

Utilizzo della spettroscopia NIR per il monitoraggio della produzione industriale di miscele di pectine in polvere

Lorenzo Gitto*, Enza Currò*, Giovanni Campolongo **, Giuseppe Ferrari**

* *Pectine S.p.A., Pace del Mela (ME)*

** *BÜCHI Italia S.r.l., Assago (MI)*

Riassunto

Le pectine sono complessi di acidi poligalatturonici variamente esterificati con alcool metilico, a vario grado di neutralizzazione. In presenza di saccarosio e altre sostanze formano gelatine e per questo sono utilizzate nell'industria alimentare come gelificanti e addensanti. Variando alcuni parametri produttivi è possibile ottenere pectine in polvere adatte ad essere impiegate in produzioni alimentari e farmaceutiche diverse. Le pectine in polvere diverse si differenziano in base ad alcuni parametri chimici che ne descrivono le performances, tra questi: il contenuto in Acido Galatturonico, grado di esterificazione, SAG e umidità. La determinazione di questi parametri viene effettuata tramite metodiche di analisi chimiche di tipo distruttivo effettuate secondo protocolli stabiliti dall'associazione internazionale dei produttori di pectine (IPPA). Queste metodiche di riferimento richiedono tuttavia tempi lunghi e il consumo di grandi quantità di solventi, risultando così dispendiose se lo scopo è impiegate nel monitoraggio di una produzione industriale continua.

Presso l'azienda siciliana Pectine Spa, è stata sperimentata l'utilizzazione della spettroscopia NIR come metodica d'analisi adatta ad effettuare sul campione tal quale, in modo rapido e non distruttivo, il controllo simultaneo di questi quattro parametri caratteristici delle pectine in polvere finite. Lo studio qui presentato, mostra come, tramite uno Spettrometro NIR a trasformata di Fourier e un apposito software chemometrico per lo sviluppo dei modelli di calibrazione quantitativi, sia stato possibile creare delle curve di calibrazione in grado di effettuare, appunto, sul prodotto tal quale le determinazioni necessarie. I risultati ottenuti al termine del periodo di taratura necessario al sistema, hanno portato all'adozione della tecnica NIR come metodica interna di routine per un controllo qualità di screening del risultato finale del processo produttivo in continuo.

Introduzione

Con il termine generico di pectine si intendono complessi di acidi poligalatturonici variamente esterificati con alcool metilico, a vario grado di neutralizzazione. In presenza di saccarosio e di piccole quantità di acidi organici, solitamente acido citrico, le pectine formano gelatine: questa loro caratteristica fa sì che vengano utilizzate come gelificanti (principalmente) ed addensanti sia

nell'industria alimentare che in quella farmaceutica. Le pectine si ottengono a partire dalla protopectina, una sostanza presente nella frutta legata alla cellulosa, da cui viene separata tramite idrolisi acida. Dalla protopectina, variando le tecniche di produzione industriale, si possono ottenere diversi tipi di pectine adatte a impieghi diversi: a presa rapida o lenta, oppure a bassa esterificazione, capaci di gelatinizzare anche in preparazioni con percentuali di zucchero molto basse (vedi prodotti dietetici). Queste caratteristiche dipendono da parametri quali la quantità effettiva di acido poligalatturonico esterificato presente nel prodotto finale (AG%), il grado di esterificazione (DE%), il potere gelificante (SAG = cedimento; dal test caratteristico utilizzato per determinare il potere gelificante) e il contenuto di umidità residua nelle polveri pectiche. Allo scopo di produrre tipologie di pectine diverse è necessario monitorare in modo costante la qualità del prodotto finito tramite l'analisi di parametri quali quelli appena descritti. Effettuare questo tipo di controllo costante tramite le classiche metodiche di analisi di riferimento prescritte dall'IPPA (International Pectin Producers Associations), richiede tempi eccessivamente lunghi rispetto alle esigenze delle aziende produttrici.

Per quanto appena detto, presso l'azienda siciliana Pectine Spa, è stata studiata la possibilità di utilizzare un sistema d'analisi basato sulla tecnologia NIR, il Büchi NIRLab N-200, per effettuare le analisi in modo rapido, lavorando solo sul campione in polvere tal quale, così come si presenta al termine del processo produttivo. Utilizzando le metodiche di riferimento IPPA si è tarato il sistema NIR per effettuare su ogni campione di pectina in polvere l'analisi contemporanea dei quattro parametri richiesti. Lo studio qui presentato descrive come sia stata effettuata questa sperimentazione che ha portato poi all'implementazione della spettroscopia NIR come metodica interna presso la suddetta azienda, per effettuare in modo continuo il monitoraggio della produzione industriale di pectine in polvere.

Materiali e metodi

La sperimentazione è stata svolta acquisendo e successivamente sottoponendoli ad elaborazione statistica di tipo chemometrico gli spettri di circa 120 campioni di pectine in polvere costituenti il prodotto finale del processo di produzione. Per lo scopo sono stati utilizzati uno spettrometro NIR a trasformata di Fourier, il NIRLab N-200 (Büchi Labortechnik AG, Svizzera) e, per lo sviluppo dei modelli di calibrazione il software chemometrico NIRCal 4.21 (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 2 cm^{-1} . L'analisi NIR dei campioni è stata effettuata, a temperatura ambiente,

lavorando in riflettanza diffusa su una quantità di campione pari a circa 40g, posti in piastre di Petri, (Schott Glass GmbH, Germania), come mostrato in Figura 1.

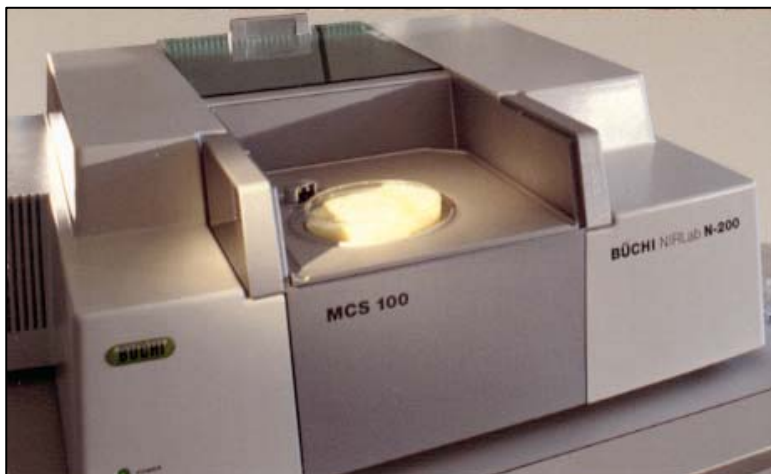


Figura 1. Il campione di pectine in polvere viene analizzato ponendolo all'interno di una piastra petri posizionata poi sulla cella di misura dello spettrometro dove, dal basso, avviene la scansione in modalità di riflettanza diffusa

Si è operato effettuando 3 acquisizioni spettrali per ogni campione (rimescolandolo al termine di ognuna), ciascuna media di 64 scansioni con la piastra in rotazione. Le tre acquisizioni spettrali effettuate sono poi state ulteriormente mediate, ottenendo quindi un solo spettro medio per ogni campione.

Sugli stessi campioni sono state effettuate le analisi di riferimento, utilizzando le metodiche di riferimento previste dall'IPPA. Per quanto riguarda la determinazione dell'umidità residua è stata effettuata tramite l'utilizzo di una termobilancia. Il grado di esterificazione della pectina (DE%, acido poligalatturonico parzialmente esterificato) è definito come la quantità di gruppi esteri metilici (ovvero gruppi funzionali carbossilici esterificati con il radicale metilico) rispetto al totale dei gruppi funzionali caratteristici (gruppi carbossilici e gruppi carbossilici esterificati, AG%) presenti sulla molecola. Il metodo sfrutta una titolazione acido base fino a pH 7.6 per titolare il gruppi funzionali carbossilici, quindi una idrolisi basica per trasformare i gruppi carbossilici esterificati in gruppi carbossilici ed una successiva retrotitolazione per determinare questi ultimi. Quindi nel contesto di questa analisi si viene a determinare sia il parametro AG che il parametro DE. Da ultimo, il parametro SAG, "cedimento" determinato secondo la metodica di riferimento IFT 5-54, Food Technology 13,496 (1959): il valore che viene determinato (in °US-SAG), con questa metodica, è il quantitativo di zucchero che può essere stabilizzato con un grammo di pectina in un gel a pH 2.2-2.4, in modo tale che il "cedimento" registrato in condizioni standard (dopo 2 minuti), sia del 23.5% e la concentrazione dei solidi disciolti (Brix) del 65 %.

Utilizzando il software chemometrico, i dati spettrali, insieme ai rispettivi valori di riferimento, sono stati, quindi, utilizzati per elaborare quattro modelli di calibrazione di tipo quantitativo, uno per ciascun parametro. La metodica seguita per elaborare le calibrazioni è quella del "Set di

Validazione”: i dati relativi a due terzi dei campioni sono stati utilizzati per elaborare la curva di calibrazione (C-Set.) mentre i dati relativi ai campioni restanti, sono stati utilizzati per la validazione della calibrazione ottenuta (V-Set). Con l’aiuto del software chemometrico NIRCal, per ciascuno dei quattro parametri in studio, sono state elaborate diverse calibrazioni, fino a ottenere per ciascuno quella in grado di fornire le prestazioni migliori per quanto riguarda la misura di campioni incogniti di validazione.

Risultati e discussione

Gli spettri NIR originali dei campioni di pectine in polvere, ottenuti come medie di tre scansioni sono riportati in Figura 2.

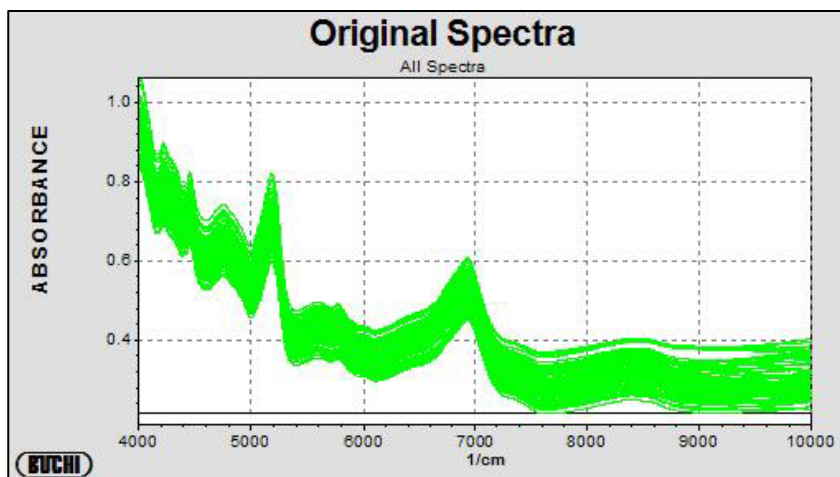


Fig. 2 – Spettri originali dei campioni di pectine in polvere registrati in modalità di riflettanza diffusa

Il modello di calibrazione quantitativa elaborato utilizzando la metodica PLS per quanto riguarda il parametro “Umidità” residua ha previsto di pretrattare gli spettri originali trasformandoli nella loro derivata seconda. Il modello ottenuto è quello in Figura 3, mentre i parametri statistici che la descrivono sono riportati nella Tabella riassuntiva 1.

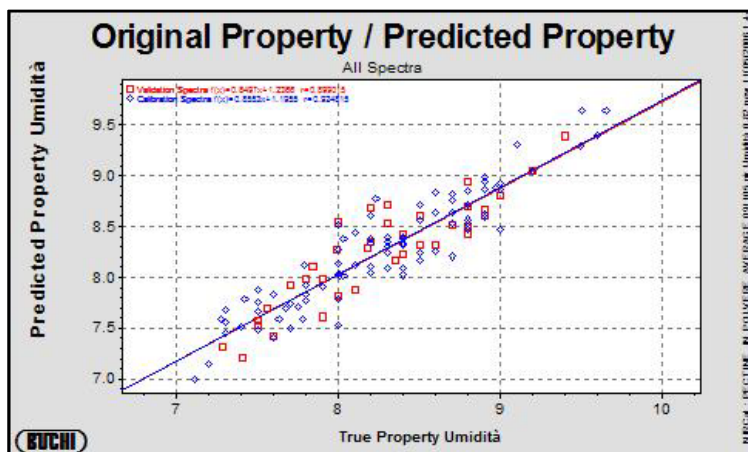


Fig. 3 – Curva di calibrazione del parametro “Umidità”. In blu sono riportati i campioni del set di calibrazione e in rosso i campioni del set di validazione.

Il modello di calibrazione quantitativa elaborato utilizzando la metodica PLS per quanto riguarda il parametro “AG%” ha previsto di pretrattare gli spettri originali trasformandoli nella loro derivata prima. Il modello ottenuto è quello in Figura 4, mentre i parametri statistici che la descrivono sono riportati nella Tabella riassuntiva 1.

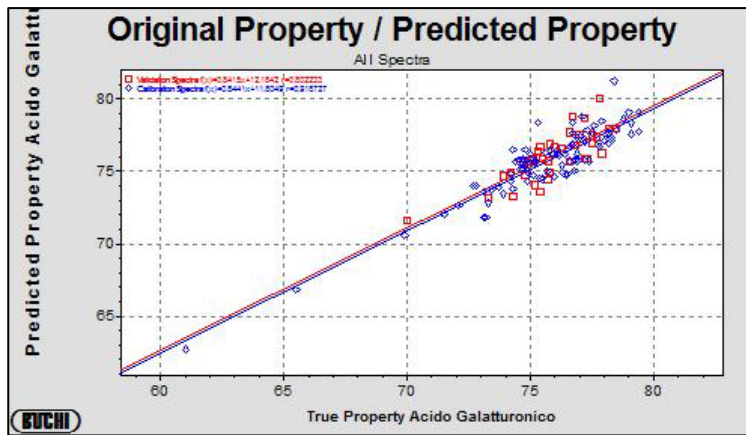


Fig. 4 – Curva di calibrazione del parametro “AG”. In blu sono riportati i campioni del set di calibrazione e in rosso i campioni del set di validazione.

Il modello di calibrazione quantitativa elaborato utilizzando la metodica PLS per quanto riguarda il parametro “DE” ha previsto di pretrattare gli spettri originali trasformandoli nella loro derivata prima, quindi applicando un ulteriore trattamento di normalizzazione. Il modello ottenuto è quello in Figura 5, mentre i parametri statistici che la descrivono sono riportati nella Tabella riassuntiva 1.

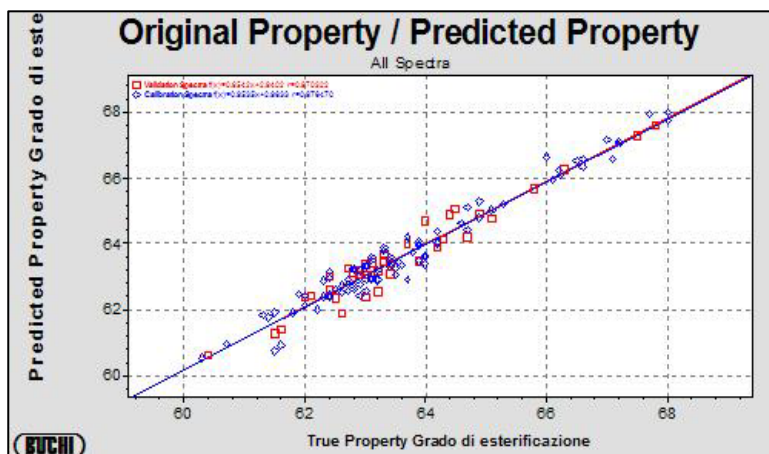


Fig. 5 – Curva di calibrazione del parametro “DE”, Grado di Esterificazione. In blu sono riportati i campioni del set di calibrazione e in rosso i campioni del set di validazione.

Da ultimo, il modello di calibrazione quantitativa elaborato utilizzando la metodica PLS per quanto riguarda il parametro “SAG” ha previsto di pretrattare gli spettri originali prima applicando una correzione di scattering, quindi trasformandoli nella loro derivata prima. Il modello ottenuto è quello in Figura 6, mentre i parametri statistici che la descrivono sono riportati nella Tabella riassuntiva 1.

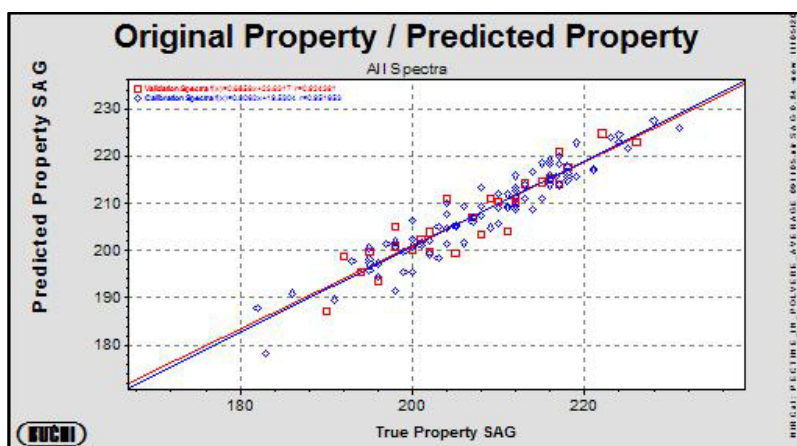


Fig. 6 – Curva di calibrazione del parametro “SAG”. In blu sono riportati i campioni del set di calibrazione e in rosso i campioni del set di validazione.

Parametro	Set di campioni	Numero di campioni	Intervallo	Coefficiente di correlazione (R)	SEC/SEP
Umidità [%]	C-set	86	7,11 – 9,65	0,92	0,22
	V-Set	37	7,28 – 9,40	0,90	0,23
AG [%]	C-set	89	61,0 – 79,4	0,91	1,0
	V-Set	36	70,0 – 78,5	0,89	1,0
DE [%]	C-set	87	60,3 – 68,0	0,97	0,4
	V-Set	38	60,4 – 67,8	0,97	0,4
SAG [°US-SAG]	C-set	80	182 - 231	0,95	3
	V-Set	29	190 – 226	0,92	3

Tab. 1 – Riassunto dei parametri statistici relativi alle performance dei quattro modelli di calibrazione quantitativi elaborati

Conclusioni

I risultati riportati nella tabella riassuntiva sono quelli relativi alle performances ottenibili utilizzando il sistema NIR per l’analisi dei quattro parametri necessari, al termine del primo periodo di taratura del sistema stesso contro le analisi effettuate con le metodiche di riferimento. Questi risultati sono stati valutati sufficientemente positivi perchè la tecnica NIR venisse adottata come metodica interna per il monitoraggio di routine del prodotto finito al termine del processo industriale di produzione di polveri pectiche, all’interno dell’azienda Pectine Spa. Considerato che comunque a tempi prestabiliti le misure fatte con il sistema NIR vengono verificate contro le metodiche di riferimento, il sistema effettua analisi in continuo ormai da più di un anno.