

I SOA: VERIFICA SUL CAMPO DI UN SISTEMA PER CQ

C. Ricci,^a U. Bersellini,^a E. Dalcanale^b

^a *Laboratori Centrali, Barilla Alimentare SpA (PR)* (carlottaricci@tin.it)

^b *Dipartimento di Chimica Organica e Industriale, Università di Parma, INSTM UdR Parma*
(enrico.dalcanale@unipr.it)

INTRODUZIONE

I SOA (Sistemi Olfattivi Artificiali) hanno avuto un notevole sviluppo negli ultimi anni e, grazie alla contemporanea evoluzione dei sistemi software e dei metodi di elaborazione dati, si è arrivati a produrre degli strumenti affidabili e quindi utilizzabili nei laboratori controllo qualità, dove è richiesta una risposta rapida e precisa [1,2].

In questa sperimentazione si è focalizzata l'attenzione sul problema del controllo delle componenti volatili che possono residuare negli imballi utilizzati per il confezionamento degli alimenti. L'identificazione e la quantificazione delle componenti odorose derivanti da processi industriali, infatti, rappresenta un aspetto molto importante nel controllo qualità di un prodotto finito, e in particolar modo se ci si riferisce al settore dell'imballaggio destinato al confezionamento alimentare in quanto il primo impatto organolettico condiziona senza dubbio le scelte del consumatore.

Le analisi tradizionalmente eseguite per valutare la qualità degli imballi alimentari sono l'analisi gascromatografica e l'analisi sensoriale in beuta; entrambe queste tecniche contribuiscono a qualificare nel complesso l'odore di un imballo, ma sono soggette a forti limitazioni come, per esempio, la necessità di tempi lunghi per singola analisi e la richiesta di personale addetto esperto.

In questo contesto si è pensato di utilizzare un SOA per valutare la qualità degli imballi alimentari, in quanto:

- ❖ emette un giudizio in tempi rapidi, poiché l'acquisizione per singolo campione è inferiore a 10 minuti;
- ❖ consente un maggior campionamento perché, proprio per la rapidità delle risposte, è possibile analizzare un numero più elevato di campioni e quindi avere una maggiore certezza dei risultati emessi;
- ❖ non necessita di personale qualificato, poiché il sistema, una volta addestrato, è facilmente utilizzabile per l'analisi di campioni incogniti;
- ❖ può lavorare in continuo per molte ore e, anzi, è stato verificato che più lavora più attendibili sono i risultati;

❖ emette risultati in modo semplice ed intuitivo.

Durante la prima fase di questa sperimentazione, il SOA è stato addestrato in modo tale da riconoscere i tipici solventi residui presenti sugli imballi utilizzati da Barilla Alimentare S.p.A. per confezionare gli alimenti (1).

A questo scopo, dopo aver messo a punto la metodologia di campionamento, sono state costruite diverse banche dati comprendenti una o due tipologie diverse di imballi. In particolare i diversi materiali considerati sono:

- ❖ carta/polipropilene met. (classe A) + carta/alluminio/polietilene (classe B);
- ❖ polipropilene (classe D);
- ❖ polipropilene/polipropilene (classe E);
- ❖ polipropilene/polipropilene met. (classe F) + poliestere met./polipropilene (classe H);
- ❖ polietilene (classe M).

Per ogni materiale sono stati analizzati alternativamente imballi ‘buoni’ (senza eccesso di solventi) e imballi ‘drogati’, questi ultimi ottenuti mediante inquinamento con sei diversi solventi selezionati tra quelli più frequentemente riscontrati; questi solventi sono:

- ❖ Acetato di etile (soglia limite alta);
- ❖ Cicloesano (soglia limite alta);
- ❖ Metossipropanolo (soglia limite media);
- ❖ Acetilacetone (soglia limite media);
- ❖ Toluene (soglia limite bassa);
- ❖ Metossipropilacetato (soglia limite bassa).

Gli imballi sono stati precedentemente controllati mediante analisi gascromatografica per conoscere con certezza della qualità dei materiali. Inoltre, nell’ottica di introdurre lo strumento in un laboratorio Controllo Qualità, è stata prevista un’interfaccia software di facile comprensione anche da parte di un utente inesperto, ma che contemporaneamente permettesse un aggiornamento dinamico delle banche dati e un’immediata visualizzazione dei risultati ottenuti.

Attualmente il sistema così addestrato è in utilizzo presso un laboratorio Controllo Qualità di Barilla Alimentare S.p.A.; viene utilizzato come valutatore della qualità degli imballi, ma il giudizio emesso è stato fino ad ora confrontato con quello ottenuto dall’analisi gascromatografica.

Il passaggio successivo che ci siamo proposti consiste nell’utilizzare il SOA come primo e unico valutatore. Per quanto riguarda i campioni individuati come buoni non è richiesto alcun controllo ulteriore e possono essere utilizzati per il confezionamento, mentre per quelli cattivi o comunque percepiti come diversi dagli imballi buoni sarà necessario approfondire le analisi mediante gascromatografia per conoscere la reale causa di inquinamento. Per raggiungere questo scopo è

quindi necessario disporre di un sistema olfattivo artificiale robusto ed affidabile in grado di segnalare anomalie diverse da quelle previste durante l'addestramento. Infatti uno dei punti critici nella scelta di un SOA consiste nel valutare la capacità del sistema adottato di rispondere a situazioni anomale. Tale capacità è fondamentale per consentire al SOA di monitorare in maniera completa gli imballi senza alcuna limitazione alla tipologia degli off-flavours.

Per poter addestrare lo strumento a questo proposito sono state fatte due sperimentazioni.

1° SPERIMENTAZIONE

Obiettivo

Il primo obiettivo prefissato è quello di verificare se il naso, addestrato con campioni cattivi ottenuti mediante inquinamento con i 6 solventi più frequentemente riscontrati, fosse in grado di riconoscere come cattivi (o comunque come diversi dai campioni buoni), anche gli imballi con un eccesso di solventi diversi da quelli considerati nella prima fase.

A questo proposito si è indagato sulle principali cause di anomalia riscontrate negli imballi negli ultimi anni e le sostanze individuate con i rispettivi limiti soglia previsti sono elencati di seguito:

- ❖ Eptano + Ottano (limite soglia = 1 mg/mq)
- ❖ Acetone (limite soglia = 1 mg/mq)
- ❖ Dowanol (limite soglia = 1 mg/mq)
- ❖ Etossipropanolo (limite soglia = 1 mg/mq)
- ❖ Acetato di iso-propile (limite soglia = 1 mg/mq)
- ❖ Metacrilato di iso-butile (limite soglia = 0.8 mg/mq)
- ❖ Acrilato di n-butile (limite soglia = 0.5 mg/mq)
- ❖ Xilene (orto+meta+para) (limite soglia = 0.5 mg/mq)
- ❖ Metilisobutilchetone (limite soglia = 0.5 mg/mq)
- ❖ Etossipropilacetato (limite soglia = 0.5 mg/mq)
- ❖ Piridina (limite soglia non noto)
- ❖ Acetale (limite soglia = 3 mg/mq)

Inizialmente sono state fatte delle prove di inquinamento artificiale degli imballi buoni con controllo mediante analisi gascromatografica e solo dopo avere individuato i corretti drogaggi si sono infialati i provini per poi analizzarli mediante naso elettronico.

Per quanto riguarda la scelta delle classi di imballi si sono selezionati solo due materiali molto diversi tra di loro, ma che disponevano di un data base aggiornato:

- ❖ Carta/polipropilene metallizzato (classe A);
- ❖ Polipropilene/polipropilene metallizzato (classe F).

Risultati

Sono state analizzate due fiale per ogni tipologia di solvente e di imballo. I risultati per la classe A sono mostrati in **Tabella 1**, mentre per la classe F in **Tabella 2**.

Per entrambe le classi di imballi, la maggior parte dei campioni sono stati riconosciuti cattivi senza richiedere un ulteriore aggiornamento della banca dati (evidenziati in rosso). In **Figura A** è mostrato un esempio di riconoscimento di un campione incognito della *classe F* inquinato con *Metacrilato di iso-butile*.

Nel caso dello *Xilene* per la *classe F*, i campioni sono stati riconosciuti come dubbi. Osservando accuratamente il data base si nota che i campioni analizzati differiscono completamente dalle informazioni ricevute dal naso durante l'addestramento e per questo motivo sono stati identificati come "possibili misure anomale", ma comunque si sono posizionati dalla parte dei campioni cattivi, in quanto identificati come "cattivi al 100%".

Nel caso dell'Ottano e della Piridina per la classe A e dell'Acetale per la classe F, è risultato necessario aggiornare le banche dati.

Per la *Piridina* (per la *classe A*) è stato sufficiente introdurre 3 fiale note, dopo le quali i campioni incogniti sono stati tutti riconosciuti come cattivi.

Per l'*Ottano* (per la *classe A*) dopo l'inserimento di 3 fiale note, il campione incognito è stato riconosciuto ancora buono, ma dopo un ulteriore aggiornamento di 2 fiale note, i 4 campioni incogniti sono stati riconosciuti correttamente come cattivi.

Per l'*Acetale* (per la *classe F*) sono state inserite, anche in questo caso, 3 fiale note, ma il campione incognito è stato riconosciuto buono. Sono quindi state analizzate altre 3 fiale note, ma le risposte date ai campioni incogniti oscillavano tra buoni e cattivi, non rendendo affidabile il giudizio. A questo proposito bisogna tenere in considerazione che il naso è stato addestrato in modo consistente con Acetato di Etile che ha un limite decisamente maggiore rispetto all'Acetale, e, inoltre, questi due solventi generano uno spazio di testa simile a tal punto che nell'analisi gascromatografica hanno due picchi sovrapposti. E' conveniente quindi prediligere il solvente più a rischio, che tra i due presi in considerazione è sicuramente l'Acetato di Etile, tenendo presente che nel caso di inquinamento da Acetale non si avrà una completa certezza di individuarlo.

Un'ulteriore osservazione va fatta per i campioni della *classe F* inquinati con *Acetone*. Il drogaggio non era stato eseguito correttamente, perché, nonostante l'aggiunta di questo solvente, il materiale

non si è mostrato idoneo ad assorbirlo, quindi i campioni inseriti come incogniti rientravano nello standard. Nonostante questo il naso li ha riconosciuti ugualmente come cattivi, in quanto, evidentemente, i sensori MOS presenti nello strumento sono molto sensibili a questo solvente.

2° SPERIMENTAZIONE

Obiettivo

Durante i mesi in cui è stata condotta la sperimentazione del naso elettronico, tutti i campioni reali individuati come non conformi ai requisiti standard richiesti sono stati conservati e mantenuti a bassa temperatura per evitare che potessero perdere parte delle sostanze volatili. Durante questa seconda sperimentazione abbiamo provato ad analizzare questi imballi.

Il primo passo è stato quello di controllare nuovamente gli imballi mediante gascromatografia, poi sono stati sottoposti al giudizio del SOA inserendoli come campioni incogniti. La tipologia dei materiali a disposizione, la natura del solvente fuori standard e il rispettivo quantitativo sono riassunti in **Tabella 3**; sono evidenziati in rosso i campioni che, in base al valore limite in vigore, possono essere considerati “cattivi”, mentre in verde quelli “buoni”.

E' necessario precisare che inizialmente il SOA è stato addestrato con tutte le tipologie di imballi flessibili utilizzati in Barilla, ma dopo il posizionamento nel laboratorio Controllo Qualità, l'aggiornamento della banche dati è stato mantenuto, ovviamente, solo per le classi in uso presso quello stabilimento. Più precisamente queste classi sono: A (carta/polipropilene met.), B (carta/alluminio/polietilene), D (polipropilene) e F (polipropilene/polipropilene).

Inoltre alcuni imballi a disposizione non sono mai stati analizzati in precedenza in quanto non pevenuti durante la fase di addestramento e, altra variabile da considerare, è il fatto che lo strumento utilizzato è aggiornato solo su alcuni colori di stampa, corrispondenti ai prodotti quotidianamente analizzati.

Risultati

E' stata controllata una fiala per ogni campione tranne per gli imballi che potevano essere inseriti in un data base aggiornato per i quali sono state considerate due fiale.

Nonostante i limiti sopra descritti, che vanno comunque tenuti in considerazione per ottenere un risultato affidabile, il naso è riuscito a riconoscere correttamente la qualità di quasi tutti i campioni (**Tabella 4**).

E' stato considerato accettabile anche il riconoscimento degli imballi inquinati da solventi a limite soglia molto bassa come il metossipropilacetato (campioni dal 16 al 20), perché secondo il metodo UNI il limite di rilevabilità è comunque 0,5 mg/mq.

CONCLUSIONI

Il SOA è riuscito a superare egregiamente tutte le prove a cui è stato sottoposto.

Per quanto riguarda il controllo di inquinanti anomali, attualmente non monitorati e quindi non ricercati nemmeno con le tecniche gascromatografiche (come acetale, piridina, ottano) si può pensare di includerli nelle successive fasi di addestramento, in modo da disporre di un data base aggiornato su tutte le sostanze potenzialmente inquinanti individuate fino ad oggi, non escludendo la possibilità di inserire imballi inquinati con altri solventi, nel momento in cui saranno riscontrati. Queste prove garantiscono di disporre di uno strumento perfettamente addestrato e pronto al riconoscimento anche delle sostanze più strane ed infrequenti. E' necessario, inoltre, tenere in considerazione che la fase di addestramento e il successivo aggiornamento vanno eseguiti con gli imballi (inteso non solo come tipologia di imballo, ma anche come tipo e colore di stampa) che sono effettivamente in uso presso l'unità produttiva alla quale si appoggia il laboratorio controllo qualità che dispone del naso elettronico. Questa condizione è essenziale per avere dei risultati affidabili.

Lo strumento così addestrato e aggiornato, avendo superato i test a cui è stato sottoposto, verrà ora utilizzato come primo valutatore della qualità degli imballi. In questo modo è possibile fare velocemente un primo screening di tutti gli incarti che raggiungono il laboratorio e solo nel caso in cui il naso segnali una situazione di allerta (imballo cattivo o anomalo) sarà necessario approfondire ulteriormente l'indagine.

E' inoltre necessario evidenziare che è stato possibile costruire ed addestrare uno strumento valido per il monitoraggio della qualità degli imballi solo grazie ad una concreta focalizzazione sul problema, reso possibile grazie ad una collaborazione tra le varie parti interessate e coinvolte nel progetto.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

(1): M. Suman, C. Ricci, E. Dalcanale, L. Sensi, U. Bersellini, **“Sistemi olfattivi artificiali: da strumento di ricerca ad apparecchi per il controllo qualità degli imballi alimentari”**, Italia Imballaggio Aprile 2002, p. 195-206

(2): M. Suman, C. Ricci, E. Dalcanale, U. Bersellini, **“Nasi elettronici e imballi flessibili – Applicazione di sistemi olfattivi artificiali a base di polimeri conduttori compositi nel controllo qualità di imballaggi flessibili”** Imballaggio 540 (2001), 70

	SOLVENTE	RICONOSCIMENTO INCOGNITI	
		FIALA 1	FIALA 2
1	ACETONE	Cattivo	Cattivo
2	DOWANOL	Cattivo	Cattivo
3	ETTOSSIPROPAOLO	Cattivo	Cattivo
4	ACETATO DI ISO-PROPILE	Cattivo	Cattivo
5	METACRILATO DI ISO-BUTILE	Cattivo	Cattivo
6	ACRILATO DI n-BUTILE	Cattivo	Cattivo
7	XILENE	Cattivo	Cattivo
8	METILISOBUTILCHETONE	Cattivo	Cattivo
9	ETTOSSIPROPILACETATO	Cattivo	Cattivo
10	OTTANO	Buono 80%	Buono 99%
11	PIRIDINA	Cattivo	Buono 99%
12	ACETALE	Cattivo	Cattivo

Tabella 1: Riconoscimento di campioni incogniti per la classe A.

	SOLVENTE	RICONOSCIMENTO INCOGNITI	
		FIALA 1	FIALA 2
1	ACETONE	Cattivo	Cattivo
2	DOWANOL	Cattivo	Cattivo
3	ETTOSSIPROPAOLO	Cattivo	Cattivo
4	ACETATO DI ISO-PROPILE	Cattivo	Cattivo
5	METACRILATO DI ISO-BUTILE	Cattivo	Cattivo
6	ACRILATO DI n-BUTILE	Cattivo	Cattivo
7	XILENE	Cattivo	Cattivo
8	METILISOBUTILCHETONE	Cattivo	Cattivo
9	ETTOSSIPROPILACETATO	Cattivo	Cattivo
10	OTTANO	Cattivo	Cattivo
11	PIRIDINA	Cattivo	Cattivo
12	ACETALE	Buono 100%	Buono 100%

Tabella 2: Riconoscimento di campioni incogniti per la classe F.

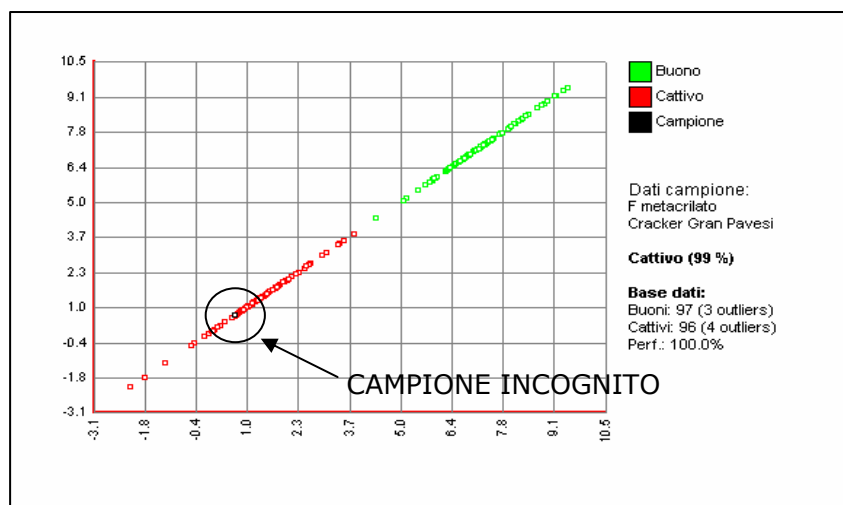


Figura A: Esempio di riconoscimento di un campione incognito.

CAMPIONE	STRUTTURA	CLASSE	SOLVENTE		Quantità (mg/mq)
			Natura		
1	Carta/alluminio/politene	B	Acetone		1,4
2	Carta/alluminio/politene	B	Acetone		1,5
3	Carta/alluminio/politene	B	Acetone		0,6
4	Poliprop./poliprop.	E	Acetato di n-propile		1,6
5	Polipropilene	D	Acetato di etile		14,9
6	Polipropilene	D	Acetato di etile		15,8
7	Polipropilene	D	Acetato di etile		12,6
8	Polipropilene	D	Acetato di etile		14,1
9	Polipropilene	D	Acetato di etile		12,2
10	Carta/polipropilene met.	A	Acetato di etile		21,4
11	Carta/polipropilene met.	A	Acetato di etile		14,5
12	PP/PET met.	H	Acetilacetone		3,8
13	PP/PET met.	H	Acetilacetone		3,9
14	PP/PET met.	H	Acetilacetone		5,9
15	Polipropilene	D	Metossipropanolo		2,4
16	Carta/alluminio/politene	B	Metossipropilacetato		0,6
17	Carta/alluminio/politene	B	Metossipropilacetato		1,2
18	Carta/alluminio/politene	B	Metossipropilacetato		0,4
19	Carta/alluminio/politene	B	Metossipropilacetato		2
20	Carta/polipropilene met.	A	Metossipropilacetato		0,7

Tabella 3: Elenco di materiali a disposizione.

CAMPIONE	CLASSE	SOLVENTE	NASO		
			Q presunta (mg/mq)	Qualità 1° Fiala	
1	B	1,4	CATTIVO		OK
2	B	1,5	BUONO		
3	B	0,6	CATTIVO		
4	E	1,6	BUONO		
5	D	14,9	CATTIVO		OK
6	D	15,8	BUONO		
7	D	12,6	CATTIVO		OK
8	D	14,1	CATTIVO		OK
9	D	12,2	CATTIVO		OK
10	A	21,4	CATTIVO	CATTIVO	OK
11	A	14,5	CATTIVO	CATTIVO	OK
12	H	3,8	CATTIVO		OK
13	H	3,9	CATTIVO		OK
14	H	5,9	CATTIVO		OK
15	D	2,4	CATTIVO		OK
16	B	0,6	BUONO	INCERTO	OK
17	B	1,2	CATTIVO	CATTIVO	OK
18	B	0,4	BUONO		OK
19	B	2	CATTIVO		OK
20	A	0,7	BUONO	CATTIVO	OK

Tabella 4: Risultati ottenuti dall'analisi di campioni incogniti.