

Monitoraggio della produzione di coloranti naturali tramite Spettroscopia NIR

Mauro Ghioni* Sergio Selmi*

Giuseppe Ferrari ** Giovanni Campolongo**

* *Sicna - Società Italiana Coloranti Naturali e Affini S.r.l., Vicolo Madonna 9, 20020 Cassina Nuova di Bollate (MI)Italy*

** *BÛCHI Italia S.r.l., Strada 4 - Pal. A4, 20090 Assago (MI)Italy*

Sommario

Lo studio riguarda l'applicazione della Spettroscopia NIR come metodica in grado di effettuare il controllo della produzione di coloranti. Nello specifico la ricerca ha avuto come scopo l'analisi di campioni di diversi coloranti naturali tipo caramello, normalmente utilizzati nell'industria alimentare e in quella farmaceutica. Le differenti tipologie di colorante studiate sono caratterizzate ciascuna da una tonalità specifica di colore scuro, che le rende adatte a utilizzi diversi. Per monitorare in modo oggettivo la corretta produzione delle diverse tonalità, normalmente si utilizza una metodica di riferimento che prevede l'analisi tramite colorimetro di campioni di caramello colorante diluiti: una metodica che richiede tempo. Lo studio ha previsto l'utilizzo di uno spettrometro FT-NIR per acquisire lo spettro di una serie di campioni di colorante e la successiva elaborazione di calibrazioni di tipo quantitativo, atte a correlare questi dati spettrali con le misure di riferimento ottenute sugli stessi campioni. In questo modo è stato possibile effettuare la determinazione del colore sul campione tal quale e in modo più rapido rispetto alla metodica di riferimento.

Summary

The study is about the application of NIR Spectroscopy as a technique able to monitor the process of food dyes production. The specific aim of the research has been the analysis of samples which belong to the natural food dyes, commonly used into the Food and Pharma Industry. The different classes of dyes, that have been studied, were characterized each one by a specific brown colour that enables them to be used for different purposes. To measure in an objective way that a specific dye has the target brown colour it is common to use a colorimeter on a diluted sample. This method is quite time consuming for routine analysis. The study is developed using a FT-NIR Spectrometer to acquire the spectra of samples of natural brown dyes. Using the colorimeter,

the same samples have been analysed to get also the reference measurements. Then, the spectral data and the reference data have been both used to develop quantitative calibrations that are able to correlate them. So it has been possible to analyze the degree of browning on the sample itself and in a fast way compared to the reference method.

Introduzione

Le aziende alimentari più all'avanguardia sono sempre alla ricerca di tecniche analitiche che consentano loro di effettuare, in tempi rapidi, misurazioni di tipo quantitativo e qualitativo su intermedi di lavorazione e prodotti finiti, durante le diverse fasi in cui sono organizzati i loro processi produttivi. A questo tipo di tecniche spesso è richiesto di essere applicabili direttamente sulle linee di produzione, per effettuare un vero e proprio monitoraggio at-line delle produzioni stesse. Per essere efficaci in questo senso, le tecniche da impiegare, non solo non devono richiedere tempi lunghi per ottenere il risultato della misura, ma nella maggior parte dei casi devono consentire di analizzare i campioni tal quali, senza che sia necessario sottoporli ad alcun pretrattamento. Lo studio riguarda l'applicazione della Spettroscopia nel Vicino Infrarosso (NIR—Near Infrared Spectroscopy), come tecnica in grado di effettuare at-line il monitoraggio della produzione di coloranti naturali⁽¹⁻²⁾. Nello specifico la ricerca ha avuto come scopo l'analisi NIR di campioni di caramello colorante, appartenenti alle classi UE 150b (solfito caustico), 150c (ammoniacale) e 150d (solfito-ammonico). Si tratta di tipologie di caramello prodotte per essere impiegate nell'industria alimentare per produzioni diverse quali, ad esempio, prodotti da forno, liquori, gelati e bevande analcoliche.

Materiali e metodi

Per lo studio, sono stati acquisiti, e successivamente sottoposti ad elaborazione chemometrica, gli spettri NIR di 44 campioni di caramello colorante delle tre tipologie 150b, 150c e 150d. Per lo scopo sono stati utilizzati uno spettrometro NIR a trasformata di Fourier, il NIRFlex N-500, e il software chemometrico NIRCal 5.0 per lo sviluppo delle calibrazioni, (Figura 1) entrambi prodotti dalla Büchi Labortechnik AG (Svizzera). Il range di lunghezze d'onda impiegato è quello che va da 4.000 a 10.000 cm^{-1} , con una risoluzione di 8 cm^{-1} .

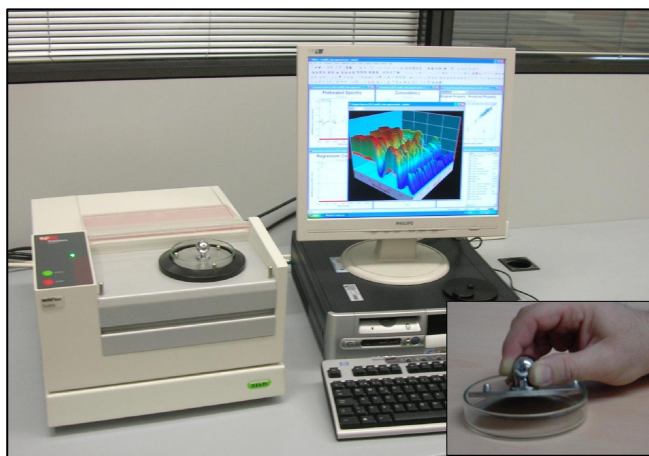


Figura 1. Büchi NIRFlex N-500 con software chemometrico NIRCal 5.0 (in basso particolare dell'accessorio TFKO utilizzato per effettuare l'analisi in trasflettanza dei campioni).

Data la natura viscosa dei campioni, sono state effettuate diverse prove per determinare quale fosse la configurazione più adatta per effettuare in tempi rapidi la loro analisi NIR at-line. Si è optato per utilizzare lo spettrometro in una configurazione adatta all'analisi dei campioni posti in piastre di Petri, alla stessa temperatura che hanno al termine del processo produttivo, cioè circa 60°C. Parte della matrice da analizzare viene versata in una piastra Petri di vetro da 9 cm di diametro prodotta dalla Schott Glass GmbH (Germania), e successivamente coperta con l'accessorio Büchi TFKO 0.3 che porta alla formazione di un film di campione di 0.3 mm (Fig. 1, particolare). La configurazione così adottata, porta ad acquisire lo spettro del film di campione in "trasflettanza" (Figura 2).

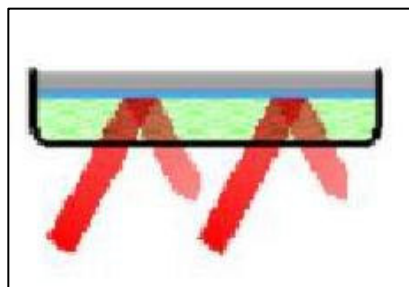


Figura 2. Analisi NIR in trasflettanza, la radiazione incidente passa attraverso il film di campione due volte prima di essere inviata al detector.

Tramite un dispositivo di campionamento rotante è stato acquisito come spettro NIR del campione quello generato dalla media di 64 scansioni, effettuate durante la rotazione stessa della Petri. I campioni di caramello colorante analizzati, erano differenziati tra loro dalla tonalità di colore scuro, che li rende

adatti ciascuno a impieghi diversi. Per monitorare in modo oggettivo che un prodotto abbia la tonalità scura in specifica, normalmente si utilizza una metodica di riferimento che prevede l'analisi dell'assorbanza registrata tramite colorimetro a 610 nm di un campione del prodotto stesso portato prima a temperatura ambiente e quindi diluito 1/100 in acqua. Questa stessa metodica è stata anche quella utilizzata per acquisire le misure di riferimento nell'ambito di questa ricerca.

Risultati e discussione

Per ciascuno dei 44 campioni di caramello a diversa tonalità di colore scuro, determinata tramite colorimetro a 610 nm, sono state preparate 3 Petri e quindi è stato acquisito il loro spettro NIR, ottenendo un totale di 132 spettri. I dati spettrali e i dati di riferimento ottenuti col colorimetro sono stati utilizzati per elaborare una calibrazione di tipo quantitativo. I dati relativi a 2/3 dei campioni sono stati utilizzati per creare la curva di calibrazione, (C-Set) mentre i dati relativi ai campioni restanti sono stati utilizzati per validare la calibrazione ottenuta (V-Set). Con l'aiuto del software chemometrico sono state elaborate diverse calibrazioni, fino a ottenere quella in grado di fornire le prestazioni migliori per quanto riguarda la misura di campioni incogniti di validazione (Fig. 3 e Tab. 1). La calibrazione trovata prevede di utilizzare come dato spettrale quello ottenuto pretrattando con una derivata prima gli spettri originali normalizzati dei campioni analizzati (Fig. 4 e 5).

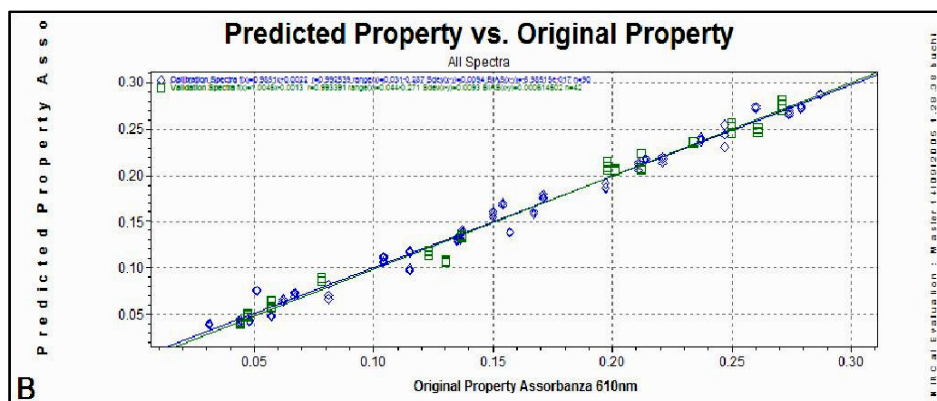


Figura 3. Retta di regressione dei Valori Assorbanza a 610 nm stimati dal NIR (Predicted Property), Vs Valori di riferimento determinati tramite colorimetro (Original Property).

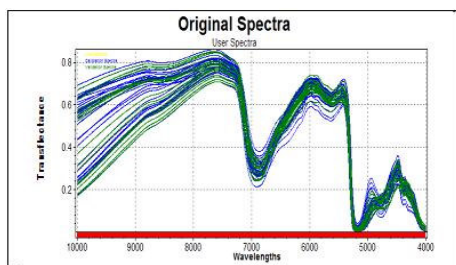


Figura 4. Spettri NIR originali dei campioni

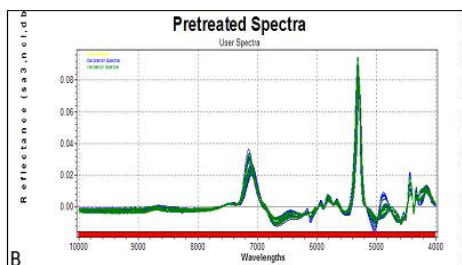


Figura 5. Spettri NIR Pretrattati dei campioni

Tabella 1. Risultati della calibrazione ottenuta sui campioni di caramello colorante

Set	N. spettri	Range (Ass. 610 nm)	Coeff. Repr. (R)	SEP	SEC
C-Set	90	0.031 - 0.287	0.99	0.009	-
V-Set	42	0.044 - 0.271	0.99	-	0.009

Conclusioni

Anche se si tratta di uno studio preliminare, i risultati ottenuti in termini di errore standard del set di calibrazione (SEE Standard Error of Calibration), ma soprattutto di errore standard del set di validazione (SEP Standard Error of Prediction), fanno presupporre che l'applicazione sia possibile. Questo significa che in poco meno di un minuto, cioè nel tempo necessario allo spettrometro NIR per effettuare 64 scansioni spettrali, si potrebbe ottenere una misura oggettiva della tonalità di caramello colorante prodotto.

Nuovi campioni saranno aggiunti alla calibrazione e un test in campo potrà dimostrare l'effettiva applicabilità della tecnica NIR, per il monitoraggio at-line di processi produttivi nell'industria dei coloranti naturali.

Bibliografia

1. G. Ferrari, M. Ferri, M. Ghioni, S. Selmi "On-Line Determination of the Target Brown Colour in Caramel with Near InfraRed Spectroscopy", 12th International Conference on Near-InfraRed Spectroscopy, Conference Handbook, p. 126-127, 2005.
2. S. A.Yeboah, M. J. Robbins "Dye Crystal Morphology Identification and Differentiation by Near Infrared Spectroscopy", Near Infrared Spectroscopy: Proceedings of the 9th International Conference", p. 45-50, 1999.

Monitoring the production of natural dyes using NIR Spectroscopy