

# **APPLICAZIONI DELLA SPETTROSCOPIA NEL VICINO INFRAROSSO (NIR) NEL SETTORE AGRO-ALIMENTARE.**

N. Berardo, S. Locatelli

*CRA Unità di ricerca per la maiscoltura, Via Stezzano 24, 24126 Bergamo, 039 313132,  
035 316054, nicola.berardo@entecra.it*

Key words: spettroscopia NIR, cereali, qualità. NIRS, cereal, quality.

## **SOMMARIO**

L'energia NIR nasce nel 1800 con gli esperimenti di Herschel. Ma per due secoli circa questa scoperta resta solo come approfondimento di conoscenza dello spettro elettromagnetico. E' solo nel 1973, che la spettroscopia NIR viene utilizzata per prodotti biologici commerciali, soprattutto per misurare umidità e proteine nei cereali. Negli anni '90, la spettroscopia NIR era diventata così ampiamente diffusa che trova pratiche applicazioni in quasi tutte le industrie possibili. Al giorno d'oggi ha abbandonato lo status come " tecnica spettroscopica dormiente " e si identifica tra le maggiori tecniche analitiche utilizzate per determinare le proprietà chimiche dei prodotti e gli alimenti dell'agricoltura. L'eleganza della tecnica NIR sta nel fatto che è relativamente costosa, è più indirizzata alla salvaguardia dell'ambiente se paragonata alle tecniche chimiche tradizionali, è in grado di eseguire contemporaneamente e rapidamente un gran numero di determinazioni a partire da un unico campione. Essa si va sempre più affermando anche per individuare sofisticate adulterazioni e per i più svariati fini scientifici, si dimostra capace con la sola esplorazione del campo spettrale, di risolvere problemi analitici complessi, grazie allo sviluppo di strumentazione e applicazione di tecniche chemiometriche. Lo sviluppo di metodi non distruttivi ha consentito di aumentare il numero dei campioni da analizzare riducendo il problema del campionamento. Tra i metodi non distruttivi applicati in agricoltura la spettroscopia nel vicino infrarosso (NIR) è probabilmente la più utilizzata ed è in continua espansione per sempre nuove applicazioni. Le pubblicazioni su riviste scientifiche internazionali in cui la tecnica NIR è applicata è in continua crescita e negli ultimi anni sono stati pubblicati migliaia di articoli sia scientifici che applicativi. Il settore agro-alimentare è sicuramente quello dove la tecnica è maggiormente diffusa, circa il 70% delle applicazioni derivano da questo ambito. Le filiere più significative dove la tecnica NIR è applicata sono: cerealicola, lattiero casearia, ortofrutticola, zootecnica, mangimistica, vitivinicola, olearia. Inoltre queste ultime grazie a strumenti NIR online possono essere monitorate durante le varie fasi di processo della materia prima con misure in tempo reale di parametri di interesse.

## **STORIA**

La spettroscopia NIR è una tecnica non distruttiva che consente di analizzare più componenti virtualmente di qualsiasi matrice. Copre l'intervallo di lunghezze d'onda adiacenti il medio infrarosso e si estende fino al visibile. Storicamente la scoperta della regione NIR avvenuta nel 1800 è attribuita a Herschel che separò lo spettro elettromagnetico con un prisma e trovò che la temperatura aumentava in modo

significativo verso e oltre il rosso, per esempio nella regione che ora è chiamata vicino infrarosso. Sebbene un numero di esperimenti NIR fosse stato fatto nei primi anni del 1920, fu solo alla metà degli anni 1960 che la spettroscopia NIR venne usata praticamente. Fu Karl Norris del Dipartimento dell'Agricoltura Americano che riconobbe le potenzialità di questa tecnica analitica e introdusse la "moderna spettroscopia NIR" come tecnica per usi industriali<sup>1</sup>. Da allora in poi, un importante passo in avanti del metodo come un mezzo per il controllo della qualità e dei processi industriali, venne attribuito all'introduzione di efficienti tecniche chemiometriche di gestione dei dati e allo sviluppo di nuove configurazioni di spettrofotometri basati su sonde a fibre ottiche. Negli anni successivi la spettroscopia NIR ha guadagnato ampia credibilità e accettazione in vari settori industriali per il controllo della materie prime, il controllo della qualità del prodotto e il monitoraggio del processo. Il crescente interesse della tecnica NIR nel settore agro alimentare è probabilmente un diretto risultato dei suoi maggiori vantaggi rispetto alle altre tecniche analitiche, vale a dire, una più facile preparazione del campione senza alcun pretrattamento, la possibilità di ripetere più misure sullo stesso campione, e la predizione di parametri chimici e fisici da un singolo spettro.

## **PRINCIPI DELLA SPETTROSCOPIA NIR**

### *Bande di assorbimento*

La (ASTM) definisce la regione NIR dello spettro elettromagnetico come l'intervallo di lunghezza d'onda tra 780 – 2526 nm corrispondendo a un numero d'onda tra 12820–3959  $\text{cm}^{-1}$ . Le bande di assorbimento più significative sono attribuite agli overtoni e alle combinazioni di vibrazioni fondamentali relative ai gruppi funzionali  $-\text{CH}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{OH}$  (e  $-\text{SH}$ ). Le chiavi di lettura che determinano le proprietà degli eventi e degli spettri, per esempio la frequenza e l'intensità delle bande di assorbimento NIR sono l'anarmonicità e la risonanza di Fermi. Le cui basi fisiche e conoscenze più approfondite possono essere trovate nei capitoli dei testi di<sup>2,3</sup>.

Comunque le bande di assorbimento NIR tipicamente sono molto ampie e sovrapposte e sono 10-100 volte più deboli delle loro corrispondenti bande di assorbimento nel medio-IR. Queste caratteristiche restringono fortemente la sensibilità nel senso della spettroscopia classica e per processare i dati relativi alle informazioni spettrali delle proprietà dei campioni è richiesto l'uso della chemiometria. Il basso coefficiente di assorbimento, tuttavia, permette una penetrazione più alta e profonda, e un aggiustamento dello spessore del campione. Questo aspetto attualmente è un vantaggio analitico, poiché permette un'analisi diretta di campioni fortemente assorbenti e con elevato effetto di scattering, come i liquidi torbidi o i solidi sia in trasmittanza che in riflettanza senza ulteriori trattamenti. Informazioni più dettagliate sulla teoria dell'assorbimento e sugli effetti di scattering sia in riflettanza diffusa che trasmittanza possono essere trovati in<sup>4,5</sup>.

### *Analisi quantitativa*

Prima che uno spettrofotometro NIR possa fare una analisi quantitativa è necessario sviluppare una calibrazione specifica per la matrice da analizzare usando metodi multivariati. Il processo di calibrazione principalmente prevede i seguenti passaggi:

1. Selezione di un numero di campioni rappresentativo.
2. Acquisizione degli spettri e determinazione dei valori di riferimento.
3. Modello multivariato relativo alle “variazioni spettrali” dei valori di riferimento delle proprietà analitiche del parametro di interesse.
4. Validazione del modello mediante “cross validation”, o validazione esterna.

### *Strumentazione e presentazione del campione*

Uno spettrofotometro NIR è generalmente composto di una sorgente di luce, un monocromatore, un campionatore o una interfaccia per la presentazione del campione e un detector per la misure in riflettenza e trasmittanza il tutto gestito da un PC.

La sorgente di luce è in genere una lampada alogena al tungsteno. I detector possono essere al silicio, al solfito di piombo (PbS) e all'arsenurio di indio e gallio (InGaAs). I detectors al silicio sono veloci, poco rumorosi, piccoli e altamente sensibili dalla regione visibile a 1100nm. I detectors a PbS sono più lenti ma molto diffusi poiché sono sensibili da 1100 a 2500nm e hanno un buon rapporto segnale disturbo. Il più costoso è InGaAs che unisce la velocità e le caratteristiche dei detector al silicio con l'intervallo di lunghezza d'onda del detector a PbS. Esistono varie configurazioni ottiche che possono essere usate per separare la regione spettrale policromatica NIR in frequenze “monocromatiche”. Una descrizione dettagliata dei diversi principi possono essere trovati in vari testi<sup>6,7,8</sup>.

## **ANALISI CHIMICA**

L'analisi chimica dei prodotti alimentari richiede tecniche analitiche sempre più potenti per il controllo sia della materia prima che del prodotto finale, che durante il processo di produzione. Essa si avvale, oltre che di prove mediante classiche reazioni chimiche, anche di saggi organolettici, di misurazioni fisiche e di esami con apparecchiature chimico-fisiche. In considerazione dell'elevato numero di componenti degli alimenti complessi e del gran numero delle alterazioni più o meno fraudolenti potenzialmente possibili, l'analisi chimica dei prodotti alimentari è una branca della chimica analitica in continuo aggiornamento, che richiede lo sviluppo di metodi sensibili, rapidi e altamente specifici per una varietà di composti. Metodiche chimico-fisiche, in grado di eseguire contemporaneamente e rapidamente un gran numero di determinazioni a partire da un unico campione si vanno sempre più affermando sia per individuare sofisticate adulterazioni, sia per i più svariati fini scientifici, il crescente successo della spettroscopia NIR nell'analisi non distruttiva, cioè la determinazione di componenti di materiali senza estrazione, ma con la sola esplorazione del campo spettrale, deriva dalle ampie possibilità dimostrate da questa tecnica di risolvere problemi analitici complessi, grazie allo sviluppo della strumentazione e all'applicazione di procedimenti chemiometrici sempre all'avanguardia. In questa nota vengono presentate alcune applicazioni nel settore cerealicolo per la determinazione del contenuto di parametri biochimici su mais, e cereali autunno vernini.

### **Mais**

#### ***Carotenoidi***

L'importanza di aggiungere composti antiossidanti nelle diete è ben noto. Questi composti rimediano all'attività negativa nelle cellule animali dei ROS (composti che contengono ossigeno attivo). Molti articoli riportano la determinazione degli antiossidanti idrofilici e

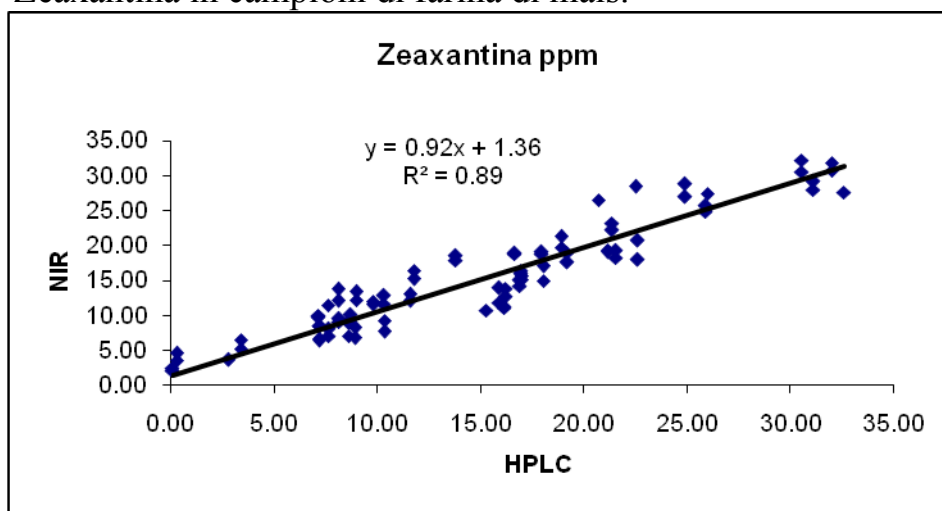
idrofobici sono presenti in un gran numero di vegetali, e tutti i metodi richiedono l'estrazione dalla matrice dei composti per essere determinati. Poiché durante le procedure per via umida possono sorgere alcuni problemi, quali la incompleta estrazione, la instabilità dei composti estratti durante i passaggi di estrazione, la possibilità di analizzare sulla matrice del campione tal quale la concentrazione di questi composti è stata valutata utilizzando la tecnica NIR. L'applicazione della tecnica NIR per la determinazione di alcuni antiossidanti in farina di mais è stata confrontata sugli stessi campioni analizzati con la tecnica cromatografica HPLC.

Tabella 1 Parametri statistici delle equazioni di calibrazione con spettroscopia NIR relative ad alcuni carotenoidi determinati in farine di mais.

| Constituenti        | Ncampioni | Media | SD    | SEC  | R <sup>2</sup> | SECV | r <sup>2</sup> | λ   | Tratt.Mat |
|---------------------|-----------|-------|-------|------|----------------|------|----------------|-----|-----------|
| <i>Luteina</i>      | 139       | 11.15 | 6.43  | 2.86 | 0.80           | 3.22 | 0.75           | 259 | 1, 4, 4   |
| <i>Carotenoidit</i> | 131       | 34.38 | 14.95 | 5.42 | 0.87           | 7.07 | 0.78           | 252 | 2, 6, 8   |
| <i>Zeaxantina</i>   | 125       | 17.87 | 10.23 | 2.53 | 0.94           | 3.66 | 0.87           | 259 | 2, 6, 8   |

Legenda: SD = deviazione standard; SEC = errore standard di calibrazione; R<sup>2</sup> = coefficiente di determinazione; SECV = errore standard di validazione - incrociata; r<sup>2</sup> = coefficiente di correlazione semplice di validazione - incrociata λ = N lunghezze d'onda utilizzate nelle calibrazioni; Ntermini = numero termini della PLS per le regressioni; Tratt.Mat = ordine della derivata, lunghezza su cui è fatta la derivata, lunghezza del segmento per eliminare le interferenze.

Figura 1 Esempio di validazione dell'equazione per la determinazione del contenuto in Zeaxantina in campioni di farina di mais.



L'esempio in Figura 1 mostra la procedura di validazione per il carotenoide più importante presente in farina di mais la zeaxantina, il valore di  $r^2 = 0.89$  indica la buona correlazione tra i valori di HPLC e NIR stimati. I valori delle equazioni di calibrazione in tabella 1, confermati da quest'ultimo risultato, mostrano che la spettroscopia NIR, potrebbe essere applicata per determinare il contenuto in carotenoidi in mais e che i campioni possono essere prontamente analizzati in qualche minuto con l'unico passaggio richiesto, la macinazione della granella<sup>9</sup>.

## *Funghi tossigeni e micotossine*

Le perdite economiche delle colture intensive originate da malattie prodotte da infezioni di funghi fitopatogeni si possono associare soprattutto ad una riduzione nelle produzioni di biomassa. Il mais è coltivato in tutti i continenti eccetto l'Antartico con una produzione totale di circa 591 milioni di tonnellate di granella per anno, seconda soltanto a quella del riso. In Italia, la produzione annua di questo cereale è di circa 10 milioni di tonnellate di granella. La granella di mais è utilizzata dal mercato interno per l'alimentazione umana e zootecnica e dall'industria chimica per usi diversi come materia prima di trasformazione. Dovunque venga coltivato il mais può essere infettato da funghi micotossigeni che producono metaboliti secondari tossici chiamati micotossine. Il *Fusarium verticillioides* e il *Fusarium proliferatum*, che producono fumonisine, sono tra i funghi più comuni che possono infettare il mais oltre che il *Fusarium graminearum* che produce le micotossine zearalenone e deossinivalenolo(DON). L'esposizione a micotossine può provocare una varietà di effetti pericolosi per la salute sia per gli uomini che per gli animali. Vari fattori ambientali quali danni provocati da insetti, stress da elevate temperature e da siccità, suscettibilità genetica degli ibridi, possono predisporre le piante di mais a infezioni da funghi tossigeni.

Figura 2 Esempio di infezione da *Fusarium verticillioides* a stadi diversi.



Stadio  
iniziale



Stadio  
intermedio



Stadio di massima  
infezione

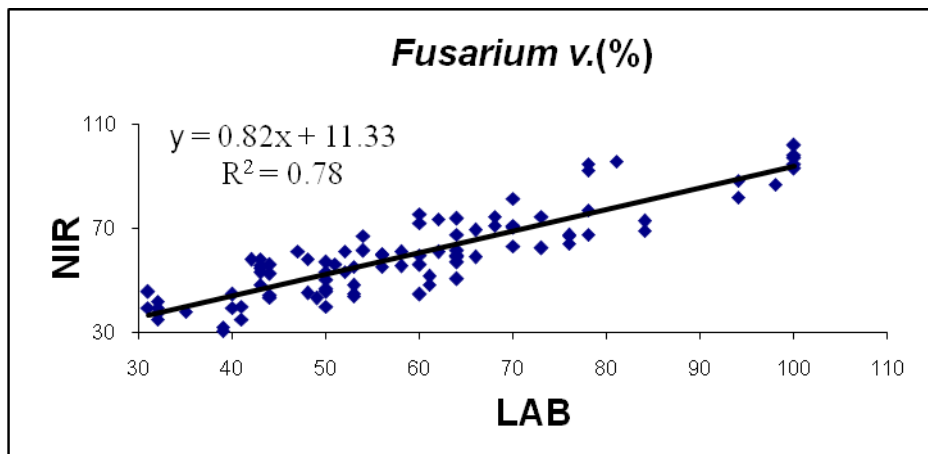
Le richieste dei consumatori rispetto ai prodotti agricoli, si stanno sempre più diversificando. Il produttore non deve solo approvvigionarli cercando di mantenere inalterato il loro sapore e valore nutritivo ma è necessario che ne assicuri la loro salubrità. Perciò, sistemi di misura non distruttivi che possono monitorare in modo accurato questi indici simultaneamente in tempi brevi e con minimi sforzi sono altamente o (grandemente) auspicabili per il mercato dei prodotti agricoli (o delle derrate alimentari). Negli ultimi

decenni, molte ricerche sono state indirizzate sull'uso potenziale della spettroscopia nel vicino infrarosso (NIR), una tecnica spettroscopica pratica utilizzata per misure di composti organici in vari materiali. Nei settori dell'agricoltura, dell'alimentazione umana e zootecnica, della medicina, nell'industria della carta, delle vernici, dei polimeri in quello farmaceutico ecc. notevole e aggressivo interesse è stato posto per la sua non distruttività, accuratezza, non inquinante, rapidità di risposta e facilità operativa<sup>10,11,12,13</sup>. L'obiettivo di questa ricerca è stato quello di valutare la flessibilità di applicare la spettroscopia NIR per una rapida identificazione di funghi micotossici, e dei principali metaboliti da essi prodotti in cariossidi e farine di mais contaminate naturalmente e artificialmente in combinazione con metodi statistici multivariati. I risultati ottenuti indicano che la spettroscopia NIR potrebbe predire in modo accurato l'incidenza della contaminazione da funghi e in particolare da *F. verticillioides* della granella di mais, così come la quantità di ergosterolo e fumonisina B1 nella farina. Le statistiche di calibrazione e di validazione incrociata sono risultate significative sia per l'infezione da funghi che per il contenuto in ergosterolo e fumonisina B1 Tabella 2. Le buone capacità predittive sono confermate dal grafico di correlazione Figura 3 per la misura dell'infezione da *F. verticillioides* verso i valori NIR predetti nei campioni di granella di mais ( $R^2$ ) 0.78. La metodologia NIR può essere applicata per monitorare la contaminazione da funghi nel mais dopo la raccolta, in particolare la presenza *F. verticillioides* e fumonisina, per distinguere tra lotti di campioni contaminati e puliti, e evitare contaminazioni con altri materiali durante la conservazione e può essere un mezzo per monitorare la sicurezza delle derrate alimentari<sup>14</sup>.

Tabella 2 Parametri statistici delle equazioni di calibrazione con spettroscopia NIR relative ad alcuni parametri da infezioni funghi e prodotti derivati in granella (a) e farine (b) di mais.

| Constituenti                     | Ncampioni | Media  | SD     | SEC    | R <sup>2</sup> | SECV   | r <sup>2</sup> | λ   | Tratt.Mat |
|----------------------------------|-----------|--------|--------|--------|----------------|--------|----------------|-----|-----------|
| <i>Inf. Fungo</i> <sup>a</sup>   | 220       | 85.99  | 16.76  | 8.50   | 0.74           | 10.53  | 0.60           | 243 | 3,10, 10  |
| <i>Fusarium</i> <sup>a</sup>     | 178       | 46.08  | 20.72  | 6.65   | 0.90           | 9.40   | 0.79           | 252 | 2, 6, 8   |
| <i>Ergosterolo</i> <sup>b</sup>  | 148       | 5.7    | 3.8    | 1.31   | 0.88           | 1.53   | 0.84           | 252 | 2, 8, 6   |
| <i>Fumonisin B1</i> <sup>b</sup> | 154       | 4330.4 | 3143.5 | 1276.4 | 0.84           | 1435.4 | 0.79           | 78  | 3, 10, 10 |

Figura 3 Esempio di verifica del modello NIR per la determinazione dell'infezione da *F. verticillioides* in cariossidi di mais.



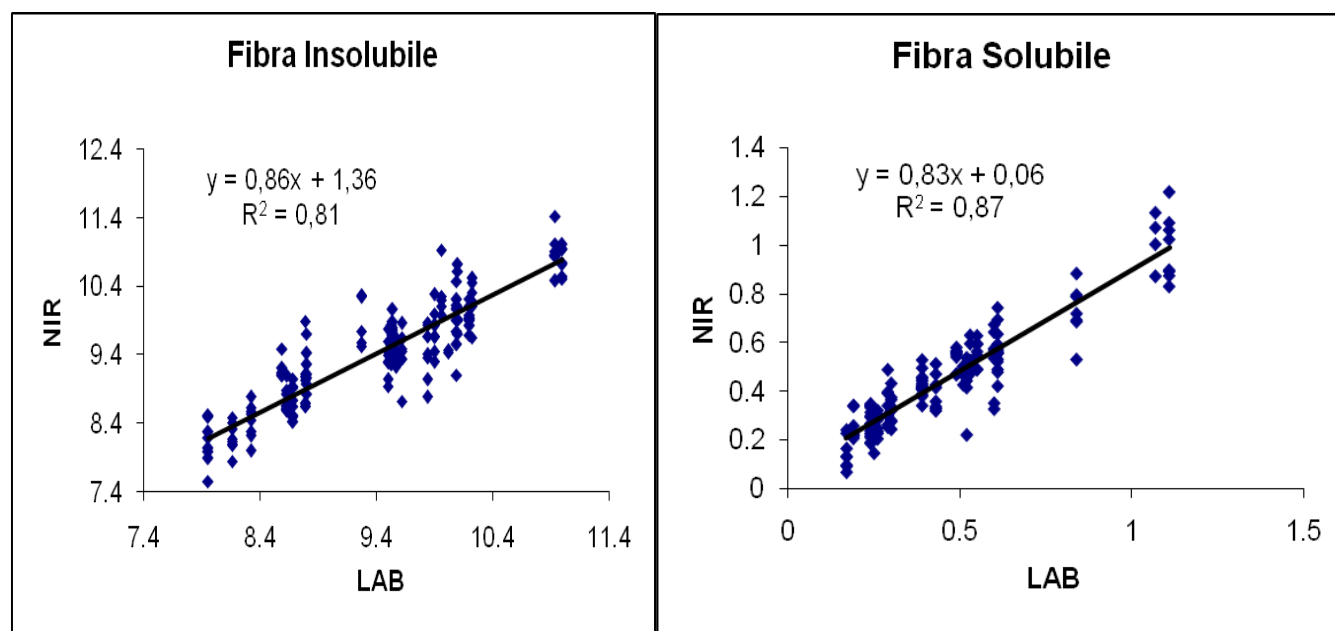
### ***Fibra dietetica***

Il contenuto di fibra dietetica è un importante parametro qualitativo nutrizionale presente sia nelle materie prime di origini vegetali che nei prodotti derivati. In particolare, è importante conoscere il rapporto fibra insolubile fibra solubile per il loro diverso effetto fisiologico nella nutrizione umana. I metodi standard correnti sono costosi e lunghi nella loro esecuzione. La possibilità di velocizzare e abbassare i costi di analisi per queste determinazioni è stata indagata per il mais utilizzando la spettroscopia NIR mettendola a confronto con il metodo Prosky. Vengono presentati le capacità di determinare la fibra dietetica in campioni di farine integrali di mais<sup>15</sup>.

Tabella 3. Modelli di equazioni NIR sviluppati per il contenuto in fibra alimentare insolubile e solubile in farine integrali di mais.

| Constituenti            | Ncampioni | Media | SD   | SEC  | R <sup>2</sup> | SECV | r <sup>2</sup> | $\lambda$ | Tratt.Mat |
|-------------------------|-----------|-------|------|------|----------------|------|----------------|-----------|-----------|
| <i>Fibra insolubile</i> | 161       | 9.46  | 0.84 | 0.29 | 0.88           | 0.37 | 0.81           | 248       | 2,10,10   |
| <i>Fibra solubile</i>   | 155       | 0.45  | 0.22 | 0.07 | 0.91           | 0.11 | 0.76           | 256       | 2, 5, 5   |

Figura 4 Verifica dei modelli di calibrazione NIR per la determinazione della fibra insolubile e solubile su campioni di mais.



## CEREALI AUTUNNO VERNINI

### *Fruttani*

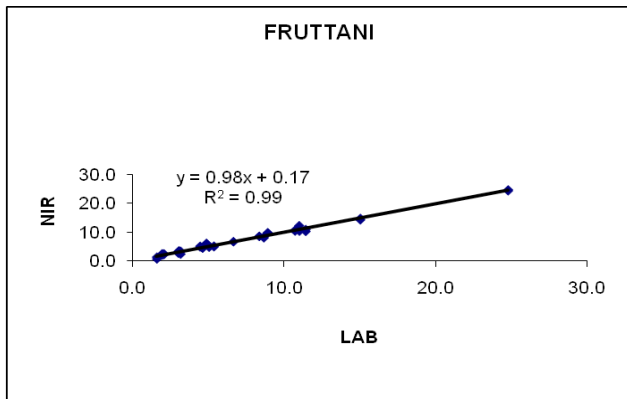
I fruttani sono polimeri del fruttosio che contengono un residuo di glucosio terminale, sintetizzati come carboidrati di riserva da funghi, batteri, alghe e piante superiori e sono, dopo l'amido, i carboidrati più abbondanti in natura. Recentemente i fruttani hanno destato un enorme interesse per le loro potenzialità nutrizionali e salutistiche, poiché tali composti non sono assorbiti dalla mucosa gastrointestinale per la mancanza dell'enzima fruttanase nel sistema digerente dell'uomo, i fruttani sono considerati oligosaccaridi non digeribili e giungono intatti nel colon dove sono utilizzati come fonte di carbonio dai *Bifidobatteri*, contribuendo così allo sviluppo e al mantenimento dei microrganismi endogeni benefici. Per questo motivo sono classificati come fibra dietetica solubile dal punto di vista nutrizionale e legalizzati per il loro utilizzo in molti paesi del mondo. I fruttani per le loro proprietà di composti bifidogenici sono definiti come *pre-biotici*. Sono stati sviluppati vari metodi per l'analisi quantitativa di questi composti in matrici vegetali: colorimetria, gas cromatografia capillare (CGC), HPLC, cromatografia a scambio anionico (HPAEC), MALDI-TOF e utilizzo di kit enzimatici specifici. Tra i metodi analitici, sicuramente quello colorimetrico che determina il contenuto in fruttani dopo l'idrolisi a fruttosio e glucosio è tra i più popolari e maggiormente utilizzato per le analisi di routine. Tutti i metodi per via umida comunque richiedono: tempi di analisi lunghi, uso di solventi costosi e tossici, personale e quindi costi di analisi elevati. La spettroscopia NIR ampiamente utilizzata per analisi nel settore agro-alimentare, già applicata da vari autori per l'analisi dei fruttani in matrici vegetali risolverebbe molti dei problemi legati a queste determinazioni. In questo studio è riportato il modello NIR sviluppato per la determinazione quantitativa di questi composti in matrici vegetali di cereali.

Tabella 4 Parametri statistici delle equazioni di regressione usati per sviluppare il modello NIR e di validazione incrociata.

| Modelli  | <i>N</i> | Media | SD   | SEC  | R <sup>2</sup> | SECV | r <sup>2</sup> | $\lambda$ | Math  |
|----------|----------|-------|------|------|----------------|------|----------------|-----------|-------|
| Modello1 | 133      | 9.99  | 7.81 | 1.69 | 0.953          | 1.85 | 0.944          | 260       | 0,4,4 |
| Modello2 | 134      | 9.70  | 7.30 | 0.75 | 0.990          | 0.87 | 0.986          | 259       | 1,4,4 |
| Modello3 | 131      | 9.88  | 7.49 | 0.58 | 0.994          | 0.83 | 0.988          | 256       | 2,4,4 |
| Modello4 | 132      | 9.68  | 7.44 | 0.60 | 0.993          | 0.88 | 0.986          | 172       | "     |
| Modello5 | 125      | 9.22  | 6.96 | 0.58 | 0.993          | 0.77 | 0.988          | 172       | "     |
| Modello6 | 127      | 10.15 | 7.80 | 0.87 | 0.987          | 1.09 | 0.980          | 256       | "     |
| Modello7 | 127      | 9.76  | 7.57 | 1.13 | 0.978          | 1.26 | 0.972          | 172       | "     |

Figura 5 Verifica del modello di calibrazione NIR per la determinazione del contenuto in fruttani.





In tabella 4 sono riportati i parametri statistici delle equazioni di regressione usati per sviluppare il modello NIR e della validazione incrociata. La derivata seconda del log di  $1/R$  si è rivelato il trattamento matematico più idoneo per tutti i modelli sviluppati, sintetizzato in 3 termini, indicanti rispettivamente: il primo l'ordine della derivata, il secondo la lunghezza su cui la derivata è calcolata e il terzo il segmento di linearizzazione. I coefficienti di regressione multipla dei diversi modelli di calibrazione sviluppati sono compresi fra 0,95 per il Modello1 in cui il dato spettrale non è derivatizzato e 0,99 per quasi tutti gli altri Modelli per i quali sono state utilizzate le derivate di primo e secondo ordine. Gli errori di calibrazione vanno da 0,58 a 1,16 per i Modelli3 e 5 e il Modello1, rispettivamente. I valori dei parametri statistici delle validazioni incrociate sono dello stesso ordine di grandezza di quelli delle rispettive calibrazioni: gli errori di validazione incrociata variano tra 1,85 e 0,77, mentre i coefficienti di validazione incrociata sono compresi tra 0,94 e 0,99, rispettivamente per il Modello1 e il Modello5.

La figura 5 infine mostra la relazione ottenuta per un gruppo di campioni appartenenti alla stessa popolazione oggetto di studio ma non utilizzati nello sviluppo delle equazioni di calibrazione e selezionati per la loro verifica. Il coefficiente di correlazione semplice  $r^2$  tra il contenuto di fruttani nei campioni determinati in laboratorio e i corrispondenti stimati con la tecnica NIR è risultato pari a 0,99 figura 5, nella stessa anche l'equazione della retta di regressione semplice tra dato di laboratorio e stima NIR evidenzia una pendenza prossima all'unità.

I risultati ottenuti sono da considerarsi in perfetto accordo con quelli riportati da altri autori<sup>8,9</sup>. In questo esperimento la tecnica NIR si è dimostrata in grado di stimare il contenuto in fruttani su parti piante di diversi cereali autunno – vernini. Per estendere la validità di questo modello è necessario verificarlo e validarlo con altri materiali provenienti da altre località e modalità di allevamento differenziati.

### *Avena*

Nell'avena la cariosside è normalmente coperta di glume, che rappresentano circa il 25-35% del peso totale del seme. Alla maturazione del seme le glume non hanno alcuna funzione come tessuto metabolico, ma svolgono un ruolo importante a protezione della cariosside per le possibili rotture durante la trebbiatura e gli attacchi di funghi patogeni. Inoltre le glume devono essere rimosse prima che la cariosside di avena possa essere processata per usi alimentari o farmaceutici. Da questo punto di vista, le glume rappresentano una perdita di guadagno per queste industrie e quindi le avene senza glume

sono più convenienti e più apprezzate per questi specifici scopi. Se l'avena viene utilizzata per fini zootecnici, le glume hanno effetti benefici per l'alimentazione del bestiame, in modo più specifico per pecore e cavalli e per il contenuto in fibra, e sono paragonabili alla paglia dei cereali in termini di valore nutritivo, come contenuto proteico e energia disponibile. Uno specifico modello NIR è stato sviluppato per le frazioni delle fibre di glume di avena (*A. sativa* L.): fibra neutro detersa (NDF), fibra acido detersa (ADF) e lignina (ADL). I risultati indicano che la tecnica NIR può predire accuratamente la composizione delle fibre da glume di avena<sup>16</sup>.

Table 5. Parametri delle calibrazioni NIR relative ai costituenti delle glume di avena (proteine, componenti della fibra, ceneri)

| Constituenti    | Ncampioni | Media | SD   | SEC  | R <sup>2</sup> | SECV | r <sup>2</sup> | λ   | Tratt.Mat |
|-----------------|-----------|-------|------|------|----------------|------|----------------|-----|-----------|
| <i>Proteine</i> | 82        | 4.30  | 2.03 | 0.47 | 0.94           | 0.77 | 0.83           | 259 | 1,4,4     |
| <i>NDF</i>      | 79        | 77.31 | 7.64 | 1.75 | 0.92           | 2.47 | 0.87           | 173 | “         |
| <i>ADF</i>      | 86        | 38.84 | 5.99 | 1.29 | 0.95           | 1.56 | 0.93           | 173 | “         |
| <i>ADL</i>      | 89        | 2.92  | 1.95 | 0.49 | 0.94           | 0.59 | 0.91           | 173 | “         |
| <i>Ceneri</i>   | 82        | 5.87  | 1.81 | 0.37 | 0.94           | 0.50 | 0.89           | 173 | “         |

#### Bibliografia

1. P.C. Williams et al. "Influence of temperature on estimation of protein and moisture in wheat by near-infrared reflectance", *Cereal Chem.* 59 (1982) 473– 480.
2. E.W. Ciurczak, "Principles of near-infrared spectroscopy", in: D.A. Burns, E.W. Ciurczak (Eds.), *Handbook of Near-Infrared Analysis*, 2nd edition, Marcel Dekker Inc., New York/Basel, 2001, pp. 7 –18.
3. L. Bokobza "Origin of near-infrared absorption bands", in: H.W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, H.M. Heise (Eds.), *Near Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002, pp. 11 – 41.
4. T. Burger "Radiative transfer in disperse media—new procedures in spectroscopic infrared analysis", PhD thesis, Würzburg/Germany, 1998.
5. J.M. Olinger et al. "Theory of diffuse reflection in the NIR region", in: D.A. Burns, E.W. Ciurczak (Eds.), *Handbook of Near-Infrared Analysis*, 2nd edition, Marcel Dekker Inc., New York/Basel, 2001, pp. 19– 51.
6. J.J. Workman Jr. et al. "Commercial NIR instrumentation", in: D.A. Burns, E.W. Ciurczak (Eds.), *Handbook of Near-Infrared Analysis*, 2nd edition, Marcel Dekker Inc., New York/Basel, 2001, pp. 53– 70.
7. W.J. McCarthy et al. "Handbook of Near-Infrared Analysis", in: D.A. Burns, E.W. Ciurczak (Eds.), 2nd edition, Marcel Dekker Inc., New York/Basel, 2001, pp. 71– 90.
8. S. Kawata "Instrumentation for near-infrared spectroscopy", in: H.W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, H.M. Heise (Eds.), *Near Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002, pp. 43–74.

9. O. V. Brenna, et al. "Application of Near Infrared Reflectance Spectroscopy(NIRS) to the Evaluation of Carotenoids Content in Maize". *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2004, 52, 5577-5582.
10. I. Murray et al. "Chemical principles of near infrared technology". In *Near Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*; Williams, P. C., Norris, K., Eds.; AACC: St. Paul, MN, 1987; pp 17-34.
11. D. Burns et al. "Handbook of Near-Infrared Analysis" Marcel Dekker: New York, 1992.
12. B. G. Osborne et al. "Practical NIR spectroscopy applications in food and beverage analysis"; Longman Scientific and Technology: Harlow, UK, 1993.
13. H. W. Siesler et al. "Near-Infrared Spectroscopy"; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2002.
14. N. Berardo et al. "Rapid detection of kernel rots and mycotoxins in maize by near infrared reflectance spectroscopy". *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2005, 53, 8128-8134.
15. M. Carcea et al. "Use of near infrared reflectance spectroscopy for the determination of dietary fibre in maize kernels". *Abstract Book Dietary Fibre 2006*. Ed K. Ahlgren University of Helsinki. 2006, 108-109.
16. R. Redaelli et al. Prediction of fibre components in oat hulls by near infrared reflectance spectroscopy *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2007, 87, 580-585.