

LA TECNOLOGIA VIS-NIR ONLINE NEL CONTROLLO DEL CONTENUTO DI CROSTA NEL GRATTUGIATO DI PARMIGIANO REGGIANO

Valeria MUSI¹, Andrea FILIPPI²

RIASSUNTO - La sperimentazione aveva l'obiettivo di verificare la potenzialità della spettroscopia Vis-NIR online, una tecnica di misura rapida e non distruttiva, nel controllo della percentuale di crosta presente nel grattugiato di Parmigiano Reggiano (PR), al fine di garantire il rispetto del contenuto massimo di crosta (18%) previsto dal disciplinare. Sono stati sottoposti a scansione mediante spettroscopia Vis-NIR un totale di 101 campioni di Parmigiano Reggiano grattugiato contenenti percentuali di crosta variabili dallo 0 al 100%. Dalla elaborazione degli spettri campionati, sono emersi risultati molto confortanti, in quanto la correlazione in cross validazione era elevata ($RSECV = 0,97$) mentre l'errore medio era contenuto ($SECV = 1,68$). Si ritiene necessario infoltire la calibrazione con ulteriori campioni al fine di irrobustirla e migliorarla ulteriormente, tuttavia sembrano esserci i presupposti per considerare di trasferire i dati ottenuti in un'applicazione di controllo continuo per il monitoraggio direttamente nelle linee di produzione del grattugiato di PR.

Parole chiave: Parmigiano Reggiano, DOP, grattugiato, crosta, spettroscopia VIS-NIR

ABSTRACT - Vis-NIR technology for the control of rind content in grated Parmigiano Reggiano cheese - The experimentation intended to verify the potential of Vis-NIR online spectroscopy, a rapid and non-destructive measurement technique, for the control of the rind percentage in the grated Parmigiano Reggiano cheese, in order to ensure the respect of the maximum content of the rind (18%) required by the production regulations. A total of 101 samples of grated Parmigiano Reggiano cheese containing percentages of rind varying from 0 to 100% were analyzed with Vis-NIR spectroscopy. The elaboration of the collected spectra and of the wet chemistry has revealed results very comforting, because the correlation of the prediction curve in cross validation was high ($RSECV = 0.97$), while the average error appeared low ($SECV = 1.68$). It is recommended thicken the calibration with additional samples in order to strengthen and improve it further, however, seem to be the conditions for considering the transfer of data obtained in a control application for continuous monitoring directly in the production lines of the grated Parmigiano Reggiano cheese.

Keywords: Parmigiano Reggiano, PDO, grated cheese, rind, VIS-NIR spectroscopy

* Corrispondenza ed estratti: tel. 0522-4346999; Fax 0522-435142; v.musi@crpa.it

¹ Centro Ricerche Produzioni Animali, CRPA SpA. Viale Timavo 43/2, 42121 Reggio Emilia

² Hellma Italia srl. Via Gioacchino Murat 84, 20159 Milano (distributore accreditato degli spettrometri Zeiss sul territorio italiano)

INTRODUZIONE

Il disciplinare di produzione ammette nel grattugiato di Parmigiano Reggiano (PR) DOP l'impiego di una quantità di crosta non superiore al 18%.

L'applicazione di una tecnica di misurazione rapida e non distruttiva direttamente "on line" sulla linea di produzione e confezionamento del grattugiato potrebbe risultare molto utile per controllare il rispetto di questo requisito.

La spettroscopia Vis-NIR rappresenta una tecnica non distruttiva, non richiede particolari preparazioni dei campioni, consente la possibilità di ripetere più misure sullo stesso campione e di predire più parametri chimici e fisici contemporaneamente da un singolo spettro [1].

Il vantaggio principale di questa tecnologia è la sua capacità di fornire dei risultati in modo rapido ed accurato. Tuttavia trattandosi di un sistema analitico secondario, la tecnologia Vis-NIR richiede una calibrazione creata sulla base delle consuete analisi di laboratorio [2].

L'obiettivo dello studio consisteva appunto nel verificare la potenzialità della spettroscopia Vis-NIR nel controllo della quantità di crosta presente nel PR grattugiato attraverso una prima calibrazione esplorativa.

MATERIALI E METODI

I campioni di grattugiato sono stati preparati in laboratorio prelevando una porzione di pasta e la rispettiva porzione di crosta (dal piatto esterno fino a 6 mm di spessore) da 8 punte distinte di PR DOP di stagionatura variabile tra 24-36 mesi. Sia la pasta sia la crosta sono stati grattugiati manualmente e ciascun campione consisteva in 30 grammi di pasta con aggiunte di crosta variabili dallo 0 al 100%, secondo percentuali misurate in peso su peso.

Una quota di 10 grammi prelevati da ogni campione miscelato manualmente, sono stati posizionati su una piastra Petri di vetro del diametro di 5 cm. Le scansioni dei campioni sono state eseguite con uno spettrometro

diode-array Zeiss Corona 45 Vis-NIR, dotato di un campionatore ruotante Turnstep gestito direttamente dal software Cora Plus, in grado di simulare le applicazioni online.

Inizialmente sono stati scansionati 71 campioni per valutare la fattibilità dello studio, successivamente sono stati inseriti ulteriori 30 campioni per ampliare il dataset di calibrazione. Infine è stato creato un file di validazione per verificare la robustezza del modello costruito.

I dati raccolti sono stati sottoposti ad indagine statistica multivariata per la realizzazione di modelli di regressione PLS (Cross validazione) [3] utilizzabili per una rapida stima quantitativa del contenuto di crosta. Gli spettri a disposizione sono stati pretrattati con una normalizzazione SNV seguita da una trasformazione in derivata 1,4,4.

RISULTATI

I primi 71 campioni di grattugiato di PR, contenenti quantità note di crosta comprese tra lo 0 e il 100% hanno fornito un errore medio abbastanza alto ($SECV = 2,68$), ma una correlazione in cross-validazione elevata ($RSECV = 0,98$).

In questa prima fase, per lo sviluppo della calibrazione si è considerato l'intero range spettrale VIS/NIR. L'inoculazione degli altri 30 campioni contenenti basse percentuali di crosta comprese tra 0,1 e 5,0% ha consentito di abbassare l'errore medio.

Infatti elaborando la totalità dei 101 spettri campionati nella sola regione spettrale NIR si vede, come riportato in tabella 1, che la correlazione in cross validazione si è confermata elevata ($RSECV = 0,97$), mentre l'errore medio è diminuito di 1 punto ($SECV = 1,68$).

Al fine di confermare i risultati ottenuti si è monitorato un dataset di validazione incognito costituito da 19 campioni di grattugiato contenenti percentuali di crosta comprese tra lo 0 e il 20%. Come riportato nella figura 1, l'errore medio si è confermato inferiore ($SECV = 1,30$) a dimostrazione che la calibrazione era robusta.

Tabella 1 - Parametri matematici e statistici della equazione di regressione usata per la calibrazione dei 101 campioni
 Table 1 - Statistical and mathematical parameters of the regression equation used for the calibration of the 101 samples

Parameter	RAS
Equation type	PLS
Number of samples to keep	99
Number of samples rejected	2
Number of factors	5
Minimum of reference data	0.01
Mean of reference data	12.428
Maximum of reference data	100
SD of reference data	17.519
SEC	1.524
RSQ	0.992
SECV	1.687
RSQV	0.979
SNV	Yes
Detrend	No
Derivative	1, 4, 4

CONCLUSIONI

L'elaborazione dei modelli di regressione PLS su un set di 101 campioni di Parmigiano Reggiano grattugiato ha evidenziato la possibilità dell'impiego dello strumento Zeiss Corona 45 Vis-NIR per la determinazione del contenuto di crosta anche in applicazioni online

I buoni risultati ottenuti, sia in termini di errore medio che di correlazione in cross-validazione (SECV = 1.68, RSECV = 0.97),

suggeriscono di eseguire altre sperimentazioni per testare ulteriormente le performance dello strumento e per creare dei modelli di calibrazione più robusti.

Tuttavia, da questa prima calibrazione esplorativa, sembrano esserci i presupposti per proporre l'adozione della spettroscopia NIR direttamente "in linea" per controllare la quantità di crosta nel grattugiato e rispettare così i requisiti riportati nel disciplinare della DOP.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Berardo N, Locatelli S (2009) Applicazioni della spettroscopia nel vicino infrarosso (NIR) nel settore agro-alimentare. Conferenza Nazionale sulle Prove non Distruttive Monitoraggio Diagnostica

- 2) Berzaghi P, Riovanto R. (2009) Near infrared spectroscopy in animal science production: principles and applications. Italian Journal of Animal Science 8(suppl.3) 39-62
- 3) Hoy M, Steen K, Martens H (1998) Review of partial least squares regression prediction error in Unscrambler. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 44 123-133

Figura 1 - Set di validazione per il contenuto di crosta
 Figure 1 - Validation set for the content of rind

