Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

Progettazione, realizzazione e test funzionali di un naso elettronico dedicato alla misura della qualità dei prodotti ortofrutticoli

Alexandro Catini, Rosamaria Capuano, Roberto Paolesse,
Corrado Di Natale

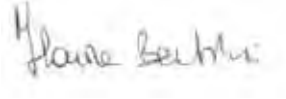
Report RdS/PAR2014/037

PROGETTAZIONE, REALIZZAZIONE E TEST FUNZIONALI DI UN NASO ELETTRONICO DEDICATO ALLA MISURA DELLA QUALITÀ DEI PRODOTTI ORTOFRUTTICOLI

Alexandro Catini[1], Rosamaria Capuano[1], Roberto Paolesse[2], Corrado Di Natale[1]
1. Dipartimento di Ingegneria Elettronica, Università di Roma Tor Vergata
2. Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università di Roma Tor Vergata

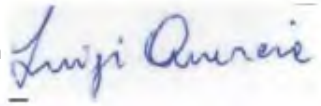
Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico
Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2014
Area: Razionalizzazione e risparmio nell'uso dell'energia elettrica
Progetto: Risparmio di energia elettrica nei settori: civile, industria e servizi
Obiettivo: Tecnologie del freddo
Responsabile del Progetto: Ilaria Bertini, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Progetto, realizzazione e test di una matrice di sensori di gas (naso elettronico) per il monitoraggio della perdita di freschezza di prodotti alimentari"

Responsabile scientifico ENEA: Luigi Quercia



Responsabile scientifico Università degli Studi di Roma Tor Vergata: Prof. Corradi Di Natale

Indice

SOMMARIO 4
1 INTRODUZIONE 5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E DEI RISULTATI 6
2.1 PROGETTO, SVILUPPO E REALIZZAZIONE DI UN NASO ELETTRONICO 6
2.2 TEST FUNZIONALI 9
3 CONCLUSIONI 14
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI 14
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI 15

Sommario

In questa ricerca è stato progettato, realizzato e testato un sistema sensoriale (naso elettronico) adatto alla misura della qualità e della freschezza dei prodotti vegetali in particolare dei frutti.

Il naso elettronico è basato su sensori microbilance al quarzo che misurano la quantità di massa delle molecole che vengono assorbite in opportuni film molecolari depositati sulla superficie dei sensori. In questa ricerca, i sensori impiegati sono basati su macrocicli pirrolici: un'ampia classe di molecole che sono l'analogo artificiale delle porfirine naturali come eme e clorine che svolgono rispettivamente la funzione di gruppi prostetici di proteine e costituiscono il nucleo centrale della clorofilla.

I sensori basati su porfirine sono stati vantaggiosamente utilizzati nel processo in applicazioni in ambito alimentare, medico e ambientale.

Il sistema sensoriale sviluppato è dotato di una adeguata elettronica che consente di misurare variazione di frequenza dell'ordine di 0.1 Hz su una base di 20 MHz. Grazie alle prestazioni della elettronica, i sensori prodotti riescono a misurare i composti volatili testati con risoluzione dell'ordine della parte per milione.

Il naso elettronico così realizzato è pronto per essere impiegato in applicazioni di routine volte alla misura della freschezza e della qualità dei prodotti vegetali.

1 Introduzione

Il controllo delle reazioni biochimiche che intervengono dopo la raccolta è un aspetto fondamentale nei processi industriali di distribuzione della frutta che vanno dalla raccolta, alla conservazione e alla vendita. In particolare, è importante la cosiddetta shelf-life cioè il tempo nel quale il prodotto può essere esposto e venduto senza perdita in termini di qualità e sicurezza.

I processi di post-raccolta rientrano nelle seguenti tre categorie: variazioni metaboliche, interazioni con l'ambiente e le possibili infezioni da microorganismi.

Le variazioni metaboliche sono principalmente dovute alle seguenti cause: maturazione post-raccolta, respirazione, fermentazione, e ossidazione fenolica [1].

Tipici fenomeni della maturazione post-raccolta sono la degradazione dell'amido e la solubilizzazione della pectina i quali comportano un aumento degli zuccheri e la sofficità dei tessuti. Dal punto di vista della qualità del prodotto questi fenomeni raggiungono un punto ottimale oltre il quale si assistono a degradazioni dei tessuti come ad esempio la farinosità (mealiness) nelle mele e nelle pesche. La farinosità che consiste nella perdita di struttura della polpa è normalmente percepita negativamente dai consumatori.

La respirazione consiste nella degradazione degli zuccheri in presenza di ossigeno. In caso di respirazione anaerobica si può verificare il fenomeno della fermentazione.

La ossidazione fenolica, infine, si verifica quando il succo intracellulare viene liberato in conseguenza ad esempio di un danno meccanico. La conseguenza è l'inscurimento della polpa ed un evidente calo della qualità del prodotto.

Le variazione indotte dall'ambiente sono in larga parte dovute all'umidità relativa dell'aria che causa deidratazione e perdita di peso.

L'ultima importante sorgente di variazione è l'azione di microorganismi che possono colonizzare la superficie dei frutti. A parte rari casi in cui i microorganismi sono utilizzati per indurre qualità particolari (ad esempio la botritizzazione nelle uve) le infezioni sono sempre deleterie per la qualità dei prodotti.

La misura della qualità dei frutti è principalmente basata sulla misura delle proprietà reologiche come la durezza e la elasticità. Negli ultimi due decenni si sono andate affermando alcune tecnologiche, che seppur sviluppate in altri campi, hanno mostrato una grande capacità di diagnosi dello stato dei prodotti ortofrutticoli. Ad esempio le tecniche ottiche di spettroscopia VIS-NIR [2] e fluorescenza [3] oppure tecniche più sofisticate come l'imaging di risonanza magnetica nucleare [4].

Indubbiamente tutti i processi appena descritti comportano una variazione della quantità e del tipo di molecole volatili emessi dai frutti. La maturazione comporta un forte aumento dei composti volatili che diventano caratteristici del frutto stesso. L' etile-2-metilbutirrato ad esempio è un composto odoroso caratteristico delle mele, mentre l'etile-trans-2 cis-4 decadienoato fornisce il caratteristico odore delle pere. Anche l'insorgere di difetti spesso comporta una variazione dei composti volatili. L'analisi dei composti volatili consente quindi di determinare sia lo stato di maturazioane sia la presenza di difetti. Queste proprietà sono importanti per stabilire il valore commerciale del prodotto, la sua accettabilità da parte del consumatore, e la shelf-life.

La misura dei composti volatili è una tipica operazione della chimica analitica che viene compiuta con strumenti come il gas-cromatografo e con metodi di campionamento dello spazio di testa (il volume di aria in contatto ed in equilibrio con il solido da analizzare). I sensori di gas sono alternativi alla strumentazione analitica e consentono di attuare i vantaggi della elettronica.

I sensori di gas sono dispositivi che convertono la interazione con specie volatili in segnali elettronici che possono essere quindi facilmente misurati, analizzati, memorizzati e trasmessi.

La qualità dei frutti è comunque legata ad una complessità di composti che sono relativi ai vari processi che sono stati precedentemente presentati. Tali composti attengono a varie famiglie molecolari e per la valutazione è quindi necessario un approccio multisensoriale. In virtù della similitudine con il sistema olfattivo naturale, i sistemi di sensori di gas sono noti come nasi elettronici.

Il Gruppo Sensori del Dipartimento di Ingegneria Elettronica dell'Università di Roma Tor Vergata studia da anni sensori basati su metalloporfirine. Le metalloporfirine sono molecole che possono essere sintetizzate

allo scopo di esaltare le sensibilità verso differenti famiglie di molecole. Ad esempio, l'inclusione nella molecola di ioni metallici come cobalto o zinco rafforza il legame di coordinazione verso specie donori di elettroni come le ammine, mentre il manganese incrementa l'affinità nei confronti di accettori come gli alcoli.
Sensori basati su porfirine hanno mostrato una sufficiente sensibilità e selettività per il controllo di processi di post-raccolta in frutti come mele [5], pesche [6] e pomodori [7].
In questa attività è stato sviluppato un naso elettronico ad hoc basato su sensori microbilancia al quarzo funzionalizzati con porfirine e corroli (analoghi di porfirine) adatto alla misura dei composti volatili generati da processi post-raccolta nei frutti. Il sistema sensoriale è integrato da un sistema di gestione dei fluidi in modo da controllare l'esposizione dei sensori al campione gassoso da analizzare. Il sistema sensoriale è interfacciato via USB a un computer che gestisce via software tutte le fasi della misura.

2 Descrizione delle attività svolte e dei risultati

2.1 Progetto, sviluppo e realizzazione di un naso elettronico

Materiali sensibili
Il naso elettronico sviluppato può alloggiare fino a dodici sensori del tipo microbilancia al quarzo. I cristalli di quarzo con contatti in oro sono di provenienza commerciale, la loro conversione in sensori chimici avviene dopo la funzionalizzazione con uno strato di materiale assorbente. I sensori sviluppati sono prevalentemente funzionalizzati con un film molecolare di macrocicli pirrolici, in particolare porfirine e corroli.
Le porfirine sono molecole organometalliche formate da un anello aromatico esteso formato da quattro pirroli connessi con ponti metinici. Gli atomi di azoto dei quattro pirroli formano una tasca nella quale possono essere complessati quasi tutti i metalli della tavola periodica formando un complesso chiamato metalloporfirina. La molecola può essere poi ulteriormente modificata da gruppi funzionali nelle posizione periferiche della molecola.
La chimica delle porfirine è ampiamente utilizzata in natura. Ad esempio, negli animali, una particolare complesso porfirinico con atomo di ferro nella tasca pirrolica, chiamato eme, è utilizzato come gruppo prostetico in varie metalloproteine. Ad esempio, l'eme lega l'ossigeno nella emoglobina, lo immagazzina nella mioemoglobina, e activa l'ossigeno molecolare nell'enzima citocromo P450. D'altro canto, i complessi di magnesio di una porfirina ridotta (la clorina) sono i cromofori fondamentali nei i processi fotosintetici.
Questa ricchezza di fenomeni fisici e chimici è alla base del grande interesse per i sistemi porfirinci artificiali. Le porfirine sono ampiamente studiate in particolare per la elettronica molecolare, le celle solari a dye organico e i sensori.
Nelle applicazioni sensoristiche le porfirine offrono un ampio spettro di meccanismi di interazione che possono essere sfruttati per legare composti di interesse sia da fase gassosa sia da fase liquida. I meccanismi di interazione includono le forze di Van de Waals, i legami idrogeno, le interazioni π-catione, e la coordinazione con lo ione metallico del complesso metalloporfirina [8].
In figura 1a è mostrata la struttura molecolare della tetrafenilporfirina (TPP) caratterizzata da quattro gruppi fenile in posizione meso. La affinità della molecola nei confronti dei composti volatili dipende dall'anello aromatico della porfirina, dal metallo complessato nel nucleo della molecola e dai gruppi funzionali periferici. Variando la composizione della porfirina è quindi possibile ottenere sensori di differenti proprietà sensibili che possono essere utilizzati in configurazione a matrice per identificare pattern complessi di composti volatili.
Le proprietà delle porfirine si estendono ai macrocicli nei quali lo scheletro molecolare della porfirina viene alterato o cambiando il numero dei pirroli oppure modificando i ponti che legano i pirroli nell'anello aromatico. Tra i derivati porfirinici i corroli rivestono particolare importanza. I corroli sono caratterizzati dallo stesso scheletro molecolare delle corrine, che costituiscono il nucleo centrale della vitamina B12, con

due pirroli direttamente connessi. I corroli posseggno lo stesso carattere aromatico delle porfirine ma il legame diretto tra pirroli risulta in un arricchimento del sistema aromatico. In conseguenza di ciò i corroli hanno caratteristiche proprie rispetto alle porfirine soprattutto in termini di reattività chimica e proprietà fotochimiche [9].
In Figura 1b è mostrata la struttura molecolare del trifenilcorrolo (TPC) che corrisponde all'analogo corrolo della TPP visibile in figura 1a.

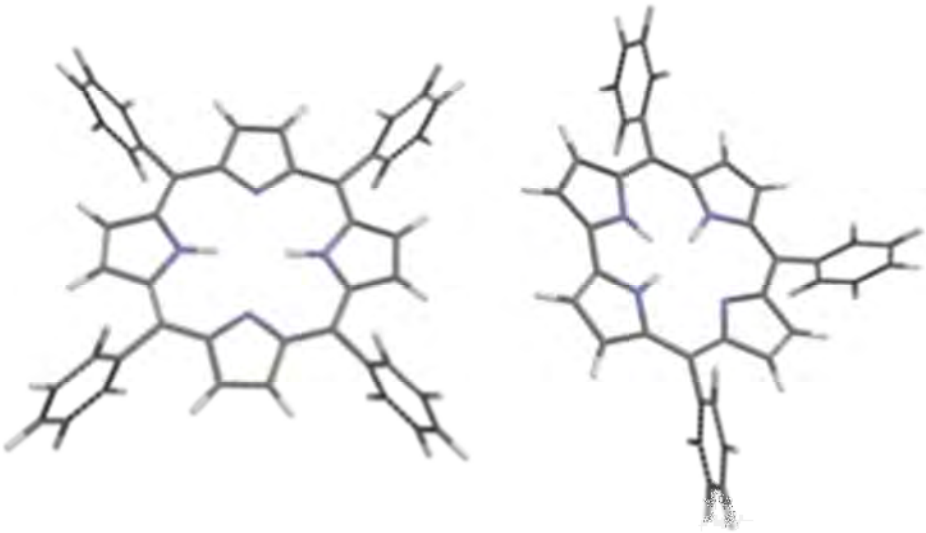


Figura 1. strutture molecolari di tetrafenilporfirina (sinistra) e trifenilcorrolo (destra).

Sensori quartz microbalance.
Le microbilance al quarzo (QMB) misurano la massa residente sulla superficie sfruttando il principio deglio oscillatori meccanici secondo il quale la frequenza di risonanza è inversamente proporzionale alla massa tenuta in moto dalla oscillazione [10]. In un cristallo i modi di risonanza sono modalità collettive di oscillazione di tutti i legami che tengono assieme gli atomi del cristallo. Il taglio del cristallo risulta fondamentale nella definizione del modo di oscillazione e della entità della frequenza. La relazione tra frequenza e massa è facilmente misurabile nei cristalli piezoelettrici nei quali alla oscillazione meccanica corrisponde una analoga oscillazione elettrica. In particolare si osserva che un quarzo connesso ad un circuito elettrico è equivalente ad un circuito risonante RLC. Questa proprietà viene sfruttata in elettronica per realizzare oscillatori di grande qualità, infatti il fattore Q del quarzo è molto superiore a quello ottenibile con resistenze condensatori e induttanze discrete.
Il taglio cristallografico determina il modo di oscillazione e la frequenza. Le frequenze più elevate si raggiungono con il cosiddetto taglio AT nel quale viene attivato il modo di risonanza detto "thickness shear" cioè di sciorrimento di spessore. Il taglio thickness shear si manifesta pienamente in strutture a lamina nel quale lo spessore h impone la frequenza fondamentale di risonanza attraverso la seguente relazione:

$$f_0 = \frac{v_s}{2h}$$

dove v_s è la velocità del suono che nel quarzo è pari a 3750 m/s.
I sensori utilizzati sono cristalli di quarzo di taglio cristallografico AT e con un frequenza nominale fondamentale di risonanza di 20 MHz e un diametro di circa 7 mm prodotti da KVG QUARTZ CRYSTAL TECHNOLOGY GMBH (Neckarbischofsheim, Germania).
La relazione tra frequenza fondamentale e incremento della massa meccanicamente connessa sulla superficie del quarzo è descritta dalla equazione di Sauerbrey

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu\rho}}\Delta m$$

dove μ e ρ sono il modulo di shear e la densità del cristallo di quarzo. La relazione precedente applicata al QMB da 20 MHz qui utilizzati predice una sensibilità alla massa dell'ordine di -0.58 Hz/ng.
I substrati di quarzo sono forniti degli elettrodi d'oro depositati su ciascuna delle facce della lamina e che consentono di contattare elettricamente il cristallo. é importante notare che grazie agli elettrodi il circuito equivalente si arricchisce di un condenstatore in parallello di modo che il dispositivo presenta una frequenze di risonanza serie e una parallelo. In figura 2 è mostrato il sensore QMB.

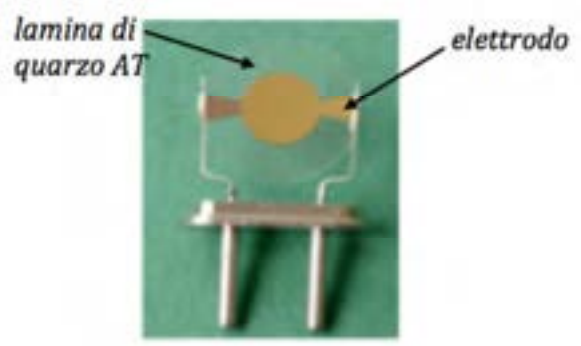


Figura 2. Sensore QMB montato su supporto standard HC313. Il supporto consente la connessione con la scheda elettronica e l'isolamento all'interno della cella di misura. In figura sono visibili gli elettrodi d'oro su entrambe i lati della lamina.

Progettazione e realizzazione della elettronica
Sulla scorta delle caratteristiche dei singoli sensori è stato progettato e realizzato un sistema sensoriale che può ospitare fino a 12 sensori microbilancia al quarzo. I sensori chimici sono affiancati da un sensore di temperatura e di umidità necessario per la caratterizzazione del campione gassoso.
Il naso elettronico comprende i circuiti oscillatori per ciascun sensore, il misuratore di frequenza e la comunicazione con un computer host. In figura 3 è visibile una visione di insieme del prototipo. I sottosistemi principali del naso elettronico sono descritti nei paragrafi seguenti.

Alimentazione
Lo strumento è alimentato attraverso un connettore microUSB che viene utilizzato anche per la trasmissione dati.

Oscillatori e misuratore di frequenza
Ciascun sensore è connesso ad un oscillatore a tre punti in configurazione Pierce. Il segnale di uscita dell'oscillatore è legato alla frequenza di risonanza meccanica della microbilancia e, in regime di piccole perturbazioni, la variazione di frequenza del segnale del segnale d'uscita dell'oscillatore coincide con la variazione della frequenza di oscillazione meccanica del risonatore.
La frequenza viene misurata da un contatore tarato con un risonatore di riferimento stabilizzato. La operazione viene eseguita da un FPGA Xilinx e grazie al risonatore di riferimento consente di ottenere una risoluzione di frequenza dell'ordine di 0.1 Hz. Considerando la sensibilità alla massa dei QMB utilizzati, si ottiene una risoluzione alla misura della massa dell'ordine di 0.17 ng.
Le prestazioni del frequenzimetro dipendono ovviamente dalla stabilità del segnale di clock di riferimento. Nel naso elettronico sviluppato, il riferimento consiste in un oven controlled crystal oscillator (OCXO) che

consiste in un risonatore di quarzo incapsulato, un sensore di temperatura e un circuito di stabilizzazione della frequenza in funzione della temperatura. In particolare, nello strumento realizzato si usa un OCXOVT-AV5 che presenta una stabilità in frequenza dell'ordine di 0.1 ppm e una stabilità in temperatura dell'ordine di 0.025 ppm nell'intervallo tra 0°C e 60°C pienamente compatibile con la operatività attesa dello strumento.

Sensori di temperatura e umidità
Il monitoraggio della umidità e della temperatura del campione gassoso è fondamentale per una interpretazione ottimale dei segnali del naso elettronico. Per questo scopo è stato selezionato un sensore integrato Sensirion SHT71. Il sensore di umidità integrato nel SH71 è di tipo capacitivo, mentre la temperatura è misurata tramite un silicon band-gap sensor basato su segnali PTAT. Il sensore integrato fornisce attraverso un convertitore ADC a 14 bit un segnale d'uscita digitale. La scheda elettronica monta tre sensori SHT71 localizzati all'interno della camera, per la caratterizzazione del campione di misura, e sulla scheda elettronica per il controllo della dispersione termica dei componenti elettronici.

Microcontrollore
Le operazioni dello strumento sono supervisionate da un processore FPGA a 32-bit RISC di XIlinx del tipo MicroBlaze. Il microcontrollore è opportunamente programmato per garantire la comunicazione con il computer host e la gestione dei dati misurati.

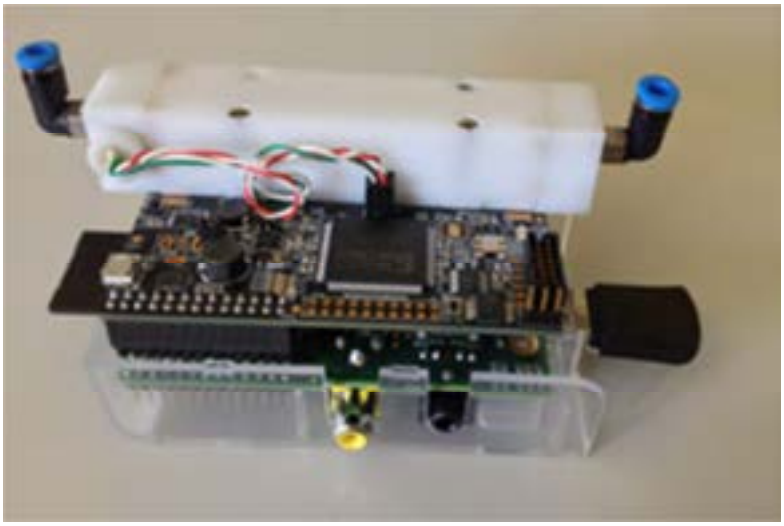


Figura 3. Vista di insieme del naso elettronico In figura è visibile la camera di misura in teflon con i connettori per l'ingresso e l'uscita del campione gassoso e la scheda realizzata ad ad-hoc con la elettronica di condizionamento, misura e comunicazione con un computer host. La scatola bianca in alto contiene l'alloggiamento dei sensori. Sono visibili i connettori Festo che assicurano una connessione senza fuga di gas con il sistema di campionamento.

2.2 Test funzionali

Preparazione dei sensori
Allo scopo di testare le funzionalità dello strumento è stata misura la risposta di sei sensori QMB verso cinque diversi composti volatili.
I QMB sono stati funzionalizzati con una serie di TTP e TTC. In particolare, in fase di test del naso elettronico sono stati investigati le basi libere (H_2TPP e H_2TTC) e i complessi di manganese e ferro (MnTPP, Mn TTC, FeTTP, e FeTTC). Le denominazioni complete delle molecole sono riportate nella sezione 5 "abbreviazioni e acronimi".

Gli strati molecolari sui quarzi sono stati ottenuti attraverso una deposizione drop casting da solvente organico. La soluzione di deposizione conteneva 1 mMol/L di molecola sensibile in $CHCl_3$. La soluzione è stata deposta attraverso un aerografo modificato alimentato con la soluzione solvente-molecole sensibili. La vaporizzazione è stata ottenuta attraverso un flusso anidro di azoto.
La quantità di film sensibile è stata monitorata misurando in tempo reale la diminuzione della frequenza di risonanza. Al termine della deposizione una variazione di frequenza pari a 45 KHz è stata ottenuta per tutti i sensori.
Questa quantità offre un ottimo compromesso tra la quantità di molecole sensibili che determina la sensibilità e il regime di piccole perturbazioni richiesto dalla equazione di Sauerbrey e le perdite di energia che consentono di mantenere in oscillazione il cristallo.

La cella di misura
I sensori sono alloggiati in una camera di misura realizzata in teflon. Il teflon è sufficientemente inerte da non contaminarsi con i composti volatili che vengono di volta in volta misurati. Questo accorgimento è necessario per evitare problemi di isteresi nelle risposte dei sensori.
La camera di misura ha un volume interno di circa 10 mL e contiene oltre ai sensori il sensore di temperatura e umidità. Tutte le connessioni elettriche dei sensori con la sottostante scheda elettronica sono debitamente sigillate in modo da non consentire perdite di gas. In pratica l'unica fonte di ingresso e uscita dei gas è costituita dai connettori Festo visibile in figura 3.

Sensibilità e selettività dei sensori
La sensibilità dei sensori è stata testata nei confronti di sei specie volatili rappresentative di diverse famiglie molecolari di interesse. I composti di test sono: etanolo, trimetilammina, solfuro di idrogeno, acetone e ammoniaca. Con concentrazioni nell'intervallo 100-500 ppm per i composti volatili (etanolo, trietilammina acetone e ammoniaca) e 2-14 ppm per il composti gassosi (H_2S).
In figura 3 è mostrato un esempio del segnale di frequenza di un sensore. l'esposizione al composto volatile e il suo conseguente assorbimento sulla superfice del sensore determina la diminuzione della frequenza del segnale. Dopo un transitorio la frequenza si stabilizza ad un valore che, si vedrà più avanti, è proporzionale alla concentrazione del composto volatile in aria. Al cessare della esposizione, le molecole precedentemente assorbite vengono desorbite, la massa del sensore diminuisce e il segnale recupera il valore originario. E' comune in questi sensori assumere la variazione netta della frequenza (-Δf) misurata tra gli stati stazionari prima e durante la esposizione come la risposta del sensore. Per semplicità si omette il segno negativo in modo da considerare positiva la variazione di frequenza.

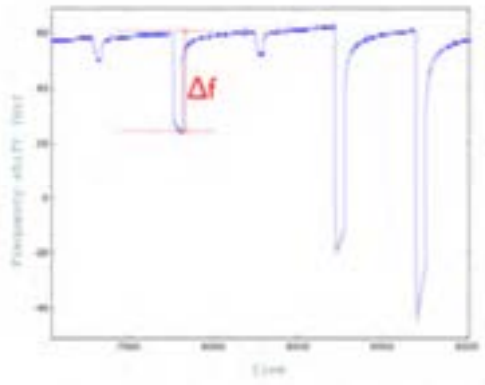


Figura 4. Esempio del segnale di frequenza di un sensore. E' da notare la reversibilità del segnale e la proporzionalità con la concentrazione del composto volatile.

Le variazioni di frequenza vengono di norma graficate in funzione della concentrazione del sensore in modo da realizzare la cosiddetta curva di risposta. E' importante che i segnali riportati nella curva siano misurati a

temperatura costante. In questo modo, la curva di risposta è proporzionale alla isoterma di adsorbimento e fornisce una informazione fondamentale per la comprensione dei fenomeni di interazione tra film sensibile e molecole volatili [11].
In figura 5 sono riportate le curve di risposta dei 6 sensori testati verso i cinque composti volatili precedentemente elencati.

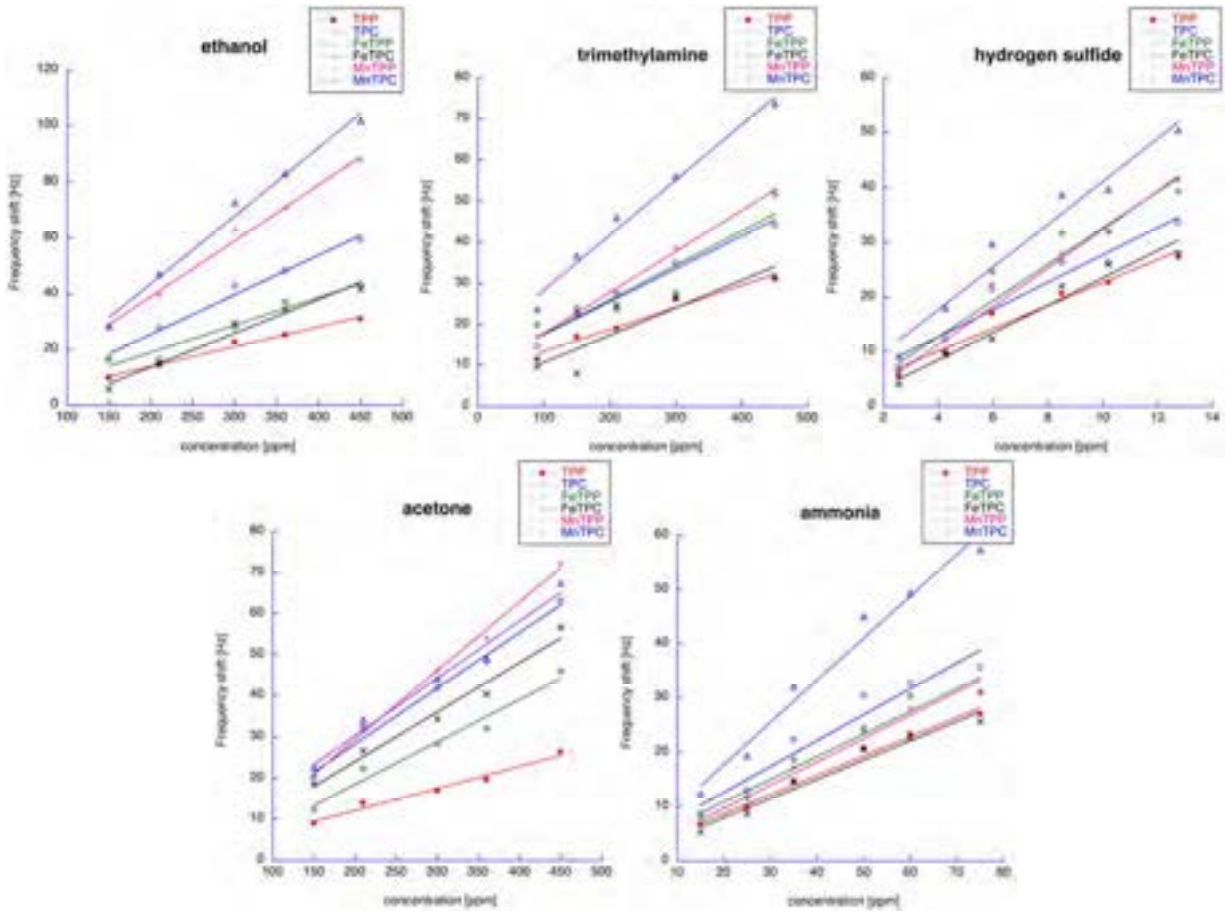


Figura 5. Curve di risposte dei sensori testati nei confronti dei gas investigati

Tutti i sensori mostrano un andamento lineare nei confronti della concentrazione dei composti misurati. E' interessante notare che ciascun sensore è sensibile ma non selettivo. In pratica ciascun sensore rivela la presenza del gas ma dal segnale di un solo sensore non è possibile identificare il composto volatile. Questa situazione, tipica dei sensori di gas, è mirabilmente riscontrata anche nei recettori del senso dell'olfatto [12]. Tale parallelo costituisce il legame più stretto tra il sistema olfattivo naturale ed i corrispettivi sistemi artificiali che sono comunemente chiamati nasi elettronici [13].
Un importante parametro per valutare e confrontare le caratteristiche dei sensori è la sensibilità. Questa è definita come la derivata della risposta del sensore nei confronti della concentrazione [14]. Nel caso in esame, la sensibilità coincidecon la pendenza del fit lineare mostrato nei grafici di figura 5 ed è costante in tutto l'intervallo di concentrazione nel quale sonostati testati i sensori.
In figura 6 sono mostrate le sensibilità dei sei sensori ai cinque composti misurati.
Il confronto fra le sensibilità mostra che il MnTPC presenta la sensibilità massima eccetto che per l'acetone per il quale sensibilità massima è fatta registrare dal MnTPP. In generale, i sensori funzionalizzato con TPC hanno una sensibilità maggiore di quelli funzionalizzati con TPP. Una differenza peculiare importante si osserva per il FeTPP che nel caso di ammoniaca e solfuro di idrogeno eccede la sensibilità del corrispondente corrolo (FeTPC).

Il test decisivo per un naso elettronico consiste nella analisi multicomponente dei segnali dell'array di sensori. La analisi delle componenti principali (PCA) consente di scomporre i dati mutlivariati in componenti principali tra loro scorrelate. La riduzione dei dati ad un numero inferiore di componenti principali consente inoltre di valutare l'apporto di ciascun sensore all'array.

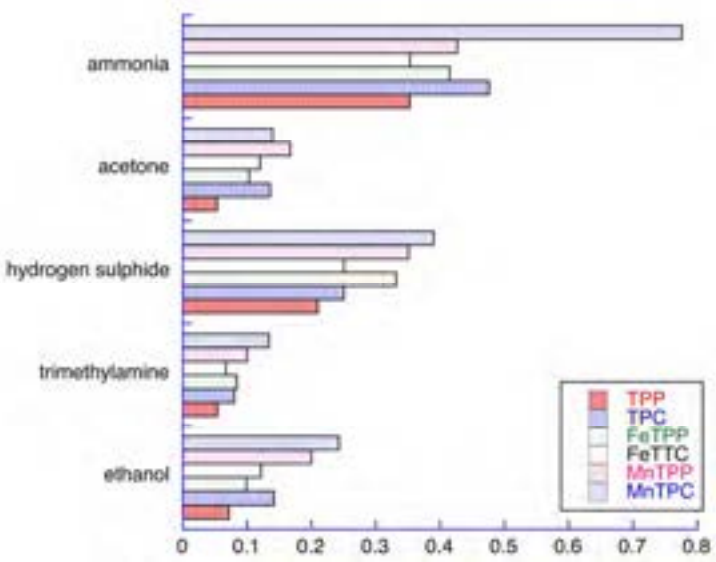


Figura 6. Sensibilità in unità di Hz/ppm dei sei sensori nei confronti delle cinque sostanze misurate.

E' importante ricordare che la PCA fornisce due tipi di grandezze gli scores e i loadings. Gli scores corrispondono alla proiezione dei dati originali nelle componenti principali. Lo scores plot, quindi mostra la relazione tra i dati e consente di determinare se i dati vengono raggruppati in clusters significativi (inquesto caso i differenti composti). I loadings invece sono la proiezione degli assi originari (i sensori). Il plot dei loadings consente quindi di osservare la relazione tra i sensori e determinare quali sensori sono essenziali nell'array e quali sono ridondanti. Infine il biplot consiste nel rappresentare nello stesso grafico sia gli scores sia i loadings. Il biplot quindi consente di visualizzare la relazione tra sensori e classi e quindi di determinare quali sensori, nell'economia dell'array, sono maggiormente influenti alla identificazione delle classi [15].
La PCA qui riportata è stata calcolata sulla matrice di dati autoscalata (media nulla e varianza unitaria), i calcoli sono stati eseguiti in Matlab.
In figura 7 sono riportati i valori degli scores per le prime quattro componenti principali che, in pratica, coprono la totalità della varianza dei dati.
E' interessante osservare come la prima componente principale (circa 89% della varianza totale) sia esclusivamente correlata con la componente quantitativa dei dati (la concentrazione dei composti) mentre non distingue assolutamente tra i differenti gas.
L'aspetto qualitativo è invece descritto dalle altre componenti principali. In queste infatti, mentre si osserva ancora una residua dipendenza dalla concentrazione, emerge una chiara differenziazione nei valori degli scores in funzione dei vari composti.
Questa caratteristica appare in maniera più evidente graficando PC1-PC2 a PC2-PC3. In figura 8 sono riportate sia gli scores che i loadings corrispondenti a queste coppie di componenti principali.
Nel piano PC1-PC2 gli scores separano acetone ed etanolo mentre gli altri 3 composti cadono sovrapposti nel grafico. In PC2-PC3 si osserva invece una separazione chiara tra i composti con una parziale sovrapposizione dell'ammoniaca e dell H_2S. Per quanto riguarda i loadings, invece si osserva in PC1-PC2 una separazione tra i tre corroli e le tre porfirine. Nel piano PC2-PC3, dove i composti sono meglio separati, i loadings sono disposti radialmente ad indicare che ogni sensore, in questa rappresentazione, contribuisce con una informazione scorrelata rispetto agli altri sensori.

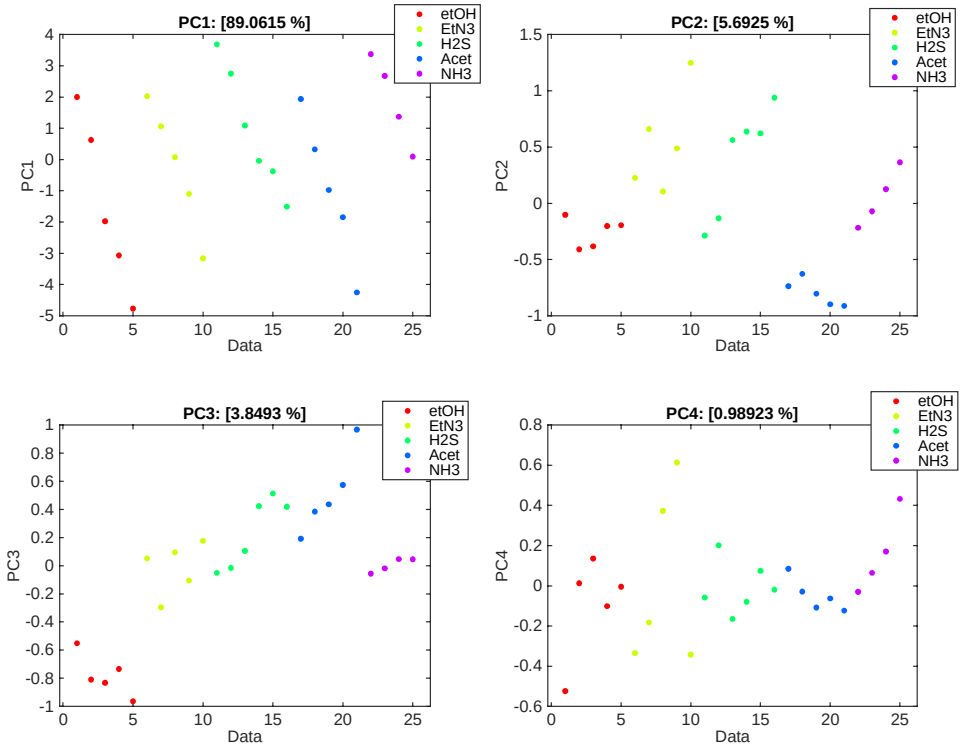


Figura 7. Scores delle prime quattro componenti principali.

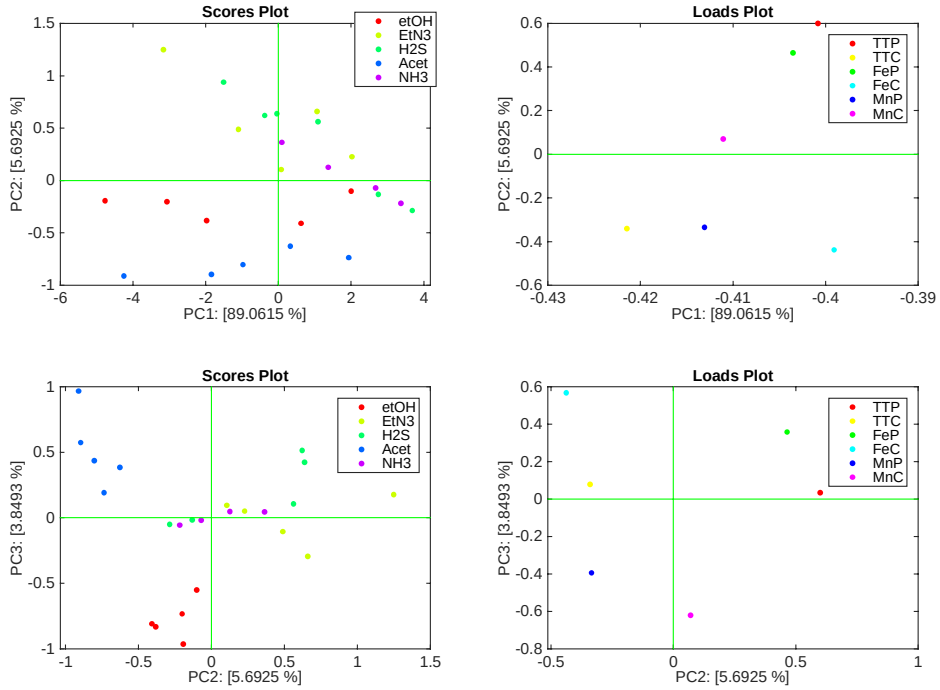


Figura 8. proiezione degli scores e dei loadings nei piani PC1-PC2 e PC2-PC3. Si osservi che la prima proiezione considera circa il 94% della varianza totale dei dati, mentre nella seconda proiezione la varianza rappresentata è di poco superiore al 9%.

3 Conclusioni

In conclusione è stato progettato, realizzato e testato un sistema sensoriale completo che può alloggiare fino a 12 sensori QMB per l'analisi dei composti gassosi. L'elettronica realizzata consente di misurare le frequenze con una risoluzione dell'ordine di 0.1 Hz che consente una misura di mass subnanogravimetrica con una risoluzione dell'ordine di 0.2 ng.
I sensori testati, funzionalizzati con porfirine e corroli, hanno mostrato di poter misurare gas e vapori con risoluzione che vanno da 0.1 ppm (MnTPC per ammoniaca) a 2 ppm (H2TPP per trietilammina). Questi valori sono assolutamente compatibili con i valori attesi nella misura della qualità e delle freschezza dei prodotti ortofrutticoli.
Nel prossimo futuro lo strumento sarà utilizzato in campagne sperimentali con prodotti ortofrutticoli per valutarne a pieno le capacità predittive.
E' da evidenziare come allo scopo di esaltare le caratteristiche predittive dello strumento e per una corretta ed esaustiva interpretazione dei dati è necessario utilizzare algoritmi per l'analisi degli stessi più sofisticati rispetto alla PCA qui illustrata.

4 Riferimenti bibliografici

I riferimenti bibliografici devono essere richiamati nel testo con numeri progressivi tra parentesi quadre e riportati a fine testo con il seguente formato:

1. H. Young, J. Gilbert, S. Murray, R. Ball, "Causal effects of aroma compounds on Royal Gala apple flavours", J Sci Food Agric, 71 (1996) 329-336
2. B. Nicolai, K. Beullens, E. Bobelyn, A. Peirs, W. Sayers, K. Theron, J. Lammertyn, "Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review", Postharvest Biol Tec, 46 (2007) 99-118
3. R. Karoui, C. Blecker, "Fluorescence spectroscopy measurement for quality assessment of food systems: a review ", Food Bioprocess Tech, 4 (2011) 364-386
4. B. Hills, C. Clark," Quality assessment of horticultural products by NMR", Ann R NMR S, 50 (2003) 75-120
5. S. Saevels, J. Lammertyn, A. Berna, E. Veraverbeke, C. Di Natale, B. Nicolaï, " An electronic nose and a mass spectrometry-based electronic nose for assessing apple quality during shelf life", Postharvest Biol Tec, 31 (2004) 9-19
6. C. Di Natale, M. Zude-Sasse, A. Macagnano, R. Paolesse, B. Herold, A. D'Amico, " Outer product analysis of electronic nose and visible spectra: Application to the measurement of peach fruit characteristics", Anal Chim Acta, 459 (2001) 107-117
7. A. Berna, J. Lammertyn, S. Buysens, C. Di Natale, B. Nicolaï, "Mapping consumer liking of tomatoes with fast aroma profiling techniques", Postharvest Biol Tec, 38 (2005) 115-127
8. sensori porfirine handbook
9. I. Aviv, Z. Gross, "Corrole-based applications", Chem. Comm. (2007) 1987–1999
10. D. Ballantine, R. White, S. Martin, A. Ricco, E. Zellers, G. Frye, H. Wohltien, "Acoustic Wave Sensors", Academic Press: San Diego, CA, USA, 1997.
11. K. Foo, B. Hamed, "Insight into the modeling of adsorption isotherm systems", Chem Eng J, 156 (2010) 2_10
12. S. Stzitzel, M. Aernecke, D. Walt, "Artificial noses", Ann Rev Biomed Eng, 13 (2011) 1-25
13. B. Malnic, J. Hirono, T. Sato, L. Buck," A combinatorial receptor codes for odors", Cell 96 (1999) 713-726
14. A. D'Amico, C. Di Natale, "A contribution on some basic definitions of sensors properties", IEEE Sens J, 1 (2001) 183–190.
15. Jolliffe, I. Principal Component Analysis; Springer: New York, NY, USA, 2002

5 Abbreviazioni ed acronimi

QMB: Quartz microbalance
TPP: tetraphenylporphyrin
TTC: triphenylcorrole
H_2TPP: 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin
H_3TPC: 5,10,15-triphenylcorrole
FeTPP: [5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato] Iron Chloride
FeTPC: [5,10,15-triphenylcorrolato] Iron Chloride
MnTPP: [5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato] Manganese Chloride (MnTPP)
MnTPC: [5,10,15-triphenylcorrolato] Manganese Chloride
PCA: Principal Component Analysis