

Dr. Paolo Oliveri

Dipartimento di Farmacia - Università degli Studi di Genova

**TECNICHE DI ANALISI PER LA
CARATTERIZZAZIONE DELL'OLIVA
TAGGIASCA IN SALAMOIA
MEDIANTE SPETTROSCOPIA NIR**

Albenga, 15 Novembre 2013

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA



Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale (DCCI)

- Prof. Maria Elisabetta Cosulich
- Dr. Erika Pistarino

Dipartimento di Farmacia (DIFAR) *Chimica degli Alimenti*

- Prof. Paola Zunin
- Prof. Raffaella Boggia

Dipartimento di Farmacia (DIFAR) *Chimica Analitica*

- Prof. Silvia Lanteri
- Dr. Carla Armanino
- Dr. Lucia Bagnasco
- Dr. Monica Casale
- Dr. Maria Chiara Casolino
- Dr. Riccardo Leari
- Dr. Paolo Oliveri
- Dr. Remo Simonetti

SCOPO DELLO STUDIO

CONTROLLO DI AUTENTICITÀ
DEGLI ALIMENTI



Tracing the origin of food



OLIVE DI CULTIVAR TAGGIASCA



SCOPO DELLO STUDIO

OLIVE IN SALAMOIA di elevato valore commerciale

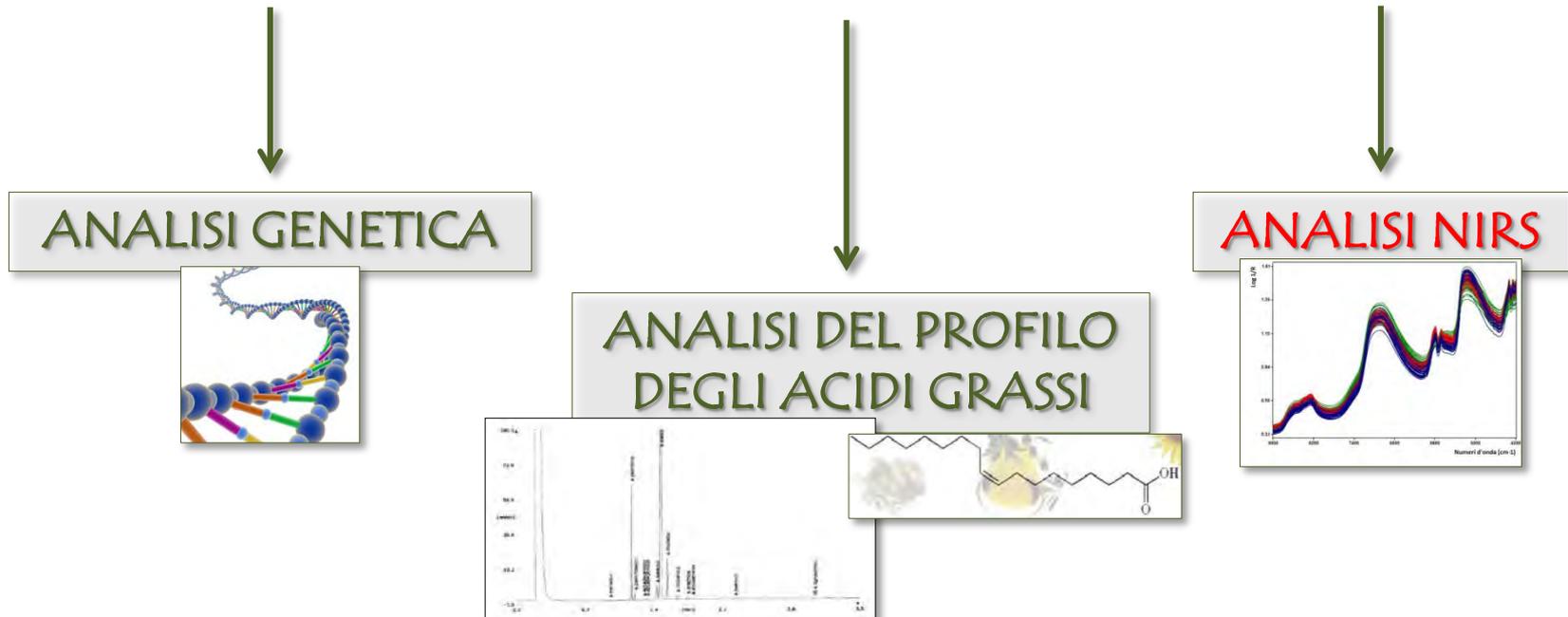
Prodotti CONTRAFFATTI con olive di altre cultivar,
MORFOLOGICHE SIMILI, ma PIÙ ECONOMICHE

**SVILUPPO DI TECNICHE ANALITICHE CHE
CONTRIBUISCANO ALLA VERIFICA
DELL'AUTENTICITÀ DELLE OLIVE
RELATIVAMENTE ALLA TIPOLOGIA
DICHIARATA**



SCOPO DELLO STUDIO

PROCEDURE potenzialmente applicabili per la certificazione delle olive in salamoia appartenenti alla cultivar Taggiasca:



SCOPO DELLO STUDIO

Mettere a punto una strategia per il controllo di autenticità e tracciabilità delle olive Taggiasche liguri in salamoia privilegiando, rispetto alle lunghe e costose tecniche analitiche di tipo classico, l'utilizzo di un metodo analitico **INNOVATIVO, RAPIDO, EFFICIENTE, OGGETTIVO.**



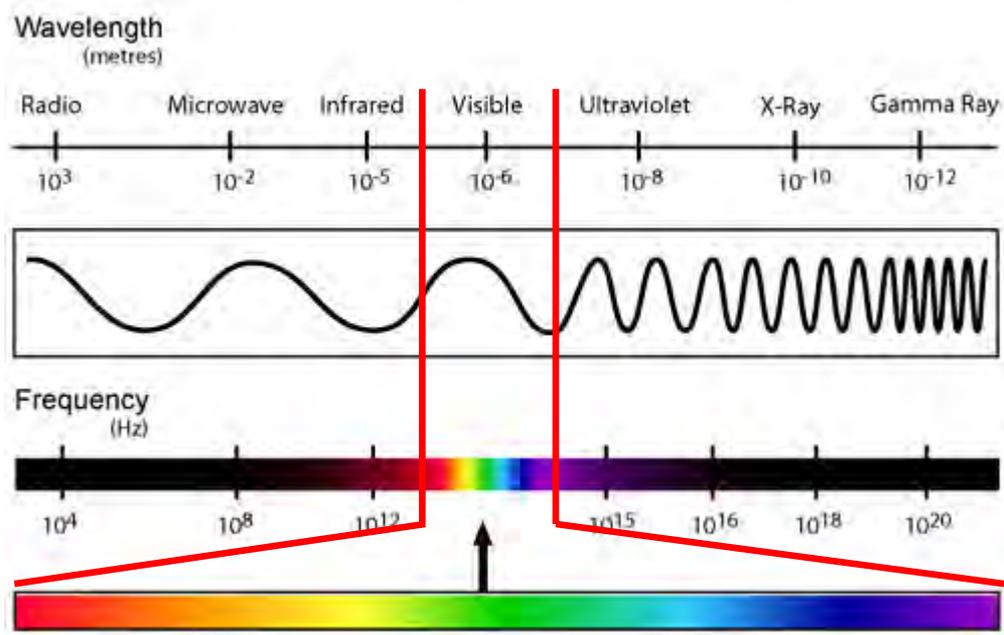
SPETTROSCOPIA NEL VICINO INFRAROSSO (NIRS)
+ MODELLI CHEMIOMETRICI DI AUTENTICAZIONE



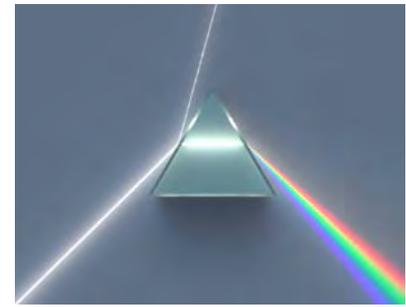
Accreditamento del metodo sviluppato presso il Laboratorio Chimico-Merceologico di Albenga.

SPETTROSCOPIA NEL VICINO INFRAROSSO (NIR)

SPETTRO ELETTROMAGNETICO

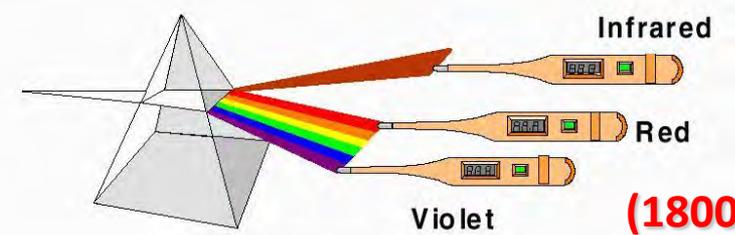


Isaac Newton (1642-1727)



(1666)

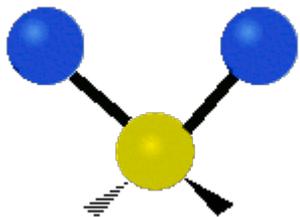
Frederick William Herschel (1738-1822)



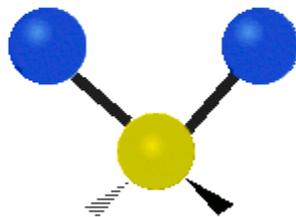
(1800)

ORIGINE FISICA DEGLI SPETTRI

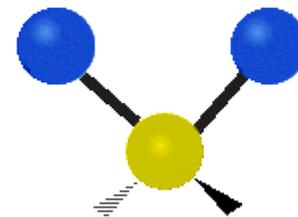
stretching
simmetrico



stretching
antisimmetrico

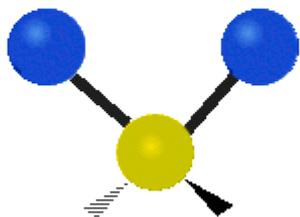


scissoring

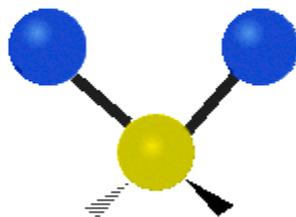


interazione delle molecole con la radiazione → vibrazioni molecolari

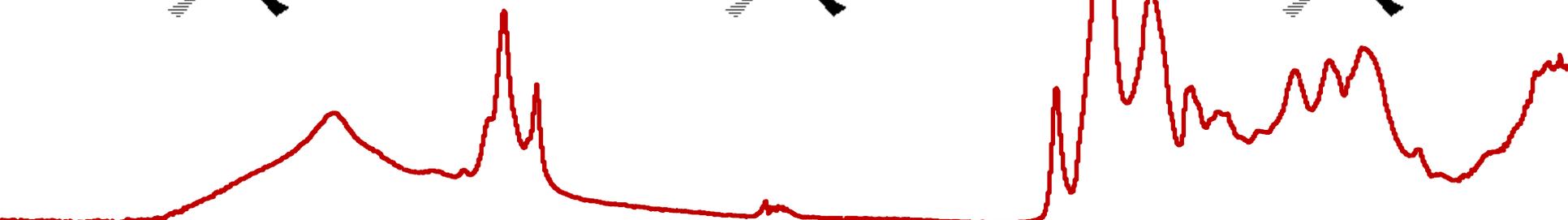
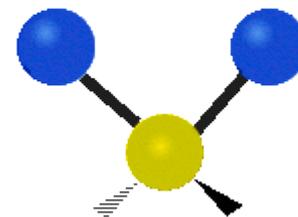
rocking



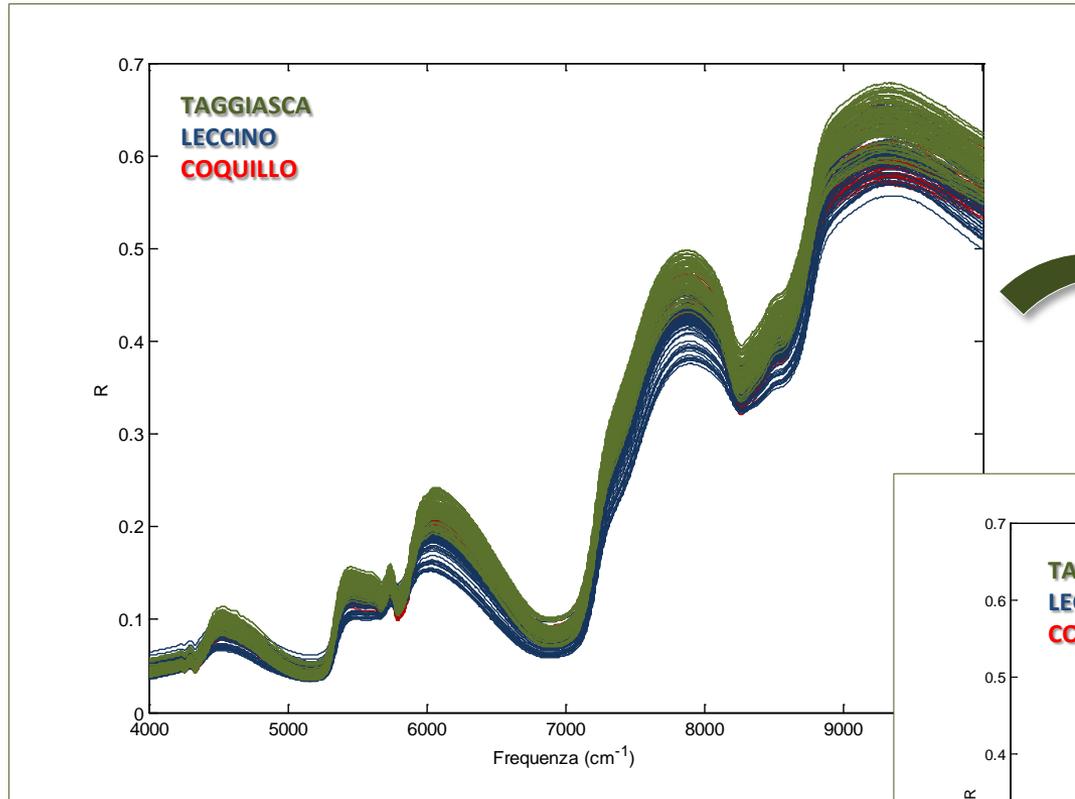
wagging



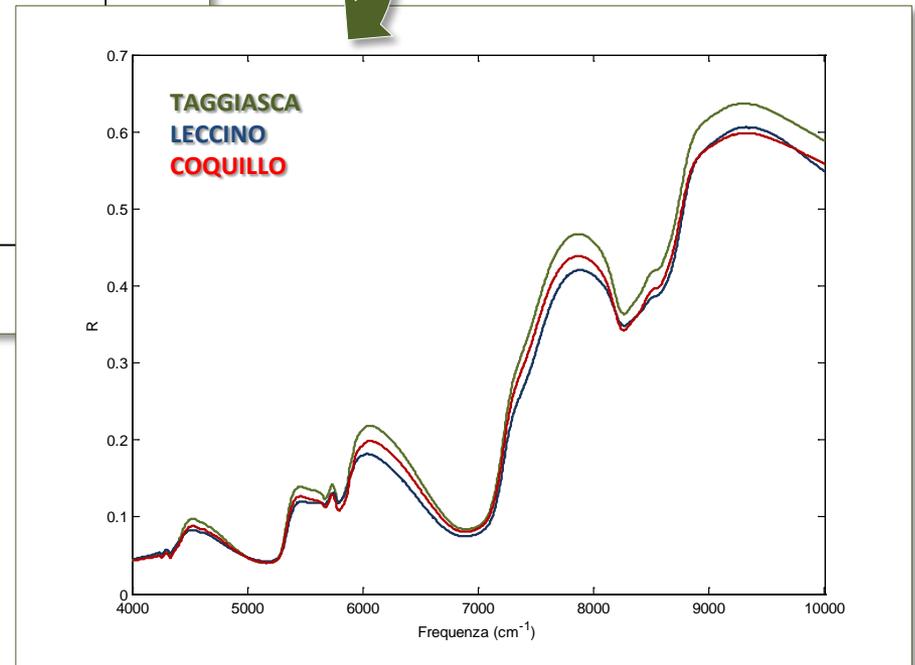
twisting



LO SPETTRO NIR

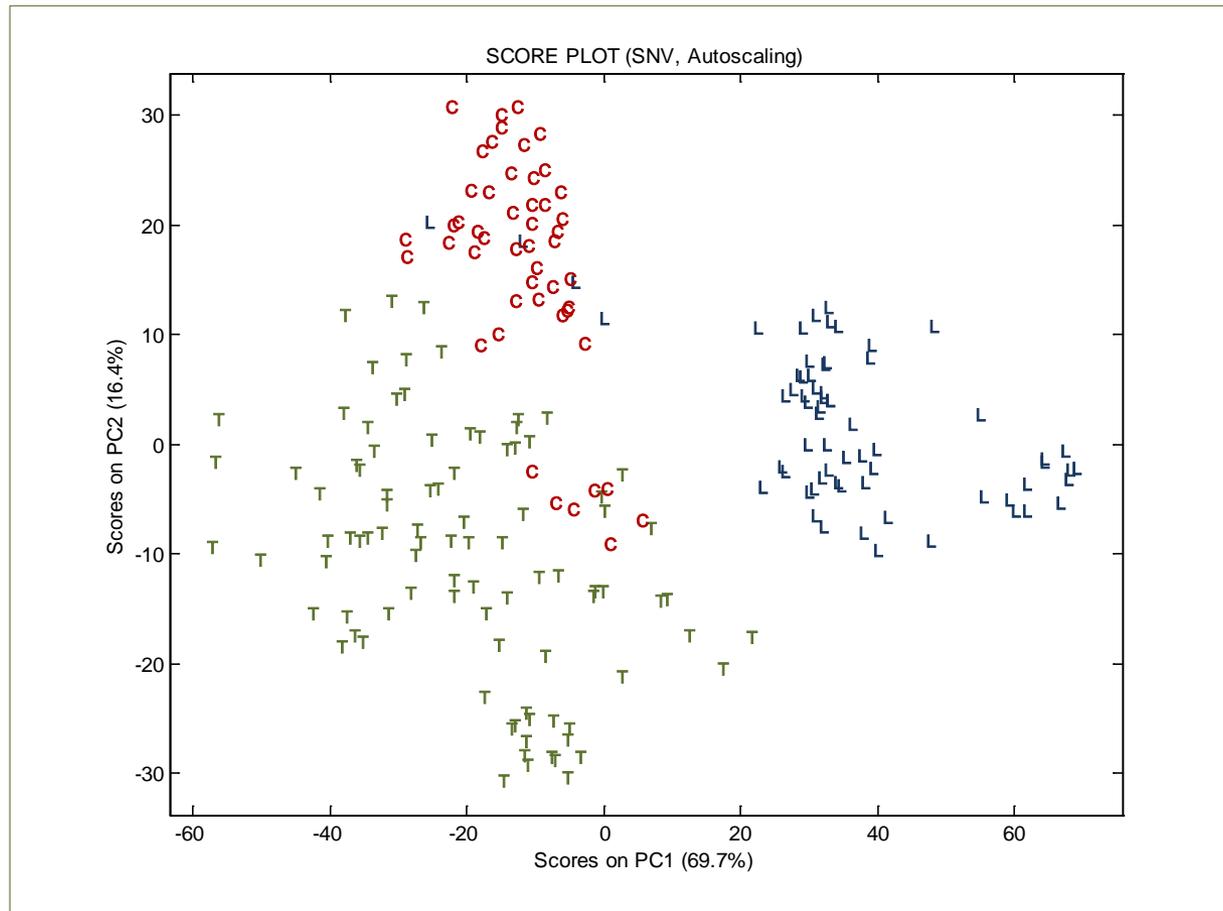


FINGERPRINTING



RICONOSCIMENTO A *FINGERPRINT*

METODI CHEMIOMETRICI: ANALISI DELLE COMPONENTI PRINCIPALI (PCA)



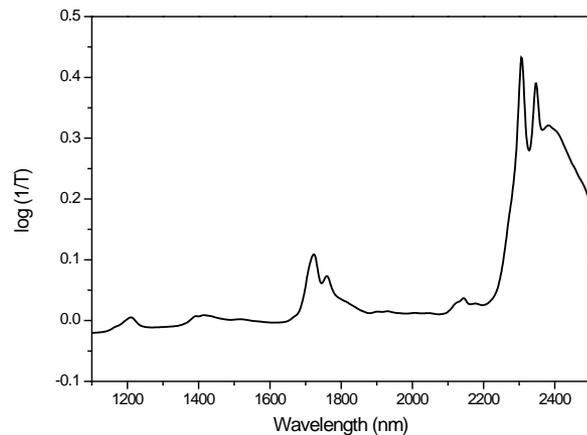
Score plot relativo ai
208 campioni delle
annate 2010/2011 e
2011/2012.



SPETTROSCOPIA NEL VICINO INFRAROSSO (NIR)

VANTAGGI

- rapida
- poco costosa
- pretrattamento dei campioni minimo o nullo
- non distruttiva
- facilmente automatizzabile
- implementabili in sistemi di controllo *at-line*, *on-line* e *in-line*
- realizzabile con strumentazione portatile

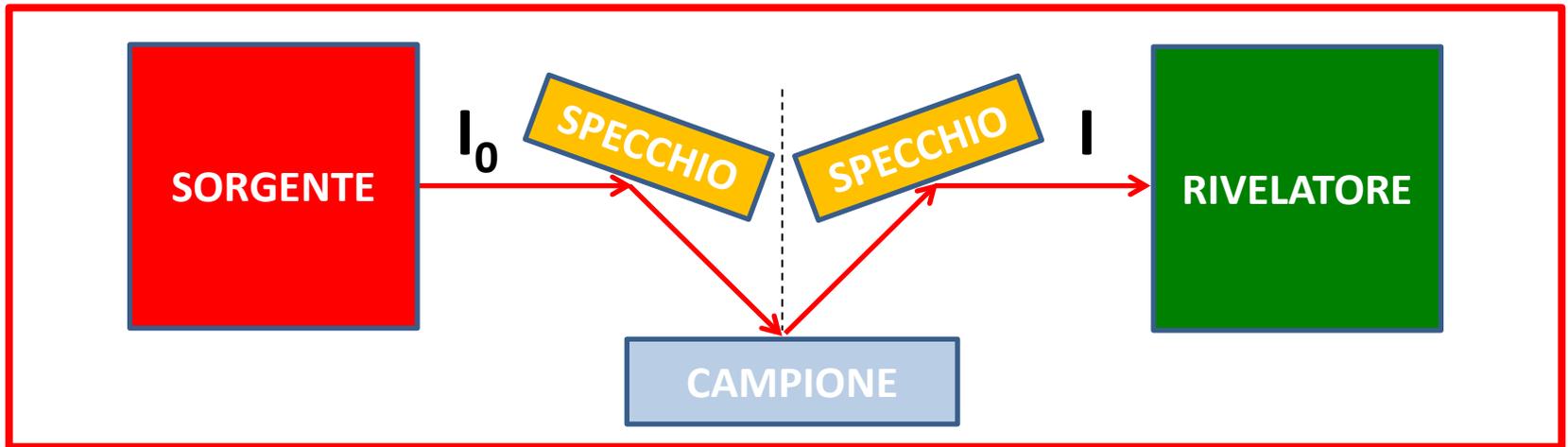


FINGERPRINTING



MODALITÀ DI MISURA

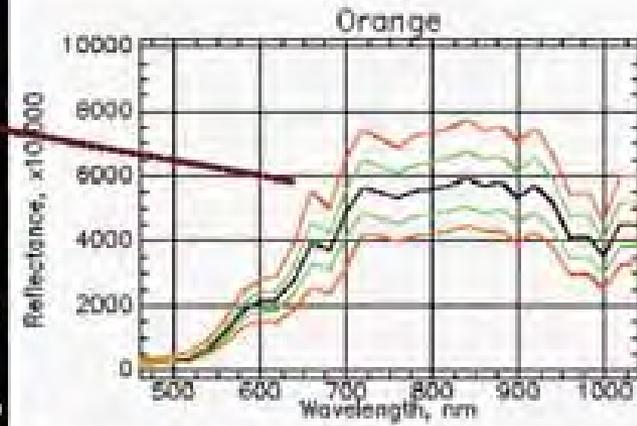
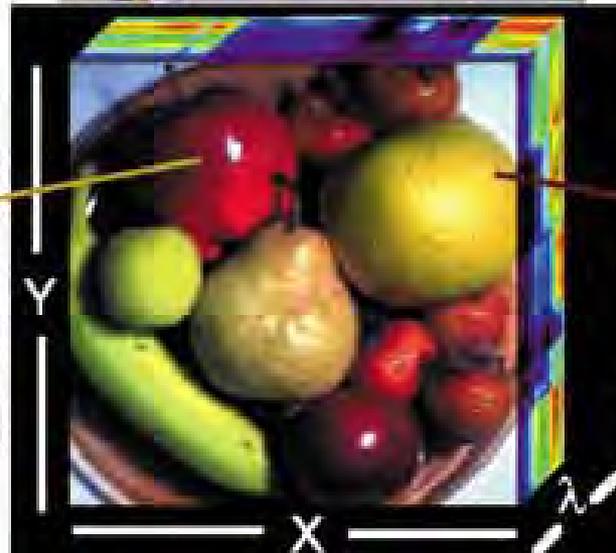
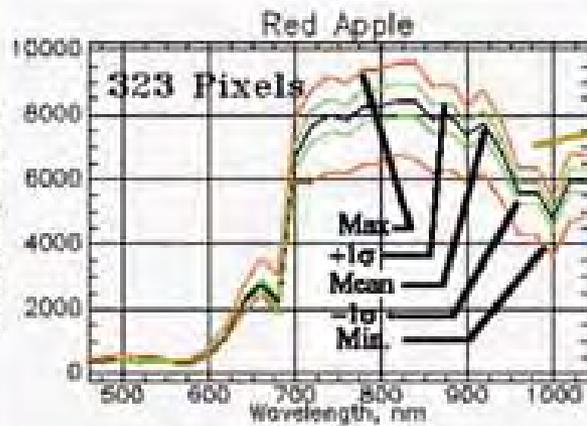
RIFLESSIONE:



MODALITÀ DI MISURA

IMAGING

IPERSPETTRALE:



SVILUPPO DEL METODO

SINERGIA



Laboratorio Chimico-
Merceologico di Albenga

Impostazione del problema, relazioni con i produttori partner di progetto, organizzazione del campionamento, analisi NIRS dei campioni forniti, promozione dei lavori sul territorio, coordinamento delle pratiche di accreditamento



Dipartimento di Farmacia –
Gruppo di Chimica Analitica e
Chemiometria dell'Università di
Genova

Contributo scientifico: valutazione della rappresentatività del campionamento, analisi NIRS dei campioni forniti, elaborazione chemiometrica dei dati spettrali, costruzione del modello per l'identificazione dell'oliva Taggiasca, sviluppo di un applicativo *user-friendly* per l'analisi di campioni incogniti

SVILUPPO DEL METODO

Una **LIBRERIA** consiste in una serie di spettri di campioni noti che fungono da riferimento



Costruzione di una libreria spettrale di **CAMPIONI CERTIFICATI** dai produttori partner di progetto

«*Queste olive sono Taggiasche?*»

Costruzione del 'modello' per l'identificazione dell'oliva Taggiasca mediante elaborazione chemiometrica dei dati spettrali

Applicazione del 'modello' a campioni incogniti

SVILUPPO DI UN METODO 'ESCLUSIVO' PER L'IDENTIFICAZIONE DELL'OLIVA TAGGIASCA.



CAMPIONAMENTO



- Il campionamento è stato coordinato dal Laboratorio Chimico-Merceologico della Camera di Commercio di Savona.



Raccolta dei campioni presso i produttori partner di progetto, che hanno assicurato la tracciabilità e la rappresentatività dei campioni.

CAMPIONAMENTO



- I campioni analizzati sono olive da tavola in salamoia appartenenti a tre differenti cultivar e raccolte in tre successive annate di raccolta.

CAMPIONAMENTO

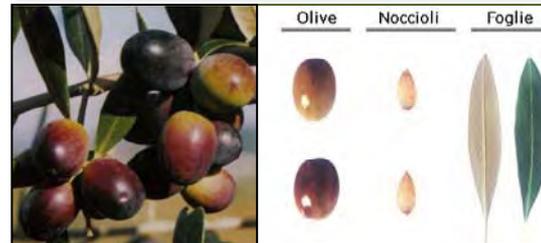
CULTIVAR ANALIZZATE:



➤ Taggiasca



➤ Leccino



➤ Coquillo



Leccino e Coquillo presentano caratteristiche morfologiche simili alla Taggiasca: sono cultivar potenzialmente utilizzate per le frodi alimentari.

CAMPIONAMENTO



ANNATE DI RACCOLTA:

➤ 2010-2011

120 campioni:
39 Taggiasca, 41 Leccino, 40 Coquillo

➤ 2011-2012

88 campioni:
53 Taggiasca, 25 Leccino, 10 Coquillo

➤ 2012-2013

17 campioni di Taggiasca

CAMPIONAMENTO



ANNATE DI RACCOLTA:

➤ 2010-2011

➤ 2011-2012

➤ 2012-2013

COSTRUZIONE DEL MODELLO

TEST DEL MODELLO

PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

- Lavaggio delle olive con acqua
- Asciugatura con carta assorbente
- Denocciolamento
- Macinazione fino ad ottenere una pasta di granulometria omogenea



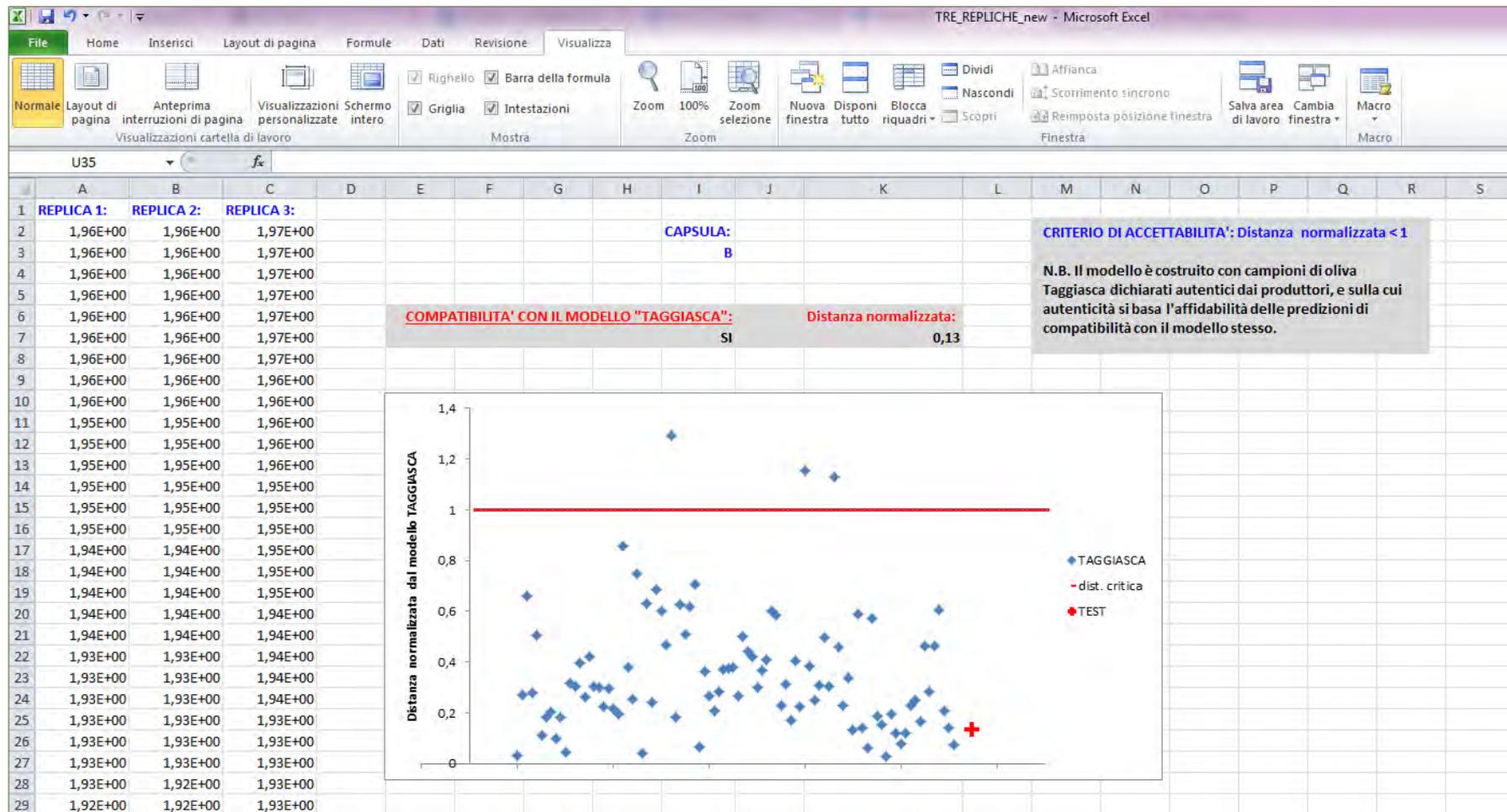
STRUMENTAZIONE E PROCEDURE ANALITICHE

- 30 g di pasta di oliva su capsula Petri in vetro, depositi in strato uniforme
- Acquisizione degli spettri NIR mediante spettrometro FT-NIR Thermo Scientific (Antaris II FT-NIR Analyzer) presso il Laboratorio Chimico-Merceologico della Camera di Commercio di Savona



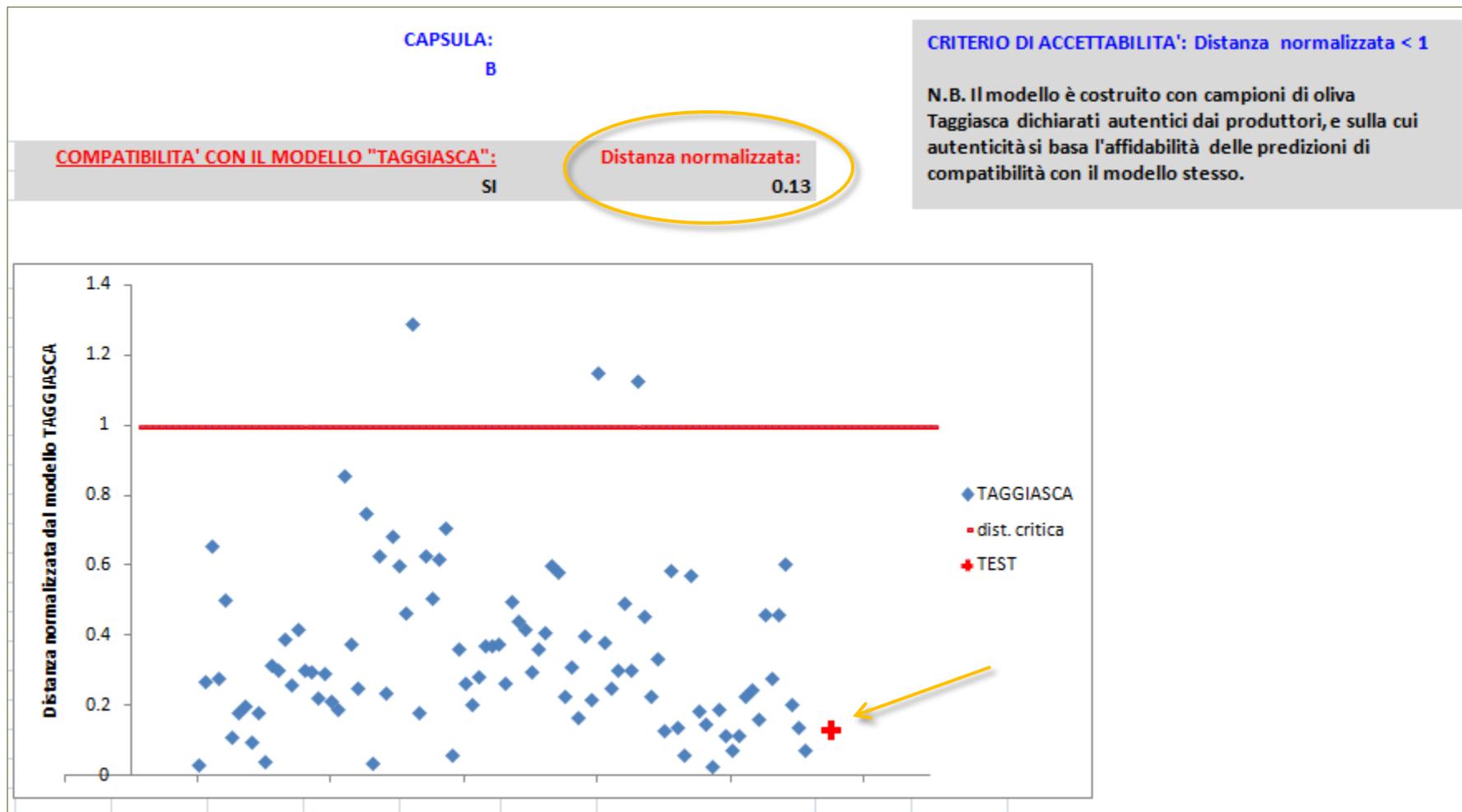
TEST SPETTRI NIR INCOGNITI

Software per il riconoscimento dei campioni test:



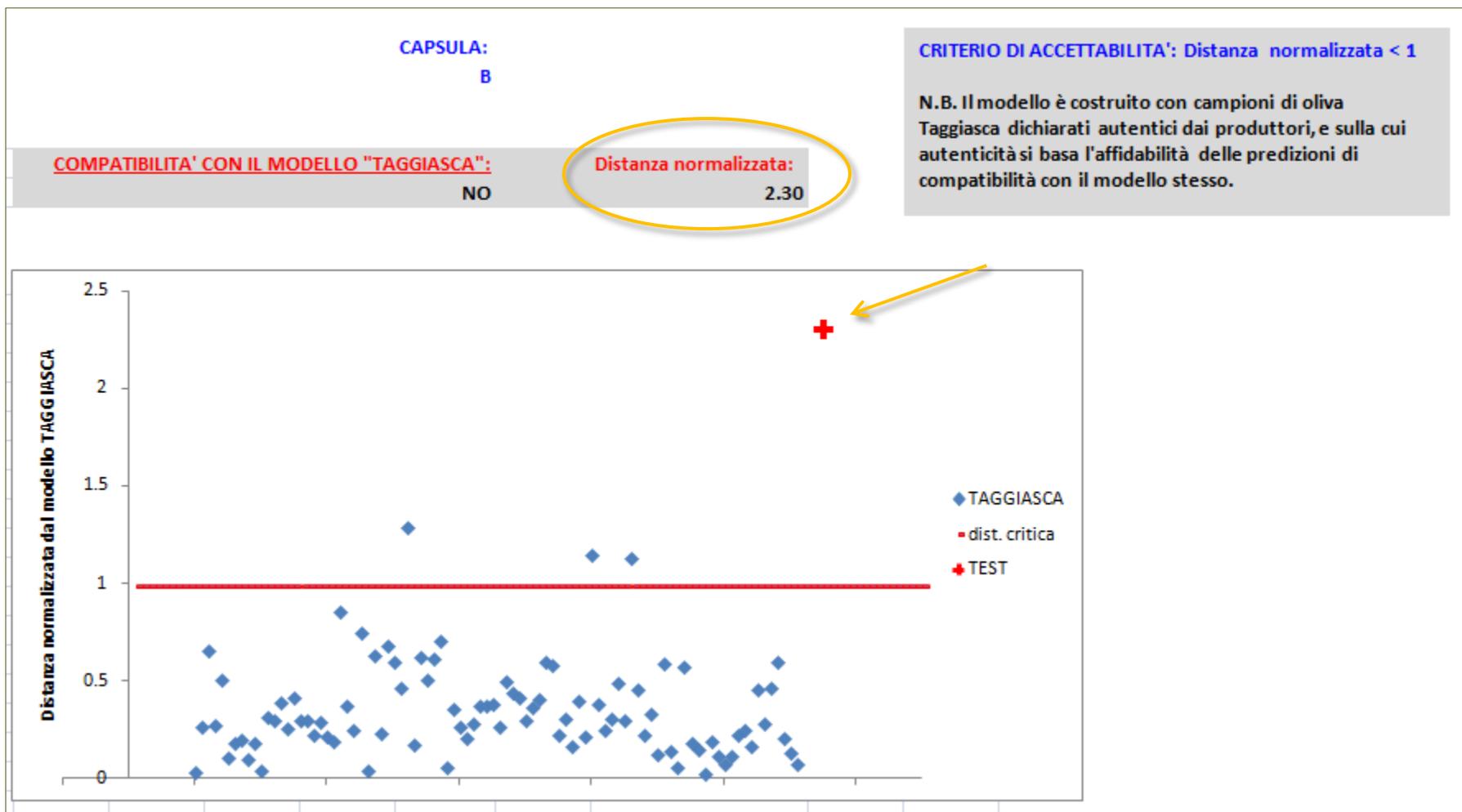
TEST SPETTRI NIR INCOGNITI

Esempio di campione accettato dal modello TAGGIASCA



TEST SPETTRI NIR INCOGNITI

Esempio di campione NON accettato dal modello TAGGIASCA



TEST SPETTRI NIR INCOGNITI

Predizione dei campioni di Taggiasca 2012/2013

Predizioni_2013_new_senza nomi [modalità compatibilità] - Microsoft Excel

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
	Campione	Compatibilità con il modello Taggiasca	Distanza normalizzata									
1												
2	T01	SI	0.33									
3	T02	SI	0.62									
4	T03	SI	0.51									
5	T04	SI	0.37									
6	T05	SI	0.42									
7	T06	SI	0.14									
8	T07	SI	0.07									
9	T08	SI	0.84									
10	T09	SI	0.6									
11	T10	SI	0.7									
12	T11	SI	0.47									
13	T12	SI	0.56									
14	T13	SI	0.54									
15	T14	SI	0.49									
16	T15	SI	0.5									
17	T16	SI	0.52									
18	T17	SI	0.63									
19												

Distanza normalizzata < 1

PRODOTTI SCIENTIFICI

PUBBLICAZIONI su riviste scientifiche:

M. Casale, P. Zunin, M.E. Cosulich, E. Pistarino, P. Perego, S. Lanteri, *Characterisation of table olive cultivar by NIR spectroscopy. Food Chemistry 122 (2010) 1261–1265.*



Food Chemistry 122 (2010) 1261–1265

Contents lists available at ScienceDirect

Food Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/foodchem

Analytical Methods

Characterisation of table olive cultivar by NIR spectroscopy

Monica Casale^{a,*}, Paola Zunin^a, Maria Elisabetta Cosulich^{b,c}, Erika Pistarino^{b,d}, Patrizia Perego^d, Silvia Lanteri^a

^aUniversity of Genoa, Department of Pharmaceutical and Food Chemistry and Technology, Via Brigata Salerno, 13 – I-16147 Genoa, Italy
^bUniversity of Genoa, Department of Chemistry and Industrial Chemistry, Via Dodecaneso, 31 – I-16146 Genoa, Italy
^cUniversity of Pavia, Department of Biochemistry, Via Taramelli, 38 – I-17100 Pavia, Italy
^dUniversity of Genoa, Department of Chemical and Process Engineering “G.E. Bonino”, Via Opera Pia, 15 – 16145 Genoa, Italy



Analytica Chimica Acta 761 (2013) 46–52

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Analytica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/aca

A spectral transfer procedure for application of a single class-model to spectra recorded by different near-infrared spectrometers for authentication of olives in brine[☆]

Paolo Oliveri^{a,*}, Maria Chiara Casolino^a, Monica Casale^a, Luca Medini^b, Francesca Mare^b, Silvia Lanteri^a

^aDepartment of Pharmacy, University of Genoa, Via Brigata Salerno, 13, I-16147 Genoa, Italy
^bSpecial Company for Professional Training and Technological and Commercial Promotion of the Chamber of Commerce of Savona, Regione Bolla, 98, I-17031 Albenga (SV), Italy

P. Oliveri, M.C. Casolino, M. Casale, L. Medini, F. Mare, S. Lanteri, *A spectral transfer procedure for application of a single class-model to spectra recorded by different near-infrared spectrometers for authentication of olives in brine. Analytica Chimica Acta 761 (2013) 46–52.*

PRODOTTI SCIENTIFICI

Contributi a CONGRESSI NAZIONALI ed INTERNAZIONALI:

- Lucia Bagnasco, Maria Chiara Casolino, Monica Casale, Paolo Oliveri, Luca Medini, Silvia Lanteri, Detection of adulteration of Taggiasca olives in brine (P011). NIR2013 – 16th International Conference on Near Infrared Spectroscopy, La Grande-Motte, Francia, 3-7 Giugno 2013,.
- Remo Simonetti, Maria Chiara Casolino, Monica casale, Paolo Oliveri, Lucia Bagnasco, Luca Medini, Silvia Lanteri, NIR application to unmasking adulteration of Taggiasca olives in brine (P46). VIII Colloquium Chemometricum Mediterraneum, Bevagna (PG), 30 Giugno-4 Luglio 2013.
- Maria Chiara Casolino, Caratterizzazione di Olive da Tavola. Workshop del Gruppo di Chemiometria della Società Chimica Italiana, Pavia, 21-23 Maggio 2012.
- Paolo Oliveri, Maria Chiara Casolino, Monica Casale, Silvia Lanteri, Luca Medini, Francesca Mare, Authenticity of commercial olives in brine: two laboratories, two different NIR spectrophotometers, a spectral transfer correction. XIII Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry, Budapest, 25-29 Giugno 2012.
- Paolo Oliveri, Maria Chiara Casolino, Monica Casale, Silvia Lanteri, Luca Medini, Francesca Mare, A spectral transfer procedure for application of a single class-model to spectra recorded by different instruments for olive authentication purposes. NIRITALIA 2012 – 5° Simposio Italiano di Spettroscopia NIR, Agripolis, Legnaro (Pd), 26-28 Settembre 2012.
- Lucia Bagnasco, Chiara Casolino, Luca Medini, Near-infrared spectroscopy and class modelling techniques to discriminate Taggiasca table olives (P20). 15° Conferenza Internazionale di Spettroscopia nel Vicino Infrarosso, Cape Town, Sudafrica, 13-20 Maggio 2011.
- Silvia Lanteri, Maria Chiara Casolino, Monica Casale, Paolo Oliveri, Lucia Bagnasco, Maria Elisabetta Cosulich, Francesca Mare, Luca Medini, Near infrared spectroscopy and class modelling techniques for the verification of authenticity of Taggiasca table olives. XXIV National Conference of the Italian Society of Chemistry (SCI), Lecce, 11-16 Settembre 2011.
- Lucia Bagnasco, Chiara Casolino, Monica Casale, Silvia Lanteri, M. Elisabetta Cosulich, Erika Pistarino, Nicola Costa, Luca Medini, Modellamento di classe per la discriminazione delle olive da tavola di cultivar Taggiasca mediante la spettroscopia nel vicino infrarosso (P-2). Simposio NIRITALIA 2010 – 4° Simposio Italiano di Spettroscopia NIR, Sestri Levante (Ge), 13-14 Maggio 2010.
- Lucia Bagnasco, Monica Casale, Erika Pistarino, Multidisciplinary techniques to certify Taggiasca olives (CP-8). GIFC – Giornate Italo-Francesi di chimica, Genova, 26-27 Aprile 2010.
- Lucia Bagnasco, Caratterizzazione chimica delle produzioni locali: il caso dell'Oliva Taggiasca in salamoia. OLIOLIVA 2009, Taggia (IM), 29 Novembre 2009.



*Grazie per
l'attenzione*

