

Screening di parametri di composizione chimica del formaggio Ragusano D.O.P. mediante Spettroscopia NIR.

Mario Manenti*, Glenda Leto*, Stefania Carpino*, Giuseppe Licitra*, Giovanni Campolongo **

* *CoRFiLaC., Ragusa*

** *BÜCHI Italia S.r.l., Assago (MI)*

Riassunto

L'obiettivo del lavoro presentato è stato quello di valutare l'utilizzo della spettroscopia NIR, come metodo rapido e non distruttivo, per la determinazione di due tra i parametri più importanti della composizione chimica di campioni di Formaggio Ragusano DOP a diversi stadi di maturazione: l'umidità e la quantità di sale contenuta. Parametri il cui monitoraggio continuo nei diversi stadi della stagionatura del formaggio è fondamentale nella valutazione del corretto andamento della stagionatura stessa. I dati spettrali raccolti in riflettanza diffusa con uno spettrometro FT-NIR sono stati elaborati nel tentativo di trovare la migliore correlazione possibile con i risultati ottenuti sugli stessi campioni con i metodi ufficiali di riferimento, in merito sempre ai due parametri, umidità e contenuto di sale.

L'applicazione della spettroscopia NIR per lo scopo determinato sui campioni finora analizzati ha portato a risultati sufficientemente positivi, consentendo di determinare rispettivamente: l'umidità dei campioni con un SEP di 0.70% con un coefficiente di correlazione R pari a 0.96 e il contenuto di sale con un SEP di 0.19% con un coefficiente di correlazione R pari a 0.95.

Introduzione

Il Ragusano è un formaggio a pasta filata la cui produzione (fig.1), su piccola scala, è frutto dell'attività di aziende locali operanti nell'altopiano ibleo, nella regione meridionale della Sicilia. Il Ragusano è stato riconosciuto tipico dal D.P.R n. 1269 del 30/10/1955; con Decreto 2 maggio del 1995 è stato fregiato della Denominazione di origine ed infine con Regolamento CEE n. 1263 del 1/07/1996 ha beneficiato della denominazione di origine protetta (D.O.P). Il riconoscimento ufficiale prevede la denominazione di "Ragusano" perdendo quella storica di "Caciocavallo".

La zona di produzione del Ragusano comprende l'intero territorio dei comuni di: Acate, Chiamonte Gulfi, Comiso, Giarratana, Santa croce Camerina, Scicli e Vittoria in provincia di Ragusa e dei comuni di Noto, Palazzolo Acreide e Rosolini in provincia di Siracusa.

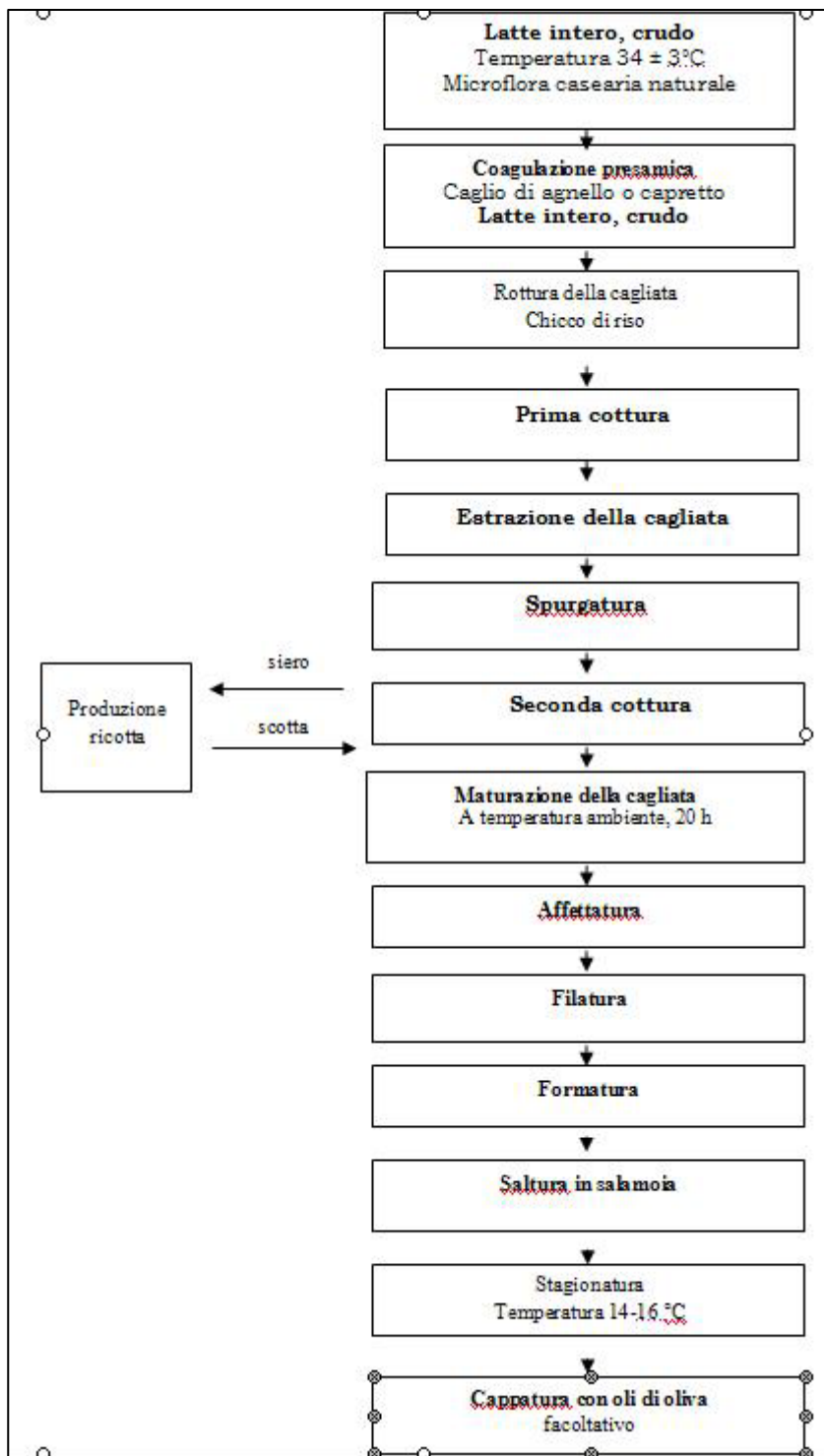


Fig. 1 - Sintesi della tecnologia di produzione del Ragusano

Il prodotto finale ha forma parallelepipedica, a sezione quadrata, di colore giallo paglierino tendente al marrone col protrarsi della stagionatura e viene prodotto in blocchi da 10 a 15 kg.

Il Consorzio di Ricerca per la Filiera Lattiero-Casearia (CoRFiLaC) di Ragusa, ente di certificazione del Ragusano D.O.P., svolge un'attività finalizzata allo studio delle produzioni lattiero casearie tradizionali siciliane seguendo un approccio di filiera, indirizzata alle piccole e medie imprese. L'obiettivo finale è quello di tutelare le produzioni casearie storiche siciliane

ottenute con processi tradizionali. L'analisi della composizione chimica estesa a tutti i formaggi storici siciliani, permette di certificare la qualità degli stessi ed il rispetto degli standard attesi: l'utilizzo, a scopo di screening, di tecniche analitiche rapide come la spettroscopia NIR permette di analizzare un elevato numero di campioni e quindi programmare controlli continui ad ampio spettro.

Materiali e metodi

La sperimentazione è stata svolta acquisendo e successivamente sottoponendoli ad elaborazione statistica di tipo chemometrico gli spettri di 260 campioni di formaggio ragusano, campionati in modo casuale per provenienza e grado di stagionatura. 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 (prodotti entrambi 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} . L'analisi NIR dei campioni è stata effettuata lavorando in riflettanza diffusa su campioni posti in piastre di Petri, (Schott Glass GmbH, Germania), alla temp. di 20°C. Si è operato effettuando 3 acquisizioni spettrali per ogni campione, ciascuna media di 64 scansioni con la piastra in rotazione.

Sugli stessi campioni sono state effettuate le analisi relative all'umidità e al contenuto di NaCl, utilizzando metodiche di riferimento. Per quanto riguarda l'umidità, è stata determinata portando i campioni a peso costante in una stufa ad aria forzata a 100°C per 24 ore (Marshall R.T.1993). Il contenuto di sale (NaCl) è stato determinato secondo il metodo Volhard: retrotitolazione dell'eccesso di Ag^+ con KSCN 0.1 N, utilizzando solfato ferrico d'ammonio come indicatore.

Utilizzando il software chemometrico, i dati spettrali, insieme ai rispettivi valori di riferimento, sono stati, quindi, utilizzati per elaborare due modelli di calibrazione di tipo quantitativo, uno per ciascun parametro, con la massima accuratezza possibile e indipendentemente dal tempo di stagionatura e dal comune di provenienza. La metodica seguita per elaborare le calibrazioni è quella che prevede di suddividere i dati in set di calibrazione e in set di validazione. I dati relativi a 150 campioni scelti in modo casuale sono stati utilizzati per elaborare la curva di calibrazione (C-Set,) mentre i dati relativi ai campioni restanti, divisi in due set, rispettivamente di 60 e 50 campioni, sono stati utilizzati per una doppia validazione della calibrazione ottenuta: il primo, un set di validazione interno per l'ottimizzazione del modello, il secondo un set di validazione esterno, totalmente indipendente, per la convalida definitiva del modello stesso. Con l'aiuto del software chemometrico, per ciascuno dei parametri in studio, sono state elaborate diverse calibrazioni, fino a

ottenere quelle in grado di fornire le prestazioni migliori per quanto riguarda la misura dei campioni incogniti di validazione.

Risultati e discussione

Le calibrazioni trovate utilizzando il software chemometrico prevedono di utilizzare, per entrambe i parametri da determinare, di utilizzare come dato spettrale quello ottenuto pretrattando prima con una correzione di scattering (MSC), quindi con una derivata prima, gli spettri originali dei campioni analizzati (Fig. 2 e 3).

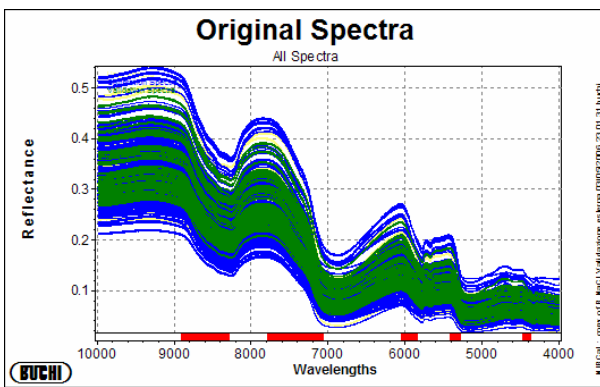


Fig. 2 - Spettri NIR originali dei campioni

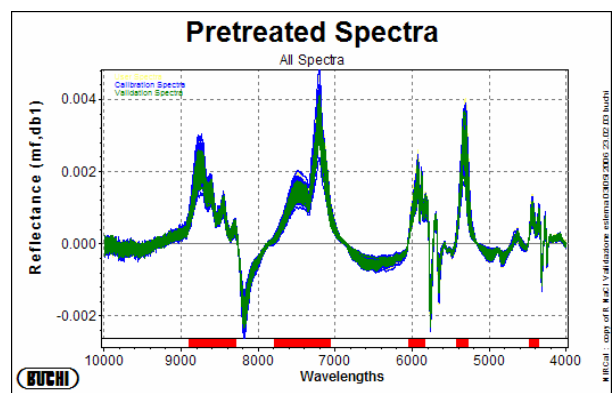


Fig. 3 – Spettri NIR protrattati dei campioni

Per quanto riguarda il parametro umidità, utilizzando i due set di calibrazione e validazione interna, è stato elaborato, in seguito a una serie di ottimizzazioni successive, il modello di calibrazione riportato in figura 4, che utilizza la metodica PLS. Lo stesso modello è stato poi validato con il set di validazione esterno indipendente ottenendo il risultato visibile in figura 5. I parametri statistici relativi alle performance del modello elaborato sono riportati nella Tabella 1.

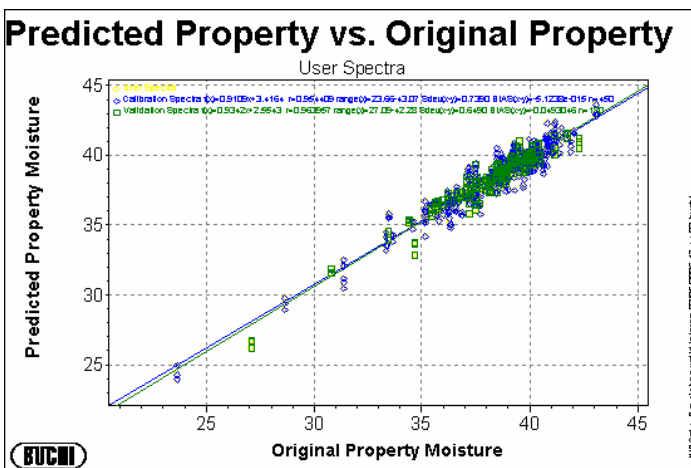


Fig. 4 – Curva di calibrazione del parametro “Umidità”. In blu sono riportati i campioni del set di calibrazione e in verde i campioni del set di validazione interno.

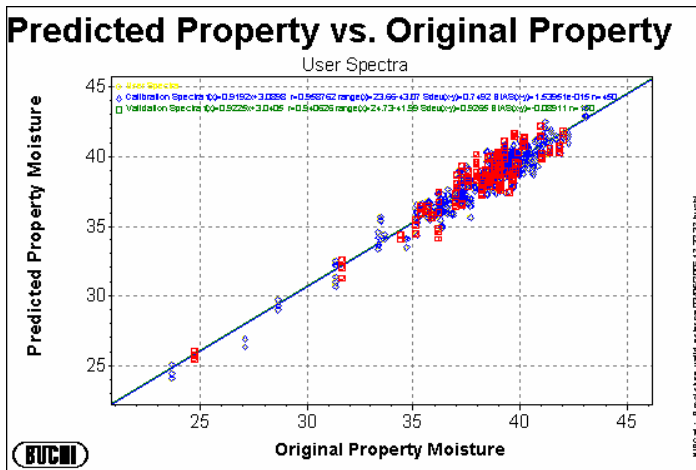


Fig. 5 – Curva di calibrazione del parametro “Umidità”. In blu sono riportati i campioni del set di calibrazione e in rosso i campioni del set di validazione esterno.

Set di campioni	Numero di campioni	Intervallo [%]	Coefficiente di correlazione (R)	SEC/SEP [%]
C-set	150	23,66 – 43,07	0,96	0,73
V.set interno	60	27,09 – 42,28	0,96	0,70
V-Set esterno	50	24,73 – 41,99	0,95	0,85

Tab. 1 – Riassunto dei risultati relativi alla calibrazione per la determinazione del parametro “Umidità”

Procedendo con la stessa metodologia utilizzata per il parametro “umidità”, utilizzando gli stessi campioni è stato sviluppato il modello di calibrazione per il contenuto di sale, “NaCl”. I risultati ottenuti sono visibili nelle figure 6 e 7, mentre i parametri statistici di valutazione sono riportati nella tabella 2.

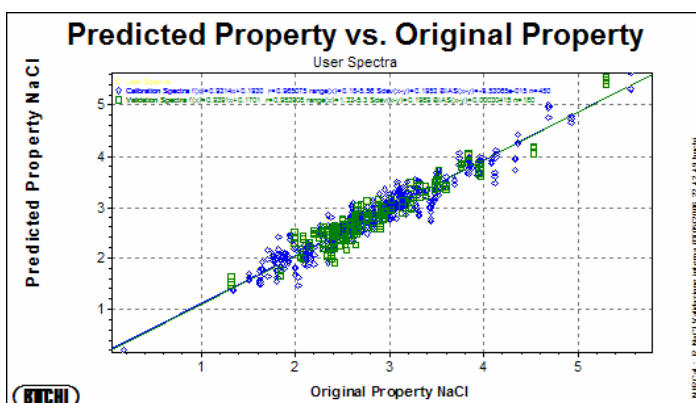


Fig. 6 – Curva di calibrazione del parametro “NaCl”. In blu sono riportati i campioni del set di calibrazione e in verde i campioni del set di validazione interno.

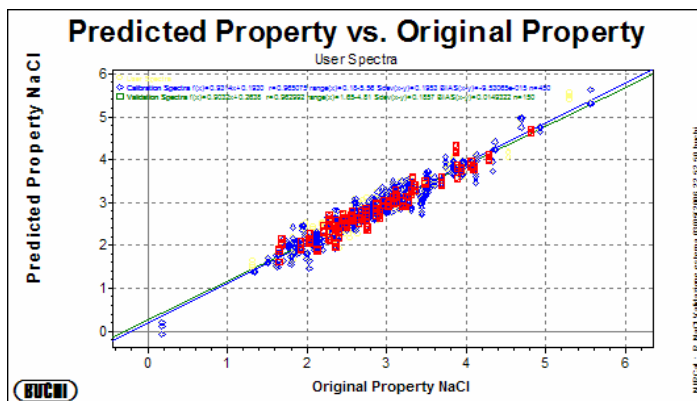


Fig. 7 – Curva di calibrazione del parametro “NaCl”. In blu sono riportati i campioni del set di calibrazione e in rosso i campioni del set di validazione esterno.

Set di campioni	Numero di campioni	Intervallo [%]	Coefficiente di correlazione (R)	SEC/SEP [%]
C-set	150	0,18 – 5,56	0,96	0,19
V.set interno	60	1,32 – 5,30	0,96	0,19
V-Set esterno	50	1,65 – 4,81	0,95	0,19

Tab. 1 – Riassunto dei risultati relativi alla calibrazione per la determinazione del parametro “NaCl”

Conclusioni

I modelli di calibrazione sviluppati per i parametri “Umidità” e contenuto di sale “NaCl” mostrano un buon livello di correlazione tra le metodiche di analisi di riferimento e le misure ottenibili con lo spettrometro FT-NIR e i campioni analizzati in riflettanza diffusa: è stato ottenuto un indice R pari a 0.96 per entrambe i parametri considerati. Il risultato più interessante, tuttavia, è stato verificare che l’errore di stima, SEP, resta identico per quanto riguarda l’NaCl e aumenta di poco per quanto riguarda l’umidità, se si confronta il dato ottenuto in sede di validazione interna, cioè nella fase di ottimizzazione dei modelli, contro quello ottenuto col set di validazione esterno, totalmente indipendente. Questo ci consente di affermare che i modelli sviluppati sono sufficientemente robusti per essere impiegati in analisi nello screening continuo dell’umidità e del contenuto di sale, di campioni di formaggio Ragusano D.O.P..