

Spettroscopia NIR per la determinazione di SO₂ su frutta disidratata

Mauro Ferri

Büchi Italia Srl, Centro Direzionale Milano Fiori, Palazzo A4 Strada 4 – 20090 Assago (MI)

Riassunto

L'anidride solforosa trova impiego nella produzione e lavorazione della frutta secca, dei vegetali, del vino e delle bevande alcoliche, dei succhi di frutta, dei crostacei e di alcuni prodotti a base di carne come agente conservante, per la propria attività antimicrobica e per la capacità di inibire i processi d'imbrunimento dovuti a reazioni enzimatiche ed ossidative. Tra gli additivi alimentari, i solfiti sono oggetto di studio scrupoloso da parte della comunità scientifica a ragione del fatto che il loro impiego è sempre più spesso indiziato quale responsabile della comparsa di fenomeni di intolleranza caratterizzati da emicrania, disturbi gastrointestinali, disturbi comportamentali e di reazioni allergiche in individui sensibili.

La concentrazione di SO₂ nella frutta disidratata è regolata dai contratti di fornitura che intercorrono tra fornitori e clienti. La metodica di riferimento per la determinazione dell'anidride solforosa è lunga e richiede l'impiego di reagenti tossici o pericolosi, pertanto si è valutata la possibilità di applicare la spettroscopia NIR per la determinazione in tempo reale, su un numero maggiore di campioni, dell'anidride solforosa, a garanzia di un controllo puntuale e costante dell'intera produzione.

Si sono sviluppate due calibrazioni con set di validazione e Cross Validation, che sono state utilizzate per l'analisi di alcuni campioni incogniti, confermando la possibilità di utilizzare la spettroscopia NIR come strumento di screening per un monitoraggio costante della concentrazione di SO₂ sui prodotti finiti.

Introduzione

Con la definizione più ampia di solfiti si intende l'insieme delle sostanze, comprendente l'anidride solforosa ed alcuni dei suoi sali inorganici (solfiti, bisolfiti e metabisolfiti) impiegate come additivi per la preparazione e la conservazione degli alimenti o che si formano naturalmente in seguito a processi fermentativi. Come agenti conservanti i solfiti sono sfruttati per la loro attività antimicrobica, poiché rendono l'ossigeno non disponibile per la moltiplicazione batterica, laddove sono anche in grado di inibire i processi d'imbrunimento dovuti a reazioni enzimatiche ed ossidative (soprattutto nella frutta, nei vegetali freschi, nei crostacei e nei cibi disidratati). Per

questo motivo, nelle moderne tecnologie alimentari, trovano impiego nella produzione e lavorazione della frutta secca, dei vegetali, del vino e delle bevande alcoliche, dei succhi di frutta, dei crostacei e dei prodotti a base di carne come gli hamburger.

Tra gli additivi alimentari, i solfiti sono oggetto di studio scrupoloso da parte della comunità scientifica a ragione del fatto che il loro impiego è sempre più spesso indiziato quale responsabile della comparsa di fenomeni di intolleranza caratterizzati da emicrania, disturbi gastrointestinali, disturbi comportamentali e di reazioni allergiche in individui sensibili.

La concentrazione di SO₂ nella frutta disidratata è regolata dai contratti di fornitura che intercorrono tra fornitori e clienti. La metodica di riferimento per la determinazione dell'anidride solforosa è lunga e richiede l'impiego di reagenti tossici o pericolosi, pertanto si è valutata la possibilità di applicare la spettroscopia NIR per la determinazione in tempo reale, su un numero maggiore di campioni, dell'anidride solforosa, a garanzia di un controllo puntuale e costante dell'intera produzione.

Materiali e Metodi

Sono stati acquisiti gli spettri di 26 campioni di mela disidratata in cubetti, a diversa concentrazione di SO₂, dopo omogeneizzazione con un mixer a lame rotanti (Büchi Mixer B-400): 10 campioni sono stati analizzati con uno spettrometro FT-NIR Büchi NIRLab N-200 in occasione di un precedente studio di fattibilità (novembre 2001); 11 campioni sono stati acquisiti con il nuovo spettrometro Büchi FT-NIR NIRFlex N-500; 5 campioni sono stati lasciati come incogniti ed analizzati con le calibrazioni sviluppate. Per ogni campione sono stati acquisiti due o tre spettri, ciascuno dei quali è il risultato di 32 scansioni, ad una risoluzione di 8 cm⁻¹, nel range compreso tra 4.000 e 10.000 cm⁻¹.



Fig.1: mela disidratata in cubetti

Il metodo di riferimento per la determinazione dell'anidride solforosa prevede la distillazione in ambiente acido in corrente di azoto, assorbimento dell'anidride solforosa in una soluzione di H₂O₂ 10% v:v e la titolazione con NaOH 0.1N, come da metodi ufficiali di analisi delle conserve vegetali, DM 03/02/1989 GU n° 168 del 20/07/1989 Metodo 30A.

Risultati e Discussione

I risultati sono stati elaborati con il software chemometrico NIRCal 5.0.

Sono stati valutati due metodi di validazione: con set di validazione e con Cross Validation. Il range spettrale utilizzato è stato 4.000-7.000 cm⁻¹, per limitare le differenze spettrali dovute all'acquisizione degli spettri con due strumenti diversi. In entrambi i casi gli spettri sono stati normalizzati con Standard Normal Variate.

I grafici e la tabella riassumono i risultati ottenuti per entrambi i casi considerati.

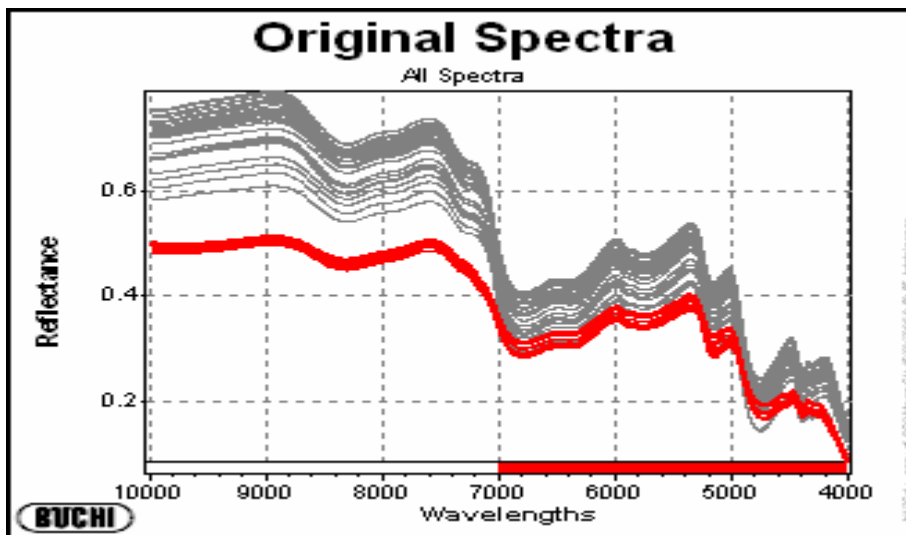


Fig.2: Spettri originali. In rosso gli spettri acquisiti con N-200, in grigio con N-500

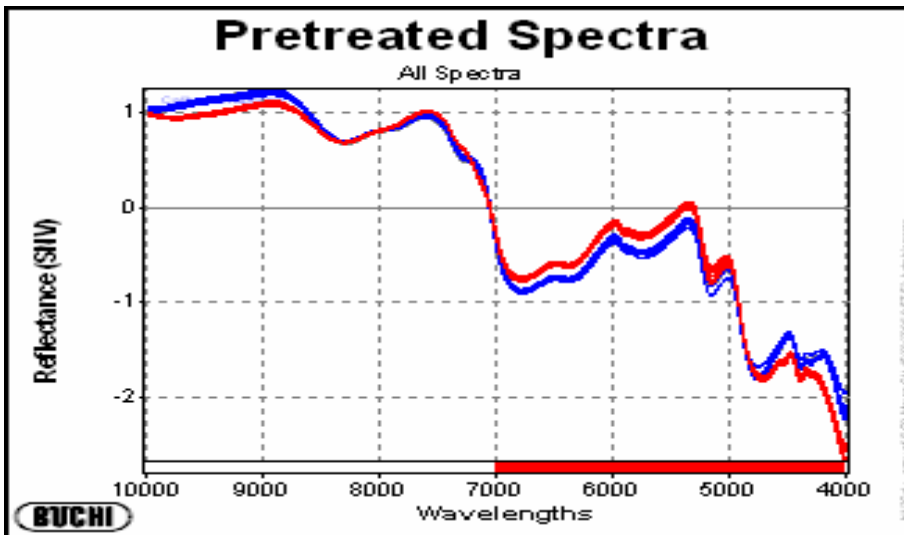


Fig.3: Spettri pretrattati con Standard Normal Variate.

Metodo di validazione	Spettri C-set/V-set/esclusi	Metodo	Coefficiente Correlazione C-set / V-set	SEC	SEP	Intervallo (ppm)
V-set	36 / 16 / 2	PLS	0.99 / 0.99	11.03	12.94	0 - 280
CV	54 / 0 / 0	PLS	0.99 / -	12.10	-	0 - 280

Tabella 1: riassunto dei risultati della calibrazioni

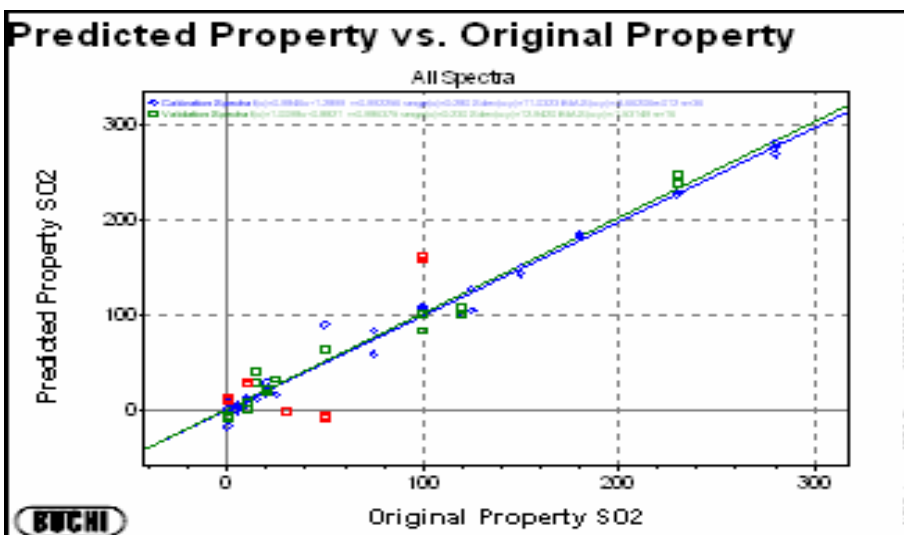


Fig. 4: regressione con set di validazione. In rosso i campioni incogniti.

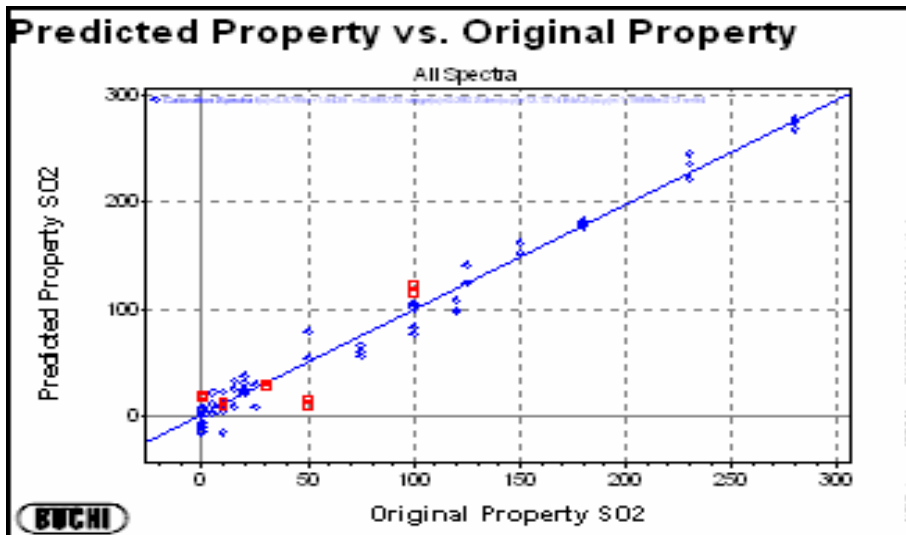


Fig. 5: regressione con Cross Validation. In rosso i campioni incogniti.

Campione	Dato chimico	Risultato NIR V-set	Risultato NIR CV
1	0 ppm	12.56	18.75
2	10 ppm	28.92	11.55
3	30 ppm	- 0.13	29.71
4	50 ppm	- 6.79	13.61
5	100 ppm	160.21	119.26

Tabella 2: riassunto dei risultati ottenuti con le due calibrazioni sui campioni incogniti.

Conclusioni

Le variabili più importanti che possono influire sui risultati di una calibrazione sono la natura dell'analita, la preparazione del campione, il range di analisi ed il metodo di riferimento per la determinazione dell'anidride solforosa.

L'errore atteso è risultato simile sia utilizzando il set di validazione sia con Cross Validation, tuttavia, la capacità di predire correttamente campioni incogniti è risultata sensibilmente migliore con Cross Validation. Il motivo principale è che con Cross Validation tutti i campioni sono inseriti nel set di calibrazione, pertanto aumentano le variabili considerate nello sviluppo della calibrazione. Il sistema di validazione con Cross Validation è tuttavia limitato ai casi in cui il numero di campioni è ridotto.

Sulla base di questi risultati è possibile affermare che l'acquisizione di un numero di campioni effettivamente rappresentativo della variabilità della produzione e che garantisca la possibilità di formare un adeguato set di validazione, possa portare ad una calibrazione più robusta, cioè in grado di predire correttamente i campioni incogniti.