

Spettroscopia di liquidi tramite luce diffusa e sorgente  
*supercontinuum* a fibra ottica per misure di assorbimento  
indipendenti dalla torbidità del liquido

Anna Grazia Mignani (<sup>1</sup>), Leonardo Ciaccheri(<sup>1</sup>)

(<sup>1</sup>) IFAC-CNR, Via Madonna del Piano 10, 50019 Sesto Fiorentino, Italy

## 1 - Introduzione

La presente relazione riassume il lavoro svolto ed i risultati ottenuti nell'ambito della 'Short Term Mobility' 2009 di Anna G. Mignani è stata svolta nel Campus di Etterbeek della Vrije Universiteit Brussel, presso il laboratorio del Department of Applied Physics and Photonics, nel periodo 11 giugno - 2 luglio 2009. Durante lo stage sono state effettuate misure di assorbimento ottico tramite luce diffusa su campioni di olio extra vergine d'oliva sia puri sia miscelati con oli frodanti, al fine di verificare la possibilità di certificare l'autenticità dell'olio extra vergine di oliva tramite tecniche ottiche di tipo innovativo.

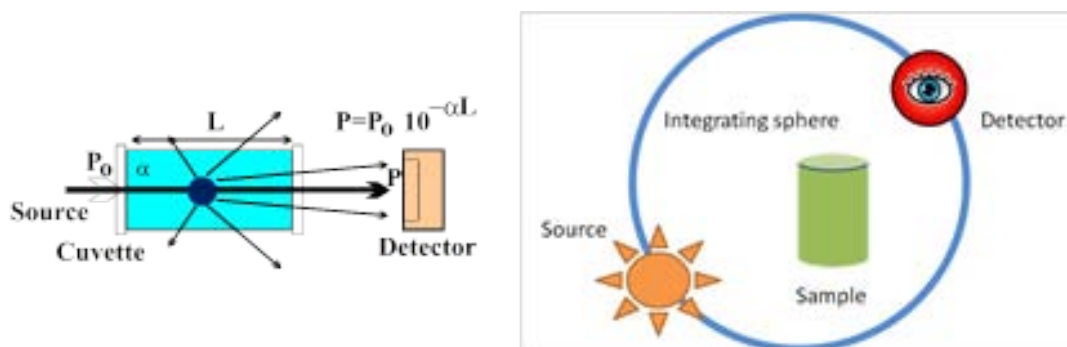
### 1.1 - Problematiche delle misure di assorbimento ottico su liquidi

Le misure di assorbimento ottico tradizionalmente effettuate tramite spettrofotometri commerciali su campioni liquidi nelle regioni spettrali visibile (VIS) e vicino infrarosso (NIR) producono risultati dipendenti dal particolato presente all'interno del liquido. Infatti, come illustrato in Fig. 1-sinistra, l'intensità della luce trasmessa dal liquido dipende anche dalla diffusione causata dalla presenza del particolato. In particolare, le inevitabili variazioni di posizione del particolato all'interno del liquido o eventuali aggregazioni modulano l'intensità della luce rivelata e di conseguenza il valore dell'assorbanza.

Ciò costituisce un problema nei controlli di processo industriale in cui i dati informativi della correttezza del processo sono tratti da una elaborazione dell'assorbanza. Una procedura di filtraggio del liquido, pur ovviando a questo problema, risulta assai indesiderata a causa dell'intervento aggiuntivo che richiede. Nei controlli di processo effettuati online tramite sonde a fibra ottica senza prelievo manuale del campione, i sistemi di filtraggio sono altamente controindicati a causa dei necessari interventi di manutenzione sui filtri.

Per ovviare a questo inconveniente, è stata proposta una tecnica di misura di assorbimento ottico tramite luce diffusa, che utilizza una sfera integratrice. All'interno della sfera è alloggiato il campione da analizzare, mentre sorgente e rivelatore sono inseriti sulla superficie della sfera, come illustrato in Fig. 1-destra. Questa configurazione di misura necessita di un'elevata intensità di illuminazione; principalmente per questo motivo, tale configurazione non è stata finora considerata adatta ad un impiego online che utilizzi un sistema di illuminazione/rivelazione tramite fibre ottiche.

La sperimentazione svolta nell'ambito dello stage presso VUB dimostra che è possibile effettuare misure di assorbimento ottico tramite luce diffusa anche con tecnologia a fibre ottiche, utilizzando una sorgente a fibra ottica di nuova concezione e di alta intensità ed uno spettrofotometro anch'esso a fibra ottica, entrambi disponibili presso VUB.



**Fig. 1** - Sinistra: principio di funzionamento della tradizionale misura di assorbimento effettuata su un campione liquido, e sua dipendenza dalla presenza di particolato.

Destra: principio di funzionamento della misura di assorbimento tramite luce diffusa.

### 1.2 - Problematiche relative alla tutela dell'olio extra vergine di oliva italiano

L'olio extra vergine di oliva (EVOO) italiano possiede un sapore peculiare e proprietà nutrizionali altamente salutari, purtroppo a scapito dell'elevato costo. Molte sono le frodi commerciali che

utilizzano miscele di oli extra vergini provenienti da altri paesi o altri tipi di oli di costo notevolmente inferiore.

La tutela dell'EVOO italiano è considerata un'azione di fondamentale importanza sia per il mercato interno che per l'esportazione. Specialmente in periodi di crisi economica come quella attuale, crescente è la domanda di nuovi metodi e strumentazione a supporto di tale tutela.

La sperimentazione svolta presso VUB risponde a tale domanda, presentando un metodo innovativo in grado di rivelare vari tipi e diverse concentrazioni di frodanti dell'EVOO. Tale metodo si basa sulla misura degli spettri di assorbimento dei campioni di olio originale e frodato, effettuati tramite luce diffusa, cioè indipendentemente dalla torbidità che tutti i campioni di olio hanno.

Lo spettro di assorbimento del campione di olio viene misurato nell'ampio intervallo spettrale 400-1700 nm, riunendo perciò le informazioni contenute negli spettri VIS e NIR. In pratica, tale spettro rappresenta la 'firma' del campione, cioè una caratterizzazione peculiare identificativa del campione stesso. Oli anche lievemente differenti mostrano firme diverse, permettendo così di rivelare la differenza tra oli extra vergini di oliva originali e frodati.

Una elaborazione dei dati spettrali tramite una procedura di calcolo di tipo chemometrico permette di evidenziare ed esaltare anche minime differenze dei dati spettrali, correlandole alla tipicità del campione. La procedura di calcolo realizzata da CNR-IFAC permette di verificare l'originalità dell'EVOO rispetto a miscele di EVOO frodato.

### 1.3 - Innovazione della sperimentazione presso VUB

Lo stato dell'arte mostra che la spettroscopia di assorbimento ottico eseguita nella regione spettrale VIS e NIR ed un'elaborazione dei dati spettrali con vari tipi di analisi multivariata sono in grado di rivelare la differenza tra olio extra vergine di oliva originale ed adulterato [1, 2]. Tuttavia ciò che è mostrato in letteratura è un puro esercizio accademico, in quanto riguarda analisi di miscele effettuate con oli reperiti nella grande distribuzione che raramente vengono utilizzati per effettuare frodi commerciali. Inoltre, i campioni considerati in letteratura soffrono della dipendenza della torbidità dell'olio.

La sperimentazione effettuata presso VUB presenta i seguenti principali aspetti innovativi:

- misure su miscele realizzate con gli oli che più frequentemente sono utilizzati nelle frodi commerciali;
- misure effettuate tramite spettroscopia di assorbimento con luce diffusa, cioè indipendenti dalla inevitabile torbidità dei campioni di olio.

## 2 - Spettroscopia di assorbimento tramite luce diffusa. Principio di funzionamento e strumentazione utilizzata

Le misure di assorbimento dei campioni di EVOO originali, dei frodanti e delle loro miscele sono state effettuate tramite un setup di misura disponibile presso VUB, in grado di eseguire misure di assorbimento tramite luce diffusa, come illustrato in Fig. 2 [3, 4, 5].

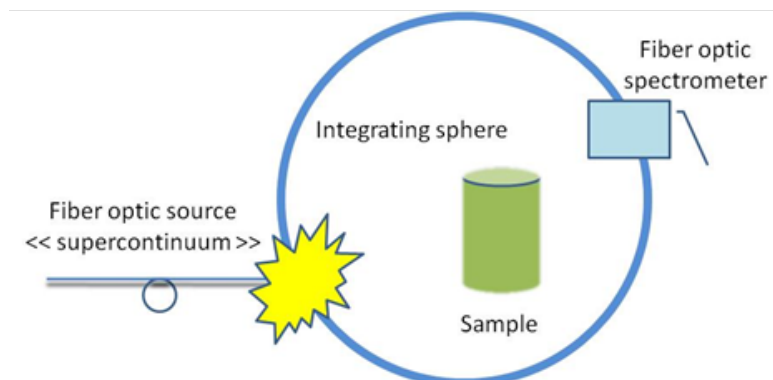


Fig. 2 - Schema del setup per misure di assorbimento tramite luce diffusa.

Questo setup sperimentale utilizza una sfera integratrice all'interno della quale è alloggiato il campione di olio da analizzare, contenuto in una fiala di vetro. Alla sfera integratrice sono connesse due fibre ottiche, rispettivamente provenienti da una sorgente *supercontinuum* e da uno spettrometro. In pratica, tutta la luce che entra nella sfera integratrice viene diffusa dalle pareti della sfera, e la fibra connessa al rivelatore raccoglie la totalità della luce diffusa. Quando all'interno della sfera è inserito un mezzo assorbente, come per esempio un campione di olio, la radianza della sfera diminuisce. L'entità della diminuzione dipende dall'assorbimento del campione, ma risulta indipendente dalla presenza di altri oggetti non assorbenti, come per esempio il particolato all'interno del campione stesso. L'espressione che relaziona la potenza della luce rivelata alle caratteristiche degli elementi presenti è descritta dall'equazione (1) [6]:

$$P = \frac{R P_0 A_d}{S} \frac{1}{1 - \frac{R}{S} (S - A_s - \alpha V)} \quad (1)$$

dove:  $P_0$ : potenza della sorgente all'ingresso della sfera;  $P$ : potenza rivelata;  $\alpha$ : coefficiente di assorbimento del campione misurato;  $V$ : volume del campione;  $A_d$ : area della fibra di rivelazione;  $A_s$ : area della fibra di illuminazione;  $R$ : riflettività della sfera integratrice;  $S$ : area della superficie interna della sfera integratrice.

Le misure di assorbimento tramite luce diffusa necessitano di molta intensità di luce. Una convenzionale sorgente alogena è sufficiente solo se direttamente affacciata alla sfera integratrice.

Volendo dimostrare che è possibile effettuare misure di assorbimento tramite luce diffusa con fibre ottiche, l'intensità della lampada alogena condotta alla sfera tramite una fibra anche di grandi dimensioni risulta insufficiente.

Nella sperimentazione svolta presso VUB è stata utilizzata una sorgente *supercontinuum* a fibra ottica disponibile commercialmente. Tale sorgente è costituita da una fibra ottica microstrutturata a cristallo fotonico, pompata da un laser di alta intensità impulsato a femtosecondi. Per effetti non lineari che si creano all'interno della fibra, la lunghezza d'onda della luce laser si allarga in un ampio intervallo spettrale che copre la regione VIS ed una buona parte del NIR [7, 8]. La Fig. 3 mostra un particolare della fibra microstrutturata a cristallo fotonico utilizzata per la generazione della sorgente *supercontinuum*, e l'intensità della luce bianca in uscita da tale fibra. La Fig. 4 mostra lo spettro di emissione di tale sorgente *supercontinuum* affacciata alla sfera integratrice, misurato con lo spettrometro a fibra ottica.

La componentistica utilizzata per l'esecuzione delle misure di assorbimento tramite luce diffusa sui campioni di olio è riassunta nella Tab. 1.

Questo setup sperimentale è in grado di effettuare misure nell'intervallo spettrale 400-1700 nm, con risoluzione 1.37 nm.

Per ogni campione di olio o miscela è stata misurata  $P_0$  alloggiando all'interno della sfera integratrice una fiala vuota, identica a quella contenente l'olio. In sequenza è stata quindi misurata  $P$  del campione in questione e calcolata l'assorbanza tramite l'equazione (2):

$$A = -\log_{10} \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

Le Fig. 5, 6 e 7 mostrano le fotografie della strumentazione utilizzata ed alcuni particolari.

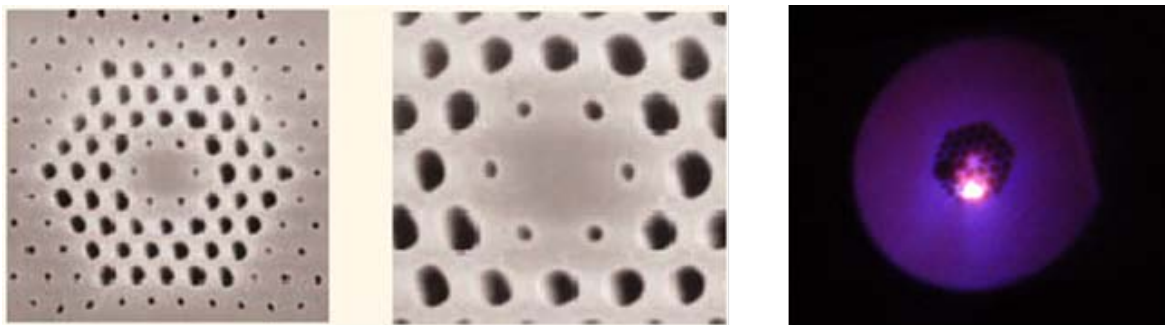
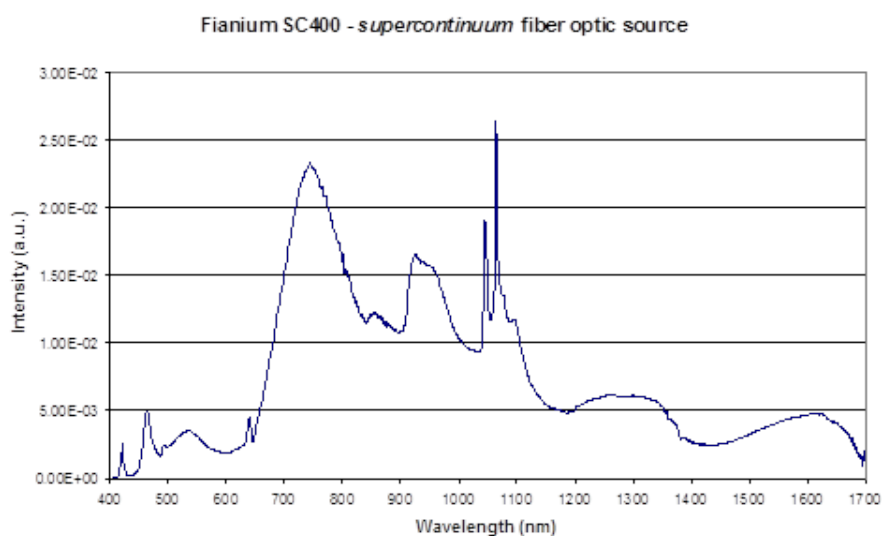


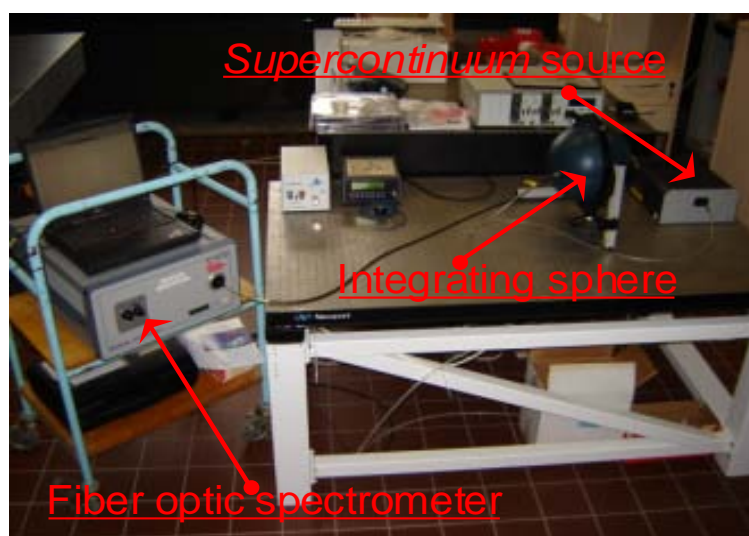
Fig. 3 - Particolare della fibra ottica microstrutturata a cristallo fotonico utilizzata per la generazione della sorgente *supercontinuum* (sinistra e centro), ed immagine della luce generata (destra).



**Fig. 4** - Spettro della sorgente *supercontinuum* a fibra ottica affacciata alla sfera integratrice, misurato con lo spettrometro a fibra ottica.

**Tab. 1** - Componenti utilizzati per l'esecuzione delle misure sui campioni di olio.

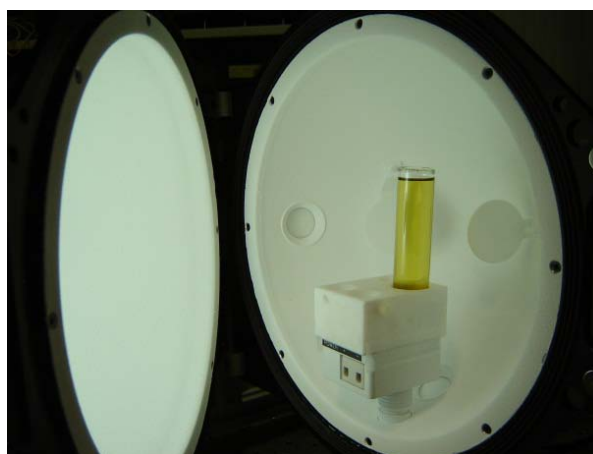
Componente	Tipo
Sfera integratrice	Labsphere LMS100
Sorgente	Fianium SC400
Spettrometro VIS NIR	Instrument System Spectro 320
Software per acquisizione dati	Instrument System Specwin 3.4.0.46
Fibra ottica di rivelazione	Instrument System OFG312
Supporto per fiala compatibile con l'inserimento nella sfera integratrice	Realizzato su disegno presso CNR IFAC
Fiala di vetro contenente il campione di olio	Fisher Scientific TUL-520-081S



**Fig. 5** - Setup di misura



**Fig. 6** - Particolare della sfera integratrice che mostra l'illuminazione proveniente dalla sorgente *supercontinuum* a fibra ottica



**Fig.7** - Particolare della sfera integratrice che mostra al suo interno un campione di olio di oliva.

### 3 - Libreria degli oli analizzati

Grazie alla collaborazione in atto da molti anni con il Dott. Antonio Cimato del CNR-IVALSA e con il Prof. Lanfranco Conte dell'Università di Udine, sono stati reperiti 4 tipi di oli extra vergini di oliva originali di produzione toscana e 5 tipi di oli frodanti. Gli oli frodanti rappresentano le tipologie di olio che più frequentemente vengono utilizzati nelle frodi commerciali.

Con tali oli sono state realizzate miscele con concentrazioni di volume variabile dell'olio frodante pari a 5%, 25%, 50%, 75% e 95% del volume totale. Per una ottimizzazione dell'elaborazione dei dati spettrali sono state realizzate anche repliche delle miscele con concentrazioni di 25%, 50% e 75%. La Tab. 2 riassume i tipi degli oli considerati ed i codici a loro assegnati.

L'intera libreria analizzata consta di 147 campioni, inclusi i campioni di oli non miscelati. Per problemi di quantità disponibile del frodante F3, non è stato possibile realizzare le serie di miscele O3F3 ed O4F3, ed inoltre le serie di miscele O1F3 ed O2F3 sono prive di replica.

Una tipica serie di campioni, sia dell'olio extra vergine di oliva sia degli altri campioni con varie concentrazioni dell'olio frodante, è visibile in Fig. 8, che mostra a titolo di esempio la serie O3F2. Le variazioni di colore da verde intenso dell'olio extra vergine di oliva toscano, al giallo paglierino dell'olio di oliva raffinato sono visibili all'aumentare della concentrazione dell'olio frodante.

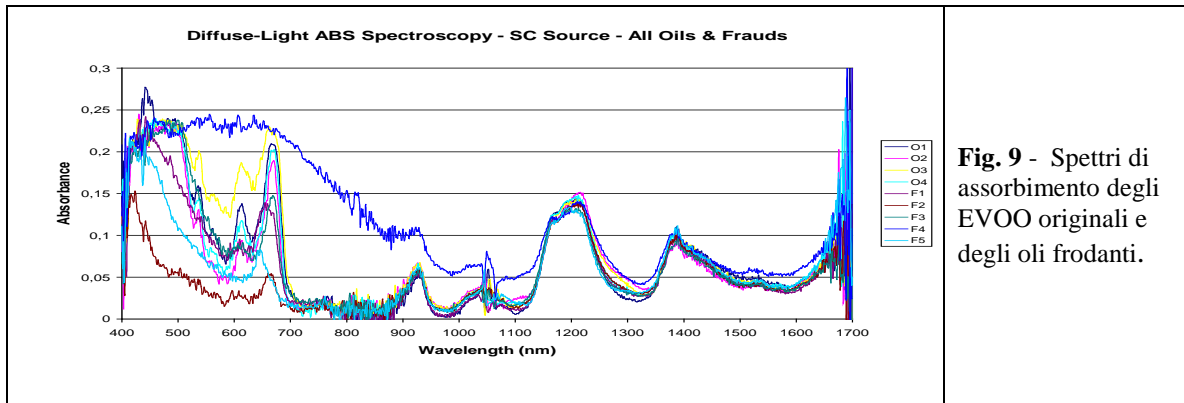
**Tab. 2** - Tipologia degli EVOO originali e dei frodanti, e loro codifica.

Codice	Tipo di olio	Marca
O1	EVOO	Nunziatini
O2	EVOO	Perazzeta
O3	EVOO	Produzione artigianale privata, procurato dal Dott. Antonio Cimato
O4	EVOO	Produzione artigianale privata, procurato dal Dott. Antonio Cimato
F1	Olio di sansa	Oljvia
F2	Olio di oliva raffinato	Proveniente dal laboratorio dell'Università di Udine
F3	Olio biologico	Rapsol
F4	Olio di oliva deodorato	Proveniente dal laboratorio dell'Università di Udine
F5	Olio di sansa raffinato	Proveniente dal laboratorio dell'Università di Udine

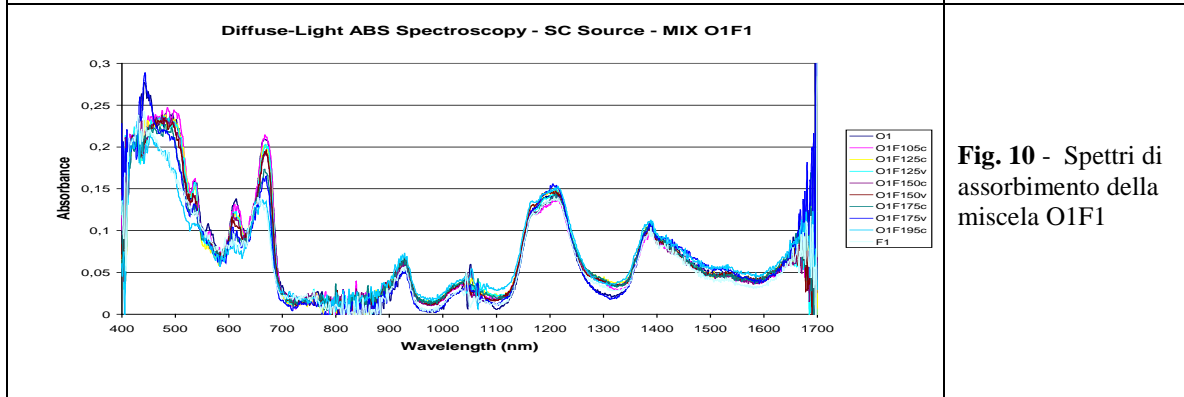
**Fig. 8** - Vista della serie O3F2, come esempio delle variazioni di colore dei campioni di EVOO con differenti concentrazioni di olio frodante

#### 4 - Risultati delle misure sperimentali

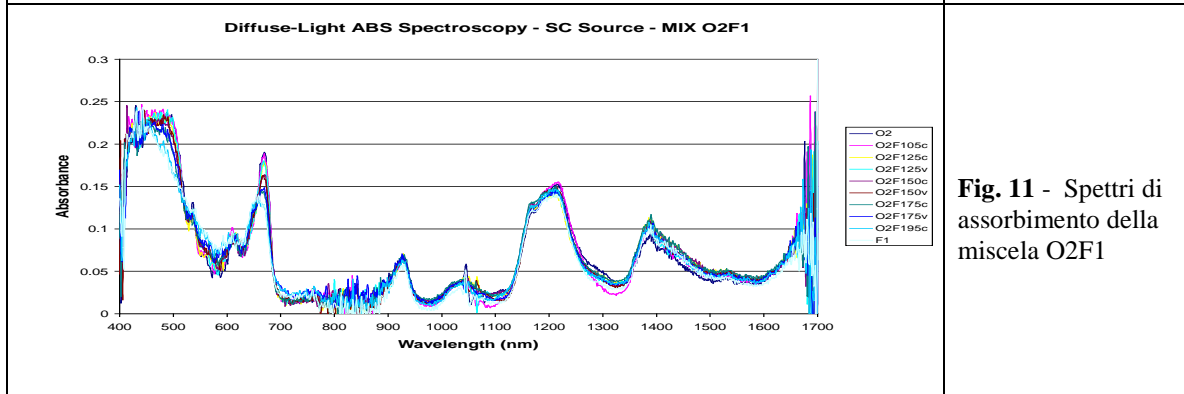
Le Fig. 9-27 mostrano gli spettri di assorbimento misurati tramite luce diffusa dell'intera libreria degli oli e miscele analizzati.



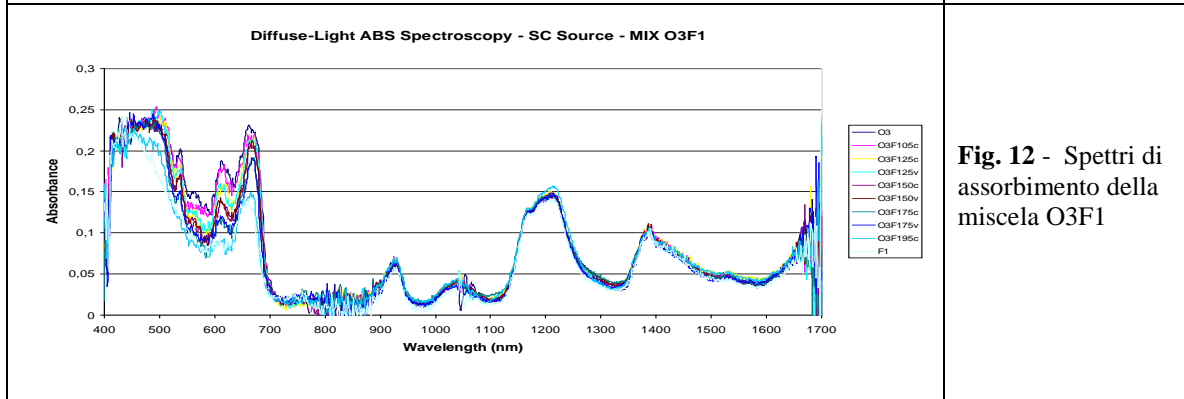
**Fig. 9** - Spettri di assorbimento degli EVOO originali e degli oli frodanti.



**Fig. 10** - Spettri di assorbimento della miscela O1F1

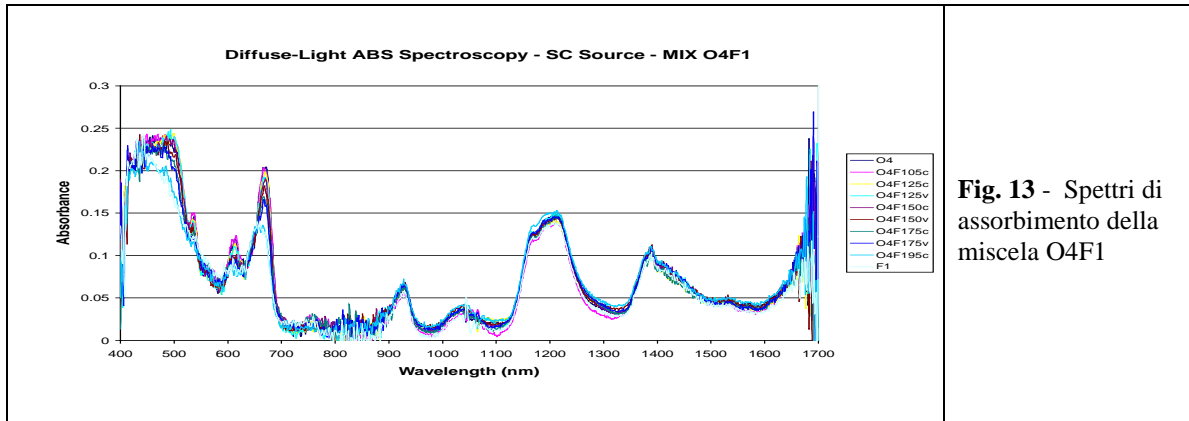


**Fig. 11** - Spettri di assorbimento della miscela O2F1

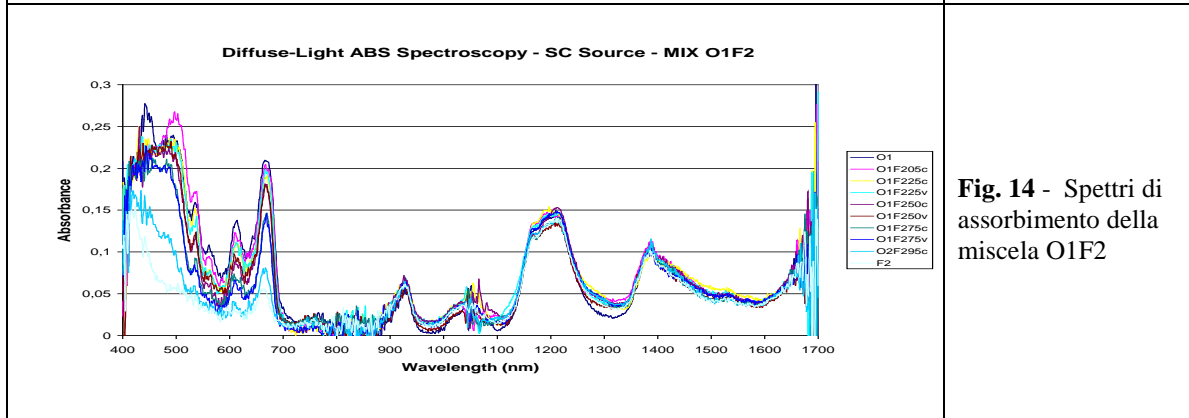


**Fig. 12** - Spettri di assorbimento della miscela O3F1

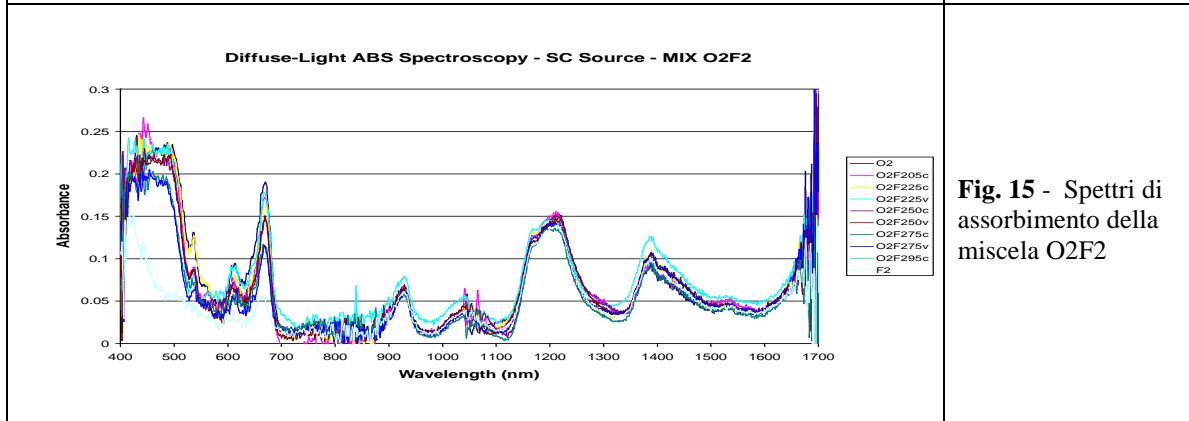




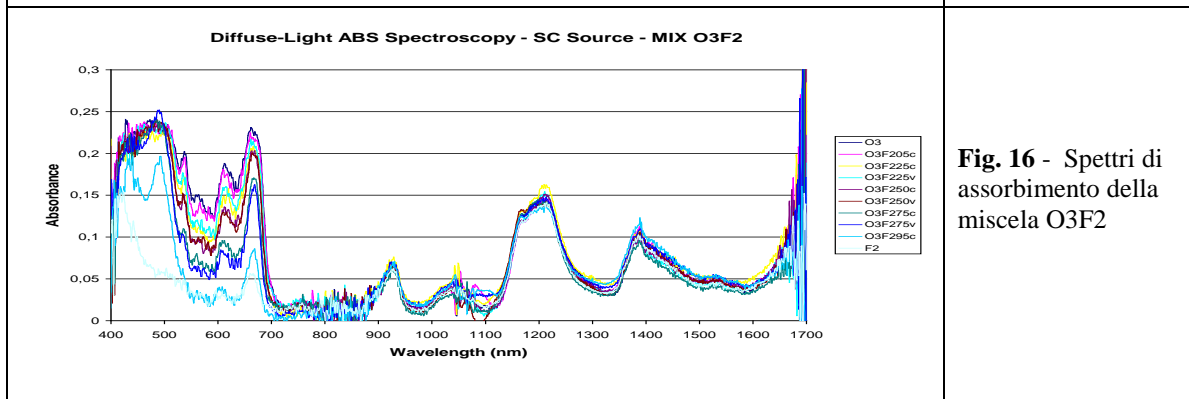
**Fig. 13** - Spettri di assorbimento della miscela O4F1



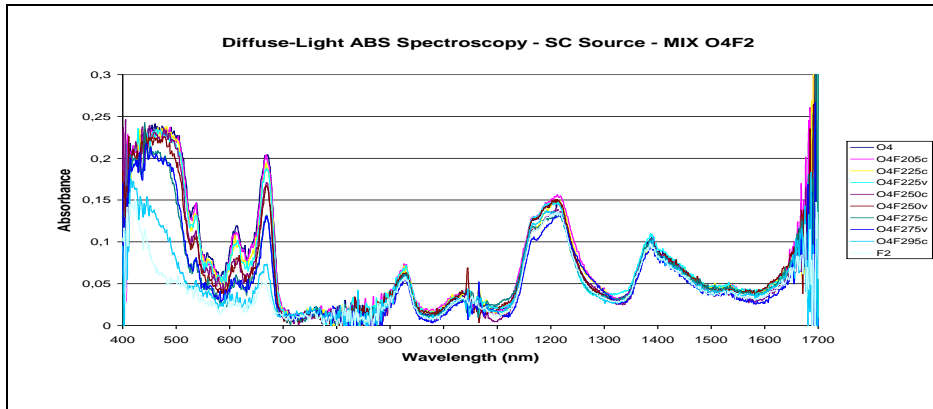
**Fig. 14** - Spettri di assorbimento della miscela O1F2



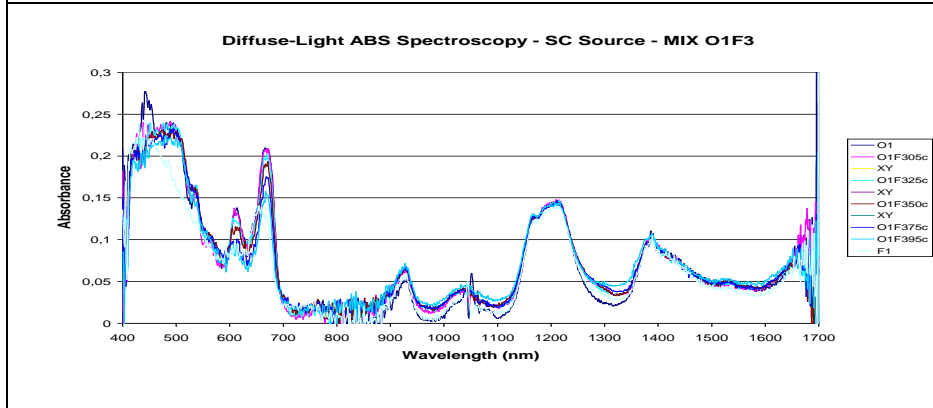
**Fig. 15** - Spettri di assorbimento della miscela O2F2



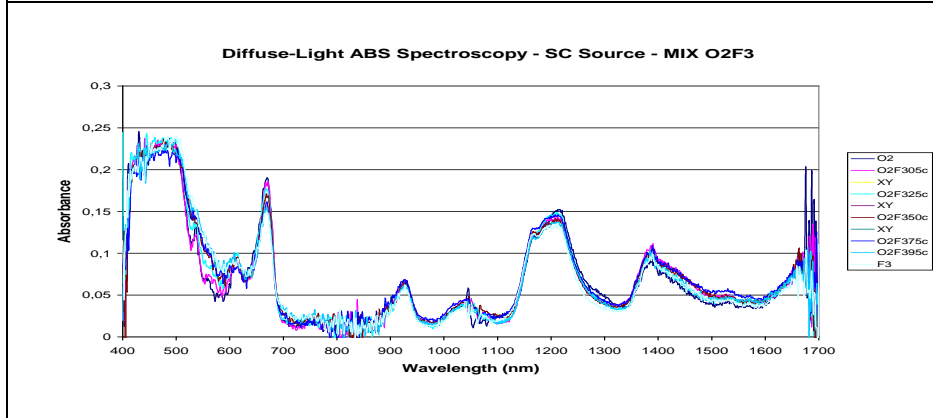
**Fig. 16** - Spettri di assorbimento della miscela O3F2



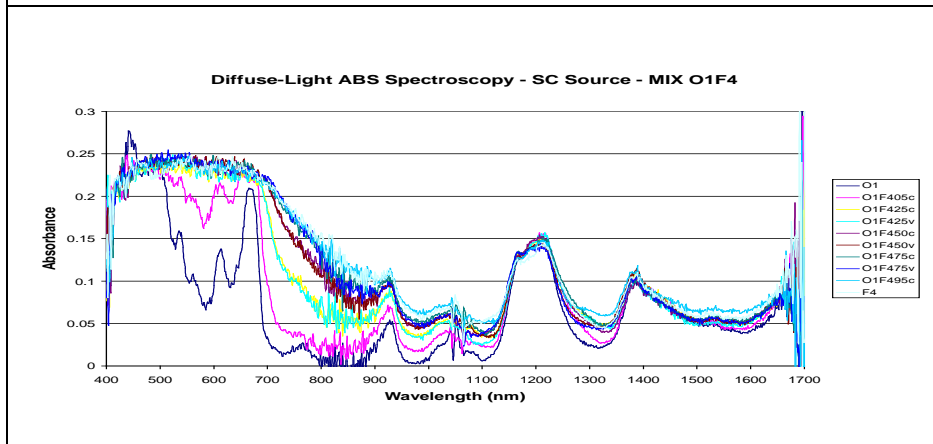
**Fig. 17** - Spettri di assorbimento della miscela O4F2



**Fig. 18** - Spettri di assorbimento della miscela O1F3

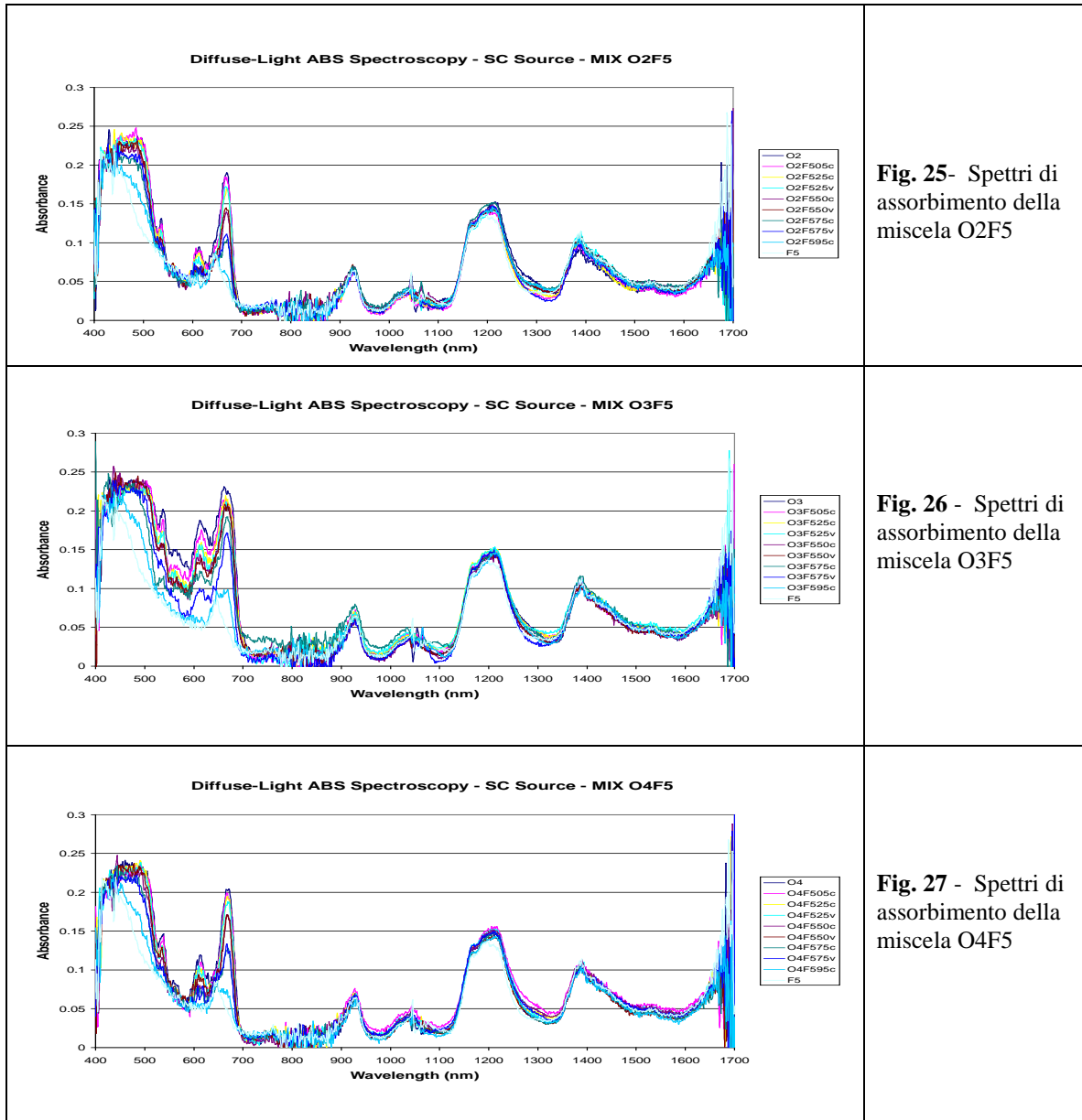


**Fig. 19** - Spettri di assorbimento della miscela O2F3



**Fig. 20** - Spettri di assorbimento della miscela O1F4

<p style="text-align: center;"><b>Diffuse-Light ABS Spectroscopy - SC Source - MIX O2F4</b></p>	<p><b>Fig. 21</b> - Spettri di assorbimento della miscela O2F4</p>
<p style="text-align: center;"><b>Diffuse-Light ABS Spectroscopy - SC Source - MIX O3F4</b></p>	<p><b>Fig. 22</b> - Spettri di assorbimento della miscela O3F4</p>
<p style="text-align: center;"><b>Diffuse-Light ABS Spectroscopy - SC Source - MIX O4F4</b></p>	<p><b>Fig. 23</b> - Spettri di assorbimento della miscela O4F4</p>
<p style="text-align: center;"><b>Diffuse-Light ABS Spectroscopy - SC Source - MIX O1F5</b></p>	<p><b>Fig. 24</b> - Spettri di assorbimento della miscela O1F5</p>



## 5 - Risultati dell'elaborazione dei dati sperimentali

I dati spettrali sono stati elaborati con una tecnica di analisi multivariata al fine di predire la frazione di olio frodante di ciascuna miscela.

Per ogni serie OxFy di olio-frodante sono state create due matrici di dati, nelle quali ogni riga riporta lo spettro di un determinato campione, espresso come valori di assorbanza. La prima matrice, usata per la calibrazione è formata da 7 righe: gli spettri delle 2 sostanze pure Ox ed Fy, e gli spettri di 5 miscele con concentrazioni di frodante pari al 5%, 25%, 50%, 75% e 95% in volume. L'altra matrice, usata per la validazione del modello, è formata da 3 spettri di miscele con concentrazioni di frodante pari al 25%, 50% e 75% in volume.

Per predire la frazione di frodante nella miscela è stata impiegata una tecnica di regressione chiamata *Partial Least Square* (PLS), che viene impiegata nei casi in cui si ha a che fare con un gran numero di predittori non indipendenti, per cui l'ordinaria regressione lineare multipla non è impiegabile<sup>9</sup>. L'algoritmo PLS crea un numero limitato di nuove variabili, dette variabili latenti, che sono combinazioni lineari dei predittori originali, sono tra loro scorrelate (mutue covarianze nulle) e sono buoni predittori della variabile bersaglio (alta covarianza tra variabile latente e variabile bersaglio).

La stima del numero ottimale di variabili latenti è uno dei passaggi critici del metodo PLS, ma nel nostro caso è facile vedere che non si può includere più di una variabile latente nel modello, per 2 ragioni:

- la causa fisica della variabilità degli spettri è una sola e cioè la proporzione di frodante;
- non vi sono sufficienti campioni per stimare affidabilmente le mutue covarianze e quindi l'indipendenza, tra più predittori (generalmente si richiede la disponibilità di almeno 4 campioni per ogni variabile latente introdotta nel modello).

La bontà delle predizioni è stata stimata in base a 3 parametri: il coefficiente di determinazione,  $R^2$ , lo *Standard Error of Cross-Validation* (SECV) e lo *Standard Error of Prediction* (SEP).

$R^2$  è il quadrato del coefficiente di correlazione tra i valori veri e i valori predetti ed è quindi comprese tra 0 e 1. La predizione è tanto migliore quanto più  $R^2$  si avvicina ad uno.

Il SEP ed il SECV stimano entrambi lo scarto quadratico medio tra i valori veri ed i valori predetti. Il SEP è ricavato applicando il modello PLS al set di validazione, mentre il SECV è ricavato dal set di calibrazione impiegando una procedura denominata *leave one out* (lasciane fuori uno). In questa procedura la proporzione di frodante in ogni campione del set è predetta usando solo gli altri 6 per calibrare il modello.

La Tab. 3 riporta i risultati dell'elaborazione, mentre le Fig. 28-31 mostrano i grafici della regressione PLS, che includono anche i punti di validazione.

**Tab. 3** - Risultati dell'elaborazione dei dati spettrali tramite PLS.

Miscela	$R^2$	SECV	SEP
O1F1	0,967	0,09	0,06
O1F2	0,973	0,09	0,09
O1F3	0,995	0,04	NA
O1F4	0,738	0,29	0,19
O1F5	0,963	0,10	0,10
O2F1	0,990	0,05	0,04
O2F2	0,938	0,13	0,07
O2F3	0,974	0,09	NA
O2F4	0,735	0,31	0,29
O2F5	0,995	0,04	0,03
O3F1	0,990	0,05	0,07
O3F2	0,963	0,10	0,04
O3F4	0,787	0,25	0,17
O3F5	0,932	0,14	0,09
O4F1	0,956	0,11	0,07
O4F2	0,975	0,08	0,04
O4F4	0,751	0,31	0,24
O4F5	0,971	0,09	0,05

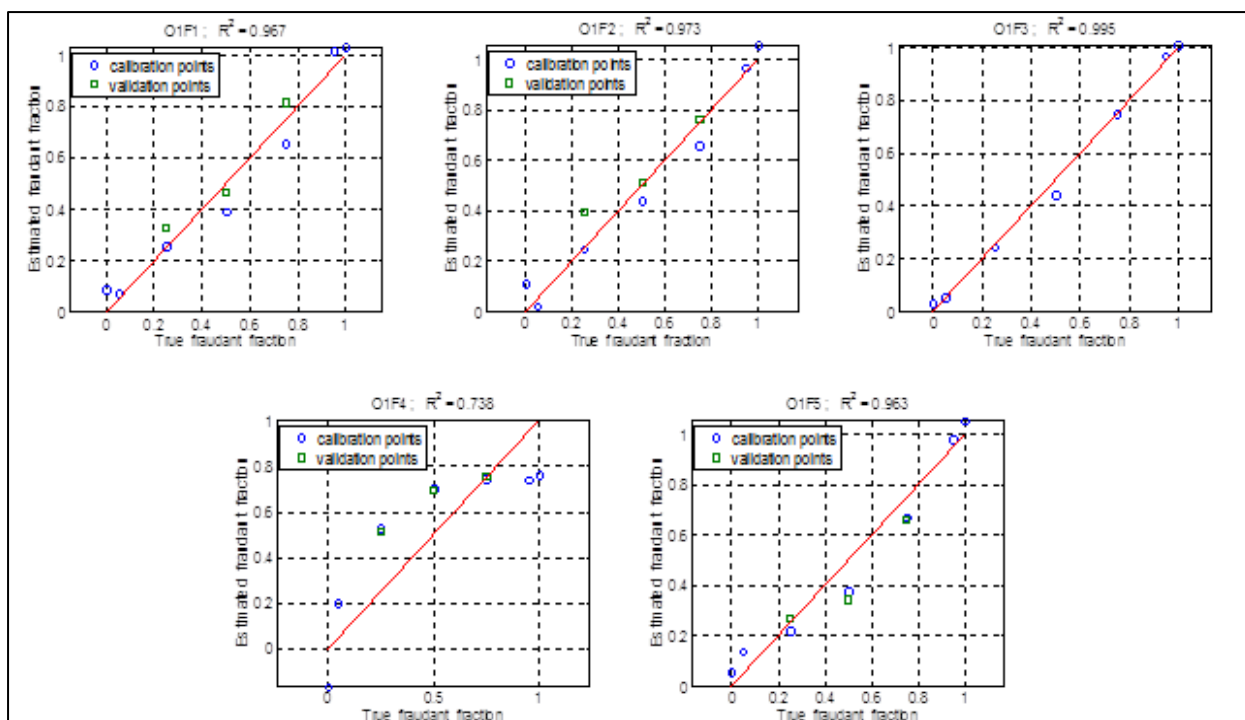


Fig. 28 - Grafici della regressione PLS per le miscele dell'olio O1 con tutti i frodanti.

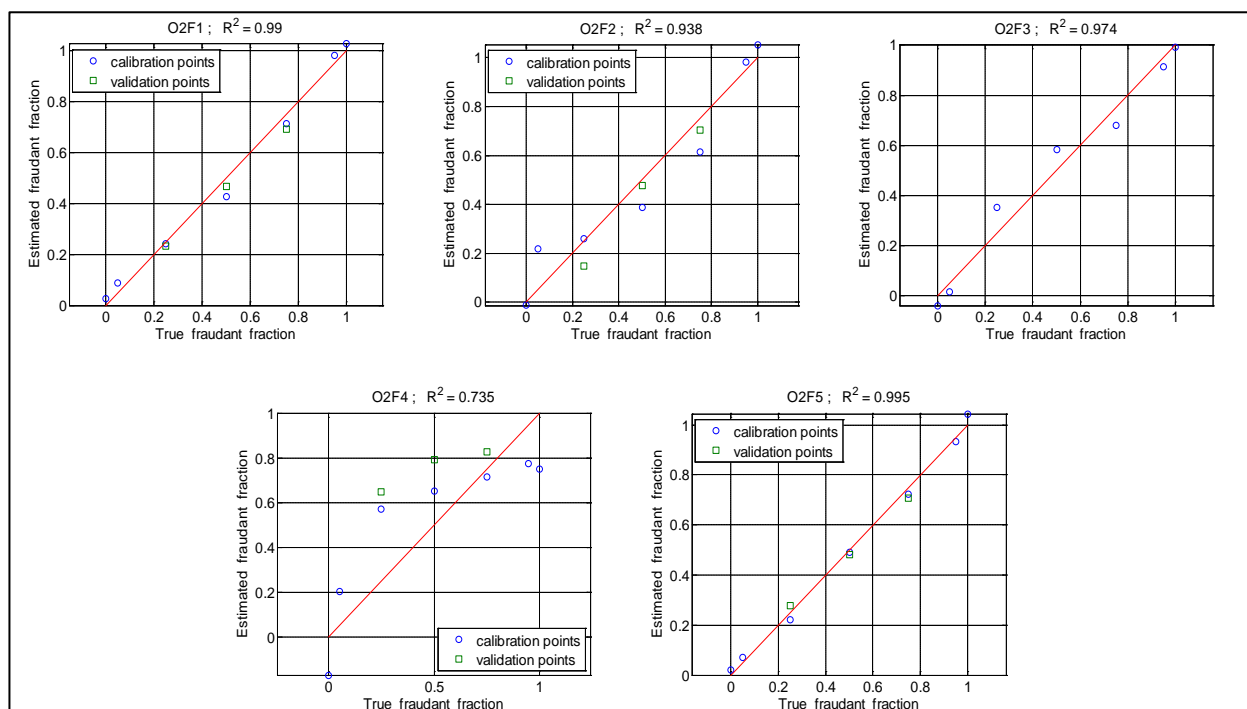


Fig. 29 - Grafici della regressione PLS per le miscele dell'olio O2 con tutti i frodanti.

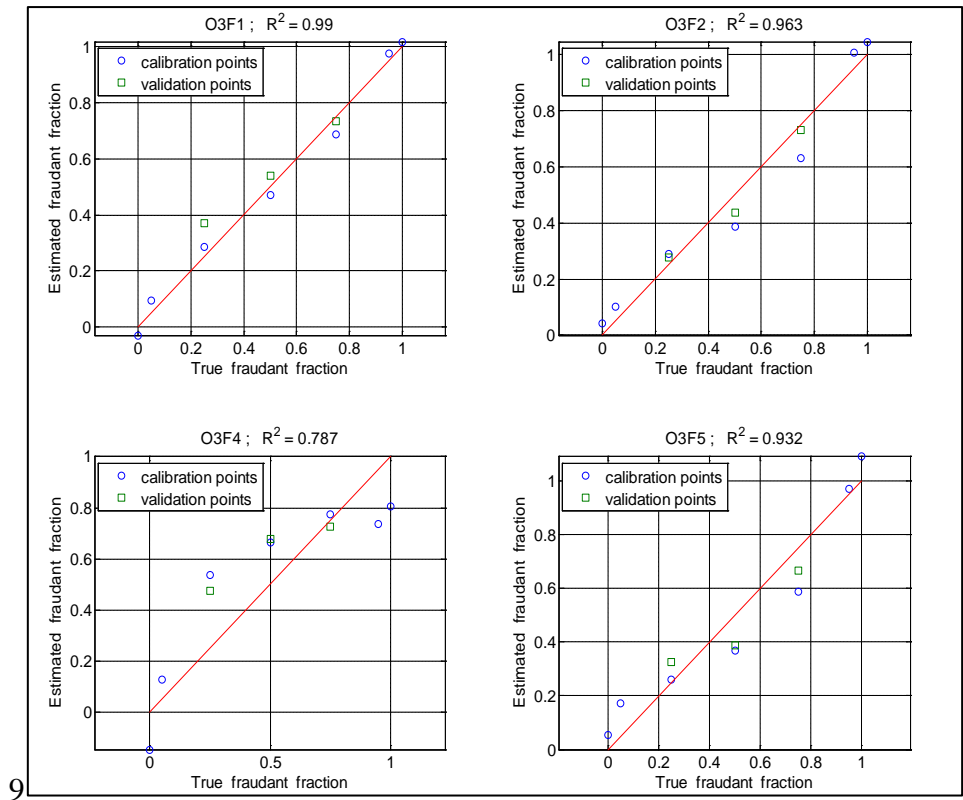


Fig. 30 - Grafici della regressione PLS per le miscele dell'olio O3 con tutti i frodanti.

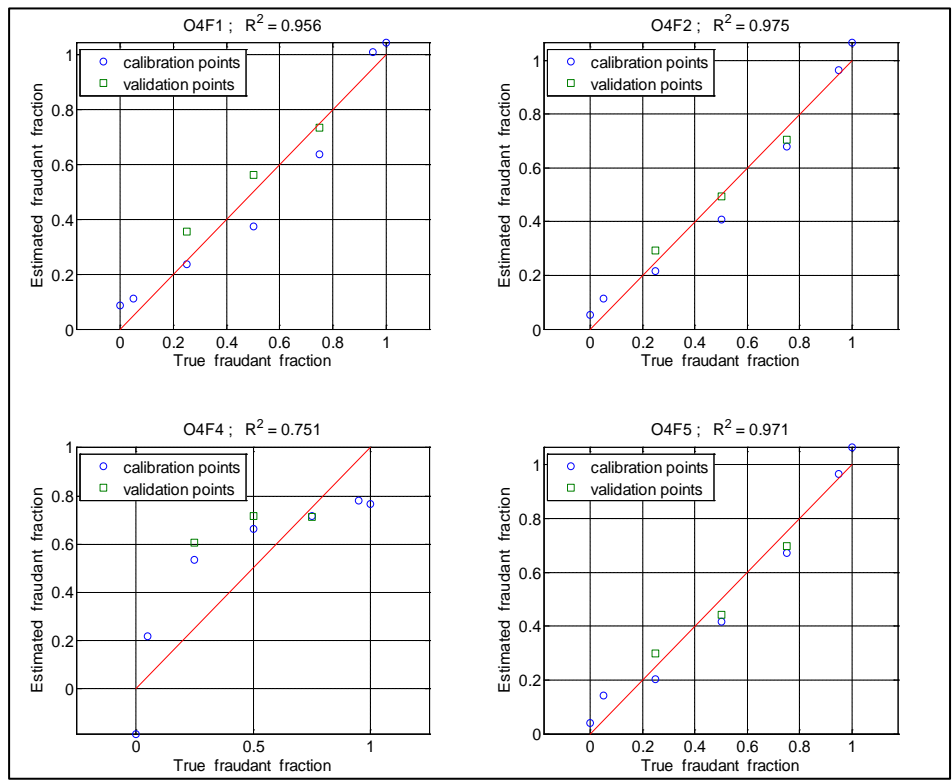


Fig. 31 - Grafici della regressione PLS per le miscele dell'olio O4 con tutti i frodanti

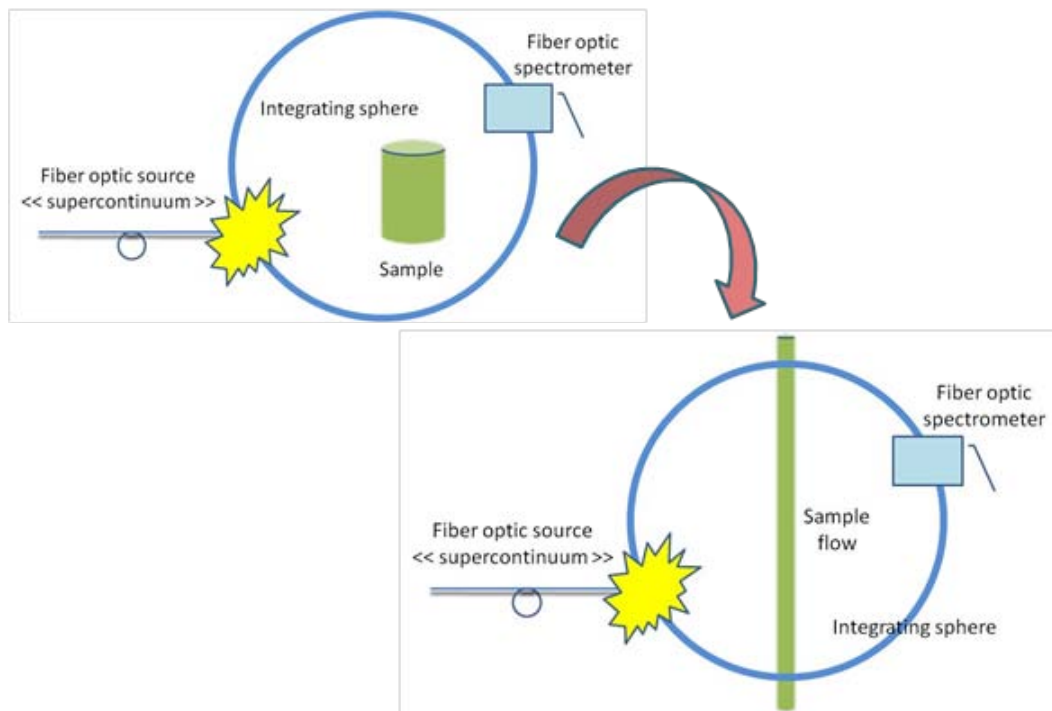
## 6 - Conclusioni e prospettive

La spettroscopia di assorbimento ottico effettuata tramite luce diffusa e con un setup a fibra ottica nella regione spettrale 400-1700 nm ha permesso di misurare le differenze spettrali che l'EVOO originale presenta rispetto ad altri campioni di oli comunemente utilizzati per frodi commerciali. Gli spettri mostrano anche le differenze dovute a varie concentrazioni di olio frodante.

Si evidenzia quanto segue:

- essendo le misure indipendenti dalla torbidità dell'olio e dalla sua naturale evoluzione, questa tecnica di rivelazione della frode potrà essere utilizzata durante l'intera vita commerciale dell'olio stessa, la cosiddetta *shelf-life*;
- il setup di misura utilizzato, che attualmente alloggia il campione di olio all'interno di una fiala di vetro, potrà essere semplicemente modificato come illustrato in Fig. 32; mantenendo la flessibilità di misura offerta dall'uso delle fibre ottiche, ed aggiungendo la possibilità di operare online.

Sono in corso di preparazione alcune pubblicazioni scientifiche che originano dalla presente 'Short-Term Mobility', nelle quali sarà debitamente citato il CNR come co-sponsor. Una pubblicazione sarà sottoposta alla rivista internazionale Food Chemistry, ed un altro lavoro sarà presentato al congresso SPIE-Photonics Europe, che si terrà a Bruxelles durante il mese di Aprile 2010. Un altro lavoro sarà presentato alla riunione nazionale della Società Italiana Sensori e Microsistemi (AISEM) che si terrà a Messina durante il mese di Febbraio 2010.



**Fig. 32** - Schema di una possibile configurazione di misure di assorbimento tramite luce diffusa in configurazione online.



**Fotografie del Campus di Etterbeek della VUB**

**Fig. 33** - Ingresso del Campus della VUB a Etterbeek.



**Fig. 34** - Vista degli edifici del Campus della VUB a Etterbeek, dove ha sede il laboratorio del Department of Physics and Photonics presso il quale è stato svolto lo stage.

**Bibliografia**

- 1 G. Downey, P. McIntyre, A.N. Davies, 'Detecting and quantifying sunflower oil adulteration in extra virgin olive oils from the Eastern Mediterranean by visible and near-infrared spectroscopy', *J. Agricultural and Food Chemistry*, vol. 50, 2002, pp. 5520-5525.
- 2 A.A. Christy, S. Kasemsumran, Y. Du, Y. Ozaki, 'The detection and quantification of adulteration in olive oil by near-infrared spectroscopy and chemometrics', *Analytical Sciences*, vol. 20, 2004, pp. 935-940.
- 3 E.S. Fry, G.W. Kattawar, R.M. Pope, 'Integrating cavity absorption meter', *Applied Optics*, vol. 31, 1992, pp. 2055-2065.
- 4 T. Jàvorfi, J. Eröstyák, J. Gàl, A. Buzàdy, L. Menczel, G. Garab, K.R. Naqvi, 'Quantitative spectrophotometry using integrating cavities', *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 82, 2006, pp. 127-131.
- 5 E. Hawe, C. Fitzpatrick, P. Chambers, G. Dooly, E. Lewis, 'Hazardous gas detection using an integrating sphere as a multipass gas absorption cell', *Sensors & Actuators A*, vol. 141, 2008, pp. 414-421.
- 6 I. Fecht, M. Johnson, 'Non-contact scattering independent water absorption measurement using a falling stream and integrating sphere', *Measurement, Science & Technology*, vol. 10, 1999, pp. 612-618.

- 
- 7 C.F. Kaminski, R.S. Watt, A.D. Elder, J.H. Frank, J. Hult, 'Supercontinuum radiation for applications in chemical sensing and microscopy', *Applied Physics B*, vol. 92, 2008, pp. 367-378.
- 8 A.R. Alfano Ed., *The Supercontinuum Laser Source*, 2<sup>nd</sup> edn., Springer, Berlin Heidelberg New York, 2006.
- 9 S. Wold, M. Sjöström, L. Eriksson, 'PLS-regression: a basic tool of chemometrics', *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 58, 2001, pp. 109-130.