νανοσωματίδια αργύρου είναι πιθανοί αντιμικροβιακοί παράγοντες έναντι ενός ευρέος φάσματος μικροοργανισμών, συμπεριλαμβανομένων των εξαιρετικά παθογόνων κατά Gram θετικών και αρνητικών βακτηρίων και μυκήτων. Η βιολογική σύνθεση των AgNPs θεωρείται η πιο σωστή και αξιόπιστη μέθοδος για την απόκτηση αυτών των σωματιδίων. Η χρήση βακτηρίων και μυκήτων έχει διερευνηθεί ευρέως για εξωκυτταρική βιοσύνθεση των AgNPs, αποδεικνύοντας ότι είναι αποτελεσματική και πολλά υποσχόμενη. Τα πολυμερή είναι τα κύρια υλικά που δοκιμάστηκαν για εμποτισμό με AgNPs για την παραγωγή ενεργών συσκευασιών τροφίμων. Ωστόσο, είναι σημαντικό να πραγματοποιούνται δοκιμές μετανάστευσης όταν δημιουργείται μία νέα συσκευασία με βάση τα AgNPs. Επιπλέον, απαιτούνται περαιτέρω μελέτες για τον προσδιορισμό των αποτελεσματικών επιπέδων για την ενσωμάτωση των AgNPs σε συσκευασίες τροφίμων (Simbine et al., 2019).

Ένας από τους κύριους στόχους της βιομηχανίας τροφίμων είναι η αύξηση της διάρκειας ζωής των τροφίμων με τη χρήση κατάλληλων μεθόδων μικροβιακού ελέγχου. Σε αυτό το πλαίσιο, τα δεδομένα της παρούσας εργασίας προσφέρουν νέες προοπτικές για την πρόληψη της μικροβιακής αλλοίωσης και την αύξηση της διάρκειας ζωής. Ωστόσο, τα AgNPs πρέπει να παράγονται με οικολογικά ορθές μεθόδους και τα αποτελέσματα από διαφορετικές μελέτες σχετικά με τα αντιμικροβιακά τους αποτελέσματα πρέπει να αξιολογούνται κριτικά πριν από τη χρήση αυτών των υλικών σε συσκευασίες τροφίμων (Simbine et al., 2019).

Η μετανάστευση των AgNPs από τη συσκευασία στα τρόφιμα είναι μια ανησυχία καθώς τα AgNPs συνδέονται συνήθως με τοξικές επιδράσεις. Η εφαρμογή συνδετών (binders) μπορεί να είναι μια εναλλακτική λύση για την μόνιμη προσκόλληση των AgNPs στη συσκευασία τροφίμων. Μια άλλη πρόκληση που σχετίζεται με την ανάπτυξη της συσκευασίας τροφίμων με AgNPs είναι η οικονομική απόδοση. Σημειώνεται ότι η ενσωμάτωση AgNPs σε συστήματα συσκευασίας μπορεί να αυξήσει το κόστος συσκευασίας. Προτείνεται ότι το συνολικό κόστος συσκευασίας πρέπει να ανέρχεται στο 10% του κόστους του προϊόντος. Ως εκ τούτου, μια σωστή ανάλυση κόστους – οφέλους απαιτείται για την εφαρμογή AgNPs στη συσκευασία τροφίμων. Επιπλέον, η δημόσια αποδοχή για νέες νανοτεχνολογίες είναι πιθανώς φτωχή, καθώς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα δημογραφικά στοιχεία και την αγορά (Istiqola and Syafiuddin, 2020).

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία επισημαίνει την τρέχουσα κατάσταση των γνώσεων σχετικά με την εφαρμογή AgNP για την ενίσχυση των τεχνολογιών συσκευασίας τροφίμων. Επισημαίνεται ότι η USFDA και η EFSA έχουν θεσπίσει κανονισμό για τη χρήση AgNPs στην συσκευασία τροφίμων. Πολλά πολυμερή σε συνδυασμό με AgNPs για την τεχνολογία συσκευασίας τροφίμων έχουν διερευνηθεί και βρέθηκαν να ενισχύουν τις ιδιότητες (αντιβακτηριακή, μηχανικές ιδιότητες και ιδιότητες φραγής) της συσκευασίας και βελτίωση της ποιότητας των τροφίμων, παράταση της διάρκειας ζωής και πρόληψη αλλοίωσης. Αν και η εφαρμογή των AgNPs στην τεχνολογία συσκευασίας τροφίμων έχει πολλά πλεονεκτήματα, η μετανάστευση τους στα τρόφιμα πρέπει να εξεταστεί προσεκτικά λόγω των τοξικών επιδράσεών τους. Ως εκ τούτου πρέπει να ερευνηθεί περισσότερο η τοξικότητα και ο δυνητικός τους κίνδυνος καθώς και να διασφαλιστεί η ασφάλειά τους πριν γίνει ευρεία η εφαρμογή τους. Τέλος, μια μελέτη για την αξιολόγηση της οικονομικής απόδοσης για την εφαρμογή AgNPs στη συσκευασία τροφίμων πρέπει να πραγματοποιηθεί καθώς μια τέτοια μελέτη δεν έχει βρεθεί στη βιβλιογραφία

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abd Ellah NH and Abouelmagd SA (2016). Surface functionalization of polymeric nanoparticles for tumor drug delivery: approaches and challenges. *Expert Opin. Drug Deliv* 2016;1–14
- AbdelRahim K, Mahmoud SY, Ali AM, et al. (2017). Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using *Rhizopus stolonifer*. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2017;24(1):208-216
- Ahamed M, AlSalhi MS, Siddiqui MKJ (2010). Silver nanoparticle applications and human health. *Clinica Chimica Acta*. Elsevier B.V. 2010;411(23–24):1841–1848
- Ahmed M, Mulla YA, Arfat A, et al. (2018). Compression molded LLDPE films loaded with bimetallic (Ag – Cu) nanoparticles and cinnamon essential oil for chicken meat packaging applications. *LWT* 2018;93:329-38
- Alexis F, Pridgen E, Molnar LK, Farokhzad OC (2008). Factors affecting the clearance and biodistribution of polymeric nanoparticles. *Mol. Pharm.* 2008;5:505–515
- Ali S, Khan I, Khan SA, et al. (2017). Electrocatalytic performance of Ni@Pt core–shell nanoparticles supported on carbon nanotubes for methanol oxidation reaction. *J. Electroanal. Chem.* 2017;795:17–25
- Almeida ACS, Franco AEN, Peixoto FM, et al. (2015). Application of nanotechnology in food packaging. *Polímeros*, 2015;25:89-97
- Andrady AL and Neal MA (2009). Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society: Biological Sciences*. 2009; 364(1526):1977-84.
- Angellier-coussy H, Guillard V, Guillaume C, Gontard N (2013). Role of packaging in the smorgasbord of action for sustainable food consumption. *Agro Food Ind.* 2013;23:15–9
- AshaRani PV, Low Kah Mun G, Hande MP, Valiyaveettil S (2009). Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells. *ACS Nano* 2009;3:279–290
- Astefanei A, Nunez O, Galceran MT (2015). Characterization and determination of fullerenes: a critical review. *Anal. Chim. Acta* 2015;882:1–21

- Avasare V, Zhang Z, Avasare D, et al. (2015). Room-temperature synthesis of TiO<sub>2</sub> nanospheres and their solar driven photoelectrochemical hydrogen production. *Int. J. Energy Res.* 2015;39:1714–1719
- Azlin-Hasim S, Cruz-Romero MC, Morris MA, et al. (2015). Effects of a combination of antimicrobial silver low density polyethylene nanocomposite films and modified atmosphere packaging on the shelf life of chicken breast fillets. *Food Packaging and Shelf Life*, 2015;4:26-35
- Bagheri-Abassi F, Alavi H, Mohammadipour A, et al. (2015). The effect of silver nanoparticles on apoptosis and dark neuron production in rat hippocampus. *Iranian Journal of Basic Medical Sciences.*, 2015;18(7):644-648
- Bahadar H, Maqbool F, Niaz K, Abdollahi M (2016). Toxicity of nanoparticles and an overview of current experimental models. *Iran. Biomed. J.* 2016;20:1–11
- Bahrami A, Rezaei R, Mokarram M, et al. (2019). Physico – mechanical and antimicrobial properties of tragacanth / hydroxypropyl methylcellulose / beeswax edible films reinforced with silver nanoparticles. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019;129:1103-1112
- Balakumaran MD, Ramachandran R, Kalaichelvan PT (2015). Exploitation of endophytic fungus, *Guignardia mangiferae* for extracellular synthesis of silver nanoparticles and their in vitro biological activities. *Microbiological Research* 2015;178:9-17
- Becaro FC, Puti AR, Panosso JC, et al. (2016). Cytotoxic and genotoxic effects of silver nanoparticle / carboxymethyl cellulose on *Allium cepa*. *Food Bioproc. Tech.* 2016;9:637
- Beigmohammadi F, Peighambaroust SH, Hesari J, et al. (2016). Antibacterial properties of LDPE nanocomposite films in packaging of UF cheese. *Lebensmittel-Wissenschaft + Technologie*, 2016;65:106-111
- Biswas BJ, Tiimob W, Abdela S, et al. (2019). Nano silica – carbon – silver ternary hybrid induced antimicrobial composite films for food packaging application. *Food Packag. Shelf Life* 2019;19:104-113
- Braga LR, Rangel ET, Suarez PAZ, Machado F (2018). Simple synthesis of active films based on PVC incorporated with silver nanoparticles: Evaluation of the thermal, structural and antimicrobial properties. *Food Packag. Shelf Life* 2018;15:122-129



- Brennan JG (2006). Food Processing Handbook. Edited by James G. Brennan. 2nd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2006;2:300
- Bumbudsanpharoke N and Ko S (2015). Nano – food packaging: an overview of market migration research, and safety regulations. *J Food Sci* 2015;80(5):R910-23
- Carbone M, Donia DT, Sabbatella G, Antiochia R (2016). Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging. *Journal of King Saud University – Science* 2016;28(4):273-279
- Carbone M, Sabbatella G, Antonaroli S, et al. (2015). Exogenous control over intracellular acidification: enhancement via proton caged compounds coupled to gold nanoparticles. *Biochim. Biophys. Acta, gen. sub.* 2015;1850:2304–2307
- Chang V, Khosravi B, Egbert J (2006). A case of argyria after colloidal silver ingestion. *J Cutan. Pathol.* 2006;33:809-11
- Chen X, Yan JK, Wu JY (2016). Characterization and antibacterial activity of silver nanoparticles prepared with a fungal exopolysaccharide in water. *Food Hydrocolloids*, 2016;53:69-74
- Coles R (2003). Introduction. In: Coles R, McDowell D, Kirwan MJ, editors. *Food packaging technology*. London, U.K.: Blackwell Publishing, CRC Press, 2003, 1-31
- Cushen J, Kerry M, Morris M, et al. (2014). Evaluation and simulation of silver and copper nanoparticle migration from polyethylene nanocomposites to food and an associated exposure assessment. *J. Agric. Food Chem.* 2014;62:1403-11
- Cushen M, Kerry J, Morris M, et al. (2012). Nanotechnologies in the food industry – recent developments, risks and regulation review article. *Trends Food Sci. Technol.* 2012;24:1–60
- Cushing BL, Kolesnichenko VL, O'Connor CJ (2004). Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem. Rev.* 2004;104:3893–3946
- Damm H, Münstedt A, Rösch A (2008). The antimicrobial efficacy of polyamide 6 / silver – nano – and microcomposites, *Mater. Chem. Phys.* 2008;108:61-66
- Das LV, Thomas R, Varghese RT, et al. (2014). Extracellular synthesis of silver nanoparticles by the *Bacillus* strain CS 11 isolated from industrialized area. *3 Biotech* 2014;4(2):121-126

- Deng QJ, Chen ZY, Peng JH, et al. (2019). Nano – silver – containing polyvinyl alcohol composite film for grape fresh – keeping. *Mater. Express* 2019;9:985
- Deng QM, Ding W, Li JH, et al. (2020). Preparation of nano – silver – containing polyethylene composite film and Ag ion migration into food – simulants. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2020;20:1613-21
- Devi LS and Joshi SR (2015). Ultrastructures of silver nanoparticles biosynthesized using endophytic fungi. *Journal of Microscopy and Ultrastructure*, 2015;3(1):29-37
- Dhall RK (2013). Advances in edible coatings for fresh fruits and vegetables: a review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2013;53:435–450
- Dreaden EC, Alkilany AM, Huang X, et al. (2012). The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* 2012;41:2740–2779
- Duncan TV (2011). Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. *J. Colloid Interface Sci.* 2011;363:1–24
- Durán N, Marcato PD, Conti RD, et al. (2010). Potential use of silver nanoparticles on pathogenic bacteria, their toxicity and possible mechanisms of action. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2010;21(6):949-959
- El Mahdy MM, Eldin TAS, Aly HS, et al. (2015). Evaluation of hepatotoxic and genotoxic potential of silver nanoparticles in albino rats. *Experimental and Toxicologic Pathology*, 2015;67(1):21-29
- Elsabee MZ and Abdou ES (2013). Chitosan based edible films and coatings: a review. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* 2013;33:1819–1841
- Emamifar A, Kadivar M, Shahedi M, Soleimani-Zad S (2010). Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of fresh orange juice. *Innovative Food Sci. Emerg. Technol.* 2010;11:742–7484
- Emamifar A, Kadivar M, Shahedi M, Solimani-Zad S (2012). Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on reducing pasteurization temperature of orange juice. *Journal of Food Processing and Preservation* 2012;36(2):104-112
- Eustis S and El-Sayed MA (2006). Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.* 2006;35:209–217

- Fabricius L, Duester B, Meermann TA, Ternes T (2014). ICP – MS – Based characterization of inorganic nanoparticles – sample preparation and off – line fractionation strategies. *Anal. Bioanal. Chem.* 2014;406:467-479
- Fernández A, Picouet P, Lloret E (2010). Cellulose-silver nanoparticle hybrid materials to control spoilage-related microflora in absorbent pads located in trays of fresh-cut melon. *International Journal of Food Microbiology*, 2010;142(1–2):222-228
- Gallocchio F, Cibir V, Biancotto G (2016). Testing nano-silver food packaging to evaluate silver migration and food spoilage bacteria on chicken meat. *Food Additives and Contaminants – Part A* 2016;33(6):1063-1071
- Garcia T, Lafuente D, Blanco J, et al. (2016). Oral subchronic exposure to silver nanoparticles in rats. *Food and Chemical Toxicology*, 2016;92:177-187
- Ghasemi-Varnamkhasti A, Mohammad-Razdari SH, Yoosefian Z, Izadi J (2018). Effects of the combination of gamma irradiation and Ag nanoparticles polyethylene films on the quality of fresh bottom mushroom (*Agaricus bisporus* L.). *Food Process. Preserv.* 2018;42(7):e13652
- Gopinath V and Velusamy P (2013). Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using *Bacillus* sp. GP-23 and evaluation of their antifungal activity towards *Fusarium oxysporum*. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2013;106:170- 174
- Gu R, Yun H, Chen L, et al. (2020). Regenerated cellulose films with aminoterminated hyperbranched polyamic anchored nanosilver for active food packaging. *ACS Appl. Bio Mater.* 2020;3(1):602-610.
- Gudikandula K, Vadapally P, Singara Charya MA (2017). OpenNano biogenic synthesis of silver nanoparticles from white rot fungi:their characterization and antibacterial studies. *OpenNano*, 2017;2:64-78
- Guillard V, Gaucel S, Fornaciari C, et al. (2018). The next generation of sustainable food packaging to preserve our environment in a circular economy context. *Frontiers in Nutrition* 2018;5(121):1-13
- Guo D, Xie G, Luo J (2014). Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2014;47:13001

- Gustavsson J, Cederberg C, Sonesson U, et al. (2012). Global food losses and food waste: extent, causes and prevention. In: Interpack2011 SAVE FOOD! Düsseldorf: FAO
- Hajji S, Salem SB, Hamdi M, et al. (2017). Nanocomposite films based on chitosan – poly (vinyl alcohol) and silver nanoparticles with high antibacterial and antioxidant activities. *Process Saf. Environ. Prot.* 2017;111:112-121
- Han S, Gurunathan JK, Jeong YJ, et al. (2014). Oxidative stress mediated cytotoxicity of biologically synthesized silver nanoparticles in human lung epithelial adenocarcinoma cell line. *Nanoscale Res. Lett.* 2014;9:459
- Holzinger M, Le Goff A, Cosnier S (2014). Nanomaterials for biosensing applications: a review. *Front. Chem.* 2014;2:63
- Huang H, Xu Y, Xue R, et al. (2012). Layer – by – layer immobilization of lysozyme – chitosan – organic rectorite composites on electrospun nanofibrous mats for pork preservation. *Food Res. Int.* 2012;48:784-791
- Husseiny SM, Salah TA, Anter HA (2015). Biosynthesis of size controlled silver nanoparticles by *Fusarium oxysporum*, their antibacterial and antitumor activities. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 2015;4(3):225-231
- Hwang M, Lee EJ, Kweon SY, et al. (2012). Risk assessment principle for engineered nanotechnology in food and drug. *Toxicol Res* 2012;28(2):73-79
- Ibrahim KS (2013). Carbon nanotubes-properties and applications: a review. *Carbon Lett* 2013;14:131–144
- Incoronato AL, Conte A, Buonocore GG, et al. (2011). Agar hydrogel with silver nanoparticles to prolong the shelf life of Fior di Latte cheese. *J. Dairy Sci.* 2011;94:1697–1704
- Iravani S (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chem.* 2011;13:2638
- Istiqola A and Syafiuddin A (2020). A review of silver nanoparticles in food packaging technologies: regulation, methods, properties, migration, and future challenges. *J Chin Chem Soc* 2020;1:1-15
- Jambeck JR, Geyer R, Wilcox C, et al. (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 2015;347:768–71

- Kanmani P and Lim ST, 2013. Synthesis and structural characterization of silver nanoparticles using bacterial exopolysaccharide and its antimicrobial activity against food and multidrug resistant pathogens. *Process Biochemistry*, 2013;48(7):1099-1106
- Kanmani P and Rhim JW (2014). Physical, mechanical and antimicrobial properties of gelatin based active nanocomposite films containing AgNPs and nanoclay. 2014;35:644-652
- Khalaf HH, Sharoba AM, El-Tanahi HH, Morsy MK (2013). Stability of antimicrobial activity of pullulan edible films incorporated with nanoparticles and essential oils and their impact on turkey deli meat quality. *J. Food Dairy Sci.* 2013;4:557–573
- Khan I, Saeed K, Khan I (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* 2019;12:908-931
- Khlebtsov N and Dykman L (2010). Plasmonic nanoparticles. 2010;111(1):37–85
- Kim JE, Choi J, Choi KH, et al. (2009). Oxidative stress – dependent toxicity of silver nanoparticles in human hepatoma cells. *Toxicol. In Vitro* 2009;23:1076-1084
- Kim TH, Kim JA, Ko S, et al. (2019). Kinetic and thermodynamic studies of silver migration from nanocomposites. *J. Food Engg.* 2019;243:1-8
- Kirwan MJ (2003). Paper and paperboard packaging. In: Coles R, McDowell D, Kirwan MJ, editors. *Food packaging technology*. London, U.K.: Blackwell Publishing, CRC Press, 2003, 241-281
- Kosmala A, Wright R, Zhang Q, Kirby P (2011). Synthesis of silver nano particles and fabrication of aqueous Ag inks for inkjet printing. *Mater. Chem. Phys.* 2011;129:1075–1080
- Kowsalya K, MosaChristas P, Balashanmugam SA, et al. (2019). Biocompatible silver nanoparticles / poly (vinyl alcohol) electrospun nanofibers for potential antimicrobial food packaging applications. *Food Packag. Shelf Life* 2019;21:100379
- Kumar S, Mitra A, Halder D (2017). Centella asiatica leaf mediated synthesis of silver nanocolloid and its application as filler in gelatin based antimicrobial nanocomposite film. *LWT* 2017;75:293-300
- Kumar S, Shukla A, Baul PP, et al. (2018). Biodegradable hybrid nanocomposites of chitosan / gelatin and silver panoparticles for active food packaging applications. *Food Packag. Shelf Life* 2018, 16, 178.

- Kuuliala L, Pippuri T, Hultman J, et al. (2015). Preparation and antimicrobial characterization of silver-containing packaging materials for meat. *Food Packaging and Shelf Life*, 2015;6:53-60
- Lau OW and Wong SK (2000). Contamination in food from packaging materials. *J. Chrom. A* 2000;882(1-2):255–70
- Laurent S, Forge D, Port M, et al. (2010). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chem. Rev* 2010;110
- Lei YM, Huang WX, Zhao M, et al. (2015). Electrochemiluminescence resonance energy transfer system: mechanism and application in ratiometric aptasensor for lead ion. *Anal. Chem.* 2015;87:7787–7794
- Li L, Wang S, Chen C, et al. (2015). Facile green synthesis of silver nanoparticles into bacterial cellulose. *Cellulose* 2015;22:373-383
- Licciardello F (2017). Packaging, blessing in disguise. Review on its diverse contribution to food sustainability. *Trends Food Sci Technol.* 2017;65:32–9
- Lopez-Rubio A, Almenar E, Hernandez-Muñoz P, et al. (2004). Overview of active polymer-based packaging technologies for food applications. *Food Reviews International.* 2004; 20(4):357-387
- Ma L, Su W, Liu JX, et al. (2017). Optimization for extracellular biosynthesis of silver nanoparticles by *Penicillium aculeatum* Su1 and their antimicrobial activity and cytotoxic effect compared with silver ions. *Materials Science and Engineering C*, 2017;77:963-971
- Ma L, Zhang M, Bhandari B, Gao Z (2017). Recent developments in novel shelf life extension technologies of fresh – cut fruits and vegetables. *Trends Food Sci. Technol.* 2017;64:23-38
- Mahdi SS, Vadood R, Nourdahr R (2012). Study on the antimicrobial effect of nanosilver tray packaging of minced beef at refrigerator temperature. *Global Veterinaria*, 2012;9(3):284-289
- Malhotra B, Keshwani A, Kharkwal H (2015). Antimicrobial food packaging: potential and pitfalls. *Front. Microbiol.* 2015;6:1–9

- Manikprabhu D and Lingappa K (2013). Antibacterial activity of silver nanoparticles against methicillin-resistant staphylococcus aureus synthesized using model streptomyces sp. pigment by photo-irradiation method. *Journal of Pharmacy Research*, 2013;6(2):255-260
- Manivasagan P, Venkatesan J, Senthilkumar K, et al. (2013). Biosynthesis, antimicrobial and cytotoxic effect of silver nanoparticles using a novel *Nocardiosis* sp. MBRC- 1. *BioMed Research International*, 2013;287638
- Mansha M, Khan I, Ullah N, Qurashi A (2017). Synthesis, characterization and visible-light-driven photoelectrochemical hydrogen evolution reaction of carbazole-containing conjugated polymers. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017;42:10952-10961
- Marsh K and Bugusu B (2007). Food packaging-roles, materials, and environmental issues. *Journal of food science*. 2007;72(3):R39-55
- Martinez-Abad A, Lagaron JM, Ocio MJ (2012). Development and characterization of silver-based antimicrobial ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) films for food-packaging applications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012;60(21):5350-5359
- Matar C, Gaucel S, Gontard N, et al. (2018). Predicting shelf life gain of fresh strawberries ‘Charlotte cv’ in modified atmosphere packaging. *Postharvest Biol Technol*. 2018;142:28–38
- Mazzuca C, Micheli L, Carbone M, et al. (2014). Gellan hydrogel as a powerful tool in paper cleaning process: a detailed study. *J. Colloid Interface Sci*. 2014;416(15):205–211
- McKown C (2000). Containers. In: *Coatings on glass - technology roadmap workshop*. Sandia National Laboratories report. 8–10
- Metak AM (2015). Effects of nanocomposites based nano-silver and nano-titanium dioxide on food packaging materials. *Int. J. Appl. Sci. Technol*. 2015;5:26–40
- Metak AM and Ajaal TT (2013). Investigation on polymer based nanosilver as food packaging materials. *Int. J. Biol. Food Vet. Agric. Eng*. 2013;7:772–777
- Mohanta YK and Behera SK (2014). Biosynthesis, characterization and antimicrobial activity of silver nanoparticles by *Streptomyces* sp. SS2. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 2014;37(11):2263-2269
- Morones JR, Elechiguerra JL, Camacho A, et al. (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 2005;16(10):2346-2353

- Morris JK (2011). How safe is our food? *Emerg. Infect. Dis.* 2011;17:126–128
- Morsy MK, Khalaf HH, Sharoba AM, et al. (2014). Incorporation of essential oils and nanoparticles in pullulan films to control foodborne pathogens on meat and poultry products. *J. Food Sci.* 2014;79:M675–M682
- Motlagh NV, Mosavian MTH, Mortazavi SA (2012). Effect of polyethylene packaging modified with silver particles on the microbial, sensory and appearance of dried barberry. *Packag. Technol. Sci.* 2012;26:39–49
- Moura MR, Mattoso LHC, Zucolotto V (2012). development of cellulose – based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging. *Journal of Food Engineering* 2012;109(3):520-524
- Nasr NF (2015). Applications of nanotechnology in food microbiology. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 2015;4:846–853
- Navarro E, Piccapietra F, Wagner B, et al. (2008). Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environ. Sci. Technol.* 2008;42:8959–8964
- Ning F, Shao M, Xu S, et al. (2016). TiO<sub>2</sub>/graphene/NiFe-layered double hydroxide nanorod array photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting. *Energy Environ. Sci.* 2016;9:2633–2643
- Ninganagouda S, Rathod V, Jyoti H, Singh D, et al. (2013). *Aspergillus flavus* and their antimicrobial activity. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 2013;4(2):222-229
- Ojha A, Sharma A, Sihag M, Ojha S (2015). Food packaging – materials and sustainability – A review. *Agricultural Reviews* 2015;36(3):241-245
- Olesik PJ and Gray J (2012). Considerations for measurement of individual nanoparticles or microparticles by ICP – MS: determination of the number of particles and the analyte mass in each particle. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2012;27:1143-1155
- Orsuwan A, Shankar S, Wang LF, et al. (2016). Preparation of antimicrobial agar / banana powder blend films reinforced with silver nanoparticles. *Food Hydrocoll.* 2016;60:476-485
- Page B, Edwards M and May N (2003). *Metal Cans, Food Packaging Technology*. Blackwell Publishing, London, U.K.:CRC Press. 121–51



- Pal S, Tak YK, Song JM (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *The Journal of Biological Chemistry*, 2007;73(6):1712-1720
- Panea B, Ripoll G, González J, et al. (2014). Effect of nanocomposite packaging containing different proportions of ZnO and Ag on chicken breast meat quality. *Journal of Food Engineering*, 2014;123:104-112
- Patlolla AK, Hackett D and Tchounwou PB (2015). Genotoxicity study of silver nanoparticles in bone marrow cells of Sprague-Dawley rats. *Food and Chemical Toxicology*, 2015;85:52-60
- Peiris MK, Gunasekara CP, Jayaweera PM, et al. (2017). Biosynthesized silver nanoparticles: Are they effective antimicrobials? *Memorias do Instituto Oswaldo Cruz*, 2017;112(8):537-543
- Prakasham RS, Kumar BS, Kumar YS, Kumar KP (2014). Production and Characterization of Protein Encapsulated Silver Nanoparticles by Marine Isolate *Streptomyces parvulus* SSNP11. *Indian Journal of Microbiology*, 2014;54(3):329-336
- Qian Y, Yu H, He D, et al. (2013). Biosynthesis of silver nanoparticles by the endophytic fungus *Epicoccum nigrum* and their activity against pathogenic fungi. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2013;36(11):1613-1619
- Radheshkumar H, Münstedt H (2006). Antimicrobial polymers from polypropylene / silver composites – Ag<sup>+</sup> release measured by anode stripping voltammetry. *React. Funct. Polym.* 2006;66(7):780-788
- Rai M, Yadav A, Gade A (2009). Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnol. Adv.* 2009;27:76–83
- Rao JP and Geckeler KE (2011). Polymer nanoparticles: preparation techniques and size-control parameters. *Prog. Polym. Sci.* 2011;36:887–913
- Reiss G and Hutten A (2005). Magnetic nanoparticles: applications beyond data storage. *Nat. Mater.* 2005;4:725–726
- Rhim JW and Wang LF (2014). Preparation and characterization of carrageenan – based nanocomposite films reinforced with clay mineral and silver nanoparticles. *Appl. Clay Sci.* 2014;97/98:174-181

- Rhim JW, Wang LF, Hong SI (2013). Preparation and characterization of agar / silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity. 2013;33(2):327-335
- Risch SJ (2009). Food packaging history and innovations. Journal of agricultural and food chemistry. 2009;57(18):8089-8092
- Sacharow S and Griffin JRC (1980). The Evolution of Food Packaging. Principles of Food Packaging. 2nd ed. Westport, Conn.: AVI Publishing Co. Inc., 1–61
- Sarkar S and Kuna A (2020). Chapter 2: Food packaging and storage. In: Research Trends in Home Science and Extension (Volume 3) (pp 27-51). AkiNik Publications, 2020
- Scialabba N (2013). Food Wastage Footprint: Impacts on Natural Resources - Summary Report. FAO; Food and Agricultural Organization of the United Nations (2013)
- Sedlacekova Z (2017). Food packaging materials: Comparison of materials used for packaging purposes. Helsinki Metropolia University of Applied Sciences, International Business and Logistics, 2017
- Shameli K, Ahmad MB, Yunus WZ, et al. (2010). Silver / poly (lactic acid) nanocomposites: preparation, characterization, and antibacterial activity. Int J. Nanomedicine 2010;5:573-579
- Shankar S and Rhim JW (2015). Amino acid mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial agar / silver nanoparticles composite films. Carbohydr Polym 2015;130:353-63
- Shankar S, Tanomrod N, Rawdkuen S, Rhim JW (2016). Preparation of pectin / silver nanoparticles composite films with UV – light barrier and properties. Int. J. Biol. Macromol. 2016;92:842-849
- Sigmund W, Yuh J, Park H, et al. (2006). Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems. J. Am. Ceram. Soc. 2006;89:395–407
- Simbine EO, Rodrigues LC, Lapa – Guimaraes J, et al. (2019). Application of silver nanoparticles in food packages: a review. Food Sci Technol 2019;39(4):1-10
- Singh KK, Gaikwad M, Lee YS, Lee J (2018). Temperature sensitive smart packaging for monitoring the shelf life of fresh beef J. Food Engg. 2018;234:41-49
- Singh M and Sahareen T (2017). Investigation of cellulosic packets impregnated with silver nanoparticles for enhancing shelf – life of vegetables. LWT 2017;86:116-122

- Singh R, Wagh P, Wadhvani S, et al. (2013). Synthesis, optimization, and characterization of silver nanoparticles from *Acinetobacter calcoaceticus* and their enhanced antibacterial activity when combined with antibiotics. *International Journal of Nanomedicine* 2013;8:4277-4290
- Sobye A, Kolding A, Jorgensen JK, et al. (2015). Bactericidal effect of silver nanoparticles: determination of size and shape of triangular silver nanoprisms and spherical silver nanoparticles and their bactericidal effect against *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* (pp. 9-76). Aalborg:School of Engineering and Science Nanotechnology.
- Sogra Fathima B and Balakrishnan RM (2014). Biosynthesis and optimization of silver nanoparticles by endophytic fungus *Fusarium solani*. *Materials Letters*, 2014;132:428-431
- Stenmarck Å, Jensen C, Quested T, Moates G (2016). FUSIONS: Estimates of European FoodWaste Levels. Stockholm (2016)
- Sun S (2000). Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science* 2000;80(287):1989–1992
- Thomas S, Harshita BSP, Mishra P, Talegaonkar S (2015). Ceramic nanoparticles: fabrication methods and applications in drug delivery. *Curr. Pharm. Des.* 2015;21:6165–6188
- Tiwari JN, Tiwari RN, Kim KS (2012). Zero-dimensional, onedimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Prog. Mater Sci.* 2012;57:724–803
- Toker RD, Kayaman-Apohan N, Kahraman MV (2013). UVcurable nano-silver containing polyurethane based organic–inorganic hybrid coatings. *Prog. Org. Coat.* 2013;76:1243–1250
- Tratnyek PG and Johnson RL (2006). Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today* 2006;1:44–48
- Ullah H, Khan I, Yamani ZH, Qurashi A (2017). Sonochemicaldriven ultrafast facile synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles: growth mechanism structural electrical and hydrogen gas sensing properties. *Ultrason. Sonochem* 2017;34:484–490
- Unser S, Bruzas I, He J, Sagle L (2015). Localized surface plasmon resonance biosensing: current challenges and approaches. *Sensors* 2015;15:15684–15716

- Valencia-Chamorro SA, Palou L, Del Rio MA, et al. (2011). Antimicrobial edible films and coatings for fresh and minimally processed fruits and vegetables: a review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2011;51:872–900
- Van- willige R WG, Linssen JPH, Meinders MBJ, et al. (2002). Influence of flavor absorption on oxygen permeation through LDPE, PP, PC and PET plastics food packaging. *Food Additives and Contaminants.* 2002;19:303–13
- Verghese BK, Lewis H, Lockrey S, Williams H (2015). Packaging's role in minimizing food loss and waste across the supply chain. *Packag Technol Sci.* 2015;28:603–20
- Vermeiren L, Devlieghere F, Debevere J (2002). Effectiveness of some recent antimicrobial packaging concepts. *Food Addit. Contam.* 2002;19:163–171
- Vermeulen SJ, Campbell BM, Ingram JSI (2012). Climate change and food systems. *Annu Rev Environ Resour.* 2012;37:195–222
- von Goetz L, Fabricius R, Glaus V, et al. (2013). Migration of silver from commercial plastic food containers and implications for consumer exposure assessment. *Food Addit. Contam. Part A* 2013;30(3):612-20
- Wang Y and Xia Y (2004). Bottom-up and top-down approaches to the synthesis of monodispersed spherical colloids of low melting-point metals. *NanoLett.* 2004;4:2047–2050
- Wang Z, Yu Z, Alsammarraie FK, et al. (2020). Properties and antimicrobial activity of polyvinyl alcohol – modified bacterial nanocellulose packaging films incorporated with silver nanoparticles. *Food Hydrocoll.* 2020;100(3):105411
- Wei X, Luo M, Li W, et al. (2012). Synthesis of silver nanoparticles by solar irradiation of cell-free *Bacillus amyloliquefaciens* extracts and AgNO<sub>3</sub>. *Bioresource Technology,* 2012;103(1):273-278
- Weiss J, Takhistov P, McClements DJ (2006). Functional materials in food nanotechnology. *J. Food Sci.* 2006;71:R107–R116
- Wu W, Zhou C, Pang W, et al. (2019). Multifunctional chitosan – based coating with liposomes containing laurel essential oils and nanosilver for pork preservation. *Food Chem.* 2019;295:16-25
- Yang FM, Li HM, Li F, et al. (2010). Effect of nano-packing on preservation quality of fresh strawberry (*Fragaria ananassa* Duch. Cv Fengxiang) during storage at 4 °C. *J. Food Chem.* 2010;75:C236–C240

Yu W, Wang F, Kong M et al. (2019). Cellulose nanofibril / silver nanoparticle composite as an active food packaging system and its toxicity to human colon cells. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019;129:887-894