

Determinazione tramite spettroscopia NIR di sali inorganici in integratori zootecnici

L. Barbieri,¹ G. Campolongo,² G. Ferrari,² G. Leonardi,³ G. Picchietti,³ G. Predieri¹

¹*Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica, Chimica Fisica, Università di Parma, viale G.P. Usberti 17/A 43100 Parma*

²*Buchi Italia s.r.l., Centro direzionale Milano Fiori, palazzo A4 – strada 4 I20090 Assago (Mi)*

³*Società San Marco s.r.l., via Rainera 11a 46026 Quistello (Mn)*

Introduzione

Le normative che regolano la qualità, l'igiene e la tracciabilità dei mangimi sono sempre più efficaci e puntuali. Da ultimo, il regolamento europeo 183/2005, pone come obiettivo a breve termine per tutti i produttori, le procedure HACCP. La Società San Marco S.r.l. opera nel mercato zootecnico come produttore di integratori minerali e vitaminici (oltre ad essere stata pioniere nel mercato dei mangimi antichetonici liquidi per ruminanti è, tuttora, l'unico produttore autorizzato in Italia a sintetizzare chelati organometallici ad alta assimilazione). La produzione di mangimi minerali è fatta sia per terzi sia per commercializzazione diretta agli allevatori. In questo contesto è importante che l'ufficio tecnico di formulazione ed il sistema produttivo, siano capaci di grande flessibilità, prontezza e capacità di rispondere *just in time* ad ogni richiesta avanzata dai diversi clienti. Una struttura di questo tipo deve giornalmente affrontare, all'interno della propria filiera produttiva, problematiche articolate e complesse; individuare sul mercato nuove materie prime, formulare l'integratore, miscelare uniformemente tutti i componenti, confezionare e distribuire il prodotto. Un sistema produttivo di questo tipo, che necessita di essere pronto e flessibile, ha bisogno di mezzi di autocontrollo altrettanto rapidi. E' nata da questa situazione l'idea di applicare la tecnologia FT-NIR alla produzione di integratori minerali.

L'obiettivo, nel caso si fosse riusciti a risolvere le difficoltà collegate alla taratura dello strumento, era quello di verificare se il prodotto finito rispondesse o meno alla formula di produzione elaborata dai nutrizionisti nell'ufficio tecnico. In particolare, appurare la correttezza dei dosaggi per ogni materia prima, verificare la corretta miscelazione e quindi garantire l'uniformità del prodotto dal primo all'ultimo sacco confezionati per ogni lotto. La mole di analisi necessarie nonché la rapidità necessaria della risposta, ha trovato come unica ma brillante soluzione, l'uso dell'apparecchiatura FT-NIR.

Materiali e metodi

I campioni per la calibrazioni e la validazione sono stati preparati in laboratorio miscelando differenti sali inorganici (precisamente NaHCO_3 , CaHPO_4 , CaSO_4 , CaCO_3 e MgO in differenti rapporti percentuali) all'interno di matrici di origine vegetale ed inorganica (farina di estrazione di soia, farinaccio di grano tenero, lievito di birra, colina cloruro e zeolite). Dapprima sono state preparate miscele semplici con due o tre componenti, successivamente queste sono state unite tra loro per formarne nuove più complesse, fino ad arrivare ad ottenere un set finale di campioni con 10 sostanze in differenti rapporti.

La registrazione degli spettri di tutte queste miscele è stata effettuata in riflettanza nel range di lunghezze d'onda tra $4000\text{-}10000\text{ cm}^{-1}$ con uno spettrofotometro a trasformata di Fourier NIRLab N-200 della BÜCHI, l'elaborazione è stata effettuata con il software chemiometrico NIRCal 4.21, inizialmente sfruttando la funzione di calibrazione automatica Wizard disponibile nel software, per l'ottimizzazione dei pretrattamenti spettrali, del campo di lunghezze d'onda e del numero di fattori.

Sono stati registrati circa 100 spettri in 3 replicati e sono stati studiati, come parametri, le concentrazioni delle seguenti sostanze: NaHCO_3 , CaHPO_4 , CaSO_4 , CaCO_3 , MgO , farina di estrazione di soia, colina cloruro, farinaccio, lievito di birra e zeoliti, ottenendo calibrazioni soddisfacenti per tutti i composti considerati.

Risultati e discussione

In figura 1 si possono vedere gli spettri raccolti dei campioni preparati in laboratori. Come si può osservare tutti gli spettri sono simili, e non si possono identificare a priori eventuali outlier.

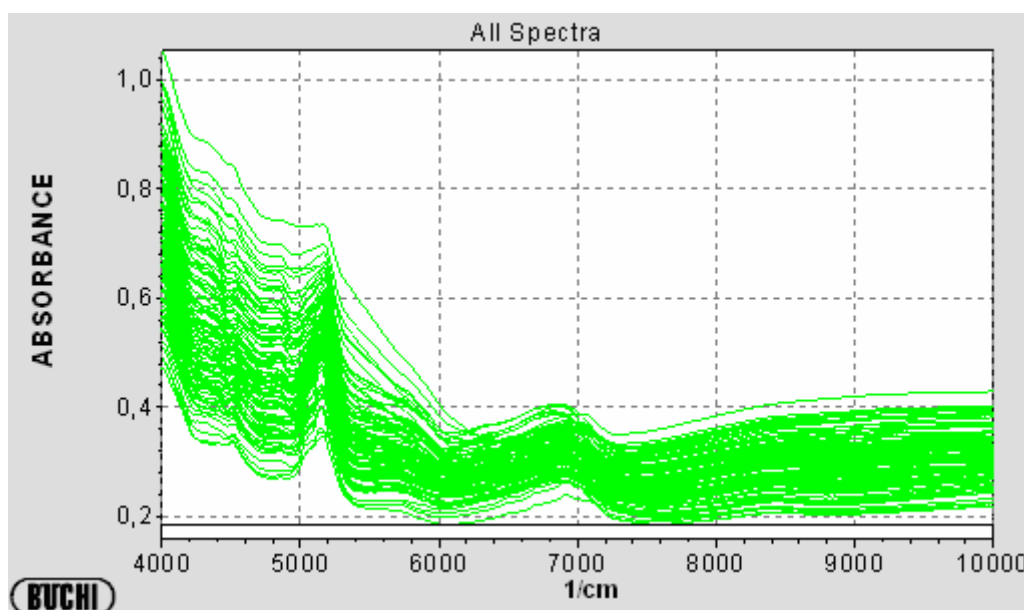


Fig 1: Spettri originali

In tabella sono riportati i risultati delle calibrazioni processate:

<i>Parametro</i>	NaHCO₃	CaHPO₄	CaSO₄	CaCO₃	MgO
Campioni	107	107	108	64	64
Metodo	PLS	PCR	PLS	PLS	PLS
Pretrattamenti	-	log	dgl, nle	ds2	-
Wavelengths (cm⁻¹)	4393,08-4801,91, 5395,88-6603,11, 7798,77-10001,1.	4593,64-10001,1.	3999,67-10001,1.	3999,67-10001,1.	4439,36-9002,14.
Fattori	12/12	14/14	10/10	7/7	4/6
Regres. C-set	0,99813	0,995495	0,958831	0,995488	0,995888
Regres. V-set	0,99719	0,986403	0,976525	0,996143	0,996902
SEE C-set	1,1068	1,76709	4,16276	2,19079	1,80742
SEP V-set	1,05257	1,8151	3,85129	1,9075	1,81343

Pretrattamenti: log: absorbance Log10 (1/x); dgl: first derivative Savitzky-Golay 9 points; nle: normalization to Unit Length; ds2: second derivative smoothing

Per ogni calibrazione sono stati utilizzati pretrattamenti diversi, che hanno consentito di ottenere calibrazioni comprensive di tutte le tipologie del prodotto. In seguito vengono riportate le rette ottenute dopo l'elaborazione degli spettri

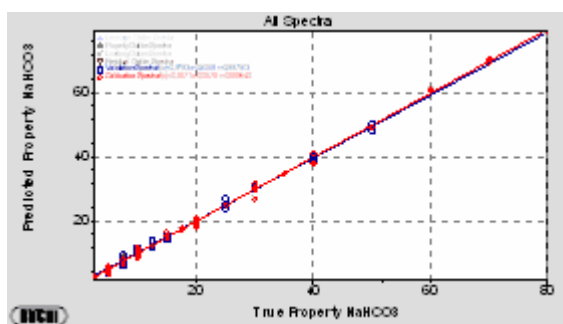


Fig 2a: NaHCO₃

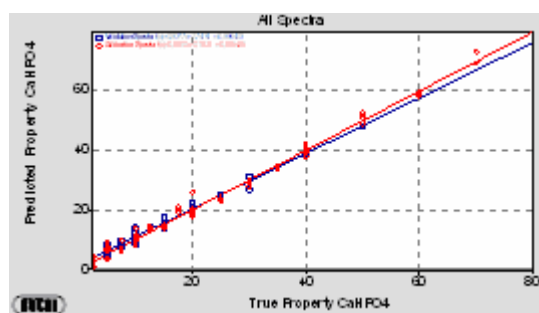


Fig 2b: CaHPO₄

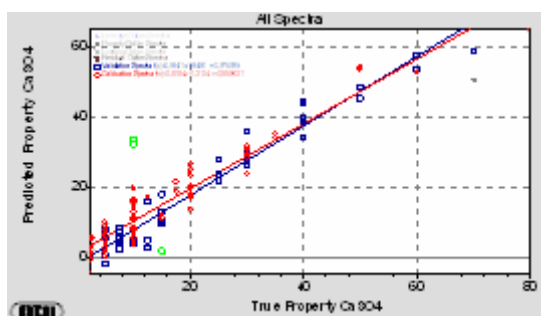


Fig 2c: CaSO₄

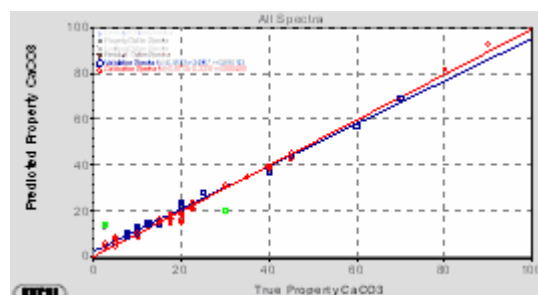


Fig 2d: CaCO₃



Fig 2e: MgO

Conclusioni

Sono state preparate miscele allo stato solido di sali inorganici all'interno di matrici di origine vegetale ed inorganica allo scopo di controllare la produzione dei prodotti finiti della Società San Marco s.r.l.. Gli spettri raccolti sono stati elaborati per ottenere curve di calibrazione dei sali inorganici (precisamente NaHCO_3 , CaHPO_4 , CaSO_4 , CaCO_3 e MgO) per l'analisi degli integratori alimentari. Le curve ottenute sono risultate soddisfacenti e pronte per essere utilizzate su campioni reali. Nel caso dei sali inorganici si tratta della prima determinazione in miscele complesse tramite spettroscopia FT-NIR riportata in letteratura.