

## 1. Scopo e campo di applicazione

La presente specifica tecnica fornisce le linee guida per la determinazione di proprietà qualitative di campioni, materiali e prodotti del settore agroalimentare destinati all'alimentazione umana e animale tramite spettroscopia nell'intervallo del visibile e vicino infrarosso (vis-NIR, da 400 a 2500 nm) o segmenti di questo o lunghezze d'onda selezionate. La presente specifica tecnica si applica unicamente alla determinazione di attributi di qualità (per esempio: autenticità, grado di maturazione, provenienza geografica, categoria merceologica, ecc.), ottenuti dall'applicazione di modelli predittivi le cui prestazioni siano verificabili e/o modificabili sulla base delle esigenze dell'utilizzatore.

Nota - L'approccio che utilizza metodi di correlazione, pur essendo comunemente integrato nei software commerciali di gestione degli strumenti ed elaborazione dei dati, non è oggetto di questa specifica tecnica, essendo trattato nella UNI/TS 11892.

## 2. Riferimenti normativi

La presente specifica tecnica rimanda a disposizioni contenute in altre pubblicazioni. Tali riferimenti normativi sono citati nei punti appropriati del testo e sono di seguito elencati. Per quanto riguarda i riferimenti datati, successive modifiche o revisioni apportate a dette pubblicazioni valgono unicamente se introdotte nella presente norma come aggiornamento o revisione. Per i riferimenti non datati vale l'ultima edizione della pubblicazione alla quale si fa riferimento (compresi gli aggiornamenti).

UNI/TS 11892 Linee guida per l'utilizzo di tecniche spettroscopiche nella regione del visibile e vicino infrarosso nel settore agroalimentare: calibrazione quantitativa

UNI ISO 23291 Latte e prodotti derivati - Linee guida per l'applicazione della spettrometria ad infrarossi in-line e on-line.

## 3. Termini e definizioni

Ai fini della presente specifica tecnica, si applicano i termini e le definizioni seguenti:

- 3.1 **accuratezza del modello di classificazione:** rapporto tra la somma del numero di campioni correttamente assegnati alle rispettive classi di appartenenza ed il numero totale dei campioni considerati.
- 3.2 **at-line** modalità di analisi di un campione dove lo strumento è fuori dalla linea di produzione e il campione deve essere manualmente inserito nello strumento (UNI ISO 23291, punto 3.3)
- 3.3 **calibrazione:** fase di costruzione del modello di predizione dei parametri di qualità per mezzo di attributi noti
- 3.4 **classe o categoria:** gruppo di oggetti che hanno una o più proprietà in comune
- 3.5 **cloud:** insieme delle risorse hardware e software presenti in server remoti e accessibili tramite la Rete
- 3.6 **falsi negativi (*false negatives*):** numero di campioni appartenenti alla classe target che vengono erroneamente rifiutati da essa
- 3.7 **falsi positivi (*false positives*):** numero di campioni non appartenenti alla classe target che vengono erroneamente attribuiti ad essa

- 3.8 **in-line** modalità di analisi dove la sonda del sensore si interfaccia direttamente con il flusso di prodotto o che prevede una misura in riflettanza attraverso una finestra ottica sul flusso del prodotto
- 3.9 **matrice di confusione**: tabella a doppia entrata che permette di verificare l'attribuzione dei campioni alle classi effettuata da parte del modello di classificazione e di confrontarla direttamente con la classe di appartenenza nota a priori
- 3.10 **modello di predizione**: calibrazione validata
- 3.11 **modello di classificazione**: relazione matematica tra lo spettro vis-NIR di una serie di campioni noti e la loro classe di appartenenza
- 3.12 **non error rate**: media dei valori di sensibilità ottenuti per ogni singola classe
- 3.13 **null model rate**: probabilità di ottenere classificazioni corrette solamente per caso e considerando la stessa probabilità di assegnazione dei campioni alle diverse classi
- 3.14 **on-line** modalità di analisi dove il campione è inserito nello strumento in continuo da parte di un sistema idraulico
- 3.15 **overfitting**: Comportamento indesiderato di un modello statistico che si verifica quando il modello si adatta eccessivamente ai dati di calibrazione ma non è altrettanto valido per la predizione di nuovi dati.
- 3.16 **parametro qualitativo**: proprietà o caratteristica di qualità del campione agroalimentare
- 3.17 **risoluzione spettrale**: distanza, espressa in nm o  $\text{cm}^{-1}$ , tra due punti adiacenti dello spettro
- 3.18 **robustezza**: capacità di un modello predittivo di resistere ad eventi o condizioni ambientali stressanti con una ragionevole probabilità che si verifichino senza subire danni in misura sproporzionata rispetto alla causa
- 3.19 **sensibilità**: frazione di campioni correttamente assegnati alla classe target rispetto al totale dei campioni appartenenti a quella classe
- 3.20 **specificità**: frazione di campioni correttamente rifiutati dalla classe target rispetto al totale dei campioni non appartenenti ad essa
- 3.21 **usabilità**: definisce il grado di facilità e soddisfazione con cui si compie l'interazione tra l'uomo e uno strumento in uno specifico contesto d'uso
- 3.22 **utilizzatore**: cliente/utente che utilizza lo strumento vis-NIR e i modelli di calibrazione annessi
- 3.23 **validazione crociata**: procedura di verifica delle performance del modello di calibrazione mediante l'utilizzo di campioni del set di calibrazione
- 3.24 **validazione esterna**: procedura di verifica delle performance del modello di calibrazione mediante l'utilizzo di campioni di nuova acquisizione
- 3.25 **veri negativi (*true negatives*)**: numero di campioni non appartenenti alla classe target che vengono correttamente rifiutati da essa
- 3.26 **veri positivi (*true positives*)**: numero di campioni appartenenti alla classe target e correttamente attribuiti ad essa
- 3.27 **vis-NIR**: spettroscopia nell'intervallo del visibile e vicino infrarosso (da 400 a 2500 nm) o segmenti di questo o lunghezze d'onda selezionate

## 4. Principio

### 4.1 Principi di spettroscopia

La porzione di spettro nel vicino infrarosso (da 700 a 2500 nm) contiene informazioni riguardanti l'assorbimento della radiazione luminosa da parte di legami covalenti polari, come O-H, N-H, C-H, e si presenta come una sequenza di segnali di assorbimento (sovratoni e bande di combinazione delle vibrazioni fondamentali) registrati in funzione della lunghezza d'onda (o numero d'onda). La porzione di spettro nella regione del visibile (da 400 a 700 nm) contiene informazioni riguardanti l'assorbimento della radiazione luminosa da parte di gruppi chimici, detti cromofori, che contengono elettroni in grado di passare da uno stato basale a uno eccitato. I picchi di assorbimento specifici possono essere correlati a cromofori presenti nella struttura della molecola.

La tecnica vis-NIR permette di effettuare un'analisi quantitativa per la determinazione diretta di composti caratterizzati da gruppi funzionali in grado di interagire con la radiazione luminosa nell'intervallo di lunghezze d'onda sopra definito, o porzioni di esso. Tuttavia, è ormai noto come essa possa essere impiegata anche per la determinazione indiretta di alcune proprietà qualitative (es. autenticità, grado di maturazione, provenienza geografica, categoria merceologica) di materie prime, semilavorati, prodotti e materiali agro-alimentari, perché lo spettro specifico di un campione ne rappresenta una sorta di "impronta digitale". Questa tecnologia, combinata con opportuni modelli matematici predittivi, trova, perciò, impiego nell'ambito del controllo di qualità e della lotta alle frodi in campo agro-alimentare.

### 4.2 Approccio alla classificazione

Un modello di classificazione è la relazione matematica tra lo spettro vis-NIR di una serie di campioni noti e la loro classe di appartenenza [1]. È impiegato allo scopo di assegnare ad una classe un campione incognito di cui è stato acquisito lo spettro vis-NIR. Una classe o categoria è definita come un gruppo di oggetti che hanno una o più proprietà in comune. Normalmente, queste proprietà possono essere definite mediante parametri quantitativi (es. acidità libera, contenuto di esteri degli acidi grassi) o qualitativi (es. provenienza geografica). Nel caso di un parametro quantitativo, è necessario definire soglie minime e massime che delimitano e definiscono ciascuna classe. Se si considerano parametri qualitativi, essi stessi costituiscono la classe. Ad esempio, nel caso della provenienza geografica le classi potrebbero corrispondere a "Nord", "Centro" e "Sud" Italia.

I modelli matematici predittivi di classificazione combinati con la tecnica vis-NIR ricercano relazioni matematiche tra i segnali spettrali di un campione e l'appartenenza alla classe. Tali modelli si distinguono in due famiglie in base all'obiettivo della classificazione: analisi discriminante o modellamento di classe [1].

L'approccio discriminante assegna forzatamente i campioni a una classe tra quelle definite a priori (almeno due). Pertanto, l'approccio discriminante è da applicarsi quando nei campioni analizzati nella routine di laboratorio ci si aspettano solo campioni appartenenti ad una delle classi considerate; non deve essere prevista l'analisi di campioni appartenenti a classi diverse da quelle in esame [1].

Il modellamento di classe verifica, invece, se un campione è compatibile o meno con le caratteristiche di una singola classe di interesse (o di una classe alla volta nel caso di molteplici classi). In questo caso, il campione in analisi potrebbe essere attribuito o meno a quella classe. Si accettano quindi situazioni di non assegnazione del campione [1].

Per i modelli discriminanti è fondamentale che tutte le classi siano ben definite e rappresentate da un corretto campionamento. Ad esempio, questo approccio è opportuno nel caso si voglia verificare l'appartenenza di un olio di oliva a una delle denominazioni legali definite dalla legislazione europea. Ciascuna denominazione legale rappresenta una classe del modello discriminante definita inequivocabilmente. Ogni campione in analisi verrà assegnato a una sola delle denominazioni. Se invece si volesse verificare l'appartenenza di un olio extravergine di oliva a una specifica Denominazione di Origine Protetta (DOP), l'approccio di modellamento di classe sarebbe più corretto. In questo caso, infatti, è solo la classe della DOP ad essere ben definita, mentre la classe degli oli non appartenenti a quella DOP è molto eterogenea e difficile da definire e campionare correttamente [1].

Da menzionare che negli ultimi anni stanno avendo sempre maggior diffusione a livello di ricerca degli approcci ibridi tra l'analisi discriminante ed il modellamento di classe, in cui ai confini tra le classi viene associato anche un intervallo di accettabilità della classe statisticamente definito [2; 3].

## **5. Protocollo analitico**

Il principio su cui si basa l'applicazione di tecniche spettroscopiche nella regione vis-NIR per la predizione di parametri qualitativi si basa sulla possibilità di modellare, mediante opportune strategie chemiometriche, la relazione tra i dati spettrali e l'informazione di riferimento. Una volta ottenuto il modello predittivo sarà possibile determinare il parametro qualitativo di interesse mediante la sola acquisizione dell'informazione spettrale.

Al fine di predire in modo affidabile i parametri di interesse è necessario costruire un modello robusto e validarlo, secondo le specifiche di seguito riportate.

### **5.1 Indicazioni per un campionamento efficace**

Un campionamento adeguato è indispensabile per ottenere delle predizioni affidabili. Nello specifico, per un'analisi qualitativa è indispensabile stabilire a priori la migliore strategia di campionamento per il parametro che si vuole valutare.

In particolare, è necessario campionare la variabilità della/e classe/i di interesse considerando tutti i fattori che influenzano la predizione e che non possono essere tenuti sotto controllo. Risulta pertanto di fondamentale importanza includere tali fattori nella strategia di campionamento. Ad esempio, nel caso si volesse valutare la provenienza geografica di un prodotto sarebbe opportuno costruire una popolazione campionaria che tenga conto della stagionalità, delle condizioni ambientali, delle caratteristiche fisiche del campione, ecc.

I fattori di variabilità dipendono molto dallo specifico problema di classificazione. Se ad esempio si vuole classificare un prodotto in base alla modalità di lavorazione (es. modalità di rimozione dei chicchi di caffè dal frutto, se tramite essiccamento o tramite macerazione) allora in questo caso la modalità di lavorazione è un fattore da tenere sotto controllo perché è una delle classi di interesse, mentre la provenienza geografica rappresenta una delle possibili fonti di variabilità da considerare nel campionamento. Se al contrario si vuole predire la provenienza geografica di campioni di caffè, allora il metodo di lavorazione è un fattore la cui variabilità va considerata nel campionamento.

Non è, quindi, definibile a priori un numero di campioni necessari e sufficienti per lo sviluppo di un modello di classificazione, in quanto dipende dal numero di fattori che influiscono sulla

variabilità di ciascuna classe. Maggiore è il numero di tali fattori, maggiore sarà il numero di campioni necessari per rappresentare la variabilità di classe.

Come specificato precedentemente in Sezione 4.2, in base al problema in esame esistono due diverse strategie di classificazione, l'analisi discriminante e il modellamento di classe. Ciascuna di queste strategie necessita di uno specifico approccio al campionamento.

In particolare:

- nel caso dell'analisi discriminante è necessario analizzare un numero di campioni scelti in modo tale da coprire la variabilità delle diverse classi considerate. Quando possibile, è inoltre importante considerare per ogni classe un numero molto simile di campioni. Qualora questo non fosse attuabile, si può procedere con un campionamento proporzionale alla numerosità attesa delle diverse classi. Se si vuole ad esempio discriminare tra oli di oliva provenienti da Italia, Spagna o Grecia, per ciascun Paese di provenienza sarà necessario avere all'incirca un numero molto simile di campioni scelti in modo tale da coprire le diverse fonti di variabilità (es. stagione, anno, luogo di coltivazione all'interno di ogni Paese, ecc.).
- nel caso del modellamento di classe è necessario analizzare un numero di campioni appartenenti alla classe di interesse che rappresentino il più possibile la variabilità della classe stessa. Ad esempio, se si vuole verificare se un olio sia di oliva (classe di interesse) o di altra origine (semi di colza, di mais, ecc.) sarà necessario analizzare il più alto numero possibile di oli di oliva presenti sul mercato considerando i diversi fattori di variabilità, come area geografica di provenienza, anno di produzione, ecc. Sebbene per il modellamento di classe siano sufficienti per lo sviluppo del modello solamente campioni appartenenti alla classe target, in fase di validazione è buona norma analizzare anche campioni non appartenenti alla classe di interesse per verificare che vengano correttamente rifiutati dalla classe considerata.

Una volta sviluppato il modello, al fine di ottenere una predizione affidabile durante le analisi di routine, è necessario procedere all'analisi del campione incognito applicando le medesime strategie seguite nella fase di sviluppo per il campionamento (in particolare per matrici eterogenee), la preparazione (ad esempio: essiccamento, macinazione, ecc.), la presentazione del campione allo strumento (ad esempio: porta campione, modalità di acquisizione, ecc.) e il protocollo di acquisizione (ad esempio: range spettrale, risoluzione, ecc.).

### **5.1.1. Divisione in set di calibrazione e set di validazione**

Durante la fase di sviluppo del metodo, i modelli di classificazione devono essere validati con campioni indipendenti non utilizzati per il calcolo del modello stesso, di cui sono a disposizione sia gli spettri vis-NIR che l'informazione relativa all'appartenenza di classe. Le strategie di validazione verranno trattate nel punto 5.5.4 del presente documento.

Per quanto riguarda i campioni usati per la validazione del modello è necessario che siano rappresentativi della variabilità del set di calibrazione, sia relativamente ai parametri qualitativi di interesse che ad eventuali fattori sistematici che influenzano la predizione e che non possono essere tenuti sotto controllo. Solitamente il numero di campioni utilizzati per la validazione è inferiore rispetto al set di calibrazione. Più in dettaglio, è buona norma considerare nella validazione circa il 30% dei campioni disponibili per ciascuna classe, così da mantenere la stessa proporzione tra i campioni appartenenti alle diverse classi in entrambi i set. La suddivisione può essere effettuata casualmente o applicando apposite strategie quali lo schema Venetian Blind o l'algoritmo Kennard-Stone [4; 5].

In alternativa, la suddivisione dei due set può essere effettuata prelevando in due momenti differenti i campioni per la calibrazione e quelli per la validazione, bilanciando anche in questo caso la numerosità dei campioni tra le diverse classi. Tale strategia è particolarmente consigliata nel caso si voglia verificare la robustezza del modello in presenza di fattori sistematici fuori controllo (ad esempio se l'annata di campionamento influenza la predizione è necessario validare il modello con campioni provenienti da un'altra annata rispetto alle annate da cui provengono i campioni della calibrazione).

## **5.2 Strumenti nella regione del visibile e vicino infrarosso (vis-NIR)**

Gli strumenti vis-NIR si basano sulla misurazione dell'interazione tra campione e radiazione elettromagnetica nella regione del visibile e vicino infrarosso da 400 a 2500 nm (da 25000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) o segmenti di questo o lunghezze d'onda selezionate.

Lo strumento deve misurare un volume o una superficie di campione sufficientemente grande in modo da limitare influenze significative dovute alla disomogeneità del campione in esame (per esempio composizione chimica, proprietà fisiche).

Le principali tipologie di strumenti vis-NIR sono gli strumenti da banco o da laboratorio, gli strumenti portabili/portatili e gli strumenti da processo.

### **5.2.1 Strumenti da banco**

Questi strumenti sono tipicamente utilizzati nei laboratori. Sono basati, principalmente, ma non solo, su geometrie ottiche dispersive o che lavorano a trasformata di Fourier, con un elevato rapporto segnale/rumore, alta risoluzione spettrale, dotati di accessoristica per letture in diverse configurazioni di acquisizione o modalità di misurazione (punto 5.3). In funzione delle caratteristiche tecniche coprono normalmente buona parte dell'intervallo di lunghezze d'onda vis-NIR.

### **5.2.2. Strumenti portabili/portatili**

Questi strumenti si contraddistinguono per un'alta portabilità e usabilità, possono essere caratterizzati da un diverso livello di miniaturizzazione e sono in grado di operare letture in un intervallo più o meno ampio di lunghezze d'onda all'interno della regione spettrale del vis-NIR direttamente sulle matrici da analizzare. Rientrano in questa tipologia anche gli strumenti portatili da campo utilizzati per applicazioni specifiche. I meno costosi lavorano utilizzando un numero ridotto di lunghezze d'onda già preselezionate dal costruttore (3-15 lunghezze d'onda nelle bande più informative per l'applicazione specifica). In genere presentano un buon rapporto segnale/rumore e media risoluzione spettrale.

### **5.2.3 Strumenti da processo**

Questi strumenti sono utilizzati per l'acquisizione di spettri at-, on-, in-line direttamente presso le linee di processo. Sono in grado di operare in ambiente industriale (IP - indice di protezione - elevato) e possono essere programmati per leggere in continuo, a seconda della loro configurazione e dimensione, sia prodotti solidi che liquidi. Possono essere ottimizzati per acquisizioni a contatto o a distanza ed eventualmente anche per misurazione in liquidi tramite sonde a immersione. I punti critici di processo vanno individuati con attenzione per non incorrere in errori di programmazione e rilevamento. Il rapporto segnale/rumore e la risoluzione spettrale possono variare da medi a elevati.

NOTA: in alcune realtà gli strumenti che utilizzano lo stesso modello di predizione possono essere più di uno e dislocati in aree o luoghi fisici differenti. In tal caso i modelli di predizione possono essere gestiti in cloud in modo che tutti i terminali abbiano l'accesso alla medesima curva di predizione. I



successivi capitoli riguardanti i modelli di predizione elaborati dal laboratorio o fornite dall'esterno possono essere applicati anche ai modelli gestiti in cloud.

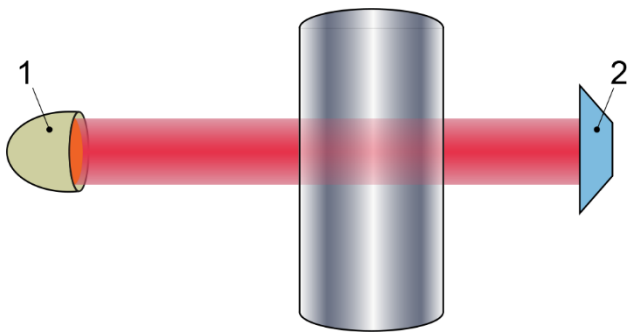
### 5.3 Modalità di acquisizione dello spettro

Generalmente la spettroscopia vis-NIR prevede tre modalità di acquisizione o di misura del dato ottico in base alle caratteristiche della matrice da analizzare: la trasmittanza (punto 5.3.1) la riflettanza (punto 5.3.2) e la transflettanza (punto 5.3.3).

#### 5.3.1 Trasmittanza

Nelle misurazioni in trasmittanza il punto di acquisizione dello spettro è in posizione opposta rispetto al punto di illuminazione del campione (Figura 1). In questo modo si registra di fatto uno spettro caratterizzato dal completo attraversamento del campione da parte della radiazione elettromagnetica. La lunghezza del cammino ottico è un parametro importante e deve essere ottimizzata e controllata secondo le raccomandazioni del produttore. La trasmittanza si utilizza tipicamente per campioni liquidi e semisolidi. In taluni casi specifici anche campioni solidi possono essere analizzati mediante trasmittanza con una configurazione ottica adeguata.

NOTA Il termine "Trasmissione" si utilizza spesso come sinonimo di trasmittanza.



#### Legenda

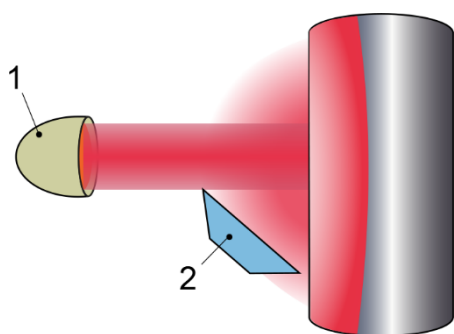
- 1 Illuminazione campione
- 2 Acquisizione spettro

*Figura 1. Tecnica di acquisizione dello spettro ottico in trasmittanza*

#### 5.3.2 Riflettanza

Nelle misurazioni in riflettanza il punto di acquisizione dello spettro è dallo stesso lato rispetto al punto di illuminazione del campione (Figura 2). Quando la radiazione elettromagnetica è diretta su un campione, essa si riflette e trasmette in quantità diverse a seconda delle proprietà chimico-fisiche del materiale. Con questa modalità si acquisisce solo la luce riflessa. I campioni solidi e semisolidi riflettono la luce in modo diffuso, ovvero la luce è riflessa dopo interazione con gli strati superficiali della materia generando una serie di molteplici angolazioni di riflessione intorno all'area di illuminazione. La misura in riflettanza può essere applicata anche a matrici liquide preferibilmente dense e opache, in quanto devono essere in grado di riflettere appunto della luce (per esempio mosto d'uva). Esistono diverse configurazioni strumentali utilizzate per raccogliere e rilevare la luce riflessa diffusa.

NOTA Il termine "Riflessione" è spesso utilizzato come sinonimo di riflettanza.



Legenda

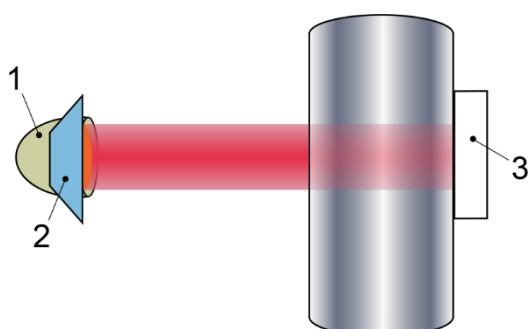
- 1 Illuminazione campione
- 2 Acquisizione spettro

*Figura 2. Tecnica di acquisizione dello spettro ottico in riflettanza*

### 5.3.3 Transflettanza

Questa modalità di misura si utilizza principalmente su campioni liquidi parzialmente trasparenti, per i quali sarebbero inadatte entrambe le modalità viste in precedenza. Nelle misurazioni in transflettanza il punto di acquisizione dello spettro è collocato dallo stesso lato rispetto al punto di illuminazione del campione come per la riflettanza, ma in questo caso sul lato opposto al punto di illuminazione e di acquisizione dello spettro si trova una superficie riflettente (riflettore, specchio) (Figura 3). La parte di luce trasmessa colpisce la superficie riflettente e riattraversa il campione per poter essere acquisita vicino al punto di illuminazione. In questo modo la radiazione elettromagnetica che colpisce il campione (luce incidente) attraversa due volte il campione, raddoppiando il cammino ottico, permettendo l'acquisizione di un segnale spettrale di buona qualità nonostante la scarsa capacità di assorbimento del campione liquido semitrasparente.

Nel caso in cui uno strumento vis-NIR fornisca misure in riflettanza, esso può essere facilmente adattato per analizzare in transflettanza anche i liquidi trasparenti o lievemente torbidi mediante l'utilizzo di apposito transflettore.



Legenda

- 1 Illuminazione campione
- 2 Acquisizione spettro
- 3 Superficie riflettente

*Figura 3. Tecnica di acquisizione dello spettro ottico in transflettanza*



## 5.4 Sviluppo di modelli predittivi per la stima di parametri qualitativi

Per ciascuna proprietà qualitativa di interesse, è necessario procedere alla messa a punto di un modello di classificazione, che prevede una fase di calibrazione e validazione crociata ed una successiva validazione, in cui i dati spettrali sono messi in relazione con i corrispettivi parametri qualitativi. La costruzione del modello rappresenta una fase fondamentale e imprescindibile per garantire un adeguato livello di affidabilità del metodo.

### 5.4.1 Identificazione di valori anomali (*outlier*)

Nel contesto dello sviluppo di modelli di classificazione, si definisce anomalo (*outlier*) un campione che si discosta dal comportamento comune della popolazione, intesa come campioni inclusi nei set di calibrazione e validazione. Tale scostamento può derivare da un errore grossolano effettuato in fase di misura dello spettro o da un problema di etichettatura del campione (attribuzione del campione alla classe errata, *mislabelling*); in questo caso è necessario eliminare il dato anomalo e, se possibile, effettuare nuovamente l'analisi del campione.

Se, invece, il campione supposto anomalo è stato correttamente analizzato ed etichettato, tale scostamento può essere dovuto alla natura stessa del campione; ciò significa che il campione non è rappresentativo della/e classe/i in oggetto. In questo caso, è possibile o escludere il campione (considerandolo non di interesse) o decidere di ampliare il dominio sperimentale includendo anche la classe di appartenenza del suddetto campione. In quest'ultimo caso è consigliabile aggiungere alla popolazione altri campioni rappresentativi della nuova classe.

Per individuare dati anomali sono disponibili apposite statistiche multivariate finalizzate alla diagnostica di spettri anomali basate sull'Analisi delle Componenti Principali (PCA) e sull'analisi dei residui del modello [6; 7; 8].

### 5.4.2 Pretrattamenti spettrali

Nel caso di segnali strumentali, quali gli spettri vis-NIR, è frequente, prima della fase di messa a punto del modello di classificazione, l'applicazione di strategie di correzione di effetti sistematici indesiderati, quali lo scostamento della linea di base, la deriva e il rumore strumentale. Tali effetti, se non adeguatamente corretti, possono compromettere l'affidabilità del modello di predizione quantitativa in quanto includerebbero nei calcoli una parte di informazione non utile [9; 10].

Al fine di correggere i segnali, sono disponibili numerose trasformate matematiche quali l'allisciamento per la riduzione del rumore (*smoothing*), la normalizzazione dell'intensità del segnale (ad esempio mediante trasformata SNV – *Standard Normal Variate*) [11] e il calcolo delle derivate per la correzione della deriva (*Savitzky-Golay derivative*) [12; 13]. Tali trasformate matematiche possono essere impiegate singolarmente o in combinazione tra loro e sono disponibili approcci iterativi che valutano tutte le possibili combinazioni e la loro efficacia nella correzione del segnale. Questi approcci, spesso disponibili nel software dello spettrometro, risultano molto potenti ma sono consigliati solo in presenza di un'elevata numerosità di campioni nel set di calibrazione (> 50 campioni).

NOTA: la strategia di pretrattamento deve essere la stessa per gli spettri del set di calibrazione, di validazione e dei campioni incogniti da predire in analisi di routine.

### 5.4.3 Calibrazione e validazione crociata

Al fine di individuare e modellare la relazione tra i dati spettrali dei campioni analizzati ed i corrispondenti parametri qualitativi sono disponibili diversi algoritmi che effettuano una classificazione multivariata (lineare o non lineare). Tali algoritmi lavorano secondo due approcci distinti: l'analisi discriminante e il modellamento di classe (vedi punto 4.2). Gli algoritmi di analisi discriminante si suddividono in metodi lineari e non lineari. Tra i metodi lineari, quello più frequentemente impiegato è *Partial Least Squares Discriminant Analysis* (PLS-DA) [14], mentre tra i metodi non lineari, meno implementati nei software commerciali, si annoverano *k-Nearest Neighbours* (k-NN) [15] e *Support Vector Machines* (SVM) [16]. Uno degli algoritmi di modellamento di classe più comunemente utilizzati è *Soft Independent Modelling of Class Analogy* (SIMCA) [17]. Inoltre, sempre maggior rilievo stanno assumendo approcci basati sull'intelligenza artificiale, come le reti neurali, eventualmente gestiti in cloud.

Il modello matematico ottenuto verrà utilizzato per predire l'appartenenza di un campione incognito, di cui è stato misurato solo lo spettro vis-NIR, ad una determinata classe considerata nel set di calibrazione.

La creazione del modello di classificazione prevede l'utilizzo dei campioni appartenenti al set di calibrazione ed è suddivisibile in due fasi:

Fase 1: la calibrazione, in cui viene definita la relazione matematica tra gli spettri vis-NIR ed il parametro qualitativo di interesse (appartenenza o non appartenenza del campione ad una certa classe).

Fase 2: la validazione crociata, in cui tramite strategie di validazione interna è possibile ottimizzare l'abilità predittiva del modello. Tale abilità predittiva è valutata mediante le figure di merito presentate al punto 6.2 e può essere ottimizzata sulla base della strategia di pretrattamento dei dati e della complessità matematica del modello (nel caso di PLS-DA il numero di variabili latenti e nel caso di SIMCA il numero di componenti principali) [18; 19]; può anche essere utile valutare l'effetto di una eventuale selezione delle variabili spettrali (singole lunghezze d'onda o intervalli di lunghezze d'onda) più informative ai fini della classificazione [20].

Una volta messo a punto il modello di classificazione, la sua abilità predittiva deve essere confermata nella successiva fase di validazione.

### 5.4.4 Validazione

La fase di validazione prevede l'utilizzo dei campioni appartenenti al set di validazione, dei quali è stato acquisito lo spettro vis-NIR ed è nota la classe di appartenenza. È importante sottolineare che tali campioni non devono essere stati presi in considerazione durante la fase di calibrazione e validazione crociata del modello di classificazione.

Durante la validazione, per ciascun campione viene confrontata l'attribuzione ad una certa classe ottenuta dal modello con l'effettiva classe di appartenenza del campione in esame. La bontà del modello predittivo viene determinata dalla valutazione del numero di campioni che vengono correttamente assegnati alla corrispondente classe ed è possibile esprimere la capacità predittiva del modello mediante le figure di merito descritte in dettaglio al punto 6. È solo la validazione che determina la reale abilità predittiva del modello, attesa anche nelle analisi di routine.

Da notare che, il fatto di ottenere per i campioni di validazione un errore di classificazione maggiore rispetto a quello ottenuto in fase di calibrazione o validazione crociata è indice di un

rischio di *overfitting* del modello (il termine *overfitting* non viene tradotto in lingua italiana e si rimanda al glossario per la sua definizione). Questo fenomeno si verifica quando il modello calcolato si adatta molto bene solamente ai campioni utilizzati per lo sviluppo del modello ma ha una scarsa valenza generale e quindi potrebbe portare a predizioni errate della classe di appartenenza per campioni incogniti. Per evitare il fenomeno dell'*overfitting*, bisogna porre particolare attenzione alla fase di ottimizzazione del modello e validazione crociata al fine di identificare tale fenomeno. Nel caso di sospetto *overfitting* è necessario rivedere il modello di classificazione (algoritmo scelto, complessità del modello intesa come numero di variabili latenti o di parametri di ottimizzazione, separazione di campioni nel set di calibrazione o di validazione) e/o il metodo di campionamento (con particolare attenzione alla rappresentatività e numerosità dei campioni).

Almeno una volta all'anno è buona pratica verificare che l'abilità predittiva del modello di classificazione utilizzato sia mantenuta. Tale verifica deve essere condotta procedendo con una validazione che utilizzi campioni di cui è nota l'appartenenza alla classe, considerando almeno 10 campioni indipendenti per ogni classe. Una volta terminata tale verifica, i nuovi campioni possono essere inseriti nel modello predittivo procedendo con una nuova fase di calibrazione del modello (vedere punto 5.4).

## 6. Valutazione dei modelli di classificazione

La valutazione di un modello di classificazione viene effettuata mediante l'analisi di parametri di affidabilità del modello che vengono calcolati a partire dalla cosiddetta matrice di confusione. La matrice di confusione permette di visualizzare sotto forma di tabella a doppia entrata l'attribuzione dei campioni alle classi effettuata da parte del modello di classificazione, e di confrontarla direttamente con la classe di appartenenza nota a priori.

Come spiegato precedentemente, è possibile sviluppare modelli di classificazione seguendo due diversi approcci, l'analisi discriminante e il modellamento di classe, e ciascuno di questi due approcci prevede l'utilizzo di specifiche metriche per la valutazione dei risultati.

### 6.1 Valutazione dei risultati ottenuti dall'analisi discriminante

I metodi di analisi discriminante assegnano forzatamente i campioni ad una delle classi considerate ed i risultati del modello possono essere schematizzati utilizzando una matrice di confusione come quella riportata in Prospetto 1.

		Classe reale		
		Classe 1	Classe 2	Classe 3
Classe predetta dal modello	Classe 1	10	8	0
	Classe 2	1	12	1
	Classe 3	4	2	9

Prospetto 1. Esempio di matrice di confusione per l'analisi discriminante

In questo caso la matrice di confusione è una matrice quadrata in cui il numero di colonne è uguale al numero di righe e corrisponde al numero di classi considerate. Le colonne della matrice di confusione rappresentano le classi di reale appartenenza dei campioni (classe reale), mentre lungo le righe vengono riportate le attribuzioni effettuate dal modello di classificazione (classe predetta). Pertanto, i campioni che sono presenti lungo la diagonale della matrice di confusione rappresentano i campioni che vengono correttamente assegnati dal modello alla

propria classe di appartenenza, mentre i campioni riportati al di fuori della diagonale rappresentano le attribuzioni errate.

Da notare che nella matrice di confusione riportata nel Prospetto 1 non è presente la riga corrispondente ai campioni non assegnati (come nel modellamento di classe, Paragrafo 6.2), in quanto i modelli di analisi discriminante, per loro stessa natura, assegnano in maniera forzata i campioni ad una delle classi considerate in fase di costruzione del modello.

A partire dalla matrice di confusione è possibile calcolare una serie di parametri di affidabilità del modello come valutazione globale della sua capacità discriminante. Tra questi il più utilizzato è l'accuratezza (Acc), che corrisponde al rapporto tra la somma del numero di campioni correttamente assegnati alle rispettive classi di appartenenza ed il numero totale dei campioni considerati. In altre parole, l'accuratezza può essere calcolata come la somma del numero di campioni riportati lungo la diagonale della matrice di confusione divisa per il numero totale di campioni. L'accuratezza è, dunque, calcolata con la seguente formula:

$$Acc = \frac{\sum_{g=1}^G c_{gg}}{N} \quad (\text{Eq. 1})$$

Dove:

$c_{gg}$  = numero di campioni appartenenti alla  $g$ -esima classe e correttamente attribuiti ad essa;

$G$  = numero di classi considerate;

$N$  = numero di campioni.

Per valutare la capacità predittiva del modello è possibile confrontare il valore di accuratezza con il *null model rate* (termine di cui non esiste una traduzione in lingua italiana), che indica la probabilità di ottenere classificazioni corrette solamente per caso e considerando la stessa probabilità di assegnazione dei campioni alle diverse classi [21; 22]. Il valore di *null model rate* viene calcolato come:

$$null\ model\ rate = \frac{1}{G} \quad (\text{Eq. 2})$$

dove:

$G$  = numero di classi considerate.

Se il valore di accuratezza è sensibilmente maggiore rispetto al *null model rate* allora il modello di classificazione ha una buona capacità predittiva. Per effettuare questo confronto è possibile avvalersi di test statistici di significato che non sono oggetto della presente linea guida.

È necessario tenere in considerazione che nel caso di classi sbilanciate, ovvero di classi con diverso numero di campioni, il valore di accuratezza è fortemente influenzato dalle corrette assegnazioni effettuate per la classe con la maggiore numerosità. Per risolvere questo problema è possibile valutare l'abilità predittiva di ogni singola classe utilizzando gli indici propri del modellamento di classe quali sensibilità e specificità (vd. paragrafo 6.2). In questo ultimo caso, il parametro di valutazione globale che è possibile calcolare è denominato *Non Error Rate* (NER; termine di cui non esiste una traduzione in lingua italiana), ovvero la media dei valori di sensibilità ottenuti per ogni singola classe (Eq. 3).

$$NER = \frac{\sum_{g=1}^G SENS_g}{G} \quad (\text{Eq. 3})$$

dove:

$SENS_g$  rappresenta il valore di sensibilità per la  $g$ -esima classe;

$G$  rappresenta il numero di classi considerate.

Per la definizione di sensibilità si veda il paragrafo 6.2.

Da notare che, nel caso di classi bilanciate, ovvero di classi con lo stesso numero di campioni, il valore di NER corrisponde al valore di accuratezza.

## 6.2 Valutazione dei risultati ottenuti dal modellamento di classe

Nel modellamento di classe il modello valuta quali campioni appartengono alla classe di riferimento considerata (classe target) e quali invece non vi appartengono. I risultati ottenuti possono essere rappresentati utilizzando una matrice di confusione analoga a quella riportata nel Prospetto 2.

Da tale matrice di confusione è possibile ricavare i:

- veri positivi (*true positives*, TP), ovvero il numero di campioni appartenenti alla classe target e correttamente attribuiti ad essa;
- falsi negativi (*false negatives*, FN), ovvero il numero di campioni appartenenti alla classe target che vengono erroneamente rifiutati da essa;
- veri negativi (*true negatives*, TN), ovvero il numero di campioni non appartenenti alla classe target che vengono correttamente rifiutati da essa;
- falsi positivi (*false positives*, FP), ovvero il numero di campioni non appartenenti alla classe target che vengono erroneamente attribuiti ad essa.

		Classe reale	
		Classe target	Non classe target
Classe predetta dal modello	Classe target	10 (TP)	5 (FP)
	Non classe target	3 (FN)	20 (TN)

Prospetto 2. Esempio di matrice di confusione calcolata per una determinata classe target

A partire dai valori di TP, FN, TN e FP è possibile calcolare una serie di parametri di affidabilità che permettono di valutare la capacità del modello di classificazione di attribuire i campioni alle rispettive classi di appartenenza. I parametri maggiormente utilizzati sono sensibilità e specificità.

La sensibilità (SENS) rappresenta la capacità del modello di identificare correttamente i campioni appartenenti alla classe in esame e corrisponde alla frazione di campioni correttamente assegnati alla classe target rispetto al totale dei campioni appartenenti a quella classe (Eq. 4).

$$SENS = \frac{TP}{TP+FN} \quad (\text{Eq. 4})$$

La specificità (SPEC) rappresenta la capacità del modello di rifiutare correttamente i campioni non appartenenti alla classe target e corrisponde alla frazione di campioni correttamente rifiutati dalla classe stessa rispetto al totale dei campioni non appartenenti ad essa (Eq. 5).

$$SPEC = \frac{TN}{TN+FP} \quad (\text{Eq. 5})$$

I valori di sensibilità e specificità sono numeri adimensionali compresi tra 0 e 1 e possono essere espressi come valore percentuale per una più immediata interpretabilità.

Nel caso di applicazioni del modellamento di classe in cui vengono considerate due o più classi, si otterranno tante matrici di confusione analoghe a quella riportata nel Prospetto 2 quante sono le classi considerate. Di conseguenza, sarà possibile calcolare i valori di TP, FN, FP e TN, così come i valori di sensibilità e specificità da essi derivati, per ciascuna delle classi in esame.

Nelle situazioni in cui vengono considerate due o più classi, è consuetudine dei software commerciali riassumere i risultati delle singole matrici di confusione di ciascuna classe in un'unica matrice di confusione analoga a quella riportata nel Prospetto 3. Nella matrice di confusione rappresentata nel Prospetto 3, lungo le colonne vengono riportate le reali classi di appartenenza dei campioni (classe reale), mentre lungo le righe vengono riportate le assegnazioni di classe effettuate da parte del modello di classificazione (classe predetta). Si può notare come lungo le righe, in aggiunta alle classi considerate nel calcolo del modello, sia presente una riga che riporti la numerosità dei campioni non assegnati. Questo accade quando un campione non viene attribuito a nessuna delle classi considerate, oppure nel caso in cui il campione venga assegnato contemporaneamente a più classi, generando quindi un'assegnazione ambigua.

		Classe reale		
		Classe 1	Classe 2	Classe 3
Classe predetta dal modello	Classe 1	10	8	0
	Classe 2	1	12	1
	Classe 3	4	2	9
	Non assegnati	0	0	1

Prospetto 3. Esempio di matrice di confusione riassuntiva dei risultati del modellamento di classe quando si considerano due o più classi in contemporanea



## Appendice A

### (informativa)

#### Esempi applicativi

In questa Appendice vengono riportati due esempi applicati relativi all'utilizzo di metodi di classificazione per la verifica di appartenenza degli oli DOP Riviera Ligure alle tre menzioni geografiche aggiuntive: Riviera dei Fiori, Riviera del Ponente Savonese e Riviera di Levante (A.1) e dell'autenticità di olio extravergine di oliva appartenente alla DOP Riviera Ligure (A.2).

#### A.1 - Classificazione di oli DOP Riviera Ligure nelle tre menzioni geografiche mediante analisi discriminante

È possibile sviluppare un modello di analisi discriminante in grado di identificare l'appartenenza di oli DOP Riviera Ligure a una delle tre menzioni geografiche aggiuntive: Riviera dei Fiori, Riviera del Ponente Savonese e Riviera di Levante. Poiché non è possibile che campioni autentici di olio extravergine di oliva DOP Riviera Ligure non appartengano ad una delle tre menzioni geografiche, l'approccio discriminante risulta il più appropriato. Da notare che, per sviluppare un modello di classificazione robusto, è necessario, nel caso di modelli discriminanti, acquisire un numero simile di campioni per ciascuna delle tre classi.

100 campioni di olio extravergine di oliva DOP Riviera Ligure di provenienza certa, vengono appositamente campionati nelle tre menzioni geografiche come segue: 35 campioni Riviera dei Fiori, 35 campioni Riviera del Ponente Savonese e 30 campioni Riviera di Levante. Tutti i campioni vengono analizzati mediante spettroscopia vis-NIR e gli spettri acquisiti vengono utilizzati per lo sviluppo del modello di analisi discriminante, finalizzato alla classificazione delle tre le menzioni geografiche.

Tale modello di classificazione viene successivamente validato con ulteriori 30 campioni appartenenti alla DOP e non utilizzati in fase di calibrazione. Questi 30 campioni vengono selezionati in modo tale da risultare equamente suddivisi nelle tre menzioni geografiche (10 campioni per ciascuna menzione geografica).

Nel prospetto A1 è riportata la matrice di confusione con i risultati ottenuti in fase di validazione del modello di classificazione.

		Classe reale		
		RF	RS	RL
Classe predetta dal modello	RF	10	1	1
	RS	0	9	1
	RL	0	0	8

Prospetto A1. Matrice di confusione ottenuta in fase di validazione del modello di analisi discriminante per la classificazione degli oli extravergine di oliva DOP Riviera Ligure nelle tre menzioni geografiche Riviera dei Fiori (RF), Riviera del Ponente Savonese (RS) e Riviera di Levante (RL).

A partire dalla matrice di confusione riportata nel Prospetto A1 è possibile calcolare il valore di accuratezza in predizione del modello:

$$Acc = \frac{\sum_{g=1}^G c_{gg}}{N} = \frac{10 + 9 + 8}{30} = 0,90$$

Per questo modello il valore di *null model rate* è pari a  $\frac{1}{G} = \frac{1}{3} = 0,33$

Il modello discriminante risulta appropriato per classificare gli olii EVOO DOP Riviera Ligure nelle tre menzioni speciali con una accuratezza del 90%. Tale accuratezza risulta sensibilmente maggiore del 33%, percentuale di attribuzione casuale del campione a una delle tre classi considerate (*null model rate*).

Se si vogliono valutare le prestazioni del modello nei confronti delle singole classi si rimanda alle formule riportate in Sezione 6.

## A.2 - Verifica dell'appartenenza di oli di oliva alla DOP Riviera Ligure mediante modellamento di classe

La presente applicazione consiste nella verifica dell'appartenenza di un campione di olio extravergine di oliva alla DOP Riviera Ligure (classe target) e, viceversa, la non appartenenza ad essa. A questo scopo viene utilizzato un approccio di modellamento di classe.

Per raggiungere tale obiettivo, vengono selezionati 100 campioni di olio extravergine di oliva DOP Riviera Ligure di provenienza certa, i quali vengono analizzati mediante spettroscopia Vis-NIR. A partire da questi spettri Vis-NIR viene sviluppato un modello di classificazione, scegliendo la tipologia modellamento di classe, in cui la classe target è rappresentata dalla DOP Riviera Ligure. Ai fini dello sviluppo del modello non è necessario analizzare oli di differente provenienza geografica.

Una volta sviluppato il modello è di fondamentale importanza validarlo utilizzando sia campioni appartenenti alla classe target che campioni non appartenenti ad essa. Nell'esempio considerato, in fase di validazione sarà necessario analizzare sia oli appartenenti alla DOP Riviera Ligure che oli di altra provenienza geografica (es. olio di oliva leccino proveniente dalla Francia).

Nel Prospetto A2 viene riportata la matrice di confusione ottenuta in fase di validazione del modello considerando in totale 50 campioni, di cui 30 appartenenti alla DOP Riviera Ligure e 20 di altra provenienza.

		Classe reale	
		DOP	Non DOP
Classe predetta dal modello	DOP	28 (TP)	3 (FP)
	Non DOP	2 (FN)	17 (TN)

Prospetto A2. Matrice di confusione ottenuta in fase di validazione di un modello di classe per il riconoscimento della DOP Riviera Ligure

A partire dalla matrice di confusione nel Prospetto A2 è possibile calcolare i valori di sensibilità (SENS) e specificità (SPEC) per la classe target utilizzando rispettivamente le Eq. 4 ed Eq. 5 in Sezione 6.2:

$$SENS = \frac{TP}{TP + FN} = \frac{28}{28 + 2} = 0,93$$

$$SPEC = \frac{TN}{TN + FP} = \frac{17}{17 + 3} = 0,85$$

Tale modello risulta soddisfacente nel riconoscere i campioni appartenenti alla DOP in quanto presenta una capacità di riconoscere gli olii della classe target del 93% e una abilità dell'85% di rifiutare campioni non appartenenti ad essa.

## Bibliografia

- [1] Oliveri, P. (2017). Class-modelling in food analytical chemistry: Development, sampling, optimisation and validation issues - A tutorial. *Analytica Chimica Acta*, 982, 9-19.
- [2] Calvini, R., Orlandi, G., Foca, G., & Ulrici, A. (2018). Development of a classification algorithm for efficient handling of multiple classes in sorting systems based on hyperspectral imaging. *Journal of Spectral Imaging*, 7, 1-15.
- [3] Pomerantsev, A. L., & Rodionova, O. Y. (2021). New trends in qualitative analysis: Performance, optimization, and validation of multi-class and soft models. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 143, 116372.
- [4] Bro, R., Kjeldahl, K., Smilde, A. K., & Kiers, H. A. L. (2008). Cross-validation of component models: a critical look at current methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390(5), 1241-1251.
- [5] Wu, W., Walczak, B., Massart, D. L., Heuerding, S., Erni, F., Last, I. R., & Prebble, K. A. (1996). Artificial neural networks in classification of NIR spectral data: design of the training set. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 33(1), 35-46.
- [6] Wold, S., Esbensen, K., & Geladi, P. (1987). Principal component analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2(1-3), 37-52.
- [7] Rousseeuw, P. J., & Hubert, M. (2011). Robust statistics for outlier detection. *WIREs Data Mining and Knowledge Discovery*, 1(1), 73-79.
- [8] Bro, R., & Smilde, A. K. (2014). Principal component analysis. *Analytical Methods*, 6(9), 2812-2831.
- [9] Rinnan, Å., Van Den Berg, F., & Engelsen, S. B. (2009). Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28(10), 1201-1222.
- [10] Oliveri, P., Malegori, C., Simonetti, R., & Casale, M. (2019). The impact of signal pre-processing on the final interpretation of analytical outcomes—A tutorial. *Analytica Chimica Acta*, 1058, 9-17.
- [11] Genkawa, T., Shinzawa, H., Kato, H., Ishikawa, D., Murayama, K., Komiyama, M., & Ozaki, Y. (2015). Baseline correction of diffuse reflection near-infrared spectra using searching region standard normal variate (SRSNV). *Applied Spectroscopy*, 69(12), 1432-1441.
- [12] Ni, Z., & Feng, F. (2008). Progress and effect of spectral data pretreatment in NIR analytical technique. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 28(5), 824-829.
- [13] Zheng, K. Y., Zhang, X., Tong, P. J., Yao, Y., & Du, Y. P. (2015). Pretreating near infrared spectra with fractional order Savitzky–Golay differentiation (FOSGD). *Chinese Chemical Letters*, 26(3), 293-296.
- [14] Barker, M., & Rayens, W. (2003). Partial least squares for discrimination. *Journal of Chemometrics: A Journal of the Chemometrics Society*, 17(3), 166-173.
- [15] Cover, T., & Hart, P. (1967). Nearest neighbor pattern classification. *IEEE Transactions on Information Theory*, 13(1), 21-27.
- [16] Devos, O., Ruckebusch, C., Durand, A., Duponchel, L., & Huvenne, J. P. (2009). Support vector machines (SVM) in near infrared (NIR) spectroscopy: Focus on parameters optimization and model interpretation. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 96(1), 27-33.
- [17] Wold, S., & Sjöström, M. (1977). SIMCA: a method for analyzing chemical data in terms

of similarity and analogy. ACS Symposium Series, 243-282

- [18] De Maesschalck, R., Candolfi, A., Massart, D. L., & Heuerding, S. (1999). Decision criteria for soft independent modelling of class analogy applied to near infrared data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 47(1), 65-77.
- [19] Ballabio, D., & Consonni, V. (2013). Classification tools in chemistry. Part 1: linear models. PLS-DA. *Analytical Methods*, 5(16), 3790-3798.
- [20] Xiaobo, Z., Jiewen, Z., Povey, M. J., Holmes, M., & Hanpin, M. (2010). Variables selection methods in near-infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 667(1-2), 14-32.
- [21] Forina, M., Lanteri, S., & Rosso, S. (2001). Confidence intervals of the prediction ability and performance scores of classifications methods. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 57(2), 121-132.
- [22] Ballabio, D., Grisoni, F., & Todeschini, R. (2018). Multivariate comparison of classification performance measures. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 174, 33-44.

## Copyright

Riproduzione vietata. Tutti i diritti sono riservati. Nessuna parte del presente documento può essere riprodotta o diffusa con un mezzo qualsiasi, fotocopie, microfilm o altro, senza il consenso scritto dell'UNI.