

SISTEMI OLFATTIVI ARTIFICIALI: DA STRUMENTI DI RICERCA AD APPARECCHI PER IL CONTROLLO DI QUALITA' DEGLI IMBALLI ALIMENTARI

M. Suman¹, C. Ricci, E. Dalcanale

Dipartimento di Chimica Organica ed Industriale, Università di Parma, INSTM UdR Parma.
Parco Area delle Scienze, 17/A - 43100 PARMA

L. Sensi²

Ricerca e Sviluppo, ISE - Ingegneria dei Sistemi Elettronici srl
Via Nuova 128 - 56010 Migliarino Pisano - Vecchiano (Pisa)

U. Bersellini³

Laboratori Centrali, Barilla Alimentare SpA
Via Mantova 166 - 43100 PARMA

INTRODUZIONE

Il problema dell'identificazione e del controllo delle componenti volatili derivanti da processi industriali inerenti alla produzione e la commercializzazione dei prodotti alimentari rappresenta, nel presente, una delle questioni di maggiore interesse per la determinazione della qualità del prodotto finito. Tra i vari controlli che possono essere eseguiti su di un alimento, sicuramente non sono da trascurare quelli inerenti gli imballi di copertura e di protezione del prodotto tal quale dall'ambiente esterno sono essenziali.

Gli imballi utilizzati per i prodotti alimentari, in genere, sono multistrati flessibili frequentemente stampati e/o verniciati, all'interno dei quali è possibile ritrovare un gran numero di sostanze organiche potenzialmente capaci di sprigionare odori sgradevoli o comunque componenti volatili, come ad esempio residui di monomeri derivanti dai materiali plastici di base, solventi, additivi di inchiostri, vernici di sovrastampa, additivi delle materie plastiche di base (antiossidanti, stabilizzanti termici e radiativi, plastificanti, espandenti,...), adesivi e primer di accoppiamento e loro solventi [1]. Le analisi tradizionali eseguite per valutare la qualità di questi imballi sono principalmente due:

- analisi gascromatografica in spazio di testa statico con rivelatore a ionizzazione di fiamma (metodo UNI U59.0B.162.0);
- analisi sensoriale olfattiva (Normativa UNI 10192).

Entrambe queste tecniche contribuiscono alla qualificazione del complesso organolettico di un imballo, ma sono soggette a forti limitazioni.

¹ E-mail: suman@nemo.unipr.it

² E-mail: lsensi.ise@interbusiness.it

³ E-mail: u.bersellini@barilla.it

L'**analisi gascromatografica**, infatti, richiede lunghi tempi di analisi, personale addetto con un'adeguata preparazione e la costruzione di una curva di calibrazione con l'inserimento di tutti i solventi che si presumono possano essere presenti negli imballi.

L'**analisi organolettica**, dall'altro lato, impedisce di eseguire elevati controlli quotidiani, poiché si basa sul giudizio di pochi assaggiatori che possono testare solo un ridotto numero di campioni per seduta (per evitare la saturazione dei recettori olfattivi); inoltre il personale addetto deve essere addestrato e costantemente mantenuto in allenamento per garantire risposte affidabili. Attualmente l'analisi olfattiva è svolta con due differenti metodologie:

- *Analisi sensoriale in beute*: vengono prelevati dei provini di materiale dalle zone di massima coprenza di stampa e vengono introdotti in beute ricoperte di film alluminato; si lasciano condizionare per tempi e temperature prestabilite e successivamente vengono fatte fiutare agli assaggiatori che confrontando l'odore della beuta contenente il provino con quello di una beuta vuota condizionata nelle stesse modalità (bianco di riferimento). Gli assaggiatori devono esprimere un giudizio compreso tra 0 (nessuna differenza di odore) e 4 (differenza di odore molto netta), il risultato finale si ottiene dall'elaborazione statistica dei giudizi da loro emessi.
- *Test di Robinson*: i provini di materiale da analizzare vengono disposti in un contenitore contenente del cioccolato bianco grattugiato, in modo che tra i due substrati non ci sia contatto e possa passare aria. I contenitori vengono condizionati per tempi e temperature determinate, durante le quali le sostanze contaminanti possono passare dal provino al prodotto. Gli assaggiatori dovranno riconoscere, fra tre campioni di cioccolato, l'unico che è entrato in contatto con le molecole contaminanti.

Alla luce di queste considerazioni si è pensato di ricorrere all'utilizzo di **sistemi olfattivi artificiali (SOA)** [2], detti anche **nasi elettronici**, incentivati soprattutto dal grande sviluppo che la tecnologia dei sensori e dei sistemi di elaborazione dati hanno subito negli ultimi anni. Il naso elettronico è uno strumento formato da un array di sensori con parziale specificità e un appropriato sistema di trattamento dati, in grado di caratterizzare e riconoscere odori semplici e complessi giungendo così a valutazioni comparabili a quelle umane. Le principali procedure statistiche impiegate per l'elaborazione dei dati sono le seguenti:

- *analisi delle componenti principali (PCA)*: questo tipo di analisi è una tecnica statistica (il metodo di calcolo è noto fin dal 1933) che trasforma, in modo lineare, un insieme originario di variabili correlate in un insieme più piccolo di variabili non correlate, che rappresenta la maggior parte dell'informazione presente nell'insieme originario.

Lo scopo è pertanto, quello di ridurre la dimensionalità dell'insieme originario. Si noti che la PCA non ha nessuna utilità se le variabili originarie non sono correlate.

- *Analisi discriminante (DFA)*: se gli elementi (costituiti da n variabili) di un insieme di dati, possono essere raggruppati in g gruppi, questa analisi trova le combinazioni lineari delle p variabili che massimizzano il rapporto tra la varianza inter-gruppo e la varianza intra-gruppo. Pertanto, al termine del procedimento, si ottiene una trasformazione lineare dello spazio di partenza (matrice dei dati) tale che i gruppi presenti siano il più possibile separati. Le combinazioni lineari (che permettono la trasformazione dello spazio) sono note come canonical variates; poiché esse forniscono la discriminazione tra i gruppi presenti, il metodo è anche noto con il nome di discriminazione canonica (canonical discrimination). L'analisi discriminante, si applica ai risultati della discriminazione canonica e riguarda l'allocazione degli elementi appartenenti ai g gruppi distinti. L'allocazione si basa su una legge di allocazione; essa è calcolata dalle osservazioni ricavate da un training set (TS) che rappresenta un esempio noto di allocazione degli oggetti nei rispettivi gruppi. Detta regola sfrutta la distanza tra l'oggetto e una stima di posizione del gruppo (distanza di Mahalanobis).

I vantaggi del SOA rispetto alle tecniche precedentemente descritte si possono riassumere nei seguenti punti:

- tempi di risposta ridotti e quindi possibilità di maggiore campionamento su di uno stesso lotto;
- possibilità di lavorare in continuo per molte ore (sperimentalmente si è osservato che più lo strumento lavora, migliori sono i risultati);
- assenza di pretrattamenti dei campioni prima dell'analisi;
- risultati espressi in maniera semplice, sintetica e facilmente interpretabile da un utilizzatore anche inesperto.

Attualmente i problemi che si riscontrano nella messa a punto di un SOA sono quelli di garantire:

- adeguata sensibilità;
- adeguata selettività;
- ripetibilità e riproducibilità delle misure

L'ottimizzazione di questi parametri dipende essenzialmente dalla tipologia di sensori adottati; attualmente in commercio sono disponibili quattro diverse tipologie:

- Sensori **MOS** (Metal Oxide Semiconductors). Sono costituiti da una lamina ceramica riscaldata internamente da una resistenza elettrica, ricoperta in superficie da uno strato di film di ossidi semiconduttori.

Gli ossidi di metalli utilizzati possono essere di due tipi:

- semiconduttori donatori o di tipo “n” (principalmente sono ossido di zinco, biossido di stagno, biossido di titanio e ossidi di ferro III)
- semiconduttori accettori o di tipo “p” (principalmente ossidi di nichel e cobalto)

L'ossido semiconduttore attualmente più utilizzato nella costruzione di sensori MOS commerciali è il biossido di stagno (SnO_2).

Il principio di funzionamento di questo tipo di sensori si basa su una diminuzione della resistenza elettrica causata dall'ossidazione superficiale delle sostanze che compongono l'aroma e dalla riduzione dell'ossigeno precedentemente adsorbito ed attivato sulla superficie del sensore stesso. Questi sensori sono caratterizzati da bassa selettività, elevata sensibilità (fino ai ppb), alta resistenza all'umidità e lunga durata nel tempo (3-5 anni).

- Sensori **CP** (Conductive Polymers). La struttura chimica comune a tutti i principali polimeri conduttori è costituita da una catena lineare di doppi legami coniugati. Questi polimeri, nel loro stato fondamentale, sono degli isolanti: la conducibilità è ottenuta mediante il drogaggio con sali inorganici che fungono anche da catalizzatori nella fase di polimerizzazione. I PCS hanno selettività media, sensibilità ridotta (fino a 10 ppm), graduale diminuzione di conducibilità nel tempo e soffrono di “effetto memoria”, per cui la loro durata è limitata a 2-6 mesi.
- Sensori **PCS** (Polymer Composite Conductors). Questi sensori si ottengono per miscelazione di grafite con polimeri non conduttori: l'interazione delle molecole organiche volatili da analizzare provoca un rigonfiamento dei polimeri (swelling) inducendo un calo complessivo della conducibilità correlabile al coefficiente di partizione tra la fase gas e il polimero costituente il sensore. Sono caratterizzati da una buona sensibilità (fino ai ppm) e da una media selettività.
- Sensori **QCM** (Quartz Crystal Microbalance). Sono costituiti da cristalli piezoelettrici di quarzo opportunamente ricoperti da una matrice in grado di generare interazioni specifiche con gli analiti. Il loro funzionamento si basa sulla diminuzione della frequenza d'oscillazione dei cristalli in funzione dell'aumento di massa temporaneo sulla superficie del materiale dovuto all'interazione con la matrice stessa. Questi sensori possono perciò presentare un'altissima selettività [3], ma hanno sensibilità medio-bassa (fino alle decine di ppm) e risposta dipendente principalmente da variazioni di temperatura.

PARTE SPERIMENTALE

Strumenti utilizzati

Sistema gascromatografico HS-GC

- Autocampionatore: DANI HSS 86.50
Temperatura di termostatazione: 120°C
Tempo di termostatazione: 30 minuti
Temperatura del manifold: 120°C
Temperatura della linea di trasferimento: 120°C
Loop di iniezione: 1 ml dello spazio di testa
- Gascromatografo Fisons Mega HRGC 5300 per colonne capillari
Colonna: capillare Chrompack CP – WAX 52 CB in silice, 50 m x 0,32 mm
Temperatura iniettore: 250°C
Rivelatore: FID a 250°C
Temperatura forno: iso 50°C per 2 minuti
programmata a 1°C/min fino a 65°C
programmata a 10°C/min fino a 150°C iso per 10 minuti
programmata a 10°C/min fino a 200°C iso per 10 minuti
raffreddamento
Gas di trasporto: elio 70 Kpa (flusso 1,59 ml/min)
Iniettore: splitt/splitless con rapporto di splittaggio 20 : 1
Idrogeno: 1.0 Kg/cm²
Aria: 1.0 Kg/cm²
Software: Millenium (Waters)

Sistema olfattivo artificiale

- Autocampionatore semiautomatico a 16 posizioni
Temperatura di termostatazione: 60°C
Tempo di termostatazione: 10 minuti
- Naso elettronico ISENOSE 2000
Numero di sensori: 6
Tipo di sensori: ossidi semiconduttori (MOS)
Gas di trasporto: aria cromatografica secca
Flusso: 300 ml/min

Tempo di acquisizione:	120 secondi
Inizio iniezione:	10 secondi
Fine iniezione:	15 secondi
Tempo di riequilibrio:	280 secondi
Software:	Sistema di supporto alla qualità degli imballi - IseNose 1.0

Scopo del lavoro

Lo scopo del seguente lavoro consiste nel mettere a punto un naso elettronico, per valutare oggettivamente e rapidamente la qualità degli imballi alimentari e quindi la loro idoneità organolettica al confezionamento degli alimenti.

I tipi di imballo considerati sono quelli tipicamente utilizzati nel mondo alimentare e per comodità sono state divisi nelle seguenti classi:

- classe A: carta + polipropilene metallizzato
- classe B: carta + alluminio + polietilene
- classe F: polipropilene + polipropilene metallizzato
- classe H: poliestere metallizzato + polipropilene
- classe E: polipropilene + polipropilene
- classe D: polipropilene
- classe M: polietilene

Le problematiche che si sono affrontate durante questa sperimentazione sono:

- Costruire una o, quando necessario, più banche dati in modo da discriminare gli imballi considerati buoni da quelli considerati non idonei.
- Valutare la ripetibilità delle misure nel tempo, mediante una corretta procedura di campionamento, e la loro riproducibilità, procedendo all'aggiornamento delle banche dati per mantenere sotto stretto controllo l'eventuale deriva dei segnali dei sensori (il cosiddetto "drift") e poter così disporre sempre di informazioni attendibili e di utilizzo immediato. [4]

Per quanto riguarda la costruzione delle banche dati dei diversi materiali è stato necessario analizzare in modo alternato e con ordine casuale imballi buoni e imballi cattivi. Non avendo a disposizione un numero sufficiente di campioni cattivi si è appositamente messa a punto una metodica che prevede il drogaggio artificiale di imballi buoni mediante l'utilizzo di alcuni solventi che generalmente creano problemi in questo settore. Non sono stati considerati tutti i solventi, ma solo alcuni (TABELLA 1) essendo i rappresentanti di classi aventi soglie limite di impatto organolettico differenti.

Tabella 1: Solventi utilizzati e loro soglie limite

SOLVENTE	SOGLIA LIMITE (mg/mq)	
Acetato di etile	20	Soglia limite alta
Cicloesano	4	Soglia limite alta
Metossipropanolo	2	Soglia limite media
Acetilacetone	1	Soglia limite media
Toluene	0.5	Soglia limite bassa
Metossipropilacetato	0.5	Soglia limite bassa

Sono stati considerati cattivi i campioni che superavano il valore limite del 50%

Procedimento

La parte principale del lavoro consiste nella messa a punto delle condizioni operative, perché solo ottimizzando i diversi parametri è possibile ottenere una risposta significativa e un contemporaneo rapido desorbimento delle sostanze dalla superficie dei sensori, in modo da ridurre al minimo i tempi di analisi (circa 400 secondi nel presente caso).

Questa fase spesso richiede tempi più lunghi della reale acquisizione dei dati, ma è di essenziale importanza per ottenere dei risultati affidabili. I parametri che sono stati controllati ed ottimizzati sono:

- **Sensori utilizzati:** tra i sensori attualmente in commercio, si è optato per l'utilizzo dei MOS, in quanto hanno elevata sensibilità (nei casi migliori dell'ordine delle centinaia di ppb, valore soglia sicuramente inferiore a quello delle altre tecnologie) e lunga durata nel tempo. All'interno della categoria dei sensori ad ossidi semiconduttori, sono state fatte prove sia con sensori Figaro (sensori di tipo "p", semiconduttori accettori), che con sensori Capteur (sensori di tipo "n", semiconduttori donatori), ma si è preferito utilizzare la prima tipologia in quanto più robusti e stabili nel tempo.
- **Umidità del gas di trasporto:** gli imballi hanno bassissime percentuali di acqua per cui è meglio utilizzare aria cromatografica secca e controllare costantemente il valore effettivo di umidità (operazione resa possibile da un sensore apposito posizionato nella camera dei sensori), perché alti valori deprimerebbero inutilmente la risposta [5].
- **Chiusura e volume della fiala:** dopo aver fatto diverse prove, sono state utilizzate fiale da 20 ml con chiusura con setti teflonati e ghiere in alluminio.
- **Quantità di imballo:** anche in questo caso sono stati sperimentati diversi quantitativi, e si è scelto di utilizzare 50 cm².

- **Trattamento del campione prima dell'analisi:** in seguito a diverse prove si è testato che il riscaldamento del campione è fondamentale per la generazione dello spazio di testa; il trattamento è stato ottimizzato a 60°C per un minimo di 10 minuti.
- **Numero minimo di analisi richieste:** diversi studi statistici sono disponibili in letteratura [6-7] per valutare correttamente quest'aspetto. Nelle condizioni presenti in questo caso, è possibile perciò calcolare un numero di analisi necessarie per costruire una banca dati che va da un minimo di 108 ad un massimo di 360 [valore ottenuto mediante il seguente calcolo:

$$N \text{ (parametro fisso dipendente dall'approccio statistico impiegato e solitamente compreso tra 3 e 10)} \times \text{(numero di sensori)} \times \text{(numero di parametri delle curve di acquisizione scelti per l'elaborazione dei dati)} \times \text{(numero di gruppi da discriminare)}].$$
- **Preparazione dei campioni drogati con solventi:** per simulare una condizione di drogaggio di campioni considerati buoni è stata messa a punto una procedura che prevede l'introduzione in vasi da 1 litro di 32 provini di imballo da 50 cm² ciascuno prelevati dalle zone di massima coprenza di stampa. All'interno del coperchio del vaso viene inserito un disco di carta da filtro sul quale si inietta un quantitativo noto di solvente. I vasi vengono termostatati a temperature note per tempi prefissati, e poi vengono lasciati condizionare a temperatura ambiente per diverse ore. Dopo questo trattamento ogni singolo provino di imballo viene infialato in fiale da 20 ml: 30 provini saranno sottoposti al giudizio del naso elettronico e 2 saranno analizzati in gascromatografia.

RISULTATI

Valutazione della qualità degli imballi

Inizialmente sono state considerate tutte le classi di imballo insieme, considerando per ognuna due tipologie di campioni, buoni e cattivi. I risultati ottenuti sono mostrati in FIGURA 1: il naso elettronico non è riuscito a discriminare simultaneamente la qualità di tutte le classi in quanto le aree rappresentanti i campioni buoni per alcuni imballi si sovrappongono alle aree rappresentanti i campioni drogati per altre classi. E' quindi risultato indispensabile considerare singolarmente le diverse tipologie di materiali e solo successivamente provare a raggruppare alcune classi tra di loro. Durante questa prima fase si è notato, inoltre, che i campioni drogati con solventi a soglia limite alta (acetato di etile e cicloesano) si separano perfettamente dai campioni buoni, indipendentemente dalle tipologia dell'imballo per cui le analisi successive si sono concentrate solo su imballi drogati con solventi a soglia limite media (acetilacetone e metossipropanolo) e bassa (toluene e metossipropilacetato), passaggio utile anche per testare il limite inferiore di sensibilità dello strumento.

Banca dati per l'imballo: carta + polipropilene metallizzato (classe A)

Sono stati ottenuti dei risultati positivi in quanto il naso elettronico è riuscito a discriminare i campioni buoni da quelli cattivi, indipendentemente dal tipo di solvente utilizzato come drogante. Osservando più approfonditamente i risultati ci si è accorti che il naso non è riuscito a discriminare campioni drogati con metossipropanolo da quelli drogati con metossipropilacetato, tuttavia ciò non inficia il conseguimento dello scopo prefisso, ovvero quello di separare gli imballi buoni da quelli cattivi, indipendentemente dal tipo di drogante utilizzato (FIGURA 2).

Banca dati per l'imballo: carta + alluminio + polietilene (classe B)

Anche per questa classe non si sono manifestate delle difficoltà e i campioni buoni si sono separati nettamente da quelli cattivi, considerando contemporaneamente tutti i solventi utilizzati per il drogaggio. All'interno dell'area rappresentante i campioni cattivi, si è evidenziata anche questa volta una sovrapposizione tra l'area degli imballi drogati con acetilacetone, metossipropilacetato e metossipropanolo.

Sulla base dei risultati ottenuti per le due tipologie di imballo (A e B) contenenti entrambe la carta si è provato ad aggregare le banche dati costruite: come mostra FIGURA 3 si è ottenuta una perfetta separazione dei campioni buoni da quelli cattivi, per cui è possibile considerare i due imballi contemporaneamente, riducendo il numero complessivo di analisi necessarie per creare la banca dati.

Banca dati per l'imballo: polipropilene + polipropilene metallizzato (classe F) e poliestere metallizzato + polipropilene (classe H)

Le due classi di imballo sono state considerate separatamente, ottenendo delle buone discriminazioni per entrambe le categorie: sono stati completamente separati gli imballi buoni da quelli cattivi e inoltre tra le aree dei campioni drogati non si sono avute delle sovrapposizioni. Sulla base di questi risultati si è provato a considerare contemporaneamente le due banche dati, ottenendo una perfetta separazione tra gli imballi buoni e quelli drogati (FIGURA 4) e, inoltre, i campioni drogati con gli stessi solventi si sono posizionati nella stessa zona, indipendentemente dal materiale.

Banca dati per l'imballo: polipropilene + polipropilene (classe E)

Questo materiale è stato utilizzato per il controllo del drift dei sensori durante la costruzione di tutte le banche dati per tutte le tipologie di imballi, per cui è stato raggiunto un numero di analisi pari a circa 500, valore decisamente superiore a quello realmente necessario.

Questo ha portato a una sovrapposizione delle zone di classificazione tra i campioni buoni e quelli drogati, condizione che cambia completamente se il numero totale di analisi viene ridotto. Da queste prove si è potuto riscontrare che, nelle nostre condizioni di analisi, il numero ottimale di dati da utilizzare per istruire lo strumento non può essere “infinito”: risulta invece necessario mantenersi complessivamente al di sotto delle 250 analisi. Come evidenziato infine in FIGURA 5 il drift è quasi nullo, in quanto le 28 aree rappresentanti i singoli giorni di analisi sono ben sovrapposte, nonostante sia intercorso quasi un mese tra l’inizio e la fine delle prove.

Banca dati per l’imballo: polipropilene (classe D)

Si è continuata l’analisi dei vari imballaggi con questa tipologia di materiale e si sono ottenuti dei risultati ottimali con una perfetta separazione degli imballi buoni da quelli drogati. Si sono fatte svariate prove per cercare di aggiungere questa banca dati con quella appartenente ad altre classi di imballi (ad esempio le classi A e B oppure F ed H), ma ciò non è stato possibile, per cui questa classe deve essere considerata singolarmente. In effetti le classi A e B risultano profondamente diverse a causa della matrice cartacea presente; inoltre anche il comportamento delle classi F ed H (seppure entrambe a matrice plastica) è probabilmente molto diverso in termini di rilascio di componenti volatili a causa del fatto che in esse la stampa non è diretta ma a “sandwich” fra i due strati di materiale tenuti assieme anche da adesivi di accoppiamento.

Banca dati per l’imballo: polietilene (classe M)

Questo materiale è stato l’unico che ha creato dei problemi, in quanto il naso elettronico non è riuscito a discriminare gli imballi buoni da quelli drogati con metossipropanolo e metossipropilacetato. L’interpretazione di questo fenomeno è legata a molteplici aspetti, tra cui la tecnologia di stampa (flessografica e non rotocalco come nelle classi precedenti) e le conseguenti condizioni operative e tipi di inchiostri e solventi impiegati, tra cui in larga parte proprio lo stesso metossipropanolo con funzione di ritardante di stampa; in secondo luogo la natura chimica stessa del film in polietilene profondamente diversa (in termini di cristallinità del materiale, presenza di oligomeri residui, ecc...) dagli altri materiali per imballaggio presi in considerazione in questo lavoro. Sono state in ogni caso ampliate le analisi su questo materiale, con lo scopo di evidenziare se i due solventi in questione fossero gli unici a creare problemi; a questo scopo gli imballi sono stati drogati con tutti i solventi che vengono normalmente monitorati nelle analisi di HS-GC. I risultati sono stati complessivamente positivi, perché con l’eccezione dei solventi prima citati, non si sono avute altre sovrapposizioni.

Analisi campioni incogniti

Essendo riusciti a costruire le banche dati per tutte le tipologie di imballo in questione e a dimostrare che il sistema è stabile nel tempo, abbiamo quindi provato a simulare l'attività dei laboratori controllo qualità che riceve giornalmente dei campioni incogniti e, avendo bisogno di una rapida valutazione dell'imballo, li fa analizzare allo naso strumento come tali. Lo scopo di questo lavoro era essenzialmente quello di mettere il SOA di fronte a una questione reale e non simulata come era quella utilizzata per la costruzione delle banche dati.

Sono stati impiegati imballi provenienti da diversi lotti settimanali di consegna e destinati a diversi tipi di prodotti. Gli imballi sono stati analizzati preventivamente in HS-GC in modo da conoscere con certezza la qualità dei materiali che venivano sottoposti al giudizio del naso elettronico e da poter così controllare il giudizio emesso dallo stesso strumento.

Prima settimana

Il SOA è riuscito a riconoscere correttamente tutti gli imballi appartenenti alle classi E e D, mentre ha commesso parecchi errori per gli imballi appartenenti alle classi A (analizzati con la banca dati A + B), come mostra TABELLA 2, e F (analizzati con la banca dati F + H), evidenziati in TABELLA 3. Gli errori commessi sono di due tipi:

- errata identificazione della qualità (evidenziati in rosso);
- errato riconoscimento del drogante (evidenziati in giallo).

I riconoscimenti che si possono considerare errati in realtà sono solo i primi, perché, come già osservato in precedenza, l'importante è definire la qualità dell'imballo e non il tipo di solvente in eccesso. Gli imballi inseriti come incogniti e riconosciuti correttamente sono perciò stati aggiunti alla banca dati per sottoporla ad un aggiornamento di informazioni e successivamente sono stati rianalizzati gli imballi precedentemente riconosciuti in modo errato: gli errori commessi sono diminuiti notevolmente, ma ancora il riconoscimento non si può ritenere del tutto affidabile, in quanto non è completo (TABELLE 4 e 5).

Seconda settimana

Sono state fatte le stesse prove eseguite durante la prima settimana ma con imballi e lotti differenti appartenenti alle classi A, F e D. Dopo il secondo aggiornamento la percentuale di campioni errati è diminuita, ma comunque sono stati commessi alcuni errori di identificazione della qualità.

Terza settimana

Sono state fatte le stesse prove eseguite durante settimane precedenti ma con imballi e lotti differenti appartenenti alle classi A, F e D. Il riconoscimento è stato corretto al 100% già dalla prima “fiutata” dei campioni, per cui non si è dovuto ricorrere ad un doppio giudizio sugli stessi incogniti. Da questo si può senza dubbio dedurre che l’aggiornamento delle banche dati è stato completato e, di conseguenza, il naso ISE così istruito è in grado di essere utilizzato come valutatore rapido e preciso nel controllo qualità degli imballi.

Interfaccia Software User-Friendly

Dai risultati ottenuti sono emersi degli aspetti molto importanti che ci hanno permesso di procedere nella sperimentazione, con l’obiettivo di introdurre il naso elettronico ISE in un laboratorio di controllo qualità. Il passo successivo, quindi, è stato quello di ottimizzare il programma di acquisizione ed elaborazione dati in modo da poter configurare un’interfaccia facilmente utilizzabile da un utente inesperto, ma che contemporaneamente lasciasse spazio ad un utente più esperto per ampliarne l’applicabilità. A questo scopo il programma è stato suddiviso in due moduli:

Modulo utente inesperto: l’utente ha il compito di utilizzare il naso elettronico ISE solo per eseguire il controllo qualità degli imballi, quindi deve semplicemente preparare i campioni e compilare una tabella con l’ordine di acquisizione. Non è necessario conoscere la classe di imballo da analizzare, perché l’utente deve solo selezionare il prodotto che sarà protetto dall’imballo da controllare, ed automaticamente, il sistema lo assocerà con la classe corrispondente nella banca dati dinamica.

Il giudizio del SOA su campioni di imballo incogniti da valutare, è facilmente interpretabile, in quanto consiste di un’icona paragonabile a un semaforo:

- **verde:** imballo buono;
- **giallo:** il campione incognito si posiziona in una zona intermedia tra quella occupata dai campioni buoni e quella occupata dai campioni drogati (cattivi), oppure la risposta emessa è molto diversa da quelle memorizzate. E’ necessario approfondire le analisi.
- **rosso:** imballo con eccesso di solventi residui (cattivo).

Dalla FIGURA 6 si può inoltre notare, che l’utente se vuole, può andare a controllare dove si posiziona il campione incognito (di colore nero), rispetto agli insiemi dei campioni (buoni di colore verde e cattivi di colore rosso) più recenti, presenti nella banca dati dinamica del sistema. Il confronto avviene automaticamente con la classe di imballo corrispondente al campione incognito.

Nella colonna Dettagli (fig. 6) sono riportati i risultati del riconoscimento per ogni campione incognito analizzato.

Modulo supervisore: l'utente in questo caso ha la possibilità di aggiungere (o togliere), se necessario, tipologie di imballo e/o di prodotto, oppure classi. Può, inoltre mettere a punto nuove metodologie di acquisizione e predisporre il naso elettronico per la costruzione di nuove banche dati, controllando quali e quanti campioni ne faranno parte. Il modulo in oggetto permette all'utente qualificato, di controllare tutti i dettagli della banca dati e la sua evoluzione nel tempo (FIGURA 7).

CONCLUSIONI

Nel recente passato i SOA sono stati proposti sul mercato come strumenti versatili in grado di risolvere rapidamente i problemi di rilevamento di odori più svariati e complessi; ben presto gli utenti hanno dovuto ricredersi sulle "illimitate" potenzialità applicative di tali strumenti dichiarate dai produttori. La realtà odierna comunque risulta estremamente interessante: se lo strumento viene tarato di volta in volta su una singola mirata applicazione, in termini di scelta dei sensori, condizioni operative e di campionamento, dimensioni e mantenimento delle banche dati di riferimento, esso si rivela vincente.

Questo lavoro di ricerca e di sperimentazione ha confermato quanto sopra scritto ed ha permesso di mettere in evidenza le caratteristiche di essenziale importanza da tenere in considerazione per l'introduzione di un SOA in un laboratorio controllo qualità imballaggi. In particolare si è riscontrato che:

- i sensori MOS utilizzati hanno dimostrato elevata affidabilità nella risposte emesse e, unendo questo parametro con la loro economicità, risultano la scelta ottimale per il SOA.
- la discriminazione tra imballi buoni e cattivi ha dato buoni risultati ed ha consentito anche il raggruppamento di alcune classi di imballi, per cui, evidentemente il SOA riesce a percepire non solo le differenze di qualità, ma anche la tipologia del materiale di base.
- uno dei limiti che ha sempre contraddistinto questi sistemi è sicuramente il drift dei sensori, che ha fortemente condizionato la riproducibilità delle misure e la validità temporale delle banche dati. Grazie al costante aggiornamento delle banche dati, siamo invece riusciti a mantenere sotto stretto controllo questo aspetto. Il SOA è predisposto per sfruttare in modo "intelligente" i campioni incogniti: il campione incognito, una volta riconosciuto, può essere inserito nella banca dati della classe appropriata; questa è costituita dalle misure necessarie più recenti. In questo modo la banca dati è sempre aggiornata, e l'eventuale drift dei sensori può essere compensato, con l'aggiunta di nuova informazione.

- Per rendere facilmente utilizzabile uno strumento che apparentemente può sembrare complicato, si è ottimizzata anche la gestione del software rendendola idonea sia ad un operatore inesperto sia ad un supervisore che svolga una funzione gestionale.

L'ottimizzazione di tutti questi aspetti ha consentito di trasferire realmente il naso elettronico ISE in un laboratorio controllo qualità, dove risulta attualmente operativo. Dopo un periodo di confronto con le risposte emesse dalle analisi gascromatografiche, viene ora utilizzato come primo valutatore della qualità degli imballi, limitando il numero d'analisi gascromatografiche ai soli campioni che vengono segnalati come incerti (semaforo giallo) o come cattivi (semaforo rosso), perché solo in questo caso interessa conoscere il motivo del giudizio emesso dal SOA.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1]: M. Carugati, G. Vestrucci, P.Fava, *Rassegna dell'Imballaggio* **21** (2001), 30
- [2]: M. Suman, C. Ricci, E. Dalcanale, U. Bersellini, *Imballaggio* **540** (2001), 70
- [3] R. Pinalli, F. Nachtigall, F. Ugozzoli, E. Dalcanale *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 2377.
- [4] E. Schaller, J.O. Bosset, F. Escher, *Lebensum. Wiss. U Technol.*, 1998, **31**, 305
- [5]: E. Dalcanale, M.S. Gardini, M. Allai, *La Chimica e l'Industria* **81** (1999), 465
- [6]: Hubertz C. J., John Wiley e sons, "Applied discriminant analysis", 1994, 96-97.
- [7]: K.L. Goodner , J.G. Dreher, R.L. Rouseft, *Sensors and Actuators B* **4068** (2001), 1-6

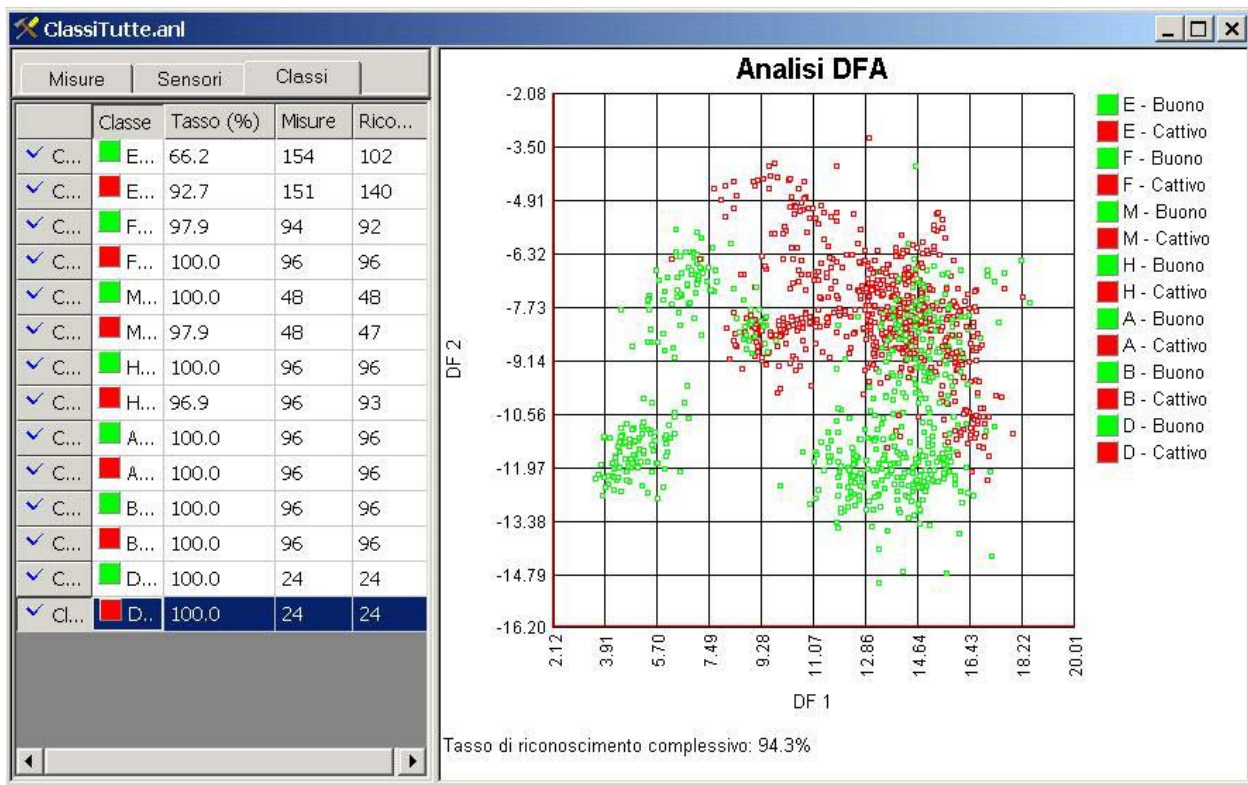


Figura 1 – Campioni buoni e cattivi per tutte la classi d’imballo

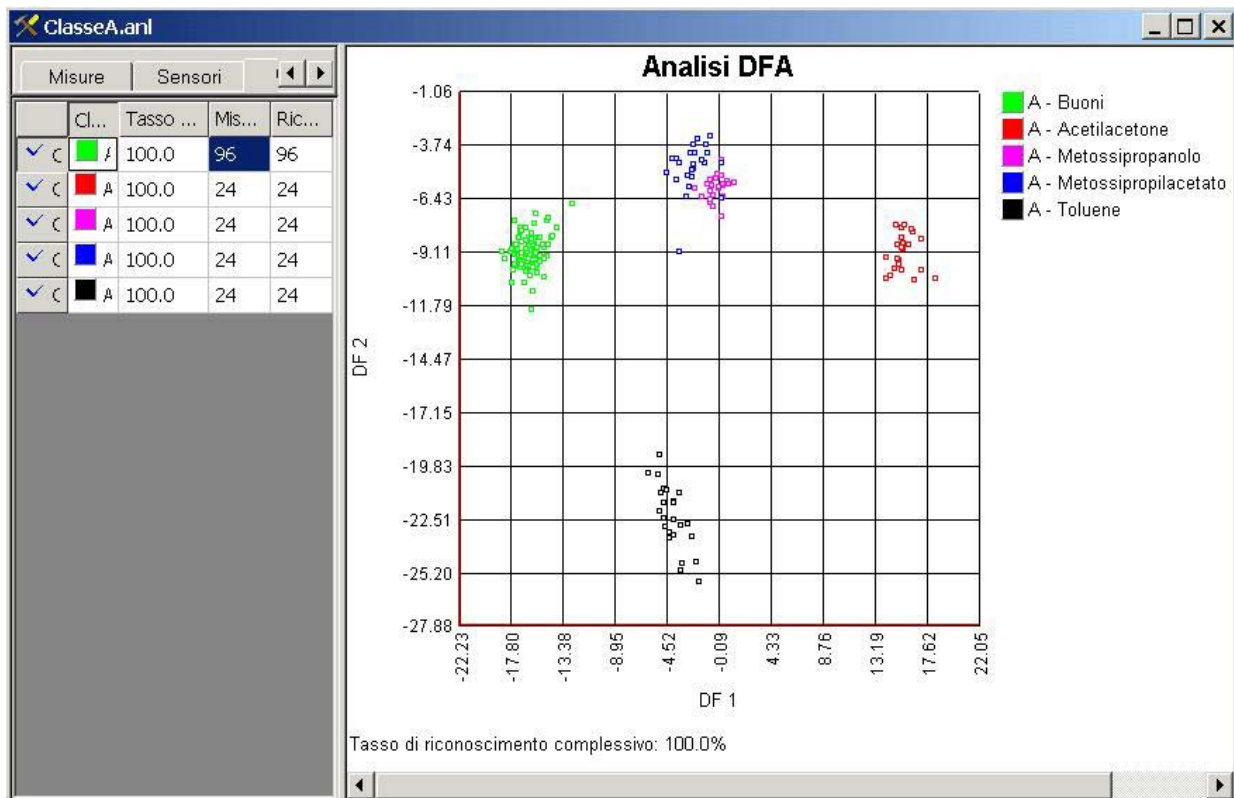


Figura 2 – Campioni buoni e cattivi della classe A

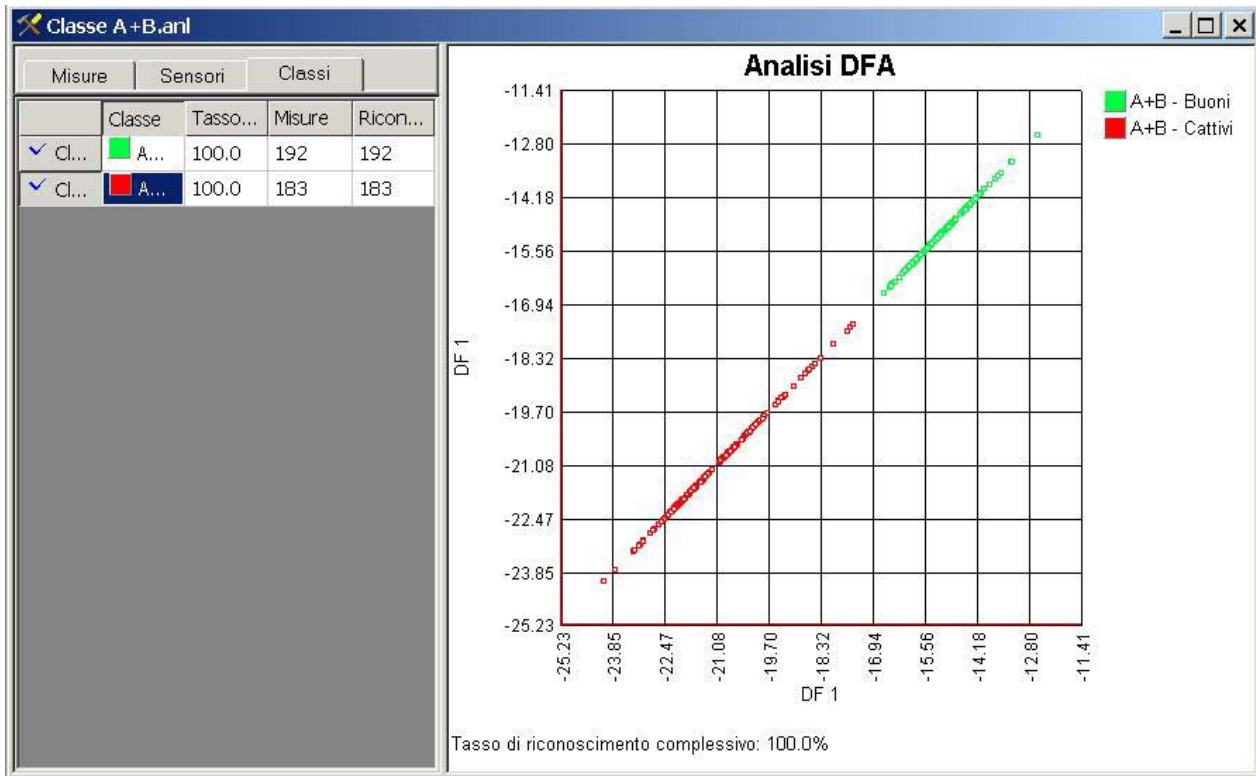


Figura 3 – Campioni buoni e cattivi per la classe A + B

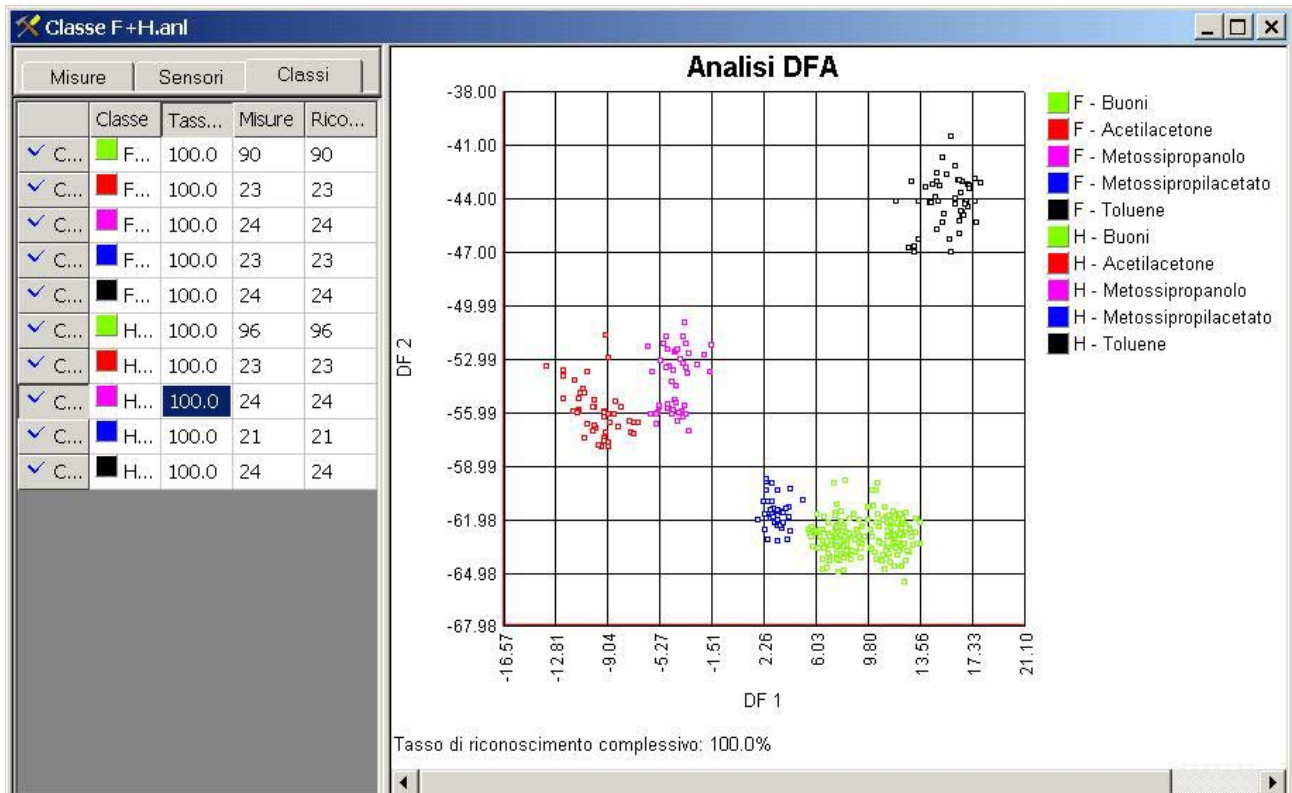


Figura 4 – Campioni buoni e cattivi per la classe F + H

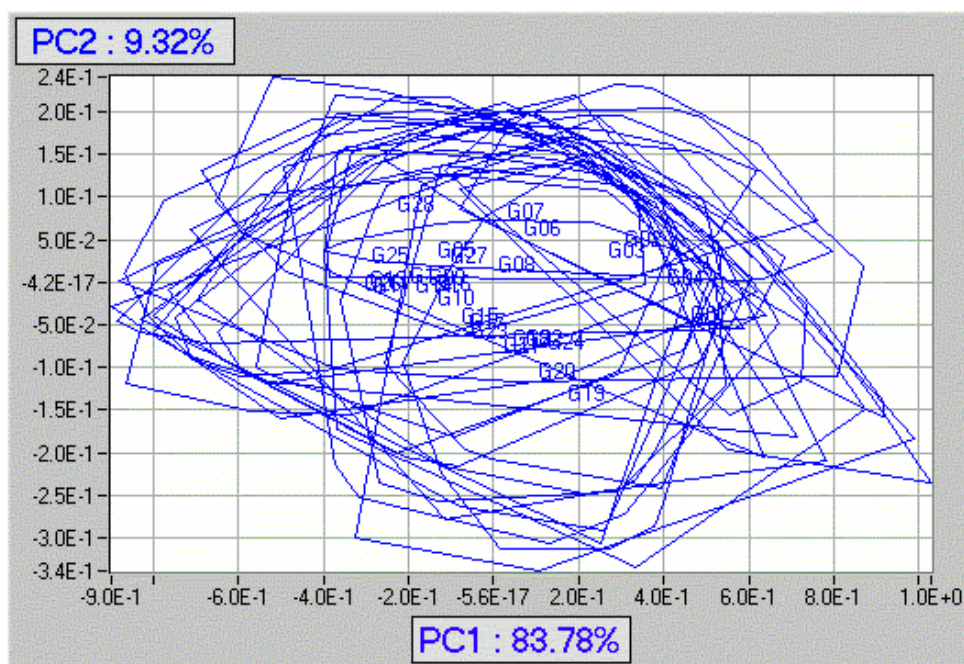


Figura 5: Classe E per il controllo del drift

CLASSE A-B			
Name	Recogn.	Group	% of recogn.
AZ19W10G01	No	Y	50.937.141
AZ1W12G01	Yes	X	100.000.000
AZ20W10G01	No	X	73.140.244
AZ21W10G01	Yes	Y	95.007.317
AZ22W10G01	No	Y	68.286.873
AZ2W12G01	Yes	X	92.224.358
AZ39W11G01	No	X	70.768.837
AZ3W12G01	Yes	X	91.830.368
AZ40W11G01	Yes	Y	92.925.056
AZ41W11G01	Yes	X	100.000.000
AZ42W11G01	Yes	Y	99.762.413
AZ4W12G01	Yes	X	100.000.000
AZ51W13G01	Yes	X	94.118.332
AZ52W13G01	Yes	X	97.397.408
AZ53W13G01	Yes	X	100.000.000
AZ54W13G01	No	Y	73.195.412

Tabella 2: 1° settimana incogniti classe A

CLASSE F-H			
Name	Recogn.	Group	% of recogn.
FZ13W06G01	Yes	Y	100.000.000
FZ14W06G01	No	X	55.121.822
FZ15W06G01	Yes	X	100.000.000
FZ16W06G01	Yes	Y	100.000.000
FZ23W09G01	Yes	Y	100.000.000
FZ24W09G01	Yes	Y	100.000.000
FZ25W09G01	Yes	X	100.000.000
FZ26W09G01	Yes	Y	100.000.000
FZ47W08G01	Yes	X	100.000.000
FZ48W08G01	Yes	Y	100.000.000
FZ49W08G01	Yes	Y	100.000.000
FZ50W08G01	Yes	X	100.000.000
FZ57W07G01	Yes	X	100.000.000
FZ58W07G01	Yes	X	100.000.000
FZ59W07G01	Yes	Y	100.000.000
FZ60W07G01	Yes	Y	100.000.000

Tabella 3: 1° settimana incogniti classe F

CLASSE A-B-X			
Name	Recogn.	Group	% of recogn.
AZ1W12G01	Yes	X	100.000.000
AZ20W10G01	Yes	X	100.000.000
AZ21W10G01	Yes	X	100.000.000
AZ22W10G01	Yes	X	100.000.000
AZ39W11G01	Yes	X	100.000.000
AZ40W11G01	Yes	X	100.000.000
AZ42W11G01	Yes	X	99.460.159
AZ54W13G01	Yes	X	100.000.000

Tabella 4: 1° settimana incogniti dopo 1° aggiornamento, classe A

CLASSE F-H-X			
Name	Recogn.	Group	% of recogn.
FZ13W06G01	Yes	X	100.000.000
FZ14W06G01	Yes	X	100.000.000
FZ16W06G01	Yes	X	99.197.067
FZ23W09G01	Yes	X	100.000.000
FZ24W09G01	Yes	X	100.000.000
FZ26W09G01	Yes	X	100.000.000
FZ48W08G01	Yes	X	83.839.027
FZ49W08G01	No	X	69.582.848
FZ59W07G01	Yes	Y	100.000.000
FZ60W07G01	Yes	Y	100.000.000

Tabella 5: 1° settimana incogniti dopo 1° aggiornamento, classe F

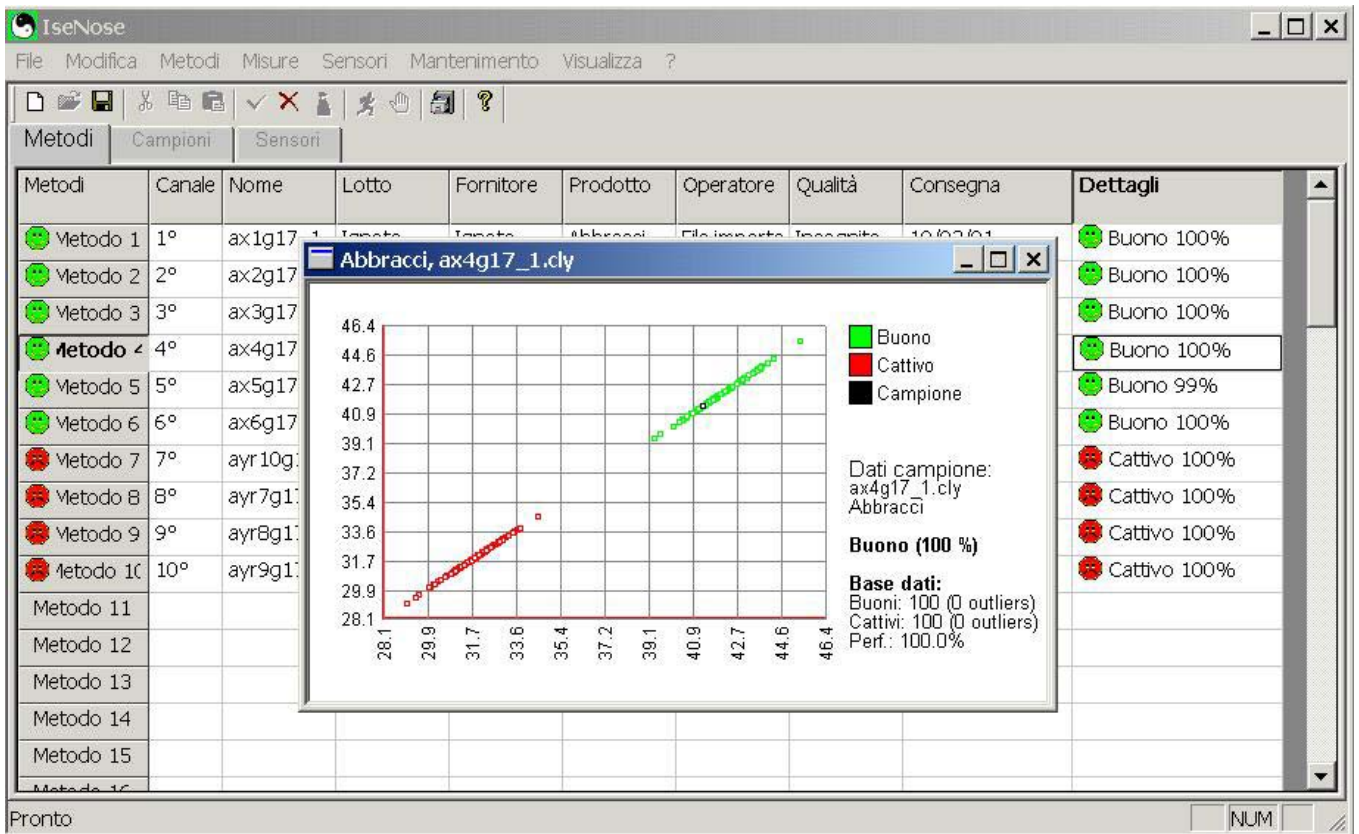


Figura 6 – IseNose: Modulo per utente inesperto

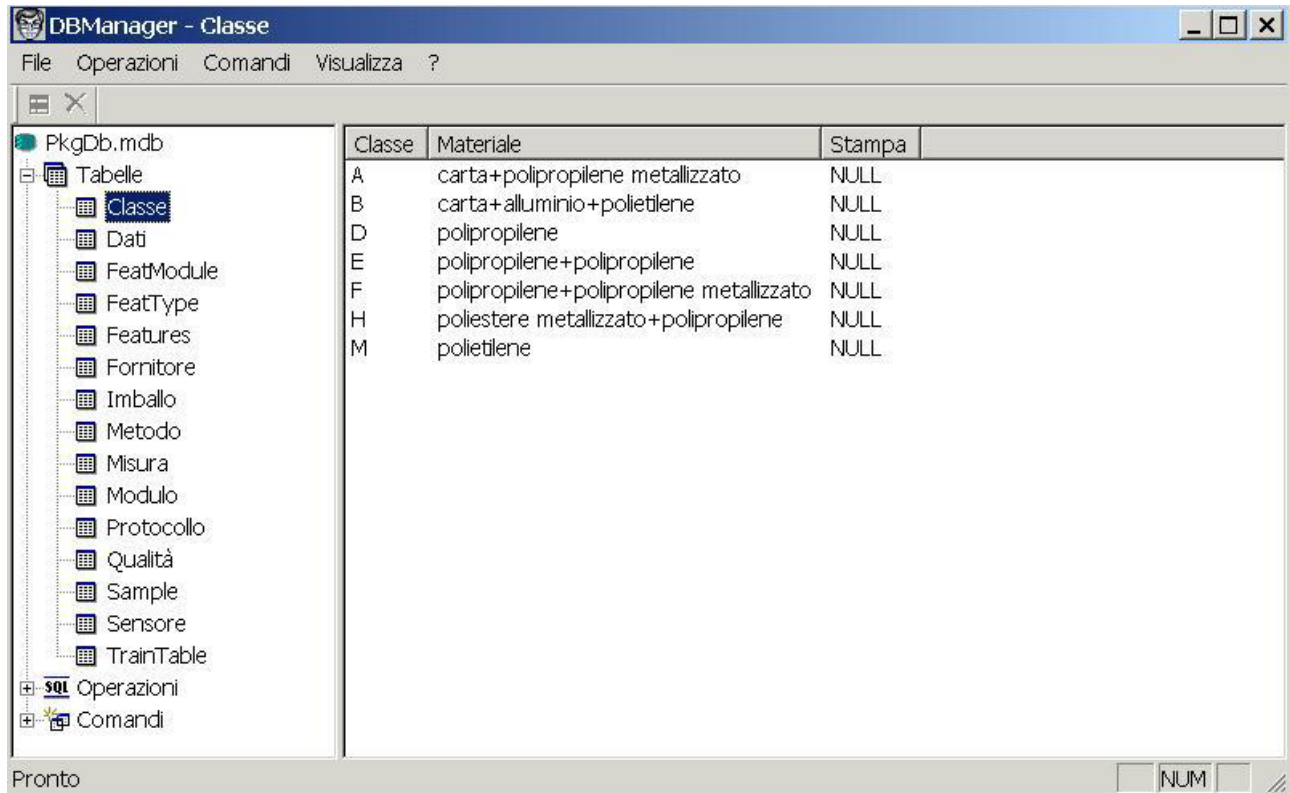


Figura 7 – IseNose : Modulo supervisore