

**PRIMJENA VODLJIVOG POLIMERA POLIANILINA U IZRADI  
BIOSENZORA ZA KONTROLU KVALITETE HRANE**

**APPLICATION OF CONDUCTING POLYMER POLYANILINE IN  
PRODUCING BIOSENSORS FOR FOOD QUALITY CONTROLE**

**Mr. Zijad Muharemović, asistent**  
**Biofizika, Medicinski fakultet**  
**Sarajevo**

**Jasmin Mušanović, asistent**  
**Biologija ćelije i humana genetika,**  
**Medicinski fakultet,**  
**Sarajevo**

**Kenan Čaklovića, asistent**  
**Zavod za higijenski nadzor namirnica i**  
**zaštitu životne sredine,**  
**Veterinarski fakultet,**  
**Sarajevo**

**Dr. Izet Gazdić, profesor**  
**Fizika, Prirodno-matematički fakultet**  
**Tuzla**

**REZIME**

*Vodljivi polimeri, naročito polianilin i njegovi derivati, zbog svojih izuzetnih svojstava električne i ionske vodljivosti, fleksibilnosti, biokompatibilnosti i svoje nano strukture, privukli su zadnjih godina ogromnu pažnju u izradi vrlo osjetljivih biosenzora za kontrolu kvalitete hrane, okoline i medicinske dijagnostike. Biosenzori su analitički uređaji koji spajaju bioreceptore sa električnim transduktorima, pri čemu se interakcija bioreceptora i ciljanih molekula, proteina, ili DNK fragmenata direktno pretvara u električni signal.*

*Cilj rada je da se napravi pregled upotrebe polianilinskih biosenzora u industriji hrane, koja je njihovom primjenom dobila mogućnost bolje i brže kontrole proizvodnje, veću kvalitetu proizvoda, uz smanjenu cijenu analitičke kontrole.*

**Ključne riječi:** Vodljivi polimeri, polianilin, biosenzori, kvalitet hrane

**ABSTRACT**

*In the recent years, conducting polymers, especially polyaniline and its derivatives, because of their extraordinary properties: electrical and ionic conductivity, flexibility, biocompatibility and its nano structure, attract enormous attention in making very sensitive biosensors for food and environment quality control and for medical diagnostics. Biosensors are analytical devices which combine bioreceptors with electrical transducers, making interaction between bioreceptor and target molecules, proteins, or DNA fragments directly converting it in electrical signal.*

*The aim of this paper is to make a review of using polyaniline based biosensors in the food industry, which using them has got possibility for better and faster production control, higher product quality, with decreasing price of analytical control.*

**Key words:** Conductive polymers, polyaniline, biosenzori, quality food

## 1. UVOD

Sa narastanjem spoznaje o važnosti zdrave prehrane, pažnja kupaca i proizvođača je usmjerena prema poboljšanju kvalitete hrane i njene sigurnosti, koja se određuje testiranjem njenog ukusa, arome, sastava i spoljašnjeg izgleda. Ocjenjivanje mnogih od ovih osobina kvalitete hrane često zahtijeva sofisticirane klasične analitičke tehnike, kao što su tečna i plinska kromatografija, koje nisu jeftine, a za njihovo izvođenje je potrebno dosta vremena. Savremena industrija hrane danas ima zadatak da razvije i unaprijedi brze i nedestruktivne metode i tehnologije za procjenu kvalitete i sigurnosti hrane u toku marketinškog lanaca. Razvoj biosenzora nudi alternativni pristup ovom problemu.

### 1.1. Neki patogeni uzročnici u hrani

Uzroci bolesti povezani sa hranom najčešće su izazvani bakterijama, virusima, parazitima, gljivicama, toksinima i metalima, sa simptomima koji variraju od blagog gastroenteritisa pa sve do smrtno opasnih neuroloških, hepatičnih i renalnih problema. Više od 200 poznatih bolesti prenosi se samo preko hrane i pića. Procjenjuje se da bolesti izazvane hranom svake godine prouzrokuju u SAD približno 76 miliona oboljelih, od čega je 325 000 registrirano u bolnicama, sa 5000 smrtnih slučajeva[1]. Najčešći uzročnici bolesti koji se javljaju u proizvodnji i obradi hrane su: bakterije (*E. coli* O157:H7, *Salmonella* Typhimurium, *S. Enteritidis*, *Helicobacter pylori*, *Mycobacterium avium paratuberculosis* (MAP) ) i virusi (Bovine viral diarrhea virus(BVDV), Adenoviruses (HAdV 40/41), Avian influenza virus ). Prema podacima Zavoda za javno zdravstvo Federacije Bosne i Hercegovine u 2007. i 2008. godini broj oboljelih od Salmonelle je bio po 531, dok je morbiditet (broj oboljelih na 100000 stanovnika) bio 22,8 u 2007. godini, a 22,82 u 2008. godini.

## 2. BIOSENZORI

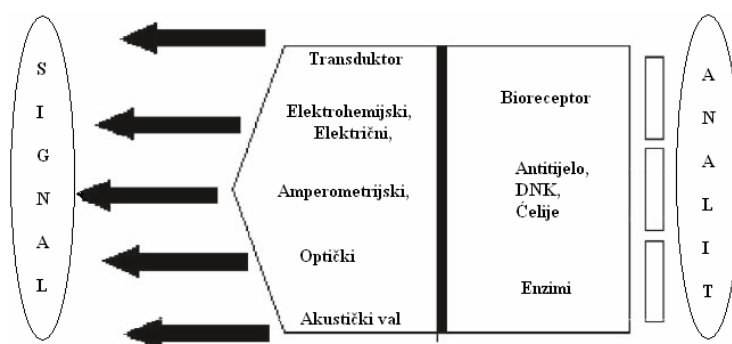
Pod pojmom biosenzori se najčešće podrazumijevaju senzori kod kojih je detekcija određenog ciljanog jedinjenja bazirana na specifičnoj interakciji tog jedinjenja sa bio-prepoznatljivom molekulom, koja može biti enzim, antitijelo, mikroorganizam, ili čak i čitava ćelija. U nekim od značajnih znanstvenih časopisa iz ove oblasti, kao što su: “*Biosensors*” i “*Elsevier Applied Science*”, biosenzorima se smatraju i uređaji u kojima se ne nalaze bioreceptori, ali se koriste za detekciju molekula biološkog porijekla (miris voća i sl.). Ovu proširenu definicija biosenzora smo koristili u ovom preglednom članku [2].

U biosenzorima koji posjeduju bioreceptor, biološki element senzora se nalazi u transduktoru (pretvaraču), ili je u bliskom kontaktu sa površinom transduktora. Postoji veliki broj transduktora (elektrohemijski, optički, termalni i maseni) koji mogu detektovati interakciju između analita i bioprepoznatljive molekule, pretvarajući je u električni signal. Iako pokretačka snaga za razvoj biosenzora dolazi od industrije za zaštitu zdravlja, postoji mnogo razloga za primjenu biosenzora u preradi hrane i poljoprivrednih proizvoda, te zaštiti okoline. Npr. biosenzori imaju veliki potencijal za monitoring sastava hrane (karbohidrata i organskih kiselina), monitoring svježine proizvoda (riba, voća, povrća), isto kao i za on-line proces kontrole fermentacijskih procesa, te brzu detekciju patogenih organizama, pesticida, mikroorganizama i toksina. Pokazuje se da postoji mogućnost dizajniranja biosenzora uzimajući za kriterij osnovno traženo svojstvo, kao npr. osjetljivost, detekcija i kvantitativno održavanje limita, selektivnost, pouzdanost, vrijeme odgovora, reproducibilnost, stabilnost i životni vijek biosenzora.

I pored velikog potencijala koji posjeduju biosenzori, do danas se nije pojavilo mnogo biosenzora koji su dosegli tačku komercijalizacije, zbog faktora kao što su: stabilnost (ograničen životni vijek bioloških komponenti), proizvodnja i skladištenje.

Prednosti biosenzora u odnosu na klasične analitičke tehnike kontrole kvalitete hrane su: kraće vrijeme detekcije (ranije potrebno vrijeme od 2-5 dana je skraćeno na period od 6 minuta do 12 sati, pa se odgovarajućim brzim mjerenjima mogu eliminirati izvori infekcije, osigurati kvalitetnija zaštita, visoka osjetljivost i specifičnost), smanjena mogućnost kontakta kupaca sa nosiocima zaraze, kompatibilnost sa savremenim tehnologijama za obradu podataka i skraćeno vrijeme regeneracije biosenzora, što utiče da proizvođači mogu isporučiti kontrolirano zdravu i sigurnu hranu, a time se smanjuje rizik incidencije oboljevanja kod potrošača.

Većina savremenih biosenzora sačinjeni su od četiri dijela: bioreceptor (antitijela, nukleinske kiseline, enzimi i cijele ćelije), transdudktor, pojačivač i prikupljeni analitički podaci.



Slika 1. Shematski prikaz tipičnog biosenzora.

Biosenzore možemo podijeliti po vrsti biološki senzitivnog elementa (bioreceptora) na: enzimске biosenzore, DNK biosenzore, na antitijelu bazirane biosenzore, na antigenu bazirane biosenzore i dr., a po tipu transdukcije koja se primjenjuje u biosenzoru, dijelimo ih na: elektrohemijske, optičke, rezonantne, termalne, ISFET (ion-osjetljivi tranzistor sa efektom polja) biosenzore, itd.

Pokazuju se da se kao imobilizacijski materijali (matrice) mogu koristiti različite vrste polimera, ali daleko najbolje rezultate u primjeni su pokazali vodljivi polimeri, od kojih najviše polianilin sa svojim jedinstvenim svojstvima. Treba reći da potpuna teorija elektro-optičkog ponašanja polianilina (vodljivih polimera) nije još do kraja zaokružena [3], što nagovještava da će nas vodljivi polimeri, još iznenađivati svojim novim izuzetnim svojstvima i neočekivanim primjenama.

Imobilizacija bioreceptora se izvodi preko jedne od sljedećih tehnika: fizikalne, hemijske i elektrostatičke adsorpcije; adsorpcije iza koje dolazi unakrsno vezivanje (cross-linking); dopiranjem ionskom izmjenom; kovalentnim povezivanjem i postavljanjem klopke (entrapment).

### 3. POLIANILIN I NJEGOVI DERIVATI

Vodljivi polimeri predstavljaju nevjerovatno raznoliku vrstu materijala koji posjeduju električna i optička svojstva metala i poluprovodnika, a istovremeno zadržavaju mehanička svojstva polimera i prednosti njihove jednostavne obrade.

**Fizikalno-hemijske karakteristike polianilina** koje su doprinijele njegovoj širokoj, gotovo neograničenoj primjeni su: mogućnost laganih i raznovrsnih hemijskih i elektrohemijskih

sintetskih procedura, elektrohemijaska polimerizacija na površini bilo kojeg tipa elektrode, stabilnost u tečnom stanju i na sobnoj temperaturi, pH senzitivnost, nizak redoks potencijal, može se reverzibilno (nakon sinteze) dopirati i deprotonirati koristeći elektrohemijske tehnike pri čemu se polianilinu mijenjaju mehanička, električna i spektroskopska svojstva. Polianilin ima fleksibilnu trodimenzionalnu elektronsku struktura i pokazuje dobru trodimenzionalnu električnu vodljivost u svojoj protoniziranoj formi. Cijena izrade mu je relativno niska [4]. Polianilin je biokompatibilan tj. pokazuje afinitet prema jakim biomolekularnim interakcijama. Struktura polianilina se može modificirati tako da se ostvari mogućnost vezivanja molekula različitih proteina (antitijela) sa njegovim kičmenim stubom [5]. Za vrijeme polimerizacije različite biološke molekule (enzimi, antitijela i dr.) mogu biti dopirane unutar polianilinske matrice [6] i imobilizirane na površini elektroda [7]. Pri elektrohemijaskoj polimerizaciji moguće je kontrolirati prostornu raspodjelu biomolekula imobiliziranih unutar polimerske membrane, dok se kontrolira njena debljina. Polianilin je hemijski inertan pri imobilizaciji tj. ne mijenja reaktivnost i snagu interakcije imobiliziranog bioreceptora, a njegova poroznost (otvorena geometrija) omogućava bolji kontakt sa analizom. Reakcija bioreceptora i analita rezultira strukturnim promjenama polianilinskog filma što može dovesti do mjerljivih promjena u elektrohemijaskim ili optičkim svojstvima filma i ta osobina polianilinu i drugim vodljivim polimerima, upravo daje svojstvo transdukcije [8].

Polianilin se može sintetizirati različitim metodama, a metode oksidacione hemijske sinteze i elektropolimerizacije su najpogodnije za biosenzorske aplikacije. Zbog svojih izuzetnih svojstava polianilin je našao primjene u izradi: hemijskih senzora, biosenzora [9], svjetlo emitujućih dioda [10], molekularnih uređaja [11], vodljivih fotootpornika [12], optičkih prekidača [13], pametnih prozora [14], tranzistora [15], baterija [16], itd. Hemičari Alan G. MacDiarmid i Hideki Shirakawa, te fizičar Alan J. Heeger su 2000. godine dobili Nobelovu nagradu za hemiju zbog doprinosa u razvoju vodljivih polimera [17].

Metalne nanočestice srebra [18], zlata i bakra se mogu dodavati polianilinu, stvarajući kompozite polianilina, poboljšavajući mu električna i optička svojstva, kao i osjetljivost. Tako se dobija mogućnost dizajniranja novih materijala sa specifičnim, kako organskim, tako i neorganskim svojstvima.

### **3.2. Samodopirani (self-doped) polianilin**

Otkriće polimera dopiranog sa kamforsulfonskom kiselinom privuklo je značajnu pažnju zbog moguće primjene u izradi biosenzora. Ova vrsta polianilina pokazuje redoks aktivnost čak i u rastvorima sa neutralnom pH vrijednošću, gdje je izvođenje većine biokatalitičkih i imunoloških reakcija optimalno [19]. Za razliku od klasičnog polianilina, samodopirani polianilin ima negativno naelektrisane funkcionalne grupe vezane za kičmu polimerskog lanca, djelujući kao unutrašnji dopant aniona, pa za vrijeme oksidacije i redukcije nisu potrebne anionske ili elektronske izmjene između polimera i rastvora koji ga okružuje. Otud i nosi naziv samodopirani (self-doped) polianilin.

### **3.3. Ugljikove nanotube i polianilin**

Inkorporiranje karbonskih nanotuba (CNT) u vodljive polimere je dovelo je do povećanja elektroaktivnih i strukturnih svojstava vodljivih polimera, kao i do mogućih poboljšanja karakteristika biosenzora [20].

Pokazalo se da se enzimi i antitijela mogu apsorbovati na površini CNT čestica [21].

### **3.4. Primjena elektrohemijaskih biosenzora u industriji hrane**

Od velikog broja biosenzora baziranih na polianilinu najširu primjenu u industriji hrane našli su elektrohemijski i optički biosenzori. Za elektrohemijske sisteme biološki transduktor je inkorporiran na takav način da pretvaranje signala rezultira pojavom mjerljive struje.

Elektrohemijski biosenzori bazirani na vodljivim polimerima nude mnoge prednosti pri detektovanju biološki značajnih jedinjenja. Prema vrsti transdukcije se dijele na:

a.) *amperometrijske elektrohemijske biosenzore* koji mjere promjenu jačine struje ili količinu naelektrisanja proizvedene između elektrode i elektrolita, primjenjući konstantnu vrijednost potencijala. Najvažniji faktor koji utiče na funkcionisanje amperometrijskih biosenzora je transfer elektrona između katalitičke molekule i površine elektrode, koji najčešće uključuje medijator ili vodljivi polimer [22]. Ovaj tip biosenzora, umjesto elektroaktivnih svojstava vodljivih polimera, koristi njihovu osobinu pH osjetljivosti.

Koriste se za mjerenje glukoze i mokraćne kiseline sa enzimom uricazom kao bioreceptorom.

b.) *konduktometrijske elektrohemijske biosenzore* koji mjere promjenu električne provodnosti  $G$  ili promjenu njegove recipročne vrijednosti tj. električnog otpora  $R$ . Koriste se za mjerenje penicilina [23], triglicerida, lipida i hemoglobulina sa enzimima lipazom i pepsinom kao bioreceptorima [24], bakterija [25], glukoze i uree [26].

c.) *impedometrijske biosenzore* koji mjere promjene vrijednosti električnog kapaciteta sloja između elektroda pri vezanju biološkog elementa na svoj receptor. Koriste se za detekciju cijelih bakterijskih ćelija [27], enzima [28] i oligonukleotida [29].

Elektrohemijski biosenzori bazirani na polianilinu se prema vrsti imobiliziranog bioreceptora mogu podijeliti na:

a.) enzimске senzore (glukozni i vitaminski biosenzori), kod kojih se kao bioreceptori koriste enzimi: glukoz oksidaza i holesterol oksidaza [30],

b.) DNK senzore [31] i

c.) imunosenzore, kod kojih se kao biosenzor koristi odgovarajuće antitijelo.

### **3.5. Primjena elektrohemijskih konduktometrijskih biosenzora baziranih na polianilinu za detekciju patogena u hrani**

Konduktometrijski biosenzori se koriste za mjerenje promjena u vodljivosti prije i poslije prepoznavanja biološkog događaja, opazujući činjenicu da se ionska koncentracija/sastav mijenja, što dovodi do promjene u konačnoj električnoj vodljivosti.

Smatralo se ranije da konduktometrijske metode u slučaju biosenzora imaju slabiju osjetljivost u odnosu na ostale elektrohemijske metode. Međutim noviji radovi Alcolije i saradnika [33,35] su pokazali da su konduktometrijski biosenzori osjetljivi uređaji i mogu se koristiti za brzu detekciju veoma malih količina patogena koji potiču iz hrane, kao što je bovine viral diarrhoea virus (BVDV).

Konduktometrijski biosenzori bazirani na polianilinu mogu se koristiti za detekciju: mirisa, C vitamina, pesticida i iona teških metala [32], bakterija *E. coli* O157:H7 [33] i *Bacillus cereus* [34], Bovine viral diarrhoea virusa [35] u vodi, u mlijeku, u raznim osvježavajućim pićima, voću (jagode), povrću (salata, paradajz), pri pakovanju izrezanih suhomesnatih proizvoda, kuhanoj hrani (riža, kukuruz), itd.

Nalaze primjenu i pri obradi i pakovanju svježeg voća i povrća, pri pakovanju mesa, inspekciji hrane i vode, u restoranima, u trgovinama hranom na veliko i na malo, na farmama, a koriste ga carinske službe, policija, vojska i kosmonauti, te pojedinci u svojim domovima.

Konduktometrijski biosenzori bazirani na polianilinu u vodljivoj formi, namijenjeni za detekciju patogena u hrani, najčešće su imunosenzori [36], koji ostvaruje antitijelo-antigen vezivanje i povezani su elektronskim sistemom za obradu podataka.

Polianilin je izabran za izradu transduktora, jer je pokazano da može poboljšati osjetljivost, stabilnost i reproducibilnost biosenzora. Poznato je da odgovor senzora baziranih na polimerima uveliko ovisi od samog postupka polimerizacije, koncentracije monomera i ionskih nosilaca naelektrisanja korištenih za vrijeme polimerizacije. Mijenjanje ovih

parametara omogućava modifikaciju površinskih parametara biosenzora. Ova osobina se može koristiti pri optimizaciji transduktorskog signala.

Dodatnu kvalitetu ove vrste biosenzora čini i mogućnost korištenja nekoliko različitih antitijela, što dovodi do višestruke detekcije različitih analita (patogena, proteina i drugih bioloških materijala koji se nalaze u ispitivanim uzorcima hrane, vode, kao i u ispitivanim uzorcima uzetim iz okoline) sa niskim koncentracijama za manje od 6 minuta.

Ova vrsta biosenzora je značajna za patogene, kao što su E.coli O157:H7 i Salmonela, koji, zbog svoje zaraznosti i patogenosti, imaju prag tolerancije prisustva nula. Ovi biosenzori se mogu koristiti i u medicinskoj dijagnostici.

### **3.6. Biosenzori za detekciju mirisa u hrani**

Biosenzori za detekciju različitih mirisa u lancu proizvodnje, prerade i prodaje hrane imaju u osnovi iste elemente, ali princip detekcije je specifičan za svaki pojedinačni slučaj analize. Biosenzori za detekciju mirisa zvanih elektronski nos (electronic nose systems) baziranih na vodljivim polimerima, prvi je načinio Pope 1995. godine [37] a danas se primjenjuju u nedestruktivnim testiranjima kvalitete hrane.

Jednostavne su izrade, mogu se proizvesti sa vrlo velikim stepenom reproducibilnosti i imaju najveći opseg selektivnosti i senzitivnosti u odnosu na sve ostale vrste biosenzora. Formiraju se elektrohemijski na silikonskom ili ugljičnom supstratu, što rezultira polimerom u oksidiranoj formi koji ima kationske položaje i anione koji potiču od elektrolita.

Glavne biohemijske i fiziološke promjene koje se javljaju pri dozrijevanju voća i povrća, kao što su: metabolizam šećera i kiseline, hidroliza skroba, biosinteza isparavanja, oštećenje zida ćelije i proizvodnja etilena, imaju veliki uticaj na miris voća i povrća.

Karakterizacija proizvedene hrane pomoću arome i mirisa se pokazuje kao ključan faktor uspjeha hrane na tržištu. Miris je rezultat fizikalnih i hemijskih reakcija koje se javljaju između isparavajućih hemikalija i nosa. Ova isparavajuća jedinjenja koja se javljaju u industriji hrane su primarno organskog porijekla i sastoje se od aldehida, ketona i estera. Biosenzori načinjeni od polimera, baziranih na heteroaromatskim jedinjenjima kao što je polianilin, pokazuju osjetljivost na veliki broj jedinjenja (mirisa) koja isparavaju.

Biosenzori za detekciju mirisa u industriji proizvodnje hrane se koriste za utvrđivanje: zrelosti jabuke [38], mikrobiološke kvalitete govedine [39], mirisa pokvarene plijesni kod kruha [40], varijacija arome lješnika [41], pokvarenosti i mikrobiološke kvalitete mlijeka [42,43], užeglosti i izdvajanje različitih tipova maslinovog ulja [44,45], izostanka mirisa kikirikija [46], pokvarenosti ljubičastog lososa [47], degradacije kvalitete za vrijeme skladištenja sirovog i kuhanog bakalara [48] i mikrobiološke kvalitete tunjevine [49].

## **4. ZAKLJUČAK**

Može se na kraju reći da biosenzori bazirani na vodljivim polimerima, a posebno na polianilinu, daju mogućnost za razvoj i komercijalizaciju novih uređaja u industriji hrane, u medicini, u oblasti bioenergije i zaštite okoline, koji će trebati puno manje vremena za analizu, što se pokazuje kao najvažniji faktor za prevenciju, zaštitu i osiguranje kvaliteta. Ova vrsta biosenzora pokazuje izuzetnu osjetljivost i mogućnost specifikiranosti, te spajanja u veće uređaje za brzu detekciju. Može se sa sigurnošću tvrditi da će biosenzori ubrzo postati neophodno sredstvo za detekciju i ocjenu kvalitete hrane, kako u laboratoriji, tako i van nje.

## 5. LITERATURA

- [1] Mead P.S., et al.: Food-Related Illnesses and Death in the United States. *Emerging Infectious Disease* 5:607–625, 1999.,
- [2] Trojanowicz M.; Krawczyński vel Krawczyk T. *Mikrochim. Acta*, 121, 167, 1995.,
- [3] Muharemović Z.: Primjena Mottove teorije na eksperimentalna istraživanja vodljivosti polianilina na niskim temperaturama, 2008.,
- [4] Stejskal J., Sapurina I.: Polyaniline: Thin Films and Colloidal Dispersions\* (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, Vol. 77, No. 5, pp. 815–826, 2005.,
- [5] Grennan K., Strachan G., Porter A.J., Killard A.J. and Smyth M.: Atrazine analysis using an amperometric immunosensor based on single-chain antibody fragments and regeneration-free multi-calibrant measurement, *Analytica Chimica Acta* 500: 287–298, 2003.,
- [6] Borole D.D., Kapadi U.R., Mahulikar P.P., Hundiwal D.G.: Glucose oxidase electrodes of polyaniline, poly(o-anisidine) and their co-polymer as a biosensor, A comparative study. *J. Mater. Sci.* 42, 4947-4953, 2007.,
- [7] Pan X., Kan J., Yuan L.: Polyaniline glucose oxidase biosensor prepared with template process, *Sens. Actuat. B Chem.* 102, 325-330, 2004.,
- [8] Lu W., Zhao H. and Wallace G.G.: Pulsed electrochemical detection of proteins using conducting polymer based sensors, *Analytica Chimica Acta* 315:27–32, 1995.,
- [9] Hoa D.T., Kumar T.N.S., Punekar N.S., Srinivasa R.S., Lal R., Contractor A.Q.: *Anal. Chem.* 64,2645, 1992.,
- [10] Gustafsson G., Cao Y., Treacy G.M., Klavetter F., Colaneri N., Heeger A.J., *Nature* 357, 477, 1992.,
- [11] Lotan N., Ashkenazi G., Tuchman S., Nehamkin S., Sideman S., *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 236, 95, 1993.,
- [12] Angelopoulos M., Shaw J.M., Huang W.S., Kaplan R.D., *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 189, 221, 1990.,
- [13] Halvorson C., Cao Y., Moses D., Heeger A.J., *Synth. Met.* 55-57, 3941, 1993.,
- [14] Hyodo K., *Electrochim. Acta* 39, 265, 1994.,
- [15] Chao S., Wrighton M.S.J., *Am. Chem. Soc.* 1092, 6627, 1987.,
- [16] MacDiarmid A.G., Yang L.S., Huang W.S., Humphrey B.D., *Synth. Met.* 18, 393, 1987.,
- [17] Heeger A.J.: Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture), *Angewandte Chemie – International Edition*, 40, 2591, 2001.,
- [18] Afzal A.B., Akhtar M.J., Nadeem M., Ahmad M., Hassan M.M., Yasin T., Mehmood M.: Structural and electrical properties of polyaniline/silver nanocomposites, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 1-8, 2009.,
- [19] Mazeikiene R., Niaura G., Malinauskas A., *Synth. Met.*, 139, 89 2003.,
- [20] Mottaghitalab V., Spinks G.M., Wallace G.G.: The influence of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyaniline fibers, *Synthetic Metals* 152:77–80, 2005.,
- [21] Luo X., Killard A.J., Morrin A., Smyth M.R.: Enhancement of a conducting polymer-based biosensor using carbon nanotube-doped polyaniline, *Analyt.Chim.Acta* 575:39–44, 2006.,
- [22] Gerard M., Chaubey A., Malhotra B.D.: Application of conducting polymers to biosensors, *Biosensors and Bioelectronics* 17:345–359, 2002.,
- [23] Nishizawa M., Matsue T., Uchida I.: Penicillin sensor based on a microarray electrode coated with pHresponsive polypyrrole, *Analytical Chemistry* 64:2642–2644, 1992.,
- [24] Contractor A.Q., Sureshkumar T.N., Narayanan R., Sukeerthi S., Lal R., Srinivasa R.S.: Conducting polymer-based biosensors, *Electrochimica Acta* 39:1321–1324, 1994.,
- [25] Kim J.H., et al.: Conductimetric membrane strip immunosensor with polyaniline-bound gold colloids as signal generator, *Biosensors and Bioelectronics* 14:907–915, 2000.,
- [26] Castillo-Ortega M.M., Rodriguez D.E., Encinas J.C., Plascencia M., Mendez-Velarde F.A., Olayo R.: Conductometric uric acid and urea biosensor prepared from electroconductive polyaniline-poly(n-butyl methacrylate) comp., *Sensors and Actuators B:Chem.* 85:19–25, 2002.,
- [27] Radke S.M., Alcolija E.C.: A high density microelectrode array biosensor for detection of E. coli O157:H7. *Biosensors and Bioelectronics SPEC ISS* 20:1662–1667, 2005.,

- [28] Myler S., Collyer S.D., Davis F., Gornall D.D., Higson SPJ.: Sonochemically fabricated microelectrode arrays for biosensors: Part III. AC impedimetric study of aerobic and anaerobic response of alcohol oxidase within polyaniline, *Biosens.Bioelectron.*, 21:666–671, 2005.,
- [29] Davis F., Nabok A.V., Higson S.P.J.: Species differentiation by DNA-modified carbon electrodes using an ac impedimetric approach, *Biosens.Bioelectron. Spec Iss* 20:1531–153, 2005.,
- [30] Deore B., Nagaoka T.: *Curr. Top. Anal. Chem.* 2, 135, 2001.,
- [31] Wong E.L.S.: *Biophys. ReV. Lett.* 2 (2), 167, 2007.,
- [32] Chouteau C., Dzyadevych S., Durrieu C., Chovelon J.M.: A bi-enzymatic whole cell conductometric biosensor for heavy metal ions and pesticides detection in water samples. *Biosens.Bioelectron.* 21, 273-281, 2005.,
- [33] Muhammad-Tahir Z., Alocilja E.C.: Fabrication of a disposable biosensor for Escherichia coli O157:H7 detection, *IEEE Sens. J.* 3, 345-351, 2003.,
- [34] Pal S., Alocilja E.C., Downes F.P.: Nanowire labeled direct-charge transfer biosensor for detecting Bacillus species, *Biosens. Bioelectron.* 22, 2329-2336, 2007.,
- [35] Muhammad-Tahir Z., Alocilja E.C., Grooms D.L.: Rapid detection of Bovine Viral Diarrhea Virus as surrogate of bioterrorism agents, *IEEE Sensors Journal* 5:757–62, 2005.,
- [36] Muhammad-Tahir Z., Alocilja E.C.: A Disposable Membrane Strip Immunosensor in Fresh Produce Application, *ASAE Annual Meeting*, 2002.,
- [37] Pope K.: Technology improves on the nose as scientists try to mimic smell. *Wall Street, J* March 1:B1, 1995.,
- [38] Pathange L.P., Mallikarjunan P., Marini R.P., O’Keefe S., Vaughan D.: Non-Destructive Eval. of Apple Maturity Using an Electronic Nose System, *J.Food Eng.* 77:1018–1023, 2006.,
- [39] Balasubramanian S., Panigrahi S., Logue C.M., Marchello M., Doetkott C., Gu H., et al. Spoilage Identification of Beef Using an Electronic Nose System *Trans. ASAE.* 47:1625–1633, 2004.,
- [40] Keshri G., Voysey P., Magan N.: Early Detection of Spoilage Moulds in Bread Using Volatile Production Patterns and Quantitative Enzyme Assays, *J. Appl. Microbiol.* 92:165–172, 2002.,
- [41] Alasalvar C., Odabasi A.Z., Demir N., Balaban M.O., Shahidi F., Cadwallader K.R.: Volatiles and flavor of five Turkish hazelnut varieties as evaluated by descriptive sensory analysis, *J. Food Sci.* 69(3):SNQ99–SNQ106, 2004.,
- [42] Magan N., Pavlou A., Chrysanthakis I.: Milk-Sense:AVolatile Sensing System Recognises Spoilage Bacteria and Yeasts in Milk, *Sensor Actuat B-Chem.* 72:28–34, 2001.,
- [43] Korel F., Luzuriaga D.A., Balaban M.: Quality Eval. of Raw and Cooked Catfish Using Electronic Nose and Machine Vision, *J. of Aquatic Food Product Technology.* 10:3–18, 2001.,
- [44] Aparicio R., Rocha S.M., Delgadillo I., MoralesM.T.: Detection of rancid defect in virgin olive oil by the electronic nose, *J. Agric. Food Chem.*, 48 (3):853 –860, 2000.,
- [45] Stella R., Barisci J.N., Serra G., Wallace G.G., De Rossi D.: Characterisation of Olive Oil by an Electronic Nose Based on Conducting Polymer Sensors, *Sensor Actuat B-Chem.* 63:1–9, 2000.,
- [46] Osborn G.S., Lacey R.E., Singleton J.A.: Non-Destructive Detection of Peanut Off-Flavors Using an Electronic Nose. *Trans.ASAE.* 44:939–944, 2001.,
- [47] Chantarachoti J., Oliveira A.C.M., Himelbloom B.H., et al.: Portable Electronic Nose for Detection of Spoiling Alaska Pink Salmon. *J. Food Sci.* 71:S414–S421, 2006.,
- [48] Korel F., Balaban M.O.: Microbial and Sensory Assessment of Milk with an Electronic Nose. *J. Food Sci.* 67:758–764, 2002.,
- [49] Du W-X, Kim J., Corneli J.A., Huang T-S., Marshall M.R., Wei C-L.: Microbiological, Sensory, and Electronic Nose Evaluation of Yellowfin Tuna under Various Storage Conditions, *J. Food Prot.* 64:2027–2036, 2001.