

Impiego della spettroscopia nel vicino infrarosso (NIR) per l'analisi del contenuto in umidità, grassi, proteine e cloruri nel formaggio Pecorino Romano

Nieddu G., Santoru A., Cappai M.G., Pinna W.

Sezione di Produzioni Animali del Dipartimento di Biologia Animale dell'Università di Sassari, Facoltà di Medicina Veterinaria, Via Vienna, 2 – 07100 Sassari, Italy, E-mail: prodanim@uniss.it

Riassunto – Il Pecorino Romano è un formaggio a Denominazione di Origine Protetta (DOP) (Reg.CE 1107/96). Trattasi di un formaggio stagionato a pasta dura, cotta, ottenuto con latte fresco di pecora intero coagulato con caglio di agnello, esclusivamente nella zona di produzione di Lazio, Sardegna e della provincia di Grosseto.

Nell'ambito di un vasto programma di ricerca, finalizzato a creare un sistema di caratterizzazione qualitativa dei prodotti lattiero caseari della Sardegna, in questa nota si presentano i risultati delle analisi di 217 campioni di Pecorino Romano ottenuti mediante metodiche ufficiali (D.M. 21.4.86 e FIL-IDF) e mediante uno spettrometro NIR (NIRLab N-200).

Mediante lo spettrometro NIR, una volta ben avviata la calibrazione dello strumento, in seguito all'implementazione dei risultati delle analisi di 92 campioni di formaggio, si è stati in grado di analizzare i restanti 125 campioni di Pecorino Romano con maggiore rapidità e senza l'impiego di reagenti chimici, ottenendo valori dei parametri considerati sostanzialmente sovrapponibili a quelli ottenuti con le metodiche ufficiali (umidità 31.37 ± 1.87 vs 31.50 ± 1.66 ; grassi 32.37 ± 1.09 vs 32.51 ± 1.27 ; proteine 26.40 ± 1.29 vs 26.22 ± 1.46 ; cloruri 5.88 ± 0.99 vs 5.67 ± 0.87). La possibilità di effettuare a basso costo, un elevato numero di determinazioni dei principali tenori analitici della composizione chimica centesimale del formaggio Pecorino Romano apre interessanti prospettive anche per una maggiore caratterizzazione qualitativa e nutrizionale dei formaggi ovini.

Summary- Pecorino Romano is a Protected Origin Denomination (DOP) cheese (Reg. Ce 1107/96). It is a hard cooked ripened cheese from sheep's milk curdled with lamb rennet, exclusively in Lazio, Sardegna and Grosseto province. Within a wider plan of research leading to create a system for quality characterization of milk products made in Sardinia, this work shows the results obtained by official analysis carried out on 217 samples of Pecorino Romano cheese, matching official methods requirements (D.M. 21.4.86 e FIL/IDF) and by a NIR equipment (NIRLab N-200).

After having implemented results obtained by the calibrations led on 92 cheese samples, the last 125 Pecorino Romano samples have been processed by means of NIR spectroscopy with

quicker and reagents free analysis, obtaining values substantially overlapping when compared to those obtained by official methods (moisture 31.37 ± 1.87 vs 31.50 ± 1.66 ; fat 32.37 ± 1.09 vs 32.51 ± 1.27 ; proteins 26.40 ± 1.29 vs 26.22 ± 1.46 ; clorures 5.88 ± 0.99 vs 5.67 ± 0.87). The possibility to carry out cheap analysis on a huge amount of samples taking into account the main analytical parameters in centesimal chemical composition of Pecorino Romano cheese, offers an interesting perspective aiming to a better qualitative and nutritional characterization of sheep cheese.

Introduzione

Il Pecorino Romano è un formaggio DOP (3) prodotto esclusivamente nel Lazio, in Sardegna e nella provincia di Grosseto che riveste il ruolo decisamente più rilevante in termini produttivi ed economici nel comparto dei formaggi ovin. (2,3,10,12,16) La produzione totale nell'annata casearia 2004-2005 è risultata di 23.855 tonnellate: 441 (1,85%) nel Lazio e 23.414 (98,15%) in Sardegna. La destinazione commerciale della produzione è per circa il 65% verso il mercato estero, soprattutto quello nord americano. (2)

Nel 1955 è stato istituito il Consorzio per la tutela del formaggio Pecorino Romano con lo scopo di tutelarne la produzione e il commercio (4) e nel 1981, il Ministero dell'Agricoltura di concerto con il Ministero dell'Industria, ha affidato al suddetto Consorzio l'incarico di vigilanza sulla produzione e sul commercio del formaggio.

A fronte di una vasta letteratura (6,7,8,13,15,19) che riporta le analisi chimiche di tipo classico per il suddetto formaggio ovino finora non risultava disponibile un test di calibrazione concernente la metodica NIR, pertanto il presente lavoro è stato realizzato ai fini di sviluppare le relative applicazioni per alcuni dei principali parametri analitici: umidità, grassi, proteine e cloruri.

Materiali e metodi

Sono stati utilizzati 217 campioni di formaggio prelevati presso diverse imprese casearie, private e cooperative, operanti in Sardegna. Ciascun campione di circa 400 grammi è stato suddiviso in due aliquote omogenee di circa 200 g ciascuna: un'aliquota è stata analizzata con metodiche ufficiali (D.M. 21.4.86 e FIL-IDF), l'altra con spettrometro NIR (NIRLab N-200, cella di misurazione MCS 100, software NIRLabWare, BÜCHI Italia srl, Assago, MI).

Tutti i campioni, sono stati mantenuti in catena del freddo a temperatura di circa 4°C nel lasso di tempo intercorrente tra il prelievo e l'analisi e sono stati analizzati entro 24 ore dal prelievo.

Lo sviluppo dell'applicazione per l'analisi spettrometrica NIR è stata effettuata dopo aver stabilizzato il campione di 200 g, finemente macinato, a temperatura ambiente, trasferendo circa 100 g del campione in una piastra Petri di vetro (Ø 9 cm) che veniva subito inserita nella cella di

misurazione MCS 100 nella riflettanza diffusa per la lettura nello spettrometro NIRLab N200. Al fine di ottenere un'informazione spettrale quanto più rappresentativa della matrice analizzata si è utilizzato il dispositivo di lettura rotante impostando tre cicli di misura da 64 scansioni ciascuna, per un totale di 192 scansioni. Ogni campione è stato analizzato nell'intervallo di numeri d'onda $4000\div 10000\text{ cm}^{-1}$. I risultati ottenuti per i tre spettri sono stati mediati.

Le correlazioni statistiche sono state effettuate con il software chemiometrico NIRCal 4.21.

I dati relativi alla composizione chimica centesimale di ciascun campione ottenuti mediante analisi ufficiale relativi a umidità, grassi, proteine e cloruri sono stati divisi in due data set indipendenti: 2/3 dei campioni per la calibrazione e 1/3 per la validazione della curva di calibrazione come previsto dal software dello strumento. I risultati delle analisi delle due aliquote di campione di formaggio Pecorino Romano analizzate rispettivamente con le metodiche ufficiali e con lo spettrometro NIR, sono state confrontate mediante t di Student.

Risultati

Non risultando disponibile un test di calibrazione per i formaggi ovini concernente la metodica NIR preliminarmente ai risultati analitici propriamente detti. Nel presente lavoro vengono riportate anche alcune fasi dello sviluppo delle relative applicazioni NIR per i parametri considerati: umidità, grassi, proteine e cloruri.

Per calibrare lo strumento si è reso necessario implementare i dati delle risultanze analitiche delle metodiche ufficiali di circa 92 campioni dopo di che si è riusciti a poter contare su un'affidabile applicazione NIR

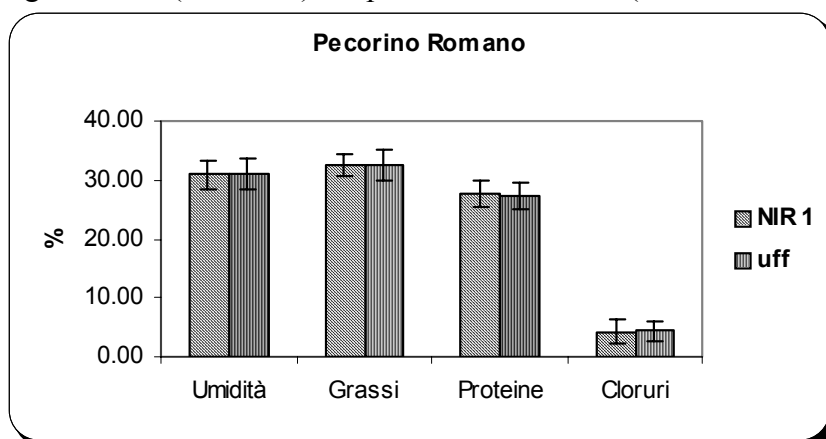
La qualità della calibrazione in termini di SEP e Coefficiente di determinazione (r^2) è risultata per l'umidità: SEP=0.53, $r^2 = 0.96$; per i grassi SEP=0.51, $r^2 = 0.94$; per le proteine SEP=0.54, $r^2 = 0.92$; per i cloruri SEP=0.18, $r^2 = 0.98$.

Il tempo medio di analisi una volta ben avviata la calibrazione è risultato di circa 3 minuti per ciascuno dei 125 campioni considerati. I risultati ottenuti con il metodo spettrometrico confrontati con quelli delle analisi ufficiali sono riportati in Tab. 1 e Fig.1. Non sono emerse differenze significative tra analisi ufficiale e spettrometro NIR.

Tab.1: Valori (M \pm D.S.) dei parametri analizzati (metodo ufficiale vs NIR)

	Umidità		Grassi		Proteine		Cloruri	
	Met.Uff.	NIR	Met.Uff.	NIR	Met.Uff.	NIR	Met.Uff.	NIR
Media	31.50	31.37	32,51	32,37	26.22	26.40	5.67	5.88
Dev. St.	1.66	1.87	1.27	1.09	1.46	1.29	0.87	0.99
Significatività	n.s.		n.s.		n.s.		n.s.	

Fig.1: Valori (M ± D.S.) dei parametri analizzati (metodo ufficiale vs NIR)

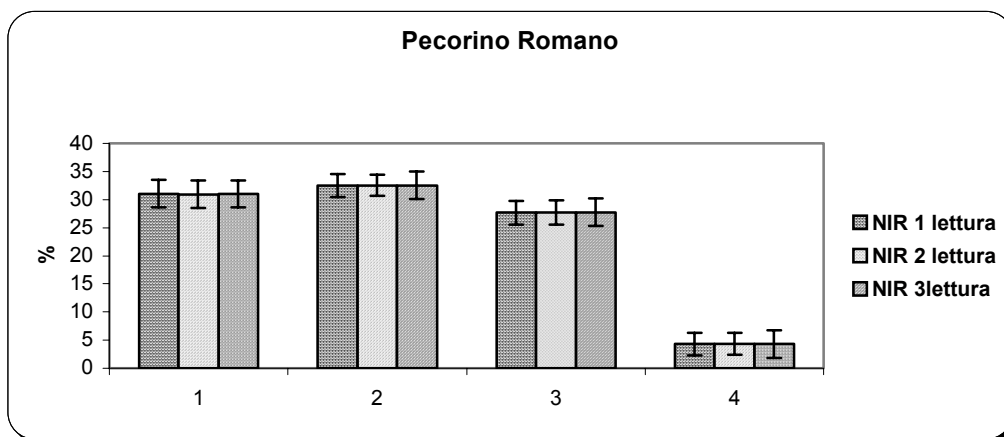


La concordanza dei risultati analitici, in termini di ripetibilità, è stata testata su 14 campioni, analizzati 3 volte ad intervalli di tempo di circa 10 minuti, dallo stesso operatore, e non ha evidenziato differenze statisticamente significative. I relativi dati sono riportati in Tab. 2 e Fig. 2.

Tab.2: Valori di Ripetibilità (M ± D.S.)

Lettura	Umidità			Grassi			Proteine			Cloruri		
	1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°
Media	31.03	30.90	31.00	32.48	32.53	32.51	27.66	27.72	27.74	4.31	4.28	4.29
Dev. St.	2.42	2.45	2.44	2.08	1.88	1.90	2.10	2.15	2.10	2.01	1.94	1.96
Significatività	n.s.			n.s.			n.s.			n.s.		

Fig.2: Test di Ripetibilità (M ±D.S.)



Conclusioni

In attesa di trovare ulteriore conferma dalle analisi di una maggiore numerosità di campioni, i risultati presentati in questa nota, ci inducono a ritenere la spettroscopia NIR un valido supporto analitico anche per i laboratori dell'industria lattiero-casearia ovina. Infatti le nuove esigenze del mercato e dei consumatori determinano una sempre maggiore richiesta di controlli analitici per le produzioni del comparto ovino e rendono decisamente interessante il contributo offerto dalla spettroscopia di riflettanza nel vicino infrarosso (NIRs).

BIBLIOGRAFIA

1. AA.VV. (1991) - *Atlante dei prodotti tipici: i Formaggi* – Insor – F. Angeli, Milano
2. Consorzio per la Tutela del formaggio Pecorino Romano DOP
3. D.M. 6 giugno 1995 – GURI n. 148 del 27 giugno 1995
4. Decreto Presidenziale n. 1269 del 1955
5. International Dairy Federation (1988)- *IDF Standard 88A*.
6. Galistu G., Piredda G., Pirisi A., Scintu M.F., Ledda A., "Basis of the quality of typical Mediterranean animal products". Badajoz, Zafra (E), 29 Sept./2 Oct. 1996.
7. Ledda A. *Convegno su: "Accordi Gatt, Tutela e Marketing del Pecorino Sardo"*. Meana Sardo, 29 giugno 1996.
8. Ledda A., Delogu A. M., *Scienza e Tecnica Lattiero-Casearia*, **47 (5)**, 368-375, (1996).
9. Masoero G., Peiretti P.G., Battelli G., Bergoglio G., Borreani G., Giaccone D., Tabacco E., , *Atti del Convegno: "La tutela dei formaggi tipici trentini. Il contributo della ricerca scientifica"* Cavalese, 17 Settembre (2004)
10. Masoero G., Peiretti P.G., Battelli G., Bergoglio G., Borreani G., Giaccone D., Tabacco E., *Atti del Convegno: "La tutela dei formaggi tipici trentini. Il contributo della ricerca scientifica"* Cavalese, 17 Settembre (2004).

11. Masoero G., Bergoglio G., Abeni F., Contestabile G., *Atti del Convegno Nazionale “Parliamo di... Qualificazione e tipizzazione dei prodotti di Origine Animale”* Fossano 15-16 Ottobre (1998).
12. Merlo B. –*Laboratorio 2000*, 12-17, (2001).
13. Nuvoli F., Deiana P., Benedetto G., (1999) *I sapori della Sardegna - Il formaggio*, Zonza Editori
14. Pinna W., Nieddu G., Santoru A., Cappai M. G., *Atti del X Convegno Nazionale Interdisciplinare*. Udine 3-4 Novembre (2005).
15. Piredda G., Frassetto M., Galistu G., Pugliatti C., Scintu MF. *Scienza e Tecnica Lattiero Casearia*, **56 (1)**, 23-36 (2005).
16. Polesello A. *Laboratorio 2000*, **n.7**, 22-31, (1998).
17. Pucciarelli A., Pace C., *Simposio Italiano di Spettroscopia nel Vicino Infrarosso – Lodi*, (2004)
18. Salvadori del Prato O. *Il Latte*, **23 (2)**, 42-52 (1998).
19. Santoru A., *Tesi di Dottorato* Dipartimento di Biologia Animale Università di Sassari (2004)
20. Sorensen L.K., Snor L.K. –*Content of Near Infrared Spectroscopy: proceeding of 9th International Conference*, 823-827, Verona (1999)
21. Williams P. C. (2001), *Ch. 7*. Edited by P. Williams and K. Norris, 143-148.