Scuola Dottorale Internazionale EDEMOM
"*Electronic Materials, Optoelectronics and Microsystems*"
Sezione dell'Università Roma Tre
Elettronica: dalle nanostrutture ai sistemi.

XXVI Ciclo

"Una nuova metrologia per la valutazione della qualità dell'olio vergine di oliva mediante l'impiego di reti neurali artificiali"

Dottorando: Salvatore Rametta .....

Docente Tutor: Prof. Maurizio Caciotta .....

Coordinatore: Prof. Giuseppe Schirripa Spagnolo .....

Indice

Indice 2

Introduzione 4

Capitolo 1 I concetti di base 9

1.1 Il concetto di qualità 9
1.2 Lo stato dell'arte sulla qualità dell'olio: il panel test 10
1.3 Il processo di produzione dell'olio extra vergine di oliva 13
1.4 La gascromatografia 23
1.4.1 Spazio di testa (HS-GC) 28
1.4.2 Inizione splitless 28
1.5 I neuroni biologici e le reti neurali artificiali 29
1.6 L'apprendimento artificiale 45
1.6.1 Algoritmi di addestramento supervisionato 46
1.6.2 Metodo di backpropagation 47
1.6.3 Metodo del gradiente 54
1.6.4 Metodi delle direzioni coniugate 55
1.6.5 Algoritmi di addestramento non supervisionato 57

Capitolo 2 Il concetto metrologico proposto 65

2.1 Il sensore 65
2.2 La percezione umana del cibo 66
2.2.1 Il gusto 67
2.2.2 L'olfatto 69
2.2.3 Il tatto 69
2.2.4 L'udito 70
2.2.5 La vista 70
2.2.6 La percezione unitaria 70
2.3 La disseminazione metrologica 71
2.4 Rappresentazione della misura 75

Capitolo 3 Metodologia proposta 82

3.1 L'architettura del sistema 82
3.2 La misura gascromatografica adottata 85
3.3 La fase sperimentale preliminare 87
3.3.1 Il panel test 88
3.3.2 I gascromatogrammi 91

3.3.3 La rete neurale supervisionata 95
3.3.4 La rete non supervisionata 100
3.3.5 Gli approcci alternativi 107

Capitolo 4 La fase sperimentale finale 112

4.1 Il panel test 113
4.2 I gascromatogrammi 115
4.3 La rete neurale supervisionata 117
4.4 La rete non supervisionata 126

Capitolo 5 Conclusioni 133

Capitolo 6 Riferimenti bibliografici 135

Appendice A 144

Appendice B 147

Introduzione

La scienza della misurazione ha una notevole rilevanza nei diversi settori del mondo della ricerca, della tecnica e dell'economia. Tra i motivi fondamentali che ci spingono ad eseguire una misurazione c'è la determinazione quantitativa di una proprietà di un oggetto, quale ad esempio la resistenza di un dispositivo, la tensione di una batteria, l'intensità di un campo magnetico. Queste operazioni, che potrebbero sembrare banali, sono invece complesse sia a livello teorico che sperimentale. Da notare che spesso il risultato di una misurazione ha anche dei risvolti legali: al risultato di una misurazione fa spesso riferimento il legislatore, come pure il perito chiamato dal giudice che deve dirimere controversie legali, o il tecnico interessato alla verifica delle specifiche di alcuni prodotti, ad esempio per motivi commerciali (controllo della qualità). In riferimento a quest'ultimo aspetto si è basato il lavoro di ricerca qui di seguito descritto, applicato al bene "olio extra vergine di oliva".

Occorre premettere che contrariamente a misurazioni che si fondano su aspetti puramente fisici e/o elementi chimici, immediatamente individuabili, la qualità dell'olio d'oliva, come sarà meglio di seguito illustrato, si basa su caratteristiche eterogenee, alcune delle quali sono per lo più individuate esclusivamente da esperti assaggiatori che, per la loro attività di valutazione, sono necessariamente dotati di capacità, affinate da lunga esperienza al fine di ottenere giudizi il più possibile imparziali.

L'oggetto di questo lavoro prende spunto dalla metrologia "elettrica ed elettronica" nei suoi principi che si desumono dalla "Teoria Rappresentazionale". Con queste premesse, un sistema di valutazione dell'olio d'oliva può basarsi su dati chimicamente misurabili ai quali sarà necessario aggiungere altre valutazioni elaborate da un sistema di intelligenza artificiale in grado di apprendere ed affinare le sue capacità, tenendo come riferimento metrologico la percezione umana di esperti assaggiatori, e di ottenere l'imparzialità propria di una valutazione tipicamente scientifica.

La qualità di un bene è letteralmente definito come il "livello di eccellenza". L'Organizzazione Internazionale di Standardizzazione (ISO) nella norma 9001 definisce la qualità come " Grado con cui un insieme di caratteristiche intrinseche soddisfano i requisiti" [1]. Le affermazioni precedenti implicano che i consumatori definiscono i "parametri" empiricamente misurabili relativamente ai beni e alle diverse realizzazioni degli stessi. L’"unione" senza ridondanza di tutti i parametri assegnati ad un bene da tutti i consumatori è il primo passo per definire un metrologia [2].

Per un buon "olio extra vergine di oliva", il concetto di qualità non è unico e la discussione all'interno della comunità scientifica e tecnica è estremamente animata. La qualità dell'olio d'oliva può essere determinata dalla produzione, le prospettive commerciali, nutrizionali ed organolettiche [3,4].

Dal punto di vista della produzione molti studi prendono in considerazione il modo di produrre (raccolta delle olive [5, 6], tipo di spremitura [7, 8], l'origine aromatica degli ulivi, chiamato anche "cultivar").

Dal punto di vista commerciale molti studi hanno dimostrato la correlazione diretta e stretta tra i processi di produzione, materiale del contenitore [9, 10], trasporti (spazio non riempito sopra il carico, tempo di esposizione a fonti di calore) [11] e stoccaggio (tempo di esposizione a fonti di calore, la conservazione in luoghi bui e freschi, tempo di maturazione prima del consumo) [12, 13] dell’olio di oliva con la sua qualità.

Dal punto di vista nutrizionale molti studi hanno dimostrato come il valore nutrizionale dell'olio d'oliva è più alto quanto maggiore è la presenza di acido oleico e di componenti minori, come i composti fenolici [4, 14, 15, 16].

L'Olio di Oliva vergine è il primo prodotto alimentare per cui la valutazione della qualità organolettica per mezzo del panel test (PT) è stata introdotta a livello di normativa comunitaria europea, come criterio per la classificazione merceologica di appartenenza. La valutazione organolettica dell'Olio di Oliva vergine viene oggi eseguita secondo il metodo descritto nel Reg. UE 1348/2013 all. XII (modifica del Reg. CEE 2568/91) [17, 18, 19, 20, 29]. Normalmente, il PT, viene utilizzato per definire la qualità del prodotto olio vergine di oliva, piuttosto che la intrinseca capacità di definire una o più caratteristiche organolettiche

che gli si riferiscono. Quello che si propone in questa ricerca è piuttosto, mettere in evidenza una "sistema metrologico" di queste caratteristiche, che sono intrinseche nei pannellisti come esseri umani ed unici depositari della definizione della qualità come prevede la norma. Da un punto di vista statistico il panel test è una metodologia sufficientemente obiettiva e ripetitiva realizzando così un Metrologia, base di questa ricerca. Il PT può essere visto come il risultato della sollecitazione di un sensore multiplo passivo, rappresentato dal pannellista, il cui stimolo è l'olio. Il risultato, ovviamente, è anche funzione del contesto culturale a cui ci si riferisce, in quanto certe percezioni possono essere valutate positivamente o negativamente in base alla cultura del pannellista stesso. In questa ricerca si farà riferimento al contesto culturale "occidentale". Il PT è lo standard delle qualità organolettiche [29] e rappresenta un sistema di unità di misura "allargato" che necessita di essere ridotto individuando al contempo le relazioni tra le variabili considerate e quelle scartate. Una volta individuata la metrologia con un sistema di unità di misura "ridotto", grazie al potere di interpretazione del senso comune che caratterizza le reti neurali non supervisionate, si propone l'implementazione di un sistema di disseminazione metrologica, tipico di tutti i processi scientifici. In metrologia, "disseminare" un'unità significa individuare i metodi e i mezzi per fare in modo che le diverse misure, fatte da soggetti diversi ed in determinati campi, siano riferite alle unità di misura realizzate da un Istituto metrologico primario. Lo strumento di misura sul quale viene incardinata questa ricerca è il gascromatografo. La gascromatografia è, infatti, una delle tecniche analitiche più potenti nella chimica analitica organica. Come si vedrà meglio più avanti, il segnale elettrico di ogni composto introdotto nello strumento viene tradotto in un picco positivo rispetto alla linea di base ed elaborato da un computer come parte di un "gascromatogramma" che riporta tutti i picchi della miscela da analizzare.

Verrà dimostrato come i panel test possono essere correlati ad un'analisi obiettiva basata su un sistema di misurazione complesso come la Gas-cromatografia, in grado di identificare i composti volatili e non volatili dell'olio d'oliva, che sono responsabili del sapore e della percezione del gusto [4,14, 21, 22, 23], o l'analisi chimica specifica in grado di determinare alcuni parametri osservabili empiricamente (molecole chimiche) che producono riflessi sui sensi umani [14, 24, 25, 26, 27, 28]. La correlazione che di fatto realizzerà la disseminazione metrologica è ottenuta mediante uno degli strumenti messi a disposizione

dall'intelligenza artificiale: le reti neurali supervisionate. Una rete neurale artificiale è un processore distribuito costituito dalla interconnessione di unità computazionali elementari (neuroni), con una caratteristica fondamentale: la conoscenza è acquisita dall'ambiente attraverso un processo adattativo di apprendimento ed è immagazzinata nei parametri della rete. Nelle reti neurali supervisionate, come si vedrà meglio in seguito, la forma della risposta della rete (il pattern di uscita) può essere decisa a priori: l'operatore umano decide che in corrispondenza di un determinato pattern vi debba essere una determinata risposta. Nella metodologia proposta, il pattern di ingresso sarà il gascromatogramma, la risposta attesa sarà il panel test corrispondente. Nella disseminazione metrologica proposta i campioni primari sono costituiti dai panel test eseguiti su oli di riferimento, utilizzati per addestrare la rete neurale supervisionata, mentre i campioni di trasferimento sono sintetizzati nei parametri interni della rete neurale addestrata.

Dopo una panoramica sui concetti di base e sugli strumenti utilizzati nel corso della ricerca (Cap. 1), con particolare riguardo alle reti neurali artificiali, viene descritto nel Cap. 2 il concetto metrologico alla base della ricerca, con particolare riferimento alla percezione unitaria degli aromi e al concetto di disseminazione metrologica. Successivamente viene descritta la metodologia proposta (Cap. 3) che ha lo scopo di classificare gli oli su un numero di parametri ridotto rispetto ai più di duecento previsti nelle schede di valutazione dei panel test. Lo scopo sopra citato viene raggiunto in due differenti fasi e testato su un numero ridotto di campioni di olio disponibili. Nella prima fase, a partire esclusivamente da analisi gascromatografica, viene descritto un sistema automatico in grado di generare i punteggi di qualità senza l'uso diretto di panel test. La procedura automatica permette di ottenere il giudizio, senza un diretto coinvolgimento degli assaggiatori, che rappresenta la disseminazione metrologica del panel test sulla base dei criteri di giudizio di assaggiatori esperti e sulle loro esperienze. La seconda fase cerca, all'interno dei parametri per il test, un sottoinsieme qualificato avente una struttura metrologica ortogonale. Questo permette di definire alcuni indici di qualità sintetici, conformemente alle regole determinate. Sono stati analizzati campioni di olio extra vergine di oliva per valutarne la qualità. Tramite l'applicazione di una rete neurale supervisionata, i risultati dei panel test sono stati correlati con i gascromatogrammi utilizzando la tecnica di preparazione del campione denominata "spazio di testa" ed una colonna specifica realizzando una disseminazione metrologica. Gli

stessi risultati sono stati anche classificati con una mappa di Kohonen con l'obiettivo di trovare parametri sintetici di qualità rispetto allo stato dell'arte. Grazie alle proprietà di auto-organizzazione della rete neurale non supervisionata, si è cercata una struttura ortonormale tra i nuovi parametri di qualità. Un panel test eseguito da assaggiatori non esperti mostra la potenza operativa di questa classificazione, evidenziando una classificazione simile ma meno sensibile. La cascata delle due reti neurali artificiali può essere considerata come uno strumento per avvicinare i clienti ed i produttori di olio di oliva ad una valutazione metrologica del panel test attraverso meno parametri sintetici di qualità ma con le stesse informazioni di qualità. Nello stesso capitolo sono state anche indicate soluzioni implementative alternative che sono state testate ma non utilizzate nello schema proposto per via dei risultati poco soddisfacenti prodotti. Nel capitolo successivo (Cap. 4) la metodologia precedentemente individuata ed ottimizzata è stata impiegata su un numero maggiore di campioni, con valutazioni sia da parte di assaggiatori esperti che di assaggiatori non esperti. In questo capitolo si è riusciti ad evidenziare maggiormente la classificazione tra oli monocultivar di alta qualità ed oli industriali, nonché a mostrare i grafici di sensibilità (su un piano ingresso-uscita) della rete neurale supervisionata. Con la disponibilità di oli prodotti in anni diversi, si è riusciti anche ad evidenziare il deterioramento qualitativo dell'olio valutato a distanza di un anno rispetto ad altri. Nel Cap. 5 vengono poi tratte le conclusioni sull'intero lavoro svolto.

Capitolo 1
I concetti di base

1.1 Il concetto di qualità

La normativa UNI EN ISO 9000 ed.94 definisce appunto Qualità come: "*L'insieme delle proprietà e delle caratteristiche di un prodotto o di un'entità* (beni, oggetti fisici, materiali, servizi, processi, organizzazioni, una persona o una loro combinazione) *che conferiscano a essa la capacità di soddisfare esigenze espresse o implicite".*
Tale normativa, rivista e generalizzata nel duemila (ISO 9000:2000), definisce la Qualità come: *il grado in cui un insieme di caratteristiche intrinseche soddisfa i requisiti.* In tale definizione per "caratteristiche intrinseche" s'intendono ad esempio: caratteristiche tecniche, velocità di produzione, tempi di attesa; per "requisiti" s'intendono: l'insieme di esigenze e aspettative espresse, implicite o obbligatorie. A livello euristico la "Qualità" può essere intesa come segue. Con l'affermarsi di un'economia globale, in cui l'alta fruibilità e distribuzione di beni e servizi ha cambiato drasticamente il modo di vivere di consumatori e produttori, si è così vista la necessità di garantire un livello di qualità (ed efficienza) proporzionale al bene/servizio offerto. Tale criterio deve essere messo anche in relazione con il livello tecnologico raggiunto in un determinato settore, ossia: la possibilità (garantita dal livello tecnologico) di introdurre sul mercato un determinato prodotto a bassi costi di produzione e su vasta scala, non deve comprometterne la qualità finale ossia non commercializzare prodotti "sottoqualità". L'unico mezzo valido, quindi per armonizzare le legislazioni e le normative per i requisiti dei vari paesi è la "certificazione". A tal fine, per evitare contrasti tra le parti (produttore – consumatore) e soggettività sulla scelta dei livelli ottimali di qualità sono state introdotte a livello Nazione e/o Internazionale delle normative atte allo scopo.

All'interno di un processo produttivo possiamo individuare i seguenti aspetti della qualità, genericamente, sopra definita.

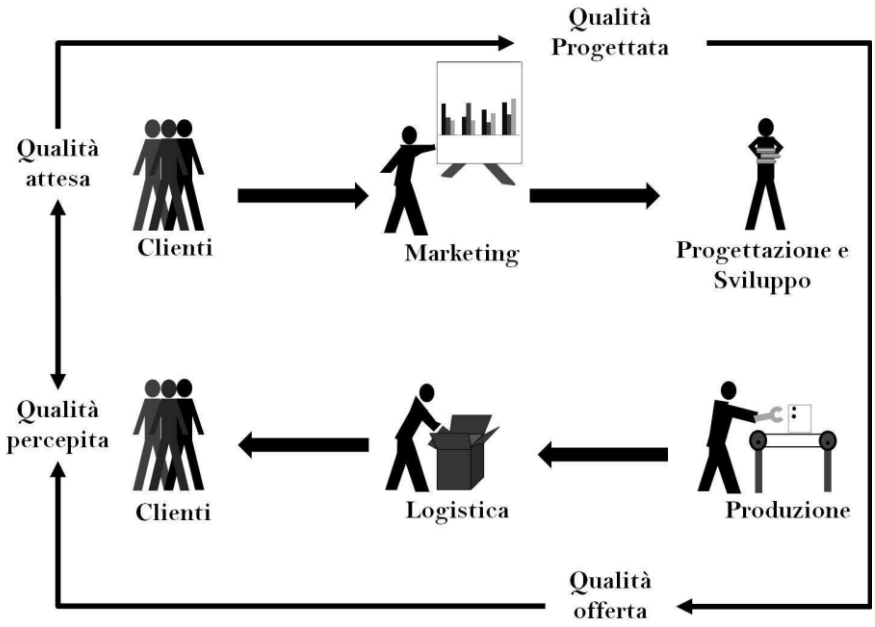


Figura 1
La qualità in un processo produttivo.

Qualità attesa: cioè che il cliente si aspetta in termini di soddisfazione dei propri bisogni e aspettative in relazione ad un determinato prodotto o servizio.
Qualità progettata: l'insieme delle caratteristiche determinate per un prodotto/servizio al termine del processo di progettazione
Qualità offerta: l'insieme delle caratteristiche possedute da un p./s. alla fine del processo produttivo e/o di erogazione
Qualità percepita: ciò che è percepito dal cliente in termini di soddisfazione dei propri bisogni e aspettative. Essa è direttamente correlata al valore delle caratteristiche possedute dal prodotto o servizio e fruibili effettivamente dal cliente.

1.2 Lo stato dell'arte sulla qualità dell'olio: il panel test

Per l'"olio extra vergine di oliva", il concetto di qualità non è unico e la discussione all'interno della comunità scientifica e tecnica è estremamente animato.
Alcune ricerche hanno tentato di rendere oggettiva la qualità degli alimenti, tra i quali anche l'olio, a partire da misure con strumenti quali naso elettronico, gascromatografo,

spettrofotometro di massa, per la successiva classificazione e mappatura [17, 26, 36, 72, 73, 74, 75, 76, 77].

Perché l'olio possa essere classificato come extra vergine è necessario che, in base al giudizio espresso da un gruppo di assaggiatori addestrati (Panel), esso risulti totalmente privo di difetti organolettici. Il panel test è l'analisi delle caratteristiche organolettiche eseguita da un Panel. Come già anticipato, la valutazione organolettica dell'olio di oliva vergine viene oggi eseguita secondo il metodo descritto nel Reg. UE 1348/2013 all. XII (modifica del Reg. CEE 2568/91).

Il panel test si svolge in modo che gli assaggiatori esprimano il loro giudizio sulle caratteristiche sensoriali dell'olio indipendentemente l'uno dall'altro. A tale scopo ciascun assaggiatore, compilando la scheda di valutazione, esprime un giudizio sulla presenza e sull'intensità dei pregi (fruttato, amaro, piccante) e degli eventuali difetti (rancido, muffa, riscaldo, avvinato, etc.).

Le caratteristiche costruttive della cabina di assaggio sono dettagliatamente spiegate nel documento COI/T.20/Doc. n°6/Rev. 1 del 18 giugno 1987 cui rimanda l'allegato XII del Regolamento CE 2568/91. Si specifica, inoltre, che l'ambiente dovrà essere gradevole, isolato da fonti di rumore o di inquinamento odoroso, mantenuto a temperatura (20-22°C) ed umidità (60-70%) ideali. Ciascuna postazione individuale dovrà essere attrezzata con gli accessori necessari: bicchiere per l'assaggio, foglio di profilo, matita o penna a sfera, piattino con fettine di mela, bicchiere d'acqua a temperatura ambiente, bicchiere per l'espulsione del campione al termine della valutazione, sistema di riscaldamento a temperatura controllata del campione.

Secondo quanto prescritto dal documento COI/T.20/Doc. n°5/Rev. 1 del 18 giugno 1987, il bicchiere deve essere fabbricato in vetro resistente di colore scuro tale da impedire la valutazione visiva del colore. Il colore più o meno giallo e/o verde dell'olio, infatti, non è collegato direttamente con la sua qualità e, inducendo errate aspettative nell'assaggiatore, potrebbe distrarlo dall'analisi. Generalmente il bicchiere per l'assaggio dell'olio è in vetro blu, ma può essere anche in vetro color ambra. Le caratteristiche costruttive sono tali da assicurare una buona stabilità e favorire la percezione delle sensazioni olfattive. Il diametro del bicchiere, infatti, è maggiore alla base e si restringe nella parte superiore per favorire la concentrazione degli aromi verso il naso. Al momento della presentazione in cabina, il

bicchiere deve contenere 15 ml di olio ed essere coperto da un vetro che eviti la dispersione dei composti volatili.

Per la corretta esecuzione delle prove si raccomandano le seguenti regole generali (CIO/T.20/Doc. n°13/Rev.1 del 20 novembre 1996):

- preferire le prime ore del mattino;
- riunire 8-12 assaggiatori;
- astenersi dal fumare almeno 30 minuti prima della prova;
- non usare profumi cosmetici o saponi di odori persistenti non mangiare nulla almeno un'ora prima;
- comunicare al capo panel eventuali condizioni di inferiorità fisiologica o psicologica;
- occupare silenziosamente il proprio posto nella cabina e seguire le istruzioni;
- valutare un solo campione per seduta;
- non effettuare più di tre sedute per giorno distanziate di almeno 15 minuti;
- dopo ogni assaggio, masticare un pezzetto di mela e sciacquare la bocca con acqua a temperatura ambiente. E' bene ricordare che, per evitare errori di valutazione imputabili all'effetto residuo del campione precedentemente valutato, è buona norma predisporre un ordine di presentazione dei campioni diverso per ciascun giudice.

Ai componenti del panel test viene richiesto di fornire una valutazione numerica, compresa tra 0 e 5, ad una serie di sensazioni gustative, elencate in una scheda. La scheda è costituita dalla tabella punteggi di cui all'appendice A. Nella colonna "attributi positivi", sono indicati 21 aromi principali a loro volta suddivisi in 49 tonalità e nella sezione "attributi negativi" sono indicate 16 caratteristiche. Entrambe le colonne prevedono due indicazioni possibili: olfatto e gusto.

La scheda che viene utilizzata in questo lavoro è molto più ricca di domande che non quella prevista dalla EU: questa scelta è dettata dalla volontà di approfondire, in seguito, le eventuali correlazioni tra le caratteristiche che sono sottoposte a valutazione.

Un panel test eseguito secondo le procedure europee è di per se impegnativo, perché richiede da 8 a 12 valutatori accreditati, attraverso percorsi lunghi e complessi. È anche un processo costoso e quindi non facilmente accessibile ad aziende che hanno produzioni limitate che, se fossero di alta qualità, rischierebbero di non avere il corretto prezzo di mercato.

1.3 Il processo di produzione dell'olio extra vergine di oliva

Qui di seguito sono descritte brevemente le operazioni previste per la produzione di olio extra vergine di oliva. Il diagramma di flusso riportato nella figura seguente, rappresenta un tipico sistema di produzione di olio extra vergine di oliva in continuo che utilizza come sistema di estrazione la centrifugazione mediante "decanter" a tre uscite. Le operazioni unitarie sono rappresentate in rettangoli, le linee tratteggiate identificano le materie prime in ingresso e le operazioni unitarie facoltative, ossia quelle che non sono strettamente necessarie per l'ottenimento del prodotto finito. Di seguito vengono descritte le operazioni mostrate nello schema, riportando per ciascuna una breve descrizione degli impianti tipicamente in uso, l'obiettivo dell'operazione ed eventualmente l'influenza dell'operazione sulle caratteristiche nutrizionali e sensoriali del prodotto finito.

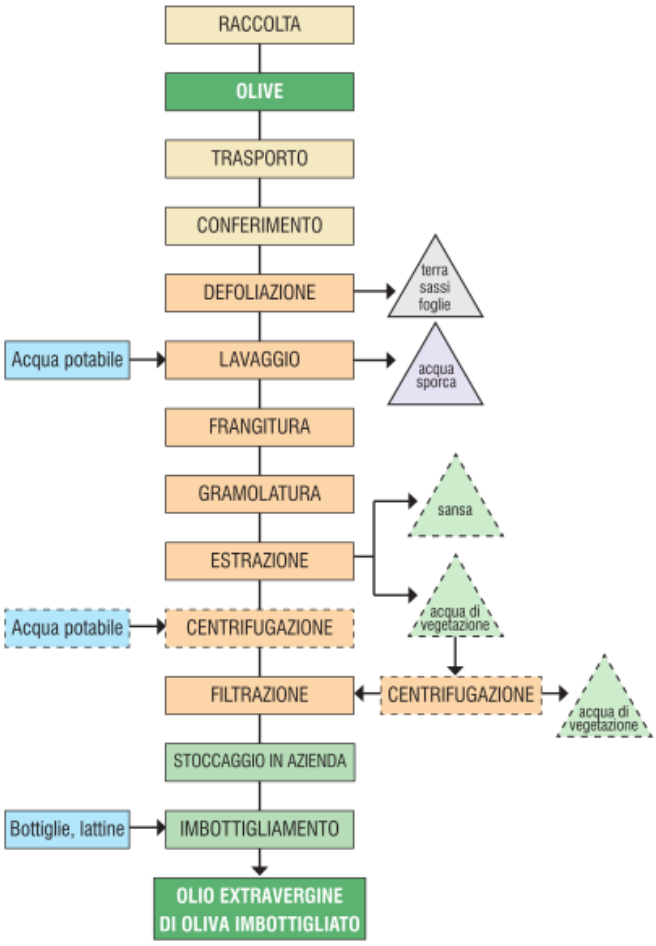


Figura 2
La filiera di produzione dell'olio extra vergine di oliva.

La filiera di produzione dell'olio extra vergine di oliva inizia con le operazioni di raccolta, trasporto e conferimento delle olive al frantoio. Anche se queste fasi sono preliminari al processo di produzione inteso in senso stretto, le modalità di realizzazione sono determinanti sulla qualità dell'olio extra vergine di oliva.

Il conferimento di olive integre permette il raggiungimento di elevati standard qualitativi per la produzione di olio extra vergine di oliva, questo perché la lacerazione dell'epidermide causa non soltanto perdite della sostanza grassa, ma soprattutto espone i frutti a precoci attività enzimatiche di origine endogena ed esogena (microbica), responsabili principalmente dell'aumento dell'acidità e del peggioramento delle caratteristiche nutrizionali e sensoriali del prodotto che ne deriva.

Attualmente esistono due differenti modalità di raccolta delle olive che permettono di minimizzare i danni sui frutti.

Con la raccolta manuale il prodotto viene raccolto per intero e la pianta non subisce danni, lo svantaggio è di tipo economico poiché la raccolta manuale incide mediamente per il 50% sul costo di produzione dell'olio. Spesso la raccolta manuale viene realizzata con appositi agevolatori che permettono di rendere maggiormente veloce l'operazione di raccolta senza incidere negativamente sull'integrità del frutto e della pianta.

Negli ultimi anni si è diffuso il sistema di raccolta meccanica, che consiste nell'impiego di macchine scuotitrici abbinate all'uso di reti sottochioma. Con tali sistemi la drupa non viene ad essere percossa direttamente ma si stacca in seguito alla sollecitazione trasmessa al tronco o ai rami dal vibratore e non impattando al suolo viene ridotto il rischio di lacerazioni del frutto. L'impiego degli scuotitori meccanici è facilitato negli allevamenti con sesti di impianto razionali.

A seconda della realtà aziendale e del territorio di allevamento degli olivi dovrà essere scelto il sistema di raccolta capace di minimizzare i danni provocati alle drupe.

Il trasporto ed il conferimento delle olive al frantoio deve essere eseguito rallentando e minimizzando i fenomeni degradativi che avvengono in post raccolta a carico delle drupe, tra i principali ricordiamo lo schiacciamento responsabile della lacerazione dei frutti, il riscaldamento che accelera in generale i fenomeni chimici ed enzimatici, gli inevitabili fenomeni di fermentazione dei frutti che provocano un decadimento qualitativo a seguito della formazione di aromi ed odori sgradevoli.

Un buon sistema per il trasporto e il conferimento delle olive al frantoio, al fine di rallentare i fenomeni degradativi sopra descritti, è l'impiego di cassette basse (30cm di altezza massima) di plastica forate con capienza massima di 20kg. La massa ridotta delle cassette permette di mantenere integre le olive evitando lo schiacciamento e vista la foratura delle cassette viene ridotto il rischio di innalzamento delle temperature. Per minimizzare gli inevitabili effetti dei fenomeni degradativi fermentativi post raccolta, il conferimento delle olive al frantoio ed il successivo avvio alla trasformazione dovrebbe avvenire in tempi dell'ordine di ore.

Dopo la raccolta, il trasporto ed il conferimento inizia il processo di produzione inteso come trasformazione delle olive in olio. Le prime operazioni unitarie alle quali le olive vengono sottoposte sono la defoliazione ed il lavaggio che permettono di eliminare le impurità di diversa origine che normalmente sono presenti nelle olive qualunque sia stata la modalità di raccolta. La defoliazione, che avviene per aspirazione mediante un sistema di ventilazione, permette l'asportazione principalmente di polvere e rametti. Il lavaggio ha il compito di rimuovere le impurità di origine vegetale e minerale al fine di preservare gli impianti dall'usura e di ottenere un prodotto finale migliore dal punto di vista igienico. Viene effettuato con acqua potabile e, attualmente, le macchine preposte utilizzano un sistema di ricircolo al fine di ridurre i consumi di acqua. Infine, avviene il passaggio su griglie vibranti che contribuisce all'allontanamento dell'acqua e alla separazione dalle olive da sassi e piccole pietre.

Le olive defoliate e lavate sono sottoposte alla frangitura, che ha come obiettivo quello di rompere le cellule della polpa e determinare la fuoriuscita dell'olio dai vacuoli, con formazione di gocce di maggiori dimensioni in grado di separarsi dalle altri fasi [82, 83]. Attualmente esistono differenti sistemi di frangitura, negli oleifici che estraggono l'olio con

sistemi non continui l'operazione di frangitura viene generalmente effettuata con il frantoio a molazze, costituito da una vasca al cui interno si muovono in senso rotatorio delle ruote variabili sia nel numero che nel peso. Le molazze sono montate sfalsate in modo da agire su tutta la superficie della vasca e mantenute leggermente distaccate dal basamento. Mentre negli oleifici che estraggono l'olio con sistemi continui l'operazione di frangitura viene generalmente effettuata con differenti sistemi meccanici, i più diffusi sono quelli a martelli e a dischi dentati. I primi sono costituiti da martelli fissi o snodati montati su un disco ruotante, le olive vengono schiacciate contro una griglia forata le cui dimensioni delle maglie sono variabili a seconda della pezzatura delle paste che si intende ottenere. La griglia può essere fissa, ruotare nello stesso senso dei martelli o in direzione contraria. I frangitori a dischi dentati sono costituiti da due dischi metallici di stesso diametro, uno fisso e l'altro ruotante, dotati di una serie di denti con spigoli vivi: durante il funzionamento le olive cadono violentemente tra i denti e vengono frantumate.

Questa operazione è controllabile agendo sulla velocità dei frangitori che influenza il tempo di frangitura e lo sviluppo di calore.

La pasta di oliva, ottenuta dopo la frangitura, viene sottoposta all'operazione unitaria di gramolatura.

Essa consiste in un rimescolamento continuo e lento dell'impasto mediante gramolatrici, di forma semicilindrica con asse di rotazione orizzontale o semisferica con asse verticale, con intercapedine laterale in cui far scorrere acqua a temperatura controllata in modo da garantire il riscaldamento della pasta sino a livelli voluti.

La gramolatura ha lo scopo di incrementare la percentuale di olio libero, favorendo, la riunione delle goccioline di olio in gocce più grandi, tali da potersi separare da una fase liquida continua; inoltre permette la rottura dell'emulsione olio-acqua che talvolta si origina durante la frangitura con sistemi metallici.

L'operazione di gramolatura viene generalmente condotta per 10-40 minuti ad una temperatura compresa tra 20-30°C, queste condizioni operative di tempo e temperatura permettono l'azione di molti enzimi presenti nella pasta di olive e di conseguenza la formazione di numerose sostanze responsabili delle caratteristiche chimiche e sensoriali del

prodotto finito. Infatti durante la gramolatura agiscono sia enzimi responsabili dell'ossidazione della componente fenolica come le perossidasi e polifenolossidasi, che enzimi responsabili della formazione delle note sensoriali di fruttato come la lipossigenasi [84].

L'olio viene generalmente separato dalle componenti acquose (acqua di vegetazione) e solide (sansa) della pasta di olive mediante sistemi di estrazione che possono essere per spremitura e per centrifugazione. L'operazione dovrebbe realizzare la migliore separazione possibile senza alterare la composizione dell'olio.

Il sistema di produzione non continuo generalmente dopo la gramolatura prevede l'estrazione per spremitura mediante presse idrauliche. La pasta gramolata viene distribuita (con l'ausilio di un'apposita apparecchiatura chiamata dosa-fiscolatrice) su superfici di supporto drenanti (fiscoli), in grado di trattenere la parte solida, i quali vengono impilati su un carrello, munito di asse centrale metallico e provvisto di fori, attraverso i quali, in seguito all'azione di pressione, drena la fase liquida. La pressione generata provoca la ritenzione della fase solida (sansa) ed il drenaggio delle fasi liquide costituite dal mosto oleoso (olio ed acqua di vegetazione) [83].

Il sistema di produzione continuo in genere dopo la gramolatura prevede l'estrazione con sistemi di centrifugazione ad asse orizzontale, chiamati "decanter". I "decanter" sono costituiti da un tamburo rotante cilindro-conico che porta all'interno una vite senza fine anch'essa rotante. Una leggera differenza di rotazione del tamburo e della vite interna (più veloce) permette la separazione ed un leggera spremitura della sansa verso un'estremità della centrifuga, mentre l'olio e l'acqua di vegetazione si separano dall'estremità opposta. Esistono in commercio differenti tipologie di "decanter" denominati a tre uscite (di prima generazione) e a due uscite (di ultima generazione). I primi richiedono l'uso di notevoli quantità di acqua per diluire la pasta di olive in entrata e consentire la separazione di sansa, olio e acqua di vegetazione. I secondi non richiedono l'aggiunta di acqua per la separazione ed estraggono olio ed un residuo plastico costituito da sostanza solida e acqua di vegetazione. L'uso dell'acqua nel "decanter" è responsabile di un effetto di "dilavamento dei composti fenolici nell'olio", essendo questi maggiormente solubili nella fase acquosa rispetto a quella oleosa [83].

Il mosto oleoso prodotto con le presse idrauliche e l'olio ottenuto mediante il sistema "decanter" sono successivamente privati dell'acqua di vegetazione mediante una separazione con centrifughe verticali a calotte forate. Queste centrifughe sono in grado di separare un liquido pesante da un liquido leggero; l'olio che è la sostanza più leggera tra i costituenti del mosto oleoso quindi viene ad essere raccolto nel tubo interno, mentre l'acqua di vegetazione viene raccolta nel tubo più esterno. Le centrifughe comunemente utilizzate prevedono anche lo scarico automatico dei solidi.

L'operazione unitaria di centrifugazione non è strettamente necessarie all'ottenimento del prodotto finito, infatti una particolare gestione del sistema di estrazione permette di ottenere oli con ridotti residui di acqua e impurità. Nei moderni impianti di trasformazione continui delle olive in olio spesso non è presente l'operazione di centrifugazione e l'olio uscito dal "decanter" viene sottoposto direttamente alla filtrazione.

L'ultima operazione unitaria del processo di produzione inteso in senso stretto è la filtrazione dell'olio che permette di rimuovere eventuali residui di acqua e impurità che nel tempo potrebbero dare origine ad oli difettosi, il difetto di morchia spesso si genera durante la conservazione di oli non filtrati. Generalmente gli oli extra vergine di oliva sottoposti a filtrazione rispetto ad oli non sottoposti a filtrazione risultano più stabili dal punto di vista chimico e sensoriale durante il periodo di conservazione, infatti l'allontanamento di acqua e di impurità permette di limitare le reazioni chimiche degradative che possono essere responsabili della formazione di difetti sensoriali.

Fin dall'antichità l'olio è stato conservato in recipienti di argilla (anfore, giare ed orci) che successivamente sono stati smaltati in un primo tempo a minio (polvere di piombo) che fondeva in cottura, fissandosi permanentemente all'argilla, in seguito con idonee vernici alimentati a norma di legge. Oggi sono sempre più diffusi i recipienti di acciaio inox, che meglio soddisfano le esigenze di un buon contenitore per lo stoccaggio di olio extra vergine di oliva in azienda [82]. Un recipiente idoneo allo stoccaggio di olio extra vergine di oliva in azienda dovrebbe avere le seguenti caratteristiche:

- facilmente pulibile con acqua calda o con idonei sgrassanti che non lasciano odori al recipiente;

- non dovrebbe trattenere odori;
- non dovrebbe essere trasparente alla luce;
- dovrebbe avere un coperchio che isoli il più possibile il prodotto dall'aria (serbatoio a coperchio flottante), anche mediante l'utilizzo di gas inerti come azoto;
- dovrebbe avere un fondo inclinato con idonea valvola di fondo per l'espulsione dei residui solidi che con il tempo potrebbero creare un sedimento di morchie;
- dovrebbe essere tenuto in ambienti al riparo dalla luce anche indiretta e a temperatura costante, compresa tra 14 e 18°C.

Per l'imbottigliamento al fine della vendita al dettaglio possono essere utilizzati contenitori con capienza massima di 5 litri come previsto dal Reg. (CE) N. 1019/2002. I contenitori principalmente impiegati in Italia sono bottiglie di vetro per volumi fino a 1 litro e lattine di banda stagnata per volumi compresi tra 2 e 5 litri. I contenitori idonei alla conservazione del prodotto dovrebbero innanzitutto non cedere al prodotto sostanze inquinanti e ossidanti e rallentare i fenomeni degradativi del prodotto, funzionando principalmente da barriera contro la luce e l'ossigeno atmosferico, considerati agenti ossidanti. Per questo motivo è preferibile utilizzare bottiglie di vetro scuro o in alternativa bottiglie di vetro chiaro rivestite, o bottiglie di acciaio inox o alluminio. Lo stoccaggio delle bottiglie dovrebbe inoltre avvenire in luoghi con una temperatura compresa tra 14 e 16°C. In altri paesi europei oltre a contenitori di vetro e banda stagnata si sono utilizzati anche contenitori in materiale plastico (Pet) e in Tetra-brik®, l'utilizzo di questi materiali è infrequente in Italia ma in paesi come Spagna e Grecia sono una realtà anche per prodotti a denominazione di origine.

L'etichettatura per la vendita al dettaglio è soggetta a normative europee in continuo progredire, l'esigenza dell'introduzione di norme sempre più severe di etichettatura ha come obiettivo la tutela del consumatore che acquista il prodotto alimentare, l'etichetta deve dunque informare l'acquirente sulle caratteristiche dell'olio extra vergine di oliva senza trarlo in inganno. Il Reg. (CE) N. 1019/2002 stabilisce le norme per la realizzazione di una etichetta a norma di legge. Il regolamento specifica la corretta dizione del prodotto che si intende commercializzare e che deve essere obbligatoriamente posta in etichetta, per l'olio extra vergine di oliva è riportata la frase "olio d'oliva di categoria superiore ottenuto direttamente dalle olive e unicamente mediante procedimenti meccanici". Tra le indicazioni

facoltative da riportare in etichetta ci sono le dizioni "prima spremitura a freddo" riservata agli oli d'oliva vergini o extra vergini ottenuti a meno di 27°C con una prima spremitura meccanica della pasta d'olive, con un sistema di estrazione di tipo tradizionale con presse idrauliche, e la dizione "estratto a freddo" riservata agli oli d'oliva vergini o extra vergini ottenuti a meno di 27°C con un processo di percolazione o centrifugazione della pasta di oliva. Sempre facoltative sono le informazioni relative alle caratteristiche sensoriali del prodotto che possono essere indicate solo se sono basate su metodi di analisi ufficiali riportati nel Reg. (CEE) N. 2568/1991 e successive modifiche. Inoltre, il recente Reg. (CE) N. 640/2008, modifica il precedente stabilendo le norme per poter qualificare i descrittori "fruttato", "amaro" e "piccante" con i termini "intenso", "medio" e "leggero", e per poter definire un olio extra vergine di oliva "equilibrato" e "dolce".

In relazione alle caratteristiche chimiche del prodotto è possibile indicare in etichetta il valore di acidità purché accompagnato dalla menzione, in caratteri delle stesse dimensioni e nello stesso campo visivo, dell'indice dei perossidi, del tenore in cere e dell'assorbimento nell'ultravioletto, stabiliti a norma del Reg. (CEE) N. 2568/1991.

In materia di designazione dell'origine di provenienza delle olive e del luogo di produzione dell'olio il Reg. (CE) N. 1019/2002 è stato modificato dal Reg. (CE) N. 182/2009 che prevede l'obbligatorietà di inserire in etichetta l'origine di provenienza dell'olio extra vergine e vergine di oliva, per le miscele di questi oli devono essere riportate le seguenti dizioni: "miscela di oli di oliva comunitari" oppure un riferimento alla comunità, "miscela di oli di oliva non comunitari" oppure un riferimento all'origine non comunitaria, "miscela di oli di oliva comunitari e non comunitari" oppure un riferimento all'origine comunitaria e non comunitaria; mentre per gli oli a denominazione di origine protetta o a indicazione geografica protetta l'indicazione della provenienza in etichetta è regolamentata dai relativi disciplinari di produzione.

Negli ultimi venti anni sono state introdotte nel settore olivo-oleicolo innovazioni di processo che hanno permesso di ottimizzare le operazioni di trasformazione e di migliorare la qualità del prodotto finale. Infatti i sistemi di produzione discontinui, caratterizzati dall'uso delle molazze e di sistemi di estrazione per pressione, sono stati sostituiti da sistemi di produzione continui, caratterizzati dall'utilizzo di frangitori metallici e

dall'utilizzo di sistemi di estrazione per centrifugazione. L'introduzione delle innovazioni di processo ha reso possibile una maggiore produzione di oli con caratteristiche chimiche e sensoriali tali da essere classificati nella categoria extra vergine.

Negli ultimi anni anche la ricerca scientifica si è occupata della filiera olivo-oleicola cercando di accrescere le conoscenze del comparto al fine di migliorare la qualità dell'olio extra vergine di oliva in modo da renderlo distinguibile sul mercato. I principali argomenti oggetto delle ricerche riguardano sia studi sulla maturazione delle olive che sul processo di produzione dell'olio.

L'individuazione del momento ottimale per la raccolta delle olive è un elemento di fondamentale importanza per l'ottenimento di oli extra vergini di oliva, infatti olive immature tendono a conferire all'olio caratteristiche sensoriali non gradite mentre olive sovramature tendono a conferire all'olio sapori ed aromi lievi e mandorlati, poco caratterizzanti. Per questi motivi gli studi delle ricerche stanno mettendo a punto un protocollo per l'individuazione di un indice tecnologico per la raccolta delle olive da olio, basato sull'evoluzione nel tempo dei contenuti chimici delle olive come il tenore in zuccheri, olio e composti fenolici, in relazione agli andamenti climatici della zona di coltivazione degli olivi. L'indice prende in considerazione e misura in modo oggettivo parametri che non vengono valutati quando si stabilisce il momento di raccolta mediate l'analisi visiva e soggettiva dell'epitelio delle drupe (invaiatura). Questo nuovo indice per la raccolta si presenta come uno strumento oggettivo a servizio degli olivicoltori per una più attenta valutazione del momento ottimale di raccolta.

Gli studi di processo hanno come obiettivo sia la comprensione dei fenomeni biochimici che avvengono durante la trasformazione delle olive in olio che l'introduzione di nuove innovazioni di processo. I costituenti delle olive durante la lavorazione subiscono modificazioni chimiche ed enzimatiche dando origine per esempio alla formazione di composti fenolici e aromatici responsabili delle caratteristiche nutrizionali e sensoriali degli oli che ne derivano. Oggetto degli studi sono i meccanismi di azione e l'influenza delle condizioni operative di processo, come la temperatura, il tempo e l'esposizione all'ossigeno, che regolano le reazioni chimiche ed enzimatiche [84]. Grazie alla comprensione di questi fenomeni è possibile anche realizzare nuove soluzioni

impiantistiche in grado di mettere in evidenza l'azione di alcune reazioni chimiche ed enzimatiche volute e di minimizzare l'effetto di altre.

A tal riguardo negli ultimi anni sono stati sviluppati e sperimentati differenti sistemi di gramolatura atti alla riduzione del contatto delle pasta di oliva con l'ossigeno atmosferico, responsabile dei fenomeni degradativi ossidativi sia enzimatici che chimici a carico della componente grassa e fenolica degli oli. Tra i sistemi più diffusi ricordiamo l'introduzione di gas inerti come argon e azoto da applicare alle gramolatrici ad asse orizzontale e lo sviluppo di gramolatrici ad asse verticale che riducono la superficie di contatto tra la pasta e l'ossigeno, queste gramolatrici possono anche funzionare in leggera depressione o con gas inerti [81].

Si riportano i significati delle più comuni analisi chimiche che contribuiscono ad evidenziare la qualità dell'olio extravergine di oliva:

- Acidità

  L'acidità di un olio serve a classificare da un punto di vista merceologico il prodotto. Tale parametro quantifica la presenza di un fenomeno idrolitico di ossidazione ed il suo stato di avanzamento.

- Numero di perossidi

  Serve a valutare lo stato di conservabilità di un grasso: i perossidi sono, infatti, il prodotto di relazioni primarie di irrancidimento. Oltre il limite di 20 meq 02/kg l'olio non è più commerciabile per scopi alimentari.

- Esame spettrofotometrico U.V.

  Dai valori di K232, K 270, e Delta K si può distinguere un olio vergine da uno rettificato: gli oli, infatti, che hanno subìto un trattamento di raffinazione hanno valori di K232 , K270 e Delta K elevati. Questi valori aumentano anche con il processo di ossidazione di un grasso: nel caso di un olio vergine permettono, quindi, di valutarne lo stato di conservabilità.

- Composizione acidica

  L'analisi della composizione acidica è molto importante per l'accertamento della genuinità di un olio: la presenza di alcuni acidi grassi, che non compaiono nell'olio di oliva vergine, o un diverso valore dei rapporti, tra quelli normalmente presenti, possono rivelare l'aggiunta di oli con minore valore nutrizionale oppure di un grasso estraneo.

- Polifenoli e tocoferoli

  Rappresentano il patrimonio antiossidante dell'olio: sono composti che permettono all'olio di conservarsi nel tempo preservandolo dalla naturale ossidazione. Si tratta di sostanze di grande interesse nutrizionale. I polifenoli influiscono, inoltre, sulle caratteristiche organolettiche dell'olio e la loro degradazione è fra le cause del cambiamento di sapore nel tempo.

1.4 La gascromatografia

La cromatografia è una tecnica analitica ampiamente utilizzata per la separazione, l'identificazione e la determinazione dei componenti chimici in miscele più o meno complesse.

La tecnica cromatografica sfrutta in modo particolarmente efficiente la diversa attitudine che ogni molecola possiede nel distribuirsi tra due differenti fasi (una stazionaria e una mobile).

Il metodo si basa sullo scorrimento della miscela sulla fase stazionaria grazie alla "spinta" della fase mobile, detta per questo motivo *carrier*. In questo modo è possibile condurre l'estrazione in modo continuo; la separazione è basata sulle differenti velocità di migrazione dei componenti la miscela, cioè sulle diversa affinità di essi per la fase stazionaria.

Nel presente lavoro la tecnica utilizzata è la Gas Cromatografia, dove la miscela analita viene vaporizzata e i suoi componenti ripartiti tra la fase mobile, gassosa, e quella stazionaria, costituita da un liquido, opportunamente supportato su un solido.

Lo schema della strumentazione utilizzata è riportato di seguito.

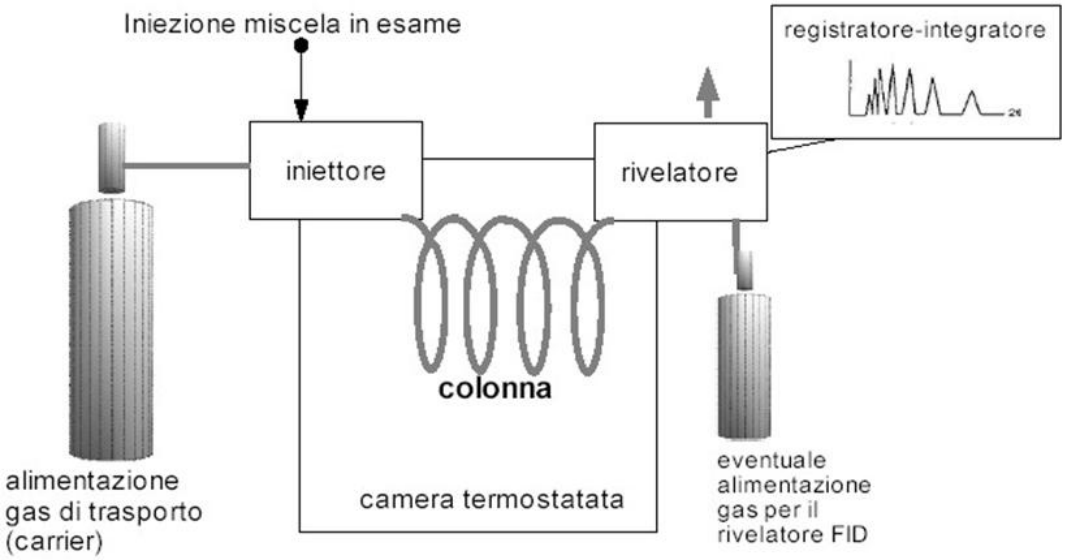


Figura 3
Struttura di un gascromatografo.

I gas di trasporto sono chimicamente inerti e quello utilizzato in questa tesi è l'elio. Il campione viene iniettato in testa alla colonna con una micro-siringa attraverso un diaframma di gomma al silicone in una camera a rapida vaporizzazione che deve essere tenuta ad una temperatura superiore di 50°C a quella del campione meno volatile che viene analizzato.

La colonna cromatografica contenente la fase stazionaria è posta all'interno di una camera opportunamente termostatata allo scopo di tenere in fase gassosa i vari costituenti della miscela da separare.

Le colonne si suddividono in "impaccate" e "capillari". Le impaccate contengono particelle solide che vengono impaccate per ridurre la polarità mediante arricchimento superficiale di gruppi metilici. Le capillari sono tubi molto più sottili e lunghi (diametro = 0.3-0.5 mm;

lunghezza = 50-300 m) in cui la fase stazionaria è depositata sulle pareti interne. Queste ultime hanno un elevato numero di piatti teorici (anche 300.000) grazie alla loro elevata lunghezza.

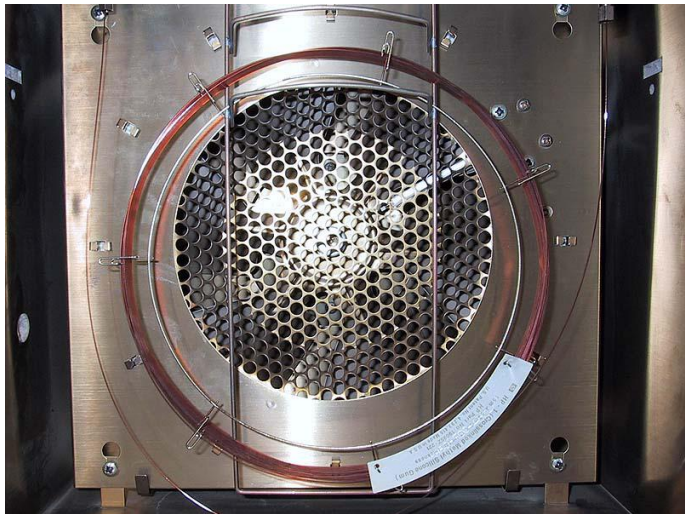


Figura 4
Colonna capillare all'interno del forno termostatato.

La temperatura è cruciale nelle separazioni cromatografiche. L'analisi GC può essere effettuata a temperatura T costante (isoterma) o variabile (gradiente di temperatura). Le rampe di temperatura possono essere lineari o asimmetriche con diverse fasi di plateau.

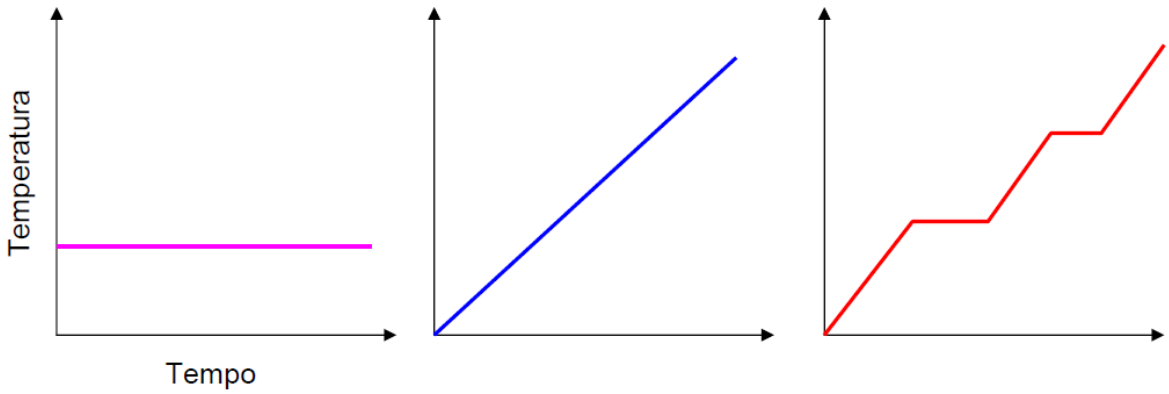


Figura 5
Esempi di impostazioni del forno termostatato.

In fondo alla colonna si trova il rivelatore che deve avere una adeguata sensibilità e soprattutto una risposta lineare alle concentrazione dei soluti. Molti sono i rivelatori disponibili in commercio ma certamente quello più utilizzato è il rivelatore a ionizzazione di fiamma, FID: l'effluente dalla colonna è miscelato con idrogeno ed aria e quindi bruciato per via elettrica. La maggior parte dei composti organici, quando pirolizzati alla temperatura di una fiamma idrogeno/aria, produce ioni ed elettroni che conducono l'elettricità attraverso la fiamma. Viene applicato tra l'ugello e un elettrodo collettore sistemato sopra la fiamma un potenziale di alcune centinaia di volt. La corrente risultante è inviata ad un amplificatore per la misura, il numero di ioni prodotti è proporzionale al numero di atomi di carbonio ridotti nella fiamma.

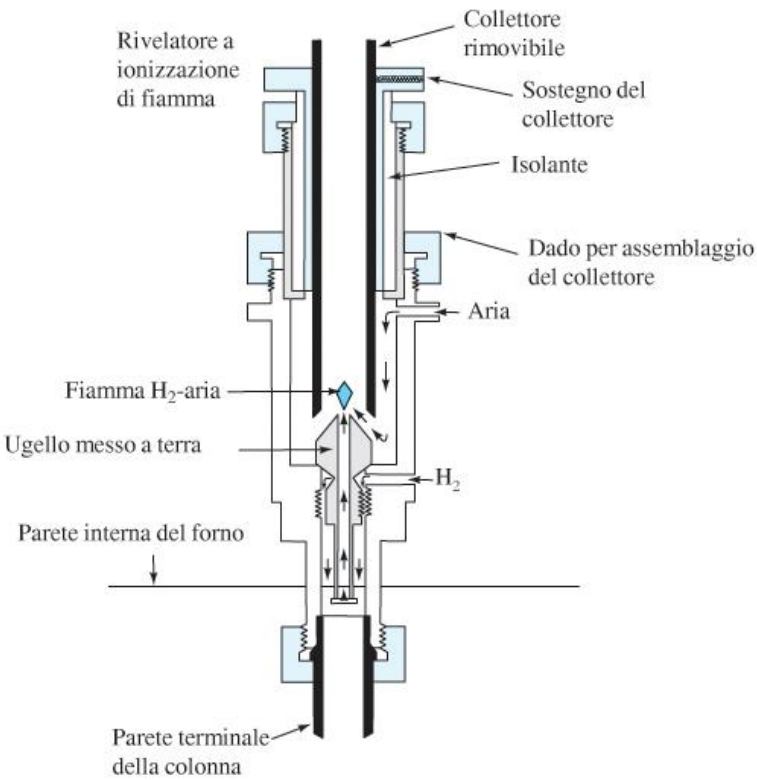


Figura 6
Schema del rivelatore FID.

Il segnale del rivelatore è riportato in funzione del tempo impiegato dai componenti per uscire dalla colonna. Quello che si ottiene è un cromatogramma, cioè un grafico in funzione

del tempo del segnale elettrico del FID: l'altezza, o l'area, dei picchi è proporzionale alla concentrazione del componente nella miscela analizzata.

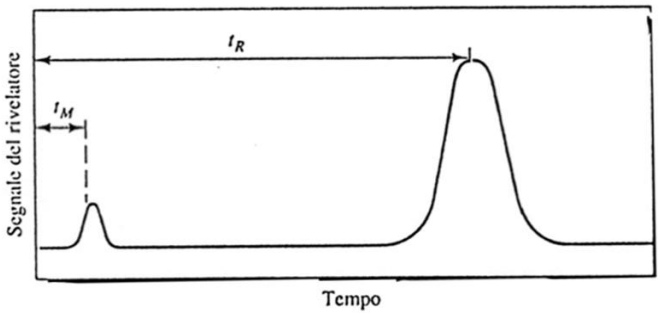


Figura 7
Esempio di cromatogramma.

Nella figura, il tempo di ritenzione t_R è il tempo che intercorre tra l'iniezione di un campione e la comparsa del picco di soluto al rivelatore. Si dice tempo morto t_M, il tempo richiesto ad una specie non trattenuta per attraversare la colonna (ad esempio il carrier).

Di seguito viene mostrato l'effetto della temperatura sui gasgromatogrammi [92]. Dal confronto si evince come sia vantaggioso, ai fini della massima separazione dei picchi, programmare un andamento della temperatura crescente nel tempo.

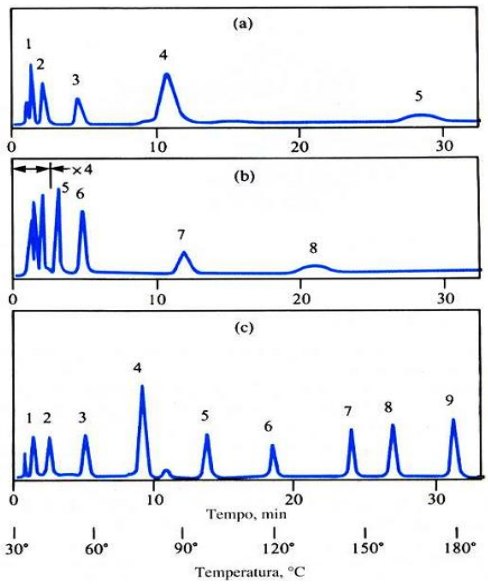


Figura 8
Effetto della temperatura sui gascromatogrammi. (a) Isoterma a 45°C; (b) isoterma a 145°C: (c) programmata da 30°C a 180°C.

1.4.1 Spazio di testa (HS-GC)

Lo Spazio di Testa (*Head Space Gas Chromatography* - HS-GC) è una tecnica di campionamento che consiste nell'iniettare nella colonna il vapore che si trova in equilibrio termodinamico con il campione da analizzare, all'interno di un sistema chiuso costituito da un contenitore chiuso ermeticamente detto *vial*.

La tecnica HS-GC presenta alcuni sostanziali vantaggi:

- maggiore sensibilità, perché i componenti volatili si concentrano nella fase vapore;
- si possono analizzare tracce di composti volatili in campioni anche solidi;
- le sostanze non si decompongono, perché viene evitata la fase di vaporizzazione a temperatura elevata;
- minore rischio di contaminazione perché si eliminano i composti non volatili;
- si possono usare rivelatori selettivi senza particolari complicazioni;
- si possono automatizzare tutte le fasi, migliorando le prestazioni.

La tecnica dello spazio di testa consente di individuare tracce di composti volatili a livello di ppb (parti per bilione) o anche di ppt (parti per trilione, 10^{-3} ppb), perché la fase di vapore è ovviamente più ricca, nel composto volatile della soluzione originaria.

1.4.2 Inizione splitless

Lo *splitless mode* è una modalità del sistema di iniezione in cui una valvola di separazione è chiusa, perciò il processo di volatilizzazione del campione è progressivo dal punto di iniezione in poi e il trasferimento verso la colonna dei soluti volatilizzati non solo è lento, ma avviene con una miscelazione solvente/soluti. Per limitare al massimo la perdita di componenti del campione per condensazione sulla parte superiore dell'iniettore, la temperatura viene mantenuta costante dal setto in giù grazie ad un riscaldatore supplementare. Lo splitless mode ha elevate sensibilità e precisione [91].

1.5 I neuroni biologici e le reti neurali artificiali

Il cervello umano è costituito da miliardi di neuroni, collegati fra di loro in una rete molto complessa ed articolata. Ogni neurone è costituito da un corpo centrale (soma), da un lunga fibra detta assone e da una serie di ramificazioni di varia grandezza ed estensione dette dendriti [46]. Un neurone comunica con un altro attraverso dei contatti detti sinapsi ed in questo modo un singolo neurone può essere collegato fino a circa diecimila altri neuroni. Una rete di neuroni interconnessi prende il nome di rete neurale.

Un impulso elettrico viaggia di solito lungo l'assone e, nel momento in cui raggiunge la sinapsi, cioè il collegamento con il dendrite o con il soma di un altro neurone, provoca la secrezione di particolari sostanze chimiche, dette neurotrasmettitori, che permettono all'impulso di superare la sinapsi e tornare a propagarsi come impulso elettrico lungo il secondo neurone. Il neurone si comporta come un elemento logico binario: acceso (1) se la somma algebrica degli impulsi ricevuti attraverso le varie sinapsi è sufficiente per stimolare la partenza di un impulso elettrico lungo l'assone e spento (0) nel caso contrario.

La memoria può essere considerata un sistema che ha il compito di conservare le informazioni che provengono dall'ambiente che ci circonda, di organizzarle e di renderle recuperabili in qualsiasi momento. Ogni persona dispone di una memoria diversa che riflette le diverse esperienze che ha avuto nel corso della sua vita. Una prima fondamentale distinzione viene operata fra memoria a breve termine e memoria a lungo termine. La memoria a breve termine dura alcuni secondi o minuti, mentre quella a lungo termine può durare ore, giorni o anni. In una celebre definizione il filosofo latino Seneca paragonò la memoria a breve termine ad una scritta sulla sabbia spazzata via dalle onde e quella a lungo termine ad una scritta scavata sulla pietra.

Strettamente associata alla memoria è la funzione del ricordare, che significa associare qualcosa proveniente dalla nostra memoria ad un stimolo sensoriale esterno. Quando arriva uno stimolo, la rete neurale incomincia una complessa attività elettrica che la porta ad associare a quello stimolo un determinato ricordo a breve termine, che solitamente avrà una

vita molto limitata. Se tuttavia entrano in attività gruppi di neuroni associati alla memoria a lungo termine, allora incominciano ad affluire tutta una serie di ricordi collegati con lo stimolo iniziale.

Le ricerche di tipo biologico riguardanti il funzionamento del cervello partono dal presupposto *che il cervello possa essere schematizzato come un sistema cognitivo auto-organizzato in grado di elaborare l'informazione che riceve dall'esterno.* Il suo comportamento è molto complesso, perché non bisogna pensare ad una semplice legge che associa ad ogni stimolo ricevuto una ben determinata risposta, ma invece considerare che lo stimolo mette in moto nel cervello una complessa dinamica neurale che associa allo stimolo una rappresentazione particolare, fra le tante archiviate in memoria. Un semplice stimolo uditivo è in grado di mettere in moto un certo numero di aree distinte del cervello e di far nascere nella nostra mente un continuo flusso di ricordi.

L'elemento base di questo sistema complesso autoorganizzato è il neurone.

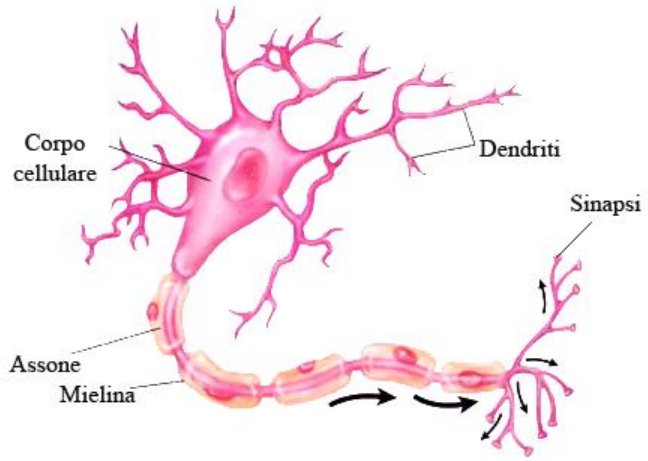


Figura 9
Illustrazione delle principali parti del neurone.

Un tipico neurone possiede, come precedentemente accennato, un corpo cellulare (*soma*), neurofibrille, neurotubuli e, come la maggior parte delle cellule un nucleo, mitocondri ed altri organuli cellulari [63]. Il neurone è provvisto di due tipi di prolungamenti cellulari, i

dendriti e gli *assoni* . I dendriti formano di regola numerose ramificazioni che raccolgono i segnali afferenti (di eccitazione e di inibizione) provenienti da altri neuroni (spesso migliaia) e che generano attraverso la membrana cellulare del soma una somma dei segnali. L'assone che si origina in corrispondenza del cono di emergenza del soma, ha il compito di trasmettere il segnale nervoso efferente ad altri neuroni o agli organi effettori (cellule ghiandolari o muscolari), spesso situati a notevoli distanze. Nel suo percorso spesso l'assone emana dei rami collaterali che si suddividono ulteriormente in corrispondenza delle loro porzioni distali. Se, a livello del cono di emergenza, la somma dei segnali supera un determinato valore soglia, allora si genera un potenziale d'azione che si propaga lungo l'assone fino ai bottoni sinaptici.

Il cervello umano è un calcolatore complesso, non lineare e parallelo. Pur essendo costituito da elementi di elaborazione molto semplici (i neuroni), è in grado di:

eseguire computazioni complesse, come il riconoscimento, la percezione e il controllo del movimento, molte volte più velocemente del più veloce degli attuali calcolatori.
modificare le connessioni tra i neuroni in base all'esperienza acquisita, cioè è in grado di imparare.
Nel cervello non esiste un controllo centralizzato, nel senso che le varie zone del cervello funzionano insieme, influenzandosi reciprocamente e contribuendo alla realizzazione di uno specifico compito. Infine, il cervello continua a funzionare, anche se con prestazioni leggermente degradate, anche se un neurone o una delle sue connessioni sono danneggiati. In particolare, le prestazioni del processo cerebrale degradano gradualmente man mano che si distruggono sempre più neuroni. Per riprodurre artificialmente il cervello umano, quindi, occorre realizzare una rete di elementi molto semplici che sia una struttura distribuita, massicciamente parallela, capace di apprendere e quindi di generalizzare (cioè produrre uscite in corrispondenza d'ingressi non incontrati durante l'addestramento).

La sinapsi rappresenta la zona di contatto tra l'assone di una cellula nervosa e un effettore o un altro neurone. Nei mammiferi in corrispondenza delle sinapsi avviene (con poche eccezioni) una trasmissione chimica e non elettrica. In seguito all'arrivo del segnale elettrico, a livello della membrana presinaptica vengono liberate mediante esocitosi delle vescicole contenenti un neurotrasmettitore [64]. Questo diffonde attraverso la fessura

sinaptica fino alla membrana post-sinaptica, dove genera nuovamente cambiamenti elettrici della membrana. A seconda del tipo di neurotrasmettitore e del tipo recettoriale inserito nella membrana post-sinaptica questa viene eccitata o inibita. Poichè la membrana post-sinaptica non rilascia neurotrasmettitori, a livello della sinapsi la trasmissione del segnale è unidirezionale. Le sinapsi possiedono pertanto una funzione valvolare fondamentale per la trasmissione ordinata dell' informazione, e rappresentano inoltre il luogo in cui la propagazione neuronale può essere modificata da parte di altri neuroni (attivazione o inibizione)

Le reti neurali artificiali sono nate per riprodurre attività tipiche del cervello umano come la percezione d'immagini, il riconoscimento di forme, la comprensione del linguaggio, il coordinamento senso-motorio, ecc.
In termini molto generali, una rete neurale artificiale è un processore distribuito, ispirato ai principi di funzionamento del sistema nervoso degli organismi evoluti, costituito dalla interconnessione di unità computazionali elementari (neuroni), con una caratteristica fondamentale: la conoscenza è acquisita dall'ambiente attraverso un processo adattativo di apprendimento ed è immagazzinata nei parametri della rete e, in particolare, nei pesi associati alle connessioni [51]. I neuroni, che si possono vedere come nodi di una rete orientata provvisti di capacità di elaborazione, ricevono in ingresso una combinazione dei segnali provenienti dall'esterno o dalle altre unità e ne effettuano una trasformazione tramite una funzione, tipicamente non lineare, detta funzione di attivazione. L'uscita di ciascun neurone viene poi inviata agli altri nodi oppure direttamente all'uscita della rete, attraverso connessioni orientate e pesate.

Una rete neurale, che può essere costituita da un sistema fisico dotato di un elevato grado di parallelismo e di un'elevata connettività o, più comunemente, da un modello matematico che ne simuli il comportamento, consente di approssimare, in uno specifico contesto applicativo, la corrispondenza esistente (o postulata) tra un ingresso e un'uscita di natura opportuna. Nei problemi di classificazione l'ingresso è costituito dal vettore delle caratteristiche dell'oggetto o del fenomeno da classificare e l'uscita è una variabile a valori discreti che esprime l'appartenenza ad una delle classi prefissate. Nei problemi di approssimazione di funzioni (o regressione, secondo la terminologia della Statistica) l'ingresso è usualmente un vettore di numeri reali che rappresentano le variabili

indipendenti e ciascuna uscita rappresenta una variabile dipendente di un legame funzionale; più in generale, ingressi ed uscite possono anche essere costituiti da vettori di funzioni a valori reali, che rappresentano, ad esempio, andamenti temporali di qualche grandezza.

Il legame ingresso-uscita realizzato dalla rete dipende essenzialmente:

- dal tipo di unità elementari, che possono avere struttura interna più o meno complessa ed avere funzioni di attivazione caratterizzate da differenti tipi di non linearità;
- dall'architettura della rete, ossia dal numero di nodi, dalla struttura e dall'orientamento delle connessioni;
- dai valori dei parametri interni associati alle unità elementari e alle connessioni, che devono essere determinati attraverso tecniche di apprendimento.

Sulla base delle caratteristiche precedenti, è possibile distinguere diversi tipi di reti neurali. Una prima distinzione significativa è quella tra reti di tipo dinamico, in cui i neuroni sono unità dotate di una dinamica temporale e sono quindi descritte da equazioni differenziali o alle differenze, e reti di tipo statico, in cui il legame tra gli ingressi e l'uscita (usualmente scalare) di ciascuna unità viene supposto istantaneo.

Una seconda distinzione importante, relativa alla topologia delle connessioni, è quella tra reti feedforward, in cui la struttura delle connessioni può essere rappresentata attraverso un grafo orientato aciclico, e reti ricorsive, tipicamente dinamiche, in cui esistono connessioni in feedback tra le uscite e gli ingressi di qualche coppia di unità.

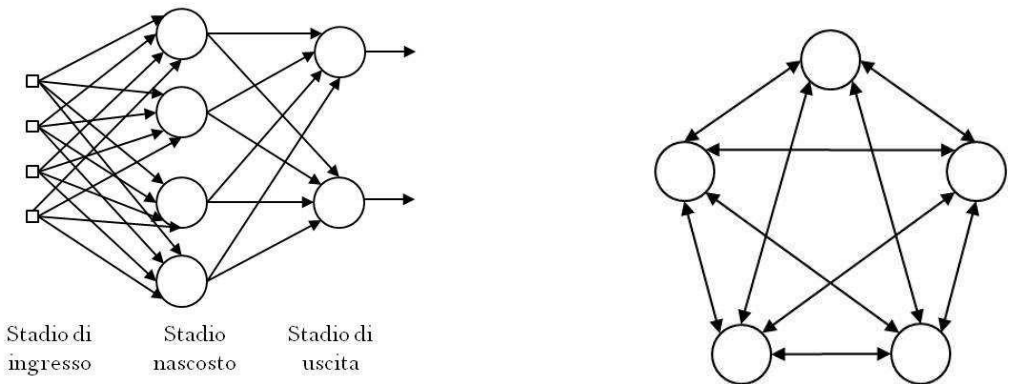


Figura 10

Modelli di connessione delle reti neurali artificiali: stratificate (sinistra) e non stratificate (destra).

Ulteriori distinzioni possono essere introdotte in relazione alla metodologia di apprendimento utilizzata per determinare i parametri interni a partire dai dati. L'apprendimento si basa, in generale, sulla disponibilità di un insieme di addestramento (training set), costituito da un insieme di coppie ingresso-uscita, che si possono interpretare come esempi della relazione funzionale che si vuole approssimare. Una rete addestrata sulla base dei campioni del training set deve essere poi in grado di generalizzare, ossia di dare la risposta corretta in corrispondenza a ingressi non considerati nell'insieme di addestramento e ciò costituisce l'uso applicativo della rete in problemi di classificazione o di regressione.

Si possono distinguere due paradigmi fondamentali di apprendimento:

- apprendimento non supervisionato, in cui i campioni di uscita non sono noti (oppure non vengono utilizzati), e i parametri della rete vengono determinati attraverso tecniche di clustering applicate ai soli campioni di ingresso;
- apprendimento supervisionato, in cui i parametri della rete vengono determinati tenendo conto anche delle uscite relative ai campioni di training.

Un'altra distinzione importante, relativa alle metodologie di apprendimento, riguarda le modalità con cui viene acquisito o utilizzato l'insieme di campioni di training durante l'apprendimento; da questo punto di vista si può distinguere:

- apprendimento on-line, in cui gli esempi del training set vengono acquisiti (o utilizzati) in modo incrementale durante il processo di addestramento;
- apprendimento batch o fuori linea, in cui si suppone che tutto l'insieme di addestramento
- sia disponibile prima che l'addestramento abbia inizio.

Nel seguito si prenderà in considerazione una delle classi più comuni e più studiate di reti neurali, che è quella delle reti feedforward di tipo statico. Ci si riferirà, in prevalenza, a una delle strutture più note, ossia alle reti multistrato (multilayer feedforward).

L'attività di studio e di ricerca relativa a questa classe di reti riguarda, in particolare:

- le proprietà di approssimazione;

- la teoria dell'apprendimento;
- gli algoritmi di apprendimento per il calcolo dei parametri.

Da un punto di vista deterministico, lo studio dei modelli neurali si può inquadrare nell'ambito della teoria dell'approssimazione e il problema della costruzione del modello si può formulare come un problema di approssimazione funzionale in cui la classe delle funzioni approssimanti è costituita dalle funzioni realizzabili dalla rete, al variare dei parametri interni. La specificità delle reti neurali, nell'ambito dei metodi di approssimazione di tipo più generale, sta nella particolare scelta delle funzioni approssimanti, che dipendono tipicamente in modo non lineare dai parametri, e nel fatto che i dati, rappresentati dalle coppie del training set, sono discreti (ossia la funzione da approssimare si suppone nota solo in corrispondenza a un insieme discreto di punti). Tali caratteristiche, che sono spesso alla base dei notevoli successi applicative delle reti neurali, pongono difficili problemi di analisi e di calcolo.

I parametri dei modelli e, almeno parzialmente anche l'architettura, devono essere determinati esclusivamente a partire da un insieme finito di dati, senza conoscere la funzione da approssimare. Si può dire, anzi, che una delle motivazioni principali dell'uso di una rete neurale è proprio quello di tentare di costruire attraverso di essa un legame funzionale tra grandezze che non sono fra loro correlate da un modello analitico di struttura nota. Il problema di approssimazione, in presenza di dati discreti, è, in genere, un problema mal posto, nel senso che esistono infinite funzioni in grado di approssimare i dati e che il processo di approssimazione non dipende in modo continuo dai dati. C'è da aggiungere che i dati di training possono essere anche affetti da errori di misura e che il campionamento ottenuto attraverso il training set può risultare sempre meno significativo al crescere della dimensione dell'ingresso.

Lo studio teorico dell'apprendimento e quindi la caratterizzazione delle capacità di generalizzazione dei modelli, costituisce l'oggetto della teoria dell'apprendimento, che si può inquadrare, in linea di principio, nell'ambito della Statistica [56]; la specificità delle reti neurali sta, ancora una volta, nella particolarità delle strutture neurali e nella non linearità della dipendenza dai parametri.

In termini generali, il problema dell'apprendimento è quello di definire in modo "ottimo", in un senso da precisare, la complessità di un modello e il procedimento di identificazione dei parametri a partire dai dati, in modo da ottenere la migliore capacità di generalizzazione possibile. è infatti evidente che un modello troppo "semplice" potrebbe non essere in grado di descrivere con sufficiente accuratezza il fenomeno in esame, mentre un modello troppo "complesso" potrebbe portare a interpolare esclusivamente i dati di training, a scapito della capacità di generalizzazione.

Quale che sia l'impostazione concettuale a cui si faccia riferimento, gli algoritmi di addestramento per il calcolo dei parametri dei modelli neurali si basano invariabilmente sulla formulazione di un problema di ottimizzazione consistente nella minimizzazione di una funzione di errore di struttura opportuna rispetto ai parametri della rete. L'efficienza degli algoritmi di ottimizzazione nella soluzione dei problemi di addestramento condiziona quindi, in pratica, l'applicabilità dei modelli neurali.

In una rete neurale l'unità di calcolo elementare è costituita dal neurone (o "neurone formale"), che esegue una trasformazione, in genere non lineare, di un vettore di ingressi x, fornendo in corrispondenza un'uscita scalare y(x). Nella struttura più semplice, basata sul modello proposto nel 1943 da McCulloch e Pitts [57] e rielaborato successivamente da Rosenblatt [58], gli ingressi sono moltiplicati per dei pesi, rappresentativi dell'entità delle connessioni sinaptiche, e la somma algebrica pesata degli ingressi viene confrontata con un valore di soglia; il neurone fornisce l'uscita 1 se la somma pesata degli ingressi è maggiore del valore di soglia, e l'uscita -1 (oppure 0) altrimenti.

Assegnato un vettore di ingresso $x \in \Re^n$, indicando con $w \in \Re^n$ il vettore dei pesi, con $\theta \in \Re$ il valore di soglia, e con y $\in \{-1, 1\}$ l'uscita del neurone, si può porre

$$y(x) = g\left(\sum_{i=1}^{n} w_i x_i - \theta\right) \equiv g\left(w^T x - \theta\right),$$

dove *g( )*, detta "funzione di attivazione" del neurone, può essere definita, ad esempio, attraverso la funzione segno:

$$g(t) \equiv \mathrm{sgn}(t) = \begin{cases} 1 & t \geq 0 \\ -1 & t < 0. \end{cases}$$

Una diversa funzione di attivazione spesso utilizzata è anche la funzione di Heaviside (o funzione a gradino) che fornisce un'uscita $g(t) \in \{0, 1\}$.

Uno schema di neurone formale in cui $g(t)=sgn(t)$ è riportato nella figura seguente.

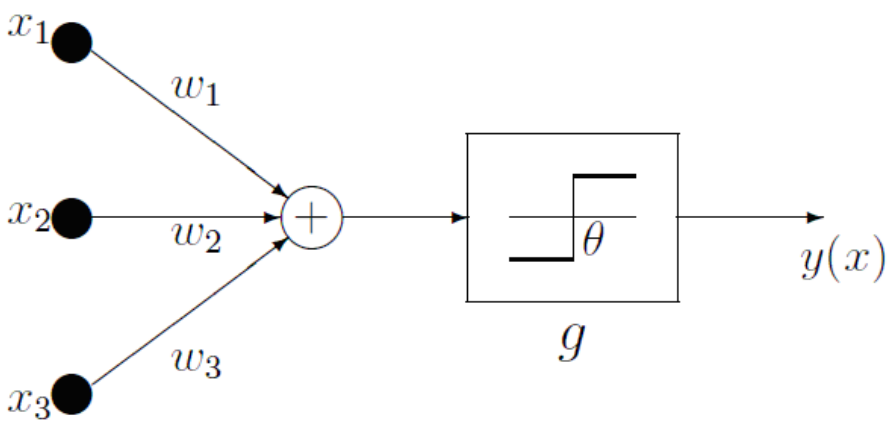


Figura 11

Schema di un neurone formale.

Un'interpretazione molto più significativa del neurone formale nella versione proposta da Rosenblatt, è tuttavia quella di considerarlo come un classificatore lineare, che attribuisce a un generico ingresso x (le cui componenti scalari definiscono le caratteristiche dell'oggetto da classificare) il valore $y(x) = 1$ oppure $y(x) = -1$ (e quindi effettua una classificazione binaria), in base al segno della funzione discriminante lineare $w^T x - \theta$. L'aspetto più rilevante e innovativo rispetto agli altri modelli di calcolo consiste nel fatto che i valori dei pesi e della soglia possono essere determinati attraverso un processo di apprendimento a partire da un "insieme di addestramento"

$$T = \{(x^p, y^p), x^p \in \Re^n, y^p \in \{-1,1\}, p = 1,...P\},$$

costituito da coppie ingresso-uscita, in cui all'ingresso x^p viene associata la classificazione corretta y^p. I campioni dell'insieme di addestramento saranno classificati in modo corretto se i pesi w e la soglia θ sono determinati in modo tale che risulti:

$$w^T x^p - \theta \geq 0 \quad se \quad y^p = 1,$$

$$w^T x^p - \theta < 0 \quad se \quad y^p = -1.$$

Un classificatore basato sul neurone formale ha limitate possibilità di applicazione, in quanto esistono semplici problemi di classificazione in cui gli insiemi di campioni non sono linearmente separabili. Un esempio molto noto è quello dell'OR esclusivo (XOR), in cui gli ingressi sono binari e si richiede che l'uscita sia 1 se e solo se soltanto uno degli ingressi è 1.

Le limitazioni del Perceptron, ossia di reti costituite da un solo strato adattativo di neuroni formali hanno motivato lo studio di architetture costituite da più strati di neuroni connessi in cascata, denominate reti multistrato (*multilayer feed-forward*, *multilayer perceptron*). Reti di questo tipo consentono, in linea di principio, sotto ipotesi opportune sulle funzioni di attivazione dei neuroni, di approssimare con la precisione voluta una qualsiasi funzione continua su un insieme compatto e, quindi anche, in particolare, di risolvere problemi di classificazione di insiemi non separabili linearmente. La determinazione dei parametri attraverso il processo di addestramento diviene tuttavia un problema più complesso e richiede l'impiego di tecniche di ottimizzazione non lineare.

L'architettura di una rete neurale multistrato può essere descritta definendo:

- un insieme di n nodi di ingresso, sprovvisti di capacità di elaborazione, associati agli n ingressi della rete: $x_i \in \Re, \quad i = 1,..., n;$
- un insieme di neuroni (formali) organizzati in L ≥ 2 diversi strati di cui:
  - L − 1 strati nascosti (hidden layers), costituiti ciascuno da neuroni le cui uscite contribuiscono agli ingressi dei neuroni dello strato successivo;
  - uno strato di uscita costituito da K ≥ 1 neuroni le cui uscite costituiscono le uscite della rete $y_i \in \Re, \quad i = 1,..., K;$
- un insieme di archi orientati e pesati che rappresentano le connessioni interneurali e le connessioni con i nodi di ingresso; si suppone che non esistano connessioni tra i

neuroni di uno stesso strato, nè connessioni in feedback tra le uscite dei neuroni di uno strato e gli ingressi dei neuroni degli strati precedenti.

La struttura di una rete multistrato è illustrata schematicamente nella figura seguente.

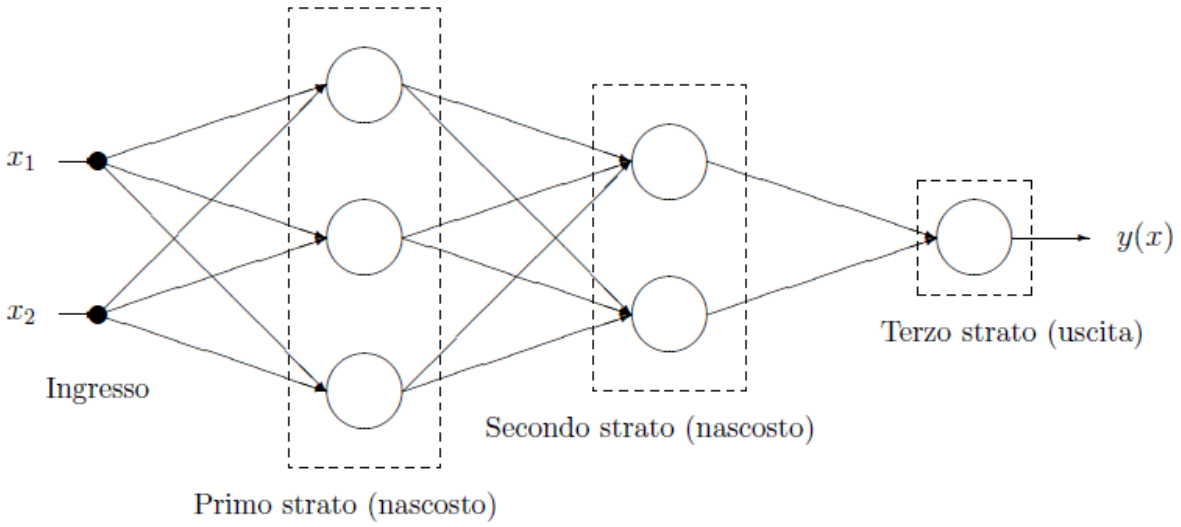


Figura 12

Rete neurale a 3 strati, con 2 strati nascosti, 2 ingressi, 1 uscita.

Indicheremo con ℓ = 1, . . . ,L gli indici associati ai vari strati. A ciascun arco orientato entrante nel neurone *j* dello strato ℓ è uscente dal neurone *i* dello strato $\ell - 1$ oppure dal nodo di ingresso *i*, è associato un peso costituito da un numero reale $w_{ji}^{(\ell)}$ che rappresenta l'entità della connessione sinaptica.

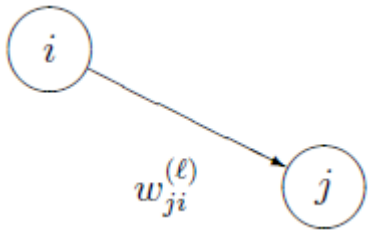


Figura 13

Connessione sinaptica.

Ciascun neurone formale si suppone caratterizzato da una funzione di attivazione $G_j(\ell): \Re \rightarrow \Re$ che opera su una combinazione pesata degli ingressi e di un valore di soglia $w_{j0}^{(\ell)}$. Indicando con $a_j(\ell)$ la somma pesata degli ingressi e della soglia e con $z_j(\ell)$ l'uscita del neurone, per il neurone j dello strato ℓ si può scrivere:

$$a_j^{(1)} = \sum_{i=1}^{n} w_{ji}^{(1)} x_i - w_{j0}^{(1)}, \quad z_j^{(1)} = g_j^{(1)}(a_j^{(1)})$$

e per il neurone j di uno strato $\ell > 1$ si ha:

$$a_j^{(\ell)} = \sum_{i=1}^{N^{(\ell-1)}} w_{ji}^{(\ell)} z_i^{(\ell-1)} - w_{j0}^{(\ell)}, \quad z_j^{(\ell)} = g_j^{(\ell)}(a_j^{(\ell)})$$

avendo indicato con $N^{(\ell)}$ il numero di neuroni dello strato ℓ.

Nel seguito ci si riferirà spesso al caso di una rete a 2 strati con un solo strato nascosto di N neuroni con funzione di attivazione $g()$ ed un solo neurone d'uscita di tipo lineare. In tali ipotesi, le notazioni possono essere molto semplificate. In particolare, si adotteranno le notazioni seguenti:

- w_{ji}: pesi delle connessioni tra i nodi di ingresso e lo strato nascosto;
- θj : soglia del neurone nascosto j;
- v_j : pesi delle connessioni tra i neuroni dello strato nascosto ed il neurone d'uscita;
- $g()$: funzione di attivazione dei neuroni dello strato nascosto.

Possiamo quindi porre:

$$y = \sum_{j=1}^{N} v_j g\left(\sum_{i=1}^{n} w_{ji} x_i - \theta_j \right) = \sum_{j=1}^{N} v_j g\left(w_j^T x - \theta_j \right),$$

dove $w_j = \left(w_{j1}, ..., w_{jn} \right)^T$.

La funzione di attivazione $g()$ si suppone usualmente differenziabile e sigmoidale. Le funzioni piu comuni sono la funzione logistica che fornisce un'uscita in (0, 1):

$$g(t) \equiv \frac{1}{1+e^{-ct}}, \quad c > 0$$

e la funzione tangente iperbolica che dà un'uscita in (−1.1):

$$g(t) \equiv \tanh(t/2) = \frac{1-e^{-t}}{1+e^{-t}}.$$

L'obiettivo è quello di minimizzare rispetto a *w* l'errore quadratico

$$E(w) = \frac{1}{2}\sum_{p=1}^{P}\left(y^p - g(w^T x^p)\right)^2.$$

La scelta fatta per *g()* assicura che *E()* sia una funzione continuamente differenziabile e quindi rende possibile l'impiego di metodi efficienti di ottimizzazione non lineare.

Lo schema di una rete a due strati, in cui è evidenziata la struttura interna dei neuroni è riportato nella seguente figura.

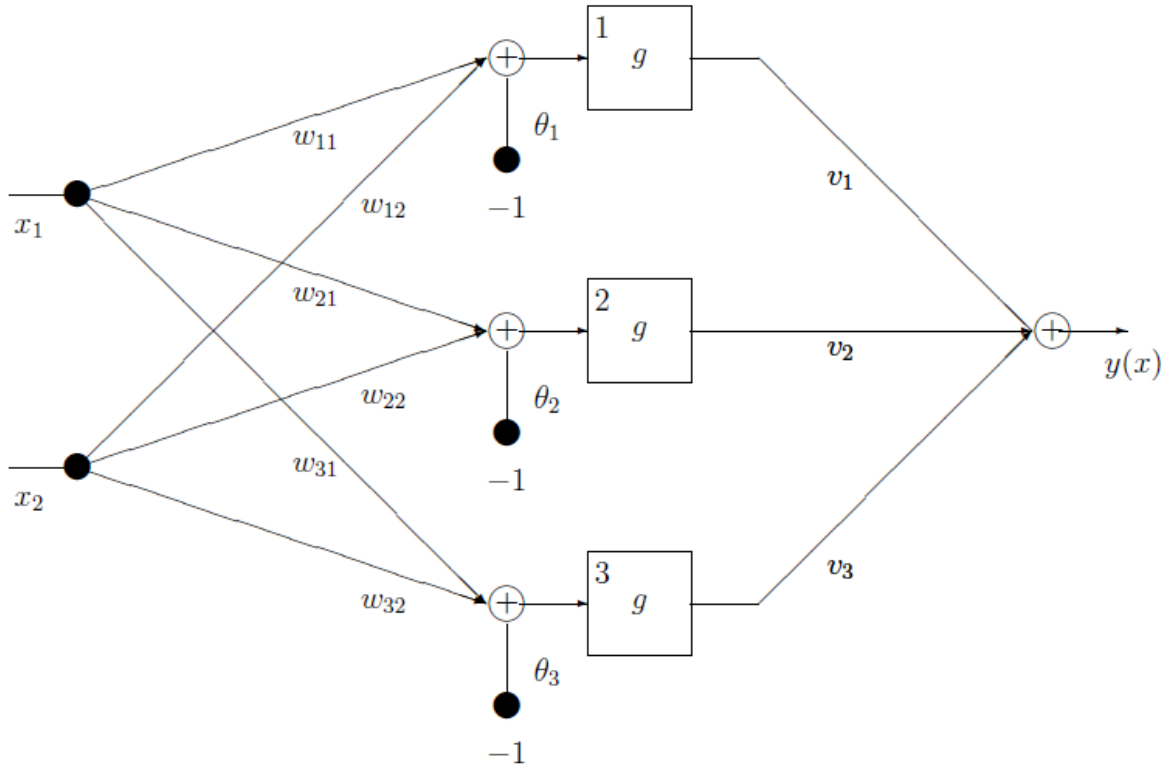


Figura 14
Rete neurale a 2 strati, con 1 strato nascosto, 2 ingressi, 1 uscita.

Le proprietà di approssimazione delle reti multistrato sono state oggetto di numerosi studi. In particolare, è stato dimostrato che le reti a 2 strati con 1 strato nascosto sono approssimatori universali per le funzioni continue su insiemi compatti di $\Re^n$, per un'ampia classe di funzioni di attivazione [48].

Naturalmente sviluppi successivi della teoria delle reti neurali (il teorema è del 1989) hanno evidenziato come un successivo strato nascosto (ossia una stadio caratterizzato da due strati nascosti in cascata) permette un grado di liberta in più da parte dell'utente senza perdita di efficienza e robustezza.

La costruzione di una rete multistrato con *n* ingressi e *K* uscite consiste nello scegliere l'architettura (numero di strati e numero di neuroni di ogni strato), e nell'addestrare la rete, ossia nel determinare il vettore $w \in \Re^n$ le cui componenti corrispondono ai parametri incogniti (pesi e soglie dei neuroni nei vari strati).

La scelta dei parametri, per una architettura fissata, viene in genere effettuata definendo un opportuno sottoinsieme dei dati disponibili

$$T = \left\{ \left(x^p, y^p \right), \quad x^p \in \Re^n, y^p \in \Re^K, p = 1, \ldots, P \right\},$$

che costituisce il training set e risolvendo successivamente un problema di ottimizzazione del tipo:

$$\min_{w \in \Re^m} E(w) = \sum_{p=1}^{P} E_p(w),$$

in cui E_p è il termine di errore relativo al $p-mo$ campione e misura la distanza tra l'uscita desiderata y^p e l'uscita $y(x^p;w)$ fornita dalla rete. La misura più usata è l'errore quadratico:

$$E_p(w) = \frac{1}{2} \left\| y(x^p; w) - y^p \right\|^2,$$

ma è possibile considerare anche funzioni di errore di struttura diversa [49]. Nel seguito ci si limiterà a supporre che *E()* sia una funzione continuamente differenziabile.

Come si è detto in precedenza, scopo dell'addestramento non è quello di interpolare i dati di training, quanto piuttosto quello di modellare il processo che ha generato i dati. Ciò implica che la scelta dell'architettura, la selezione dei dati da includere in *T*, la definizione di *E()* e la strategia di addestramento devono tener conto dell'esigenza di assicurare buone capacità di generalizzazione. Dal punto di vista teorico, uno dei problemi più importanti è quello di definire opportunamente la complessità del modello, e quindi il numero di parametri liberi, in relazione ai dati disponibili. Per le reti multistrato, a partire dai risultati sulla teoria statistica dell'apprendimento, sono state stabilite delle stime del numero minimo dei campioni di training occorrenti per addestrare una rete in modo tale che si abbia una "buona" capacità di generalizzazione [50, 51].

In pratica, tuttavia le stime teoriche possono essere inadeguate ed occorre basarsi su opportune euristiche per la scelta della struttura e la definizione del training set. In linea di massima, nel caso delle reti multistrato, vengono seguite due strategie fondamentali.

La prima, chiamata stabilizzazione strutturale [59] consiste nello scegliere il numero di unità, attraverso l'addestramento di una sequenza di reti in cui viene fatto crescere (o diminuire) il numero di neuroni. Per ciascuna di tali reti i parametri vengono determinati minimizzando l'errore sul training set e le prestazioni delle varie reti sono confrontate attraverso una tecnica di cross-validation, valutando l'errore che ogni rete commette su un altro insieme di dati (validation set) non inclusi in T. La rete selezionata è quella che fornisce l'errore minimo sul validation set.

La seconda è una strategia euristica che consiste nell'interrompere prematuramente la minimizzazione (early stopping) della funzione d'errore. In particolare, la tecnica di early stopping si basa sull'idea di valutare periodicamente, durante il processo di minimizzazione, l'errore che la rete commette su un validation set ausiliario. In generale, nelle prime iterazioni l'errore sul validation set diminuisce con la funzione obiettivo, mentre può aumentare se l'errore sul training set diviene "sufficientemente piccolo". Il processo di addestramento termina quindi quando l'errore sul validation set inizia ad aumentare, perchè ciò potrebbe evidenziare l'inizio della fase di overfitting della rete, cioè della fase in cui la rete tende a interpolare i dati di training a scapito della capacità di generalizzazione.

Questa inversione di tendenza costituisce un buon indicatore del momento in cui fermare l'addestramento.

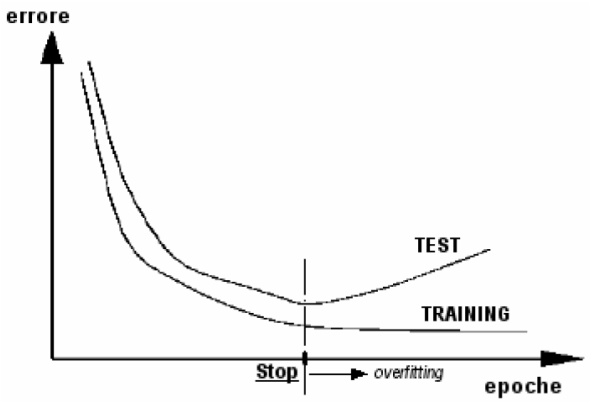


Figura 15
Overfitting

Per quanto concerne il numero di neuroni degli strati nascosti, non esiste una regola predefinita per determinare il numero ottimale: è una caratteristica che dipende dal problema stesso. Esistono comunque tre possibili strategie per scegliere il numero ideale di neuroni di strato nascosto, ma che hanno più una valenza pratica che non matematica:

1. il numero di neuroni dello strato nascosto dovrebbe essere compreso tra la dimensione del livello di ingresso e la dimensione del livello di uscita (in termini di numero di variabili di ingresso ed uscita);
2. il numero di neuroni nascosti può assumere le dimensioni di 2/3 delle dimensioni del livello di input più la dimensione dello strato di output;
3. il numero di neuroni dello strato nascosto dovrebbe essere inferiore al doppio delle dimensioni del livello di input.

Nel caso di due strati quanto detto segue un processo a implementazioni successive in cui le dimensioni del secondo strato nascosto sono scelte a posteriori considerando il primo livello nascosto come input del secondo livello nascosto.

Quale che sia la strategia di addestramento seguita, pur non essendo possibile ridurre banalmente i problemi di addestramento alla soluzione di un problema di ottimizzazione, è

necessario, in pratica, ripetere la minimizzazione in corrispondenza a varie architetture o a varie funzioni di errore. La disponibilità di algoritmi efficienti di ottimizzazione costituisce, quindi, uno strumento essenziale per la costruzione delle reti neurali. La minimizzazione dell'errore di training *E()* è, in generale, un difficile problema di ottimizzazione non lineare, in cui le difficoltà computazionali sono tipicamente dovute a:

- forti non linearità di *E()*, che creano "valli ripide" e zone "piatte" nella superficie della funzione di errore;
- elevata dimensionalità di *w* ed elevato numero *P* di campioni;
- presenza di minimi locali non globali.

1.6 L'apprendimento artificiale

Uno dei concetti fondamentali per computazione neurale è quello di *apprendimento.* L'apprendimento potrebbe essere definito come *la modifica del comportamento in conseguenza dell'interazione con l'ambiente e il risultato dell'esperienza che determina l'emergere di nuovi pattern di risposta agli stimoli esterni*. Volendo adattare tale definizione ad una rete neurale, è necessario definire innanzi tutto cosa si intende per interazione con l'ambiente, stimoli esterni e pattern di risposta di una rete neurale. Poi bisogna descrivere in che modo la rete neurale accumula esperienza.

Concetti come interazione con l'ambiente, stimoli e pattern di risposta trovano i loro corrispondenti all'interno della computazione neurale. Dire che una rete interagisce con l'ambiente significa sostanzialmente affermare che dall'ambiente riceve gli stimoli attraverso i suoi ingressi (input), e risponde attraverso la produzione di un pattern di uscita (output). La risposta della rete neurale deve essere modificata in modo da diventare il più appropriata possibile al pattern d'ingresso in quel momento. Questo viene ottenuto variando il valore dei pesi delle connessioni in modo che in presenza di un determinato pattern in ingresso alla rete si abbia una risposta corrispondente.

La forma della risposta della rete (il pattern di uscita) può essere decisa a priori. In questo caso si parla di apprendimento *supervisionato*: l'operatore umano decide che in

corrispondenza di un determinato pattern vi debba essere una determinata risposta. Altrimenti, se la forma della risposta non è nota a priori, si parla di apprendimento *non supervisionato*. La differenza fra i due tipi di apprendimento sta nell'algoritmo che si adotta per far apprendere la rete.

1.6.1 Algoritmi di addestramento supervisionato

Uno dei primi algoritmi proposti per il calcolo dei pesi in una rete neurale è il metodo iterativo noto come metodo di backpropagation [52, 53] che è interpretabile come una versione euristica del metodo del gradiente. La scoperta (o meglio la riscoperta) di questo metodo verso la metà degli anni '80 ha reso possibile definire algoritmi di addestramento per reti multistrato e quindi è stata alla base del successivo considerevole sviluppo degli studi sulle reti neurali negli ultimi due decenni.

Sono state introdotte, in particolare, due classi principali di metodi iterativi per il calcolo dei pesi:

- metodi "batch" in cui ad ogni passo i pesi vengono aggiornati utilizzando informazioni relative a tutti i campioni dell'insieme di addestramento *T*;
- metodi "on-line" in cui ad ogni passo i pesi vengono aggiornati tenendo conto soltanto di un singolo campione di *T*.

I metodi batch possono essere utilizzati esclusivamente per l'addestramento fuori linea, supponendo di disporre di tutto l'insieme *T* prima di avviare il processo di minimizzazione. I metodi on-line possono essere impiegati sia per l'addestramento fuori linea, sia per l'addestramento in tempo reale, cioè quando gli elementi di *T* vengono acquisiti durante il processo di addestramento.

I metodi batch sono ovviamente riconducibili a metodi di ottimizzazione non vincolata per la minimizzazione di *E()*. Infatti, nella letteratura neurale più recente sono sempre più frequentemente utilizzati, in luogo dei primi metodi euristici, metodi efficienti già sviluppati da tempo nel campo dell'ottimizzazione, che garantiscono la convergenza a punti

stazionari della funzione di errore e usualmente assicurano una buona riduzione dell'obiettivo rispetto alla stima iniziale. I metodi più appropriati per costruire algoritmi di addestramento sono quelli che richiedono esclusivamente la conoscenza delle derivate prime e che possono essere impiegati in problemi a "grande dimensione", ossia quando il numero di variabili è dell'ordine di qualche migliaio. I metodi più "classici" con questi requisiti comprendono: i "metodi del gradiente", i "metodi delle direzioni coniugate", i "metodi Quasi-Newton a memoria limitata" ed i "metodi tipo Gauss-Newton".

Il limite principale dei metodi classici nei problemi di addestramento "difficili" risiede nel requisito di monotonicità sulla riduzione di *E()* che deve essere "sufficiente" e deve essere assicurata attraverso costose ricerche unidimensionali.

I metodi on-line possono essere interpretati, in un contesto deterministico, come algoritmi di ottimizzazione incrementali, in cui ad ogni iterazione si utilizzano informazioni parziali sulla funzione obiettivo e sulle sue derivate. Gli studi più recenti su questa classe di metodi nel campo dell'ottimizzazione è stata in gran parte motivata dalle applicazioni neurali [54, 55].

1.6.2 Metodo di backpropagation

Il metodo di backpropagation (BP) è tuttora uno dei metodi di addestramento maggiormente diffusi. Il termine "backpropagation" (retropropagazione) è legato essenzialmente alla tecnica utilizzata per il calcolo delle derivate della funzione di errore, basata sulle regole di derivazione delle funzioni composte.

La BP batch è definita dall'iterazione

$$w^{k+1} = w^k - \eta \nabla E(w^k),$$

dove $\nabla E(w^k)$ è il gradiente di *E()* nel vettore corrente w^k e lo scalare $\eta > 0$ (detto *learning rate* o passo) definisce il passo lungo l'antigradiente.

La BP on-line consiste invece nel selezionare ad ogni passo un campione $(x^{p(k)}, y^{p(k)})$ dell'insieme di addestramento e nell'aggiornare i pesi utilizzando soltanto il termine $\nabla E_{p(k)}$ del gradiente di *E()*, ossia nel porre:

$$w^{k+1} = w^k - \eta \nabla E_{p(k)}(w^k).$$

Il metodo di BP è in genere inefficiente e può non convergere se il passo η non è scelto in modo appropriato; nella letteratura neurale sono state quindi considerate varie tecniche euristiche per effettuare una scelta adattativa del passo e per modificare la direzione di ricerca [21, 51, 99].

Si consideri una rete multistrato di tipo generale costituita da L strati, in cui $x \in \Re^n$ è il vettore di ingresso, $y \in \Re^K$ è il vettore di uscita e poniamo

$$z_i^{(0)} = x_i, \quad i = 1,\dots,n \qquad z_i^{(L)} = y_i, \quad i = 1,\dots,K.$$

Per semplificare le notazioni, si omettano gli indici relativi ai diversi strati. Sia w_{ji} il peso di un arco entrante nel neurone j di uno strato qualsiasi. Si calcoli il termine $\partial E_p / \partial w_{ji}$, tenendo conto del fatto che E_p dipende da w_{ji}, solo attraverso la dipendenza dall'ingresso *aj* al neurone *j*.

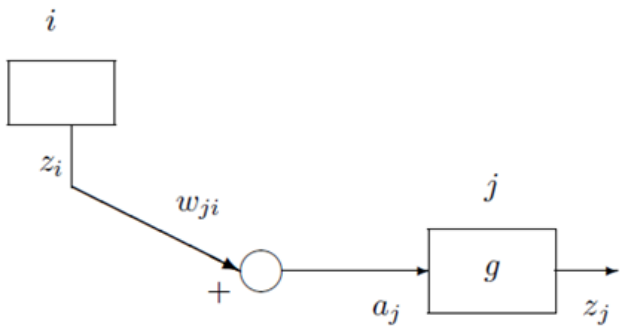


Figura 16
Modello matematico backpropagation.

Utilizzando le regole di derivazione, e tenendo conto della struttura, si può porre

$$\frac{\partial E_p}{\partial w_{ji}} = \frac{\partial E_p}{\partial a_i}\frac{\partial a_j}{\partial w_{ji}}.$$

Definendo $\delta_j = \frac{\partial E_p}{\partial w_{ji}}$, e ricordando che $a_j = \sum_h w_{jh} z_h$, dove la sommatoria è estesa ai neuroni o agli ingressi che inviano archi a j (inclusa la soglia w_{j0} con $z_0 = -1$), si ha

$$\frac{\partial E_p}{\partial w_{ji}} = \delta_j z_i.$$

Basta quindi calcolare z_i, δ_j per ottenere la derivata rispetto a w_{ji}.

La quantità z_i è l'uscita del neurone i, oppure coincide con l'ingresso i−mo, e quindi si può determinare, a partire dall'ingresso, applicando successivamente le trasformazioni definite dalla rete (propagazione in avanti degli ingressi). Rimane da calcolare la quantità δ_j, che è associata a ogni neurone ed è denominata "errore".

Per calcolare gli errori associati ai neuroni, si distinguono i due casi possibili:

a) il neurone appartiene allo strato d'uscita;
b) il neurone è un neurone nascosto.

Nel caso (a), indicando con k un neurone d'uscita, si ha $y_k = g(a_k)$ e quindi si può scrivere

$$\delta_k = \frac{\partial E_p}{\partial a_k} = g'(a_k)\frac{\partial E_p}{\partial y_k},$$

essendo $g'(a_k)$ la derivata della funzione di attivazione e $\partial E_p / \partial y_k$ calcolabile analiticamente.

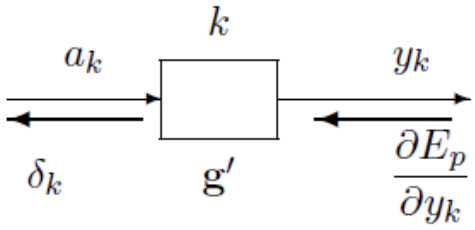


Figura 17
Modello matematico backpropagation per il calcolo dell'errore.

Nel caso (b), indicando con *j* un neurone nascosto, si può porre

$$\delta_j = \frac{\partial E_p}{\partial a_j} = \sum_k \frac{\partial E_p}{\partial a_k}\frac{\partial a_k}{\partial a_j},$$

dove la somma è estesa a tutti i neuroni (nascosti o d'uscita) che ricevono segnali dal neurone *j* (E_p dipende da a_j solo attraverso la dipendenza da a_k).

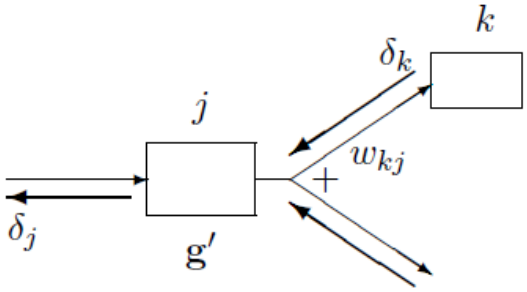


Figura 18
Modello matematico backpropagation per il calcolo dell'errore.

Essendo $a_k = \ldots + w_{kj}z_j + \ldots = \ldots + w_{kj}g(a_j) + \ldots$ si ha:

$$\frac{\partial a_k}{\partial a_j} = g'(a_j)w_{kj},$$

e quindi si può scrivere

$$\delta_j = g'(a_j)\sum_k \delta_k w_{kj}.$$

Ne segue che gli errori δ_j relativi ai neuroni di uno strato, si ottengono propagando all'indietro lungo la rete gli errori relativi ai neuroni dello strato successivo, a partire dallo strato d'uscita (retro-propagazione degli errori). La tecnica di backpropagation consente di calcolare

$$\nabla E = \sum_p \nabla E_p$$

con un costo $O(P \times W)$, dove W è il numero di parametri, P il numero di pattern.

Con riferimento ad una rete con L strati, n ingressi, K uscite, e ad una funzione d'errore

$$E_p(w) = \frac{1}{2}\left\| y(x^p; w) - y^p \right\|^2,$$

la procedura di calcolo del gradiente ∇E_p, è riportata nello schema seguente, dove $N_0 = n$, e $N(\ell)$, per $\ell = 1, \ldots, L$ è il numero di neuroni dello strato ℓ, con $N(L) = K$.

Dati. Input $x^p \in R^n$, Target $y^p \in R^K$.

Poni $z_i^{(0)} = x_i^p$, $i = 1, \ldots, n$, $z_{n+1}^{(0)} = -1$

Propagazione in avanti dell'ingresso

For $\ell = 1, \ldots, L$

For $j = 1, \ldots, N^{(\ell)}$

calcola $\quad a_j^{(\ell)} = \sum_{i=1}^{N^{(\ell-1)}+1} w_{ji}^{(\ell)} z_i^{(\ell-1)}, \qquad z_j^{(\ell)} = g_j(a_j^{(\ell)})$

End For

Poni $z_{N^{(\ell)}+1}^{(\ell)} = -1$

End For

For $i = 1, \ldots, K$

poni $e_i = z_i^{(L)} - y_i^p$

End For

Retro-propagazione dell'errore

For $j = 1, \ldots, K$

calcola $\quad \delta_j^{(L)} = e_j g_j'(a_j^{(L)})$

poni $\quad \dfrac{\partial E_p}{\partial w_{ji}^{(L)}} = \delta_j^{(L)} z_i^{(L-1)}$

End For

For $\ell = L-1, \ldots, 1$

For $j = 1, \ldots, N^{(\ell)}$

calcola $\quad \delta_j^{\ell} = g_j'(a_j^{(\ell)}) \sum_{k=1}^{N^{(\ell+1)}} \delta_k^{(\ell+1)} w_{kj}^{(\ell+1)}$

For $i = 1, \ldots, N^{(\ell-1)} + 1$

poni $\quad \dfrac{\partial E_p}{\partial w_{ji}^{(\ell)}} = \delta_j^{(\ell)} z_i^{(\ell-1)}$

End For

End For

End For

Una modifica spesso efficace al metodo BP è la cosiddetta *momentum updating rule*.

Le superfici di errore presentano spesso *plateaus*, ovvero regioni in cui la pendenza è molto piccola. Tale situazione può verificarsi quando ci sono "troppi" pesi e quindi l'errore dipende molto debolmente da ciascuno di essi. Il momento permette alla rete di apprendere più rapidamente quando vi sono *plateaus* nella superficie di errore.

In questo caso, l'iterazione è la seguente:

$$w^{k+1} = w^k - \eta \nabla E(w^k) + \beta(w^k - w^{k-1}),$$

dove $\beta > 0$ è uno scalare fissato, definito appunto "*momentum*" e generalmente compreso tra i valori 0,5 e 0,9. I pesi vengono quindi modificati proporzionalmente a quanto essi sono stati cambiati nell'ultima iterazione, introducendo un vero e proprio effetto "inerziale". Se ci si trova in un minimo locale o in una zona piatta, i pesi vengono ancora modificati, non a causa del gradiente (nullo), ma perché c'è una modifica dei pesi nell'iterazione precedente.

Il metodo del *momentum* coincide con l'algoritmo noto nel campo dell'ottimizzazione come "*heavy ball method*" [62].

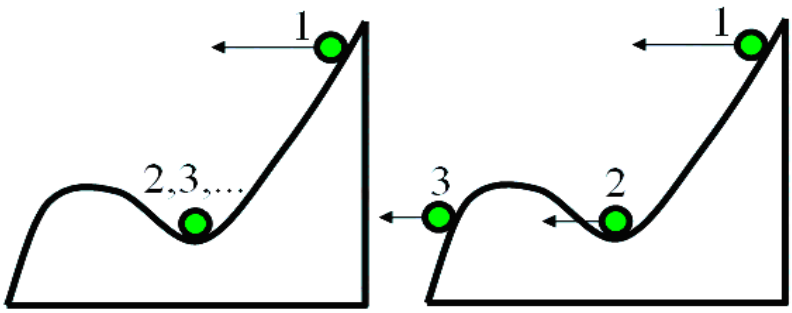


Figura 19
Gradiente discendente senza (sinistra) e con *momentum* (destra).

Una tale modifica aggiunge una nuova quantità al valore che le connessioni sinaptiche assumono nel corso dell'apprendimento. Tale quantità agisce su due fronti:

1. aumenta la variazione del peso w_{ji} se il gradiente mantiene lo stesso segno per successive iterazioni, fornendo una accelerazione alla convergenza;
2. smorza la variazione del peso w_{ji} nel caso in cui il segno del gradiente assuma un valore opposto a quello mantenuto nelle iterazioni precedenti, cosicché si ha un effetto stabilizzante in caso vi fossero comportamenti oscillatori.

I valori ottimali del tasso di apprendimento e del *momentum* variano a seconda della posizione in cui la rete neurale si trova sulla superficie dell'errore. Esistono alcuni metodi empirici per la variazione automatica di questi parametri durante l'apprendimento della rete. In generale l'idea consiste nell'aumentare il tasso di apprendimento se l'errore continua a diminuire per un certo numero di cicli di apprendimento (perché potrebbe significare che la rete si sta dirigendo correttamente verso il minimo assoluto),e nel diminuirlo invece se l'errore non decresce o inverte la tendenza entro un certo numero di cicli (che potrebbe coincidere con uno spostamento nella direzione scorretta); in quest'ultimo caso il *momentum* potrebbe essere temporaneamente annullato per evitare spinte inerziali scorrette.

1.6.3 Metodo del gradiente

Il metodo di backpropagation si può porre in relazione con il metodo del gradiente, che è uno dei primi metodi iterativi di ottimizzazione, e può essere definito dall'iterazione

$$w^{k+1} = w^k - \eta^k \nabla E(w^k),$$

dove il passo η^k viene scelto in modo da soddisfare opportune condizioni. Se il passo si suppone costante a un valore fissato $\eta>0$, la convergenza può essere garantita, imponendo limitazioni sul valore di η, nell'ipotesi che il gradiente di $E()$ soddisfi una condizione di Lipschitz [60] , ossia che esista uno scalare $L > 0$ tale che, per ogni $w, u \in \Re^m$ si abbia:

$$\|\nabla E(w) - \nabla E(u)\| \leq L\|w - u\|.$$

In pratica, può essere difficile stimare L e quindi scegliere appropriatamente un passo costante. In alternativa, sono disponibili varie tecniche di ricerca unidimensionale per la determinazione adattativa di η_k, ben note nel campo dei metodi di ottimizzazione, che garantiscono la convergenza e fanno migliorare notevolmente il comportamento del metodo. Tali tecniche si basano essenzialmente sulla definizione di un intervallo di valori accettabili per η_k in modo tale che siano garantiti:

- un sufficiente spostamento;
- una sufficiente riduzione della funzione obiettivo.

1.6.4 Metodi delle direzioni coniugate

La motivazione alla base dell'uso dei metodi delle direzioni coniugate [60] sta nel fatto che tali metodi consentono di ottenere una rapidit`a di convergenza superiore rispetto a quella del metodo del gradiente, senza far uso di operazioni matriciali. I metodi delle direzioni coniugate sono stati originariamente introdotti [61] per risolvere sistemi lineari con matrice dei coefficienti simmetrica definita positiva, o in modo equivalente, per risolvere problemi non vincolati di ottimizzazione quadratica convessa.

Data una matrice $Q(m \times m)$ simmetrica e definita positiva, k vettori non nulli $d_1,...,d_k \in \Re^n$ si dicono coniugati rispetto ad una matrice Hessiana Q se risulta:

$$d_i^T Q d_j = 0 \quad i, j = 1,...,k \quad i \neq j.$$

Un possibile insieme di vettori coniugati sono gli auto vettori di Q. Essendo Q definita simmetrica, gli auto vettori sono ortogonali fra loro.

Nel caso di funzione obiettivo quadratica strettamente convessa, cioè:

$$E(w) = \frac{1}{2} w^T Q w + c^T w,$$

dove la matrice Hessiana Q è simmetrica e definita positiva, il metodo del gradiente coniugato può essere descritto da un'iterazione del tipo:

$$w^{k+1} = w^k + \eta^k d^k,$$

con:

$$d_k = \begin{cases} -\nabla E(w^k) & per \quad k = 0 \\ -\nabla E(w^k) + \beta^k d^{k-1} & per \quad k \geq 1. \end{cases}$$

Il passo η^k è ottenuto calcolando il minimo di $E(w^k + \eta\, d^k)$ rispetto ad η, per cui si ha:

$$\eta^k = -\frac{\nabla E(w^k)^T d^k}{(d^k)^T Q d^k},$$

e lo scalare β^k è definito mediante la formula:

$$\beta^k = \frac{\nabla E(w^k)^T Q d^{k-1}}{(d^{k-1})^T Q d^{k-1}}.$$

Il metodo genera direzioni mutuamente coniugate e converge alla soluzione ottima in un numero di iterazioni minore o uguale alla dimensione del problema.

L'algoritmo è quindi il seguente:

1. la prima direzione di ricerca è il negativo del gradiente (quando $k=0$);
2. selezionare il passo η^k per minimiazzare la funzione obiettivo lungo la linea;
3. fare un passo $\Delta w^k = w^{k+1} - w^k = \eta^k d^k$;
4. selezionare la successiva direzione di ricerca usando d^k (quando $k \geq 1$);
5. le l'algoritmo non va a convergenza, ritornare al passo 2.

1.6.5 Algoritmi di addestramento non supervisionato

Nel caso di apprendimento senza supervisione, l'algoritmo è in grado di identificare differenze fra i pattern di ingresso basandosi solamente su caratteristiche fisiche di tali pattern. La differenza fondamentale dall'algoritmo di apprendimento supervisionato è che non è necessario sapere a priori la forma dell'uscita e quindi non è necessario un confronto uscita effettiva - uscita corretta. La conseguenza, è che non è possibile stabilire a priori quale dei due nodi di uscita risponderà a ciascuno dei pattern d'ingresso.

La Self-Organizing Map (SOM) è una tra le più importanti architetture di reti neurali ed è stata sviluppata principalmente da Teuvo Kohonen tra il 1979 e il 1982, in parte sulla base di studi neurofisiologici svolti precedentemente [65, 66]. Si tratta di una rete neurale non supervisionata.

Nella SOM viene definito, come elemento caratteristico, uno strato, detto strato di Kohonen, costituito da neuroni artificiali disposti spazialmente in modo ordinato. Possono, in linea teorica, considerarsi strati di Kohonen monodimensionali, bidimensionali, tridimensionali, e anche a più di tre dimensioni. La dimensionalità tipica per lo strato di Kohonen è di due dimensioni, e a questa ci si riferirà nel seguito, se non altrimenti specificato. Tale strato di neuroni si evolve durante l'apprendimento, come si vedrà, specializzando le posizioni dei singoli neuroni come indicatori delle caratteristiche statistiche importanti degli stimoli di ingresso. Questo processo di organizzazione spaziale delle caratteristiche di dati di ingresso è chiamato anche "Feature Mapping". Le SOM realizzano il *feature mapping* con una tecnica di apprendimento non supervisionato, da cui il nome che ne indica l'auto-organizzazione [67].

Una delle più importanti applicazioni è, in generale, la rappresentazione in una mappa, solitamente bidimensionale, delle topologie associate ai dati di ingresso definiti in spazi con elevata dimensionalità e, quindi, l'applicazione in problemi di raggruppamento dei dati (*data clustering*).

Come molte architetture di reti neurali, anche le SOM hanno basi biologiche che ispirano il modello proposto. Una prima analogia tra il sistema biologico e quello artificiale delle

SOM è a livello di funzionamento macroscopico del cervello. Nel cervello umano, durante la crescita, avviene una suddivisione in aree specializzate per stimoli di ingresso. Sulla corteccia somato-motoria esiste una rappresentazione dell'intero corpo, una mappa che prende il nome di "omuncolo", in quanto, il rapporto tra neuroni e sensi/muscolatura è "distorto" a favore di alcune aree.

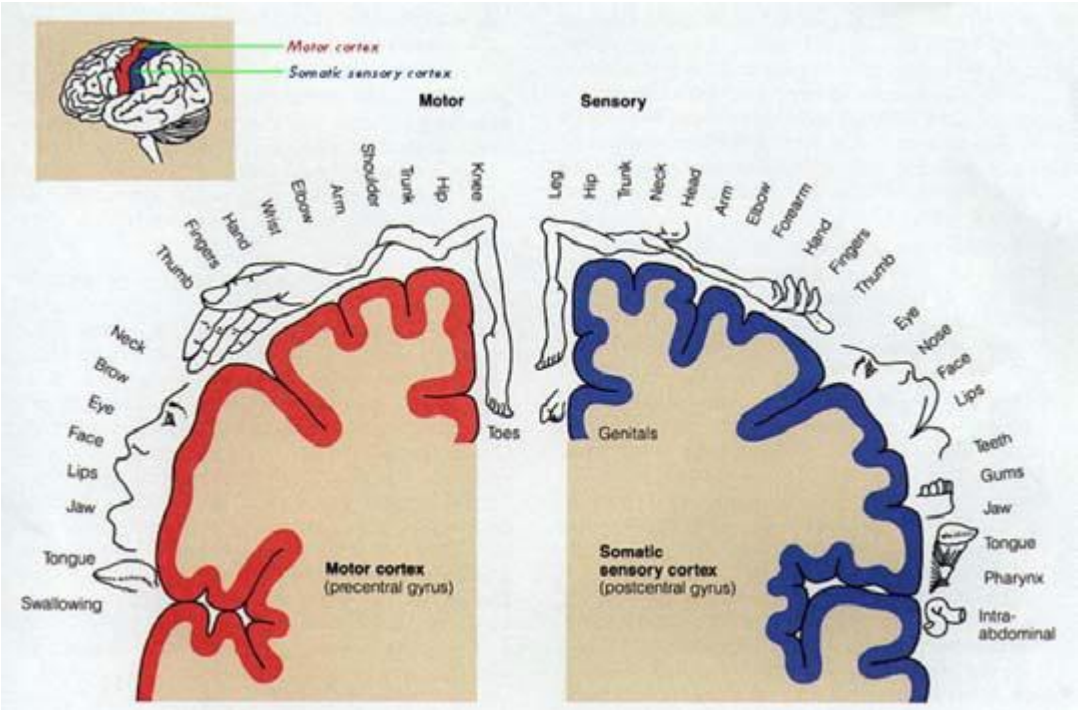


Figura 20
Omuncolo motorio ed omuncolo sensitivo.

In modo analogo nelle SOM, durante l'apprendimento, si ha la creazione di una mappa nello strato di Kohonen divisa in regioni, ciascuna delle quali risponde a una particolare regione dello spazio di ingresso.

Un'ulteriore analogia si ha a livello più microscopico, ovvero a livello di tessuto nervoso laminare. Si può osservare, infatti, come in un tale tipo di tessuto, sotto l'azione di uno stimolo, i neuroni manifestano attività in modo coordinato. Un gruppo di neuroni contigui si organizza in una "bolla" ad alta attività, ben delimitandosi da tutti gli altri neuroni a bassa attività. La formazione della bolla sotto l'azione dello stimolo avviene partendo da una situazione indifferenziata di bassa attività di tutti i neuroni presenti. A partire da questa situazione, in presenza di piccole fluttuazioni, comincia a formarsi una bolla che poi evolve

rapidamente esaltando le piccole differenze iniziali. Questo fenomeno di formazione di bolle viene modellato nella rete di Kohonen, come vedremo, con un meccanismo di aggiornamento dei pesi esteso al vicinato del neurone vincitore.

Le SOM sono costituite da due strati (vds. figura seguente): uno strato unidimensionale di ingresso, con un neurone per ognuna delle *N* componenti dell'ingresso $X=(x_1, x_2, \ldots, x_N)$ e uno strato, tipicamente bidimensionale, detto "strato di Kohonen", costituito da $M = M_R x M_C$ neuroni disposti in una griglia bidimensionale di M_C neuroni per riga e M_R neuroni per colonna. Il generico neurone dello strato di Kohonen, verrà indicato con PE_r, con $r = 1, 2, \ldots, M$ (dove la sigla PE sta per *"Processing Element")*. Lo strato di ingresso è completamente connesso allo strato di Kohonen: ogni neurone dello strato di Kohonen ha in ingresso tutti i neuroni dello strato di ingresso.

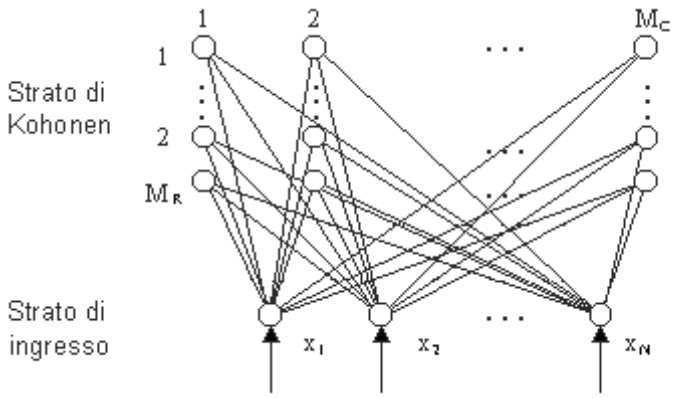


Figura 21
Illustrazione dei due strati che compongono la rete di Kohonen.

Al generico neurone dello strato di Kohonen è associato un vettore di pesi relativi ai collegamenti dai neuroni di ingresso. Il vettore associato al generico PE_r dello strato di Kohonen sarà indicato con il vettore $Wr = (w_{r1}, w_{r2}, \ldots, w_{rN})$, la cui dimensione è definita dal numero di componenti *N* del vettore di ingresso.

L'ingresso della rete è costituito da valori definiti nell'insieme dei reali, senza particolari limitazioni. Tuttavia, nella pratica, è spesso conveniente presentare allo strato di ingresso vettori normalizzati. I neuroni dello strato di ingresso hanno l'unica funzione di *strato di buffer*: non effettuano nessuna modifica sull'ingresso che viene loro presentato.

Dallo strato di Kohonen viene estratta l'informazione d'uscita. In questo strato i neuroni

vengono fatti funzionare in competizione. Nel funzionamento base ad ogni presentazione di un ingresso un neurone viene eletto come vincitore. L'informazione di uscita è in questo caso la posizione del neurone nella griglia, ed è quindi un'informazione a valori discreti. L'operazione effettuata tra ingresso e uscita è anche chiamata "quantizzazione vettoriale". Lo strato di Kohonen non è comunque semplicemente definibile come strato di uscita. Esso è soprattutto lo strato cuore della rete in cui opera l'algoritmo competitivo.

La prima operazione a cui la rete viene sottoposta è l'inizializzazione. Le variabili fondamentali da inizializzare sono i vettori dei pesi. Per essi è sufficiente scegliere piccoli valori casuali, facendo inoltre in modo che non ci siano neuroni con uguali valori.

La fase successiva consiste nell'apprendimento da parte della rete dei valori di un insieme di ingresso (training set). Durante questa fase i vettori di ingresso vengono presentati alla rete in modo casuale o ciclico fino al raggiungimento di uno stato di equilibrio, che si manifesta nella convengenza finale su un unico neurone vincitore dello strato di Kohonen [68].

Non esiste dunque alcun supervisore che durante l'apprendimento proponga il target corretto per l'ingresso presentato: l'algoritmo usato fa sì che la rete sia in grado di correggere i pesi dopo la presentazione di ogni ingresso auto-organizzandosi. In particolare, il meccanismo è il seguente: detto X il vettore d'ingresso presentato durante un ciclo generico d'apprendimento, viene calcolato quale neurone tra i generici PE_r dello strato di Kohonen ha vettore dei pesi W_r più vicino ad esso. Tale neurone, eletto come vincitore, verrà indicato con PE_S.

La vicinanza dei vettori può essere misurata in diversi modi. Un primo modo è quello di misurarla in termini di prodotto scalare C_r dei vettori dei pesi Wr associati ai neuroni dello strato di Kohonen con il vettore di ingresso X, eleggendo come vincitore PE_S il neurone per il quale il prodotto scalare ha valore massimo (C_s):

$$PE_S : C_S = \max_{r \in [1..M]} \left\{ C_r = X \cdot W_r = \sum_{i=1}^{N} x_i \cdot w_{ri} \right\}$$

Un altro modo per calcolare la vicinanza è tramite la distanza euclidea D_r tra i vettori dei

pesi *Wr* associati ai neuroni dello strato di Kohonen con il vettore di ingresso *X*, eleggendo come vincitore PE_S il neurone per il quale la distanza euclidea è minima (D_s):

$$PE_S : D_S = \min_{r \in [1..M]} \left\{ D_r = \|X - W_r\| = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} (x_i - w_{ri})^2} \right\}$$

D'altra parte si può dimostrare che, se i vettori di ingresso e dei pesi sono normalizzati, i due modi sopra descritti sono equivalenti, ovvero il vettore dei pesi con minima distanza euclidea dal vettore di ingresso coincide con il vettore dei pesi a massimo prodotto vettoriale con esso [67].

La rete non supervisionata prevede a questo punto un meccanismo cosiddetto di inibizione laterale, che e' presente anche in natura sotto forma di trasformazioni chimiche a livello sinaptico. Nella regione corticale del cervello, infatti, neuroni fisicamente vicini ad un neurone attivo mostrano legami più forti, mentre ad una certa distanza da questo iniziano a mostrare legami inibitori. In questa architettura, ciascun elemento riceve sia stimoli eccitatori da parte degli elementi adiacenti (la cosiddetta "adiacenza" o "neighborhood"), sia stimoli inibitori da parte degli elementi più lontani, secondo la cosiddetta forma "a cappello messicano" (vds. figura seguente).

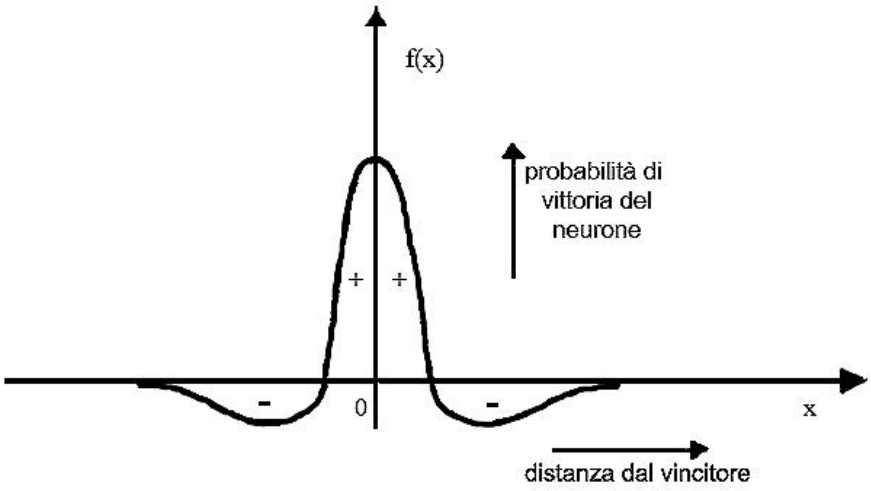


Figura 22
Classica forma " a cappello messicano" che descrive la probabilità di vittoria di un neurone, appartenente allo strato competitivo della SOM, in funzione della distanza rispetto al neurone vincente.

L'esistenza dell'adiacenza è utile per non polarizzare la rete su pochi neuroni vincenti. In tal modo vengono attivati solo gli elementi con distanza al di sotto di un certo valore, in casi restrittivi solo l'unità con minima distanza [69].

Basandosi sulla distanza euclidea d, definita nello strato di Kohonen, tra il generico PE_r e il PE_s eletto vincitore, si definisce una funzione $\eta(d)$ che descrive l'entità con cui il generico PE_r. subirà l'aggiornamento $\Delta W(d)$ del relativo vettore dei pesi W_r. L'aggiornamento sarà del tipo:

$$\Delta W(d) = \eta(d)(X - W_r) = \alpha \cdot \upsilon_r(d)\,(X - W_r)$$

dove:
α è il fattore denominato "learning-rate", monotona decrescente in funzione del tempo;
υ_r è la dimensione della funzione di prossimità, monotona decrescente in funzione del tempo.

La funzione $\eta(d)$, tipicamente, ha valori positivi, con massimo per $d = 0$, ed è decrescente all'aumentare di d. Dunque ad ogni aggiornamento i vettori dei pesi dei neuroni vengono spostati verso l'ingresso presentato, con una intensità decrescente all'aumentare della distanza dal neurone eletto come vincitore per quell'ingresso. Lo strato di Kohonen è quindi una matrice di neuroni che vengono fatti funzionare in competizione e che tende, ciclo dopo ciclo, a far sì che i vettori associati a questi neuroni si assimilino ai differenti pattern di ingresso.

La SOM effettua così una quantizzazione vettoriale, ossia una mappatura da uno spazio a molte dimensioni in uno spazio con numero minore di dimensioni, conservando la topologia di partenza. In altre parole viene effettuata una forma di clustering di tipo "Nearest Neighbor" (NN), in cui ogni elemento dello strato competititvo viene a rappresentare la classe di appartenenza degli elementi di input. Il clustering NN classifica un pattern a seconda del più piccolo valore ottenuto fra tutte le distanze da un insieme di pattern di riferimento. Questo metodo è utile per separare classi rappresentabili da segmenti di iperpiani [70].

Per questo motivo la SOM classifica bene pattern topologicamente ben distribuiti, ma si trova in maggiore difficoltà nel caso di distribuzioni non lineari. Inoltre appare evidente l'importanza della configurazione iniziale dei pesi, che deve essere il più possibile simile alla topologia di input.

L'equazione di aggiornamento dei pesi mostra che minore è il valore della dimensione del vicinato, minore è il numero di neuroni il cui vettore dei pesi viene spostato significativamente durante un ciclo di apprendimento. In questo modo è maggiore la possibilità per i neuroni di differenziarsi, ovvero è maggiore il numero di gradi di libertà che ha la rete per auto-organizzarsi e ordinare i dati di ingresso nella mappa di Kohonen. Maggiori sono i gradi di libertà con cui una rete può adattarsi a un dato ingresso, maggiori dettagli possono essere appresi e codificati e maggiore risulta, comunque, la complessità di questo processo di apprendimento.

Una volta che la rete ha appreso, essa può essere utilizzata per fornire risposte in uscita in corrispondenza ad ingressi presentati. Come già accennato, l'uscita viene estratta dallo strato di Kohonen, addestrato durante la fase precedente di learning. Il valore di uscita è sostanzialmente la posizione del neurone vincitore su cui la rete converge. Questa può essere indicata con un vettore di M componenti, tante quanti sono i neuroni dello strato di Kohonen: $U = (u_1, u_2, \ldots, u_M)$, avente tutte le componenti a valore zero, tranne quella del neurone vincitore (PE_s).

In alternativa, in certi casi può essere utile usare come valore di uscita il vettore dei pesi del neurone vincitore: $W_s = (w_{s1}, w_{s2}, \ldots, w_{sN})$, che è fisso una volta che la rete è stata addestrata.

Nell'algoritmo l'apprendimento prevede che ad ogni presentazione di un nuovo ingresso vengano coinvolti il neurone vincitore e i neuroni del vicinato. Accade quindi che a fine apprendimento i neuroni rappresentino con maggiore dettaglio quelle regioni dello spazio di ingresso per le quali sono state date maggiori informazioni durante l'apprendimento, ovvero per le quali sono stati forniti valori in ingresso con maggiore frequenza. Questo fenomeno è normalmente un effetto indesiderato da contrastare con una scelta oculata dei parametri di rete.

L'ultima frontiera delle SOM è la mappatura di Kohonen N-dimensionale. Avendo però la mappatura lo scopo di rappresentare graficamente la distribuzione dei pattern in ingresso, la dimensione più usata perchè più intellegibile è quella bidimensionale. Ulteriori elementi di valutazione a seguito di una classificazione possono emergere da una mappatura tridimensionale, ossia una stratificazione di mappe bidimensionali in cui vengono definiti 3 assi predominanti [93, 94, 95, 96]. Nel caso in cui le componenti degli ingressi siano poche in numero, non è necessario utilizzare una rete tridimensionale, poiché è possibile osservare le relazioni tra i parametri anche con una distribuzione su un piano. Aumentando il numero delle componenti però, per fare in modo da non occultare l'influenza di altri parametri (il cui peso concorre in modo inferiore nel definire la posizione sulla mappa), è necessario usare una griglia a tre dimensioni in uscita, permettendo una classificazione più accurata.

La proiezione dei dati sulla griglia bidimensionale, partendo da uno spazio degli ingressi multidimensionale, è un processo fortemente non lineare; di conseguenza si può dire che la riduzione delle dimensioni non è unicamente un beneficio, ma può generare una perdita delle informazioni. In particolare nel caso della rete 2D, molti 'clusters' (raggruppamenti tra vettori dei pesi simili) non vengono mostrati, dal momento che emergono solo i parametri più importanti a causa della bassa risoluzione della mappa. Utilizzando la rete 3D, nonostante le maggiori complessità di computazione e visualizzazione, è possibile notare anche aspetti che nella rete 2D resterebbero nascosti.

Capitolo 2

Il concetto metrologico proposto

2.1 Il sensore

Nel concetto metrologico proposto, che prende spunto dalla metrologia “elettrica ed elettronica” nei suoi principi che si desumono dalla "Teoria Rappresentazionale", il sensore su cui si basa la ricerca è l'assaggiature umano, il pannellista. Esso rappresenta un sensore multiplo passivo, che viene stimolato nel corso del panel test dal campione di olio e fornisce come risultato un sistema di unità di misura "allargato", rappresentato da molteplici "qualità", i cui valori sono funzione del contesto culturale cui si fa riferimento.

Tale modello è lo stesso del modello impiegato nel campo delle misure elettriche, quando il sensore è rappresentato da una resistenza "R", stimolata da una corrente "i", fornendo ai capi del dipolo una differenza di potenziale "V".

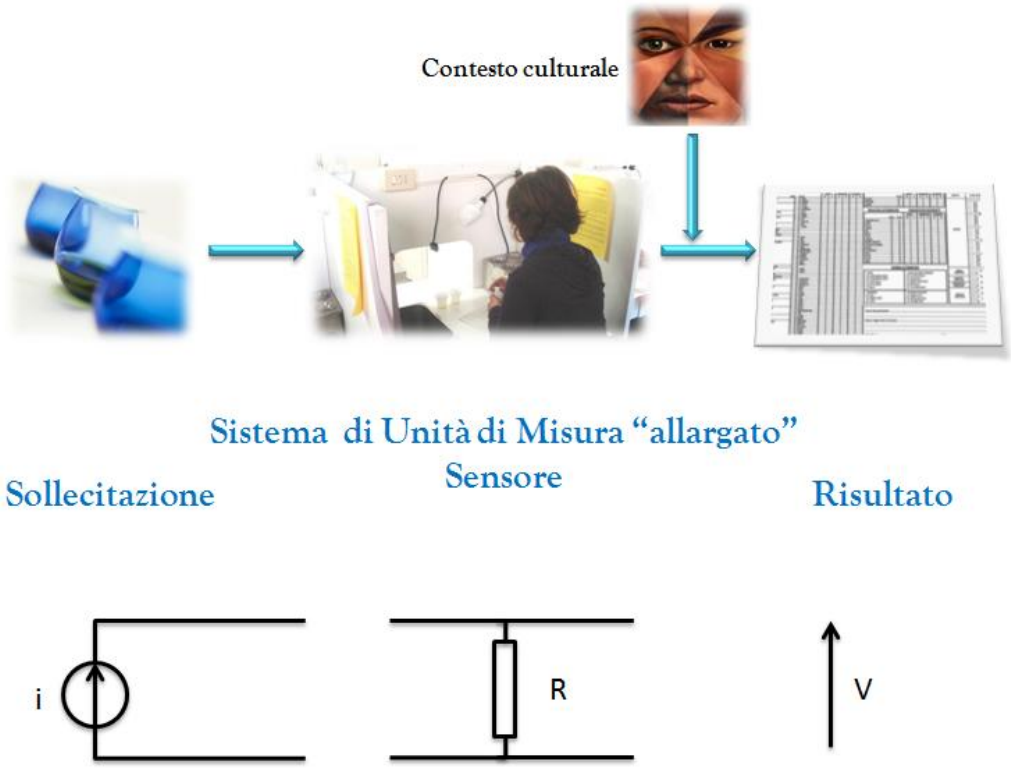


Figura 23
Il sensore multiplo passivo (pannellista), la sollecitazione (il campione d'olio) ed il risultato (scheda di valutazione del panel test).

2.2 La percezione umana del cibo

Molti pensano che il gusto sia l'unico senso veramente importante quando si mangia e si gode del piacere del cibo; ma non è così: durante l'assaggio utilizziamo tutti i cinque sensi: vista, udito, tatto, gusto e olfatto, così come descritto nella figura seguente. I cinque sensi sono strumenti che si impiegano per valutare il cibo e la sua qualità e al tempo stesso per trarne piacere. Certo, piace il sapore di ciò che si mangia, ma anche e soprattutto il suo aroma.

Si pensi all'importanza delle sensazioni tattili che si provano in bocca, quando si apprezza ad esempio la cremosità di un gelato. La soddisfazione che si prova nel mordere una bella mela croccante è dovuta in parte anche al nostro udito. Inoltre, la prima cosa che si compie di fronte al cibo, in qualunque parte del pianeta, è osservarlo attentamente, per valutare se risponde alle sue caratteristiche tipiche, se appare "normale". Con la vista si dà anche una valutazione estetica del cibo: ad esempio un frutto o un formaggio possono sembrare belli o brutti. Chi assaggia come professione usa i propri sensi per indagare sulla qualità del cibo.

Ci sono indagini preliminari, come osservare il colore di un vino per avere indizi sulla sua gioventù o maturità, o passare un formaggio tra i polpastrelli delle dita per intuire qualcosa circa la sua consistenza. L'olfatto può fornire informazioni ancora più ricche, dettagliate e stimolanti, sulle caratteristiche del cibo [86].

Le sensazioni provate mangiando, ovvero quelle gustative, trigeminali, tattili, olfattive e uditive coinvolgono, in un primo tempo, un'area specifica del cervello, ma poi vengono tutte convogliate alla corteccia frontale, sede del pensiero cosciente, dove vanno a fondersi in una elaborazione mentale unica. Questa elaborazione finale del gusto del cibo, viene spesso chiamata con un termine anglosassone: "*flavour*".

La *International Organization for Standardization* (ISO) definisce "flavour" in questo modo: "combinazione complessa delle sensazioni olfattive, gustative e trigeminali percepite durante l'assaggio. Il flavour può essere influenzato da effetti tattili, termici, di dolore o cinestetici". [85].

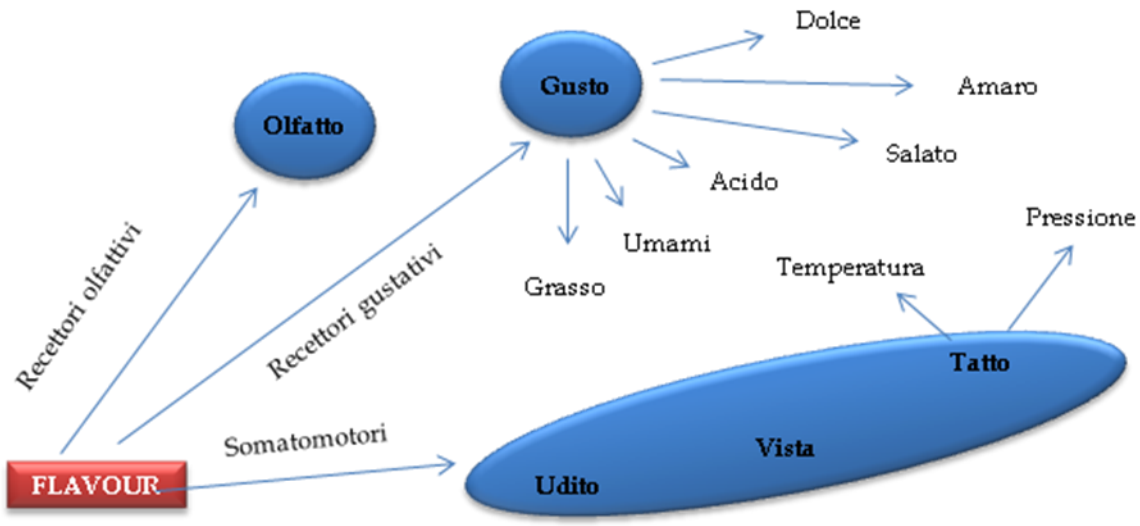


Figura 24
La cooperazione dei sensi per la definizione del "*flavour*".

2.2.1 Il gusto

Quando si mangia, le sostanze dotate di sapore vengono avvertite dai recettori del gusto sulla lingua e sul palato. Le sostanze dotate di odore contenute nel cibo tendono invece a liberarsi andando a impregnare l'aria sovrastante. La circolazione dell'aria tra bocca e naso

permette alle sostanze odorose di raggiungere la cavità nasale salendo dietro il palato molle; nella cavità nasale raggiungono l'organo di senso dell'olfatto. Quindi gli aromi di un cibo o di una bevanda vengono avvertiti anche durante la masticazione e l'ingestione. Bocca e naso sono in comunicazione, gusto e olfatto lavorano insieme per interpretare le caratteristiche di cibi e bevande.

La mucosa del cavo orale è anche ricca di terminazioni nervose in grado di rilevare sensazioni di tipo tattile, legate alla consistenza, alla granulosità, alla viscosità, ecc. La lingua ospita diversi tipi di papille gustative, sulla cui superficie sono posizionate le gemme gustative: gruppi di cellule specializzate dotate dei recettori per ogni sapore. Quando i recettori si combinano con le molecole presenti nel cibo, si genera un impulso elettrico che si trasmette al cervello per l'elaborazione finale.

Migliaia di sapori percepibili sono causati da stimoli chimici raggruppati secondo sei principali sapori [87]: dolce, salato, acido, amaro, umami (gusto del glutammato) e il gusto del grasso [88].

Il numero di recettori per i sapori è piuttosto diverso da caso a caso: per l'acido c'è un solo recettore, dolce e umami sono rilevati da 3 recettori abbinati, mentre per l'amaro ci sono ben 30 recettori differenti. Lo sforzo necessario, durante l'evoluzione biologica dell'uomo, per produrre tanti tipi di recettori diversi per l'amaro è stato notevole, e si giustifica col fatto che le sostanze tossiche per l'organismo caratterizzate da un gusto amaro sono tante e chimicamente differenti tra loro.

In generale, il gusto si è sviluppato, nel corso dell'evoluzione dei mammiferi, come un sistema in grado di determinare se i cibi siano utili oppure dannosi. La preferenza per i cibi dolci ha un evidente significato nella ricerca di cibi ad alto contenuto calorico, quella per l'umami in cibi ricchi di proteine, quella per il salato nella necessità di ingerire una certa quota di sali minerali. Di norma tutte le popolazioni umane hanno invece un'avversione per i cibi molto acidi e amari. L'elevata acidità può segnalare la presenza di un cibo guasto, che è andato incontro a fermentazione non voluta.

Quando vengono mescolati più sapori contemporaneamente, si possono verificare effetti di potenziamento reciproco, come avviene tra l'acido e l'amaro, o di attenuazione, come tra il dolce e l'amaro o l'acido, entrambi attenuati dagli zuccheri.

L'esposizione a una sostanza dotata di sapore causa adattamento, fenomeno che avviene anche nell'olfatto e nel tatto: col tempo diminuisce la percezione dell'intensità dello

stimolo. Quando un alimento acido entra nella cavità orale si verifica un'abbondante secrezione di saliva, mirata ad attenuare l'acidità.
Infine l'intensità di percezione di un gusto è maggiore se è contemporaneamente presente un aroma, specialmente se i due sono compatibili (es. dolcezza e aroma fruttato). Ma vale anche il contrario: la percezione aromatica è più intensa in presenza di un sapore compatibile.

2.2.2 L'olfatto

L'olfatto è un senso in grado di evocare ricordi e suscitare emozioni, anche se spesso nell'uomo viene considerato di scarsa utilità, a differenza degli animali in cui è di fondamentale importanza: per trovare il cibo, per sfuggire ai predatori e per ricevere gli stimoli all'accoppiamento.
L'uomo è in grado di avvertire odori e aromi grazie ad un organo di senso chiamato epitelio olfattivo che può interagire con molecole odorose che entrano direttamente dal naso o che salgono dalla bocca. L'epitelio olfattivo è composto da milioni di neuroni, ciascuno dotato di un tipo di recettore olfattivo, in grado di combinarsi con una molecola odorosa e di generare un impulso elettrico. I neuroni portano il segnale al bulbo olfattivo, poi alla corteccia e contemporaneamente al sistema limbico, archivio dei ricordi e delle emozioni.

2.2.3 Il tatto

Ci sono due sensi coinvolti nel tatto: la pressione e la temperatura [67].
Mentre si sta masticando viene percepita in bocca la durezza e la consistenza del cibo. Alcuni alimenti sembrano essere solo piacevoli da masticare e manipolare in bocca. Quando mangiamo avvertiamo anche sensazioni tattili, come il croccante, il friabile, il gommoso, il liscio, il ruvido, il granuloso, il viscoso, ecc. Queste sensazioni, dovute a terminazioni nervose poste sulle papille filiformi, danno informazioni sulla consistenza e viscosità del cibo.
La temperatura del cibo è un altro fattore che influisce sulla sensazione percepita. Alcuni cibi forniscono una sensazione semplicemente migliore quando sono tiepidi o caldi, anche

perché il calore aiuta a sprigionare aromi. .Ovviamente, un cibo eccessivamente caldo che brucia il palato della bocca non è piacevole da mangiare.

2.2.4 L'udito

Durante la masticazione si possono avvertire anche sensazioni uditive, che possono suggerire, ad esempio, che un cibo è croccante perché è fresco come la frutta o i grissini.

2.2.5 La vista

La grande importanza che si dà alla vista influenza pesantemente le altre caratteristiche sensoriali. Un gran numero di persone, quando identificano un alimento si basano più al suo colore rispetto al suo aroma.
Alcuni esperimenti hanno dimostrato come molti soggetti non sappiano distinguere l'aroma di cibi che dovrebbero essere riconosciuti immediatamente (carne, pesce, verdura) quando costretti ad utilizzare solo l'aroma per riconoscerli (cibi ridotti in purea, fatti assaggiare a persone bendate). Ormai per mangiare si utilizza molto poco l'olfatto e il gusto e troppo la vista e il tatto. Si pensi a tutti quelli che non mangiano un cibo perché ha una consistenza sgradevole [87].

2.2.6 La percezione unitaria

Uno dei modelli sulla percezione della porzione di cervello denominata "corteccia del cingolo" dipende dagli stimoli provenienti da più modalità sensoriali, ed è vissuta come una percezione unitaria. Le caratteristiche psicofisiche e i substrati neurali della corteccia del cingolo possono essere modellati in modo tale che i diversi stimoli sensoriali della bocca e del naso si integrano. Più in particolare, si sostiene [90] che ci sia un meccanismo dei somatomotori della bocca che apporta gusto, tatto e olfatto insieme in un'area spaziale del cervello comune e rende la loro percezione come un unico "oggetto del cingolo." La rappresentazione neurale dell'oggetto del cingolo è un modello distribuito di attività

attraverso il cingolo, l'orbitofrontale, il piriforme, e la corteccia anterire del cingolo. In ogni caso, è chiaro che la percezione del "flavour" è un complesso processo di sintesi neuronale.
Come già detto, l'Olio di Oliva vergine è il primo prodotto alimentare per cui la valutazione della qualità organolettica per mezzo del panel test (PT) è stata introdotta a livello di normativa comunitaria europea, come criterio per la classificazione merceologica di appartenenza. La valutazione organolettica dell'Olio di Oliva vergine viene oggi eseguita secondo il metodo descritto nel Reg. UE 1348/2013 all. XII (modifica del Reg. CEE 2568/91), che può essere considerato il risultato ultimo della percezione unitaria da parte dell'assaggiatore.

2.3 La disseminazione metrologica

Una delle esigenze fondamentali di ogni organizzazione sociale è quella del misurare, essenzialmente al fine di regolamentare e favorire gli scambi commerciali di beni e di merci. L'esigenza di scambiare prodotti su territori sempre più vasti porta come conseguenza la necessità di poter confrontare le misure su tutto il territorio nazionale e fra misure eseguite in diverse nazioni.

La misurazione è definita come quel procedimento che permette di ottenere la descrizione quantitativa di una grandezza fisica cioè il valore numerico del rapporto tra la grandezza incognita e quella omogenea scelta come unità di misura. La scelta della grandezza omogenea avviene tramite la definizione del campione; il valore numerico che risulta dal procedimento di misurazione tra il campione e il misurando viene definito misura.

La scienza della misurazione, che si occupa della realizzazione dei campioni, delle apparecchiature e dei metodi di misura si chiama metrologia.

La metrologia primaria si occupa della realizzazione, della conservazione nel tempo e della disseminazione tra i possibili utilizzatori dei campioni primari delle unità di misura delle diverse grandezze fisiche, in accordo con la definizione che per ciascuna di esse viene data dal Sistema Internazionale delle Unità di misura.

"Disseminare" un'unità significa individuare i metodi e i mezzi per fare in modo che le diverse misure, fatte da soggetti diversi e in determinati campi con assegnati livelli di incertezza, siano riferite alle unità di misura realizzate da un Istituto metrologico primario. In genere il campione primario di una grandezza è unico in ambito nazionale e realizza, con la più piccola incertezza possibile, la relativa unità del Sistema Internazionale (SI).

La problematica della ripetibilità delle misure e le esigenze connesse alla conservazione e disseminazione dei campioni, nonché alla compatibilità dei risultati di misurazioni diverse effettuate in luoghi e tempi distinti, porta a caratterizzare gli strumenti di misura in modo tale che sia possibile valutarne l'incertezza e la compatibilità con i campioni primari.

Si dice "riferibilità" la proprietà che un dispositivo di misura acquisisce in seguito alla taratura per mezzo di misurandi le cui misure sono state assegnate con riferimento a campioni primari. Quando è stabilita la riferibilità di un dispositivo esso è in grado di produrre misure compatibili con quelle prodotte dai campioni primari.

La "taratura" è il procedimento che determina come i segnali di uscita siano legati alle misure dei misurandi allo scopo di determinare tutte le caratteristiche metrologiche di un dispositivo, in particolare l'incertezza con cui è noto il risultato della misura. In pratica si tratta di un insieme di procedimenti atti a stabilire, verificare o controllare uno strumento per la misurazione in relazione alle funzioni che deve svolgere determinando come le misure prodotte siano legate ai valori nominali delle grandezze misurate.

La riferibilità è assicurata entro un certa fascia di incertezza per cui si ha un confronto dei dati tanto più sicuro quanto più è piccola l'incertezza del dispositivo.

Il contesto all'interno del quale è stabilita la riferibilità del dispositivo deve essere quanto più ampia possibile, almeno nazionale e possibilmente internazionale, perché, nell'ambito in cui la riferibilità è stabilità, vi è la possibilità di istituire stazioni per il confronto e la taratura degli strumenti con la possibile conseguenza di scambio di prodotti industriali; quanto maggiore è questo ambito tanto maggiore è l'area di scambio di prodotti le cui proprietà siano misurabili in modo compatibile.

Per ottenere la riferibilità sono necessari campioni di trasferimento certificati e procedure di trasferimento che definiscono anche le condizioni ambientali di trasferimento; a tal fine si presuppone che sia stata stabilita una gerarchia di campioni e strumenti con una incertezza strumentale crescente. Le operazioni di misura effettuate a partire dal campione primario per ricavare gli altri campioni ad esso riferiti aggiungono necessariamente nuova incertezza.

Gli enti normativi internazionali raccomandano che solo le unità di misura SI vengano usate nella scienza e nella tecnologia (con prefissi SI quando necessario). Quando si presentano particolari ragioni per fare eccezione alla regola, viene raccomandato che siano sempre definite le unità di misura in termini di unità di misura SI. Queste raccomandazioni sono valide per tutto il mondo ma nella Comunità Europea una risoluzione del 1993, inserita anche nella legislazione italiana, impone l'uso dell'SI come "unico sistema legale di unità di misura" in tutti i campi scientifici, commerciali e tecnici. Tutte le unità non contemplate dal SI devono essere "abbandonate" ma alcune unità, pur essendo fuori dal Sistema Internazionale, sono entrate talmente nella vita di ogni giorno da non poter essere messe al bando. Si tratta di alcune unità di misura del tempo (giorno, ora, minuto), dell'angolo (grado, minuto, secondo di angolo) e di alcune altre opportunamente indicate dagli organismi di normazione.

Un sistema di unità deve essere fondato su unità di base la cui realizzazione sia "riproducibile" (la possibilità di riprodurla in molte copie), "invariante" (l'indipendenza delle realizzazioni dal tempo e dallo spazio), "accurata" (utilizzare al meglio le capacità tecnologiche), "accessibile" (la realizzazione deve essere facilmente disponibile). Per questo motivo vi è l'esigenza di studiare continuamente nuovi metodi di realizzazione, mantenimento e disseminazione delle unità.

Le ricerche sul continuo aggiornamento del S.I. sono affidate all' Ufficio Internazionale dei Pesi e Misure (B.I.P.M., *Bureau International des Poids et Mesures*), creato nel 1875 dalla Convenzione Internazionale del Metro. Il BIPM è un laboratorio permanente con personale proprio ed un punto di riferimento internazionale per la metrologia.

Il B.I.P.M. funziona sotto il controllo del Comitato Internazionale dei Pesi e Misure (C.I.P.M.), che è costituito da 18 membri provenienti da stati diversi e si riunisce ogni anno. Il C.I.P.M. è a sua volta posto sotto l'autorità della Conferenza Generale dei Pesi e Misure (C.G.P.M.), costituita dai delegati di tutti gli stati membri della Commissione del Metro. I compiti principali del C.I.P.M. sono la cura dell'attuazione delle delibere della C.G.P.M., l'emanazione di raccomandazioni sui campioni delle unità e sui metodi di misurazione e la sorveglianza dell'attività del B.I.P.M.. La C.G.P.M. si riunisce di norma ogni 4 anni ed emana risoluzioni a carattere internazionale concernenti il S.I. Tra i compiti principali della C.G.P.M. vi sono la promozione di ricerche per il miglioramento dell'SI, l'aggiornamento del medesimo tramite raccomandazioni e risoluzioni promulgate sulla base dello sviluppo scientifico e tecnologico e la programmazione dell'attività del B.I.P.M..

Un ente internazionale che svolge un ruolo notevole per l'unificazione di norme e procedure in campo scientifico e tecnologico, incluse le norme relative al Sistema Internazionale, è l'*International Organisation for Standardisation* (I.S.O.).

In Italia, come in molti altri Paesi, la metrologia investe due ambiti distinti, ciascuno con specificità ed esigenze proprie: la metrologia legale e la metrologia tecnica e scientifica.

Compito della metrologia legale, dove operano l'Ufficio Centrale Metrico e gli Uffici decentrati a livello provinciale alle dipendenze del Ministero dello Sviluppo Economico, è verificare che tutti gli strumenti impiegati in transazioni commerciali rispondano ai requisiti previsti dalla legislazione vigente.

Nella metrologia tecnica e scientifica il problema fondamentale è quello di realizzare e rendere disponibili nelle attività scientifiche ed industriali le unità di misura, garantendo la riferibilità in ambito nazionale ed anche nei confronti con altri Paesi. In Italia questo compito è affidato agli Istituti Metrologici Primari e all'Istituto Superiore di Sanità (ISS), per le grandezze interessanti l'igiene e la sanità. Gli Istituti Metrologici Primari partecipano ai cicli internazionali di confronto organizzati dal CIPM. Mantengono un continuo scambio di informazioni e di esperienze con i più qualificati Istituti metrologici di altri Paesi.

Gli Istituti Metrologici Primari provvedono, inoltre, alla disseminazione dei campioni, sia direttamente, con la taratura periodica dei campioni e degli strumenti di elevate

caratteristiche, che in maniera indiretta attraverso Laboratori metrologici secondari, qualificati e riconosciuti come Centri di Taratura da almeno uno degli Istituti primari, costituendo così il Servizio di Taratura in Italia (SIT). La legge n. 273/1991, con l'istituzione del Sistema Nazionale di Taratura, ha poi formalizzato e meglio regolamentato il sistema di disseminazione delle unità di misura in un contesto organico [78, 79, 80]. La catena metrologica è pertanto quel procedimento mediante il quale si realizza la disseminazione e consiste in una serie di tarature che segue questo schema: campione nazionale - campione di prima linea dei centri di taratura - strumento di misura.

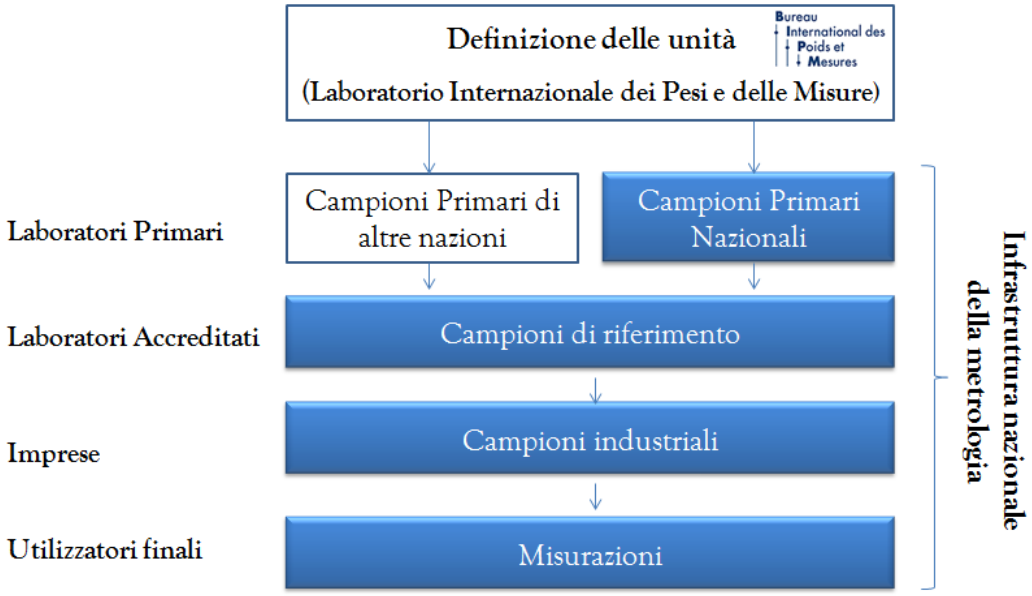


Figura 25
La catena di disseminazione metrologica.

2.4 Rappresentazione della misura

La qualità entra a far parte della scienza quando Bertrand Russel definisce la misura. Secondo il filosofo e matematico inglese, la misura è "*una empirica ed oggettiva assegnazione di numeri a qualità di oggetti del mondo reale*".

Il concetto di qualità è formato come regola oggettiva per la classificazione di aspetti empiricamente osservabili di un insieme di oggetti mediante una famiglia di relazioni

oggettive individuabili in tale insieme. Si tratta di un processo di astrazione dalla realtà e di proiezione del mondo reale su quello numerico, che è l'elemento di unificazione della comunicazione scientifica. La scienza per definizione galileiana, è quella parte della filosofia che ricade sotto il principio di non contraddizione. Partendo da questa posizione, una volta proiettata la natura sui numeri, che sono gestiti dalle leggi matematiche sotto il principio di non contraddizione, questi formano una rappresentazione della realtà. La natura però è complicata. I misuristi cercano di risolvere quello che operativamente i filosofi non potrebbero risolvere: proiettare qualcosa su un numero. Nella definizione di Russel i termini "empirica" ed "oggettiva" sembrerebbero in contraddizione, ma in realtà non lo sono. Empirico: arbitrario, lo scienziato però deve sempre dire quello che fa per farsi capire. "Oggettivo": una volta definita una grandezza arbitrariamente, sono vincolato a rispettare dei parametri oggettivi. Attenzione: la definizione empirica di una grandezza è possibile per un solo oggetto, quando ne ho un secondo, la misura di questo deve essere coerente con quanto detto in precedenza. Qualità: la definizione di una qualità è una definizione di genere, di specie (es. qualità meccaniche come lunghezza, spessore, ecc…)
Secondo il professore polacco Ludwik Finkelstein (1929-2011), il concetto di qualità si forma come "*regola oggettiva per la classificazione di aspetti empiricamente osservabili di un insieme di oggetti mediante una famiglia di relazioni oggettive identificate in questo insieme*". Si viene così a creare un omomorfismo (che in algebra astratta è definito come un'applicazione tra due strutture algebriche dello stesso tipo che conserva le operazioni in esse definite) tra l'insieme degli oggetti aventi qualità fisica e l'insieme della rappresentazione numerica.
Un sistema relazionale empirico è un insieme che viene definito nel mondo reale degli oggetti in cui si può definire o verificare che tra gli elementi esistono delle relazioni ben precise, anch'esse costituenti un insieme astratto. La definizione del criterio con il quale si pongono gli oggetti nell'insieme stabilisce la qualità comune a tutti gli oggetti dell'insieme e che tutti gli oggetti supportano. Parallelamente, un insieme relazionale numerico è costituito da un insieme di numeri e da un insieme di relazioni che vengono riscontrate tra questi numeri.
La realtà fisica può essere rappresentata se c'è la possibilità di proiezione dell'insieme relazionale empirico sull'insieme relazionale numerico, tramite un'operazione di mappatura uno ad uno. La misura è quindi una proiezione della realtà che permette di coglierne un

aspetto particolarissimo in forma efficacissima, ma che, nell'operare in questo senso, non permette di conservare la realtà dell'oggetto.

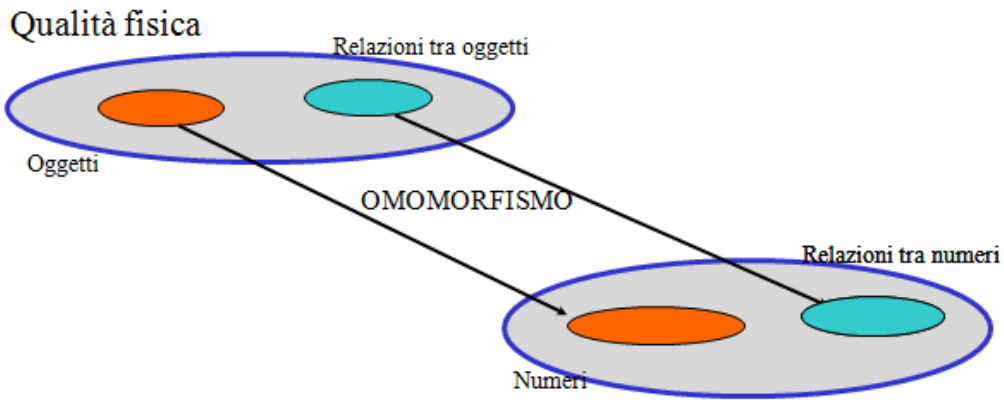


Figura 26
Rappresentazione insiemistica del sistema relazionale empirico e numerico.

.

Nell'ambito della qualità dell'olio extra vergine di oliva, l'Unione Europea, considerando l'essere umano il giudice ultimo del flavour, fornisce un metodo basato sul panel test che utilizza parametri descrittivi secondo il Regolamento nr.2568/91. I parametri sono molti ed hanno a che fare essenzialmente con il gusto e l'olfatto.

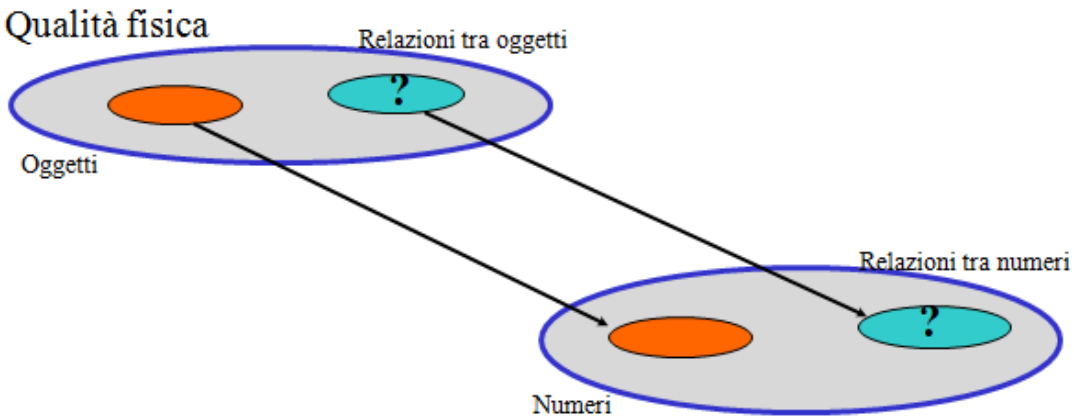


Figura 27
Rappresentazione insiemistica del sistema relazionale empirico e numerico per la qualità dell'olio extra vergine di oliva.

Tale procedura di misurazione non supporta la relazione tra gli oggetti e la relazione tra i numeri, e pertanto essa e non è completa.

La metodologia proposta parte dal presupposto che per il medesimo "oggetto olio", come del resto tutti gli oggetti del mondo reale, si possono definire contemporaneamente più qualità, che possono essere misurate.

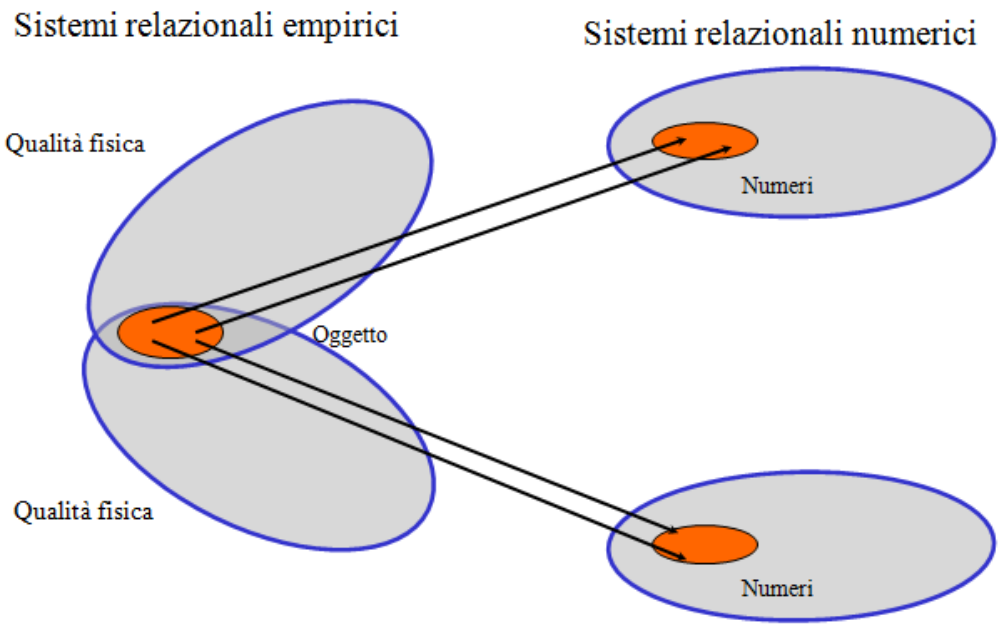


Figura 28
Rappresentazione insiemistica del sistema relazionale empirico e numerico per molteplici qualità.

L'operazione reale di misura è un procedimento estremamente complicato e delicato. Si tratta di stabilire una correlazione tra le manifestazioni della qualità e l'insieme dei numeri. La difficoltà dell'operazione di misura consiste essenzialmente nel separare la particolare manifestazione di qualità sull'oggetto che può presentarne altre che interferiscono con quella oggetto di indagine. Ciò comporta tutta una serie di ipotesi di lavoro ed il rispetto di una serie di norme specifiche che complicano molto il processo di misura. In questo caso la misura è eseguita tramite la sollecitazione di un sensore multiplo passivo, rappresentato dal pannellista.

Alla rappresentazione insiemistica prima illustrata, verrà poi aggiunto il processo di misura, in questo caso una misura strumentale con gascromatografo, in grado di definire nei sistemi relazionali numerici relativi alle varie qualità, grazie ad elaborazioni successive con reti neurali tarate su panel test di riferimento, oltre ai numeri, anche le relazioni tra di essi.

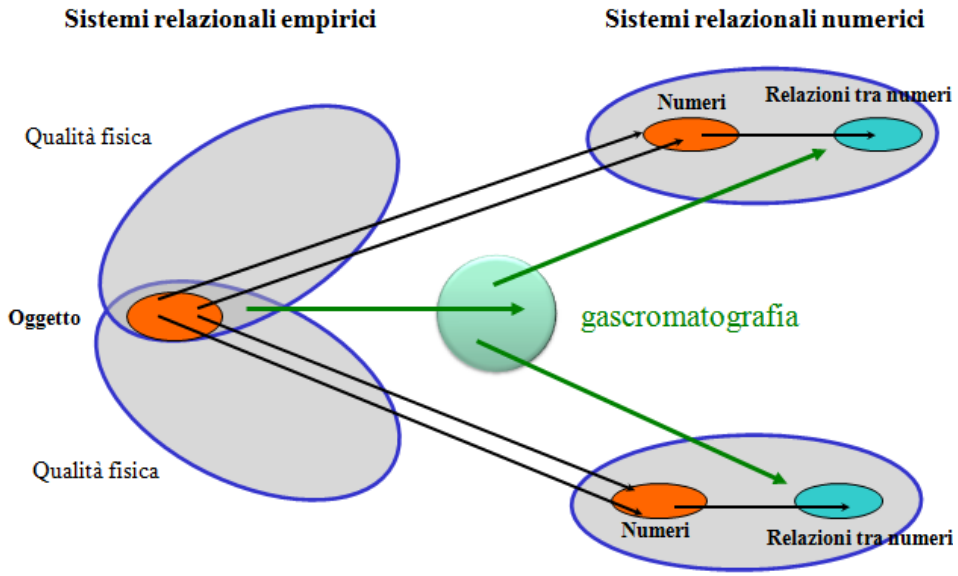


Figura 29
Schema generale della misura di molteplici qualità.

Tali relazioni aiutano ad individuare, nei sistemi relazionali empirici, delle relazioni che hanno similitudine formale con le operazioni di uguaglianza, maggioranza e minoranza. Tale procedura può essere ritenuta di affinamento interno o di "implosione" della conoscenza del mondo fisico.

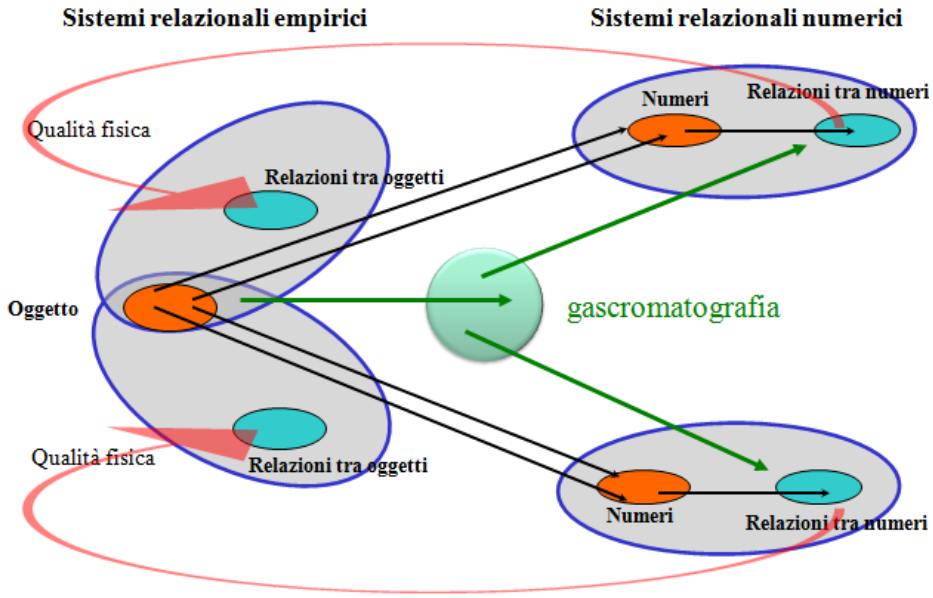


Figura 30
Implosione della conoscenza del mondo fisico.

La procedura di "implosione" della conoscenza del mondo fisico verrà favorita con l'impiego delle reti neurali non supervisionate, in grado di far cogliere, mediante rappresentazione grafica, le manifestazioni di qualità che sono ordinabili posizionalmente. La rappresentazione grafica unitaria ricalca peraltro il concetto di percezione unitaria dei sensi che avviene come sintesi dei molteplici sensi che intervengono nella percezione umana del cibo.

L'obiettivo della ricerca è anche l'individuazione di una procedura di disseminazione della metrologia estratta dal panel test, a partire da un certo numero di campioni, che rappresenta senz'altro l'espressine di una metrologia organolettica, seppure incompleta, ma sempre numericamente migliorabile.

Lo schema seguente anticipa ciò che sarà descritto più avanti e che, come si può vedere, prevede l'impiego di tutti gli strumenti precedentemente illustrati.

Il sistema metrologico viene tarato mediante i panel test eseguiti su un certo numero di oli campione, i cui gascromatogrammi rappresentano i valori di addestramento di una rete supervisionata. In cascata, una rete non supervisionata, tarata con i panel test dei suddetti campioni, proietta su una mappa di Kohonen le percezioni unitarie degli oli di riferimento.

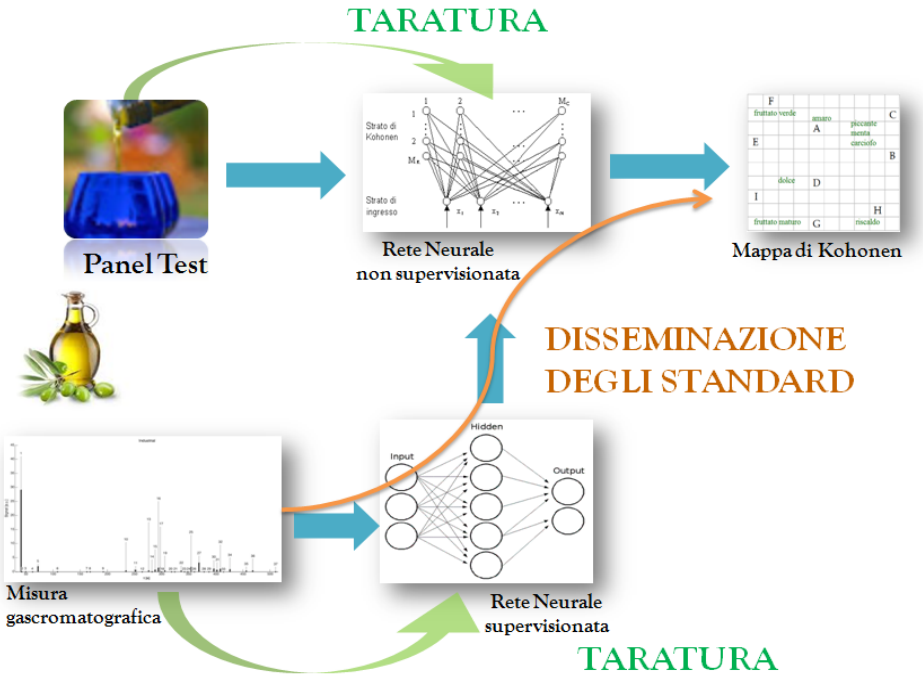


Figura 31
Struttura del sistema di disseminazione del sistema metrologico del panel test.

Il processo di disseminazione metrologica degli standard prevede successivamente la possibilità, a partire da misure gascromatografiche sugli oli misurandi, di ottenere la mappatura di Kohonen della percezione unitaria stimata in base all'elaborazione neurale artificiale precedentemente addestrata.

Dalla mappatura si potranno individuare dei criteri di classificazione organolettica, individuati dalla rete neurale non supervisionata, non necessariamente intuibili da un osservatore esterno, che solitamente ragiona su modelli con qualità ortogonali. L'ortogonalità, se possibile, è fondamentale, in un Sistema di Unità di Misura, per ridurre il complesso processo di deposizione degli standard. La riduzione del numero di qualità nel Sistema di Unità di Misura, agevola la comprensione delle leggi fisiche coinvolte e consente di ottenere i valori di altre qualità mediante misurazione indiretta. L'obiettivo sarebbe quello di avere un insieme di oli extra vergine di oliva ortogonali nel Sistema di Unità di Misura specifico, partendo da diversi campioni.

Capitolo 3

Metodologia proposta

3.1 L'architettura del sistema

Il metodo proposto utilizza un'architettura ibrida costituita dalla cascata di due reti neurali in cui gli ingressi sono un insieme di parametri di qualità provenienti dai panel test effettuati su campioni di oli extra vergini di oliva e analisi mediante gascromatografia su di essi. In dettaglio, la metodologia proposta è illustrata schematicamente nella seguente figura ed è composta dalle quattro fasi:

1. Panel test (PT)
2. Gascromatografia (GC)
3. Rete supervisionata "Multi Layer Perceptron" (MLP)
4. Rete non supervisionata "Self Organizing Map" (SOM)

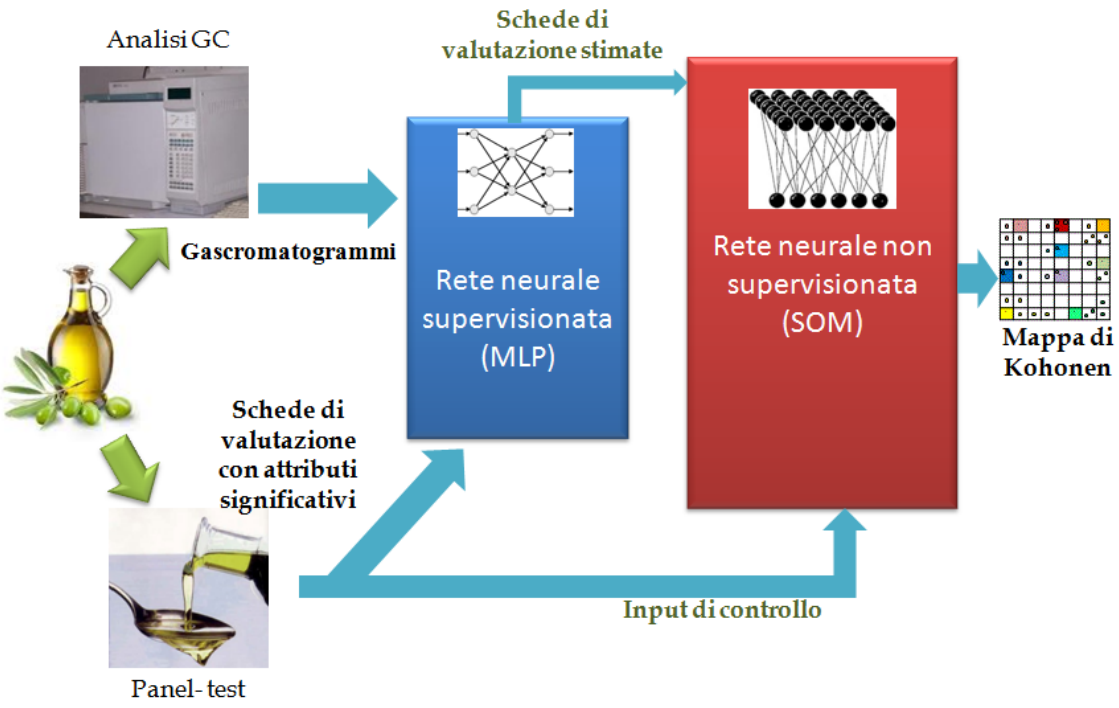


Figura 32
Modello logico di implementazione delle reti neurali con architettura ibrida.

Per ottenere questo obiettivo specifico, sono state utilizzate due elaborazioni matematiche, entrambe definite nell'ambito delle reti neurali artificiali: una rete Multi Layer Perceptron (MLP) supervisionata, e una rete Self Organizing Map (SOM), senza supervisione.

In particolare, le fasi principali sono due:

1. Nella prima, i risultati del panel test, su un numero di campioni di riconosciuta qualità internazionale [34], sono correlati alla loro analisi gascromatografica. Questa rete neurale è strutturalmente in grado di riprodurre, con buona approssimazione, la classificazione di un panel. Partendo dai suoi gascromatogrammi, la rete MLP è in grado di classificare un campione diverso da quelli utilizzati per l'addestramento della rete stessa.
2. Nella seconda si cerca una serie di parametri di sintesi su cui gli assaggiatori esperti del panel test sono chiamati a classificare la qualità organolettica dell'olio extra vergine di oliva. Questo scopo può essere raggiunto utilizzando una rete non supervisionata con mappa di Kohonen. L'ingresso della rete neurale MLP è il gascromatogramma. L'uscita

della rete supervisionata è l'ingresso della rete non supervisionata. Nella fase di addestramento della rete non supervisionata, gli ingressi sono solo i panel test.

L'intero sistema è "tarato" sui panel test di riferimento i cui risultati vengono utilizzati per addestrare la rete supervisionata. Lo scopo del sistema proposto è quello di automatizzare (disseminazione metrologica) e semplificare la classificazione organolettica mantenendo come riferimento metrologico il panel test. Quest'ultimo può essere considerato un vero e proprio sistema metrologico standard (considerando l'alto numero di caratteristiche richieste nel questionario di valutazione) mentre le percezioni degli assaggiatori costituiscono le sollecitazioni del "sistema metrologico".

Per permettere l'accesso ad un costoso processo di valutazione degli oli prodotti da piccole aziende, si propone di "disseminare" le proprietà del sistema metrologico rappresentato dal panel test.

Entrambe le reti neurali devono essere convenientemente dimensionate ed addestrate allo scopo di garantire una buona capacità di generalizzazione. Questo lavoro esplora la possibilità di istituire una metrologia più semplice e più obiettiva rispetto alla metrologia classica espressa dai panel test, che non è sempre accessibile. Considerando il grande aumento del consumo di olio extra vergine di oliva nei paesi del Mediterraneo ed in tutto il mondo per il suo gusto ed aroma delizioso, la necessità di valutarli è pressante. Ora questa valutazione è realizzata da sistemi molto costosi . I composti volatili danno luogo a un giudizio sensoriale che riguardano il gusto e l'olfatto umano. L'uso della tecnica gascromatografica dello spazio di testa consente l'analisi e l'identificazione di molti componenti che contribuiscono al "flavour" dell'olio di oliva. I vantaggi della tecnica dello spazio di testa sono molteplici: l'estrazione diretta del liquido o solido viene evitata e eliminata agendo nella fase vapore della matrice, non è necessaria la completa evaporazione del componente, il campione non viene degradato o alterato con la temperatura elevata o l'estrazione con solventi. Inoltre, questa tecnica fornisce una maggiore sensibilità perché i componenti volatili sono concentrati nella fase vapore.

Figura 33
Il prelievo dei vapori con l'opportuna siringa nella tecnica HS-GC.

3.2 La misura gascromatografica adottata

Negli ultimi anni , la necessità di procedure analitiche per valutare le caratteristiche organolettiche dell'olio vergine di oliva ha portato a diversi studi della sua frazione volatile [29]. Molti tentativi sono stati fatti per chiarire le relazioni tra gli attributi sensoriali percepiti dai valutatori in un olio vergine di oliva e la sua composizione volatile e il contenuto di polifenoli [35]. Questo tipo di composti comprende vari aldeidi, alcoli, furani, acidi, chetoni, esteri e può essere determinato da una varietà di tecniche cromatografiche: gascromatografia-spettrometria di massa, microestrazione in fase solida accoppiata alla gascromatografia, campionamento a spazio di testa dinamico e statico [14, 38, 36, 37]. Nel presente lavoro è stato impiegato il campionamento a spazio di testa statico (HS) [39]. Tale tecnica è quella che più si avvicina alle procedure di degustazione nel cavo oro-faringeo dei panelisti, dove si sviluppano gli aromi. Sono state eseguite analisi gascromatografiche HS ponendo ogni campione di 1,8 g di olio extra vergine di oliva in un flaconcino di vetro da 10ml.

Figura 34
La predisposizione di un campione di olio nel flacone di vetro all'interno della bilancia di laboratorio.

Poi la fiala è stata sigillata ermeticamente con un setto in PTFE (politetrafluoroetilene, meglio noto come Teflon®) e pre-incubate a 40°C per 1 ora, per simulare la condizione fisiologia dell'apparato orofaringeo di un assaggiatore.

Il vapore in equilibrio con il campione è stato estratto mediante una siringa Hamilton e subito inserito nella porta di iniezione del sistema gascromatografico a 250˚C e in modalità "splitless" (pressione di 25 psi - libbre per pollice quadrato) che consente l'introduzione dell'intero volume di campione iniettato in colonna. Le analisi sono state effettuate utilizzando un gascromatografo Agilent 7820A (Agilent Technologies, Santa Clara USA) utilizzando come gas di trasporto l'elio con un flusso di 6,5 ml/min e un rivelatore FID mantenuto a 300°C.

Figura 35
Il gascromatografo Agilent 7820A.

La frazione volatile è stata trasferita su una colonna capillare non polare (5% fenile, 95% dimetilpolisiloxano) , con le seguenti specifiche:

- 30m di lunghezza;
- 0.32mm di diametro;
- 0,25μm di spessore del film.

La temperatura del forno viene tenuta a 75° C per 30s e programmata per salire di 20°C/min ad una temperatura finale di 200°C, che viene mantenuta per 120s. Qualitativamente, gran parte dei segnali sono stati assegnati a molecole organiche volatili confrontando gascromatogrammi di riferimento del produttore dello strumento e, successivamente, correlate al sapore caratteristico [26] in base a quanto disponibile in letteratura con analisi con colonne simili [40]. L'intera serie di molecole, rilevabili dalla colonna in uso, è mostrata in Appendice B.

3.3 La fase sperimentale preliminare

Il sistema presentato in questa ricerca è stato applicato, preliminarmente, a nove oli extra vergini di oliva, annata 2010, otto dei quali sono di alta qualità e monocultivar ed uno commerciale, identificato dalla lettera (H). Gli oli extravergine di oliva monocultivar hanno

le seguenti lettere di riferimento (per motivi di riservatezza sui prodotti, non sono state indicate le denominazioni commerciali):

- Ascolana tenera (A);
- Casaliva (B);
- Tonda Iblea (C);
- Ottobratica (D);
- Olivastra Seggianese (E);
- Carolea (F);
- Nocellara del Belice (G);
- Frantoio (I).

3.3.1 Il panel test

Usando la tavola di valutazione riportata in Appendice A, che prevede la valorizzazione di 149 parametri di qualità, sono stati eseguiti due panel test: uno da parte di 9 assaggiatori esperti ed uno da parte di 11 assaggiatori non esperti.

In particolare, nell'ambito delle persone che lavorano nel Dipartimento di Scienze, presso l'Università "Roma Tre", è stato realizzato un panel test di assaggiatori non esperti, scelti in parti uguali per sesso, età compresa tra 20 e 70 anni, e di diverse professioni: studenti, impiegati, docenti e visitatori occasionali. L'obiettivo è stato quello di confrontare il giudizio dei due panel (esperti e non esperti) e comprendere la correlazione tra la capacità di classificare di assaggiatori esperti e quella dei consumatori comuni

A titolo di esempio, i valori medi di alcuni parametri dei panel test esperti, sono riportati in Figura 36, divisi in sapori ed aromi.

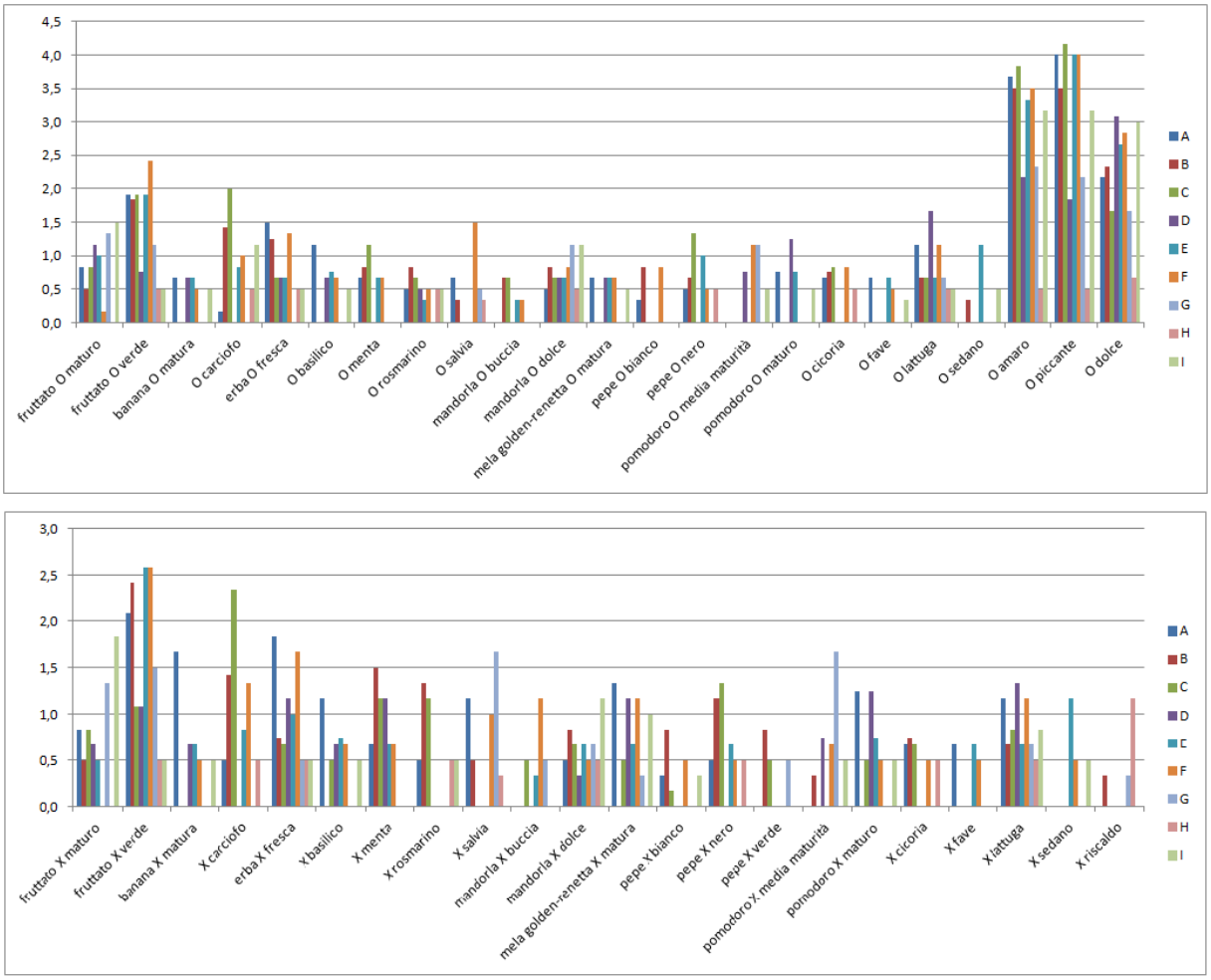


Figura 36
Punteggi medi di alcuni parametri del panel test degli esperti (sapori in alto ed aromi in basso).

I valori dei panel test, tutti compresi in una scala 0-5, sono stati riversati su un foglio di calcolo e predisposti per la successiva elaborazione.

In particolare, le tavole di valutazione erano molto sparse (in particolare quelle compilate dai pannellisti non esperti), in quanto solo alcuni parametri rispetto ai 149 totali sono stati valorizzati.

Per evitare di elaborare dati non significativi aumentando la complessità computazionale per le reti neurali che interverranno successivamente, sono stati eliminati i parametri con tutti i valori nulli o con valori molto bassi (inferiori a 1) inseriti da un solo pannellista.

Con tale filtraggio, i vettori degni N pannellisti (con N pari a 9 per gli esperti e 11 per i non esperti) sono stati concatenati "in serie" ed associati a ciascun olio, ottenendo:

- 9 vettori da 216 elementi, per il panel test degli esperti;
- 9 vettori da 121 elementi, per il panel test dei non esperti.

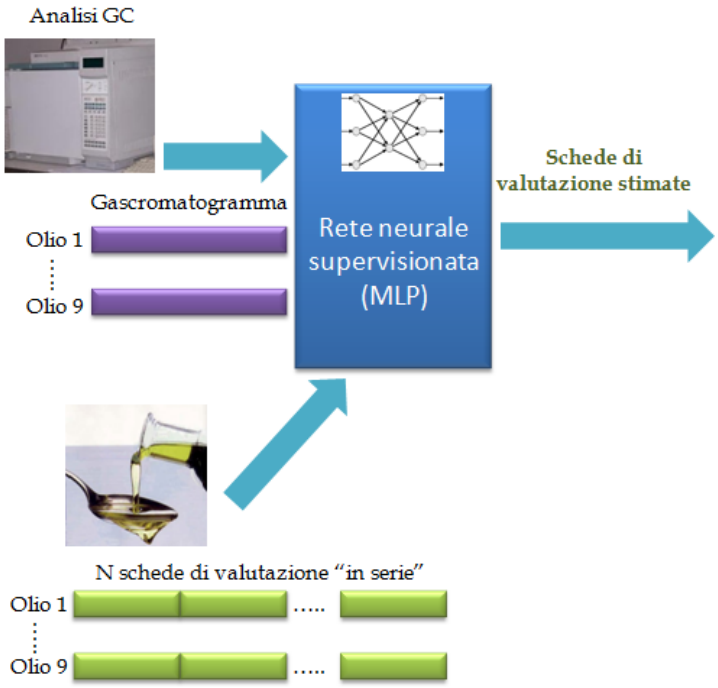


Figura 37
Schema di predisposizione dei dati per 9 oli con N pannellisti.

Le alternative a questa soluzione, che si è rilevata essere la migliore (vds. paragrafo 3.3.5), potevano essere le seguenti:

- addestrare la rete supervisionata considerando la media o la mediana dei parametri di valutazione valorizzati dai pannellisti;
- addestrare la rete supervisionata associando a ciascun olio gli N vettori dei panel test.

3.3.2 I gascromatogrammi

I campioni sono stati sottoposti a gas-cromatografia con la tecnica di spazio di testa statico [14] nell'iniezione della parte volatile. La complessità del Gas-cromatogramma è stata sintetizzata su 37 righe generate da molecole correlabili, da dati in letteratura e nel database del produttore del gascromatografo [39,44], coerentemente con la colonna scelta, a molti degli aromi previsti della scheda di valutazione del panel test. La identificazione delle righe dei gascromatogrammi che è stata presa in considerazione non pare escludere, in linea di principio, la possibilità che righe piccole e trascurate, potrebbero essere invece determinanti nella percezione organolettica.

L'analisi al gascromatografo ha fornito una risposta complessa dai campioni di olio extravergine di oliva. Sono stati considerati, in prima approssimazione, i 37 picchi corrispondenti ai sapori individuati in letteratura. Ogni picco,correlato alla presenza di una molecola, è stato associato alle caratteristiche sensoriali relative che sono riportate in Tabella B.1 nell'appendice B. A causa del limite di controllo della tecnica di spazio di testa statico [14] nell'iniezione della parte volatile, sono state eseguite diverse misure per ogni olio.

Le figure seguenti rappresentano i picchi massimi ottenuti da tutti i campioni; nelle figure i picchi sono numerati e sono stati indicati il valore massimo e minimo ottenuti dalla ripetizione della misura per ciascun campione, rappresentati in unità arbitrarie.

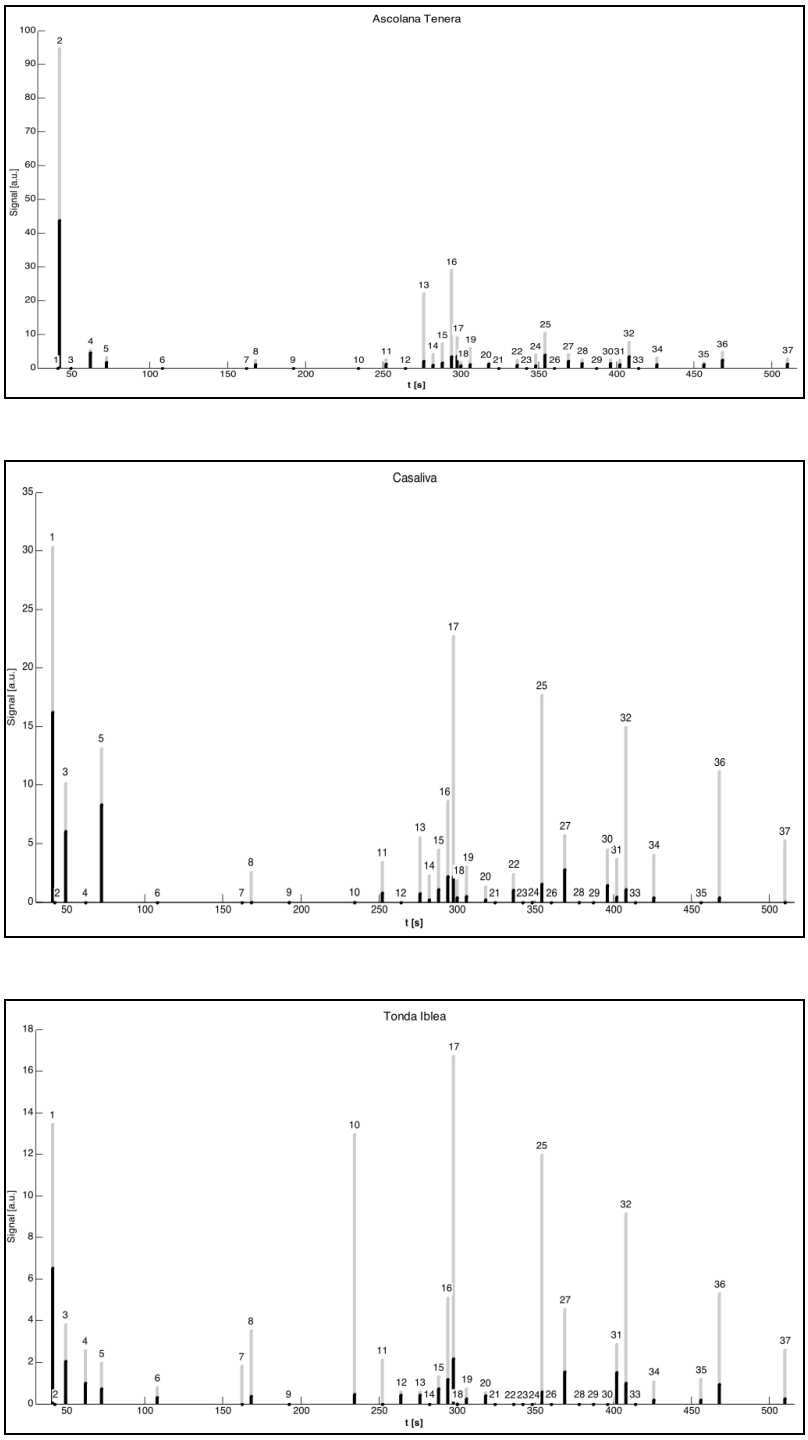


Figura 38
Gascromatogrammi degli oli "A", "B", "C".

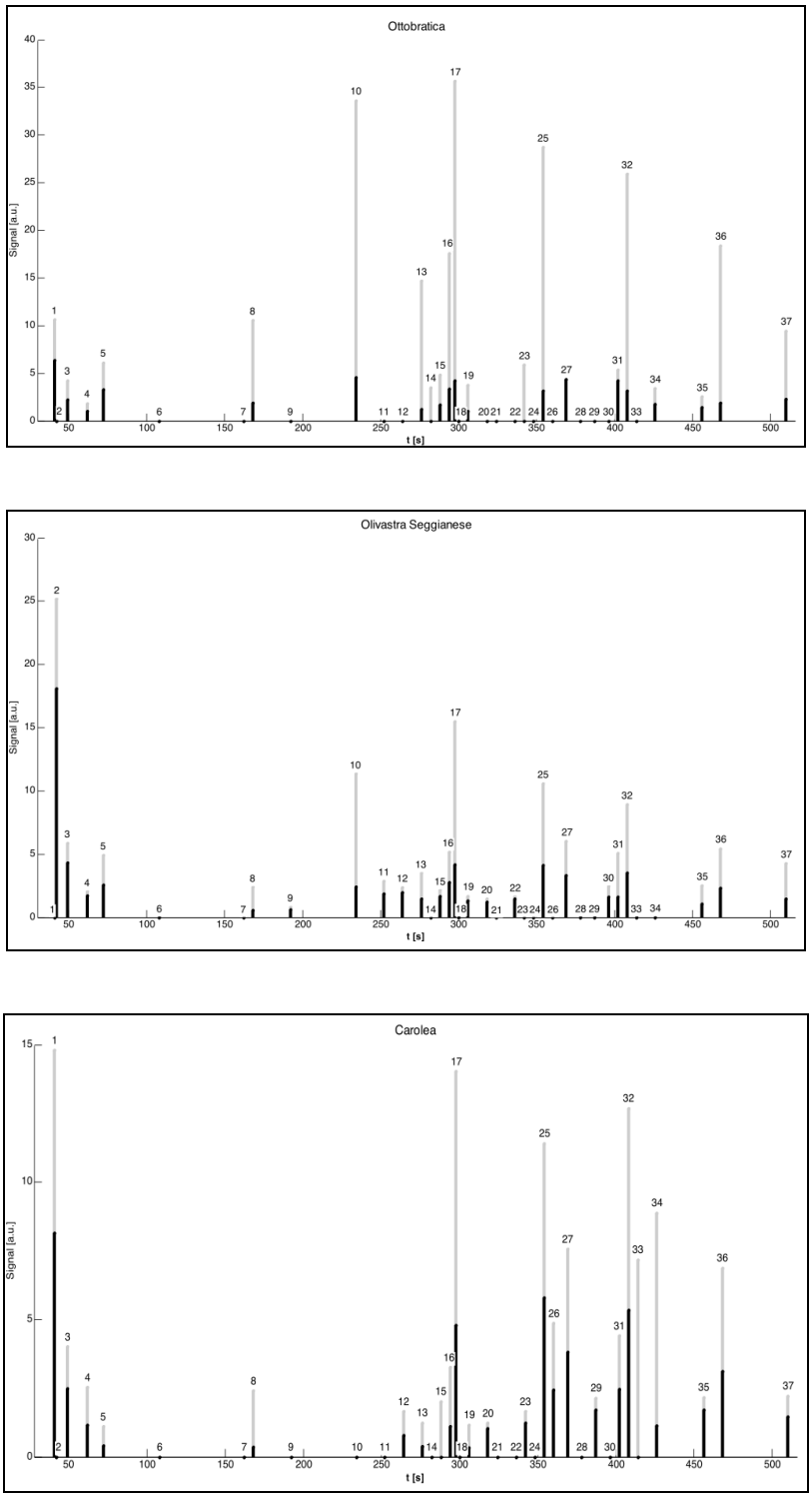


Figura 39
Gascromatogrammi degli oli "D", "E", "F".

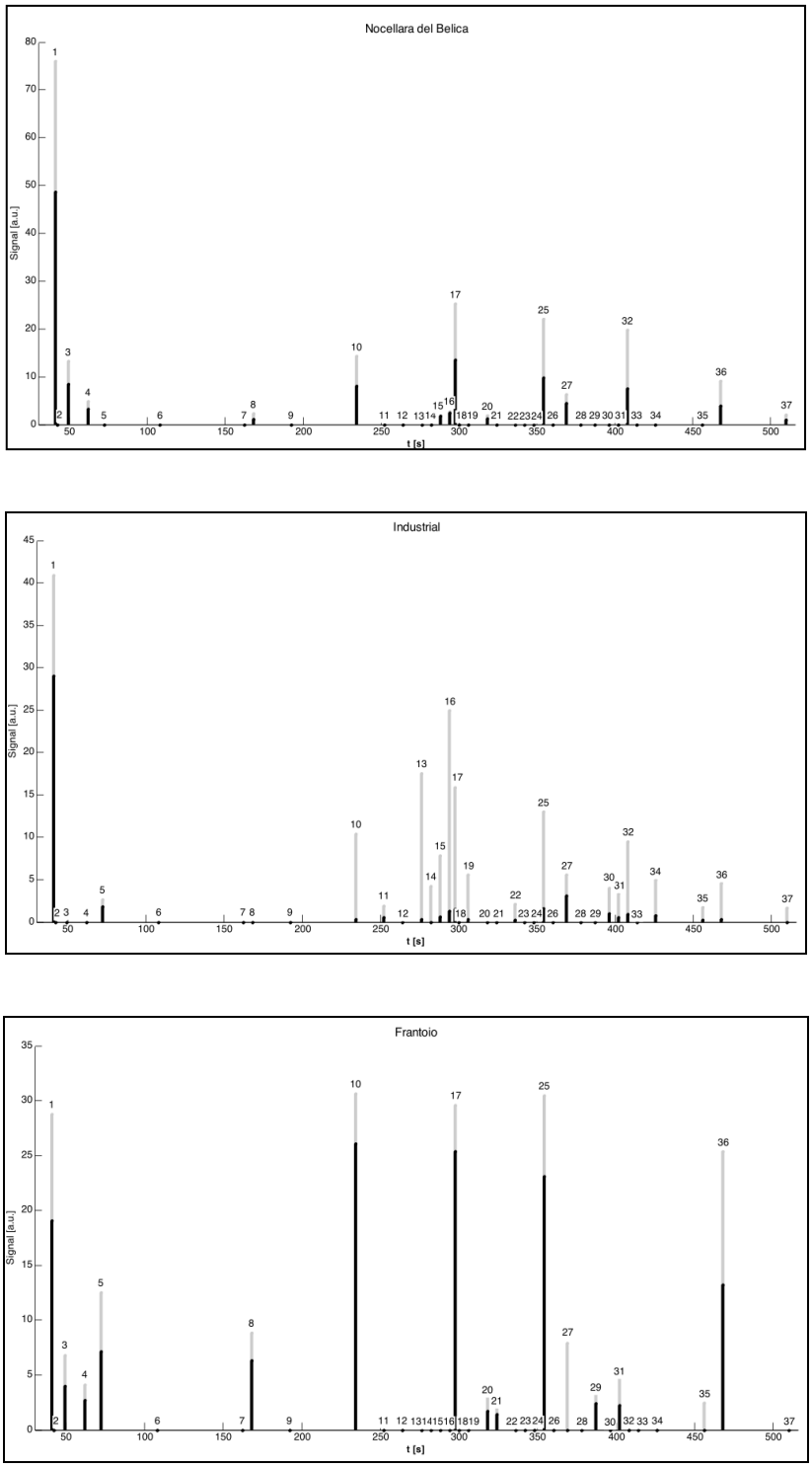


Figura 40
Gascromatogrammi degli oli "G", "H", "I".

Dai risultati del gascromatografo, sono stati ottenuti dei gascromatogrammi completi, costituiti da 111 valori (che comprendono anche i 37 picchi noti), i cui valori sono stati inseriti nella rete neurale supervisionata.

3.3.3 La rete neurale supervisionata

La rete supervisionata utilizza i gascromatogrammi di ciascun olio come ingresso ed i risultati dei panel test come obiettivo. La rete è strutturata in tre livelli.

Per modellare il comportamento dei pannellisti esperti, dopo un'attenta fase di ottimizzazione sulla dimensione dello strato nascosto e sulle funzioni di attivazione, è stata individuata l'architettura seguente:

- 1° strato: 111 neuroni con funzione di attivazione lineare (111 sono i valori estratti dal GC);
- 2° strato: 130 neuroni con funzione di attivazione iperbolica;
- 3° strato: 216 neuroni, con funzione di attivazione logistica (216 è il numero di valori significativi del PT).

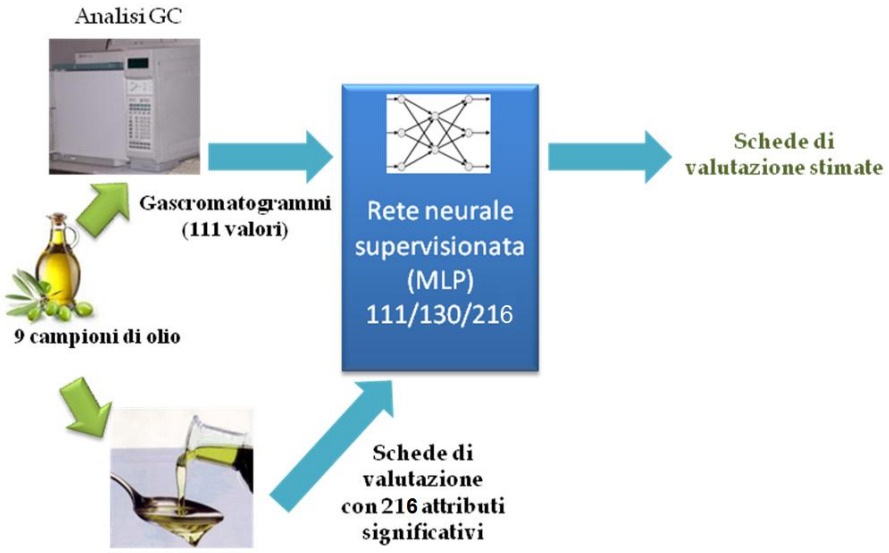


Figura 41
Lo schema di impiego della rete neurale supervisionata per simulare gli assaggiatori esperti.

I dati in ingresso rappresentano 111 valori, la cui ampiezza rappresenta la concentrazione dei componenti nell'olio. In uscita, la rete deve produrre una serie di risultati corrispondenti ai sapori ed aromi codificati nel panel test. Il numero di neuroni nello strato nascosto è stato determinato sperimentalmente perché è strettamente correlato al caso in studio. Pochi neuroni possono rendere la rete non in grado di generare il modello atteso, al contrario un numero troppo elevato potrebbe creare un "sovradattamento", ossia predizioni inadeguate per casi generici. Sono stati scelti 130 neuroni [45]. Un corretto dimensionamento della rete è fondamentale per creare un modello in grado di correlare i parametri di ingresso ed uscita.

La procedura richiede che sia l'analisi chimica che il panel test siano eseguite sullo stesso campione.

La procedura di addestramento viene ottenuta associando ad ogni ingresso il panel test corrispondente e ripetuta per più cicli. La regola di apprendimento è basato sull'algoritmo di retro-propagazione e del gradiente coniugato discendente che aggiorna i pesi delle connessioni tra neuroni creando una corrispondenza tra ingressi ed uscita attesa.

In particolare, dopo innumerevoli tentativi, immettendo in ingresso 8 gascromatogrammi per il training ed 1 gascromatogramma, relativo al campione (I), per il test , l'addestramento che ha prodotto i migliori risultati, è stato quello eseguito in due fasi:

- algoritmo back propagation di 100 cicli con learning rate η=0,01 e momentum β=0,3;
- algoritmo del gradiente coniugato discendente di 500 epoche, che raggiunge il test error rate E_{test}= 0,278 dopo 25 cicli.

Allo stesso modo, per modellare il comportamento dei pannellisti non esperti, dopo un'attenta fase di ottimizzazione sulla dimensione dello strato nascosto e sulle funzioni di attivazione, è stata individuata l'architettura seguente che ha fornito i risultati migliori:

- 1° strato: 111 neuroni con funzione di attivazione lineare (111 sono i valori estratti dal GC);
- 2° strato: 130 neuroni con funzione di attivazione iperbolica;

- 3° strato: 121 neuroni, con funzione di attivazione logistica (121 è il numero di valori significativi del PT).

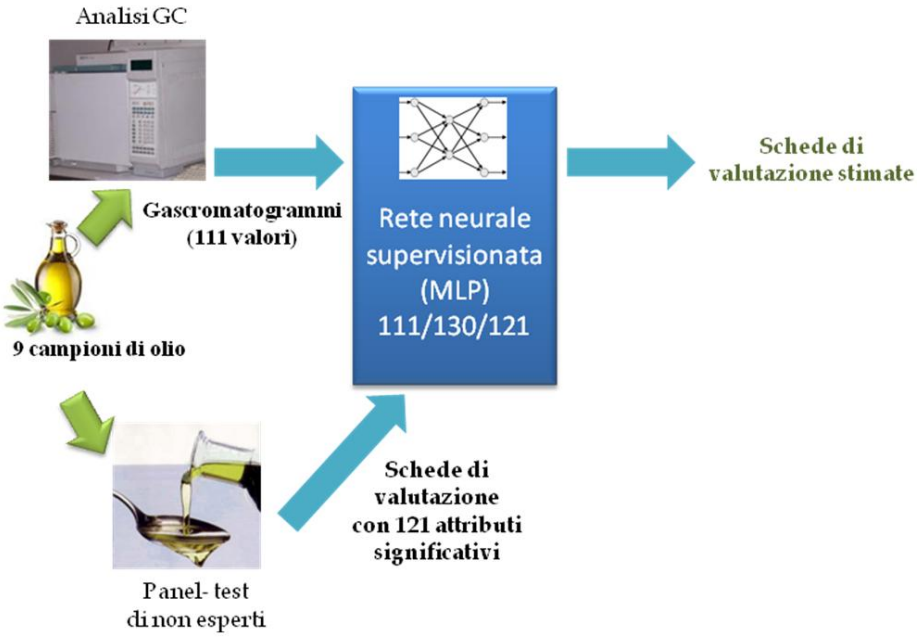


Figura 42

Lo schema di impiego della rete neurale supervisionata per simulare gli assaggiatori non esperti.

La procedura di addestramento viene ottenuta associando ad ogni ingresso il panel test corrispondente e ripetuta per più cicli. La regola di apprendimento è basato sull'algoritmo di retro-propagazione e del gradiente coniugato discendente che aggiorna i pesi delle connessioni tra neuroni creando una corrispondenza tra ingressi ed uscita attesa.

In particolare, dopo innumerevoli tentativi, immettendo in ingresso 8 gascromatogrammi per il training e 1 gascromatogramma per il test , l'addestramento che ha prodotto i migliori risultati, è stato quello eseguito in due fasi:

- algoritmo back propagation di 100 cicli con learning rate η=0,01 e momentum β=0,3;
- algoritmo del gradiente coniugato discendente di 500 epoche, che raggiunge il test error rate E_{test}= 0,118 dopo 71 cicli.

Queste reti neurali sono particolarmente robuste rispetto alle variazioni di ampiezza degli ingressi, infatti si è constatato che gascromatogrammi ripetuti sullo stesso campione

fornivano medesimi risultati di predizione in uscita e che attivavano i medesimi neuroni sulla mappa di Kohonen.

Nella prossima figura viene mostrato l'errore quadratico calcolato su ciascun parametro del panel test eseguito dagli assaggiatori esperti, rispetto ai valori corrispondenti predetti dalla rete neurale supervisionata.

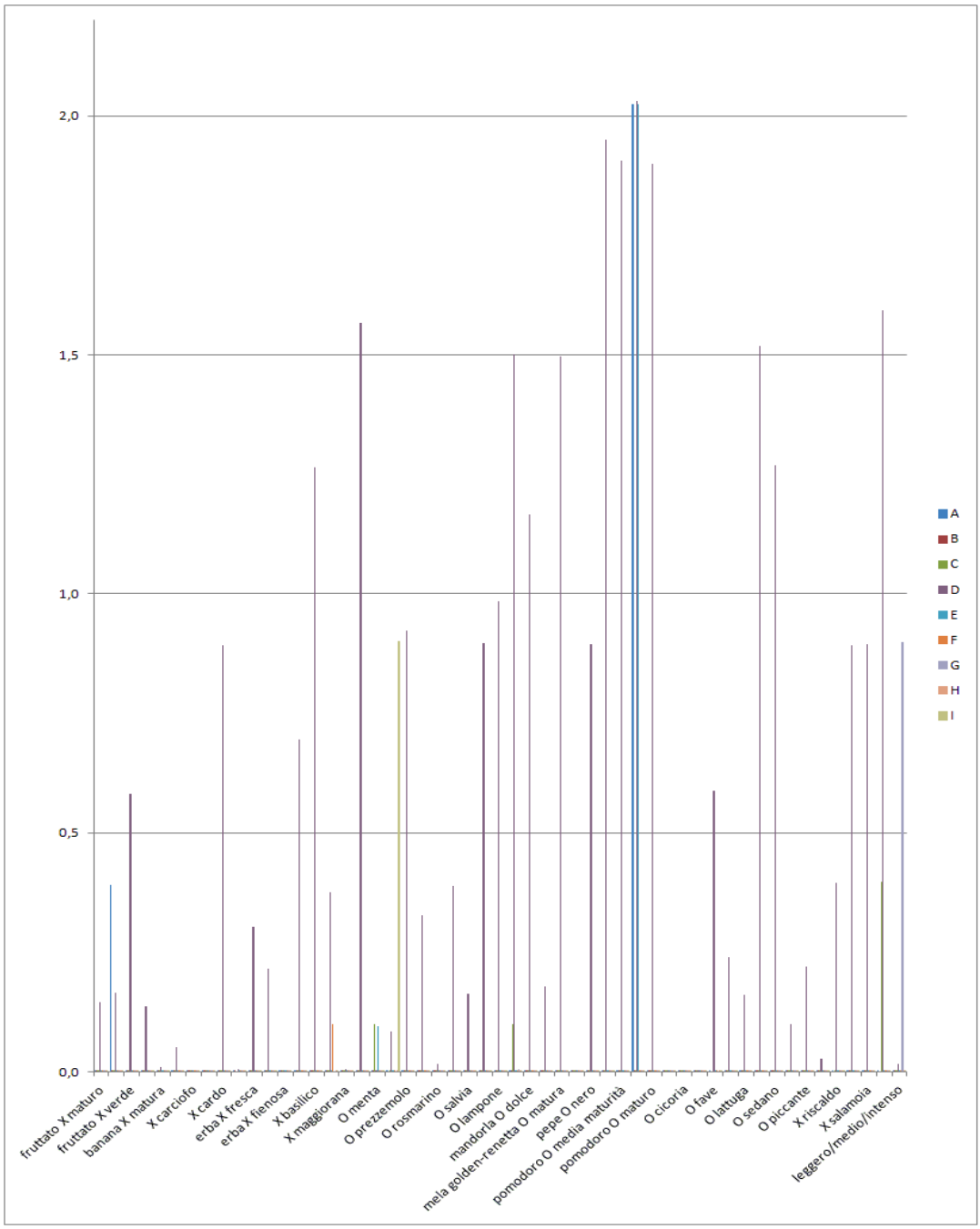


Figura 43
Errore quadratico dei parametri sul panel test degli assaggiatori esperti
(sapori contraddistinti dal simbolo "O" e aromi dal simbolo "X").

Analogamente, nella prossima figura viene mostrato l'errore quadratico calcolato su ciascun parametro del panel test eseguito dagli assaggiatori non esperti, rispetto ai valori corrispondenti predetti dalla rete neurale supervisionata.

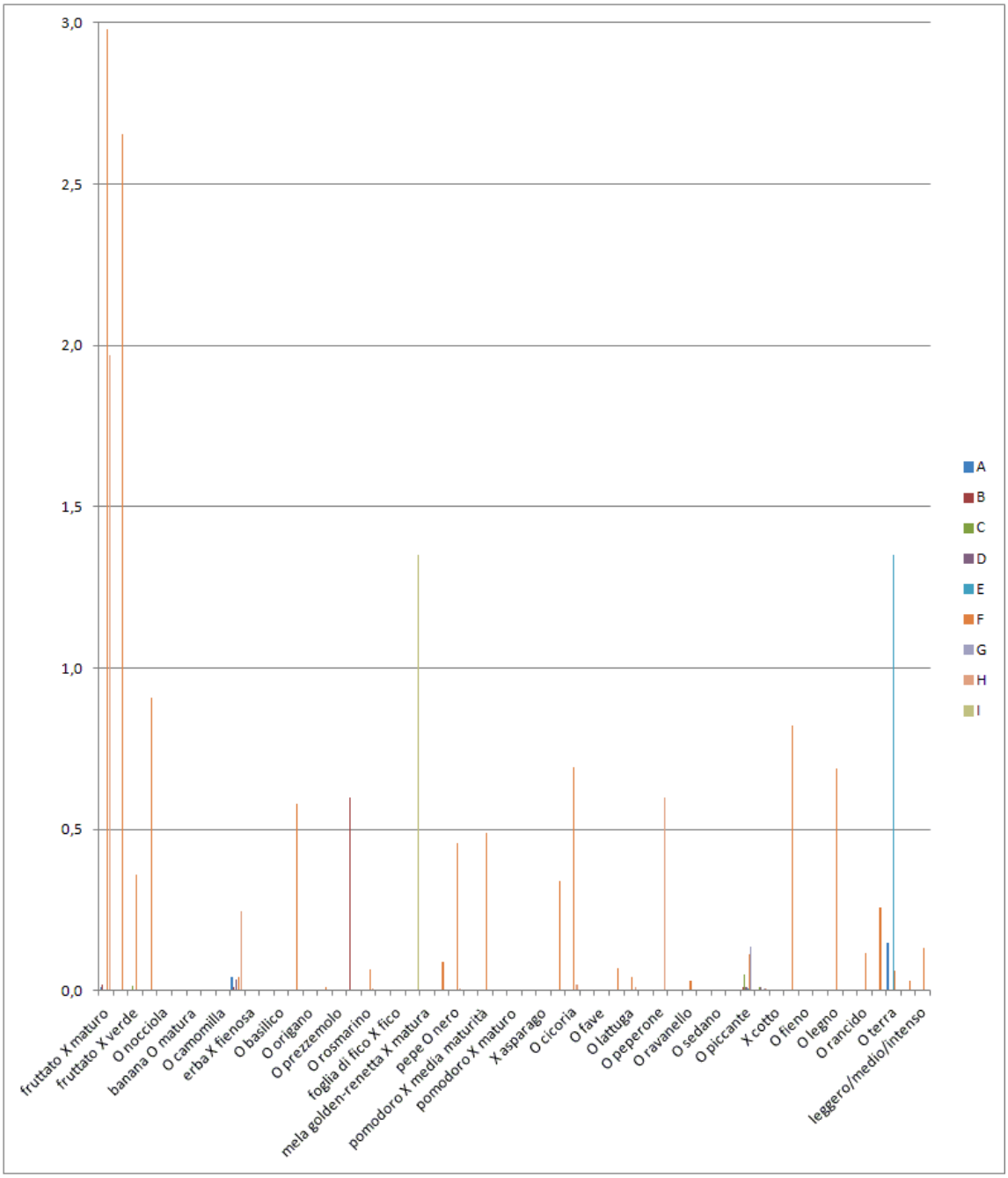


Figura 44
Errore quadratico dei parametri sul panel test degli assaggiatori non esperti
(sapori contraddistinti dal simbolo "O" e aromi dal simbolo "X").

Dal confronto delle due ultime immagini e dei valori di errore quadratico E_{test} per le due reti supervisionate si evince che la rete relativa al panel test degli assaggiatori non esperti, grazie ad un ridotto numero di parametri significativi valorizzati sulle tabelle, ha prestazioni leggermente migliori rispetto alla rete relativa al panel test degli assaggiatori esperti.

Quanto indicato in questo paragrafo implementa, di fatto, l'automazione di un panel test esperto, che è limitato solo dal tipo di colonna gascromatografica in uso, in quanto in grado di evidenziare solo alcune delle molecole che compongono i campioni di olio.

3.3.4 La rete non supervisionata

Per proiettare i risultati ottenuti nel paragrafo precedente su una mappa, è stata impiegata una rete neurale non supervisionata. Le dimensioni della mappa di uscita sono state scelte in base al numero di gruppi di similitudine mostrati perché le reti autorganizzanti tendono a distribuire gli ingressi su tutta la mappa. L'autorganizzazione dei dati è tale che almeno due "criteri" di classificazione sono certamente individuabili sulla mappa: uno relativo all'asse orizzontale e l'altro alla verticale. L'identificazione di questi due criteri può essere intelligibile solo andando a verificare un criterio predominante di ordinazione lungo gli assi, tenendo conto che il parametro identificato è sempre crescente o decrescente. Talvolta, è anche possibile identificare un terzo asse di classificazione.

L'obiettivo è quello di individuare i parametri interni di autorganizzazione attraverso l'applicazione dei risultati dei panel test nella rete non supervisionata. La classificazione dei parametri dipende la dimensione della mappa di Kohonen, che non rappresenta un sistema ortonormale, ma la capacità di questa metodologia è concreta. Questo è stato messo in atto utilizzando i risultati dei due panel test (esperti e non esperti) e le predizioni ottenute a partire dai gascromatogrammi sui medesimi oli extra vergini di oliva.

Pertanto, gli stessi valori dei parametri del panel test, utilizzati per l'addestramento supervisionato, vengono utilizzati come input di una rete non supervisionata con mappa di Kohonen di dimensione arbitrariamente scelta di 10x10 neuroni e sono stati visualizzati tutti gli ingressi disponibili, connessi agli 8 oli di riferimento.

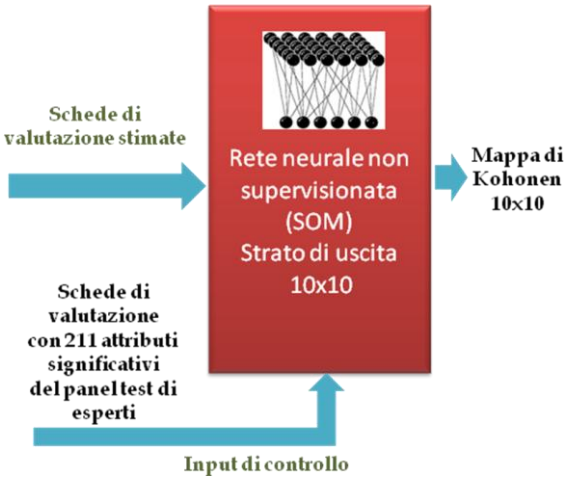


Figura 45
Lo schema di impiego della rete neurale non supervisionata
per proiettare i risultati degli gli assaggiatori esperti.

In questo lavoro, è stata usata una rete neurale di Kohonen con i seguenti parametri che hanno fornito i migliori risultati di separazione:

- *Fase 1* - addestramento di 100 cicli
  - $\alpha^0 = 0.1$ decrescente fino a $\alpha^{100}=0.02$;
  - $v^0_r = 3$ decrescente fino a $v^{100}_r = 1$;
- *Fase 2* - addestramento di 1000 cicli
  - $\alpha^0 = 0.1$ decrescente fino a $\alpha^{100}=0.01$;
  - $v^0_r = v^{1000}_r = 0$.

Nel caso di assaggiatori esperti, la mappatura dei panel test realmente eseguiti è rappresentata nella seguente figura, in cui sono rappresentate anche le posizioni dei parametri di classificazione predominanti.

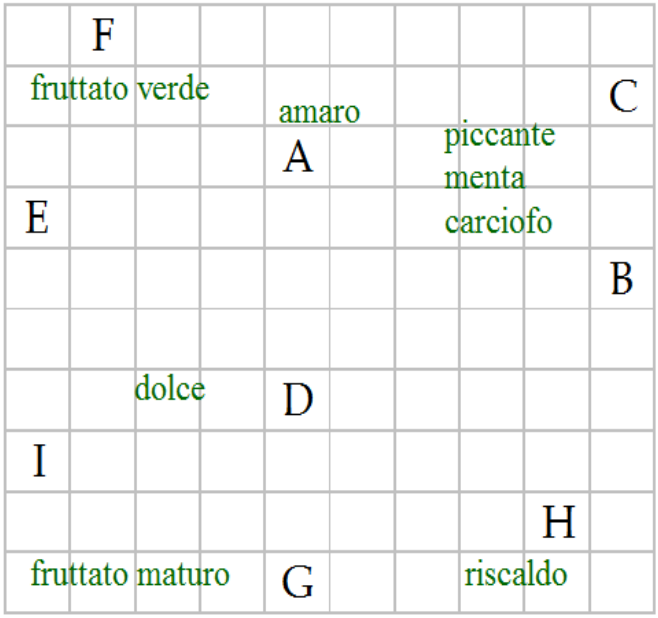


Figura 46
Classificazione non supervisionata da panel test reali di assaggiatori esperti.
(addestramento con 9 campioni, compreso il campione di test "I").

Dai valori espressi in occasione del panel test e dalla classificazione rappresentata in figura, è possibile estrapolare una interpretazione della mappa. Frutto di tale interpretazione è l'individuazione presunta di più assi di classificazione, tra i quali: un asse "fruttato verde" → "fruttato maturo"; uno "fruttato" → "piccante"; uno "fruttato" → "riscaldo"; che sintetizzano caratteristiche che si sviluppano dall'una all'altra parte della mappa.

Questo aspetto evidenzia il problema oggettivo relativo al fatto che il panel test è uno "standard multiplo", sede, cioè, di un grande numero di caratteristiche organolettiche che viene affrontato attraverso lo strumento delle reti neurali artificiali "non supervisionate". Queste ultime aiutano ad una diversificazione dei campioni che stimolano il panel test e poi ne permettono una valutazione comparativa interna, con l'intento di automatizzare tale processo e quindi di fornire la possibilità di "disseminare lo standard". La rete di Kohonen viene utilizzata solo come strumento di visualizzazione efficace della risposta del panel test.

Per verificare la capacità della rete neurale artificiale "non supervisionata" di classificare correttamente, sono stati utilizzati nell'addestramento solo 8 dei 9 campioni di olio disponibili: è stato escluso il campione "i".

La mappatura dei panel test predetti dalla rete supervisionata è rappresentata nella seguente figura, in cui il campione "i" non ha contribuito all'addestramento della rete.

	f								
									c
			a						
e									b
			d						
	i		g						h

Figura 47
Classificazione non supervisionata da panel test predetti di assaggiatori esperti.
(addestramento con 8 campioni e mappatura del campione "i").

Nella figura precedente sono riportati, con lettere in minuscolo, i risultati della classificazione. Il campione escluso, di cui si conosce la valutazione del panel test, è stato, poi, utilizzato per verificare la capacità di classificazione della mappa di Kohonen ed è riportato in colore grigio, con lo scopo di individuare la "oggettività" della classificazione. Rispetto alla prima mappatura (in cui i neuroni attivi sono contrassegnati da lettere in maiuscolo), quello che si evince chiaramente è che, al di là di uno spostamento verso sinistra di quasi tutte le classificazioni fatte con tutti i campioni, la "zona" di classificazione del campione "i" resta in basso a sinistra nella mappa di Kohonen.

Si noti inoltre come il campione commerciale (H) sia stato facilmente individuato dagli assaggiatori esperti, tramite la compilazione della tabella di valutazione, classificandolo con assenza di attributi positivi e la presenza di attributi negativi come il gusto di "riscaldo".

Analogamente, nel caso di assaggiatori non esperti, è stata replicata la medesima architettura.

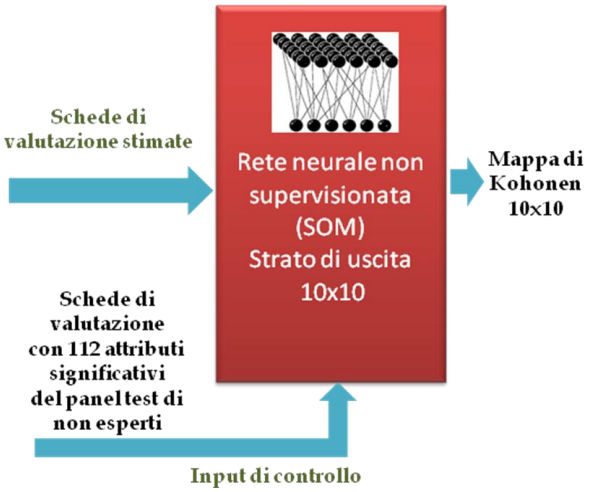


Figura 48
Lo schema di impiego della rete neurale non supervisionata
per proiettare i risultati degli gli assaggiatori esperti.

In questo caso, si è ottenuta la seguente mappatura dei panel test realmente eseguiti.

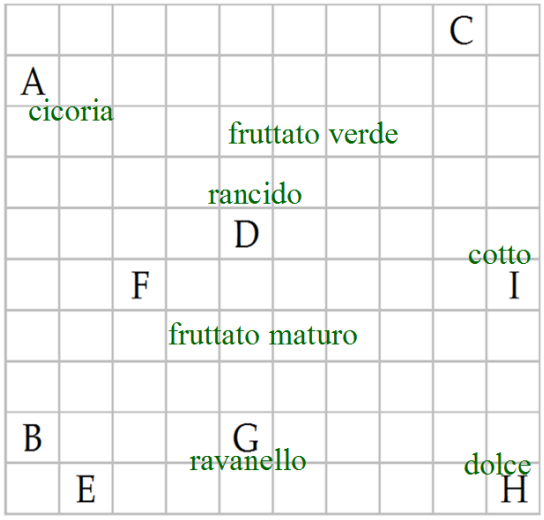


Figura 49
Classificazione non supervisionata da panel test reali di assaggiatori non esperti.
(addestramento con 9 campioni, compreso il campione di test "I").

Dai valori espressi in occasione del panel test e dalla classificazione rappresentata in figura, è possibile estrapolare una interpretazione della mappa. Frutto di tale interpretazione non è l'individuazione di più assi di classificazione, come nel caso del panel test di esperti, ma delle aree in cui predomina un determinato "flavour". Dalla presenza di piccoli cluster che corrisponde ad una similitudine percettiva dei campioni impiegati, sembra che la capacità

di classificare dei non esperti sia ridotta rispetto agli esperti, che hanno una maggiore "educazione" alla percezione sensoriale.

Anche in questo caso, per verificare la capacità della rete neurale artificiale “non supervisionata” di classificare correttamente, sono stati utilizzati nell’addestramento solo 8 dei 9 campioni di olio disponibili: è stato escluso il campione “i”.

La mappatura dei panel test predetti dalla rete supervisionata è rappresentata nella seguente figura, in cui il campione “i” non ha contribuito all’addestramento della rete.

	a							c	
				d					i
		f							
				g				h	
b	e								

Figura 50
Classificazione non supervisionata da panel test predetti di assaggiatori non esperti.
(addestramento con 8 campioni e mappatura del campione “i”).

Nella figura precedente sono riportati, con lettere in minuscolo, i risultati della classificazione. Il campione escluso, di cui si conosce la valutazione del panel test, è stato, poi, utilizzato per verificare la capacità di classificazione della mappa di Kohonen ed è riportato in colore grigio, con lo scopo di individuare la “oggettività” della classificazione. Rispetto alla prima mappatura (in cui i neuroni attivi sono contrassegnati da lettere in maiuscolo), quello che si evince chiaramente è che, al di là di uno spostamento verso sinistra di quasi tutte le classificazioni fatte con tutti i campioni, la “zona” di classificazione del campione “i” resta al centro a sinistra nella mappa di Kohonen.

Si noti inoltre come il campione commerciale (H) sia stato facilmente individuato dagli assaggiatori esperti, tramite la compilazione della tabella di valutazione, ma non tanto per

la presenza di attributi negativi, come nel caso degli assaggiatori esperti, quanto per la percezione del gusto "dolce".

Come si evince dalla figura seguente, che mette a confronto le due classificazioni eseguite da parte di assaggiatori esperti e non esperti, indipendentemente dalle interpretazioni "ex post" che possono essere intuite, le mappature sono confrontabili solo parzialmente, in quanto alcuni campioni hanno una posizione relativa analoga (vds. campioni "G", "D", "G", "H"), mentre altri no (vds. campioni "A", "E", "F") ed altri ancora una posizione invertita (vds. campioni "B", "I").

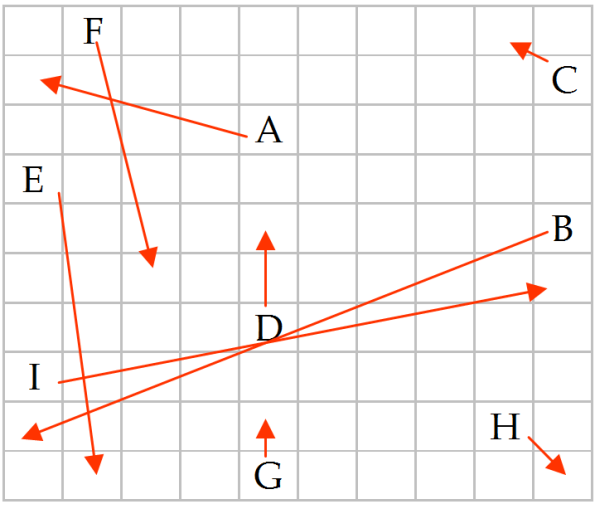


Figura 51
Classificazione non supervisionata da panel test reali di assaggiatori esperti con indicazione (frecce rosse) delle deviazioni rispetto all'analoga classificazione da parte di assaggiatori non esperti.

Dalle deviazioni rispetto alla posizione relativa sulla mappa degli assaggiatori esperti e dalla loro caratterizzazione percepita possono essere trovate le differenze geoculturali degli assaggiatori, aspetto molto importante del marketing se si pensa ad un impiego dell'olio extra vergine di oliva da parte dei consumatori comuni.

In conclusione dell'intero iter procedurale, conoscendo le capacità di generalizzazione delle reti neurali supervisionate, il gascromatogramma di un campione estraneo al file di apprendimento, fornisce un'uscita che, applicata alla mappa di Kohonen, posiziona il campione nello spazio bidimensionale di uscita, in un punto analogo a quella nella quale lo avrebbe posizionato il panel test reale, senza che questo sia stato effettivamente eseguito ed analizzato. Questa è esattamente la procedura di disseminazione della metrologia estratta

dal panel test. Quindi un panel test su un certo numero di campioni è senz'altro l'espressine di una metrologia organolettica, sempre numericamente migliorabile in base ai campioni di riferimento a disposizione.

3.3.5 Gli approcci alternativi

Come accennato precedentemente, le alternative alla soluzione scelta per la predisposizione dei dati sui quale la rete supervisionata avrebbe dovuto lavorare potevano essere le seguenti:

- addestrare la rete supervisionata considerando la media o la mediana dei parametri di valutazione valorizzati dai pannellisti;
- addestrare la rete supervisionata associando a ciascun olio gli N vettori dei panel test (dove N è il numero di pannellisti).

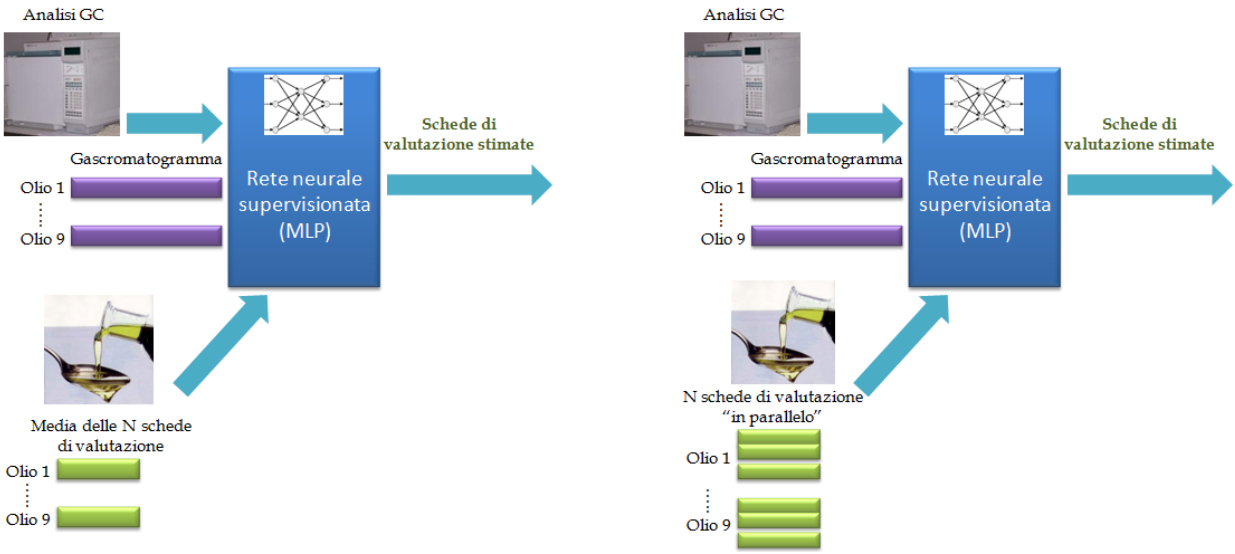


Figura 52
Approcci alternativi di predisposizione dei dati per 9 oli con N pannellisti
(approccio della "media" a sinistra, approccio del "parallelo" a destra).

Il primo approccio, che può sembrare il più intuitivo, in realtà comporta, nell'intero ciclo metodologico, una perdita di informazione legata alla variabilità del dato. Questo si

manifesta attraverso l'overfitting della rete supervisionata, cioè la rete converge interpolando i dati di training a scapito della capacità di generalizzazione.

A dimostrazione di ciò, per modellare il comportamento dei pannellisti esperti, ad esempio, dopo un'attenta fase di ottimizzazione sulla dimensione dello strato nascosto e sulle funzioni di attivazione, è stata individuata l'architettura seguente:

- 1° strato: 111 neuroni con funzione di attivazione lineare (111 sono i valori estratti dal GC);
- 2° strato: 60 neuroni con funzione di attivazione iperbolica;
- 3° strato: 24 neuroni, con funzione di attivazione logistica (24 è il numero di valori significativi del singolo PT).

In particolare, dopo innumerevoli tentativi, immettendo in ingresso 8 gascromatogrammi per il training e 1 gascromatogramma, relativo al campione (I), per il test , l'addestramento che ha prodotto i migliori risultati, è stato quello eseguito in due fasi:

- algoritmo back propagation di 100 cicli con learning rate η=0,01 e momentum β=0,3;
- algoritmo del gradiente coniugato discendente di 500 epoche, che raggiunge il test error rate E_{test}= 1,9942 (con $E_{training}$= 0,0002) dopo 166 cicli che rappresenta un errore di predizione circa 7 volte maggiore rispetto alla soluzione prescelta.

Il sostanziale degrado del test error si riflette nella mappatura di Kohonen dei panel test predetti e dei panel test realmente disponibili. Utilizzando gli stessi parametri descritti nel paragrafo 3.3.4 per la rete supervisionata, individuando con la lettera "i" il panel test predetto che non prende parte all'addestramento, si ottiene la seguente mappatura:

	i								
		F, f							
A, a					B, b		C, c		
E, e		D, d							
				H	h				
I							G	g	

Figura 53
Classificazione non supervisionata da panel test reali (lettere in maiuscolo) e predetti (lettere in minuscolo) di assaggiatori esperti (addestramento con 8 campioni e mappatura del campione "i").

Il campione escluso dall'addestramento, di cui si conosce la valutazione del panel test, è stato utilizzato per verificare la capacità di generalizzare della rete supervisionata. Rispetto alla mappatura ottenuta con la metodologia prescelta, quello che si evince chiaramente è che, pur rimanendo coerenti le adiacenze tra gli oli e la sovrapponibilità tra panel test predetti e reali, il panel test del campione "i" che non ha preso parte all'addestramento si sposta in maniera sostanziale rispetto alla posizione di riferimento, in quanto la rete supervisionata non è stata in grado di "generalizzare". Riscontro analogo si è ottenuto considerando i panel test dei non esperti, il cui risultato finale può essere ben sintetizzato con la seguente mappatura di Kohonen.

A, a									
				C	c				
D, d									
							I		
i		F, f							
E, e					G				H, h
	b	B				g			

Figura 54
Classificazione non supervisionata da panel test reali (lettere in maiuscolo) e predetti (lettere in minuscolo) di assaggiatori non esperti (addestramento con 8 campioni e mappatura del campione "i").

Risultati non soddisfacenti si sono ottenuti considerando anche la seconda ipotesi, cioè addestrare la rete supervisionata con le schede di valutazione dei panel test "in parallelo". In questo caso, a differenza dell'ipotesi precedente, vengono evidenziate le diversità di valutazione tra i 9 pannellisti, ciascuno caratterizzato da un vettore di 24 valori. In questo caso la rete supervisionata deve, per ogni olio, a partire da 9 vettori uguali di 111 valori (che sono i valori estratti dal GC) addestrarsi su 9 vettori diversi di 24 valori (che sono i valori significativi del PT espressi da ogni singolo pannellista). Per modellare il comportamento dei pannellisti esperti, dopo un'attenta fase di ottimizzazione sulla dimensione dello strato nascosto e sulle funzioni di attivazione, è stata individuata l'architettura seguente:

- 1° strato: 111 neuroni con funzione di attivazione lineare;
- 2° strato: 70 neuroni con funzione di attivazione iperbolica;
- 3° strato: 24 neuroni, con funzione di attivazione logistica.

In particolare, immettendo in ingresso 8 gascromatogrammi per il training ed 1 gascromatogramma, relativo al campione (I), per il test , l'addestramento che ha prodotto i migliori risultati, è stato quello eseguito in due fasi:

- algoritmo back propagation di 100 cicli con learning rate η=0,01 e momentum β=0,3;
- algoritmo del gradiente coniugato discendente di 500 epoche, che raggiunge il test error rate E_{test}= 0,554 dopo 8 cicli.

Tale risultato si proietta sulla mappa di Kohonen come mostrato nella figura seguente.

A	E	E	A	A	E	D	E	C	E
D		F	e	D	H	F, I	G	C	D
A	i	B	H	F, a	B		C, c	G	A
D	F		H, f	d	H	D	G	I	D
E	b	D, E	I	C	B		I	G	C
H	H	B	h	F	G		C	I	A, C
B	F		F	H	I		G	E, g	G
B	B	H	C	B	F		D	I	A
							I		A
I	C		F	H	B		G	G	A

Figura 55
Classificazione non supervisionata da panel test reali (lettere in maiuscolo) e predetti (lettere in minuscolo) di assaggiatori esperti (addestramento con 8 campioni e mappatura del campione "i").

Ovviamente una mappatura di questo genere ha scarsa utilità, se non quella di evidenziare l'eterogeneità dei giudizi dei pannellisti. La rete non supervisionata, infatti, proietta sulla mappa di Kohonen le 9 schede di valutazione di ogni pannellista eseguite per ciascuno dei 9 oli testati (lettere in maiuscolo) e le loro predizioni a partire dai dati ottenuti al GC (lettere in minuscolo). Avendo per ogni olio 9 gascromatogrammi uguali i cui valori target sono differenti fra loro, la rete neurale supervisionata tenta di predirne un'unica sintesi, identificata con la corrispondente lettera in minuscolo. Al contrario della prima ipotesi, in questo caso la rete ha un alto potere di generalizzazione, evidenziato da una test error nettamente inferiore. La predizione del campione "i" che non ha preso parte all'addestramento ha, infatti, una proiezione sulla mappa di Kohonen non molto difforme rispetto alle altre predizioni. Analogo risultato è stato riscontrato per i panel test dei non esperti, evidenziando maggiormente l'eterogeneità delle valutazioni degli assaggiatori connessa alla minore "educazione" alla percezione degli elementi caratterizzanti di un olio.

Capitolo 4

La fase sperimentale finale

La fase sperimentale preliminare, descritta nel precedente Capitolo, ha dimostrato la validità della metodologia proposta in questa ricerca, pur se incentrata su pochi oli di alta qualità e monocultivar ed un solo olio commerciale.

Per una maggiore completezza e bilanciamento del sistema, nella fase sperimentale della ricerca sono stati presi in considerazione un numero maggiore di oli, in particolare diciotto oli extra vergini di oliva, annata 2011 e 2012, dieci dei quali di alta qualità e monocultivar ed otto commerciali.

Gli oli extravergine di oliva utilizzati sono stati identificati con le seguenti lettere di riferimento (per motivi di riservatezza sui prodotti, non sono state indicate le denominazioni commerciali):

- Ottobratica 2012 (A);
- Commerciale 2012 (B);
- Ascolana tenera 2012 (C);
- Commerciale 2012 (D);
- Tonda Iblea 2012 (E);
- Commerciale 2012 (F);
- Nocellara del Belice 2012 (G);
- Commerciale 2012 (H);
- Frantoio 2012 (I);
- Commerciale 2012 (J);
- Carolea 2012 (K);
- Commerciale 2012 (L);
- Olivastra Seggianese 2012 (M);
- Commerciale 2012 (N);

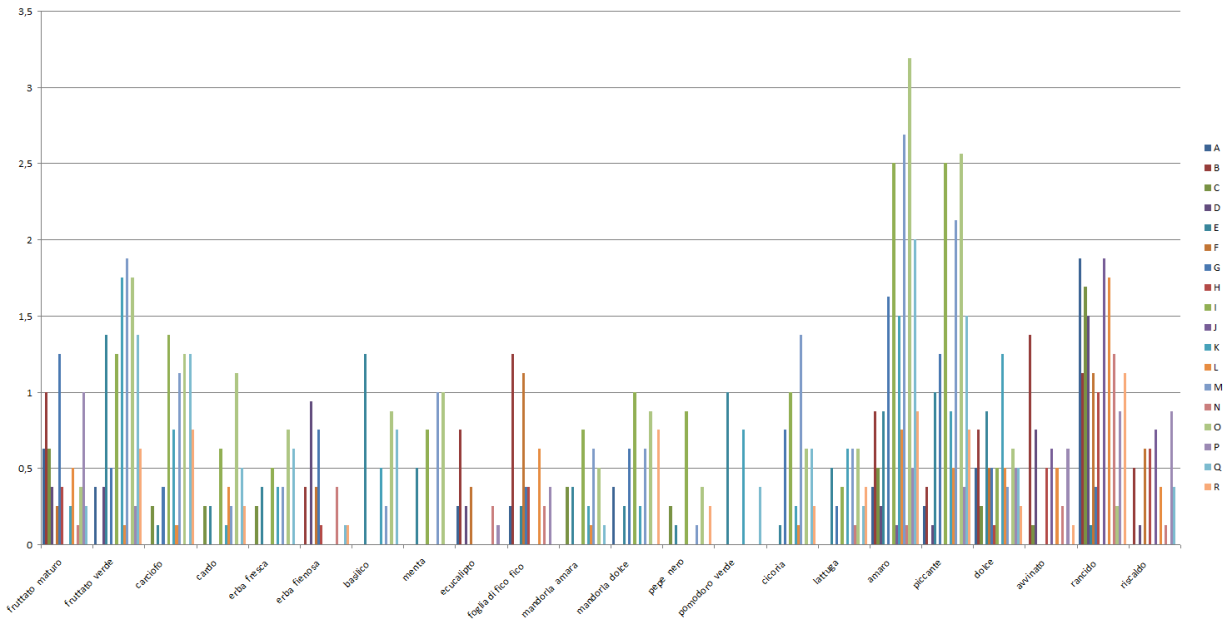
- Casaliva 2012 (O);
- Commerciale 2012 (P);
- Casaliva 2011 (Q);
- Olivastra Seggianese 2011 (R).

Con un tale numero di campioni di riferimento ci si aspetta una migliore taratura del sistema adottato e quindi una migliore classificazione rispetto alla fase sperimentale preliminare, particolarmente polarizzata verso gli oli di alta qualità e monocultivar.

4.1 Il panel test

Usando la tavola di valutazione riportata in Appendice A, già impiegata nella fase preliminare della sperimentazione, sono stati eseguiti due panel test: uno da parte di 8 assaggiatori esperti ed uno da parte di 10 assaggiatori non esperti (prescelte nell'ambito delle persone che lavorano nel Dipartimento di Scienze, in parti uguali per sesso, età compresa tra 20 e 70 anni, e di diverse professioni).

A titolo di esempio, i valori medi di alcuni parametri dei panel test esperti, sono riportati nella figura seguente, divisi in sapori ed aromi.



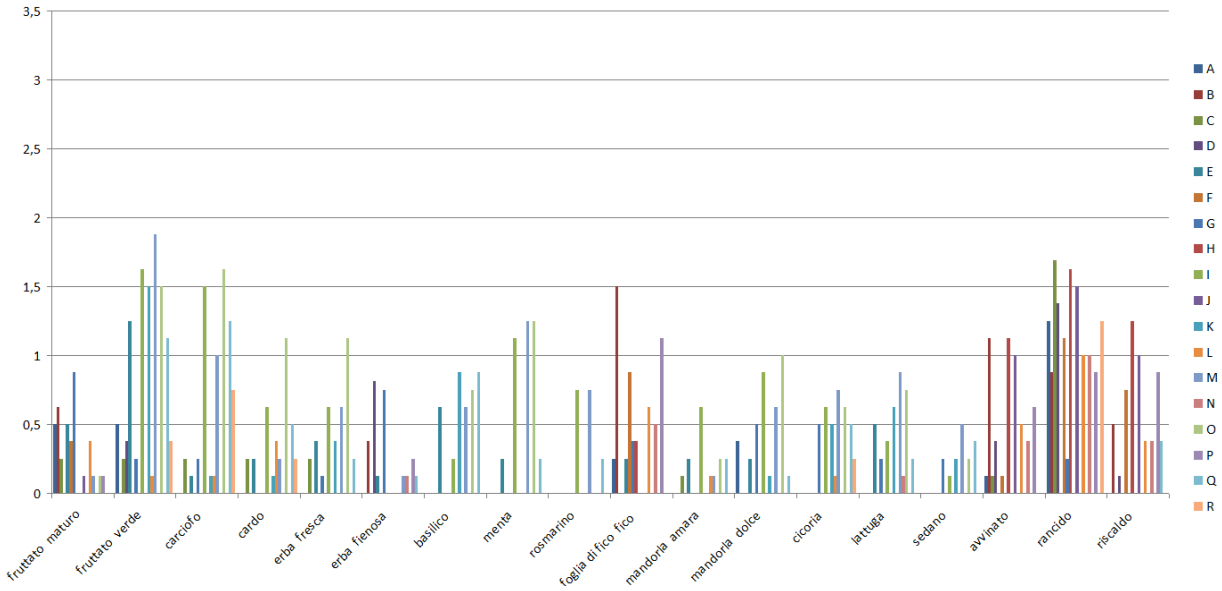


Figura 56
Punteggi medi di alcuni parametri del panel test degli esperti (sapori in alto ed aromi in basso).

I valori dei panel test, tutti compresi in una scala 0-5, sono stati riversati su un foglio di calcolo e predisposti per la successiva elaborazione.

In particolare, le tavole di valutazione erano molto sparse, in quanto solo alcuni parametri rispetto ai 149 totali sono stati valorizzati.

Per evitare di elaborare dati non significativi aumentando la complessità computazionale per le reti neurali che interverranno successivamente, sono stati eliminati i parametri con i valori meno significativi (la cui somma su tutti gli assaggiatori ha dato un valore pari o inferiori al 30% rispetto al valore massimo ammissibile).

Con tale filtraggio, i vettori dei singoli pannellisti sono stati concatenati ed associati a ciascun olio, ottenendo:

- 18 vettori da 352 elementi, per il panel test degli esperti;
- 18 vettori da 500 elementi, per il panel test dei non esperti.

4.2 I gascromatogrammi

I campioni sono stati sottoposti a gas-cromatografia con la tecnica dello spazio di testa statico [14] nell'iniezione della parte volatile. Indipendentemente dalla identificazione delle righe dei gascromatogrammi già descritta nel paragrafo 3.3 e già attuata in occasione della sperimentazione preliminare, sono stati presi in considerazione 18 gascromatogrammi corrispondenti ad altrettanti campioni di olio, con una definizione maggiore (dimensione del vettore pari a 214) rispetto alla fase sperimentale preliminare, per escludere la possibilità che anche le righe più piccole e trascurate possano in qualche modo influenzare la percezione organolettica.

Le figure seguenti rappresentano i picchi massimi, rappresentati in unità arbitrarie, ottenuti da tutti i campioni, con campionamento ogni 0,06s. A differenza di quanto indicato nella fase preliminare, avendo verificato l'ininfluenza delle variazioni dei valori di picco riscontrati tra misure ripetute, si riportano di seguito i gascromatogrammi dei 18 oli presi come campione, senza alcuna ripetizione della misura.

Come si può evincere dai grafici, i gascromatogrammi sono visivamente molto simili e al tempo stesso molto differenti fra loro. La similitudine è legata alla posizione dei picchi maggiori, al valore di base comune ed in certi casi alla forma dei picchi stessi. La differenza che più risalta, dai grafici, è la variazione dei valori di picco tra i vari campioni che, nella fase sperimentale preliminare, è stata riscontrata anche all'interno dei singoli campioni, tra una misura e l'altra, e che dipende della quantità di vapori iniettati nel gascromatografo. Ovviamente non è questa la differenza che ci aspettiamo colga la rete neurale supervisionata per distinguere gli oli tra loro e quindi fornire i valori attesi dei relativi panel test.

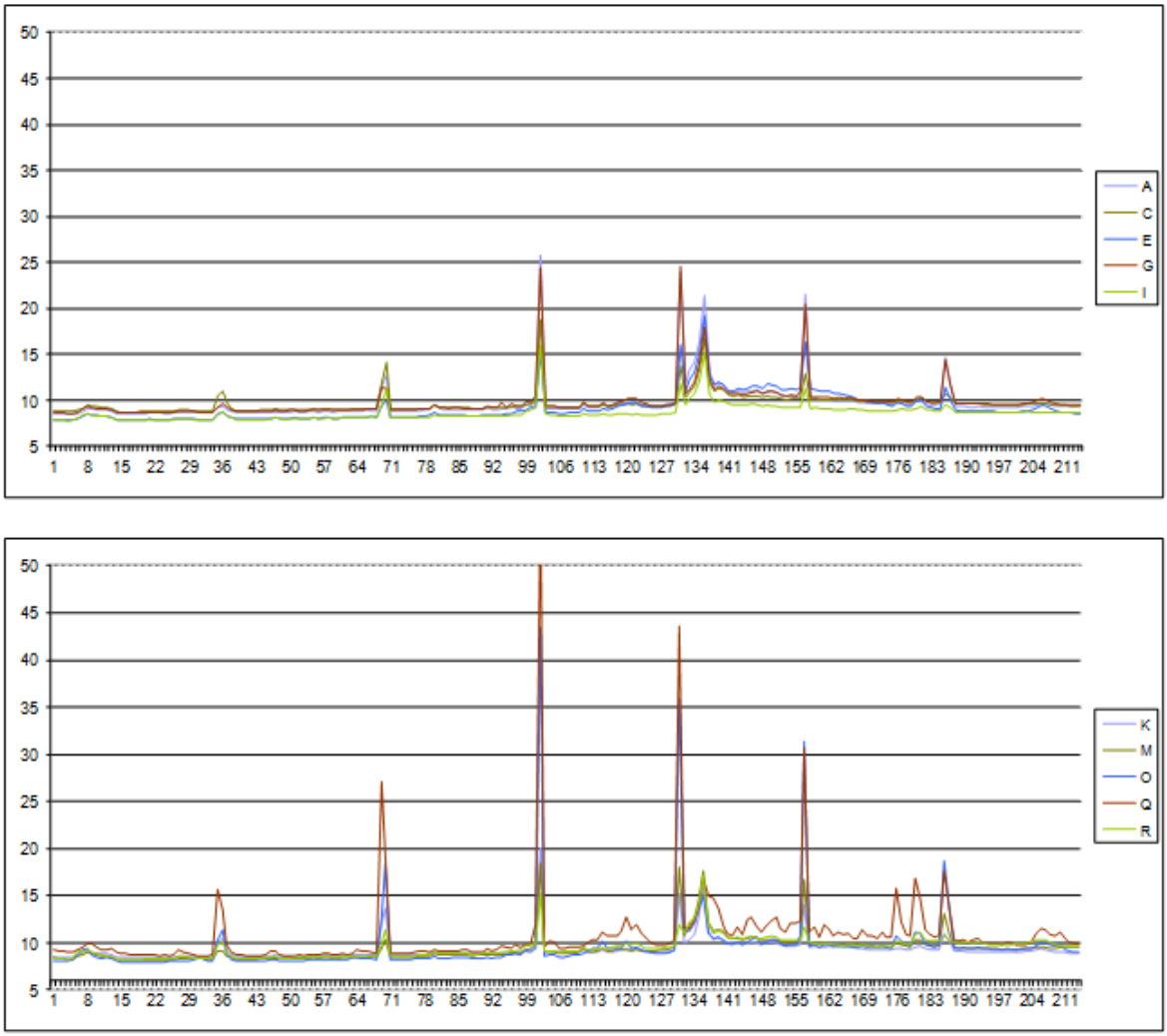


Figura 57
Gascromatogrammi dei 10 oli monocultivar.

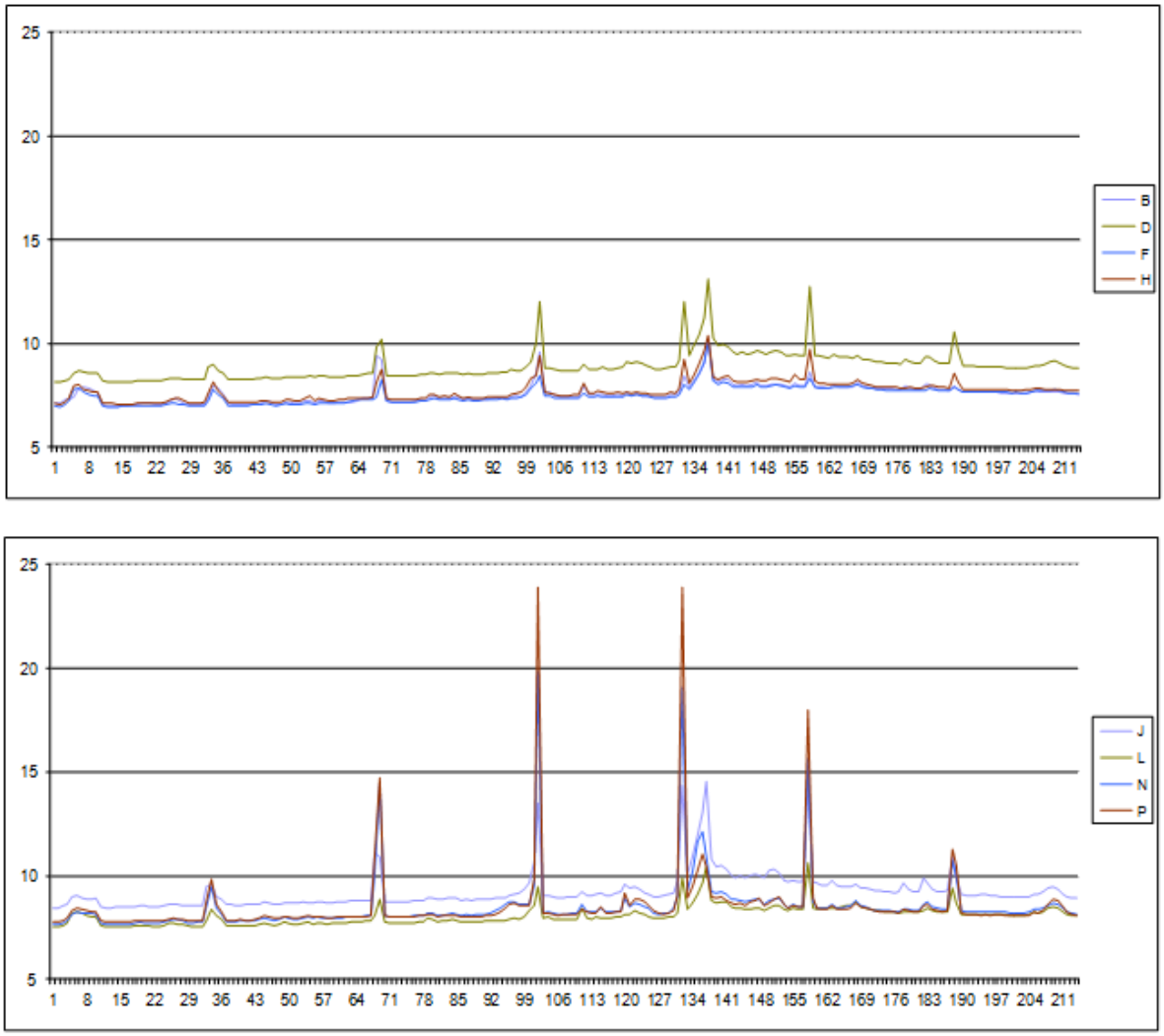


Figura 58
Gascromatogrammi degli 8 oli commerciali.

Dai risultati del gascromatografo, sono stati pertanto ottenuti 18 gascromatogrammi completi, ossia 18 vettori di lunghezza pari a 214 (che comprendono anche i 37 picchi noti), che saranno inseriti nella rete neurale supervisionata.

4.3 La rete neurale supervisionata

La rete supervisionata utilizza i gascromatogrammi di ciascun olio come ingresso ed i risultati dei panel test come obiettivo. La rete è strutturata in tre livelli.

Per modellare il comportamento dei pannellisti esperti, dopo un'attenta fase di ottimizzazione sulla dimensione dello strato nascosto e sulle funzioni di attivazione e sulla base dell'esperienza maturata nella fase preliminare, è stata individuata l'architettura seguente:

- 1° strato: 214 neuroni con funzione di attivazione lineare (214 sono i valori estratti dal GC);
- 2° strato: 260 neuroni con funzione di attivazione iperbolica;
- 3° strato: 352 neuroni, con funzione di attivazione logistica (352 è il numero di valori significativi del PT).

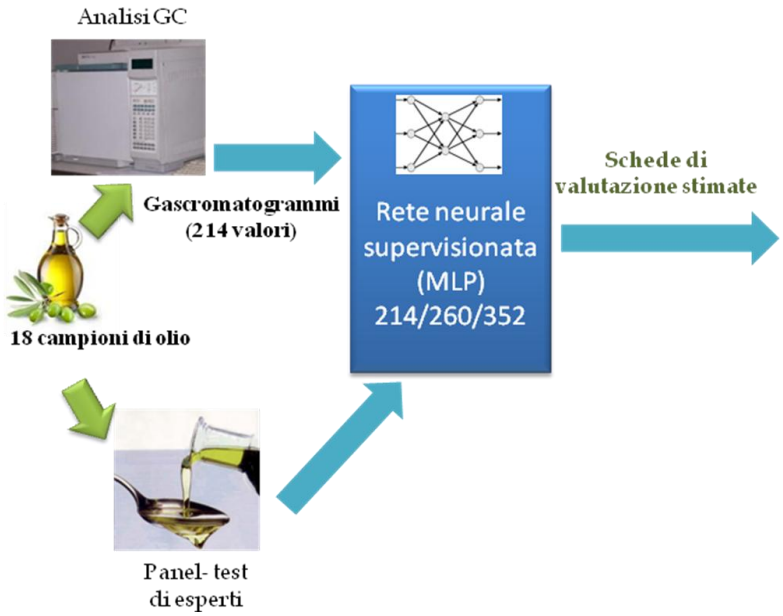


Figura 59
Lo schema di impiego della rete neurale supervisionata per simulare gli assaggiatori esperti.

Lo strato nascosto è stato determinato verificando il test error rate ed il training error al variare del numero di neuroni implementati su tale strato e scegliendo il punto in cui il compromesso fra i due parametri è migliore, considerando che il primo indica la capacità di generalizzare della rete neurale.

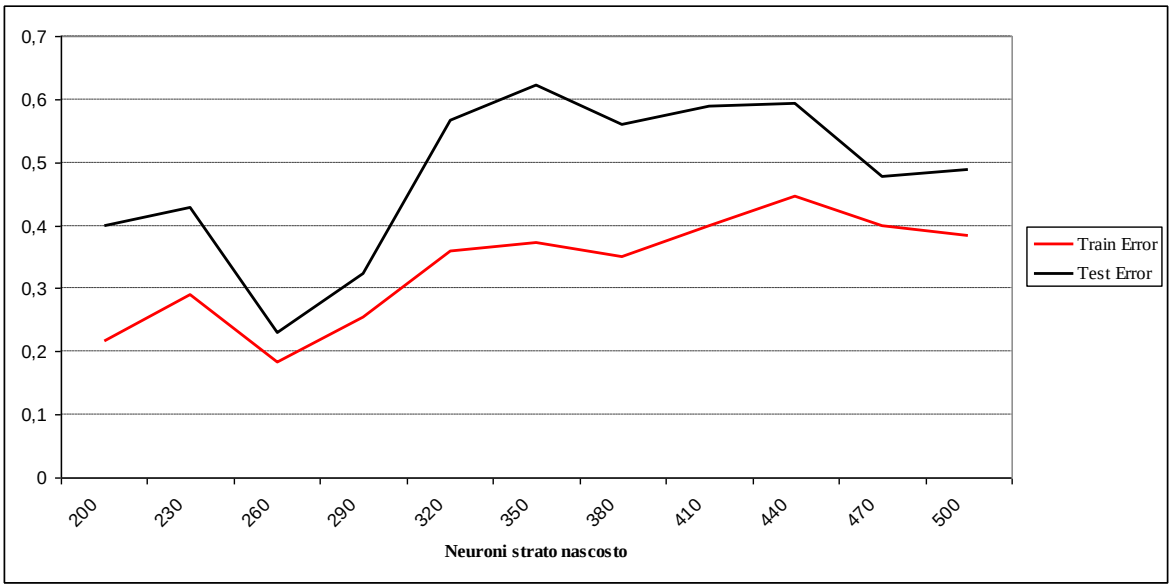


Figura 60
Andamento del Train Error e del Test Error al variare della dimensione dello strato nascosto, per il panel test degli specialisti.

I dati in ingresso rappresentano 214 valori, la cui ampiezza rappresenta la concentrazione dei componenti nell'olio. In uscita, la rete deve produrre una serie di risultati corrispondenti ai sapori ed aromi codificati nel panel test. Il numero di neuroni nello strato nascosto è stato determinato sperimentalmente perché è strettamente correlato al caso in studio, cercando di bilanciare il fenomeno di "sovradattamento" della rete rispetto alla capacità della stessa di "generalizzazione".

La procedura già testata nella fase preliminare richiede che sia l'analisi chimica che il panel test siano eseguite sullo stesso campione.

Dopo vari tentativi, immettendo in ingresso 17 gascromatogrammi per il training e 1 gascromatogramma, relativo al campione (I), per il test , l'addestramento che ha prodotto i migliori risultati, è stato quello eseguito in due fasi:

- algoritmo back propagation di 100 cicli con learning rate η=0,01 e momentum β=0,3;
- algoritmo del gradiente coniugato discendente di 500 epoche, che raggiunge il test error rate E_{test}= 0,230 dopo 280 cicli.

Allo stesso modo, per modellare il comportamento dei pannellisti non esperti, dopo un'attenta fase di ottimizzazione sulla dimensione dello strato nascosto e sulle funzioni di attivazione, è stata individuata l'architettura seguente che ha fornito i risultati migliori:

- 1° strato: 214 neuroni con funzione di attivazione lineare (111 sono i valori estratti dal GC);
- 2° strato: 460 neuroni con funzione di attivazione iperbolica;
- 3° strato: 500 neuroni, con funzione di attivazione logistica (500 è il numero di valori significativi del PT).

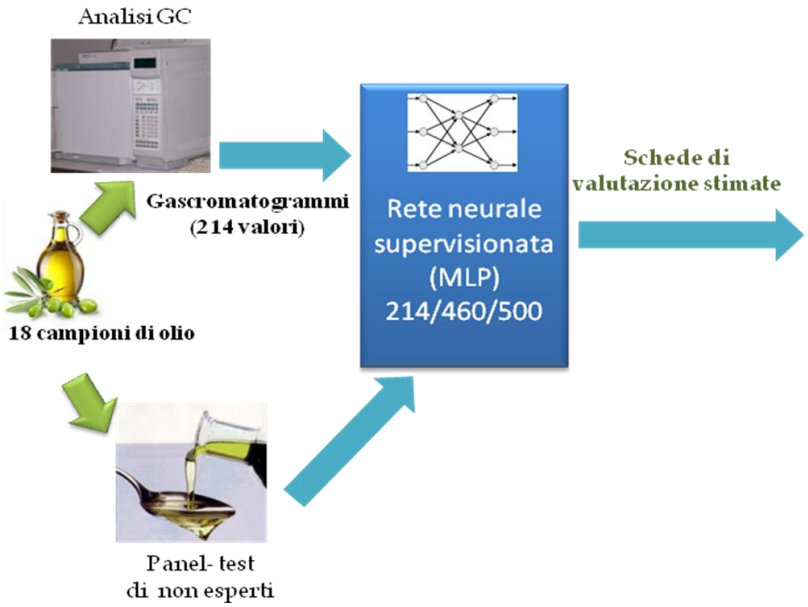


Figura 61
Lo schema di impiego della rete neurale supervisionata per simulare gli assaggiatori esperti.

Lo strato nascosto è stato determinato verificando il test error rate ed il training error al variare del numero di neuroni implementati su tale strato e scegliendo il punto in cui il compromesso fra i due parametri è migliore, considerando che il primo indica la capacità di generalizzare della rete neurale.

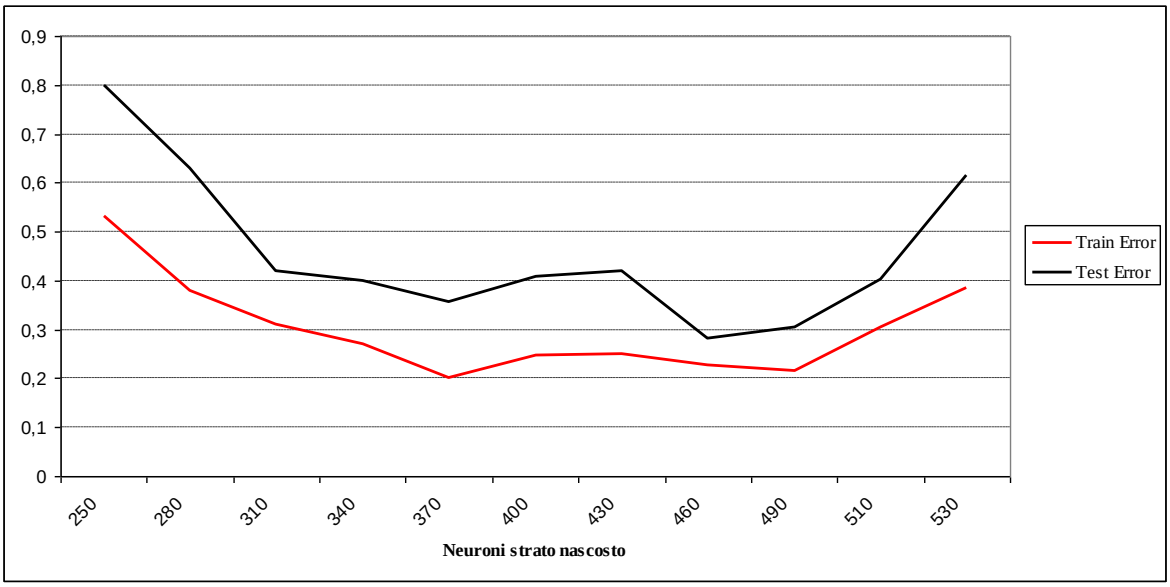


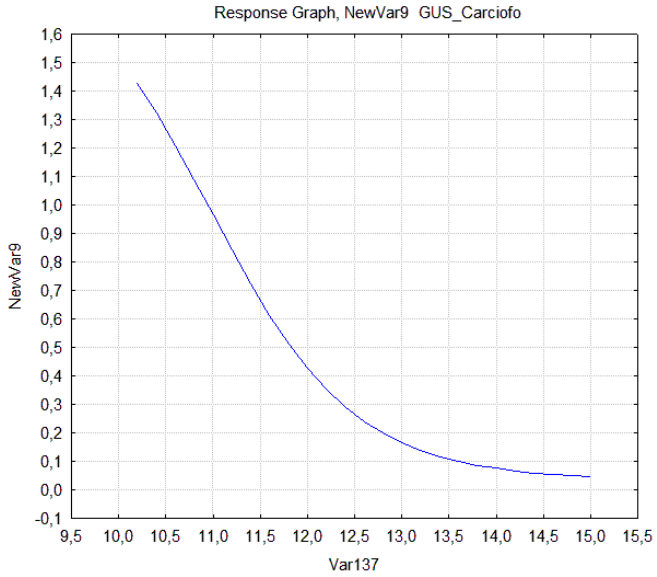
Figura 62
Andamento del Train Error e del Test Error al variare della dimensione dello strato nascosto, per il panel test dei non specialisti.

Come nel caso precedente, immettendo in ingresso 17 gascromatogrammi per il training e 1 gascromatogramma per il test , l'addestramento che ha prodotto i migliori risultati, è stato quello eseguito in due fasi:

- algoritmo back propagation di 100 cicli con learning rate η=0,01 e momentum β=0,3;
- algoritmo del gradiente coniugato discendente di 500 epoche, che raggiunge il test error rate E_{test}= 0,283 dopo 233 cicli.

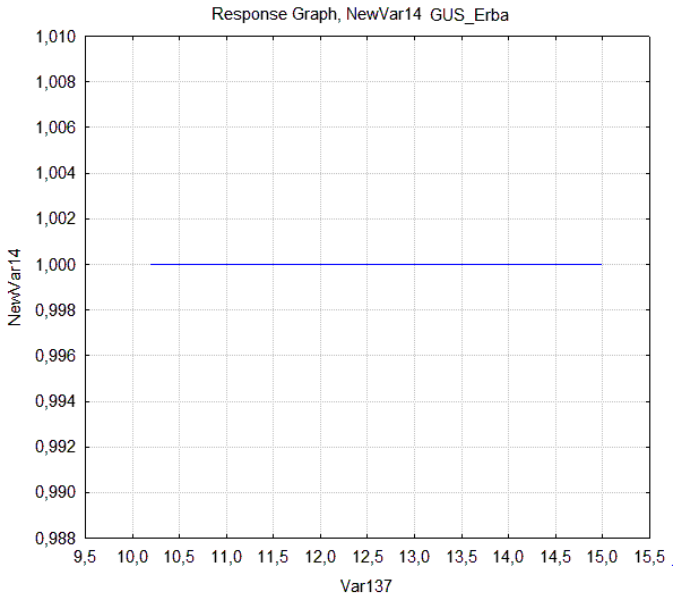
Interessante è, inoltre, la valutazione di come le variabili indipendenti (i picchi del GC) influiscano sulle variabili dipendenti (le variabili significative del panel test atteso).

A titolo di esempio, preso un picco (es. il picco numero 137 del GC), le variabili dipendenti di uscita vengono stimate secondo i modelli rappresentati nelle seguenti figure, una volta che la rete è stata addestrata.



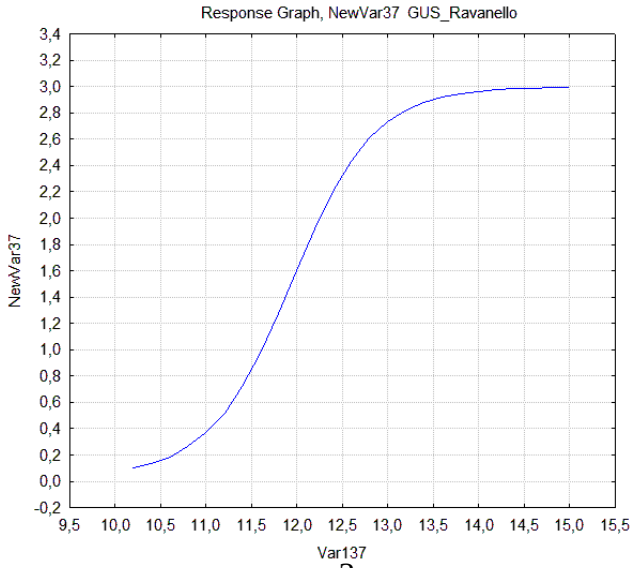
$$GUS_{carciofo} \propto \frac{1}{P_{137}}$$

Figura 63
Grafico di risposta della rete neurale supervisionata rispetto alla variabile 137 del gascromatogramma, relativa alla variabile "Gusto di carciofo" del panel test. All'aumentare della variabile del gascromatogramma, la percezione del parametro del panel test diminuisce.



$$GUS_{erba} = 1$$

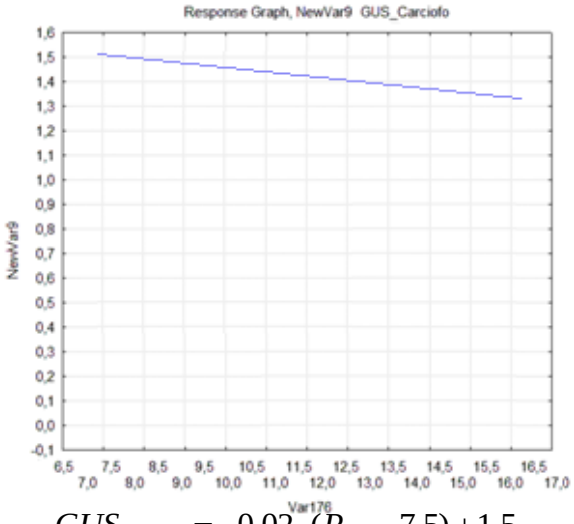
Figura 64
Grafico di risposta della rete neurale supervisionata rispetto alla variabile 137 del gascromatogramma, relativa alla variabile "Gusto di erba" del panel test. All'aumentare della variabile del gascromatogramma, la percezione del parametro del panel test non varia.



$$GUS_{ravanello} \propto \frac{3}{1+e^{-c(P_{137}-11.9)}}, \quad c>0,$$

Figura 65
Grafico di risposta della rete neurale supervisionata rispetto alla variabile 137 del gascromatogramma, relativa alla variabile "Gusto di ravanello" del panel test. All'aumentare della variabile del gascromatogramma, la percezione del parametro del panel test aumenta.

Preso un secondo picco (es. il picco numero 176 del GC), le medesime variabili dipendenti di uscita vengono stimate secondo i modelli rappresentati nelle seguenti figure.



$$GUS_{carciofo} = -0.02 \cdot (P_{176} - 7.5) + 1.5$$

Figura 66
Grafico di risposta della rete neurale supervisionata rispetto alla variabile 176 del gascromatogramma, relativa alla variabile "Gusto di carciofo" del panel test. All'aumentare della variabile del gascromatogramma, la percezione del parametro del panel test diminuisce leggermente.

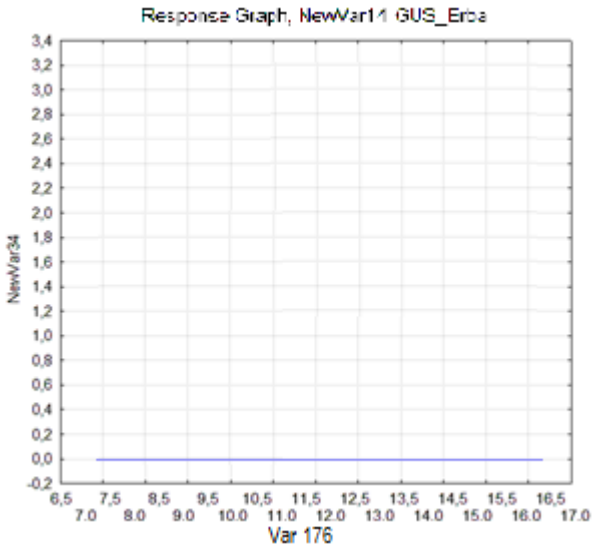


Figura 67

Grafico di risposta della rete neurale supervisionata rispetto alla variabile 176 del gascromatogramma, relativa alla variabile "Gusto di erba" del panel test. La percezione del parametro del panel test è indipendente dal picco.

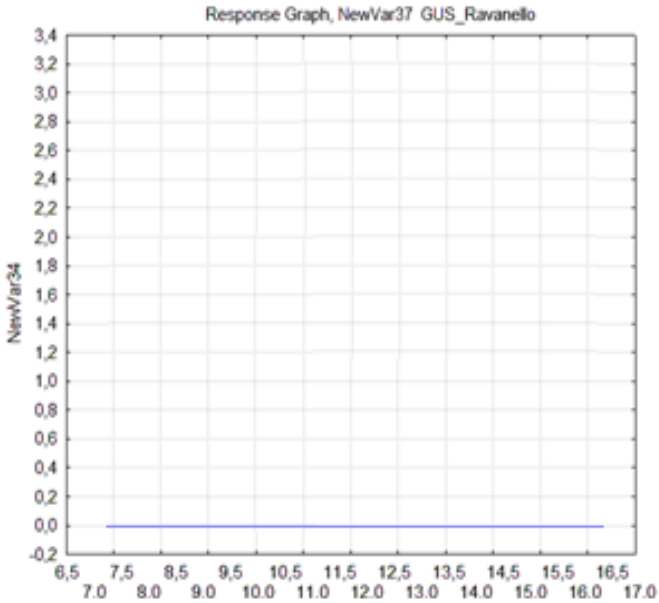


Figura 68

Grafico di risposta della rete neurale supervisionata rispetto alla variabile 176 del gascromatogramma, relativa alla variabile "Gusto di ravanello" del panel test. La percezione del parametro del panel test è indipendente dal picco.

Pertanto, si possono individuare N equazioni in N incognite (tutte in funzione della variabile indipendente rappresentata dal picco gascromatografico) e quindi si possono individuare delle relazioni tra variabili dipendenti. Ad esempio dalle due equazioni:

$$GUS_{carciofo} \propto \frac{1}{P_{137}}$$

$$GUS_{ravanello} \propto \frac{3}{1+e^{-c(P_{137}-11.9)}}, \quad c>0,$$

si può ottnere

$$GUS_{ravanello} \propto \frac{3}{1+e^{-k(\frac{1}{GUS_{carciofo}}-11.9)}}, \quad k>0,$$

In teoria, inoltre, con tale strumento sarebbe possibile, con un processo di *reverse-engineering*, a partire da un panel test "desiderato", risalire al corrispondente gascromatogramma e quindi alle quantità di composti (volatili e non) che dovrebbero essere presenti nell'olio campione.

Quanto indicato in questo paragrafo implementa, di fatto, l'automazione di un panel test esperto e di un panel test di consumatori comuni, a partire dalle misure al gascromatografo di qualunque campione di olio, sulla base di un sistema tarato su oli di riferimento. Ciò rappresenta, di fatto, una disseminazione metrologica.

Facendo riferimento alla precedente Fig. 25, in cui viene mostrato il modello di catena di disseminazione metrologica, la metodologia proposta in questa ricerca trova riscontro nei seguenti ambiti:

- le qualità contemplate nel panel test rappresentano i campioni primari;
- le reti neurali artificiali rappresentano il cuore della disseminazione, ossia i campioni di trasferimento (campioni di riferimento ed industriali);
- la gascromatografia è applicata come uno dei possibili strumenti di misura a disposizione degli utilizzatori finali.

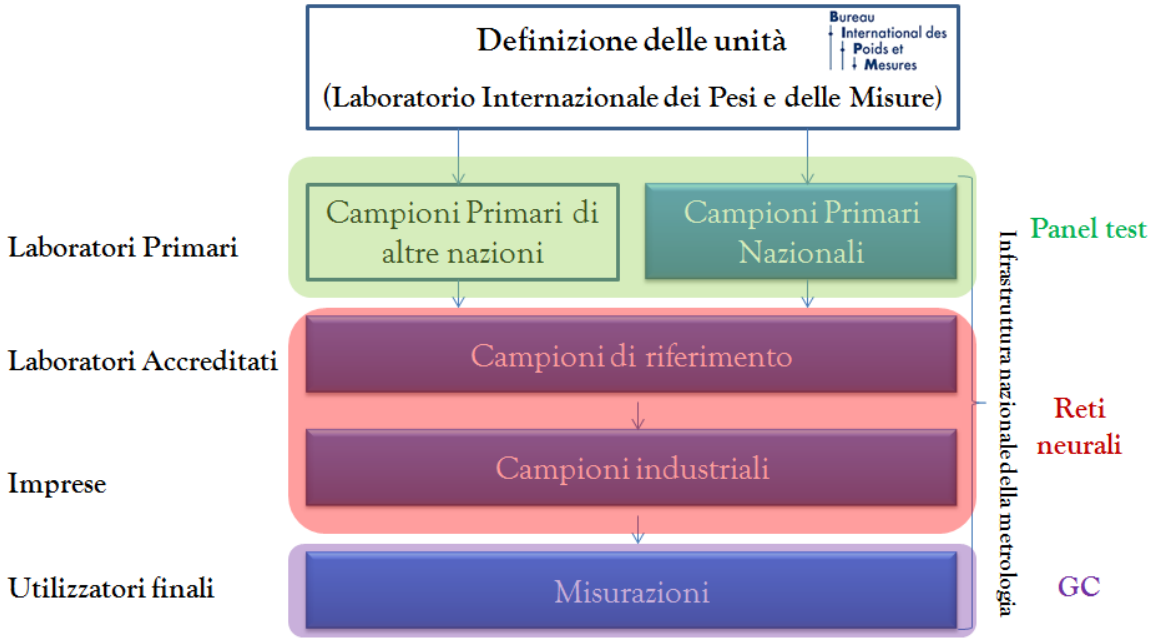


Figura 69
La catena di disseminazione metrologica realizzata.

4.4 La rete non supervisionata

I risultati ottenuti nel paragrafo precedente verranno ora proiettati su una mappa, di dimensione arbitrariamente scelta di 10x10 neuroni, mediante l'impiego una rete neurale non supervisionata. L'obiettivo è quello di individuare i parametri interni di autorganizzazione attraverso l'applicazione dei risultati dei panel test (esperti e non esperti) e le predizioni corrispondenti ottenute a partire dai gascromatogrammi.

In questo lavoro, è stata usata una rete neurale di Kohonen con i seguenti parametri che hanno fornito i migliori risultati di separazione, anche nella fase sperimentale preliminare:

- *Fase 1* - addestramento di 100 cicli
    - *Learning rate:* $\alpha^0 = 0.1$ decrescente fino a $\alpha^{100}=0.02$;
    - *Vicinato:* $v^0_r = 3$ decrescente fino a $v^{100}_r = 1$;

- *Fase 2* - addestramento di 1000 cicli
  - *Learning rate:* $\alpha^0 = 0.1$ decrescente fino a $\alpha^{100}=0.01$;
  - *Vicinato:* $v^0_r = v^{1000}_r = 0$.

Nel caso di assaggiatori esperti, la mappatura dei panel test realmente eseguiti è rappresentata nella seguente figura, con lettere in carattere maiuscolo, in cui sono rappresentate anche le posizioni dei parametri di classificazione predominanti.

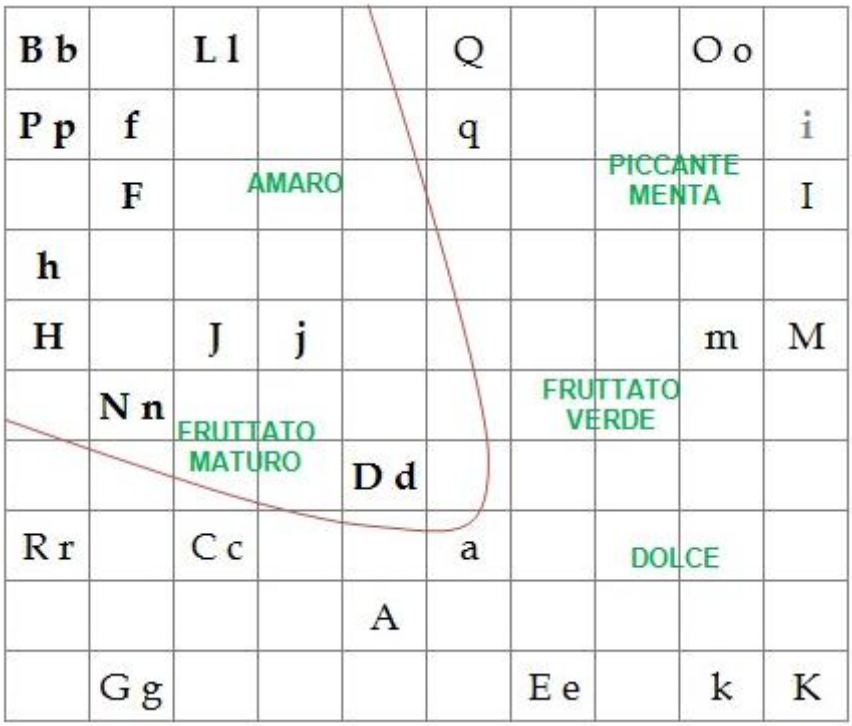


Figura 70
Classificazione non supervisionata da panel test di assaggiatori esperti. Lettere in carattere maiuscolo: posizione del panel reale; Lettere in carattere maiuscolo: posizione del panel predetto; Lettera "i": posizione del campione che non prende parte all'addetrsamento della rete supervisionata; Lettere in carattere grassetto: campioni di olio commerciale.

Dai valori espressi in occasione del panel test e dalla classificazione rappresentata in figura, è possibile estrapolare una interpretazione della mappa. Frutto di tale interpretazione è l'individuazione presunta di più assi di classificazione, tra i quali: un asse "fruttato verde" → "fruttato maturo"; uno "amaro" → "dolce"; uno "piccante" → "dolce"; che sintetizzano caratteristiche che si sviluppano dall'una all'altra parte della mappa. Si può inoltre notare

una regione abbastanza netta, in alto a sinistra, in cui sono stati classificati tutti i campioni di olio commerciale.

Questo aspetto conferma il problema oggettivo relativo al fatto che il panel test è uno "standard multiplo", sede, cioè, di un grande numero di caratteristiche organolettiche che viene affrontato attraverso lo strumento delle reti neurali artificiali "non supervisionate". Queste ultime aiutano ad una diversificazione dei campioni che stimolano il panel test e poi ne permettono una valutazione comparativa interna, con l'intento di automatizzare tale processo e quindi di fornire la possibilità di "disseminare lo standard". La rete di Kohonen viene utilizzata solo come strumento di visualizzazione efficace della risposta del panel test.

La mappatura dei panel test predetti dalla rete supervisionata è rappresentata nella medesima mappa con lettere in carattere minuscolo. Inoltre, il campione "i" non ha contribuito all'addestramento della rete. Rispetto alla prima mappatura (in cui i neuroni attivi sono contrassegnati da lettere in maiuscolo), quello che si evince chiaramente è che la deviazione della posizione predetta non va oltre 1 neurone (e coincide in 10 casi su 18), compreso il campione "i" utilizzato come test della rete supervisionata.

Interessante è poi notare come sia stata apprezzata dagli assaggiatori esperti la degradazione dell'olio monocultivar di alta qualità, proveniente dalla medesima filiera di produzione, ma con un anno di conservazione in bottiglia, tenuta in luogo fresco, asciutto e lontano da fonti luminose. Le coppie di interesse sono la M-R (Olivastra Seggianese 2012 e 2011 rispettivamente) e la O-Q (Casaliva 2012 e 2011 rispettivamente).

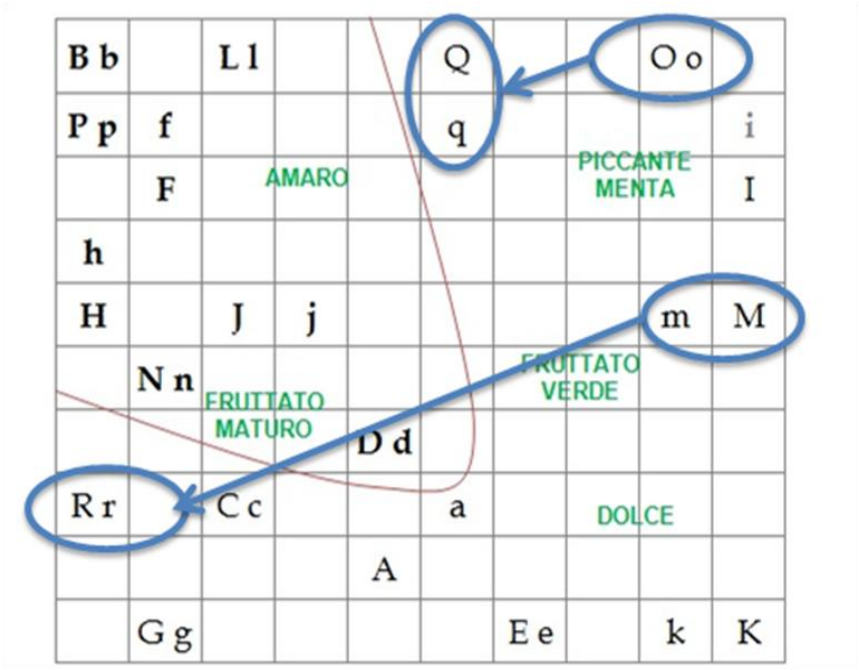


Figura 71
Classificazione non supervisionata da panel test di assaggiatori esperti. In blu sono evidenziate le variazioni percepite sui medesimi oli ma con una differenza di un anno sul tempo di conservazione in bottiglia, tenuta in luogo fresco, asciutto e lontano da fonti luminose.

Nel caso dell'olio Olivastra Saggianese la degradazione dell'olio percepita è stata sostanziale, con un passaggio dall'area "fruttato verde" all'area "fruttato maturo" e un avvicinamento netto al cluster degli oli commerciali. Nel caso dell'olio Casaliva la degradazione dell'olio percepita è stata minore, con un lieve spostamento sulla mappa verso il cluster degli oli commerciali.

Analogamente, nel caso di assaggiatori non esperti, la mappatura dei panel test realmente eseguiti è rappresentata nella seguente figura, con lettere in carattere maiuscolo, in cui sono rappresentate anche le posizioni dei parametri di classificazione predominanti.

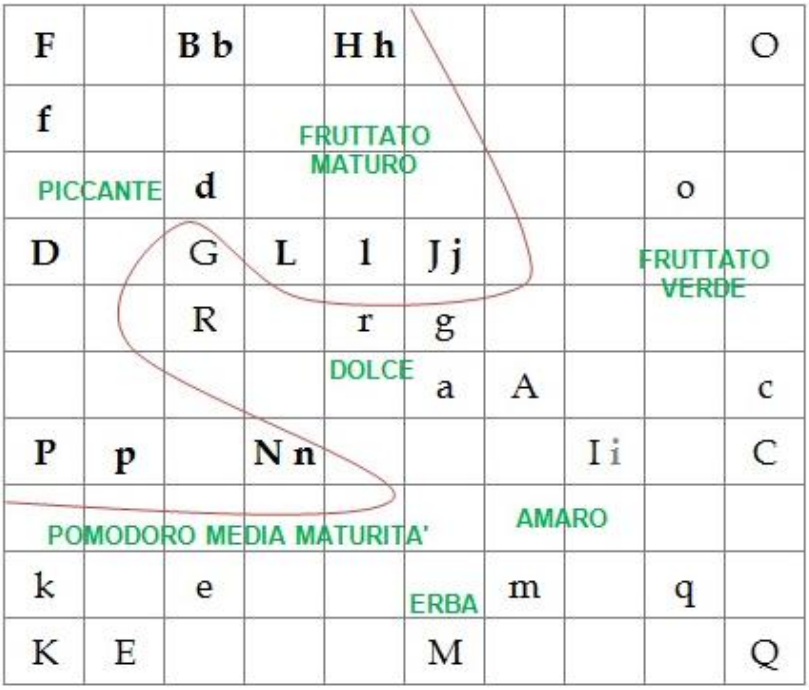


Figura 72
Classificazione non supervisionata da panel test di assaggiatori non esperti. Lettere in carattere maiuscolo: posizione del panel reale; Lettere in carattere maiuscolo: posizione del panel predetto; Lettera "i": posizione del campione che non prende parte all'addetrsamento della rete supervisionata; Lettere in carattere grassetto: campioni di olio commerciale.

Dai valori espressi in occasione del panel test e dalla classificazione rappresentata in figura, è possibile estrapolare una interpretazione della mappa. Frutto di tale interpretazione è l'individuazione presunta di più assi di classificazione, tra i quali: un asse "fruttato verde" → "fruttato maturo"; uno "amaro" → "piccante" → "dolce"; che sintetizzano caratteristiche che si sviluppano dall'una all'altra parte della mappa. Anche in questo caso, si può notare una regione abbastanza netta, in alto a sinistra, in cui sono stati classificati tutti i campioni di olio commerciale.

La mappatura dei panel test predetti dalla rete supervisionata è rappresentata nella medesima mappa con lettere in carattere minuscolo. Inoltre, il campione "i" non ha contribuito all'addestramento della rete.

Rispetto alla prima mappatura (in cui i neuroni attivi sono contrassegnati da lettere in maiuscolo), quello che si evince chiaramente è che la deviazione della posizione predetta non va oltre 3 neuroni (e coincide in 5 casi su 18), compreso il campione "i" utilizzato

come test della rete supervisionata. La deviazione rispetto al caso della mappatura degli esperti è peggiorata in quanto i valori significativi del panel test sono maggiori (500 parametri rispetto a 352) e l'errore di training e di test è risultato maggiore (0,283 rispetto a 0,230).

Interessante è poi notare, analogamente a quanto già fatto in precedenza, come sia stata apprezzata dagli assaggiatori non esperti la degradazione dell'olio monocultivar di alta qualità, proveniente dalla medesima filiera di produzione, ma con un anno di conservazione in bottiglia. Le coppie di interesse sono la M-R (Olivastra Seggianese 2012 e 2011 rispettivamente) e la O-Q (Casaliva 2012 e 2011 rispettivamente).

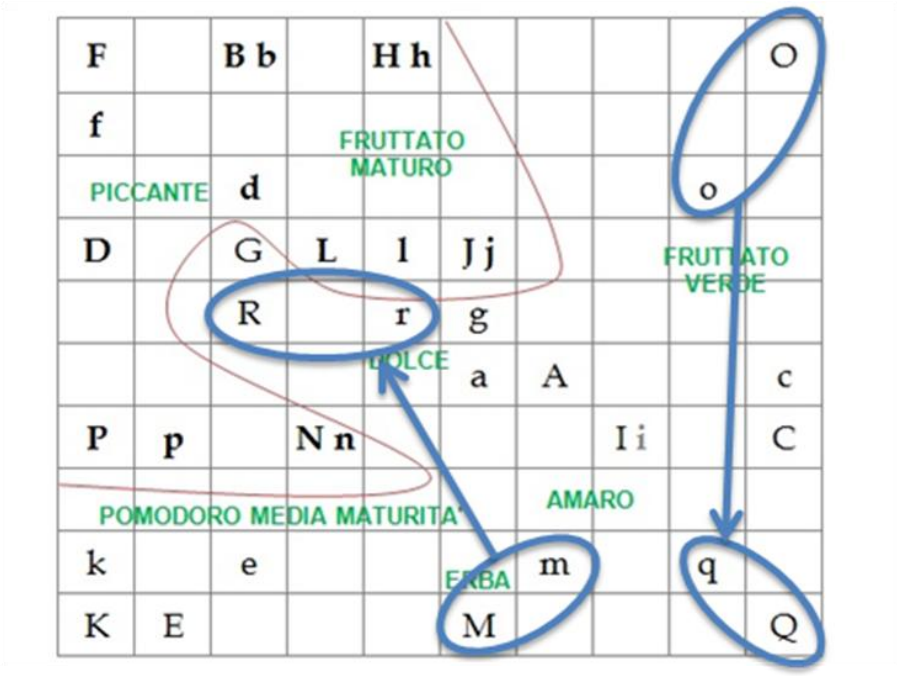


Figura 73
Classificazione non supervisionata da panel test di assaggiatori non esperti. In blu sono evidenziate le variazioni percepite sui medesimi oli ma con una differenza di un anno sul tempo di conservazione in bottiglia, tenuta in luogo fresco, asciutto e lontano da fonti luminose.

Nel caso dell'olio Olivastra Saggianese la degradazione dell'olio percepita è stata sostanziale, con un passaggio dall'area "amaro, erba" all'area "dolce" e un avvicinamento netto al cluster degli oli commerciali. Nel caso dell'olio Casaliva la degradazione dell'olio percepita ha seguito una direzione non facilmente codificabile, ma con una sostanziale equidistanza rispetto al cluster degli oli commerciali.

Come nel caso della sperimentazione preliminare, le due classificazioni non sono confrontabili in senso assoluto, in quanto i modelli di riferimento si basano intrinsecamente su differenze geoculturali degli assaggiatori. Quello che è risultato interessante è invece la capacità comune di distinguere gli oli commerciali da quelli di alta qualità e monocultivar. Tale capacità era emersa già nella fase sperimentale preliminare, quando era presente un solo olio commerciale. In questa fase, invece, l'aver bilanciato il numero di oli commerciali rispetto a quelli monocultivar ha evidenziato maggiormente tale distinzione: più marcata se valutata da assaggiatori esperti, meno da assaggiatori comuni.

Capitolo 5

Conclusioni

A partire dai gascromatogrammi di oli extra vergini d'oliva, questo lavoro affronta la possibilità di definire un nuovo strumento in grado di sfruttare la capacità metrologica di un panel test eseguito da assaggiatori certificati in modo tale che i risultati della classificazione su una serie di campioni specifici può essere estesa ad una base molto ampia di prodotti.

Scelta una colonna gascromatografica e una serie di campioni, questi ultimi sono stati analizzati con il panel test e con l'analisi chimica. Questi ultimi risultati, correlati da una rete neurale supervisionata, costituiscono uno strumento in grado di diffondere la metrologia rappresentata dal panel test, con l'affidabilità tipica di questi strumenti matematici.

La ricerca ha teso a sintetizzare un insieme di parametri di qualità, rispetto alla totalità attualmente utilizzata dagli esperti, con una maggiore leggibilità dal punto di vista dei consumatori, ma con le stesse informazioni. Considerando poi la definizione generale di qualità ricordata nell'introduzione, è stato verificato, nel corso della ricerca, se i consumatori comuni si riconoscono nella classificazione degli esperti. In tal senso si è avuto un riscontro positivo anche se è stata mostrata una minore sensibilità rispetto alla classificazione esperta.

Da un punto di vista tecnico, nonostante la scarsa controllabilità del quantitativo di sostanza nella fase gassosa prelevata, che si traduce in gascromatogrammi con ampiezze differenti, il sistema nel suo complesso si è dimostrato robusto perché il posizionamento è sempre intorno al neurone di riferimento sulla mappa di Kohonen.

Un altro elemento da considerare è la polarizzazione della classificazione sui campioni di olio di oliva di altissima qualità, poichè inizialmente solo un campione era commerciale. Questo ha portato ad un'occupazione molto diffusa della mappa di Kohonen, circa l'80%, per gli oli di oliva di alta qualità, mentre solo il 20% era stato occupato da campioni di qualità inferiore. Una scala metrologica significativa per i consumatori deve essere più equilibrata e in una fase successiva sono stati scelti campioni di olio di oliva con qualità maggiormente eterogenea. Comunque, analizzando sia il panel test eseguito dagli esperti che dai non esperti, il campione di olio commerciale non è mai entrato nella zona occupata dagli oli di alta qualità.

Il sistema di valutazione dell'olio d'oliva proposto, basato su reti neurali addestrate su panel test di riferimento, la cui numerosità potrà crescere nel tempo con oli di diverse provenienze e diverse annate di produzione, ha il grande vantaggio di concretizzarsi su misure chimiche di composti organici ottenute con la tecnica gascromatografica. Tale tecnica ha il grande vantaggio di essere rapida ed accessibile a tutti. L'elaborazione successiva sarà automatica e fornirà una semplificazione della classificazione organolettica, tenendo come riferimento metrologico il Panel Test. In questo si concretizza il grande vantaggio della disseminazione metrologica descritta in questa ricerca.

In particolar modo potrà essere utile e vantaggiosa ai piccoli produttori di olio extra vergine di oliva che non sempre possono far valutare il proprio prodotto "di nicchia" con un panel test di assaggiatori esperti, a differenza dei grandi produttori e delle multinazionali del settore alimentare.

Analogamente, nel mercato globalizzato sarà sempre più importante poter controllare la qualità degli oli, soprattutto quelli provenienti da Paesi extra-UE o miscelati con essi, pertanto uno strumento di valutazione con un riferimento metrologico oggettivo e soprattutto speditivo potrà favorire i controlli sul campo, sia alle dogane, sia nel mercato interno.

Capitolo 6

Riferimenti bibliografici

1. IS0 9001:2008 Quality management systems -- Requirements
2. Caciotta, M., Leccese, F. (2008). "*A Measuristic Approach to the Italian and European Technology Platform On food for life*". International Conference on Metrology of Environmental, Food and Nutritional Measurements two scientific events at the same place and time 2nd IMEKO TC19 Conference on Environmental Measurements 1st IMEKO TC23 Conference on Food and Nutritional Measurements, Budapest, Hungary, CD proceedings ISBN 978-963-9319-84-4.
3. Duran, R. M. (1990). Relationship between the composition and ripening of the olive and the quality of the oil. *Acta Horticulturae*, 286, 441–451.
4. Kalua, C.M., Allen, M.S., Bedgood Jr, D.R., Bishop, A.G., Prenzler, P.D., Robards, K. (2007). "*Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review*". *Food Chem.*, 100 (1), 273–286.
5. Yousfi, K., Weiland, C.M., García, J.M. (2012). "*Effect of harvesting system and fruit cold storage on virgin olive oil chemical composition and quality of superintensive cultivated 'Arbequina' olives*". *J. Agric. Food Chem.* 60(18), 4743-50.
6. Hamidoghli, Y., Jamalizadeh, S., Malakroudi, M.R. (2008). "*Determination of harvesting time effect on quality and quantity of olive (Olea europea L.) oil in Roudbar regions*". *Journal: Food, Agriculture and Environment (JFAE)*, 6 (2), 238-241.
7. Di Giovacchino, L., Solinas, M., Miccoli M. (1994). "*Effect of Extraction Systems on the Quality of Virgin Olive Oil*". *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71 (11) 1189-1194.

8. Issaoui,M., Dabbou, S., Brahmi, F., Ben Hassine, K., Ellouze, M.H., Hammami, M. (2009). "*Effect of extraction systems and cultivar on the quality of virgin olive oils*". International Journal of Food Science & Technology, 44 (9) 1713–1720.
9. Rababah, T.M., Feng, H., Yang, W., Eriefej, K., Al-Omoush, M. (2011). *"Effects of type of packaging material on physicochemical and sensory properties of olive oil*". Int J Agric & Biol Eng, 4 (4) 66-72.
10. Kiritsakisa, A., Kanavourasb, A., Kiritsakisc, K. (2002). *"Chemical analysis, quality control and packaging issues of olive oil".* Eur. J. Lipid Sci. Technol. 104 628–638.
11. Internal Report of Food Folk Company findable on http://foodfolk.net/olive-oil-faq/olive-oil-quality/
12. Ayton, J., Mailer, R.J., Graham, K. (2012). "*The Effect of Storage Conditions on Extra Virgin Olive Oil Quality*". Australian Government - Rural Industrial Research and Development Corporation, RIRDC Publication No. 12/024, RIRDC Project No. PRJ-002297.
13. Bendini, A., Cerretani, L., Salvador, M.D., Fregapane, G., Lercker G. (2010). *"Stability of the Sensory Quality of Virgin Olive Oil During Storage - an Overview".* Italian Food & Beverage Technology, LX, 5-18.
14. Angerosa, F. (2002). *"Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels".* European Journal of Lipid Science and Technology, 104 (9-10), 639–660.
15. Kiritsakis, A. K. (1998). Flavor components of olive oil - a review. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 75(6), 673–681.
16. Amany, M.M.B., Arafat, M.S., Dalia, M.M.M. (2008). Virgin Olive Oil Quality: Relationship Between Bioactive Components and Organoleptic Evaluation. *Alex. J. Fd. Sci. & Technol.*, Special Volume Conference, 21-29.
17. Garcia-Villalba, R., Pacchiarotta, T., Carrasco-Pancorbo, A., Segura-Carretero, A., Fernández-Gutiérrez, A., Deelder, A.M., & Mayboroda, O.A. (2011). Gas chromatography–atmospheric pressure chemical ionization-time of flight mass spectrometry for profiling of phenolic compounds in extra virgin olive oil. *Journal of Chromatography A*, 1218 (7), 959-971.

18. Whitehead, M.C., Beeman, C.S., & Kinsella, B.A. (1985). Distribution of taste and general sensory nerve endings in fungiform papillae of the hamster. *American Journal of Anatomy*, 173 (3), 185-201.
19. Morales, M.T., & Tsimidou, M. (2000). The role of volatile compounds and polyphenols in olive oil sensory quality. In Harwood J. and Aparicio R. (Eds.), *Handbook of olive oil. Analysis and properties* (pp. 393-458). Aspen Publication, Gaithersburg, Maryland.
20. http://www.internationaloliveoil.org/
21. Tura, D., Prenzler, P.D., Bedgood Jr., D.R., Antolovich, M., Robards, & K. (2004). Varietal and processing effects on the volatile profile of Australian olive oils. *Food Chemistry*, 84 (3), 341–349.
22. Luna, G., Morales M.T., & Aparicio R. (2006). Characterization of 39 varietal virgin olive oils by their volatile composition. *Food Chemistry*, 98 (2), 243–252.
23. Pizarro, C., Rodríguez-Tecedor, S., Pérez-del-Notario, N., & González-Sáiz, J.M. (2011). Recognition of volatile compounds as markers in geographical discrimination of Spanish extra virgin olive oils by chemometric analysis of non-specific chromatography volatile profiles. *Journal of Chromatography A*, 1218 (3), 518–523.
24. Montedoro, G., Baldioli, M., & Servili, M. (1992). Importanza sensoriale nutrizionale dei composti fenolici nell'olio d'oliva. *Giornale Italiano di Nutrizione Clinica e Preventiva*, 1, 19-32.
25. Angerosa, F., & Di Giovacchino, L. (1996). Natural antioxidants of virgin olive oil obtained by two and tri-phase centrifugal decanters. *Grasas Aceites*, 47 (4), 247-254.
26. Morales, M.T., Alonso, M.V., Rios, J.J., & Aparicio, R. (1995). Virgin olive oil aroma: relationship between volatile compounds and sensory attributes by chemometrics. *Journal of Agricolture and Food Chemistry*, 43 (11), 2925-2931.
27. Angerosa, F., Di Giacinto, L., & D'Alessandro, N. (1997). Quantitation of some flavor components responsible for the "green" attributes in virgin olive oils. *Journal of High Resolution Chromatography*, 20 (9), 507-510.
28. Aparicio, R., Morales, M.T., & Alonso, M.V. (1996). Relationship between volatile compounds and sensory attributes of olive oil by the sensory wheel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73 (10), 1253−1264.

29. http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31991R2568:EN:PDF
30. Haykin, S. (2009). In Pearson Education (Ed.), *Neural Networks and Learning Machines*. Upper Saddle River, New Jersey.
31. Ingrassia, S., Davino, C. (2002) *Reti Neurali e Metodi* Statistici (1st ed.). FrancoAngeli, Milano.
32. Gurney, K. (1997). In Routledge (Ed.), *An Introduction to Neural* Networks. London, UK.
33. Haykin, S. (1999). In Prentice Hall (Ed.), *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*. Upper Saddle River, New Jersey.
34. Oreggia, M. (2012). In E.V.O. srl (Ed.), *Flos Olei 2012 Guida ai migliori extra-vergine del mondo*. Roma, Italy
35. Angerosa, F., Mostallino, R., Basti, C., & Vito, R. (2000). "*Virgin olive oil odour notes: their relationships with volatile compounds from the lipoxygenase pathway and secoiridoid compounds*". *Food Chemistry*, 68 (3), 283-287.
36. Cajka, T., Riddellova, K., Klimankova, E., Cerna, M., Pudil, F., Hajslova, J. (2010). Traceability of olive oil based on volatiles pattern and multivariate analysis. *Food Chem.*, 121, 282-289.
37. Ramon Aparicio, R, & and. Morales, M. T. (1998). Characterization of Olive Ripeness by Green Aroma Compounds of Virgin Olive Oil. *J. Agric. Food Chem.* 46, 1116-1122.
38. Servili,M., R. Selvaggini, J. Fereidon, G. Montedoro. *"Comparison between different methods for the qualitative and quantitative evaluation of volatile compounds in virgin olive oil by head-space analysis*". Proc. Int. Symp. on "Flavours and Sensory Related Aspects" 6-7 March 1997, Villa Erba- Cernobbio (Como), Italy.
39. Snow, N.H., & Slack, G.C. (2002). Head-space analysis in modern gas chromatography. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21 (9-10), 608-617.
40. Vichi, S., Castellote, A.I., Pizzale, L., Conte, L.S., Buxaderas, S., & López-Tamames, E. (2003). Analysis of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, 983 (1-2), 19-33.

41. Caciotta, M., Giarnetti, S., Leccese, F. (2009). Hybrid Neural Network System for Electric Load Forecasting of Telecommunication Station. In *Proceeding of XIX IMEKO World Congress - Fundamental and Applied Metrology*, Lisbon, P.
42. http://www.learnartificialneuralnetworks.com/kohonen.html
43. Prudhomme, E. & Lallich, S. Quality measure based on Kohonen Maps for supervised learning of large high dimensional data. Laboratoire E.R.I.C, Universite Lumiere Lyon 2 - France.
44. http://www.agilent.com
45. Heaton, J. (2008) Introduction to Neural Networks for Java (2nd ed.) Heaton Research, Chesterfield, MO.
46. Haykin, S.. "*Neural Networks and Learning Machines*". Upper Saddle River : Pearson Education, 2009.
47. Ingrassia, S., Davino, C.. "Reti Neurali e Motodi Statistici". Milano : FrancoAngeli, 2002.
48. Pinkus, A. (1996), "TDI-Subspaces of C(Rd) and some density problems from neural networks," Journal of Approximation Theory, vol. 85, pp. 269-287.
49. Shepherd, A., (1997), Second-Order Methods for Neural Networks, Springer-Verlag, New York.
50. Anthony, M., P.L. Bartlett (1999), Neural Network Learning: Theoretical Foundations, Cambridge University Press, Cambridge.
51. Baum, E.B., D.Haussler (1989), "What size net gives valid generalization?", Neural Computation, vol. 1, pp. 151-160.
52. Rumelhart, D.E., J.L. McClelland, eds. (1986), Parallel Distributed Processing: Explorations in the Microstructure of Cognition, vol.1, MIT Press, Cambridge,MA.
53. Saad, D. editor (1998), On-line Learning in Neural Networks, Cambridge University Press, Cambridge.
54. Bertsekas, D.P., J. Tsitsiklis (1996), Neuro-Dynamic Programming, Athena, Boston, MA.
55. Bertsekas, D.P. (1999), Nonlinear programming, Athena Scientific, Boston.
56. Hastie, T., R. Tibshirani, J. Friedman (2001), The Elements of Statistical Learning. Data mining, Inference and Prediction, Springer, New York.

57. McCulloch, W.S., W. Pitts (1943), "A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity," Bulletin of Mathematical Biophysics, vol. 5, pp. 115-133.

58. Rosenblatt, F. (1962), Principles of Neurodynamics: Perceptrons and the Theory of Brain Mechanisms, Spartan Books, Washington, DC

59. Bishop, C. (1995), Neural Networks for Pattern Recognition, Clarendon, Oxford, U.K.

60. Bertsekas, D.P. (1999), "*Nonlinear programming*", Athena Scientific, Boston. Hestnes, M.R. (1980), Conjugate Direction Methods in Optimization, Springer- Verlag, New York.

61. Hestnes, M.R., E. Stiefel (1952), "*Methods of conjugate gradients for solving linear systems,*" Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. 29, pp. 409-439.

62. Polyak, B.T. (1964), "Some methods of speeding up the convergence of iteration methods", U.S.S.R. Comput. Maths. Math. Phys., vol. 4, pp. 1-17.

63. Albert, B., Bray, D., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K., Watson, J.D., 1994. "Molcular *Biology of the Cel*"l, 3rd ed. New York: Garland.

64. Nicholls, J.G., Martin, A.R., Wallace, B.G. 1992. "*From Neuron to Brain: A Cellular and Molecular Approach to the Function of the Nervous System",* 3rd ed. Saunderland, M.A.: Sinauer.

65. Kohonen, T., 1990."The Self-Organizing Map". Proceedings of the IEEE 78, 1464-1480.

66. Kohonen, T., 1993."*Physiological interpretation of the self-organizing map algorithm*". Neural Networks 6, 895-905.

67. Kohonen, T., 1991."*Self-organizing maps: optimization approaches*". In Kohonen, T., Mäkisara, K., Simula, O., and Kangas, J., editors, Artificial Neural Networks. *Proceedings of ICANN'91, International Conference on Artificial Neural Networks*, volume II, pages 981-990, North-Holland, Amsterdam.

68. Kohonen, T., 1995b."*Emergence of invariant-feature detectors in self-organization*". In Palaniswami, M., Attikiouzel, Y., Marks II, R. J., Fogel, D., and Fukuda, T., editors, Computational intelligence. A dynamic system perspective, pages 17-31. IEEE Press, New York, NY.

69. Pizzi, R., 2002."Sistemi dinamici e autorganizzanti". Università Statale di Milano, Polo Didattico e di Ricerca di Crema - Note del Polo.

70. Kohonen, T., 1995a."The adaptive-subspace SOM (ASSOM) and its use for the implementation of invariant feature detection". In Fogelman-Soulié, F. and Gallinari, P., editors, Proceedings of ICANN'95, International Conference on Artificial Neural Networks, volume 1, pages 3-10. EC2 & Cie, Paris.

71. Desieno, D., 1988."*Adding a conscience to competitive learning*". in: Proc. ICNN'88, Interna- tional Conference on Neural Networks, IEEE Service Center, Piscataway, N J, pp. 117-124.

72. Falasconi, Concina,Gobbi, Sberveglieri, Pulvirenti, Sberveglieri, 2012. "*Electronic Nose for Microbiological Quality Control of Food Products*". International Journal of Electrochemistry Volume 2012 (2012), Article ID 715763.

73. Groselj, Vracko, Fernández Pierna, Baeten and Novic, 2008. "The Use of FT-MIR Spectroscopy and Counter-Propagation Artificial Neural Networks for Tracing the Adulteration of Olive Oil" Acta Chim. Slov. 2008, 55, 935–941.

74. Bhotmange M., Pratima S., 2011. "*Application of Artificial Neural Networks to Food and Fermentation Technology*" Artificial Neural Networks - Industrial and Control Engineering Applications Edited by Prof. Kenji Suzuki.

75. Maltarollo, Honório ,Ferreira da Silva. 2011"*Artificial Neural Networks - Industrial and Control Engineering Applications*" Edited by Prof. Kenji Suzuki, Cap.10 Applications of Artificial Neural Networks in Chemical Problems. http://dx.doi.org/10.5772/51275.

76. Aguilera, Lozano, Paredes, lvarez, Suàrez. 2012. "Electronic Nose Based on Independent Component Analysis Combined with Partial Least Squares and Artificial Neural Networks for Wine Prediction" Sensors 2012, 12, 8055-8072; doi:10.3390/s120608055.

77. Zupan. 1994. "*Introduction to Artificial Neural Network (ANN) Methods: What They Are and How to Use Them*" Department of Chemistry, University Rovira i Virgili, Tarragona, Spain - Acta Chimica Slovenica 41/3/1994, pp. 327-352.

78. Mana, G. "*Metrologia: l'arte della misurazione*" dispensa Università di Torino - Corso di Scienza dei Materiali A.A. 1994-1995.

79. Caciotta, M. "*Quaderni di Misure Elettriche*" Siderea. 1997.

80. Legge 11 agosto 1991, n. 273 "*Istituzione del sistema nazionale di taratura".* GU n.199 del 26-8-1991.

81. Migliorini,M., Marinelli, C., Cherubini, C. 2009. "*Oli extra vergini di oliva di Firenze*". Camera di Commercio di Firenze.

82. Mugelli M. 2001. "*L'estrazione dell'olio dalle olive*", 2001, Arsia Firenze.

83. Di Giovacchino, L., Sestili, S. e Di Vincenzo, D. 2002. "*Influence of olive processing on virgin olive oil quality*". European Journal of Lipid Science Technolog. 104, 587-601.

84. Migliorini, M., Mugelli, M., Cherubini, C., Viti, P., e Zanoni, B. 2006. *"Influence of O2 on the quality of virgin olive oil durino malaxation"*. Journal of the Science of Food and Agriculture. 86, 2140-2146.

85. ISO: Standard 5492: *Terms relating to sensory analysis*. International Organization for Standardization; 1992. ISO: Standard 5492: *Terms relating to sensory analysis*. International Organization for Standardization; 2008.

86. www.slowfood/education/resources/Origini_Gusto_ita.pdf.

87. www.medicina.unifg.it/CIBELLI/Fisiol_Ciliberti_1213/PercezioneGustativa.pdf

88. Laugerette F, Passilly-Degrace P, Patris, B, Niot I, Febbraio M, Montmayeur JP, Besnard P. "*CD36 involvement in orosensory detection of dietary lipids, spontaneous fat preference, and digestive secretion*", Journal of Clinical Investigation, 2006, 115, 3177-3184.

89. http://www.school-for-champions.com/senses/flavor.htm

90. Dana M. Small and Barry G. Green "*The Neural Bases of Multisensory Processes - Chap. 36 A Proposed Model of a Flavor Modality*" Murray MM, Wallace MT, editors. Boca Raton (FL): CRC Press; 2012.

91. Cozzi, R., Protti, P., Ruaro, T. (1997). *"Metodi Cromatografici. Metodi di Misura e Trattamento Dati in Analisi Chimica Strumentale"*. 2° ed. Zanichelli Editore, Bologna.

92. W. E. Harris e H. Habgood, "*Programmed Temperature Gas Chromatography*", p.10. New York: Wiley, 1966.

93. Z. Mohd Zin, M. Khalid, E. Mesbahi and R. Yusof, "*Data Clustering and Topology Preservation Using 3D Visualization of Self Organizing Maps*" [http://www.iaeng.org/publication/WCE2012/WCE2012_pp696-701.pdf].

94. Dumidu Wijayasekara, Ondrej Linda, Milos Manic, "*CAVE-SOM: Immersive Visual Data Mining Using 3D Self-Organizing Maps*" [http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=6033540].

95. Jorge M. L. Gorricha and Victor J. A. S. Lobo, CINAV-Naval Research Center, Portuguese Naval Academy, and ISEGI-UNL, "*On the use of Three-dimensional Self-Organizing Maps for Visualizing Clusters in Geo-referenced Data*" [http://www.isegi.unl.pt/docentes/vlobo/Publicacoes/2_41_lobo10_IFGIS.pdf].

96. Udo Seiffert and Bernd Michaelis, Otto-von-Guericke University of Magdeburg, Institute for Process Measurement Technology and Electronics "*Three-dimensional Self-organizing Maps for classification of image properties*" [http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=499496]

Appendice A

Ogni assaggiatore esperto e non ha dovuto registrare tutti i sapori e gli aromi degli oli percepiti nel panel test, secondo la tabella A.1.

POSITIVE ATTRIBUTES — **PERCEPTION INTENSITY**

	SMELL	TASTE		SOFT 0	1	MEDIUM 2	3	STRONG 4	5
FRUITY	☐	☐	RIPE						
	☐	☐	UNRIPE						
Citrus	☐	☐	lemon						
	☐	☐	orange						
	☐	☐	grapefruit						
Fresh fruits	☐	☐	pear						
	☐	☐	peach						
Dried fruits	☐	☐	walnut						
	☐	☐	nut						
	☐	☐	pine nut						
Banana	☐	☐	ripe						
	☐	☐	unripe						
Chamomile	☐	☐							
Artichoke	☐	☐							
Wild cardoon	☐	☐							
Grass	☐	☐	fresh						
	☐	☐	hay						
Aromatic grass	☐	☐	basil						
	☐	☐	marjoram						
	☐	☐	mint						
	☐	☐	pennyroyal						
	☐	☐	myrtle-moss						
	☐	☐	oregano						
	☐	☐	parsley						
	☐	☐	rosemary						
	☐	☐	sage						
	☐	☐	thyme						
Eucalyptus	☐	☐							
Flowers	☐	☐	white						
	☐	☐	yellow						
Fig leave	☐	☐							
Olive fresh leave	☐	☐							
Red fruits	☐	☐	strawberry						
	☐	☐	raspberry						
	☐	☐	blackberry						
Almond	☐	☐	bitter						
	☐	☐	skin						
	☐	☐	sweet						
Golden apple	☐	☐	unripe						
	☐	☐	ripe						
Pepper	☐	☐	white						
	☐	☐	black						
	☐	☐	green						
Tomato	☐	☐	green						
	☐	☐	moderately ripe						
	☐	☐	ripe						
Spices	☐	☐	vanilla						
	☐	☐	ginger						
Vegetables	☐	☐	asparagus						
	☐	☐	chicory						
	☐	☐	fava bean						
	☐	☐	lettuce						
	☐	☐	pepper						
	☐	☐	radish						
	☐	☐	celery						

TASTE ATTRIBUTES — **PERCEPTION INTENSITY**

	TASTE	SOFT 0	1	MEDIUM 2	3	STRONG 4	5
BITTER	☐						
PUNGENT	☐						
SWEET	☐						

NEGATIVE ATTRIBUTES — **PERCEPTION INTENSITY**

	SMELL	TASTE	SOFT 0	1	MEDIUM 2	3	STRONG 4	5
Vegetable water	☐	☐						
harsh	☐	☐						
Winey	☐	☐						
Heated	☐	☐						
Hay	☐	☐						
Bacon	☐	☐						
Wood	☐	☐						
Metallic	☐	☐						
Muddy sediments	☐	☐						
Mustiness-humidity	☐	☐						
Rancid	☐	☐						
Pressing mat	☐	☐						
Brine	☐	☐						
Earthy	☐	☐						
Worm	☐	☐						
Other	☐	☐						

OTHER ATTRIBUTES

COLOR	TASTE AND SMELL HARMONY
☐ feeble golden-yellow	☐ very harmonious
☐ strong golden-yellow	☐ harmonious
☐ yellow-green	☐ slightly disharmonic
☐ green-yellow	☐ disarmonic
☐ green	☐ very disharmonic
CLEARNESS	**CATEGORY OF FRUITY**
☐ clear	☐ Lightly fruity
☐ slightly veiled	☐ Moderately fruity
☐ veiled	☐ Strongly fruity

SCORE TABLE

DEFECTS	TOTAL SCORES
MISSING	9
	8,9
	8,8
	8,7
	8,6
	8,5
	8,4
	8,3
	8,2
	8,1
	8
	7,9
	7,8
	7,7
	7,6
	7,5
	7,4
	7,3
	7,2
	7,1
	7
	6,9
	6,8
	6,7
	6,6
	6,5
BARELY PERCEIVED	6
	5,5
SLIGHTLY PERCEIVED	5
	4,5
MODERATELY PERCEIVED	4
	3,5
GREATLY PERCEIVED	3
	2,5
	2
	1,5
	1
	0,5

Farm denomination .....

.....

Extra virgin olive oil name .....

.....

.....

Sample n°..... Date .....

Tabella A.1. Registro utilizzato nell'esecuzione del panel test degli oli di oliva.

Alcuni degli attributi positivi e negativi (difetti) sono di seguito elencati.

Fruttato: aroma dell'olio di oliva che ricorda la frutta fresca e colto al punto ottimale di maturazione

Erba : aroma di alcuni oli che ricorda l'erba appena falciata

Mela : aroma dell'olio di oliva che ricorda questo frutto

Pomodoro : aroma dell'olio di oliva che ricorda il pomodoro fresco o bucce di pomodoro

Mandorla : sapore tipico della mandorla fresca o quello proprio della frutta secca. Questo sapore caratteristico è percepito come un retrogusto.

Carciofo : sapore dell'olio di oliva che ricorda questo ortaggio

Amaro: sapore dell'olio ottenuto da olive verdi o invaiate; presenza di sostanze fenoliche (antiossidante), segno di una longevità del prodotto

Piccante: sensazione tattile pungente caratteristica di oli prodotti all'inizio della stagione, principalmente da olive ancora verdi. Può essere percepita in tutta la cavità orale, in particolare in gola; presenza di sostanze fenoliche (antiossidante), segno di una longevità del prodotto

Dolce: sapore gradevole, non esattamente zuccherino, trovato in olio in cui gli attributi amaro, astringente e piccante non predominano.

Riscaldo: eccessivo e/o prolungato riscaldamento durante la lavorazione, in particolare quando la polpa viene spremuta in condizioni inadatte. Dipende da una fermentazione etero-lattica. Avvinato - inacetito: sapore di alcuni oli che ricorda quello del vino o dell'aceto. Dovuto principalmente alla formazione di acido acetico, acetato di etile ed etanolo in quantità superiori alla norma.

Muffa-umidità : aroma caratteristico dell'olio ottenuto da frutti nei quali abbondanti funghi e lieviti si sono sviluppati, a causa dell'essere rimasti ammassati per diversi giorni, in condizioni di alta umidità.

Morchia: aroma caratteristico dell'olio recuperato dai fanghi decantati in vasche e serbatoi interrati.

Rancido: aroma caratteristico e comune a tutti gli oli e grassi che hanno subito un processo di auto-ossidazione causata dal prolungato contatto con l'aria. Questo aroma è sgradevole e non può essere corretto.

Metallico: aroma che ricorda il metallo. Caratteristica di oli che sono stati a lungo in contatto, in condizioni inadatte, con alimenti o superfici metalliche durante la molitura , gramolatura, estrazione o stoccaggio

Appendice B

n°	t_R (min)	Composto volatile	Aroma
1	2.76	o-xilene	Solvente
2	3.91	(E)-4,8-Dimetil-1,3,7-nonatriene	Fiori
3	5.43	α-Copaene	Resina
4		(E)-2-Ottene	Erba verde
5	4.45	Etilbenzene	Fruttato
6	7.12	(E,E)-α-Farnesene	Mela
7	4.22	6-Metil-5-Epten-2-one	Fruttato
8		2-Eptanone	Frutta matura
9		2-Ottanone	Muffa
10		Metil acetato	Nocciola fresca
11		Etil acetato	Amaro leggero
12		Etil propanoato	Fragola, mela
13		Esil acetato	Dolce
14		(Z)-3-Esenil acetato	Banana
15		Metil decanoato	Foglie verdi
16		Esanale	Erba tagliata
17		(Z)-3-Esenale	Foglia verde, mela
18		(E)-2-Pentenale	Erba, fiori
19		(E)-2- Esenale	Mandorla
20	4.64	(2E,4E)-Esadienale	Erba tagliata
21	4.26	Esen-1-olo	Fruttato, aromatico
22	4.38	(E)-3-Esen-1-olo	Foglie verdi, nocciola
23	5.00	(Z)-3- Esen-1-olo	Banana
24	4.74	(E)-2- Esen-1-olo	Erba
25	5.06	(Z)-2- Esen-1-olo	Foglia verde
26		3-Metilbutanolo	Sgradevole
27		2-Metilbutanolo	Sgradevole
28		1-Pentanolo	Fruttato maturo
29		(Z)-2-Pentenolo	Banana verde
30	7.81	Alcool Benzilico	Fiori verdi
31		Etanolo	Mela matura
32	5.09	Acido Acetico	Difetto
33	5.74	Acido Propanoico	Piccante
34	5.97	Acido Isobutilico	Dolce
35	6.13	Acido Butanoico	Rancido
36	7.62	Acido Esanoico	Menta
37	8.48	Acido (E)-2-Esenoico	Erba, fruttato

Tabella B.1. Composti volatili ed i relativi aromi