



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

«Ανίχνευση πτητικών ενώσεων μυκήτων μέσω χημικών-αισθητήρων
νανοσωματιδίων»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αναστάσιος Γαλανόπουλος

Επιβλέπων καθηγητής:
Τσουκαλάς Δημήτριος

ΑΘΗΝΑ

2024



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

«Ανίχνευση πτητικών ενώσεων μυκήτων μέσω χημικών-αισθητήρων
νανοσωματιδίων»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αναστάσιος Γαλανόπουλος

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή στις 31/10/2024

Τσουκαλάς Δημήτριος, Τσερέπη Αγγελική, Γιαννακόπουλος
Κωνσταντίνος

Επιβλέπων καθηγητής

Τσουκαλάς Δημήτριος

ΑΘΗΝΑ

2024

Ευχαριστίες

Μετά την ολοκλήρωση της πτυχιακής μου μελέτης, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε όλους όσους με βοήθησαν και συντέλεσαν στην εκπόνηση και την συγγραφή αυτής της εργασίας.

Κατ' αρχήν ευχαριστώ τον καθηγητή Κο Τσουκαλά Δημήτριο, που με εμπιστεύτηκε αναθέτοντας μου την πτυχιακή εργασία, για την επιστημονική καθοδήγηση, τη βοήθεια, τις γνώσεις του τόσο κατά την διάρκεια των σπουδών μου όσο και κατά τη διεξαγωγή της παρούσας διατριβής. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταδιδάκτορα Ευάγγελο Σκοτάδη για τη συνεχή καθοδήγηση στην πειραματική διαδικασία και τη συγγραφή της πτυχιακής μου εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Κο Πανάγου, καθηγητή του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την διάθεση των δειγμάτων καθώς και για την προσφορά των πολύτιμων γνώσεων του.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την αδιάκοπη ηθική και έμπρακτη στήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανίχνευση πτητικών ουσιών μυκήτων μέσω χημικών αισθητήρων από νανοσωματίδια πλατίνας.

Τα τελευταία χρόνια γίνεται εκτεταμένη προσπάθεια ανίχνευσης μυκήτων στα τρόφιμα με διάφορες μεθόδους όπως φασματοσκοπία και ηλεκτροχημικούς αισθητήρες. Ο στόχος του πειράματος είναι να προσπαθήσουμε να ανιχνεύσουμε τις πτητικές οργανικές ενώσεις που εκκρίνουν οι μύκητες όταν αναπτύσσονται σε κάποιο μέσο μόνο με τη χρήση χημικών αισθητήρων ώστε να έχουμε μία αξιόπιστη και οικονομική μέθοδο.

Στα πειράματα έγινε προσπάθεια προσομοίωσης κανονικών συνθηκών ανάπτυξης μυκήτων δηλαδή σε δωμάτιο με υγρασία του εξωτερικού περιβάλλοντος και θερμοκρασία σχεδόν σταθερή στους 25°C ώστε να έχουμε όσο το δυνατόν πιο ρεαλιστικές συνθήκες.

Στην αρχή της εργασίας ξεδιπλώνεται το θεωρητικό μέρος που αφορά την τεχνολογία που χρησιμοποιούμε για την κατασκευή και τη χρήση των αισθητήρων, τα υλικά και οι μύκητες που χρησιμοποιήθηκαν. Στη συνέχεια ακολουθεί το πειραματικό μέρος όπου περιγράφουμε την πειραματική διάταξη τη μεθοδολογία και την επεξεργασία των δεδομένων και κλείνουμε με το σχολιασμό των αποτελεσμάτων και το συμπέρασμα για το πόσο αποδοτική είναι τελικά η έρευνά μας αλλά και με προτάσεις για κάποια μελλοντική έρευνα στο συγκεκριμένο θέμα.

Περιεχόμενα

Α ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	8
1.1 Εισαγωγή στους αισθητήρες.....	8
1.2 Χαρακτηριστικά των αισθητήρων.....	10
1.2.1 Στατικά χαρακτηριστικά	10
1.2.2 Δυναμικά χαρακτηριστικά.....	11
1.2.3 Περιβαλλοντικοί παράγοντες.....	11
1.3 Ταξινόμηση των αισθητήρων	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	13
2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	13
2.2 Κατηγορίες νανοσωματιδίων	13
2.2.1 NPs με βάση τον άνθρακα.....	13
2.2.2 Τα μεταλλικά NPs	13
2.2.3 Τα κεραμικά NPs.....	14
2.2.4 Τα NPs ημιαγωγών	14
2.3 Ιδιότητες νανοσωματιδίων	14
2.3.1 Οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	14
2.3.2 Μαγνητικές ιδιότητες.....	14
2.3.3 Μηχανικές ιδιότητες	15
2.3.4 Θερμικές ιδιότητες	15
2.4 Πλεονεκτήματα νανοσωματιδίων χρυσού (AuNPs).....	15
2.5 Μηχανισμοί αγωγιμότητας μεταλλικών νανοδομών.....	15
2.5.1 Φαινόμενο σήραγγας.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	18
3.1 Εισαγωγή στους χημικούς αισθητήρες	18
3.2 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες.....	18
3.2.1 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες χωρητικότητας	18
3.2.2 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αντίστασης	18
3.3 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αντίστασης με βάση τα νανοσωματίδια.....	19
3.3.1 Δομή και λειτουργία.....	19
3.3.2 Κατασκευή.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	21
4.1 Εισαγωγή στα πολυμερή.....	21
4.2 Θερμικές μεταβάσεις	21
4.3 Αλληλεπιδράσεις πολυμερών	22

4.3.1 Ρόφηση.....	22
4.3.2 Διάχυση	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	25
5.1 Εισαγωγή στις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) από μύκητες	25
5.2 Μέθοδοι ανίχνευσης μυκήτων.....	25
5.3 μύκητες.....	26
Β ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	30
6.1 Πειραματική διάταξη	30
6.2 Πειραματική διαδικασία	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	34
7.1 <i>Aspergillus ochraceus</i>	34
7.1.1 Δυναμικές καμπύλες απόκρισης.....	34
7.1.2 Επεξεργασία των μετρήσεων	35
7.2 <i>Aspergillus carbonarius</i>	39
7.2.1 Επεξεργασία των μετρήσεων	40
7.3 <i>Penicillium expansum</i>	44
7.4 <i>Rhizopus nigricans</i>	49
7.4.1 Επεξεργασία των μετρήσεων	50
7.5 <i>Aspergillus flavus</i>	54
7.5.1 Επεξεργασία των μετρήσεων	55
7.6 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8	60
8.1 Μέθοδος Principal component analysis (PCA).....	60
8.2 Βήματα	60
8.3 Γραφικές παραστάσεις μεθόδου PCA	63
8.3.1 <i>Aspergillus ochraceus</i>	63
8.3.2 <i>Aspergillus Carbonarius</i>	64
8.3.3 <i>Aspergillus Flavus</i>	65
8.3.4 <i>Penicillium expansum</i>	66
8.3.5 <i>Rhizopus nigricans</i>	67
8.3.6 Συνδυασμός μυκήτων	68
8.4 Σχολιασμός αποτελεσμάτων και προτάσεις για μελλοντική έρευνα	68
Βιβλιογραφία	71

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Εισαγωγή στους αισθητήρες

Αισθητήρας ονομάζεται η διάταξη η οποία λαμβάνει και απαντά σε ένα διεγείρον σήμα. Για πρακτικές εφαρμογές ο ορισμός περιορίζεται σε μια διάταξη που διεγειρόμενη με ένα σήμα απαντά με ένα ηλεκτρικό σήμα. Το διεγείρον σήμα ονομάζεται συνήθως ερέθισμα ή μετρητέον μέγεθος.

Κατ' αναλογία με το ανθρώπινο σώμα που χρησιμοποιεί αισθητήρια όργανα για να μετατρέψει μία πληροφορία από το περιβάλλον σε ηλεκτρικό σήμα στους νευρώνες και στον εγκέφαλο, έτσι και η επιστήμη χρησιμοποιεί τους αισθητήρες για να επεξεργαστεί πληροφορίες από το περιβάλλον με σκοπό να δράσει σύμφωνα με αυτή.

Πλέον οι αισθητήρες αποτελούν βασικό συστατικό της ανθρώπινης ζωής και μας βοηθούν σε πάρα πολλούς τομείς. Γι' αυτό το λόγο η εξέλιξή τους τα τελευταία χρόνια είναι γίνεται με ταχύτατους ρυθμούς καθώς είναι ικανοί να αποκριθούν σε σήματα που εμπιστευόμαστε στην ανθρώπινη αίσθηση πχ στην οδήγηση οχημάτων και να διευκολύνουν με αυτό τον τρόπο σημαντικά τη ζωή μας.

Μερικά παραδείγματα συσκευών που χρησιμοποιούν αισθητήρες στην καθημερινή ζωή είναι οι οθόνες αφής, τα θερμόμετρα, οι κάμερες, οι συναγερμοί, οι μαγνητικές τομογραφίες και οι ακτινογραφίες.

Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται ένας αισθητήρας είναι:

1. ένα υποσύστημα με σκοπό την συλλογή πληροφορίας από το περιβάλλον
2. ένα υποσύστημα επεξεργασίας της πληροφορίας ώστε να λαμβάνεται η βέλτιστη απόφαση
3. και τέλος ένα υποσύστημα εκτέλεσης της απόφασης.

Τα τρία αυτά υποσυστήματα τα ονομάζουμε αντίστοιχα αισθητήρα, επεξεργαστή και επενεργητή.

(Σημειώσεις Κ. Τσουκαλά μικρο - νανο αισθητήρες)

1.2 Χαρακτηριστικά των αισθητήρων

Σύμφωνα με τον Sinha (2020) Οι αισθητήρες λαμβάνουν ένα σήμα εισόδου και αποκρίνονται με ένα σήμα εξόδου. Η σχέση μεταξύ αυτών των σημάτων περιγράφεται με διάφορες έννοιες. Κατ' αρχάς υπάρχουν δύο είδη χαρακτηριστικών, τα στατικά και τα δυναμικά.

1.2.1 Στατικά χαρακτηριστικά

Αυτή η κατηγορία αναφέρεται σε αισθητήρες που λαμβάνουν ένα σταθερό ή αργά μεταβαλλόμενο σήμα εισόδου

Ακρίβεια ορίζεται ως η απόκλιση της μέτρησης του αισθητήρα από την πραγματική τιμή του εξωτερικού ερεθίσματος (στην πραγματικότητα ορίζουμε την ανακρίβεια) .

Επαναληψιμότητα οφείλεται στην ανικανότητα του αισθητήρα να δώσει την ίδια μέτρηση για το ίδιο ερέθισμα.

Διακριτική ικανότητα αντιπροσωπεύει την ελάχιστη μεταβολή του ερεθίσματος που μπορεί να μετρηθεί

Βαθμονόμηση είναι η διαδικασία με την οποία ο αισθητήρας προσαρμόζεται ώστε να λειτουργεί με την καλύτερη δυνατή ακρίβεια και χωρίς σφάλματα.

Συνάρτηση μεταφοράς είναι η σχέση που συνδέει την είσοδο (διέγερση) και την έξοδο του αισθητήρα στην μόνιμη κατάσταση. Μπορεί να είναι γραμμική, εκθετική, λογαριθμική είτε οποιαδήποτε άλλη συνάρτηση.

Ευαισθησία ενός αισθητήρα είναι η παράγωγος της συνάρτησης μεταφοράς ως προς την διέγερση για ορισμένη τιμή της διέγερσης. Για μία γραμμική συνάρτηση μεταφοράς η ευαισθησία του αισθητήρα είναι σταθερή.

Υστέρηση είναι ένα συνηθισμένο φαινόμενο ή χαρακτηριστικό που προκαλείται από μεταβαλλόμενες ιδιότητες ενός υλικού, όπως οι αλλαγές τριβής και οι δομικές αλλαγές. Το σφάλμα υστέρησης είναι η διαφορά μεταξύ δύο τιμών εξόδου που αντιστοιχούν στην ίδια είσοδο ανάλογα με την κατεύθυνση που ακολουθεί ο αισθητήρας

Ανάλυση ενός αισθητήρα ορίζεται ως η ελάχιστη ανιχνεύσιμη διακύμανση του σήματος κατά την ανάγνωση ή τη μέτρηση κάποιας ποσότητας με τη χρήση κατάλληλου αισθητήρα. Πρόκειται επίσης για την ικανότητα της μέτρησης να

λαμβάνει και να παρατηρεί μικρές αλλαγές στο χαρακτηριστικό του αποτελέσματος της μέτρησης

Κορεσμός: κάθε αισθητήρας έχει ένα συγκεκριμένο όριο λειτουργίας, το οποίο είναι η κατάσταση όπου το σήμα εξόδου του αισθητήρα δεν θα ανταποκρίνεται πλέον σε κάποιο επίπεδο παρά την αύξηση των τιμών των ερεθισμάτων εισόδου. Αυτό το χαρακτηριστικό αναφέρεται ως κορεσμός του αισθητήρα.

1.2.2 Δυναμικά χαρακτηριστικά

Γενικά ως δυναμικά χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα αναφερόμαστε όταν το σήμα εισόδου μεταβάλλεται και δεν είναι δυνατό η απόκριση να ακολουθήσει, οπότε σε αυτή την περίπτωση προσδιορίζεται με μία χρονικά εξαρτώμενη συμπεριφορά. Τα δυναμικά χαρακτηριστικά σχετίζονται με τη μελέτη της συνάρτησης μεταφοράς, του εύρους, της βαθμονόμησης και της εισόδου.

1.2.3 Περιβαλλοντικοί παράγοντες

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα εξωτερικά χαρακτηριστικά που είναι δυνατό να επηρεάσουν τη λειτουργία και τα σήματα εξόδου ενός αισθητήρα μιας και κάθε αισθητήρας συνήθως είναι σχεδιασμένος να λειτουργεί σε συγκεκριμένες συνθήκες. Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται ο θόρυβος, η παλαιώση αλλά και διάφοροι μηχανικοί, χημικοί, ηλεκτρικοί και θερμικοί παράγοντες (θερμοκρασία). Για το λόγο αυτό σε αρκετές περιπτώσεις τα υλικά των αισθητήρων σχεδιάζονται με σκοπό να αντέχουν σε ακραίες εξωτερικές συνθήκες.

1.3 Ταξινόμηση των αισθητήρων

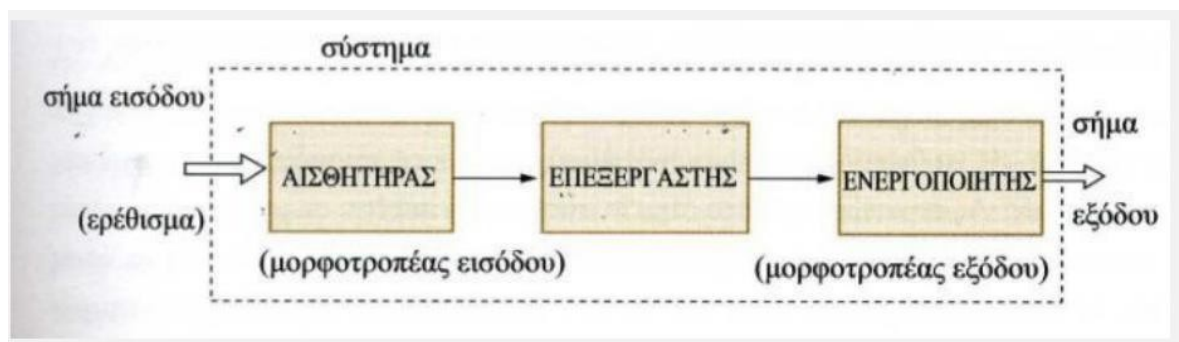
Ο πιο συνήθης τρόπος κατηγοριοποίησης των αισθητήρων είναι ανάλογα με τη φύση του μετρούμενου σήματος. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα πιο βασικά είδη αισθητήρων καθώς και το σήμα που αυτοί μετράνε.

Θερμικός αισθητήρας	Θερμοκρασία, θερμότητα, ροή θερμότητας
αισθητήρες κλίσης	Γωνία κλίσης
Ηλεκτρικός αισθητήρας	Αντίσταση, ρεύμα, τάση, αυτεπαγωγή

Μαγνητικός αισθητήρας	Πυκνότητα μαγνητικής ροής, μαγνητική ροπή
Οπτικός αισθητήρας	Ένταση φωτός, μήκος κύματος, πόλωση
Χημικός αισθητήρας	Σύνθεση, pH, συγκέντρωση
αισθητήρας πίεσης	Πίεση, δύναμη
αισθητήρας δόνησης	Μετατόπιση, επιτάχυνση, ταχύτητα
αισθητήρας ταχύτητας	Ταχύτητα, απόσταση

Πίνακας 1 Ταξινόμηση των αισθητήρων (Sinha, 2020)

Παρόλα αυτά υπάρχουν και άλλες κατηγορίες όπως οι ενεργητικοί και οι παθητικοί. Η διαφορά έχει να κάνει με το ότι οι παθητικοί δεν έχουν ανάγκη από εξωτερική πηγή για να λειτουργήσουν, ενώ οι πρώτοι χρειάζονται.



Εικόνα 1: Αναπαράσταση βασικών στοιχείων αισθητήρα. (Σημειώσεις Κ. Τσουκαλά μικρο-νανο αισθητήρες)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Με τον όρο νανοσωματίδιο η γενικότερα νανοϋλικό εννοούμε κάθε σωματίδιο που το μέγεθος του ανήκει στην νανοκλίμακα και για να είμαστε πιο ακριβείς μία η περισσότερες διαστάσεις του είναι από 1-100 nm. Τα νανοϋλικά διαθέτουν μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες για δύο κυρίως λόγους:

1. Ο μεγάλος λόγος επιφάνειας προς όγκο
2. Τα νέα κβαντικά φαινόμενα

Το πρώτο έχει να κάνει με το γεγονός ότι επειδή είναι πολύ μικρά τα άτομα στην επιφάνειά τους έχουν πολλούς γείτονες που μπορούν να συμμετάσχουν σε χημικές διεργασίες. Όσον αφορά το δεύτερο, αυτό που ουσιαστικά συμβαίνει είναι πως καθώς μικραίνουν οι διαστάσεις ενός σωματιδίου οι συνεχείς ενεργειακές ζώνες του σωματιδίου αντικαθίστανται από σύνολα διακριτών ενεργειακών σταθμών (κάτι σαν τις ενεργειακές στάθμες του σωματιδίου σε κουτί), με αποτέλεσμα να εμφανίζονται νέες ιδιότητες (Bakirhan and Ozkan, 2018).

2.2 Κατηγορίες νανοσωματιδίων

2.2.1 NPs με βάση τον άνθρακα

Τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) αντιπροσωπεύουν δύο σημαντικές κατηγορίες νανοσωματιδίων με βάση τον άνθρακα. Χρησιμοποιούνται κυρίως για την απορρόφηση καυσαερίων του περιβάλλοντος και την υποστήριξη ανόργανων και οργανικών καταλυτών (Khan et al., 2019).

2.2.2 Τα μεταλλικά NPs

αποτελούνται αποκλειστικά από τις πρόδρομες ουσίες των μετάλλων. Λόγω γνωστών χαρακτηριστικών εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονικού συντονισμού (LSPR), τα εν λόγω νανοσωματίδια διαθέτουν μοναδικές οπτοηλεκτρικές ιδιότητες. Τα NPs των αλκαλικών και ευγενών μετάλλων, δηλαδή Cu, Ag και Au, έχουν ευρεία ζώνη

απορρόφησης στην ορατή ζώνη του ηλεκτρομαγνητικού ηλιακού φάσματος (Khan et al., 2019).

2.2.3 Τα κεραμικά NPs

είναι ανόργανα μη μεταλλικά στερεά, που συντίθενται μέσω θερμότητας και διαδοχικής ψύξης. Μπορούν να είναι άμορφα, να έχουν πολυκρυσταλλικές, πυκνές, πορώδεις ή κοίλες μορφές (Khan et al., 2019).

2.2.4 Τα NPs ημιαγωγών

Τα υλικά ημιαγωγών διαθέτουν ιδιότητες μεταξύ των μετάλλων και μη μετάλλων και γι' αυτό βρήκαν διάφορες εφαρμογές. Τα NPs ημιαγωγών διαθέτουν ευρεία χάσματα ζώνης και ως εκ τούτου παρουσίασαν σημαντική μεταβολή στις ιδιότητές τους με συντονισμό του χάσματος ζώνης. Αυτά είναι συνήθως NPs οργανικής βάσης συχνά χρησιμοποιείται ο ειδικός όρος πολυμερικά νανοσωματίδια (PNP) συλλογικά για αυτό (Khan et al., 2019).

2.3 Ιδιότητες νανοσωματιδίων

2.3.1 Οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες

Τα ευγενή μέταλλα NPs έχουν οπτικές ιδιότητες που εξαρτώνται από το μέγεθος τους. Καθώς αλληλεπιδρούν με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία όταν η συχνότητα του προσπίπτοντος φωτονίου είναι σε φάση με τη συλλογική διέγερση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας γίνεται συντονισμός. Ο μηχανισμός αυτός είναι γνωστός ως εντοπισμένος επιφανειακός συντονισμός πλάσματος (localized surface plasma resonance, LSPR) (Bakirhan and Ozkan, 2018; Khan et al., 2019).

2.3.2 Μαγνητικές ιδιότητες

Είναι επικρατέστερες κυρίως όταν το μέγεθος των νανοσωματιδίων βρίσκεται μεταξύ 10-20 nm λόγω της ανομοιόμορφης ηλεκτρονικής κατανομής. Αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται επίσης από τις διαδικασίες σύνθεσής τους (Khan et al., 2019).

2.3.3 Μηχανικές ιδιότητες

Τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν διαφορετικές μηχανικές παραμέτρους σε σχέση με τα σωματίδια μεγαλύτερων διαστάσεων του ίδιου υλικού. Οι παράμετροι που μας ενδιαφέρουν είναι το μέτρο ελαστικότητας, η σκληρότητα, η τάση και η παραμόρφωση, η πρόσφυση και η τριβή (Khan et al., 2019).

2.3.4 Θερμικές ιδιότητες

Τα μέταλλα διαθέτουν υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με τα περισσότερα υγρά όπως το νερό. Το μικρό μέγεθος των μεταλλικών νανοσωματιδίων τα καθιστά άκρως αποτελεσματικά μιας και η μεταφορά θερμότητας συμβαίνει στην επιφάνεια τους και όπως αναφέρθηκε ένα νανοϋλικό έχει μεγάλο λόγο επιφάνειας προς όγκο (Khan et al., 2019).

2.4 Πλεονεκτήματα νανοσωματιδίων πλατίνας

Στο πείραμα για την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια πλατίνας ως αγωγίμο υλικό στην κατασκευή των αισθητήρων. Τα νανοσωματίδια αυτά διαθέτουν φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά που τα καθιστούν άριστα ικριώματα για την κατασκευή νέων χημικών και βιολογικών αισθητήρων. Πρώτον, μπορούν να συντεθούν με απλό τρόπο και να γίνουν ιδιαίτερα σταθερά. Δεύτερον, διαθέτουν μοναδικές οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες. Τρίτον, έχουν υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο με εξαιρετική βιοσυμβατότητα. Τέταρτον, αυτές οι ιδιότητες των μπορούν εύκολα να συντονίζονται μεταβάλλοντας το μέγεθος, το σχήμα και το περιβάλλον τους. Τέλος, προσφέρουν μια κατάλληλη πλατφόρμα για πολυλειτουργικοποίηση με ένα ευρύ φάσμα οργανικών ή βιολογικών συνδέσμων για την επιλεκτική δέσμευση και ανίχνευση μικρών μορίων και βιολογικών στόχων.

2.5 Μηχανισμοί αγωγιμότητας μεταλλικών νανοδομών

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα νανοσωματίδια λόγω του μικρού μεγέθους τους έχουν διακριτές ενεργειακές καταστάσεις παρόμοιες με αυτές του σωματιδίου σε κουτί. Η μέση ενεργειακή διαφορά των ενεργειακών επιπέδων δίνεται από τη σχέση 1:

$$\delta = \frac{4E_F}{3N}(1)$$

Όπου E_F είναι η ενέργεια Fermi του κρυστάλλου και N ο αριθμός των ατόμων στον νανοκρυσταλλίτη.

Όταν είμαστε σε θερμοκρασία δωματίου το δ γίνεται μικρότερο από τη θερμική ενέργεια των ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να γίνονται αγωγή. Αντίθετα όταν η θερμοκρασία μειώνεται το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των καταστάσεων αυξάνεται, οπότε τα νανοσωματίδια χάνουν την αγωγιμότητα τους.

2.5.1 Φαινόμενο σήραγγας

Η βασικός μηχανισμός που περιγράφει την αγωγιμότητα των μεταλλικών νανοσωματιδίων σε έναν αισθητήρα είναι ουσιαστικά ένας μηχανισμός hopping, δηλαδή τα ηλεκτρόνια “πηδούν” από το ένα αγωγίμο μεταλλικό νανοσωματίδιο στο διπλανό ούτως ώστε να εξασφαλίζεται η ροή ηλεκτρικού ρεύματος μέσα στον αισθητήρα.

Ουσιαστικά αυτό που συμβαίνει είναι πως ανάμεσα από τα νανοσωματίδια παρεμβάλλεται κάποιος μονωτής με πάχος συγκρίσιμο με το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων. Η κβαντομηχανική σε αυτή την περίπτωση μας λέει πως υπάρχει πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να περάσει από τη μία ενεργειακή στάθμη του ενός νανοσωματιδίου σε κάποια κενή ενεργειακή στάθμη του διπλανού μέσω tunneling σύμφωνα με την εξίσωση 2:

$$P(E) = 1/(1 + e^{\frac{E-\mu}{kT}}) \quad (2), \quad \text{όπου } \mu: \text{χημικό δυναμικό}$$

E : ενεργειακή στάθμη

kT : σταθερά του Boltzmann επί τη θερμοκρασία

$$I = \frac{4\pi e^2}{h} \int_0^\infty p(E)p(E + Vb)|T(E)|^2[f(E) - f(E + Vb)]dE \quad (3)$$

Από τη σχέση 3 υπολογίζεται το ρεύμα ηλεκτρονίων μέσω του φαινομένου σήραγγας.

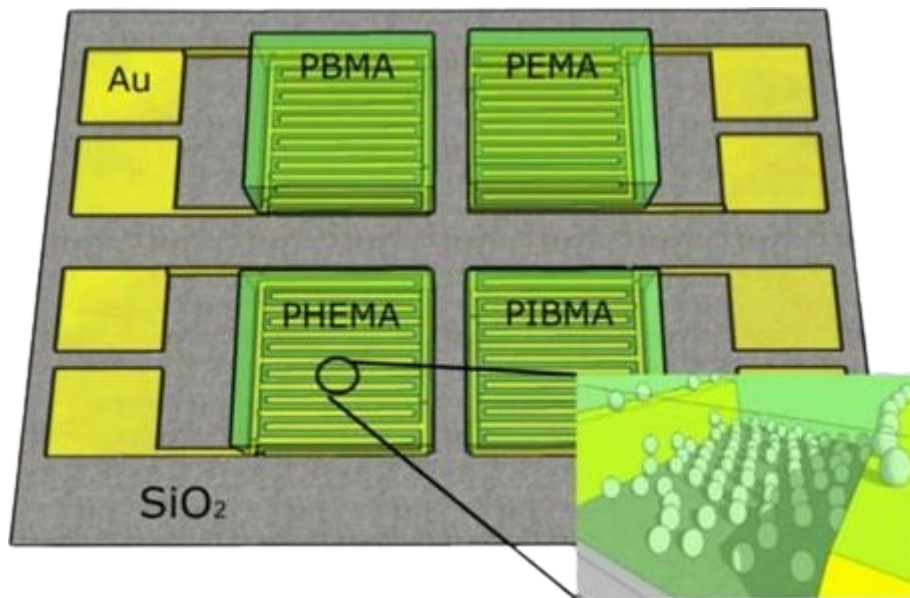
Όπου V_b η εφαρμοζόμενη τάση. Για χαμηλές τιμές πόλωσης ($eV_b \ll E_F$) και σε θερμοκρασία δωματίου τα ενεργειακά επίπεδα κοντά στην ενέργεια Fermi κυριαρχούν στα φαινόμενα σήραγγας. Άρα η παραπάνω εξίσωση μπορεί να πάρει την πιο απλουστευμένη μορφή:

$$I = \frac{\sigma_0}{e} \int_0^\infty [f(E) - f(E + V_b)] dE$$

Όπου σ_0 :

$$\sigma_0 = \frac{4\pi e^2}{h} |T(E)|^2 p(E)^2$$

Ουσιαστικά η αγωγιμότητα είναι το σ_0 μέσα στην οποία βρίσκεται και ο συντελεστής διέλευσης $T(E)$ ο οποίος από τη μία ελαττώνεται σημαντικά με την αύξηση της απόστασης μεταξύ των νανοσωματιδίων και από την άλλη δεν παρουσιάζει σημαντική εξάρτηση από την θερμοκρασία.



Εικόνα 2: αναπαράσταση των πολυμερικών αισθητήρων με νανοσωματίδια πλατίνας αναδημοσιεύεται από το άρθρο *Identification of Two Commercial Pesticides by a Nanoparticle Gas-Sensing Array. Sensors. 2021. (Skotadis et al., 2021)*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 Εισαγωγή στους χημικούς αισθητήρες

Γενικά, οι αισθητήρες διαθέτουν δύο λειτουργικά στοιχεία: ένα στοιχείο αναγνώρισης που παρέχει επιλεκτική σύνδεση με τους αναλυτές-στόχους και ένα μετατροπέα (transducer) για τη μετατροπή του ερεθίσματος σε ηλεκτρικό σήμα που μπορεί να μετρηθεί. Ένας αποτελεσματικός αισθητήρας βασίζεται σε μεγάλο βαθμό σε αυτά δύο στοιχεία και η αποδοτική λειτουργία του εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από παράγοντες όπως ο χρόνος απόκρισης, ο λόγος σήματος προς θόρυβο (S/N), η επιλεκτικότητα του καθώς και τα όρια ανίχνευσης που διαθέτει (Saha et al., 2012).

3.2 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες ουσιαστικά αποτελούνται από κάποιο διηλεκτρικό υλικό ανάμεσα στον αγώγιμο μεταλλάκτη και ως αποτέλεσμα δημιουργούνται δύο αγώγιμα ηλεκτρόδια με ένα διηλεκτρικό ενδιάμεσα. Υπάρχουν δύο κατηγορίες ηλεκτροχημικών αισθητήρων. Οι αισθητήρες χωρητικότητας και οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αντίστασης.

3.2.1 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες χωρητικότητας

Η λειτουργία τους βασίζεται στην αλλαγή των ιδιοτήτων του διηλεκτρικού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και ως αποτέλεσμα της χωρητικότητάς τους, καθώς ο αισθητήρας αντιδρά με το εξωτερικό ερέθισμα.

3.2.2 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αντίστασης

Σε αυτή την κατηγορία οι αισθητήρες υφίστανται αλλαγή της αγωγιμότητάς τους κατά την αντίδραση με το χημικό σήμα και κατ' επέκταση μεταβολή στην ηλεκτρική τους αντίσταση. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αντίστασης.

3.3 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αντίστασης με βάση τα νανοσωματίδια

3.3.1 Δομή και λειτουργία

Η δομή τους είναι ουσιαστικά αυτή που περιεγράφηκε προηγουμένως. Το αγώγιμο υλικό σε αυτή την περίπτωση είναι δισδιάστατα ή τρισδιάστατα υμένα από μεταλλικά νανοσωματίδια. Τέτοιοι αισθητήρες βασίζονται συνήθως σε οργανικά υλικά, όπως πολυμερή. Βασικά πλεονεκτήματά τους είναι πως η λειτουργία τους δεν απαιτεί πρόσθετη θέρμανση ή οποιεσδήποτε περίπλοκες τεχνικές κατασκευής, είναι οικονομικά αποδοτικοί και η κατασκευή τους είναι αρκετά εύκολη πράγμα που σημαίνει ότι μπορούν εύκολα να συνδυαστούν με ανόργανα νανοϋλικά όπως μεταλλικά νανοσωματίδια. Ο συνδυασμός τους παράγει προηγμένες, υβριδικές συσκευές που μπορούν να συνδυάσουν την υψηλή συγγένεια και ευαισθησία του οργανικού στρώματος προς τις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) και την υψηλή ευαισθησία του ανόργανου στρώματος προς μικρές αλλαγές στο περιβάλλον του (Skotadis et al., 2021). Για αυτή τη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν συγκεκριμένα νανοσωματίδια πλατίνας τα οποία εναποτέθηκαν σε ηλεκτρόδια χρυσού. Το αισθητήριο διηλεκτρικό είναι τα πολυμερή πολύ (μεθακρυλικός αιθυλεστέρας) PEMA, πολύ (2-υδροξυαιθυλομεθακρυλικός) PHEMA, πολύ (ισοβουτυλομεθακρυλικός) PIBMA και πολύ (βουτυλομεθακρυλικός) PBMA που θα συζητηθούν σε επόμενο κεφάλαιο. Η βασική αρχή λειτουργίας τους στηρίζεται κατ' αρχάς στην εφαρμογή σταθερής ηλεκτρικής τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων και κατόπιν αντίδραση του πολυμερούς με το χημικό ερέθισμα αλλάζοντας το σχήμα του με αποτέλεσμα να αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των αγώγιμων νανοσωματιδίων. Αυτό εκφράζεται πρακτικά με μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης του αισθητήρα, μέγεθος που μπορεί να μετρηθεί και να καταγραφεί.

3.3.2 Κατασκευή

- Αρχικά σε υπόστρωμα πυριτίου σχηματίζονται τα ηλεκτρόδια χρυσού μέσω της τεχνικής της λιθογραφίας και της εγχάραξης.
- Στη συνέχεια το υπόστρωμα τοποθετείται μέσα σε θάλαμο υψηλού κενού. Θετικά φορτισμένα ιόντα αργού "βομβαρδίζουν" το υλικό-στόχο, στην προκειμένη περίπτωση πλατίνα, προκαλώντας την εξαγωγή του επιφανειακού

υλικού. Λόγω της διαφοράς πίεσης μεταξύ του θαλάμου παραγωγής νανοσωματιδίων και του θαλάμου υποστρώματος, τα νανοσωματίδια διαμέτρου 5 nm μεταναστεύουν προς το υπόστρωμα όπου τελικά εναποτίθενται (Skotadis et al., 2012).

- Τέλος γίνεται η εναπόθεση των πολυμερικών υλικών μέσω spin-coating.

Με τη χρήση της παρούσας φυσικής εναπόθεσης για τη δημιουργία των νανοσωματιδίων καθίσταται εύκολο να ελέγχεται κατ' αρχάς το μέγεθός τους ρυθμίζοντας την απόσταση του υλικού που εκτοξεύεται από το διάφραγμα που χωρίζει τους δύο θαλάμους και επιπλέον η επιφανειακή τους πυκνότητα ρυθμίζοντας με αυτό τον τρόπο την ευαισθησία του αισθητήρα (Skotadis et al., 2012).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 Εισαγωγή στα πολυμερή

Τα πολυμερή είναι χημικές ενώσεις μεγάλου μήκους που δημιουργούνται από την επανάληψη μικρότερων δομικών μονάδων των μονομερών με ομοιοπολικό δεσμό μέσω της διαδικασίας του πολυμερισμού. Ουσιαστικά είναι αλυσίδες μεγάλου μήκους οι οποίες εμφανίζουν διάφορες αξιοσημείωτες φυσικές ιδιότητες διαφορετικές από αυτές των μονομερών από τα οποία σχηματίζονται. Το βασικό χημικό στοιχείο είναι ο άνθρακας που συνδέεται με τα εξής επτά στοιχεία: υδρογόνο (H), άζωτο (N), οξυγόνο (O), φθόριο (F), πυρίτιο (Si), θείο (S) και χλώριο (Cl).

Οι ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται από τις διαμορφώσεις τους στο χώρο κατά τη σύνθεσή τους αλλά και από το ίδιο το σχήμα τους (γραμμικά, διακλαδωμένα, διασταυρωμένα κλπ). Το δεύτερο έχει να κάνει με τις περιστροφές που είναι ικανό να κάνει το μόριο γύρω από τον μονό ομοιοπολικό δεσμό. Αν ο δεσμός είναι διπλός είναι πιο στιβαρός με αποτέλεσμα τα μόρια να γίνονται λιγότερο εύκαμπτα στα συγκεκριμένα σημεία. Η θερμοκρασία αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα που επηρεάζει τις φυσικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες των πολυμερών καθώς υπάρχουν πολυμερή που με αύξηση της θερμοκρασίας το μέτρο ελαστικότητάς τους αυξάνεται (ελαστομερή), ενώ άλλα γίνονται λιγότερο ελαστικά.

4.2 Θερμικές μεταβάσεις

Όσον αφορά τη μελέτη των πολυμερών σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η μετάβαση από την στερεά στη υγρή φάση. Υπάρχουν δύο κατηγορίες πολυμερών, τα κρυσταλλικά και τα άμορφα. Στα πρώτα η θερμική μετάβαση από τη στερεά στην υγρή φάση γίνεται στη θερμοκρασία τήξης (T_m) ενώ στα δεύτερα πέρα από την τήξη εμφανίζεται και μία άλλη μετασταθής μετάβαση που ονομάζεται υαλώδης μετάβαση και μπορεί να συμβεί στη λεγόμενη θερμοκρασία υάλου (T_g) η οποία μπορεί να είναι έως και εκατό βαθμούς πιο κάτω από την T_m . Η μετάβαση αυτή έχει να κάνει όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως με τη δυνατότητα περιστροφής γύρω από τους απλούς δεσμούς άνθρακα υπό εφαρμογή εξωτερικής τάσης μία ιδιότητα που χάνεται στην T_g καθώς το πολυμερές μετατρέπεται σε εύθραυστο και άκαμπτο υλικό.

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται επιπλέον και από τη μορφή με την οποία εναποτίθενται στο υπόστρωμα. Στην παρούσα εργασία τα πολυμερή έχουν εναποτεθεί με τη μορφή λεπτών υμενίων. Ο λόγος που μπορεί να επηρεάζονται οι φυσικές τους ιδιότητες όπως η θερμοχωρητικότητα και ο συντελεστής θερμικής διαστολής έχει να κάνει κυρίως με το πάχος του υμενίου σε σχέση με το υπόστρωμα μιας και είναι πιθανό αν τα πάχη τους είναι παρόμοια να επηρεάζεται η κινητικότητα και η δομή των αλυσίδων.

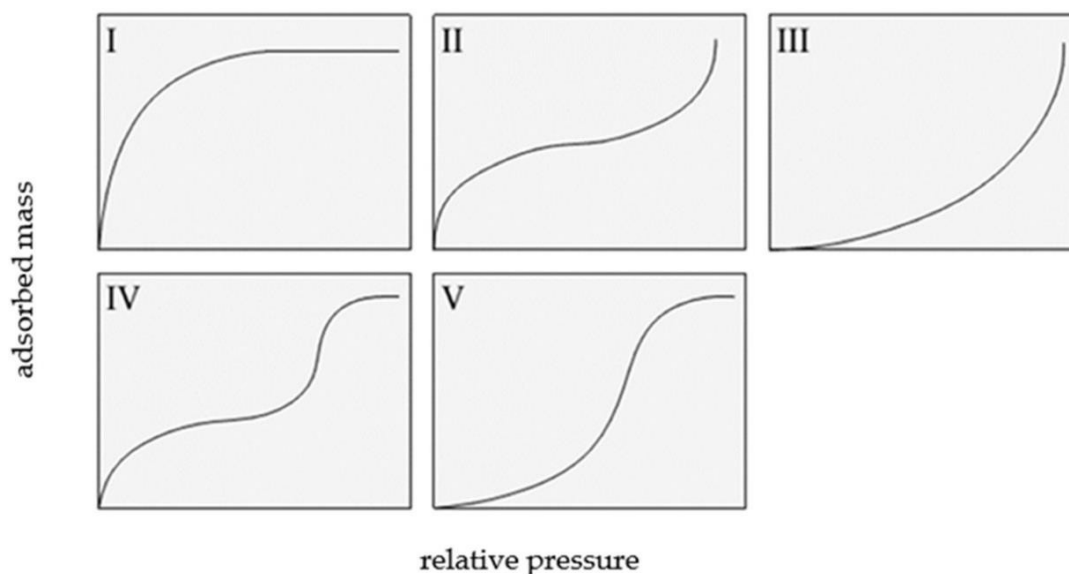
4.3 Αλληλεπιδράσεις πολυμερών

Τα πολυμερή που είναι τοποθετημένα με τη μορφή λεπτού φιλμ στον χημικό αισθητήρα ουσιαστικά αντιδρούν με το μόριο αναλυτή της επιθυμητής προς ανίχνευση ουσίας, μεταβάλλοντας το σχήμα τους. Οι διαδικασίες που βασίζονται αυτό το φαινόμενο είναι δύο:

1. Η ρόφηση και
2. Η διάχυση

4.3.1 Ρόφηση

Η ρόφηση περιγράφεται σύμφωνα με τις ισόθερμες καμπύλες του Brunauer που φαίνονται παρακάτω:



Εικόνα 3: Ισόθερμες καμπύλες του Brunauer (Brunauer et al., 1938)

Η πρώτη καμπύλη αναφέρεται σε επιφανειακή ομοιόμορφη ρόφηση με τις θέσεις ρόφησης να είναι ισοδύναμες. Η δεύτερη και η Τρίτη παρουσιάζουν ρόφηση σε πολλαπλά στρώματα με την Τρίτη να αυξάνει εκθετικά καθώς αυξάνει η σχετική πίεση. Η τέταρτη αναφέρεται σε μονοστρωματική και η Πέμπτη σε πολυστρωματική ρόφηση.

4.3.2 Διάχυση

Διάχυση ονομάζεται η μεταφορά ύλης από ένα σημείο του υλικού σε κάποιο άλλο λόγω της τυχαίας κίνησης των μορίων του. Όταν το μόριο του αναλυτή απορροφηθεί από το πολυμερές ξεκινά η διαδικασία της διάχυσής του. Αυτό που συμβαίνει με απλά λόγια είναι πως το μόριο εγκλωβίζεται σε κάποιο διάκενο της πολυμερικής αλυσίδας έως ότου το πολυμερές αλλάξει σχήμα λόγω θερμικών κινήσεων και το εγκλωβισμένο μόριο αναπηδήσει σε κάποιο άλλο διάκενο. Με την επανάληψη της διαδικασίας αυτής το κάθε μόριο διαχέεται σε όλο το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Η όλη διαδικασία περιγράφεται από το δεύτερο νόμο του Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Όπου C είναι η συγκέντρωση του αερίου και $D(t)$ είναι ο συντελεστής διάχυσης του αερίου που εξαρτάται:

α) από τη φύση του αναλυτή και του πολυμερούς,

β) από τη συγκέντρωση και

γ) από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση:

$$D(t) = D_0 e^{\left(\frac{-E_d}{RT}\right)}$$

όπου E_d η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και ο συντελεστής διάχυσης.

Η λύση της παραπάνω διαφορικής εξίσωσης τελικά δίνει μία συνάρτηση η οποία για τη διάχυση η οποία μειώνεται εκθετικά με το χρόνο τείνοντας προς μία σταθερή τιμή.(Zubov et al., 1980)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1 Εισαγωγή στις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) από μύκητες

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις είναι μόρια άνθρακα με μοριακή μάζα που κυμαίνεται από 100 έως 500 Da και μέγεθος αλυσίδας έως C₂₀ που εμφανίζονται σε αέρια μορφή σε θερμοκρασία άνω των 20 °C και πίεση 10 Pa. Γενικά είναι λιπόφιλες και συνεπώς ελάχιστα διαλυτές σε το σημείο βρασμού τους είναι χαμηλό και η πίεση ατμών τους σε θερμοκρασία δωματίου είναι υψηλή. Πολλά από αυτά έχουν σχετική χαρακτηριστική οσμή (Kuske et al., 2005). Οι μύκητες, όπως οι ζύμες και τα βακτήρια κατά τη διάρκεια του πρωτογενή και δευτερογενή μεταβολισμού παράγουν πτητικές οργανικές ενώσεις μέσω της οξείδωσης της γλυκόζης και από διάφορα ενδιάμεσα προϊόντα που βρίσκονται σε βιοσυνθετικά αερόβια μονοπάτια στον ετερότροφο μεταβολισμό του άνθρακα, στη ζύμωση, στον καταβολισμό αμινοξέων, στην τερπενοειδή βιοσύνθεση, στην αποικοδόμηση λιπαρών οξέων και στη μείωση του θείου. Οι VOC είναι μια μεγάλη κατηγορία ενώσεων που περιέχουν άνθρακα και χαρακτηρίζονται από χαμηλό μοριακό βάρος, χαμηλή πολικότητα χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και υψηλή πτητικότητα ποικίλων λειτουργικών ομάδων, συμπεριλαμβανομένων οξέων, αλκοολών, αλδεϋδών, αρωματικά, κετόνες, τερπένια, θειόλες και τα αντίστοιχα παράγωγά του. Παρουσιάζουν πληθώρα λειτουργιών πράγμα που σημαίνει πως αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών μικροοργανισμών θα οδηγήσει στην ανάπτυξη διαφορετικών πτητικών οργανικών ενώσεων. (Ribeiro et al., 2023)

Ανάμεσα στους παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξή τους είναι τα διαθέσιμα υποστρώματα, τα θρεπτικά συστατικά, η θερμοκρασία, η διαθεσιμότητα οξυγόνου, η υγρασία και το pH με αποτέλεσμα η παραγωγή τους να είναι βιολογικά δυναμική. Επίσης έχει διαπιστωθεί ότι το μέσο ανάπτυξης αλλά και η ηλικία της καλλιέργειας επηρεάζουν τον τύπο και τη συγκέντρωση των παραγόμενων πτητικών ουσιών. (Karlshøj et al., 2007)

5.2 Μέθοδοι ανίχνευσης μυκήτων

Οι μύκητες γενικότερα υπάρχουν παντού. Ένας βασικός όμως τομέας που ελκύει το ενδιαφέρον των επιστημόνων είναι η ανίχνευση τους στα τρόφιμα λόγω των επιπτώσεων τους στην ανθρώπινη υγεία αλλά και στις ζωοτροφές, μιας και έχουν άμεσες οικονομικές συνέπειες. Έχουν γίνει πολλές

μελέτες σχετικά με την ανάπτυξη και την ανίχνευση μυκήτων στο φαγητό. Οι βασικές μεθοδολογίες είναι:

- 1) Μέσω ανάπτυξης αποικιών. Για παράδειγμα κάποιοι μύκητες όπως ο *Penicilium roqueforti* είναι δυνατόν να εντοπιστούν σε άγαρ εκχυλίσματος βύνης ή άλλοι σε άγαρ διχλωρανικής γλυκερόλης.
- 2) Μέσω του προσδιορισμού του όγκου και του μήκους υφών και σπορίων, πράγμα που μπορεί να επιτευχθεί με συνδυασμό μικροσκοπίας και τεχνικών χρώσης.
- 3) Μέσω της όσφρησης. Το σημαντικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι πως είναι σε έναν μεγάλο βαθμό υποκειμενική καθώς και το γεγονός πως η όσφρηση πτητικών οργανικών ενώσεων μυκήτων μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο αναπνευστικό του ανθρώπου.
- 4) Μέσω της εργοστερόλης μιας ουσίας που παράγεται από μύκητες, φύκια και πρωτόζωα. Η ποσότητα τους αποτελεί βασικό δείκτη ανάπτυξης μυκήτων στην τροφή.
- 5) Με συλλογή πτητικών ενώσεων κατευθείαν από τα αέρια γύρω από τους μύκητες είτε με στεγανή σύρριγγα αερίου και ύστερα ανάλυση του σε χρωματογράφο αερίων είτε με τη συλλογή τους από πορώδη πολυμερή.

Οι μυκοτοξίνες και άλλοι μη πτητικοί μεταβολίτες ανιχνεύονται παραδοσιακά με δύο συνήθως μεθόδους. Η πρώτη είναι με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης σε συνδυασμό με ανίχνευση με διάταξη διόδων (HPLC-DAD) και συχνά επίσης με φασματομετρία μάζας (LC-DAD-MS). Η δεύτερη μέθοδος είναι αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με σύλληψη ηλεκτρονίων. Μία αναπτυσσόμενη τεχνική ανίχνευσης είναι μέσω thin layer chromatography καθώς είναι εξαιρετικά οικονομική και γρήγορη με μειονέκτημα όμως τη χαμηλή της ευαισθησία. (Cheli et al., 2023). Ομοίως, η σκιαγράφιση προφίλ μη πτητικών μεταβολιτών, συμπεριλαμβανομένων των μυκοτοξινών, έχει επίσης χρησιμοποιηθεί στη χημειοταξινόμηση των μυκήτων του γένους *Penicillium*. Δυστυχώς, τόσο οι μέθοδοι LC όσο και οι μέθοδοι GC είναι χρονοβόρες, ακριβές, απαιτούν πόρους και συνήθως χρειάζονται επικίνδυνα αντιδραστήρια κατά την ανάλυσή τους. Λόγω των παραπάνω είναι επιθυμητή η ανάπτυξη ταχύτερων και φθηνότερων εργαλείων για την ανίχνευση των μυκήτων. Γι' αυτό και γίνεται προσπάθεια ανίχνευσής τους μέσω αισθητήρων. (Schnürer et al., 1999)

5.3 Μύκητες

Γένος *Aspergillus*

Λίγοι μύκητες είναι τόσο σημαντικοί όσο τα μέλη του γένους *Aspergillus*. Αυτή η ταξινομική ομάδα περιλαμβάνει οργανισμούς των οποίων τα χαρακτηριστικά έχουν μεγάλη παθολογική, γεωργική, βιομηχανική, φαρμακευτική, επιστημονική και πολιτιστική σημασία. Εξαιρετικοί παράγοντες βιολογικής φθοράς, οι ασπέργιλλοι έχουν απομονωθεί από πηγές τόσο διαφορετικές όσο το υλικό φωλιάσματος αλιγάτορα, τα καύσιμα αεροσκαφών, οι αιγυπτιακές μούμιες, οι ηλεκτρικές ασφάλειες, τα πλαστικά προϊόντα και οι παλιές σανίδες σάουνας. Πράγματι, αυτή η μεγάλη και παγκόσμια ομάδα μούχλας αποτελεί σημαντικό παράγοντα στο οικοσύστημα, συμμετέχοντας στην αποικοδόμηση ενός ευρέος φάσματος φυσικών οργανικών υποστρωμάτων, ιδίως φυτικών υλικών. Τα είδη *Aspergillus* είναι γενικότροπα είδη με την έννοια ότι αναπτύσσονται και αναπαράγονται σε πολλές και διαφορετικές πηγές άνθρακα και έχουν εκπληκτική διατροφική ευελιξία. Επειδή αυτοί οι μύκητες μπορούν να βρεθούν σχεδόν παντού στον πλανήτη, αποικοδομώντας τόσο φυσικά όσο και ανθρωπογενή υποστρώματα, τα είδη *Aspergillus* και η ανθρώπινη ιστορία είναι στενά συνυφασμένοι εδώ και αιώνες. (Bennett, 2007)

Aspergillus ochraceus

Ο *Aspergillus ochraceus* είναι το πιο συχνά απαντώμενο είδος στο υπογένος *Aspergillus Circumdati*. Ο *A. ochraceus* παράγει αποικίες κιτρινοκαφέ χρώματος (ώχρα). Ο *Aspergillus ochraceus* είναι ευρέως διαδεδομένος, ιδίως σε αποξηραμένα τρόφιμα, συμπεριλαμβανομένων των αποξηραμένων ψαριών, διαφόρων αποξηραμένων φασολιών και οσπρίων, ξηρών καρπών και ελαιούχων σπόρων. Σπανιότερα αναφέρεται από δημητριακά (ρύζι, κριθάρι, σιτάρι, αραβόσιτος).

Διαπιστώθηκε πως ο *Aspergillus ochraceus* παράγει μια μυκοτοξίνη, που ονομάζεται ochratoxin A (Van Der Merwe et al., 1965). Άλλες δευτερεύουσες τοξίνες των χαμηλότερης τοξικότητας είναι οι ωχρατοξίνες B και C. Ο *A. ochraceus* μπορεί να αποτελεί σημαντική πηγή της ωχρατοξίνης A στον καφέ. (Hocking, 2006)

Aspergillus flavus

Αναμφίβολα, η πιο σημαντική ομάδα τοξινογόνων *Aspergilli* είναι οι μύκητες *Aspergillus flavus*. Ο *A. flavus* διακρίνεται από το έντονο κιτρινοπράσινο (ή σπανιότερα κίτρινο) χρώμα των κονιδίων και την ταχεία ανάπτυξη τόσο στους 25 °C όσο και στους 37 °C. Παράγει κονίδια τα οποία είναι μεταβλητά ως προς το σχήμα και το μέγεθος, με σχετικά λεπτά, λεία έως μέτρια τραχιά τοιχώματα, με τα περισσότερα να είναι ελαφρώς τραχιά. Το *A. flavus* μπορεί να παράγει αφλατοξίνες B1, B2 και κυκλοπιαζονικό οξύ (CPA), αλλά μόνο ένα ποσοστό των απομονώσεων είναι τοξινογόνο. Ο *Aspergillus flavus* έχει παγκόσμια εξάπλωση. (Hocking, 2006)

Aspergillus carbonarius

Ο *Aspergillus carbonarius*, μέλος του Section Nigri, έχει γίνει γνωστός τα τελευταία 10 περίπου χρόνια λόγω της ικανότητάς του να παράγει ωχρατοξίνη Α στα σταφύλια. Το *A. carbonarius* διακρίνεται από το πιο συνηθισμένο *A. niger* από τα μεγαλύτερα, πιο μαύρα, κονίδια του. Μπορεί επίσης να διακριθεί με μοριακές τεχνικές. (Hocking, 2006)

Γένος *Penicillium*

Penicillium expansum

Το *Penicillium* και ειδικότερα το είδος *Penicillium expansum*, έχει μελετηθεί διεξοδικά λόγω των επιπτώσεών του στον άνθρωπο. Ορισμένα από τα *Penicillia* είναι ευεργετικά για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Το αντιβιοτικό πενικιλίνη είναι το σημαντικότερο και γνωστότερο προϊόν του γένους. Η ασθένεια της μπλε μούχλας, που προκαλείται από το *Penicillium expansum* (Link), είναι η πιο σημαντική από οικονομική άποψη μετασυλλεκτική ασθένεια των αποθηκευμένων φρούτων και λαχανικών. Εκτός από την πρόκληση αλλοίωσης των τροφίμων, ορισμένα στελέχη του μύκητα παράγουν τη μυκοτοξίνη πατουλίνη. Τα συνθετικά μυκητοκτόνα παρέχουν έλεγχο της ασθένειας της μπλε μούχλας και η ανάπτυξη ανθεκτικότητας του *P. expansum* στα μυκητοκτόνα βενζιμιδαζολίου τη δεκαετία του 1980 οδήγησε στην αναζήτηση νέων μυκητοκτόνων μειωμένου κινδύνου, βιολογικών παραγόντων ελέγχου και άλλων εναλλακτικών λύσεων ελέγχου. Η βιβλιογραφική έρευνα δείχνει ότι η ασθένεια της μπλε μούχλας στα

μήλα και το *P. expansum* έχουν μελετηθεί διεξοδικά λόγω της οικονομικής τους σημασίας στην κηπευτική και της ικανότητας ορισμένων στελεχών να παράγουν τη μυκοτοξίνη, πατουλίνη, που επηρεάζει τον άνθρωπο, ωστόσο άλλοι συνδυασμοί *P. expansum* και καλλιεργειών έχουν μελετηθεί λιγότερο εντατικά. (Errampalli, 2014)

Γένος *Rhizopus*

Rhizopus nigricans (συνώνυμο *Rhizopus stolonifer*)

Το είδος *Rhizopus nigricans* θεωρείται το σημαντικότερο είδος του γένους *Rhizopus*. Τα συμπτώματα που χαρακτηρίζουν τη μόλυνση από το *R. nigricans* είναι υδαρείς περιοχές που καλύπτονται γρήγορα από χοντρά, γκρίζα τριχωτά μικκύλια που σχηματίζουν μια μάζα μαύρων σποριαγγείων στις άκρες τους. Η μόλυνση εμφανίζεται συνήθως κατά τη διάρκεια της συγκομιδής και των μετέπειτα μεταχειρίσεων. Λόγω της ευρείας γκάμας ξενιστών που μπορεί να μολύνει το *R. nigricans* και της γρήγορης εισχώρησης και αποικισμού του, αποτελεί σημαντικό στόχο για καταπολέμηση. (Bautista-Baños et al., 2014)

B ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

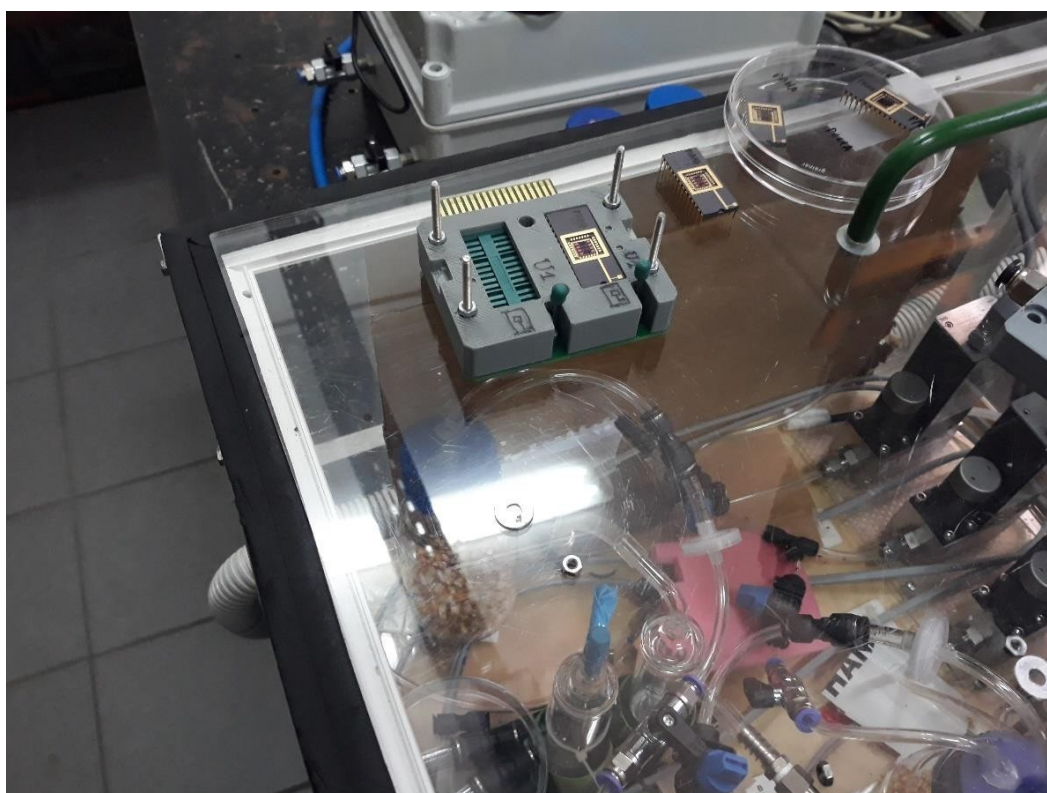
6.1 Πειραματική διάταξη

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν υβριδικοί αισθητήρες αντίστασης, αποτελούμενοι από νανοσωματίδια πλατίνας και πολυμερή. Δοκιμάστηκαν τέσσερις διαφορετικές συστοιχίες αισθητήρων (αποτελούμενες από 3-4 μεμονωμένους αισθητήρες) οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους μόνο ως προς το πολυμερές. Τα πολυμερικά υμένια που χρησιμοποιήθηκαν έχουν πάχος περίπου 500nm και αποτελούνται από τα εξής πολυμερή :Poly(2-hydroxyethyl methacrylate, (PHEMA), Poly(ethyl methacrylate) (PEMA), Poly(isobutyl methacrylate) (PIBMA) και Poly(butyl methacrylate) (PBMA).

Τα πειράματα για την ανίχνευση οργανικών ενώσεων μυκήτων μέσω χημικών αισθητήρων πραγματοποιήθηκαν στον τομέα φυσικής του Ε.Μ.Π με την διάταξη που φαίνεται παρακάτω:



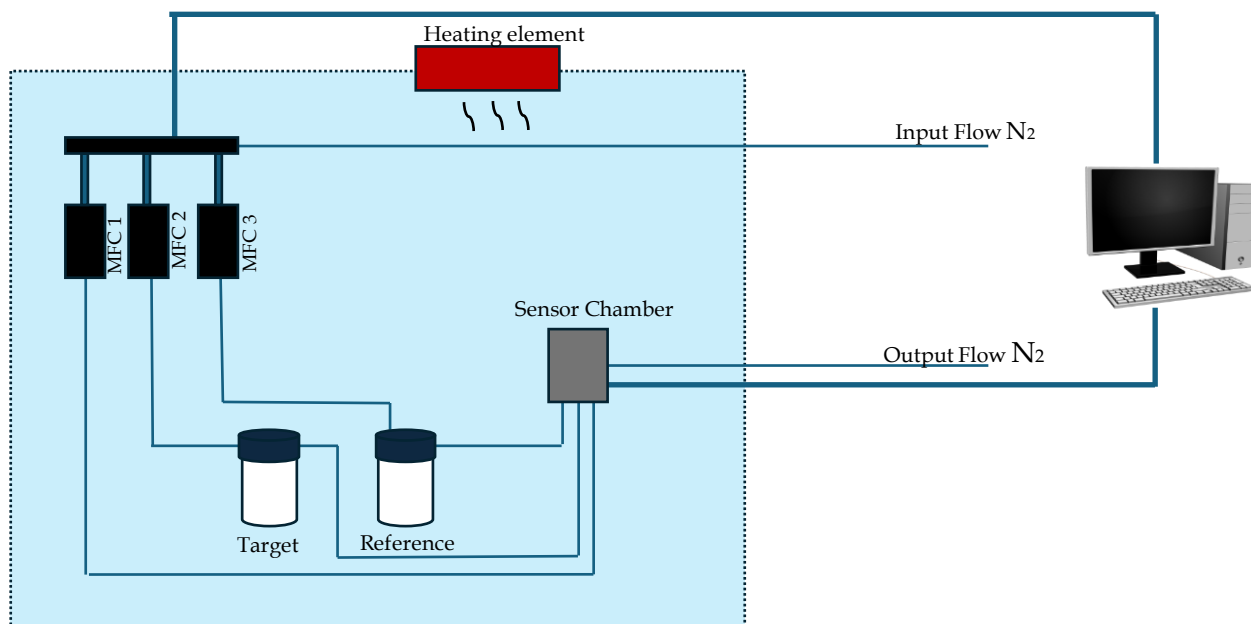
Εικόνα 4: Πειραματική διάταξη χημικών αισθητήρων για ανίχνευση πτητικών ενώσεων από μύκητες όπως φαίνεται στο χώρο του εργαστηρίου.



Εικόνα 5: Συστοιχίες πολυμερικών αισθητήρων.

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από:

- 1) Τρεις mass flow controllers (MFC) από τους οποίους χρησιμοποιήθηκαν δύο στα πειράματα. Η δουλειά τους είναι να ελέγχουν τη ροή του αέριου αζώτου στη διάταξη μέσω του υπολογιστικού προγράμματος LabView. Ο MFC1 αξιοποιήθηκε για τον καθαρισμό των αισθητήρων όπως θα αναφερθεί και στα βήματα παρακάτω, ενώ ο MFC2 και ο MFC3 παρασύρουν τα μίγματα αερίων από το Reference και το Target στους αισθητήρες.
- 2) Τις φιάλες με τον καρπό αναφοράς (reference) και τον καρπό στόχο (target) καθώς και φίλτρα για τον κάθε καρπό ώστε να αποκόπτεται η μεταφορά ανεπιθύμητων ουσιών στους αισθητήρες (φιλτράρισμα 0.45 μm).
- 3) Τις συστοιχίες αισθητήρων PBMA,PEMA,PIBMA,PHEMA από τους οποίους χρησιμοποιούνται δύο σε κάθε διαδικασία μετρήσεων και στη συνέχεια αντικαθίστανται από τους εναπομείναντες δύο.
- 4) Δύο θερμόμετρα μέσα στη διάταξη και ένα στο χώρο του εργαστηρίου με σκοπό τη μέτρηση της θερμοκρασίας στη διάταξη καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Σκοπός είναι να παραμένει όσο το δυνατόν πιο κοντά στους 25°C ώστε να πραγματοποιούνται όλα τα πειράματα κάτω από την ίδια θερμοκρασία.
- 5) Ένα heater και ένα ανεμιστήρα που υποβοηθούν τη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας.
- 6) Ένα πολύμετρο kethley 2400 το οποίο μας παρέχει τη δυνατότητα μέτρησης της μεταβολής της αντίστασης των αισθητήρων καθώς αυτά απορροφούν τα αέρια από τα VOCs του μη εμβολιασμένου με μύκητα δείγματος καλαμποκιού αλλά και του εμβολιασμένου και αλλάζουν το σχήμα τους μεταβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο την αντίστασή τους όπως περιεγράφηκε στο κεφάλαιο 2. Το ηλεκτρόμετρο συνδέεται με το υπολογιστικό πρόγραμμα LabView και μας επιτρέπει την απεικόνιση της αντίστασης σε σχέση με το χρόνο γραφικά στην οθόνη του υπολογιστή.



Σχήμα 1 Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης μέτρησης των Χημικών Αισθητήρων.

6.2 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία αποτελείται από τα εξής βήματα:

- 1) Υποβολή των αισθητήρων σε ροή αερίου αζώτου N_2 της τάξης των 150 sccm, για χρονικό διάστημα 9-11 min.
- 2) Στη συνέχεια οι αισθητήρες αφήνονται για χρονικό διάστημα 16,5 min χωρίς ροή N_2 και εντός του θαλάμου μέτρησης τους, μέχρι την επίτευξη σταθερής αντίστασης κορεσμού.
- 3) Το μίγμα αερίων το οποίο αντιστοιχεί στο καρπό-αναφοράς (καθαρό καλαμπόκι) οδηγείται προς τις συστοιχίες χημικών-αισθητήρων μέσω ροής N_2 150 sccm για χρονικό διάστημα περίπου 10-15 min έως ότου η απόκριση των αισθητήρων να φτάσει σε μία σταθερή τιμή κορεσμού ή σε μία αυξανόμενη ευθεία με μικρή κλίση.
- 4) Μέτρηση της ελάχιστης (R_{min}) στο διάστημα λίγο πριν την εισαγωγή του μίγματος αερίων στους αισθητήρες και της μέγιστης αντίστασης (R_{max}) στο πλατό ή 500 sec μετά την έκθεση ανάλογα κάθε φορά με την απόκριση των αισθητήρων.
- 5) Μετά την έκθεση των αισθητήρων στον καρπό-αναφοράς πραγματοποιείται καθαρισμός των αισθητήρων με ροή καθαρού N_2 500 sccm για 5 min ώστε οι αισθητήρες να επανέλθουν κοντά στην αρχική τους αντίσταση πριν τη μέτρηση του καρπού-στόχου.
- 6) Κατόπιν οι αισθητήρες αφήνονται ξανά για χρονικό διάστημα περίπου 16,5 min

χωρίς ροή N_2 εντός του θαλάμου μέτρησης τους, μέχρι την επίτευξη σταθερής αντίστασης κορεσμού.

7) Έπειτα το μίγμα αερίων πάλι μέσω του N_2 εισέρχεται και στον καρπό-στόχο (καλαμπόκι εμβολιασμένο με μύκητα) όπου επαναλαμβάνονται τα βήματα 3 και 4 και για τον καρπό στόχο.

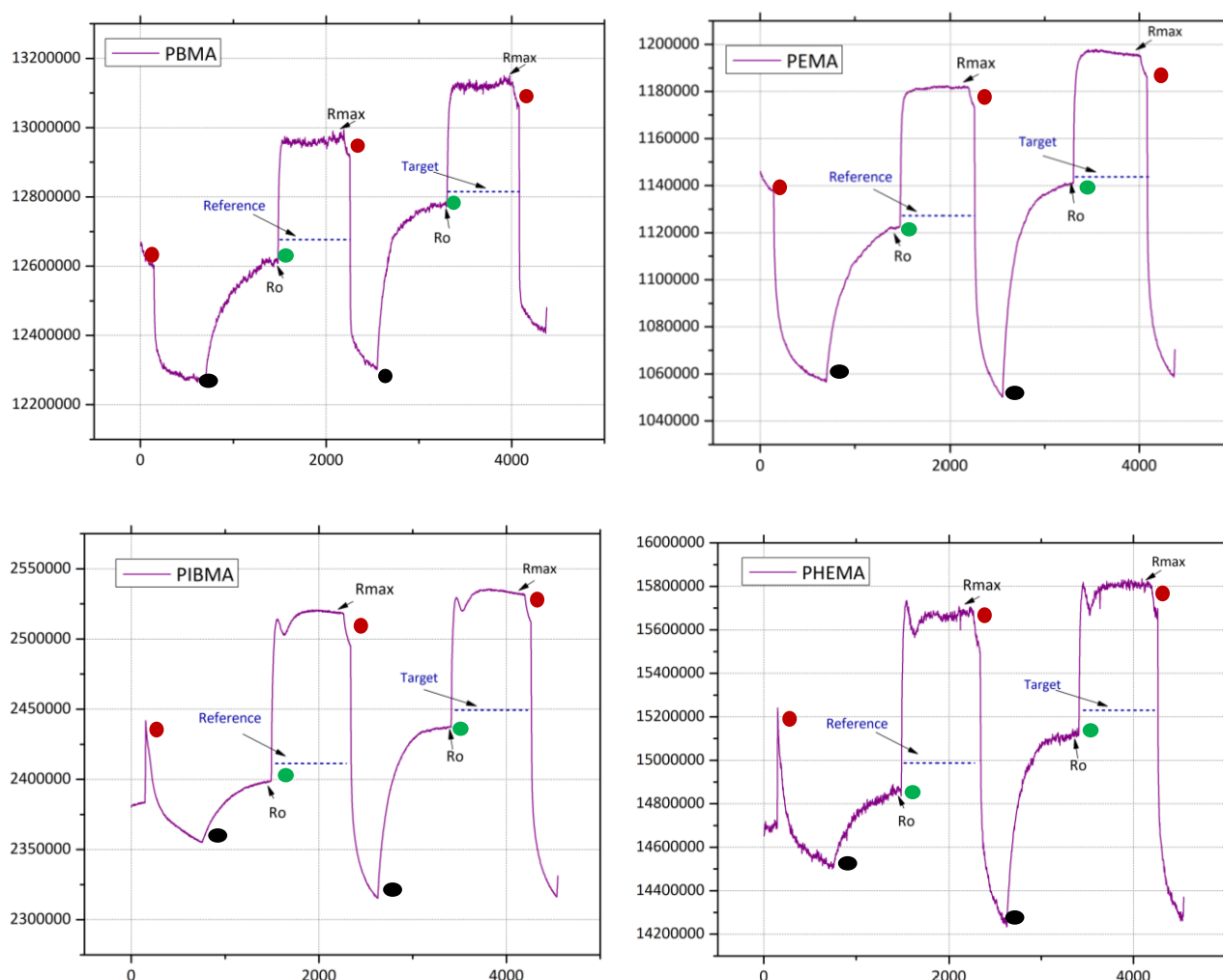
Να σημειωθεί πως κατά τη διάρκεια των πειραμάτων οι χρόνοι έκθεσης στο N_2 αλλά και στα μίγματα αερίων από το reference και το target είναι οι ίδιοι ώστε να υπάρχει ομοιομορφία στη μελέτη των αποκρίσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7.1 *Aspergillus ochraceus*

Η θερμοκρασία δωματίου κατά την εκτέλεση των πειραμάτων χαρακτηρισμού του μύκητα *aspergillus ochraceus* ήταν μεταξύ 25.3 °C και 26.5 °C ενώ η σχετική υγρασία μεταξύ 50%-55%.

7.1.1 Δυναμικές καμπύλες απόκρισης



Εικόνα 6: Δυναμικές καμπύλες απόκρισης *Aspergillus ochraceus*

- Άνοιγμα ροής αέριου αζώτου 150 sccm με σκοπό τον καθαρισμό των αισθητήρων την πρώτη φορά από ατμοσφαιρικό αέρα και 500 sccm τις άλλες δύο για καθαρισμό από τα αέρια του κάθε καρπού
- Κλείσιμο ροής αερίου αζώτου ώστε οι αισθητήρες να πιάνουν μία αντίσταση κορεσμού
- Έναρξη ροής αζώτου 150 sccm δια μέσου των φιαλιδίων reference την πρώτη φορά και target τη δεύτερη

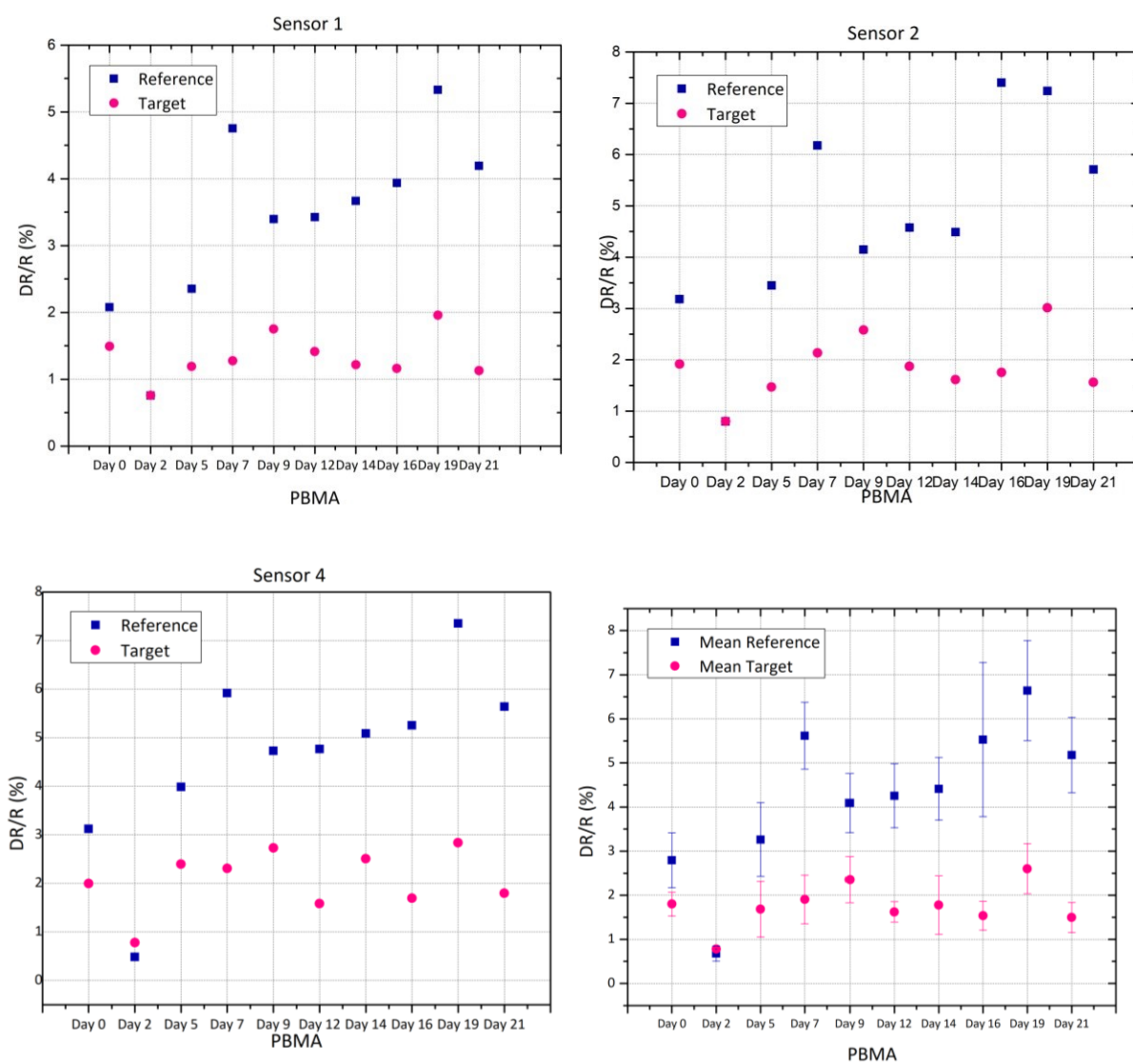
Οι παραπάνω καμπύλες αφορούν την πλειονότητα των ημερών. Παρατηρήθηκε ότι η αντίσταση αυξάνεται γραμμικά και φτάνει σε ένα πλατό κατά τη μέτρηση του

Reference αλλά και του Target. Το $R_{\max}$ μετρήθηκε στο πλατό και για το reference και για το target.

7.1.2 Επεξεργασία των μετρήσεων

PBMA-based chemical sensors

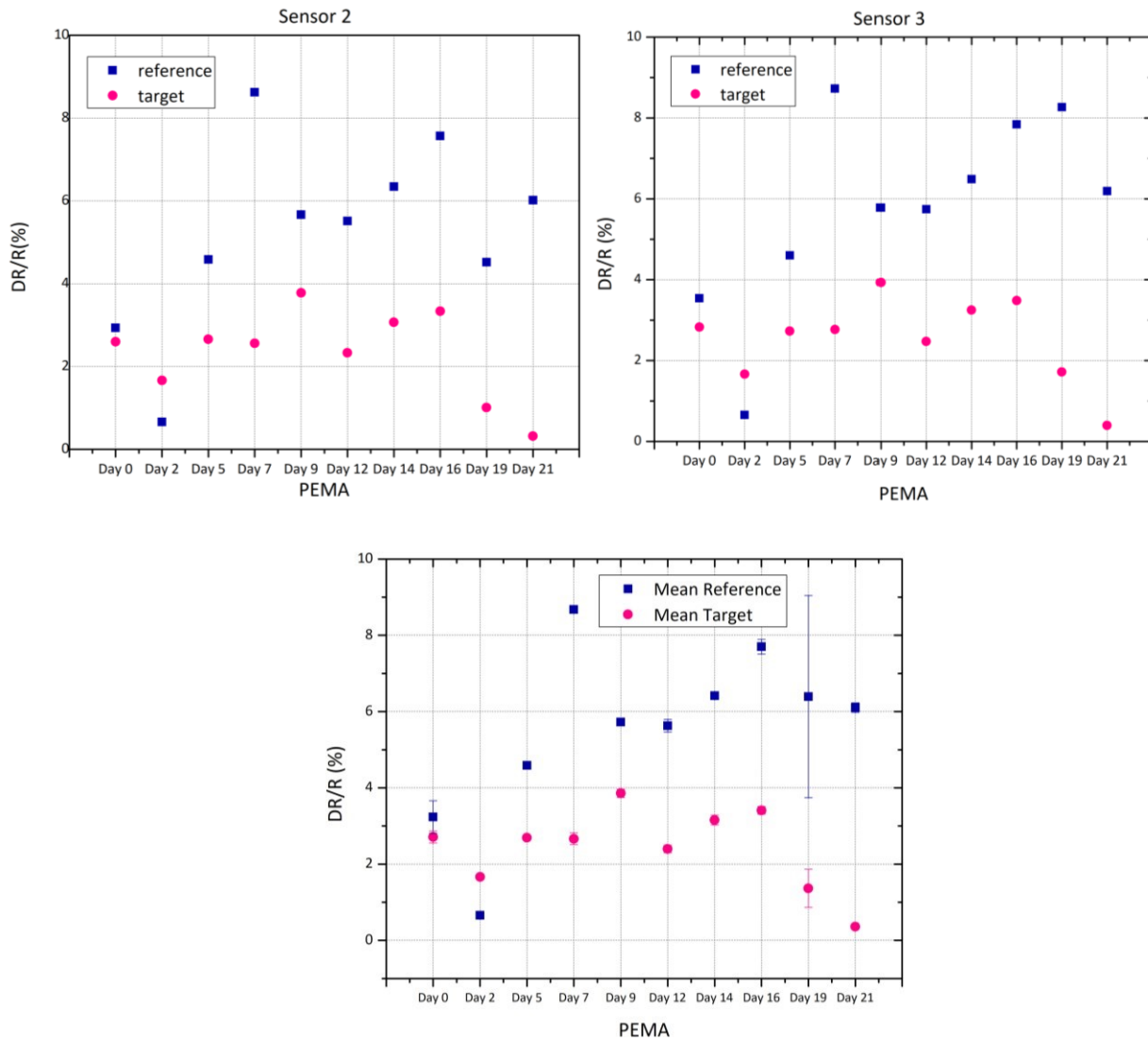
Στα παρακάτω γραφήματα απεικονίζεται η απόκριση (ποσοστιαία σχετική αλλαγή της αντίστασης) τριών μεμονωμένων αισθητήρων με επικάλυψη πολυμερικού υμενίου PBMA και η μέση τιμή των.



Εικόνα 7: απόκριση αισθητήρων PBMA και μέση τιμή τους

PEMA-based chemical sensors

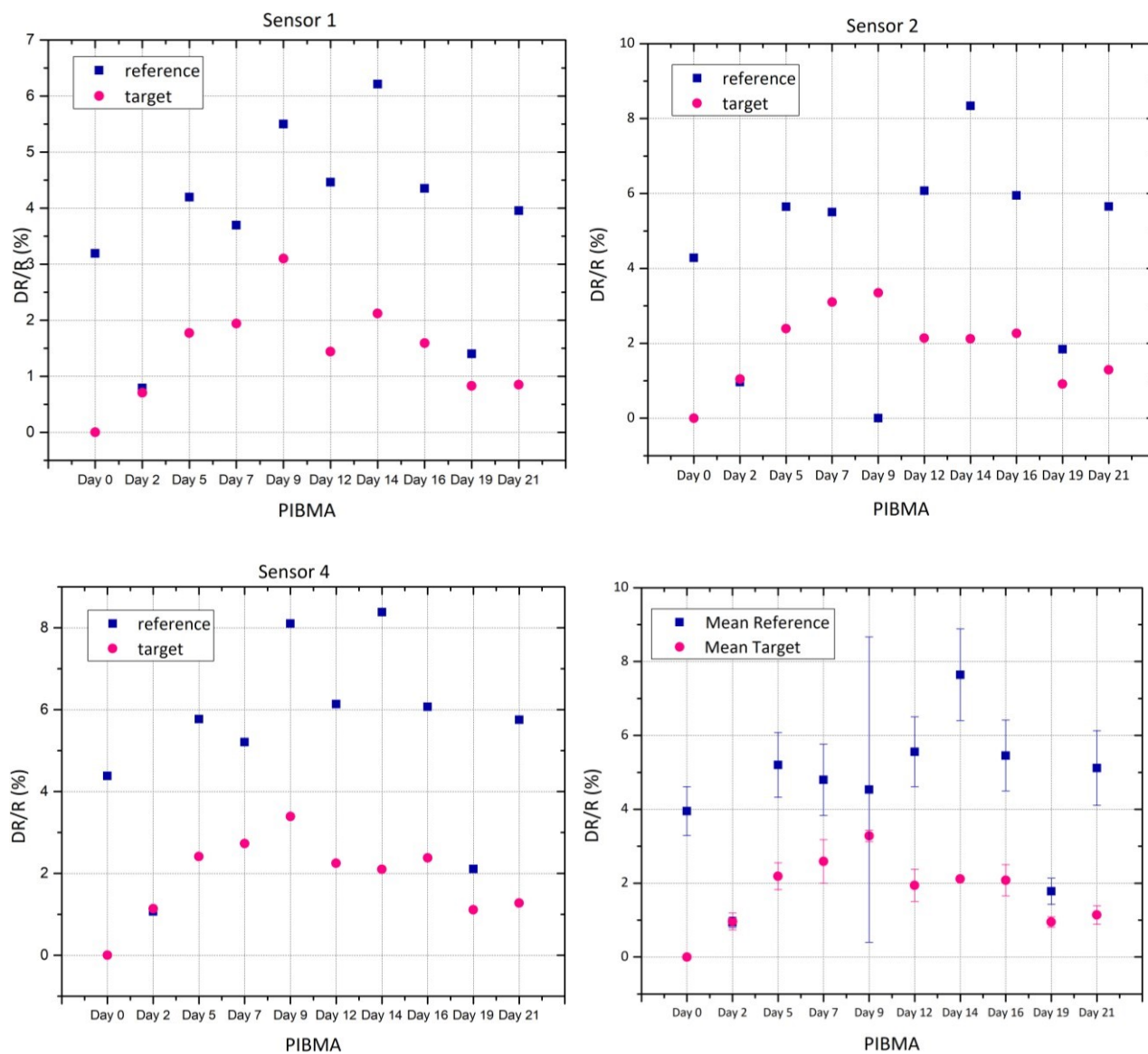
Στα παρακάτω γραφήματα απεικονίζεται η απόκριση (ποσοστιαία σχετική αλλαγή της αντίστασης) τριών μεμονωμένων αισθητήρων με επικάλυψη πολυμερικού υμενίου PEMA και η μέση τιμή των.



Εικόνα 8: απόκριση αισθητήρων PEMA και μέση τιμή τους

PIBMA-based chemical sensors

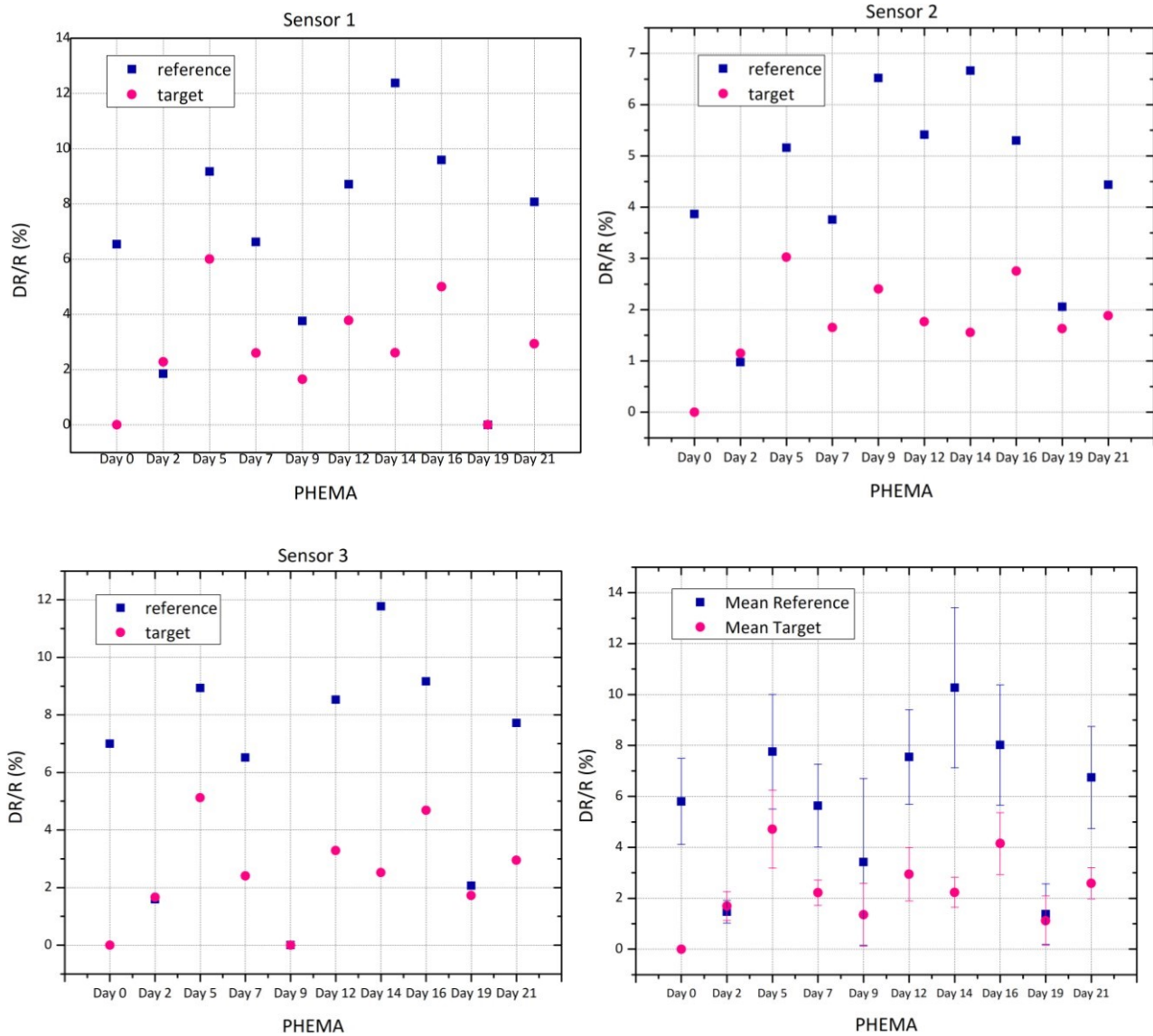
Στα παρακάτω γραφήματα απεικονίζεται η απόκριση (ποσοστιαία σχετική αλλαγή της αντίστασης) τριών μεμονωμένων αισθητήρων με επικάλυψη πολυμερικού υμενίου PIBMA και η μέση τιμή των.



Εικόνα 9: απόκριση αισθητήρων PIBMA και μέση τιμή τους

PHEMA-based chemical sensor

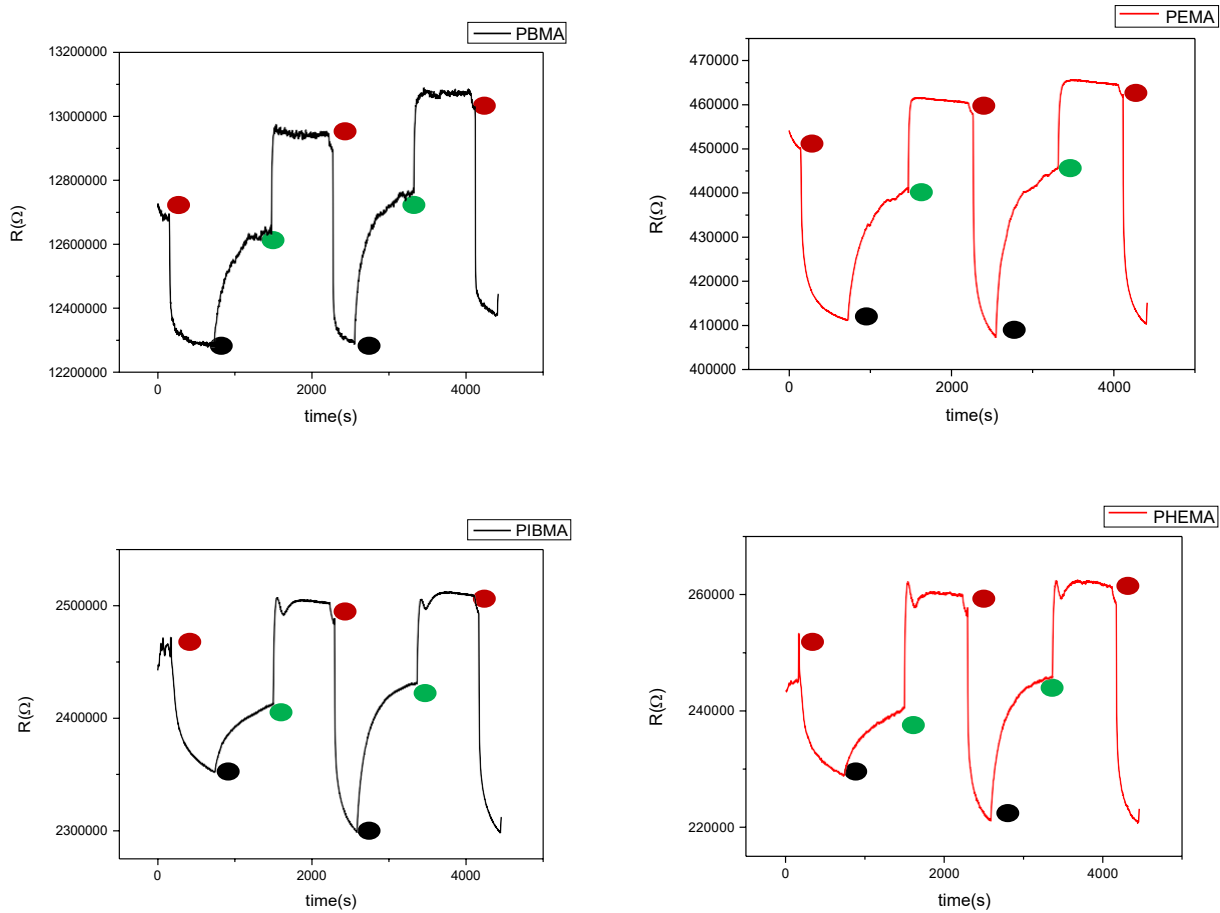
Στα παρακάτω γραφήματα απεικονίζεται η απόκριση (ποσοστιαία σχετική αλλαγή της αντίστασης) τριών μεμονωμένων αισθητήρων με επικάλυψη πολυμερικού υμενίου PHEMA και η μέση τιμή των.



Εικόνα 10: απόκριση αισθητήρων PHEMA και μέση τιμή τους

7.2 *Aspergillus carbonarius*

Η θερμοκρασία δωματίου κατά την εκτέλεση των πειραμάτων χαρακτηρισμού ήταν μεταξύ 25 °C και 26 °C ενώ η σχετική υγρασία μεταξύ 40%-45%.



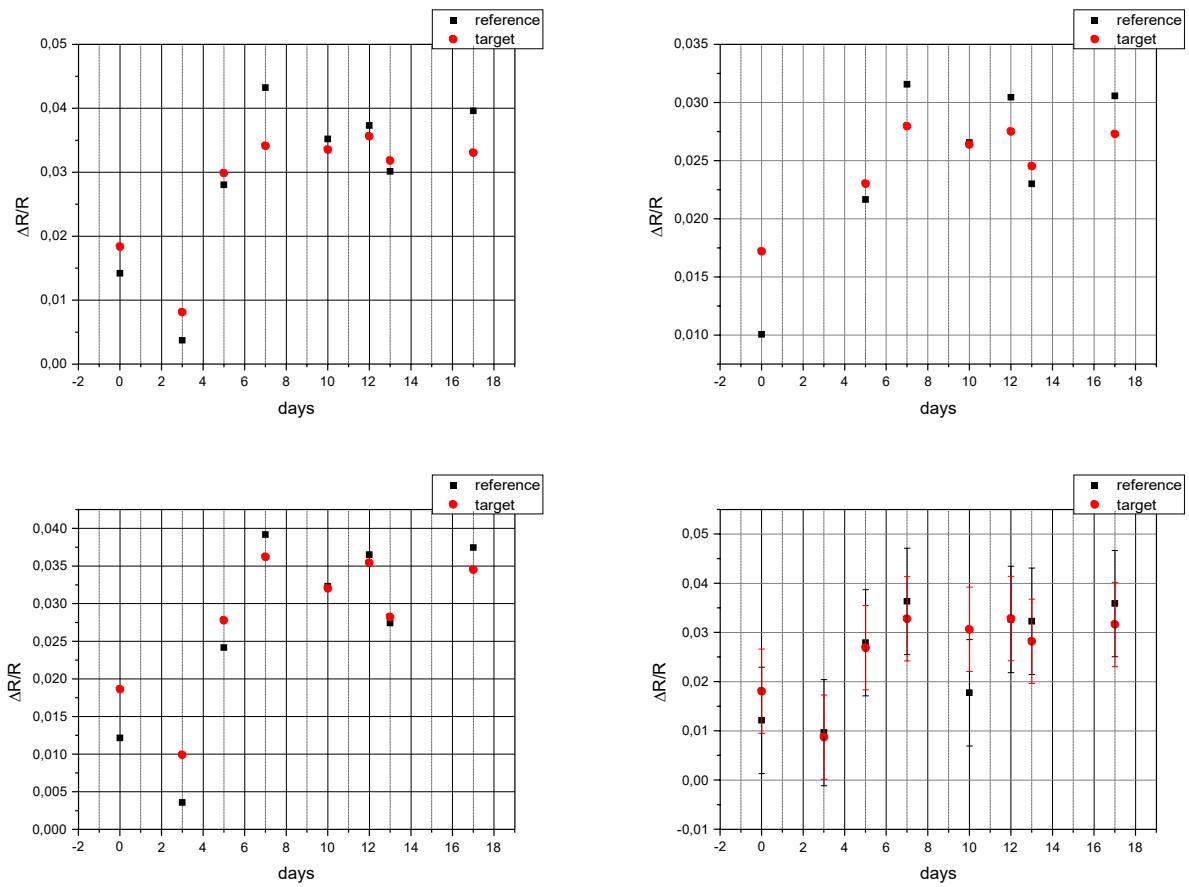
Εικόνα 11: Δυναμικές καμπύλες απόκρισης *Aspergillus carbonarius*

- Άνοιγμα ροής αερίου αζώτου 150 sccm με σκοπό τον καθαρισμό των αισθητήρων την πρώτη φορά από ατμοσφαιρικό αέρα και 500 sccm τις άλλες δύο για καθαρισμό από τα αέρια του κάθε καρπού
- Κλείσιμο ροής αερίου αζώτου ώστε οι αισθητήρες να πιάνουν μία αντίσταση κορεσμού
- Άνοιγμα ροής αζώτου 150 sccm δια μέσου των φιαλιδίων *reference* την πρώτη φορά και *target* τη δεύτερη

Παρατηρήθηκε ότι η αντίσταση φτάνει σε ένα πλατό κατά τη μέτρηση του Reference αλλά και του Target. Το Target βρίσκει πλατό σε λίγο μεγαλύτερη αντίσταση από το Reference. Το $R_{\max}$ μετρήθηκε στο πλατό.

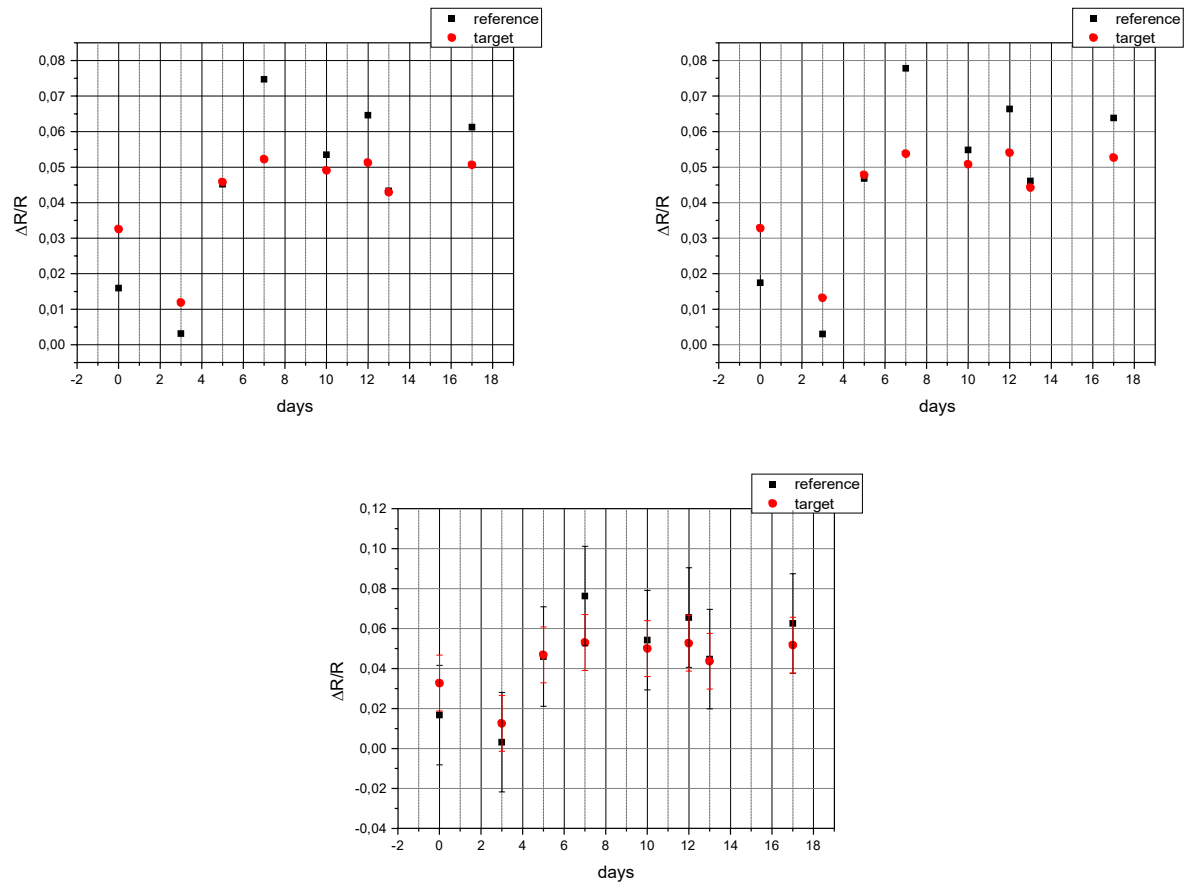
7.2.1 Επεξεργασία των μετρήσεων

PBMA-based chemical sensor



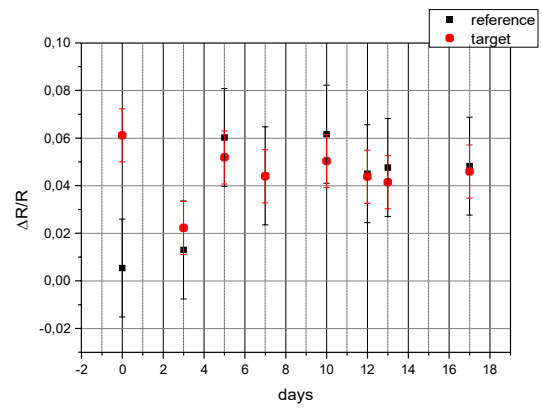
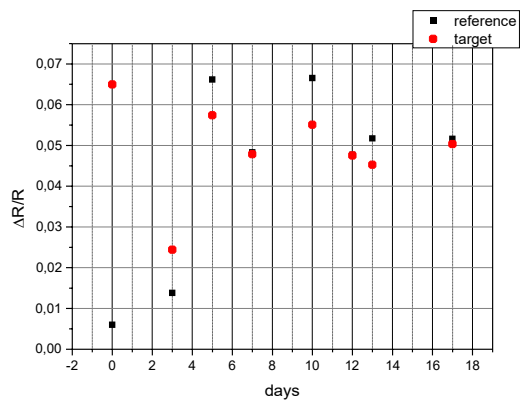
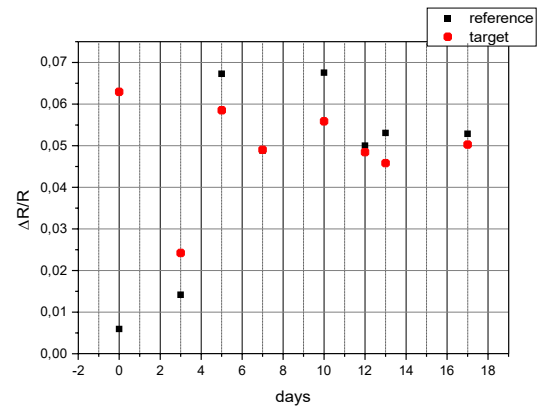
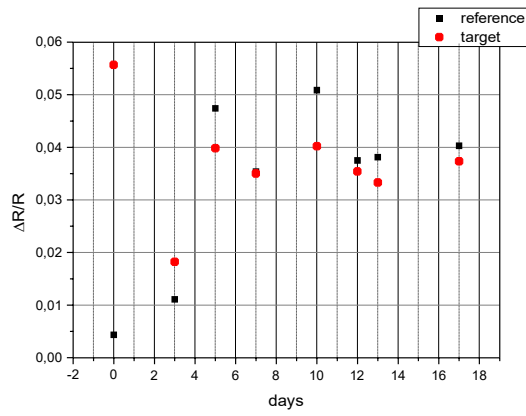
Εικόνα 12: απόκριση αισθητήρων PBMA και μέση τιμή τους

PEMA-based chemical sensor



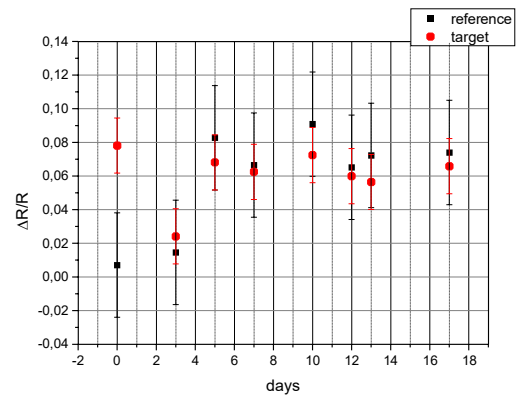
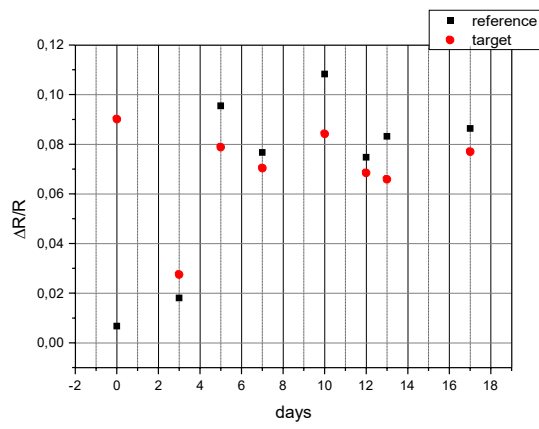
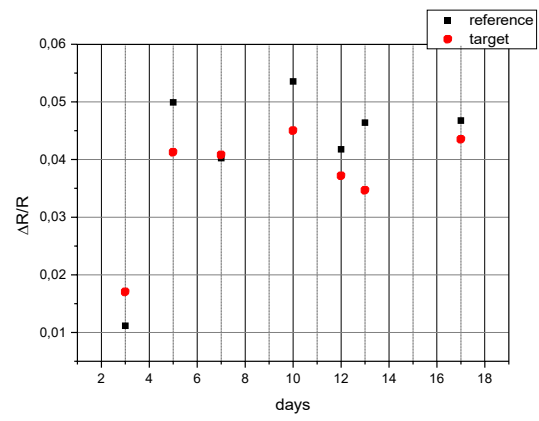
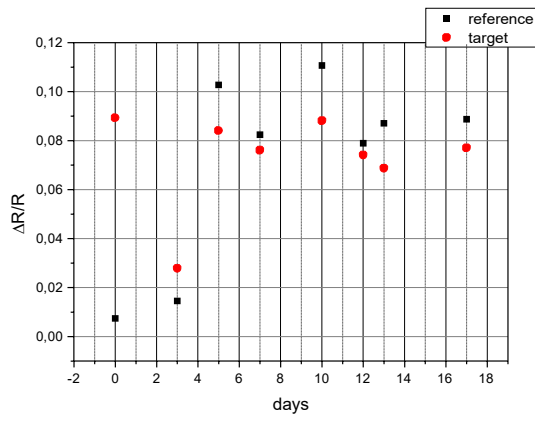
Εικόνα 13: απόκριση αισθητήρων PEMA και μέση τιμή τους

PIBMA-based chemical sensor



Εικόνα 14: απόκριση αισθητήρων PIBMA και μέση τιμή τους

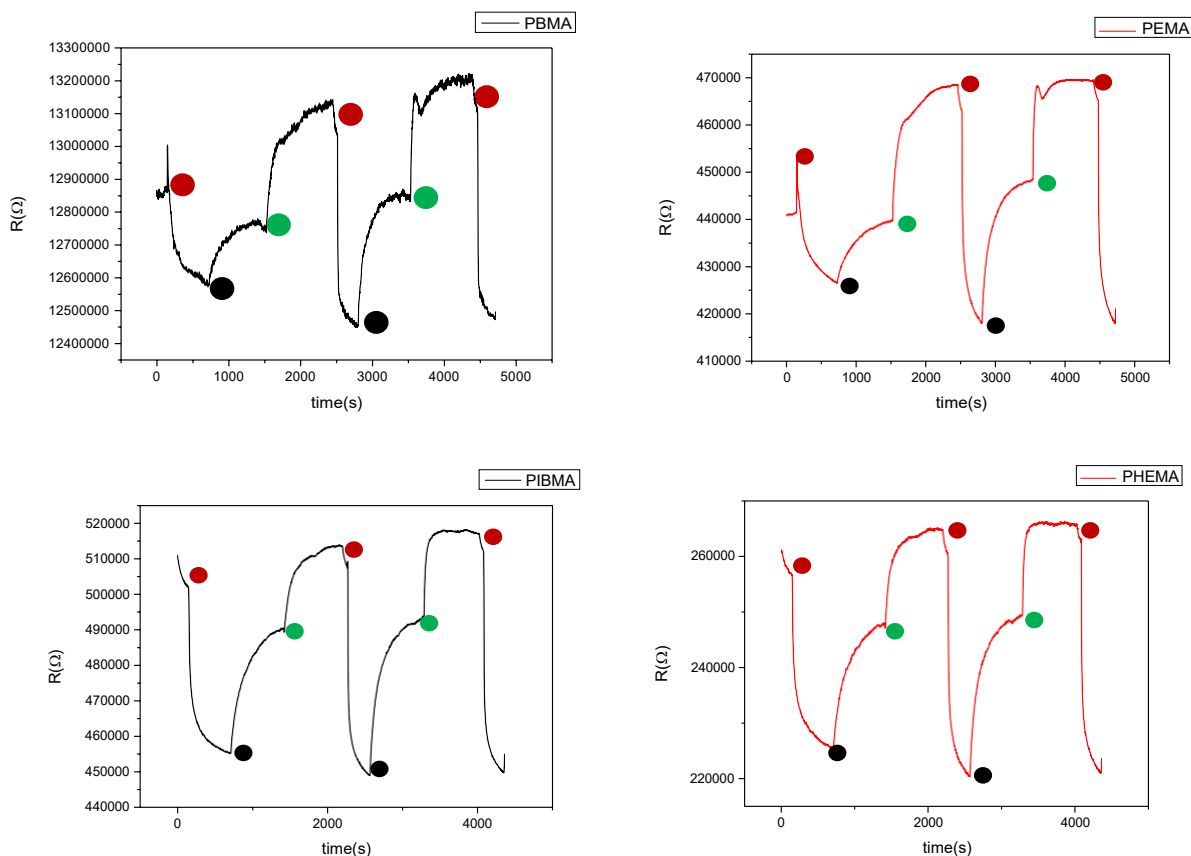
PHEMA-based chemical sensor



Εικόνα 15: απόκριση αισθητήρων PHEMA και μέση τιμή τους

7.3 *Penicillium expansum*

Η θερμοκρασία δωματίου κατά την εκτέλεση των πειραμάτων χαρακτηρισμού ήταν μεταξύ 24.5 °C και 25.7 °C ενώ η σχετική υγρασία μεταξύ 40%-45%.

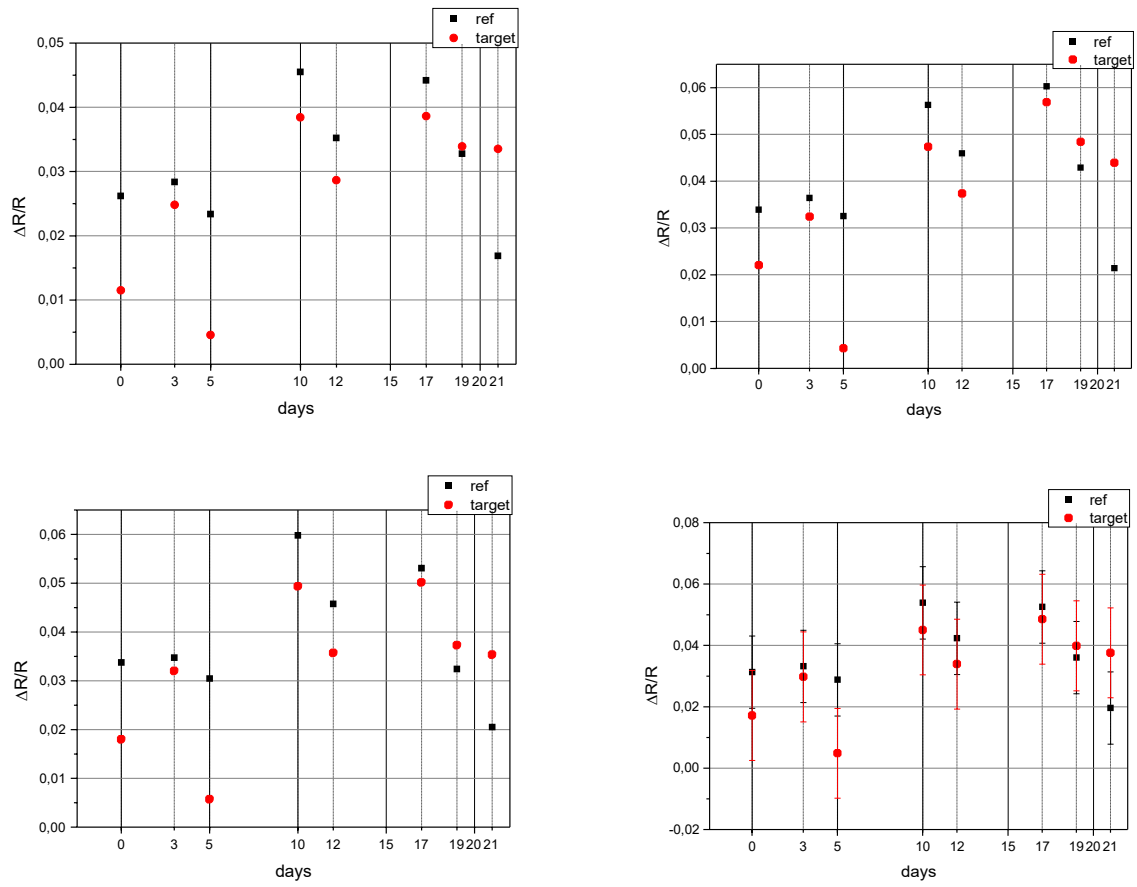


Εικόνα 16: Δυναμικές καμπύλες απόκρισης *Penicillium expansum*

- Άνοιγμα ροής αερίου αζώτου 150 sccm με σκοπό τον καθαρισμό των αισθητήρων την πρώτη φορά από ατμοσφαιρικό αέρα και 500 sccm τις άλλες δύο για καθαρισμό από τα αέρια του κάθε καρπού
- Κλείσιμο ροής αερίου αζώτου ώστε οι αισθητήρες να πιάνουν μία αντίσταση κορεσμού
- Άνοιγμα ροής αζώτου 150 sccm δια μέσου των φιαλιδίων *reference* την πρώτη φορά και *target* τη δεύτερη

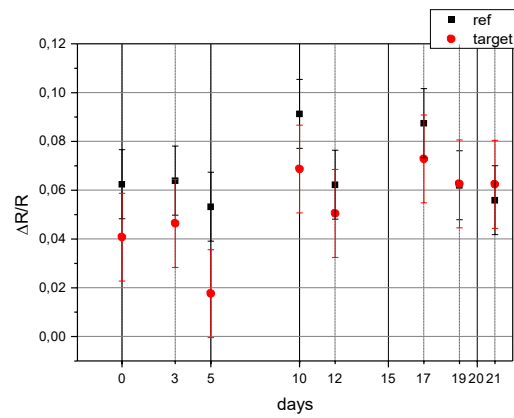
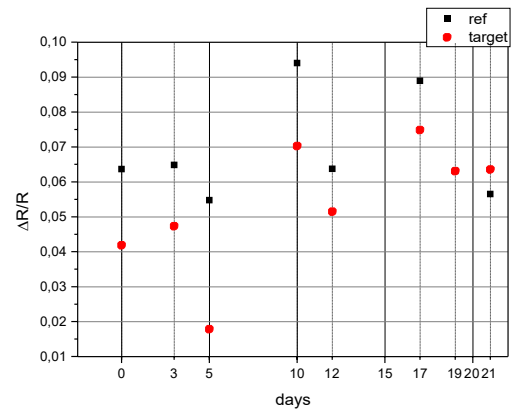
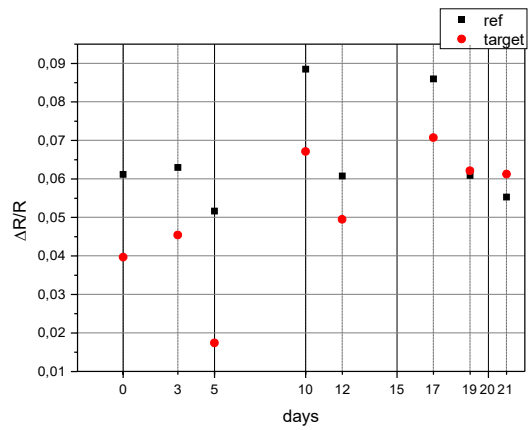
Παρατηρήθηκε αύξηση της απόκρισης που πιάνει ένα πλατό κατά τη μέτρηση και του καρπού αναφοράς και του καρπού στόχου. Το $R_{\max}$ μετρήθηκε στο πλατό μετά τη έκθεση.

PBMA-based chemical sensor



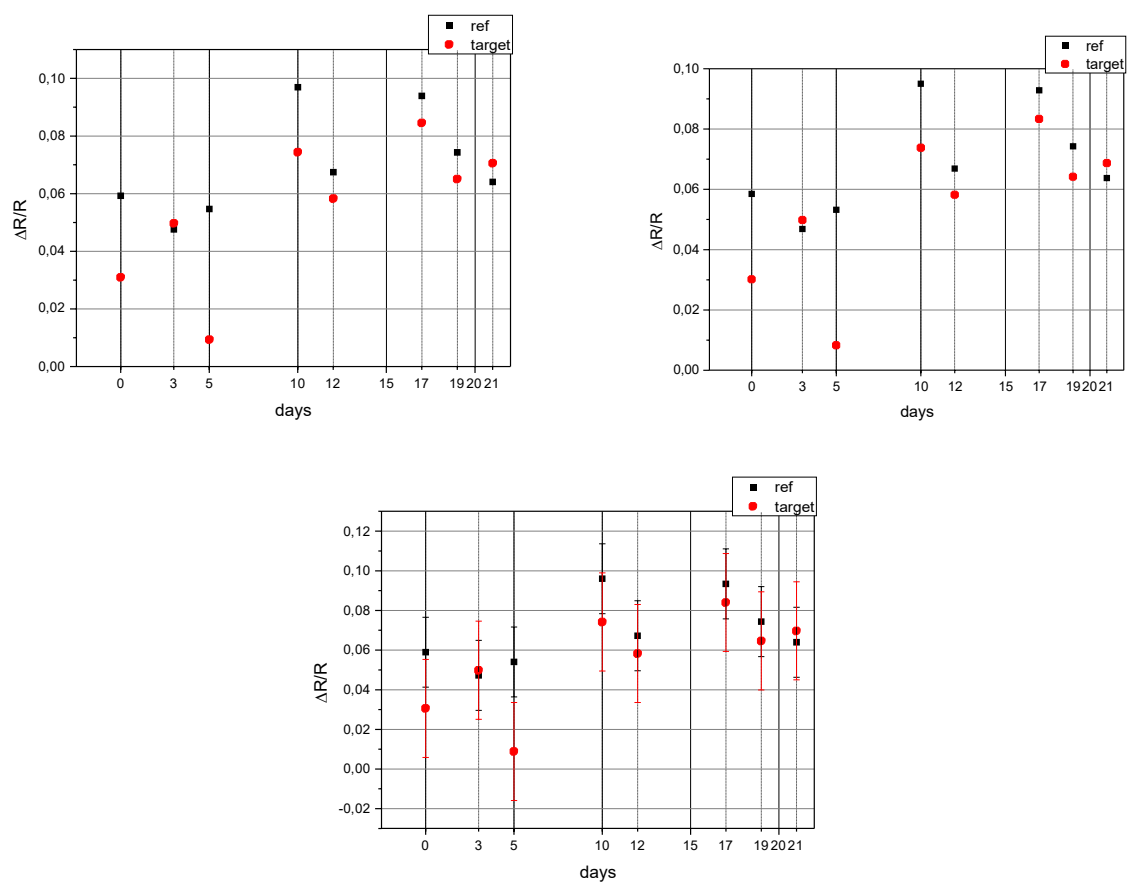
Εικόνα 17: απόκριση αισθητήρων PBMA και μέση τιμή τους

PEMA-based chemical sensor



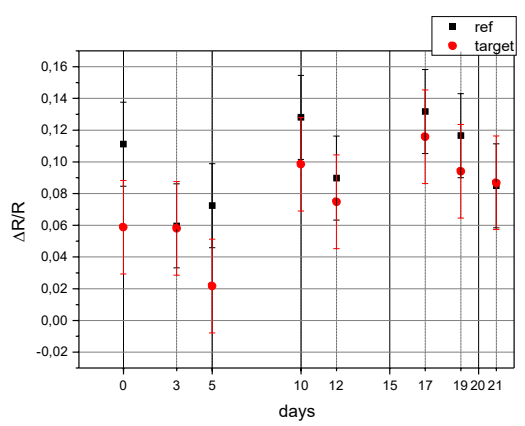
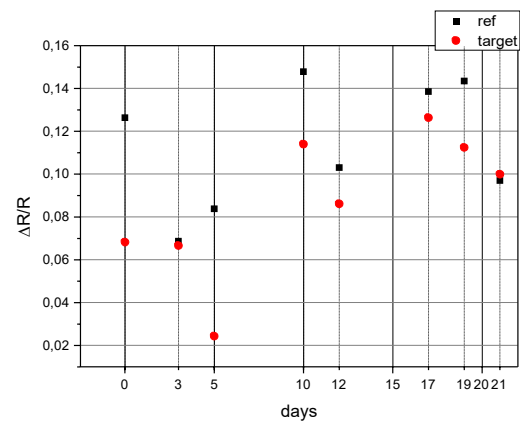
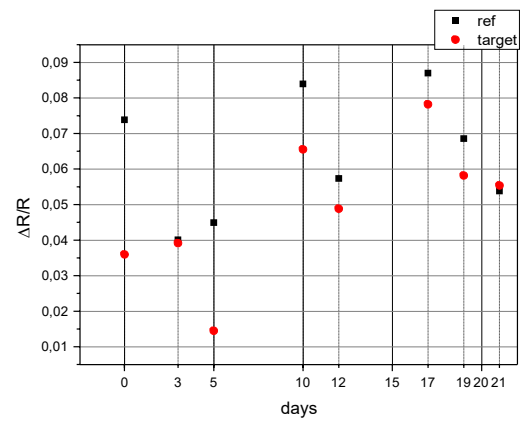
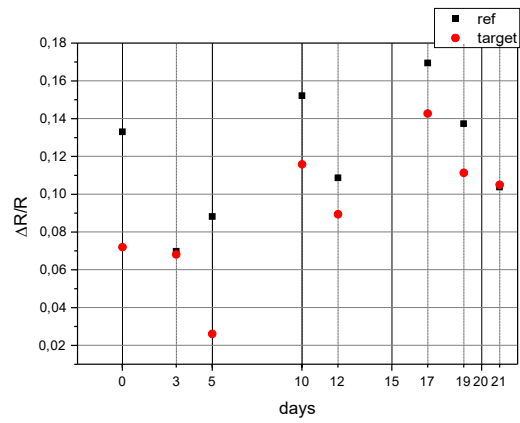
Εικόνα 18: απόκριση αισθητήρων PEMA και μέση τιμή τους

PIBMA-based chemical sensors



Εικόνα 19: απόκριση αισθητήρων PIBMA και μέση τιμή τους

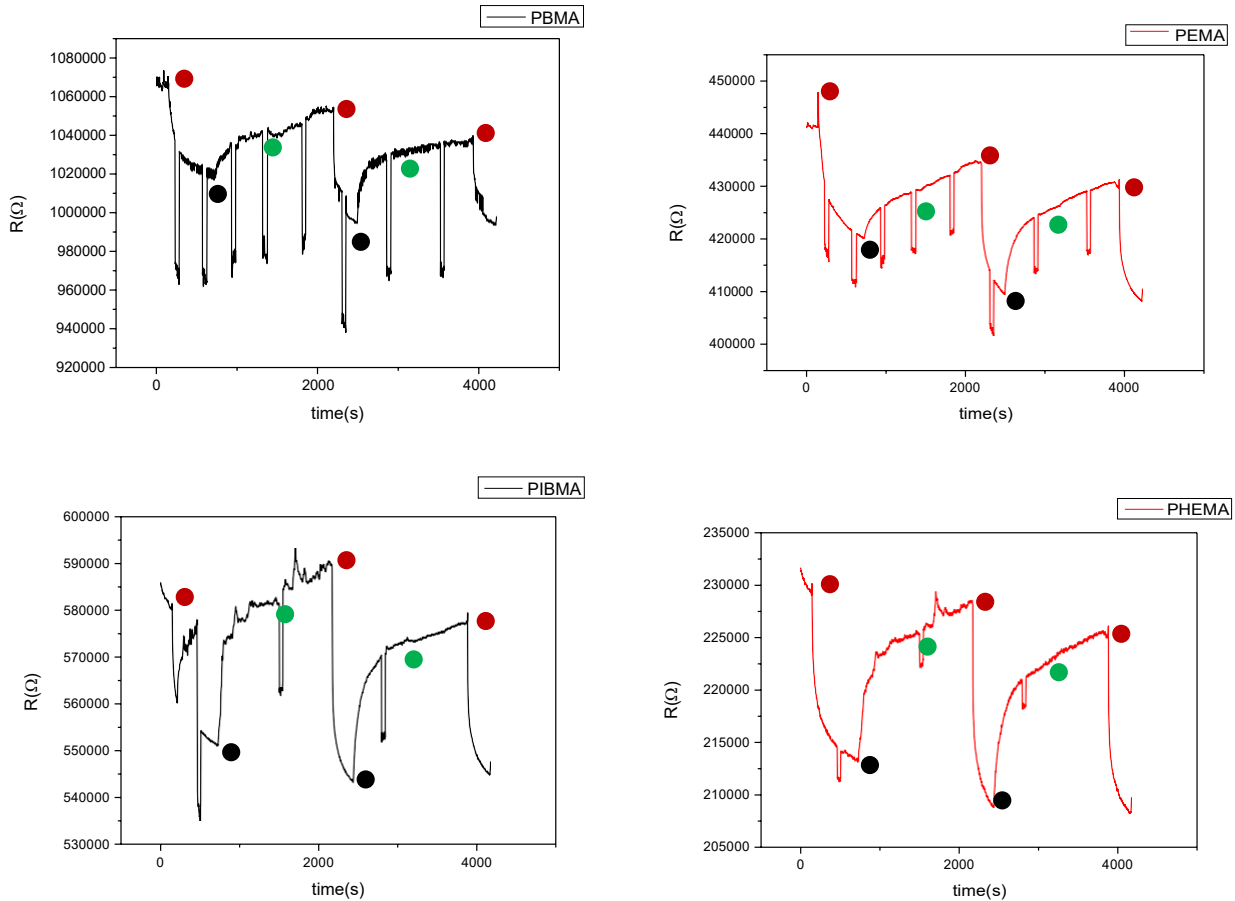
PHEMA-based chemical sensors



Εικόνα 20: απόκριση αισθητήρων PHEMA και μέση τιμή τους

7.4 *Rhizopus nigricans*

Η θερμοκρασία δωματίου κατά την εκτέλεση των πειραμάτων χαρακτηρισμού ήταν μεταξύ 24.8 °C και 26.5 °C ενώ η σχετική υγρασία μεταξύ 40%-45%



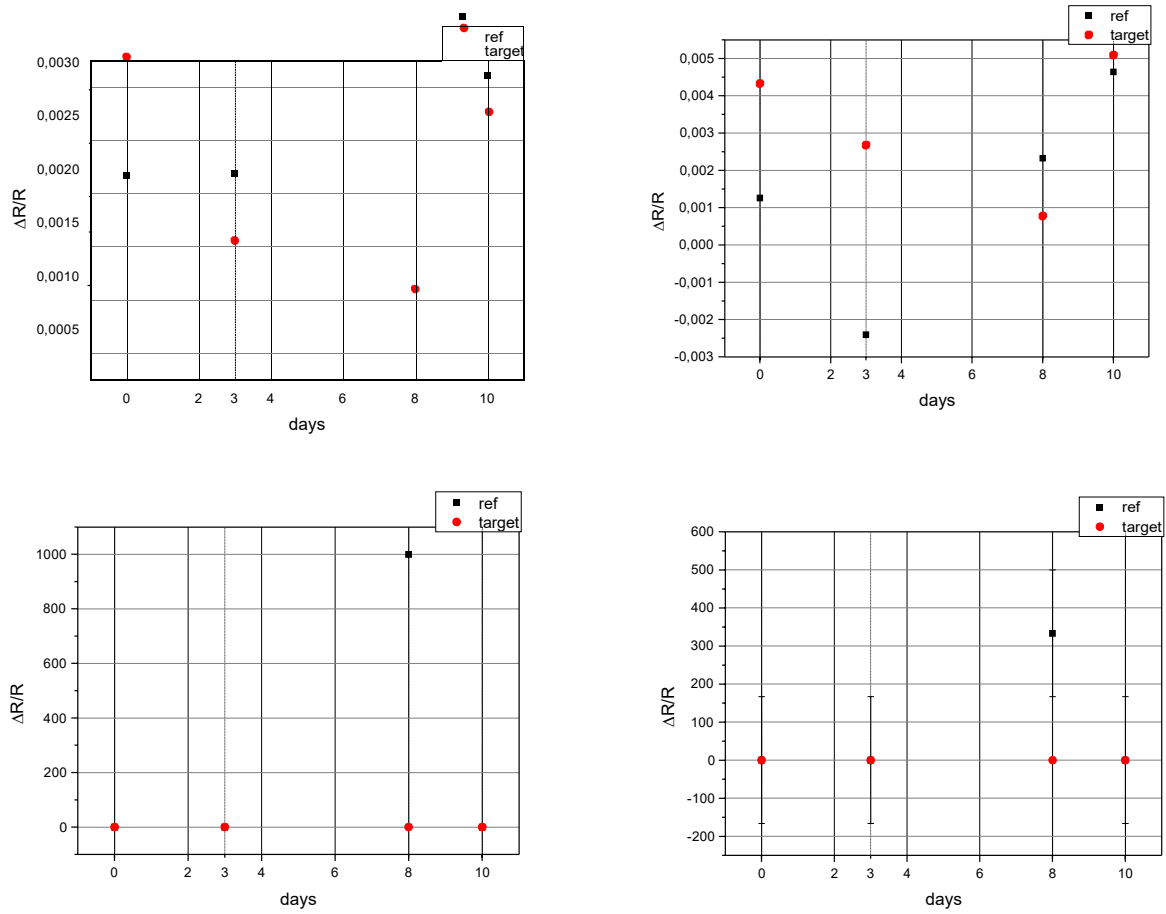
Εικόνα 21: Δυναμικές καμπύλες απόκρισης *Rhizopus nigricans*

- Άνοιγμα ροής αερίου αζώτου 150 sccm με σκοπό τον καθαρισμό των αισθητήρων την πρώτη φορά από ατμοσφαιρικό αέρα και 500 sccm τις άλλες δύο για καθαρισμό από τα αέρια του κάθε καρπού
- Κλείσιμο ροής αερίου αζώτου ώστε οι αισθητήρες να πιάνουν μία αντίσταση κορεσμού
- Άνοιγμα ροής αζώτου 150 sccm δια μέσου των φιαλιδίων reference την πρώτη φορά και target τη δεύτερη

Παρατηρήθηκε ελάχιστη μεταβολή στην απόκριση κατά την εισαγωγή αζώτου στο reference και στο target. Το $R_{\max}$ μετρήθηκε σε κάποιες περιπτώσεις στο πλατό και σε κάποιες 500 sec μετά την έκθεση στο άζωτο. Να σημειωθεί πως στις δυναμικές καμπύλες εμφανίζονται απότομα drops στην τιμή των αντιστάσεων όλων των αισθητήρων τα οποία όμως οφείλονται στη συσκευή που χρησιμοποιείται ως heating στο εργαστήριο.

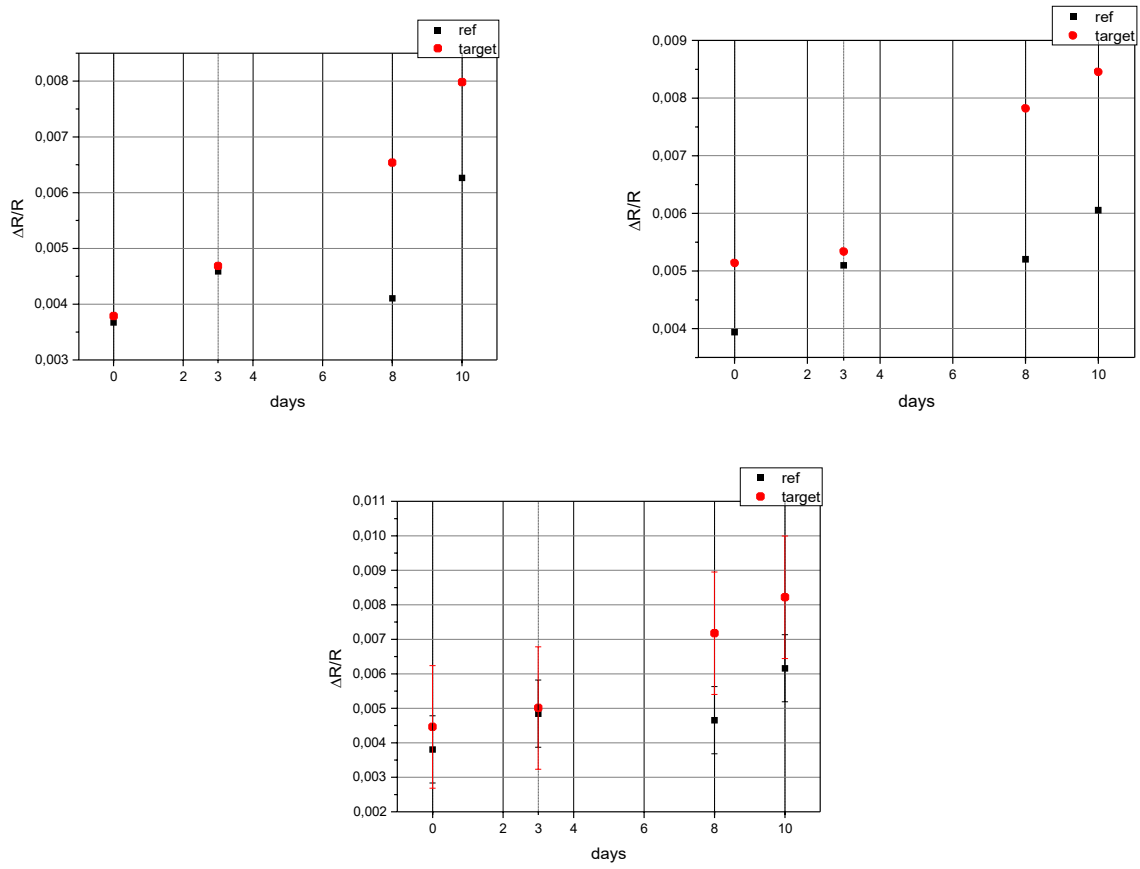
7.4.1 Επεξεργασία των μετρήσεων

PBMA-based chemical sensor



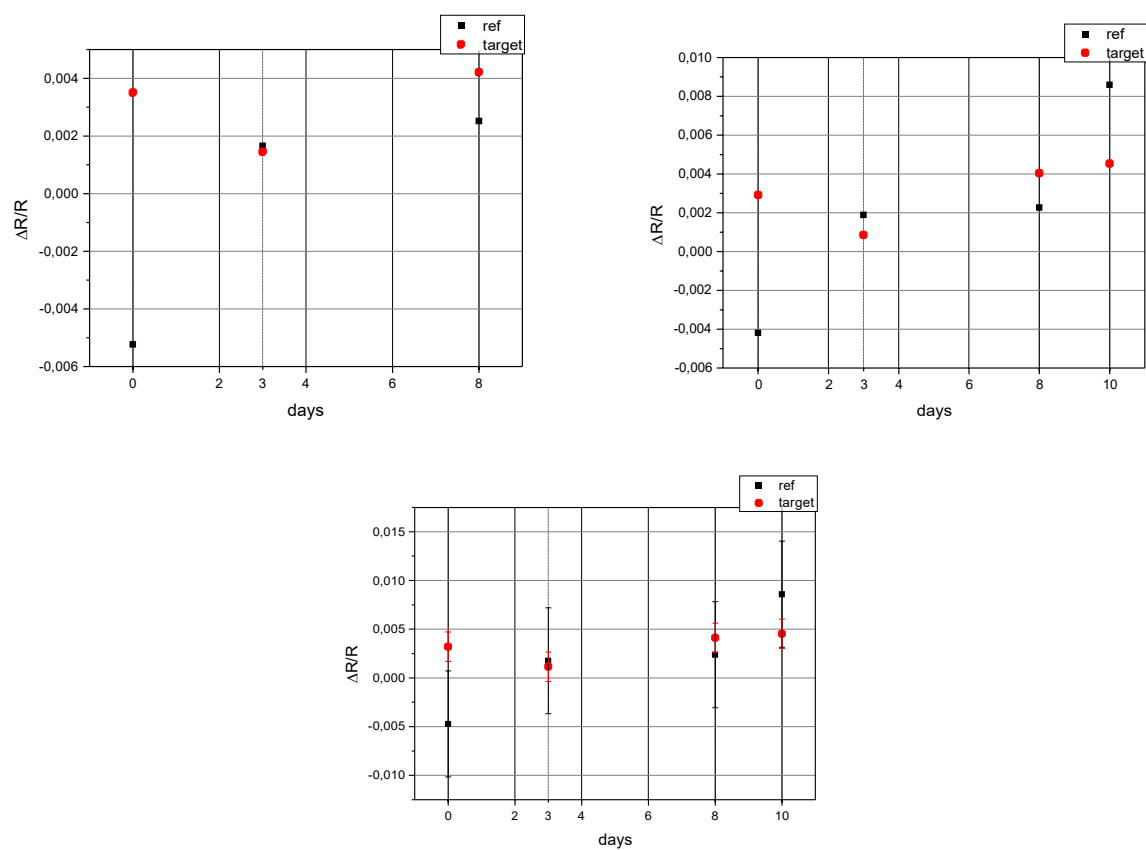
Εικόνα 22: απόκριση αισθητήρων PBMA και μέση τιμή τους

PEMA-based chemical sensors



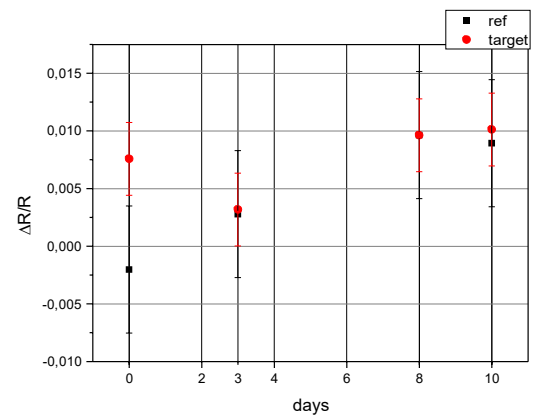
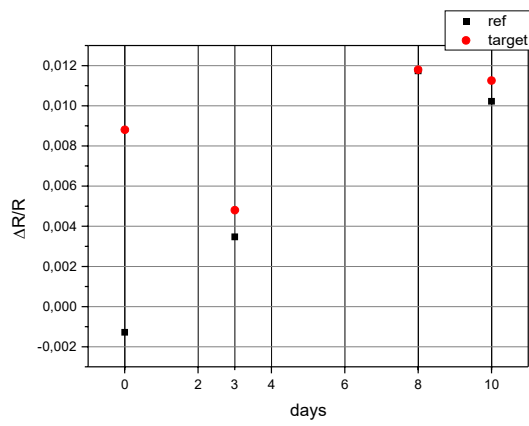
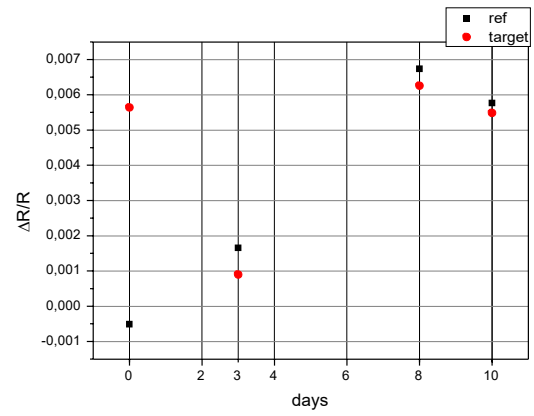
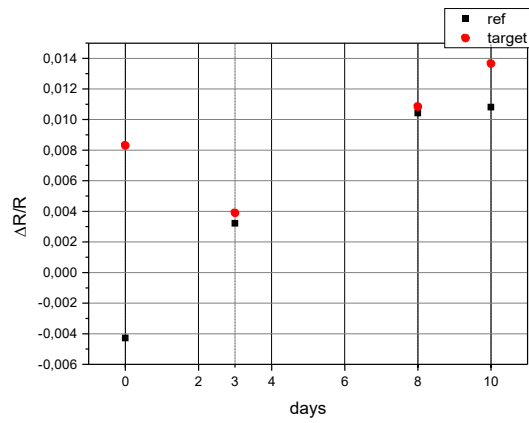
Εικόνα 23: απόκριση αισθητήρων PEMA και μέση τιμή τους

PIBMA-based chemical sensors



Εικόνα 24: απόκριση αισθητήρων PIBMA και μέση τιμή τους

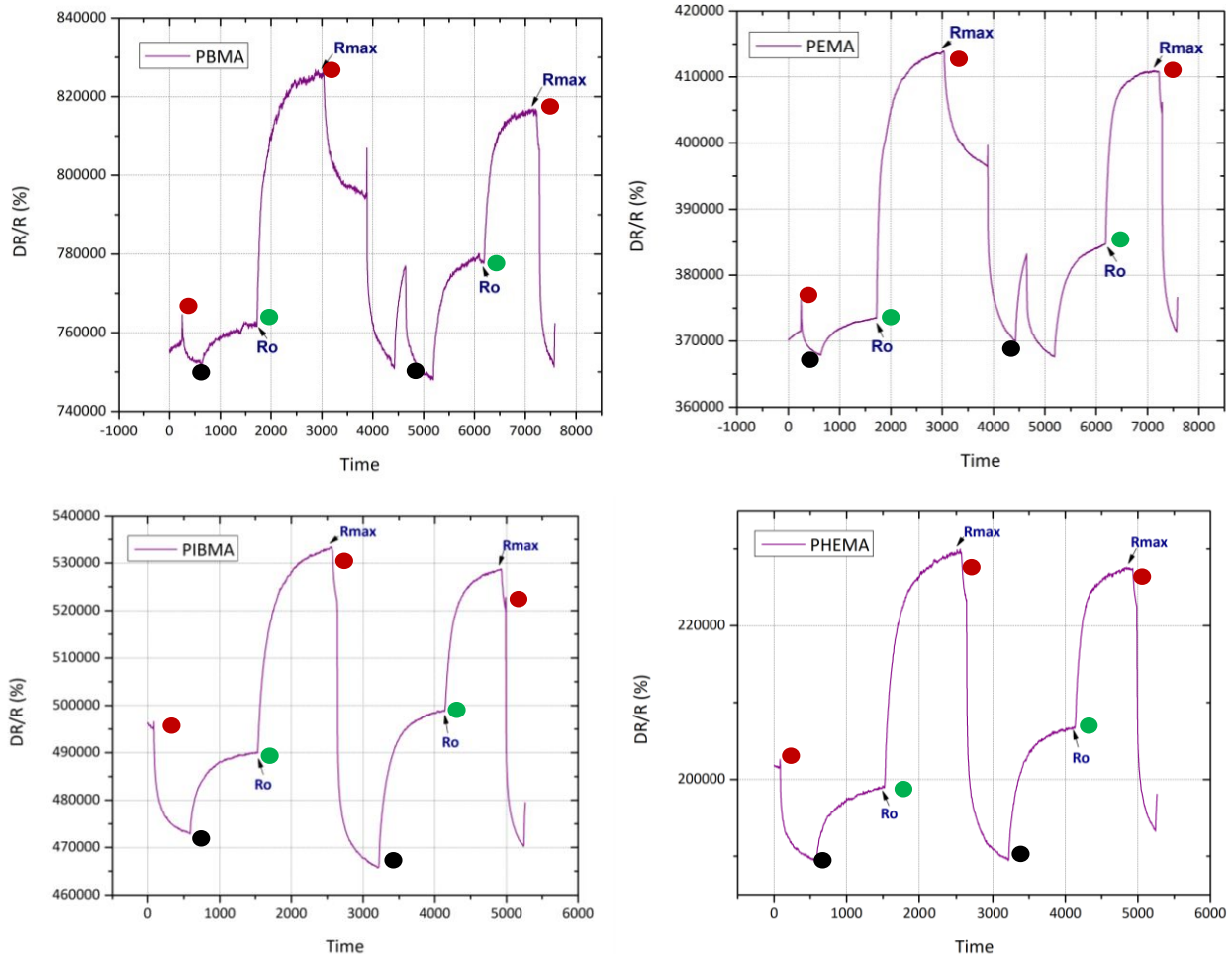
PHEMA-based chemical sensors



Εικόνα 25: απόκριση αισθητήρων PHEMA και μέση τιμή τους

7.5 *Aspergillus flavus*

Η θερμοκρασία δωματίου κατά την εκτέλεση των πειραμάτων χαρακτηρισμού ήταν μεταξύ 26 °C και 27 °C ενώ η σχετική υγρασία μεταξύ 40%-45%.



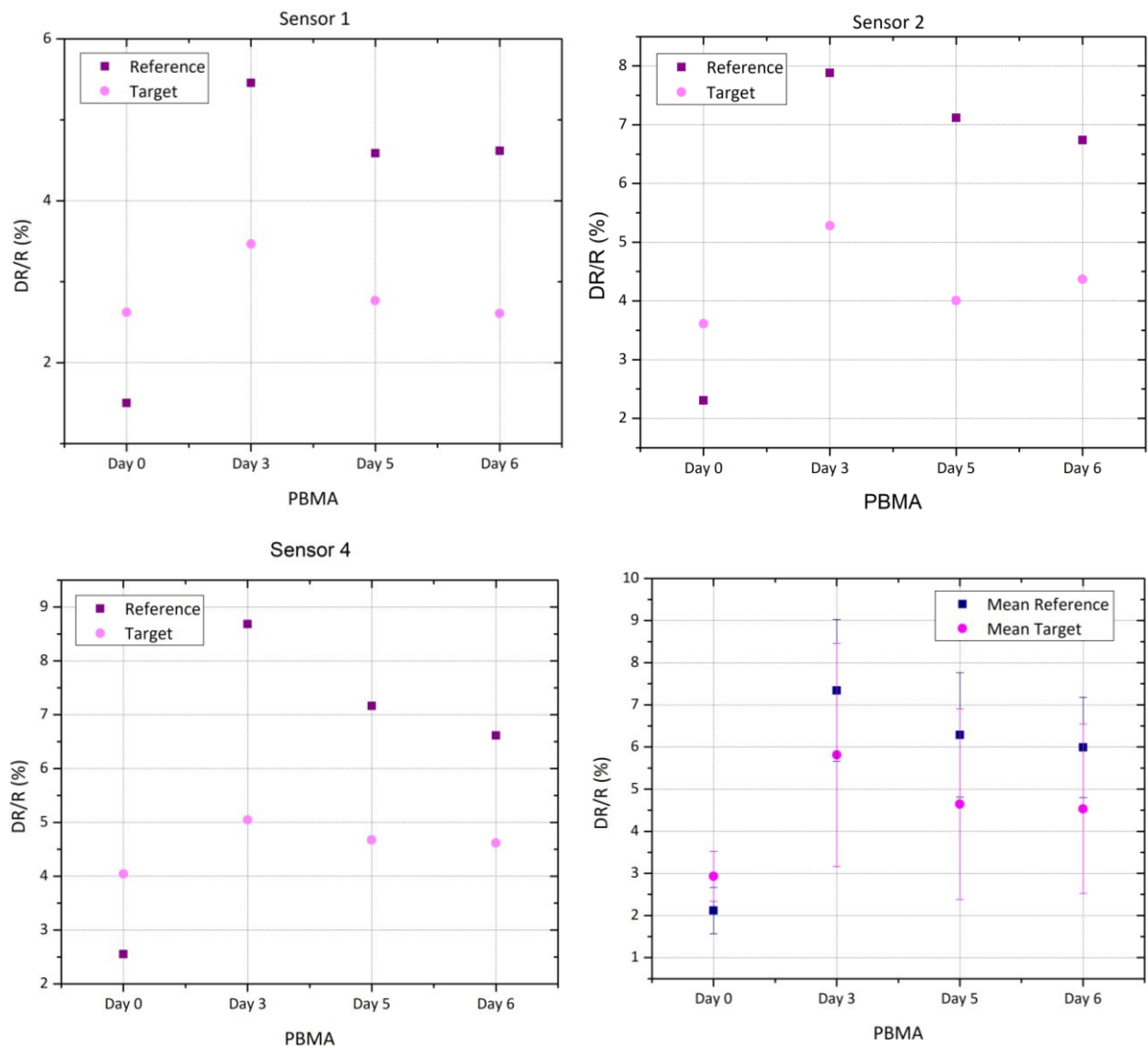
Εικόνα 26: Δυναμικές καμπύλες απόκρισης *Aspergillus flavus*

- Άνοιγμα ροής αέριου αζώτου 150 sccm με σκοπό τον καθαρισμό των αισθητήρων την πρώτη φορά από ατμοσφαιρικό αέρα και 500 sccm τις άλλες δύο για καθαρισμό από τα αέρια του κάθε καρπού
- Κλείσιμο ροής αερίου αζώτου ώστε οι αισθητήρες να πιάνουν μία αντίσταση κορεσμού
- Άνοιγμα ροής αζώτου 150 sccm δια μέσου των φιαλιδίων *reference* την πρώτη φορά και *target* τη δεύτερη

Παρατηρήθηκε ότι η αντίσταση φτάνει σε ένα πλατό κατά τη μέτρηση του Reference αλλά και του Target. Το Target βρίσκει πλατό σε χαμηλότερη αντίσταση από το Reference. Το R_{max} μετρήθηκε στο πλατό

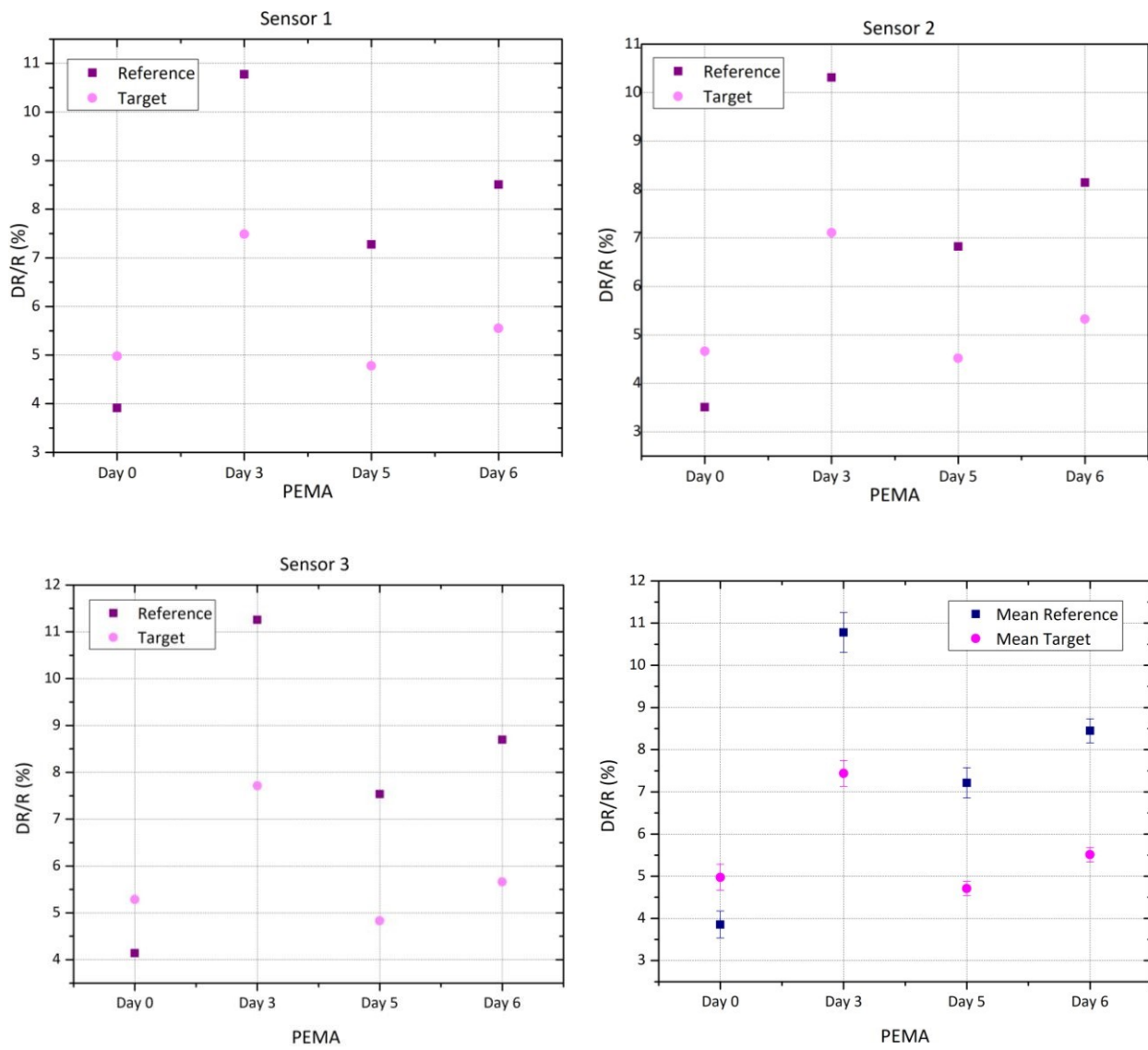
7.5.1 Επεξεργασία των μετρήσεων

PBMA-based chemical sensors



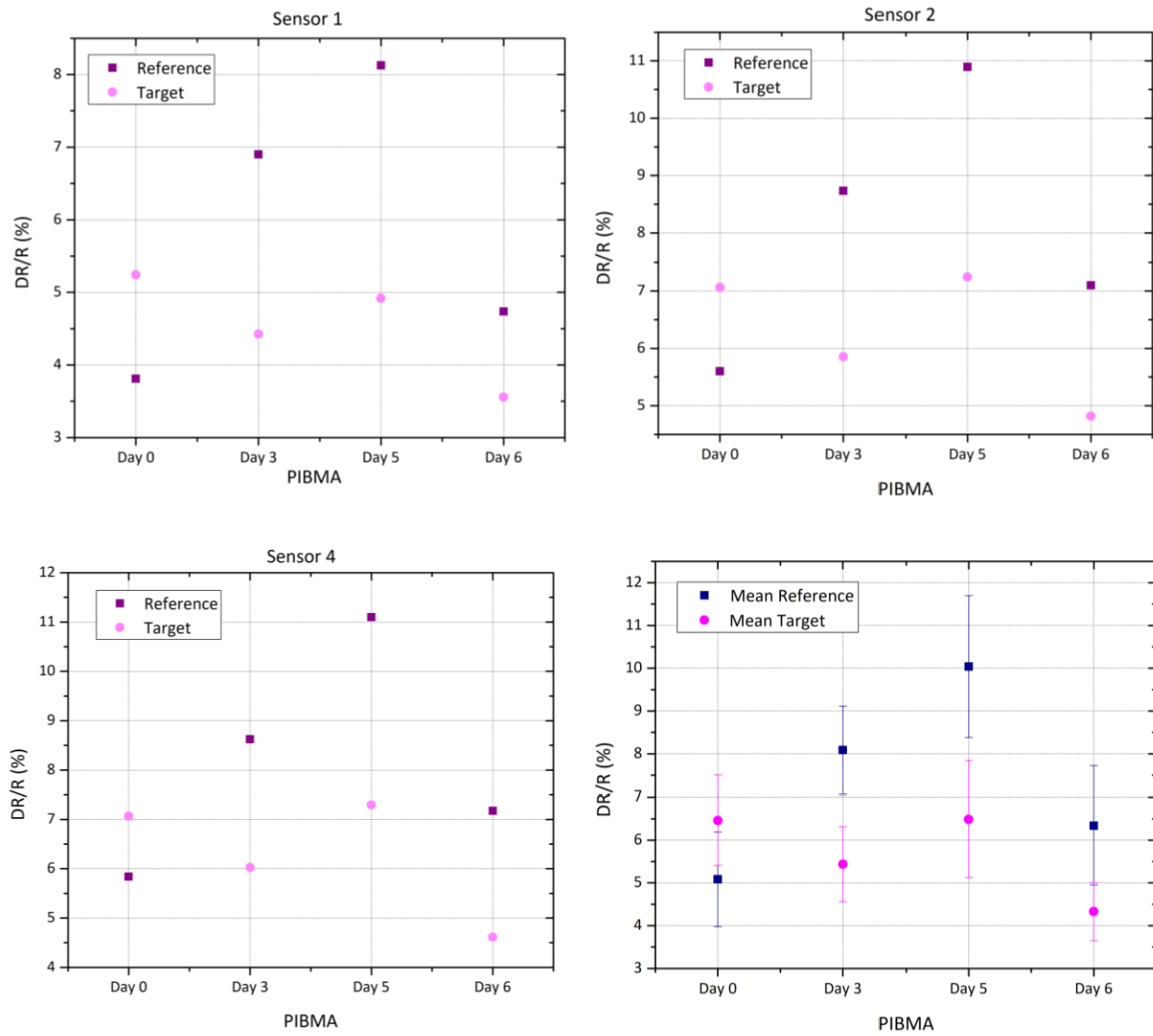
Εικόνα 27: απόκριση αισθητήρων PBMA και μέση τιμή τους

PEMA-based chemical sensors



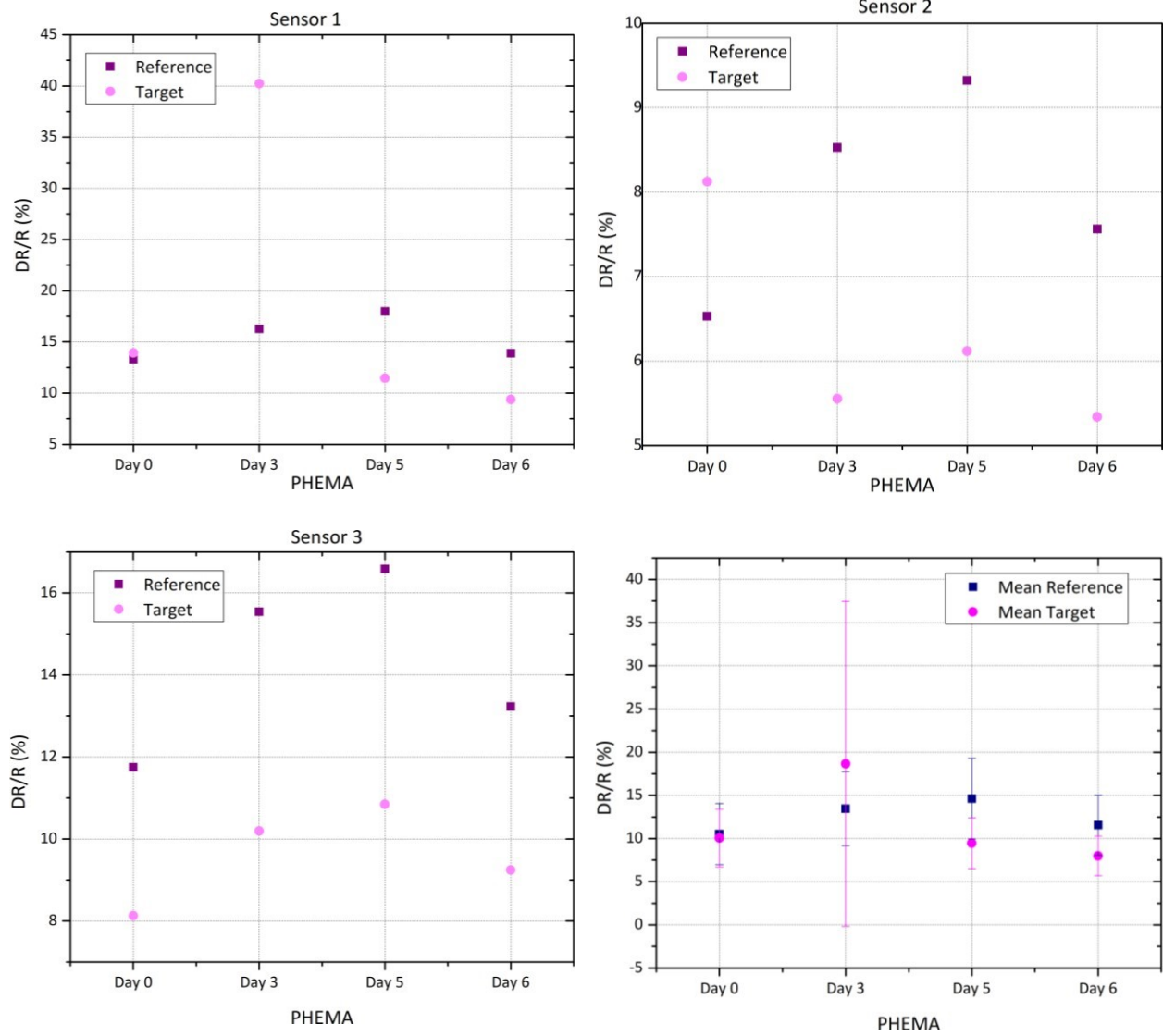
Εικόνα 28: απόκριση αισθητήρων PEMA και μέση τιμή τους

PIBMA-based chemical sensors



Εικόνα 29: απόκριση αισθητήρων PIBMA και μέση τιμή τους

PHEMA-based chemical sensor



Εικόνα 30: απόκριση αισθητήρων PHEMA και μέση τιμή τους

7.6 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Στα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται σχεδόν σε όλους τους αισθητήρες για κάθε μύκητα και κάθε μέρα μετρήσεων διάκριση μεταξύ του καρπού αναφοράς (reference) και του καρπού στόχου (target). Πιο συγκεκριμένα στους μύκητες *aspergillus ochraceus*, *aspergillus carbonarius*, *aspergillus flavus* και *penicillium expansum* η μεγαλύτερη διάκριση μεταξύ reference και target παρατηρείται στο ενδιάμεσο των διαγραμμάτων, κοντά δηλαδή στην πέμπτη μέρα. Στον *aspergillus ochraceus* έχουμε δύο φορές πολύ μεγάλο διαχωρισμό, ο ένας στην όγδοη μέρα και ο άλλος στην εικοστή πρώτη μέρα. Εξαιρέση αποτελεί ο *Rhizopus nigricans* όπου γενικά η διάκριση είναι ελάχιστη και κατά τη διάρκεια των πειραμάτων η απόκριση των αισθητήρων καθώς το μίγμα αερίων περνούσε από μέσα τους δεν άλλαζε σχεδόν καθόλου σε σχέση με την ηρεμία (χωρίς να περνά αέριο).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

8.1 Μέθοδος Principal component analysis (PCA)

Στο κομμάτι αυτό χρησιμοποιούμε μία μέθοδο ανάλυσης δεδομένων την PCA που κύριος σκοπός της είναι να παίρνει ένα σύνολο δεδομένων που έχουν πολλές συνιστώσες και να τις μετατρέπει σε δύο απεικονίζοντας το αποτέλεσμα σε ένα δισδιάστατο γράφημα. Σκοπός μας είναι να έχουμε καλύτερη εικόνα για τη διάκριση αρχικά μεταξύ του reference και του target για όλους τους αισθητήρες μαζί αλλά και να κάνουμε ένα διάγραμμα που να συμπεριλαμβάνει όλους τους μύκητες ώστε να εξετάσουμε αν είναι εφικτή η διάκριση μεταξύ τους.

Η λειτουργία της PCA είναι η εξής:

Δεδομένου ότι η PCA είναι ευαίσθητη στην κλίμακα των δεδομένων, το πρώτο βήμα είναι η κανονικοποίηση των δεδομένων, έτσι ώστε κάθε χαρακτηριστικό να έχει μέσο όρο μηδέν και τυπική απόκλιση ένα. Αυτό εξασφαλίζει ότι όλες οι μεταβλητές συμβάλλουν εξίσου στην ανάλυση.

Έπειτα υπολογίζεται ο πίνακας συνδιακύμανσης έτσι ώστε να γίνει κατανοητός ο τρόπος με τον οποίο τα χαρακτηριστικά των δεδομένων σχετίζονται μεταξύ τους. Καταγράφεται η διακύμανση μεταξύ των διαφόρων χαρακτηριστικών (πώς οι μεταβολές σε ένα χαρακτηριστικό σχετίζονται με τις μεταβολές σε ένα άλλο).

Στη συνέχεια υπολογίζονται τα ιδιοδιανύσματα και οι ιδιοτιμές του πίνακα συνδιακύμανσης. Τα ιδιοδιανύσματα αντιπροσωπεύουν τις κατευθύνσεις της μέγιστης διακύμανσης (οι κύριες συνιστώσες) και οι ιδιοτιμές αντιπροσωπεύουν το μέγεθος της διακύμανσης σε αυτές τις κατευθύνσεις.

Οι ιδιοτιμές ταξινομούνται κατά φθίνουσα σειρά όπως επίσης και τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα. Οι κύριες συνιστώσες με τις υψηλότερες ιδιοτιμές εξηγούν τη μεγαλύτερη διακύμανση των δεδομένων.

Δημιουργείται ένας πίνακας προβολής χρησιμοποιώντας τα επιλεγμένα ιδιοδιανύσματα. Υπάρχει η δυνατότητα επιλογής του αριθμού των συνιστωσών ανάλογα με την επιθυμητή διακύμανση, η οποία συχνά καθορίζεται από τη σωρευτική εξηγούμενη διακύμανση.

Τέλος, τα αρχικά δεδομένα προβάλλονται στο νέο σύνολο κύριων συνιστωσών, μειώνοντας τη διαστατικότητα τους, διατηρώντας παράλληλα τα πιο σημαντικά μοτίβα.

Αυτό το μετασχηματισμένο σύνολο δεδομένων αποτυπώνει πλέον τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των αρχικών δεδομένων, αλλά σε λιγότερες διαστάσεις, καθιστώντας το ευκολότερο στην οπτικοποίηση και την ανάλυση.

8.2 Βήματα

Τα βήματα για την κατασκευή του κώδικα με τη χρήση της βιβλιοθήκης scikit-learn της Python είναι τα εξής:

- 1) Αρχικά επιλέγουμε τις απαραίτητες βιβλιοθήκες. Ο κώδικας είναι ο εξής:

```
import pandas as pd
```

```
import numpy as np
```

```
import matplotlib.pyplot as plt
```

```
from sklearn.decomposition import PCA
```

```
from sklearn.preprocessing import StandardScaler
```

pandas για χειρισμό και ανάλυση δεδομένων.

numpy για αριθμητικές πράξεις.

matplotlib.pyplot για τη σχεδίαση.

sklearn.decomposition.PCA για την ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA).

sklearn.preprocessing.StandardScaler για την τυποποίηση των χαρακτηριστικών.

2) Στη συνέχεια εισάγουμε τα δεδομένα που ουσιαστικά είναι οι μέσες τιμές $\Delta R/R\%$ των αισθητήρων κάθε πολυμερούς με τη διάκριση reference/target και μέρα μέτρησης.

3) Κατόπιν με το παρακάτω βήμα:

```
df = pd.DataFrame(data, columns = ['PBMA', 'PEMA', 'PIBMA', 'PHEMA', 'target'])
```

δημιουργούμε ένα Dataframe δηλαδή ένα πλαίσιο δεδομένων με 5 στήλες. Οι 4 πρώτες για κάθε έναν αισθητήρα και η τελευταία δείχνει αν πρόκειται για reference ή target αλλά και ποια μέρα μέτρησης έχουμε.

4) Με το βήμα:

```
features = ['PBMA', 'PEMA', 'PIBMA', 'PHEMA']
```

```
x = df.loc[:, features].values
```

```
y = df.loc[:, ['target']].values
```

χωρίζουμε τις τιμές των αισθητήρων σε μεταβλητή x και την τελευταία στήλη που αφορά καρπό και ημέρα σε μεταβλητή y

```
5) x = StandardScaler().fit_transform(x)
```

```
6) pd.DataFrame(data = x, columns = features).head()
```

Με αυτά τα βήματα τυποποιούμε τα χαρακτηριστικά αφαιρώντας τη μέση τιμή και κλιμακώνοντας τη διακύμανση στη μονάδα της διακύμανσης. Η τυποποίηση είναι σημαντική για την PCA, καθώς είναι ευαίσθητη στις αποκλίσεις των χαρακτηριστικών.

7) Εφαρμόζουμε την PCA και τη μειώνουμε τις διαστάσεις των δεδομένων από 4 σε 2

```
pca = PCA(n_components=2)
```

```
principalComponents = pca.fit_transform(x)
```

8) Στη συνέχεια εφαρμόζουμε κάποιες συναρτήσεις με σκοπό την σωστή αποθήκευση των δεδομένων στο πρόγραμμα με τον παρακάτω κώδικα:

```
principalDf = pd.DataFrame(data = principalComponents, columns = ['principal component 1', 'principal component 2'])
```

```
finalDf = pd.concat([principalDf, df[['target']], axis = 1)
```

- 9) Το τελευταίο βήμα πριν κάνουμε το διάγραμμα είναι η εξαγωγή του ποσοστού της διακύμανσης από κάθε μία από τις 2 συνιστώσες

```
var_ratio = pca.explained_variance_ratio_
```

- 10) Τέλος με τον παρακάτω κώδικα:

```
fig = plt.figure(figsize = (4,4), dpi=200)
```

```
ax = fig.add_subplot(1,1,1)
```

```
ax.set_xlabel('PC1 ({:.5}%)' .format(str(var_ratio[0]*100)), fontsize = 15)
```

```
ax.set_ylabel('PC2 ({:.5}%)' .format(str(var_ratio[1]*100)), fontsize = 15)
```

```
ax.set_title('2 Component PCA', fontsize = 20)
```

```
targets = ['ref', 'tar']
```

```
colors = ['r', 'g']
```

```
for target, color in zip(targets, colors):
```

```
    indicesToKeep = finalDf['target'] == target
```

```
    ax.scatter(finalDf.loc[indicesToKeep, 'principal component 1'],
```

```
              finalDf.loc[indicesToKeep, 'principal component 2'],
```

```
              c = color, s = 50)
```

α) Δημιουργούμε ένα διάγραμμα με καθορισμένο μέγεθος και ανάλυση σχήματος.

β) Επισημαίνουμε τους άξονες x και y με την εξηγούμενη διακύμανση των κύριων συνιστωσών.

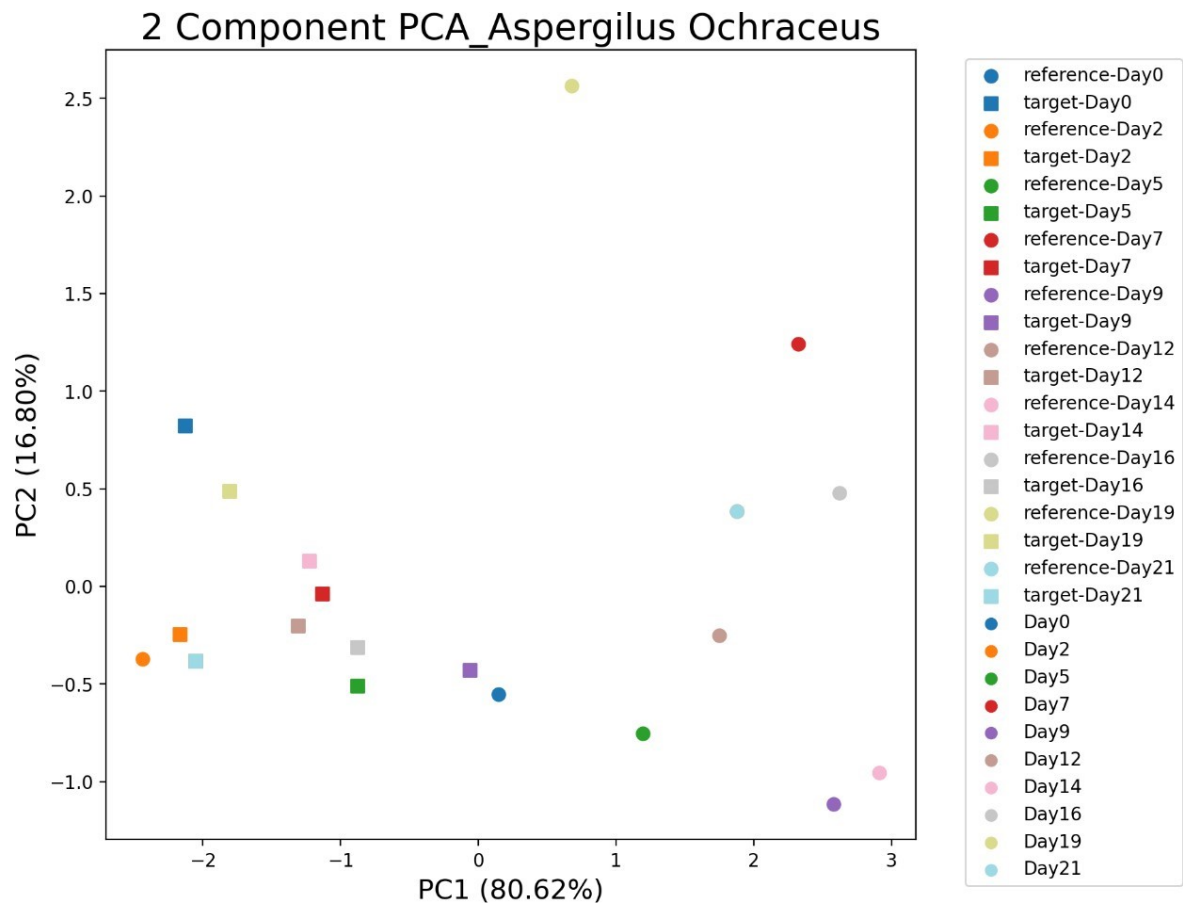
γ) Ορίζουμε τον τίτλο του διαγράμματος.

δ) Ορίζουμε τις ετικέτες στόχων ('ref' και 'tar') και τα αντίστοιχα χρώματα ('r' για κόκκινο, 'g' για πράσινο).

ε) Σχεδιάζουμε τις κύριες συνιστώσες, χρωματίζοντας τα σημεία με βάση την ετικέτα στόχου τους.

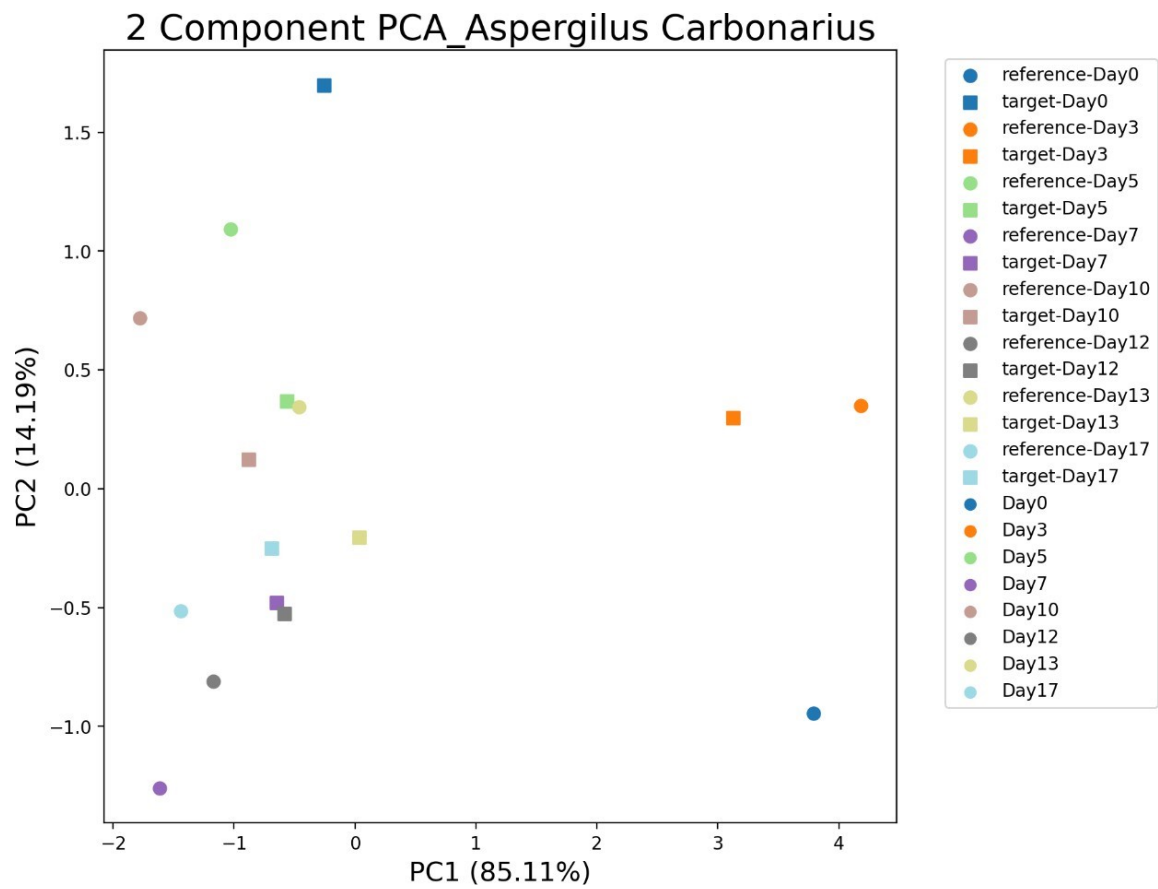
8.3 Γραφικές παραστάσεις μεθόδου PCA

8.3.1 *Aspergillus ochraceus*



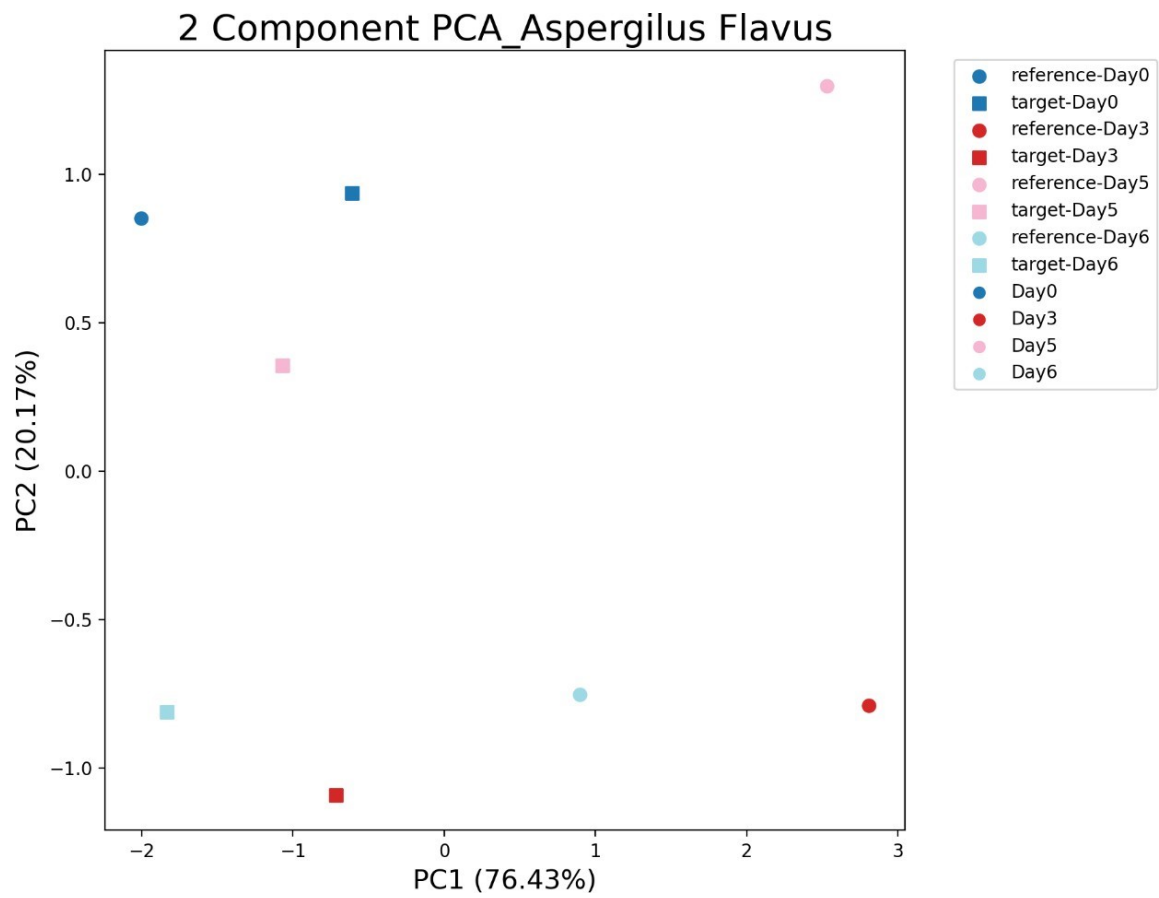
Εικόνα 31: Απεικόνιση μεθόδου PCA για το μύκητα *aspergillus ochraceus*

8.3.2 *Aspergillus Carbonarius*



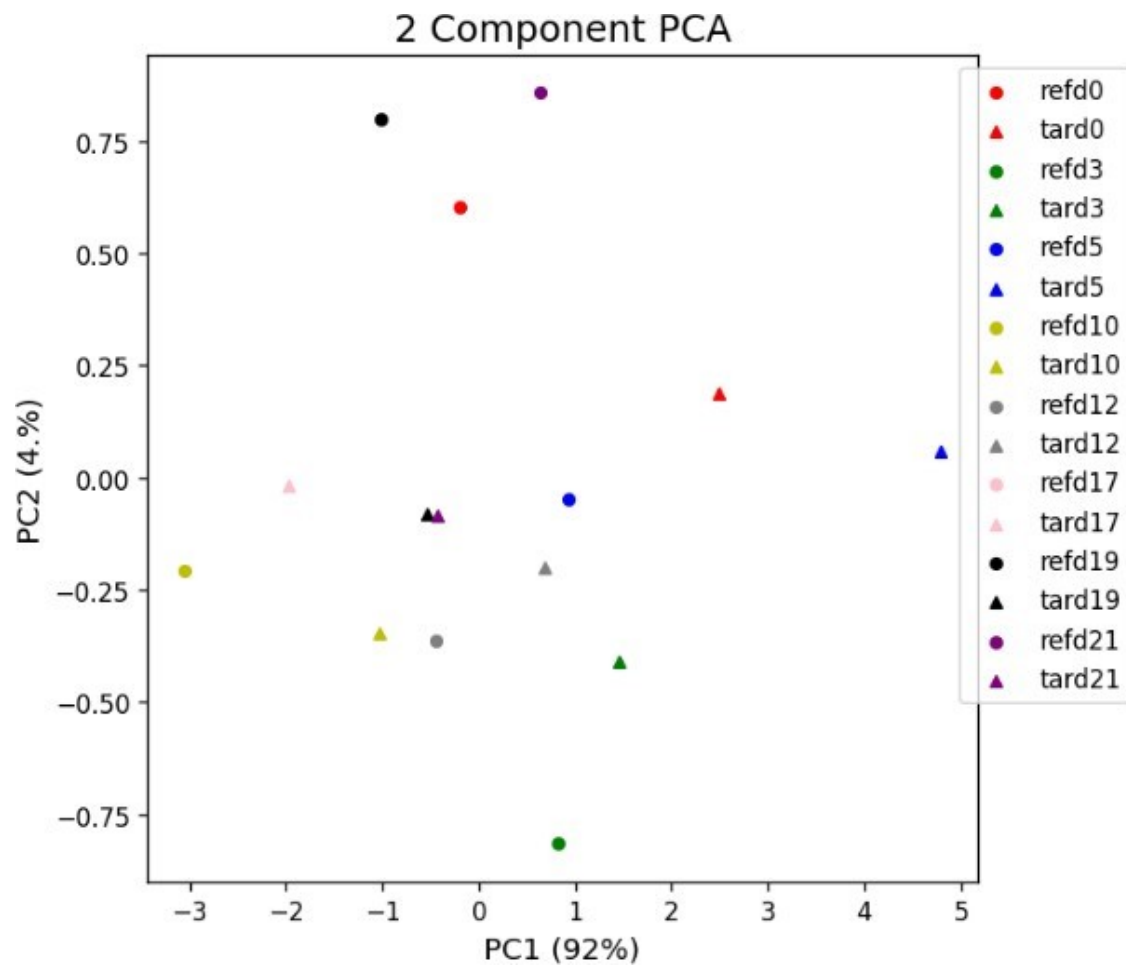
Εικόνα 32: Απεικόνιση μεθόδου PCA για το μύκητα *aspergillus carbonarius*

8.3.3 *Aspergillus Flavus*



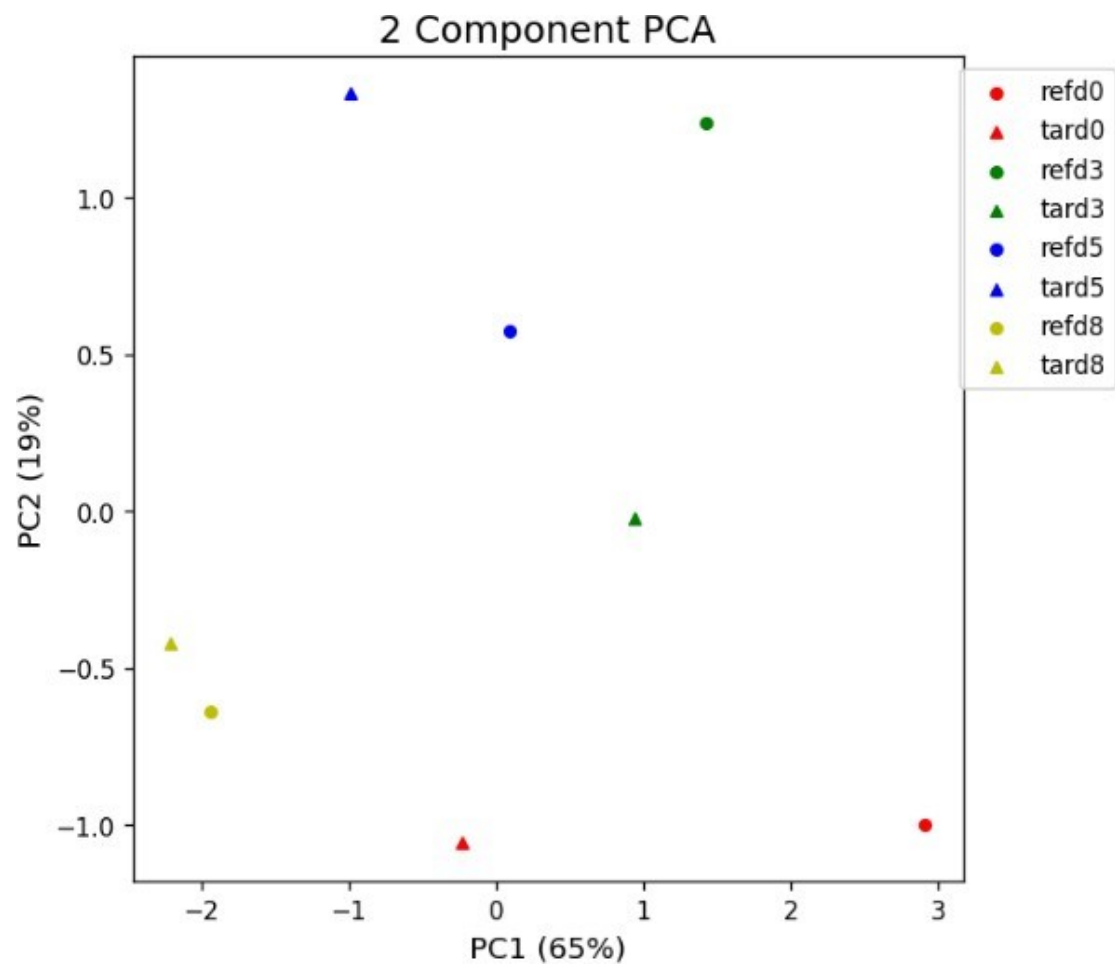
Εικόνα 33: Απεικόνιση μεθόδου PCA για το μύκητα *aspergillus flavus*

8.3.4 *Penicillium expansum*



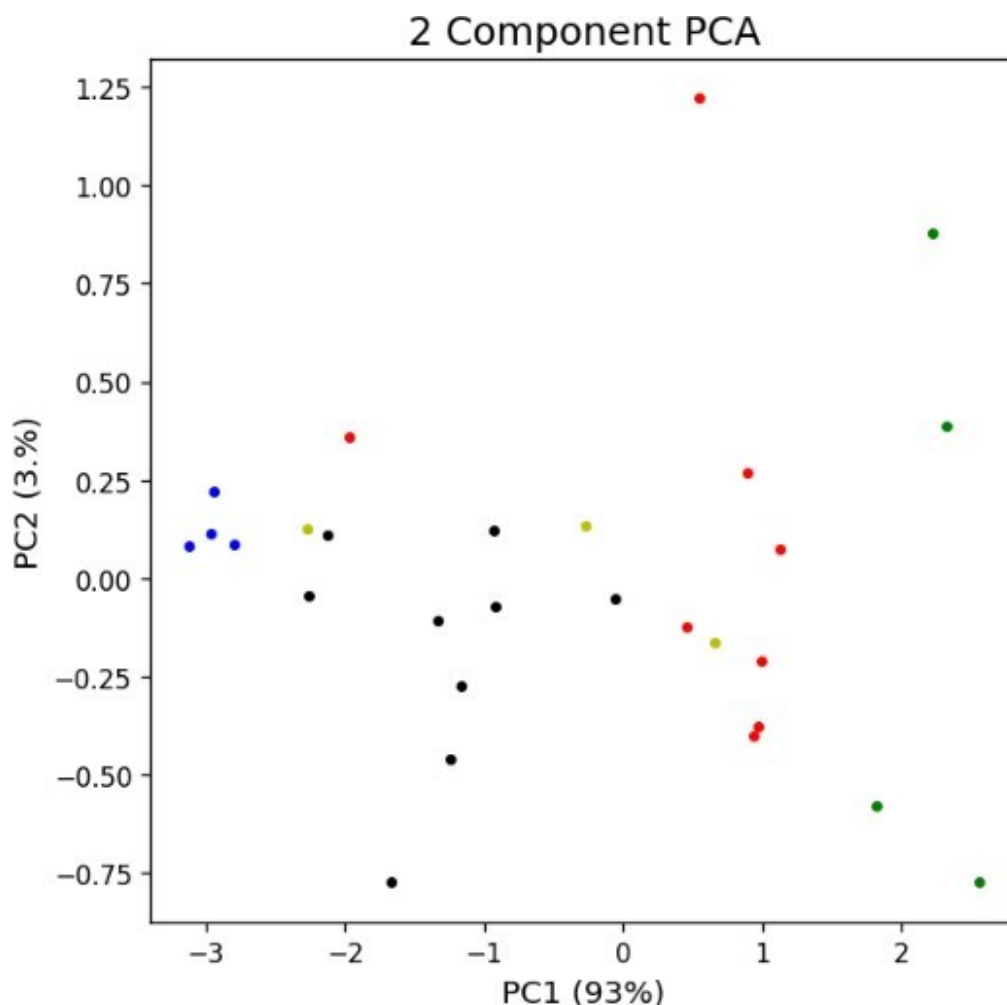
Εικόνα 34: Απεικόνιση μεθόδου PCA για το μύκητα *penicillium expansum*

8.3.5 *Rhizopus nigricans*



Εικόνα 35: Απεικόνιση μεθόδου PCA για το μύκητα *Rhizopus nigricans*

8.3.6 Συνδυασμός μυκήτων



Εικόνα 36: Συνδυαστική PCA για όλους τους μύκητες, μπλε χρώμα: *Rhizopus nigricans*, μαύρο χρώμα: *aspergillus ochraceus*, κόκκινο χρώμα: *aspergillus carbonarius*, πράσινο χρώμα: *aspergillus flavus*, κίτρινο χρώμα: *penicillium expansum*

8.4 Σχολιασμός αποτελεσμάτων και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Στα παραπάνω διαγράμματα με την μέθοδο PCA γίνονται φανερά τα εξής: κατ' αρχάς στον *aspergillus ochraceus* παρατηρούμε τον καλύτερο διαχωρισμό μεταξύ reference και target για όλο το διάστημα των μετρήσεων και έπειτα στον *aspergillus flavus* αν και μελετήθηκε για σχετικά μικρό χρονικό διάστημα. Στους υπόλοιπους μύκητες δεν είναι εντελώς διαχωρισμένοι οι δύο καρποί. Είναι μεν για κάθε μέρα ξεχωριστά διαχωρισμένοι, δηλαδή δίνουν διαφορετική απόκριση στους αισθητήρες πράγμα που μας δίνει τη δυνατότητα να ξεχωρίζουμε τα δύο δείγματα, αλλά δεν υπάρχει συγκεκριμένο μοτίβο ανάπτυξης των VOCs τους καθ' όλη την διάρκεια των μετρήσεων.

Αυτό όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος μπορεί να οφείλεται σε πληθώρα από παράγοντες. Ενδεχομένως σχετίζεται με το γεγονός ότι για κάθε μύκητα η παραγωγή των οργανικών ενώσεων δεν είναι γραμμική με το πέρασμα των ημερών αλλά η αφθονία των ενώσεων ποικίλει, μπορεί για παράδειγμα κάποια από τις πρώτες μέρες να παραχθούν πολλές αλδεϋδες και αλκοόλες και μετά από λίγες μέρες να μειωθεί η αφθονία τους στο δείγμα.(Lin et al., 2022) , (Capuano et al., 2020). Σύμφωνα με μια μελέτη παραγωγής VOC σε κλειστούς χώρους υποστηρίχθηκε ότι συνήθως σε συνθήκες χαμηλής ανταλλαγής αέρα και αντίστοιχης συσσώρευσης διοξειδίου του άνθρακα μύκητες με υψηλή βιομάζα είναι σε θέση να εκπέμπουν περισσότερους δευτερογενείς μεταβολίτες (π.χ. εστέρες), γεγονός που είναι ικανό να επηρεάσει την απόκριση των αισθητήρων μέρα με τη μέρα μιας και η αισθητήρια διάταξή μας αντιδρά διαφορετικά ανάλογα με την οργανική ένωση. Επιπλέον, η κατάσταση επηρεάζεται και από τις διακυμάνσεις της υγρασίας. Κάτω από μια κυμαινόμενη σχετική υγρασία η ανάπτυξη μπορεί ή να διακοπεί ή να επιταχυνθεί με επιπτώσεις στην εκπομπή VOCs. Όπως είδαμε και στα πειράματά μας η υγρασία δεν παρέμενε σταθερή με το πέρασμα των ημερών και για κάθε μύκητα ξεχωριστά αλλά και μεταξύ του κάθε μύκητα.(Matysik et al., 2008)

Ένας ακόμη παράγοντας που είναι δυνατόν να επηρεάσει την αφθονία των VOCs είναι ο χρόνος καλλιέργειας, με αποτέλεσμα ακόμα και για παρόμοιες οργανικές ενώσεις, υπάρχει πιθανότητα οι αισθητήρες να αντιδρούν διαφορετικά για κάθε μύκητα.(Capuano et al., 2020). Επιπρόσθετα σύμφωνα με κάποιες μελέτες εξίσου καθοριστικό ρόλο για την ποσότητα των παραγόμενων οργανικών ενώσεων παίζει και το υπόστρωμα στο οποίο έχει καλλιεργηθεί ο μύκητας, σε σημείο που διαφορετικός καρπός με τον ίδιο μύκητα μπορεί να δίνει διαφορετικά VOCs(Kuske et al., 2005). Στα πειράματά μας μελετάμε καλαμπόκι εμβολιασμένο με μύκητα, οπότε είναι απαραίτητο να σημειωθεί πως είναι αρκετά ξηρό και πιο δύσκολα ανιχνεύσιμο σε σχέση για παράδειγμα με το καλαμπόκι που χρησιμοποιείται για το τάισμα των πτηνών που έχει περισσότερη υγρασία. Επίσης πρέπει να αναφερθεί πως στο συγκεκριμένο πείραμα δε μελετήσαμε ακριβώς ποιες οργανικές ενώσεις παράγονται από κάθε καρπό απλά την απόκριση των αισθητήρων σε αυτές. Ωστόσο σίγουρα και το μη εμβολιασμένο καλαμπόκι παράγει οργανικές ενώσεις που μπορεί να προκαλούν παρόμοια απόκριση στους αισθητήρες μας και επομένως να μην βλέπουμε την επιθυμητή διάκριση ανάμεσα στους δύο καρπούς. Σε κάποιες άλλες μελέτες βρέθηκε πως σε θρεπτικό μέσο υψηλής

περιεκτικότητας σε θρεπτικά συστατικά, μη τοξινογόνα στελέχη μυκήτων απελευθέρωσαν περισσότερα πτητικά από τα τοξινογόνα. (Pennerman et al., 2016)

Όλα αυτά λοιπόν είναι ικανά να επηρεάσουν την παραγωγή ενώσεων από τους μύκητες. Ωστόσο, το θετικό είναι ότι στο συνδυαστικό διάγραμμα παρατηρούμε πως υπάρχει καλή διάκριση μεταξύ των τεσσάρων από τους πέντε μύκητες, δηλαδή ο καθένας βρίσκεται σε μία συγκεκριμένη περιοχή του γραφήματος και δεν υπάρχει επικάλυψη με εξαίρεση τον *penicillium expansum* του οποίου οι μετρήσεις συμπίπτουν αρκετά με του *aspergillus ochraceous* και του *aspergillus carbonarius*.

Συμπερασματικά, και λαμβάνοντας υπ' όψη τα παραπάνω μπορούμε να πούμε πως η χρήση χημικών αισθητήρων νανοσωματιδίων είναι αρκετά υποσχόμενη ως προς την ανίχνευση των πτητικών ενώσεων μυκήτων και κατ' επέκταση τη διάκριση μεταξύ του κάθε μύκητα καθώς αποτελεί μία άκρως οικονομική μέθοδο πρόωρης γνώσης της ανάπτυξης μυκήτων στην ξηρά τροφή. Ένα σημαντικό που αξίζει να αναφερθεί είναι πως κάθε μέρα ξεχωριστά με ελάχιστες εξαιρέσεις είναι φανερό η διάκριση μεταξύ του reference και του target. Παρ' όλα αυτά ίσως χρειάζεται περαιτέρω μελέτη σχετικά με την επίδραση της υγρασίας και της θερμοκρασίας στην ανάπτυξη των μυκήτων και στην παραγωγή οργανικών ενώσεων τους.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα στις επόμενες μελέτες πάνω στο συγκεκριμένο θέμα θα μπορούσαν να βελτιωθούν τα εξής:

Πρώτον, θα μπορούσαν να δοκιμαστούν άλλα πολυμερικά υμένια στους αισθητήρες που πιθανώς να ανιχνεύουν καλύτερα τις πτητικές ουσίες των μυκήτων.

Δεύτερον, μια αλλαγή θα ήταν να δοκιμαστεί καλαμπόκι με περισσότερη υγρασία ή και κάποιος άλλος καρπός.

Έπειτα, επιβάλλεται να δοκιμαστούν και υψηλότερες θερμοκρασίες κατά τις μετρήσεις μιας και με αύξηση της θερμοκρασίας είναι πιθανό να αναπτυχθεί ταχύτερα ο μύκητας.

Τέλος, σημαντικό ρόλο παίζουν και οι συνθήκες υγρασίας, οπότε θα μπορούσε να γίνει καλύτερη απομόνωση της πειραματικής διάταξης ώστε να ελέγχεται σε πιο σταθερή τιμή η σχετική υγρασία.

Βιβλιογραφία

- Bautista-Baños, S., Bosquez-Molina, E., Barrera-Necha, L.L., 2014. *Rhizopus stolonifer* (Soft Rot), in: Bautista-Baños, S. (Ed.), Postharvest Decay. Academic Press, San Diego, pp. 1–44. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411552-1.00001-6>
- Bennett, S.E.B.J.W., 2007. An Overview of the Genus *Aspergillus*, in: The *Aspergilli*. CRC Press.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Capuano, R., Paba, E., Mansi, A., Marcelloni, A.M., Chiominto, A., Proietto, A.R., Zampetti, E., Macagnano, A., Lvova, L., Catini, A., Paolesse, R., Tranfo, G., Di Natale, C., 2020. *Aspergillus* Species Discrimination Using a Gas Sensor Array. *Sensors* 20, 4004. <https://doi.org/10.3390/s20144004>
- Cheli, F., Ottoboni, M., Fumagalli, F., Mazzoleni, S., Ferrari, L., Pinotti, L., 2023. E-Nose Technology for Mycotoxin Detection in Feed: Ready for a Real Context in Field Application or Still an Emerging Technology? *Toxins* 15, 146. <https://doi.org/10.3390/toxins15020146>
- Errampalli, D., 2014. *Penicillium expansum* (Blue Mold), in: Bautista-Baños, S. (Ed.), Postharvest Decay. Academic Press, San Diego, pp. 189–231. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411552-1.00006-5>
- Hocking, A.D., 2006. *Aspergillus* and related teleomorphs, in: Blackburn, C. de W. (Ed.), Food Spoilage Microorganisms, Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. Woodhead Publishing, pp. 451–487. <https://doi.org/10.1533/9781845691417.4.451>
- Karlshøj, K., Nielsen, P.V., Larsen, T.O., 2007. Differentiation of closely related fungi by electronic nose analysis. *J. Food Sci.* 72, M187–192. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00399.x>
- Khan, Ibrahim, Saeed, K., Khan, Idrees, 2019. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab. J. Chem.* 12, 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- Kuske, M., Romain, A.-C., Nicolas, J., 2005. Microbial volatile organic compounds as indicators of fungi. Can an electronic nose detect fungi in indoor environments? *Build. Environ.* 40, 824–831. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2004.08.012>
- Lin, H., Wang, F., Duan, Y., Kang, W., Chen, Q., Xue, Z., 2022. Early detection of wheat *Aspergillus* infection based on nanocomposite colorimetric sensor and multivariable models. *Sens. Actuators B Chem.* 351, 130910. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130910>
- Matysik, S., Herbarth, O., Mueller, A., 2008. Determination of volatile metabolites originating from mould growth on wall paper and synthetic media. *J. Microbiol. Methods* 75, 182–187. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2008.05.027>
- Pennerman, K.K., AL-Maliki, H.S., Lee, S., Bennett, J.W., 2016. Fungal Volatile Organic Compounds (VOCs) and the Genus *Aspergillus*, in: Gupta, V.K. (Ed.), New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering. Elsevier, Amsterdam, pp. 95–115. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63505-1.00007-5>
- Ribeiro, L.S., de Souza, M.L., Lira, J.M.S., Schwan, R.F., Batista, L.R., Silva, C.F., 2023. Volatile compounds for biotechnological applications produced during competitive interactions between yeasts and fungi. *J. Basic Microbiol.* 63, 658–667. <https://doi.org/10.1002/jobm.202200409>

- Schnürer, J., Olsson, J., Börjesson, T., 1999. Fungal Volatiles as Indicators of Food and Feeds Spoilage. *Fungal Genet. Biol.* 27, 209–217.
<https://doi.org/10.1006/fgbi.1999.1139>
- Sinha, G.R., 2020. *Advances in Modern Sensors: Physics, design, simulation and applications*. IOP Publishing.
- Skotadis, E., Kanaris, A., Aslanidis, E., Kalatzis, N., Chatzipapadopoulos, F., Marianos, N., Tsoukalas, D., 2021. Identification of Two Commercial Pesticides by a Nanoparticle Gas-Sensing Array. *Sensors* 21, 5803.
<https://doi.org/10.3390/s21175803>
- Skotadis, E., Tanner, J.L., Stathopoulos, S., Tsouti, V., Tsoukalas, D., 2012. Chemical sensing based on double layer PHEMA polymer and platinum nanoparticle films. *Sens. Actuators B Chem.*, Selected Papers presented at Eurosensors XXV 175, 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.12.058>
- Van Der Merwe, K.J., Steyn, P.S., Fourie, L., Scott, D.B., Theron, J.J., 1965. Ochratoxin A, a Toxic Metabolite produced by *Aspergillus ochraceus* Wilh. *Nature* 205, 1112–1113. <https://doi.org/10.1038/2051112a0>
- Zubov, P.I., Matveyev, Yu.I., Askadskii, A.A., Andryushchenko, T.A., 1980. On the swelling of polymers in vapours of low molecular liquids as exemplified by block copolymers of polystyrene with polybutadiene. *Polym. Sci. USSR* 22, 1478–1492. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(80\)90362-7](https://doi.org/10.1016/0032-3950(80)90362-7)
- Σημειώσεις Κ. Τσουκαλά μικρο-νανο αισθητήρες