

Caratterizzazione di passate di pomodoro mediante GC-IMS e chemiometria

Nicola Barilaro¹, Geneva Rossetti², Vincenzo Di Martino¹, Stefania Carpio¹

¹Ministero dell'Agricoltura, della sovranità alimentare e delle foreste - Dipartimento dell'Ispektorato centrale della tutela della qualità e della repressione frodi dei prodotti agroalimentari - TERR II
²Università degli Studi di Padova - Dipartimento di Medicina Animale, Produzioni e Salute (MAPS)



Introduzione

L'Italia è uno dei maggiori produttori al mondo di pomodoro fresco destinato alle conserve e tra i primi Paesi per la produzione di conserve a base di pomodoro. Il prodotto maggiormente acquistato è la passata di pomodoro (Fig.1) ed il suo mercato risulta essere di grande interesse economico. Pertanto, le passate di pomodoro di origine italiana sono soggette a possibili azioni fraudolente come l'utilizzo di materie prime di scarsa qualità spesso provenienti anche dall'estero. Al riguardo, al fine di tutelare sia la qualità che la sicurezza dei prodotti a base di pomodoro, nasce l'esigenza di trovare metodi analitici capaci di caratterizzarli il più possibile e che favoriscano l'ottimizzazione e l'efficiamento dei controlli.

Obiettivo del lavoro

Il presente lavoro si pone l'obiettivo di verificare, per mezzo di tecniche chemiometriche, se l'analisi della componente volatile, eseguita in gascromatografia accoppiata alla mobilità ionica (tecnica GC-IMS, strumentazione *FlavourSpec®*), possa essere utile impiegata al fine ottenere una profilazione delle passate di pomodoro e/o una discriminazione dei campioni in funzione di caratteristiche geografiche, varietali o di produzione.

Campioni

Annualmente, il Dipartimento dell'Ispektorato centrale della tutela della qualità e della repressione frodi dei prodotti agroalimentari (MASAF-ICQRF) preleva una serie di campioni di prodotti a base di pomodoro al fine di costituire una banca dati analitica. Si tratta di campioni testimone di cui sono note le informazioni di coltivazione del pomodoro e di trasformazione.

Il lavoro è stato eseguito su 92 campioni di passata di pomodoro di sicura origine italiana afferenti alla Banca Dati Pomodoro ICQRF relativa all'anno 2021. I campioni in questione, sono stati prelevati dagli Ispettorici ICQRF presso quattro stabilimenti e si differenziano per Regione di origine del pomodoro, varietà e sito produttivo.

GC-IMS

Metodo Analitico

- 2g di passata di pomodoro sono introdotti nella vial e posti ad una temperatura di incubazione di 40°C per 8 minuti.

Condizioni cromatografiche

Tempo (min)	Drift flow (ml/min)	Carrier flow (ml/min)
0	75	2
2	75	2
28	75	8
32	75	20
34	75	2

Si tratta di un gascromatografo accoppiato ad un rivelatore di massa a mobilità ionica che può rilevare le sostanze organiche volatili provenienti da uno spazio di testa statico generato in condizioni standardizzate. Tali sostanze, come alcoli, aldeidi, chetoni, acidi alogenati (che sono responsabili degli "odori" quando percepiti dall'olfatto umano), vengono caricate elettricamente e rilevate da una piastra di Faraday posta all'estremità del rivelatore (*drift tube*). Successivamente alla separazione gascromatografica, il tempo di arrivo al rivelatore (*tempo di drift*) permette una ulteriore separazione. Si ottiene un cromatogramma che riporta il tempo di ritenzione in funzione del *tempo di drift* e dell'intensità del segnale (Esempi di cromatogrammi sono riportati nel box a destra, il procedimento analitico nel box a sinistra).

Esempi di cromatogrammi CG-IMS relativi ai campioni di passata di pomodoro analizzati³

I campioni mostrano differenze compositive evidenziate dalla diversa distribuzione dei segnali, sia in termini della presenza delle diverse sostanze che nelle loro intensità.

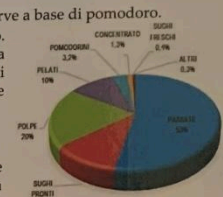
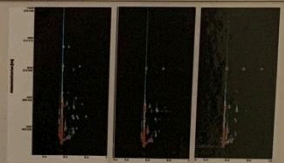


Fig. 1 - Quota delle vendite al dettaglio nella stagione commerciale 2021/2022 (1)

Regione	Stabilimento di produzione della passata				Totale
	A1	A2	B	C	
Basilicata	3	3	12		18
Campania	9	3			12
Lazio	12	3			15
Molise	6	3			9
Piemonte				9	9
Puglia	12	3	14		29
Totale	42	12	29	9	92

Tabella 1 - Numero dei campioni per Regione di coltivazione del pomodoro e Stabilimento di produzione della passata

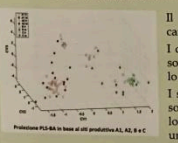
Varietà del pomodoro	Regione di coltivazione del pomodoro					Totale
	Basilicata	Campania	Lazio	Molise	Puglia	
5108	3	9	6	7		25
Taylor	13				9	22
Totale	13	9	6	16	9	47

Tabella 2 - Numero dei soli campioni, per Regione di coltivazione del pomodoro, relativi alle varietà maggiormente presenti.

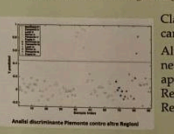
Elaborazioni chemiometriche

L'analisi dei dati ha seguito un approccio *untarget*. Sulla matrice dei dati ottenuta dai risultati analitici integrati con le informazioni sui campioni, sono state eseguite diverse elaborazioni chemiometriche. Principalmente, è stata eseguita la PLS-DA (Partial Least Squares - Discriminant Analysis) in funzione del sito produttivo, su base regionale e sulle due varietà di pomodoro numericamente più popolose (5108 e Taylor).

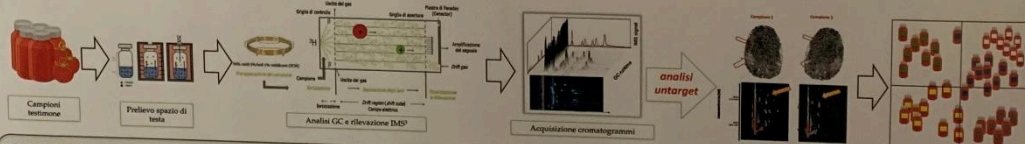
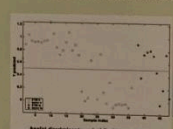
PLS-DA in base allo stabilimento di produzione



PLS-DA in base all'origine regionale del pomodoro



PLS-DA in base alla varietà del pomodoro



Conclusioni:

- Dall'applicazione di modelli chemiometrici alle analisi in GC-IMS sulle passate di pomodoro, si può affermare che emergono degli evidenti elementi caratterizzanti:
 - ✓ L'analisi mostra una buona capacità discriminante per la differenziazione in base agli stabilimenti di produzione. Questo parametro risulta essere quello che maggiormente caratterizza la composizione della frazione volatile nel prodotto.
 - ✓ La caratterizzazione in funzione della Regione di coltivazione del pomodoro ha dato buoni risultati per i campioni provenienti dalla Regione Piemonte, riuscendo a classificare i campioni provenienti da quest'ultima rispetto agli altri. Per le altre Regioni le elaborazioni effettuate mostrano capacità discriminanti meno marcate.
 - ✓ Il metodo discrimina piuttosto bene le varietà di pomodoro considerate.

Sviluppi futuri

Lo step successivo dello studio sarà necessariamente l'identificazione delle sostanze che determinano le classificazioni espresse (analisi target) al fine dell'identificazione di marcatori specifici per il raggiungimento degli obiettivi prefissati.

Strumentazione: *FlavourSpec®* - G.A.S. Camsbach (in analytische chemie) GmbH
 Colonne: 90% Methylsil 5% phenyl 1% siloxane, 50m
 Riferimenti: 1. SIMA, "Tecnologie Conserva Pomodoro: Istituto di Ricerca per il Mercato Agricolo, Dicembre 2001".
 2. SIMA, "Piani conservi di pomodoro: Istituto di Ricerca per il Mercato Agricolo, Dicembre 2002".
 3. Chemseddin, G.A.S. FlavourSpec®: User Manual Version 4.01, Settembre 2003.
 4. R. Mehta, "Chemometric Methods in Chromatography", Central Analytical Chemistry, v. 4, 2008.