

Utilizzo della Spettroscopia NIR come metodica di screening per identificare casi di adulterazione di burro e olio d'oliva extravergine

Giuseppe Ferrari**, Giovanni Campolongo **

** *BÜCHI Italia S.r.l., Assago (MI)*

Riassunto

Nel campo degli oli e dei grassi destinati al consumo alimentare è possibile trovarsi di fronte a casi di adulterazione degli stessi, perlopiù dovuti alla presenza di grassi di origine vegetale dal valore economico estremamente inferiore rispetto alle matrici che vanno ad adulterare. Spesso è possibile trovarsi di fronte a casi di frodi più grossolane, come nel caso, ad esempio, del burro o dell'olio di oliva extravergine, entrambi adulterati tramite aggiunta di oli vegetali a basso costo quali oli di semi di girasole, di semi vari e di nocciola, in quantità che arrivano fino al 10% sul totale dei campioni analizzati.

Lo studio qui presentato è stato volto a verificare la possibilità di utilizzare una tecnica rapida come la spettroscopia NIR come metodica per effettuare uno screening veloce di due tipologie di matrici alimentari come il burro e l'olio di oliva extravergine, allo scopo di evidenziare e quantificare eventuali frodi di questo tipo. Utilizzando uno Spettrometro NIR a trasformata di Fourier (Buchi NIRFlex N-500) sono stati acquisiti gli spettri di campioni di burro e olio di oliva extravergine di diversa provenienza, adulterati in laboratorio tramite miscelazione con quantità diverse di differenti tipologie di grassi di origine vegetale a basso costo. Tramite il software chemometrico Büchi NIRCal 5.0, gli spettri acquisiti sono stati dapprima utilizzati per l'elaborazione di modelli di analisi qualitativa secondo la metodica dell'analisi a cluster e quindi utilizzati per creare delle curve di calibrazione quantitative. Scopo della ricerca è stato infatti testare la tecnica NIR come metodica di screening veloce per verificare la presenza di eventuali campioni adulterati, quindi avere un'indicazione sulla tipologia di grasso vegetale utilizzata per la frode e, da ultimo, avere una stima quantitativa del grado di adulterazione stesso. Le curve di calibrazione ottenute per le stime di tipo quantitativo sono tutte caratterizzate da coefficienti di regressione R intorno allo 0,98 e presentano errori di stima SEP che vanno dallo 0,30% del burro adulterato allo 0,60% dell'olio extravergine di oliva adulterato con olio di nocciola.

Introduzione

Nel campo degli oli e dei grassi destinati al consumo alimentare è possibile trovarsi di fronte a casi di adulterazione degli stessi, perlopiù con grassi di origine vegetale dal valore economico

estremamente inferiore rispetto alle matrici che vanno ad adulterare. Casi di questo tipo riguardano soprattutto le frodi più grossolane, ad esempio, burro o dell'olio di oliva extravergine, entrambi adulterati tramite aggiunta di oli vegetali a basso costo quali oli di semi di girasole, di semi vari e di nocciola di qualità scadente, in quantità che arrivano fino al 10% del totale dei campioni analizzati. La legislazione attuale prevede per questo tipo di matrici alimentari una caratterizzazione effettuata secondo metodiche strettamente regolamentate: chimiche, spettrofotometriche (UV), cromatografiche oltre all'utilizzo di panel test. Esempio di questo è il regolamento CEE n.2568/91 che descrive le analisi da effettuare per caratterizzare gli oli d'oliva. Si tratta di metodiche estremamente performanti e in grado di individuare frodi anche in percentuali estremamente esigue, a fronte, però di tempi lunghi e del consumo di solventi poi da smaltire.

Per questo motivo, il lavoro presente è stato inteso a verificare se una tecnica veloce e non distruttiva, quale è la Spettroscopia NIR, possa venire impiegata come metodica per effettuare un rapido screening di un numero elevato di campioni di matrici come l'olio extravergine di oliva o il burro, allo scopo di evidenziare la presenza di eventuali campioni anomali perché adulterati e quindi stimare quantitativamente il possibile grado di adulterazione effettivo.

Materiali e metodi

Sia per quanto riguarda l'olio extravergine di oliva che per il burro, utilizzando una bilancia analitica modello AB204-S (Mettler Toledo, Svizzera) sono stati creati dei campioni adulterati a concentrazione nota, aggiungendo quantità pesate di oli vegetali a basso costo, in un range di concentrazioni compreso tra lo 0% e il 10% in peso, corrispondente cioè a quanto avviene per le frodi alimentari grossolane su queste due tipologie di matrice alimentare. Per quanto riguarda il burro, l'adulterante utilizzato è stato olio di semi vari, miscelato al campione portato allo stato semiliquido e quindi omogeneizzato. Per quanto riguarda invece l'olio extravergine di oliva l'adulterazione è stata effettuata con due adulteranti diversi, tra i più comuni nelle frodi su questa tipologia di matrice: olio di semi di girasole e olio di nocciola proveniente da lavorazioni di scarto. Per quanto riguarda il burro, sono stati preparati 23 campioni a concentrazione nota e diversa di adulterante. Da ciascuno di questi campioni sono state ricavate tre aliquote da circa 50g ciascuna e ognuna di esse è stata messa in una piastra di petri (Schott Glass GmbH, Germania), per la scansione spettrale, effettuata con uno spettrometro FT-NIR in modalità di riflettanza diffusa (Figura 1), ottenendo così un totale di 69 spettri NIR.



Fig. 1 – Analisi di un campione di burro in modalità di riflettanza diffusa

Analogamente a quanto fatto per il burro, usando olio di oliva extravergine D.O.P. toscano, sono state create due serie di campioni a concentrazione nota: una di 15 adulterando la matrice con olio di semi di girasole e una di 14 adulterando invece con olio di nocciola. Da ciascuno di questi campioni adulterati sono state ricavate 5 aliquote di campione di circa 40g ciascuna sottosposte e scansione spettrale.

L'aliquota di campione da analizzare è stata versata in una piastra petri, e successivamente coperta con l'accessorio in acciaio satinato TFKO 1.0 (Büchi Labortechnik AG, Svizzera), che porta alla formazione di un film di campione di 1 mm (Figura 2). La configurazione così adottata, porta ad acquisire lo spettro del film di campione in trasflettanza: la radiazione passa attraverso il campione, viene riflessa dal fondo della cover e, ripassando attraverso lo stesso campione una seconda volta, va al rivelatore.



Fig. 2 - Analisi di una campione di olio adulterato in modalità di trasflettanza

Lavorando in questo modo sono stati acquisiti 75 spettri (15x5) di olio di oliva extravergine adulterato con olio di girasole e 70 spettri di olio adulterato con olio di nocciola (14x5).

I dati spettrali del burro e dell'olio adulterato congiuntamente alle concentrazioni note utilizzate come valori di riferimento, sono stati elaborati per sviluppare dei modelli di calibrazione qualitativa e quantitativa, utilizzando il software chemometrico NIRCal 5.0 (Büchi Labortechnik AG, Svizzera).

Risultati e discussione

Per quanto riguarda l'olio di oliva extravergine, acquisendo, oltre ai campioni adulterati, gli spettri delle diverse tipologie di oli puri utilizzati per creare le miscele è stato creato un modello di analisi di tipo qualitativo secondo la metodica dei cluster: questo modello è stato poi utilizzato per valutare il posizionamento nello spazio delle componenti principali, dei campioni adulterati (Figura 3).

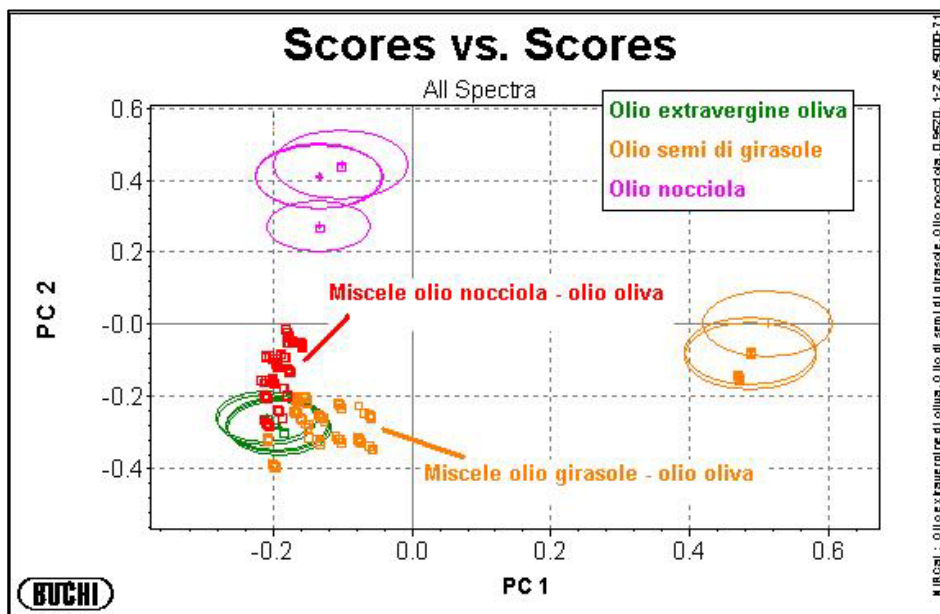


Fig. 3 – Modello cluster elaborato utilizzando gli oli puri usati per creare le miscele. In rosso e in arancione sono proiettati nello spazio delle prime due componenti principali gli spettri dei campioni di olio adulterato.

Il risultato ottenuto con il modello cluster elaborato sui campioni analizzati sembra mostrare la possibilità di ipotizzare un'adulterazione e, inoltre, sembra fornire un'indicazione relativa a quale dei due oli vegetali sia possibile ipotizzare come adulterante. Ovviamente tutto questo è connesso con la selettività che si vuol conferire al modello cluster, sempre cercando di trovare il giusto compromesso in modo da identificare sì eventuali campioni adulterati, senza però correre il rischio di avere troppi falsi negativi. Ad esempio, per cercare di minimizzare eventuali effetti di overfitting dovuti all'uso di uno solo tipo di olio adulterante, nella creazione delle miscele, sono stati utilizzati olio di semi di girasole puro di due qualità differenti e olio di semi di nocciola scadente puro di tre qualità diverse. Verificata la possibilità di avere quantomeno un'indicazione qualitativa sul tipo di adulterazione presente, utilizzando lo stesso software chemometrico, sono state sviluppate due curve di calibrazione di tipo quantitativo, per quantificare, appunto, il livello di adulterazione. Le due curve di calibrazione di tipo quantitativo sono state sviluppate utilizzando la tecnica del set di validazione (C-Set/ V-Set) e, corrispondono, la prima all'adulterazione di olio extravergine con olio di girasole (Figura 4 e Tabella 1) e la seconda per l'adulterazione con olio di nocciola (Figura 5 e Tabella 2).

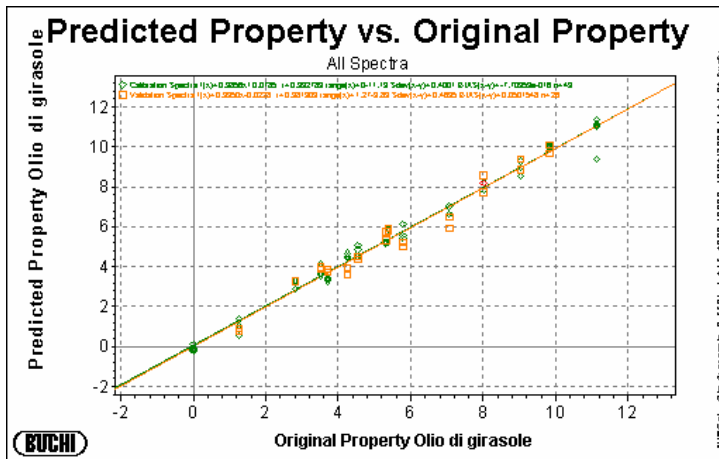


Fig. 4 – Curva di calibrazione del parametro “Olio di girasole in olio di oliva extravergine”. In verde sono riportati i campioni del set di calibrazione e in arancio i campioni del set di validazione.

Set di campioni	Numero di spettri	Intervallo [%]	Coefficiente di correlazione (R)	SEC/SEP [%]
C-set	49	0,00 – 11,13	0,99	0,40
V-Set	26	1,27 – 9,83	0,98	0,47

Tab. 1 – Riassunto dei risultati relativi alla calibrazione per la determinazione del contenuto di olio di girasole

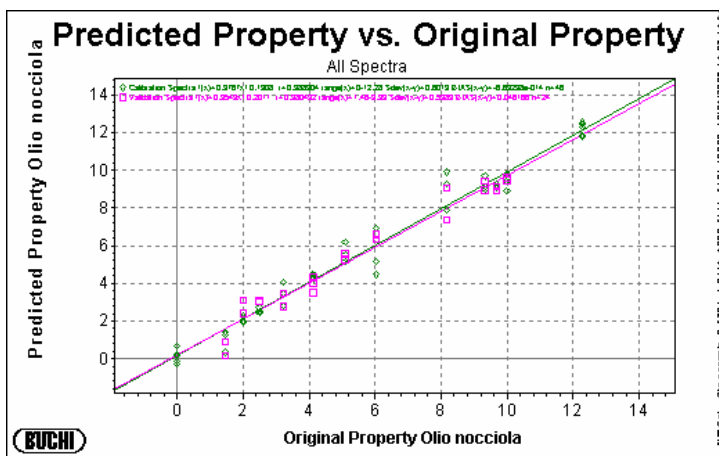


Fig. 5 – Curva di calibrazione del parametro “Olio di nocciola in olio di oliva extravergine”. In verde sono riportati i campioni del set di calibrazione e in viola i campioni del set di validazione.

Set di campioni	Numero di spettri	Intervallo [%]	Coefficiente di correlazione (R)	SEC/SEP [%]
C-set	46	0,00 – 12,28	0,99	0,60
V-Set	24	1,46 – 9,99	0,98	0,59

Tab. 2 – Riassunto dei risultati relativi alla calibrazione per la determinazione del contenuto di olio di nocciola

