Review Article

Polymerization
Quarterly, 2024
Volume 14, Number 4
Pages 3-11
ISSN: 2252-0449

A Review of the Importance of Electrochemical Sensors Based on Chitosan in Food Industry

Zahra Akhlaghi and Abbas Abedfar*

Department of Food Science and Technology, University of Guilan, P.O. Box 41996-13776, Rasht, Iran

Received: 18 June 2024, Accepted: 30 September 2024

Abstract

The technology of electrochemical and biological nanosensors is a multidisciplinary combination of different sciences including biochemistry, molecular biology, chemistry, physics, electronics and computing. Nanosensors are used as efficient tools to identify biological molecules and have applications in various fields, such as medicine, food industry, production of pharmaceutical and health products. Chitosan is a chitin-derived biopolymer that is non-toxic, biocompatible, bioactive and biodegradable. This biopolymer has outstanding properties and has the ability to form high quality films, making it widely used in the manufacture of sensors and biosensors. In this review, the use of chitosan as a platform for electrode surface modification in electrochemical sensors has been evaluated. Studies have shown that gold nanoparticles, graphene oxide, and carbon nanotubes can act as effective adsorbent materials for this electrode platform and improve the sensitivity, accuracy and stability of the sensors. The use of these modified platforms has been investigated for the detection of different molecules such as caffeine, gallic acid, melamine, glucose, etc. The results show that chitosan-based electrochemical and biosensors can be effectively used in the rapid and accurate detection of contaminants and biohazards in the food cycle. These technologies have advantages such as detection speed, accuracy, high sensitivity and reusability.

Key Words

nanosensor,
chitosan,
electrochemical sensor,
biosensor,
molecular imprinted polymer

(*) To whom correspondence should be addressed.
E–mail: a.abedfar@guilan.ac.ir

مقاله مروری

بسپارش
فصلنامه علمی
سال چهاردهم، شماره ۴،
صفحه ۱۱-۳، ۱۴۰۳
ISSN: 2252-0449

مروری بر اهمیت حسگرهای الکتروشیمیایی برپایه کیتوسان در صنایع غذایی

زهرا اخلاقی و عباس عابدفر*

رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی،
صندوق پستی ۱۳۷۷۶-۴۱۹۹۶

دریافت: ۱۴۰۳/۳/۲۹، پذیرش: ۱۴۰۳/۷/۹

چکیده

فناوری نانوحسگرهای الکتروشیمیایی و زیستی، ترکیبی چندرشته‌ای از علوم مختلف از جمله زیست‌شیمی، زیست‌شناسی مولکولی، شیمی، فیزیک، الکترونیک و رایانه است. نانوحسگرها به‌عنوان ابزارهای کارآمد برای شناسایی مولکول‌های زیستی استفاده می‌شوند و در زمینه‌های مختلف از جمله پزشکی، صنایع غذایی و تولید محصولات دارویی و بهداشتی به‌کار گرفته می‌شوند. کیتوسان، زیست‌پلیمری مشتق‌شده از کیتین است که غیرسمی، زیست‌سازگار، زیست‌فعال و زیست‌تخریب‌پذیر است. این زیست‌پلیمر دارای ویژگی‌های برجسته‌ای است و قابلیت تشکیل فیلم‌های باکیفیت را دارد که موجب به‌کارگیری گستردهٔ آن در تولید زیست‌حسگرها شده است. در این بررسی، استفاده از کیتوسان به‌عنوان سکوی اصلاح سطح الکترود در حسگرهای الکتروشیمیایی ارزیابی شده است. مطالعات نشان می‌دهد، نانوذرات طلا، گرافن اکسید و نانولوله‌های کربن می‌توانند به‌عنوان مواد برجذبنده مؤثر برای این سکوی الکترودی عمل کنند و حساسیت، دقت و پایداری حسگرها را بهبود بخشند. استفاده از این سکوهای اصلاح‌شده برای تشخیص مولکول‌های مختلف مانند کافئین، گالیک اسید، ملامین و گلوکوز بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد، حسگرهای الکتروشیمیایی و زیستی برپایه کیتوسان می‌توانند به‌طور مؤثر در تشخیص سریع و دقیق آلاینده‌ها و خطرهای زیستی در چرخه غذا استفاده شوند. این فناوری‌ها از مزایایی مانند سرعت تشخیص، دقت، حساسیت زیاد و قابلیت بازاستفاده برخوردار هستند.

زهرا اخلاقی

عباس عابدفر

واژگان کلیدی

پانوحسگر،
کیتوسان،
حسگر الکتروشیمیایی،
زیست‌حسگر،
پلیمر قالب مولکولی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
a.abedfar@guilan.ac.ir

مقدمه

با توجه به رشد چشمگیر صنعت غذا و افزایش جمعیت جهان به بیش از ۸ میلیارد نفر، تولید و نگه‌داری مواد غذایی برای جلوگیری از فساد میکروبی و شیمیایی اهمیت زیادی یافته است. کنترل کیفیت مواد غذایی ازطریق روش‌های شیمیایی و میکروبی مختلف مانند سوانگاری، طیف‌سنجی و الکتروفورز انجام می‌شود. حسگرهای الکتروشیمیایی با هزینهٔ کم، دقت و سهولت استفاده، به‌عنوان ابزار مؤثری برای تعیین گونه‌های شیمیایی و کنترل کیفیت مواد غذایی استفاده می‌شوند. با استفاده از نانوفناوری در این حسگرها، دقت تشخیص بهبود می‌یابد و استفاده از آشکارگرهای مختلف امکان‌پذیر می‌شود. این موضوع، تحولی بزرگ در تجزیه شیمیایی و زیستی ایجاد کرده است. زیست‌حسگرها دستگاه‌هایی هستند که تنها به یک مادهٔ خاص واکنش نشان می‌دهند. نتیجهٔ این واکنش ایجاد سیگنال‌هایی است که یک ریزپردازنده می‌تواند آن‌ها را تحلیل کند. براساس تعریف اتحادیه بین‌المللی شیمی کاربردی و محض، حسگر زیستی ابزاری است که با استفاده از واکنش‌های زیست‌شیمیایی اختصاصی به‌کمک آنزیم‌های جداسازی‌شده، بافت‌ها یا سلول‌ها، عناصر شیمیایی ماده مدنظر را به‌طور الکتریکی، اپتیکی یا گرمایی آشکار می‌کند.

نخستین بار در اوایل دهه ۱۹۶۰، Clark مفهوم زیست‌حسگرها را در اندازه‌گیری غلظت گلوکوز در بیماران دیابتی با استفاده از آنزیم گلوکوز اکسیداز معرفی کرد. امروزه نیز زیست‌حسگرها عمدتاً برای اندازه‌گیری گلوکوز استفاده می‌شوند. با پیشرفت‌های حاصل در زمینهٔ میکروالکترونیک و میکرومکانیک، تمرکز اصلی بر توسعهٔ سامانه‌های میکروالکترومکانیکی و قرار دادن بیش از ۱۲۲۲ حسگر در هر سانتیمتر مربع است. درواقع، حسگر شیمیایی ابزاری است که اطلاعات پیوسته دربارهٔ خواص شیمیایی محیط اطراف ارائه می‌دهد و پاسخ خاصی تولید می‌کند که مستقیماً با کمیت یک گونهٔ شیمیایی خاص مرتبط است [۱]. کیتوسان یک زیست‌پلیمر غیرسمی، سازگار با محیط زیست و تجزیه‌پذیر است که از کیتین مشتق می‌شود. این ماده، به‌دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد آن در حوزه‌هایی مانند کشاورزی [۲]، صنایع غذایی [۳]، پزشکی [۴] و تصفیهٔ آب [۵] مورد توجه قرار گرفته است. قابلیت کیتوسان در ایجاد فیلم‌های پایدار، آن را به گزینهٔ مناسبی برای توسعه حسگرها و زیست‌حسگرها تبدیل کرده است [۶].

حسگرهای الکتروشیمیایی و زیستی

به‌طور کلی، حسگر شیمیایی این‌گونه تعریف می‌شود: گیرندهٔ حسی که یک سیگنال شیمیایی را به یک پتانسیل عمل تبدیل می‌کند [۷]. هنگامی که گیرنده شامل مولکول‌های شیمیایی حاصل از فرایندهای سنتز باشد، حسگر براساس این نوع گیرندهٔ سنتزی را به‌طور کلی حسگر شیمیایی می‌نامند. اگر گیرنده براساس واحدهای زیست‌شناختی مانند درشت‌مولکول‌های طبیعی مثل پپتیدها، پروتئین‌ها و نوکلئیک اسیدها باشد، در آن صورت زیست‌حسگر نامیده می‌شود. حسگرهای الکتروشیمیایی یکی از زیرشاخه‌های حسگرهای شیمیایی هستند که در آن‌ها الکترود عنصر انتقال‌دهندهٔ علائم است. این حسگرها در زمینه‌های مختلف نظیر تجزیه و تحلیل بالینی، صنعتی، زیست‌محیطی و کشاورزی کاربرد دارند [۸]. زیست‌حسگرهای الکتروشیمیایی فنون الکتروشیمیایی را با فرایندهای تشخیص زیستی اختصاصی تلفیق می‌کنند. در این حسگرها، هدف تولید یک علامت الکتریکی مرتبط با غلظت آنالیت مدنظر است. بدین‌صورت که واکنشگر اختصاصی روی سطح الکترود تثبیت می‌شود و این الکترود فرایند تشخیص زیستی را به نوعی پالس آمپرسنجی یا پتانسیل‌سنجی کمی تبدیل می‌کند. زیست‌حسگرهای الکتروشیمیایی در جهت‌های مختلف در حال توسعه‌اند. به‌طور کلی، با درنظر گرفتن ماهیت فرایند تشخیص مواد زیستی، می‌توان دو نوع زیست‌حسگر الکتروشیمیایی را شناسایی کرد:

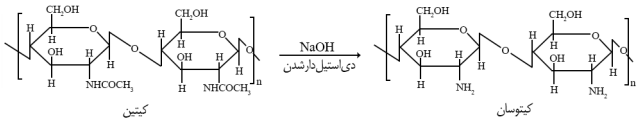
– ابزارهای زیست‌کاتالیزی که در آن‌ها از آنزیم‌ها، سلول‌ها یا بافت‌ها به عنوان اجزای زیستی تثبیت‌شده استفاده می‌شود.

– حسگرهای تمایلی که برپایهٔ پادتن‌ها، گیرنده‌های غشایی یا نوکلئیک اسیدها استوارند [۹].

همچنین در زمینه ایمنی غذایی، با توجه به زمانبری استفاده از روش‌های سنتی برای تشخیص ریزاندامگان یا سموم تولیدشدهٔ آن‌ها، زیست‌حسگرها گزینه‌های مناسبی برای تشخیص سریع و کنترل کارآمد خطرهای زیستی را فراهم می‌کنند. فناوری زیست‌حسگرها به‌دلیل کارآمدی در تشخیص سریع، اختصاصی و در مقادیر کم آنالیت با حساسیت زیاد از مزیت و ارجحیت برخوردارند [۱۰،۱۱].

کیتوسان، زیست‌پلیمر چندمنظوره در توسعه حسگرهای الکتروشیمیایی

کیتوسان زیست‌پلیمری است که از کیتین مشتق می‌شود. کیتین مادهٔ ساختاری موجود در اسکلت خارجی جانورانی مانند خرچنگ‌ها، حشرات و برخی ماهی‌هاست. کیتوسان عمدتاً از پوست میگو به‌دست می‌آید و ازطریق فرایند دی‌استیل‌دار کردن کیتین در محیط بازی تولید می‌شود. درنتیجه نوعی کوپلیمر خطی از واحدهای



شکل ۱- تهیه کیتوسان از کیتین [۱۲].

D-گلوکوزامین و N-استیل-D-گلوکوزامین با پیوند β (۴←۱) تشکیل می‌شود [۱۲]. تفاوت اصلی ساختارهای کیتین با کیتوسان در گروه‌های مرتبط با کربن شمارهٔ ۲ است. در کیتین این گروه‌ها استامید هستند، در حالی که در کیتوسان به آمین تبدیل شده‌اند (شکل ۱). تمایز کیتین از کیتوسان براساس درجهٔ استیل‌دار کردن است. کیتوسان به‌طور معمول دارای درجهٔ دی‌استیل‌دار کردن ٪۵۰ تا ٪۹۹ با میانگین ٪۸۰ متغیر است و وابستگی زیادی به گونه‌های سخت‌پوستان و روش‌های تهیهٔ آن دارد. بااین‌حال، کیتین دارای درجهٔ دی‌استیل‌دار کردن زیر ٪۵۰ است. درواقع، در درجهٔ دی‌استیل‌دار کردن بیش از ٪۵۰، کیتوسان در محلول‌های اسیدی رقیق به حالت محلول درمی‌آید. افزون‌براین، کیتوسان دارای گروه‌های آمین آزاد است که به‌عنوان گیرنده‌های فعال در واکنش‌های شیمیایی عمل می‌کنند [۱۳].

زنجیر درشت‌مولکولی کیتوسان می‌تواند با نانوذرات و پلیمرهای رسانا ترکیب شود تا کامپوزیت‌هایی با سرعت انتقال الکترون زیاد و سطح خاص برای توسعه حسگرهای الکتروشیمیایی تولید شود. همچنین، به‌واسطه گروه‌های آمین و الکل آزاد، کیتوسان می‌تواند برای تثبیت زیست‌مولکول‌هایی مانند آنزیم‌ها، DNAها و پادتن‌ها استفاده گیرد. پلیمرهای قالب مولکولی (MIP) دی‌استیل‌دارشده موادی هستند که از واکنش پلیمر شدن مونومر با وجود یک قالب به‌دست می‌آیند. این واکنش به تشکیل مواضع شناسایی خاص در ماتریس‌های پلیمری منجر می‌شود. کیتوسان به‌عنوان سکوی مناسبی برای تهیه MIPها استفاده می‌شود. بدین ترتیب در توسعهٔ حسگرهای الکتروشیمیایی مقاوم برای کاربردهای صنعتی، تشخیصی و تجزیه و تحلیل محیطی کاربرد دارد.

خواص کیتوسان

خواص کیتوسان به درجهٔ دی‌استیل‌دار کردن و جرم مولکولی بستگی دارد. این پارامترها بر خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی اثرگذارند. بلورینگی نیز پارامتر مهمی است، زیرا بسیاری از خواص مانند تورم در آب را کنترل می‌کند. به‌طور کلی، کیتوسان مادهٔ نیمه‌بلوری است و در سامانهٔ راست‌گوشه (orthorhombic) یا دستگاه بلوری سه‌برداری، بلوری می‌شود [۱۴]. این ماده در pH اسیدی محلول است و در شرایط قلیایی ژل می‌شود. خواص شیمیایی آن شامل واکنش‌پذیری با درشت‌مولکول‌های دارای بار مخالف و تشکیل ژل‌های یونی و کووالانسی است.

از نظر زیستی، کیتوسان زیست‌سازگار، غیرسمی و غیرایمنی‌زاست و خاصیت ضدباکتری قوی دارد، زیرا گروه‌های آمینی پروتون‌دارشده آن با دیواره سلولی باکتری‌ها برهم‌کنش الکتروستاتیکی ایجاد می‌کنند. همچنین، کیتوسان زیست‌تخریب‌پذیر است و به‌راحتی به‌وسیلهٔ آنزیم‌ها تجزیه می‌شود. این ویژگی‌ها باعث می‌شود، کیتوسان در کاربردهای پزشکی مانند دارورسانی، مهندسی بافت و درمان زخم‌ها بسیار مفید باشد و به عنوان حامل دارویی و ماده‌ای برای ساخت زیست‌مواد استفاده شود [۱۵]. گروه‌های آمینی و هیدروکسیل در کیتوسان می‌توانند واکنش‌های شیمیایی مانند آلکیل‌دار شدن، واکنش با آلدهیدها، اپوکسیدها و کتون‌ها را تحریک کنند. این گروه‌های واکنشی به کیتوسان اجازه می‌دهند تا به راحتی به ژل، فیلم، نانوالیاف و نانوذرات تبدیل شود [۱۶].

کاربردهای کیتوسان

کیتوسان به‌دلیل خواص مختلف آن، به‌ویژه ویژگی پلی‌کاتیونی که در میان پلیمرهای طبیعی کم‌نظیر است، کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف دارد. در کشاورزی، کیتوسان با ایجاد سازوکارهای دفاعی در گیاهان، آن‌ها را در برابر عفونت‌ها و حملات انگلی مقاوم‌تر می‌سازد. همچنین، به‌عنوان یک مادهٔ زیستی برای تقویت رشد گیاهان، افزایش مقاومت به بیماری‌ها و بهبود کیفیت خاک استفاده می‌شود و سلامت کلی گیاهان را بهبود می‌بخشد [۲]. در صنایع غذایی، کیتوسان به‌عنوان افزودنی برای بهبود کیفیت محصولات، افزایش ماندگاری و حفظ تازگی استفاده می‌شود. همچنین، در بسته‌بندی مواد غذایی به‌عنوان فیلم‌های خوراکی و پوشش‌های ضدمیکروب کاربرد دارد [۳]. در بخش دارویی، کیتوسان به‌عنوان کپسول دارای دارو استفاده می‌شود که دارورسانی کنترل‌شده یا رهایش هر ماده دیگری را در بدن امکان‌پذیر می‌سازد. این ویژگی برای دارورسانی هدفمند به بافت‌های خاص بسیار مهم است [۴]. در تصفیه آب، به‌دلیل خاصیت کی‌لیت‌سازی فلزات سنگین حتی در مقادیر بسیار کم، به‌طور گسترده برای حذف فلزات سنگین از آب استفاده می‌شود [۵]. کیتوسان در صنایع آرایشی و بهداشتی، به‌دلیل ویژگی‌های تشکیل فیلم و کاتیونی بودن در تولید محصولات آرایشی و بهداشتی در بسیاری از کرم‌ها و لوسیون‌های مراقبت از پوست و مو به‌عنوان مادهٔ پایدارکننده و مرطوب‌کننده استفاده می‌شود. همچنین به‌دلیل خاصیت ضدباکتری به بهبود سلامت

شکل ۲- نمایی از خواص عملکردی زیست‌پلیمر کیتوسان [۱۵].

پوست کمک می‌کند [۱۷]. براین‌اساس، نمایی از خواص عملکردی زیست‌پلیمر کیتوسان برای درک بهتر از خواص این پلیمر در شکل ۲ نشان داده شده است.

نانوزیست‌فناوری در مواد غذایی و زیست‌حسگرهای الکتروشیمیایی برپایه کیتوسان

نانوفناوری در بخش غذا به چند حوزه از جمله فراوری، زیست‌تجزیه‌پذیری، غنی‌سازی، بسته‌بندی، نانوکپسول‌دار کردن مواد مغذی، تشخیص بیماری‌زا (pathogen)، نانوحسگرهای غذای، ارتقای کیفیت و ایمنی غذا و سایر موارد می‌پردازد. از آنجا که کیتوسان رسانای الکتریکی نیست، معمولاً با نانوذراتی مانند گرافن و نانولوله‌های کربنی چنددیواره و همچنین با پلیمرهای رسانا مانند پلی‌پیرول و پلی‌آنیلین ترکیب می‌شود تا خواص الکتریکی آن بهبود یابد [۱۸]. این حسگرها می‌توانند زنجیرهٔ زیست‌پلیمری کیتوسان را به‌راحتی با انواع مختلف نانوذرات اصلاح کنند. ازآنجاکه این کار برای ایجاد فیلم‌های نانوکامپوزیتی مناسب است به نتایج مؤثری منجر می‌شود (شکل ۳). با توجه به سطح ویژه زیاد و انتقال بار بسیار زیاد نانوذرات، از نانوکامپوزیت‌های کیتوسان به‌طور گسترده در ساخت حسگرها استفاده می‌شود. ایجاد سامانه‌های عامل‌های سنجش برپایهٔ نانوکامپوزیت‌های کیتوسان به‌دلیل ویژگی‌های مکانیکی، فیزیکی، شیمیایی و الکتریکی به‌عنوان موضوعی جذاب درنظر گرفته شده است. افزون‌براین، حسگرهای مزبور حساسیت زیادی را برای تشخیص مقدار کم آنالیت فراهم می‌کنند [۱۹].

پلیمر قالب مولکولی

پلیمر قالب مولکولی نوعی پلیمر است که طی فرایند نشانه‌گذاری

شکل ۳- نمایی از فرایند تهیه حسگرهای الکتروشیمیایی برپایه کامپوزیت کیتوسان [۱۸].

مولکولی، نواحی خاصی با آرایش مولکولی دقیق به درون ماتریس پلیمر وارد می‌شود. این نواحی مولکولی، موجب تمایل شدید این پلیمر به برهم‌کنش با یک مولکول خاص می‌شود. پلیمرهای قالب مولکولی به‌عنوان فاز ثابت در سوانگاری، جداسازی انانتیومری و استخراج فاز جامد و نیز به‌عنوان گیرنده‌ها، پادتن‌ها و مقلدهای آنزیمی استفاده می‌شوند. تولید پلیمرهای قالب مولکولی به‌کمک روش‌های غیرکووالانسی انجام می‌گیرد. در این روش‌ها، مونومرهای عامل‌دار حول یک لیگاند ویژه آرایش می‌یابند. لیگاند، ماده‌ای است که قابلیت ایجاد ترکیب پیش‌پلیمر را با مونومر عامل‌دار را به‌وسیلهٔ برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی مانند پیوند هیدروژنی، یونی یا برهم‌کنش‌های آب‌گریز دارد. سپس، کمپلکس ایجادشده طی واکنش رادیکالی با استفاده از یک عامل اتصال عرضی مناسب، کوپلیمر می‌شود. کیتوسان از مواد برجسته برای تهیه پلیمرهای قالب مولکولی است که با توجه به گروه‌های آمینی و الکلی آن، قابلیت تشکیل ترکیبات مختلف با مولکول‌های هدف را دارد. این پلیمرهای قالب مولکولی به‌طور گسترده در تولید حسگرهای الکتروشیمیایی قوی برای استفاده در صنایع مختلف، تشخیص و تجزیه‌وتحلیل محیط استفاده می‌شوند [۲۰].

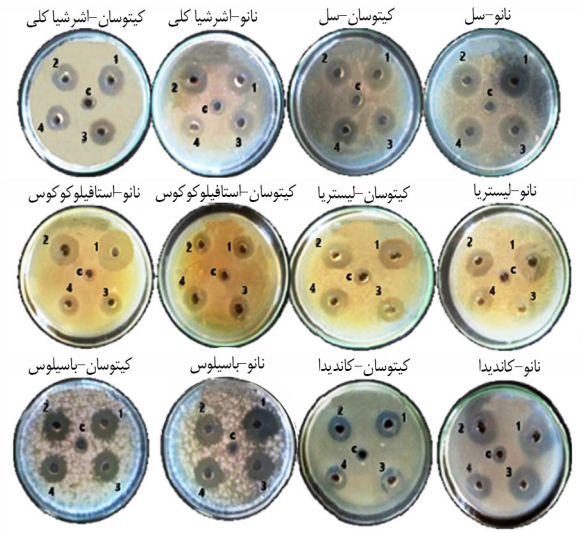
حسگرهای الکتروشیمیایی برپایهٔ کیتوسان، پلیمرهای رسانا، بیحرکتی کووالانسی و کاربردها

کیتوسان به‌طور گسترده به‌عنوان عامل تثبیت‌کننده کووالانسی برای تولید زیست‌حسگرها استفاده می‌شود. درواقع، گروه‌های آمینی آزاد بسیار غنی در زنجیر کیتوسان در شرایط مختلف با گروه‌های کربنیل مولکول‌های زیستی که پیوندهای آمین یا آمیدهای بسیار قوی تشکیل می‌دهند، بسیار واکنش‌پذیرند. بنابراین، ویژگی‌های مزبور ثبات زیاد و قابلیت بازاستفاده زیست‌حسگرها را تضمین می‌کند. در مطالعهٔ Lipińska و همکاران، مادهٔ الکترودی جدیدی برای حسگرهای گلوکوز معرفی کردند که از فویل تیتانیم ساختاریافته با نانوذرات طلا و کیتوسان حاوی آنزیم گلوکوز اکسیداز ساخته شده بود. این ماده در تشخیص گلوکوز با دامنه خطی گسترده، حساسیت زیاد و حد تشخیص کم عملکرد بسیار خوبی نشان داد. آزمایش‌ها نشان دادند، این الکترودها در شرایط مختلف، از جمله محیط‌های حاوی ترکیبات تداخلی و مایعات زیستی، کارایی زیادی دارند [۲۱].

زینلی و همکاران کنترل فعالیت ضداکسندگی عصاره چای سبز را ازطریق کپسول‌دار کردن در نانوژل کیتوسان–سیترات بررسی کردند. نتایج نشان داد، نانوکپسول‌دار کردن عصاره چای سبز باعث افزایش فعالیت ضداکسندگی و پایداری آن می‌شود. نانوذرات سنتزشده دارای اندازه مناسب و پتانسیل زتای زیاد بودند و تجزیه و تحلیل‌های زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و پراش پرتو ایکس (XRD) صحت کپسول‌دار کردن را تأیید کردند [۲۲].

Feng و همکاران، نوعی حسگر الکتروشیمیایی پایهٔ نانوکامپوزیت کیتوسان–گرافن اکسید برای تشخیص ملامین ایجاد کردند. گرافن اکسید به‌دلیل جذب الکتروستاتیکی آن و کیتوسان به‌طور همگن در محلول کیتوسان پراکنده شد. حسگر به‌دست آمده حساسیت بسیار خوبی به ملامین نشان داد و برای تعیین آن در نمونه‌های شیر به‌طور مؤثر استفاده شد [۲۳].

نانوکیتوسان‌ها می‌توانند خواص ضدمیکروب نیز داشته باشند. دراین‌باره، Abdeltwab و همکاران اثر ضدمیکروبی کیتوسان و نانوکیتوسان را بر برخی از باکتری‌ها و قارچ‌ها بررسی کردند. در این مطالعه، دو نوع باکتری گرم‌منفی (*E. coli* و *S. enteritidis*)، سه نوع باکتری گرم‌مثبت (*B. cereus*، *L. monocytogenes* و *S. aureus*) و سه نوع قارچ (*P. roqueforti*، *C. albicans* و *S. cerevisiae*) به‌عنوان ریزاندامگان آزمایشی استفاده شدند. بیشترین فعالیت ضدمیکروب نانوکیتوسان در برابر *S. aureus* و کمترین فعالیت در برابر *E. coli* بود. مقادیر حداقل غلظت مهاری (MIC) و حداقل



شکل ۴– ناحیه مهارسازی تولیدشده به‌وسیلهٔ کیتوسان و نانوکیتوسان [۲۴].

غلظت کشنده (MLC) نانوکیتوسان به‌ترتیب بین ۸ $\mu g.mL^{-1}$ تا ۱۸۴/۳۲ $\mu g.mL^{-1}$ و ۱۶ $\mu g.mL^{-1}$ تا ۳۶۸/۶۴ $\mu g.mL^{-1}$ بودند. همچنین، نانوکیتوسان فعالیت ضدقارچی بیشتری نسبت به کیتوسان داشت و برای *S. cerevisiae* بیشترین اثر را با MIC و MLC برابر ۸ $\mu g.mL^{-1}$ و ۱۶ $\mu g.mL^{-1}$ نشان داد. این نتایج نشان می‌دهد، نانوکیتوسان به‌عنوان عامل ضدمیکروب مؤثر در صنایع غذایی و دارویی قابل استفاده است (شکل ۱) [۲۴].

Souza و همکاران، اثر ضدمیکروبی فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت کیتوسان–نانوذرات روی اکسید (ZnO NPs) برای بسته‌بندی گوشت مرغ تازه را بررسی کردند. نانوذرات روی اکسید به‌دلیل خواص ضدمیکروب و ضدقارچ آن‌ها به فیلم‌های کیتوسان افزوده شده‌اند. نتایج نشان داد، این فیلم‌ها می‌توانند سرعت فساد گوشت را کاهش داده و با حفظ رنگ قرمز اولیه آن، فرایند اکسایش و رشد میکروبی را کاهش دهند. استفاده از این نانوکامپوزیت‌ها به‌عنوان بسته‌بندی فعال، می‌تواند به افزایش ماندگاری مواد غذایی و کاهش ضایعات غذایی کمک کند [۲۵].

همایون‌پور و همکاران اثر پوشش‌های نانوکیتوسان حاوی روغن اسانس زیره سبز (Cuminum cyminum L.) کپسول‌دارشده را بررسی کردند. نتایج نشان داد، این پوشش می‌تواند به‌طور مؤثر رشد میکروبی و فساد شیمیایی فیله ساردین را طی ۱۶ روز نگهداری در دمای ۴ °C مهار کنند. همچنین، این پوشش‌ها با کاهش pH، مقدار پراکسید و مواد واکنش‌دهنده با تیوباربیتوریک اسید (TBAR) باعث بهبود خواص حسی و افزایش عمر مفید فیله ساردین شدند. بنابراین، این پوشش‌ها می‌توانند به‌عنوان راهکار

مؤثری برای حفظ کیفیت و افزایش عمر مفید محصولات دریایی استفاده شوند [۲۶].

از دیگر کاربردهای کیتوسان در صنایع غذایی می‌توان به قابلیت استفاده از آن در کپسول‌دار کردن اشاره کرد. برای مثال، Maleki و همکاران به کاربردهای حامل‌های برپایهٔ کیتوسان به عنوان عوامل کپسول‌دار کردن در صنایع غذایی پرداختند. کیتوسان به‌دلیل ویژگی‌های زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، و غیرسمی بودن به‌عنوان سامانه دارورسانی زیست‌فعال استفاده می‌شود. کپسول‌دار کردن با کیتوسان می‌تواند ترکیبات زیست‌فعال مانند روغن‌های اسانس‌دار، طعم‌دهنده‌ها، ویتامین‌ها، ضداکسنده‌ها و پروبیوتیک‌ها را از شرایط محیطی سخت محافظت کند. نانوساختارهای کیتوسان به بهبود پایداری، دارورسانی کنترل‌شده و افزایش جذب این ترکیبات در سامانه گوارشی کمک می‌کنند. در این بررسی به مرور ویژگی‌ها و کاربردهای مختلف کیتوسان در سامانه‌های کپسول‌دار کردن مواد غذایی پرداخته شده و اهمیت این روش‌ها در توسعه مواد غذایی کارآمد و مکمل‌های تغذیه توضیح داده شده است [۲۷].

در همین راستا، Su و همکاران تهیه و ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های حاوی روغن اسانس‌دار دارچین (CEO) و کیتوسان را بررسی کردند. روغن دارچین به‌دلیل خواص ضدمیکروب و ضداکسندگی مورد توجه است، اما ناپایداری و فراریت زیاد محدودیت‌هایی در به‌کارگیری آن ایجاد می‌کند. در این مطالعه، روغن دارچین با استفاده از روش امولسیون‌سازی روغن در آب و ژل شدن یونی در نانوذرات کیتوسان کپسول‌دار شد. نانوذرات حاوی CEO به‌شکل کروی و با اندازه‌های ۱۹۰ nm تا ۳۴۰ nm تولید شدند. مشخص شد، کپسول‌دار کردن بهبود پایداری گرمایی و فعالیت ضداکسندگی CEO را به‌همراه دارد. در نتیجه، بازده کپسول‌دار کردن و ظرفیت بارگیری نانوذرات با افزایش مقدار CEO افزایش یافت. نانوذرات CS-CEO به‌دلیل حفظ بهتر مواد فعال و بهبود فعالیت ضداکسندگی نسبت به CEO آزاد، قابلیت بالقوه زیادی برای استفاده در صنایع غذایی و بسته‌بندی دارند [۲۸].

نانو کپسول‌دار کردن پلی‌فنول‌ها به‌عنوان روش مؤثری برای بهبود حلالیت، پایداری و فعالیت ضداکسندگی این ترکیبات در سامانه‌های غذایی از سایر موارد کاربرد این روش است. Ahmed و همکاران، نانو کپسول‌دار کردن عصاره‌های پلی‌فنولی استخراج‌شده از ضایعات انگور و سیب با استفاده از کیتوسان و پروتئین سویا به‌طور مؤثر می‌تواند حلالیت، پایداری و فعالیت ضداکسندگی این ترکیبات را بهبود بخشد. نتایج نشان داد، نانوکپسول‌های حاصل دارای بازده کپسول‌دار کردن زیاد و قطر یکنواخت هستند و می‌توانند به‌عنوان مواد نگهدارنده طبیعی در غذاها استفاده شوند که به بهبود خواص ضداکسندگی محصولات غذایی و بهره‌برداری بهینه از ضایعات کشاورزی منجر می‌شود [۲۹].

نتیجه‌گیری

کیتوسان نامزد عالی برای تولید حسگرهای الکتروشیمیایی و زیست‌حسگرها محسوب می‌شود. درواقع، ترکیب کیتوسان با نانوذرات و پلیمرهای رسانا تعیین حساسیت آنالیت‌ها را در ارتباط با سطح و انتقال الکترون زیاد فراهم کرده است. همچنین، کیتوسان به‌عنوان سکوی تثبیت‌شده برای مولکول‌های زیستی با استفاده از پیوندهای کووالانسی، الکتروستاتیک یا با به‌دام انداختن مولکولی استفاده می‌شود. افزون‌براین، حسگرهای الکتروشیمیایی برپایهٔ کیتوسان با استفاده از ثبات مولکولی، قابلیت بازاستفاده و حساسیت زیاد نسبت به چند نوع آنالیت را نشان داده‌اند. روندهای اخیر به معنای استفاده از نانوذرات کیتوسان برای تولید زیست‌حسگرها به‌منظور افزایش سطح خاص و همچنین تعداد عملکردهای آمین آزاد است که مسئول بی‌حرکتی مولکول‌های زیستی است. همچنین، اصلاح کیتوسان با نانوذراتی چون نانولوله‌های کربنی و طلا، نانوکامپوزیت‌های جدیدی را فراهم می‌کند. این گروه‌ها دارای گروه‌های آمینی و هیدروکسیلی بوده که قابلیت تثبیت انواع مختلف زیست‌مولکول‌ها رادارند و همچنین رسانایی خوب و سطح ویژه زیادی را فراهم می‌کنند.

مراجع

1. Karrat A., Lamaoui A., Amine A., Palacios-Santander J.M., and Cubillana-Aguilera L., Applications of Chitosan in Molecularly and Ion Imprinted Polymers, *Chem. Afr.*, **3**, 513-533, 2020.

2. Qu B. and Luo Y., Chitosan-Based Hydrogel Beads: Preparations, Modifications and Applications in Food and Agriculture Sectors–A Review, *Int. J. Biol. Macromol.*, **152**, 437-448, 2020.

3. No H., Meyers S.P., Prinyawiwatkul W., and Xu Z., Applications of Chitosan for Improvement of Quality and Shelf Life of Foods: A Review, *J. Food Sci*., **72**, 87-100, 2007.
4. Zhang M., Zhang F., Li C., An H., Wan T., and Zhang P., Application of Chitosan and Its Derivative Polymers in Clinical Medicine and Agriculture, *Polymers*, *14*, 958, 2022.
5. Gamage A., Jayasinghe N., Thiviya P., Wasana M.D., Merah O., Madhujith T., and Koduru J.R., Recent Application Prospects of Chitosan Based Composites for the Metal Contaminated Wastewater Treatment, *Polymers*, **15**,1453, 2023.
6. Zhang W., Khan A., Ezati P., Priyadarshi R., Sani M.A., Rathod N.B., Goksen G., and Rhim J.W., Advances in Sustainable Food Packaging Applications of Chitosan/Polyvinyl Alcohol Blend Films, *Food Chem*., **443**, 138506, 2024.
7. Wang B., and Anslyn E.V., *Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications, John Wiley and Sons*, New York, 429-453, 2011.
8. Amirthalingam S. and Rangasamy J., *Chitosan-Based Biosensor Fabrication and Biosensing Applications, Chitosan for Biomaterials III: Structure-Property Relationships*, Springer, Germany, 233-255, 2021.
9. Wan D., Yuan S., Li G., Neoh K., and Kang E., Glucose Biosensor from Covalent Immobilization of Chitosan-Coupled Carbon Nanotubes on Polyaniline-Modified Gold Electrode, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3083-3091, 2010.
10. Serna Cock L., Zetty Arenas A.M., and Ayala Aponte A., Use of Enzymatic Biosensors as Quality Indices: A Synopsis of Present and Future Trends in The Food Industry, *Chil. J. Agr. Res*., **69**, 270-280, 2009.
11. Turner N.W., Subrahmanyam S., and Piletsky S.A., Analytical Methods for Determination of Mycotoxins: A Review, *Anal. Chim. Acta*, **632**, 168-80, 2009.
12. Kumar M.N.R., A Review of Chitin and Chitosan Applications, *React. Funct. Polym*., **46**, 1-27, 2000.
13. Trani A., Petrucci R., Marrosu G., Zane D., and Curulli A., Selective electrochemical Determination of Caffeine at a Gold-Chitosan Nanocomposite Sensor: May little Change on Nanocomposites Synthesis Affect Selectivity, *J. Electroanal. Chem*., **788**, 99-106, 2007.
14. Lou B.S., Rajaji U., Chen S.M., and Chen T.W., A Simple Sonochemical Assisted Synthesis of $NiMoO_4$/Chitosan Nanocomposite for Electrochemical Sensing of Amlodipine in Pharmaceutical and Serum Samples, *Ultrason. Sonochem*., **64**, 104827, 2020.
15. Patrizia B., Othman A., Gupta M., Andriani G., Martin P., Kumar Y., Joly N., Sacco P., and Sufyan Javed M., Chitosan in Electrochemical (Bio)Sensors: Nanostructuring and Methods of Synthesis, *Eur. Polym. J*., **213**, 113092, 2024.
16. Hiremani V.D., Khanapure S., Gasti T., Goudar N., Vootla S.K., Masti S.P., Malabadi R.B., Mudigoudra B.S., and Chougale R.B., Preparation and Physicochemical Assessment of Bioactive Films Based on Chitosan and Starchy Powder of White Turmeric Rhizomes (Curcuma Zedoaria) for Green Packaging Applications, *Int. J. Biol. Macromol*., **193**, 2192-2201, 2021.
17. Kulka K. and Sionkowska A., Chitosan Based Materials in Cosmetic Applications: A Review, Molecules, 28, 1817, 2023.
18. Karrat A. and Amine A., Recent Advances in Chitosan-Based Electrochemical Sensors and Biosensors, *Arab. J. Chem. Environ. Res.*, **7**, 66-93, 2020.
19. Wang J. and Zhuang S., Chitosan-Based Materials: Preparation, Modification and Application. *J. Clean. Prod*., **355**, 131825, 2022.
20. Diouf A., Moufid M., Bouyahya D., Österlund L., El Bari N., and Bouchikhi B., An Electrochemical Sensor Based on Chitosan Capped with Gold Nanoparticles Combined with a voltammetric Electronic Tongue for Quantitative Aspirin Detection in Human Physiological Fluids and Tablets, *Mater. Sci. Eng*., **110**, 110665, 2020.
21. Lipińska W., Siuzdak K., Karczewski J., Dołęga A., and Grochowska K., Electrochemical glucose Sensor Based on the Glucose Oxidase Entrapped in Chitosan Immobilized onto Laser-Processed Au-Ti Electrode, *Sens. Actuators B: Chem*., **330**, 129409, 2021.
22. Askari H., Zeinali A., Parsa M., Kashanchi M., Azadi Gonbad R., Banaei A. et al., Evaluation of the Effect of Foliar Application of Nano-Chitosan and Mineral Nutrition (NPK) on the Catechins Content in Green Tea (Kashef Var.) Leaves Through Analysis of Some Biochemical, Physiological and Molecular Parameters, *Iran. J. Med. Aromatic Plants Res*., **40**, 79-103, 2024.
23. Feng N., Zhang J., and Li W., Chitosan/Graphene Oxide Nanocomposite-Based Electrochemical Sensor for ppb Level Detection Of Melamine, *J. Electrochem. Soc*., **166**, 1364, 2019.
24. Abdeltwab W.M., Abdelaliem Y.F., Metry W.A., and Eldeghedy M., Antimicrobial Effect of Chitosan and Nano-Chitosan Against Some Pathogens and Spoilage Microorganisms, *J. Adv. Lab. Res. Biol*., **10**, 8-15, 2019.
25. Souza V.G., Rodrigues C., Valente S., Pimenta C., Pires J.R., Alves M.M. et al., Eco-friendly ZnO/Chitosan Bionanocomposites Films for Packaging of fresh Poultry Meat, *Coatings*, **10**, 110, 2020.
26. Homayonpour P., Jalali H., Shariatifar N., and Amanlou M., Effects of Nano-Chitosan Coatings Incorporating with Free/Nano-Encapsulated Cumin (Cuminum Cyminum L.) Essential Oil on Quality Characteristics of Sardine Fillet, *Int. J. Food Microbiol*., **2**, 341, 2021.

and Antioxidant Activities, *Processes*, **8**, 834, 2020.

29. Ahmed G.H.G., Fernandez-González A., and Garcia M.E.D., Nano-encapsulation of Grape and Apple Pomace Phenolic Extract in Chitosan and Soy Protein via Nanoemulsification, *Food Hydrocoll*., **108**, 105806, 2020.

27. Maleki G., Woltering E.J., and Mozafari M.R., Applications of Chitosan-Based Carrier as an Encapsulating Agent in Food Industry, *Trends Food Sci. Technol*., **120**, 88-99, 2022.

28. Su H., Huang C., Liu Y., Kong S., Wang J., Huang H., and Zhang B., Preparation and Characterization of Cinnamomum Essential Oil–Chitosan Nanocomposites: Physical, Structural,