

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA IN

Scienze e Biotecnologie degli Alimenti

Ciclo XXIII

Settore concorsuale: 07/F1

Settore scientifico-disciplinare di afferenza: AGR/15

TITOLO TESI

**SISTEMI INNOVATIVI PER IL MIGLIORAMENTO
DELLA QUALITÀ E DELLA SICUREZZA DEGLI
ALIMENTI**

Presentata da: GIAN FRANCO REGNICOLI

Coordinatore Dottorato

PROF. CLAUDIO CAVANI

Relatore

PROF. PAOLO FANTOZZI

Correlatore

DOTT. GIUSEPPE PERRETTI

Esame finale anno 2012

SOMMARIO

INTRODUZIONE	3
Importanza di qualità e sicurezza degli alimenti.....	3
Strumenti innovativi per il miglioramento della qualità e delle sicurezza degli alimenti.....	9
RFID	9
Active e intelligent packaging	13
Nanotecnologie	16
SCOPO DEL LAVORO.....	18
MATERIALI E METODI.....	20
RISULTATI E DISCUSSIONE.....	29
(A) Analisi dei bisogni	29
(B) Prove di laboratorio	33
Caratterizzazione del chip	33
Caso studio: conservazione di un formaggio	41
Applicabilità della smart label su altre filiere.....	50
CONCLUSIONI	53
BIBLIOGRAFIA	57
Allegati.....	62
Questionario sicurezza, qualità ed etichettatura	62
Spettri di assorbimento.....	64

INTRODUZIONE

Importanza di qualità e sicurezza degli alimenti

Come indicato dalla Commissione delle Comunità Europee nel “Libro bianco sulla sicurezza alimentare” del gennaio 2000⁽¹⁰⁾, per l’Europa assicurarsi il più alto standard di sicurezza alimentare è una priorità strategica. In tal senso, alla luce della globalizzazione del mercato delle derrate, il problema della sicurezza alimentare si dimostra oggi di dimensioni mondiali. Inoltre, è ormai ben assodata convinzione che la sicurezza igienico-sanitaria degli alimenti rappresenti un prerequisito sostanziale della qualità. La sicurezza alimentare dunque non è più intesa solo come un valore aggiunto ma, oltre ad essere dovuta, rappresenta anche un elemento di credibilità. In questa logica si pongono i regolamenti della Comunità Europea CE n. 178/2002⁽³⁸⁾ e CE n. 466/2001⁽²⁸⁾, e il suo recente aggiornamento (Reg. CE 1881/2006⁽²⁹⁾) che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti presenti nelle derrate alimentari. Tali norme sono significative risposte al forte bisogno di sicurezza espresso dai cittadini, purtroppo non sempre correttamente informati dai media che spesso in questo campo appaiono più impegnati a fare del sensazionalismo piuttosto che un’informazione corretta ed approfondita.

È certo che, alla luce degli scorsi scandali alimentari (es. polli alla diossina, BSE, influenza aviaria, prodotti lattiero-caseari adulterati, *Escherichia coli* in germogli vegetali), la contaminazione chimica o biologica dei prodotti alimentari risulta uno dei maggiori timori del consumatore, in quanto questa presenza indesiderata può costituire una fonte importante di malattie, ed essere all’origine di alcune gravi tossinfezioni (Ferraresi & Corticelli, 2002⁽¹⁴⁾).

Molte di queste sostanze possono avere ripercussioni sulla salute ed i loro effetti, molto spesso, sono poco conosciuti e posticipati nel tempo. Inoltre, se la valutazione dei rischi associati ai prodotti antiparassitari, considerati contaminanti chimici volontari, si fonda su una serie di informazioni derivanti da appositi studi, i dati tossicologici per molti contaminanti non volontari sono ancora scarsi⁽¹⁴⁾.

Sicuramente la contaminazione chimica dei prodotti agroalimentari è un problema abbastanza complesso, strettamente legato allo sviluppo industriale, allo sviluppo urbano e all'uso crescente che l'uomo fa, da quasi un secolo, di sostanze xenobiotiche (estraneie all'ambiente naturale). Ne consegue che i residui che contaminano gli alimenti, potenzialmente rischiosi per la salute e di solito presenti in quantità molto piccole, valutabili in ppm o ppb, possono avere varia provenienza:

- pratiche agronomiche (fitofarmaci, fertilizzanti) e zootecniche (ormoni, tireostatici, antibiotici ecc.);
- emissioni da parte di macchinari e contenitori;
- coadiuvanti tecnologici;
- inquinamento ambientale di origine industriale e urbana (Cappelli & Vannucchi, 1998⁽⁵⁾).

Sostanze chimiche estranee alla composizione degli alimenti, non sempre innocue, sono anche gli additivi; in tal caso però non si parla di contaminazione (residui non desiderati) poiché questi vengono aggiunti volontariamente agli alimenti allo scopo di migliorarne i caratteri, l'aspetto e la conservabilità.

Molto è stato fatto in questi ultimi anni per prevenire, ridurre, e per quanto possibile, eliminare l'inquinamento ambientale (e quindi anche quello degli alimenti). La politica ambientale della Unione Europea a tal fine ha mirato soprattutto alla prevenzione, intervenendo sulle fonti della contaminazione, sulla gestione accorta delle risorse naturali ed introducendo il principio del "chi inquina paga". Numerose sono le direttive che dettano norme rivolte a combattere l'inquinamento di aria, acqua, suolo, imponendo alle industrie precise regole di gestione degli impianti, di utilizzazione delle fonti energetiche, del controllo della produzione, del recupero e dello smaltimento dei rifiuti⁽⁵⁾.

Le industrie agro-alimentari, chiamate in prima persona a tutelare la salubrità dei propri prodotti, risultano quindi particolarmente coinvolte nella prevenzione e nella gestione dei rischi legati ai contaminanti a tutti i livelli del processo produttivo, dalla materia prima agricola al prodotto finito industriale (filiera).

Questa responsabilizzazione è ancora oggi maggiormente comprensibile se consideriamo che in diversi paesi è già avvenuto da alcuni anni il passaggio dal

tradizionale modello di filiera agro-alimentare all'attuale modello alimentare della sazietà. Si tratta di un modello in cui è presente una forte industrializzazione del processo produttivo agricolo e dove la distribuzione organizzata ha un ruolo attivo predominante. La preparazione degli alimenti avviene facilmente fuori casa e più spesso viene lasciata ai servizi di catering o della ristorazione collettiva (Ho.Re.Ca.). Sono diffuse la de-strutturazione dei pasti come anche l'abitudine al pasto fuori casa.

Il modello di sazietà è caratterizzato anche da una elevata sensibilità per la qualità degli alimenti, che assume un valore aggiunto per il prodotto (Chassy B. M., 2010⁽⁸⁾).

Ciò risulta ampiamente condivisibile se consideriamo gli aspetti della qualità come oggi è definita nelle norme ISO 9000:2000 e 9001:2008, ovvero come "il grado in cui determinate caratteristiche [del prodotto] soddisfano determinate richieste [del consumatore]". Sempre secondo tale norma volontaria, per richieste vanno intesi "i bisogni o le attese dell'utilizzatore" (o cliente, che nel caso degli alimenti coincide spesso con il consumatore). Tali attese o bisogni possono essere espliciti o impliciti e possono ricoprire diversi ambiti. Possiamo qui sinteticamente elencare i principali tipi di attese (o requisiti) del cliente nei confronti di un prodotto agroalimentare, che sono rappresentati nella figura riportata più avanti (**Fig. 1**):

- *sicurezza* (la caratteristica di un alimento di non diventare, con il suo consumo, una fonte di alterazione dello stato della salute è un pre-requisito implicito e sempre dato per scontato dal consumatore);
- *edonismo* (il piacere dato dall'apprezzamento delle caratteristiche sensoriali di un prodotto alimentare nelle scelte alimentari di una società caratterizzate dal modello di sazietà ha un ruolo di primo piano);
- *servizio* (le possibilità offerte da utilità quali la facilità d'uso, istruzioni o suggerimenti, una prolungata conservabilità, ecc.);
- *disponibilità* nel mercato (ovvero la facilità di trovare sempre in vendita il prodotto);
- *garanzie* (comprendente le responsabilità degli attori della filiera);
- *nutritività* (apprezzata oggi anche per gli aspetti salutistici);

- *etica* (tipica delle filiere attente agli aspetti umanistici del mercato equo e solidale, o *fair trade*);
- *contesti di produzioni particolari*, dove il consumatore di oggi è più attento ed informato, e anche grazie alle moderne possibilità di informazione, come internet, è in grado di avere una visuale più ampia per scegliere con maggiore consapevolezza, comportandosi da consumatore attivo "*googled prosumer*" (Salinas M.M., 2010⁽³²⁾). Tale maggiore attenzione del cliente contribuisce anche ad alimentare l'importanza della sfida di coniugare qualità e sicurezza con la sostenibilità. Ne è un esempio illuminante il caso della refrigerazione, che richiede energia per il mantenimento della catena del freddo; si tratta questo di un concreto caso di mantenimento di qualità e sicurezza di un prodotto alimentare ripagato alle spese della sostenibilità⁽⁷⁾. Sotto tale aspetto merita di essere evidenziata l'elevata sensibilità dimostrata recentemente da parte dei consumatori davanti alla gravità della quantità di cibo che attualmente viene sprecato come rifiuto organico nelle case italiane. Si tratta di opportunità di risparmio nelle quali una corretta e puntuale gestione di qualità e sicurezza, accompagnati da informazione e formazione, potrebbe portare a diminuire gli sprechi alimentari, stimati solo nel nostro paese in circa 4 mila tonnellate di alimenti per lo scorso 2010: una quantità in grado di soddisfare i fabbisogni alimentari di circa 44,5 milioni di abitanti (Catering news, 2011⁽⁷⁾).

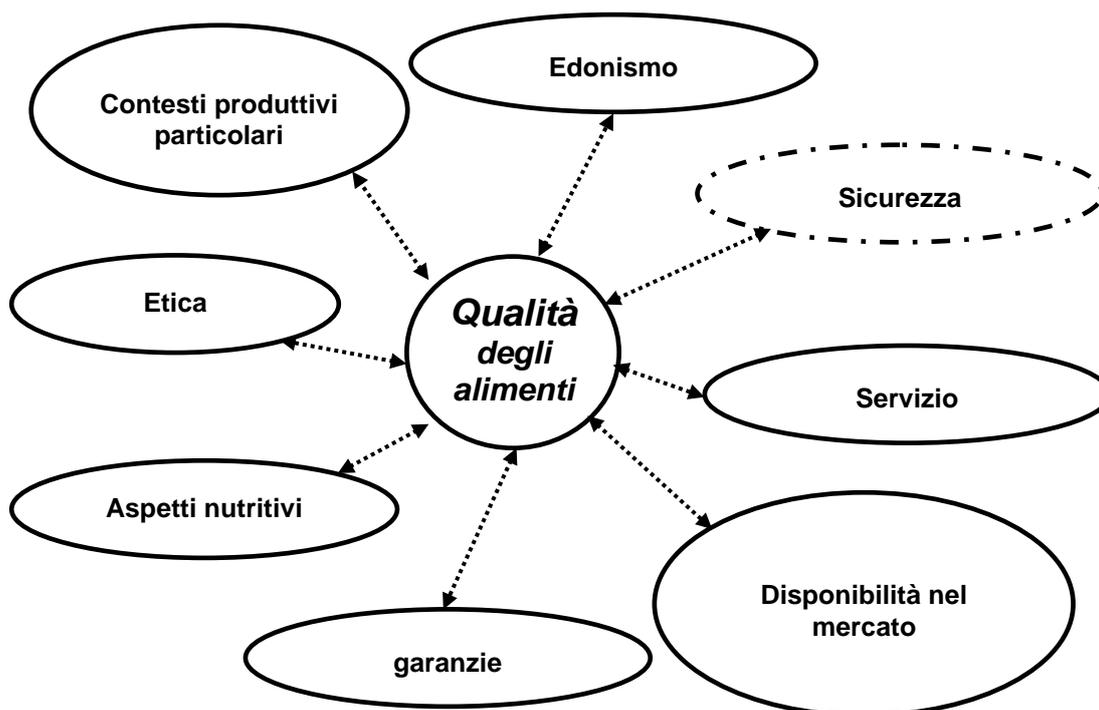


Figura 1. Rappresentazione degli aspetti determinanti la qualità di un alimento.

In questo contesto di attenzione per la qualità, la sicurezza alimentare (intesa come la prevenzione di malattie derivanti dal consumo di cibi contaminati)⁽¹⁾ rimane un pre-requisito dal quale non possiamo prescindere. A conferma di ciò, vi sono diverse pubblicazioni in materia di diritto alimentare, dal Libro bianco per la sicurezza alimentare del 2000⁽¹⁰⁾ come numerose norme di tipo cogente, quali il Regolamento CE n. 178/2002⁽³⁸⁾, conosciuto anche come la *General Food Law*, che stabilisce i principi e i requisiti generali della legislazione alimentare, istituisce l'Autorità europea per la sicurezza alimentare (EFSA) e fissa procedure nel campo della sicurezza alimentare; fino alla serie di norme comunitarie conosciute come il "Pacchetto igiene" (ovvero i regolamenti CE n. 852, 853, 854, 882/2004 e la direttiva CE n. 2002/99) entrati in vigore dal 1 gennaio 2006. A queste leggi si possono sommare altre norme, di tipo volontario, quali la norma ISO 22000:2005 riguardante sistemi di gestione della sicurezza alimentare, la norma ISO 22005:2008, relativa alla rintracciabilità di filiera degli alimenti e dei mangimi. Oltre alle norme sopra elencate, esistono anche diverse attività volontarie tese ad una collocazione intelligente dell'evoluzione di sicurezza,

come la prevenzione del pericolo attraverso la gestione del rischio con l'approccio dell'*Integrated risk management* (Peri C., 2010⁽²⁵⁾)^(11, 37-40).

L'importanza della sicurezza alimentare non è sentita non solo in Europa, anzi, è ampiamente diffusa e condivisa nel mondo, come evidenziato dalle recenti testimonianze internazionali, quali ad esempio lo sviluppo del *Food protection plan* da parte della *Food and Drug Administration* (FDA) degli Stati Uniti, il quale cerca di programmare ed indirizzare i cambiamenti nelle risorse alimentari, nella produzione e nei consumi odierni. La diffusa sensibilità per questo tema è confermata da diversi studi sulla sicurezza alimentare da parte di paesi come la Cina (Bai Li *et al.*, 2007⁽²⁾), Australia, Nuova Zelanda (Healy M. *et al.*, 2003⁽¹⁶⁾) e paesi in via di sviluppo (Nguz K., 2007⁽²⁴⁾).

Tuttavia, nonostante le notevoli pubblicazioni in materia di sicurezza alimentare, sia di natura volontaria, sia di natura cogente, alcune difficoltà tuttora esistono nella realizzazione di tali tentativi, come, ad esempio, la mancanza di un linguaggio comune in grado di permettere la diffusione e la condivisione delle informazioni a tutti i livelli della filiera agroalimentare.

Questa situazione porta gli operatori a scegliere tra diversi sistemi utili per tracciare il prodotto nel processo interno. Spesso tali sistemi non sono prontamente compatibili gli uni con gli altri. Nell'attuale contesto, il presente progetto ha studiato strumenti innovativi per la tracciabilità (la localizzazione di un lotto nel mercato) e rintracciabilità (la possibilità di riprodurre la storia di prodotto) degli alimenti, in grado di raccogliere e gestire le informazioni relative alle condizioni qualitative mediante strumenti hardware e software innovativo.

La centralità della tecnologia RFID (identificazione mediante radiofrequenza) come soluzione innovativa consiste nel suo trasferimento, e quindi l'utilizzo di una tecnologia relativamente matura, già diffusa in altri contesti, ma meno comune per le produzioni alimentari. In questo lavoro è stata studiata la possibilità di utilizzo di sensori collegati ad un'unità attiva e passiva (semipassiva) RFID, in grado quindi di raccogliere, attraverso sensori per temperatura, umidità relativa ed intensità luminosa, informazioni riguardo lo stato di parametri ambientali e anche di mandare messaggi autonomamente quando necessario, come ad esempio inviare un allarme in caso di condizioni di maturazione o

conservazione di un alimento non soddisfacenti. L'utilizzo di tale hardware allo scopo di migliorare la qualità e la sicurezza alimentare è proprio l'aspetto più innovativo oggetto di questo studio.

Strumenti innovativi per il miglioramento della qualità e delle sicurezza degli alimenti

RFID

Con il termine RFID (identificazione mediante radio frequenza) si intende quella tecnologia in grado di riconoscere a distanza oggetti, animali e persone mediante l'utilizzo di onde radio; questa tecnologia si basa sulla capacità di memorizzare ed accedere a distanza a tali dati, utilizzando dispositivi elettronici (chiamati *tag* o *transponder*) che sono in grado di rispondere comunicando le informazioni in essi contenute quando "interrogati".

L'elemento principale di un sistema RFID è proprio il *transponder* (abbreviazione di ***Transmitter*** e ***Responder***) o *tag*, che può essere collegato in diversi modi ad un oggetto. Il transponder viene riconosciuto attraverso un *reader* (lettore), che può essere statico o portatile, che invia verso il transponder un segnale generato da un'antenna tramite un campo elettromagnetico. Nella **figura 2**, più avanti riportata, è rappresentato graficamente un generico sistema *reader-tag* (Battezzati & Hygounet, 2006⁽⁴⁾).

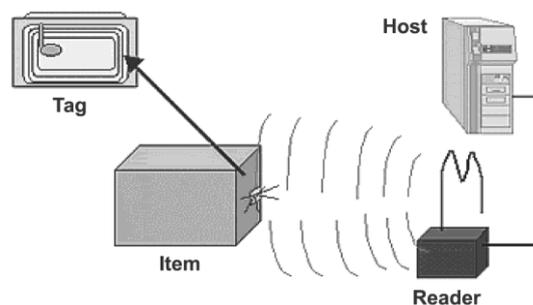


Figura 2. Rappresentazione di un generico sistema reader-tag.

Nel caso pratico dell'identificazione mediante radiofrequenza, il *transponder* RFID è l'etichetta intelligente che viene posta sugli oggetti da gestire, e

normalmente è composto da almeno i seguenti tre componenti elementari: il *chip*, ovvero il componente elettronico che ha la funzione di gestire tutta la parte di comunicazione e di identificazione; l'*antenna*, che permette di ricevere ed eventualmente trasmettere le comunicazioni con il mondo esterno e che nel caso di *tag* privo di batteria consente al chip anche di essere alimentato; il *supporto*, ovvero il materiale di substrato che protegge il sistema. Un finale strato protettivo verrà riposto alla fine, allo scopo di permettere una resistenza meccanica all'abrasione, all'urto e alla corrosione⁽⁴⁾.

I *tag* possono essere di diverso tipo, in quanto caratterizzati da ulteriori elementi, in base alle funzionalità loro richieste e agli scopi per i quali sono concepiti. Ad esempio, nel caso del semplice controllo antitaccheggio, è richiesto al *tag* soltanto di dare l'informazione di "passa o non passa"; in questo caso non sarà necessario avere il chip in silicio, come evidente nella sotto riportata **fig. 3**.



Figura 3. Esempio di tag antitaccheggio.

Per gli altri casi si può distinguere in *tag* attivi, passivi e semi-passivi. I *tag attivi* sono dotati di trasmettitore radio e di una batteria per alimentarlo, sono quindi indipendenti dal *reader* ed hanno la capacità di trasmettere le informazioni anche senza essere interrogati dal *reader*. I *tag passivi* (**fig. 4**) non sono dotati di batteria e sono i più semplici e meno costosi da realizzare; sono alimentati dall'antenna del *reader* quando questo li interroga, funzionando per "riflesso di energia". Al cessare del campo energetico generato dal *reader*, si spengono immediatamente⁽⁴⁾.

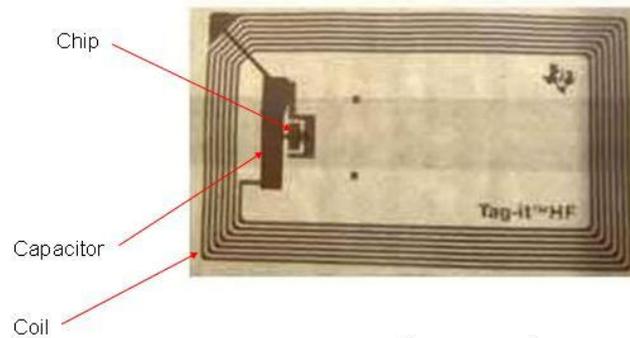


Figura 4. Esempio di tag passivo.

I *tag semi-passivi* hanno una fonte di alimentazione indipendente dal *reader*, ma trasmettono il segnale solo quando sono interrogati da questo. I *tag semi-passivi*, essendo dotati di batteria autonoma, possono elaborare dati anche senza la presenza del campo elettromagnetico, quindi sono adatti per la misurazione e la registrazione di parametri ambientali.

Negli ultimi anni, questa tecnologia matura sta ricevendo una rinnovata e significativa attenzione, principalmente a causa del considerevole uso che ne fanno aziende private quali Val-Mart (USA), Tesco (UK), ma anche organizzazioni pubbliche come ad esempio il Dipartimento della difesa degli Stati Uniti e la FDA americana (McMeekin *et al.*, 2006⁽²⁰⁾).

Tuttavia, nonostante il recente interesse per la tecnologia RFID, la tecnologia automatica di identificazione di riferimento rimane ancora il codice a barre (**fig. 5**, riportata più avanti), basato sul sistema *Global Standard* (GS) che consente alle imprese di identificare le unità commerciali, le unità logistiche, servizi, luoghi e funzioni in maniera univoca in tutto il mondo, utilizzando numeri di identificazione, sotto forma di simboli a barre, che possono essere letti elettronicamente (Chrysochou *et al.*, 2009⁽⁹⁾).

Praticamente quasi tutti i prodotti presenti sul mercato presentano etichette provviste di codice a barre.



Figura 5. Esempio di codice a barre.

Il basso costo dei codici a barre e la loro elevata facilità di utilizzo sono la chiave di tale successo. Questo strumento si può dimostrare molto utile per la realizzazione di un'etichetta contenente informazioni che possono essere lette automaticamente ad una distanza predefinita, ma si tratta di una tecnologia che presenta alcune limitazioni che sono superate dalla tecnologia RFID.

Infatti, uno dei vantaggi aggiuntivi della tecnologia RFID, rispetto alla tecnologia del codice a barre, consiste nella possibilità di memorizzare nelle etichette RFID intelligenti (*smart label*) ulteriori informazioni che, nel caso in cui la memoria del RFID-tag sia anche riscrivibile, possono essere anche modificate dall'azione del *trasponder*. Inoltre, le tag RFID possono essere lette anche in assenza di contatto visivo ed attraverso delle barriere permeabili alle radiofrequenze. Nella letteratura sono descritti i diversi vantaggi per l'intera filiera agroalimentare derivanti dall'utilizzo della tecnologia RFID (Tajima, 2007⁽³⁷⁾), che possiamo riassumere brevemente in:

- limitazione dei costi di produzione;
- soluzioni ai problemi di contraffazione e del mercato nero;
- riduzione delle movimentazioni manuali;
- potenziale aumento dell'accuratezza delle informazioni;
- più veloce e puntuale gestione delle non conformità;
- miglioramento della condivisione delle informazioni.

Altri sono i vantaggi specifici per il produttore e per il distributore, quali:

- tracciabilità della produzione facilitata;
- miglioramento del controllo della qualità;
- facilitazione nella gestione delle scorte e della continuità di produzione.

Possono essere annoverati anche i vantaggi di stretto interesse per gli attori della logistica:

- riduzione del maneggiamento dei materiali (voce molto significativa, se si considera che le operazioni manuali nei magazzini rappresentano una voce di spesa compresa tra il 50 e il 80% dei costi totali di manipolazione);
- gestione dello spazio: in relazione ad una migliore e più razionale movimentazione delle merci, l'utilizzo della tecnologia RFID aiuta a migliorare l'efficienza e la flessibilità della gestione dello spazio⁽³⁷⁾;
- gestione dei beni, specie per quantità di articoli molto elevate.

Infine i benefici specifici per la distribuzione organizzata:

- riduzione degli stock in giacenza, grazie alla maggiore accuratezza nella definizione degli inventari e di conseguenza nella riduzione delle mancate vendite;
- assistenza clienti, che può essere migliorato in diversi modi, quale può essere il servizio offerto ai clienti di acquistare attraverso sistemi automatizzati di pagamento, evitando così dei lunghi tempi di attesa alle code;
- servizio post-vendita: la tecnologia RFID può rispondere puntualmente ad eventuali ritiri o richiami di prodotti, mediante specificazione degli esatti lotti dei beni oggetto di ritiro;
- inventari più ridotti: grazie al miglioramento dei dati di inventario e la riduzione degli *stockout* (esaurimento delle scorte)⁽³⁷⁾.

Active e Intelligent packaging

Tra i diversi strumenti di aiuto per la garanzia della sicurezza e della qualità degli alimenti, possiamo trovare sul mercato strumenti di packaging "intelligente" (*intelligent packaging*) e packaging "attivo" (*active packaging*). Per una definizione rigorosa di questi strumenti, è opportuno fare riferimento al Regolamento CE n. 1935/2004⁽⁴³⁾, riguardante i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari ed al più recente Regolamento n. 450/2009⁽²⁷⁾, concernente i materiali attivi e intelligenti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari. Secondo tale regolamento, "per «materiali e

oggetti attivi» si intendono materiali e oggetti destinati a prolungare la conservabilità o mantenere o migliorare le condizioni dei prodotti alimentari imballati. Essi sono concepiti in modo da incorporare deliberatamente componenti che rilasciano sostanze nel prodotto alimentare imballato o nel suo ambiente, o le assorbono dagli stessi”. Sempre secondo il Reg. 450/2009/CE, invece “per «materiali e oggetti intelligenti» si intendono materiali e oggetti che controllano le condizioni del prodotto alimentare imballato o del suo ambiente”⁽²⁷⁾.

Sono esempio di packaging attivo gli assorbitori di ossigeno (realizzati generalmente includendo nella confezione dei sacchetti / label contenenti materiali ossidabili, come composti ferrosi e di cui si riportano due esempi nelle sottostanti **fig. 6** e **fig. 7**), gli emittori di umidità o di sostanze conservanti, quali la SO₂, ma anche gli emittori o assorbitori di etilene o di CO₂ ed i film dotati di attività antimicrobica (Kerry *et al.*, 2006⁽²⁰⁾).



Figura 6. Assorbitore di ossigeno



Figura 7. Assorbitore di etilene su frutta

Tutti questi materiali devono rispettare la normativa comunitaria di riferimento, relativa alla sicurezza alimentare, pertanto le sostanze che la caratterizzano non devono essere in grado di contaminare l'alimento ivi conservato. Inoltre, i materiali attivi devono anche rispettare le norme comunitarie che regolano gli additivi alimentari (Reg. CE n. 1333/2008), e non devono avere azione carcinogenica, né mutagenica, né tossica o dannosa per la riproduzione (Restuccia *et al.*, 2010⁽³⁰⁾). Tali limitazioni non sono però applicate nel caso in cui nel confezionamento si adoperi una "barriera funzionale", definita secondo il Reg. CE n. 450/2009 come "la barriera costituita da uno o più strati di materiali e oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari, in grado di garantire che il materiale o l'oggetto finito sia conforme all'articolo 3 del Reg. CE n. 1935/2004 ed al presente regolamento" [ovvero che impedisca cessioni all'alimento]. Infatti, nel caso in cui sia presente la barriera funzionale, dietro di questa possono essere utilizzate sostanze ad azione intelligente che sarebbero altrimenti non ammesse⁽²⁷⁾.

Altro caso è quello dell'*intelligent packaging*; questo tipo di confezionamento non deve rilasciare alcun tipo di sostanza, ma come sopra accennato, deve limitarsi a monitorare le condizioni degli alimenti confezionati, al fine di fornire informazioni riguardo il loro stato qualitativo durante il trasporto e la conservazione. In questa categoria di materiali e strumenti sono inclusi gli indicatori tempo-temperatura (ITT, di cui se ne riportano esempi nelle sottostanti **fig. 8** e **fig. 9**), gli indicatori di ossigeno, gli indicatori di CO₂ e gli indicatori di crescita microbica (Kerry *et al.*, 2006⁽²⁰⁾).



Figura 8. ITT su prodotto carneo

Come mostrato da Yan *et al.*, 2008^(46, 45), gli ITT spesso sono dei semplici ed economici supporti che possono essere applicati alla superficie della confezione ed essere integrati alla storia tempo-temperatura dell'alimento in maniera parziale o totale. Gli ITT sono maggiormente impiegati per indicare la storia tempo-temperatura di alimenti surgelati o comunque refrigerati, che in caso di una rottura della catena del freddo possono essere compromessi irreparabilmente. Grazie a questo tipo di strumentazione, è possibile evidenziare, normalmente attraverso una reazione che porta a cambiamento di colorazione, un'eventuale perdita di freschezza o di *shelf-life*.



Figura 9. Confezione con indicatore di ossigeno

Gli ITT si presentano come etichette applicate sopra la confezione degli alimenti. Sono facile da capire e da interpretare anche per il consumatore ed hanno ampia diffusione per il confezionamento di latte fresco, carni, pesce ed altri prodotti della pesca congelati o surgelati, soprattutto in mercati extraeuropei quali USA e Giappone^(45, 46).

Nanotecnologie

La nanotecnologia è un ramo della scienza applicata e della tecnologia che si occupa del controllo e dello studio della materia su scala dimensionale inferiore al micrometro (in genere tra 1 e 100 nanometri) e della progettazione e realizzazione di dispositivi in tale scala. Per estensione il termine

"nanotecnologia" indica genericamente la manipolazione della materia a livello atomico e molecolare, ed in particolare riferito a lunghezze dell'ordine di pochi passi reticolari (Drexler K.E., 1986 ⁽¹²⁾). Quello delle nanotecnologie è un settore che oggi sta vivendo crescita ed attenzione notevoli. Il loro studio e la loro comprensione possono essere di aiuto anche nello sviluppo di strumenti innovativi per la preparazione di alimenti più sicuri e più stabili (Sorrentino *et al.*, 2007)⁽³⁶⁾. Attualmente gli sviluppi più interessanti delle nanotecnologie applicate al settore degli alimenti riguardano il confezionamento. Sono sul mercato film plastici e contenitori che presentano strati nanoparticellari di argilla, ossidi di silicio o di titanio, con lo scopo di incrementare la protezione alimentare già esistente. Questi contenitori sono maggiormente resistenti a sforzi di taglio ed agli urti, oppure risultano maggiormente impermeabili nei confronti di gas, quale il vapore acqueo, oppure l'ossigeno e della radiazione ultravioletta⁽³⁶⁾.

Per quanto riguarda la normativa comunitaria, in ambito alimentare l'utilizzo di nano particelle deve essere esaminato, e poi approvato, caso per caso, in quanto ad oggi sono ancora scarse le conoscenze riguardo questa nuova tecnologia. Sappiamo che le ridotte dimensioni delle particelle elaborate in nanotecnologia possono aumentare l'esposizione all'assorbimento cellulare negli alimenti, con relativo rischio di assimilazione da parte dell'uomo con la dieta a base di alimenti che li contengono. Per questi motivi la norma europea limita la massima cessione da parte della confezione all'alimento pari a 0,01 mg di sostanza per kg di alimento⁽⁴³⁾.

SCOPO DEL LAVORO

Nell'attuale contesto, caratterizzato da una elevata attenzione alla qualità e alla sicurezza degli alimenti, risulta interessante esplorare l'applicabilità delle tecnologie innovative sopra presentate per la sicurezza e la qualità degli alimenti. Di fatti, l'implementazione di sistemi microelettronici per la tracciabilità del prodotto attraverso supporti miniaturizzati e a basso costo può risultare un'opportunità strategica. Queste strumentazioni potrebbero essere in grado di identificare il prodotto, tracciare il suo percorso attraverso l'intera filiera agroalimentare e monitorare nel contempo le condizioni ambientali alle quali sono esposte gli alimenti, con l'intenzione di verificare se sono rispettate le prescrizioni necessarie per garantire la qualità e la conservazione di un prodotto, oppure suggerire la opportunità di definire un termine minimo di consumazione con data dinamica ed evitare la perdita di qualità e degrado del prodotto durante la distribuzione (Cartasegna et al., 2009⁽⁶⁾).

Oggetto della presente ricerca sono stati (a) lo studio dell'utilizzo di sensori e strumentazione hardware e software innovativi per la misurazione ed il controllo di parametri ambientali per prodotti e per la identificazione di questi mediante la tecnologia della radiofrequenza, specificatamente sviluppando un'idea di etichetta progettata per essere in grado anche di emettere attivamente un segnale di allarme in caso di necessità (etichetta RFID intelligente **semi-passiva**), che come esposto precedentemente, allo stato attuale dell'arte non è ancora stata presentata come soluzione per le produzioni agroalimentari e (b) la valutazione del prototipo di sensore realizzato in maniera sperimentale, sia in termini di prestazione come strumento di misura, sia in termini di prestazione nel caso studio del monitoraggio della conservazione di un prodotto alimentare.

A tale scopo si è proceduto dapprima con lo studio del contesto in cui operano gli attori principali della filiera agroalimentare; tale attività è stata condotta mediante la realizzazione di interviste a testimoni privilegiati, effettuate seguendo un questionario appositamente concepito ed in fondo riportato nell'**Allegato 1**.

Si è passato in seguito allo sviluppo dell'etichetta RFID intelligente sopra nominata, valutando anche la possibilità del suo utilizzo per due produzioni agroalimentari fondamentali per il mercato agroalimentare italiano, una propriamente di origine vegetale quale il pane fresco e l'altra di origine animale, come il prosciutto cotto.

L'ultima parte del lavoro di Dottorato si è occupata di valutare in maniera sperimentale la prestazione del sensore attraverso la realizzazione di un caso studio dell'andamento dello stato qualitativo di un prodotto confezionato (formaggio affettato di tipo emmental) sottoposto a 4 condizioni di conservazione (temperatura a 20 °C e 4 °C, al buio e con presenza di radiazione luminosa) monitorate per un periodo totale di 64 giorni con l'utilizzo del sensore sperimentale realizzato.

Per valutare lo stato qualitativo di conservazione dei formaggi sono state determinate le analisi del contenuto di sostanza secca, attività dell'acqua, acidità titolabile, pH e indice del colore giallo b^* , indicati dalla letteratura come parametri soggetti a variazione dovuta all'esposizione a radiazione luminosa (Trobetas *et al.*⁽⁴⁴⁾, Juric *et al.*⁽⁵⁸⁾) e che possono essere sensibilmente avvertiti dai potenziali consumatori.

Questa sperimentazione è stata frutto della collaborazione, nell'ambito del progetto FIRB n° RBOP06AMPP, tra il Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione dell'Università di Pavia, dove sono stati messi a punto il set-up della strumentazione sperimentata per il mantenimento delle condizioni di conservazione e per il loro monitoraggio e il Dipartimento di Scienze Economiche e degli Alimenti dell'Università di Perugia, dove sono state condotte le analisi chimico-fisiche effettuate sui campioni alimentari ai diversi stadi di avanzamento della conservazione.

MATERIALI E METODI

L'attività di dottorato si è svolta seguendo due direzioni: la prima (a) focalizzata sull'analisi dei bisogni degli attori delle filiere agroalimentari, la seconda (b) sulla realizzazione delle prove di laboratorio utili a sviluppare e testare la tecnologia hardware e software studiata per il presente progetto e che hanno preso in considerazione anche un caso studio di applicazione reale del chip prototipo.

Per quanto riguarda la prima attività (a), allo scopo di evidenziare come la tracciabilità e le sue opportunità sono percepite tra gli attori delle filiere agroalimentari, è stato utile combinare i risultati di una serie di interviste a testimoni privilegiati con i risultati di un approfondito studio della bibliografia a livello internazionale.

Per l'esplorazione del grado di coinvolgimento nelle tematiche di qualità e sicurezza alimentare da parte degli attori delle diverse filiere e per valutare i loro bisogni è stata presa come esempio la filiera agroalimentare italiana. Lo scenario italiano è stato considerato come un caso di studio rappresentativo a causa della sua caratteristica di tipico esempio mediterraneo di sistema sensibile ai principali temi di sicurezza e di qualità degli alimenti. Per questo scopo, sono stati intervistati attori operanti a diversi livelli della filiera agroalimentare (Van Rijswijk W. et al., 2008)^(45), 6).

Sono stati ascoltati rappresentanti della produzione, della distribuzione e della logistica come riassunti in **tabella 1**. Per ognuno degli attori, dopo una breve spiegazione dello scopo dell'intervista, è iniziata la raccolta delle informazioni ottenute sulla base delle domande sottoposte come lettura guidata del questionario appositamente realizzato. Il testo originale del questionario utilizzato per tale investigazione è riportato nell'**allegato 1** in fondo al presente lavoro.

Tabella 1

Numero di attori intervistati raggruppati per categorie di appartenenza

categoria	Produzione	distribuzione	Logistica
numero intervistati	9	4	2

Sono stati affrontati quesiti riguardo al bisogno di servizi, il grado di predisposizione alla possibilità di utilizzare la tecnologia RFID o di altro hardware innovativo, come pure è stato indagato lo stato di adozione di packaging attivo e intelligente; sono state sondate le opportunità di investimento in tali tecnologie, il tipo di supporto da adottare anche in termini di dimensioni geometriche, quali potrebbero essere i parametri più opportuni da prendere in considerazione per il monitoraggio dello stato di conservazione e per la raccolta delle informazioni. Infine sono stati esplorati i punti critici risultanti focali nella filiera agroalimentari ed è stata determinata la minima unità commerciale della quale si ritiene necessario tenere la traccia.

Le informazioni raccolte sono state studiate e discusse in funzione dello stato dell'arte della letteratura internazionale e i risultati sono riportati nel capitolo a seguire.

Per quanto riguarda la seconda direzione di investigazione (b), alla luce delle evidenze sopra riportate, è comprensibile come, in un contesto caratterizzato dalla elevata importanza della garanzia della sicurezza e della qualità alimentare, possa essere importante l'implementazione di sistemi microelettronici miniaturizzati e a basso costo per la tracciabilità degli alimenti. Questa strumentazione deve essere in grado di identificare il prodotto, tracciare il suo percorso all'interno della intera filiera produttiva, e monitorare le condizioni ambientali alle quali il prodotto alimentare è sottoposto durante la sua conservazione o distribuzione, allo scopo di verificare se le prescrizioni di conservazione sono rispettate, per esempio, o per cercare di definire un termine minimo di consumazione dinamico ed impedire la distribuzione di prodotti degradati (Kelepouris *et al.*, 2007^(19), 6)).

A tale proposito è stata studiata, in collaborazione con la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Pavia, la possibilità di utilizzare un'etichetta RFID intelligente (*smart label*), capace di immagazzinare le informazioni concernenti il prodotto, il monitoraggio delle condizioni ambientali, e trasmettere le informazioni raccolte in seguito a richiesta. L'etichetta intelligente, equipaggiata con una micro batteria avrebbe anche la facoltà di raccogliere l'energia trasmessa da un trasponder remoto (*reader*) senza fili (Magistris *et al.*, 2002⁽²¹⁾).

Sulla base di tale studio è stato realizzato e anche testato attraverso delle prove di responso, un primo prototipo sperimentale di microchip dotato di sensori per la radiazione luminosa, la temperatura e l'umidità relativa, nonché orologio, in grado di trasmettere informazioni sulle condizioni ambientali alle quali è esposto. Il comportamento del prototipo di chip è stato valutato nell'ambito di un caso studio, attraverso prove sperimentali nelle quali si sono stati esposti a diverse condizioni di conservazione, dei campioni di formaggio tipo Emmental affettato e conservato in atmosfera protettiva. Per tutto il periodo di conservazione, i parametri ambientali sono stati monitorati con il chip sperimentale, al quale sono stati affiancati comuni strumenti di misura da laboratorio.

Segue l'elenco della strumentazione utilizzata per la presente sperimentazione:

1) per testare il chip sperimentalmente presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione dell'Università di Pavia:

- bagno termostatico moduli "4082" (resistenza e cpu di controllo) e "4269" (radiatore del freddo) (HAAKE GmbH, Germany);
- camera refrigerata sperimentale appositamente realizzata (comprendente una piastra di acciaio per lo scambio termico attraverso della quale era fatto fluire il glicole propilenico proveniente dal bagno termostatico sopra descritto, polistirolo, vetro, tubi di gomma, nastro adesivo), per la quale si vedano **figure da 10 a 13**;
- stufa statica trifase 400 V "Universal Oven" (Mettler GmbH & Co, Germany);
- termometro portatile "RS-206-3750" (RS Components S.p.a., Italia);
- solarimetro di riferimento portatile "SLM018C-2", (Mac Solar, Germany) con risoluzione $0-1000 \text{ W/m}^2 \pm 1 \text{ W/m}^2$;
- proiettore alogeno con treppiede e stelo regolabile in altezza "cod. 1153087" (Valex, Italia).

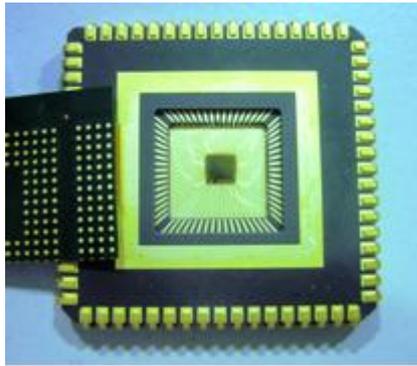


Figura 10. Prototipo del chip.

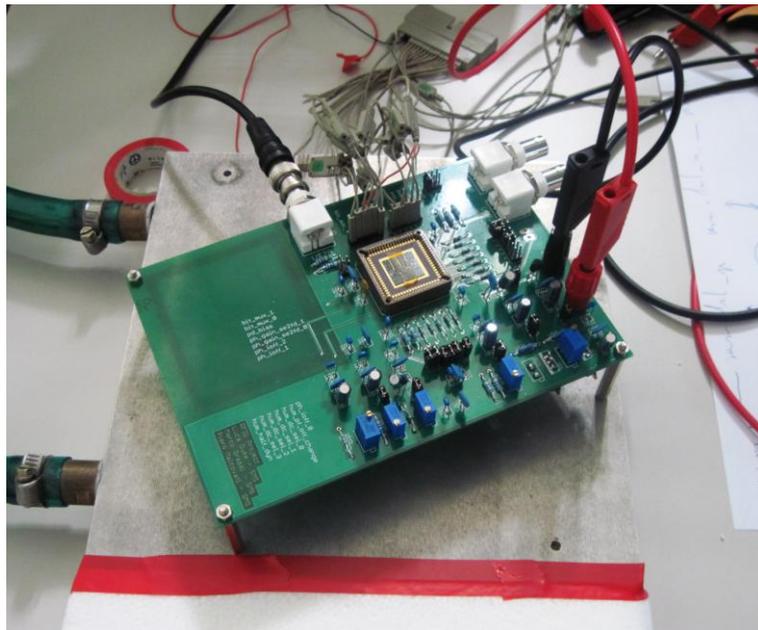


Figura 11. Board sperimentale di supporto al chip sulla piastra refrigerante.



Figura 12. Termocoppia e Camera sperimentale contenente board e piastra refrigerante.



Figura 13. Set-up per la prova di rispondenza alla temperatura.

- 2) Per il caso studio di monitoraggio delle prove di conservazione:
- formaggio tipo Emmental, acquistato già affettato e in confezioni da 200 g ad atmosfera protettiva, comperate lo stesso giorno nello stesso negozio, appartenenti ad unico lotto;
 - frigo termostato "NF-Slimaster B0020", riadattato da Ing. Vittadini, Milano per le conservazioni a 4 °C;
 - stufa statica trifase 400 V "Universal Oven" (Memmert GmbH & Co, Germany);
 - lampade fluorescenti dal colore: 4100 K "Leuci 13 W G5T5" (Relco, Italia);
 - termometro portatile "RS-206-3750" (RS Components S.p.a., Italia);
 - solarimetro di riferimento portatile "Mac Solar SLM018C-2" con risoluzione $0-1000 \text{ W/m}^2 \pm 1 \text{ W/m}^2$;
 - alimentatore duale regolabile 6 V, 25 V (Agilent Technologies, USA);
 - generatore di segnali arbitrari di riferimento o cadenza di precisione "Universal Source HP 3245A" (Hewlett-Packard Company, USA);
 - generatore di clock e di segnali arbitrari portatile "Signal generator AFG3252" (Tektronix, USA);
 - Analizzatore Logico per collezione dati digitali "HP 16500B" (Hewlett-Packard Company, USA) con uscita ethernet e NI-GPIB.

- Variatore tensione alternata 4 Ampere (Officine Belotti, Italia);
- Due temporizzatori digitali per il pilotaggio delle 12 ore di luce / 12 ore di buio nelle prove con campioni "Lectra T CH-6340" (Lectra-Technik, Swiss);
- Router "Ethernet / GPIB NI-ENET 100" tra Ethernet e protocollo National Instruments GPIB compatibile Labview per la trasmissione dei dati (National Instruments Corporation, USA);
- Router/Repeater/Access Point Wireless Lan G, "Netgear WG102 PRO" (Netgear, USA).



Figura 14. Frigotermostato e stufa utilizzati per la prova.

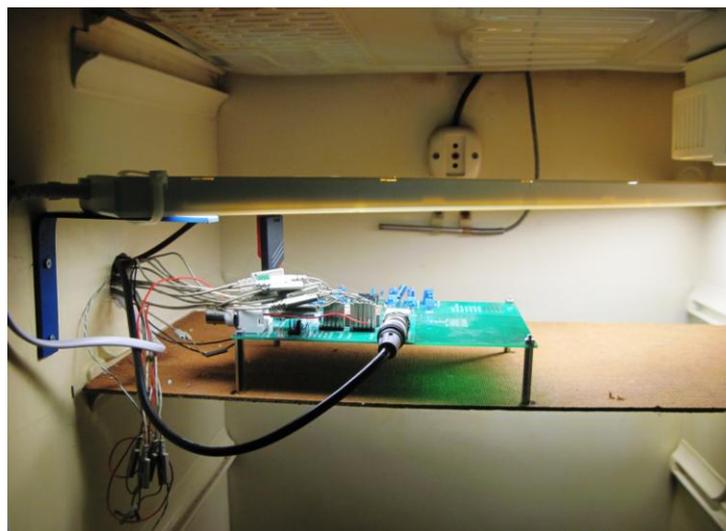


Figura 15. Interno del frigotermostato.

3) Per le analisi chimico-fisiche svolte presso il Dipartimento di Scienze Economico-Estimative e degli Alimenti dell'Università di Perugia:

- comune vetreria da laboratorio chimico;
- grattugia;
- essiccatore;
- bilancia tecnica "Chyo Electronic balance MP-3000" (Chyo Balance Corp., Japan);
- bilancia analitica "New Classic MS205DV" (Mettler-Toledo, Swiss);
- stufa da laboratorio "EU3 Stabil Therm Oven" (Thermo, Francia);
- bagno termostatico "JU-F34-ED" (JULABO Labortechnik GmbH, Germany);
- omogeneizzatore "Ultra-Turrax T-25" (IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Germany);
- centrifuga "Universal 320" (Andreas Hettich GmbH & Co. KG, Germany);
- pHmetro "PHM93 Reference pH meter" (Radiometer Copenhagen, Denmark);
- colorimetro tristimolo "Croma meter CR-200" (Minolta, Japan);
- colorimetro "Spectrophotometer CM-2600d" (Minolta, Japan);
- misuratore di attività dell'acqua "AquaLab models 3 TE", (Decagon Devicies, Inc., USA).
- Reagenti:
 - NaOH 1/10;
 - indicatore fenoftaleina;
 - acqua bidistillata.

Metodi utilizzati:

1) per testare il chip sperimentalmente:

Temperatura. La board contenente il chip è stata inserita in ambiente a temperatura condizionata ed è stata dunque sottoposta a rampe di salita (da 20 °C a 75 °C all'interno della stufa statica) e discesa della temperatura (da 20° C a 0 °C all'interno della camera climatica sperimentale appositamente costruita), rispettando step di 5 °C, mantenuti fino ad accertamento del raggiungimento dell'equilibrio, sia della sonda della termocoppia di riferimento, sia dell'output del multiplexer. Sono state effettuate 10 misurazioni della temperatura per ogni step di temperatura.

Intensità luminosa. La board contenente il chip è stata esposta a livelli di intensità luminosa compresi tra 0 e 350 W/m², con intervalli di 50 W/m² e per ogni livello di intensità sono state effettuate 10 misurazioni.

2) Per le prove di conservazione del caso studio:

Nell'ambito del presente lavoro, le prove di conservazione del formaggio tipo Emmental sono state fatte in 2 ambienti condizionati a diversa temperatura:

a) frigotermostato condizionato a 4 °C ± 2 °C ed equipaggiato di lampada interna con intensità luminosa media pari a 15 W/m² ± 3 W/m² sulla superficie dei formaggi, temporizzata con periodi di illuminazione pari a 12 ore su 24 ore;

b) stufa non ventilata per la condizione a 20 °C ± 1 °C, accessoriata con lampada interna capace di fornire intensità luminosa media pari a 15W/m² ± 3 W/m² sulla superficie dei formaggi (dettagli riportati in **tabella 2**).

Al fine di valutare la prestazione del chip come strumento utile al monitoraggio dei parametri ambientali in cui viene sottoposto a conservazione un alimento reale, il chip prototipo è stato collocato all'interno del frigotermostato, insieme ai campioni di formaggio. Per questo studio sono state destinate un totale di 16 confezioni di formaggio acquistate dal commercio. Allo scopo di realizzare i confronti tra le condizioni prive di radiazione luminosa e quelle con radiazione luminosa, metà delle confezioni è stata avvolta in carta di alluminio. I campioni di formaggio sono stati sottoposti dunque a 4 condizioni in totale: 4 refrigerati al

buio, 4 refrigerati e illuminati, 4 a temperatura ambiente al buio e 4 a temperatura ambiente e illuminati.

I campionamenti per le analisi chimico-fisiche sono stati effettuati con intervallo di ogni 16 giorni. I campioni raccolti sono stati spediti al Dipartimento di Scienze Economico-Estimative e degli Alimenti dell'Università di Perugia, dove sono state condotte le caratterizzazioni chimico-fisiche del loro stato di conservazione. Per ogni campione, sono state realizzate, entro 48 ore dal loro arrivo e durante le quali sono stati conservati al buio e a 4°C, le analisi relative a colore, attività dell'acqua, pH, acidità titolabile e determinazione della sostanza secca.

Tabella 2

Schema delle prove di conservazione

Nome campione	LA	LF	BA	BF
Esposizione luminosa	15 W/m ² ± 3 W/m ² 12 ore su 24	15 W/m ² ± 3 W/m ² 12 ore su 24	buio	buio
Temperatura di conservazione	20 °C ± 2 °C	4 °C ± 2 °C	20 °C ± 2 °C	4 °C ± 2 °C

3) Per le analisi chimico-fisiche dei formaggi:

- determinazione del colore secondo metodo CIE Lab; Il metodo CIE Lab descrive tutti i colori che l'occhio umano è in grado di percepire; questo metodo descrittivo basa su uno spazio definito da 3 assi: I^* (luminosità) che può assumere valori da 0 (luminosità minima) a 100 (massima); a^* (che va dal verde se negativa a rosso se positiva, con limiti da - infinito a + infinito) e b^* (che va dal blu se negativa al giallo se positiva, con limiti da - infinito a + infinito);
- determinazione dell'attività dell'acqua secondo metodo Aqualab®;
- determinazioni di sostanza secca, pH, acidità totale dei formaggi secondo Balestrieri & Marini, 1996⁽³⁾.

RISULTATI E DISCUSSIONE

(A) Analisi dei bisogni

Sono state condotte delle interviste a testimoni privilegiati appartenenti a diverse categorie delle filiere agroalimentari italiane (**vedi allegato 1**). Come già ricordato, tra i produttori sono stati intervistati leader del settore della pastificazione, della panificazione, dei prodotti carnei, dei prodotti da forno e del riso; per quanto riguarda l'anello della distribuzione organizzata, sono stati intervistati testimoni appartenenti alla Ho.Re.Ca., a supermercati tradizionali e a hard discount (**tab. 2**).

Dallo studio delle risposte date durante le interviste, è possibile rilevare l'esistenza di interessanti punti di contiguità nel pensiero tra i diversi anelli della filiera. Come atteso, tutti gli attori sono accomunati da un'elevata attenzione agli aspetti economici delle applicazioni innovative. In generale, è diffuso in maniera trasversale l'interesse per il potenziale delle applicazioni innovative in ambito di tracciabilità, sicurezza e qualità degli alimenti. Tale interesse è ulteriormente incrementato nel caso di prodotti caratterizzati da un elevato margine commerciale, oppure per quei prodotti particolarmente sensibili alle variazioni di temperatura, quali sono tipicamente i prodotti della catena del freddo.

L'opportunità di adottare tecnologie innovative di tracciabilità e di misurazione dei parametri ambientali sopra descritti è comunemente visto come un'utile innovazione di sistema, alla stregua di una forma di assicurazione nei confronti di danni potenziali, e tutto ciò si può tradurre in una riduzione dei costi.

Seguono i risultati dell'elaborazione del questionario organizzato secondo i punti di domanda dell'**allegato 1**.

1) *Servizi utili per rispondere ai requisiti della rintracciabilità* - Lo studio delle interviste evidenzia che, generalmente, sono sempre bene accette le applicazioni in grado di portare vantaggi economici sensibili e che possono confluire in una migliore competitività. Nei casi in cui tali benefici non siano tanto evidenti, gli attori preferiscono mantenere soluzioni più economiche per la gestione dei loro lotti, come gli standard GS1-128 già largamente adottati.

Dispetto ai potenziali espressi dagli strumenti hardware e software innovativi, e per questo non largamente condivisi, permangono ancora alcune difficoltà nella gestione dei lotti e nella loro definizione e composizione. In questo ambito, tutti gli attori delle filiere concordano nella necessità di adottare un linguaggio comune che possa essere rispettato e condiviso dal campo alla tavola.

Per quanto riguarda la definizione del lotto, le materie prime di produzione sono considerate uno dei maggiori punti critici, considerando che la pressione legislativa ricade maggiormente sul produttore finale, che allo stesso tempo mostra anche la sua etichetta ed è pertanto esposto dal punto di vista come immagine.

Nell'ambito di questa attività di ricerca è stato rilevato che, per quanto concerne la necessità / opportunità di servizi, per i produttori è forte l'esigenza di soluzioni chiave e pronte all'uso, che siano possibilmente agevoli da attuare e da compiere anche sotto il profilo burocratico. Tra gli altri servizi che possono aiutare ad assicurare la crescita ed il miglioramento dei sistemi di tracciabilità e rintracciabilità degli alimenti ora esistenti, sono anche indicati le facilitazioni di tipo economico, come possono essere eventuali agevolazioni fiscali o dei particolari fondi destinati alla ricerca e alla sicurezza degli alimenti da realizzare all'interno delle aziende di filiera.

- 2) *Interesse per l'Intelligent packaging* - Per quanto riguarda la possibilità di utilizzo di packaging intelligente o attivo, sono stati rilevati diversi tipi di approccio, con pareri molto contrastanti. Nel caso dei produttori si passa dal confinamento di tali materiali per il mero monitoraggio dei parametri ambientali (temperatura) tipici dei prodotti legati alla catena del freddo, e la possibilità di adozione degli stessi in maniera ordinaria per le determinate produzioni caratterizzate da elevato valore aggiunto. Per quanto riguarda invece gli attori della distribuzione, l'adozione di tale tecnologia potrebbe diventare una caratteristica obbligatoria per i propri fornitori e soprattutto trasportatori.

Occorre comunque tenere in considerazione il Reg. 450/2009/CE, che regola l'utilizzo di tali materiali intelligenti ed attivi destinati a venire in contatto con

gli alimenti, è stato pubblicato durante l'attività di raccolta di tali informazioni. Questo regolamento rappresenta in Europa la prima normativa univoca in grado di definire gli ambiti di operatività di tali materiali ed ha contribuito ad aumentare la consapevolezza di aspetti che non per tutti gli attori erano conosciuti ancora in maniera approfondita.

- 3) *Parametri chiave da tracciare* - In generale, vi è maggiore sensibilità nei confronti dei sensori innovativi in grado di misurare e tracciare parametri ambientali come importanti indici di *shelf life*, quali ad esempio temperatura, pH, l'umidità relativa all'interno della confezione, e, per particolari produzioni come i prodotti da forno ad umidità intermedia (snack come le merendine), anche la concentrazione di etanolo nell'atmosfera condizionata in cui sono normalmente confezionati.
- 4) *Interesse per l'RFID* - Nell'area della sicurezza alimentare, ed in particolare nel bisogno di garantire la rintracciabilità degli alimenti, gli attori intervistati sono attenti e dimostrano di essere suscettibili alla tecnologia RFID. In alcuni casi gli attori stanno già studiando applicazioni di questa tecnologia nella loro tecnologia di produzione (Consorzio del prosciutto di Parma, Consorzio del prosciutto di San Daniele, Consorzio del Parmigiano-Reggiano), ma non dotati della tecnologia semi-passiva oggetto della presente ricerca (Regattieri *et al.*, 2007⁽²⁶⁾).

Più specificatamente, l'uso di sistemi di gestione dei flussi di prodotti basati sulla tecnologia RFID, caratterizzati da una marcata versatilità nelle possibilità di adozione, è di elevato interesse tra i trasformatori. Sono stati suggeriti semplici tipi di applicazione per la gestione, quale ad esempio la creazione di un inventario annuale, la cui realizzazione potrebbe abbattere drasticamente i tempi tradizionalmente richiesti per tale attività.

È stato osservato come la tecnologia RFID possa dare accesso anche ad altre applicazioni, come per esempio il monitoraggio fisico degli spostamenti degli operatori. Aspetti come questo possono essere una risorsa strategica sotto altri punti di vista, come ad esempio la sicurezza nei luoghi di lavoro.

Un altro aspetto molto significativo ed anche positivo per la filiera alimentare, riguarda la comunicatività per l'utilizzatore, ovvero la capacità di trasferire al

consumatore la percezione dei benefici sopra descritti. È un lato molto interessante, perché i consumatori sono in grado di associare con relativa facilità l'utilizzo di sensori e *tag* a una migliore gestione e garanzia di sicurezza e di qualità del prodotto messo sul mercato (Van Rijswijk *et al.*, 2008⁽⁴⁵⁾).

5) *Dimensioni e tipo di supporto* - Tra i diversi tipi di supporto da adottare per gli RFID *tag* e i sensori sopra descritti e presentati durante le interviste, sono presi favorevolmente in considerazione per la loro praticità gli adesivi, della forma e dimensione comparabile a quella delle carte di credito, preferibilmente flessibili. Sono comunque aperte le possibilità anche ad adesivi di forma diversa, ma possibilmente ulteriormente minuti.

6) *Sostenibilità dei costi* - Gli attori di filiera sono invece abbastanza allineati per quanto riguarda la massima spesa che è possibile sostenere per l'adozione delle soluzioni hardware e software innovative. I valori massimi sono generalmente intorno ai 0,10 € per unità di vendita e corrispondono alla soglia di costo sotto al quale questa tecnologia potrebbe diventare una priorità e non più soltanto una potenzialità.

Si tratta di valori indicativi, poiché sarà necessario verificare per i diversi prodotti come tradurre queste priorità in opportunità: per prodotti di elevata immagine (*top quality*) come possono essere il salmone affumicato, vini, ma anche particolari formaggi quali il Parmigiano-Reggiano, questi livelli massimi di spesa sostenibile possono salire e fissarsi intorno al 2-4% dei costi totali (Regattieri *et al.*, 2007⁽²⁶⁾).

7) *Anello finale da tracciare* - Certamente a tutti gli attori è richiesto di tracciare il prodotto fino all'unità di vendita. Comunque è anche vero che alcuni produttori sono alla ricerca di miglioramenti e di soluzioni per la loro gestione della qualità e della sicurezza che vanno oltre alle obbligazioni di legge.

(B) Prove di laboratorio

Caratterizzazione del chip

Un diagramma dei blocchi che caratterizzano il chip progettato, sviluppato e testato sia a livello di transistor, sia nelle prove di conservazione con alimento reale, alla è riportato nella **Fig. 16**.

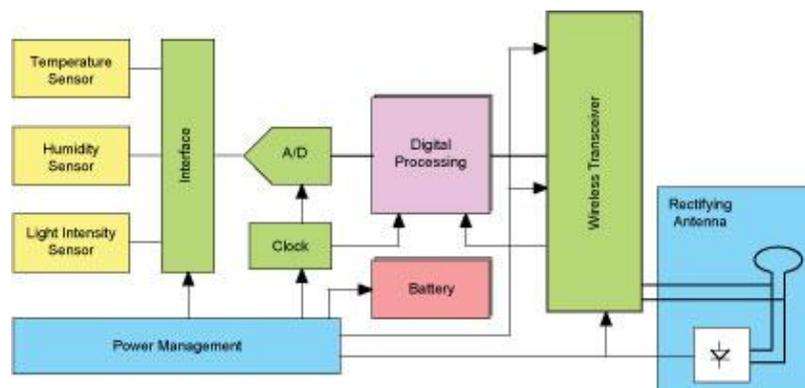


Figura 16. Schema a blocchi del chip RFID intelligente .

Il sistema microintegrato include sensori (temperatura, umidità relativa, intensità luminosa) e circuiti elettronici a bassissimo consumo (circuiti d'interfaccia per sensori, gestione dell'energia, conversione dei cicuiti, A/D converter e trasrittore wireless).

I parametri ambientali sopra elencati, oltre ad essere importanti per la valutazione dello stato di conservazione degli alimenti, sono anche parametri che richiedono dei sensori compatibili con un approccio di basso costo e che quindi possono realisticamente essere utilizzati a livello di larga scala.

I circuiti di gestione dell'energia e di conversione, oltre a svolgere la loro naturale azione, sono anche in grado di raccogliere energia dal *reader* attraverso una rectifying antenna, allo scopo di fornire ai circuiti energia durante la trasmissione dei dati o di ricaricare la batteria, se necessario. Le specifiche fondamentali dell'etichetta intelligente proposta sono riportate nella **Tabella 3** di seguito riportata⁽²¹⁾.

Tabella 3

Specifiche fondamentali della smart RFID label proposta

Humidity sensor	
Range, resolution	10% ÷ 90% RH.
Maximum current	20 μ A
Temperature sensor	
Range, resolution	-40 °C ÷ 80 °C.
Maximum current	30 μ A
Light intensity sensor	
Range, resolution	1000 W=m2. 2
Maximum current	30 μ A
A/D converter	
Input range peak-peak	1 V
Resolution	10 bits
Maximum current	20 μ A
RFID transceiver	
Operating frequency	13.56 MHz
Standard	ISO 15693
Maximum current	150 μ A
Rectifying antenna	
Output voltage, current @	3.3 V, 100 μ A
Output voltage, current @	1.8 V, 150 μ A
Power management	
Regulated output voltage	1.8 V
Output current	200 μ A

Dalla **tabella 3** è possibile osservare come il chip sia in grado di misurare valori di umidità relativa compresi tra il 10% e il 90%. Questa caratteristica fa sì che lo sviluppo di un'etichetta intelligente basata sul chip prototipo possa adattarsi bene a misurazioni per alimenti a umidità intermedia o elevata. Di contro, il chip non è prontamente abile alle misurazioni sotto al 10% di umidità tipiche di alimenti a ridotto contenuto di acqua, quali i biscotti secchi.

Oltre al campo di risoluzione e dei valori assoluti, per quanto riguarda l'umidità è importante anche l'andamento storico, il quale documenta le variazioni di umidità nel tempo. Tale condizione, nel caso di un aumento di umidità

inaspettato, può essere un segnale di allarme per esempio per rilevare una eventuale crescita microbica.

Per quanto riguarda le temperature di esercizio, il prototipo di chip vanta un'elevata versatilità per valutazioni in ambito di produzioni alimentari. Praticamente è possibile monitorare quasi tutti gli ambienti che non superano gli 80°C, e questo si rivela un vantaggio considerevole, se si pensa ad una applicazione per alimenti che sono portati ad attraversare dei passaggi ad alte e basse temperature senza necessità di superare tali soglie termiche, come appunto nel caso della produzione del prosciutto cotto non pastorizzato, ma è valido anche per alte produzioni che richiedono il mantenimento del freddo, come gli alimenti refrigerati e surgelati.

L'intensità luminosa è un parametro di primaria importanza nel caso del mantenimento della qualità e dello stato di conservazione per alimenti sensibili alla foto ossidazione o ad alterazioni comunque accelerate dalla radiazione luminosa, alle quali possono essere sensibili ad esempio gli oli e i grassi, oppure per alimenti in cui alla presenza di luce vengono a svilupparsi degli *off-flavour* come nel caso gusto di luce, riscontrabile nelle birre esposte per tempi prolungati alla radiazione luminosa.

Ognuno dei tre sensori è connesso al proprio specifico circuito di interfaccia. Quando uno specifico sensore non è in utilizzo, questo viene spento per ridurre il consumo di energia. La frequenza delle misurazioni e, di conseguenza, il consumo medio possono essere personalizzati attraverso programmazione, al fine di adattare la *smart label* nella quale andrebbe ad essere inserita il prototipo di chip al suo specifico caso di utilizzo.

Il sensore di temperatura (**Fig. 17**) sfrutta la differenza tra le tensioni base-emettitore di due transistor bipolari con area di emettitore diversa, percorsi dalla stessa corrente, per produrre una tensione proporzionale alla temperatura assoluta.

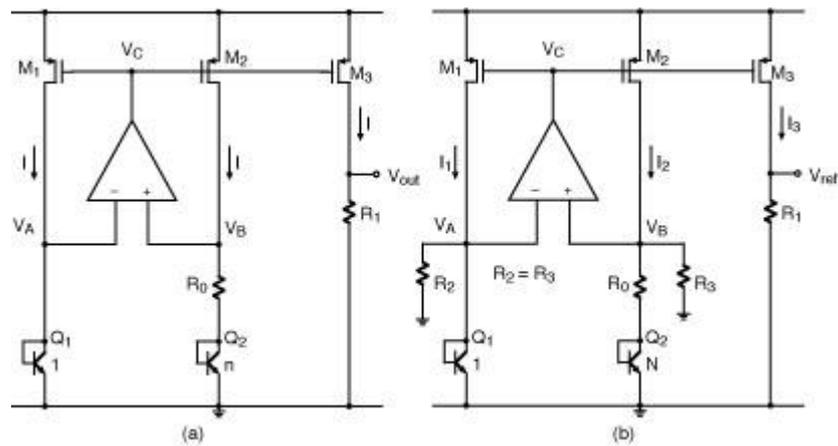


Figura 17. Schema semplificato del sensore di temperatura (a) e riferimento di tensione bandgap (b).

Il sensore di umidità (Fig. 18) è realizzato utilizzando un condensatore interdigitato rivestito con poliimmide, la cui permittività dielettrica cambia con l'umidità relativa (RH).

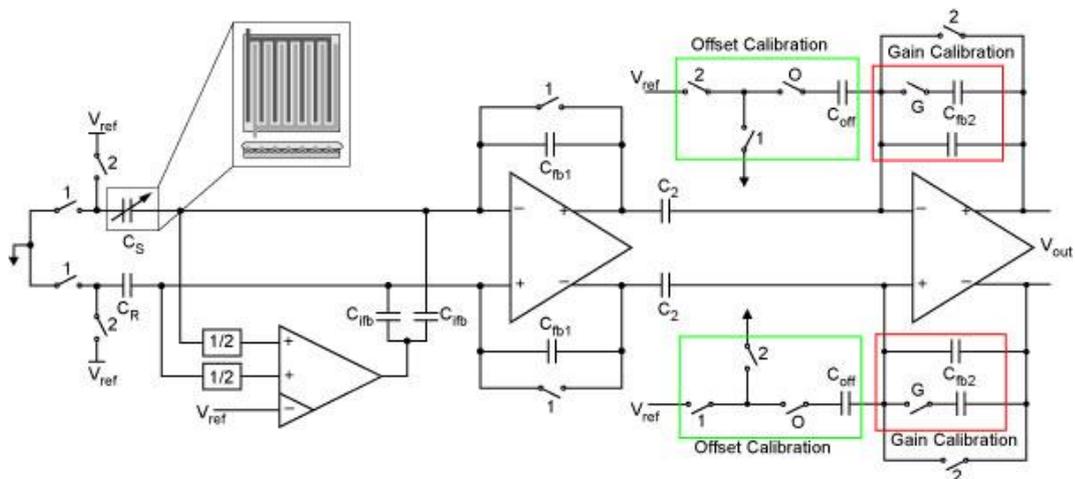


Figura 18. Schema del circuito di interfaccia per il sensore di umidità.

Il sensore di intensità luminosa è un fotodiode polarizzato inversamente, il quale fornisce una corrente in proporzione alla intensità luminosa al quale è sottoposto.

Secondo lo standard ISO-15693, per estrarre l'energia per ricaricare la batteria dal segnale emesso dal lettore (13.56 MHz) e per trasmettere i dati, è necessario un convertitore RF-DC con accoppiamento magnetico. L'elemento di

accoppiamento è una semplice bobina planare delle dimensioni di una carta di credito.

Il chip è progettato per non trasmettere al lettore dati contemporaneamente, in quanto utilizzano la stessa portante, che sarà anche utilizzata per trasferire energia dal lettore alla eventuale *smart label* da sviluppare.

L'etichetta intelligente proposta è stata interamente simulata a livello transistor e il layout è in fase di realizzazione. A livello di esempio, in **Fig. 19** è riportato l'andamento ottenuto in simulazione della tensione presente sull'antenna durante la trasmissione dei dati.

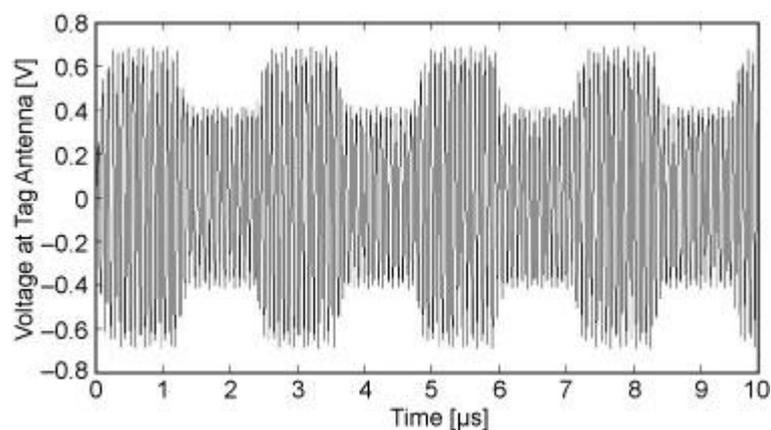


Figura 19. *Simulazione della tensione presente sull'antenna durante la trasmissione dei dati.*

Nelle simulazioni dell'etichetta, tutti i blocchi raggiungono le specifiche richieste, sia in termini di performance, sia in termini di consumi energetici, dimostrando la fattibilità di utilizzo di una *smart RFID label* per monitorare le condizioni di conservazione degli alimenti.

I risultati delle simulazioni hanno incoraggiato ad una sperimentazione con un prototipo di microchip che è stato appositamente realizzato.

Il prototipo di fabbricato, rappresentato dalla **figura 20** sotto riportata, occupa una superficie pari a 4mm^2 . I moduli dei 3 sensori sono stati caratterizzati, collegandoli a loro volta all'ingresso del convertitore A / D impostando manualmente la parola digitale in ingresso del multiplexer analogico. Il microsistema è stato montato su un pacchetto di ceramica aperto al fine di percepire la luce e umidità dell'ambiente.

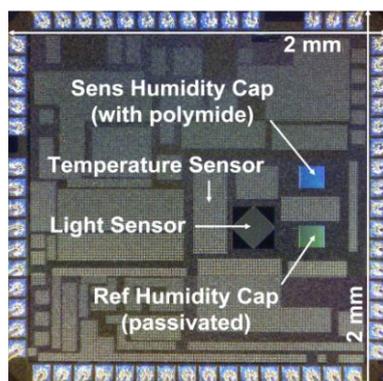


Figura 20. Particolare del prototipo di chip realizzato.

In basso sono riportati i grafici dei risultati della misura del responso del canale di acquisizione del chip completo, confrontati con le misure della temperatura (**grafici 1 e 2**) e della radiazione luminosa (**grafici 3 e 4**) percepite nell'ambiente condizionato.

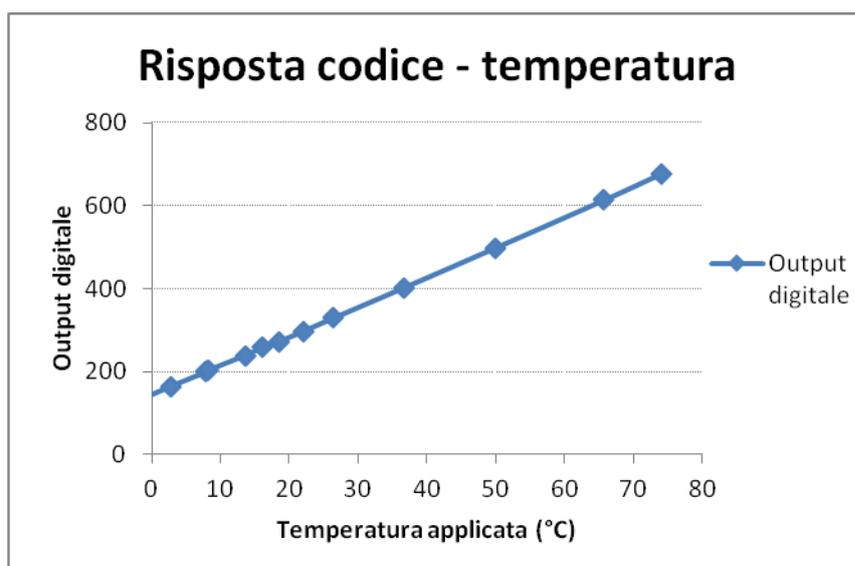


Grafico 1. Confronto tra risposta del chip e temperatura applicata.

Il grafico riporta la risposta del chip in codici da 0 a 1000 alle temperature applicate nelle misure da 0 a 75 °C. Si può osservare una risposta lineare del chip, con equazione della retta: $y = 7,1833x + 141,71$ (**equazione 1**) ed $R^2 = 0,9998$. Segue grafico riportante gli errori lineari per le diverse temperature applicate.

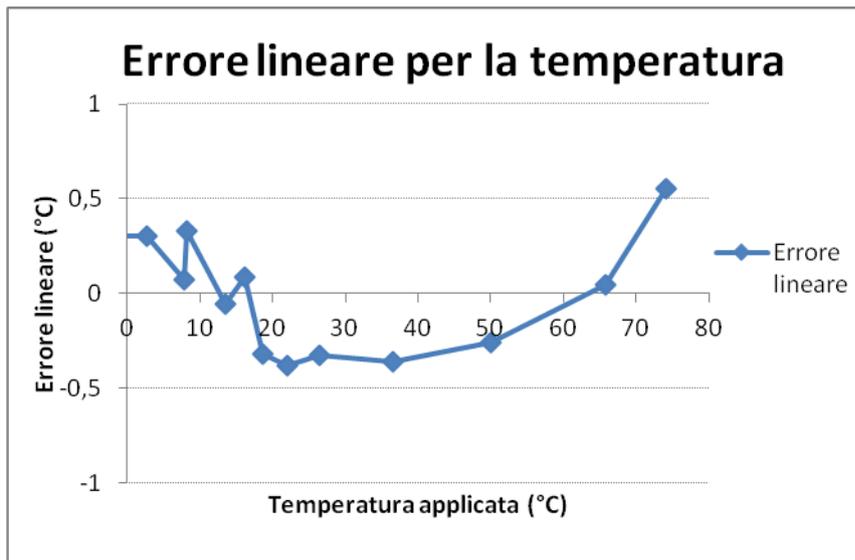


Grafico 2. Errore lineare del chip alla temperatura applicata.

Il **grafico 2** riporta l'andamento dell'errore lineare, espresso in °C, tra le risposte del chip e i valori attesi dal calcolo basato sull'**equazione 1** sopra riportata. Si nota un'accuratezza del prototipo elevata, migliore di 0,5 °C per le temperature comprese tra -1 °C e +75 °C. Questo livello di accuratezza rappresenta un valore adeguato per le applicazioni in campo alimentare, in cui sono spesso tollerati anche intervalli di $\pm 0,5 / 1$ °C.

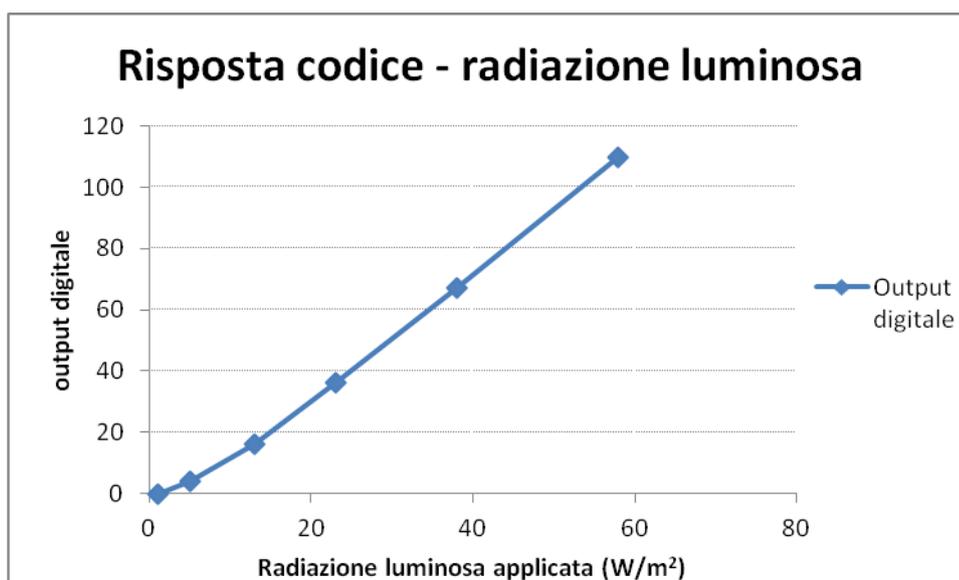


Grafico 3. Risposta del chip alla radiazione luminosa applicata.

Il **grafico 3** riporta la risposta del chip in codici alle diverse intensità di radiazione luminosa applicate in misure da 0 (buio) a 60 W/m². Si nota una risposta del chip quasi lineare, con allontanamento dalla linea di tendenza maggiore per i valori prossimi allo 0. L'**equazione 2** della retta di tendenza è $y = 1,9606x - 6,2595$, e presenta un valore di $R^2 = 0,995$.

Segue grafico riportante gli errori lineari per le radiazioni luminose applicate.

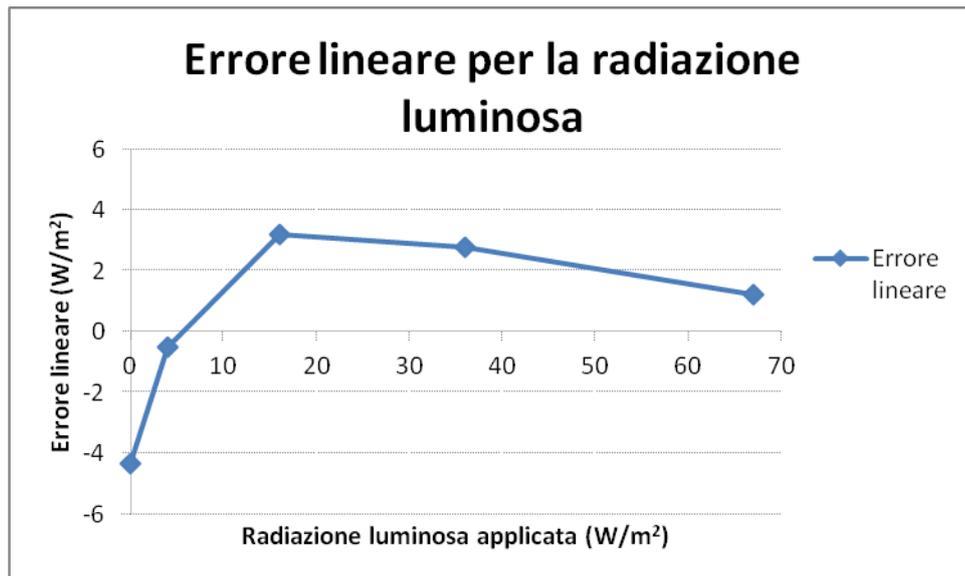


Grafico 4. Errore lineare del chip alla luminosità applicata.

Nel **grafico 4** è riportato l'andamento dell'errore lineare, espresso in W/m², tra le risposte del chip e i valori attesi dal calcolo basato sull'**equazione 2** sopra riportata. Nell'intervallo tra 3 e 70 W/m² i valori di accuratezza sono migliori di 3 W/m², con sensibilità e capacità di misurazione già da 2-3 W/m². Queste prestazioni consentono di utilizzare il chip per misurazioni ambientali tipiche degli ambienti in cui sono collocati gli alimenti; a titolo di confronto si pensi che valori di radiazione luminosa prossimi a 10 – 20 W/m² sono valori diffusi per i banchi frigoriferi di esposizione dei prodotti alimentari tipici dei supermercati o alle macchine distributrici automatiche.

I risultati complessivi di caratterizzazione del chip giustificano l'opportunità di sperimentare le capacità di monitoraggio dei parametri ambientali in un caso studio.

Caso studio: conservazione di un formaggio

Seguono i risultati delle analisi relative ad attività dell'acqua, pH, acidità titolabile, contenuto in sostanza secca e colore effettuate sui campioni di formaggio sottoposti alle 4 diverse condizioni di conservazione (**LA**= luce e temperatura ambiente, 20 °C; **LF** = luce e temperatura refrigerata, 4 °C; **BA** = buio a 20 °C, **BF** = buio a 4 °C) con campionamento ogni 16 giorni \pm 1 giorno.

Al fine di ottenere maggiore significatività e per evidenziare sia le variazioni in prossimità del tempo 0 (momento dell'acquisto), sia quelle che si verificano oltre la data di scadenza dei prodotti testati (fino a 64 giorni in totale), sono state realizzate 2 repliche di conservazione e di relative analisi, con 2 lotti diversi dello stesso prodotto.

Seguono i risultati delle analisi di caratterizzazione dei formaggi conservati con monitoraggio dei parametri ambientali attraverso il chip prototipo.

1) Attività dell'acqua

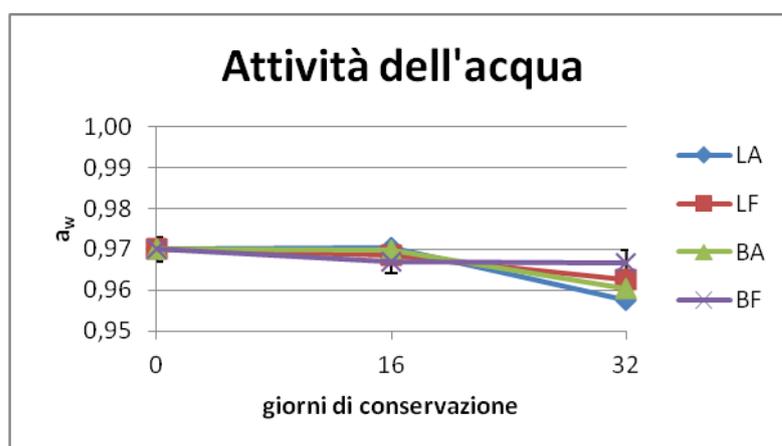


Grafico 5. a_w per i campioni conservati fino a 32 giorni.

Tabella 4

a_w per i campioni conservati fino a 32 giorni

Campione	Tempo 0	16 giorni	32 giorni
LA	0,97 ^a	0,97 ^a	0,96 ^b
LF	0,97 ^a	0,97 ^a	0,96 ^b
BA	0,97 ^a	0,97 ^a	0,96 ^b
BF	0,97 ^a	0,97 ^a	0,97 ^a

medie con diversa lettera su stessa riga sono statisticamente differenti per $p < 0,05$; $n=3$.

I risultati indicano differenze statisticamente non determinanti, poiché tutti i campioni analizzati ricadono entro valori di attività dell'acqua compresi tra 0,96 e 0,97.

Seguono in **Tab. 5** i risultati delle determinazioni dell'attività dell'acqua per i campioni della seconda serie.

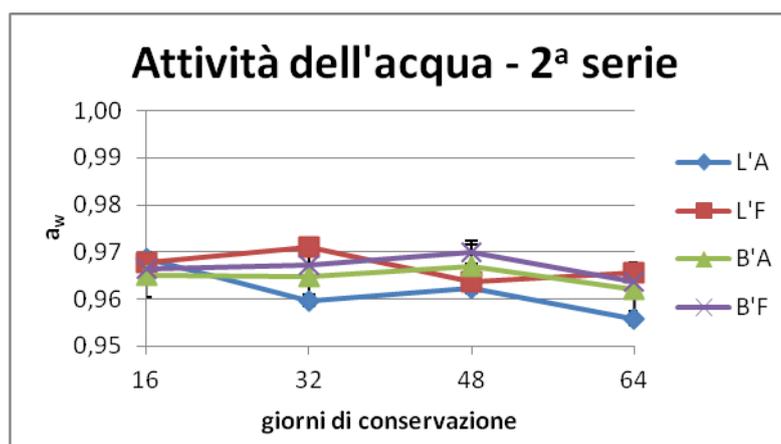


Grafico 6. a_w per i campioni della seconda serie conservati fino a 64 giorni.

Tabella 5

a_w per i campioni della seconda serie conservati fino a 64 giorni

Campione	16 giorni	32 giorni	48 giorni	64 giorni
L'A	0,97 ^a	0,96 ^b	0,96 ^c	0,96 ^d
L'F	0,97 ^a	0,97 ^b	0,96 ^{ab}	0,97 ^a
B'A	0,97 ^a	0,96 ^a	0,97 ^a	0,96 ^a
B'F	0,97 ^a	0,97 ^a	0,97 ^a	0,96 ^b

medie con diversa lettera su stessa riga sono statisticamente differenti per $p < 0,05$; $n=3$.

Anche per la seconda serie di campioni, i valori dell'attività dell'acqua si attestano su valori compresi tra 0,96 e 0,97, senza particolari differenze statisticamente significative. Si nota nelle due repliche una generalizzata tendenza ad abbassamento dell'attività dell'acqua con l'aumento del tempo di conservazione.

La letteratura riporta come i valori dell'attività dell'acqua per formaggi di tipo Emmental siano strettamente dipendenti dalla qualità di acqua e di NaCl contenuti nei formaggi (Saurel et al., 2004)⁽³³⁾. Nel nostro caso studio, i campioni sono stati conservati in ambiente protetto e pertanto è stata limitata la perdita di acqua dovuta a scambi gassosi con l'esterno.

Per questi motivi, il mantenimento dell' a_w nel tempo è indice di tenuta della confezione protettiva.

2) pH

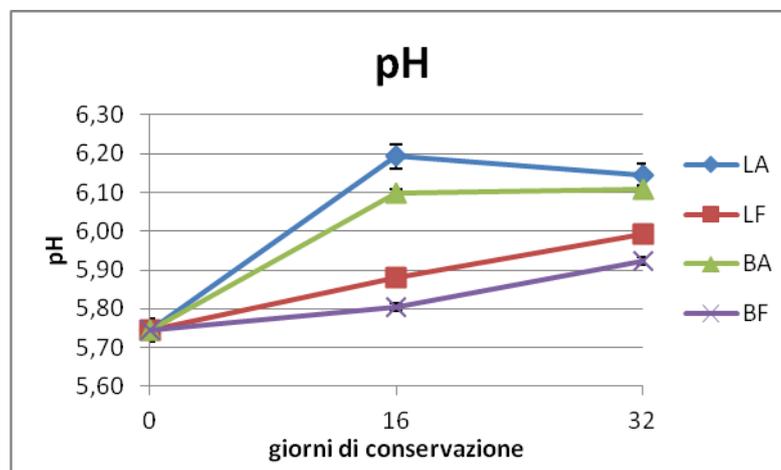


Grafico 7. pH per i campioni conservati fino a 32 giorni.

Tabella 6

pH dei campioni conservati fino a 32 giorni

Campione	Tempo 0	16 giorni	32 giorni
LA	5,74 ^a	6,19 ^b	6,15 ^b
LF	5,74 ^a	5,88 ^b	5,99 ^c
BA	5,74 ^a	6,10 ^b	6,11 ^b
BF	5,74 ^a	5,81 ^b	5,92 ^c

medie con diversa lettera su stessa riga sono statisticamente differenti per $p < 0,05$; $n=3$.

I valori di pH rilevati evidenziano una tendenza diffusa e significativa verso l'aumento del pH per i campioni conservati (**grafico 7**). Tale tendenza è ancora maggiore per i campioni conservati alle temperature più elevate, con un massimo di 6,15 e 6,11 per o formaggi conservati a temperatura ambiente, rispettivamente alla luce ed al buio. Questo comportamento viene confermato in maniera significativa anche nella replica della seconda serie, come è possibile vedere dal **grafico 8**.

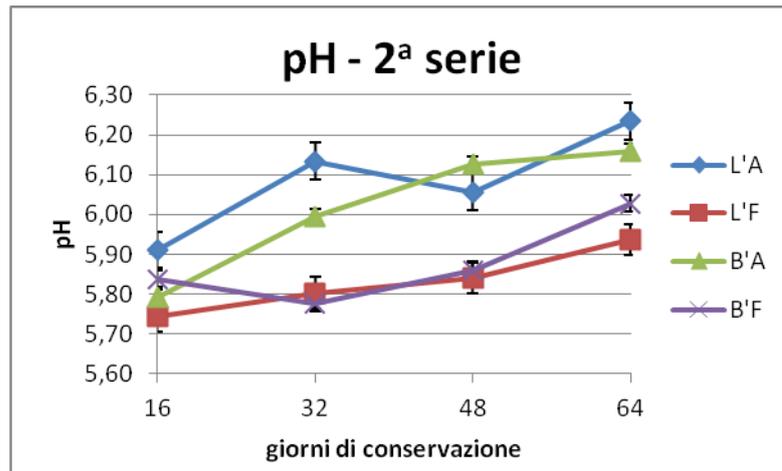


Grafico 8. pH per i campioni della seconda serie conservati fino a 64 giorni.

Tabella 7

pH dei campioni della seconda serie conservati fino a 64 giorni

Campione	16 giorni	32 giorni	48 giorni	64 giorni
L'A	5,91 ^a	6,13 ^b	6,06 ^c	6,23 ^d
L'F	5,74 ^a	5,80 ^{ab}	5,84 ^b	5,94 ^c
B'A	5,79 ^a	5,99 ^b	6,13 ^c	6,16 ^d
B'F	5,84 ^{ab}	5,78 ^a	5,86 ^b	6,03 ^c

medie con diversa lettera su stessa riga sono statisticamente differenti per $p < 0,05$; $n=3$.

È noto che il pH può avere una azione determinante, in maniera diretta o indiretta, sugli equilibri acido-base, che possono avere implicazioni anche sugli equilibri dei radicali super ossi ($O_2^{\cdot-}$) e il più reattivo idro-perossido (HO_2^{\cdot})⁽²³⁾. Ne consegue che a bassi valori di pH, in alcuni formaggi come il Cheddar si evidenziano maggiori decadimenti del colore in seguito all'esposizione alla radiazione luminosa (Hong *et al.*, 1995)⁽¹⁷⁾.

Le determinazioni del pH nella seconda replica confermano la prima serie, con valori massimi di pH pari a 6,23 e 6,46 per i formaggi conservati a temperatura ambiente rispettivamente alla luce e al buio. I risultati mostrano un aumento del pH anche per i campioni conservati a temperatura refrigerata, ma in maniera meno marcata. Si ipotizza pertanto che l'aumento del pH sia legato maggiormente alla temperatura di esposizione dei formaggi oggetto di studio.

In letteratura sono riportati studi di shelf life su formaggi conservati in atmosfera protettiva che concordano con l'aumento di pH riscontrato nell'ambito di questo lavoro (Fresno *et al.*, 1995⁽¹⁵⁾, Rodriguez Aguilera *et. al*, 2011⁽³¹⁾).

3) Acidità titolabile

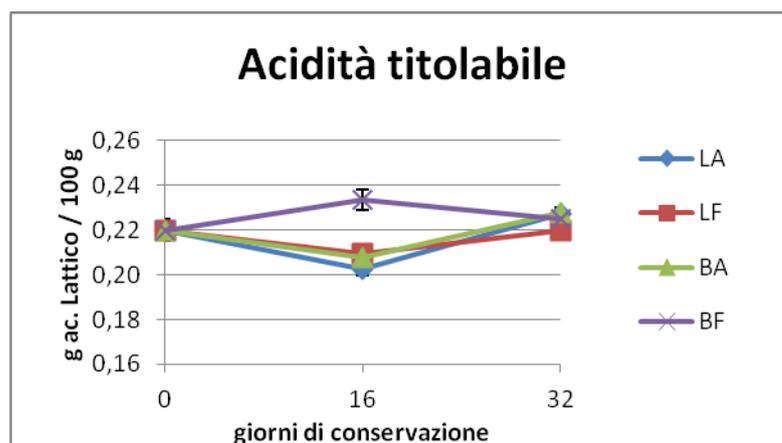


Grafico 9. Acidità titolabile per i campioni conservati fino a 32 giorni.

Tabella 8

Acidità titolabile dei campioni conservati per 32 giorni

Campione	Tempo 0	16 giorni	32 giorni
LA	0,22 ^a	0,20 ^b	0,23 ^a
LF	0,22 ^a	0,21 ^a	0,22 ^b
BA	0,22 ^a	0,21 ^a	0,23 ^b
BF	0,22 ^a	0,23 ^b	0,22 ^b

medie con diversa lettera su stessa riga sono statisticamente differenti per $p < 0,05$; $n=3$.

I risultati delle determinazioni dell'acidità titolabile si attestano su valori compresi tra 0,22 e 0,24 g di acido lattico / 100 g, salvo per il campione conservato a temperatura ambiente e al buio. Le differenze statisticamente significative sono minime e non collegate ad alcuna variabile specifica ($n=3$).

Seguono i risultati della seconda replica di conservazione.

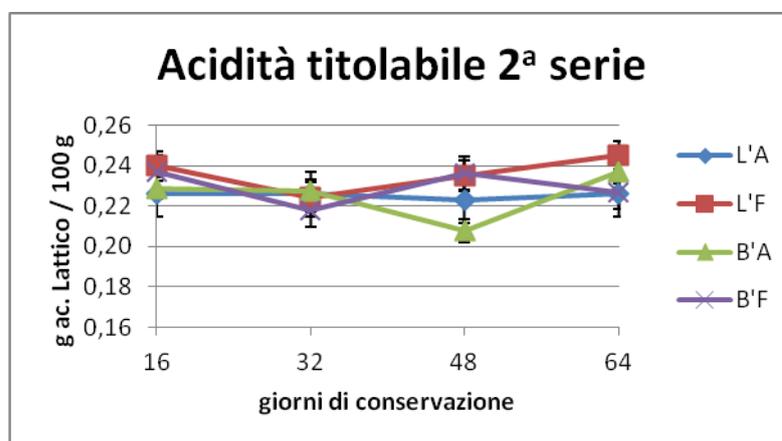


Grafico 10. Acidità titolabile dei campioni della 2ª serie conservati per 64 giorni.

Tabella 9

Acidità titolabile per i campioni della seconda serie conservati fino a 64 giorni

Campione	16 giorni	32 giorni	48 giorni	64 giorni
L'A	0,23 ^a	0,23 ^a	0,22 ^a	0,23 ^a
L'F	0,24 ^a	0,22 ^b	0,24 ^a	0,25 ^c
B'A	0,23 ^a	0,23 ^a	0,21 ^b	0,24 ^c
B'F	0,24 ^a	0,22 ^{ab}	0,24 ^b	0,23 ^a

medie con diversa lettera su stessa riga sono statisticamente differenti per $p < 0,05$; $n=3$.

In letteratura i valori dell'acidità titolabile sono collegati alla presenza di acido lattico e variano con una tendenza all'abbassamento durante la maturazione di formaggi⁽¹⁵⁾. Anche le repliche delle analisi svolte sulla seconda serie di campioni confermano valori di acidità titolabile riportati in **tab. 9**, compresi tra 0,23 e 0,24 g / 100 g e che non possono essere collegati ad alcuna delle variabili prese in considerazione, pertanto si può dedurre che la modalità di conservazione del formaggio oggetto di questo studio non influisce in maniera significativa sull'acidità titolabile.

4) Sostanza secca

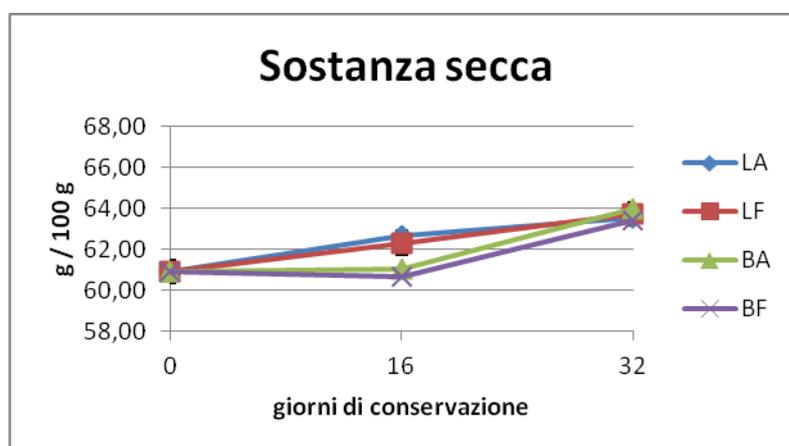


Grafico 11. Sostanza secca dei campioni conservati fino a 32 giorni.

Tabella 10

Sostanza secca dei campioni conservati fino a 32 giorni

Campione	Tempo 0	16 giorni	32 giorni
LA	60,92 ^a	62,68 ^b	63,53 ^c
LF	60,92 ^a	62,32 ^b	63,73 ^c
BA	60,92 ^a	61,06 ^a	63,96 ^c
BF	60,92 ^a	60,70 ^a	63,44 ^c

medie con diversa lettera su stessa riga sono statisticamente differenti per $p < 0,05$; $n=3$.

L'analisi dei risultati relativi al contenuto in sostanza secca dei campioni della prima serie sottoposti a conservazione evidenzia un aumento generalizzato e statisticamente significativo, ma che non può essere collegato ad alcuna specifica condizione di conservazione, se non al solo fattore tempo.

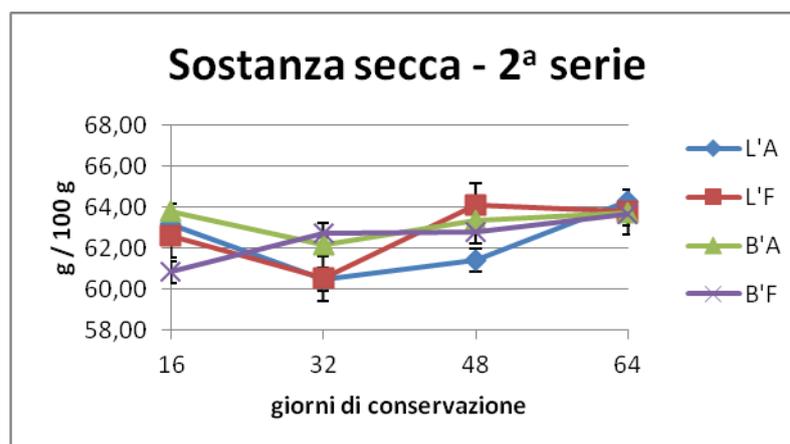


Grafico 12. Sostanza secca dei campioni della 2ª serie conservati per 64 giorni.

Tabella 11

Sostanza secca dei campioni della 2ª serie conservati per 64 giorni

Campione	16 giorni	32 giorni	48 giorni	64 giorni
L'A	63,14 ^a	60,50 ^a	61,43 ^a	64,31 ^b
L'F	62,61 ^{ab}	60,52 ^a	64,12 ^b	63,77 ^b
B'A	63,78 ^a	62,17 ^b	63,38 ^b	63,72 ^a
B'F	60,84 ^a	62,71 ^b	62,80 ^b	63,67 ^c

medie con diversa lettera su stessa riga sono statisticamente differenti per $p < 0,05$; $n=3$.

I risultati della seconda serie confermano l'aumento statisticamente significativo della s.s., compreso tra 1,4 e 1,8%, sia per i campioni conservati alla luce, sia per quelli conservati al buio e ad entrambe le temperature di conservazione.

Questo aumento di sostanza secca è dovuto ad una perdita di umidità per evaporazione dell'acqua. Anche altri studi presenti in letteratura^(13), 31) riportano un aumento della sostanza secca nei primi 50 - 60 giorni di conservazione in atmosfera protettiva. Questo comportamento è dovuto al fatto che i materiali di imballaggio utilizzati per la conservazione degli alimenti in atmosfera protettiva

mantengono una parziale permeabilità ai gas interni alla confezione e ai gas atmosferici.

5) Colore

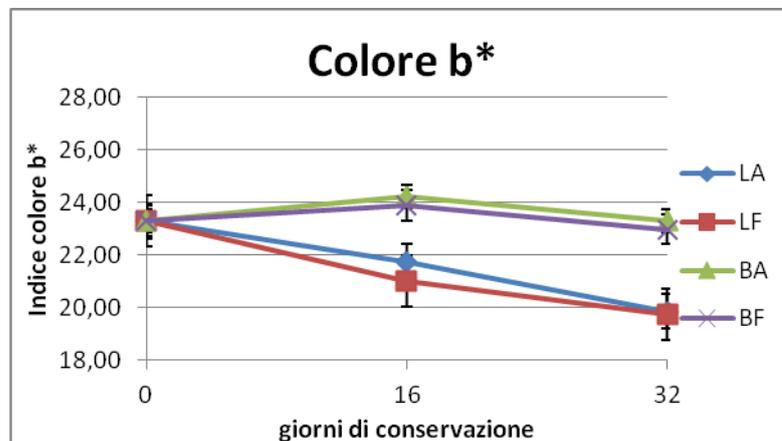


Grafico 13. *Indice del colore giallo b* dei campioni conservati fino a 32 giorni.*

Tabella 12

Indice del colore giallo *b** dei campioni conservati fino a 32 giorni

Campione	Tempo 0	16 giorni	32 giorni
LA	23,31 ^a	21,75 ^b	19,87 ^c
LF	23,31 ^a	21,01 ^b	19,74 ^c
BA	23,31 ^a	24,23 ^a	23,30 ^a
BF	23,31 ^a	23,90 ^a	22,98 ^b

medie con diversa lettera su stessa riga sono statisticamente differenti per $p < 0,05$; $n=3$.

I risultati dell'analisi del colore mostrano variazioni dell'indice *b** statisticamente significative ($P < 0,05$), che evidenziano un mantenimento del colore giallo per i campioni conservati al buio e la diminuzione dell'indice *b** per quelli conservati alla luce che arriva a valori minimi di 19,74 per il formaggio conservato a 4 °C.

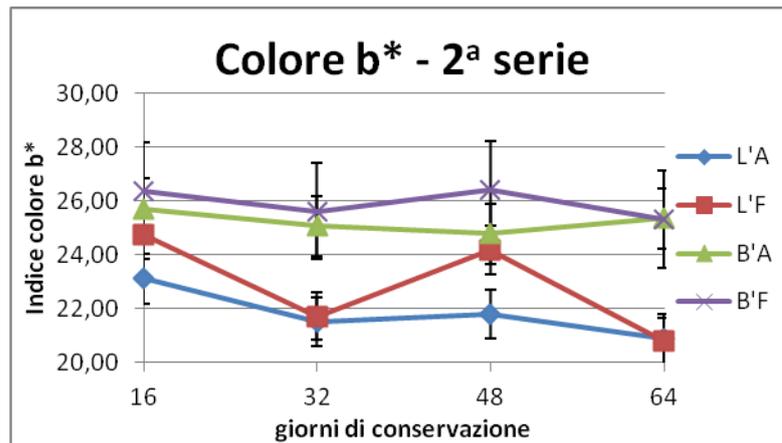


Grafico 14. Indice del colore b^* della 2ª serie di campioni conservati per 64 giorni.

Tabella 13

indice del colore b^* per i campioni della seconda serie conservati per 64 giorni

Campione	16 giorni	32 giorni	48 giorni	64 giorni
L'A	23,11 ^a	21,53 ^b	21,81 ^b	20,87 ^c
L'F	24,76 ^a	21,73 ^b	24,19 ^a	20,78 ^b
B'A	25,71 ^a	25,08 ^a	24,80 ^a	25,35 ^a
B'F	26,36 ^a	25,64 ^a	26,41 ^a	25,35 ^a

medie con diversa lettera su stessa riga sono statisticamente differenti per $p < 0,05$; $n=3$.

Le analisi del colore effettuate sulla seconda serie di campioni confermano in maniera statisticamente significativa una diminuzione dell'indice del colore per i campioni conservati esposti alla luce.

In specifico, si osserva diminuzione del colore da 23,11 e 24,76 fino a 20,87 e 20,78, rispettivamente per i campioni esposti alla radiazione luminosa conservati alla temperatura ambiente e al buio.

Le variazioni, maggiormente evidenti nei primi giorni di conservazione, nel periodo seguente si mantengono piuttosto costanti. Questo comportamento è in accordo con ricerche presenti in letteratura (Juric *et al.*, 2003⁽¹⁸⁾) e potrebbe essere dovuto a una degradazione dei carotenoidi indotta dall'esposizione alla luce^(18) 44) o a una decomposizione della riboflavina, che nelle reazioni foto-ossidative agisce come foto sintetizzatore⁽⁴⁴⁾. Anche Trobetas *et al.*⁽⁴⁴⁾ riportano una diminuzione dell'indice b^* per formaggi conservati in atmosfera protetta ed esposti alla luce e mantenimento dei valori di b^* per formaggi conservati al buio. I risultati sopra riportati sono di interesse, poiché dimostrano come l'esposizione alla luce, anche solo per 12 ore al giorno, determina differenze di colore

apprezzabili già dopo 16 giorni di conservazione. Questo aspetto è di rilievo per lo studio del packaging ideale per rispondere alle esigenze del consumatore di possibilità di vedere il prodotto e al tempo stesso di preservazione delle alterazioni⁽²³⁾, rispettando i costi di realizzazione che il produttore deve sostenere.

Applicabilità della smart label su altre filiere

Per valutare la fattibilità di un trasferimento di tale tecnologia innovativa alla produzione di alimenti caratterizzati dalla produzione italiana (es. prosciutto cotto non pastorizzato destinato alla G.D.O. e pane parzialmente cotto surgelato destinato ai canali Ho.Re.Ca.), è utile considerare il diagramma di flusso della produzione degli alimenti sopra indicati. A titolo di esempio, sono di seguito riportati i *flow-sheet* che caratterizzano la produzione di questi alimenti potenziali fruitori di della etichetta intelligente (**Figure 21 e 22**).

Nella produzione del prosciutto cotto si propone la collocazione della smart label dopo il confezionamento, nella fase di etichettatura. Il prosciutto cotto dovrà essere mantenuto in ambiente refrigerato e l'etichetta intelligente potrebbe indicare eventuali andamenti anomali durante la conservazione, specie per le fasi di trasporto e di immagazzinamento.

Nel caso della produzione di un pane parzialmente cotto surgelato, è molto importante non interrompere la catena del freddo, sarebbe pertanto utile monitorare lo stato di conservazione di questi prodotti da forno attraverso la misurazione di parametri ambientali quali temperatura e umidità relativa. Pertanto, anche per il pane surgelato l'etichetta intelligente trova inserimento nella fase finale di etichettatura e vendita.

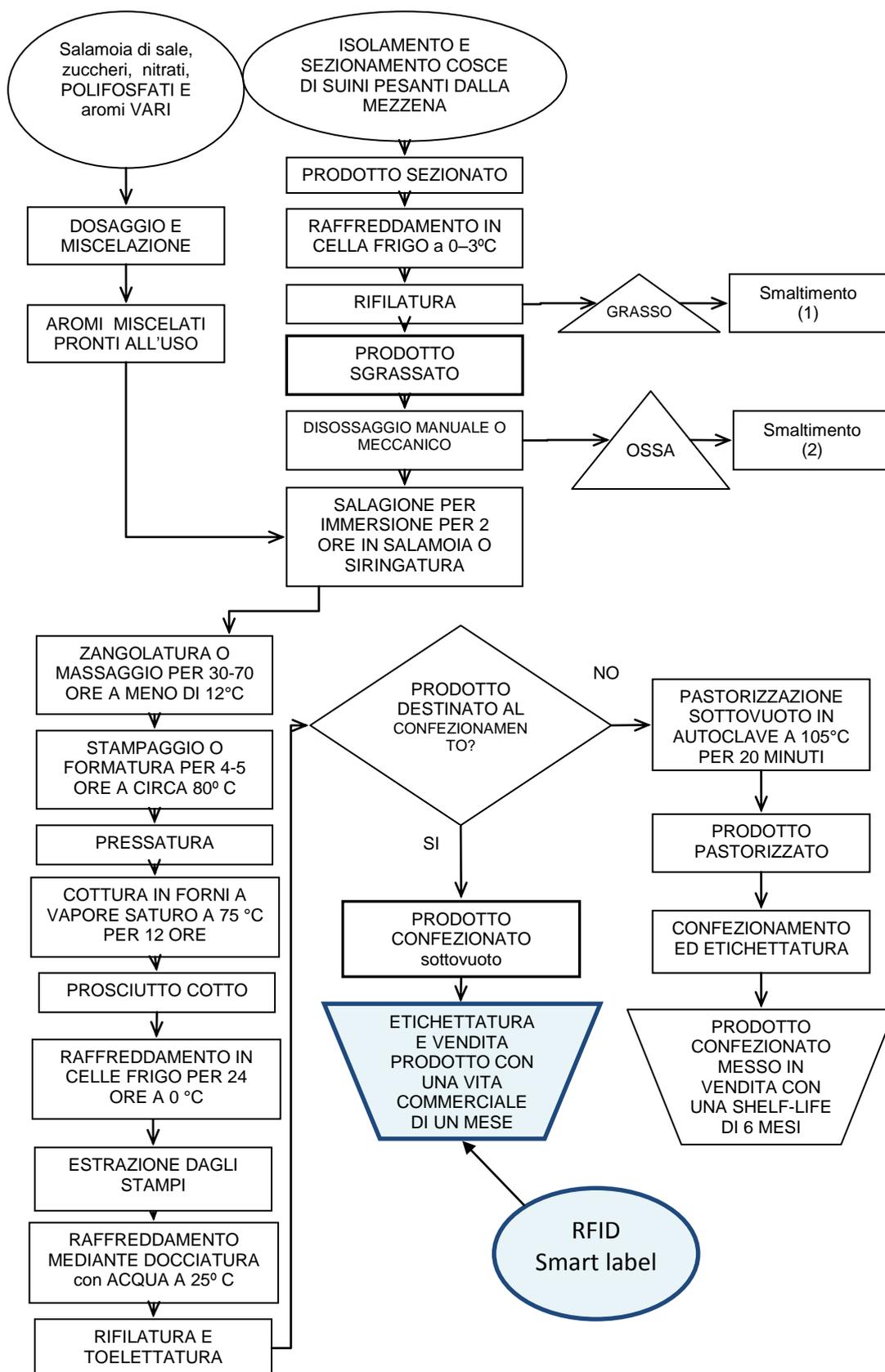


Fig. 21. Diagramma di flusso della produzione di un prosciutto cotto; è evidenziato il momento di introduzione della smart label.

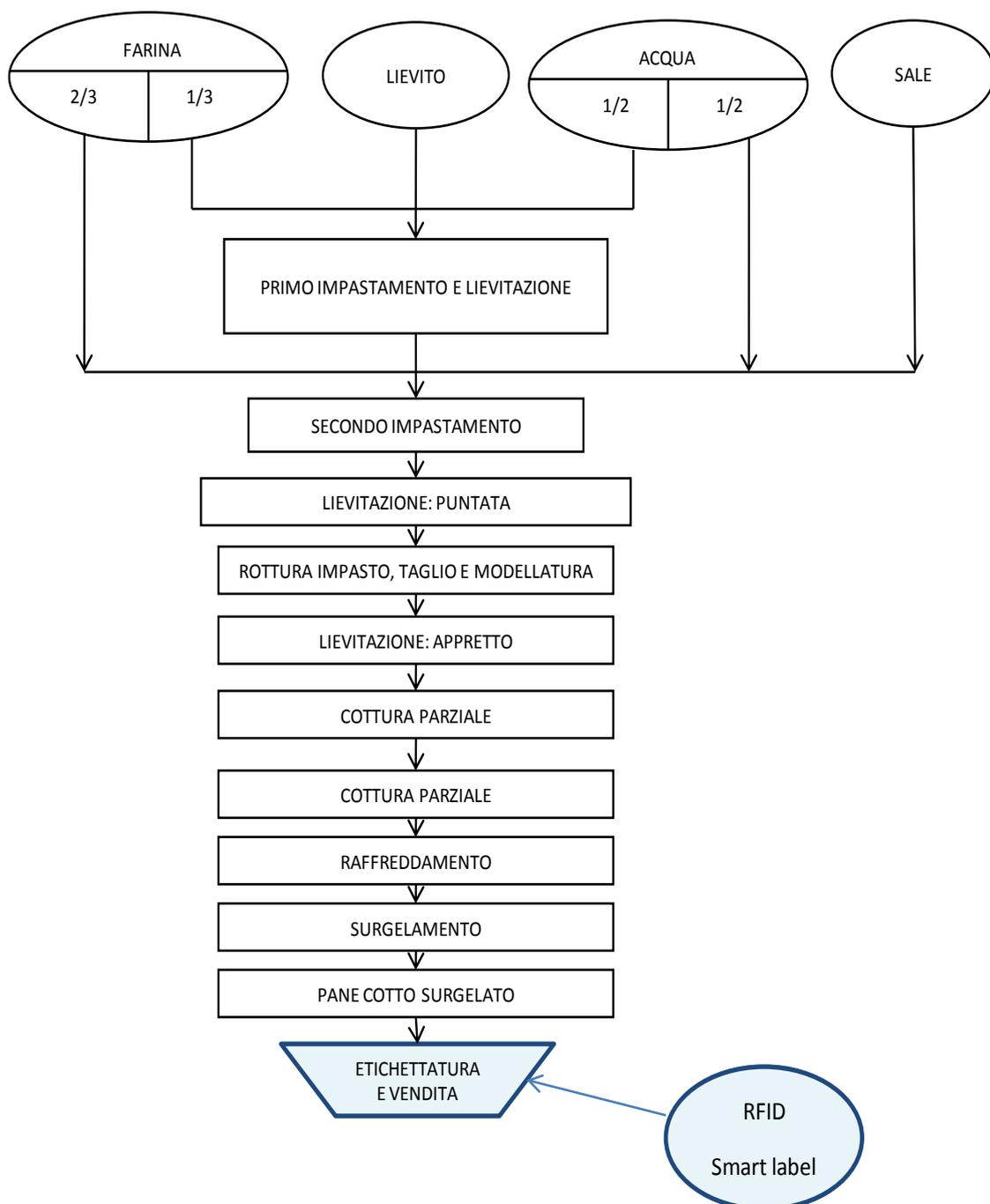


Fig. 22. Diagramma di flusso della produzione di pane parzialmente cotto surgelato; è evidenziato il momento di introduzione della smart label.

Se consideriamo il processo produttivo del prosciutto cotto non pastorizzato e del pane parzialmente cotto surgelato, possiamo vedere come la etichetta intelligente progettata possa rispondere alla missione di misurare parametri ambientali utili per aumentare la qualità e la sicurezza degli alimenti, quali la temperatura di conservazione, umidità relativa e tempo.

CONCLUSIONI

La tracciabilità agroalimentare, obbligatoria in Europa ai sensi del Reg. n. 178/2002/CE, ha come obiettivo l'aumento degli attuali livelli di controllo della sicurezza al fine di proteggere la salute dei consumatori e di minimizzare i rischi di alterazione dello stato di salute in seguito all'assunzione di alimenti insalubri.

Per questi propositi, un sistema efficiente di tracciabilità può essere realizzato soltanto attraverso un efficiente sistema documentale ed un efficiente e dettagliato sistema informatico per la gestione di tutte le informazioni del processo produttivo dal campo alla tavola.

Ad esempio, nel lavoro di Regattieri *et al.* del 2007⁽²⁶⁾ è presentata una struttura ideale di un sistema modello di tracciabilità e rintracciabilità. Nello schema, basato su 4 pilastri fondamentali (l'identificazione del prodotto, le informazioni da tracciare, il percorso seguito e gli strumenti per tracciare) sono descritti i fattori da considerare per un approfondito sistema di tracciabilità dei prodotti.

Quindi un sistema di tracciabilità è costituito da tutti gli strumenti e le tecnologie (software, hardware, telefonia mobile, internet, codici a barre, RFID, ed altro) che consentono di realizzare la tracciabilità e conseguentemente anche la rintracciabilità.

In questo lavoro di ricerca, è stato visto come l'utilizzo di una etichetta RFID intelligente (*smart RFID label*) sia uno strumento potenzialmente utile per assicurare la sicurezza dei consumatori. L'utilizzo di tale tecnologia può aiutare a certificare la qualità dei prodotti, mantenendo traccia delle informazioni rilevati, e può rendere ulteriormente efficiente i processi di gestione (produzione, immagazzinaggio e distribuzione).

Anche il *packaging* intelligente ed il *packaging* attivo possono dare il loro contributo nel mantenimento delle migliori condizioni di igiene e di sicurezza degli alimenti, così come pure l'utilizzo delle nanotecnologie può portare interessanti benefici per i produttori e per i consumatori (ad esempio il mantenimento della qualità sensoriale o della sicurezza) (Siegrist *et al.*, 2007, Siegrist *et al.*, 2009^{(34), (35)}), ma nel caso del loro impiego per il confezionamento di alimenti sarà necessaria una preventiva ed approfondita valutazione dei rischi da

parte delle autorità, perché all'utilizzo delle nanotecnologie è associata anche la necessità di evitare un contatto diretto con l'alimento, con l'annullamento del possibile rischio di contaminazione (Restuccia et al., 2009⁽³⁰⁾).

Il presente studio suggerisce che in un futuro ormai prossimo sarà possibile garantire la sicurezza degli alimenti non soltanto con l'attuale visibile codice a barre, ma anche mediante la tecnologia RFID e l'impiego di supporti chimici.

Il lavoro dimostra come lo strumento della tracciabilità possa giocare un ruolo chiave nella promozione di valori legati all'origine di un prodotto (ad esempio specialità, tipicità, prodotti a denominazione di origine protetta), ma allo stesso tempo che queste opportunità non sono sfruttate al meglio dalle rispettive filiere agroalimentari. Dalle interviste realizzate emerge che nonostante tutti gli attori sentano la tracciabilità come un punto di elevata importanza, essi tendono a considerarla come un obbligo da compiere in futuro, mentre la Grande Distribuzione Organizzata, a causa della sua struttura, è molto motivata a promuovere progetti di tracciabilità avanzata, come quella da noi ipotizzata.

La letteratura è in accordo con questa interpretazione, ed i fornitori di tecnologia sembrano molto sensibili sotto questo aspetto; infatti presentano già un largo ventaglio di tecnologie disponibili per l'implementazione della tracciabilità mediante RFID, e GPS, GPRS, UMTS, Wi-Fi e WiMAX che però non considerano l'utilizzo della tecnologia RFID con tag semi-passivo (Zei, 2010⁽⁴⁷⁾).

La piccola e media impresa oggi ha la volontà di acquisire la minima tecnologia informatica per rispondere positivamente alle normative cogenti, ma mostra ancora resistenze nell'adozione di sistemi di tracciabilità avanzati oggi disponibili, a causa della parziale difficoltà di vedere il ritorno di investimenti nel breve termine, e a causa dell'introduzione di normative robuste contrapposte con la natura flessibile che caratterizza tale categoria.

Infine, è stato osservato che la maggiore spinta verso l'adozione di sistemi innovativi per la gestione della tracciabilità, della sicurezza e della qualità degli alimenti potrà avvenire dietro movimentazione dei consumatori e delle istituzioni, piuttosto che da parte dagli operatori della distribuzione.

Compatibilmente con le disponibilità tecnologiche e con l'intento di coniugare i costi di realizzazione con la praticità ed i vantaggi dell'adozione di tale

tecnologia, si è scelto di concentrare l'attenzione sui parametri che potessero essere misurati con i sensori disponibili. Tali parametri sono stati la temperatura, l'umidità relativa e l'intensità luminosa.

Con queste basi è stato ideato e realizzato un prototipo di microchip in grado di misurare tali parametri ambientali con frequenza prestabilita, predisposto per memorizzare l'informazione raccolta e a trasmetterli per mezzo della tecnologia RfId ad un transponder centrale. Tale chip è concepito come il cuore di una etichetta intelligente utile ad aumentare il controllo della qualità e della sicurezza degli alimenti con i quali verrà messa ad operare.

Il lavoro di ricerca ha dimostrato come sia stato possibile realizzare il prototipo di chip e come questo sia stato validato positivamente per i parametri ambientali di temperatura ed intensità luminosa, con rispondenza rispettivamente pari a $\pm 0,5$ °C e ± 1 W/m² all'interno del range nel quale sono state condotte le prove oggetto di questo studio.

Tali risultati hanno consentito di procedere ad un ulteriore livello di approfondimento della applicabilità sul controllo delle filiere agroalimentari e pertanto è stato realizzato un caso studio di monitoraggio delle condizioni qualitative di campioni di formaggio conservati in condizioni controllate di temperatura e radiazione luminosa.

Il caso studio ha dimostrato l'affidabilità del prototipo di microchip nel controllo dei parametri di conservazione di un alimento mantenuto per un periodo di 64 giorni, durante i quali le evidenze di reazioni di degradazione dello stato qualitativo del prodotto, quali pH e colore, sono state rilevate significativamente ed in modo correlabile alle misure rilevate dal prototipo di microchip.

Il confronto delle potenzialità della etichetta intelligente con i diagrammi di flusso dei prodotti alimentari provati, consente di affermare che tale tecnologia possa essere adattata come strumento innovativo per la garanzia della qualità e della sicurezza degli alimenti.

Le prospettive di ricerca future invitano ad un nuovo livello di sperimentazione, nel quale provare le capacità dell'etichetta intelligente sviluppata con la tecnologia di sensori ed RFID qui studiata, in un polo produttivo di alimenti

industriale, dove le condizioni reali di esercizio potranno confermarne la validità fin qui dimostrata.

In tale ottica, è importante poter individuare un partner industriale, con il quale poter effettuare delle valutazioni su eventuali benefici, costi di realizzazione e di uso, di smaltimento ed incidenza sull'ambiente della tecnologia proposta.

Ringraziamenti

Si ringraziano il prof. Piero Malcovati e il Dott. Marco Grassi dell'Università degli studi di Pavia per la preziosa collaborazione, la Dott.ssa Valentina Roscini e il Prof. Mariano Pauselli per le misurazione del colore, ed il Ministero dell'Università e della Ricerca, per il sostegno fornito con il progetto n° RBOP06AMPP intitolato "Valorizzazione di prodotti tipici della filiera agroalimentare e sicurezza alimentare mediante sistemi innovativi di caratterizzazione e di garanzia della qualità".

BIBLIOGRAFIA

- 1) Akkerman R., Farahani P., Grunow M. (2010). Quality, safety and sustainability in food distribution: a review of quantitative operations management approaches and challenges. *OR Spectrum*, Vol. 32, N. 4, 863–904.
- 2) Bai Li, Chenglin Ma, Shunlong Gong, Yinsheng Yang (2007). Food safety assurance systems in China. *Food Control*, Vol. 18, Issue 5, 2007, 480-484.
- 3) Balestrieri F. & Marini D. (1996). *Metodi di analisi chimica dei prodotti alimentari*, Monolite Editrice s.r.l., Roma, 533-549, 552.
- 4) Battezzati L., Hygounet J.L. (2006). *Rfid. Identificazione automatica a radiofrequenza. La tecnologia - le applicazioni - i principali trend*. HOEPLI Editore, Milano, 2° edizione.
- 5) Cappelli P. & Vannucchi V. (1998). *Chimica degli alimenti - Conservazione e trasformazione*, seconda edizione, Zanichelli editore S.p.A., Bologna, 182.
- 6) Cartasegna D., Cito A., Conso F., Donida A., Grassi M., Malvasi L., Rescio G. and Malcovati P. (2009). Smart RFID Label for Monitoring the Preservation Conditions of Food. *Proceedings of IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS '09)*, Taipei, Taiwan, pp. 1161-1164, May 2009.
- 7) AA.VV. (2011). *Sprechi alimentari: è troppo!*. Catering News. Edizioni Catering Srl, Bologna, gennaio/febbraio n°1, 5.
- 8) Chassy B. M. (2010). Food safety risks and consumer health. *New Biotechnology*, Vol. 27, Issue 5, 534-544.
- 9) Chrysochou P., Chrysochoidis G., Kehagia O. (2009). Traceability information carriers. The technology backgrounds and consumers' perceptions of the technological solutions. *Appetite*, Vol. 53, Issue 3, 322–331.
- 10) Commission of The European Communities (2000). *White Paper On Food Safety*. Brussels, 12 January 2000.

- 11) Council Directive 2002/99/EC of 16 December 2002, Official Journal of the European Union, 23.1.2003, L 18/11.
- 12) Drexler, K. E. (1986). *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*. Anchor Books Editions, USA.
- 13) Favati F., Galgano F., Pace A.M. (2007). Shelf-life evaluation of portioned Provolone cheese packaged in protective atmosphere. *LWT* Vol. 40, 480–488.
- 14) Ferraresi A., Corticelli C. (2002). Cosa sono i metalli pesanti che si “nascondono” nel cibo. *Agricoltura*, Giugno, anno 30, n. 6, 17-19.
- 15) Fresno J.M., Tornadijo M.E., Carballo J., González-prieto J., Bernardo A. (1995). Characterization and biochemical changes during the ripening of a Spanish craft goat's milk cheese (Armada variety). *Food Chemistry*, Vol. 55, Issue 3, 225–230.
- 16) Healy M., Brooke-Taylor S., Liehne P. (2003). Reform of food regulation in Australia and New Zealand. *Food Control*, No. 14, Issue 6, 357-365.
- 17) Hong, W.L. Wendorff, R.L. Bradley Jr. (1995). Factors Affecting Light-Induced Pink Discoloration of Annatto-Colored Cheese. *Journal of food science*, Vol. 60, Issue. 1, 94-97.
- 18) Juric M., Bertelsen G., Mortensen, G., Petersen M.A., (2003). Light-induced colour and aroma changes in sliced, modified atmosphere packaged semi-hard cheeses. *International Dairy Journal*, Vol. 13, Issues 2-3, 239-249.
- 19) Kelepouris T., Pramataris K., Doukidis G. (2007). RFID-enabled traceability in the food supply chain. *Industrial Management and Data Systems*, Vol. 107, Issue 2, 183-200.
- 20) Kerry J.P., O’Grady M.N., Hogan S.A., (2006). Past, current and potential utilization of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. *Meat science* Vol. 74, Issue 1, 113-130.
- 21) Magistris A., Quartarone E., Mustarelli P., Saito Y., Kataoka H. (2002). PVDF-based porous polymer electrolytes for lithium batteries. *Solid State Ionics*, Volumes 152-153, pp. 347-354
- 22) McMeekin T.A., Baranyu J., Bowman J., Dalgaard P., Kirk M., Ross T.,

- Scmid S., Zwietering M.H. (2006). Information systems in food safety management. *International Journal of Food Microbiology*, Vol. 112, Issue 3, 181-194.
- 23) Mortensen G., Bertelsen G., Mortensen B.K., Stapelfeldt H. (2004). Light-induced changes in packaged cheeses — a review. *International Dairy Journal*, Vol. 14, Issue 2, 85-102.
- 24) Nguz K. (2007). Assessing food safety system in sub-Saharan countries: An overview of key issues. *Food Control*, Vol. 18, Issue 2, 131-134.
- 25) Peri C. (2010). *Integrated risk management nei processi e nelle filiere alimentari*. Ed. IpaK-Ima spa – C.so Sempione, 4 20154 Milano.
- 26) Regattieri A., Gamberi M., Mancini R. (2007). Traceability of food products: General framework and experimental evidence. *Journal of Food Engineering*, Vol. 81, Issue 2, 347-356.
- 27) Regolamento CE n. 450/2009 della Commissione del 29 maggio 2009 concernente i materiali attivi e intelligenti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari. *Gazzetta ufficiale della Comunità Europea*, 30.5.2009. L 135/3.
- 28) Regolamento CE n. 466/2001 della Commissione del 8.3.2001, *Gazzetta ufficiale dell'Unione Europea*, 16.3.2001, L 77/1.
- 29) Regolamento CE n.1881/2006 della Commissione del 19.12.2006, *Gazzetta ufficiale dell'Unione Europea*, 20.12.2006, L 364/5.
- 30) Restuccia D., Gianfranco Spizzirri U., Parisi O.I., Cirillo G., Curcio M., Iemma F., Puoci F., Vinci G., Picci N. (2010). New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. *Food Control*, Vol. 21, Issue 11, 1425–1435.
- 31) Rodriguez-Aguilera R., Oliveira J.C., Montanez J.C., Mahajan P.V. (2011). Effect of modified atmosphere packaging on quality factors and shelf-life of mould surface-ripened cheese: Part II varying storage temperature. *LWT - Food Science and Technology*, 44, 337-342.
- 32) Salinas M.M. (2010). Applying the pilot system in the tomato food chain. International conference "Tracking the future" 10-11 novembre 2010. Centro Congressi Fondazione Cariplo. Via Gian Domenico Romagnosi, 8

Milano.

- 33) Saurel R., Pajonk A., Andrieu, J. (2004). Modelling of French Emmental cheese water activity during salting and ripening periods. *Journal Of Food Engineering* Vol. 63, Issue 2, 163-170.
- 34) Siegrist M., Cousin M.E., Kastenholz H., Wiek A. (2007). Public acceptance of nanotechnology foods and food packaging: The influence of affect and trust. *Appetite*, Vol. 49, Issue 2, 459–466.
- 35) Siegrist M., Stampfli N., Kastenholz H., Keller C. (2008). Perceived risks and perceived benefits of different nanotechnology foods and nanotechnology food packaging. *Appetite*, Vol. 51, Issue 2, 283–290.
- 36) Sorrentino A., Gorrasi G., Vittoria V. (2007). Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 18, Issue 2, 884-95.
- 37) Tajima M. (2007). Strategic value for RFID in supply chain management. *Journal of Purchasing & Supply Management*, Vol. 13, Issue 4, 261-273.
- 38) The European Parliament and the Council of the European Union, “Regulation (EC) No. 178/2002”, *Official Journal of the European Communities*, 1.2.2002, L31/1-L31/24.
- 39) The European Parliament and the Council of the European Union, “Regulation (EC) No 852/2004, *Official Journal of the European Union*, 30.4.2004, L 139/1.
- 40) The European Parliament and the Council of the European Union, “Regulation (EC) No 853/2004, *Official Journal of the European Union*, 30.4.2004, L 139/55.
- 41) The European Parliament and the Council of the European Union, “Regulation (EC) No 854/2004, *Official Journal of the European Union*, 25.6.2004, L 226/83.
- 42) The European Parliament and the Council of the European Union, “Regulation (EC) No 882/2004, *Official Journal of the European Union*, 30.4.2004, L 165/1.
- 43) The European Parliament and the Council of the European Union, “Regulation (EC) No. 1935/2004 del 27/10/2004, 13.11.2004 L 338/4 IT.

- 44) Trobetas A., Badeka A., Kontominas M.G. (2008). Light-induced changes in grated Graviera hard cheese packaged under modified atmospheres. *International Dairy Journal*, Vol. 18, Issue 2, 1133-1139.
- 45) Van Rijswijk W., Frewer L.J., Menozzi D., Faioli G. (2008). Consumer perceptions of traceability: A cross-national comparison of the associated benefits. *Food Quality and Preference*, Vol. 19, Issue 5, 452-464.
- 46) Yan S., Huawei C., Limin Z., Fazheng R., Luda Z., Hengtao Z. (2008). Development and characterization of a new amylase type time-temperature indicator. *Food Control*, Vol. 19, Issue 3, 315-319.
- 47) Zei S. (2010). RFID In Mobile Supply Chain Management Usage. *International Journal of Computer Science and Technology*, Vol. 1, Issue 1, 11-20.

ALLEGATI

Allegato 1: Questionario sicurezza, qualità ed etichettatura

Gentile azienda,

l'Università degli Studi di Perugia sta studiando sistemi per il miglioramento della qualità e della sicurezza dei prodotti agroalimentari. Con il presente questionario vorremmo andare incontro alle esigenze delle industrie, ascoltando quali problemi vorreste risolvere e quali servizi potrebbero esservi utili in termini di rintracciabilità, sia cogente sia volontaria, e di etichettatura.

- 1) Di quali **servizi** avete necessità per rispondere ai requisiti della rintracciabilità?

- 2) Interesse per l'**Intelligent Packaging**?

(es. ITT, indicatori di ossigeno, di CO2 di crescita microbica e di compromissione della confezione, ecc.)

- 3) E di quali **parametri** vorreste avere traccia?

(pH – temperatura – umidità – intensità luminosa o altro)

4) Quale interesse avete per **l'RFID** (Radio Frequency Identification)?
(sistema di identificazione degli oggetti che avviene tramite l'utilizzo della
radio frequenza)

5) Quali **dimensioni** massime e quale tipo di **supporto** dovrebbe avere
questa etichetta attiva?

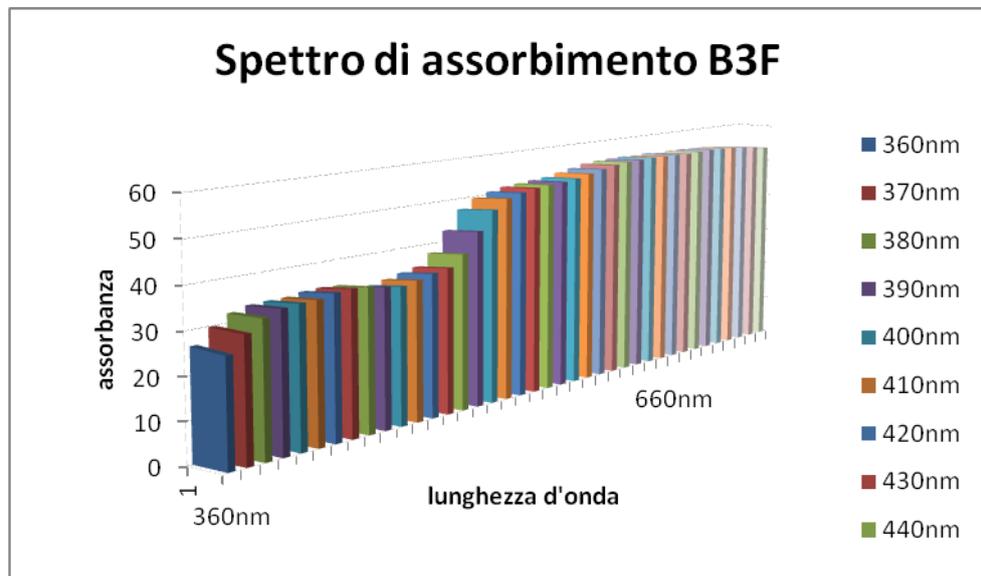
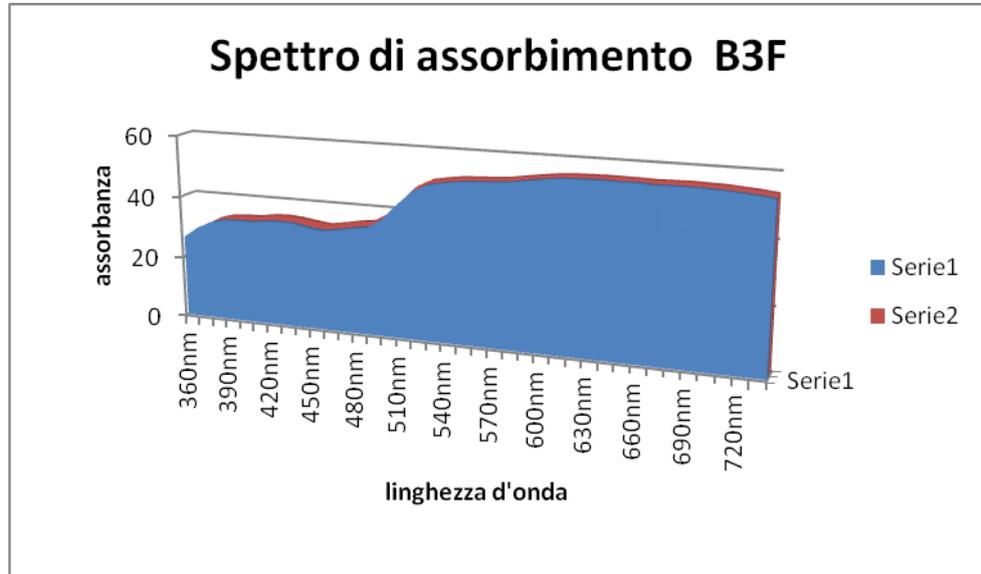
6) Quale **incremento** massimo di **spesa** siete disposti a sostenere perché la
vostra etichetta diventi anche attiva?
(1 cent – 5 cent – 10 cent o altro)

7) Fino a quale **anello** della filiera e di quale **tipo di unità** confezionabile (es.
codice EAN) vorreste mantenere una traccia?

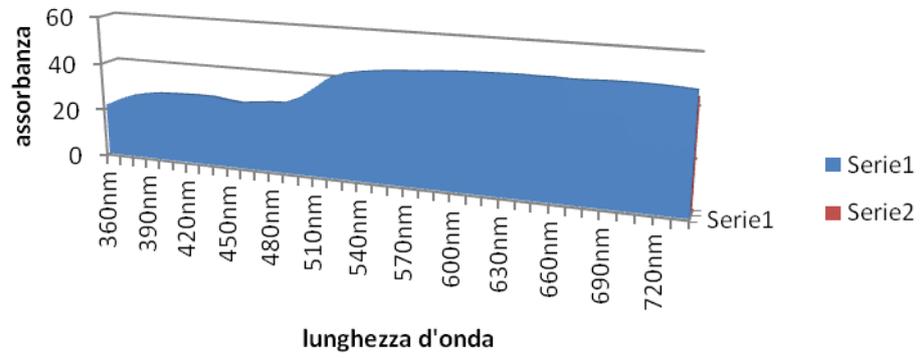
Grazie per l'attenzione

Allegato 2: Spettri di assorbimento

Seguono a titolo di esempi alcuni degli spettri rilevati con Spettrofotometro relativi al colore di due campioni oggetto del caso studio.



Spettro di assorbimento L3F



Spettro di assorbimento L3F

