



**Progetto TECHEA - Technologies for Health
WorkPackage WP1 - Deliverable 1.4**

Rapporto tecnico sui risultati finali del WP1

Luca Fiorani

Florinda Artuso

Isabella Giardina

Antonia Lai

Ivano Menicucci

Marcello Nuvoli

Alessandra Pasquo

Marco Pistilli

Fabio Pollastrone

Adriana Puiu

Laboratorio Diagnostiche e Metrologia (FSN-TECFIS-DIM) dell'ENEA

Novembre 2022

INDICE

1.	INTRODUZIONE	4
2.	ATTIVITÀ	5
3.	CONCLUSIONI E PROSPETTIVE.....	8
4.	PUBBLICAZIONI	10
5.	DISSEMINAZIONE.....	13
6.	SPESE	14
7.	ALLEGATI.....	15

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1 – Spettri degli standard di zafferano (SA), tartrazina (TA) e curcuma (TU) e dei campioni commerciali di zafferano (C, E, I) misurati con il prototipo per linea di produzione.....	6
Figura 2 - Curva di calibrazione in termini di risposta del sensore in funzione della concentrazione di tartrazina	6
Figura 3 - Schermata del prototipo per analisi speditive.....	6
Figura 4 - Prototipo per analisi speditive in azione durante la 1 st sensorFINT International Conference “Non-Destructive Spectral Sensors Advances and Future Trends” a Izola (Slovenia) dal 10 al 12 maggio 2022	6

1. Introduzione

Questo rapporto tecnico sintetizza il lavoro svolto e i risultati ottenuti nel quarto e ultimo anno di attività del Workpackage 1 “SafeFood” del progetto “TecHea”, volto alla realizzazione di un prototipo per linea di produzione e di un prototipo per analisi speditive, basati sulla spettroscopia laser fotoacustica (LPAS) e applicati al campo della sicurezza alimentare. Il cuore dei due sistemi è un laser a cascata quantica (QCL). Il primo è stato montato su un carrello con zampe ripiegabili ed è trasportabile in due valigie, una per il sistema elettroottico e l'altra per il chiller del laser, il secondo è stato assemblato su un piccolo tavolo ottico contenuto in una valigetta.

Il documento contiene la descrizione delle seguenti fasi di lavoro:

- applicazione dei prototipi a casi di studio,
- validazione dei prototipi in condizioni field-like,
- acquisizione di campioni certificati, autentici e adulterati,
- finalizzazione dei data base spettrali,
- ricerca documentale sulla normativa vigente,

e si conclude con una lista delle pubblicazioni, della disseminazione, delle spese e degli allegati.

2. Attività

Il quarto anno di attività si è aperto con l'**applicazione dei prototipi a casi di studio**. In particolare, sia il prototipo per linea di produzione, sia il prototipo per analisi speditive sono stati orientati all'autenticazione dello zafferano, spesso frodato con aggiunte di tartrazina o curcuma. Questa linea di ricerca è propedeutica al raggiungimento dei risultati attesi alla fine del quarto anno:

1. data base spettrali,
2. analisi della normativa.

I campioni sono stati preparati partendo dai seguenti standard Sigma-Aldrich:

- SA (zafferano): Zafferano S8381,
- TA (tartrazina): Tartrazina 03322,
- TU (curcuma, in inglese "turmeric"): Curcumina, Curcuma longa 239802.

Di seguito nomineremo:

- "componente", ogni singolo standard,
- "contaminante", sia tartrazina che curcuma,
- "miscela" un campione ottenuto mescolando un contaminante con lo zafferano.

Tartrazina e curcuma erano già in polvere, mentre gli stimmi di zafferano forniti da Sigma-Aldrich sono stati macinati per preparare le miscele con un grinder a percussione con pestello a sfera. Nei casi reali la macinazione non è necessaria: la genuinità dello zafferano si valuta semplicemente inserendo all'interno della cella fotoacustica circa 50 mg del prodotto commerciale in esame. Sono state realizzate miscele con rapporti di massa TA/SA e TU/SA del 2%, 5%, 10% e 20%, utilizzando una bilancia analitica ad alta precisione.

La figura 1 mostra gli spettri dei componenti e di tre campioni commerciali di zafferano (C, E e I) misurati con il **prototipo per linea di produzione**. Si noti che gli spettri di I, E e C a 6.5 μm si avvicinano sempre più, nell'ordine, agli spettri dei contaminanti, facendo sospettare che contengano quantità crescenti di contaminanti. Confrontando il colore di C, E e I, tendente al rosso, con quello di SA e TU (gialli) e di TA (rosso), è ragionevole ritenere che i campioni commerciali contengano TA.

Osservando la figura 1 si può inoltre concludere che:

- SA assorbe debolmente a 8.25 μm e fortemente a 9.25 μm ,
- TA assorbe fortemente a 8.25 μm e debolmente a 9.25 μm .

Figura 1 – Spettri degli standard di zafferano (SA), tartrazina (TA) e curcuma (TU) e dei campioni commerciali di zafferano (C, E, I) misurati con il prototipo per linea di produzione

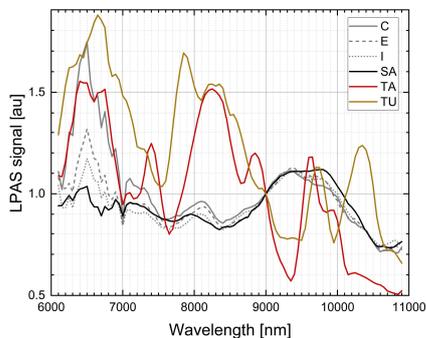
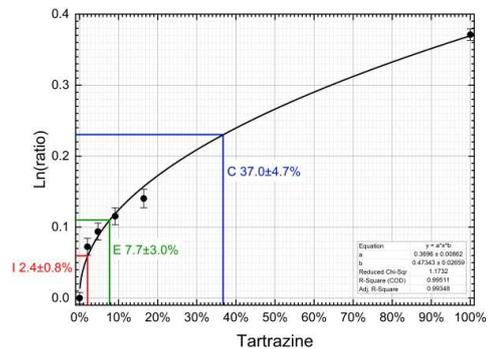


Figura 2 - Curva di calibrazione in termini di risposta del sensore in funzione della concentrazione di tartrazina



Quindi, è possibile misurare semplicemente gli assorbimenti dei campioni in queste due regioni spettrali per stimare il contenuto di TA. La figura 2 mostra la curva di risposta del sensore. L'asse delle ascisse è la concentrazione di TA, quello delle ordinate è il logaritmo naturale del rapporto dell'assorbimento a circa 8 e 9 μm . La curva è stata calibrata con le miscele TA/SA e, una volta applicata ai campioni C, E e I induce a concludere che C sia frodato, anche applicando cautelativamente il criterio dei 3 sigma.

Per quanto riguarda il **prototipo per analisi speditive**, è stata automatizzata la rivelazione di zafferano frodato. Come si ricorderà, tale sistema può esaminare tre campioni mediante un portacampioni motorizzato con altrettanti alloggiamenti. Inserendovi SA, TA e uno zafferano commerciale, è possibile analizzare quest'ultimo in cinque minuti. Come mostra la figura 3, se il campione è probabilmente autentico, sospetto o frodato, sullo schermo del computer appare un semaforo verde, giallo o rosso, rispettivamente. Infine, come illustra la figura 4, è stata eseguita la **validazione dei prototipi in condizioni field-like**.

Figura 3 - Schermata del prototipo per analisi speditive

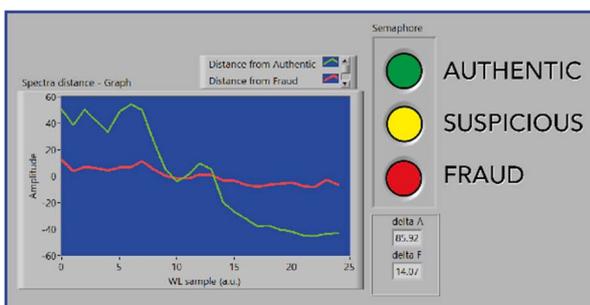


Figura 4 - Prototipo per analisi speditive in azione durante la 1st sensorFINT International Conference "Non-Destructive Spectral Sensors Advances and Future Trends" a Izola (Slovenia) dal 10 al 12 maggio 2022



Per quanto riguarda l'**acquisizione di campioni certificati, autentici e adulterati**, non è stato necessario procedere al procurement di nuovi materiali: gli standard in nostro possesso ci hanno consentito di studiare autenticità, qualità e sicurezza di filiere agroalimentari importanti quali quelle di:

- latte
- olio d'oliva
- riso
- zafferano
- succhi di frutta
- origano

Raccogliendo i miglior risultati ottenuti durante il Workpackage 1 con la tecnica LPAS, è stato possibile procedere alla **finalizzazione dei data base spettrali**, contenuta nell'apposito allegato tecnico. In questo modo, ricerche future potranno partire dalla linea di base fornita dal Workpackage 1, focalizzandosi sui range spettrali più promettenti per valutare autenticità, qualità e sicurezza di uno specifico prodotto agroalimentare.

Relativamente alle stesse filiere, è stata svolta una **ricerca documentale sulla normativa vigente**, contenuta nell'apposito allegato tecnico. Lo scopo di quest'ultimo studio consiste nel comparare le prestazioni della tecnica LPAS con quelle attualmente accettate dalle norme vigenti, in modo da valutare la possibilità di proporre – nelle sedi opportune e in un futuro non troppo remoto – la spettroscopia laser fotoacustica come soluzione rapida, semplice e sicura in alcune applicazioni.

3. Conclusioni e prospettive

Nonostante il perdurare dell'emergenza Covid-19 – nei primi mesi dell'anno – e quindi della minore presenza in laboratorio di ricercatori e tecnici **gli obiettivi del Workpackage 1 sono stati pienamente centrati**. In particolare, **il prototipo per linea di produzione e il prototipo per analisi speditive sono perfettamente funzionanti**. Inoltre, è stato depositato il **brevetto** "Un apparato e un metodo fotoacustico per rilevare un analita in un campione di un materiale da ispezionare" sottomesso da L. Fiorani, F. Pollastrone, A. Puiu, M. Nuvoli e I. Menicucci (Brevetto 102021000032276 del 2021, N. ENEA: 923). Infine, la tecnica LPAS ha varcato i confini della sicurezza alimentare ed è stata inclusa fra le tecnologie chiave in alcune proposte progettuali per la protezione dal rischio CBRNe (Chimico – Biologico – Radiologico – Nucleare – esplosivi), una delle quali recentemente approvata dalla Commissione Europea.

La visibilità italiana ed europea guadagnata da ENEA nel campo delle tecniche spettroscopiche applicate alla sicurezza alimentare è testimoniata dal fatto che il Dr. Fiorani e la Dr.ssa Lai sono membri di:

- Commissione Agroalimentare dell'Associazione Italiana Prove Non Distruttive Monitoraggio Diagnostica – AIPnD,

e il Dr. Fiorani è membro di:

- Working Group 3 dell'Azione COST CA19145: European Network for assuring food integrity using non-destructive spectral sensors – sensorFINT,
- Working Group 6 "Agriculture & Food" di Photonics21, piattaforma europea di tecnologie fotoniche.

Inoltre, agli accordi di riservatezza relativi al Workpackage 1, si sono aggiunti quelli firmati quest'anno con:

- Alascom, Milano (robotica),
- mirSense, Francia (laser).

Infine, in questa fase di conclusione dei lavori, è opportuno valutare la redditività dell'investimento ENEA per il Workpackage 1, pari a 670 k€. Facendo leva sulle attività nella tecnica LPAS applicata alla sicurezza alimentare, il Dr. Fiorani ha ottenuto la responsabilità di:

- Task 2 del progetto ENEA “Tecnologie ‘mild’ e aggiunta di antimicrobici naturali per il prolungamento della shelf-life ed il miglioramento della sicurezza dei succhi di frutta” **(01/03/2020-31/12/2020, entrate per ENEA: 5 k€)**
- Progetto ENEA “FSN202009-FoodSafety” – finanziato dal programma PoC – a cui hanno collaborato Mérieux NutriSciences, Orsell e Tecnoalimenti **(04/05/2020-03/05/2022, entrate per ENEA: 52 k€)**
- Progetto POR-FESR “TESLA-Tecniche lasEr per la Sicurezza di Alimenti e Acque”, a cui partecipa l’Università di Roma “Tor Vergata” **(22/07/2021-21/07/2024, entrate per ENEA: 127 k€)**
- Unità operativa “Smart Spectroscopical Sensors and Internet of Things” del progetto PNRR “infrastrutture di ricerca” METROFOOD-IT **(01/09/2022-28/02/2025, entrate per ENEA: 391 k€)**
- Partecipazione ENEA al task 4.1 “Sensors, Predictive Process Modelling and Other ICT technologies” dello Spoke 9 del progetto PNRR “centri nazionali” Agritech **(01/09/2022-31/08/2025, entrate per ENEA: 301 k€)**
- Partecipazione ENEA al progetto EDF “MoSaiC-real-time Monitoring and Sampling of CB menaces for improved dynamic mapping of threats, vulnerabilities and response capacities” **(01/01/2023-21/12/2025, entrate per ENEA: 468 k€)**

Questi programmi di ricerca corrispondono complessivamente a **1344 k€ di entrate per ENEA**, più del doppio dell’investimento iniziale.

4. Pubblicazioni (4 anni)

Articoli peer-reviewed

1. Fiorani L., Saleh W., Puiu A., Mannori S., More expensive than gold: laser technologies for the rapid detection of fake saffron, *La Termotecnica* 74 (1), 16-17 (2020)
2. Zoani C., Benassi B., Fiorani L., Bevivino A., Sicurezza alimentare, qualità del cibo e salute, *EAI I-2020*, 69-72 (2020)
3. Fiorani L., Artuso F., Clai G., Giardina I., Lai A., Mannori S., Nuvoli M., Pasquo A., Pistilli M., Pollastrone F., Puiu A., Spettrometro laser per la sicurezza alimentare, *Il Giornale delle Prove Non Distruttive Monitoraggio Diagnostica* XLI (4) (ISSN 1721-7075), 57-62 (2020)
4. Puiu A., Fiorani L., Giubileo G., Lai A., Mannori S., Saleh W., Quantum cascade laser photoacoustic spectroscopy applied to rice flour analysis, *Food Science and Engineering* 2, 65-76 (2021)
5. Fiorani L., Artuso F., Giardina I., Lai A., Mannori S., Puiu A., Photoacoustic laser system for food fraud detection, *Sensors* 21, paper 4178 - 11 pp. (2021)
6. Fiorani L., Artuso F., Giardina I., Nuvoli M., Pollastrone F., Application of quantum cascade laser to rapid detection of food adulteration, *Proceedings of SPIE* 12086, paper 1R - 5 pp. (2021)
7. Pucci E., Palumbo D., Puiu A., Lai A., Fiorani L., Zoani C., Characterization and discrimination of several Italian olive (*Olea europaea sativa*) cultivars per production area by different analytical methods combined with chemometric analysis, *Foods* 11, paper 1085 - 18 pp. (2022)
8. Фиорани Л., Артузо Ф., Джардина И., Нувולי М., Полластроне Ф., Применение квантово-каскадного лазера для быстрого обнаружения фальсифицированных пищевых продуктов, *Оптика Атмосферы и Океана* 35, 307-311 (2022)
9. Fiorani L., Artuso F., Giardina I., Nuvoli M., Pollastrone F., Application of quantum cascade laser to rapid detection of food adulteration, *Atmospheric and Oceanic Optics* 35, 550-554 (2022)
10. Fiorani L., Laser takes the field in the fight against food fraud, *Fruit Juice Focus* 34, 4-7 (2022)

Rapporti tecnici ENEA

1. Fiorani L., Giubileo G., Mannori S., Puiu A., Saleh W., QCL based photoacoustic spectrometer for food safety, RT/2019/1/ENEA
2. Fiorani L., De Dominicis L., Rizzo A., In-situ and stand-off detection of radionuclides by laser spectroscopy. A feasibility study, RT/2022/2/ENEA

Contributi in collettanee

1. Fiorani L., Mannori S., Puiu A., Artuso F., Cicconi F., Clai G., Giubileo G., Lai A., Nuvoli M., Pasquo A., Saleh W., Laser spectrometer for food safety, Pulkabová J., Tomaniová M., Nielen M., Hajšlová J. (eds.), Book of Abstracts - 9th International Symposium on Recent Advances in Food Analysis, University of Chemistry and Technology, Prague, Czech Republic (2019)
2. Fiorani L., Artuso F., Clai G., Giardina I., Lai A., Mannori S., Menicucci I., Nuvoli M., Pasquo A., Pistilli M., Pollastrone F., Puiu A., Laser photoacoustic spectroscopy for food fraud detection, Krtička M., Božik M., Kouřimská L., Klouček P. (eds.), The Book of Abstracts of the 5th International Conference on Metrology in Food and Nutrition, Czech University of Life Sciences Prague, Prague, Czech Republic (2020)
3. Fiorani L., Food Fraud Detection by LPAS, Scholarly Community Encyclopedia, MDPI, Basel, Switzerland (2021)
4. Fiorani L., Application of quantum cascade laser to rapid detection of food adulteration, Ptashnik I., Tarasenko V., Eden G., Evtushenko G. (eds.), Pulsed Lasers and Laser Applications (AMPL-2021), STT Publishing, Tomsk, Russia (2021)
5. Fiorani L., Artuso F., De Dominicis E., Gerevini M., Giardina I., Lai A., Menicucci I., Nuvoli M., Pasquo A., Pistilli M., Pollastrone F., Puiu A., Rinaldi M., Zoani C., DIALPAS, a new non-destructive spectral sensor for easy real-time sensitive detection of food fraud, Pérez-Marin L., Sandak A. (eds.), 1st SensorFINT International Conference: Non-Destructive Spectral Sensors Advances and Future Trends - Book of Abstracts, InnoRenew CoE, Izola, Slovenia (2022)

Articoli divulgativi

1. Fiorani L., Spettrometria laser fotoacustica, Il Giornale delle Prove Non Distruttive Monitoraggio Diagnostica XLI (4) 28 (2020)

2. Fiorani L. (intervistato da De Vita V.), Enea lancia SafeFood, il laser che smaschera le frodi alimentari, Sito TeleAmbiente (12-09-2021)

5. Disseminazione (4 anni)

Il Dr. Luca Fiorani ha presentato i risultati del Workpackage 1 ai seguenti eventi:

1. 9th International Symposium on Recent Advances in Food Analysis - Praga, 5 - 8 novembre 2019
2. 5th IMEKOFODDS - Metrology for Sustainable Food Production - Praga (Repubblica Ceca), 16 - 18 settembre 2020
3. Webinar "Analisi non distruttive per l'industria agroalimentare" - Brescia, 28 ottobre 2020
4. RosBioTech-2020 - XIV International Biotechnological Forum-Exhibition - Mosca (Russia), 17 novembre 2020
5. RosNOU - International Conference "Fundamental problems of Biomedical Radio Electronics: Interdisciplinary Approaches and Contemporary Challenges" - Mosca (Russia), 27 novembre 2020
6. RME2021 - 13th Rapid Methods Europe Conference - Amsterdam (Paesi Bassi), 1 - 3 febbraio 2021
7. Manifestazione "Science Party" - Grottaferrata, 10-12 settembre 2021
8. XV International Conference on Pulsed Lasers and Laser Applications - AMPL-2021 - Tomsk (Russia), 12-17 settembre 2021
9. 1° Convegno diagnostica nel settore agroalimentare: indagini non distruttive, normative, esigenze - Parma, 30 settembre-1 ottobre 2021
10. EPIC Online Meeting on MidIR Technologies - Parigi (Francia), 24 novembre 2021
11. 1st SensorFINT International Conference "Non-Destructive Spectral Sensors Advances and Future Trends" - Izola (Slovenia), 10 - 12 maggio 2022
12. Workshop "Luce, Imaging e Microscopia, Spettri di Applicazione" - Frascati, 19 maggio 2022
13. ECLIM2022 - 36th European Conference on Laser Interaction with Matter - Frascati, 23 settembre 2022

La Dr.ssa Antonia Lai ha presentato i risultati del Workpackage 1 ai seguenti eventi:

1. 19° Congresso AIPnD - Conferenza nazionale sulle prove non distruttive monitoraggio diagnostica - Verona, 19-21 ottobre 2022

L'Ing. Fabio Pollastrone ha presentato i risultati del Workpackage 1 ai seguenti eventi:

1. Maker Faire - Roma, 7-9 ottobre 2022

6. Spese

Le spese sostenute nel quarto anno di attività sono elencate nella tabella seguente.

Tabella. Riepilogo degli acquisti.

Descrizione	Costo	Stato
Camera ICCD	€ 54,778.00	Consegnata
Generatore di forme d'onda arbitrarie doppio canale 500MHz	€ 4,992.24	Consegnato
Kit di componenti elettronici	€ 1,332.24	Consegnato
Kit di strumenti da taglio	€ 4,880.00	Consegnato
Materiale informatico	€ 1,429.43	Consegnato
Set di consumabili	€ 1,457.90	Consegnato
Sistema purificazione acqua MilliQ	€ 11,974.81	Consegnato
TOTALE	€ 80,844.62	

7. Allegati

Sono annessi a questo documento i seguenti allegati tecnici:

1. Data base spettrali
2. Analisi della normativa