



Progetto TECHEA - Technologies for Health WorkPackage 1 "Safe Food"

Rapporto tecnico sul prototipo per linea di produzione e sul prototipo per analisi speditive

Deliverable 2.1

Autori

- Luca Fiorani*
- Florinda Artuso*
- Giulia Clai*
- Isabella Giardina*
- Antonia Lai*
- Simone Mannori*
- Ivano Menicucci*
- Marcello Nuvoli*
- Alessandra Pasquo*
- Marco Pistilli*
- Fabio Pollastrone*
- Adriana Puiu*

* Laboratorio Diagnostiche e Metrologia (FSN-TECFIS-DIM) dell'ENEA

INDICE

1. INTRODUZIONE	4
2. ATTIVITÀ DEL SECONDO ANNO	5
3. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE.....	10
4. PUBBLICAZIONI	11
5. DISSEMINAZIONE.....	12

INDICE DELLE TABELLE E DELLE FIGURE

Figura 1 - Prototipo per linea di produzione.....	6
Figura 2 - Assemblaggio del prototipo per linea per analisi speditive	7
Figura 3 - Scheda madre che racchiude i componenti elettronici del prototipo per analisi speditive	9
Figura 4 - Graphical user interface (GUI) del software di controllo e acquisizione di entrambi i prototipi.....	9

1. INTRODUZIONE

Questo rapporto tecnico sintetizza il lavoro svolto e i risultati ottenuti nel secondo anno di attività del Workpackage 1 “SafeFood” del progetto “TecHea”, volto alla realizzazione di un prototipo per linea di produzione e di un prototipo per analisi speditive, basati sulla spettroscopia laser fotoacustica (LPAS) e applicati al campo della sicurezza alimentare. Il testo contiene una descrizione sintetica dei due sistemi – il cui cuore è un laser a cascata quantica (QCL) – costituendo così entrambi i deliverable previsti nel progetto esecutivo¹. Il primo è stato montato su un carrello con zampe ripiegabili ed è trasportabile in due valigie, una per il sistema elettroottico e l’altra per il chiller del laser, il secondo è in fase di assemblaggio su un piccolo tavolo ottico contenuto in una valigetta².

Il documento contiene la descrizione delle fasi di lavoro del secondo anno di attività:

- applicazione dei prototipi alle problematiche specifiche,
- contatti con aziende di ingegnerizzazione,
- realizzazione dei prototipi,
- dimostrazione dei prototipi in casi di studio,

e si conclude con una breve descrizione delle pubblicazioni e della disseminazione.

¹ Vista la grande sovrapposizione delle attività per la realizzazione dei due prototipi, non avrebbe avuto senso sdoppiarne la trattazione in due documenti.

² A causa dell’emergenza Covid-19 e del conseguente blocco parziale delle attività per circa sei mesi, il secondo anno non si è concluso – come preventivato – con la realizzazione di entrambi i prototipi. In particolare: il primo prototipo è stato realizzato e dimostrato, anche se l’ottimizzazione dell’amplificatore lock-in potrebbe richiedere ancora due mesi (percentuale di attuazione: 83%), il secondo prototipo è in fase di assemblaggio, con un ritardo stimato di sei mesi sulla sua realizzazione e dimostrazione (percentuale di attuazione: 50%), e quindi, si può stimare che siano stati complessivamente completati due terzi delle attività previste per il secondo anno del Workpackage 1.

2. ATTIVITÀ DEL SECONDO ANNO

Dopo aver realizzato i prototipi in versione da banco nel primo anno di attività, il secondo anno si è aperto con l'**applicazione dei prototipi alle problematiche specifiche**. In particolare, lo studio è stato focalizzato sulla discriminazione tra spezie e adulteranti. L'adulterazione delle spezie è un target ideale del Workpackage 1 "SafeFood", sia perché il loro mercato è enorme – con il conseguente grande interesse commerciale di un sensore rapido della loro purezza, sia perché le concentrazioni di adulteranti sono elevate – consentendo di semplificare il sistema LPAS per alloggiarlo in un carrello o in una valigetta. Le ricerche sono iniziate con lo zafferano, il cui costo elevato lo rende un tipico bersaglio di varie contraffazioni.

Generalmente, lo zafferano è adulterato con curcuma o tartrazina in concentrazioni dell'ordine di qualche %. Per questo sono stati preparati i seguenti campioni:

- zafferano polverizzato: Sigma-Aldrich Saffron S8381;
- curcuma polverizzata: Sigma-Aldrich Curcumin, *Curcuma longa* 239802 (è il colorante naturale – estratto dalla curcuma – noto come E100 nella codifica europea degli additivi alimentari; è classificato come non tossico);
- tartrazina polverizzata: Sigma-Aldrich Tartrazine 03322 (è il colorante artificiale noto come E102 nella codifica europea degli additivi alimentari; è controindicato per soggetti allergici o asmatici e può causare eruzioni cutanee e gonfiori);
- miscele con rapporto TU/SA pari al:
 - 2%,
 - 5%,
 - 10%,
 - 20%;
- miscele con rapporto TA/SA pari al:
 - 2%,
 - 5%,
 - 10%,
 - 20%.

Gli spettri consentono una prima discriminazione dei campioni che è confermata dalla Principal Component Analysis (PCA). Inoltre, si è cercato di calibrare il sistema, legando la concentrazione di adulterante con l'assorbimento a due lunghezze d'onda: i) OFF, assorbita debolmente sia dalla matrice, sia dal contaminante, e ii) ON, assorbita debolmente dalla matrice e fortemente dal

contaminante. In effetti, utilizzando una banda ON larga $0.15 \mu\text{m}$ e una banda OFF larga $0.10 \mu\text{m}$ è possibile risalire alla concentrazione del contaminante con un errore inferiore al 3%.

Parallelamente, i **contatti con aziende di ingegnerizzazione** hanno permesso di individuare un partner industriale affidabile e qualificato che ha realizzato e consegnato carrello e valigetta prima e dopo il lockdown, nell'ordine. Durante tale periodo di blocco parziale, le attività sono state quindi finalizzate a realizzazione e dimostrazione del prototipo su carrello.

La **realizzazione del primo prototipo** è stata completata prima dell'estate e lo strumento è stato testato controllandone la risposta in funzione della lunghezza d'onda, la larghezza della risonanza e il livello di rumore in assenza di campione.



Fig. 1. Prototipo per linea di produzione montato su un carrello con zampe ripiegabili, trasportabile in due valigie, con il coperchio sollevato (sinistra); nella parte superiore si notano il laser (box blu navy) e i componenti elettroottici, nella parte inferiore si notano il chiller (box grigio chiaro) e i componenti elettronici. Inserimento di un campione nella cella attraverso una finestra laterale praticata sul coperchio (destra).



Fig. 2. Assemblaggio del prototipo per linea per analisi speditive: valigetta e struttura esterna.

I test hanno dimostrato che l'amplificatore lock-in compatto acquisito per essere montato sul carrello (Zurich Instruments MFLI) necessita di ottimizzazione: il lavoro in tal senso è in corso, con il coinvolgimento del costruttore. Tale strumento, purtroppo, pur essendo di recente progettazione, si è dimostrato parzialmente inadatto in relazione al layout del carrello. Il progetto, infatti, prevede la presenza di un chopper meccanico per la modulazione del laser che garantisce una frequenza stabile a meno di un jitter misurato di circa l'1%. Il lock-in Zurich Instruments, in modalità di funzionamento con riferimento esterno, ha bisogno di un phase locked loop (PLL) al fine di generare due segnali in quadratura (sen/cos) sincroni ai segnali in input. A differenza dei lock-in convenzionali, il lock-in Zurich Instruments non riesce far agganciare il PLL al segnale di riferimento, a causa della presenza del jitter. Il mancato aggancio rende più rumorose le misure di ampiezza del segnale demodulato: nelle medesime condizioni, la deviazione standard delle misure diventa circa dieci volte superiore a quelle ottenute utilizzando un amplificatore lock-in da banco Stanford Research Systems SR 530 acquisito in un precedente progetto. Inutile è stato il tentativo di cambiare il setup per la larghezza di banda accettata dal PLL. La verifica che la presenza del seppur piccolo jitter sia causa dello sgancio del PLL è stata ottenuta effettuando un test con segnali provenienti da un generatore, quindi con jitter trascurabile: in questo caso l'assenza di jitter garantisce al PLL un aggancio di fase perfetto ed una misura precisa dell'ampiezza del segnale demodulato, con un errore di pochi per mille. Molti altri test sono stati effettuati, anche contattando via videoconferenza il supporto tecnico della Zurich Instruments, avendo conferma della correttezza delle attività di debug svolte. Nel prossimo futuro, sarà effettuato un ulteriore

test, utilizzando il lock-in Zurich Instruments con un firmware diverso, in grado di fornire ulteriori modalità di impostazione per la catena PLL.

Nel frattempo, è stata completata l'elettronica innovativa compatta della valigetta che include lo sviluppo ex novo di un amplificatore lock-in completamente digitale, basato su FPGA.

La rivelazione delle frodi alimentari con la tecnologia LPAS comporta la misura di segnali deboli (dell'ordine del millesimo di volt) provenienti da trasduttori acustici. L'inevitabile presenza di rumore ambientale, altri disturbi di natura elettromagnetica e rumore di fondo del sensore (microfono), richiede l'impiego di sofisticate tecniche di acquisizione ed elaborazione del segnale. Nel nostro caso, viste le frequenze in gioco relativamente modeste (fino a 2000 Hz), la soluzione completamente digitale risulta particolarmente competitiva. L'amplificatore lock-in, interamente sviluppato in ENEA, sia come hardware che come software, è stato realizzato utilizzando una moderna scheda di valutazione system on a chip (SOC) Red Pitaya perché racchiude la maggior parte dei componenti necessari per completarlo. Per realizzare lo strumento, è stata sviluppata una scheda madre che racchiude:

- Una scheda amplificatore d'ingresso a basso rumore (AA-LPF) montata su zoccolo, in maniera da poterne installare diversi tipi, a seconda dello specifico microfono/trasduttore utilizzato. Questa tecnica è stata preferita allo sviluppo di un "amplificatore universale" che avrebbe aggravato i costi in maniera significativa. La scheda amplificatore a basso rumore fornisce anche una tensione ausiliaria (sempre a basso rumore) per alimentare microfoni attivi.
- Una scheda amplificatore d'uscita, generalmente utilizzata per pilotare il modulatore della sorgente laser.
- Una sezione di alimentazione con ampio campo di tensioni d'ingresso (10-35 V). In questo modo, il lock-in può essere alimentato da una sorgente in corrente continua non stabilizzata, come – ad esempio – una batteria. Particolare attenzione è stata posta alla riduzione dei consumi, tipicamente compresi tra 7 e 12 W, rendendo quindi possibile l'uso della valigetta per alcune ore con batterie di dimensioni contenute (della stessa grandezza di quelle usate nei moderni computer portatili).

Al fine di rendere completamente automatica la procedura di analisi, la scheda Red Pitaya controlla anche il motore passo passo che posiziona i campioni nella cella, attraverso una scheda di adattamento in corso di progettazione.



Fig. 3. Foto della scheda madre che racchiude i componenti elettronici del prototipo per analisi speditive. La scheda sarà montata nella valigetta sotto il laser.



Fig. 4. Graphical user interface (GUI) del software di controllo e acquisizione di entrambi i prototipi.

Per evitare ulteriori ritardi, la **dimostrazione del primo prototipo in casi di studio** è stata comunque eseguita utilizzando l'amplificatore lock-in da banco Stanford Research Systems SR 530. Il software di controllo e acquisizione, infatti, è adattabile a entrambi gli amplificatori lock-in, Zurich Instruments e Stanford Research Systems, e a entrambi i prototipi.

3. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE

Anche se l'emergenza Covid-19 non ha consentito, come preventivato all'inizio del progetto, la realizzazione e la dimostrazione del prototipo per analisi speditive (valigetta), rimodulando le attività è stato possibile realizzare e dimostrare il prototipo per linea di produzione (carrello), obiettivo non scontato a fronte del blocco parziale delle attività per circa sei mesi.

Come abbiamo visto, i risultati dei test sul carrello relativi a una nota e diffusa frode economica, l'adulterazione dello zafferano, ne hanno mostrato la funzionalità.

Fortunatamente, ottimizzando i flussi di lavoro in parallelo possibili durante il lockdown:

- acquisti, analisi dati e progettazione elettronica/meccanica (smartworking),
- realizzazione meccanica (azienda di ingegnerizzazione),

è stato possibile "limitare i danni" e – conseguentemente – anche la valigetta è in avanzata fase di montaggio.

In sinergia con il Workpackage 1 "SafeFood", l'ENEA ha approvato il PoC FSN202009 "FoodSafety - Sensori laser per la sicurezza alimentare" proposto dal Dr. Luca Fiorani congiuntamente a Chelab srl (Mérieux NutriSciences Corporation), Tecnoalimenti scpa e Orsell spa.

4. PUBBLICAZIONI

Anche se il progetto “TecHea” è sostanzialmente rivolto alla ricerca industriale ed eventualmente alla brevettazione dei risultati, è stato possibile divulgarne le linee fondamentali nelle seguenti pubblicazioni, delle quali due in seguito a presentazione a conferenza.

1. Fiorani L., Giubileo G., Mannori S., Puiu A., Saleh W., **QCL based photoacoustic spectrometer for food safety**, *RT/2019/1/ENEA* (ISSN 0393-3016), Rome, Italy (2019)
2. Fiorani L., Mannori S., Puiu A., Artuso F., Cicconi F., Clai G., Giubileo G., Lai A., Nuvoli M., Pasquo A., Saleh W., **Laser spectrometer for food safety**, Pulkabová J., Tomaniová M., Nielen M., Hajšlová (eds.), *Book of Abstracts - 9th International Symposium on Recent Advances in Food Analysis, University of Chemistry and Technology, Prague, Czech Republic* (2019) p. 222 (ISBN 978-80-7592-055-3)
3. Fiorani L., Saleh W., Puiu A., Mannori S., **More expensive than gold: laser technologies for the rapid detection of fake saffron**, *La Termotecnica 74/1* (ISSN 0040-3725), 16-17 (2020)
4. Zoani C., Benassi B., Fiorani L., Bevivino A., **Sicurezza alimentare, qualità del cibo e salute**, *EAI I-2020* (ISSN 1124-0016), 69-72 (2020)
5. Fiorani L., Artuso F., Clai G., Giardina I., Lai A., Mannori S., Menicucci I., Nuvoli M., Pasquo A., Pistilli M., Pollastrone F., Puiu A., **Laser Photoacoustic Spectroscopy for Food Fraud Detection**, Krtička M., Božik M., Kouřimská L., Klouček P. (eds.), *The Book of Abstracts of the 5th International Conference on Metrology in Food and Nutrition, Czech University of Life Sciences Prague, Prague, Czech Republic* (2020) p. 33 (ISBN 978-80-213-3036-8)
6. Fiorani L., Artuso F., Clai G., Giardina I., Lai A., Mannori S., Nuvoli M., Pasquo A., Pistilli M., Pollastrone F., Puiu A., **Spettrometro laser per la sicurezza alimentare**, *Il Giornale delle Prove Non Distruttive Monitoraggio Diagnostica – Anno XLI – N.4* (ISSN 1721-7075), 57-62 (2020)

5. DISSEMINAZIONE

Il Dr. Luca Fiorani ha svolto le seguenti presentazioni orali:

- “Laser spectrometer for food safety” alla conferenza “9th International Symposium on Recent Advances in Food Analysis” – Praga, 5 - 8 novembre 2019
- “Laser photoacoustic spectroscopy for food fraud detection” alla conferenza “5th IMEKOFOODS-Metrology for Sustainable Food Production” – Praga, 16 - 18 settembre 2020

Oltre a queste due presentazioni a conferenza, che hanno dato luogo a pubblicazione, le attività del Workpackage 1 “SafeFood” sono state illustrate il 28 ottobre 2020 al webinar “Analisi non distruttive per l’industria agroalimentare” organizzato dall’Associazione Italiana Prove Non Distruttive Monitoraggio Diagnostica – AIPnD in cui il Dr. Luca Fiorani è membro della Commissione Agroalimentare.