

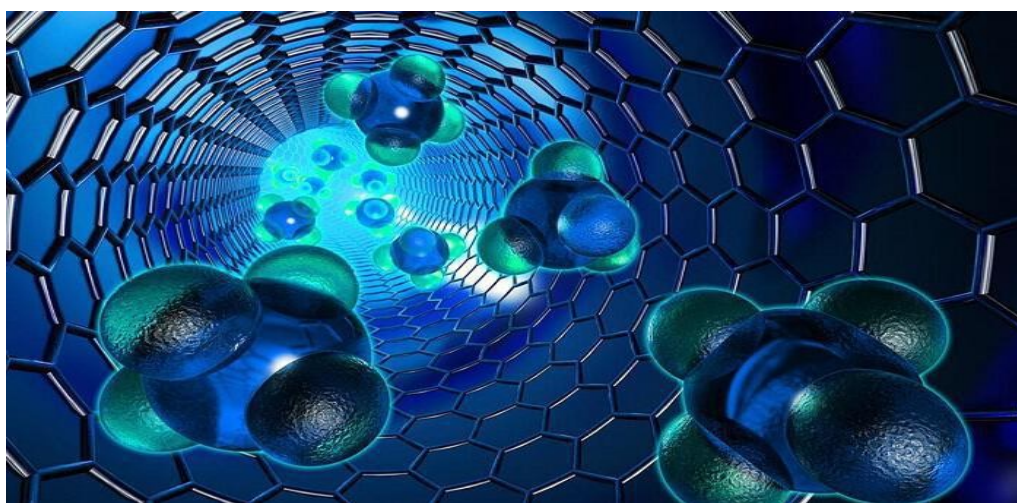


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Σύνθεση, αντιμικροβιακή-αντιοξειδωτική δράση και εφαρμογές νανοσωματιδίων οξειδίων μετάλλων στην συντήρηση τροφίμων ως συστατικό τροφίμων, αντιμικροβιακών επιφανειών».



"Synthesis, antimicrobial-antioxidant activity and applications of metal oxide nanoparticles in food preservation as a component of food, antimicrobial surfaces".

Βλαντίδου Ευμορφία

Επιβλέπων καθηγητής: Γιαβάσης Ιωάννης

ΚΑΡΔΙΤΣΑ, 2024

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την παρούσα πτυχιακή εργασία ολοκληρώνονται οι σπουδές μου στο προπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών του Τμήματος Επιστήμης Τροφίμων&Διατροφής, της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Στις σπουδές μου ήταν καθοριστική η συμβολή των καθηγητών μου στα γνωστικά αντικείμενα που παρακολούθησα, στους οποίους οφείλω να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες για τη συμβολή τους στην ολοκλήρωση των σπουδών μου.

Ιδιαίτερα επιθυμώ να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου και επιβλέποντα της παρούσας πτυχιακής εργασίας, κο Γιαβάση Ιωάννη, για την επιστημονική και συμβουλευτική καθοδήγηση που μου προσέφερε κατά την εκπόνηση της εργασίας με τις εύστοχες και πολύ εποικοδομητικές παρατηρήσεις του.

Τέλος, οφείλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς την οικογένεια μου για την οικονομική και ψυχολογική βοήθεια, αλλά και τους φίλους μου για την υπομονή και την στήριξή τους.

*‘Δεν υπάρχει άνθρωπος που μισεί το διάβασμα. Υπάρχουν μόνο
άνθρωποι που δεν έχουν βρει το κατάλληλο βιβλίο’. ~Frank Serafini*

Στους γονείς μου, Ανδρέα και Ελευθερία...

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	Σελ. 2
Περίληψη.....	Σελ. 7
Abstract.....	Σελ. 8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
1.1 Εισαγωγή στη νανοτεχνολογία	Σελ. 9
1.2 Ιστορική αναδρομή.....	Σελ. 9
1.3 Εφαρμογές της νανοτεχνολογίας.....	Σελ. 13
1.3.1 Νανοτεχνολογία και Ιατρική.....	Σελ. 13
1.3.2 Νανοτεχνολογία και Νερό.....	Σελ. 14
1.3.3 Νανοτεχνολογία και Κοσμητολογία.....	Σελ. 14
1.3.4 Νανοτεχνολογία και Ενέργεια.....	Σελ. 15
1.4 Εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στην επιστήμη και τη βιομηχανία τροφίμων.....	Σελ. 16
1.5 Νανοδομές.....	Σελ. 20
1.6 Νανοαισθητήρες.....	Σελ. 24
1.7 Νανοτεχνολογία και Αντιμικροβιακές Επιφάνειες.....	Σελ. 25
1.8 Αντιμικροβιακά Νανοϋλικά.....	Σελ. 26
1.9 Αντιμικροβιακά Νανοςωματίδια.....	Σελ. 27
1.10 Νανοσυσκευασία τροφίμων.....	Σελ. 29
1.11 Νανογαλακτώματα.....	Σελ. 31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	
2.1 Νανοςωματίδια αργύρου AgNPs.....	Σελ. 36
2.1.1 Ιδιότητες και εφαρμογές νανοςωματιδίων αργύρου.....	Σελ. 36
2.1.2 Νανοςωματίδια αργύρου στη συσκευασία τροφίμων.....	Σελ. 38
2.1.3 Νανοσύνθετες συσκευασίες βασισμένες σε AgNPs / μη – αποικοδομήσιμη μήτρα πολυμερούς.....	Σελ. 39
2.1.4 Νανοσύνθετες συσκευασίες βασισμένες σε AgNPs / βιοαποικοδομήσιμη – βρώσιμη μήτρα πολυμερούς.....	Σελ. 39
2.2 Νανοςωματίδια τιτανίου TiO ₂	Σελ. 41
2.2.1 Χημική Δομή Διοξειδίου Τιτανίου.....	Σελ. 41
2.2.2 Συσσωμάτωση Νανοςωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου TiO ₂	Σελ. 42
2.2.3 Εφαρμογές Νανοςωματιδίων Τιτανίου.....	Σελ. 43

2.3 Νανοσωματίδια χαλκού Cu/ οξειδίου χαλκού CuOx.....	Σελ. 43
2.4 Νανοσωματίδια σιδήρου Fe ₃ O ₄	Σελ. 44
2.5 Νανοσωματίδια πυριτίου SiO ₂ -NPs.....	Σελ. 45
2.5.1 Νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου SiO ₂ -NPs.....	Σελ. 45
2.6 Νανοσωματίδια χρυσού (AuNPs).....	Σελ. 47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

3.1 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων αργύρου.....	Σελ. 49
3.2 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων τιτανίου.....	Σελ. 65
3.3 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων χαλκού.....	Σελ. 67
3.4 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων σιδήρου.....	Σελ. 68
3.5 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων πυριτίου.....	Σελ. 69
3.6 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων χρυσού.....	Σελ. 71

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ

4.1 Αντιοξειδωτική-Αντιμικροβιακή Δράση και νανοτεχνολογία.....	Σελ. 74
4.2 Αντιοξειδωτική δράση νανοσωματιδίων αργύρου.....	Σελ. 76
4.3 Αντιοξειδωτική δράση νανοσωματιδίων τιτανίου.....	Σελ. 78
4.4 Αντιοξειδωτική δράση νανοσωματιδίων χαλκού.....	Σελ. 79
4.5 Αντιοξειδωτική δράση νανοσωματιδίων σιδήρου.....	Σελ. 80
4.6 Αντιοξειδωτική δράση νανοσωματιδίων πυριτίου.....	Σελ. 81
4.7 Αντιοξειδωτική δράση νανοσωματιδίων χρυσού.....	Σελ. 82

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΔΡΑΣΗ

5.1 Αντιμικροβιακή δράση νανοσωματιδίων αργύρου....	Σελ. 84
5.2 Αντιμικροβιακή δράση νανοσωματιδίων τιτανίου.....	Σελ. 91
5.3 Αντιμικροβιακή δράση νανοσωματιδίων χαλκού.....	Σελ. 92
5.3.1 Αντιμικροβιακή δράση των διμεταλλικών νανοσωματιδίων CuFe.....	Σελ. 93
5.3.2 Αντιμικροβιακή δράση των νανοσωματιδίων CuFeO ₂	Σελ. 94
5.4 Αντιμικροβιακή δράση νανοσωματιδίων σιδήρου.....	Σελ. 96
5.5 Αντιμικροβιακή δράση νανοσωματιδίων πυριτίου.....	Σελ. 97
5.6 Αντιμικροβιακή δράση νανοσωματιδίων χρυσού.....	Σελ. 97

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°: ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

- 6.1 Μειονεκτήματα χρήσης νανοσωματιδίων αργύρου.....Σελ.100
- 6.2 Μειονεκτήματα χρήσης νανοσωματιδίων τιτανίου.....Σελ.103
- 6.3 Μειονεκτήματα χρήσης νανοσωματιδίων χαλκού.....Σελ.104
- 6.4 Μειονεκτήματα χρήσης νανοσωματιδίων σιδήρου.....Σελ.105
- 6.5 Μειονεκτήματα χρήσης νανοσωματιδίων πυριτίου.....Σελ.106
- 6.6 Μειονεκτήματα χρήσης νανοσωματιδίων χρυσού.....Σελ .107

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7° : ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

- 7.1 Έκθεση στα νανοσωματίδια.....Σελ. 109
- 7.2 Διαδρομές έκθεσης του ανθρώπου σε νανοσωματίδια...Σελ. 110
- 7.3 Κυκλοφορία και ανακατανομή νανοσωματιδίων στο ανθρώπινο σώμα....Σελ. 112
- 7.4 Οι επιπτώσεις των νανοσωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία....Σελ. 114

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βιβλιογραφία.....Σελ. 117

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία, θα γίνει η ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας σχετικά με τη σύνθεση των νανοσωματιδίων οξειδίου του αργύρου, οξειδίου του τιτανίου, οξειδίου του χαλκού, οξειδίου του σιδήρου, διοξειδίου του πυριτίου και μεταλλικού χρυσού, καθώς και η αντιοξειδωτική και αντιμικροβιακή δράση που προσδίδουν στα τρόφιμα, σε συσκευασίες τροφίμων ή σε επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα, σε σκευάσματα ατομικής υγιεινής, συμπληρώματα διατροφής, σε νανοαισθητήρες που μπορεί να έχουν εφαρμογή στην επιστήμη τροφίμων και τη διατροφή. Παρουσιάζεται η σύνθεση αυτών των νανοϋλικών με διαφορετικές μεθόδους και πρώτες ύλες (Σύνθεση με βακτήρια, Σύνθεση με μύκητες, Σύνθεση με φυτά, Σύνθεση με φύκια κλπ) και τα μειονεκτήματα της νανοτεχνολογίας των οξειδίων μετάλλων στην επιστήμη τροφίμων και τη διατροφή.

ABSTRACT

The present report is a retrospection regarding the international bibliography on the synthesis of silver oxide nanoparticles, titanium oxide, copper oxide, iron oxide, silicon dioxide and metallic gold, as well as the antioxidant and antimicrobial activity they impart to food, food packaging or surfaces that come into contact with food, personal hygiene products, nutritional supplements, and in nanosensors that may have application in science regarding food and nutrition. Additionally, it will analyse the synthesis of these nanomaterials with different methods and raw materials (Synthesis with bacteria, Synthesis with fungi, Synthesis with plants, Synthesis with algae, etc.) and the disadvantages of metal oxide nanotechnology in the science sector regarding food and nutrition.

1.1 Εισαγωγή στην νανοτεχνολογία

Είναι μια τεχνολογία κλίμακας νανομέτρου που ασχολείται με άτομα, μόρια ή μακρομόρια με μέγεθος περίπου 1-100nm, διαστάσεις της τάξης του δισεκατομμυριοστού του μέτρου, δηλ. $10^{-9} = 0.000000001$ m, με σκοπό να δημιουργηθούν και να χρησιμοποιηθούν υλικά με νέες ιδιότητες. Έχει παρατηρηθεί ότι τα νανοϋλικά έχουν μοναδικές ιδιότητες, σε αντίθεση με αυτά της μακροσκοπικής κλίμακας, λόγω του υψηλού λόγου επιφάνειας προς όγκο και λόγω διαφορετικής αντοχής, διαλυτότητας, θερμοδυναμικής, ευελιξίας, τοξικότητας κ.ά. (Singh et al., 2017).

Η νανοτεχνολογία αναφέρεται στην επιστήμη και στην τεχνολογία όπου οι δομικές μονάδες της ύλης αναπτύσσονται σε νανοκλίμακα για τη δημιουργία σύνθετων μακρομοριακών συστημάτων, ενώ νέες ιδιότητες των υλικών παρουσιάζονται λόγω κλιμάκωσης αυτής της εξέλιξής τους (Λούρου, 2012).

Με βάση το M. Saladin El Naschie, όπως αναφέρει σε άρθρο του που δημοσιεύτηκε το 2006 στο επιστημονικό περιοδικό Chaos, Solutions and Fractals, ως νανοτεχνολογία νοείται η τεχνολογία που αφορά διεργασίες που έχουν σχέση με επιστήμες φυσικής, χημείας, βιολογίας και χαρακτηριστικό τους είναι ότι λαμβάνουν χώρα σε διαστάσεις δισεκατομμυριοστού του μέτρου (Δεμέτζος 2014). Η νανοτεχνολογία χαρακτηρίζεται ως «μεσοσκοπική περιοχή», δηλαδή μια γκριζα ζώνη μεταξύ της κλασσικής μηχανικής και της κβαντομηχανικής (Δεμέτζος 2014).

1.2 Ιστορική Αναδρομή

Η προέλευση της νανοτεχνολογίας είναι ασαφής και δεν έχει προσδιοριστεί ακριβώς, ωστόσο υπάρχουν ευρήματα που δείχνουν ότι χρησιμοποιείται από τα αρχαία χρόνια. Η νανοτεχνολογία αναπτύχθηκε αυθόρμητα χωρίς τη δέουσα κατανόηση των αντικειμένων, των διαδικασιών και των λόγων που αυτά τα υλικά και τα προϊόντα που προκύπταν είχαν αυτές τις μοναδικές ιδιότητες.

Χιλιάδες χρόνια προ Χριστού, οι άνθρωποι καλλιεργούσαν φυσικά υφάσματα όπως μετάξι, μαλλί, βαμβάκι, λινάρι και τα μεταποιούσαν σε προϊόντα. Αυτά τα υφάσματα ξεχωρίζουν επειδή διαθέτουν ένα ανεπτυγμένο δίκτυο πόρων με μέγεθος 1-20 nm, είναι δηλαδή νανοπορώδη υλικά και διαθέτουν υψηλές χρηστικές ιδιότητες (Tolochko, n.d.).

Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι έκαναν επίσης χρήση της νανοτεχνολογίας για την παρασκευή συνθετικών προϊόντων κοσμετολογίας, τα οποία χρησιμοποιούσαν καθημερινώς καθώς παρέμεναν αναλλοίωτα στον χρόνο και κρατούσαν για μεγάλο χρονικό διάστημα (Κοσμίδου 2014). Ένα τέτοιο προϊόν ήταν μια πάστα από ασβέστη, οξείδιο του μόλυβδου και νερό. Μια πρόσφατη έρευνα που έγινε σε αρχαίους αιγυπτιακούς χώρους ταφής, έδειξε ότι κατά την βαφή μαύρων μαλλιών σχηματίζονταν νανοσωματίδια γαληνίτη (σουλφίδιο μόλυβδου). Αυτό συνέβαινε καθώς η πάστα αντιδρούσε με θείο, το οποίο υπάρχει στην κερατίνη της τρίχας. Με αυτόν τον τρόπο τα σωματίδια γαληνίτη παρείχαν μια σταθερή και ομοιόμορφη βαφή (Tolochko, n.d.).

Στη Ρωμαϊκή εποχή, πολλά έργα τέχνης όφειλαν την αισθητική τους στην νανοτεχνολογία παρότι δεν ήταν γνωστή στους τεχνίτες της εποχής. Το «δισκοπότηρο-κύπελλο του Λυκούργου» είναι ένα γυάλινο σκεύος του 4^{ου} αι. μ.Χ. που ξεχωρίζει γιατί παρουσιάζει ένα περίεργο οπτικό φαινόμενο (Εικόνα 1). Υπό κανονικό φωτισμό μοιάζει με πράσινο νεφρίτη, αλλά όταν φωτίζεται από πίσω γίνεται κόκκινο και διαφανές. Το 1990 ανακάλυψαν γιατί άλλαζε χρώμα. Το γυαλί περιέχει ιχνοστοιχεία χρυσού και αργύρου σε πολύ μικρή ποσότητα (330 μέρη ανά εκατομμύριο αργύρου και 40 μέρη ανά εκατομμύριο χρυσού). Οι αρχαίοι Ρωμαίοι είχαν αντιληφθεί ότι όταν το φως χτυπάει στο γυαλί, στο οποίο είχαν ενσωματωθεί μικρά σωματίδια χρυσού και αργύρου, το χρώμα άλλαζε. Αυτό το φαινόμενο στη σημερινή εποχή ονομάζεται διχρωτισμός και το γυαλί του ποτηριού ονομάζεται διχρωματικό γυαλί. Η προσθήκη χρυσού και αργύρου υπό τη μορφή σωματιδίων σχηματίζουν υπομικροσκοπικούς κρυστάλλους ή κolloειδή, τα οποία προκαλούν φαινόμενα σκέδασης φωτός που έχουν ως αποτέλεσμα τις διχρωματικές επιδράσεις.



Εικόνα 1: Το κύπελλο του Λυκούργου στο Βρετανικό Μουσείο (Sudha et al., 2018).

Κατά τον Μεσαίωνα, οι υαλοτέχνες της εποχής, χωρίς ακόμα να γνωρίζουν την επιστήμη της νανοτεχνολογίας και τη νανοκλίμακα, εφάρμοζαν συγκεκριμένη τεχνική και επεξεργασία γυαλιού, χρυσού και άλλων μετάλλων τα οποία προσέφεραν επιβλητικό χρωματικό αποτέλεσμα και είχαν χρησιμοποιηθεί στα διάσημα βιτρό των Βικτωριανών και Μεσαιωνικών εκκλησιών και στα σμάλτα αρχαίων τζαμιών. Αυτά είναι προϊόντα κατασκευής νανοσυστημάτων και νανοδομών και παράγονται μέσω κβαντικών νανοκουκίδων χρυσού (Δεμέτζος 2014, Κοσμίδου 2014). Την περίοδο των σταυροφοριών οι Ευρωπαίοι ιππότες πολέμησαν τους Μουσουλμάνους με ειδικές λεπίδες φτιαγμένες από ατσάλι Damask (Εικόνα 2). Έπειτα από μελέτες το 2006 του P. Paufler βρέθηκε ότι ο συγκεκριμένος χάλυβας είχε

υποστεί θερμομηχανική επεξεργασία και είχε νανοϊώδη δομή (Tolochko n.d.).



Εικόνα 2: Χάλυβας Damask (Tolochko n.d.).

Η πρώτη αναφορά στην νανοτεχνολογία έγινε το 1959 από τον Richard Feynman, σε μια ομιλία του στην συνάντηση φυσικών της Αμερικανικής κοινωνίας, που είπε χαρακτηριστικά “There is a lot of space down there”. Ο νομπελίστας επιστήμονας αναφέρθηκε στην δυνατότητα χειρισμού ατόμων και μορίων με εργαλεία μικρότερης κλίμακας, δηλαδή δημιουργία νανοσωματωμένων προϊόντων με τη χρήση ατόμων ως δομικά σωματίδια (Δεμέτζος 2014; Κοσμίδου 2014).

Ο Norio Taniguchi το 1974, καθηγητής του Πανεπιστημίου Επιστημών του Τόκιο, επινόησε πρώτος τον όρο «νανοτεχνολογία» σε μια διατριβή του με τίτλο «Σχετικά με τη βασική έννοια της νανοτεχνολογίας», όπου περιέγραψε την κατασκευή υλικών με διαστάσεις νανομέτρου.

Το 1980 ο Eric Drexler, πρόεδρος του Ινστιτούτου Foresight, στο βιβλίο του *Vehicles of creation: the arrival of the nanotechnology era* που δημοσιεύθηκε το 1986, πρότεινε διάφορες ιδέες για νανοτεχνολογικές στρατηγικές.

Έκτοτε έγιναν πολλές σημαντικές εφευρέσεις και ανακαλύψεις που ανέπτυξαν την νανοτεχνολογία. Συγκεκριμένα, τη δεκαετία του 90 υπήρχε ραγδαία εξέλιξη της

νανοτεχνολογίας, το 1991 ανακαλύφθηκε ο νανοσωλήνας άνθρακα, το 1994 κατασκευάστηκαν νανοδομοί μεταφοράς βιοδραστικών μορίων και το 1998 έγινε χρήση νανοδομοί DNA για ελεγχόμενη μεταφορά γονιδίων (Δεμέτζος 2014).

1.3 Εφαρμογές της νανοτεχνολογίας

1.3.1 Νανοτεχνολογία και Ιατρική

Η νανοτεχνολογία έχει συμβάλει σημαντικά στην ιατρική μέσω της διάγνωσης διάφορων ασθενειών και κυρίως του καρκίνου (διαγνωστική ιατρική). Οι βιοαισθητήρες και οι συσκευές μοριακής απεικόνισης είναι δύο σημαντικές νανοδομές που λόγω των νανοδιαστάσεών τους ανιχνεύουν αλλοιώσεις σε μοριακό επίπεδο, ακόμη και πριν εμφανιστούν συμπτώματα.

Πέρα από τη διάγνωση, η νανοτεχνολογία συμβάλει και στη θεραπεία του καρκίνου (θεραπευτική ιατρική). Η μαγνητική υπερθερμία βασίζεται σε μαγνητικά νανοδομοί και είναι συμπληρωματική της χημειοθεραπείας, της ραδιοθεραπείας και της χειρουργικής θεραπείας σε διάφορες μορφές και τύπους καρκίνου.

Στην θεραπευτική ιατρική χορηγούνται επίσης φάρμακα στους ασθενείς. Ο τρόπος μεταφοράς των φαρμακευτικών ουσιών σε ιστούς και όργανα και η ελεγχόμενη απελευθέρωσή τους σε κύτταρα διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότερη θεραπεία των ασθενών. Τα φάρμακα μπορούν να αποδεσμευτούν στο ανθρώπινο σώμα είτε μέσω στοματικών μεθόδων από το αναπνευστικό σύστημα, είτε μέσω εμφυτευμάτων. Τα φάρμακα αυτά πρέπει να είναι εύκολα και γρήγορα απορροφούμενα από το ανθρώπινο σύστημα ώστε να δρουν άμεσα και γρήγορα στον εκάστοτε ιστό. Ωστόσο, παρατηρούνται πολλά προβλήματα λόγω της υποβάθμισης και της χαμηλής διαλυτότητας της θεραπευτικής ουσίας πριν φτάσει στον ιστό-στόχο. Παλαιότερα, χορηγούσαν μεγαλύτερη δόση του φαρμάκου στον ασθενή με αποτέλεσμα να εμφανίζονται πολλές παρενέργειες. Με τη χρήση της νανοτεχνολογίας, σχεδιάστηκαν υλικά στην νανοκλίμακα και παράχθηκαν νανοϋλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως νανομεταφορείς για αποτελεσματική χορήγηση φαρμάκων. Οι νανομεταφορείς έχουν μεγάλη ικανότητα διείσδυσης εξαιτίας του

1.3.2 *Νανοτεχνολογία και Νερό*

1.3.3 *Νανοτεχνολογία και Κοσμητολογία*

{ 14 }

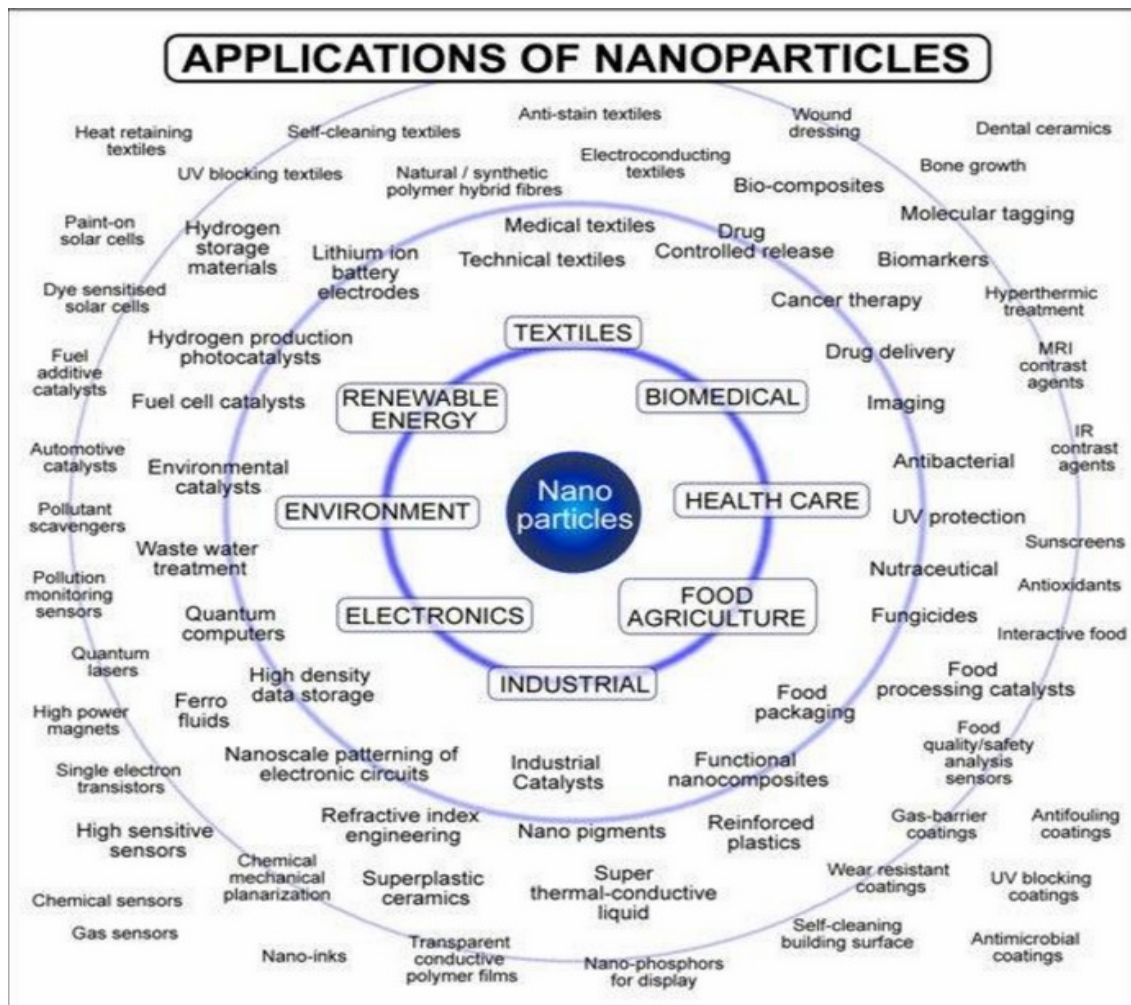
αντηλιακά και μπλοκάρουν αποτελεσματικά την υπεριώδη ακτινοβολία (Παπαλέξης 2014). Το διοξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιείται σε ενυδατικές κρέμες και σε αντηλιακά προϊόντα, αφού μάλιστα μπορεί να δράσει σαν ασπίδα απέναντι στην υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου (Lopez-Heras et al.,2014).

1.3.4 Νανοτεχνολογία και Ενέργεια

Τα νανοσωματίδια έχουν την ικανότητα να μειώσουν τις αρνητικές επιπτώσεις της παραγωγής, αποθήκευσης και χρήσης ενέργειας. Στον τομέα παραγωγής ενέργειας, τα νανοσωματίδια εφαρμόζονται στα φωτοβολταϊκά συστήματα, στις κυψέλες καυσίμων και στα θερμοηλεκτρικά συστήματα. Στον τομέα της αποθήκευσης βρίσκουν εφαρμογή στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, στις κυψέλες υδρογόνου και στους υπερπυκνωτές. Τέλος, στον τομέα εξοικονόμησης ενέργειας χρησιμοποιούνται για αποτελεσματικότερη μόνωση και αποδοτικότερο φωτισμό (Παπαλέξης 2014). Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά οι ποικίλες εφαρμογές των νανοσωματιδίων (

Εικόνα

3).

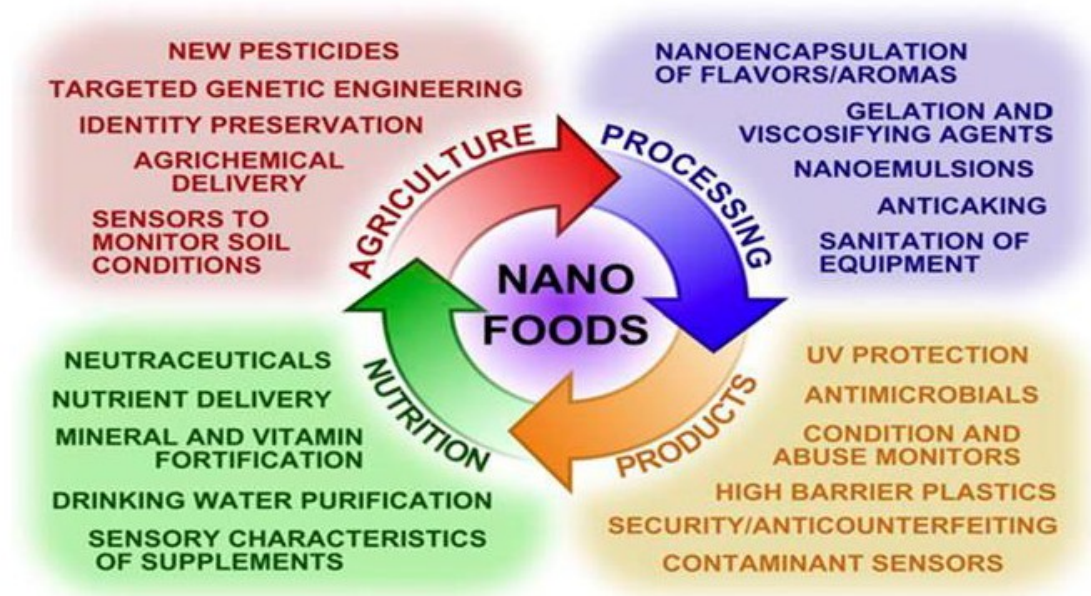


Εικόνα 3: Εφαρμογές νανοσωματιδίων, πηγή: "Commercial scale production of inorganic nanoparticles".

1.4 Εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στην επιστήμη και τη βιομηχανία τροφίμων

Η νανοτεχνολογία καλείται να δώσει λύσεις και να βελτιώσει τον τομέα της αγροδιατροφής και της παραγωγής τροφίμων (Rigoroulos & Nasoroulou 2019). Το σημαντικότερο πρόβλημα που πρέπει να λύσει είναι ο υποσιτισμός που επικρατεί στο 1/3 του πλανήτη λόγω ανεπάρκειας παραγόμενων τροφίμων. Η ανεπάρκεια αυτή οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην γρήγορη αλλοίωση των τροφίμων πριν καν φτάσουν μερικές φορές στα χέρια του καταναλωτή και στην μεγάλη ποσότητα τροφίμων που χάνεται εξαιτίας των ασθενειών και παρασίτων που υπάρχουν στα φυτά στο χωράφι (Carbone 2016). Οι διάφορες χρήσεις της νανοτεχνολογίας μπορούν να εφαρμοστούν

σε διαφορετικούς τομείς της βιομηχανίας τροφίμων από την πρωτογενή παραγωγή-γεωργία (πχ σε λιπάσματα, φυτοφάρμακα), την επεξεργασία τροφίμων (βελτίωση οργανοληπτικών χαρακτηριστικών), την συσκευασία (πχ αισθητήρες παθογόνου, προστασία από υπεριώδη ακτινοβολία, αδιαπέραστο πολυμερές φιλμ) έως και την τεχνολογία παραγωγής νέων λειτουργικών τροφίμων και συμπληρωμάτων διατροφής (Εικόνα 4) (Τυρπένου 2009, Ιωάννου 2018).



Εικόνα 4: Κύκλος εφαρμογών νανοτεχνολογίας στην επιστήμη των τροφίμων και της αγροδιατροφής (Ιωάννου, 2018).

Χρήση Νανοτεχνολογίας στην Πρωτογενή παραγωγή τροφίμου:

Νανοκάψουλες (nanocapsules)→ Για τη χορήγηση λιπασμάτων, παρασιτοκτόνων, αγροχημικών, ορμονών, εμβολίων.

Νανοαισθητήρες (nanosensors)→ Για την ανίχνευση παθογόνων μικροβίων σε φυτά και ζώα.

Νανοσωματίδια (targeted genetic engineering)→ Για την χορήγηση DNA στα φυτά.

Νανοπλακίδια (nanochips)→ Για την τήρηση της ταυτότητας και ιχνηλασιμότητας (Τυρπένου 2009).

Χρήση Νανοτεχνολογίας στην Επεξεργασία τροφίμων:

•Τεχνική νανοενθυλάκωσης με νανοκάψουλες, ώστε να προστεθούν ουσίες στα τρόφιμα, οι οποίες παρουσιάζουν μικρή σταθερότητα στο περιβάλλον του τροφίμου που θα ενσωματωθούν. Για παράδειγμα, μια τέτοια τεχνική εφαρμόζεται στις αρωματικές ενώσεις που ως πτητικές ουσίες παρουσιάζουν μικρή διαλυτότητα-σταθερότητα, οπότε η χρήση νανοκαψουλών για τη μεταφορά τους είναι απαραίτητη.

•Νανογαλακτώματα που συμβάλλουν στον διασκορπισμό των θρεπτικών συστατικών και των πρόσθετων ενός τροφίμου, εξαιτίας του πολύ μικρού μεγέθους τους και της μεγάλης επιφάνειας τους (Τυρπένου 2009).

•Νανοσωματίδια για την απομάκρυνση χημικών και παθογόνων από τα τρόφιμα.

Χρήση Νανοτεχνολογίας στη Συσκευασία τροφίμων:

•Νανοαισθητήρες στις «έξυπνες συσκευασίες» που ανιχνεύουν και ρυθμίζουν μεταβολές στη θερμοκρασία και στην υγρασία στο εσωτερικό της συσκευασίας. Επιπρόσθετα, υπάρχουν νανοαισθητήρες που ανιχνεύουν το παραγόμενο αιθυλένιο σε συσκευασίες με φρούτα και λαχανικά και προσδιορίζουν το στάδιο της ωρίμανσης τους.

•Νανοστοιβάδες που ενισχύουν το υλικό συσκευασίας, καθώς το κάνουν πιο σκληρό, πιο ελαφρύ, και θερμοαάντοχο. Φράζουν επίσης οξυγόνο, υδρατμούς και λοιπά αέρια καθώς τα απορροφούν.

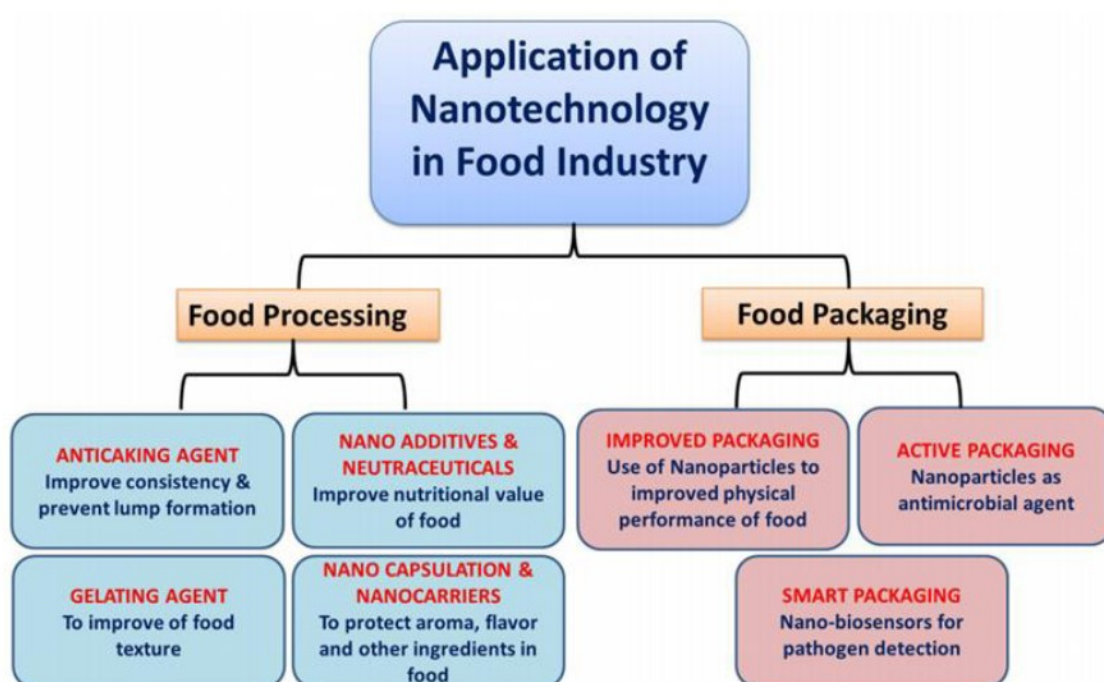
•Νανοσωματίδια από ψευδάργυρο, μαγνήσιο και ασήμι επικαλύπτονται στις επιφάνειες και προσδίδουν αντιβακτηριακές και αντιμυκητιακές ιδιότητες.

•Ηλεκτρονική γλώσσα: Μία καινοτόμος συσκευασία που χρησιμοποιεί νανοαισθητήρες που ανιχνεύουν παθογόνους μικροοργανισμούς και χημικές ουσίες που παράγονται κατά την αλλοίωση του τροφίμου και απελευθερώνονται συντηρητικά, χρώμα και φθορισμός. Μεγάλες βιομηχανίες τροφίμων ήδη έχουν ενημερώσει τους καταναλωτές για τις έξυπνες συσκευασίες (smart packaging), για τα κατ' απαίτηση συντηρητικά (on demand preservatives) και για τα διαδραστικά τρόφιμα (interactive food), με τα οποία θα μπορούν να διαμορφώσουν τα τρόφιμα ανάλογα με τις ανάγκες τους και τις γευστικές τους προτιμήσεις (Τυρπένου 2009,

Χρήση Νανοτεχνολογίας σε Εμπλουτισμένα και Λειτουργικά τρόφιμα:

- Νανοκάψουλες για ενίσχυση της σταθερότητας των προστιθέμενων θρεπτικών συστατικών, όπως είναι η βιταμίνη C (ασκορβικό οξύ) που αν προστεθεί αυτούσια στο τρόφιμο θα μετατραπεί γρήγορα σε δεϋδροασκορβικό οξύ και έτσι θα χάσει αρκετά τη δραστικότητά της.
- Τεχνική νανοενθυλάκωσης για ομοιόμορφη διασπορά των συστατικών που προστέθηκαν και βελτίωση οργανοληπτικών χαρακτηριστικών.
- Δυνατότητα να επέμβουμε στο εξωτερικό τοίχωμα της νανοκάψουλας και να γίνει έλεγχος της απελευθέρωσης των ουσιών που εμπεριέχονται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα θρεπτικά συστατικά να απελευθερώνονται στο κατάλληλο σημείο του οργανισμού με μεγαλύτερη βιοδιαθεσιμότητα και περισσότερα οφέλη για την υγεία.
- Συστατικά, όπως το αλάτι, διασπώνται σε μικρότερους κρυστάλλους σε επίπεδο νανοκλίμακας και επιτυγχάνεται η αλμυρή επιθυμητή γεύση με μικρότερη ποσότητα αλατιού που καθιστά το τρόφιμο κατάλληλο για κατανάλωση από άτομα με αυξημένα επίπεδα πίεσης αίματος (Τυρπένου 2009).

Γενικότερα, οι εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στη βιομηχανία τροφίμων μπορούν να συνοψιστούν σε δύο κύριες κατηγορίες: Τα Νανοδομημένα συστατικά και τη Νανοαισθητοποίηση τροφίμων. Ακολουθεί εικόνα που δείχνει συνοπτικά τις εφαρμογές νανοςωματιδίων στην βιομηχανία τροφίμων, στην επεξεργασία (ως αντισυσσωματικοί παράγοντες, παράγοντες ζελατινοποίησης, νανοπρόσθετα και νανοφορείς) και στην συσκευασία (βελτιωμένη συσκευασία, ενεργή συσκευασία και



Εικόνα 5: Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει το ρόλο της νανοτεχνολογίας σε διάφορες πτυχές των τομέων των τροφίμων (Singh et al. 2017).

Νανοδομημένα Συστατικά: Λειτουργούν ως πρόσθετα τροφίμων, αντιπηκτικοί και αντιμικροβιακοί παράγοντες, για τη βελτίωση της μηχανικής αντοχής και αντοχής του υλικού συσκευασίας κ.ά.

Νανοαισθητοποίηση Τροφίμων: Για την βελτιστοποίηση αξιολόγησης ποιότητας και ασφάλειας τροφίμων.

Ασφάλεια και Νανοτεχνολογία:

Ο φορητός νανοαισθητήρας DNA biochips που εφευρέθηκε από τους ερευνητές του

Good Food Project στην Ε.Ε., έχει τη δυνατότητα να ανιχνεύει εκτός από παθογόνους μικροοργανισμούς, τοξίνες και χημικές ουσίες που υπάρχουν στο κρέας, στα ψάρια και μύκητες στα φρούτα. Έτσι, το κάθε τρόφιμο μπορεί να ελεγχθεί άμεσα ως προς την ασφάλεια και την ποιότητά του απευθείας στο τόπο που βρίσκεται είτε είναι στο σφαγείο είτε στη συσκευασία, χωρίς να χρειαστεί να σταλεί δείγμα στο εργαστήριο που απαιτεί χρόνο.

Επιπλέον, τα νανοϋλικά συσκευασίας έχουν αντίστοιχες ιδιότητες. Έρχονται σε άμεση επαφή με τα τρόφιμα, ρυθμίζουν τη διάχυση των αερίων που παράγονται και αυξάνουν τη διάρκεια συντήρησης. Οι «έξυπνες επιφάνειες» είναι ήδη στην αγορά και η χρήση τους συνεχώς αυξάνεται (Τυρπένου 2009).

Ιχθυηλασιμότητα και Νανοτεχνολογία:

Με τις νανοσυσκευές τύπου Radio Frequency Identification (RFID) μπορεί να γίνει η παρακολούθηση του τροφίμου από το χωράφι έως τα σημεία πώλησης και ενημερώνεται ο καταναλωτής για το προϊόν που ενδιαφέρεται να αγοράσει. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτών των νανοσυσκευών αποτελούν οι ετικέτες τροφίμων RFID στην Ιαπωνία, όπου ο καταναλωτής έχει την δυνατότητα να ιχθυηλατήσει και να βρει σε ένα κομμάτι κρέας πληροφορίες όπως τι έχει καταναλώσει το ζώο, πόσο καιρό έκανε να μεταφερθεί στο σημείο αγοράς κ.ά. Μελλοντικά, είναι πολύ πιθανό να μπορεί να γίνει και μοριακή διάγνωση ασθενειών και παθογόνων μικροοργανισμών όπως είναι η *Escherichia coli*, η *Salmonella*, η *Listeria* και το *Campylobacter* (Τυρπένου 2009).

1.5

Νανοδομές

► Αντιμικροβιακά

Νανοςύνθετα:

Νανοϋλικά μετάλλων και οξειδίων μετάλλων προστατεύουν τα τρόφιμα από βακτηριακή φθορά και επεκτείνουν τη διάρκεια ζωής τους. Οι εγγενείς φυσικοχημικές ιδιότητές τους δημιουργούν αντιδραστικά είδη οξυγόνου (ROS) που προκαλούν οξειδωτικό στρες και καταστροφή των κυττάρων. Με αυτόν τον τρόπο απελευθερώνονται μεταλλικά ιόντα έξω από την κυψέλη, στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό του κυττάρου και μεταβάλλεται η δομή και η λειτουργία του. Επομένως,

νανοσύνθετα με βάση τα μέταλλα ή μεταλλικά οξείδια χρησιμοποιούνται είτε ως συστατικά των τροφίμων, είτε στη συσκευασία τους (He & Hwang, 2016).

► **Αντιοξειδωτικά:**

Παρόλο που νανοϋλικά μετάλλων ή οξειδίων μετάλλων σχηματίζουν ROS και προκαλούν οξειδωτικό στρες, νανοϋλικά λιγότερο αντιδραστικά αναπτύσσονται και λειτουργούν ως αντιοξειδωτικοί φορείς. Τέτοιες αντιοξειδωτικές θεραπείες σε συνδυασμό με βρώσιμη επικάλυψη ελέγχουν την αμαύρωση των φρέσκων φρούτων, το οποίο προκαλείται από τη μετατροπή φαινολικών ενώσεων σε σκούρες χρωστικές ουσίες παρουσία οξυγόνου και είναι ανεπιθύμητο (He & Hwang, 2016).

► **Συμπληρώματα**

διατροφής:

Τα νανοϋλικά βρίσκουν εφαρμογή στα συμπληρώματα διατροφής αυξάνοντας έτσι και τη βιοδιαθεσιμότητα των βιοδραστικών ενώσεων. Ποικίλα βιοδραστικά όπως είναι οι βιταμίνες, ο σίδηρος, το ασβέστιο, το συνένζυμο Q10 (CoQ10) έχουν συνδυαστεί με διάφορα συστήματα νανοδιανομής (καζεϊνικά μυκκύλια, νανοκαψουλωτές, νανογαλακτώματα, νανολαμινικά, νανοϊνες κ.ά.) (He & Hwang, 2016) και έχουν δημιουργηθεί διάφορα φυσικά και τεχνητά συστήματα παράδοσης ενκαψουλωμάτων με πολυμερή βάση (Singh et al., 2017).

Στην Αυστραλία, η 'George Weston Foods' χρησιμοποιεί νανοκάψουλες στον τόνο που μπαίνει στο ψωμί, διότι οι νανοκάψουλες έχουν την ιδιότητα να ανοίγουν όταν φτάσουν στο στομάχι και έτσι αποφεύγεται η δυσάρεστη οσμή και γεύση ιχθυελαίου τόνου.

Επιπλέον, το Nanoencapsules δρα προστατευτικά και απελευθερώνει ζωντανά προβιοτικά που συμβάλλουν στην υγεία του εντέρου. Η βιωσιμότητα των *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus casei*, *Lactobacillus rhamnosus* και *Bifidobacterium spp.* που βρίσκονται εντός λυοφιλιωμένου γιαουρτιού βελτιώνεται μέσω νανοενθυλάκωσης με ασβέστιο.

Τα *Bifidobacteria* που έχουν νανοενθυλάκωση με άμυλο με επίστρωση ψεκασμού πρότειναν μια νέα βολική διαδικασία νανοενθυλάκωσης (Neethirajan & Jayas, 2011).

► **Οργανοληπτικά**

χαρακτηριστικά:

Οι τεχνικές νανοενθυλάκωσης έχει αποδειχθεί ότι ενισχύουν ή καλύπτουν την γεύση

όταν αυτή είναι δυσάρεστη, ώστε να υπάρχει ισορροπία. Επίσης, μπορούν να διαμορφώσουν κατάλληλα ορισμένες ουσίες όπως είναι οι εξαιρετικά ασταθείς και αντιδραστικές ανθοκυανίνες φυτικών χρωστικών που έχουν ποικίλες βιολογικές δραστηριότητες, με σκοπό να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα τρόφιμα. Για παράδειγμα, η ρουτίνη είναι ένα διαιτητικό φλαβονοειδές το οποίο έχει σημαντική φαρμακολογική δράση, όμως λόγω του ότι δεν διαλύεται εύκολα δεν χρησιμοποιείται συχνά από τη βιομηχανία τροφίμων. Με τη μέθοδο της τεχνολογίας της νανοενθυλάκωσης με φερριτίνη, η διαλυτότητα της φερριτίνης-ρουτίνης αυξήθηκε σε σχέση με την ελεύθερη ρουτίνη, όπως και η θερμική και υπεριώδης ακτινοβολία (Singh et al., 2017).

► Χρωστικές ουσίες:

Οι χρωστικές ουσίες που προστίθενται στα τρόφιμα πρέπει βάση νόμου να έχουν εγκριθεί από το Γραφείο Καλλυντικών και Χρωμάτων στο Κέντρο Ασφάλειας Τροφίμων και Εφαρμοσμένης Διατροφής, το FDA των ΗΠΑ και να τηρούν τις προδιαγραφές που αυτό ορίζει. Αρκετά νανοϋλικά έχουν εγκριθεί ως πρόσθετα του χρώματος των τροφίμων, όπως είναι το TiO_2 αλλά σε ορισμένες ποσότητες που δεν ξεπερνούν το 1% β / β. Η χρήση αιθάλης ως χρωστική έχει απαγορευτεί (He& Hwang, 2016).

► Μέγεθος και Σύσταση Τροφίμων:

Η Νανοτεχνολογία έχει την δυνατότητα να αλλάξει τη δομή των τροφίμων δημιουργώντας πιο υγιεινά τρόφιμα με τις ανάλογες επιθυμητές ιδιότητες, με χαμηλότερα λιπαρά και αλάτι, απομακρύνοντας αλλεργιογόνα συστατικά ή περιττά πρόσθετα. Επίσης, η Νανοτεχνολογία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο μέγεθος των τροφίμων, καθώς μπορεί να μικρύνει τους νανοσωματώμενους κρυστάλλους και έτσι τα μικρότερα σωματίδια που προκύπτουν συμβάλλουν στη διασπορά, στη σταθερότητα και στην ομοιομορφία των τροφίμων για το επιθυμητό αποτέλεσμα. Για παράδειγμα, στα γαλακτώματα νερό-λάδι-νερό τα λιπίδια με αυτή τη μέθοδο διαχωρίζονται ομοιόμορφα και έτσι μειώνονται σταθεροποιητές και πηκτικά για να επιτευχθεί η επιθυμητή υφή του προϊόντος (Neethirajan & Jayas, 2011).

► Συντήρηση:

Η Νανοτεχνολογία και τα νανο-επιχρίσματα όταν συμπεριλαμβάνονται στα συστατικά και υλικά τροφίμων εμποδίζουν την υγρασία και τα αέρια να διαπεράσουν και αποτρέπουν το καφέ χρώμα και την αμαύρωση, παράγοντας χρώματα, αντιοξειδωτικά και ένζυμα που δρουν ενάντια σε αυτά. Η διάρκεια ζωής αυξάνεται, ακόμα και μετά το άνοιγμα της συσκευασίας. Με τη νανοενθυλάκωση επιβραδύνεται η χημική αποικοδόμηση διαφόρων συστατικών, παραδείγματος χάρι η κουρκουμίνη που αποτελεί το πιο δραστικό αλλά και ασταθές συστατικό του κουρκουμά (*Curcuma longa*) σε μια πειραματική δοκιμή εμφάνισε μειωμένη αντιοξειδωτική δράση και έμεινε σταθερή κατά την παστερίωση και σε διαφορετική ιοντική ισχύ κατά την ενθυλάκωση (Singh et al., 2017).

► Διατροφική

Αξία:

Με την τεχνική της νανοενθυλάκωσης, ενώσεις όπως τα λιπίδια, οι πρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες και οι βιταμίνες μπορούν να επιβιώνουν στο όξινο περιβάλλον και στις συνθήκες του στομάχου και του δωδεκαδάχτυλου και να αφομοιώνονται ευκολότερα από τα τρόφιμα. Επιπλέον, μικρές κάψουλες νανοσωματιδίων έχουν δημιουργηθεί με στόχο να καταναλώνονται από τον άνθρωπο και να του προσφέρουν βιταμίνες, φάρμακα και άλλες θρεπτικές ουσίες για την υγεία του οργανισμού. Μέσω ποικίλων τεχνικών όπως είναι τα νανοσύνθετα, οι νανοδομές, οι νανο-γαλακτωματοποιητές, επιτυγχάνεται η νανοενθυλάκωση ουσιών σε μικροσκοπική μορφή, για να παρέχονται θρεπτικά συστατικά, πρωτεΐνες και αντιοξειδωτικά. Με τα πολυμερή νανοσωματίδια εγκλείονται βιοδραστικές ενώσεις (βιταμίνες, φλαβονοειδή) για την προστασία και τη μεταφορά τους (Singh et al., 2017).

► Ενθυλάκωση:

Η	Νανοενθυλάκωση	παρέχει:
•Σταθερότητα		ουσιών
•Ευκολία	χειρισμού	ουσιών
•Κάλυψη	γεύσης (όταν είναι	απαραίτητο)
•Προστασία	από την οξείδωση	ουσιών
•Διατήρηση	πτητικών	συστατικών
•Ελεγχόμενη	απελευθέρωση από υγρασία και pH	
•Διατήρηση	οργανοληπτικών	χαρακτηριστικών
•Βιοδιαθεσιμότητα		

Ο λόγος που η Νανοενθυλάκωση υπερτερεί της παραδοσιακής ενθυλάκωσης είναι ότι τα λειτουργικά τρόφιμα ενθυλακώνονται στα νανοσωματίδια σχηματίζοντας πρωτεΐνες σε βαθμό πολυσακχαριτών και διοχετεύονται ως απόκριση σε ορισμένους περιβαλλοντικούς παράγοντες. Όταν το διάλυμα αλλάζει περιβάλλον, τα σωματίδια διαλύονται και δημιουργείται πορώδες.

Τα νανογαλακτώματα παράγονται από ομογενοποιητές υψηλής αξίας ή μικρορευστοποιητές με διάμετρο σταγονιδίων μικρότερη από 100–500 nm (Rashidi & Khosravi-Darani, 2011).

Τα νανοϋλικά μπορούν να παραχθούν από φυτά, μικρόβια, επεξεργασμένα απόβλητα όπως μίσχοι ή άλλα κυτταρινικά υλικά (Neethirajan & Jayas, 2011).

1.6

Νανοαισθητήρες

Οι Νανοαισθητήρες είναι δείκτες μικροβιακής μόλυνσης που ανιχνεύουν παθογόνους μικροοργανισμούς είτε στα εργοστάσια και στις δομές είτε στα τρόφιμα και τις πρώτες ύλες και ενημερώνουν τους διανομείς και τους καταναλωτές για την κατάσταση ασφαλείας και την ποιότητα των τροφίμων. Η νανοτεχνολογία επιτρέπει επίσης την εφαρμογή νανοαισθητήρων με χαμηλό κόστος στη συσκευασία τροφίμων για την παρακολούθηση της ποιότητας των τροφίμων στα διάφορα στάδια της υλικοτεχνικής διαδικασίας για την εγγύηση της ποιότητας του προϊόντος έως την κατανάλωση. Επιπλέον, οι νανοαισθητήρες εφαρμόζονται στην ηλεκτρονική γλώσσα, η οποία συμπεριλαμβάνεται στη συσκευασία τροφίμων, και εξαιτίας της ευαισθησίας που έχουν στα αέρια που απελευθερώνονται από τα τρόφιμα όταν χαλάνε, προκαλούν την αλλαγή της λωρίδας αισθητήρα και δείχνουν εάν το φαγητό είναι φρέσκο ή όχι. Μια άλλη χρήση τους είναι στα φθορίζοντα σωματίδια χρωστικής που συνδέονται με αντισώματα κατά της σαλμονέλας σε συστοιχία πυριτίου / χρυσού nanorod και όταν δοκιμάζεται το βακτήριο σαλμονέλας που υπάρχει στα τρόφιμα, τα νανοσωματώμενα σωματίδια βαφής στον αισθητήρα γίνονται ορατά. Σημαντική είναι η ανακλαστική ιντερφερόμετρα τεχνολογία που έχουν προσφέρει οι νανοαισθητήρες μέσω της οποίας ανιχνεύονται βακτήρια *E. coli* σε ένα δείγμα τροφίμου, μετρώντας τη σκέδαση φωτός από τα μιτοχόνδρια των κυττάρων. Οι αισθητήρες αυτοί λειτουργούν με βάση την αρχή ότι μια πρωτεΐνη ενός γνωστού και χαρακτηρισμένου βακτηριδίου που βρίσκεται σε ένα τσιπ πυριτίου

μπορεί να δεσμευτεί με οποιαδήποτε άλλα βακτήρια E. Coli που υπάρχουν στο δείγμα τροφίμου. Αυτή η δέσμευση επιφέρει ως αποτέλεσμα τη διασπορά νανοζώτου φωτός που ανιχνεύεται με ανάλυση ψηφιακών εικόνων (Neethirajan & Jayas, 2011). Οι Βιοαισθητήρες αποτελούνται από νανοδομές όπως είναι τα νανοσωματίδια και οι νανοϊνες. Ιδιαίτερης σημασίας είναι οι βιοαισθητήρες από νανοσωλήνες άνθρακα λόγω της ταχείας ανίχνευσής τους, της απλότητας και της αποδοτικότητας κόστους, καθώς και έχουν επίσης εφαρμοστεί επιτυχώς για την ανίχνευση μικροοργανισμών, τοξινών και άλλων υποβαθμισμένων προϊόντων και ποτών. Οι νανοσωλήνες ανακαλύφθηκαν από τον Sumio Iijim με το ιαπωνικό μικροσκόπιο ηλεκτρονίων στο NEC Crop 91' και διαθέτουν θερμική αντίσταση και ισχυρή δομή που τους καθιστά χρήσιμους σε ιατρικά μηχανήματα, σε αθλητικό εξοπλισμό και σε εξοπλισμό βιομηχανίας τροφίμων. Οι νανοσωλήνες άνθρακα προκαλούν την κρυστάλλωση πρωτεϊνών, η εναπόθεση αργύρου σε νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου δρα ως βακτηριοκτόνο του E. Coli, ενώ το διοξείδιο του τιτανίου σε συνδυασμό με τους καρβονανωσωλήνες λειτουργεί ως απολυμαντικό κατά των σπόρων του *Bacillus cereus*. Ακόμα και οι μεμβράνες των νανοσωλήνων είναι χρήσιμες, καθώς βρίσκουν εφαρμογή σε συστήματα τροφίμων για αναλυτικούς σκοπούς όπως μοριακή ανίχνευση (ένζυμα, αντισώματα, διάφορες πρωτεΐνες και DNA) και διαχωρισμός μεμβρανών από βιομόρια (πρωτεΐνες, πεπτίδια, βιταμίνες ή μέταλλα) (Rashidi & Khosravi-Darani, 2011). Οι Ανοσοαισθητήρες συνθέτονται από ορισμένα αντισώματα ή αντιγόνα ή μόρια πρωτεΐνης που ακινητοποιούνται σε λεπτά νανοφίλμ ή τσιπ αισθητήρων που εκπέμπουν σήματα και ανιχνεύουν έτσι μόρια-στόχους. Ένα παράδειγμα αποτελεί ο ανοσοαισθητήρας διμεθυλοσιλοξάνης ενσωματωμένος με ειδικό αντίσωμα ακινητοποιημένο σε νανοπορώδη μεμβράνη αλουμίνας που ανιχνεύει άμεσα *Escherichia coli* και *Staphylococcus aureus* με φάσμα ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (Singh et al., 2017).

1.7 Νανοτεχνολογία και Αντιμικροβιακές Επιφάνειες

Όπως είναι ήδη γνωστό, πολλοί παθογόνοι μικροοργανισμοί εμφανίζουν μεγάλη ανθεκτικότητα και ισχυρή αντίσταση στα διάφορα αντιβιοτικά και δεν καταστρέφονται. Η Νανοτεχνολογία με τα αντιμικροβιακά νανοσωματίδια (NPs) και

τους νανοφορείς που μεταφέρουν τα αντιβιοτικά, έχουν αποδείξει την δράση τους *in vitro* και σε ζωικά μοντέλα για την θεραπεία μολυσματικών ασθενειών, συμπεριλαμβανομένων και των ανθεκτικών σε αντιβιοτικά. Έρευνες γίνονται για τα αντιμικροβιακά νανοϋλικά στα οποία είναι πιθανό τα παθογόνα μικρόβια να μην αναπτύξουν αντίσταση, και για τις νέες *nanosized* πλατφόρμες για τη μεταφορά αποτελεσματικών αντιβιοτικών. Τα αντιμικροβιακά νανοσωματίδια (NPs) συμβάλλουν στη μείωση της τοξικότητας, στην αντιμετώπιση της αντίστασης στα αντιβιοτικά, και στη μείωση του κόστους, σε σύγκριση με τα συμβατικά αντιβιοτικά. Θεωρητικά, τα NPs έχουν μεγαλύτερη διάρκεια στο σώμα από ότι τα μικρά αντιβιοτικά μόρια, επομένως θα μπορούσε να είναι επωφέλεις για την επίτευξη σταθερών θεραπευτικών αποτελεσμάτων. Όμως, τα προφίλ ασφάλειας των NPs και των νανοφορέων των αντιβιοτικών φαρμάκων, ιδιαίτερα μετά από μακροχρόνια έκθεση, θα πρέπει να εξεταστούν και να συγκριθούν με τα θεραπευτικά αποτελέσματα.

Οι *nanosized* πλατφόρμες λειτουργούν ως φορείς φαρμάκων, είναι επίσης διαθέσιμες για τα αποτελεσματικά αντιβιοτικά και βελτιώνουν την φαρμακοκινητική απελευθέρωση και συσσώρευση, μειώνοντας ταυτόχρονα τις αρνητικές συνέπειες των αντιβιοτικών.

Τα νανοϋλικά με τις μοναδικές ηλεκτρικές, μαγνητικές, καταλυτικές ιδιότητές τους και τις ιδιότητες φωταύγειας που έχουν, επιτρέπουν την γρήγορη, ευαίσθητη και οικονομικά

αποδοτική διάγνωση καθώς και τον άμεσο προσδιορισμό της ευαισθησίας και της αντίστασης του αντιβακτηριακού φαρμάκου. Τα νανοσωματίδια ενωμένα με αντισώματα βοηθούν την βιοανάλυση και καταμέτρηση εξαιρετικά παθογόνων βακτηρίων όπως το *E. Coli*, με αποτέλεσμα την εξαιρετικά επιλεκτική, εύκολη και ταχεία ανίχνευση ενός μεμονωμένου βακτηρίου εντός 20 λεπτών (Huh, A. and Kwon, Y, 2011; Aruguete, D., 2013).

1.8 Αντιμικροβιακά Νανοϋλικά

Τα αντιμικροβιακά νανοϋλικά ‘*nanoantibiotics*’ υπερτερούν των κοινών αντιμικροβιακών παραγόντων που χρησιμοποιούνται, καθώς εμποδίζουν τις λειτουργίες των μικροβίων που έχουν αναπτυχθεί και πολύ δύσκολα θα εμφανιστεί εμπόδιο στην αντιμικροβιακή τους δράση (μόνο σε περίπτωση πολλαπλών

μεταλλάξεων των μικροβίων). Επιπρόσθετα, η δημιουργία αντιμικροβιακών NPs είναι οικονομικά αποδοτικότερη, σε σύγκριση με τη σύνθεση αντιβιοτικών, είναι αρκετά σταθερά για μακροχρόνια αποθήκευση με μεγάλη διάρκεια ζωής και ορισμένα NPs αντέχουν σε αντίξοες συνθήκες, όπως αποστείρωση υψηλής θερμοκρασίας, κατά την οποία τα συμβατικά αντιβιοτικά αδρανοποιούνται. Τα νανοϋλικά είτε παρέχουν αντιμικροβιακή δράση από μόνα τους, είτε εφαρμόζονται στη μεταφορά αντιβιοτικών. Τα πλεονεκτήματα κατά τη μεταφορά αντιβιοτικών είναι η ελεγχόμενη και σχετικά ομοιόμορφη κατανομή στον ιστό-στόχο, η βελτιωμένη διαλυτότητα, η παρατεταμένη και ελεγχόμενη απελευθέρωση, η βελτιωμένη απόκριση του ασθενούς, οι ελαχιστοποιημένες παρενέργειες, και τέλος η ενισχυμένη κυτταρική εισχώρηση (Huh, A. and Kwon, Y. 2011; Pelgrift, R. and Friedman, A. 2013).

1.9

Αντιμικροβιακά

Νανოსωματίδια

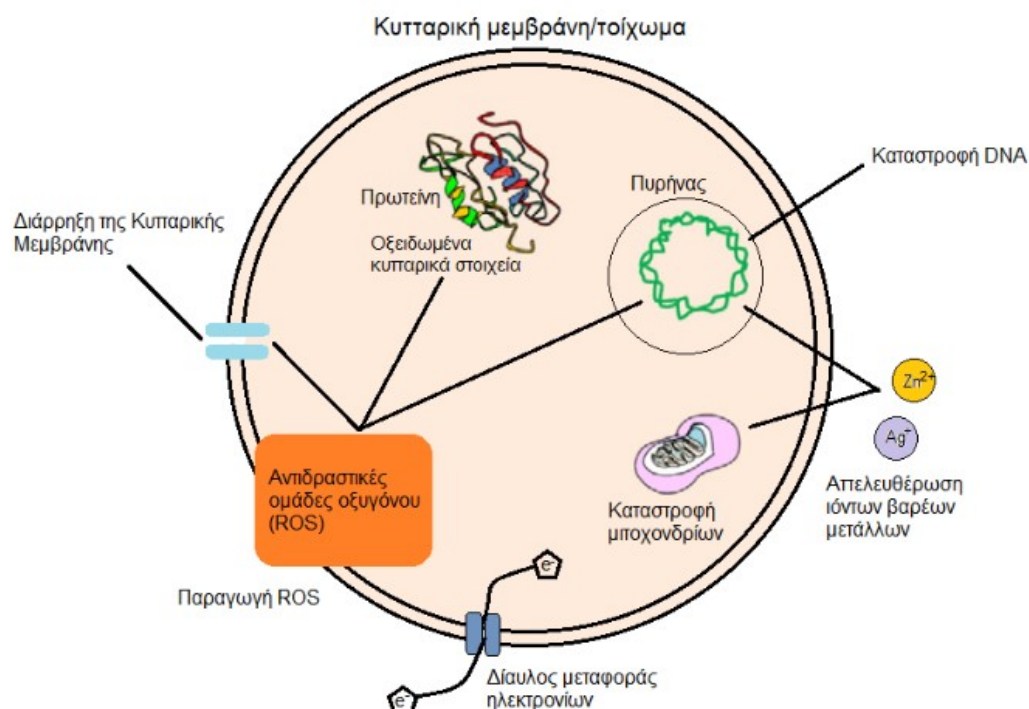
Τα αντιβακτηριακά NPs μπορεί να είναι μέταλλα ή οξείδια μετάλλων, αντιβακτηριακές ουσίες που βρίσκονται στη φύση, νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα, και νανογαλακτώματα που βασίζονται σε επιφανειοδραστικά. Η μεγάλη επιφάνεια κατ'όγκο και οι μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες διαφόρων νανοϋλικών είναι αυτά που χαρακτηρίζουν την αντιμικροβιακή δραστηριότητα τους. Τα νανοςωματίδια μετάλλων ή οξειδίων μετάλλων παράγουν ενεργές ομάδες οξυγόνου (ROS) στο υπεριώδες φως. Ο άργυρος, ο ψευδάργυρος και οι νανοςωματίδια τους εφαρμόζονται για την αδρανοποίηση ορισμένων μικροοργανισμών, ενώ το τιτάνιο και το διοξείδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται σε βακτηριοκτόνες ουσίες. Νανοςωματίδια χρυσού (Au) επικαλυμμένα με βανκομυκίνη έχουν επίσης δείξει αυξημένη αντιμικροβιακή δραστηριότητα εναντίον των στελεχών VRE (Vancomycin Resistant Enterococcus) και των στελεχών E. coli. Με NPs χρυσού όπου έχουν προσκολληθεί σε μία βακτηριακή επιφάνεια, έχουν θανατωθεί επιλεκτικά βακτήρια-στόχοι μέσω ακτινοβόλησης της επιφάνειας με λέιζερ (Huh, A. and Kwon, Y. 2011). Ένα μεγάλο ποσοστό αντιμικροβιακών παραγόντων μπορεί να χορηγηθεί αποτελεσματικά με τη χρήση διαφόρων NPs. Πολλοί τύποι λιπόφιλων και υδατοδιαλυτών αντιβιοτικών μπορούν να συνενωθούν εντός ή επί της επιφανείας των NPs ή να μεταφερθούν μέσω ενθυλάκωσης. Επιπλέον,

τα αντιβιοτικά που περικλείονται σε πολυμερικά νανοσωματίδια έχουν παρουσιάσει ενισχυμένη αντιβακτηριακή δραστηριότητα και εναντίων του MRSA, σε σύγκριση με μη πολυμερισμένες μορφές της πενικιλίνης και των N-μεθυλοθειο β-λακταμών.

Τα NPs βρίσκουν εφαρμογή και ως φορείς εμβολίων, διότι έχουν ίδιο μέγεθος με τα βακτήρια και τους ιούς που αναγνωρίζει το ανοσοποιητικό σύστημα. Το μέγεθος, η χημική σύνθεση, το φορτίο, και οι ιδιότητες της επιφάνειας των φορέων εμβολίου των σωματιδίων μπορούν να προγραμματιστούν για ενισχυμένη πρόσληψη από μονοπύρηνια φαγοκυτταρικά συστήματα, διέγερση των κυττάρων που παρουσιάζουν αντιγόνα, και την ανοσοποιητική παρουσίαση των αντιγόνων. Σε μελέτες που έχουν γίνει *in vivo*, μίγματα νανογαλακτωμάτων είτε με ολόκληρο ιό (π.χ. ιός της γρίπης Α) είτε με πρωτεΐνες (π.χ., ανασυνδυασμένα προστατευτικά αντιγόνα *Bacillus anthracis*) έχουν προταθεί ως πιθανά εμβόλια. Τα εμβόλια αυτά δεν χρειάζονται αποθήκευση υπό ψύξη και μπορούν να χορηγηθούν μέσω των βλεννογόνων οδών, κάτι το οποίο θα βοηθούσε τον εμβολιασμό στις αναπτυσσόμενες χώρες.

Οι ισχυροί αντιμικροβιακοί μηχανισμοί που διαθέτουν τα νανοϋλικά δεν επιτρέπουν στα βακτήρια να αναπτύξουν αντιμικροβιακή αντίσταση στα μεταλλικά NPs. Οι μηχανισμοί αυτοί λειτουργούν ως εξής (Εικόνα 6):

- 1) Ξεκινά η φωτοκαταλυτική παραγωγή αντιδραστικών ομάδων οξυγόνου (ROS).
- 2) Θέτει σε κίνδυνο το βακτηριακό κυτταρικό τοίχωμα / μεμβράνη.
- 3) Διακόπτεται η ενέργεια μεταγωγής
- 4) Αναστέλλεται η δράση του ενζύμου και η σύνθεση του DNA.



Εικ.6 : Μηχανισμοί δράσης των αντιμικροβιακών νανοσωματιδίων (Huh, A. and Kwon, Y., 2011;Aruguete, D.,2013).

Η στόχευση βακτηρίων και ιών από βακτηριοκτόνα νανοσωματίδια αποτελεί μια λύση στη θεραπεία των λοιμώξεων, καθώς μειώνονται οι παρενέργειες και ενδυναμώνεται η αντιβακτηριακή δράση. Οι αντιμικροβιακοί παράγοντες είναι εξίσου σημαντικοί στην βιομηχανία υφασμάτων, στην απολύμανση του νερού, στην ιατρική και στη συσκευασία των τροφίμων. Για την απολύμανση χρησιμοποιούνται οργανικές ενώσεις, οι οποίες είναι αρκετά τοξικές για τον ανθρώπινο οργανισμό, κι για αυτό το ενδιαφέρον για τα ανόργανα απολυμαντικά όπως νανοσωματίδια οξειδίων μετάλλων (NPs) αυξάνεται. Ο Πίνακας 1 συνοψίζει κάποια νανοϋλικά με τους αντιμικροβιακούς τους μηχανισμούς, και τις κλινικές και βιομηχανικές χρήσεις τους (Huh, A. and Kwon, Y., 2011;Aruguete, D.,2013).

Νανοϋλικό	Αντιμικροβιακός μηχανισμός	Κλινικές και βιομηχανικές εφαρμογές
Νανοςωματίδια Ag	Απελευθέρωση ιόντων Ag^+ , ρήξη της κυτταρικής μεμβράνης και μεταφορά ηλεκτρονίων, βλάβη του DNA	Γάζες για χειρουργικά τραύματα, επικαλύψεις για ιατρικές συσκευές, φορητά φίλτρα νερού, αντιβακτηριακοί παράγοντες, αντιμυκητιακοί παράγοντες
Νανοςωματίδια ZnO	Ενδοκυτταρική συσσώρευση NPs, βλάβη της κυτταρικής μεμβράνης, παραγωγή H_2O_2 , απελευθέρωση ιόντων Zn^{2+}	Αντιβακτηριακές κρέμες, λοσιόν και αλοιφές, επικαλύψεις ιατρικών συσκευών, στοματικά διαλύματα
Νανοςωματίδια TiO_2	Παραγωγή ROS, πρόκληση βλαβών στην κυτταρική μεμβράνη και το κυτταρικό τοίχωμα	Αντιβακτηριακοί παράγοντες, παράγοντες αποστείρωσης τροφίμων, καθαρισμός αέρα, συστήματα επεξεργασίας νερού
Νανοςωματίδια Au	Αλληλεπίδραση με την κυτταρική μεμβράνη, ισχυρή ηλεκτροστατική έλξη	Φωτοθερμική θεραπεία με φως από το εγγύς υπέρυθρο, επικουρική θεραπεία μετά από σοβαρές λοιμώξεις, αντιβακτηριακοί παράγοντες, αντιμυκητιακοί παράγοντες
Χιτοζάνη	Αυξημένη διαπερατότητα και ρήξη της κυτ. μεμβράνης, χηλίωση των ιχνοστοιχείων, αδρανοποίηση ενζύμων	Απολυμαντικά πόσιμου νερού, immobilizer βακτηρίων, μικροβιοκτόνα στα βιοϊατρικά προϊόντα
Φουλλερένια	Καταστροφή της ακεραιότητας της κυτταρικής μεμβράνης, ενίσχυση της δραστηριότητας των διηθητικών ουδετερόφιλων	Πιθανές εφαρμογές απολύμανσης
Νανοςωλήνες άνθρακα	Βλάβη της μεμβράνης των κυττάρων από ROS, οξείδωση των πρωτεϊνών της κυτταρικής μεμβράνης και των λιπιδίων	Αντιβακτηριακοί παράγοντες, μεμβράνες ανθεκτικές στη βιολογική ρύπανση, φίλτρα νερού, επιφανειακές επιστρώσεις
Νανοςωματίδια που επελευθερώνουν -NO	Απελευθέρωση οξειδίων αζώτου (NO) και παραγωγή ROS	Θεραπεία μολυσμένων τραυμάτων και διαβητικών ποδιών
Νανογαλακτώματα	Ρήξη της κυτ. μεμβράνης, διαταραχή της εξωτερικής στιβάδας των σπορίων	Αντιμικροβιακές συσκευές εισπνοής, παράγοντες που δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη του βιοϋμενίου των μικροβίων, ρινικές εφαρμογές, φορείς μεταφοράς εμβολίων

Πίνακας 1: Αντιμικροβιακοί μηχανισμοί και εφαρμογές των νανοϋλικών (Huh, A. and Kwon, Y., 2011; Aruguete, D., 2013).

1.10 Νανοσυσκευασία τροφίμων

Η νανοσυσκευασία τροφίμων αποτελεί μια καινοτόμα μορφή συσκευασίας, που δημιουργείται χρησιμοποιώντας νανοϋλικά και αποτελεί μια από τις πιο αναπτυγμένες μεθόδους στην επιστήμη της νανοτεχνολογίας, καθώς μπορεί κάλλιστα να αντικαταστήσει τη συμβατική συσκευασία τροφίμων, ως μία ριζική εναλλακτική επιλογή (Huang et al., 2015). Τα νανοςύνθετα πολυμερή μπορούν ενδεχομένως να

χρησιμοποιηθούν ως υλικά συσκευασίας τροφίμων και ανάλογα με το σκοπό χρήσης τους μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις κατηγορίες (Chaudhry et al., 2008):

(Α) Βελτιωμένη συσκευασία: Τα πολυμερή με νανο-πληρωτές παρουσιάζουν ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό, να παρατείνουν τη διάρκεια ζωής φρέσκων και επεξεργασμένων τροφίμων που συσκευάζονται σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα ενώ βελτιώνονται οι ιδιότητες της συσκευασίας (όπως στεγανότητα στην είσοδο του οξυγόνου). Τα νανოსύνθετα πολυμερή μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά την ποιότητα του φρέσκου, κατεψυγμένου και επεξεργασμένου κρέατος, πουλερικών και θαλασσινών, επιβραδύνοντας την απώλεια υγρασίας, ελαττώνοντας την οξείδωση του λίπους και μειώνοντας τον αποχρωματισμό του τροφίμου, βελτιώνοντας παράλληλα την εμφάνιση του και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του.

(Β) Ενεργός συσκευασία: Η ενσωμάτωση νανο-πληρωτών με αντιμικροβιακή και αντιοξειδωτική δράση (όπως άργυρος, οξείδιο του ψευδαργύρου, οξείδιο του μαγνησίου) παρατείνει τη διάρκεια ζωής του προϊόντος βελτιώνοντας την ποιότητα και ενδυναμώνοντας την ασφάλεια του τροφίμου, παρεμποδίζοντας τους παράγοντες που ευνοούν τη μικροβιακή ανάπτυξη (Cushen et al., 2012).

(Γ) Έξυπνη συσκευασία: Η ενσωμάτωση νανο-αισθητήρων στα υλικά συσκευασίας συμβάλλει στην ανίχνευση και στον εντοπισμό της κατάστασης που βρίσκεται το τρόφιμο κατά τη μεταφορά και την αποθήκευση για λόγους ασφαλείας. Με τη δυνατότητα καταγραφής, παρακολούθησης και εντοπισμού εξωτερικών ή εσωτερικών αλλαγών στο περιβάλλον του τροφίμου, πληροφορείται ο καταναλωτής για την κατάσταση του τροφίμου.

(Δ) Διασπώμενα ή κομποστοποιησιμα πολυμερή: Τα βιοπολυμερή είναι γνωστά για τη μειωμένη μηχανική τους αντοχή, για τη μειωμένη θερμική σταθερότητα, καθώς και για την μειωμένη αντοχή στην είσοδο αερίων. Η ενσωμάτωση νανο-πληρωτών σε νανοςύνθετα βιοπολυμερή υλικά έχει ενισχύσει τις χημικές και φυσικές ιδιότητες τους. Τα νανοςύνθετα βιοπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παράταση της διάρκειας ζωής φρέσκων προϊόντων όπως φρούτα και λαχανικά ελέγχοντας την αναπνευστική ανταλλαγή (Akbari et al., 2007). Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται μερικά παραδείγματα μετάλλων που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα ως χρωστικές ουσίες.

Υλικό	Κατηγοριοποίηση	Χρήσεις
Διοξείδιο του τιτανίου	E171	παράγοντας χρωματισμού (λευκός)
Οξείδια σιδήρου	E172	παράγοντας χρωματισμού (διάφορα χρώματα)
Μεταλλικός άργυρος	E174	χρώμα επισήμανσης σε συσκευασία τροφίμων
Μεταλλικός χρυσός	E175	χρώμα
Διοξείδιο του πυριτίου	E551	αντισυσσωματικός παράγοντας

Πηγή: (Calzolari *et al.*, 2012)

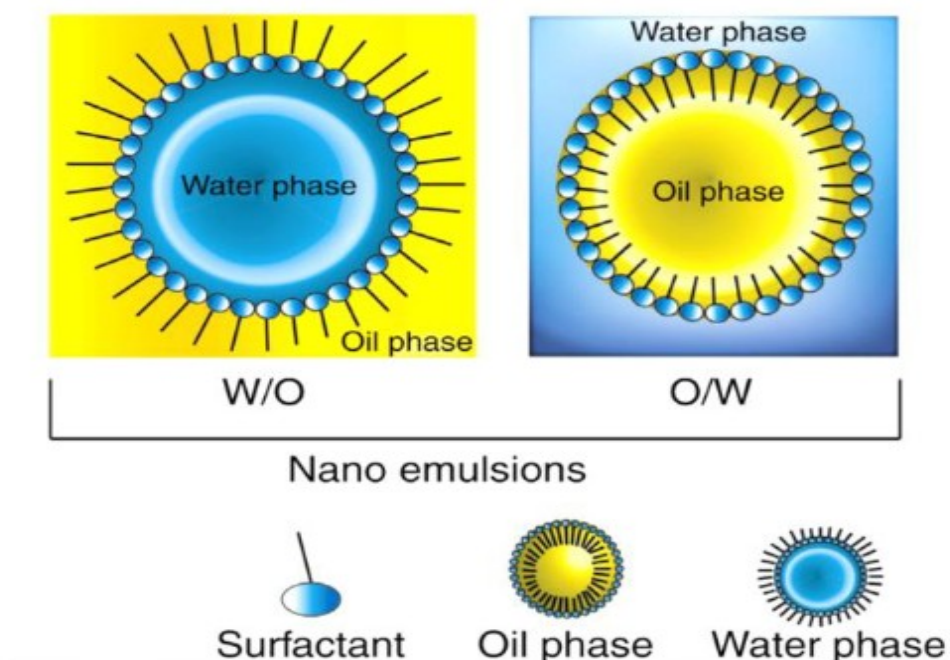
*Πίνακας 2: Μέταλλα και οξείδια μετάλλων που χρησιμοποιούνται σε τρόφιμα και σε υλικά που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα (Calzolari *et al.*, 2012).*

1.11

Νανογαλακτώματα

Μια πολύ σημαντική εφαρμογή των νανοϋλικών είναι αυτή στα γαλακτώματα. Τα νανογαλακτώματα είναι ένα από τα πιο ενδιαφέροντα πεδία εφαρμογής, διότι λειτουργούν ως φορείς ή συστήματα μεταφοράς για λιπόφιλα συστατικά όπως είναι τα τρόφιμα που φέρουν πρόσθετα και ευνοούν την υγεία του καταναλωτή προσφέροντας ιατρικό όφελος (nutraceuticals), φάρμακα, ποικίλες γεύσεις, αντιοξειδωτικά και αντιμικροβιακούς παράγοντες (McClements *et al.*, 2007). Τα νανογαλακτώματα απαρτίζονται από μια λιπαρή φάση διασκορπισμένη σε μία υγρή συνεχή φάση, όπου κάθε σταγονίδιο ελαίου περιβάλλεται από μία λεπτή διεπιφανειακή στοιβάδα ενός γαλακτωματοποιητή (Εικόνα 7). Τα νανογαλακτώματα έχουν οριστεί ως γαλακτώματα με μέση διάμετρο σταγονιδίων 10-500 nm από τους περισσότερους ερευνητές (Ghosh, Mukherjee, & Chandrasekaran, 2013; Rashidi & Khosravi-Darani, 2011; Tang, Manickam, Wei, & Nashiru, 2012), ενώ άλλοι ερευνητές (McClements & Rao, 2011) αναφέρουν εύρος διαμέτρου 10-100 nm. Το πολύ μικρό μέγεθος των σταγονιδίων εξασφαλίζει πολύ μεγαλύτερη σταθερότητα έναντι του βαρυτικού διαχωρισμού (McClements & Rao, 2011). Τα νανογαλακτώματα παρουσιάζουν θερμοδυναμική αστάθεια, αλλά υψηλή κινητική σταθερότητα και οπτική διαύγεια (Polychniatou & Tzia, 2018). Επιπλέον, εμφανίζουν

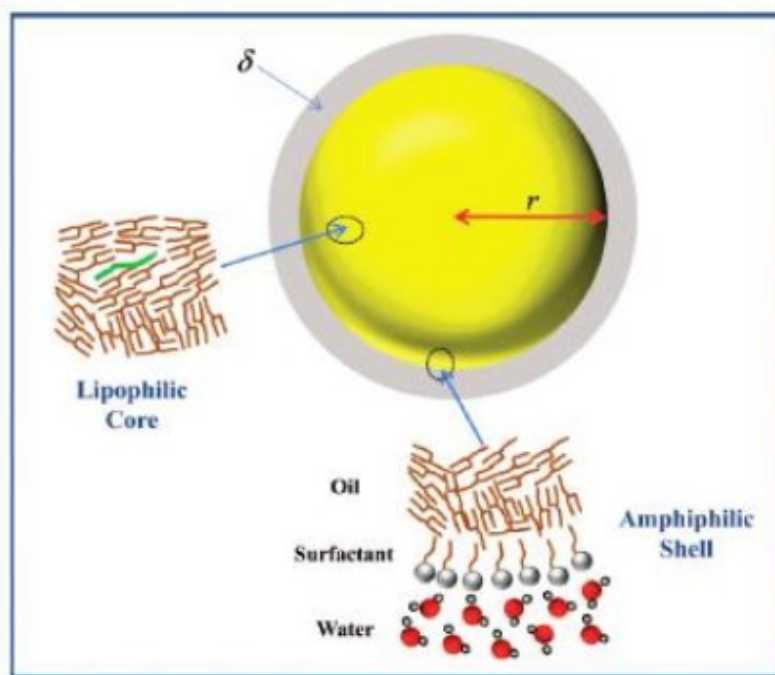
μεγάλη αντίσταση στο βαρυτικό διαχωρισμό (δημιουργία κρέμας ή/και καθίζηση) και στη συσσωμάτωση (συνένωση ή/και κροκίδωση). Παρόλα αυτά, τα νανογαλακτώματα είναι ευαίσθητα στην ωρίμανση κατά Ostwald εξαιτίας του μικρού μεγέθους των σταγονιδίων τους (Katsouli, Giannou, & Tzia, 2018).



Εικόνα 7: Σχηματική απεικόνιση νανογαλακτωμάτων νερού-σε-έλαιο, w/o (αριστερά) και ελαίου-σε-νερό, o/w (δεξιά) (Jafari, Paximada, Mandala, Assadpour, & Mehrnia, 2017).

Τα νανογαλακτώματα μπορεί να είναι τύπου έλαιο-σε-νερό (o/w) ή νερό-σε-έλαιο (w/o), αν το έλαιο διασκορπίζεται ως σταγονίδια σε νερό ή το αντίστροφο. Ένα νανογαλάκτωμα «ελαίου σε νερό» ορίζεται ως μία θερμοδυναμικά ασταθής κolloειδής διασπορά αποτελούμενη από δύο μη αναμίξιμα υγρά, με το έλαιο να διασκορπίζεται ως μικρά σφαιρικά σταγονίδια στο νερό. Η σταγόνα του ελαίου περιβάλλεται από μία διεπιφάνεια, σχηματιζόμενη από το γαλακτωματοποιητή, όπως

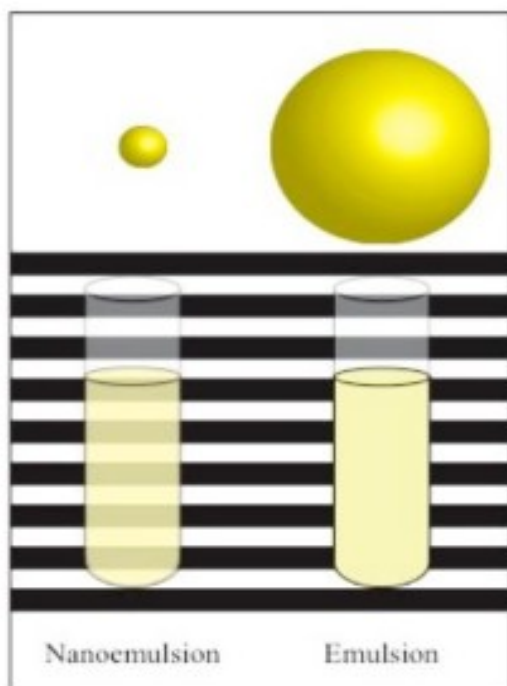
φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 8).



Εικόνα 8: Σχηματική απεικόνιση της δομής της εσωτερικής φάσης του ελαίου και της επιφανειοδραστικής ουσίας σε ένα νανογαλάκτωμα ο/w (McClements & Rao, 2011).

Τα μόρια σε ένα νανογαλάκτωμα κατανέμονται μεταξύ των τριών περιοχών: συνεχής φάση, διεσπαρμένη φάση, διεπιφάνεια, ανάλογα με τη συγκέντρωση και την πολικότητά τους. Πιο συγκεκριμένα, τα μη πολικά μόρια τείνουν να βρίσκονται κυρίως στην ελαιώδη φάση, τα πολικά μόρια στην υδατική φάση και τα αμφίφυλα μόρια στη διεπιφάνεια. Ακόμη και όταν το σύστημα ισορροπεί, υπάρχει μία συνεχής ανταλλαγή μορίων μεταξύ των διαφόρων περιοχών. Τα μόρια έχουν την δυνατότητα να μετακινούνται από τη μία περιοχή στην άλλη, όταν παρουσιάζεται κάποια μεταβολή στις περιβαλλοντικές συνθήκες του νανογαλακτώματος, για παράδειγμα μία αλλαγή της θερμοκρασίας. Η θέση και η μαζική μεταφορά των μορίων μέσα σε

ένα νανογαλάκτωμα έχει σημαντική επίδραση στη γεύση και τη φυσικοχημική σταθερότητα των τροφίμων (McClements, 2005). Ένα νανογαλάκτωμα μπορεί να σχηματιστεί μόνο από έλαιο και νερό χωρίς τη χρήση κάποιας επιφανειοδραστικής ουσίας. Αυτό το σύστημα πρακτικά θα ήταν εξαιρετικά ασταθές, για αυτό απαιτείται μία επιφανειοδραστική ουσία για να διευκολύνει το σχηματισμό του νανογαλακτώματος και να εξασφαλίσει την κινητική του σταθερότητα κατά την αποθήκευση. Ορισμένες φορές, χρησιμοποιείται ένα μίγμα επιφανειοδραστικών ουσιών για τη δημιουργία και τη σταθεροποίηση των νανογαλακτωμάτων. Επομένως, ένα νανογαλάκτωμα παρασκευάζεται, συνήθως, χρησιμοποιώντας τα ίδια συστατικά όπως σε ένα απλό γαλάκτωμα: έλαιο, νερό, επιφανειοδραστική ουσία και, πιθανώς, τασιενεργή ουσία (McClements, 2012). Τέλος, η μικρή διάμετρος των σταγονιδίων των νανογαλακτωμάτων (Εικόνα 9) τα καθιστά εξαιρετικά συστήματα με υψηλή στοματική βιοδιαθεσιμότητα από το στόμα και είναι κατάλληλα για την ενθυλάκωση υδρόφιλων και λιπόφιλων συστατικών, ανάλογα με τον τύπο τους. Παράλληλα, χρησιμοποιούνται ευρέως για τον έλεγχο της ποιότητας, της γεύσης και των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων των προϊόντων (Waraho, McClements, & Decker, 2011).



Εικόνα 9: Σχηματική απεικόνιση που συγκρίνει την εμφάνιση και το μέγεθος των σταγονιδίων των γαλακτωμάτων και των νανογαλακτωμάτων (Walker, 2015).

Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 3) συγκρίνονται τα γαλακτώματα, τα μικρογαλακτώματα και τα νανογαλακτώματα ως προς τις διάφορες ιδιότητες τους (Μέγεθος σταγονιδίων, θολότητα, ιξώδες, κινητική και θερμοδυναμική σταθερότητα).

	Γαλάκτωμα	Μικρογαλάκτωμα	Νανογαλάκτωμα
Μέγεθος Σταγονιδίων	0,1 έως 100 μm	10 έως 100 nm	10 έως 100 nm ή 10 έως 500 nm (ανάλογα με τον ερευνητή)
Θερμοδυναμική Σταθερότητα	Ασταθές	Σταθερό	Ασταθές
Κινητική Σταθερότητα	Χαμηλή	Υψηλή	Υψηλή
Θολότητα	Αδιαφανή/ Οπτικά Θολά	Διαφανή	Διαφανή/ Ελαφρώς Θολά
Ιξώδες	Μη νευτωνικά, συνήθως υψηλό	Νευτωνικά, εξαρτάται από τη συνεχή φάση	Νευτωνικά, εξαρτάται από τη συνεχή φάση

Πίνακας 3: Σύγκριση των ιδιοτήτων των γαλακτωμάτων, μικρογαλακτωμάτων και νανογαλακτωμάτων (McClements, 2005, 2012; McClements & Rao, 2011).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Τα νανοσωματίδια (Εικόνα 11) ανήκουν στην κατηγορία των νανοϋλικών, των οποίων μια μονάδα έχει μέγεθος (σε τουλάχιστον μια διάσταση) μεταξύ 1 και 1000 nm (10⁻⁹ μέτρων), αλλά είναι συνήθως μεταξύ 1-100 nm (ο συνήθης ορισμός της νανοκλίμακας). Τα νανοσωματίδια επομένως αποτελούν ανόργανα νανοϋλικά και πολλές φορές είναι κατασκευασμένα από μέταλλα. Ο χρυσός, ο άργυρος και ο χαλκός έχουν χρησιμοποιηθεί, ως επί το πλείστον, για τη σύνθεση νανοσωματιδίων, τα οποία είναι χρήσιμα σε διάφορους τομείς, όπως είναι τα τρόφιμα. Τα νανοσωματίδια αργύρου συγκεκριμένα, παρουσιάζουν ενδιαφέρον λόγω των αποκλειστικών ιδιοτήτων τους (π.χ. μέγεθος και σχήμα ανάλογα με τις οπτικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες) και μπορούν να ενσωματωθούν σε αντιμικροβιακές εφαρμογές, υλικά βιοαισθητήρα, σύνθετες ίνες, κρυογονικά υπεραγώγιμα υλικά, καλλυντικά προϊόντα και ηλεκτρονικά εξαρτήματα. Τα νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs) χαρακτηρίζονται για την ανασταλτική και βακτηριοκτόνα δράση τους (Abbasi E, et al 2016).

2.1.1 Ιδιότητες και εφαρμογές νανοσωματιδίων αργύρου

Τα νανοσωματίδια αργύρου (Silver Nanoparticles, AgNPs) έχουν κερδίσει τεράστια έκταση 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. Οι αντιμικροβιακές ιδιότητες που διαθέτουν τα νανοσωματίδια από μέταλλα, οφείλονται στην αυξημένη χημική δραστηριότητα εξαιτίας των μεγάλων λόγων επιφάνειας προς όγκο όπως και της κρυσταλλογραφικής επιφανειακής δομής. Τα νανοσωματίδια αργύρου είναι αποτελεσματικοί βακτηριοκτόνοι παράγοντες ακόμη και σε στελέχη ανθεκτικά στα αντιβιοτικά, αλλά αποτελούν και μυκητοκτόνα ταχείας δράσης κατά κοινών μυκήτων (*Aspergillus*, *Candida* και *Saccharomyces*). Επιπροσθέτως, τα νανοσωματίδια αργύρου διαμέτρου 5-20 nm έχουν την ικανότητα να αναστέλλουν την αναπαραγωγή του ιού HIV - 1. Αυτά τα νανοσωματίδια όχι μόνο μπορούν να αλλάξουν την έκφραση πρωτεασών, οι οποίες είναι σημαντικές σε φλεγμονώδεις και

επιδιορθωτικές διαδικασίες, αλλά και να καταστέλλουν τον παράγοντα νέκρωσης όγκου (TNFα), την ιντερλευκίνη (IL) -12 και την IL-1b και να προκαλέσουν απόπτωση κυττάρων φλεγμονής. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια αργύρου είναι υπεύθυνα για τη ρύθμιση της κυτοκίνης, η οποία συμβάλλει στην επούλωση πληγών και την αναστολή του σχηματισμού βιοϋμενίων (Rai MK, Deshmukh SD, Ingle AP, Gade AK 2012). Διαθέτουν εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως η υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, η σκέδαση Raman με αυξημένη επιφάνεια, η χημική σταθερότητα, η καταλυτική δραστηριότητα και η μη γραμμική οπτική συμπεριφορά, που τα κάνουν χρήσιμα σε πολλές εφαρμογές. Ωστόσο, οι κύριοι λόγοι που ξεχωρίζουν είναι η εξαιρετική βακτηριοκτόνα δραστηριότητα του αργύρου και το σχετικά χαμηλό κόστος κατασκευής των AgNPs (Fabrega J, et al 2011). Επιπλέον, μεταξύ των μεταλλικών νανοσωματιδίων, τα νανοσωματίδια αργύρου έχουν μελετηθεί ευρέως λόγω της εκτεταμένης εφαρμογής τους στην παραγωγή βιοϋλικών, καθώς και στις βιομηχανίες τροφίμων, καλλυντικών, ειδών ένδυσης και φαρμακευτικών προϊόντων. 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 (Martinez – Abad et al., 2012). Παρακάτω παρουσιάζονται επιγραμματικά οι εφαρμογές και οι δράσεις νανοσωματιδίων αργύρου (Εικόνα 10).



Εικ. 10: Εφαρμογές των νανοσωματιδίων αργύρου AgNP) (Zhang X-F, Liu Z-G, Shen W, Gurunathan S 2016).

2.1.2 Νανοσωματίδια αργύρου στη συσκευασία τροφίμων

Η αντιμικροβιακή συσκευασία που βασίζεται σε AgNPs είναι μία μορφή ενεργούς συσκευασίας τροφίμων που συμβάλλει στην αύξηση 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 που ευθύνονται για την αλλοίωση των τροφίμων. Τα AgNPs μπορούν να ενσωματωθούν σε βιοαποικοδομήσιμα και μη – βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή για την παραγωγή συσκευασιών τροφίμων με αντιμικροβιακές ιδιότητες, έτσι ώστε να παρέχεται μεγαλύτερη ασφάλεια και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του τροφίμου. Σύμφωνα με τον τύπο της μήτρας που χρησιμοποιείται για να φιλοξενήσει τα AgNPs, δημιουργούνται δύο υποκατηγορίες: (α) μη – βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές και (β) βιοαποικοδομήσιμη – βρώσιμη μεμβράνη επικάλυψης κατασκευασμένη είτε από πολυμερές είτε 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).

2.1.3 Νανοςύνθετες συσκευασίες βασισμένες σε AgNPs / μη – αποικοδομήσιμη μήτρα πολυμερούς

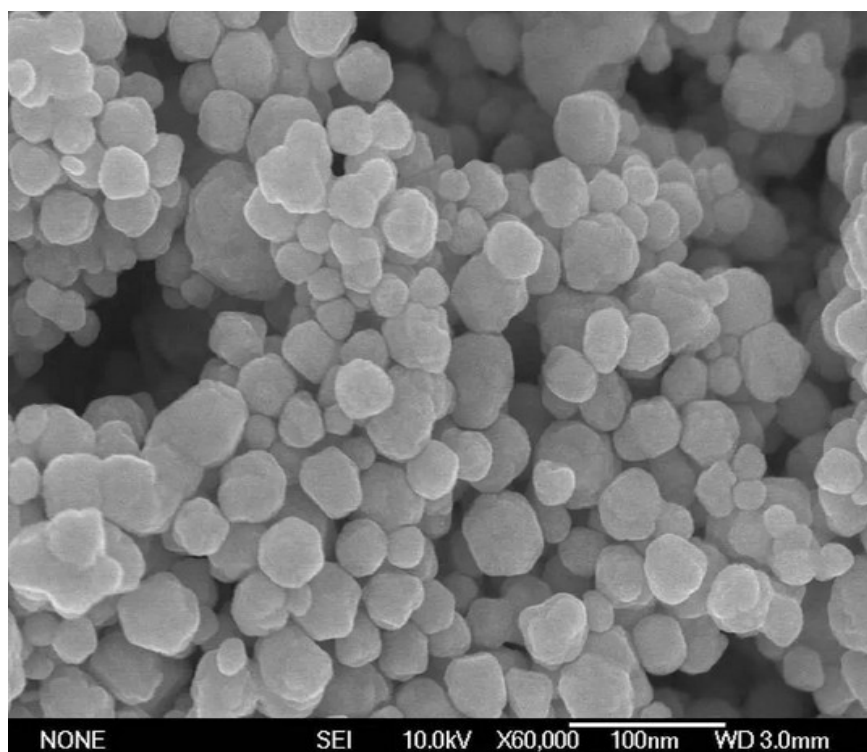
Μεταξύ των μη – αποικοδομήσιμων πολυμερών περιλαμβάνεται το πολυαιθυλένιο (PolyEthylene, PE), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PolyVinyl Chloride, PVC) και η αιθυλενική βινυλική αλκοόλη (Ethylene Vinyl Alcohol, EVOH), τα οποία είναι τα πιο γνωστά χρησιμοποιούμενα πολυμερή που μπορούν να φιλοξενήσουν AgNPs στην 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. 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).

2.1.4 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 επιβάρυνση στη ρύπανση του περιβάλλοντος. Για τους λόγους αυτούς, τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, που ήδη χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορα πεδία, 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 αγαρόζη, η ζελατίνη (Gelatin, GL), το άμυλο και η χιτοζάνη (Chitosan, CS). Η κυτταρίνη δεσμεύει τα μεταλλικά άτομα με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Κατά συνέπεια τα ιόντα αργύρου απορροφούνται 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. 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. Η αгарόζη είναι ένας πολυσακχαρίτης που λαμβάνεται από τα κόκκινα φύκια. Είναι ένα γραμμικό πολυμερές αποτελούμενο από επαναλαμβανόμενες μονάδες αгарοβιόξης, έναν δισακχαρίτη που σχηματίζεται από D – γαλακτόζη και 3,6 – άνυδρο – γαλακτοπυρανόζη. Το άγαρ – άγαρ είναι μία ουσία που ομοιάζει με ζελέ από αгарόζη. 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). Τα νανοσωματίδια αργύρου οπτικά έχουν την εξής μορφή παρατηρούμενα στο μικροσκόπιο (Εικόνα 11).



Εικόνα 11: Νανοσωματίδια αργύρου στο μικροσκόπιο ((Incoronato et al., 2011).

2.2 Νανοσωματίδια τιτανίου (TiO₂)

Στο ξεκίνημα του 20ου αιώνα άρχισε η εμπορική παραγωγή τους, και σήμερα εκτιμάται ότι η παγκόσμια ποσότητα παραγωγής τους ανέρχεται περίπου σε 3000 τόνους/έτος. Το διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) είναι ένα από τα πιο δημοφιλή εμπορικά διαθέσιμα υλικά νανομεγέθους και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε βιομηχανικά και καταναλωτικά προϊόντα. Συμπεριλαμβάνονται στα δέκα κορυφαία κατασκευασμένα μηχανικά νανοϋλικά (ENM) ανά μάζα και συμπεριλαμβάνονται στον κατάλογο των ENM προτεραιότητας για άμεσες δοκιμές από τον Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ).

2.2.1 Χημική Δομή Διοξειδίου Τιτανίου

Το διοξείδιο του τιτανίου ανήκει στην οικογένεια των οξειδωτικών μετάλλων μεταπτώσεως. Η τυπική εκατοστιαία χημική σύσταση του διοξειδίου του τιτανίου είναι 59.93% τιτάνιο και 40.55% οξυγόνο (Carp et al., 2004). Είναι ένα ημιαγώγιμο υλικό το οποίο υπάρχει ελεύθερο στην φύση σε τρεις ευρέως γνωστές κρυσταλλικές δομές, οι οποίες είναι: α) ανάταση (anatase): είναι περισσότερο σταθερή σε χαμηλές θερμοκρασίες, β) ρουτίλιο (rutile): είναι σταθερό σε πιο υψηλές θερμοκρασίες για αυτό το λόγο μερικές φορές βρίσκεται σε πυριγενείς βράχους και γ) μπρουκίτης (brookite): υπάρχει μόνο σε ορυκτά. Η ανάταση και το ρουτίλιο αποτελούν τις δύο σημαντικές δομές του TiO_2 που βρίσκουν εφαρμογή στα περισσότερα εμπορικά προϊόντα. Στις δομές τους, το βασικό δομικό στοιχείο αποτελείται από ένα άτομο τιτανίου, το οποίο περιβάλλεται από έξι άτομα οξυγόνου, σε μια διεστραμμένη οκταεδρική διαμόρφωση. Και στις τρεις δομές του TiO_2 , το στοίβαγμα των οκταέδρων συντελεί σε τρίπτυχα συντεταγμένα άτομα οξυγόνου. Η θεμελιώδης δομική μονάδα σε αυτούς τους τρεις κρυστάλλους του διοξειδίου του τιτανίου συγκροτείται από μονάδες οκταέδρων εξοξειδίου του τιτανίου (TiO_6) και έχει διαφορετικούς τρόπους διαμόρφωσης (Yoshihiko Ohama et al., 2011).

2.2.2 Συσσωμάτωση Νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου TiO₂

Ένα ιδιαίτερο γνώρισμα των νανοσωματιδίων TiO_2 είναι ότι τείνουν να συσσωματώνονται και επηρεάζεται η αντιδραστικότητα, η συμπεριφορά και ο κίνδυνος εμπλοκής τους σε φυσικά και μηχανικά περιβάλλοντα (Sharma, 2009). Υπάρχουν δύο τύποι συνόλων που μειώνουν τη σταθερότητα των NPs στο περιβάλλον η ομαδοσυσσωμάτωση και η ετερο-συσσωμάτωση. Το σύνολο που περιέχει σωματίδια πανομοιότυπων χαρακτηριστικών ονομάζεται ομοιοποικοδομήσιμο. Η ετερο-συσσωμάτωση μπορεί να είναι δυνατή με την προσθήκη σωματιδίων με διαφορετικά φυσικά ή χημικά χαρακτηριστικά. Ο διαχωρισμός μπορεί επίσης να προχωρήσει τη διάσπαση των συσσωματωμάτων TiO_2 . Η δυνατότητα εφαρμογής και η επίδραση των τεχνητών νανοσωματιδίων TiO_2 εξαρτώνται από τη στρατηγική που θα χρησιμοποιηθεί για τη σταθεροποίηση τους κατά της συσσωμάτωσης. Γι' αυτό κρίνεται απαραίτητο να μελετηθούν οι παράγοντες που δύναται να επηρεάσουν την σταθεροποίηση τους. Όσον αφορά τα υδατικά διαλύματα έχει διαπιστωθεί ότι η σταθερότητα των NPs TiO_2 επηρεάζεται σημαντικά από το pH του διαλύματος, το επιφανειακό φορτίο, τα ανόργανα άλατα και την οργανική ύλη. Επίσης, η αρχική συγκέντρωση τους παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη συσσωματωμάτων, ειδικά για συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 0,1 και 10 mg/L (Burneli et al., 2013; Romanello et al., 2013).

2.2.3 Εφαρμογές Νανοσωματιδίων Τιτανίου

Οι εφαρμογές των νανοσωματιδίων TiO_2 εξαρτώνται από το μέγεθος του σωματιδίου και τις ιδιότητες του, όπως η δομή, η υψηλή επιφάνεια, η καθαρή κρυσταλλική μορφή, η σταθερότητα, η αντιδιαβρωτική και φωτοκαταλυτική δράση (Chen and Selloni, 2014). Το λευκό χρώμα των νανοσωματιδίων τιτανίου τα κάνει να βρίσκουν εφαρμογή:

- ♦ Ως χρωστική ουσία (λευκή σκόνη): Σε όλα τα είδη βαφών, σε μελάνια εκτύπωσης, συνθετικές ίνες, καουτσούκ, συμπυκνωτές, χρώματα ζωγραφικής, κεραμικά, καλλυντικά, σε ηλεκτρονικές και ηλεκτροχρωμικές διατάξεις και στη βιομηχανία τρόφιμων.
- ♦ Ως αισθητήρας αερίων, ως αντιδιαβρωτικό αλλά και σε οργανικά φωτοβολταϊκά ως λεπτό φιλμ (Τρυπαναγνωστοπούλου, 2010).

Η ευρεία χρήση τους οφείλεται στη μεγάλη παραγωγή και διαθεσιμότητα τους, στη βιοσυμβατότητα, στο χαμηλό κόστος, στην υψηλή χημική σταθερότητα και στην αποδοτικότητα στην επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Επίσης, στο ότι είναι υλικά μη τοξικά. (Τρυπαναγνωστοπούλου, 2010).

2.3 **Νανოსωματίδια** **χαλκού** **Cu/CuOx**

Τα νανოსωματίδια χαλκού ταξινομούνται σε καθαρά (Cu nanoparticles) και νανοςωματίδια οξειδίων χαλκού (CuOx nanoparticles). Τα πιο συνηθισμένα είναι τα CuOx nanoparticles, καθώς ο χαλκός οξειδώνεται με γρήγορους ρυθμούς όταν έρχεται σε επαφή με το οξυγόνο. Αποτέλεσμα αυτού είναι η οξείδωση, εκτός και αν η σύνθεση νανοςωματιδίων χαλκού πραγματοποιηθεί σε ελεγχόμενο περιβάλλον (Camacho-Flores B.A., et al., 2015). Τα νανοςωματίδια χαλκού εμφανίζουν εξαιρετικές ιδιότητες όταν χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, κάτι το οποίο αποδίδεται στην αυξημένη (ως προς τον bulk χαλκό) επιφάνεια επαφής τους με το συστατικό προς κατάλυση. Εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους και της πορώδους δομής τους, είναι πιο αποδοτικά από τον bulk χαλκό σε μικρότερο χρονικό διάστημα όταν χρησιμοποιούνται ως αντιδραστήρια. Το μικρό τους μέγεθος, σε συνδυασμό με την επίδραση τους με τις μεμβράνες των μυκήτων και βακτηρίων, καθώς και η απελευθέρωση ιόντων τους στα διαλύματα, τους δίνει ιδανικές αντιμυκητιακές και αντιβακτηριδιακές ιδιότητες. Τα ιόντα των νανοςωματιδίων χαλκού αλληλοεπιδρούν με τις μεμβράνες των μυκήτων και βακτηρίων, επιφέροντας σταδιακά τη διάσπασή τους (Tamilvanan A., et al., 2014).

2.4 **Νανοςωματίδια** **σιδήρου** **Fe₃O₄**

Τα νανοςωματίδια σιδήρου αναφέρονται συνήθως σε μικροσκοπικά σωματίδια που προστίθενται σε διάφορα τρόφιμα για την ενίσχυση της περιεκτικότητάς τους σε σίδηρο. Ο σίδηρος είναι ένας σημαντικός μεταλλικός θρεπτικός παράγοντας που απαιτείται για τη σωστή λειτουργία του οργανισμού, όπως η μεταφορά οξυγόνου από τα κόκκαλα στο αίμα. Τα νανοςωματίδια σιδήρου συνήθως παράγονται με τεχνολογίες που επιτρέπουν την παραγωγή πολύ μικρών σωματιδίων με μεγάλη επιφανειακή επικοινωνία. Αυτό βελτιώνει την απορρόφηση από τον οργανισμό,

καθώς οι μικρότερες διαστάσεις επιτρέπουν στο σίδηρο να απορροφάται πιο εύκολα από το πεπτικό σύστημα. Η προσθήκη νανοσωματιδίων σιδήρου στα τρόφιμα μπορεί να είναι χρήσιμη για άτομα που υποφέρουν από ανεπάρκεια σιδήρου ή για ομάδες που έχουν αυξημένες ανάγκες σε σίδηρο.

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων σιδήρου για χρήση σε τρόφιμα μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής και την εφαρμογή. Ωστόσο, υπάρχουν ορισμένοι γενικοί κανόνες και παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τη σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρου για τρόφιμα. Ορισμένα από αυτά περιλαμβάνουν:

- Υλικά: Η βασική α' ύλη που χρησιμοποιείται είναι ο σίδηρος, συχνά σε μορφή αναλογική με τα νανοσωματίδια. Συνήθως χρησιμοποιούνται άμμες σιδήρου ή άλλα συμπτυκνωμένα ιδιόμορφα υλικά.
- Επικάλυψη/Μορφή: Τα νανοσωματίδια σιδήρου μπορούν να είναι επικαλυμμένα με οργανικά υλικά ή να είναι σε μορφή άμμου, σκόνης ή άλλων μορφών που επιτρέπουν την εύκολη διασπορά και ανάμιξη με τα τρόφιμα.
- Μέγεθος: Τα νανοσωματίδια σιδήρου έχουν συνήθως διαστάσεις στην τάξη των λίγων νανομέτρων, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η μεγάλη επιφανειακή περιοχή και η βελτιωμένη απορροφητικότητα.
- Σταθερότητα: Είναι σημαντικό να διατηρούνται σταθερά τα νανοσωματίδια σιδήρου στο προϊόν, ώστε να διασφαλίζεται η ομοιόμορφη κατανομή τους στο τρόφιμο.
- Βιοδιαθεσιμότητα: Η μορφή και η σύνθεση των νανοσωματιδίων επηρεάζει τη βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου από τον ανθρώπινο οργανισμό. Σε κάποιες περιπτώσεις, ενδέχεται να προστίθενται άλλες ουσίες (όπως βιταμίνες ή άλλα μέταλλα) για να βελτιωθεί η απορρόφηση του σιδήρου (Singh, P., et al, 2016).

2.5 Νανοσωματίδια πυριτίου SiO₂-NPs

Τα νανοσωματίδια πυριτίου έχουν σφαιρικό σχήμα και είναι δομές που αναφέρονται στην νανοκλίμακα με διαμέτρους 10-500 nm, στις οποίες διαστάσεις εμφανίζονται φαινόμενα κβαντικού περιορισμού. Παρουσιάζουν κρυσταλλική φάση και διαθέτουν επιφάνειες που οξειδώνονται εύκολα. Επιπλέον, οι δομές αυτές έχουν αξιοσημείωτες

ιδιότητες και για το λόγο αυτό παρουσιάζουν ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον και είναι τεχνολογικά πολύ ελπιδοφόρες. Τα σωματίδια αυτά ανήκουν στους ημιαγωγούς και κατέχουν μια ποικιλία από σημαντικές οπτικές ιδιότητες, χρησιμοποιούνται ως οπτικά φίλτρα στη βιομηχανία ηλεκτρονικών συσκευών, στα φωτοβολταϊκά, στις τηλεπικοινωνίες, στους υπολογιστές, σε αισθητήρες, στην ιατρική κλπ. Η ολοένα και απαιτούμενη μείωση του μεγέθους στη τεχνολογία, απαιτεί τη παρακολούθηση της συμπεριφοράς αυτών των ημιαγωγών στη νανοκλίμακα, διότι οι ιδιότητες τους παρουσιάζουν έντονη εξάρτηση από το μέγεθος των νανοσωματιδίων καθώς και από το σχήμα και τη συμμετρία τους γενικότερα. Σε αντίθεση με άλλους ημιαγωγούς, το πυρίτιο είναι ένα υλικό με έμμεσο ενεργειακό χάσμα και παρουσιάζει αλλαγές στις οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες όταν το μέγεθός του μεταβαίνει στις διαστάσεις της νανοκλίμακας. Στις διαστάσεις αυτές, αυξάνεται ο ακτινοβολούμενος ανασυνδυασμός, καθώς μειώνονται οι μεταβάσεις των φωνονίων και αυξάνεται το έμμεσο ενεργειακό χάσμα με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ένταση της φωτοφωταύγειας (Batu Ghosh et al., 2014).

2.5.1 Νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου SiO₂-NPs

Τα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂), γνωστά και ως νανοσωματίδια πυριτίας, χρησιμοποιούνται σε βιολογικές εφαρμογές, καθώς παρουσιάζουν πολύ χαμηλή τοξικότητα, υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, παράγονται σε μεγάλη κλίμακα και συντίθενται σχετικά εύκολα. Επίσης, εμφανίζουν εξαιρετική βιοσυμβατότητα, διότι η πυριτία ανήκει στις αδρανείς ενώσεις, και συνδέονται με θειόλες, γεγονός που επιτρέπει την αποτελεσματική και ενδοκυτταρική στοχευμένη αποδέσμευση φαρμάκου (Andreani, T., et al., 2014). Τα νανοσωματίδια πυριτίας, με βάση τη δομή τους, διακρίνονται σε τύπου P και τύπου S. Τα πρώτα χαρακτηρίζονται από πολυάριθμους νανοπόρους με ρυθμό πόρων 0.61 mL/g, ενώ τα τελευταία έχουν σχετικά μικρότερη επιφάνεια. Τα τύπου P νανοσωματίδια, σε αντίθεση με τα S, εμφανίζουν υψηλότερη υπεριώδη ανακλαστικότητα. Τα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου κατασκευάζονται μέσω συμπύκνωσης των σιλανίων για να σχηματίσουν νανοσωματίδια, που αποτελούνται από ένα άμορφο δίκτυο πυριτίου και οξυγόνου. Τα νανοσωματίδια εμφανίζουν μονοδιασπορά με υψηλή σταθερότητα και έχουν στενές κατανομές μεγέθους. Η πυκνότητά τους είναι περίπου ίση με 2 g/cm³, ελαφρώς

χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη διάγνωση και έχουν δει αυξανόμενη χρήση στον τομέα των θεραπειών (Jennings T. Et al., 2007, Yeh Yi Cheun et al., 2012). Παρουσιάζονται στην συνέχεια οι χημικές, φυσικές και θερμικές ιδιότητες (Πίνακες 4, 5, 6 αντίστοιχα).

ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Χημικό Σύμβολο	Au
Αριθμός μητρώου CAS	No. 7440575
Ομάδα	11
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	[Xe] 4f 5d 6s

Πίνακας 4: Χημικές Ιδιότητες Νανοσωματιδίων Χρυσού (Jennings T. Et al., 2007, Yeh Yi Cheun et al., 2012).

ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ		
Ιδιότητες	Metric	Imperial
Πυκνότητα	19.30 g/cm ³	0.697 lb/in
Μοριακή μάζα	196.97 g/mol	-

Πίνακας 5: Φυσικές Ιδιότητες Νανοσωματιδίων Χρυσού (Jennings T. Et al., 2007, Yeh Yi Cheun et al., 2012).

Yi Cheun et al., 2012).

ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ		
Ιδιότητες	Metric	Imperial
Σημείο τήξης	1063.43°C	1947.9741°F
Σημείο βρασμού	2807°C	5084.6 °F

Πίνακας 6: Θερμικές Ιδιότητες Νανοσωματιδίων Χρυσού (Jennings T. Et al., 2007, Yeh Yi Cheun et al., 2012).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

3.1 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων αργύρου

Δύο από τις βασικές μεθόδους σύνθεσης είναι οι φυσικές και χημικές, οι οποίες έχουν

χρησιμοποιηθεί τόσο για τη σύνθεση όσο και για τη σταθεροποίηση νανοσωματιδίων αργύρου. Οι πιο δημοφιλείς χημικές προσεγγίσεις, συμπεριλαμβανομένης της χημικής αναγωγής η οποία περιλαμβάνει μια ποικιλία οργανικών και ανόργανων αναγωγικών παραγόντων, ηλεκτροχημικών τεχνικών, φυσικοχημικής αναγωγής και ραδιόλυσεως, χρησιμοποιούνται ευρέως για τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου. Κύριο πρόβλημα με αυτές τις μεθόδους είναι η απορρόφηση τοξικών ουσιών.

Οι προσεγγίσεις της πράσινης σύνθεσης δύναται να ξεπεράσουν αυτόν τον περιορισμό. Αυτές περιλαμβάνουν ακτινοβολήση, πολυοξυμεταλλικά ή αλλιώς πολυατομικά ιόντα, πολυσακχαρίτες και την μέθοδο Tollens, που έχουν πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μεθόδων που περιλαμβάνουν χημικούς παράγοντες που σχετίζονται με την τοξικότητα στο περιβάλλον. Ακόμα η βιολογική σύνθεση των AgNPs είναι και αυτή μια ελκυστική και φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική μέθοδος για την παρασκευή μεγάλων ποσοτήτων. Πιο συγκεκριμένα, τα βακτήρια είναι εύκολο να χειριστούν γενετικά χωρίς μεγάλη δυσκολία. Λαμβάνοντας υπόψη αυτά τα πλεονεκτήματα, ένα βακτηριακό σύστημα θα μπορούσε να αποδειχθεί μια εξαιρετική εναλλακτική λύση για τη σύνθεση των AgNPs. Μία ακόμα βιολογική μέθοδος εφικτή για τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου, πέραν της χρήσης μικροοργανισμών, είναι αυτή των φυτών. Παρακάτω θα αναλυθούν εκτενέστερα διάφορες φυσικές και χημικές προσεγγίσεις καθώς και μέθοδοι πράσινης σύνθεσης.

♦ Φυσικές Μέθοδοι:

1. Εξάτμιση-Συμπύκνωση → Μεταλλικά NPs δημιουργούνται σε έναν σωλήνα-φούρνο σε ατμοσφαιρική πίεση. Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ο μεγάλος χώρος που απαιτείται, η αυξημένη κατανάλωση ενέργειας για την αύξηση της περιβαλλοντικής θερμοκρασίας γύρω από το υλικό της πηγής και το μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την επίτευξη θερμικής σταθερότητας (Tran et al., n.d.). Προκειμένου να αποφευχθούν τα παραπάνω, χρησιμοποιείται ένας μικρός κεραμικός θερμαντήρας με τοπική θέρμανση. Ο κεραμικός θερμαντήρας χρησιμοποιείται για την εξάτμιση των πρώτων υλών. Ο εξεατμισμένος ατμός μπορεί να κρυώσει με κατάλληλο ρυθμό, καθώς η κλίση θερμοκρασίας κοντά στην επιφάνεια του θερμαντήρα είναι απότομη συγκρινόμενη με αυτή του κλιβάνου σωλήνα. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία μικρών NPs σε υψηλή συγκέντρωση. Επιπλέον, η παραγωγή σωματιδίων είναι ιδιαίτερα σταθερή καθώς η θερμοκρασία

επιφάνειας του θερμαντήρα δεν κυμαίνεται με τον χρόνο. Τα νεοσυντιθέμενα νανοσωματίδια αυτής της μεθόδου έχουν γεωμετρική μέση διάμετρο, γεωμετρική τυπική απόκλιση και η συνολική συγκέντρωση αριθμού NPs αυξάνεται με την θερμοκρασία επιφάνειας του θερμαντήρα. Η γεωμετρική μέση διάμετρος και η γεωμετρική τυπική απόκλιση των NPs αργύρου είναι στο εύρος των τιμών 6,2-21,5 nm και 1,23-1,88 nm (Irvani S, et al., 2014). Για την παρασκευή των σωματιδίων 50, 90 και 130 nm, χρησιμοποιούνται θερμοκρασίες κλιβάνου σωλήνων 1300, 1350 και 1400°C, αντίστοιχα. Η διαδικασία σύντηξης αποτελείται από τρία στάδια: συμπύκνωση, εσωτερική αναδιάταξη και εξάτμιση. Στο πρώτο στάδιο, σε σχεδόν θερμοκρασίες δωματίου, η διάμετρος των συσσωματωμάτων αρχίζει να μειώνεται λόγω συμπίεσης. Αφού η θερμοκρασία σύντηξης υπερβεί τους 300–500°C περίπου, ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων, η διάμετρος των σωματιδίων παραμένει σταθερή. Αυτό σημαίνει ότι η συμπύκνωση έχει ολοκληρωθεί. Ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν εσωτερικές αναδιατάξεις, οι οποίες οδηγούν σε σφαιρικά σωματίδια με υψηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας. Τέλος, σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο τήξης του αργύρου, το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται ξαφνικά λόγω της εξάτμισης. Για να διασφαλιστεί ότι τα νανοσωματίδια αργύρου θα είναι όσο το δυνατόν πιο σφαιρικά χωρίς υπερβολικές απώλειες, η θερμοκρασία σύντηξης είναι απαραίτητο να ρυθμιστεί στους 800°C για την προετοιμασία του δείγματος (Harra J, et al, 2012).

2. Θερμική αποσύνθεση→ Με αποσύνθεση ενός συμπλέγματος AgI +-ελαϊκού που παρασκευάστηκε μέσω αντίδρασης με AgNO₃ και ελαϊκό νάτριο σε ένα υδατικό διάλυμα, σε υψηλή θερμοκρασία 290 °C, συντίθενται Ag-NPs σε μορφή σκόνης. Το μέσο μέγεθος σωματιδίων των Ag-NPs με αυτή τη μέθοδο είναι περίπου 9,5 nm με τυπική απόκλιση 0,7 nm. Συμπερασματικά, τα Ag-NP έχουν πολύ στενή κατανομή μεγέθους (Tran et al., n.d.).

3. Αφαίρεση με λέιζερ→ Στην σύνθεση με λέιζερ τα χαρακτηριστικά των μεταλλικών σωματιδίων σχετίζονται με την αφαίρεση. Η αποδοτικότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από πολλές παραμέτρους, όπως το μήκος κύματος του λέιζερ που προσκρούει στον μεταλλικό στόχο, τη διάρκεια των παλμών λέιζερ, τη ροή του λέιζερ, τη

διάρκεια του χρόνου κατάλυσης και το αποτελεσματικό υγρό μέσο, με ή χωρίς την παρουσία τασιενεργών. Η εκτόξευση μεταλλικών σωματιδίων από τον στόχο απαιτεί ελάχιστη ισχύ. Το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων αυξάνεται με την αυξανόμενη ροή λέιζερ και είναι γενικά μικρότερο για τις ροές που δεν απέχουν πολύ από το όριο διάσπασης του λέιζερ. Εκτός από τη ροή λέιζερ ο αριθμός των λήψεων λέιζερ επηρεάζει τη συγκέντρωση και τη μορφολογία των μεταλλικών σωματιδίων που απελευθερώνονται σε ένα υγρό. Για μεγάλα χρονικά διαστήματα και κάτω από την ακτίνα λέιζερ η συγκέντρωση των μεταλλικών σωματιδίων αν και αυξάνεται, είναι πιθανό να κορεστεί εξαιτίας της απορρόφησης του φωτός στο κολλοειδές που είναι συγκεντρωμένο σε μεταλλικά σωματίδια. Με αυτή τη μέθοδο το σχήμα και το μέγεθος των νανοσωματιδίων μπορεί να τροποποιηθεί λόγω της περαιτέρω αλληλεπίδρασης τους που έχουν με διερχόμενο φως του λέιζερ. Η ολοκλήρωση του σχηματισμού νανοσωματιδίων επέρχεται με τη επικάλυψη επιφανειοδραστικού. Σκόπιμο είναι να αναφερθεί ότι τα νανοσωματίδια που συντίθενται σε διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης επιφανειοδραστικού έχουν μικρότερο μέγεθος από εκείνα που σχηματίζονται σε διάλυμα χαμηλής συγκέντρωσης. Τέλος, κύριο πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι τα μεταλλικά κολλοειδή δημιουργούνται απουσία χημικών αντιδραστηρίων (καθαρά), γεγονός που τα καθιστά χρήσιμα για περαιτέρω εφαρμογές (Abou El-Nour KMM, et al., 2010).

4. Εκκένωση τόξου→ Κατασκευάστηκε εναιώρημα Ag-NPs σε απιονισμένο νερό χωρίς πρόσθετα επιφανειοδραστικά. Σε αυτή τη σύνθεση, τα σύρματα αργύρου (1 mm σε διάμετρο) βυθίστηκαν σε απιονισμένο νερό και χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια. Τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι το εναιώρημα Ag-NPs που κατασκευάστηκε μέσω μεθόδου εκκένωσης τόξου χωρίς πρόσθετα τασιενεργά, περιέχει μεταλλικά Ag-NPs και ιοντικό άργυρο (Tran et al., n.d.).

5. Άμεσος μεταλλικός ψεκασμός στο υγρό μέσο→ Αυτή η μέθοδος συνδυάζει τη φυσική εναπόθεση μετάλλου σε προπάνιο-1,2,3-τριόλη (γλυκερόλη) και παρέχει μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση στις χρονοβόρες, υγρής τεχνικής χημικής σύνθεσης. Με αυτήν τη μέθοδο, τόσο τα Au-NPs όσο και τα Ag-NPs έχουν στρογγυλό σχήμα με μέση διάμετρο περίπου 3,5 nm με τυπική απόκλιση 1,5 και 2,4 nm, αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε ότι η κατανομή μεγέθους NPs και η ομοιόμορφη διασπορά

σωματιδίων παραμένει αμετάβλητη για αραιωμένα υδατικά διαλύματα έως αναλογία γλυκερόλης προς νερό 1:20 (Tran et al., n.d.).

♦ Χημικές Μέθοδοι:

1. Μέθοδος πολυόλης PVP→ Νανοσωλήνες αργύρου συντέθηκαν με αναγωγή νιτρικού αργύρου με αιθυλενογλυκόλη παρουσία πολυβινυλοπυρρολιδόνης (PVP). Σε αυτή τη μέθοδο η αιθυλενογλυκόλη λειτούργησε τόσο ως αναγωγικός παράγοντας όσο και ως διαλύτης. Στο μέγεθος και στο γεωμετρικό σχήμα των νανοσωματιδίων έπαιξε καθοριστικό ρόλο η γραμμομοριακή αναλογία PVP και νιτρικού αργύρου. Για την δημιουργία Ag-NPs με μικρότερο μέγεθος και στενότερη κατανομή μεγέθους μπορεί να εφαρμοστεί η τεχνική της έγχυσης του προδρόμου διαλύματος σε θερμό διάλυμα ώστε να επιφέρει την πρόκληση ταχείας πυρήνωσης σε σύντομο χρονικό διάστημα (Tran et al., n.d.).

2. Μέθοδος με ωρίμανση Ostwald→ Η μέθοδος αυτή χωρίζεται σε τρία στάδια: ανάπτυξης, επώασης και ωρίμανσης Ostwald χρησιμοποιώντας μόνο τρεις χημικές ουσίες που είναι ο νιτρικός άργυρος, η ολυλαμίνη και η υγρή παραφίνη. Σε αυτό το σύστημα παραφίνης υγρού ολυλαμίνης συντίθενται Ag-NPs και ο έλεγχος του μεγέθους τους γίνεται είτε μέσω βρασμού της παραφίνης στο υψηλότερο σημείο (300° C) όπου η θερμοκρασία θέρμανσης μεταβάλλεται μόνη της χωρίς αλλαγή του διαλύτη, είτε μέσω της προσαρμογή του λόγου της ολυλαμίνης προς τον πρόδρομο του αργύρου (Tran et al., n.d.).

3. Μέθοδος φωτοαναγωγής→ Οι φωτο-επαγόμενες συνθετικές στρατηγικές μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο διαφορετικές προσεγγίσεις, δηλαδή τις φωτοφυσικές (από πάνω προς τα κάτω) και τις φωτοχημικές (από κάτω προς τα πάνω). Οι πρώτες προετοιμάζουν τα NPs μέσω της υποδιαίρεσης των μετάλλων και οι δεύτερες παράγουν τα NP από τους ιοντικούς προδρόμους. Με άμεση φωτοαναγωγή μιας πηγής μετάλλου ή με μείωση των ιόντων μετάλλων με φωτοχημικά παραγόμενα ενδιάμεσα, όπως διεγερμένα μόρια και ρίζες (φωτοευαισθητοποίηση), δημιουργούνται τα NPs. Γενικά, η φωτοχημική σύνθεση προσφέρει υψηλή χωρική ανάλυση και ευκολία χρήσης, επίσης με την ελεγχόμενη *in situ* παραγωγή αναγωγικών παραγόντων είναι εφικτό να σχηματιστούν NPs από την φωτοακτινοβολία και έχει μεγάλη ευελιξία. Επιπρόσθετα, η φωτοχημική σύνθεση

επιτρέπει να κατασκευάζονται τα NPs σε διάφορα μέσα, όπως γαλάκτωμα, επιφανειοδραστικά μικκύλια, μεμβράνες πολυμερούς, γυαλιά, κύτταρα κ.λπ. (Tran et al., n.d.).

4. Μέθοδος πολυσακχαρίτη → Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί φυσικώς απαντώμενους πολυσακχαρίτες ως παράγοντες αναγωγής και σταθεροποίησης για τη σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων, ειδικά χρυσού και AgNPs. Οι πολυσακχαρίτες διαλύονται πολύ εύκολα στο νερό και έτσι χρησιμοποιείται ως διαλύτης και τα νανοσωματίδια κατασκευάζονται χωρίς άλλο χημικό αναγωγικό παράγοντα. Άμυλο, χιτοζάνη, κυτταρίνη και τα παράγωγά τους είναι δυνητικά εφαρμόσιμα για χρήση στη σύνθεση AgNPs, όμως η χιτοζάνη αποτελεί έναν εξαιρετικά σημαντικό πολυσακχαρίτη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην πράσινη αυτή σύνθεση AgNPs ως μόνο αναγωγικός παράγοντας ή ως αναγωγικός και σταθεροποιητικός παράγοντας. Έτσι, τα συνθετικά νανοσωματίδια που προκύπτουν είναι πολύ σταθερά και ακόμη μετά από αρκετό καιρό αποθήκευσης δεν συσσωματώνονται. Το άμυλο χρησιμοποιείται επίσης ως παράγοντας κάλυψης και β-υ-γλυκόζη (μονομερές αμύλου) ως αναγωγικός παράγοντας σε ένα απαλά θερμαινόμενο σύστημα για σύνθεση AgNPs. Η κυτταρίνη, τα παράγωγά της και τα συστατικά της (π.χ. σκόνη κυτταρίνης, μικροκρυσταλλική κυτταρίνη, καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη, μεθυλοκυτταρίνη και υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη) μπορούν να συμμετέχουν τόσο ως αναγωγικοί όσο και ως σταθεροποιητικοί παράγοντες στις διαδικασίες σύνθεσης AgNPs (Muhammad A. et al., 2016).

5. Μέθοδος Tollens → Η τεχνική αυτή βασίζεται σε αναγωγή $[Ag(NH_3)_2]^+$ από αλδεΐδες σε υδατικό διάλυμα παρουσία αμμωνίας ως διαλύτη. Με την τροποποιημένη διαδικασία Tollens, τα ιόντα Ag^+ μειώνονται με σακχαρίτες (υδατάνθρακες) παρουσία αμμωνίας για την παραγωγή AgNPs και το δωδεκυλθειικό νάτριο (SDS) και το μονοολεϊκό πολυοξυαιθυλενοσορβιτάνιο εφαρμόζονται ως σταθεροποιητές. Με αυτή τη μέθοδο επιτυγχάνεται η παραγωγή AgNP με δυνατότητα ελέγχου μεγέθους σε ένα μόνο στάδιο σύνθεσης. Λόγω της υψηλότερης αντιδραστικότητας των ενώσεων αργύρου, η σύνθεση διαχωρισμένων AgNPs με σαφώς καθορισμένο σχήμα και καλά ελεγχόμενες διαστάσεις είναι πιο δύσκολη από τα νανοσωματίδια χρυσού. Τα αποτελέσματα της μεθόδου Tollens έδειξαν ότι τα συνθετικά AgNPs θα μπορούσαν να είναι πολύ σταθερά για μεγάλο χρονικό

διάστημα χωρίς προσθήκη σταθεροποιητή ή αντιδραστηρίου κάλυψης. Για τη βελτίωση της παραδοσιακής τεχνικής Tollens υπάρχουν δύο ξεχωριστά χαρακτηριστικά. Το πρώτο είναι η προσθήκη ελαϊκού οξέος που δρα σαν σταθεροποιητής και το δεύτερο, η χρήση της ακτινοβολίας UV με ταυτόχρονη επεξεργασία με γλυκόζη, κατά τη διαδικασία αναγωγής, για να προκαλέσει το σχηματισμό νανοσωματιδίων αργύρου με ελεγχόμενη διάμετρο και στενή κατανομή μεγέθους (Muhammad A. et al., 2016).

6. Μέθοδος ακτινοβολίας→ Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην ακτινοβολία ηλεκτρονίων για τη σύνθεση νανοσωματιδίων, όπου οι βιο-οργανισμοί με πρωτεΐνη χρησιμοποιούνται ως αναγωγικοί παράγοντες για τη σύνθεση σταθερών νανοσωματιδίων χωρίς την ανάγκη αναγωγικών παραγόντων. Χρησιμοποιείται συνήθως για την κατασκευή AgNPs σε διάλυμα με καθορισμένη κατανομή μεγέθους και σχήματος, όπου μια άμεση ακτινοβολία λέιζερ χρησιμοποιείται σε ένα υδατικό διάλυμα άλατος αργύρου και ένα τασιενεργό (ως σταθεροποιητικός παράγοντας) απουσία αναγωγικών παραγόντων. Μια διαφορετική τεχνική φωτοευαισθητοποίησης χρησιμοποιεί επίσης λέιζερ για τη σύνθεση AgNPs χρησιμοποιώντας βενζοφαιρόνη, με σκοπό οι χαμηλές δυνάμεις λέιζερ και οι σύντομοι χρόνοι ακτινοβολίας να οδηγήσουν σε μεγαλύτερα AgNPs (~ 20 nm) και οι αυξημένες δυνάμεις λέιζερ με μεγαλύτερους χρόνους ακτινοβολίας να παράγουν μικρότερα AgNP (~ 5 nm) (Muhammad A. et al., 2016).

7. Μέθοδος με μικρογαλακτώματα→ Τα μικρογαλακτώματα είναι ομοιογενή σε μακροσκοπική κλίμακα και μικρο-ετερογενή σε διασπορά νανοκλίμακας δύο μη αναμίξιμων υγρών, που αποτελούνται από νανοποιημένες περιοχές του ενός ή και των δύο υγρών το ένα μέσα στο άλλο και οι οποίες είναι σταθεροποιημένες από μία ενδιάμεση επιφάνεια μεμβράνης επιφανειοδραστικών μορίων. Χαρακτηρίζονται για την χαμηλή διεπιφανειακή τους τάση, τη μεγάλη επιφάνεια διαχωρισμού και την ικανότητα διαλυτοποίησης τόσο των υδατικών όσο και των ελαιοδιαλυτών ενώσεων. Η αναλογία των συστατικών από την υδρόφιλη και λιπόφιλη ισορροπία των γαλακτωμάτων μπορεί να ταξινομηθεί σαν νερό-σε-λάδι (W/O), λάδι-σε-νερό (O/W). Η διεσπαρμένη φάση αποτελείται από μονό-διεσπαρμένα σταγονίδια σε εύρος μεγέθους 5 έως 100 nm. Πολλές φορές όμως το μέγεθος τους μπορεί να τροποποιηθεί από διάφορες παραμέτρους όπως τον τύπο του σταθεροποιητή, τη συνεχή φάση, την

περιεκτικότητα σε νερό κ.α. Όσον αφορά στη σταθερότητα του μικρογαλακτώματος αυτή δύναται να επηρεαστεί από την προσθήκη άλατος, την θερμοκρασία, την πίεση και από την συγκέντρωση των αντιδραστηρίων. Για τον σχηματισμό μικρογαλακτώματος νανοσωματιδίων αργύρου με την τεχνική νερό σε λάδι προκαλείται αυτό- οργάνωσή τους σε δικτυωτά πλέγματα. Η ακτίνα τους είναι ευθέως ανάλογη με το μέγεθος των σταγονιδίων νερού μικρογαλακτώματος. Η δημιουργία τους οφείλεται στην ανταλλαγή ιόντων Na προς Ag και εν συνεχεία αναγωγή ιόντων αργύρου με προσθήκη N_2H_4 για την δημιουργία μεταλλικού αργύρου. Στην ουσία σκοπός είναι να σχηματιστούν δύο πανομοιότυπα μικρογαλακτώματα νερό σε λάδι όπου το ένα θα περιέχει το επιφανειοδραστικό ιόν αργύρου και το άλλο τον αναγωγικό παράγοντα σε Na. Έτσι κατά την ανάμιξη των δύο μικρογαλακτωμάτων σχηματίζονται κρυσταλλικά νανοσωματίδια μεταλλικού αργύρου. Παρόλο που ο σχηματισμός νανοσωματιδίων με τη χρήση μικρογαλακτωμάτων νερού σε λάδι έχει χρησιμοποιηθεί για τον σχηματισμό μεγάλου αριθμού υλικών, ο μηχανισμός σχηματισμού σωματιδίων δεν έχει ακόμη κατανοηθεί λεπτομερώς. Το γεγονός ότι το μέγεθος του σταγονιδίου έχει επίδραση στο σχηματιζόμενο μέγεθος σωματιδίων δείχνει ότι το σταγονίδιο νερού δρα ως μήτρα, το οποίο εμποδίζει την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων πέρα από το όριο του τασιενεργού (Andersson M, et al., 2005).

♦Βιολογικές

Μέθοδοι:

Σύνθεση με βακτήρια → Τα βακτήρια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοκαταλύτες για τη σύνθεση ανόργανων υλικών. Μπορούν να λειτουργήσουν για βιοκάλυψη για ορυκτοποίηση ή να συμμετέχουν ενεργά στη σύνθεση νανοσωματιδίων, αλλά και να συνθέσουν νανοϋλικά σε θρεπτικό ζωμό κατά την περίοδο επώασης είτε εξωκυτταρικά, είτε ενδοκυτταρικά. Αυτό το φαινόμενο καθιστά τη βιοσύνθεση των NP που χρησιμοποιούν βακτήρια μια λογική, ευέλικτη και κατάλληλη τεχνική για παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Το βακτήριο αναγωγής μετάλλων, *Shewanella oneidensis*, σπαρμένο με διάλυμα νιτρικού αργύρου μπορεί να παράγει μικρά, σφαιρικά, σχεδόν μονοδιασπαρμένα Ag-NP σε μέγεθος που κυμαίνεται από ~ 2 έως 11 nm (μέσο μέγεθος $4 \pm 1,5$ nm). Τα Ag-NPs παρουσιάζουν χρήσιμες ιδιότητες όπως είναι υδροφιλία, σταθερότητα και μεγάλη επιφάνεια. Αυτή η μέθοδος σύνθεσης με βακτήρια έχει πλεονεκτήματα καθώς είναι οικονομική, απλή, αναπαραγώγιμη και

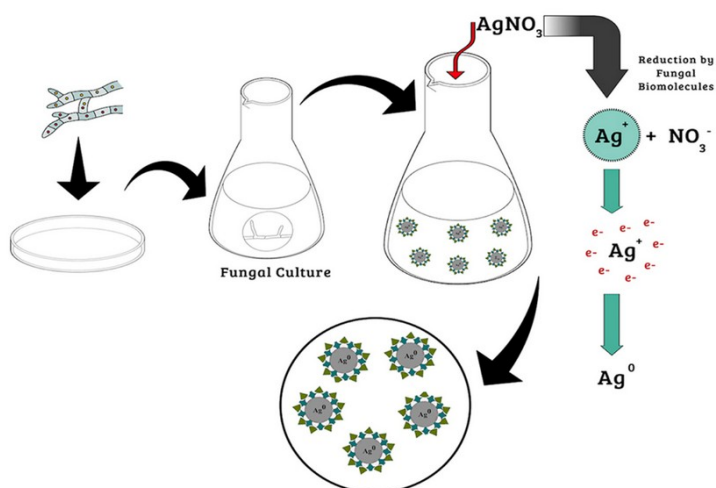
απαιτεί λιγότερη ενέργεια σε σύγκριση με τις οδούς χημικής σύνθεσης (Tran et al., n.d.). Ένα δεύτερο βακτήριο, το *Lactobacillus* spp. μπορεί να συνθέσει Ag-NPs, ως παράγοντας μείωσης και κάλυψης. Έρευνες χρησιμοποίησαν διαφορετικά είδη *Lactobacillus* για συσσώρευση και στη συνέχεια μείωση του Ag⁺. Βρέθηκε ότι μόνο το βακτήριο γαλακτικού οξέος είχε την ικανότητα να παράγει Ag⁰. Επιπλέον, τόσο ο εντοπισμός σωματιδίων όσο και η κατανομή εντός του κυττάρου εξαρτήθηκαν από το είδος *Lactobacillus*. Η μέση διάμετρος των βιογενών Ag-NP που παράγονται με αυτή τη μέθοδο ποικίλλει με το *Lactobacillus* spp. Τα μικρότερα NPs που παρήχθησαν είχαν διάμετρο 11,2 nm. Η ανάκτηση αργύρου και ο ρυθμός αναγωγής εξαρτώνται από το pH (Tran et al., n.d.).

Σύνθεση με ζύμη → Το MKY3 είναι ένα είδος ζύμης ανθεκτικό σε άργυρο, το οποίο όταν προσβάλλεται με διαλυτό άργυρο στη λογαριθμική φάση της ανάπτυξης, προκαλεί την πλειονότητα (N99%) αργύρου εξωκυτταρικά ως στοιχειακά νανοσωματίδια. Το μέγεθος των συνθετικών AgNP κυμαίνεται από 2 έως 5 nm. Η τεχνική αυτή βασίζεται στη διαφορική απόψυξη του δείγματος, για τον διαχωρισμό των μεταλλικών νανοσωματιδίων από το μέσο (Thakkar et al., 2010).

Σύνθεση με ιούς → Οι ιοί είναι παθογενετικοί παράγοντες που αναπαράγονται μόνο μέσα στα ζωντανά κύτταρα του ξενιστή και αναστέλλουν την ενδογενή κυτταρική δραστηριότητα. Επίσης, δεν εκφράζουν το δικό τους ριβοσωμικό RNA. Οι ιοί έχουν μεγάλη προοπτική στη συναρμολόγηση και τη διασύνδεση νέων νανο-συστατικών, επιτρέποντας την ανάπτυξη οργανωμένων συνόλων νανοσωματιδίων. Λόγω του μεγέθους τους, της μονοδιασποράς και της ποικιλίας χημικών ομάδων που διατίθενται για τροποποίηση, παρουσιάζουν τα χαρακτηριστικά ενός ιδανικού προτύπου για το σχηματισμό νανο-συζευγμένων με ευγενή μεταλλικά νανοσωματίδια. Η ιδιαιτερότητα των ιών είναι η περίπλοκη επιφάνειά τους που προστατεύει τη δομή πρωτεΐνης καψιδίου και σχηματίζει μια εξαιρετικά ευαίσθητη επιφάνεια με τη συνεργασία μεταλλικών ιόντων. Σε μια παρόμοια μελέτη, χαμηλές συγκεντρώσεις TMV (tobacco mosaic virus) εισήχθησαν σε διαλύματα Au ή Ag πριν από την προσθήκη εκχυλισμάτων φυτικών κυττάρων *Hordeum vulgare* ή *Nicotiana benthamiana*. Η παρουσία του ιού όχι μόνο μείωσε το μέγεθος των συντηθέμενων NP, αλλά επίσης αύξησε ριζικά τον αριθμό τους σε αντίθεση με τις διαλύματα χωρίς τον ιό. Τέλος, οι ιοί βρίσκουν εφαρμογή στη σύνθεση των νανοσωλήνων με λειτουργικά

συστατικά που συναρμολογούνται για διάφορες εφαρμογές, όπως ηλεκτρόδια μπαταρίας, φωτοβολταϊκές συσκευές και υπερσυμπιεστές (Salem SS, Fouda A, 2020).

Σύνθεση με μύκητες → Οι μύκητες είναι καλές πηγές δευτερογενών μεταβολιτών και ενεργών βιομορίων που είναι πολύ απαραίτητα για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων. Μερικά είδη μυκήτων όπως το *F. oxysporum* εκκρίνουν πρωτεΐνες, πολυμερή και ένζυμα που βοηθούν στην παραγωγή νανοσωματιδίων μετάλλων. Αυτά τα συστατικά βελτιώνουν την απόδοση και τη σταθερότητα των νανοσωματιδίων. Σε άλλες αναφορές, βρέθηκε ότι αρκετά είδη μυκήτων έχουν την ικανότητα να συνθέτουν NPs χρησιμοποιώντας εξωκυτταρικά υπολείμματα αμινοξέων. Ο μύκητας *Trichoderma viride* χρησιμοποιείται για την εξωκυτταρική βιοσύνθεση Ag-NPs από διάλυμα νιτρικού αργύρου, είναι ένα σημαντικό βιολογικό συστατικό για την εξωκυτταρική βιοσύνθεση σταθερών Ag-NPs. Οι μύκητες εμφανίζουν αντοχή στα μέταλλα, έχουν εύκολη χρήση και οι πρωτεΐνες που παράγουν και αποβάλλουν στον εξωκυττάριο χώρο συμβάλλουν στην σταθερότητα των νανοσωματιδίων. Οι μύκητες είναι πιο ανθεκτικοί στην πίεση και στην ανάδευση, το οποίο τους καθιστά καταλληλότερους για παραγωγή μεγάλης κλίμακας νανοσωματίδια. Με τη ρύθμιση μεταβλητών όπως αυτή του χρόνου, της θερμοκρασίας, του pH και της ποσότητας βιομάζας, δίνεται η δυνατότητα να ελεγχθεί ο μεταβολισμός των μυκήτων, με αποτέλεσμα να σχηματιστούν νανοσωματίδια καθορισμένου μεγέθους και μορφολογίας. Η μέθοδος για βιογενετική σύνθεση νανοσωματιδίων από μύκητες μπορεί να πραγματοποιηθεί ενδοκυτταρικά ή εξωκυτταρικά. Αν η σύνθεση γίνει ενδοκυτταρικά, γίνεται προσθήκη πρόδρομων μετάλλων στην καλλιέργεια ώστε να ενσωματωθεί στην βιομάζα. Αυτό όμως καθιστά την εκχύλιση των νανοσωματιδίων απαραίτητη μετά τη σύνθεση, όπου πραγματοποιείται με χημική επεξεργασία, διήθηση ή φυγοκέντρηση. Στην εξωτερική σύνθεση (Εικόνα 12) γίνεται προσθήκη πρόδρομου μετάλλου στο υδατικό διάλυμα στο οποίο εμπεριέχονται μόνο βιομόρια μυκήτων, ώστε να προαχθεί ο σχηματισμός ελεύθερων νανοσωματιδίων στη διασπορά. Η μέθοδος της εξωκυτταρικής σύνθεσης προτιμάται, καθώς δεν χρειάζονται περαιτέρω ενέργειες. Στο τέλος απαραίτητος είναι ο καθαρισμός ώστε να αποβληθούν οι ακαθαρσίες και τα υπολείμματα μυκήτων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με μία απλή διήθηση, διήθηση μεμβράνης, διήθηση γέλης ή υπερφυγοκέντρηση (Mariana.G.C , Renata.d.L.,2019).



Εικ.12 : Εξωκυτταρική σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου με μύκητες (Mariana.G.C , Renata.d.L.,2019).

► Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από φυτικά εκχύλίσματα

Η σύνθεση νανοσωματιδίων με την συγκεκριμένη μέθοδο μπορεί να ταξινομηθεί σε τρεις ομάδες: την εξωκυτταρική, την ενδοκυτταρική και μέσω φυτοχημικών. Η εξωκυτταρική μέθοδος χρησιμοποιείται όταν το φυτικό εκχύλισμα χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για σύνθεση NPs. Η ενδοκυτταρική σύνθεση πραγματοποιείται εντός των κυττάρων του φυτικού ιστού με χρήση κυτταρικών ενζύμων (Εικόνα13). Η σύνθεση των νανοσωματιδίων από φυτικό εκχύλισμα είναι συγκριτικά μια φθηνότερη μέθοδος και οδηγεί σε υψηλότερη απόδοση λόγω της παρουσίας μεγαλύτερης ποσότητας φυτοχημικών στο φυτικό εκχύλισμα που μπορεί είτε να σταθεροποιήσει είτε να μειώσει τα μεταλλικά ιόντα σε νανοσωματίδια μετάλλων (Singh A, et al, 2020). Μερικά παραδείγματα αναφέρονται παρακάτω και στον Πίνακα 7.

► Ινδική Πασχαλιά (Azadirachta indica)

Στην συγκεκριμένη περίπτωση για την σύνθεση νανοσωματιδίων αναμειγνύεται το φυτικό εκχύλισμα με το διάλυμα του μετάλλου σε θερμοκρασία δωματίου. Η σύνθεση είναι γρήγορη αλλά σε χαμηλή συγκέντρωση χωρίς χρήση χημικών πρόσθετων. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι οικονομική, βιώσιμη και εύκολη κατά την εκτέλεση της (S.Ahmed, Saifullah, M.Ahmad, B.L .Swami, S.Ikram.,2016).

►Πράσινο τσάι (Camellia sinensis)

Νανοσωματίδια αργύρου συντέθηκαν όταν τοποθετήθηκε σε υδατικό διάλυμα αργύρου εκχύλισμα πράσινου τσαγιού Camellia sinensis σαν αναγωγικός και σταθεροποιητικός παράγοντας σε θερμοκρασία δωματίου (P.Logeswari,S. Silambarasan,J. Abraham.,2012).

►Ανανάς (Ananas comosus L.)

Η σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου (AgNPs) ή (Green-Silver) μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας εκχυλίσματα Ananas comosus που μειώνουν το υδατικό νιτρικό άργυρο. Τα AgNPs χαρακτηρίστηκαν από υπεριώδεις-ορατό (UV-vis) φασματομέτρο, ανάλυση διασποράς ενέργειας με ακτίνες X (EDAX), μοτίβο διάθλασης επιλεγμένης περιοχής (SAED) και ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης υψηλής ανάλυσης (HRTEM). Οι μικρογραφίες TEM έδειξαν σφαιρικά σωματίδια με μέσο μέγεθος 12 nm. Το μοτίβο XRD έδειξε τις χαρακτηριστικές κορυφές Bragg από πτυχές των κεντρικών νανοσωματιδίων ασημένιου κυβικού προσώπου (fcc) και επιβεβαίωσε ότι αυτά τα νανοσωματίδια είναι κρυσταλλικής φύσης. Οι διαφορετικοί τύποι αντιοξειδωτικών που παρουσιάζονται στον χυμό ανανά μειώνουν συνεργικά τα ιόντα μετάλλων Ag, καθώς κάθε αντιοξειδωτικό είναι μοναδικό όσον αφορά τη δομή του και την αντιοξειδωτική του λειτουργία. Η διαδικασία αντίδρασης ήταν απλή για το σχηματισμό νανοσωματιδίων αργύρου και τα AgNP που παρουσιάστηκαν στο υδατικό μέσο ήταν αρκετά σταθερά, ακόμη και έως και 4 μήνες επώασης. Αυτή η εργασία απέδειξε την ικανότητα χρήσης βιοϋλικών στη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου, υιοθετώντας τις αρχές της πράσινης χημείας (Ahmad & Sharma, 2012).

Έχει πραγματοποιηθεί εξωκυτταρική σύνθεση AgNPs με μείωση υδατικών ιόντων Ag + από το εκχύλισμα φύλλων γερανιού. Συγκριτικά με προηγούμενες έρευνες για τη σύνθεση AgNPs με χρήση βακτηρίων ή μυκήτων, η μείωση των ιόντων Ag + από αυτό το εκχύλισμα εμφανίζεται αρκετά γρήγορα. Ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης με τη χρήση βακτηρίων και μυκήτων κυμαινόταν από 24 έως 124 ώρες, ενώ το 90% της αντίδρασης που χρησιμοποιεί εκχύλισμα φύλλων γερανιού ολοκληρώνεται εντός 9 ωρών. Η μείωση των μεταλλικών ιόντων εμφανίζεται εύκολα σε διάλυμα και οδηγεί σε υψηλή πυκνότητα εξαιρετικά σταθερών κρυσταλλικών AgNPs στο εύρος μεγέθους 16 έως 40 nm με μέσο μέγεθος περίπου 27 nm. Τα τερπενοειδή που υπάρχουν στο φυτικό εκχύλισμα συμβάλλουν στη μείωση των ιόντων Ag + (Thakkar et al., 2010).

►Δάφνη (*Laurus nobilis*)

Νανοςωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου δημιουργήθηκαν με τη χρήση του *Laurus nobilis* L. Μέσω του υδατικού εκχυλίσματος παράγονται δύο διαφορετικά άλατα ψευδαργύρου (οξικός ψευδάργυρος και νιτρικός ψευδάργυρος). Τα συνθετικά νανοςωματίδια χαρακτηρίστηκαν από φασματοσκοπία (UV – Vis), φασματοσκοπία υπερύθρων Fourier Transform (FT-IR), ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD), ανάλυση ακτινογραφίας διασποράς ενέργειας (EDX) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Τα φάσματα έδειξαν τυπικές κορυφές απορρόφησης σε περίπου 350 nm λόγω της μεγάλης δέσμευσης διέγερσης σε ενέργεια σε θερμοκρασία δωματίου. Οι σχηματισμοί χημικών δεσμών οξειδίου ψευδαργύρου επιβεβαιώθηκαν με FT-IR αναλύσεις. Τα αποτελέσματα XRD αποκάλυψαν το σχηματισμό εξαγωνικής δομής wurtzite και αναλύσεων SEM και έδειξε σφαιρικό σχήμα με το μέσο μέγεθος (21,49, 25,26) nm για τα συντεθειμένα νανοςωματίδια από οξικό ψευδάργυρο και νιτρικό ψευδάργυρο αντίστοιχα. Οι αναλύσεις EDX επιβεβαίωσαν υψηλή καθαρότητα για τα συνθετικά νανοςωματίδια (Fakhari et al., 2019).



Εικ.13 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου με φυτά (Singh A, et al, 2020).

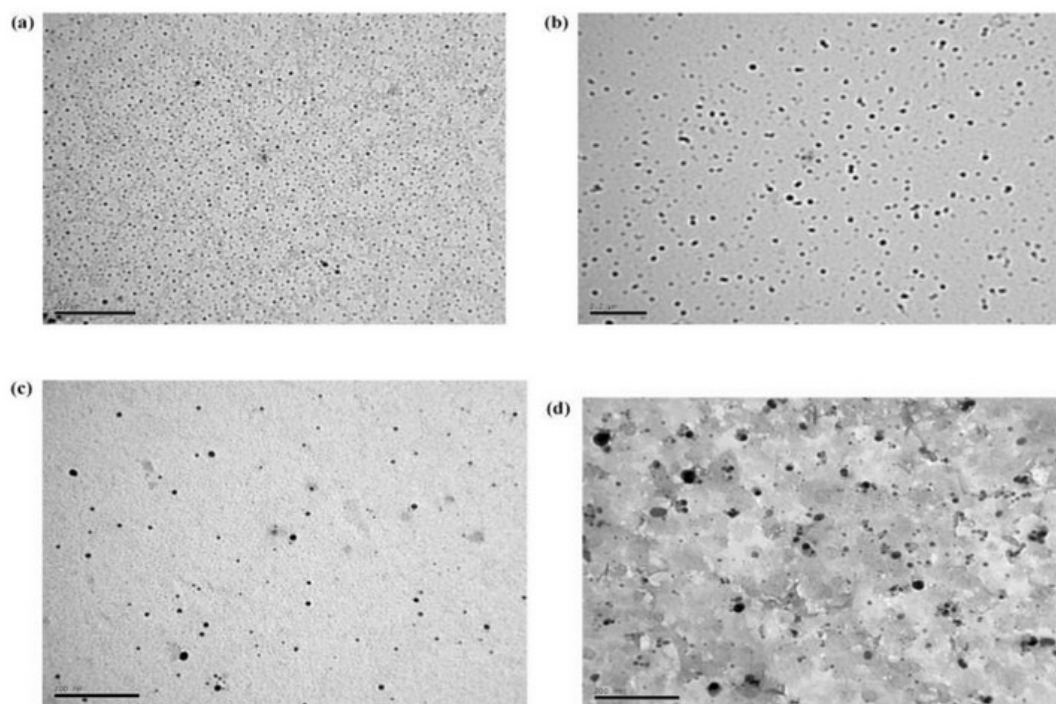
Nanoparticle	Plant extract	Size
Ag	<i>Atrocarpus altilis</i>	34 nm; 38 nm
	<i>Artocarpus heterophyllus</i> Lam.	10.78 nm
	<i>Vigna</i> sp. L	24.35 nm
	<i>Hydrangea paniculata</i>	36–75 nm
	<i>Andrographis paniculata</i>	13–27 nm
	<i>Ficus religiosa</i>	5–35 nm
	<i>Alternanthera sessilis</i> Linn	20–30 nm
	<i>Lycium barbarum</i>	3–15 nm
	<i>Osmanthus fragrans</i>	2–30 nm
	<i>Sambucus nigra</i>	26 nm
Au	<i>Citrus limon</i>	32.2 nm
	<i>Morinda citrifolia</i>	12.1–38.2 nm
	<i>Terminalia arjuna</i>	20–50 nm
	<i>Zingiber officinale</i>	5–15 nm
	<i>Dillenia indica</i>	5–50 nm
	<i>Plumeria alba</i> flower	15.6 ± 3.4 nm
	<i>Citrus maxima</i>	25.7 ± 10 nm
	<i>Gloriosa superba</i>	20 nm
	<i>Cinnamomum zeylanicum</i>	25 nm
	<i>Cassia auriculata</i>	15–25 nm
Cu	<i>Ginkgo biloba</i>	15–20 nm
	<i>Tamarind and lemon juice</i>	20–50 nm
Pt	<i>Azadirachta indica</i>	5–50 nm
Pd	<i>Chlorella vulgaris</i>	5–20 nm
	<i>Catharanthus roseus</i>	38 nm
Fe	<i>Citrus maxima</i>	10–100 nm
	<i>Eucalyptus</i>	20–80 nm
Ni	<i>Ocimum sanctum</i>	12–36 nm
Au-Ag	<i>Antigonon leptopus</i>	10–60 nm
	<i>Gloriosa superba</i>	10 nm
	<i>Guazuma ulmifolia</i>	10–25 nm
	<i>Ocimum basilicum</i>	3–25 nm
	<i>Commelina nudiflora</i>	20–80 nm
Au-Pd	<i>Cacumen platycladi</i>	~7 nm
CuO	<i>Calotropis gigantea</i>	20–30 nm
	<i>Carica papaya</i>	140 nm
	<i>Punica granatum</i>	10–100 nm
ZnO	<i>Solanum nigrum</i>	20–30 nm
	<i>Ocimum basilicum</i> L.	50 nm
	<i>Agathosma betulina</i>	15.8 nm
	<i>Aspalathus linearis</i>	4.08 nm
TiO ₂	<i>Jatropha curcas</i> L.	25–50 nm
	<i>Eclipta prostrata</i>	49.5 nm
	<i>Cicer arietinum</i> L.	14 nm
SnO ₂	<i>Aspalathus linearis</i>	2.1–19.3 nm
NiO	<i>Agathosma betulina</i>	15–55 nm

Πίνακας 7: Φυτικά εκχυλίσματα που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση μεταλλικών, διμεταλλικών και ημιαγωγών νανοσωματιδίων (Hurtado RB, et al 2017).

► Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου με φύκια

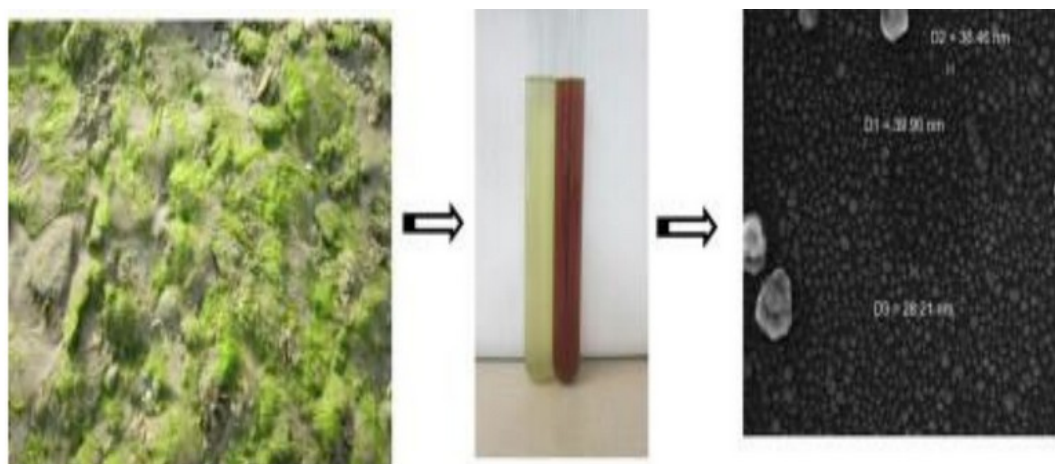
Τα φύκια ανήκουν στους υδρόβιους οργανισμούς και διαφέρουν σε μέγεθος, από μικροσκοπικά (picoplankton) έως μακροσκοπικά (Rhodophyta). Η σύνθεση νανοσωματιδίων χρησιμοποιώντας φύκια μπορεί να υλοποιηθεί σε τρία στάδια: (i)

παρασκευή εκχυλίσματος φυκιών σε νερό ή σε οργανικό διαλύτη με θέρμανση ή βρασμό για ορισμένη διάρκεια, (ii) παρασκευή μοριακών διαλυμάτων ιοντικών μεταλλικών ενώσεων και (iii) επώαση διαλυμάτων φυκιών και μοριακών διαλυμάτων ιοντικών μεταλλικών ενώσεων ακολουθούμενη είτε από συνεχή ανάδευση είτε χωρίς ανάδευση για ορισμένη διάρκεια υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Η αντίδραση, λοιπόν, ξεκινά με την ανάμιξη του υγρού εκχυλίσματος φυκιών με το μοριακό διάλυμα του προδρόμου μετάλλου. Τυπικά, η αλλαγή χρώματος του μίγματος της αντίδρασης υποδεικνύει την έναρξη της αντίδρασης, άρα και την δημιουργία νανοσωματιδίων, τα οποία είναι θερμοδυναμικά σταθερά και διαφορετικού μεγέθους και σχήματος. Επιπλέον, η σύνθεση των NPs εξαρτάται από την ποσότητα και σχετίζεται με τον τύπο των φυκιών που χρησιμοποιούνται και διαρκεί σχετικά μικρότερη χρονική περίοδο από τις άλλες μεθόδους βιοσύνθεσης (LewisOscar F, et al., 2016). Για τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου χρησιμοποιείται το φύκι *Enteromorpha flexuosa*. Η σύνθεση ξεκινά όταν 10ml εκχυλίσματος φυκιού προστίθενται σε 90 ml υδατικού διαλύματος AgNO_3 . Μετά από 1 ώρα παραμονής του διαλύματος σε σκοτεινό χώρο παρατηρήθηκε αλλαγή του χρώματος σε σκούρο που αυτό αποδεικνύει την βιομετατροπή του ιοντικού αργύρου σε ανοιγμένο άργυρο. Η ποσότητα των παραγόμενων νανοσωματιδίων μετρήθηκε με φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 200 έως 600 nm με μεγάλη ποσότητα να διακρίνεται στα 430 nm (Εικόνα 15) (M.Yousefzadi, Z. Rahimi,V.Ghafori.,2014). Ενδιαφέρον έχει η σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από πολυσακχαρίτες οι οποίοι δρουν σαν αναγωγικοί και σταθεροποιητικοί παράγοντες και λαμβάνονται από θαλάσσια μακροφύκη (*P. capillacea*, *J. rubens* *C. sinusa* και *U. Fagaata*) με τις μεθόδους της εκχύλισης, της καταβύθισης και της διήθησης (Εικόνα 14). Τα παραγόμενα νανοσωματίδια είναι σταθερά ακόμα και 6 μήνες μετά την σύνθεση τους. Η συγκεκριμένη πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων έχει χαμηλό κόστος, είναι γρήγορη και ιδανική για μεγάλη κλίμακα παραγωγής (H.M.El-Rafie, M.H.El-Rafie, M.K. Zahran.,2013).



Εικ.14: Μικρογραφία των νανοσωματιδίων αργύρου που παρασκευάστηκαν με πολυσακχαρίτες από φύκι *P. capillaceae* , *J. rubins* *C. sinusa* και *U. Fagaata*.

(*M.Yousefzadi,Z. Rahimi,V.Ghafori.,2014*).



Εικ. 15: Παραγόμενα νανοσωματίδια με φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος από 200 έως 600 nm με μεγάλη ποσότητα να διακρίνεται στα 430 nm (M.Yousefzadi,Z. Rahimi,V.Ghafori.,2014).

3.2 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων τιτανίου

Η σύνθεση νανοσωματιδίων τιτανίου μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους, οι οποίες συχνά επιλέγονται ανάλογα με τις ανάγκες της εφαρμογής και τις επιθυμητές ιδιότητες των νανοσωματιδίων. Ορισμένες από τις κύριες μεθόδους σύνθεσης νανοσωματιδίων τιτανίου περιλαμβάνουν τα παρακάτω:

♦Υδροθερμική Σύνθεση (Hydrothermal Synthesis): Αυτή η μέθοδος συνήθως περιλαμβάνει την ανάμειξη των αναλογικών προδιαγεγραμμένων ποσοτήτων των προγεννημένων χημικών προδιαγραφών σε μια διάλυση και θέρμανση του μείγματος σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Με αυτόν τον τρόπο, τα νανοσωματίδια τιτανίου μπορούν να σχηματιστούν στη διάλυση.

♦Υδρολυτική Σύνθεση (Hydrolytic Synthesis): Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την υδρόλυση ενός προγεννημένου προδιαγεγραμμένου χημικού προδιαγραφών στην παρουσία νερού και την παραγωγή των νανοσωματιδίων τιτανίου από το προϊόν της υδρόλυσης.

♦Υδροθερμική Οξείδωση (Hydrothermal Oxidation): Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την ανάγκη για υψηλές θερμοκρασίες και πίεση, και ενίοτε την παρουσία αντιδραστηρίων οξείδωσης όπως ο αέρας ή το νερό, για τη δημιουργία των νανοσωματιδίων τιτανίου.

♦Ανάγωγή Σύνθεση (Reduction Synthesis): Σε αυτήν τη μέθοδο, συνήθως χρησιμοποιείται ένας διαλύτης ο οποίος περιέχει μια πηγή του τιτανίου (όπως τριγλωρίδιο του τιτανίου) και έναν αναγωγικό παράγοντα (όπως υδρογόνο), ώστε να προκύψουν τα νανοσωματίδια τιτανίου μέσω μιας χημικής αντίδρασης.

♦Υδροζωνοποίηση (Hydrogenation): Σε αυτήν τη μέθοδο, το οξείδιο του τιτανίου μειώνεται με υδρογόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, δημιουργώντας τα νανοσωματίδια τιτανίου (Li, Y., et al, 2019).

Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως οι επιθυμητές ιδιότητες των νανοσωματιδίων, η εφαρμογή και οι διαθέσιμοι εξοπλισμοί.

► **Σύνθεση νανοσωματιδίων τιτανίου από φυτικά εκχυλίσματα**

♦Υδροθερμική Σύνθεση με Χρήση Φυτικών Εκχυλισμάτων: Σε αυτήν τη μέθοδο, τα φυτικά εκχυλίσματα χρησιμοποιούνται ως αναγωγικοί παράγοντες για τη μετατροπή προδιαγεγραμμένων χημικών ενώσεων του τιτανίου σε νανοσωματίδια τιτανίου. Η διαδικασία συνήθως περιλαμβάνει θέρμανση του μείγματος σε υψηλές θερμοκρασίες και πίεση.

♦Υδροθερμική Οξείδωση με Χρήση Φυτικών Εκχυλισμάτων: Σε αυτήν τη μέθοδο, τα φυτικά εκχυλίσματα χρησιμοποιούνται ως αναγωγικοί παράγοντες και αναδεικνύουν την οξείδωση του τιτανίου σε υδροθερμικές συνθήκες.

♦Σύνθεση μέσω Πράσινης Χημείας: Αυτή η προσέγγιση συνδυάζει τη χρήση φυτικών εκχυλισμάτων με περιβαλλοντικά φιλικές μεθόδους σύνθεσης, όπως η χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών και μη τοξικών διαλυτών.

♦Σύνθεση με Χρήση Εκχύλισης: Ορισμένα φυτικά εκχυλίσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκχύλιση του τιτανίου από φυσικούς προγόνους του, οι οποίοι στη συνέχεια μπορούν να υποστούν διάφορες διαδικασίες για τη μετατροπή τους σε νανοσωματίδια (Gopinath, K. et al, 2013).

Ορισμένα από τα φυτά από τα οποία μπορεί να προέρχονται τα φυτικά εκχυλίσματα που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση νανοσωματιδίων τιτανίου περιλαμβάνουν:

1. Κουρκουμάς (*Curcuma longa*): Ο κουρκουμάς είναι ένα φυτό που έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές μελέτες για την παραγωγή νανοσωματιδίων τιτανίου μέσω του εκχυλίσματος των ριζών του.

2. Φύλλα *Nyctanthes arbor-tristis* (λυγαριά): Φυτό που χρησιμοποιείται σε πολλές μελέτες για την παραγωγή νανοσωματιδίων τιτανίου μέσω του εκχυλίσματος των φύλλων του.
3. Φλοιός από διάφορα είδη δέντρων: Ο φλοιός ορισμένων ειδών δέντρων έχει επίσης χρησιμοποιηθεί σε αρκετές μελέτες για την παραγωγή νανοσωματιδίων τιτανίου (Iravani, S. 2014).

Αυτές οι φυτικές πηγές μπορεί να περιέχουν βιοδραστικά συστατικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μείωση των νανοσωματιδίων τιτανίου από φυτά. Ωστόσο, απαιτούνται περαιτέρω μελέτες για να διερευνηθεί η αποτελεσματικότητα και η ασφάλεια αυτών των μεθόδων.

3.3 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων χαλκού

Η σύνθεση νανοσωματιδίων χαλκού μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους, εξαρτώμενες από τις απαιτήσεις της εφαρμογής και τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Ορισμένες από τις κύριες μεθόδους σύνθεσης νανοσωματιδίων χαλκού περιλαμβάνουν:

♦Χημική Ατομική Απόθεση (Chemical Atomic Deposition, CAD): Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει τη χρήση χημικών προδιαγραφών για την απόθεση του χαλκού σε μορφή ατομικού ή μοριακού επιπέδου σε μια επιφάνεια. Η ακρίβεια και η ελεγχόμενη φύση αυτής της μεθόδου την καθιστούν κατάλληλη για την παραγωγή νανοσωματιδίων χαλκού με ομοιόμορφο μέγεθος και σχήμα.

♦Αργή Οξειδωτική Μεθοδολογία (Slow Oxidative Methodology): Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την αργή οξείδωση ενός χαλκού μεταλλικού αντικειμένου, συνήθως σε περιβάλλον μεγάλου όγκου, όπως υγρά, με αργή προσθήκη οξυγόνου. Αυτή η μέθοδος μπορεί να οδηγήσει σε μικροκρυσταλλικά νανοσωματίδια χαλκού με υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο.

♦Επικαλυπτική Διάθεση (Deposition Coating): Αυτή η μέθοδος εμπλέκει την επικάλυψη μιας επιφάνειας με χαλκό μέσω διαδικασιών όπως η ατμοποίηση, η

απόθεση από το ιόντα ή η επιχρύσωση. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή νανοσωματιδίων χαλκού σε μια υποστρώση ή επιφάνεια.

♦Υδρολυτική Απόθεση (Hydrolytic Deposition): Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την απόθεση νανοσωματιδίων χαλκού μέσω χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν σε υγρά μέσα, όπως διαλύματα ή εναλλακτικά υλικά με βάση το νερό.

♦Ανάγωγή Σύνθεση (Reduction Synthesis): Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει τη μείωση μιας χημικής ένωσης του χαλκού με έναν αναγωγικό παράγοντα, όπως το υδρογόνο, για να δημιουργηθούν νανοσωματίδια χαλκού (Wang, L., et al, 2018; Khanna, P. K., & Gaikar, V. G. 2006).

► **Σύνθεση νανοσωματιδίων χαλκού από φυτικά εκχυλίσματα**

Η σύνθεση νανοσωματιδίων χαλκού από φυτικά εκχυλίσματα είναι μια πράσινη και βιώσιμη προσέγγιση. Ορισμένα φυτά που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση νανοσωματιδίων χαλκού περιλαμβάνουν:

1. Φύλλα Κατσουλιάς (*Amaranthus dubius*): Έχει αναφερθεί ότι τα φύλλα της κατσουλιάς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων χαλκού.
2. Φύλλα Μούρου (*Morus alba*): Οι εκχυλίσματα από τα φύλλα του μούρου έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση νανοσωματιδίων χαλκού με πράσινες μεθόδους.
3. Κόκκινο Φύλλο Τσαγιού (*Camellia sinensis*): Τα εκχυλίσματα από το κόκκινο φύλλο τσαγιού έχουν επίσης αναφερθεί ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή νανοσωματιδίων χαλκού.
4. Λάδι Ελιάς (*Olea europaea*): Το εκχύλισμα από τα φύλλα της ελιάς έχει επίσης μελετηθεί για τη σύνθεση νανοσωματιδίων χαλκού (Akhtar, M. S., et al., 2019).

3.4 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων σιδήρου

♦Μηχανοχημική Απόδοση: Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει τη χρήση μηχανικών

διεργασιών, όπως η μπαλάντερ, για την ανάμιξη και την κατανομή των πρώτων υλών, όπως το σίδηρο και οι χημικοί πρόδρομοι, που στη συνέχεια υποβάλλονται σε χημικές αντιδράσεις για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων.

♦Θερμική Διάσπαση: Κατά τη θερμική διάσπαση, υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται για να διασπάσουν έναν πρόδρομο σύμπλοκο, συνήθως έναν οργανικό πρόδρομο, που περιέχει τον σίδηρο. Αυτό οδηγεί στη σύνθεση των νανοσωματιδίων σιδήρου.

♦Ατομική Απόθεση: Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται κυρίως σε εξειδικευμένες εφαρμογές όπου ο σίδηρος αποτίθεται στη μορφή ατόμων σε μια επιφάνεια με χημικές ή φυσικές διαδικασίες.

♦Εκκένωση Ιοντοανταλλαγής: Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει τη χρήση ιοντοανταλλακτικών υλικών για την απομόνωση των ιόντων σιδήρου από ένα υγρό περιβάλλον.

♦Πράσινη Σύνθεση: Πρόσφατα, έχουν αναπτυχθεί πράσινες μέθοδοι σύνθεσης όπως η χρήση φυτικών εκχυλισμάτων ή μικροοργανισμών για την παραγωγή νανοσωματιδίων σιδήρου (Singh, P., et al, 2016).

3.5 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων πυριτίου

♦Συμπύκνωση: Μία από τις πιο βασικές μεθόδους σύνθεσης νανοσωματιδίων είναι η συμπύκνωση στην αέρια φάση. Το υλικό προς εναπόθεση βρίσκεται, συνήθως, σε στερεή φάση και ανάλογα με την τεχνική που χρησιμοποιείται μετατρέπεται σε ατμό αποτελούμενο από άτομα του υλικού. Στη συνέχεια, τα σωματίδια συμπυκνώνονται σε μεγαλύτερες δομές και εναποτίθενται στο επιθυμητό υπόστρωμα. Πλεονέκτημα αυτών των μεθόδων είναι η μεγάλη ποικιλία των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή νανοσωματιδίων (Chang Huan and Sun Shu-Qing, 2014).

♦Πυρόλυση με λέιζερ: Μία ακόμη τεχνική που αξίζει να αναφερθεί είναι η πυρόλυση με laser. Σε αυτή τη μέθοδο ένα υπέρυθρο constant-wave laser χρησιμοποιείται για τη θέρμανση ενός πρόδρομου αερίου από το οποίο θα παραχθούν τα νανοσωματίδια, όπως για παράδειγμα σιλάνιο (SiH_4) ή καρβίδια του σιδήρου ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) για τη

δημιουργία νανοσωματιδίων πυριτίου ή σιδήρου αντίστοιχα. Λόγω απορρόφησης της θερμικής ενέργειας του laser τα άτομα που συνιστούν τα μόρια του πρόδρομου αερίου διασπώνται και κατόπιν συμπυκνώνονται δημιουργώντας νανοσωματίδια. Η χρήση του laser για την επιλεκτική θέρμανση του αερίου μειώνει τις πιθανότητες για τον σχηματισμό προσμίξεων στα παραγόμενα σωματίδια, αλλά ο αριθμός των διαθέσιμων υλικών προς εναπόθεση είναι πιο περιορισμένος, ειδικά στην περίπτωση των ευγενών μετάλλων (Zhenhui Kang, et al., 2011).

♦Πυρόλυση με φλόγα: Παρόμοια μέθοδος με την προηγούμενη είναι η πυρόλυση με φλόγα. Σε αυτή την τεχνική χρησιμοποιείται φλόγα για την ενεργοποίηση χημικών διεργασιών, οι οποίες παράγουν τα μονομερή προς συμπύκνωση. Για παράδειγμα η οξείδωση συμπλόκων όπως $TiCl_4$, $SiCl_4$ ή $SnCl_4$ σε περιβάλλον φλόγας μεθανίου/οξυγόνου οδηγεί αντίστοιχα στην παραγωγή νανοσωματιδίων TiO_2 , SiO_2 και SnO_2 . Το πρόβλημα αυτής της μεθόδου είναι ο σχηματισμός ανεπιθύμητων συσσωματωμάτων των παραγόμενων νανοσωματιδίων. Για να αποφευχθεί αυτό τα νανοσωματίδια επικαλύπτονται με ένα αδρανές περίβλημα, το οποίο στη συνέχεια αφαιρείται (Zhenhui Kang, et al., 2011).

Γενικά, οι μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων πυριτίου είναι οι εξής:

♦Χημική Σύνθεση: Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει τη χρήση χημικών ενώσεων του πυριτίου που υδρολύονται σε οργανικά διαλύματα για τη δημιουργία νανοσωματιδίων πυριτίου. Αυτή η διαδικασία μπορεί να περιλαμβάνει επίσης τη χρήση συντηρητικών ή σταθεροποιητικών ουσιών για τη βελτίωση της σταθερότητας των νανοσωματιδίων.

♦Φυσική Σύνθεση: Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει τη χρήση φυσικών διαδικασιών, όπως η απόσπαση ή ο χωρισμός, για τη δημιουργία νανοσωματιδίων πυριτίου από φυσικά ορυκτά. Αυτή η διαδικασία συχνά απαιτεί επιπλέον επεξεργασία για την εξάλειψη ακαθαρσιών και τη βελτίωση της καθαρότητας του προϊόντος.

♦Βιολογική Σύνθεση: Ορισμένες φορές, φυσικοί μηχανισμοί χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση νανοσωματιδίων πυριτίου, όπως η χρήση μικροοργανισμών ή φυτικών εκχυλισμάτων που περιέχουν πυρίτιο. Αυτή η προσέγγιση θεωρείται πιο φιλική προς

το περιβάλλον και μπορεί να παράγει προϊόντα υψηλής καθαρότητας (Velmurugan, P., Shim, J., You, Y., Choi, S., Kamala-Kannan, S., Lee, K. J., & Oh, B. T., 2014).

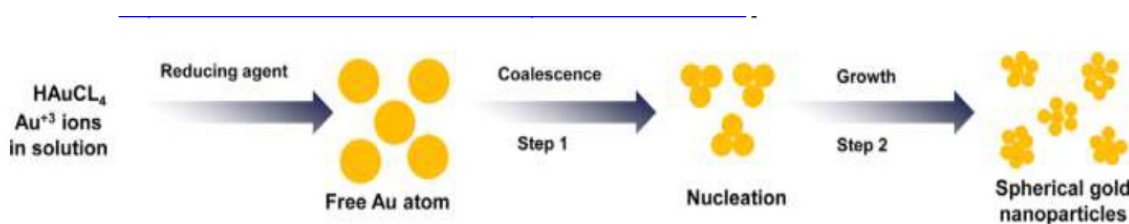
Ορισμένα φυτά που μπορούν να είναι χρήσιμα για τη σύνθεση νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου είναι:

1. Βαμβάκι: Οι ίνες του βαμβακιού περιέχουν πυρίτιο και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόδρομοι για τη σύνθεση νανοσωματιδίων SiO_2 .
2. Σιλικοφόροι ορυκτοί: Ορισμένα ορυκτά που περιέχουν σιλικά, όπως ο αμμόλιθος και η καλαμίτης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή SiO_2 .
3. Φυτά πλούσια σε σιλικά: Ορισμένα φυτά έχουν τη δυνατότητα να συγκεντρώνουν σιλικά από το έδαφος και να το αποθηκεύουν στα ιστούς τους. Παραδείγματα περιλαμβάνουν το ρύζι και τα διάφορα είδη δενδρόφυτων (Han, J. et al, 2018).

3.6 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων χρυσού

Ένα ευρύ φάσμα προσεγγίσεων που βασίζονται σε λύσεις έχει αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες για να ελέγχει το μέγεθος, το σχήμα και τη λειτουργικότητα επιφάνειας. Ο Turkevich et al. ανέπτυξε μία συνθετική μέθοδο για τη δημιουργία των νανοσωματιδίων χρυσού το 1951 με επεξεργασία τετραχλωροαυρικού υδρογόνου (HAuCl_4) με κιτρικό οξύ σε βραστό νερό, όπου το κιτρικό ενεργεί τόσο αναγωγικά όσο και ως σταθεροποιητικό παράγοντα. Ο Frens εξευγενίζει περαιτέρω αυτή τη μέθοδο αλλάζοντας το χρυσό-το-τιτρικό για τον έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων. Το πρωτόκολλο αυτό χρησιμοποιείται ευρέως για την προετοιμασία αραιών διαλυμάτων των μετρίως σταθερών σφαιρικών AuNPs με διάμετρο 10 έως 20 nm, μπορούν όμως να παρασκευαστούν και μεγαλύτερα AuNPs (π.χ., 100 nm). Αυτά τα σταθεροποιημένα με κιτρικά AuNPs μπορούν υποβάλλονται σε μη αναστρέψιμη συσσωμάτωση κατά τη διάρκεια της διαδικασίας λειτουργικοποίησης με θειολικά προσδέματα. Οι Brust και Schriffin πέτυχαν μια σημαντική ανακάλυψη στην σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού το 1994, με τη δημιουργία οργανικών διαλυτών σταθεροποιημένων με αλκανοθειόλη AuNP μέσω ενός πρωτοκόλλου διφασικής

αναγωγής χρησιμοποιώντας βρωμιούχο τετραοκτυλαμμώνιο (TOAB) ως αντιδραστήριο μεταφοράς φάσης και βοροϋδρίδιο νατρίου (NaBH_4) ως αναγωγικό μέσο (Εικόνα 16). Αυτή η μεθοδολογία παράγει χαμηλή διασπορά AuNPs από 1,5 έως 5 nm με μεταβολή των συνθηκών αντίδρασης όπως ο λόγος χρυσού προς θειόλη, ο ρυθμός αναγωγής και η θερμοκρασία αντίδρασης. Αυτά τα προστατευμένα με αλκανοθειόλη AuNPs διαθέτουν μεγαλύτερη σταθερότητα σε σύγκριση με τα περισσότερα άλλα AuNPs λόγω της συνεργικής επίδρασης των ισχυρών αλληλεπιδράσεων θειόλης-χρυσού και των δεσμών van der Waals μεταξύ των γειτονικών προσδεμάτων. Αυτά τα νανοσωματίδια μπορούν να ξηρανθούν επιμελώς και να επαναδιασκορπιστούν σε διάλυμα χωρίς κανένα συσσωμάτωση καθιστώντας τους εξαιρετικούς προδρόμους για περαιτέρω λειτουργικότητα (Asmita Banstola et al., 2018).



Εικ. 16: Σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού (Asmita Banstola et al., 2018).

Η σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού για εφαρμογές σε τρόφιμα είναι μια εξαιρετικά ευαίσθητη διαδικασία, καθώς απαιτείται η χρήση ασφαλών και μη τοξικών υλικών. Μερικές μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού για τρόφιμα είναι οι εξής:

♦Χημική Εκτέλεση: Η χημική εκτέλεση είναι μια από τις κύριες μεθόδους σύνθεσης νανοσωματιδίων χρυσού. Σε αυτή τη διαδικασία, ουσίες προδρόμου του χρυσού, όπως χλωριούχοι άλατα του χρυσού, μετατρέπονται σε νανοσωματίδια χρυσού με τη χρήση χημικών αντιδράσεων. Σημαντικό είναι να διασφαλιστεί η χρήση ασφαλών χημικών που είναι κατάλληλα για εφαρμογές σε τρόφιμα και να παρακολουθείται η κατάλληλη απομόνωση και καθαρισμός των νανοσωματιδίων.

♦Διάσπαση Ακτινών: Η διάσπαση ακτινών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού. Σε αυτή τη διαδικασία, ιόντα χρυσού δημιουργούνται μέσω ακτινοβολίας, όπως ακτινοβολία Γ ή ακτινοβολία ενός σωματιδίου. Αυτή η διαδικασία είναι λιγότερο συνηθισμένη για εφαρμογές σε τρόφιμα, καθώς απαιτεί προσεκτική ρύθμιση για να αποφευχθούν τυχόν ραδιενεργά υποπροϊόντα.

♦Βιολογική Σύνθεση: Μερικές φορές, μικροοργανισμοί όπως βακτήρια ή φυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού με βιολογικές διαδικασίες. Αυτή η προσέγγιση έχει το πλεονέκτημα της βιωσιμότητας και της φιλικότητας προς το περιβάλλον, αλλά απαιτεί περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη.

Τα βακτήρια που έχουν την ικανότητα να συνθέτουν νανοσωματίδια χρυσού είναι τα εξής:

► *Pseudomonas stutzeri*: Το *Pseudomonas stutzeri* είναι ένα είδος βακτηρίου που έχει αναφερθεί ότι μπορεί να μετατρέψει ανθρακικά άλατα χρυσού σε μορφή νανοσωμάτων χρυσού.

► *Bacillus licheniformis*: Ορισμένα είδη του γένους *Bacillus*, όπως το *Bacillus licheniformis*, έχουν αναφερθεί ότι μπορούν να παράγουν νανοσωματίδια χρυσού με τη μετατροπή ανθρακικών αλάτων χρυσού.

► *Escherichia coli*: Μερικές μελέτες έχουν εξετάσει τη δυνατότητα της *Escherichia coli* να παράγει νανοσωματίδια χρυσού με τη χρήση βιολογικών μηχανισμών.

Τα φυτά που έχουν χρησιμοποιηθεί πειραματικά για σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού είναι τα ακόλουθα:

► *Χλωρόφυλλα*: Ορισμένα φυτά, όπως τα χλωρόφυλλα, έχουν την ικανότητα να απορροφούν μέταλλα από το έδαφος και να τα συσσωρεύουν στα ιστούς τους. Με τη χρήση κατάλληλων χημικών διαδικασιών, τα μέταλλα μπορούν να εξάγονται από τα φυτά και να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση νανοσωματιδίων. Το πυρίτιο που είναι ένα φυσικό ορυκτό που περιέχει σιλικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόδρομος για τη σύνθεση νανοσωματιδίων SiO_2 . Ορισμένα φυτά μπορούν να συσσωρεύουν πυρίτιο από το έδαφος στα ιστούς τους (Shukla, S. et al, 2018).

4.1 Αντιοξειδωτική-Αντιμικροβιακή Δράση και Νανοτεχνολογία

Τα μέταλλα δρουν από την αρχαιότητα ως αντιμικροβιακές ουσίες λόγω του οξειδωτικού στρες που προκαλούν στα μικροβιακά κύτταρα και της δυσλειτουργίας που προκαλούν στις πρωτεΐνες ή της καταστροφής της κυτταρικής μεμβράνης. Ορισμένα μεταλλικά ιόντα διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη δομή της κυτταρικής μεμβράνης και του DNA. Σύμφωνα με έρευνες, σχεδόν οι μισές από τις πιο γνωστές πρωτεΐνες αποδεικνύεται ότι εξαρτώνται από τα μεταλλικά ιόντα για τη δομή τους και για τη συμμετοχή τους σε κρίσιμες κυτταρικές διαδικασίες, όπως η μεταφορά ηλεκτρονίων και η κατάλυση (Waldron and Robinson, 2009).

Όταν τα μέταλλα συγκεντρώνονται σε μεγάλες ποσότητες, καταστρέφουν ολοσχερώς όλα τα κύτταρα. Συγκεκριμένα, μέταλλα όπως ο άργυρος (Ag), ο υδράργυρος (Hg) και το τελλούριο (Te), είναι ιδιαίτερα βακτηριοκτόνα και μικροβιοκτόνα ακόμα και όταν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Harrison et al. 2004).

Τα βακτήρια ανήκουν στους προκαρυωτικούς οργανισμούς, και για αυτό δεν εμφανίζουν μεγάλες μορφολογικές διαφοροποιήσεις, διαθέτουν μια εντυπωσιακή βιοχημική ποικιλομορφία και προσαρμοστικότητα. Οι κατηγορίες που ταξινομούνται τα διάφορα είδη που υπάρχουν δημιουργούνται σύμφωνα με την μορφολογία, τη χημική σύνθεση, τις θρεπτικές απαιτήσεις, τις βιοχημικές δραστηριότητες και τις πηγές ενέργειας (Tortora, Funke and Case, 2007). Το προκαρυωτικό κύτταρο

χαρακτηρίζεται από την απλή κατασκευή που έχει, κύριο χαρακτηριστικό του είναι η έλλειψη πυρήνα (καρύου) περιβαλλόμενου από μεμβράνη καθώς και υποκυτταρικά οργανίδια, όπως μιτοχόνδρια και χλωροπλάστες. Το γενετικό υλικό (DNA) έχει μορφή κλειστού μορίου που εντοπίζεται μέσα στο κυτταρόπλασμα και περιέχει όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για την αναπαραγωγή του κυττάρου. Είναι πιθανό να βρεθούν μέσα στο κύτταρο ένα ή παραπάνω μικρά κυκλικά μόρια DNA, γνωστά ως πλασμίδια. Τα πλασμίδια δεν είναι απαραίτητα για την αναπαραγωγή, αλλά μπορεί να φέρουν πληροφορίες για κάποιες μεταβολικές λειτουργίες.

Τα φυτά και τα ζώα χρειάζονται οξυγόνο για να ζήσουν όντας προκαρυωτικοί οργανισμοί, όμως υπάρχουν επίσης πληθώρα ομάδων προκαρυωτικών οργανισμών που ζουν αναερόβια και καλύπτουν τις ανάγκες τους σε ενέργεια για αύξηση μέσω ζυμωτικών αντιδράσεων ή μέσω της αναερόβιας αναπνοή. Επιπρόσθετα, υπάρχουν και κάποιες άλλες ομάδες που έχουν την ικανότητα να χρησιμοποιούν τη φωτεινή ενέργεια για να συνθέτουν τα κυτταρικά τους υλικά είτε από οργανικές ενώσεις είτε από διοξείδιο του άνθρακα, όπως και ομάδες βακτηρίων που καλύπτουν τις ενεργειακές τους ανάγκες με την οξείδωση ή την αναγωγή ανόργανων ενώσεων ή στοιχείων, ενώ η ικανότητα δέσμευσης ατμοσφαιρικού (μοριακού) αζώτου είναι ευρύτατα διαδεδομένη μεταξύ αυτών (Giannakouris, 2015). Αυτές οι ιδιότητες των μεταλλικών ενώσεων βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία, τη γεωργία και τον τομέα της υγείας. Έχει βρεθεί ότι συγκεκριμένα μέταλλα διαταράσσουν το ανθεκτικό σε αντιβιοτικά βιοφίλμ, ασκούν βακτηριοκτόνο δράση σε συνδυασμό με άλλα βακτηριοκτόνα, αναστέλλουν μεταβολικές διεργασίες και σκοτώνουν βακτήρια ανθεκτικά σε ποικιλία φαρμάκων. Ενώ η φυσιολογική προσαρμογή και αντίσταση των βακτηρίων σε αυτά τα μέταλλα έχει ερευνηθεί για πολλά χρόνια, δεν έχουν μελετηθεί οι βιοφυσικοί και βιοχημικοί μηχανισμοί με τους οποίους τα μέταλλα ασκούν τοξικότητα στα βακτήρια, στους ζυμομύκητες και σε άλλους ευκαρυωτικούς μικροοργανισμούς. Το τελευταίο γεγονός οφείλεται στη μεταβολική διαφορετικότητα των μικροοργανισμών που περιπλέκει τη μελέτη της τοξικότητας των μετάλλων (Lemire, 2013).

Υπάρχουν συγκεκριμένα βακτήρια που έχουν αρχίσει να παρουσιάζουν ανθεκτικότητα σε μικροβιοκτόνα. Το *E. Coli* είναι ένα βακτήριο που αναπτύσσει ανθεκτικότητα λόγω της παραγωγής ευρέος φάσματος β- λακταμασών. Αυτή η ανθεκτικότητα προσδίδει ανοσία στους μικροοργανισμούς απέναντι στις

κεφαλοσπορίνες πρώτης έως τέταρτης γενιάς ή στις κινολόνες στα σύγχρονα αντιβιοτικά. Άμεση ανάγκη για αυτόν τον λόγο είναι η διερεύνηση νέων αντιμικροβιακών παραγόντων. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια είναι υποψήφια για την ανάπτυξη μιας νέα ομάδας αντιμικροβιακών παραγόντων. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν ορισμένα πλεονεκτήματα όπως το ότι είναι λιγότερο τοξικά από τα ιόντα, συμπεριφέρονται ως βιοτικά (biotics), έχουν παρατεταμένη δράση, διεγείρουν το μηχανισμό λειτουργίας των μικροθρεπτικών συστατικών και τη δραστηριότητα των αντιοξειδωτικών ενζύμων (Mamonova, 2013).

Η τοξικότητα που ασκούν τα μεταλλικά νανοσωματίδια εξαρτάται τόσο από τη μέθοδο έκθεσης των μικροοργανισμών σε αυτά, όσο και από το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση νανοσωματιδίων είναι η αλουμίνη, ο χαλκός, ο χρυσός, το μαγνήσιο, ο άργυρος, το τιτάνιο και ο ψευδάργυρος. Μεταλλικά οξείδια, όπως το οξείδιο ψευδαργύρου (ZnO), το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) και το οξείδιο του μαγνησίου (MgO) παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα, αλλά και ασφάλεια κατά τη χρήση για τον ανθρώπινο οργανισμό. Ο έλεγχος της τοξικότητας των νανοσωματιδίων γίνεται με δύο μεθόδους: 1) καλλιέργεια σε υγρό μέσο που περιέχει νανοσωματίδια και 2) ηλεκτροψεκασμός των νανοσωματιδίων απευθείας πάνω στην επιφάνεια των βακτηρίων. Στην πρώτη μέθοδο παρατηρείται έντονη συσσωμάτωση, η οποία παρεμποδίζει την αποτελεσματική αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων με τα βακτήρια. Στην δεύτερη μέθοδο ευνοείται η άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ των νανοσωματιδίων και των κυττάρων (Wu et al., 2010).

4.2 Αντιοξειδωτική δράση νανοσωματιδίων αργύρου

Ως αντιοξειδωτικό ορίζεται μια ουσία στα τρόφιμα που, σε συγκέντρωση χαμηλότερη από αυτή του οξειδώσιμου υποστρώματος, μειώνει ή προλαμβάνει σημαντικά τις δυσμενείς επιπτώσεις των δραστικών ουσιών, όπως οι δραστικές μορφές οξυγόνου και αζώτου (ROS/RNS) σε φυσιολογικές ανθρώπινες λειτουργίες (Γατσέλου, 2018; Halliwell, et al., 1995; Huang, et al., 2005). Σύμφωνα με αυτόν τον ορισμό, δεν είναι όλοι οι αναγωγικοί παράγοντες που εμπλέκονται στις χημικές

αντιδράσεις αντιοξειδωτικά. Μόνο οι ενώσεις που μπορούν να προστατέψουν τους βιολογικούς στόχους από την οξείδωση χαρακτηρίζονται ως αντιοξειδωτικά.

Οι αντιοξειδωτικοί μηχανισμοί βοηθούν στη δημιουργία: (1) ενός φυσικού φραγμού κατά της συσσώρευσης ROS ή η ικανότητα των ROS να εισέρχονται σε σημαντικές βιολογικές θέσεις όπως φίλτρα UV, κυτταρικές μεμβράνες, (2) χημικών παγίδων που «απορροφούν» ενέργεια και ηλεκτρόνια και εξαφανίζουν τα ROS, όπως καροτενοειδή, ανθοκυανίνες, (3) καταλυτικών συστημάτων που εξουδετερώνουν ή εκτρέπουν τα ROS, όπως το αντιοξειδωτικό ένζυμο SOD (δισμουτάση υπεροξειδίου), καταλάση και 69 υπεροξειδάση λουταθειόνης (Γατσέλου,2018, Chaudiere, et al., 1999), (4) συμβάλλουν στη δέσμευση/αδρανοποίηση μεταλλικών ιόντων για παρεμπόδιση δημιουργίας ROS, π.χ., φερριτίνη, κερουλοπλασμίνη, κατεχίνες, και (5) στην δημιουργία αλυσιδωτών αντιοξειδωτικών τα οποία απομακρύνουν και καταστρέφουν τα ROS, π.χ. ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C), τοκοφερόλες (Βιταμίνη E), ουρικό οξύ, γλουταθειόνη, φλαβονοειδή (Γατσέλου,2018;Benzie, 2003).

Παρά τις πολλαπλές μελέτες για τις ποικίλες μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί και μελετηθεί στη βιβλιογραφία, όπως και για τα πλεονεκτήματα και τους περιορισμούς αυτών των μεθόδων, δεν έχει διαπιστωθεί ποια μέθοδος είναι η καταλληλότερη για να θεωρηθεί ως πρότυπη μέθοδος για τον προσδιορισμό της συνολικής αντιοξειδωτικής ικανότητας. Αυτό το γεγονός οφείλεται σε πολλούς παράγοντες, όπως στους περιορισμούς για τον προσδιορισμό των υδρόφιλων αντιοξειδωτικών, στα προβλήματα που εμφανίζονται κατά τον προσδιορισμό του τελικού σημείου αντίδρασης, στην ευαισθησία που έχουν οι εκκινητές και οι ανιχνευτές στο φως, στη τιμή του pH, στη πιθανή παρεμπόδιση ορισμένων συστατικών τροφίμων, στη χρήση διαφορετικών προτύπων για την διεξαγωγή των αποτελεσμάτων που δυσκολεύουν τη σύγκριση.

Με βάση αποτελέσματα ερευνών, τα νανοσωματίδια αργύρου εμφανίζουν αντιοξειδωτική δράση ενάντια σε βακτήρια όπως το *E. coli*, *Bacillus subtilis*, *Vibria Cholera*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Syphillis typhus* και *S. aureus*. Ο μηχανισμός δράσης τους δεν είναι πλήρως γνωστός, όμως εικάζεται ότι αρχικά προσκολλώνται στην κυτταρική μεμβράνη των βακτηρίων και διεισδύουν μέσα στο κύτταρο. Εν συνεχεία, αφού εισέλθουν μέσα στο κύτταρο επιτίθενται στην αναπνευστική αλυσίδα, στην διαίρεση του κυττάρου και τελικά προκαλούν κυτταρικό θάνατο. Για όλες αυτές

τις ενέργειες ευθύνονται τα ιόντα αργύρου τα οποία απελευθερώνονται μέσα στο κύτταρο από την επιφάνεια των νανοσωματιδίων μέσω οξειδωσης (Gajbhiye & Sakharwade, 2016; Mittal, 2013).

Ερευνητές μέσω πειραμάτων ανακάλυψαν ότι όταν τα νανοσωματίδια αργύρου συνδυάζονται με φυτικά εκχυλίσματα, γίνονται ακόμη πιο ισχυρά με εντονότερη αντιοξειδωτική δράση σε σχέση με το εκχύλισμα και τον άργυρο μεμονωμένα. Τα φυτά έχουν ειδικές χημικές ουσίες, που δρουν σαν αναγωγικά και σταθεροποιητικά μέσα και βοηθούν τα νανοσωματίδια αργύρου να λειτουργούν καλύτερα. Διαφορετικά φυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή αυτών των νανοσωματιδίων, αν και ακόμα ο μηχανισμός αυτός δεν είναι απόλυτα γνωστός. Μια ιδέα η οποία περιγράφει τον εν λόγω μηχανισμό είναι ότι το φυτικό εκχύλισμα διαθέτει μειωτικά ένζυμα που διασπούν τον νιτρικό άργυρο σε ιόντα αργύρου και νιτρικά ιόντα. Το σύνθετο δίκτυο αντιοξειδωτικών μεταβολιτών και ενζύμων των φυτών συνεργάζονται για τη πρόληψη οξειδωτικής βλάβης στα κύτταρα. Μελέτες έχουν αποδείξει πώς τα φυτικά εκχυλίσματα περιέχουν βιομόρια όπως πολυφαινόλες, ασκορβικό οξύ, φλαβονοειδή, στερόλες, τριτερπένια, αλκαλοειδή, αλκοολικές ενώσεις, πολυσακχαρίτες, σαπωνίνες, βφαινυλαιθαμίνες, γλυκόζη, φρουκτόζη και πρωτεΐνες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αναγωγικά μέσα αντιδρώντας με τα ιόντα του αργύρου οδηγώντας στο σχηματισμό των νανοσωματιδίων αργύρου στο διάλυμα (Bhutto et al., 2018). Η αντιοξειδωτική δράση των νανοσωματιδίων του αργύρου οφείλεται στις φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στα εκάστοτε φυτικά εκχυλίσματα και ενώνονται με τα ιόντα του αργύρου. Τα φαινολικά είναι εξαιρετικά αντιοξειδωτικά λόγω της ικανότητας τους να προσφέρουν ένα ηλεκτρόνιο ή ένα υδρογόνο από τις φαινολικές υδροξυλομάδες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια ρίζα - φαινοξυ να τείνει να είναι λιγότερο δραστική εξαιτίας της μετακίνησης των ηλεκτρονίων στον αρωματικό δακτύλιο (Bhutto et al., 2018).

4.3 Αντιοξειδωτική δράση νανοσωματιδίων τιτανίου

Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων τιτανίου έχουν ενδιαφέροντα πλεονεκτήματα στην προστασία των υλικών και της υγείας. Το τιτάνιο είναι γνωστό για τις φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες, που το καθιστούν χρήσιμο για την απομάκρυνση ανθρακικών εκπομπών και ρύπων από τον αέρα και το νερό. Ωστόσο,

η αντιοξειδωτική δράση των νανοσωματιδίων τιτανίου προσφέρει επίσης προστασία από την οξειδωτική ζημιά που προκαλείται από ελεύθερες ρίζες.

Η εφαρμογή νανοσωματιδίων τιτανίου στα τρόφιμα μπορεί να προσφέρει αντιοξειδωτική προστασία και να επεκτείνει τη διάρκεια ζωής τους. Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων τιτανίου μπορούν να βοηθήσουν στην αντιμετώπιση της οξειδωτικής ζημιάς που προκαλείται από την έκθεση των τροφίμων στον αέρα και το φως, καθώς και από τις υψηλές θερμοκρασίες κατά την αποθήκευση.

Η προσθήκη νανοσωματιδίων τιτανίου σε συσκευασίες τροφίμων ή στο επιφανειακό επίστρωμα μεμβρανών μπορεί να αποτρέψει τη διάβρωση και την αλλοίωση τους από τη δράση του οξυγόνου και των χημικών ενώσεων. Επιπλέον, η παρουσία νανοσωματιδίων τιτανίου μπορεί να μειώσει την ανάπτυξη μικροβίων και μούχλας στα τρόφιμα, βοηθώντας έτσι στη διατήρηση της φρεσκάδας τους και την αποφυγή της διασποράς ασθενειογόνων μικροοργανισμών.

Επιπλέον, η χρήση νανοσωματιδίων τιτανίου μπορεί να βελτιώσει την εμφάνιση των τροφίμων με τη μείωση της απόκρισης στο φως και την προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία, η οποία μπορεί να προκαλέσει αλλοίωση του χρώματος και της υφής τους.

Παρόλα αυτά, είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψη οι ενδεχόμενες επιπτώσεις της κατανάλωσης νανοσωματιδίων τιτανίου στην ανθρώπινη υγεία και να διεξαχθούν περαιτέρω ερευνητικές μελέτες για την ασφάλεια και την αποτελεσματικότητά τους στα τρόφιμα (Li, J., et al., 2018).

4.4 Αντιοξειδωτική δράση νανοσωματιδίων χαλκού

Η χρήση νανοσωματιδίων χαλκού στα τρόφιμα αναδεικνύει την αντιοξειδωτική δράση τους και τη δυνατότητα προστασίας των τροφίμων από τη διάβρωση και την αλλοίωση. Ο χαλκός είναι γνωστό ως ένα ισχυρό αντιοξειδωτικό, και η εφαρμογή του σε μορφή νανοσωματιδίων ενισχύει ακόμη περισσότερο τις ιδιότητές του.

Η προσθήκη νανοσωματιδίων χαλκού στα τρόφιμα μπορεί να προστατεύσει τα λιπαρά τρόφιμα από την οξείδωση και τη ρύπανση λόγω εκθέσεως σε αέρα και φως. Επιπλέον, η παρουσία νανοσωματιδίων χαλκού μπορεί να εμποδίσει την ανάπτυξη βακτηρίων και μούχλας στα τρόφιμα, βοηθώντας στη διατήρηση της φρεσκάδας τους και στην αποφυγή της διασποράς ασθeneιογόνων μικροοργανισμών.

Επιπλέον, η χρήση νανοσωματιδίων χαλκού σε συσκευασίες τροφίμων μπορεί να αυξήσει τη διάρκεια ζωής των προϊόντων, προστατεύοντάς τα από την υπερϊώδη ακτινοβολία και την οξείδωση, ιδίως σε προϊόντα που είναι ευαίσθητα στην αλλοίωση λόγω της επαφής με τον αέρα (Cioffi, Nicola, et al., 2006).

Οι τρόποι με τους οποίους τα νανοσωματίδια χαλκού μπορούν να έχουν αντιοξειδωτική δράση στα τρόφιμα:

1. Αποτροπή της οξείδωσης λιπαρών οξέων: Τα νανοσωματίδια χαλκού μπορούν να αντιδράσουν με ελεύθερες ρίζες που προκαλούν οξείδωση λιπαρών οξέων των τροφίμων, παρεμποδίζοντας έτσι την οξείδωσή τους.
2. Αντιμετώπιση της διάβρωσης τροφίμων**: Ο χαλκός μπορεί να προστατεύει τα συστατικά των τροφίμων από τη διάβρωση που προκαλείται από την οξειδωτική δράση, βοηθώντας έτσι στη διατήρηση της φρεσκάδας και της διατροφικής αξίας των τροφίμων.
3. Συνεργασία με άλλα αντιοξειδωτικά συστατικά: Τα νανοσωματίδια χαλκού συνδυάζονται με άλλες αντιοξειδωτικές ουσίες που υπάρχουν στα τρόφιμα και αυξάνεται έτσι η αντιοξειδωτική τους δράση (Bhattacharya, Priyanka, et al, 2012).

4.5 Αντιοξειδωτική δράση νανοσωματιδίων σιδήρου

Τα νανοσωματίδια σιδήρου μπορούν να προσδώσουν αντιοξειδωτική δράση στα τρόφιμα. Η αντιοξειδωτική αυτή δράση είναι αποτέλεσμα της ικανότητας του σιδήρου να αντιδρά με τις ελεύθερες ρίζες που προκαλούν οξείδωση στα τρόφιμα.

Οι ελεύθερες ρίζες είναι ανασταλτικές ουσίες που μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στα κύτταρα του οργανισμού, συμπεριλαμβανομένων των κυττάρων των τροφίμων. Ο σίδηρος μπορεί να αναδείξει την αντιοξειδωτική του δράση ενεργοποιώντας τις ενζυμικές διαδικασίες που αντιστρέφουν τις ζημιές που προκαλούνται από τις ελεύθερες ρίζες.

Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η χρήση νανοσωματιδίων σιδήρου στα τρόφιμα πρέπει να γίνεται με προσοχή και σύμφωνα με τους κανονισμούς ασφαλείας και υγιεινής των τροφίμων. Επιπλέον, η ποσότητα και η μορφή του σιδήρου πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για να αποφευχθεί η υπερβολική κατανάλωση ή η δυνητική τοξικότητα.

Πιο συγκεκριμένα, τα νανοσωματίδια σιδήρου δρουν αντιοξειδωτικά στα τρόφιμα με τους ακόλουθους τρόπους:

1. Ελεύθερα ριζώματα απελευθέρωσης: Τα σιδηρούχα νανοσωματίδια μπορούν να απελευθερώνουν ιόντα σιδήρου στο περιβάλλον των τροφίμων. Αυτά τα ιόντα σιδήρου μπορούν να αντιδράσουν με ελεύθερα ριζώματα που προκαλούν οξειδωτική ζημιά, μειώνοντας έτσι την οξειδωτική δράση στα τρόφιμα.
2. Συνεργασία με αντιοξειδωτικές ουσίες: Τα νανοσωματίδια σιδήρου μπορούν να συνεργαστούν με άλλες αντιοξειδωτικές ουσίες που υπάρχουν στα τρόφιμα, όπως βιταμίνες C, E, και πολυφαινόλες. Αυτή η συνεργασία μπορεί να ενισχύσει την συνολική αντιοξειδωτική δράση.

Προστασία συστατικών τροφίμων: Τα νανοσωματίδια σιδήρου μπορούν να προστατεύουν τα συστατικά τροφίμων από την οξείδωση. Έτσι, συμβάλλουν στη διατήρηση της φρεσκάδας και της διατροφικής αξίας των τροφίμων. Η αντιοξειδωτική δράση των νανοσωματιδίων σιδήρου μπορεί επίσης να βοηθήσει στην προστασία των τροφίμων από τη διάβρωση και την αποτροπή της διάσπασης λόγω της οξειδωτικής δράσης (Esmaili, M., et al 2019; Kumari, M., et al 2011).

4.6 Αντιοξειδωτική δράση νανοσωματιδίων πυριτίου

Το πυρίτιο είναι ένα από τα νανοσωματίδια που έχουν εξεταστεί για την αντιοξειδωτική τους δράση στα τρόφιμα. Οι μελέτες έχουν δείξει ορισμένες δυνητικές αντιοξειδωτικές ιδιότητες του πυριτίου, αν και η έρευνα εξακολουθεί να είναι σε εξέλιξη. Όπως και τα περισσότερα νανοσωματίδια, ορισμένοι τρόποι με τους οποίους τα νανοσωματίδια πυριτίου μπορούν να έχουν αντιοξειδωτική δράση στα τρόφιμα περιλαμβάνουν:

1. Αντιμετώπιση των ελεύθερων ριζών: Το πυρίτιο μπορεί να αντιδρά με ελεύθερα ριζώματα που προκαλούν οξειδωτική ζημιά στα τρόφιμα, αναστέλλοντας έτσι την οξειδωτική δράση τους.
2. Συνεργασία με άλλες αντιοξειδωτικές ουσίες: Το πυρίτιο μπορεί να ενισχύσει την αντιοξειδωτική δράση άλλων ουσιών στα τρόφιμα, όπως βιταμίνες και φυτοχημικά, μέσω συνεργασίας ή συμπληρωματικής δράσης.
3. Προστασία από τη διάβρωση και την οξείδωση: Η προσθήκη πυριτίου στα τρόφιμα μπορεί να βοηθήσει στη διατήρηση της φρεσκάδας και της ποιότητάς τους, αποτρέποντας τη διάβρωση και την οξείδωση (López, A., Ruiz-Rico, M., Vargas, M., Toledano-Magaña, Y., & Barboza-Pérez, D, 2017).

Παρόλα αυτά, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η έρευνα σχετικά με την αντιοξειδωτική δράση των νανοσωματιδίων πυριτίου στα τρόφιμα εξακολουθεί να είναι περιορισμένη, και πρέπει να γίνουν περαιτέρω μελέτες για να εξακριβωθεί η αποτελεσματικότητά τους και η ασφάλειά τους στην εφαρμογή στα τρόφιμα.

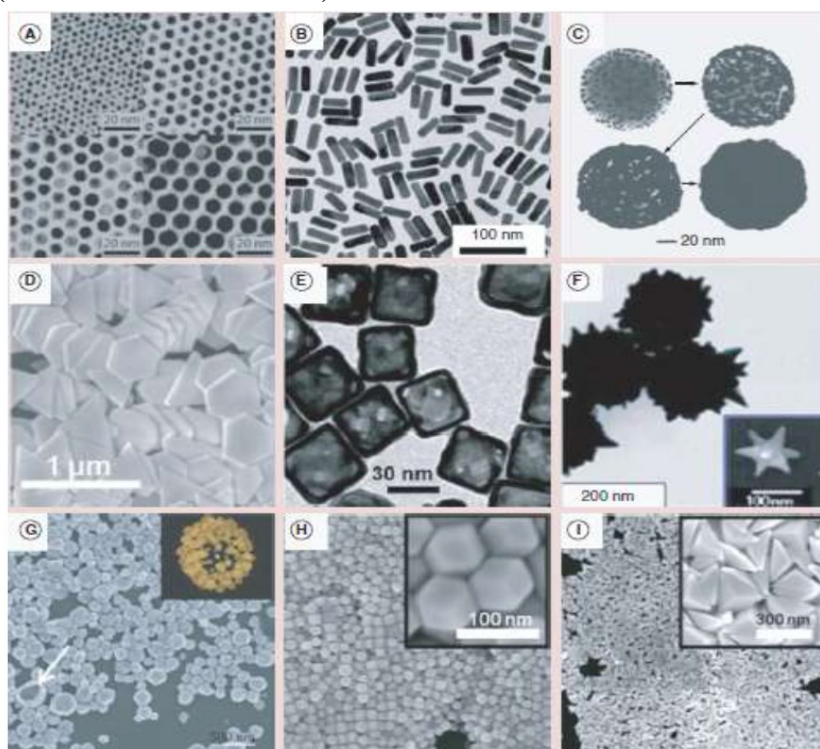
4.7 Αντιοξειδωτική δράση νανοσωματιδίων χρυσού

Τα νανοσωματίδια χρυσού έχουν αποδείξει την δυνητική αντιοξειδωτική τους δράση στα τρόφιμα. Αυτή η δράση μπορεί να οφείλεται σε διάφορους μηχανισμούς, συμπεριλαμβανομένης της ικανότητας του χρυσού να λειτουργεί ως καταλύτης για αντιοξειδωτικές αντιδράσεις και να αντιδρά με ελεύθερες ρίζες. Ένα ακόμη ιδιαίτερο γνώρισμα του χρυσού είναι ότι η επιφάνειά του μπορεί να προσφέρει μια σημαντική

επιφανειακή περιοχή για αλληλεπίδραση με οξειδωτικές ενώσεις. Η αντιοξειδωτική δράση των νανοσωματιδίων χρυσού στα τρόφιμα επιτυγχάνεται με τους εξής τρόπους:

1. Εξάλειψη των ελεύθερων ριζών: Τα νανοσωματίδια χρυσού μπορούν να αντιδράσουν με ελεύθερες ρίζες, που όπως έχει ήδη προαναφερθεί προκαλούν οξειδωτική βλάβη στα τρόφιμα και να τις καταστρέψουν.
2. Καταλυτική δράση: Ο χρυσός μπορεί να λειτουργήσει ως καταλύτης σε αντιοξειδωτικές αντιδράσεις, βοηθώντας στη μετατροπή οξειδωμένων ενώσεων σε μη οξειδωμένες.
3. Προστασία από τη διάβρωση και την οξείδωση: Η παρουσία νανοσωματιδίων χρυσού μπορεί να προστατεύσει τα τρόφιμα από τη διάβρωση και την οξείδωση, βοηθώντας έτσι στη διατήρηση της φρεσκάδας και της ποιότητάς τους (Pradhan, N., et all 2019; Xiang, Q.,et all, 2019).

Στην ακόλουθη εικόνα παρατηρούνται διαφορετικά νανοσωματίδια χρυσού στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου μετάδοσης (Εικόνα 17).



Εικόνα 17: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και μικροσκόπια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου μετάδοσης χρυσών νανοδομών με διάφορα σχήματα και μεγέθη. (Α) Νανοσφαίρια, (Β) νανοράβδοι, (C) νανοσωλήνες, (D) νανοπρίσματα, (Ε) νανοκελιά, (F) νανοαστέρες (G) nanovesicles, (H) ρομβικές δωδεκαεσκήδες και (I) διπυραμίδες (Wanwan Li & Xiaoyuan Chen, 2015).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΔΡΑΣΗ

5.1 Αντιμικροβιακή δράση νανοσωματιδίων αργύρου

Η χρήση νανοσωματιδίων αργύρου ως αντιμικροβιακών παραγόντων στα τρόφιμα είναι μία από τις πιθανές εφαρμογές τους. Αυτό μπορεί να γίνει με τις ακόλουθες μεθόδους:

Επεξεργασία Συσκευασίας: Τα νανοσωματίδια αργύρου μπορούν να ενσωματωθούν σε υλικά συσκευασίας τροφίμων, όπως πλαστικό ή φιλμ, τα οποία έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα κατά τη διάρκεια αποθήκευσης και μεταφοράς (Εικόνα 18). Η παρουσία των νανοσωματιδίων αργύρου μπορεί να εμποδίσει την ανάπτυξη μικροβίων πάνω στην επιφάνεια της συσκευασίας, προσφέροντας έτσι πρόσθετη προστασία στα τρόφιμα. Πιο συγκεκριμένα τα νανοσωματίδια αργύρου χρησιμοποιούνται στις εξής συσκευασίες των παρακάτω τροφίμων:

▪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 (55oC – 65oC). 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 10oC (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).

▪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 ($< 1 \log \text{ CFU / g}$) (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 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 6η 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 (4oC, 25 oC, 37 oC, 55 oC). Η βέλτιστη κατάσταση θερμοκρασίας για αποθήκευση βρώσιμων μεμβρανών πουλλολάνης / AgNPs / αιθέρια έλαια ήταν 4oC και 25 oC (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 6oC 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* (DSMZ30163). 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 4oC και παρατείνουν την περίοδο αποθήκευσης έως και 15 ημέρες (Wu et al., 2019).

▪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).

▪Ψωμί

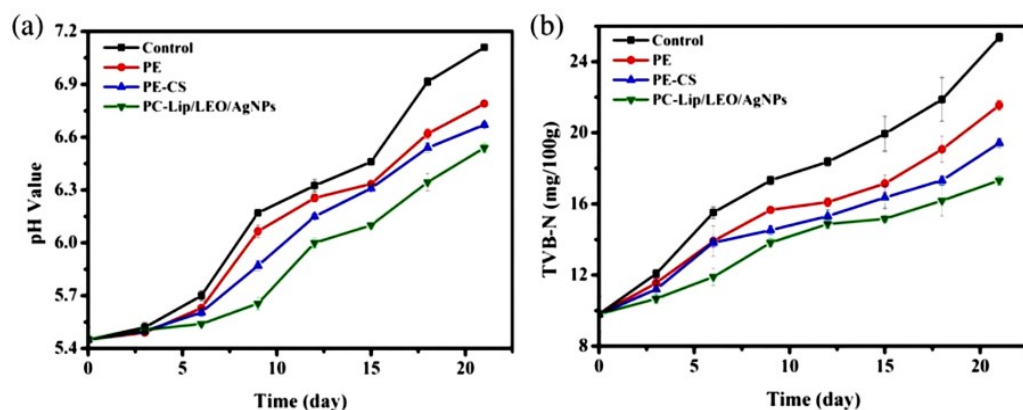
Σε μία μελέτη, μεμβράνες PVC / AgNPs (1%) παρασκευάστηκαν για τη συσκευασία δείγματος ψωμιού και την αξιολόγηση της παράτασης της διάρκειας ζωής του. Η μελέτη διαπίστωσε ότι τα δείγματα ψωμιού που συσκευάζονται χρησιμοποιώντας τις προτεινόμενες μεμβράνες υπέδειξαν μία συνολική απουσία μικροοργανισμών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

επιφάνεια του ψωμιού σε σύγκριση με άλλες μεμβράνες που αξιολογήθηκαν (Braga et al., 2018)



Εικόνα 18: Νανοσωματίδια αργύρου στην συσκευασία φρέσκων τροφίμων (Braga et al., 2018).

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 19) (Wu et al., 2019). Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 19, στις 15 ημέρες, η αισθητηριακή ανάλυση του χοιρινού κρέατος, αποθηκευμένου στους 4oC, 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 19: 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)

Πρόσθετα στα Τρόφιμα: Τα νανοσωματίδια αργύρου μπορούν να προστεθούν ως πρόσθετα στα τρόφιμα ή σε επιφανειακά επιστρώματα που εφαρμόζονται στα τρόφιμα. Αυτό μπορεί να γίνει σε μορφή σκόνης ή διασποράς σε υγρό μέσο. Η παρουσία των νανοσωματιδίων αργύρου μπορεί να εμποδίσει την ανάπτυξη μικροβίων στην επιφάνεια των τροφίμων.

Επεξεργασία Επιφανειών: Τα νανοσωματίδια αργύρου μπορούν επίσης να ενσωματωθούν σε επιφανειακά επιστρώματα που εφαρμόζονται στην επιφάνεια των τροφίμων, όπως φρούτα και λαχανικά. Αυτό μπορεί να βοηθήσει στην προστασία τους από την ανάπτυξη μικροβίων κατά την αποθήκευση και τη μεταφορά (Rai, Mahendra, and Aniket Gade, 2009).

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η χρήση νανοσωματιδίων αργύρου στα τρόφιμα πρέπει να γίνεται με προσοχή και να τηρούνται κατάλληλες οδηγίες ώστε να αποφεύγονται πιθανοί κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία.

5.2 Αντιμικροβιακή δράση νανοσωματιδίων τιτανίου

Η χρήση νανοσωματιδίων τιτανίου για αντιμικροβιακή δράση στα τρόφιμα είναι ένας

σχετικά νέος τομέας έρευνας και ανάπτυξης. Οι επιστήμονες εξετάζουν τον τρόπο με τον οποίο η εφαρμογή νανοσωματιδίων τιτανίου μπορεί να βοηθήσει στην αντιμετώπιση της μικροβιακής μόλυνσης στα τρόφιμα.

Τα νανοσωματίδια τιτανίου μπορούν να έχουν αντιμικροβιακή δράση λόγω της ιδιότητάς τους να δρουν ως φωτοκαταναλωτές υπό έκθεση σε φως UV. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή ελεύθερων ριζών οι οποίες μπορούν να καταστρέψουν τα μικρόβια. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια τιτανίου μπορούν να έχουν και άλλες ιδιότητες που εμποδίζουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών, όπως τη δημιουργία ενός επιφανειακού φραγμού (Zhang L, Jiang Y, Ding Y, et al., 2017).

Ωστόσο, πρέπει να ληφθούν υπόψη ορισμένες προκλήσεις και ανησυχίες σχετικά με τη χρήση νανοσωματιδίων στα τρόφιμα. Αυτές περιλαμβάνουν τυπικά ζητήματα ασφάλειας και ρύπανσης, καθώς και τον πιθανό αντίκτυπο στην υγεία των ανθρώπων αν καταναλωθούν ή απορροφηθούν από το σώμα. Επίσης, η διαχείριση των αποβλήτων που περιέχουν νανοσωματίδια είναι επίσης μια πρόκληση που πρέπει να ληφθεί υπόψη.

Η έρευνα σε αυτόν τον τομέα συνεχίζεται, και αν και υπάρχει δυνατότητα για τη χρήση νανοσωματιδίων τιτανίου στα τρόφιμα για αντιμικροβιακούς σκοπούς, οι προκλήσεις πρέπει να διευθετηθούν προτού γίνει ευρέως αποδεκτή η χρήση τους σε αυτόν τον τομέα.

Η χρήση νανοσωματιδίων τιτανίου ως αντιμικροβιακών παραγόντων στα τρόφιμα είναι ένας τομέας έρευνας που έχει προκαλέσει ενδιαφέρον λόγω των δυνητικών οφελών του στη διατήρηση της ασφάλειας των τροφίμων και την αντιμετώπιση της μικροβιακής μόλυνσης.

Τα νανοσωματίδια τιτανίου έχουν τη δυνατότητα να εκδίδουν ισχυρό φως υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) όταν εκτίθενται σε φυσικό ή τεχνητό φως UV, όπως το φως ηλιακό. Αυτή η ιδιότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καταστρέψει ή να αναστείλει την ανάπτυξη μικροβίων, όπως βακτηρίων και μούχλας, που μπορούν να προκαλέσουν χαλάρωση των τροφίμων ή ακόμη και δηλητηρίαση (Ogi T, et al., 2016).

Πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι υπάρχουν κάποιες ανησυχίες σχετικά με τη χρήση νανοσωματιδίων τιτανίου στα τρόφιμα, συμπεριλαμβανομένων των πιθανών

επιπτώσεων στην υγεία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος. Πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι τα οξειδία τιτανίου απαγορεύτηκαν σαν συστατικό σε πολλά τρόφιμα. Επομένως, υπάρχει η ανάγκη να διερευνηθεί πώς οι νανοσωματίδια τιτανίου μπορούν να επηρεάσουν την ποιότητα και την ασφάλεια των τροφίμων μακροπρόθεσμα.

5.3 Αντιμικροβιακή δράση νανοσωματιδίων χαλκού

Η χρήση νανοσωματιδίων χαλκού ως αντιμικροβιακοί παράγοντες στα τρόφιμα είναι ένας άλλος τομέας έρευνας που έχει προκαλέσει ενδιαφέρον. Ο χαλκός έχει γνωστές ιδιότητες αντιμικροβιακής δράσης και η χρήση νανοσωματιδίων χαλκού μπορεί να ενισχύσει αυτές τις ιδιότητες και να παρέχει προστασία από την ανάπτυξη μικροοργανισμών στα τρόφιμα.

Ο χαλκός έχει ευρεία χρήση στην αντιμικροβιακή προστασία σε διάφορους τομείς, όπως σε επιφάνειες εργασίας, συσκευές, και υλικά επικαλύψεων. Η χρήση νανοσωματιδίων χαλκού μπορεί να επιτρέψει την εφαρμογή του σε πολλαπλά υλικά τροφίμων και συσκευασίας, προσφέροντας προστασία κατά της ανάπτυξης μικροβίων και επιτρέποντας την αύξηση της διάρκειας ζωής των τροφίμων.

Παρά τις υποσχόμενες εφαρμογές, είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψη οι πιθανές επιπτώσεις της χρήσης νανοσωματιδίων χαλκού στα τρόφιμα, συμπεριλαμβανομένων πιθανών επιπτώσεων στην υγεία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος. Επίσης, πρέπει να γίνει προσεκτική αξιολόγηση των μεθόδων εφαρμογής και της συμμόρφωσης προς τις κανονιστικές απαιτήσεις για τη χρήση νανοσωματιδίων στα τρόφιμα. Γενικά, η έρευνα σχετικά με τη χρήση νανοσωματιδίων χαλκού ως αντιμικροβιακών παραγόντων στα τρόφιμα εξακολουθεί να είναι σε εξέλιξη και απαιτεί περαιτέρω μελέτη και αξιολόγηση.

Η χρήση νανοσωματιδίων χαλκού στα τρόφιμα έχει εξεταστεί ως ένας τρόπος για τη μείωση της ανάπτυξης μικροοργανισμών και την παράταση της διάρκειας ζωής των τροφίμων. Τα νανοσωματίδια χαλκού έχουν φυσικές ιδιότητες που τους επιτρέπουν να είναι αποτελεσματικά κατά της ανάπτυξης μικροβίων όπως βακτηρίων και μούχλας.

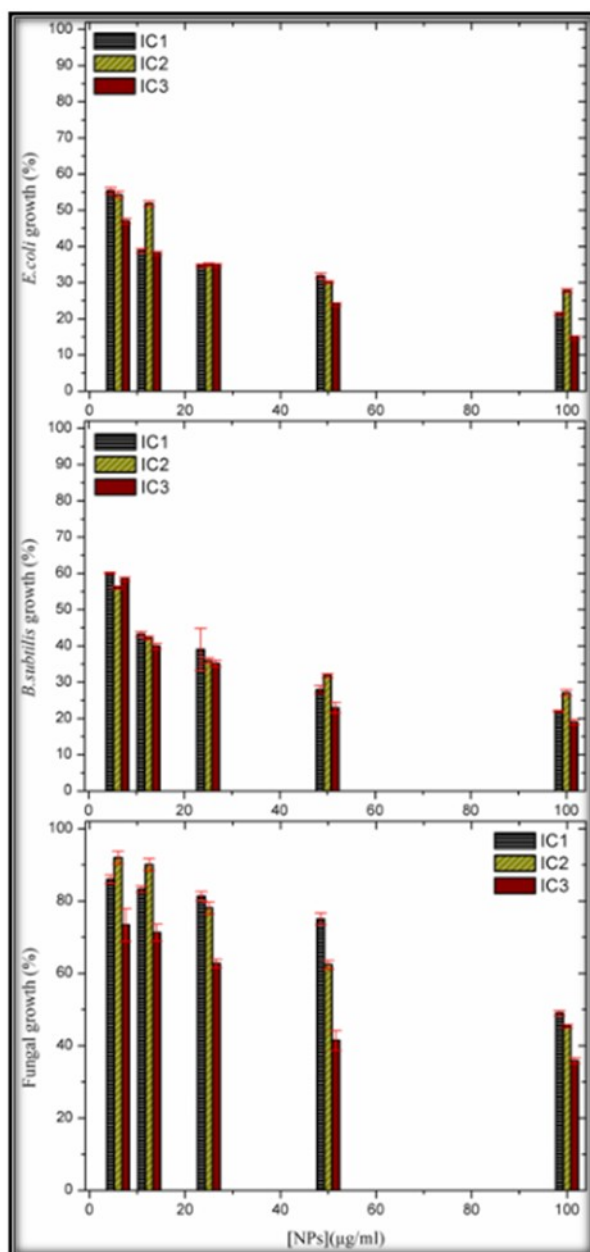
Η εφαρμογή των νανοσωματιδίων χαλκού στα τρόφιμα μπορεί να γίνει μέσω διαφόρων τεχνολογικών διαδικασιών, όπως η επίστρωση συσκευασίας με νανοσωματίδια χαλκού ή η προσθήκη νανοσωματιδίων χαλκού σε υλικά επικαλύψεων που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή τροφίμων.

Οι έρευνες έχουν δείξει ότι η χρήση νανοσωματιδίων χαλκού μπορεί να μειώσει την ανάπτυξη μικροβίων σε διάφορα τρόφιμα, όπως κρέας, γαλακτοκομικά προϊόντα και φρούτα. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη ασφάλεια των τροφίμων και μείωση του κινδύνου μικροβιακής μόλυνσης (Demirbilek, Ö., et al, 2021).

5.3.1 Αντιμικροβιακή δράση των διμεταλλικών νανοσωματιδίων CuFe

Μια αναδυόμενη κατηγορία σημαντικών υλικών αποτελούν τα διμεταλλικά νανοσωματίδια των οποίων οι ιδιότητες είναι συνδυαστικές ή/και συνεργηστικές και εξαρτώνται από τα δύο ή περισσότερα μέταλλα από τα οποία αποτελούνται, καθώς και από την αναλογία τους. Αυτά τα υλικά διαθέτουν αντιμικροβιακές ιδιότητες οι οποίες στη νανοδιάσταση ενισχύονται λόγω της αύξησης της επιφάνειας και διαφοροποιούνται από τα bulk υλικά που έχουν διαφορετικούς μηχανισμούς αντιμικροβιακής δράσης. Μεταξύ αυτών, τα Cu-based νανοσωματίδια κατέχουν ιδιαίτερη θέση ως βιοσυμβατοί, φτηνοί και ισχυρά αντιμικροβιακοί παράγοντες (Giannousi K., et al., 2017). Το επόμενο στάδιο στην ανάπτυξη χαλκούχων αντιμικροβιακών νέας γενιάς είναι ο συνδυασμός μετάλλων με στόχο τη δημιουργία ενισχυμένων ή/και συνεργηστικών αντιμικροβιακών παραγόντων. Ως αντιμικροβιακά, τα διμεταλλικά νανοσωματίδια έχουν μελετηθεί ελάχιστα αν και αναφορές και πρώτα στοιχεία δείχνουν ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, διμεταλλικά νανοσωματίδια Ag/Cu παρουσίασαν ενισχυμένη αντιβακτηριακή και αντιμυκητιακή δράση σε σύγκριση με μονομεταλλικά νανοσωματίδια Ag και Cu λόγω της συνεργηστικής δράσης των δύο μετάλλων που συνυπάρχουν στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων (Perdikaki, A. et al., 2016). Η αντιμικροβιακή δράση των διμεταλλικών νανοσωματιδίων CuFe@PG, CuFe@TEG και CuFe@PEG προσδιορίστηκε έναντι δύο βακτηριακών στελεχών E.coli και B.subtilis και του μύκητα S.cerevisiae που αποτελεί μοντέλο στη μικροβιολογία. Στην Εικόνα 20 δίνονται τα ιστογράμματα αναστολής ανάπτυξης των E.coli, B.subtilis και S.cerevisiae από τα CuFe@PG, CuFe@TEG και CuFe@PEG, ύστερα από 5 ώρες

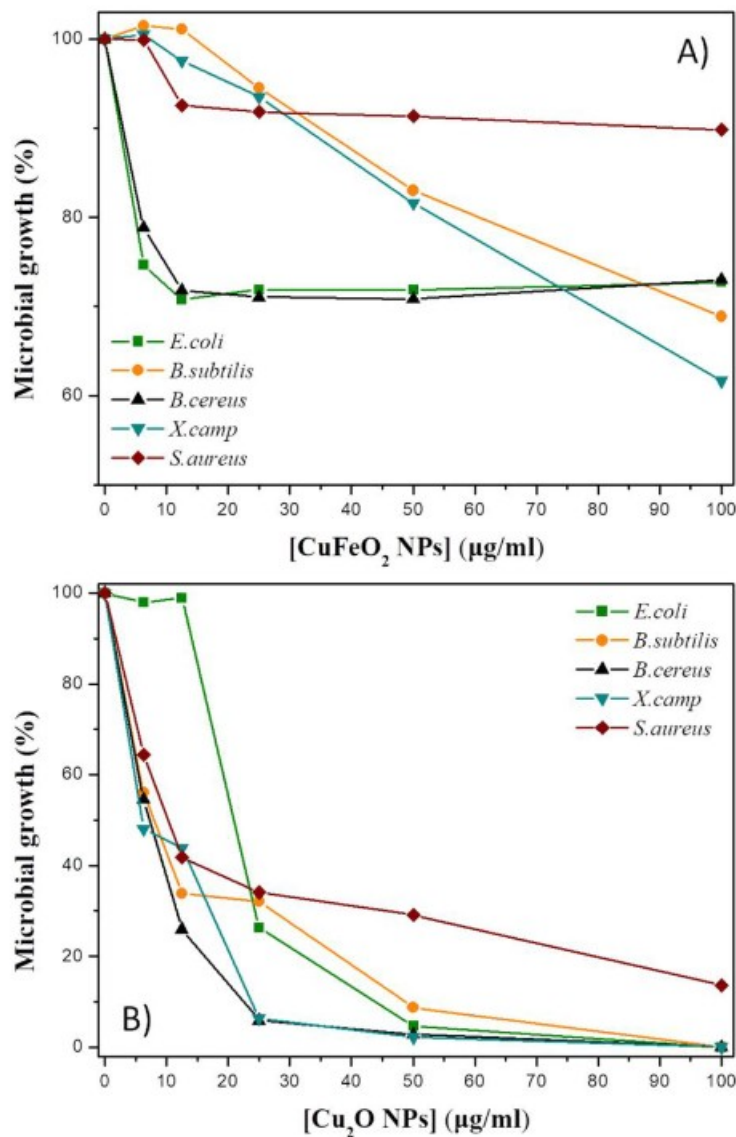
επώασης. Φαίνεται από το σχήμα ότι η ανασταλτική δράση είναι σταθερή και εξαρτώμενη από τη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων (Αντωνόγλου Ο., 2020).



Εικόνα 20: Ιστογράμματα αναστολής ανάπτυξης των *E.coli*, *B.subtilis* και *S.cerevisiae* από τα *CuFe@PG* (IC1), *CuFe@TEG* (IC2) και *CuFe@PEG* (IC3), ύστερα από 5 ώρες επώασης (Αντωνόγλου Ο., 2020).

5.3.2 Αντιμικροβιακή δράση των νανοσωματιδίων CuFeO₂

Η αντιμικροβιακή συμπεριφορά των νανοσωματιδίων CuFeO₂ μελετήθηκε στα *E.coli*, *B.subtilis*, *B.cereus*, *X.camp* και *S.aureus*, καθώς και στον *S.cerevisiae*. Τα αποτελέσματα δίνονται σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια Cu₂O. Εφόσον το σθένος του χαλκού στο CuFeO₂ είναι +1 είναι λογικό η σύγκριση να γίνει με χαλκούχα νανοσωματίδια του ίδιου σθένους (Αντωνόγλου Ο., 2020).



Εικόνα 21: Διαγράμματα αναστολής ανάπτυξης των *E.coli*, *B.subtilis*, *B.cereus*, *X.camp* και *S.aureus* από τα CuFeO_2 (A) και Cu_2O (B), ύστερα από 24 ώρες επώαση (Αντωνόγλου Ο., 2020).

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα, τα νανοσωματίδια CuFeO_2 είχαν ήπια αντιβακτηριακή δράση σε αντίθεση με τα νανοσωματίδια Cu_2O που έδωσαν τιμές 23.2 ± 0.63 , 9.1 ± 0.56 , 6.9 ± 0.51 , 7.2 ± 0.53 , 10.5 ± 0.61 $\mu\text{g/ml}$ για τα *E.coli*, *B.subtilis*, *B.cereus*, *X.camp* και *S.aureus*, αντίστοιχα.

5.4 Αντιμικροβιακή δράση νανοσωματιδίων σιδήρου

Η αντιμικροβιακή δράση των νανοσωματιδίων σιδήρου στα τρόφιμα έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας επειδή η αντίσταση πολλών και διαφόρων ειδών μικροοργανισμών στα αντιβιοτικά αυξάνεται ραγδαία. Η χρήση νανοσωματιδίων σιδήρου ως αντιμικροβιακό παράγοντα στα τρόφιμα μπορεί να προσφέρει προηγμένες λύσεις για την αντιμετώπιση της μικροβιακής μόλυνσης και τη διατήρηση της ασφάλειας των τροφίμων. Επιπρόσθετα, τα νανοσωματίδια σιδήρου ξεχωρίζουν λόγω της δυνατότητάς τους να προσφέρουν αναλλοίωτη ασφάλεια και μακροζωία στα τρόφιμα, μειώνοντας τον κίνδυνο μικροβιακής μόλυνσης και επιβραδύνοντας την αποσύνθεσή τους. Ορισμένοι τρόποι με τους οποίους τα νανοσωματίδια σιδήρου μπορούν να έχουν αντιμικροβιακή δράση στα τρόφιμα περιλαμβάνουν:

Αναστολή της ανάπτυξης μικροβίων: Τα νανοσωματίδια σιδήρου μπορούν να αναστέλλουν την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή μικροβίων στα τρόφιμα, μειώνοντας έτσι τον κίνδυνο μικροβιακής μόλυνσης. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται λόγω της απελευθέρωσης ιόντων σιδήρου. Η αποδέσμευση ιόντων σιδήρου από τα νανοσωματίδια μπορεί να επηρεάσει το μικροβιακό μεσοπεριβάλλον, μειώνοντας την ανάπτυξη των μικροοργανισμών (Singh, P., & Kim, Y. J., 2017).

Αλλαγή του μικροβιακού περιβάλλοντος: Τα νανοσωματίδια σιδήρου μπορούν να αλλάξουν το περιβάλλον του τροφίμου με την αλλαγή του pH. Ορισμένα νανοσωματίδια σιδήρου μπορεί να επηρεάσουν το pH του περιβάλλοντος, καθιστώντας το αντιβακτηριδιακό για ορισμένα μικρόβια.

Ενδοκυτταρική αντιμικροβιακή δράση: Νανοσωματίδια σιδήρου μπορεί να εισέλθουν στα μικρόβια και να επηρεάσουν τις βιολογικές τους λειτουργίες, καθιστώντας τα ανενεργά ή προκαλώντας τον θάνατό τους.

Αντιμικροβιακή δράση στις επιφάνειες τροφίμων: Τα νανοσωματίδια σιδήρου μπορούν να εφαρμοστούν σε επιφάνειες τροφίμων, όπως συσκευασίες, για να προστατεύσουν τα τρόφιμα από την ανάπτυξη μικροβίων. Οι μέθοδοι εφαρμογής των νανοσωματιδίων σιδήρου στα τρόφιμα περιλαμβάνουν την ενσωμάτωσή τους σε συσκευασίες τροφίμων, την επικάλυψή τους σε επιφάνειες τροφίμων ή την προσθήκη τους σε τρόφιμα, υγρά και στερεά προϊόντα.

Μείωση της χρήσης χημικών συντηρητικών: Η χρήση νανοσωματιδίων σιδήρου μπορεί να επιτρέψει τη μείωση της χρήσης παραδοσιακών χημικών συντηρητικών στα τρόφιμα, προσφέροντας μια πιο φυσική εναλλακτική (Ghosh, S. Et al, 2018).

5.5 Αντιμικροβιακή δράση νανοσωματιδίων πυριτίου

Τα νανοσωματίδια πυριτίου στα τρόφιμα δρουν ως αντιμικροβιακοί παράγοντες με τους εξής μηχανισμούς:

Διατήρηση της ασφάλειας των τροφίμων: Τα νανοσωματίδια πυριτίου μπορούν να αναστέλλουν την ανάπτυξη μικροβίων που προκαλούν αποσύνθεση των τροφίμων, βοηθώντας έτσι στη διατήρηση της ασφάλειας και της φρεσκάδας τους.

Αύξηση της διάρκειας ζωής των τροφίμων: Η αναστολή της μικροβιακής ανάπτυξης από τα νανοσωματίδια πυριτίου μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη διάρκεια ζωής των τροφίμων, μειώνοντας έτσι τα απορρίμματα και τις απώλειες.

Αντιμικροβιακή προστασία συσκευασιών τροφίμων: Τα νανοσωματίδια πυριτίου μπορούν να ενσωματωθούν σε υλικά συσκευασίας τροφίμων για να προστατεύσουν τα τρόφιμα από τη μικροβιακή μόλυνση κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και της μεταφοράς.

Εφαρμογή σε επιφάνειες επεξεργασίας και εξοπλισμό τροφίμων: Τα νανοσωματίδια πυριτίου μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε επιφάνειες επεξεργασίας τροφίμων, όπως κοπτικά σανίδια ή επιφάνειες εργασίας, για να εμποδίσουν τη μεταφορά μικροβίων από τα τρόφιμα στις επιφάνειες αυτές (Jin T. et al, 2010).

5.6 Αντιμικροβιακή δράση νανοσωματιδίων χρυσού

Οι μηχανισμοί αντιμικροβιακής δράσης των νανοσωματιδίων χρυσού στα τρόφιμα μπορούν να περιλαμβάνουν τα εξής:

Καταστροφή του μικροοργανισμού: Τα νανοσωματίδια χρυσού εισβάλλουν σε μικροοργανισμούς, όπως βακτήρια, και προκαλούν διάφορες μηχανικές βλάβες, όπως διάτρηση ή καταστροφή του κυτταρικού τοιχώματος και απώλεια της δομικής

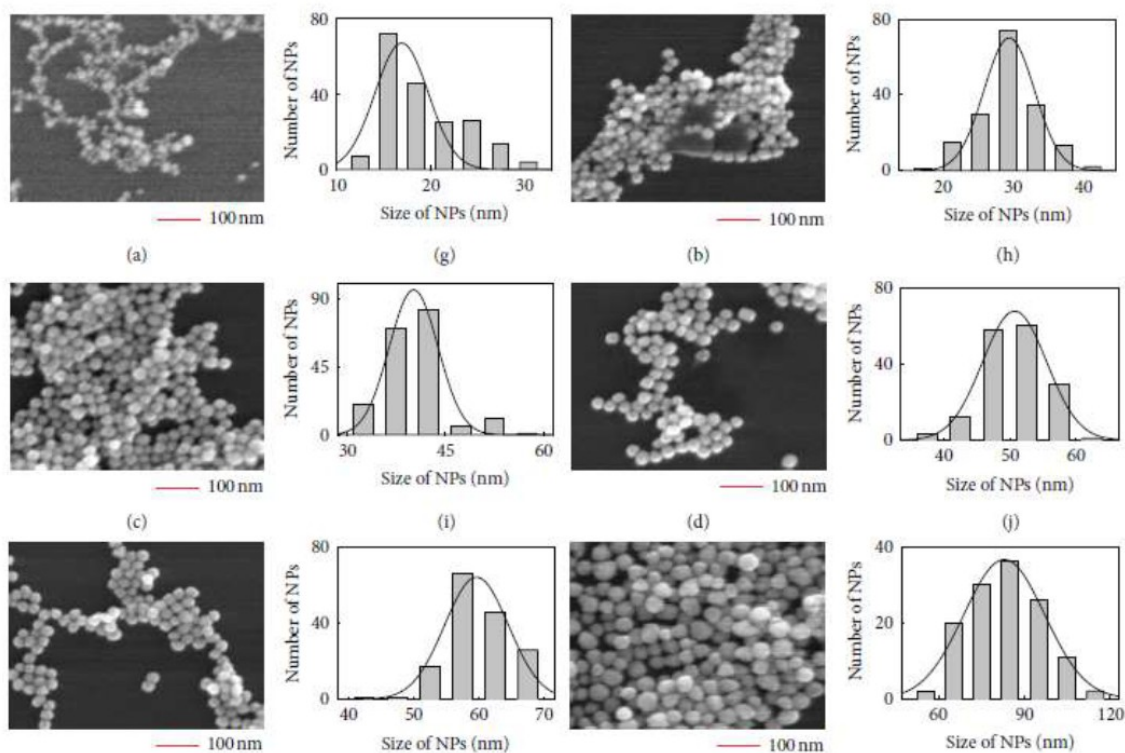
ακεραιότητας διότι αλληλεπιδρούν με τις κυτταρικές μεμβράνες των μικροοργανισμών, και έτσι θανατώνονται.

Οξειδωτικός στρες: Τα νανοσωματίδια χρυσού έχουν την ικανότητα να δημιουργούν ελεύθερες ρίζες και άλλα ενδιάμεσα οξειδωτικά μέσα που μπορούν να προκαλέσουν οξείδωση στους μικροοργανισμούς και να τους καταστρέψουν.

Αναστολή του πολλαπλασιασμού: Τα νανοσωματίδια χρυσού μπορούν να επιδράσουν σε βιολογικά μοριακά μοτίβα που είναι απαραίτητα για την αναπαραγωγή των μικροοργανισμών, εμποδίζοντας έτσι την ανάπτυξή τους.

Αυτοί οι μηχανισμοί συνήθως λειτουργούν συνδυαστικά για να προσφέρουν αντιμικροβιακή προστασία στα τρόφιμα που περιέχουν νανοσωματίδια χρυσού. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η ακριβής δράση μπορεί να διαφέρει ανάλογα με την εφαρμογή και τις συνθήκες (Pissuwan, D., et al, 2010).

Στην ακόλουθη εικόνα (Εικόνα 22) παρουσιάζονται τα ποικίλα μεγέθη των νανοσωματιδίων χρυσού που συμβάλλουν στην αντιοξειδωτική δράση τους.



Εικόνα 22: Νανοσωματίδια χρυσού με μέσο μέγεθος: (a) 17 nm, (b) 30 nm, (c) 40nm, (d) 50 nm, (e) 60 nm, and (f) 80 nm. Τα μεγέθη των ιστογραμμάτων είναι: (g) 17 nm, (h) 30 nm, (i) 40 nm, (j) 50 nm, (k) 60 nm, and (l) 80 nm. Η σταθερή γραμμή στα μεγέθη των ιστογραμμάτων απεικονίζει την κατανομή Gausse. (Hong S. and Xiao Li, 2013).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

6.1 Μειονεκτήματα χρήσης νανοσωματιδίων αργύρου

Τα ιόντα αργύρου είναι ευρέως γνωστό πως είναι πολύ τοξικά. Ωστόσο η τοξικότητα των νανοσωματιδίων αργύρου δεν έχει ακόμα διαπιστωθεί. Σύμφωνα με τοξικολογικές μελέτες που έχουν διεξαχθεί σε εργαστηριακή κλίμακα, τα νανοσωματίδια αργύρου είναι κυτταροτοξικά, γενοτοξικά (genotoxic), αντιπολλαπλασιαστικά (antiproliferative) και πιθανώς καρκινογόνα (Asharani et al., 2009). Τα αποτελέσματα των τοξικολογικών μελετών που έχουν διεξαχθεί σε ζωντανούς οργανισμούς είναι περιορισμένα και συχνά αντικρουόμενα (Ji et al., 2007; Takenaka, 2001). Η τοξικότητα των νανοσωματιδίων αργύρου είναι πολυπαραγοντική και εξαρτάται από παραμέτρους όπως το επιφανειακό φορτίο, το μέγεθος, τη δομή, τη συσσωμάτωση, τα υλικά επικάλυψης και το pH. Επιπρόσθετα, άλλοι παράγοντες είναι ο αριθμός των σωματιδίων και η συγκέντρωση μάζας (mass concentration), η περιοχή επιφάνειας (surface area), η στοιχειώδης σύσταση, η σύσταση ηλεκτρολυτών και η ιονική ισχύς του διαλύματος (Levard et al., 2012).

Η χρήση νανοσωματιδίων αργύρου στα τρόφιμα έχει προκαλέσει ανησυχίες λόγω δυνητικών μειονεκτημάτων και επιπτώσεων στην υγεία και το περιβάλλον. Ανάμεσα στα μειονεκτήματα που συνδέονται με τη χρήση αυτών των νανοσωματιδίων στα τρόφιμα μπορούν να συμπεριληφθούν τα εξής:

► Κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία: Υπάρχουν ανησυχίες σχετικά με το ενδεχόμενο επιβλαβών επιπτώσεων των νανοσωματιδίων αργύρου στην υγεία του ανθρώπου, όπως φλεγμονές, τοξικότητα σε διάφορους ιστούς και όργανα, και πιθανή μεταφορά μέσω του αίματος σε διάφορα μέρη του σώματος. Η έκθεση του ανθρώπου σε ενώσεις αργύρου πραγματοποιούνται κυρίως μέσω τριών διαφορετικών οδών, συμπεριλαμβανομένου του δέρματος, του στόματος και της εισπνοής και στη συνέχεια, τα AgNPs συσσωρεύονται εντός δευτερογενών στόχων οργάνων, όπως το ήπαρ, ο σπλήνας και ο εγκέφαλος. Στην πραγματικότητα, η πρόβλεψη της τοξικότητας των AgNPs επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τον όγκο της κατανομής στο σώμα. Έχει αποδειχθεί ότι η από του στόματος ή ενδοφλέβια χορήγηση AgNPs μπορεί να προκαλέσει σταδιακή συσσώρευση στα νεφρά και τον εγκέφαλο και απέκκριση από το σώμα μέσω περιττωμάτων και ούρων. Τα νανοσωματίδια αργύρου μετά από παρεμβολές των βιολογικών συστημάτων ενδέχεται να υποστούν βιοχημικό μετασχηματισμό που οδηγεί στο σχηματισμό παραπροϊόντων και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μακροχρόνιες επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Ωστόσο, σε μακροχρόνια έκθεση, το ήπαρ και ο σπλήνας αποτελούν τα κύρια όργανα συσσώρευσης και τοξικότητας των AgNPs. Τέλος, έχει αναφερθεί η συστηματική αργυρία (ή αργύρωση, πάθηση του δέρματος) ως το πιο εξέχων ανθρώπινο κλινικό χαρακτηριστικό της πρόσληψης κολλοειδούς αργύρου (Korani M, et al, 2015).

► Περιβαλλοντικές επιπτώσεις: Τα νανοσωματίδια αργύρου μπορεί να έχουν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, καθώς μπορεί να εισέλθουν στα υδάτινα συστήματα μέσω των αποβλήτων τροφίμων και να επηρεάσουν την υδατοκαλλιέργεια και τα οικοσυστήματα. Ο άργυρος έχει ορισμένες πιθανές τοξικές επιδράσεις στα ευεργετικά βακτήρια στο έδαφος, τα οποία είναι απαραίτητα για τη στερέωση του αζώτου. Ο άργυρος με την βακτηριοκτόνο δράση του, αναστέλλει τη μικροβιακή ανάπτυξη του εδάφους σε επίπεδα κάτω από τις συγκεντρώσεις άλλων βαρέων μετάλλων. Δείχνει τοξικές επιδράσεις σε μικροοργανισμούς φιλικούς προς τον άνθρωπο όπως τα ετερότροφα (βακτήρια σταθεροποίησης αζώτου και αμμωνίας) και χημειοετερότροφα βακτήρια σε κοινότητες εδάφους. Τα χημειοετερότροφα

βακτήρια ανήκουν στην ετεροτροφική οικογένεια μικροβίων και καταναλώνουν ανόργανα υλικά. Αυτοί οι οργανισμοί παρέχουν πολλά κρίσιμα θρεπτικά συστατικά που είναι πιο απαραίτητα για το σχηματισμό του εδάφους και μπορούν να διαδραματίσουν βασικό ρόλο στη καθήλωση του αζώτου και στη διάσπαση της οργανικής ύλης. Δείχνοντας πιθανές τοξικές επιδράσεις στα βακτήρια απονιτροποίησης, ο άργυρος διακόπτει τις διαδικασίες απονιτροποίησης που οδηγούν σε διακοπή του οικοσυστήματος. Αυτή αποτελεί μια διαδικασία που βασίζεται σε βακτήρια στην οποία τα νιτρικά μετατρέπονται σε αέριο άζωτο σε ορισμένα εδάφη, υδροβιότοπους και σε κάποια άλλα υγρά περιβάλλοντα. Η απονιτροποίηση του περιβάλλοντος είναι σημαντική, διότι η περίσσεια νιτρικών αλάτων μπορεί να μειώσει την παραγωγικότητα των φυτών, η οποία με τη σειρά της μπορεί να οδηγήσει σε ευτροφισμό σε ποτάμια, λίμνες και θαλάσσια οικοσυστήματα, και αποτελούν ρύπους πόσιμοι νερού (McGillicuddy E, et al 2017). Η εκτίμηση επικινδυνότητας απαιτεί εξέταση τόσο της έκθεσης όσο και των επιπτώσεων, διότι η έκθεση και η επακόλουθη βιοσυσσώρευση ξеноβιοτικών (ουσίες του περιβάλλοντος που επηρεάζουν τις φυσιολογικές λειτουργίες του σώματος) είναι συνήθως πρόδρομος για την τοξικότητα (δηλ. η χημική ουσία πρέπει να έχει απορροφηθεί από τον οργανισμό πριν μπορέσει να προκαλέσει τοξικότητα). Τα νανοσωματίδια που περιέχουν Ag είναι απίθανο να αποτελούν εξαίρεση σε αυτήν τη γενίκευση. Η βιοσυσσώρευση είναι επίσης ένας άμεσος τρόπος για την αξιολόγηση των διαδικασιών που επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα, όπου η βιοδιαθεσιμότητα ορίζεται ως η συγκέντρωση ρύπων που λαμβάνει ένας οργανισμός από περιβαλλοντικά μέσα, αθροισμένος σε όλες τις πιθανές οδούς πρόσληψης, συμπεριλαμβανομένου του νερού και της τροφής. Μόνο λίγες μελέτες έχουν διερευνήσει *in vivo* τις επιδράσεις των AgNPs στα ψάρια. Τα αρχικά αποτελέσματα δείχνουν ότι νανοσωματίδια αργύρου 10-80 nm επηρεάζουν την ανάπτυξη στα πρώιμα στάδια της ζωής προκαλώντας παραμορφώσεις του νωτιαίου μυελού και καρδιακή αρρυθμία. Τα AgNPs μπορούν επίσης να συσσωρευτούν στα βράγχια και στον ιστό του ήπατος, επηρεάζοντας την ικανότητα των ψαριών να αντιμετωπίσουν χαμηλά επίπεδα οξυγόνου και προκαλώντας οξειδωτικό στρες. Ωστόσο, το κατώτατο όριο στο οποίο συμβαίνουν τέτοια αποτελέσματα είναι ποικίλο μεταξύ αυτών των πειραμάτων, ακόμη και για το ίδιο είδος (Fabrega J, et al., 2011).

► Επιβλαβείς επιπτώσεις στην ορατότητα και την υφή των τροφίμων: Η προσθήκη νανοσωματιδίων αργύρου μπορεί να επηρεάσει την ορατότητα και την υφή των τροφίμων, προκαλώντας ανεπιθύμητες αλλαγές στην εμφάνιση και την αίσθησή τους.

► Αντίσταση μικροοργανισμών: Υπάρχει η ανησυχία ότι η συνεχής χρήση νανοσωματιδίων αργύρου στα τρόφιμα μπορεί να οδηγήσει σε ανάπτυξη ανθεκτικών στον άργυρο μικροοργανισμών, δημιουργώντας προβλήματα στη διαχείριση της αντιμικροβιακής αντίστασης (Greulich, C. Et al, 2012).

Λόγω της εντατικής χρήσης των AgNPs στις τεχνολογίες συσκευασίας τροφίμων, υπάρχουν αυξημένες ανησυχίες σχετικά με τους δυνητικούς κινδύνους που σχετίζονται με την μεταφορά τους από την συσκευασία στα τρόφιμα. Ο κανονισμός της χρήσης AgNPs στη συσκευασία τροφίμων έχει εκδοθεί από τις αρχές ασφάλειας τροφίμων στην Ευρωπαϊκή Ένωση και τις Ηνωμένες Πολιτείες. 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 νανοασφάλεια 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).

6.2 Μειονεκτήματα χρήσης νανοσωματιδίων τιτανίου

Η χρήση νανοσωματιδίων τιτανίου στα τρόφιμα μπορεί να συνδέεται με ορισμένα πιθανά μειονεκτήματα και ανησυχίες. Ορισμένα από αυτά τα μειονεκτήματα περιλαμβάνουν:

► Πιθανές επιπτώσεις στην υγεία: Παρά το γεγονός ότι η τοξικότητα των νανοσωματιδίων τιτανίου είναι ακόμα αντικείμενο έρευνας, υπάρχουν ανησυχίες για πιθανές αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου, ειδικά όταν τα νανοσωματίδια εισέρχονται στον οργανισμό μέσω τροφίμων.

► Περιβαλλοντικές επιπτώσεις: Η απορρόφηση νανοσωματιδίων τιτανίου από το περιβάλλον μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις σε οικοσυστήματα, ειδικά όταν τα νανοσωματίδια εκπέμπονται σε μεγάλες ποσότητες.

► Αισθητικές αλλαγές στα τρόφιμα: Η προσθήκη νανοσωματιδίων τιτανίου μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στην όψη και την υφή των τροφίμων, που μπορεί να μην είναι πάντα αποδεκτές από τους καταναλωτές.

► Αντίσταση μικροοργανισμών: Όπως και με άλλους αντιμικροβιακούς παράγοντες, η συνεχής χρήση νανοσωματιδίων τιτανίου μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη ανθεκτικών σε αυτά τα μικρόβια, δημιουργώντας προβλήματα στη διαχείριση της αντιμικροβιακής αντίστασης.

►Καταναλωτικές ανησυχίες: Η χρήση νανοσωματιδίων στα τρόφιμα μπορεί να προκαλέσει ανησυχίες στους καταναλωτές σχετικά με την ασφάλεια και τις επιπτώσεις στην υγεία, ειδικά όταν δεν υπάρχουν κατάλληλες ρυθμίσεις και ετικετοδότηση (Peters, R. J., et al, 2014).

Αυτά τα μειονεκτήματα υπογραμμίζουν την ανάγκη για περαιτέρω έρευνα και αξιολόγηση των επιπτώσεων της χρήσης νανοσωματιδίων τιτανίου στα τρόφιμα, καθώς και για την ανάπτυξη κατάλληλων ρυθμίσεων και προτύπων.

6.3 Μειονεκτήματα χρήσης νανοσωματιδίων χαλκού

Η χρήση νανοσωματιδίων χαλκού στα τρόφιμα μπορεί να συνδέεται με ορισμένα πιθανά αρνητικά σημεία και ανησυχίες:

►Τοξικότητα: Τα νανοσωματίδια χαλκού μπορεί να είναι τοξικά, ιδίως σε υψηλές ► συγκεντρώσεις. Η έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, όπως διαταραχές του νευρικού συστήματος και πεπτικά προβλήματα.

►Αντιμικροβιακή αντίσταση: Η συνεχή έκθεση σε νανοσωματίδια χαλκού μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση ανθεκτικών μικροοργανισμών, δημιουργώντας προβλήματα στη διαχείριση της αντιμικροβιακής αντίστασης.

►Γεύση και εμφάνιση των τροφίμων: Η προσθήκη νανοσωματιδίων χαλκού μπορεί να επηρεάσει τη γεύση και την εμφάνιση των τροφίμων, που μπορεί να μην είναι πάντα αποδεκτές από τους καταναλωτές.

►Υπερβολική έκθεση: Η υπερβολική έκθεση σε νανοσωματίδια χαλκού μπορεί να προκαλέσει προβλήματα υγείας, ειδικά εάν η κατανάλωση είναι σε μεγάλη κλίμακα ή αν τα νανοσωματίδια είναι σε μορφή που είναι εύκολα απορροφήσιμα από τον οργανισμό.

►Επιπτώσεις στο περιβάλλον: Η διάθεση νανοσωματιδίων χαλκού μπορεί να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, όπως τη ρύπανση των υδάτων και το έδαφος.

Γενικά, η χρήση νανοσωματιδίων χαλκού στα τρόφιμα απαιτεί προσεκτική αξιολόγηση των ρυθμιστικών προτύπων, καθώς και την πραγματοποίηση περαιτέρω ερευνών για τις επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον (Singh, A., & Harrison, S. T., 2016).

6.4 Μειονεκτήματα χρήσης νανοσωματιδίων σιδήρου

Η χρήση νανοσωματιδίων σιδήρου στα τρόφιμα μπορεί να έχει ορισμένα μειονεκτήματα:

► Υγειονομικές ανησυχίες: Παρότι η χρήση νανοσωματιδίων σιδήρου στα τρόφιμα έχει ελεγχθεί ως προς την ασφάλεια τους, ορισμένες μελέτες έχουν προκαλέσει ανησυχίες σχετικά με τυχόν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, όπως φλεγμονές και δηλητηριάσεις σε υψηλή δοσολογία.

► Πιθανοί επιπρόσθετοι κίνδυνοι: Παρόλο που οι ακριβείς επιπτώσεις της έκθεσης σε νανοσωματίδια σιδήρου στα τρόφιμα δεν έχουν ακόμα διερευνηθεί πλήρως, υπάρχει πιθανότητα να εμφανιστούν επιπρόσθετοι κίνδυνοι για την υγεία με τη μακροπρόθεσμη έκθεση.

► Αλλεργίες: Ορισμένα άτομα μπορεί να είναι ευαίσθητα στα νανοσωματίδια σιδήρου, με αποτέλεσμα να προκαλούνται αλλεργικές αντιδράσεις.

► Δυνητική μείωση του απορροφημένου σιδήρου: Υπάρχει η πιθανότητα η παρουσία νανοσωματιδίων σιδήρου στα τρόφιμα να μειώσει την απορρόφηση σιδήρου από τον ανθρώπινο οργανισμό (Singh, P., & Kim, Y. J., 2017).

Παρόλο που η τεχνολογία νανοσωματιδίων σιδήρου στα τρόφιμα είναι υποσχόμενη, υπάρχει ακόμα ανάγκη για περαιτέρω έρευνα για την αξιολόγηση των επιπτώσεων στην υγεία και το περιβάλλον. Αυτά τα μειονεκτήματα υπογραμμίζουν την ανάγκη για προσεκτική και εκτεταμένη έρευνα πριν από την ανάπτυξη και την εφαρμογή νέων τεχνολογιών νανοϋλικών στην τροφική βιομηχανία.

6.5 Μειονεκτήματα χρήσης νανοσωματιδίων πυριτίου

Η χρήση νανοσωματιδίων πυριτίου στα τρόφιμα αποτελεί έναν τομέα που έχει προκαλέσει ανησυχίες λόγω των πιθανών επιπλοκών και μειονεκτημάτων που μπορεί να συνεπάγονται. Ορισμένα από αυτά περιλαμβάνουν:

► Κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία: Αποτελέσματα ερευνών έχουν δείξει ότι τα νανοσωματίδια πυριτίου ενδέχεται να παρουσιάζουν κινδύνους για την υγεία όταν καταναλώνονται σε μεγάλες ποσότητες. Ειδικότερα, η έντονη έκθεση σε νανοσωματίδια πυριτίου μπορεί να είναι επιβλαβής για τον αναπνευστικό σύστημα και να προκαλέσει φλεγμονές ή άλλες επιπλοκές.

► Δυνητικές τοξικότητες: Τα νανοσωματίδια πυριτίου έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές στον κλάδο των τροφίμων, παρόλα αυτά η τοξικότητά τους είναι ακόμα αμφιλεγόμενη και απαιτεί περαιτέρω μελέτη.

► Περιβαλλοντικές ανησυχίες: Η διάθεση των τροφίμων που περιέχουν νανοσωματίδια πυριτίου μπορεί να έχει αρνητικό αντίκτυπο στο περιβάλλον, ειδικά αν δεν υπάρχει σωστή διαχείριση των αποβλήτων που προκύπτουν κατά την παραγωγή.

► Ηθικά ζητήματα: Υπάρχουν προβληματισμοί και ανησυχίες σχετικά με την ηθική πτυχή της χρήσης νανοτεχνολογίας στα τρόφιμα, καθώς οι καταναλωτές δεν είναι πλήρως ενημερωμένοι σχετικά με τις επιπτώσεις και τους κινδύνους που ενδέχεται να αντιμετωπίσουν μετά την κατανάλωση τέτοιων τροφίμων (Jin T. et al, 2010).

Αυτά τα μειονεκτήματα και επιπλοκές πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την εξέταση της χρήσης νανοσωματιδίων πυριτίου στα τρόφιμα και κατά την ανάπτυξη κατάλληλων μέτρων για τη διαχείρισή τους.

6.6 Μειονεκτήματα χρήσης νανοσωματιδίων χρυσού

Η χρήση νανοσωματιδίων χρυσού στα τρόφιμα έχει προκαλέσει ανησυχίες λόγω πιθανών μειονεκτημάτων και επιπτώσεων στην υγεία και το περιβάλλον. Αν και ο χρυσός θεωρείται γενικά ασφαλής για την ανθρώπινη κατανάλωση σε μεγάλες ποσότητες, η μορφή νανοσωματιδίων μπορεί να εισέλθει στον οργανισμό σε διαφορετική μορφή από τις βασικές μορφές του χρυσού και να προκαλέσει διάφορα

προβλήματα. Ορισμένα μειονεκτήματα που συνδέονται με τη χρήση νανοσωματιδίων χρυσού στα τρόφιμα περιλαμβάνουν:

► Πιθανή τοξικότητα: Αν και ο χρυσός θεωρείται γενικά μη τοξικός ακόμη και σε μεγάλες δόσεις, η μελέτη των επιπτώσεων της κατανάλωσης νανοσωματιδίων χρυσού είναι ακόμα σε εξέλιξη για την πλήρη διασφάλιση της υγείας. Η μορφή νανοσωματιδίων μπορεί να αλλάξει την τοξικότητα του χρυσού και να προκληθούν φλεγμονές και δηλητηριάσεις.

► Πιθανές αλλεργικές αντιδράσεις: Υπάρχει μια πιθανότητα ορισμένοι άνθρωποι να είναι αλλεργικοί σε νανοσωματίδια χρυσού, ιδίως αν εισέλθουν στον οργανισμό με τη μέση τροφολογική ή θεραπευτική διαδρομή. Τα συμπτώματα είναι δερματικοί ερεθισμοί ή αναπνευστικά προβλήματα, ειδικά αν η έκθεση είναι μακροχρόνια.

► Περιβαλλοντικές επιπτώσεις: Η διάθεση των τροφίμων που περιέχουν νανοσωματίδια χρυσού μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, εάν δεν διαχειρίζεται σωστά η απόβλητη παραγωγή.

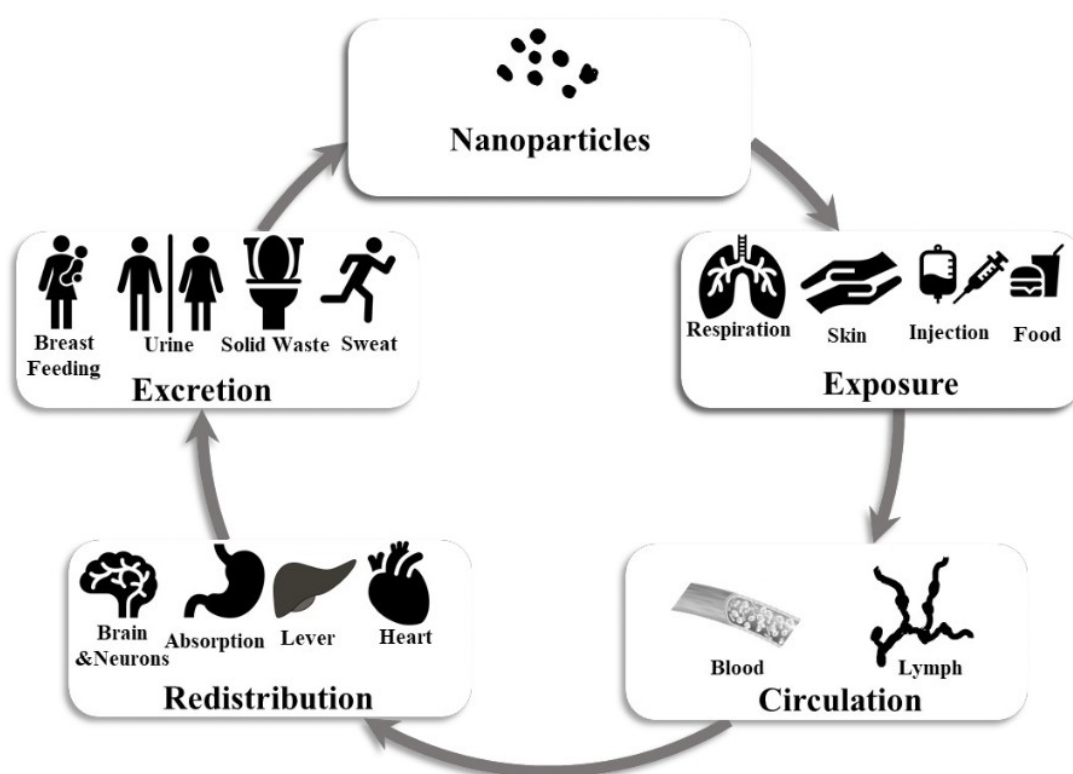
► Ηθικά ζητήματα: Όπως και σε άλλες περιπτώσεις χρήσης νανοτεχνολογίας στα τρόφιμα, υπάρχουν ερωτήματα σχετικά με την ηθική πτυχή της χρήσης νανοσωματιδίων χρυσού και την ενημέρωση των καταναλωτών για τις επιπτώσεις και τους κινδύνους (Pissuwan, D., et al, 2010).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο : ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

7.1 Έκθεση στα νανοσωματίδια

Η νανοτοξικολογία είναι μια υποκατηγορία της τοξικολογίας των σωματιδίων και εξειδικεύεται στις τοξικές επιδράσεις που προκύπτουν από την έκθεση σε νανοσωματίδια. Καθώς οι ιδιότητες του υλικού αλλάζουν σημαντικά στη νανοκλίμακα, αυτές οι αλλαγές μπορεί να προκαλέσουν μοναδικά αποτελέσματα σε ένα συγκεκριμένο μέγεθος που δεν υπάρχει καθόλου στο χύμα υλικό. Πρόσφατες έρευνες αξιολόγησης για τα κατασκευασμένα νανοσωματίδια ανέφεραν τις ιδιότητές τους, τη διαδρομή έκθεσης, τις αλληλεπιδράσεις με φυτά και ζώα και τις περιβαλλοντικές εφαρμογές (Basinas et al., 2018; Jawed et al., 2020; Lewis et al., 2019). Οι Cronin et al. (2020) μελέτησαν τις επιδράσεις κατασκευασμένων νανοσωματιδίων στο ανθρώπινο ανοσοποιητικό σύστημα και παρουσίασαν μια

ανασκόπηση της αξιολόγησης της νανοασφάλειας. Ο κύκλος ζωής των νανοσωματιδίων στο ανθρώπινο σώμα, οι χρόνοι παραμονής τους και η παρουσία τους σε διαφορετικά ανθρώπινα όργανα μπορεί να διαφέρουν και εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την οδό έκθεσης, και τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του νανοσωματιδίου (Εικ. 23). Η εκτεταμένη παραγωγή και χρήση κατασκευασμένων νανοσωματιδίων έχουν προκαλέσει πολλές ανησυχίες σχετικά με την τύχη τους, τον κύκλο ζωής τους και την πιθανή τοξικότητα στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία (Arvidsson et al., 2018; Goswami et al., 2017). Ορισμένα κατασκευασμένα νανοσωματίδια μπορεί να είναι έμμεσα καρκινογόνα δημιουργώντας δραστικά είδη όπως τις δραστικές μορφές οξυγόνου (ROS) (Ganguly et al., 2018).



Εικ. 23. Οδός έκθεσης, κυκλοφορία, αναδιανομή και τελική απέκκριση νανοϋλικών μέσα στο ανθρώπινο σώμα (Malakar & Snow, 2020).

7.2 Διαδρομές έκθεσης του ανθρώπου σε νανοσωματίδια

Η έκθεση του ανθρώπου σε νανοσωματίδια συμβαίνει μέσω διάφορων πολύπλευρων οδών: εισπνοή, κατάποση, διείσδυση στο δέρμα και ένεση. Η εισπνοή θεωρείται η κύρια οδός έκθεσης του ανθρώπου, και ως εκ τούτου η παρουσία νανοσωματιδίων στον αέρα θεωρείται σημαντικός κίνδυνος για την υγεία. Ο δείκτης ποιότητας του αέρα στις αστικές περιοχές μπορεί να λειτουργήσει ως πιθανός δείκτης των εναιωρημάτων νανοσωματιδίων, που μπορεί να είναι αιτία για μια ποικιλία καρκίνων. Το προτεινόμενο όριο έκθεσης εξαρτάται από την πυκνότητα νανοσωματιδίων. Για παράδειγμα, με δεδομένη πυκνότητα μεγαλύτερη από 6 g / cm^3 για το ασήμι, το χρυσό, το σίδηρο και τα οξείδια τους, ένα προτεινόμενο όριο έκθεσης εκτιμάται ότι είναι 20.000 νανοσωματίδια / cm^3 . Ο αστικός αέρας συνήθως περιέχει 10.000 έως 50.000 νανοσωματίδια / cm^3 (Oberbek et al., 2019). Αυτά τα εκτιμώμενα όρια μπορούν να αυξηθούν πολλαπλάσια στις βιομηχανίες επεξεργασίας και παραγωγής νανοσωματιδίων, κάτι που μπορεί να αποτελέσει σημαντική ανησυχία για την ασφάλεια στο χώρο εργασίας. Εκτιμάται ότι τα νανοσωματίδια σε εμπορικές εφαρμογές βρίσκονται τώρα σε περίπου 3.000 προϊόντα σε διάφορους τομείς (Huang et al., 2017). Τα κατασκευασμένα νανοσωματίδια όπως TiO_2 , ZnO (περίπου 70%), άργυρος (περίπου 20%) εκτιμάται ότι υπάρχουν σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας, συμπεριλαμβανομένων των προϊόντων για μωρά, με αποτέλεσμα άμεση έκθεση του ανθρώπου όταν εφαρμόζονται στο δέρμα. Επιπλέον, υπάρχει μια συνεχιζόμενη συζήτηση σχετικά με τη δυνατότητα διέλευσης των νανοσωματιδίων μέσω του δέρματος. Γενικά, τα μεταλλικά νανοσωματίδια θεωρούνται ότι διασχίζουν το δέρμα και φτάνουν στα βασικά στρώματα. Καθώς οι πόροι του δέρματος είναι μικροί, είναι προφανές ότι μικρότερα σωματίδια, ειδικά $<4\text{ nm}$, μπορούν να περάσουν εύκολα. Τα νανοσωματίδια ZnO χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων, του αργύρου στη βιομηχανία για αποσμητική και αντιβακτηριακή δράση, τα οξείδια σιδήρου χρησιμοποιούνται σε χρώματα και για να γυαλίζουν τα κοσμήματα. Όλα τα παραπάνω προϊόντα μπορεί να οδηγήσουν σε απευθείας έκθεση του ανθρώπου κατά τη χρήση τους. Μια άλλη οδός έκθεσης είναι η γαστρεντερική οδός, όπου τα τρόφιμα και τα ποτά ενδέχεται να περιέχουν νανοσωματίδια. Για παράδειγμα, ο χρωστικός παράγοντας E171 αποτελείται από νανοσωματίδια TiO_2 σε συγκεντρώσεις μεταξύ 1 και $5\text{ }\mu\text{g / mg}$ και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε γλυκά. Το TiO_2 έχει επίσης βρεθεί σε

τσίχλες, είδη ζαχαροπλαστικής, σάλτσες, κρέμες χωρίς γαλακτοκομικά προϊόντα και σε συμπληρώματα διατροφής. Η ποσότητα κατανάλωσης TiO_2 εκτιμάται ότι είναι περίπου 0,2 - 0,7 mg / kg σωματικού βάρους ανά ημέρα στις Ηνωμένες Πολιτείες και περίπου 1 mg / kg σωματικού βάρους ανά ημέρα στο Ηνωμένο Βασίλειο και τη Γερμανία (Ropers et al., 2017). Οι Winkler et al. (2018) αναφέρουν τα υπάρχοντα κενά γνώσης στη μελέτη του αντίκτυπου του προσθέτου τροφίμων TiO_2 και επισημαίνουν ότι η υψηλότερη έκθεση αυτού του πρόσθετου τροφίμων μπορεί να είναι στα παιδιά (Winkler et al., 2018). Η εκτιμώμενη διατροφική πρόσληψη TiO_2 βρέθηκε να είναι 1-2 mg / kg σωματικού βάρους ανά ημέρα σε παιδιά κάτω των δέκα ετών στις Ηνωμένες Πολιτείες (Winkler et al., 2018). Ωστόσο, υπάρχει έλλειψη μελετών για τον καθορισμό ασφαλών ανώτερων επιπέδων πρόσληψης TiO_2 ως πρόσθετου τροφής και απαιτείται αυστηρότερη αξιολόγηση για την αντιμετώπιση αυτής της αβεβαιότητας. Άλλες εμπορικές ετικέτες που καταναλώνονται από τον άνθρωπο περιλαμβάνουν το πρόσθετο τροφίμων E551, E554, E556 ή E559, που αποτελείται από νανοσωματίδια SiO_2 . Η Επιστημονική Επιτροπή Τροφίμων της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των Τροφίμων έχει ορίσει ένα όριο 20 έως 50 mg νανοσωματιδίων SiO_2 για άτομο 60 kg (Winkler et al., 2016). Τα πολυμερή νανοσωματίδια, που χρησιμοποιούνται για τη χορήγηση φαρμάκων και γενικά θεωρούνται λιγότερο τοξικά, χρησιμοποιούνται συχνά σε φαρμακευτικές αγωγές. Και σε αυτή την περίπτωση, οι διαθέσιμες μελέτες σχετικά με τις επιπτώσεις της μακροχρόνιας έκθεσης από αυτά τα νανοσωματίδια είναι περιορισμένες (Jesus et al., 2019). Οι ερευνητές υποδηλώνουν ότι η εκτίμηση κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία των πολυμερών νανοσωματιδίων περιορίζεται στην κατά περίπτωση αξιολόγηση της βιβλιογραφίας και δεν διαθέτει ένα συστηματικό σύνολο μελετών τοξικότητας *in vitro* και *in vivo* με στοιχεία ελέγχου που απαιτούνται για τη δημιουργία μιας βάσης δεδομένων για την τοξικότητα των πολυμερών νανοσωματιδίων (Jesus et al., 2019). Η άμεση ένεση με νανοσωματίδια χρησιμοποιείται για βιοϊατρικές εφαρμογές για τη χορήγηση φαρμάκων. Η ιατρική χρήση κατασκευασμένων νανοσωματιδίων παρείχε ενθαρρυντικά αποτελέσματα για την καταπολέμηση ασθενειών, αλλά μπορεί επίσης να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες συνέπειες (Huang et al., 2017). Η αυξανόμενη χρήση νανο- λιπασμάτων και νανο-φυτοφαρμάκων στην παραγωγή τροφίμων συνεπάγεται ότι αυτοί οι ρυπαντικοί παράγοντες μπορούν να συσσωρευτούν βιολογικά σε εδάφη και καλλιέργειες τροφίμων, οδηγώντας σε μια πιθανή πηγή έκθεσης όταν εφαρμόζονται ή καταπίνονται. Τα γεωργικά προϊόντα που καταναλώνονται από τον

άνθρωπο μπορεί να έχουν αυξημένα επίπεδα νανοσωματιδίων, καθώς τα νανοσωματίδια που υπάρχουν στο έδαφος μπορούν να καταλήξουν στο τελικό προϊόν, συμπεριλαμβανομένων του κρέατος και των γαλακτοκομικών προϊόντων, ενώ οι τοξικολογικές επιπτώσεις τους δεν είναι ακόμη σαφείς (Malakar et al., 2019; Malakar & Snow, 2020).

7.3 Κυκλοφορία και ανακατανομή νανοσωματιδίων στο ανθρώπινο σώμα

Οι διάφορες οδοί έκθεσης - εισπνοή, διείσδυση του δέρματος και κατάποση – θα εισαγάγουν ξένα νανοσωματίδια στο σώμα και, λόγω του μεγέθους τους, μπορούν να επηρεάσουν τους οργανισμούς σε κυτταρικό επίπεδο. Εκτιμάται ότι το σχήμα και το μέγεθος μπορούν να αυξήσουν τον ρυθμό μετατόπισης κατά 60 φορές μέσω των κυτταρικών μεμβρανών (Nangia & Sureshkumar, 2012). Στο εύρος pH των ανθρώπινων κυττάρων, τα περισσότερα νανοσωματίδια μπορούν να διαλυτοποιηθούν, να απελευθερώσουν μεταλλικά ιόντα, ακόμη και να δημιουργήσουν δραστικές μορφές οξυγόνου. Τα νανοσωματίδια δεν παρεμποδίζονται εύκολα στην ρινοφαρυγγική περιοχή και γρήγορα μπαίνουν στους πνεύμονες, παρατείνοντας τον χρόνο κατακράτησης των νανοσωματιδίων στο σώμα. Μόλις βρεθούν στους πνεύμονες, τα νανοσωματίδια μπορούν να διασχίσουν το φράγμα αίματος-αέρα-ιστού, να εισέλθουν στην κυκλοφορία του αίματος και ενδεχομένως να επηρεάσουν άλλα όργανα του σώματος. Η δοσολογία των νανοσωματιδίων μέσω εισπνοής μπορεί επίσης να οδηγήσει σε οξεία απόκριση, οδηγώντας σε αγγειακή δυσλειτουργία, θρόμβωση και ισχαιμία του μυοκαρδίου (Miller et al., 2017). Τα εισπνεόμενα νανοσωματίδια μπορούν να παραμείνουν στο σώμα για έως και τρεις μήνες ή περισσότερο και να βγούν από το σώμα μέσω των ούρων (Miller et al., 2017). Ο ρυθμός μετατόπισης σε διάφορα μέρη του σώματος μετά την εισπνοή είναι γενικά υψηλότερος για μικρότερα σωματίδια μεγέθους <10 nm (Miller et al., 2017). Η μεγάλη επιφάνεια του γαστρεντερικού σωλήνα μπορεί να προωθήσει την προσρόφηση των νανοσωματιδίων κατά την κατάποση και να τα μεταφέρει στην κυκλοφορία του αίματος (De Matteis, 2017). Περαιτέρω, η διάλυση των καταπομένων νανοσωματιδίων μπορεί να συμβεί στο όξινο pH του στομάχου και τα διαλυμένα ιόντα που απελευθερώνονται, όπως του αργύρου και καδμίου, μπορούν να οδηγήσουν σε τοξικές επιδράσεις (Sukhanova et al., 2018). Το μέγεθος των νανοσωματιδίων επηρεάζει τους ρυθμούς προσρόφησής τους, και γενικά, μικρότερα

σωματίδια μπορούν να απορροφηθούν από ενδοκύτωση. Μόλις άθικτα νανοσωματίδια εισέλθουν στην κυκλοφορία του αίματος, ακολουθούν μια παρόμοια τάση που παρατηρείται στην οδό έκθεσης εισπνοής και δημιουργούν όλεθρο στα συστήματα οργάνων σε κυτταρικό και υποκυτταρικό επίπεδο δημιουργώντας χημικά αντιδραστικά είδη (De Matteis, 2017). Παρομοίως, όταν τα νανοσωματίδια εισέρχονται μέσω της διείσδυσης μέσω του δέρματος, ο ρυθμός διέλευσης στην κυκλοφορία του αίματος εξαρτάται και πάλι από το μέγεθος, και τα μικρότερα νανοσωματίδια μπορούν πιο εύκολα να εισέλθουν και να επηρεάσουν διάφορα όργανα του σώματος. Ο μεταβολισμός των νανοσωματιδίων έχει εξεταστεί εκτενώς, και μελέτες έχουν δείξει ότι το μέγεθος της νανοκλίμακας μπορεί να βοηθήσει την εύκολη μεταφορά των νανοσωματιδίων στην κυκλοφορία του αίματος που επηρεάζει διάφορα όργανα όπως πνεύμονες, νεφρά, ήπαρ και μπορεί επίσης να εμφανιστεί στο μητρικό γάλα των θηλαζουσών μητέρων (Cai et al., 2019). Το μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων τους επιτρέπει να διασχίσουν το φράγμα αίματος-εγκεφάλου και η έκθεση οδηγεί επίσης σε νευροτοξικότητα (Boyes & van Thriel, 2020).

7.4 Οι επιπτώσεις των νανοσωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία

Το μέγεθος και η χημική σύνθεση των νανοσωματιδίων είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που συμβάλλουν στην τοξικότητα στον άνθρωπο. Οι περισσότερες από τις ιδιότητες που προκύπτουν σε νανοσωματίδια οφείλονται στον περιορισμό του μεγέθους, το οποίο αυξάνει την επιφάνεια για παρόμοιο όγκο εκθετικά και αλλάζει τη χημική και φυσική ιδιότητα των σωματιδίων. Αυτές οι αλλαγές μπορούν να αυξήσουν την αντιδραστικότητα και την τοξικότητα των νανοσωματιδίων ανεξάρτητα από άλλους παράγοντες όπως η σύνθεση και το σχήμα. Τα μικρότερα από 100 nm νανοσωματίδια μπορούν εύκολα να διεισδύσουν στα κύτταρα, ενώ αυτά των περίπου 40 nm μπορούν να εισέλθουν στους πυρήνες και κάτω από τα 35 nm μπορούν να διασχίσουν το φράγμα αίματος-εγκεφάλου. Επιπλέον, η καταλυτική δραστηριότητα, η πιθανότητα παραγωγής αντιδραστικών ειδικών απαιτήσεων, τα ποσοστά προσρόφησης και η ικανότητα δέσμευσης μπορούν να ενισχυθούν σε μικρότερα νανοσωματίδια (Ning et al., 2017) και να επηρεάσουν τους χρόνους παραμονής μέσα

στο σώμα. Το γεγονός ότι το μέγεθος είναι ο πιο κρίσιμος παράγοντας είναι προφανές στη μελέτη που διεξήγαγαν οι Sahu et al. (2016) σχετικά με τη γονοτοξικότητα και την κυτταροτοξικότητα των νανοσωματιδίων Ag στα ανθρώπινα ηπατικά κύτταρα (Sahu et al., 2016). Οι ερευνητές παρατήρησαν ότι οι τοξικές επιδράσεις των νανοσωματιδίων Ag ποικίλλουν ανάλογα με το μέγεθος, όπου η έκθεση σε μικρότερα νανοσωματίδια οδήγησε σε πιο ισχυρή επίδραση (Sahu et al., 2016). Τα νανοσωματίδια Au χρησιμοποιούνται ευρέως σε διαφορετικές ιατρικές εφαρμογές αλλά είναι γνωστό ότι επηρεάζουν ταεμβρυικά βλαστικά κύτταρα στον άνθρωπο, με τις επιδράσεις να εξαρτώνται κυρίως από το μέγεθος (Senut et al., 2016). Τα βλαστοκύτταρα που εκτέθηκαν σε νανοσωματίδια χρυσού 1,5 nm εμφάνισαν λιγότερη συνοχή και αποκόλληση ενδεικτικά του κυτταρικού θανάτου, ενώ μεγαλύτερα νανοσωματίδια σε μέγεθος 4 nm και 14 nm δεν εμφάνισαν σημάδια τοξικότητας (Senut et al., 2016).

Τα νανοσωματίδια TiO_2 και διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) μπορούν να προκαλέσουν κυτταροτοξικότητα σε διάφορα κύτταρα (Baranowska-Wójcik et al., 2020). Η γενίκευση των μεγεθών διαφόρων νανοϋλικών για την καταγραφή της τοξικότητας είναι πολύ περίπλοκη, καθώς προς το παρόν δεν υπάρχουν τυποποιημένες διαδικασίες μεταξύ των επιστημόνων για σύγκριση διαφορετικών αποτελεσμάτων. Ωστόσο, οι επιστήμονες συμφωνούν ότι η τοξικότητα γενικά αυξάνεται σε μικρότερα μεγέθη NM και ότι το μέγεθος είναι ο πρωταρχικός παράγοντας που προάγει την τοξικότητα. Το σχήμα των νανοσωματιδίων μπορεί επίσης να είναι καθοριστικός παράγοντας σχετικά με τις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Τα κύτταρα ινοβλαστών παρουσίασαν υψηλότερη τοξικότητα στις νανοσφαίρες χρυσού (περίπου 61,46 nm) από ότι στα νανοστάρ (περίπου 33,69 nm) μικρότερης διαμέτρου (Favi et al., 2015). Επιπλέον, οι μικρότερες νανοσφαίρες ήταν θανατηφόρες σε συγκεντρώσεις 40 $\mu\text{g} / \text{ml}$ και τα νανοστάρ στα 400 $\mu\text{g} / \text{mL}$ (Favi et al., 2015). Ωστόσο, μια άλλη μελέτη από τους Steckiewicz et al. (2019) μεταξύ των νανοροδίων χρυσού (μήκη περίπου 39 nm, πλάτους 18 nm), των νανοσφαιρών (περίπου 6,3 nm) και των νανοστάρ (περίπου 215 nm) διαπίστωσαν ότι τα νανοστάρ χρυσού είναι τα πιο τοξικά έναντι του οστεοβλαστού του ανθρώπινου εμβρύου (hFOB 1.19), του οστεοσαρκώματος (143B, MG63) και του παγκρεατικού αγωγού (hTERT-HPNE) (Steckiewicz et al., 2019). Σε χρωματομετρική ανάλυση (MTT), τα νανοστάρ που παρουσιάζονται μειώνουν σημαντικά τη βιωσιμότητα των κυττάρων

και για τους τρεις τύπους κυττάρων, αλλά η ανάλυση NR (neutral red) δεν βρήκε μεγάλη διαφορά μεταξύ των μορφολογιών, ειδικά σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις (Steckiewicz et al., 2019). Τα νανοϊνώματα TiO₂ και τα νανορώματα μπορούν να δείξουν σημαντική κυτταροτοξικότητα έναντι των επιθηλιακών κυττάρων (Michalkova et al., 2020). Η κρυσταλλική δομή των νανοσωματιδίων μπορεί να επηρεάσει την τοξικότητά τους. Επιπλέον, η κρυσταλλική δομή των νανοσωματιδίων μπορεί να αλλάξει σε περιβαλλοντικά υποστρώματα (Mejia et al., 2016), γεγονός που μπορεί να κάνει τις μελέτες τοξικότητας ακόμη πιο περίπλοκες. Οργανικά και ανόργανα τμήματα χρησιμοποιούνται για τη λειτουργικότητα κατασκευασμένων νανοσωματιδίων για διαφορετικές εφαρμογές παρέχοντας επιφανειακή φόρτιση σε νανοσωματίδια. Η επιφανειακή χημεία των κατασκευασμένων νανοσωματιδίων, μπορεί να υπαγορεύσει την αλληλεπίδρασή τους σε πολύπλοκα βιολογικά περιβάλλοντα και μπορεί να τροποποιηθεί για να μειώσει την τοξικότητα και να ενισχύσει τη λειτουργικότητα. Οι οργανικοί παράγοντες κάλυψης σε κατασκευασμένα νανοσωματίδια Ag βρέθηκαν να ελέγχουν την τοξικότητα, και τη σταθερότητα αυτών των κατασκευασμένων νανοσωματιδίων (Sarma et al., 2015). Γενικά, τα κατασκευασμένα νανοσωματίδια με θετικό επιφανειακό φορτίο μπορούν να εισέλθουν γρήγορα στα κύτταρα λόγω ηλεκτροστατικής έλξης που οδηγεί σε παρατεταμένο χρόνο κατακράτησης στο ανθρώπινο σώμα. Τα κατασκευασμένα νανοσωματίδια μπορούν επίσης να επιφέρουν αλλαγές διαμόρφωσης στη δεσμευμένη πρωτεΐνη και να επηρεάσουν τις λειτουργικές δραστηριότητες του σώματος και να προκαλέσουν ασθένειες (Sukhanova et al., 2018). Η αλλαγή της επιφανειακής φόρτισης μπορεί να τροποποιήσει άλλα χαρακτηριστικά όπως συσσωμάτωση και υδροδυναμική διάμετρο. Οι αλλαγές στην επιφανειακή ιδιότητα μπορούν να επηρεάσουν τον τρόπο με τον οποίο τα νανοσωματίδια αλληλεπιδρούν με κύτταρα, ιστούς και όργανα, ρυθμίζοντας την πρόσληψή τους και την προσρόφηση (Allouni et al., 2015). Η σταθερότητα των κατασκευασμένων νανοσωματιδίων μέσα στο ανθρώπινο σώμα μπορεί να αυξήσει το χρόνο παραμονής των νανοσωματιδίων και μπορεί επίσης να αυξήσει την τοξική επίδραση με καθυστερημένη απέκκριση.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abbasi E, Milani M, Fekri Aval S, et al (2016) Silver nanoparticles: Synthesis methods, bio-applications and properties. Crit Rev Microbiol 42:173–180. <https://doi.org/10.3109/1040841X.2014.912200>
- Abou El-Nour KMM, Eftaiha A, Al-Warthan A, Ammar RAA (2010) Synthesis and applications of silver nanoparticles. Arabian Journal of Chemistry 3:135–140. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.04.008>
- Akbari Z., Ghomashci T., Moghadam S. (2007). Improvement in food packaging industry with biobased nanocomposites. International Journal of Food Engineering, Vol. 3, p. 1556-3758.
- Akhtar, M. S., Panwar, J., Yun, Y. S., & Rani, A. (2019). Green synthesis and characterization of copper nanoparticles using Ficus carica extract and their antimicrobial activity. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 197,

111539.

- Allouni, Z.E. et al. (2015). The effect of blood protein adsorption on cellular uptake of anatase TiO₂ nanoparticles. *Int. J. Nanomedicine*, 10, 687-695.
- Andersson M, Pedersen JS, Palmqvist AEC (2005) Silver Nanoparticle Formation in Microemulsions Acting Both as Template and Reducing Agent. *Langmuir* 21:11387–11396. <https://doi.org/10.1021/la050937j>
- Andreani, T., Souza, A. L. R. de, Kiill, C. P., Lorenzón, E. N., Fangueiro, J. F., Calpena, A. C., Souto, E. B., 2014. Preparation and characterization of PEG- coated silica nanoparticles for oral insulin delivery. *Int J Pharmaceutics*, 473(1- 2), 627–635
- Aruguete, D., Kim, B., Hochella, M., Ma, Y., Cheng, Y., Hoegh, A., Liu, J. and Pruden, A. (2013). Antimicrobial nanotechnology: its potential for the effective management of microbial drug resistance and implications for research needs in microbial nanotoxicology. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 15(1), pp.93-102. doi: 10.1039/c2em30692
- Asharani P. V., Mun G. L. K., Hande M. P., Valiyaveetil S. (2009). Cytotoxicity and Genotoxicity of silver nanoparticles in human cells. *ACS Nan*, Vol. 3, p. 279-290.
- A. Banstola,, Emami, F., Jeong, J. H., & Yook, S. (2018). Current Applications of Gold Nanoparticles for Medical Imaging and as Treatment Agents for Managing Pancreatic Cancer. *Macromolecular Research*, 26(11), 955–964. <https://doi.org/10.1007/s13233-018-6139-4>
- Baranowska-Wójcik, E. et al. (2020). Effects of titanium dioxide nanoparticles exposure on human health—a review. *Biol. Trace Elem. Res.*, 193, 118-129.
- Basinas, I. et al. (2018). A systematic review of the routes and forms of exposure to engineered nanomaterials. *Ann. Work Expo. Heal.*, 62, 639-662
- Batu Ghosh & Naoto Shirahata, Colloidal silicon quantum dots: synthesis and luminescence tuning from the near-UV to the near-IR range, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 15 (2014)
- 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
- Bhattacharya, Priyanka, et al. "Copper oxide nanoparticle mediated DNA damage

in terrestrial plant models." *Environmental science & technology* 46.17 (2012): 1819-1827.

●Bhutto, A. A. et al. (2018) 'Quantitative structure–activity relationship between antioxidant capacity of phenolic compounds and the plasmonic properties of silver nanoparticles', *Talanta*, 189(June), pp. 174–181. doi: 10.1016/j.talanta.2018.06.080.

●Boyes, W.K. & van Thriel, C., 2020. Neurotoxicology of nanomaterials. *Chem. Res. Toxicol.*, 33, 1121-1144.

●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

●Brunelli, G. Pojana, Callegaro, S., Marcomini, A., 2013. Agglomeration and sedimentation of titanium dioxide nanoparticles (n-TiO₂) in synthetic and real waters, *J. Nanopart. Res.*, 15, 1–10

●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

●Calzolari L., Gilliland D., Garcia C. P., Rossi F., (2011). Separation and characterization of gold nanoparticles mixtures by flow field-flow fractionation. *J Chromatogr A*, Vol. 1218, p. 4234-4239.

●Carbone, M.; Donia, D. T.; Sabbatella, G. & Antiochia, R. (2016), 'Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging', *Journal of King Saud University - Science* 28(4), 273-279.

●Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog in Solid State Chem*, 32, 33–117.

●Camacho-Flores B.A., Martínez-Álvarez, M. C. Arenas-Arrocena, I.R. Garcia-Contreras, L. Argueta-Figueroa, J. de la Fuente-Hernández, I. and L. S. Acosta-Torres, (2015) 'Copper: Synthesis Techniques in Nanoscale and Powerful Application as an Antimicrobial Agent' Volume 2015, Article ID 415238, <https://doi.org/10.1155/2015/415238>

●Chang Huan and Sun Shu-Qing, Silicon nanoparticles: Preparation, properties, and applications, *Chin.Phys.B* Vol.23,No.8 (2014) 088102

●Chaudhry Q., Scotter M., Blackburn J., Ross B., Boxall A., Castle L., et al. (2008). Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Additives and Contaminants: Part A*, Vol. 25, 241-258.

- Chen, X., Selloni, A., 2014. Introduction: titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. *Chem. Rev.* 114, 9281e9282. DOI:<https://doi.org/10.1021/cr500422r>.
- Cioffi, Nicola, et al. "Copper nanoparticle/polymer composites with antifungal and bacteriostatic properties." *Chemistry of Materials* 18.26 (2006): 5805-5812.
- Cronin, J.G. et al. (2020). Nanomaterials and innate immunity: A perspective of the current status in nanosafety. *Chem. Res. Toxicol.*, 33, 1061-1073.
- Cushen M., Kerry J., Morris M., Cruz-Romero M., Cummins E. (2012). Nanotechnologies in the food industry-recent developments, risks and regulation. *Trends in Food Science and Technology*, Vol. 24, p. 30-46.
- De Matteis, V. (2017). Exposure to inorganic nanoparticles: Routes of entry, immune response, biodistribution and in vitro/in vivo toxicity evaluation. *Toxics*, 5, 29.
- Demirbilek, Ö., Erdoğan, S., Ekinçi, F. Y., & Çağlar, Y. (2021). Antimicrobial effects of chitosan and copper nanoparticles incorporated active packaging on ready-to-eat meatballs. *LWT*, 150, 111924.
- 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
- Esmaili, M., Behnam, B., Mohammadinezhad, S., & Barar, J. (2019). Iron oxide nanoparticles in modern food sciences and food safety. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59(2), 216-229.
- Fabrega J, Luoma SN, Tyler CR, et al (2011) Silver nanoparticles: Behaviour and effects in the aquatic environment. *Environment International* 37:517–531.<https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.10.012>
- Fakhari, S., Jamzad, M., & Kabiri Fard, H. (2019). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: a comparison. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 12(1), 19–24. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1547925>
- 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
- Gajbhiye, S., & Sakharwade, S. (2016). Silver Nanoparticles in Cosmetics. *Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications*(6) 48-53.
- Ganguly, P. et al. (2018). Toxicity of nanomaterials: Exposure, pathways,

- assessment, and recent advances. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 4, 2237-2275.
- Giannakouris, N. (2015) 'full-text': https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/4082/1/02_chapter_2.pdf
 - Giannousi, K.; Pantazaki, A.; Dendrinou-Samara, C.; Nanostructures for Antimicrobial Therapy, Nanostructures in Therapeutic Medicine Series, Elsevier Inc., 2017, pp. 512–529.
 - 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
 - Ghosh, S., Kaushik, R., Nagalakshmi, K., Hoti, S. L., & Menezes, G. A. (2018). Antimicrobial activity of iron oxide nanoparticle upon modulation of nanoparticle–bacteria interface. *Scientific Reports*, 8(1), 1-10.
 - Ghosh, V., Mukherjee, A., & Chandrasekaran, N. (2013). Ultrasonic emulsification of food-grade nanoemulsion formulation and evaluation of its bactericidal activity. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 338–344. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.08.010>
 - Gopinath, K., Sudhakar, C., Kumaraguru, S., & Govindarajan, M. (2013). Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles by *Nyctanthes arbor-tristis* leaves extract. *Chalcogenide Letters*, 10(10), 419-425.
 - Greulich, C., Braun, D., Peetsch, A., Diendorf, J., Siebers, B., Epple, M., & Köller, M. (2012). The toxic effect of silver ions and silver nanoparticles towards bacteria and human cells occurs in the same concentration range. *RSC Advances*, 2(17), 6981-6987.
 - 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.
 - Harra J, Mäkitalo J, Siikanen R, et al (2012) Size-controlled aerosol synthesis of silver nanoparticles for plasmonic materials. *J Nanopart Res* 14:870. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0870-0>.
 - Han, J., Cui, Y., Wang, X., Zhang, W., & Luo, X. (2018). Synthesis of Pyrite Nanoparticles with Increased Surface Area and Improved Reactivity. *Minerals*, 8(8), 319.
 - Harrison, J.J., Ceri, H., Stremick, C., Turner, R.J., 2004. Biofilm susceptibility to

- metal toxicity. *Environmental Microbiology*, 6: 1220-1227.
- He, X., & Hwang, H. M. (2016). Nanotechnology in food science: Functionality, applicability, and safety assessment. *Journal of Food and Drug Analysis*, 24(4), 671–681.<https://doi.org/10.1016/j.jfda.2016.06.001>
 - H.M.El-Rafie, M.H.El-Rafie, M.K. Zahran.(2013).Green synthesis of silver nanoparticles using polysaccharidesextracted from marine macro algae.*Carbohydrate Polymers*.Pages 403- 410.<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.071>.
 - Hong, S., & Li, X. (2013). Optimal Size of Gold Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy under Different Conditions. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 1–9.<https://doi.org/10.1155/2013/790323>
 - Huang Y. J., Xu L., Zhou W., (2015). Safety assessment of nanocomposite for food packaging application. *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 45, p.187-199.
 - Huang, Y.W. et al. (2017). The toxicity of nanoparticles depends on multiple molecular and physicochemical mechanisms. *Int. J. Mol. Sci.*, 18.
 - Huh, A. and Kwon, Y. (2011). “Nanoantibiotics”: A new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era. *Journal of Controlled Release*, 156(2), pp.128-145. Doi: 10.1016/j.jconrel.2011.07.002
 - Hurtado RB, Calderon-Ayala G, Cortez-Valadez M, et al (2017) Green Synthesis of Metallic and Carbon Nanostructures. *Nanomechanics*.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.68483>
 - Incoronato AL, Conte A, Buonocore GG, et al. (2011). Agar hydrogel with silver nanoparticocles tom prolong the shelf life of Fior di Latte cheese. *J. Dairy Sci.* 2011;94:1697–1704
 - Iravani, S. (2014). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638-2650
 - Jafari, S. M., Paximada, P., Mandala, I., Assadpour, E., & Mehrnia, M. A. (2017). 2 - Encapsulation by nanoemulsions. In *Nanoencapsulation Technologies for the Food and Nutraceutical Industries*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809436-5/00002-1>
 - Jennings, T., & Strouse, G. (2007). CHAPTER 3 of Gold Nanoparticles. *BioScience*.
 - Jesus, S. et al. (2019). Hazard assessment of polymeric nanobiomaterials for drug delivery: What can we learn from literature so far. *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 7.
 - Ji J. H., Jung H. J., Kim S. S., Yoon U. J., Park J. D. Choi S. B. et al. (2007). A

- twenty eight-day inhalation toxicity study of silver nanoparticles in Sprague- Dawley rats. *Inhalation Toxicology*, Vol. 19, p. 857-871.
- Jin, T., Sun, D., Su, J. Y., Zhang, H., Sue, H. J., & Antillon, E. (2010). Antimicrobial efficacy of zinc pyrithione nanoparticles against odor-and/or pathogen-causing bacteria. *Journal of Applied Polymer Science*, 118(1), 275-279.
 - Katsouli, M., Giannou, V., & Tzia, C. (2018). A Comparative Study of O/W Nanoemulsions Using Extra Virgin Olive or Olive-Pomace Oil: Impacts on Formation and Stability. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 95(10), 1341–1353. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aocs.12091>
 - 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
 - Khanna, P. K., & Gaikar, V. G. (2006). Synthesis of copper nanoparticles in aqueous mixed reverse micellar solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(22), 7568-7574.
 - Korani M, Ghazizadeh E, Korani S, et al (2015) Effects of silver nanoparticles on human health. *European Journal of Nanomedicine* 7:51–62. <https://doi.org/10.1515/ejnm-2014-0032>
 - 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, 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
 - Kumari, M., Khan, S. S., Pakrashi, S., & Mukherjee, A. (2011). Spectroscopic analysis of iron oxide nanoparticles in biological system. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 83(2), 354-358.
 - 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
 - Lemire, A. J, Harrison, J. J. and Turner, R. J., 2013. Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications. *Nature Reviews Microbiology* 11: 371–384.

- Levard C., Hotze E. M., Lowry G. V., Brown E. G. (2012). Environmental Transformations of silver nanoparticles: Impact of stability and toxicity. *Environmental Science and Technology*, Vol. 46, p. 6900-6914
- LewisOscar F, Vismaya S, Arunkumar M, et al (2016) Algal Nanoparticles: Synthesis and Biotechnological Potentials. *Algae - Organisms for Imminent Biotechnology*. <https://doi.org/10.5772/62909>
- Li, J., Zhou, G., Zuo, L., & Zhu, T. (2018). Titanium dioxide nanoparticle-induced testicular damage, spermatogenesis suppression, and gene expression alterations in male mice. *Journal of Hazardous Materials*, 359, 401-410.
- Li, Y., Zhu, S., Wang, X., & Yang, Q. (2019). A review on the synthesis of titanium dioxide nanoparticles via sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(1), 44-58.
- López-Heras I., Madrid Y., Cámara C. (2014). Prospects and difficulties in TiO₂ nanoparticles analysis in cosmetic and food products using asymmetrical flow field-flow fractionation hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* Vol, 124, p. 71-78.
- López, A., Ruiz-Rico, M., Vargas, M., Toledano-Magaña, Y., & Barboza-Pérez, D. (2017). Antioxidant activity and thermal stability of pyrite nanoparticles synthesized by a green chemistry method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(4), 2781-2787.
- 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
- Malakar, A. & Snow, D.D. (2020). Nanoparticles as inorganic pollutant in water. In: P. Devi et al. (2017). Airborne nanoparticle release and toxicological risk from metal-oxide- coated textiles: Toward a multiscale safe-by-design approach. *Environ. Sci. Technol.*, 51, 9305-9317.
- Mamonova, I.A., 2013. Study of the Antibacterial Action of Metal Nanoparticles on Clinical Strains of Gram- Negative Bacteria. *World Journal of Medical Sciences*, 8 (4): 314-317.
- Mariana Guilger-Casagrande , Renata de Lima(2019).Synthesis of Silver Nanoparticles Mediated by Fungi.Front. Bioeng. Biotechnol.| <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00287>.
- 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

●McClements, D. J. (2012). Nanoemulsions versus microemulsions: Terminology, differences, and similarities. *Soft Matter*, 8(6), 1719–1729. <https://doi.org/10.1039/c2sm06903b>

●McClements, D. J. (2005). Principles, Practices, and Techniques. In *Food Emulsions* (Vol. 2).

●McClements, D. J., Decker, E. A., & Weiss, J. (2007). Emulsion-based delivery systems for lipophilic bioactive components. *Journal of Food Science*, 72(8). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00507.x>

●McClements, D. J., & Rao, J. (2011). Food-Grade nanoemulsions: Formulation, fabrication, properties, performance, Biological fate, and Potential Toxicity. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51(4), 285–330. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.559558>

●McGillicuddy E, Murray I, Kavanagh S, et al (2017) Silver nanoparticles in the environment: Sources, detection and ecotoxicology. *Science of The Total Environment* 575:231–246. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.04>

●Mejia, J. et al. (2016). Influence of oxygen and nitrate on Fe (hydr)oxide mineral transformation and soil microbial communities during redox cycling. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 3580-3588.

●Michalkova, H. et al. (2020). Complex cytotoxicity mechanism of bundles formed from self-organised 1-D anodic TiO₂ nanotubes layers. *J. Hazard. Mater.*, 388.

●Miller, M.R. et al. (2017). Inhaled nanoparticles accumulate at sites of vascular disease. *ACS Nano*, 11, 4542-4552.

●Mittal, A. K. (2013). Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnology Advances*(31), 346-356.

●Morteza Yousefzadi, Zohreh Rahimi, Vahid Ghafari. (2014). The green synthesis, characterization and antimicrobial activities of silver nanoparticles synthesized from green alga *Enteromorpha flexuosa* (Wulfen) J. Agardh. *Materials Letters*. Pages 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.110>.

●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

- Muhammad Ashraf Sabri , Asim Umer¹, Gul Hameed Awan² , Muhammad Faheem Hassan , Azhar Hasnain.(2016).Selection of Suitable Biological Method for.Nanomaterials and Nanotechnology.DOI: 10.5772/62644.
- Murugadoss, S., Lison, D., Godderis, L., Van Den Brule, S., Mast, J., Brassinne, F., Hoet, P. H., 2017. Toxicology of silica nanoparticles: an update. Archives of Toxicology, 91(9), 2967–3010.
- Nangia, S. & Sureshkumar, R. (2012). Effects of nanoparticle charge and shape anisotropy on translocation through cell membranes. Langmuir, 28, 17666-17671.
- Neethirajan, S., & Jayas, D. S. (2011). Nanotechnology for the Food andBioprocessing Industries. Food and Bioprocess Technology, 4(1), 39–47. <https://doi.org/10.1007/s11947-010-0328-2>
- Ning, H. et al. (2017). Challenges to improving occupational health in China. Occup. Environ. Med., 74, 924-925.
- Oberbek, P. et al. (2019). Inhalation exposure to various nanoparticles in work environment-contextual information and results of measurements. J. Nanoparticle Res., 21.
- Ogi T, Kondjoyan A, Peyron S, et al. (2016). Titanium dioxide photocatalysis in food and environment sectors: Applications, prospects, and challenges. Review. Catalysts, 6(11), 192. DOI: 10.3390/catal6110192
- Panea B, Ripoll G, González J, et al. (2014). Effect of nanocomposite packaging containing different proportions of ZnOand Ag on chicken breast meat quality. Journal of Food Engineering, 2014;123:104-112
- Pelgrift, R. and Friedman, A. (2013). Nanotechnology as a therapeutic tool to combat microbial resistance. Advanced Drug Delivery Reviews, 65(13-14), pp.1803-1815. doi:10.1016/j.addr.2013.07.011
- Perdikaki, A.; Galeou, A.; Pilatos, G.; Karatasios, I.; Kanellopoulos, N.K.; Prombona, A.; Karanikolos, G.N.; ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 27498-27510.
- Peters, R. J., van Bommel, G., Herrera-Rivera, Z., Helsper, H. P., Marvin, H. J., Weigel, S., ... & Tromp, P. C. (2014). Characterization of titanium dioxide nanoparticles in food products: analytical methods to define nanoparticles. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 62(27), 6285-6293.
- Pissuwan, D., Cortie, C. H., Valenzuela, S. M., & Cortie, M. B. (2010).

- Functionalised gold nanoparticles for controlling pathogenic bacteria. *Trends in biotechnology*, 28(4), 207-213.
- Polychniatou, V., & Tzia, C. (2018). Evaluation of surface-active and antioxidant effect of olive oil endogenous compounds on the stabilization of water-in-olive-oil nanoemulsions. *Food Chemistry*, 240, 1146–1153.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.044>
 - Pradhan, N., Singh, S., Ojha, N., & Shrivastava, A. (2019). Nano-gold: A novel antioxidant for food preservation. In *Advances in Food and Nutrition Research* (Vol. 87, pp. 267-292). Academic Press.
 - Rai, Mahendra, and Aniket Gade. "Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials." *Biotechnology advances* 27.1 (2009): 76-83.
 - Rai MK, Deshmukh SD, Ingle AP, Gade AK (2012) Silver nanoparticles: the powerful nanoweapon against multidrug-resistant bacteria. *J Appl Microbiol* 112:841–852. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2012.05253.x>
 - Rashidi, L., & Khosravi-Darani, K. (2011). The applications of nanotechnology in food industry. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51(8), 723–730.
<https://doi.org/10.1080/10408391003785417>
 - Rigopoulos N. & Nasopoulou C. (2019), ‘Emerging Trends of Silver Nanoparticles Application in Food Formulation – Safety Assessment and Regulatory Framework’ *Journal of Agricultural Science and Engineering* 5, 41-48.
 - Romanello, M.B., Fidalgo de Cortalezzi, M.M., 2013. An experimental study on the aggregation of TiO₂ nanoparticles under environmentally relevant conditions, *Water Res.*, 47, 3887–3898.
 - Sahu, S.C. et al. (2016). Flow cytometric evaluation of the contribution of ionic silver to genotoxic potential of nanosilver in human liver HepG2 and colon Caco2 cells. *J. Appl. Toxicol.*, 36, 521-531.
 - Salem SS, Fouda A (2020) Green Synthesis of Metallic Nanoparticles and Their Prospective Biotechnological Applications: an Overview. *Biol Trace Elem Res.* <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02138-3>
 - Sarma, S.J. et al. (2015). Carbon nanotube- bioaccumulation and recent advances in environmental monitoring. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 45, 905-938.
 - Senut, M.C. et al. (2016). Size-dependent toxicity of gold nanoparticles on human embryonic stem cells and their neural derivatives. *Small*, 12, 631-646.
 - Sharma, V.K., 2009. Aggregation and toxicity of titanium dioxide nanoparticles in

aquatic environmentda Review. J. Environ. Sci. Heal. Part A, 44, 1485e1495.
DOI:<https://doi.org/10.1080/10934520903263231>.

- Singh A, Gautam PK, Verma A, et al (2020) Green synthesis of metallic nanoparticles as effective alternatives to treat antibiotics resistant bacterial infections: A review. *Biotechnol Rep (Amst)* 25:. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00427>
- Singh, A., & Harrison, S. T. (2016). Copper nanoparticles in food packaging: an eco-toxicological overview. *Nanotoxicology*, 10(8), 1021-1034.
- 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, P., & Kim, Y. J. (2017). Iron oxide–silver core–shell nanoparticles in food and aqueous media: Synthesis and antimicrobial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(31), 6645-6651.
- Singh, P., Kim, Y. J., Singh, H., & Wang, C. (2016). Heterogeneous fenton catalysts based on iron-based nanomaterials for advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 148, 409-428.
- Shukla, S., Khan, S., Singh, R., Singh, S., & Verma, A. K. (2018). Gold nanoparticles: Synthesis methods, conjugation and therapeutic application in cancer. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 8(1), 75-81.
- Steckiewicz, K.P. et al. (2019). Impact of gold nanoparticles shape on their cytotoxicity against human osteoblast and osteosarcoma in in vitro model. Evaluation of the safety of use and anti-cancer potential. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 30
- Sukhanova, A. et al. (2018). Dependence of nanoparticle toxicity on their physical and chemical properties. *Nanoscale Res. Lett.*, 13.
- Takenaka S., Karg E., Roth C., Schulz H., Ziesenis A., Heinzman U., et al., (2001). Pulmonary and systematic distribution of inhaled ultrafine silver particles in rats. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 109, p. 547-551.
- Tamilvanan A., Balamurugan K., Ponappa K., Madhan Kumar B., (2014) Copper Nanoparticles: Synthetic Strategies, Properties and Multifunctional Application’ A., *International Journal of Nanoscience* Vol. 13, No. 02, 1430001 <https://doi.org/10.1142/S0219581X14300016>
- Tang, S. Y., Manickam, S., Wei, T. K., & Nashiru, B. (2012). Formulation development and optimization of a novel Cremophore EL-based nanoemulsion using ultrasound cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(2), 330–345.

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.07.001>

●Thakkar, K. N., Mhatre, S. S., & Parikh, R. Y. (2010). Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 6(2), 257–262. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2009.07.002>

●Tolochko, N. K. (n.d.). Sa Ne M.

●Tortora, G. J., Funke, B. R. and Case, C. L. (2007) *Microbiology: an introduction*, 9th Edition. Available at:

<https://www.pearson.com/us/highereducation/product/Tortora-Microbiology-An-Introduction-with-MyMicrobiology-Place-Website-9th-Edition/9780805347906.html> (Accessed: 22 May 2019).

●Tran, Q. H., Nguyen, V. Q., & Le, A. (n.d.). Corrigendum : Silver nanoparticles : synthesis , properties , toxicology ,.

●Waldron, K. J., Robinson, N. J., 2009. How do bacterial cells ensure that metalloproteins get the correct metal? *Nature Reviews Microbiology*, 7: 25- 35

●Walker, R. (2015). Fish Oil Nano emulsions: Optimization of Physical and Chemical Stability for Food System Applications. 19.

●Wang, L., Li, J., Pan, D., Zhang, Y., Xie, E., & Wang, L. (2018). Synthesis of copper nanoparticles: a review on various methods. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 1-12.

●Wanwan Li, & Xiaoyuan Chen (2015). Gold nanoparticles for photoacoustic imaging. *Nanomedicine*, 10(2), 299–320. <https://doi.org/10.2217/nnm.14.169>

●Waraho, T., McClements, D. J., & Decker, E. A. (2011). Mechanisms of lipid oxidation in food dispersions. *Trends in Food Science and Technology*, 22(1), 3–13. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2010.11.003>

●Winkler, H.C. et al. (2018). Critical review of the safety assessment of titanium dioxide additives in food. *J. Nanobiotechnology*, 16.

●Wu, B., Y., Wang, Y. H., Lee, A., Horst, Z., Wang, et. al. 2010. Comparative ecotoxicities of nano-ZnO particles under aquatic and aerosol exposure modes. *Environmental Science and Technology*, 104: 1484- 1489.

●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

● Xiang, Q., Zou, L., Tang, M., & Wang, Y. (2019). Gold nanoparticles as antioxidant agents: A promising approach. *Reactive Oxygen Species*, 7(19), 142-149.

- 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
- Yoshihiko, Ohama 2011. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials, Dionys Van Gemert Editors.
- Zhang L, Jiang Y, Ding Y, et al. (2017). Application of titanium dioxide nanoparticles in the food industry. Review. *Nanomaterials*, 7(2), 36. DOI: 10.3390/nano7020036
- Zhang X-F, Liu Z-G, Shen W, Gurunathan S (2016) Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. *International Journal of Molecular Sciences* 17:1534. <https://doi.org/10.3390/ijms17091534>
- Zhenhui Kang, Yang Liu and Shuit-Tong Lee, Small-sized silicon nanoparticles: new nanolights and nanocatalysts, *Nanoscale*, 2011.
- Αντωνόγλου Χ. Ορέστης, «Σύνθεση μέσω Πολυολών Διμεταλλικών Νανοσωματιδίων, CuFe, CuZn και Φερριτών Ψευδαργύρου, $Zn_xFe_{3-x}O_4$, και Βιοεφαρμογές τους», ΑΠΘ, 2020.
- Δεμέτζος Κ. (2014), Φαρμακευτική Νανοτεχνολογία, 1η έκδοση, Επιστημονικές Εκδόσεις Παρισιανού Α.Ε., Μεταμόρφωση Αττικής, σελ. 3-26
- Ιωάννου Ζαχαρίας 2018, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, «Νανοτεχνολογία και εφαρμογές στην επιστήμη των τροφίμων»
- Κοσμίδου Έλενα (2014) Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης «Πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων Ag υποβοηθούμενη από μέλι και εφαρμογή τους στην παρασκευή νανοςύνθετης πολυαιθυλενογλυκόλης»
- Λούρου Σταυρούλα (2012) «Νανοτεχνολογία και εφαρμογές» Available at: <http://www.eln.teilam.gr/labs/nanoelectronics/nanoelectronics-1.pdf> (Accessed: 23 August 2020)
- Μπλούκα Ι. (2018) Συσκευασία τροφίμων, 1η έκδοση, Εκδόσεις UNIBOOKS, Αθήνα, σελ. 293-310
- Παπαλέξης Γεώργιος (2014) Διπλωματική εργασία «Η πράσινη σύνθεση των νανοσωματιδίων, εφαρμογές και κίνδυνοι»
- Τρυπαναγνωστοπούλου, Μ., “Σύνθεση και μελέτη υβριδικών φωτοβολταϊκών κυττάρων: Νέα πρόκληση για το περιβάλλον και τα κτίρια”, Μεταπτυχιακή Εργασία Ειδίκευσης, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Μάιος 2010.

DOI:<https://ktisis.cut.ac.cy/bitstream/10488/8710/1/Michalis%20Antoniou.pdf>

•Τυρπένου Ε. Αθανάσιος, 2009 "Νανοτεχνολογία Τρόφιμα και Ασφάλεια"
Nanotechnology, food, safety. Available at:
<http://www.nagref.gr/journals/ethg/images/35/eth35p10-13.pdf> (Accessed: 6
September 2020).