

ΣΥΜΒΟΛΗ ΣΤΟΝ ΕΛΕΓΧΟ ΤΗΣ ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΤΗΝ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΕΠΑΓΟΜΕΝΟΥ ΑΠΟ ΛΕΪΖΕΡ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗΣ ΑΠΟ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΕΚΜΑΘΗΣΗΣ.

Ε. Μπέλλου^{1,2*}, Ο. Γκαζέλης^{1,2}, Δ. Στέφας^{1,2}, Ν. Γυφτοκώστας^{1,2}, Σ. Κουρής^{1,2,*}

¹Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

²Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής «ΙΕΧΜΗ», Πάτρα, Ελλάδα

(*e.bellou@iceht.forth.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο έλεγχος της αυθεντικότητας και η πιστοποίηση της γεωγραφικής προέλευσης αγροτικών προϊόντων και τροφίμων, αποτελούν σημαντικές και αναγκαίες δραστηριότητες στις σύγχρονες κοινωνίες και για τις παρούσες συνθήκες οικονομικού ανταγωνισμού στην Ευρώπη. Η διασφάλιση της ποιότητας των αγροτικών προϊόντων & τροφίμων, η προστασία της προέλευσης και της ταυτότητας τους (Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης-ΠΟΠ, Προστατευόμενη Γεωγραφική Ένδειξη-ΠΓΕ, κ.α.), καθώς και γενικότερα ο έλεγχος της νόμιμης χρήσης όρων, συμβόλων και ενδείξεων, αποτελούν σημαντικά στοιχεία της ταυτότητας και της αξίας των προϊόντων, αφού η ύπαρξη κάποιων ιδιαίτερων χαρακτηριστικών (ΠΟΠ, ΠΓΕ, κ.α.) προσδίδουν εν γένει υψηλή *αναγνωρισιμότητα* και σημαντικά υψηλότερη προστιθέμενη αξία. Το τελευταίο είναι εξαιρετικά σημαντικό αλλά και επίκαιρο, ειδικά για την χώρα μας όπου οι παραγωγές πολλών εθνικών προϊόντων (όπως για παράδειγμα του ελαιόλαδου, του μελιού, του γάλακτος, κλπ.) είναι περιορισμένου όγκου, λόγω μεγέθους της χώρας, σε σχέση με άλλα ευρωπαϊκά κράτη, αλλά υψηλότερης ποιότητας. Η εξασφάλιση της υψηλής προστιθέμενης αξίας των προϊόντων αυτών με την βοήθεια σύγχρονων μεθόδων υψηλής τεχνολογίας, μπορεί να οδηγήσει στην βελτίωση και αύξηση της ανταγωνιστικότητας σε τοπικό, εθνικό και διεθνές επίπεδο και επομένως να συντελέσει αποτελεσματικά στην ανάπτυξη της οικονομίας, διευκολύνοντας τη δημιουργία νέων θέσεων εργασίας και ενισχύοντας τις περιορισμένης έκτασης τοπικές οικονομίες. Στην κατεύθυνση αυτή η χρήση της φασματοσκοπίας πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy-LIBS*) υποβοηθούμενη από τεχνικές μηχανικής εκμάθησης (*machine learning*) είναι μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση στην επίλυση των παραπάνω προβλημάτων. Στην παρούσα μελέτη θα παρουσιαστούν οι αρχές λειτουργίας της τεχνικής LIBS και θα δειχθεί η εφαρμογή της για την ταξινόμηση δειγμάτων ελαιόλαδου ανάλογα με την γεωγραφική τους προέλευση και την οξύτητα, καθώς και η ανίχνευση νόθευσης ελαιόλαδου, με την βοήθεια προχωρημένων τεχνικών μηχανικής εκμάθησης. Τέλος, θα συζητηθούν οι γενικότερες δυνατότητες της τεχνικής καθώς και οι περιορισμοί της.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διασφάλιση της ποιότητας των τροφίμων είναι μια επιτακτική ανάγκη στις σύγχρονες κοινωνίες, και για το λόγο αυτό διεθνείς οργανισμοί όπως η Ευρωπαϊκή Επιτροπή, αλλά και εθνικοί οργανισμοί και υπηρεσίες όπως π.χ. ο ΕΦΕΤ, μεριμνούν σε μόνιμη βάση, θέτοντας τα όρια των επιτρεπόμενων τιμών των διάφορων συστατικών/ουσιών των τροφίμων. Επιπλέον, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει πλαίσια, τα οποία λειτουργούν ως κατευθυντήριες γραμμές για τη διατήρηση της Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης-ΠΟΠ (*Protected Designation of Origin, PDO*) των διάφορων τροφίμων^[1]. Σύμφωνα με αυτό το πλαίσιο, προκύπτει ο χαρακτηρισμός των τροφίμων με βάση την ποικιλία και τη γεωγραφική τους προέλευση, καθώς οι χαρακτηρισμοί αυτοί χρησιμοποιούνται συνήθως ως κριτήριο για την αυθεντικότητα και την ποιότητά τους. Γενικά, χρησιμοποιούνται διάφορες χημικές μέθοδοι όπως ο έλεγχος του pH, φασματοσκοπικές μέθοδοι, όπως η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (*Atomic Absorption Spectroscopy, AAS*), η

Φασματοσκοπία Fourier (FTIR), η Φασματοσκοπία Raman και διάφοροι μέθοδοι χρωματογραφίας^[2-6] Ωστόσο, πολλές από αυτές τις μεθόδους απαιτούν σημαντική προετοιμασία του δείγματος, ακριβή τεχνική υποδομή και εξειδικευμένο προσωπικό, ενώ ορισμένες από αυτές είναι ιδιαίτερα χρονοβόρες. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται πρόσφατα αποτελέσματα της εφαρμογής μιας σχετικά νέας τεχνικής με λέιζερ, της τεχνικής LIBS, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί για τις συμβατικές τεχνικές με θεαματικά προς το παρόν αποτελέσματα.

Ειδικότερα, η LIBS είναι μια φασματοσκοπική τεχνική, αναλυτικού και διαγνωστικού χαρακτήρα, η οποία στηρίζεται στην καταγραφή και την ανάλυση της ακτινοβολίας του πλάσματος, το οποίο σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της δέσμης λέιζερ με ένα υλικό. Η μελέτη και η ανάλυση των υλικών, τα οποία μπορεί να είναι στερεά, υγρά ή αέρια, διεξάγονται γρήγορα, σε πραγματικό χρόνο, καθώς χρειάζεται μόνο οπτική πρόσβαση στο δείγμα, το οποίο υφίσταται ελάχιστη ως και μηδαμινή προετοιμασία. Οι μετρήσεις διεξάγονται σε μερικά χιλιοστά του δευτερολέπτου, επιτόπου (*in-situ*), εξ αποστάσεως, σε γραμμή παραγωγής (*on-line*), ακόμη και σε περιβάλλοντα δυσπρόσιτα ή επικίνδυνα. Επιπλέον, είναι μια τεχνική, η οποία παρέχει τη δυνατότητα ταυτόχρονης, πολύ-στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

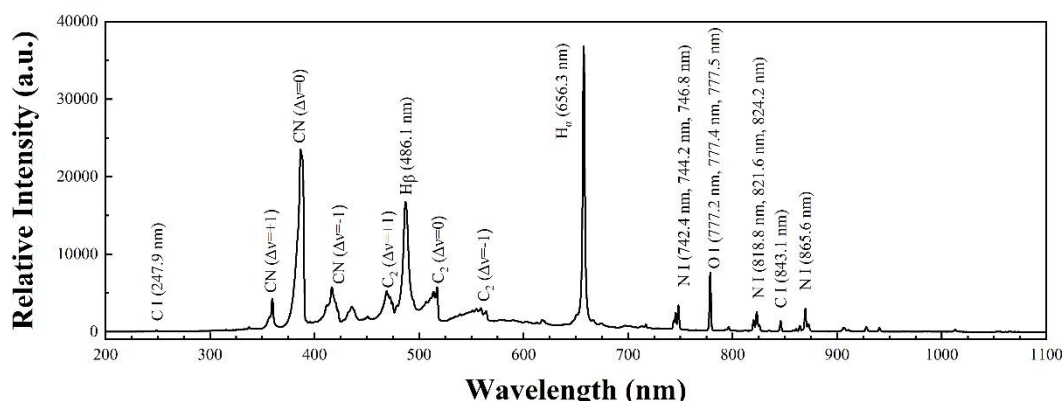
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν (βλ. **Σχήμα 2**) δείγματα εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου (E1, E5, E4, E3) τα οποία συλλέχθηκαν από ελαιώνες του νομού Λασιθίου. Το ελαιόλαδο E3 χρησιμοποιήθηκε για να παρασκευαστούν νοθευμένα δείγματα με πυρηνέλαιο με ποσοστό νόθευσης από 10 ως 100%. Το δείγμα E8 αντιστοιχεί στο πυρηνέλαιο. Τα δείγματα αυτά συμπεριλήφθηκαν στην πειραματική διαδικασία, προκειμένου να διερευνηθεί η επιρροή της νόθευσης στα φάσματα LIBS.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα λέιζερ Nd:YAG (Quanta-Ray INDI, Spectra Physics), διάρκειας παλμού 5 ns και μήκους κύματος 1064 nm, το οποίο βρισκόταν σε λειτουργία single-shot. Η δέσμη λέιζερ εστιάζεται στο δείγμα με τη βοήθεια συγκλίνοντος φακού εστιακής απόστασης 50mm. Η συλλογή της εκπεμπόμενης από το πλάσμα ακτινοβολίας έγινε με τη χρήση οπτικής ίνας από χαλαζία. Ο φασματογράφος που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου Czerny-Turner (AvaSpec-2048-USB2-UA) εστιακής απόστασης 75mm, με οπτικό φράγμα περίθλασης 300lines/mm και εύρος φασματικού παραθύρου 925nm (175- 1100nm). Η σχισμή εισόδου (slit) ήταν σταθερή στα 50μm και ο φασματογράφος διέθετε ενσωματωμένο ανιχνευτή CCD με 2048 pixels. Η χρονική διάρκεια (time width, t_w) και καθυστέρηση της καταγραφής (time delay, t_d) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 1.05ms και 1.28μs, αντίστοιχα. Συνολικά λήφθηκαν 50 φάσματα για κάθε ελαιόλαδο, όπου το καθένα προκύπτει από το μέσο όρο 10 διαδοχικών καταγραφών. Για το διαχωρισμό και την ταξινόμηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές μηχανικής μάθησης, οι αλγόριθμοι των οποίων τροφοδοτούνταν από φάσματα LIBS. Οι αλγόριθμοι αναπτύχθηκαν σε γλώσσα προγραμματισμού Python μέσω της βιβλιοθήκης scikit-learn.

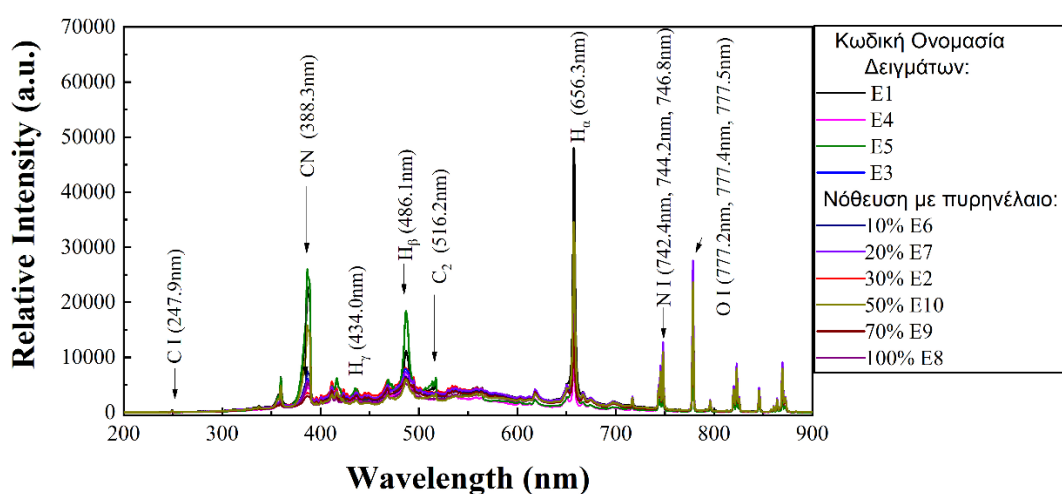
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο **Σχήμα 1** παρατίθεται ένα τυπικό φάσμα LIBS ελαιόλαδου. Συγκεκριμένα εμφανίζονται ατομικές εκπομπές, όπως αυτή του άνθρακα στα 247.9nm, του υδρογόνου (H_α , H_β και H_γ), του αζώτου στα 744nm, και του οξυγόνου στα 778nm, αλλά και μοριακές εκπομπές όπως αυτές των διατομικών μορίων CN και C_2 . Οι εκπομπές αυτές είναι χαρακτηριστικές των οργανικών δειγμάτων και δεν επαρκούν για την απευθείας ανίχνευση ενώσεων που εμπεριέχονται στο ελαιόλαδο. Συνεπώς, δεν υπάρχει κάποια φασματική εκπομπή που να διαφοροποιεί τα δείγματα διάφορων τύπων ελαιόλαδων μεταξύ τους (π.χ. εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο και πυρηνέλαιο), με αποτέλεσμα τα φάσματα LIBS που προκύπτουν να μην επιτρέπουν την άμεση διάκριση των διάφορων ελαιόλαδων μεταξύ τους. Επομένως, η τεχνική LIBS δεν επαρκεί από μόνη της για την κατηγοριοποίηση των

ελαιόλαδων βάσει κάποιου χαρακτηριστικού τους, όπως π.χ. της γεωγραφικής περιοχής προέλευσης ή/και της νόθευσής τους.



Σχήμα 1. Τυπικό φάσμα LIBS ελαιόλαδου στην UV-VIS-NIR περιοχή.



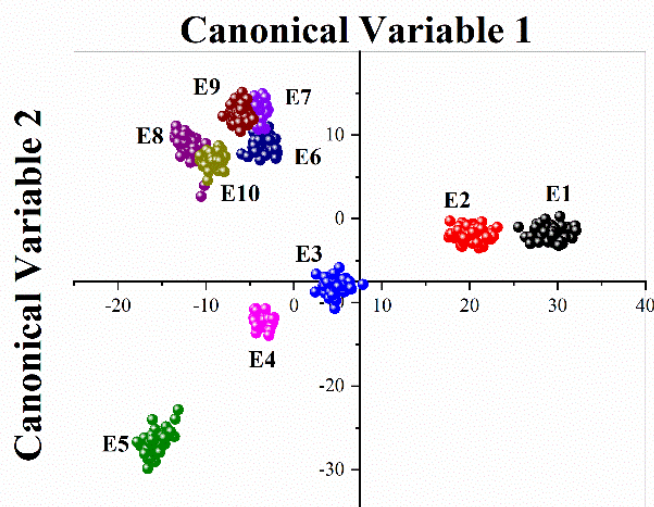
Σχήμα 2. Φάσματα LIBS εξαιρετικά παρθένων και νοθευμένων ελαιόλαδων.

Για τους παραπάνω λόγους, η LIBS συνδυάζεται με μεθόδους μηχανικής μάθησης, όπως η Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (Principal Component Analysis-PCA), η Γραμμική Διακριτή Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis-LDA), οι Μηχανές Διανυσμάτων Υποστήριξης (Support Vector Classifiers-SVCs) και τα (k-Nearest Neighbors-kNN). Αναλυτικότερα:

- Η PCA είναι μια τεχνική μη επιβλεπόμενης μάθησης, δηλαδή δεν υπάρχει εκ των προτέρων γνώση σχετικά με τον αριθμό των κλάσεων που θα σχηματιστούν ή τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Επιπλέον, οδηγεί στη μείωση των διαστάσεων των μεταβλητών, διατηρώντας παράλληλα το μέγιστο της αρχικής πληροφορίας.
- Η LDA είναι ένας πολύ ισχυρός αλγόριθμος, ο οποίος ανήκει στις τεχνικές επιβλεπόμενης ανάλυσης, δηλαδή υπάρχει πρότερη γνώση σχετικά με τον αριθμό των κλάσεων, οι οποίες και διαχωρίζονται με τη μέγιστη δυνατή απόσταση.
- Η SVM είναι μια επιβλεπόμενη τεχνική ανάλυσης, όπου οι παρατηρήσεις αναπαρίστανται ως σημεία σε έναν χώρο N διαστάσεων. Ο διαχωρισμός των κλάσεων βασίζεται στην Ευκλείδεια γεωμετρία και επιτυγχάνεται μέσω της εύρεσης του βέλτιστου διαχωριστικού επιπέδου.
- Τα kNN είναι αλγόριθμοι όπου οι παρατηρήσεις αναπαρίστανται ως σημεία σε έναν χώρο N διαστάσεων και ο στόχος είναι η κατανομή τους σε k κλάσεις, όπου ο αριθμός k είναι γνωστός.

Εφαρμόζοντας την τεχνική επιβλεπόμενης ανάλυσης LDA για το διαχωρισμό των παραπάνω φασμάτων, τα αποτελέσματα είναι θεαματικά, καθώς παρουσιάζει ποσοστό επιτυχίας της τάξης του 100%. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 3, τα νοθευμένα δείγματα ομαδοποιούνται μεταξύ

τους και διαχωρίζονται από τα υπόλοιπα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα, πέραν του νοθευμένου κατά 30% δείγματος. Επίσης, πολύ υψηλά ποσοστά επιτυχίας επιδεικνύουν και οι τεχνικές SVM και KNN, που παρουσιάζουν ποσοστά επιτυχίας 100 % και 99.8 ± 2.0 %, αντίστοιχα, γεγονός που υποδεικνύεται και από τους **Πίνακες 1** και **2**, που αποτελούν τους πίνακες συσχέτισης.



Σχήμα 3. Εφαρμογή της τεχνικής LDA για την κατηγοριοποίηση των εξαιρετικά παρθένων και νοθευμένων ελαιόλαδων.

Οι γραμμές του **Πίνακα 1** αποτελούν τις πραγματικές κλάσεις στις οποίες ανήκουν οι παρατηρήσεις των δειγμάτων και οι στήλες τις κλάσεις στις οποίες προβλέπεται ότι ταξινομούνται οι παρατηρήσεις. Στη διαγώνιο του απεικονίζεται ο αριθμός των δειγμάτων, για τα οποία έχει προβλεφθεί σωστά η κλάση στην οποία ανήκουν. Όπως φαίνεται, από τις 50 παρατηρήσεις, προβλέπονται σωστά και οι 50, γεγονός που υποδεικνύει και την επιτυχία του αλγόριθμου.

Πίνακας 1. Πίνακας Συσχέτισης της τεχνικής LDA των πραγματικών κλάσεων στις οποίες ανήκουν οι παρατηρήσεις των δειγμάτων, με τις προβλεπόμενες κλάσεις στις οποίες ταξινομούνται.

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
E1	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
E2	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0
E3	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0
E4	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
E5	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0
E6	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0
E7	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0
E8	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0
E9	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0
E10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50

Προβλεπόμενη Κλάση

Πολύ υψηλό ποσοστό επιτυχίας, παρουσιάζει και η τεχνική SVM, της τάξης του 100 %, όπως φαίνεται και από το παρακάτω Πίνακα Συσχέτισης (**Πίνακας 2**).

Πίνακας 2. Πίνακας Συσχέτισης της τεχνικής SVM των πραγματικών κλάσεων στις οποίες ανήκουν οι παρατηρήσεις των δειγμάτων, με τις προβλεπόμενες κλάσεις στις οποίες ταξινομούνται.

Πραγματική Κλάση		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
	E1	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	E2	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0
	E3	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0
	E4	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
	E5	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0
	E6	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0
	E7	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0
	E8	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0
	E9	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0
	E10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50

Προβλεπόμενη Κλάση

Όσον αφορά τον Πίνακα Συσχέτισης για την τεχνική kNN και σε αυτή την περίπτωση παρουσιάζεται πολύ υψηλό ποσοστό επιτυχίας, ωστόσο, μόνο μια παρατήρηση, από το νοθευμένο κατά 10% ελαιόλαδο, προβλέπεται ως νοθευμένο κατά 20%.

Πίνακας 3. Πίνακας Συσχέτισης της τεχνικής kNN των πραγματικών κλάσεων στις οποίες ανήκουν οι παρατηρήσεις των δειγμάτων, με τις προβλεπόμενες κλάσεις στις οποίες ταξινομούνται.

Πραγματική Κλάση		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
	E1	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	E2	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0
	E3	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0
	E4	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
	E5	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0
	E6	0	0	0	0	0	49	1	0	0	0
	E7	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0
	E8	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0
	E9	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0
	E10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50

Προβλεπόμενη Κλάση

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η εφαρμογή της τεχνικής LIBS σε συνδυασμό με την χρήση αλγορίθμων μηχανικής εκμάθησης, για πρώτη φορά από όσο γνωρίζουμε, τόσο σε εθνικό όσο και σε διεθνές επίπεδο, έδωσαν θεαματικά αποτελέσματα όσον αφορά την ανίχνευση της νόθευσης αλλά και τον έλεγχο της γεωγραφικής προέλευσης διαφόρων ελαιολάδων. Η παρούσα μελέτη αποτελεί την πρώτη φάση μιας ευρύτερης μελέτης που διεξάγεται στην ομάδα μας στα πλαίσια της Εμβληματικής Δράσης της ΓΓΕΤ "Οι δρόμοι της Ελιάς" και στην οποία σήμερα έχουν συμπεριληφθεί περισσότερα από 75 διαφορετικά δείγματα ελαιόλαδου από πολλές περιοχές της Ελλάδας.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Εμβληματικής Δράσης με τίτλο "Οι δρόμοι της Ελιάς" που χρηματοδοτήθηκε από εθνικούς πόρους μέσω του εθνικού σκέλους του Προγράμματος Δημοσίων Επενδύσεων (ΠΔΕ) της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας (ΓΓΕΤ) (κωδικός έργου: 2018ΣΕ01300000) και στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «HELLAS-CH» της Πράξης Συνέργεια ELI

- LASERLAB Europe, HiPER & IPERION-CH.gr (MIS 5002735) που εντάσσεται στη «Δράση Στρατηγικής Ανάπτυξης Ερευνητικών και Τεχνολογικών Φορέων», και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνεΚ 2014-2020), Δράση ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ (MIS 5002735). Οι συγγραφείς εκφράζουν θερμές ευχαριστίες προς τον Καθηγητή κ. Β. Ζαφειρόπουλο του Τμήματος Διατροφής & Διαιτολογίας του ΑΤΕΙ Κρήτης και τον κ. Ν. Λαπιδάκη για τη συλλογή των δειγμάτων.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M. A. Brescia, G. Alviti, V. Liuzzi, A. Sacco. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 80(10) (2003) 945–950.
- [2] Y. Turyan. *Talanta* 47(1) (1998) 53-58.
- [3] A. Cichelli, G. Pertesana. *Journal of Chromatography A* 1046(1–2) (2004) 141–146.
- [4] R. Aparicio-Ruiz, D. L. García-González, C. Oliver-Pozo, N. Tena, M. T. Morales R., Aparicio. *European Journal of Lipid Science and Technology* 118(2) (2016) 299–307.
- [5] G. Elmasry, M. Kamruzzaman, D.-W. Sun, P. Allen. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52(11) (2012) 999–1023.
- [6] A. Garrido-Varo, M. T. Sánchez, M. J. De la Haba, I. Torres, D. Pérez-Marín. *Sensors (Switzerland)*, 17(11) (2017).
- [7] Boskou, D. *Olive Oil: Chemistry and Technology*. Elsevier Science (2015).