

ENTE NAZIONALE RISI
CENTRO RICERCHE SUL RISO
LABORATORIO CHIMICO MERCEOLOGICO

Cinzia Simonelli – Mauro Cormegna

SPECIALE ANALISI

Quaderno n°17

Ente Nazionale Risi
Centro Ricerche sul Riso
Laboratorio Chimico Merceologico
Strada per Ceretto, 4
27030 Castello d'Agogna (PV), Italia
Anno 2017



Introduzione

Il riso è un cereale consumato in tutto il mondo e apprezzato per la sua versatilità nell'uso in cucina. Il concetto di "qualità del riso" è molto complicato da definire in quanto varia da Paese a Paese. Esso è infatti legato alla tipologia di preparazione che viene effettuata e sebbene vi siano delle caratteristiche quali la crescita, la resistenza alle malattie, la buona resa alla lavorazione, comunque sempre apprezzate, la singola tipologia di consumatore può dare enfasi a peculiarità diverse a seconda della sua tradizione culinaria.

Il riso è un cereale che viene consumato essenzialmente bollito come grano intero e proprio le sue apprezzate proprietà variano a seconda delle etnie e delle aree geografiche di appartenenza dei consumatori.

Nel Laboratorio Chimico Merceologico dell'Ente Nazionale Risi, si analizzano le diverse varietà di riso sia da un punto di vista merceologico, che chimico e si opera il continuo processo di verifica e validazione di metodiche analitiche nuove o consolidate nel tempo, al fine di garantire il soddisfacimento delle richieste dei committenti.

A tale scopo, nel corso degli anni 2014-2016, sulla testata Il Risicoltore, il Laboratorio ha proposto una rassegna esaustiva, ma molto schematica in merito a tutte le tipologie di caratterizzazione che vengono condotte, denominata "Speciale Analisi". Si vuole in questo ambito raggruppare tutti gli articoli per fornire una pubblicazione unica agli utenti che possono trovare una risposta pratica a domande in campo analitico specifiche su riso.

Buona lettura!

Il Laboratorio Chimico Merceologico



Indice

Biometrie nel riso	pag. 1
Il Contenuto di amiloso	pag. 4
La “Consistenza” del Riso cotto, ovvero “Resistenza all’Estrusione”	pag. 7
Collosità del Riso dopo cottura	pag. 10
Il Tempo di Gelatinizzazione del Riso	pag. 13
Il Contenuto Proteico del Riso	pag. 16
Il Contenuto di Grassi del Riso	pag. 19
Il Contenuto di Umidità nel Riso	pag. 23
Il Contenuto di Ceneri nel Riso	pag. 27
Analisi micro visco-amilografica	pag. 31
Il comportamento in cottura del riso	pag. 35
Metalli Pesanti nel Riso: aspetti Chimici ed Analitici	pag. 38
Aromaticità del Riso	pag. 43
Grani Cristallini e Tipo di Perla	pag. 45
I Difetti del Granello di Riso	pag. 49
Il Controllo della Qualità del dato Analitico	pag. 56
Il LCM coordina l’attività di normazione del GL Riso in UNI.....	pag. 60
Il dato analitico certo? Con l’incertezza!!	pag. 63
...per approfondire l’argomento	pag. 65
Ringraziamenti	pag. 69





Biometrie del Riso

In cosa consiste?

Con “determinazione delle biometrie” si intende la determinazione della lunghezza, larghezza e dello spessore del granello.

Perché si determina?

La determinazione della lunghezza e della larghezza è di fondamentale importanza

per il riso in quanto grazie a questi due parametri e al loro rapporto (lunghezza/larghezza) ne viene definita la classificazione merceologica in base al Reg. UE 1308/2013 in tondo, medio, lungo A e lungo B (come schematizzato in Tabella 1).

Tabella 1 – Classificazione del riso in funzione delle caratteristiche biometriche

CLASSIFICAZIONE	LUNGHEZZA (L)	RAPPORTO LUNGHEZZA/LARGHEZZA (L/l)
Tondo	$L \leq 5,2 \text{ mm}$	$L/l < 2$
Medio	$5,2 \text{ mm} < L \leq 6.0 \text{ mm}$	$L/l < 3$
Lungo A	$L > 6 \text{ mm}$	$2 < L/l < 3$
Lungo B	$L > 6 \text{ mm}$	$L/l \geq 3$

Sia i parametri di lunghezza e larghezza che lo spessore sono inoltre di grande importanza per la regolamentazione dei risi DOP e IGP come previsto dai singoli Disciplinari.

Come si determina?

Il laboratorio ha scelto di effettuare la determinazione analitica seguendo le modalità descritte nella Norma UNI EN ISO 11746:2012 (ovvero una normativa internazionale) che prevede l’analisi in doppio su 100 grani di riso.

Il metodo nasce come norma italiana (UNI 11106) a seguito del lavoro del gruppo di lavoro “Riso” in ambito UNI e grazie ai circuiti interlaboratorio organizzati da UNI e ENR. Il metodo è stato quindi proposto ed accettato in ambito internazionale dopo uno studio che ha coinvolto diversi Paesi in tutto il mondo.

Una volta conteggiati tramite contatore automatico, i 100 grani vengono analizzati tramite analizzatore di immagini

WinSEEDLE (Figura 1) per fornire i risultati di lunghezza e larghezza. Il sistema è dotato di uno speciale scanner che acquisisce in contemporanea l’immagine dei grani e ne determina, con apposito software, i due parametri dimensionali fornendone la media e il rapporto. È poi possibile estrapolare, per eventuali ulteriori indagini, i singoli dati di lunghezza e larghezza su ogni rispettivo chicco.

Lo spessore viene invece determinato tramite micrometro (Figura 2) seguendo sempre il metodo normato (analisi in doppio su 100 grani).

...alcuni risultati

Considerando alcuni dati biometrici (lunghezza e larghezza) di varietà storiche, è possibile costruire un grafico in cui le varietà sono raggruppate per gruppi di appartenenza riportando il rapporto L/l in funzione della lunghezza dei grani (Grafico 1).



Figura 2 – Contasemi e micrometro utilizzato per la determinazione dello spessore del granello



Il Contenuto di Amilosio

In cosa consiste?

Il riso è composto principalmente da amido (carboidrato) nelle sue due componenti: l'amilosio (costituito da un polimero con struttura molecolare lineare) e l'amilopectina (polimero a catena ramificata), rappresentate in Figura 3. L'analisi consiste nel determinare la sola componente lineare, definendo il risultato come percentuale di amilosio (più precisamente, come spiegato più avanti: *amilosio apparente*).

Perché si determina?

Conoscere il contenuto di amilosio significa avere importanti informazioni sul comportamento in cottura e sulla masticazione del granello di riso. Risi ad

elevato contenuto di amilosio sono caratterizzati da un'elevata consistenza e una bassa collosità dopo cottura e sono quindi indicati, ad esempio, per l'impiego come insalate di riso. Viceversa risi a basso contenuto di amilosio possiedono bassa consistenza ed elevata collosità e si prestano ad altre preparazioni culinarie.

La percentuale di amilosio è una proprietà che risulta quindi di primario interesse per genetisti e industria del seme, nell'ottica dell'inserimento nel mercato di nuove varietà e del miglioramento genetico delle stesse.

In base al contenuto di amilosio è possibile effettuare una classificazione dei risi:

Tabella 2 – Classificazione del riso in funzione del contenuto di amilosio

CLASSIFICAZIONE	CONTENUTO DI AMILOSIO (g/100g)	TIPO DI RISO
Riso glutinoso o waxy	0 – 4	Varietà glutinose coltivate principalmente nel sud-est dell'Asia
Riso con amilosio molto basso	5 – 9	Varietà glutinose e di tipo <i>japonica</i>
Riso con amilosio basso	10 – 19	Varietà a granello tondo e medio
Riso con amilosio medio	20 – 24	Principalmente varietà a granello medio o lungo di tipo A
Riso con amilosio elevato	> 24	Varietà di tipo indica (granello lungo B)

Il contenuto di amilosio rientra, inoltre, come parametro discriminante, nel Disciplinare di Produzione del Riso Nano Vialone Veronese IGP.

Come si determina?

Il laboratorio ha scelto di effettuare la determinazione analitica seguendo le modalità descritte nella Norma UNI EN ISO 6647-1:2008 (ovvero una normativa internazionale) che prevede l'analisi colorimetrica del complesso formato tra

l'amilosio e una soluzione iodio/iodurata a un pH di reazione pari a 4.5-4.8, misurando l'assorbanza a 720 nm. Lo strumento utilizzato per l'esecuzione analitica è uno spettrofotometro UV-VIS (Figura 4) mediante il quale viene preliminarmente tracciata una curva di taratura con campioni a contenuto noto di amilosio e costruita con amilosio di patata e amilopectina (ottenuta da una varietà di riso *waxy*).



Si parla, come accennato prima, di *amilosio apparente* in quanto la tecnica analitica colorimetrica permette di sviluppare una colorazione caratteristica sulle catene lineari di amilosio; tal volta anche l'amilopectina presenta catene laterali che possono reagire, seppur in piccola entità, creando anch'esse uno sviluppo di colorazione. Non si tratta di una

determinazione dell'amilosio "assoluto", ma anche di piccole tracce di amilopectina.

...alcuni risultati

In Grafico 2 sono riportate alcune varietà italiane con i loro contenuti di amilosio, suddivisi per cromia in base alla classificazione riportata in Tabella 2.

Figura 3 – struttura dell'amilosio (a catena lineare) e dell'amilopectina (a catena ramificata)

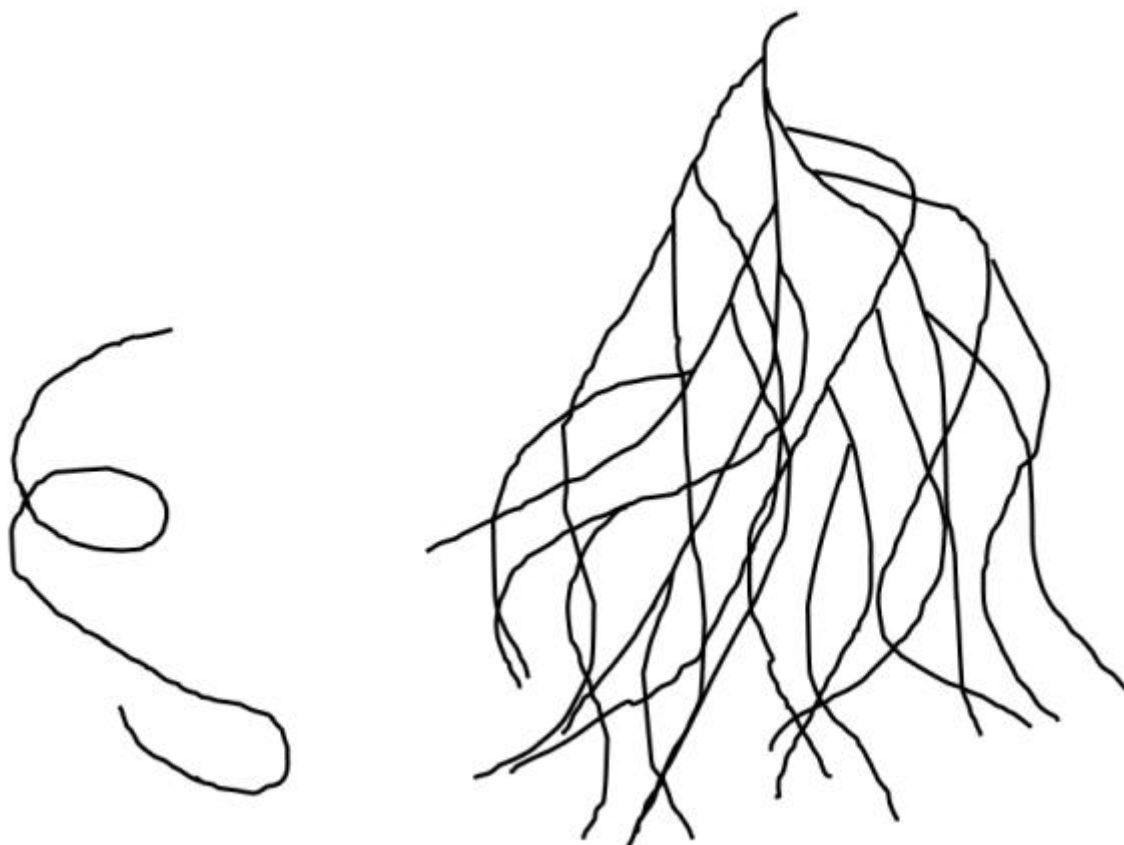
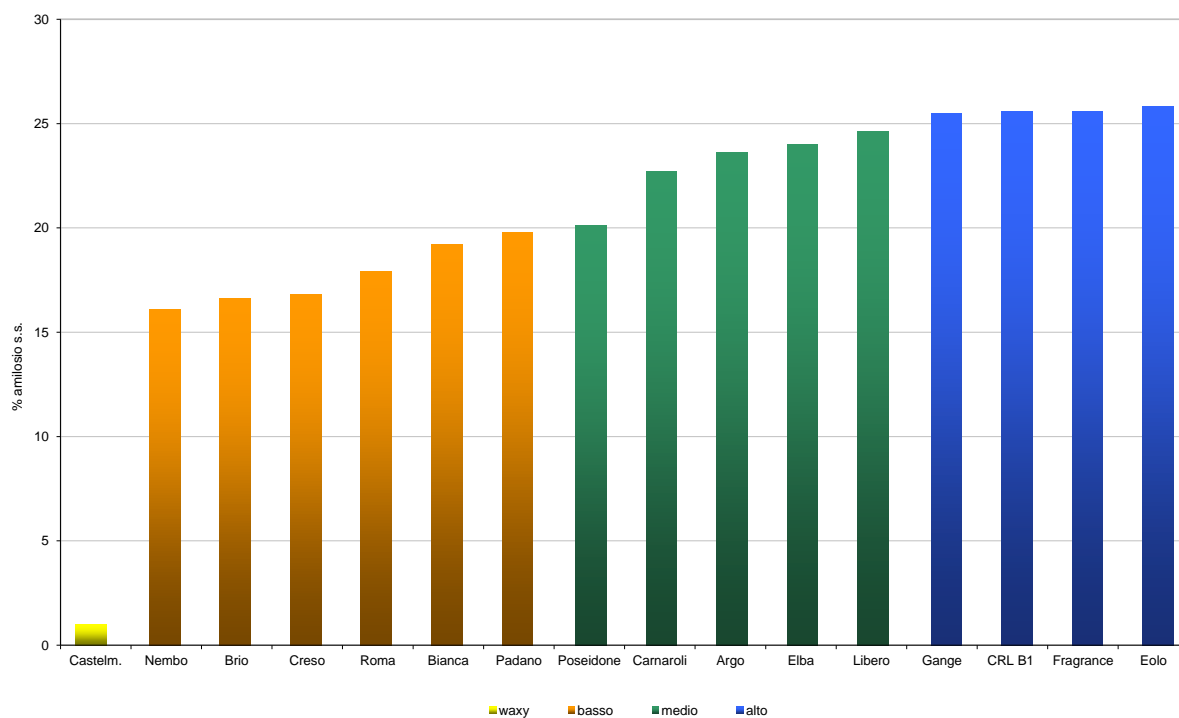


Figura 4 – spettrofotometro UV-VIS utilizzato nella determinazione dell'amilosio



Grafico 2 – distribuzione del contenuto di amilosio in alcuni campioni di riso



La “Consistenza” del Riso cotto, ovvero “Resistenza all’Estrusione”

Viene presa in considerazione un’analisi di particolare importanza per la caratterizzazione del riso: la “consistenza” del granello dopo cottura. Essa, unitamente alla collosità, rappresenta quelle che vengono definite “analisi reologiche” o, con termini anglosassoni “*instrumental texture analysis*” cioè una procedura analitica che sottopone il campione a condizioni note di sforzo e deformazione in modo controllato, dalla quale possono esserne rilevate particolari caratteristiche fisiche. Nel titolo si è evidenziata la duplice denominazione dell’analisi in quanto, inizialmente, la metodica da seguire, era rappresentata da una Norma italiana emessa da UNI che riportava il termine consistenza, successivamente, il recepimento della stessa in ambito internazionale come Norma ISO, ha comportato la più corretta definizione della consistenza, come “resistenza all’estrusione”. Tuttavia, per consuetudine, continueremo a chiamarla consistenza.

Cosa descrive?

La consistenza rappresenta la forza necessaria ad estrarre un quantitativo standardizzato di riso cotto, posto in una cella di compressione, attraverso un piatto forato, tramite un pistone in movimento verticale a velocità costante. Il valore di forza viene espresso in kg/cm^2 .

Perché si determina?

Il riso, quale alimento, può essere caratterizzato in modo esaustivo attraverso analisi sensoriali condotte con panel di giudici addestrati. Sicuramente queste analisi forniscono un copioso numero di

informazioni ma, spesso, sono lunghe e costose. Per avere un’idea rapida del comportamento, durante il consumo, come riso cotto, è possibile condurre analisi di tipo strumentale, in particolare la consistenza (del tutto assimilabile al parametro sensoriale “masticabilità”) e la collosità (analogo al parametro sensoriale “adesività”).

La consistenza è direttamente proporzionale al contenuto di amilosio, ovvero risi ad elevato contenuto di amilosio possiedono elevata consistenza e viceversa. La conoscenza del valore di consistenza di una determinata varietà di riso è di grande interesse per svariati soggetti: il consumatore, in quanto permette di individuare il tipo di riso più idoneo ad una certa preparazione culinaria; l’industriale, che è in grado di differenziare i propri prodotti in base al comportamento in cottura; il selezionatore, che può indirizzare le sue scelte varietali anche in funzione delle esigenze del mercato e dei consumatori.

Come si determina?

Il laboratorio chimico merceologico per la determinazione analitica utilizza il metodo riportato nella norma UNI EN ISO 11747:2012. La procedura consiste nel sottoporre a cottura a vapore un quantitativo fisso di riso lavorato (20 g), in acqua distillata (38 ml) per un tempo fisso, uguale per tutti i tipi di riso (20 minuti più 10 minuti a fonte di calore spenta). Dopo la cottura, singole porzioni di 17 g di riso, lasciate preventivamente raffreddare a temperatura ambiente, vengono sottoposte alla determinazione analitica,



condotta tramite analizzatore di struttura SMS TA.XT plus (Figura 5).

Per l'esecuzione del test, la porzione di riso cotto viene introdotta all'interno di una cella di Ottawa modificata, il pistone viene quindi fatto scendere alla velocità costante di 10 cm/min., registrando in continuo la forza applicata durante l'estrusione della massa di riso. Il valore medio della forza applicata durante la fase corrispondente al

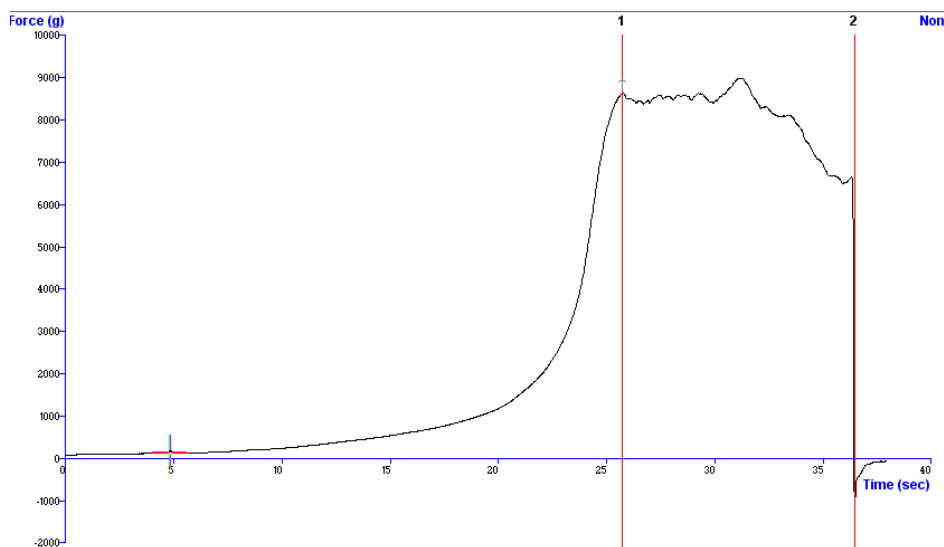
plateau del diagramma di estrusione rappresenta la consistenza del riso cotto (Figura 6).

Il dato numerico che rappresenta la consistenza è la media di 6 determinazioni analitiche. Il laboratorio fornisce il valore finale di consistenza calcolando la media di 2 analisi condotte in tempi diversi (in totale 12 determinazioni analitiche).

Figura 5 – Strumento per la determinazione della consistenza su un riso cotto



Figura 6 – Tipico profilo della forza applicata durante l’estrusione del riso cotto

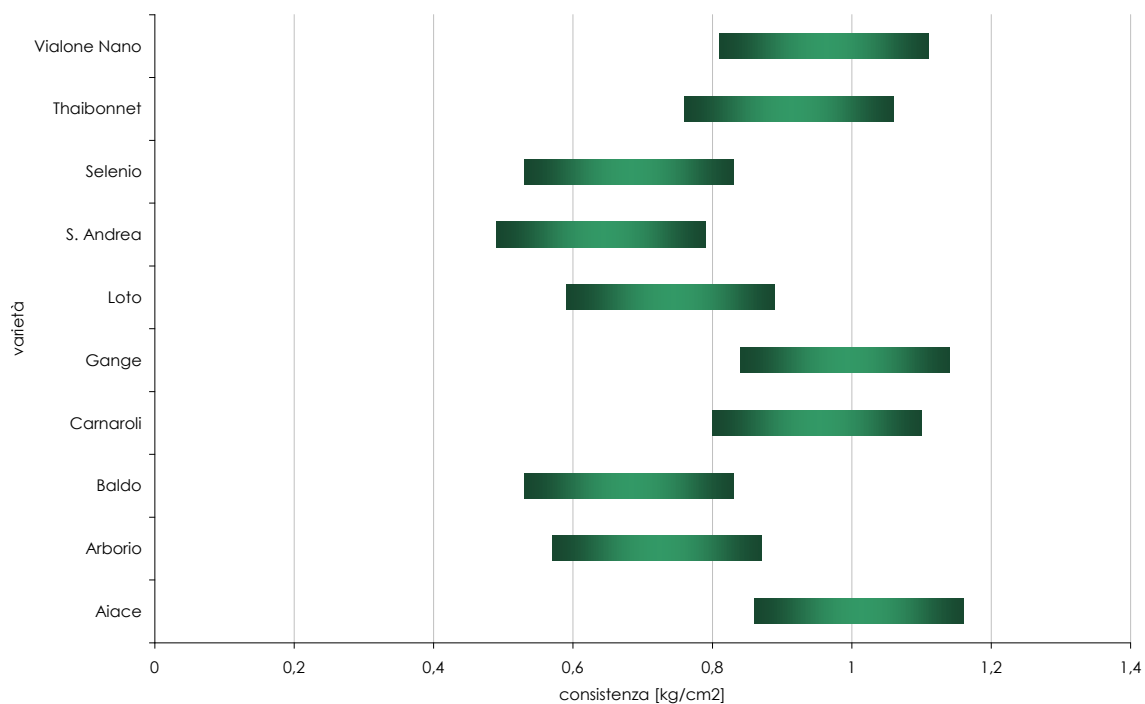


...alcuni risultati

Nel Grafico 3 sono riportate alcune varietà italiane con i range entro cui si trovano i

valori di consistenza, tenendo conto dei risultati di diverse annate di coltivazione.

Grafico 3 – varietà con le consistenze caratteristiche (range)



Collosità del Riso dopo cottura

Un'analisi di particolare importanza per la caratterizzazione del riso è la collosità del riso che, unitamente alla consistenza, rappresenta quelle che vengono definite "analisi di *texture*".

In cosa consiste?

La collosità rappresenta il lavoro necessario a staccare due piastre tra le quali è collocata una massa fissa di riso cotto. La determinazione viene effettuata secondo un metodo messo a punto dal LCM (MP14) che trae spunto da un articolo di *Mossman* (1983); viene espressa in g.cm.

Perché si determina?

Le analisi strumentali di consistenza e collosità sono una rapida alternativa alle analisi sensoriali condotte con panel di giudici addestrati.

Si assume che l'adesione alle labbra sia una misura della collosità del riso; essa è correlata anche con il cosiddetto *toothpull*, il lavoro necessario per riuscire a staccare le mascelle fra di loro, durante la masticazione (trazione in bocca), e il *toothpack*, la quantità di prodotto che riempie gli spazi fra le corone dentarie e lì rimane al termine della masticazione (denti impastati).

La collosità è inversamente proporzionale al contenuto di amilosio, ovvero risi ad elevato contenuto di amilosio possiedono elevata consistenza e vice versa.

La collosità è parametro che discrimina molto bene le peculiarità varietali e, all'interno della stessa varietà, possono essere emergere differenze legate alla coltivazione in differenti areali. Ad esempio in Grafico 4 è riportato un grafico tratto da uno studio condotto dal laboratorio in merito a diverse varietà coltivate in

Baraggia (zona A) e a Castello d'Agogna (zona B).

Come si determina?

Il LCM applica il metodo interno accreditato MP14 per la determinazione analitica. Il metodo consiste nel sottoporre a cottura a vapore un quantitativo fisso di riso lavorato (8 g), additivandolo con acqua distillata (12 ml) per un tempo fisso uguale per tutti i tipi di riso (20 minuti più 10 minuti a fonte di calore spenta). Singole porzioni di 2 g di riso cotto l'una, lasciate preventivamente raffreddare a temperatura ambiente, vengono sottoposte alla determinazione analitica, condotta tramite analizzatore di struttura TA.XT plus (Figura 7).

Per l'esecuzione del test, la porzione di riso cotto viene posta tra le due piastre di acciaio della sonda. Il pistone viene avvicinato al campione di riso con velocità costante (0.5 cm/min); la forza di compressione aumenta fino ad arrivare a 640 g e la discesa del pistone si blocca per 10 secondi. Il riso cotto inizia a deformarsi e ad allargarsi sul piatto inferiore, mentre la tensione diminuisce. Il pistone inizia quindi a salire e viene registrata la forza opposta dal campione di riso cotto al distacco delle due superfici. La collosità rappresenta il lavoro (espresso in g.cm) necessario per separare base e pistone. Il risultato analitico è dato dalla media di 8 determinazioni.

...alcuni risultati

In Grafico 5 sono riportate alcune varietà italiane con i *range* di collosità entro cui si trovano i valori, tenendo conto delle diverse annate di coltivazione e zone.



Grafico 4 – varietà coltivate in diversi areali

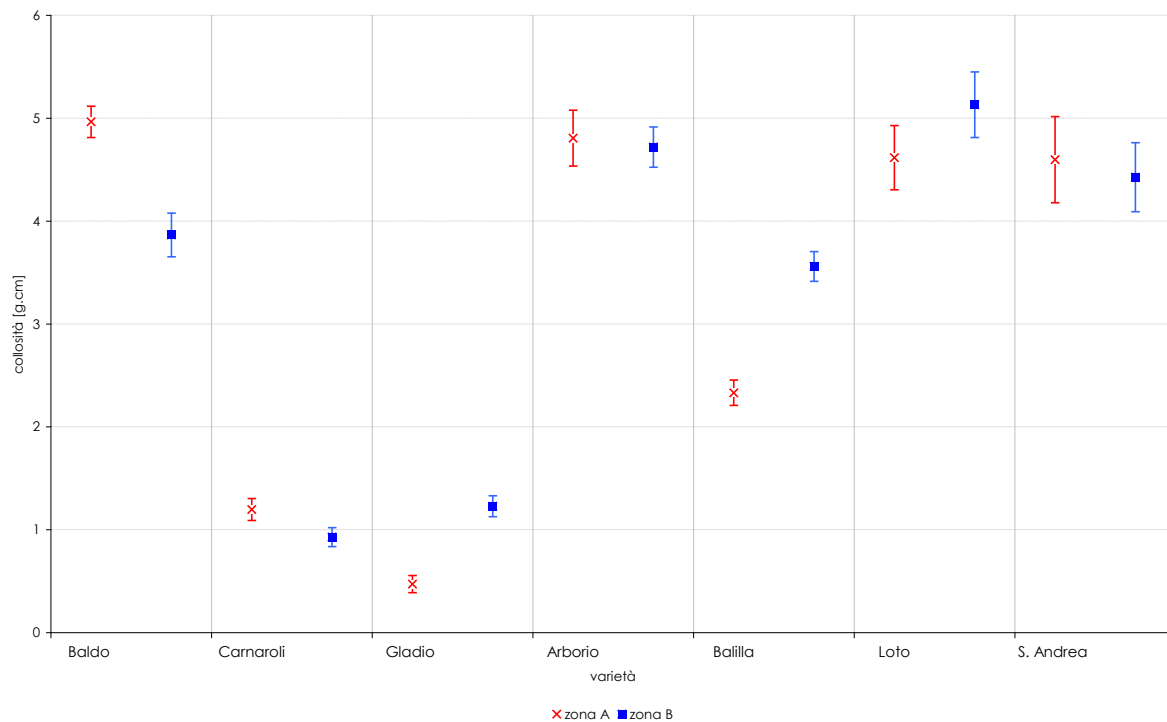


Grafico 5 – varietà con le collosità caratteristiche (range)

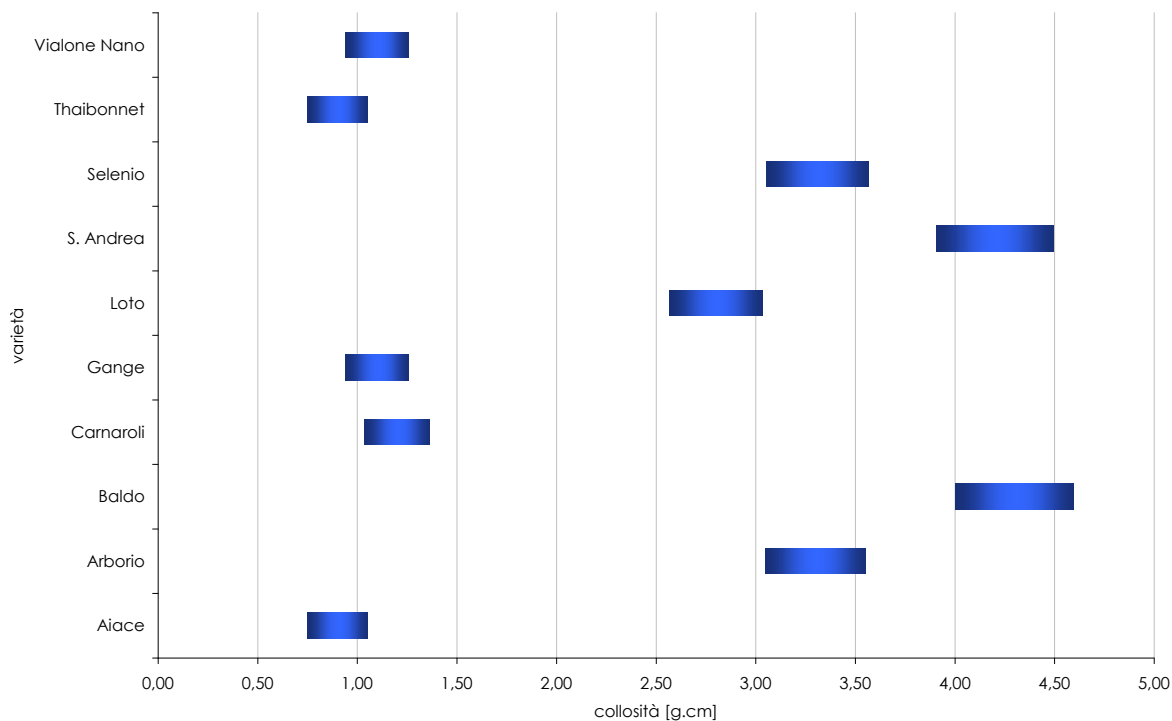


Figura 7 – Strumento per la determinazione della collosità su un riso cotto



Il Tempo di Gelatinizzazione del Riso

Viene ora presa in esame un'analisi molto significativa per il riso e per le sue proprietà di cottura: il tempo di gelatinizzazione (o gel-time).

In cosa consiste?

Il fenomeno della gelatinizzazione dell'amido in ambiente acquoso a caldo è descritto come una sorta di reazione chimica in cui i granuli di amido dallo stato non gelatinizzato si trasformano in gel. Esso è influenzato da diversi fattori, come il tempo, la temperatura e altre componenti (umidità, sale, zuccheri, lipidi, ...).

Fisicamente, l'amido del riso è costituito da strutture in parte amorfe e in parte cristalline, la gelatinizzazione inizia proprio nelle prime, per poi estendersi a tutto il resto del granello.

Il tempo di gelatinizzazione è definito come il tempo necessario affinché il 90% dei granelli passi dallo stato originario a quello di gel. La gelatinizzazione è un processo fisico di idratazione che conferisce uno stato simile alla gelatina, tipico dei colloidi coagulati, che viene appunto chiamato "gel". Lo stato di gel è la condizione raggiunta come conseguenza della gelatinizzazione: visivamente il granello risulta completamente trasparente e non persistono più granuli bianchi o opachi. Il test si svolge tramite l'osservazione, a diversi tempi di cottura, di 10 granelli di riso, attraverso due lastre di vetro, tra le quali vengono schiacciati con forza. Vedi Figure 8 e 9.

Il tempo di gelatinizzazione è correlato con il processo di idratazione dell'amido quando il riso viene cotto in acqua a temperatura elevata. Questo processo, dapprima lento e poi veloce, induce un

cambiamento irreversibile nella struttura fisica dell'amido. I suoi granuli cristallini diventano colloidali, perdendo completamente ogni carattere di cristallinità.

Perché si determina?

L'analisi relativa alla determinazione del tempo di gelatinizzazione è una delle determinazioni "tradizionali" effettuate su riso che ne fornisce un'idea diretta del comportamento in cottura. Il tempo di gelatinizzazione è infatti correlato al tempo di cottura.

Come si determina?

Il LCM applica il metodo normato accreditato UNI ISO 14864:2004 per la determinazione analitica. Alla base di tale metodica ufficiale vi è il metodo Ranghino, messo a punto presso l'Ente Nazionale Risi e pubblicato nel 1966.

Allo scopo di determinare il tempo necessario per ottenere la gelatinizzazione dell'amido mediante cottura, i grani di riso interi sono versati nell'acqua al momento dell'ebollizione. Dopo 10 minuti e di minuto in minuto, 10 grani di riso sono prelevati e schiacciati tra due vetrini per l'osservazione. Il tempo di gelatinizzazione è, pertanto, misurato e definito quando scompare ogni traccia opaca della birifrangenza dei granuli di amido nel 90% dei grani di riso. È determinato mediante estrapolazione grafica effettuata sulla curva costruita mettendo in correlazione il tempo di cottura e la percentuale dei granelli gelatinizzati.

... alcuni risultati

Al fine di valutare l'esistenza di correlazione tra il tempo di gelatinizzazione e il tempo di cottura delle singole varietà di riso, si è effettuato un lavoro di confronto.



Per ogni varietà è stato determinato il gel-time secondo il metodo normato e il tempo di cottura (CT) tramite panel di assaggiatori in due laboratori distinti (ENR e ERSAF). I risultati, in forma grafica, sono riportati in Grafico 6. È possibile notare che il gel time è sempre più elevato rispetto al tempo di cottura ritenuto "ottimale"; la differenza va da un minimo di 2 minuti (Carnaroli) fino ad un massimo di circa 8 minuti (Aiace). Un'idea indicativa del tempo di cottura del

riso "al dente" può essere data dal "gel time meno il 20%" (CT 20%). Solo per la varietà Baldo, tra quelle considerate nello studio, si ha un'elevata deviazione tra il CT sperimentale da panel e quello calcolato (CT 20%).

Si è rilevato, per le varietà italiane, un gel time compreso in un *range* dai 14 ai 24 minuti.

Figura 8 – granelli non ancora completamente gelatinizzati

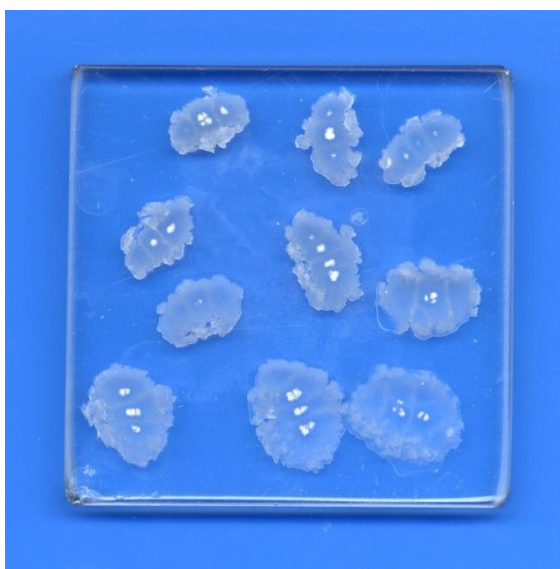


Figura 9 – granelli completamente gelatinizzati

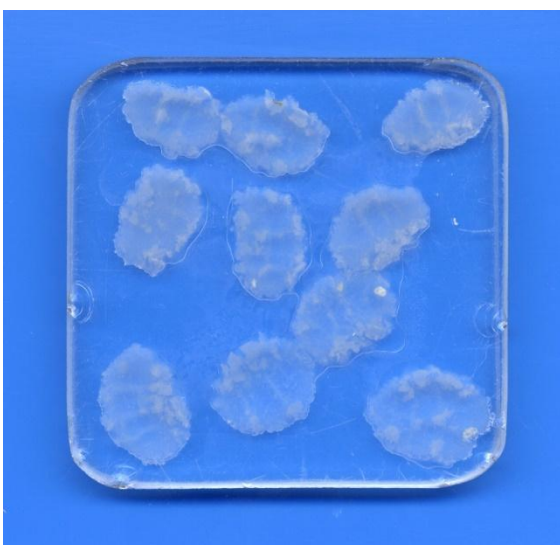
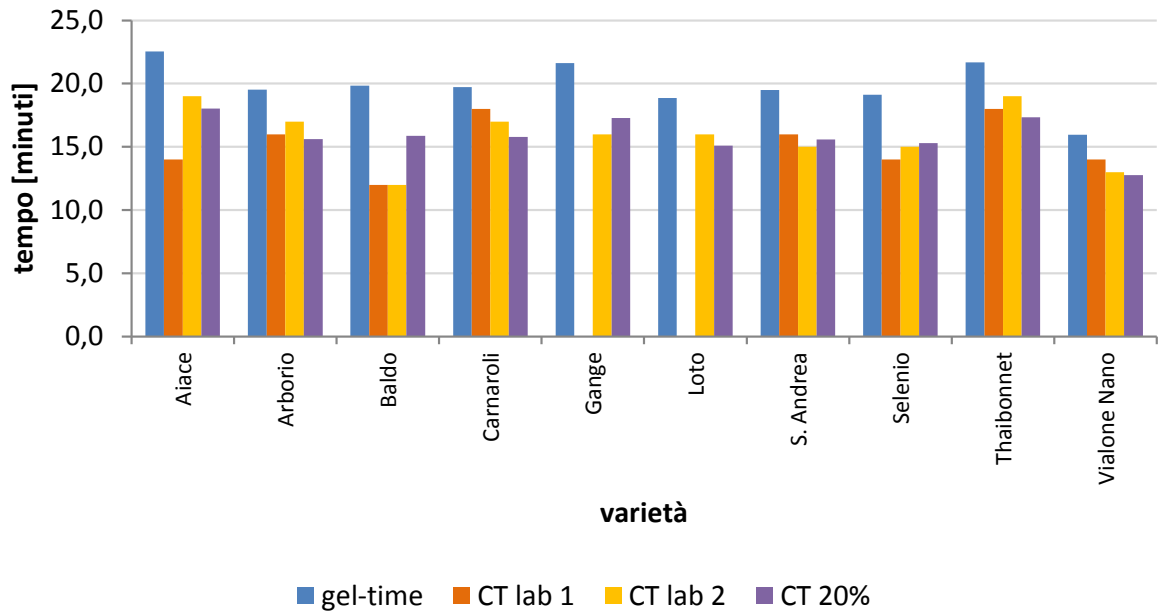


Grafico 6 – tempo di gelatinizzazione e tempo di cottura a confronto



Il Contenuto Proteico del Riso

Si prende ora in considerazione una determinazione analitica il cui risultato è riportato nelle etichette nutrizionali: il contenuto di proteine (o, con linguaggio più chimico, il contenuto di sostanze azotate).

In cosa consiste?

Il granello di riso lavorato è costituito principalmente da carboidrati (circa l'80%), prevalentemente amido, nelle sue due forme, amilosio e amilopectina (di cui già si è parlato nel capitolo "Il Contenuto di Amilosio"), a cui si accompagnano altri costituenti, in quantità più modeste, come le proteine (circa il 7%), i lipidi (circa lo 0.5%), l'acqua (circa il 12%) e costituenti minori quali le vitamine, i microelementi e gli oligoelementi.

Le proteine sono macromolecole biologiche, formate da una o più catene amminoacidiche che contengono al loro interno un gruppo funzionale amminico (un composto dell'azoto). Per questo, infatti, nella metodologia di analisi delle proteine, si esegue la determinazione del contenuto di azoto come elemento chimico e, attraverso la moltiplicazione con l'appropriato fattore di correzione (che per il riso è 5.95), si ottiene la percentuale proteica.

Perché si determina?

Conoscere il quantitativo delle sostanze proteiche, che vengono assunte, può essere importante per diverse finalità. Ad esempio un consumatore consapevole troverà sicuramente utile conoscere quante proteine ingerisce mangiando un certo quantitativo di riso; oppure un venditore può ritenere strategico riportare

sull'etichetta nutrizionale, da apporre sulla confezione di vendita, l'indicazione del tenore proteico ed, eventualmente, la percentuale degli amminoacidi essenziali contenuti. Ancora un agricoltore o uno sperimentatore, proprio per scopi di ricerca, potrebbe infatti essere interessato a conoscere come si rifletta l'effetto di una particolare concimazione sul contenuto di sostanze azotate nel granello. Vi sono, infatti, aree di coltivazione dove le caratteristiche del suolo con elevata dotazione di sostanza organica, consentono di ottenere un alto contenuto di proteine (ad esempio, il riso coltivato nella zona del Delta del Po).

Come si determina?

Tra le tecnologie disponibili per la determinazione dell'azoto o delle proteine le più comunemente utilizzate sono: il metodo Kjeldahl, la tecnica Dumas e la spettroscopia del vicino infrarosso (NIR).

Il Laboratorio Chimico Merceologico ha scelto di determinare il contenuto di azoto (e, quindi, le proteine) tramite uno dei metodi più rigorosi: il metodo Kjeldahl, applicando la Norma Internazionale ISO 20483:2013 "Cereals and pulses – Determination of the nitrogen content and calculation of the crude protein content – Kjeldahl method". Questo metodo è stato convalidato da diverse Organizzazioni Internazionali, come AOAC, AACC, ISO, ecc., e da vari Regolamenti UE.

Il metodo è estremamente robusto (affidabile), ed è stato messo a punto dal chimico danese Johan Kjeldahl nel 1883. Sono previsti tre *step* analitici: la digestione del campione in acido solforico concentrato in presenza di catalizzatore



metallico per cui l'azoto proteico viene trasformato in solfato di ammonio; la neutralizzazione dell'acido con l'estrazione dell'ammoniaca mediante distillazione a vapore e intrappolamento in soluzione acida; la titolazione dell'ammoniaca distillata ed il calcolo della sua percentuale.

Gli strumenti in uso al laboratorio sono automatizzati ed è possibile utilizzare apparecchi di digestione particolarmente efficaci e sicuri, come il nuovo digestore a 12 posti di recente acquisizione (Figura 10) ed il sistema computerizzato di estrazione che permette una veloce distillazione delle frazioni azotate (Figura 11). Il ciclo analitico si completa con una titolazione, eseguita con una buretta digitale.

Il Laboratorio Chimico Merceologico, per garantire elevati standard qualitativi ai propri clienti, ha accreditato (con Accredia) tale metodica analitica su cereali e leguminose e ne mette periodicamente in atto tutti i processi di controllo qualità (utilizzo di materiali di riferimento nella

routine analitica, mantenimento della qualifica del personale, partecipazione a test collaborativi e verifica delle prestazioni con cadenza periodica).

La tecnica Dumas prevede, invece, la determinazione dell'azoto mediante combustione, con apposito analizzatore dedicato. Un'alternativa, che non è distruttiva e si esegue sul campione tal quale, è fornita dall'analisi spettroscopica all'infrarosso nota come NIR; questa tecnica è tuttavia considerata indiretta, in quanto è necessario comunque effettuare una taratura mediante confronto con i risultati ottenuti con un metodo rigoroso come ad esempio il Kjeldahl.

...alcuni risultati

Prendendo in considerazione alcune varietà di riso semigreggio e lavorato, è possibile evidenziare il differente contenuto di proteine, come mostrato nel Grafico 7. Risulta anche evidente che, con la lavorazione, si ha una diminuzione del contenuto proteico.

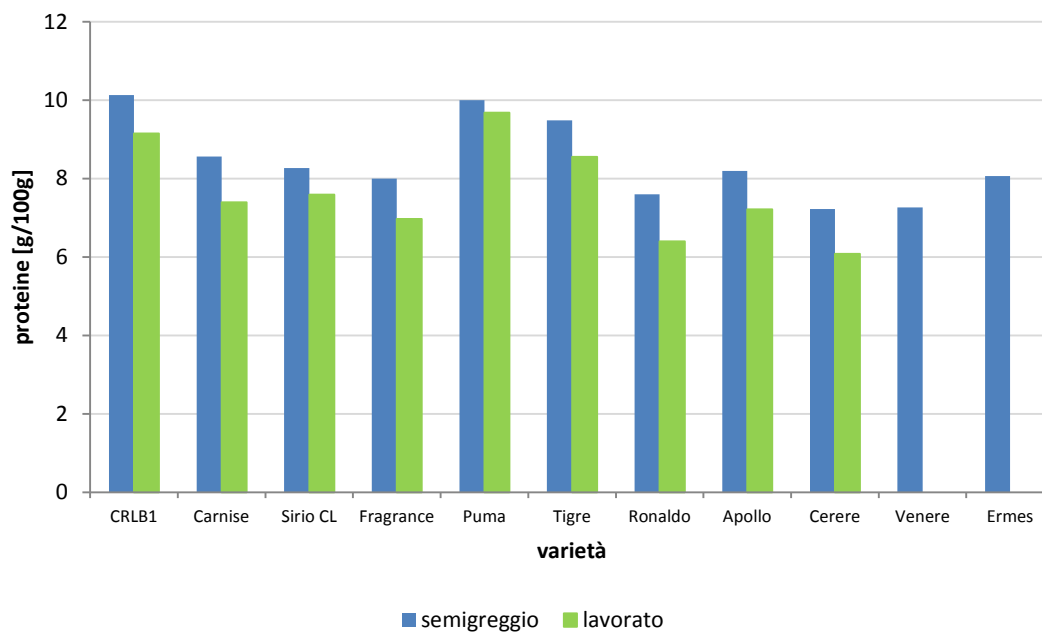
Figura 10 – Apparecchio per digestione



Figura 11 – Apparecchio per distillazione kjeldahl



Grafico 7 – contenuto di proteine in diverse varietà di riso (semigreggio e lavorato)



Il Contenuto di Grassi del Riso

È interessante affrontare ora la valutazione di un altro dei macro costituenti del grano: i grassi o lipidi.

In cosa consistono?

I lipidi nel riso sono presenti in quantità modeste (paragonabili al frumento) e sono costituiti principalmente da acido oleico, linoleico e in minor misura, palmitico, ovvero una maggioranza di acidi grassi insaturi utili per la formazione del cosiddetto colesterolo buono, noto con la sigla HDL, la cui presenza nell'organismo è un indice positivo per valutare lo stato cardiovascolare. È soprattutto il riso integrale che ne contiene dosi considerate interessanti.

La parte del chicco più ricca di lipidi, infatti, è il germe, insieme dagli strati più esterni del grano (pericarpo), mentre l'endosperma (costituito da amido) ne è sostanzialmente privo. Proprio dal germe, che contiene dosi abbondanti di trigliceridi, con funzione di riserva per il seme che deve crescere, si ricava l'olio di riso, un olio vegetale ricco di *gamma orizanolo*, ottenuto tramite un procedimento di spremitura meccanica e raffinazione.

Perché si determinano?

La conoscenza del contenuto in lipidi, nonostante non siano componenti così abbondanti come i carboidrati e le proteine, è fondamentale, in quanto la loro maggiore o minore presenza può influire sulla qualità del riso, in particolare in cottura, modificando le caratteristiche di texture (come consistenza e collosità) e sensoriali.

I lipidi sono collocati nella parte superficiale del grano e in seguito al processo di lavorazione industriale il loro

contenuto si riduce. Un riso semigreggio o integrale ha infatti un contenuto più elevato di lipidi (2 – 4%) rispetto ad un riso lavorato (0.3 – 0.6%). Si evidenzia una correlazione significativa con il grado di lavorazione, e quindi conoscere il contenuto dei lipidi permette di avere un'idea su quanto il riso è stato lavorato.

Come si determinano?

La determinazione viene effettuata mediante metodo estrattivo con specifico solvente e per questo motivo l'analisi viene denominata "lipidi grezzi" o lipidi estraibili. Il Laboratorio ha optato per la metodologia descritta dalla American Association of Cereal Chemistry, AACC 30-25.01 1999 che prevede, dopo opportuna macinazione, l'estrazione mediante sistema Soxhlet utilizzando come solvente l'etere di petrolio. L'estratto viene raccolto in appositi becher in vetro e determinato quantitativamente mediante pesata.

Il Laboratorio è dotato di due sistemi di estrazione Soxhlet, di cui uno completamente automatizzato e di recente acquisizione (Figure 12 e 13) che permettono un'analisi in sicurezza e con elevata ripetibilità.

Per garantire elevati standard qualitativi ai propri clienti, il laboratorio ha accreditato (con Accredia) tale metodica analitica sul riso (semigreggio, lavorato parboiled e non e suoi sottoprodotti) e ne mette periodicamente in atto tutti i processi di controllo qualità (utilizzo di materiali di riferimento nella routine analitica, mantenimento della qualifica del personale, partecipazione a test collaborativi e validazione con cadenza periodica).



Figura 12 – Apparecchio manuale per estrazione dei lipidi secondo Soxhlet



Figura 13 – Nuovo sistema automatizzato per estrazione dei lipidi secondo Soxhlet

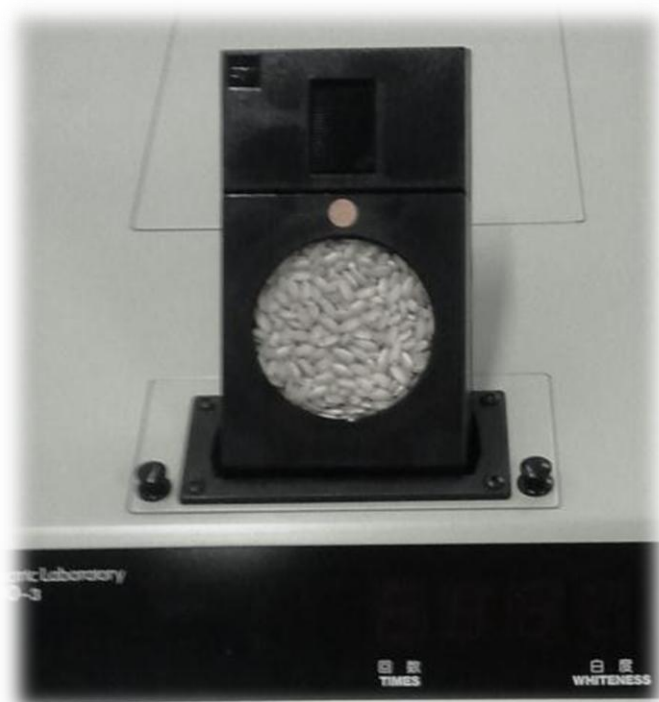


Grado di bianco Kett e lipidi

Il contenuto lipidico è, come detto, un'importante aspetto nutrizionale, ma può anche fornire un'indicazione del grado di lavorazione del granello. Nel nostro laboratorio è possibile effettuare un'analisi indiretta del grado di lavorazione tramite una analisi che prende il nome di determinazione del grado di bianco Kett. Esso consiste in una misura con un

colorimetro Kett (Figura 14) che sfrutta il principio della riflessione della luce sulla superficie del campione. Più il campione di riso è bianco, maggiore sarà la quantità di luce riflessa e, di conseguenza, maggiore la corrente elettrica fornita dal foto rivelatore dello strumento. Questo valore, indicizzato, è chiamato "grado di bianco Kett" ed è espresso su una scala da 0 (nero) a 100 (bianco).

Figura 14 – Colorimetro Kett, dettaglio del portacampione



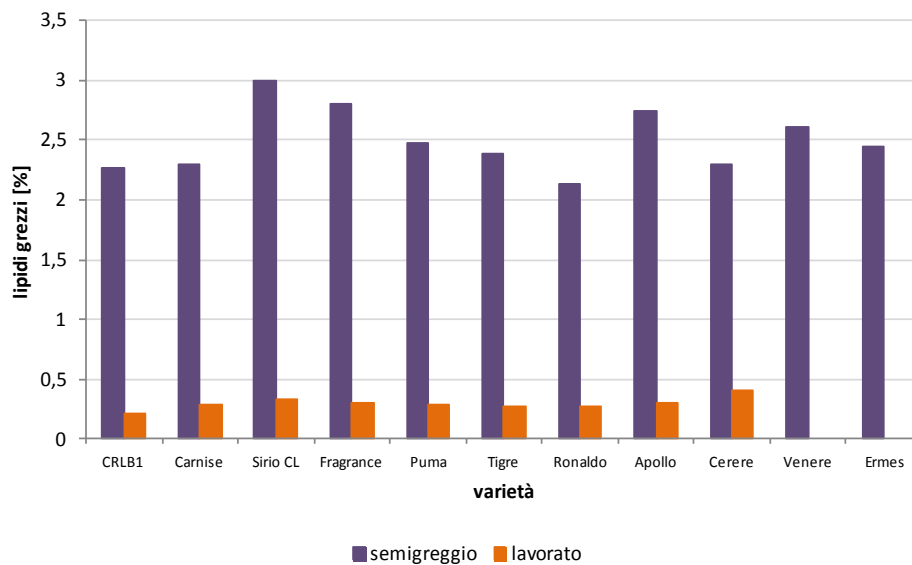
...alcuni risultati

Prendendo in considerazione alcune varietà di riso semigreggio e lavorato, è possibile evidenziare il differente contenuto di lipidi grezzi, come mostrato nel Grafico 8. Risulta particolarmente

evidente che, con la lavorazione, si ha una drastica diminuzione della loro percentuale. Per Venere ed Hermes si riportano solo i contenuti nel semigreggio, essendo queste varietà commercializzate solo in questa forma.



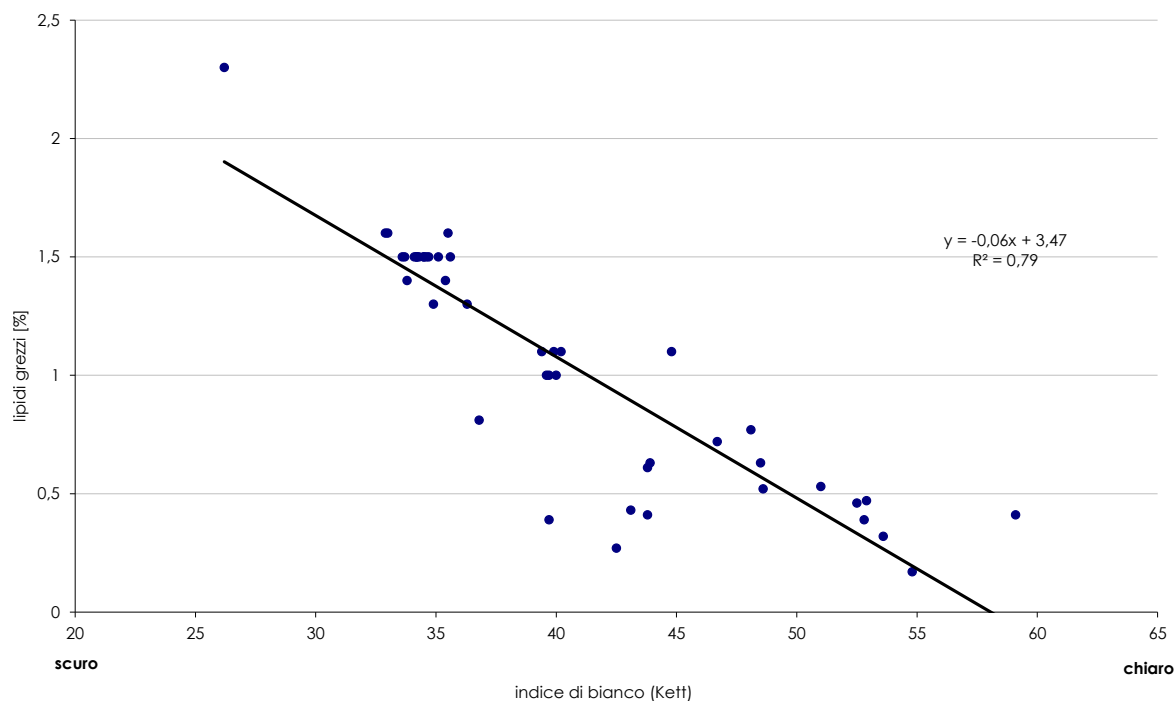
Grafico 8 – contenuto di lipidi grezzi in diverse varietà di riso (semigreggio e lavorato)



Nel corso dell'anno 2013, i campioni sottoposti a determinazione dei lipidi grezzi, sono stati preventivamente analizzati al colorimetro Kett; i risultati

sono stati elaborati e si è ottenuta la significativa correlazione riportata nel Grafico 9.

Grafico 9 – correlazione tra contenuto di lipidi grezzi e grado di bianco Kett



Il Contenuto di Umidità nel Riso

Si prende di seguito in considerazione un parametro fondamentale per la commercializzazione e la conservazione del riso e di tutti i cereali. Stiamo parlando del contenuto di acqua presente del granello, che viene comunemente definito come “percentuale di umidità”. Questo parametro interessa tutta la filiera del riso: a partire dall’agricoltore/produttore, all’acquirente/trasformatore (industria) a chi lo commercializza e, quindi, anche a chi lo acquista e lo cucina, l’utente finale, il consumatore.

In cosa consiste?

L’umidità del riso è un parametro analitico che bisognerebbe sempre conoscere e che può essere determinato con diverse finalità: essenzialmente per ragioni di salubrità, in quanto è uno dei principali fattori che influenza la conservazione, ma, non secondariamente, anche per la qualità merceologica del granello e per la definizione del prezzo nelle contrattazioni. Per capire l’importanza di questo parametro, bisogna aver ben chiaro che una massa di cereale è, sostanzialmente, un insieme vivente: principalmente semi, ma anche, funghi, batteri, insetti e roditori. Il controllo della crescita di questi organismi è alla base di una corretta conservazione. Il fattore più critico per la conservazione è proprio l’umidità che, insieme alla temperatura, condiziona pesantemente la crescita delle muffe (sempre presenti, anche se in forma di spore, nei cereali). Ogni specie di fungo, ad esempio, ha una sua umidità minima di sviluppo, in generale i cereali con umidità sotto il 14% possono essere conservati per lunghi periodi senza evidenti danni dovuti ai microrganismi. Superata questa soglia,

lo sviluppo delle muffe accelera, in quanto la loro stessa crescita porta ad un aumento dell’umidità e della temperatura, ed una volta che l’umidità relativa, dell’aria interstiziale tra i granelli, supera il 90%, iniziano a svilupparsi anche i batteri. La presenza di insetti ed altri animali è poi dannosa, non solo per il danno diretto che possono arrecare al prodotto, ma anche per l’aumento d’umidità che le loro attività vitali comportano.

Perché si determina?

L’umidità può essere determinata sul riso in tutte le sue forme: risone, semigreggio, lavorato, parboiled, farine ed anche sui sottoprodotti.

Un’accurata misura dell’umidità del risone è importante durante le fasi di raccolta, essiccazione, stoccaggio e nei successivi passaggi di lavorazione industriale. E’ sempre necessario, ad esempio, specificare il tenore di umidità per rispettare i requisiti minimi del Reg. Europeo per la gestione del risone da parte degli Organismi di intervento. Il contenuto di umidità è frequentemente riportato tra le specifiche inserite nei contratti privati di commercializzazione.

Per il nostro laboratorio, inoltre, è essenziale conoscere il contenuto di umidità del riso, per poter fornire il risultato, di alcune altre analisi come, ad esempio, quelle dei costituenti (proteine, amiloso, grassi, ecc.), riferito al peso secco del campione. Vi sono, poi, analisi i cui risultati possono essere influenzati dall’umidità del campione (es. analisi di collosità e consistenza) e, pertanto, questa va misurata per verificare se rientra nei valori previsti.



Infine, per il riso confezionato, un aspetto su cui il consumatore è particolarmente sensibile è quello che riguarda la conservabilità e per questo, il riportare in etichetta il tenore di umidità, aumenta la sua consapevolezza.

Come si determina?

Il contenuto di umidità nel riso è definito come il rapporto tra il peso dell'acqua (che può essere rimossa senza modificare la struttura chimica del granello) e il peso iniziale del campione, moltiplicato cento, espresso quindi come: g/100g.

Per la determinazione analitica esistono numerose metodologie riportate in norme nazionali o internazionali (AACC, AOAC, ISO, UNI), che possono essere differenziate in metodi diretti o indiretti. Nei metodi diretti l'acqua contenuta nel riso viene rimossa completamente e il riso "secco" viene pesato; questo tipo di determinazione è distruttiva, relativamente costosa, non rapida e richiede operatori qualificati, ma ha il vantaggio che il risultato è preciso ed esatto. Nei metodi indiretti, invece, vengono sfruttate alcune proprietà del riso quali, ad esempio, la conducibilità o la capacità dielettrica, per risalire al contenuto di umidità; sono tecniche rapide e semplici da impiegare ma necessitano sempre di una taratura iniziale di riferimento con i metodi diretti e forniscono risultati meno accurati.

Analogamente, le apparecchiature utilizzate possono essere divise in due classi: le stufe tarate (Figura 15) e le termobalance (Figura 16), per le misurazioni dirette; i misuratori di umidità (conduttimetri, capacimetri, N.I.R., sonde portatili, ecc..) per le misure rapide indirette.

Nei metodi diretti, con l'ausilio di stufe ventilate o con radiazione infrarossa (termobilancia), l'umidità nei grani viene

rimossa per essiccazione ad una specifica temperatura e per un dato tempo. Questa modalità analitica, come già detto, è rigorosa e fornisce risultati precisi e accurati.

Utilizzando, viceversa, i misuratori di umidità, si ha una stima del valore di umidità, con una precisione che varia a seconda del principio con cui lavora lo strumento e della messa a punto preliminare.

Il nostro laboratorio effettua la determinazione dell'umidità utilizzando un metodo diretto, secondo la Norma ISO 712:2009 che prevede: preliminarmente macinazione del campione a granulometria definita (Figura 17), mediante l'utilizzo di un macinino che non sviluppi calore, essiccazione in stufa ventilata, tarata alla temperatura di 130-133°C, con un tempo di essiccazione di due ore.

Per garantire elevati standard qualitativi ai propri clienti, il laboratorio ha accreditato (con Accredia) tale metodica analitica sul riso (semigreggio, lavorato parboiled e non e suoi sottoprodotti) e attua periodicamente tutti i processi di controllo qualità (utilizzo di materiali di riferimento, mantenimento della qualifica del personale, partecipazione a test collaborativi e ri-validazione con cadenza periodica).

...alcuni risultati

Al fine di valutare i risultati relativi all'utilizzo di diversi sistemi per la determinazione dell'umidità (stufa, termobilancia, misuratore automatico) sono stati analizzati 16 campioni di riso con ciascuna tecnica. I campioni sono costituiti da riso parboiled e da risone; i risultati sono visualizzati in Grafico 10. È possibile notare come rispetto al dato ottenuto con il metodo diretto (ISO 712) con stufa ventilata, il misuratore automatico fornisca



sempre una sovrastima del valore di umidità, che va da un minimo di 0.13% a un massimo di 5.18%, evidenziando che il sistema automatico necessita di una più rigorosa messa a punto con campioni di riferimento, analizzati con metodo diretto.

I valori di umidità determinati mediante termobilancia, invece, concordano abbastanza bene con quelli ottenuti con l'essicamento in stufa, in quanto le differenze tra i due metodi risultano inferiori ad 1 C°.

Figura 15 – Stufa tarata con ventilazione variabile



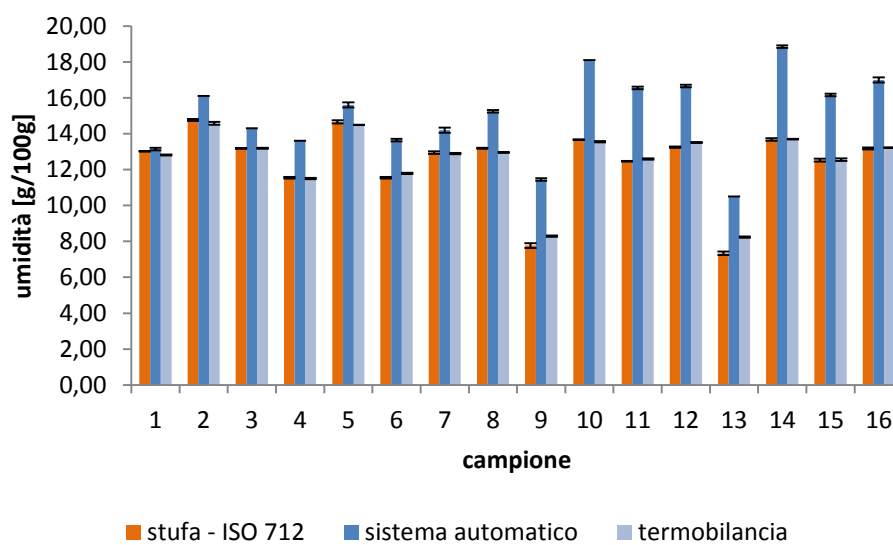
Figura 16 – Termobilancia con macinino



Figura 17 – Sistema di macinazione del laboratorio



Grafico 10 – umidità determinata su 16 campioni di riso mediante diverse apparecchiature e metodiche



Il Contenuto di Ceneri nel Riso

Si prende di seguito in considerazione il contenuto delle ceneri nel riso, lavorato o semigreggio, e nei sottoprodotti della lavorazione. Si completa, con quest'analisi, la valutazione degli aspetti tipicamente nutrizionali del prodotto, per esaminare nei prossimi mesi, altre caratteristiche qualitative più prettamente chimico-merceologiche.

In cosa consistono?

Con il termine "ceneri" si intende il residuo secco, ottenuto dopo un opportuno incenerimento ad elevata temperatura, del campione di riso tal quale; questo residuo risulta, quindi, costituito essenzialmente dalla componente inorganica del granello. L'elemento chimico maggiormente presente nel lavorato e nel semigreggio è il potassio, seguito dal calcio, quindi dal magnesio, fosforo, sodio, alluminio, ferro, rame, manganese, zinco, boro ed altri metalli minori. Naturalmente il loro contenuto sarà legato alla tipologia di prodotto analizzato. Se si parla di lolla, ad esempio, il composto principale presente nelle sue ceneri è la silice (oltre il 75% di SiO_2).

Il riso integrale è abbastanza ricco di elementi minerali, mentre il riso lavorato ne risulta alquanto impoverito a causa dell'asportazione del germe e del pericarpo che ne contengono la maggior parte. Si tratta comunque di quantità non trascurabili in ordine alla loro funzione di elementi catalizzatori, in quanto facenti parte di determinati enzimi, e sufficienti per svolgere un'adeguata azione antiossidante.

Va sottolineato il peculiare rapporto esistente tra sodio e potassio: il basso

contenuto in sodio (circa 5 mg/100g) e viceversa l'elevato contenuto in potassio (circa 92 mg/100g), rappresentano una caratteristica positiva grazie alla quale, in un passato non tanto lontano, si era basata la dieta Kempner, a base di riso bollito senza sale, indicata come terapia nell'ipertensione arteriosa essenziale. Nel riso integrale risultano essere ottimali anche il quantitativo e il rapporto tra potassio e magnesio, minerali utili nel mantenere una corretta massa ossea, grazie alla loro capacità di ridurre l'acidità del sangue.

Possono ritrovarsi nel riso anche elementi considerati "indesiderabili", in quanto assorbiti dalla pianta, non per funzioni metaboliche, ma solamente perché cresciute in terreni con elevate dotazioni di questi elementi tali da stimolare l'assorbimento radicale; è il caso, ad esempio, del cadmio, del piombo e dell'arsenico.

Perché si determinano?

Il contenuto di ceneri, rappresentando il tenore in sostanze minerali di un prodotto, può essere considerato come un indice della sua lavorazione o purezza, ossia della contaminazione da parte degli strati periferici del chicco in cui le sostanze minerali sono particolarmente abbondanti, mentre l'endosperma (amilaceo) ne contiene solo bassi livelli.

In Italia, ad esempio, il tasso in ceneri di semole e farine di frumento è fissato dalla legislazione.

In conclusione, quest'analisi, accanto alle altre tipicamente di tipo nutrizionale, di cui si è trattato nei precedenti articoli (umidità, lipidi, proteine, amido, ecc.) serve



a completare, la valutazione dei costituenti del granello.

Come si determinano?

Il contenuto di ceneri può essere determinato su riso lavorato parboiled e non, semigreggio e sui suoi sottoprodotti o derivati. Il principio consiste nell'eliminare tutta la sostanza organica presente nel campione mediante incenerimento in forno a muffola, al fine di ottenere il solo residuo inorganico quantificato successivamente mediante pesata.

Per le modalità analitiche, è possibile seguire una delle numerose metodologie normate (AACC, AOAC, ISO, UNI), oppure affidarsi a metodi interni. Il Laboratorio Chimico Merceologico ha scelto di adottare il metodo AOAC 936.07:2005, che prevede le seguenti operazioni analitiche: dopo aver sottoposto il campione a macinazione molto fine (Figura 18), un'aliquota di questo viene pesata in crogioli di porcellana (Figura 19) e viene aggiunto acetato di magnesio in soluzione alcolica; si procede ad incendiare i campioni e, successivamente, a porli in stufa a muffola (Figura 20) per la calcinazione alla temperatura di 700°C.

Per garantire elevati standard qualitativi ai propri clienti, il laboratorio ha chiesto l'accreditamento di tale metodica analitica sul riso (semigreggio, lavorato parboiled e non e suoi sottoprodotti) e ne mette periodicamente in atto tutti i processi di controllo qualità (utilizzo di materiali di riferimento nella routine analitica, mantenimento della qualifica del personale, partecipazione a test collaborativi e validazione con cadenza periodica).

A cosa possono servire?

Un utilizzo innovativo e sostenibile è stato recentemente studiato presso l'Università di Brescia dove i ricercatori hanno sviluppato una nuova metodologia per l'inertizzazione delle ceneri leggere contenenti metalli pesanti mediante processo basato sull'utilizzo di silice colloidale commerciale. Questa viene ottenuta dalla cenere della lolla di riso (RHA) che è un rifiuto solido generato da impianti termici che utilizzano come combustibile la lolla di riso. La componente principale della RHA è la silice (circa il 75% di SiO₂) quindi la RHA potrebbe essere riutilizzata come sorgente di silice. Il progetto proposto ha lo scopo di produrre nuovi materiali di recupero partendo dalle ceneri leggere industriali e dalla cenere ottenuta dalla termovalorizzazione della lolla di riso. In particolare, nell'attività di ricerca, si estrarrà silice (bio-silice) dalle ceneri della lolla di riso (RHA). La bio-silice sarà utilizzata per inertizzare le ceneri industriali e produrre un nuovo materiale inerte. Questa nuova metodologia di sintesi potrà accrescere notevolmente la sostenibilità del prodotto finale.

...alcuni risultati

Si riporta di seguito una visualizzazione grafica (Grafico 11) del contenuto di ceneri su diverse tipologie di campioni. È possibile notare come, con i diversi passaggi della lavorazione, passando da pula, semigreggio, lavorato, il contenuto di ceneri si riduca via via sempre di più. Si nota inoltre, come conseguenza del trattamento parboiled, che il contenuto di ceneri è più elevato nei campioni parboilizzati rispetto ai quelli non trattati.



Figura 18 – La macinazione del campione



Figura 19 – I crogioli di porcellana



Figura 20 – Il forno a muffola

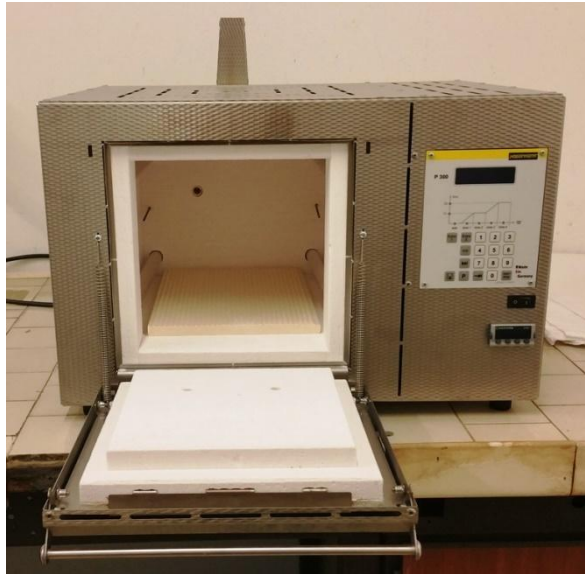
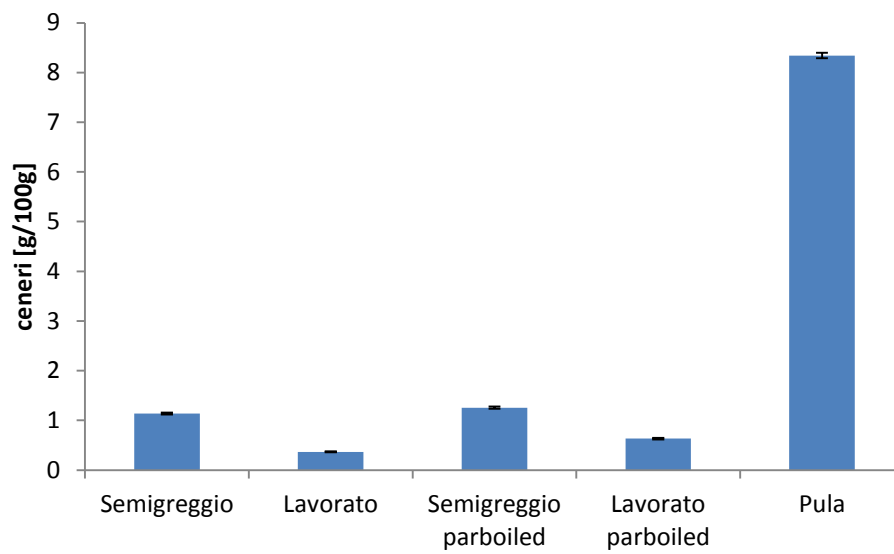


Grafico 11 – Contenuto di ceneri nel riso e nei sottoprodotti



Analisi Micro Visco-Amilografica

Si prende ora in considerazione una caratterizzazione effettuata soprattutto su sfarinati: l'analisi micro visco-amilografica tramite analizzatore Brabender.

In cosa consiste?

La visco-amilografia classica è una metodologia analitica affidabile (sviluppata intorno agli anni '30) che presuppone l'utilizzo di rilevanti quantità di campione per la valutazione del *comportamento reologico* degli sfarinati (*reologia = scienza che studia degli equilibri raggiunti nella materia che si deforma in seguito a sollecitazione*). Le più recenti tecniche, che si avvalgono di strumenti come il Rapid Visco Analyzer (RVA, Newport Scientific, Warriewood, Australia) e il Micro Visco-Amylograph (Brabender, Duisberg, Germany), visibile in Figura 21, ne costituiscono un'evoluzione e trovano un più ampio utilizzo, grazie ai vantaggi che offrono (minor quantitativo di campione e possibilità di analisi più rapide).

L'analisi amilografica misura i cambiamenti subiti dalla viscosità della sospensione acqua-farina di riso durante il riscaldamento e il successivo raffreddamento. La registrazione della viscosità dell'impasto consente di ottenere una curva amilografica (Figura 22) dalla quale è possibile calcolare il valore di alcuni parametri qualitativi importanti.

I granuli di amido, nella prima fase dell'analisi, assorbono l'acqua rigonfiandosi, causando un aumento della viscosità nella sospensione. Al di sopra di una soglia critica di temperatura (*temperatura di inizio gelatinizzazione - TI*), i granuli subiscono un processo irreversibile, la gelatinizzazione, che consiste nel passaggio dell'amido dalla fase

cristallina alla fase amorfa di gel. La viscosità, all'aumento della temperatura, cresce, fino ad un valore massimo, il *picco di viscosità (PV)*, che corrisponde al punto in cui è maggiore il numero di granuli di amido rigonfiati, ma ancora intatti. Il valore della viscosità massima è indice della capacità dell'amido di legare acqua ed è spesso correlato ad aspetti qualitativi della varietà. In corrispondenza di questo valore di viscosità si registra la *temperatura al picco di viscosità (TP)*. Successivamente al picco massimo si evidenzia una rapida diminuzione della viscosità, sino ad un valore minimo, in seguito alla rottura dei granuli di amido con rilascio dei vari componenti nel mezzo acquoso. Da questa fase si misura il parametro *breakdown (BD)* che è la differenza tra la viscosità al picco e la viscosità all'inizio del raffreddamento (ovvero la viscosità minima). Quando la sospensione viene raffreddata, l'amido gelatinizzato si riorganizza, avviando la fase di retrogradazione, in cui amilosio e amilopectina si riassemblano in strutture più compatte, evidenziando un aumento di viscosità. È qui possibile determinare il parametro *setback (SB)*, ovvero la differenza tra la viscosità alla fine del raffreddamento e la viscosità all'inizio del raffreddamento.

Perché si determina?

L'analisi con il micro visco-amilografo è sufficientemente rapida ed i parametri che si rilevano (temperatura di inizio gelatinizzazione; picco di viscosità; temperatura al picco; breakdown; setback) possono essere messi in correlazione con quelli delle determinazioni analitiche più tradizionali, quali il contenuto di amilosio o i valori di consistenza e collosità. È



un'ulteriore strumento per valutare aspetti particolari del comportamento in cottura delle differenti varietà di riso poste in commercio. In particolare, è impiegata per controllare il comportamento alla cottura delle farine da utilizzare nelle industrie alimentari per la produzione dei nuovi alimenti a base di riso. Questa analisi generalmente viene richiesta per scopi di ricerca scientifica e per studi inerenti la qualità del granello di riso piuttosto che per fornire indicazioni fruibili dal consumatore.

Come si determina?

Il campione di riso da sottoporre al test viene macinato finemente; ad un quantitativo prefissato viene aggiunta acqua distillata. Questa miscela viene trasferita nel recipiente di misura in acciaio, munito di agitatore rotante, e sottoposta al test, secondo le modalità e le impostazioni strumentali seguenti: gradiente di temperatura applicato 7.0 °C/min; riscaldamento da 50 a 95°C con un gradiente di 7.0 °C/min; mantenimento a 95°C per 3 minuti; raffreddamento fino a 50°C con rampa di -7.0 °C/min; mantenimento a 50°C per un minuto. Il risultato analitico è un tracciato grafico (figura 2) in cui compare, sull'asse delle ascisse, il tempo e, nella doppia ordinata, rispettivamente, la temperatura e la relativa viscosità del campione. Ne sono desunti i diversi parametri

precedentemente descritti che costituiscono il risultato analitico; TI e TP sono espresse in °C, mentre PV, BD e SB sono espressi come forza in Unità Brabender (BU).

Il Laboratorio Chimico Merceologico, nell'ottica di rendere un servizio analitico sempre più completo ed aggiornato, ha proposto, ai propri Clienti, questa tecnica dal dicembre 2014, segnalando che dal febbraio 2015 essa è accreditata Accredia per il riso semigreggio, lavorato, parboiled e non, secondo il metodo interno MP36.

Il Laboratorio mette periodicamente in atto tutti i processi di controllo qualità dei risultati mediante l'utilizzo di materiali di riferimento nella routine analitica, il mantenimento della qualifica del personale e la taratura dello strumento con cadenza periodica - annuale).

...alcuni risultati

Si riporta in Grafico 12 la rappresentazione grafica di tipo radar dei risultati di alcune analisi in cui i diversi parametri rilevati sono stati rielaborati in una scala da 0 a 10. Sono state confrontate diverse varietà e tipologie di riso, scelte per il loro diverso contenuto di amilosio, grado di lavorazione (semigreggio e lavorato) e con trattamento termico (parboiled). È possibile notare come risultino molto evidenti le differenze all'interno di uno stesso parametro.



Grafico 12 – parametri rilevati da curve amilografiche di differenti varietà di riso

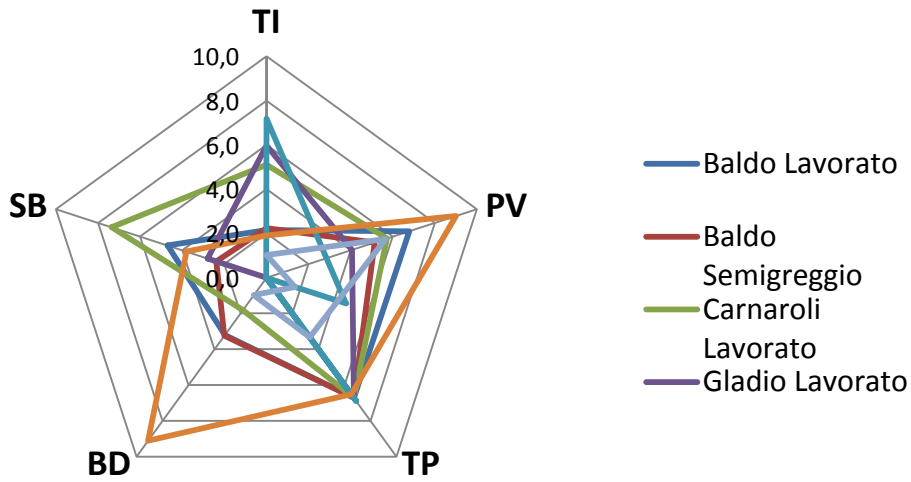


Figura 21 – il micro visco-amilografo utilizzato in laboratorio

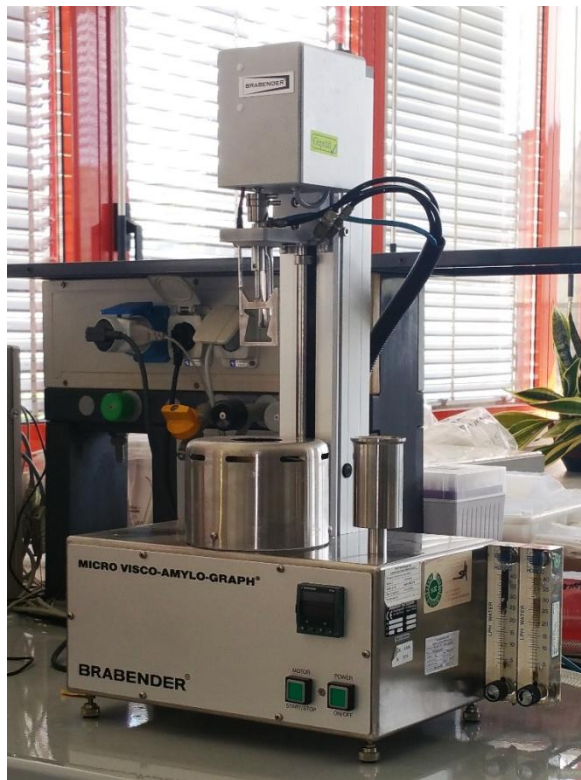
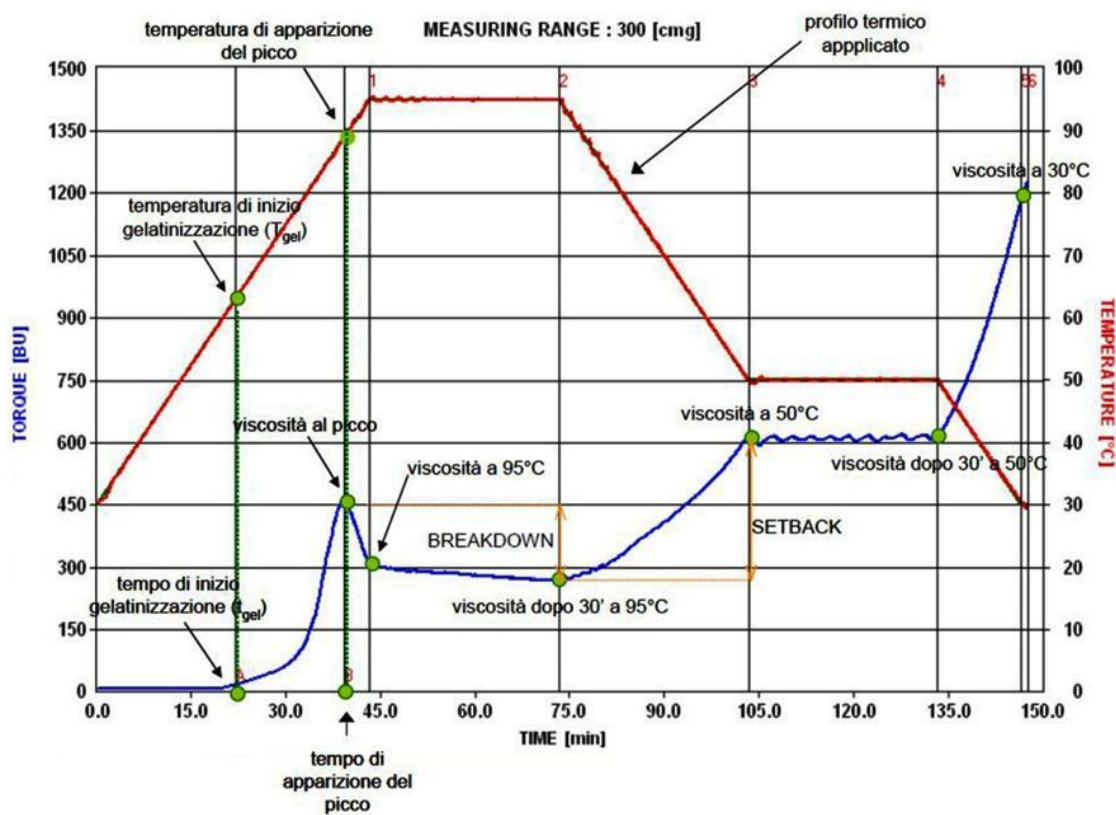


Figura 22 – esempio di tracciato al micro visco-amilografo



Il Comportamento in Cottura del Riso

Tra le numerose analisi “tradizionali” che vengono eseguite sul riso cotto dal nostro laboratorio, per la valutazione del comportamento in cottura delle differenti varietà che si utilizzano in cucina, rivestono particolare importanza le seguenti determinazioni: *biometrie* (lunghezza e larghezza) del granello di riso cotto, *sostanze perse* dopo cottura e *incremento di massa* (che corrisponde alla quantità di acqua assorbita) del riso cotto.

In cosa consistono?

Mediante queste analisi, le diverse tipologie e varietà di riso (lavorato, semigreggio, parboiled) possono essere caratterizzate in modo specifico ed oggettivo, al fine di definirne il comportamento, in seguito a cottura in eccesso d’acqua. Per ogni campione di riso da analizzare, viene preliminarmente definito un tempo di cottura di riferimento, in base al quale verranno poi eseguiti i test (usualmente si utilizza il tempo di gelatinizzazione e, nel caso di risi parboiled, il tempo di idratazione).

Per il test delle *biometrie*, sui singoli granelli cotti, si determina il valore di lunghezza e larghezza, esprimendo il dato come confronto percentuale rispetto ai valori sul riso crudo.

Per la valutazione delle *sostanze perse*, il campione di riso, cotto in condizioni standardizzate e definite in uno specifico metodo interno, viene separato, tramite colino, dalla sua acqua di cottura, sulla quale si determina quantitativamente il peso del residuo secco in essa contenuto (principalmente costituito da amido rilasciato nell’acqua).

Per la misura dell’*incremento di massa* si utilizza lo stesso procedimento di cottura descritto per le sostanze perse solo che, a differenza di questo, si determina, dopo la separazione tramite colino, il peso del riso cotto, ovvero quanta acqua è stata assorbita dai granelli in fase di cottura, riportando il dato come percentuale di aumento di peso rispetto al riso crudo.

Perché si determinano?

Le determinazioni sopra descritte forniscono un dato reale, facilmente utilizzabile anche in cucina, di come le diverse tipologie di riso si comportino durante la cottura in eccesso d’acqua. I test possono fornire valide indicazioni su come le diverse varietà possano o meno essere idonee a certe preparazioni alimentari. In sintesi possiamo dire che questi test, insieme ad altri come quelli di consistenza e collosità, ci aiutano, in cucina, ad abbinare il giusto riso ad ogni tipo di piatto. In ambito di ricerca poi, a seconda delle finalità di un’indagine, è possibile, ad esempio, valutare se la stagionatura/invecchiamento del riso comporti delle variazioni significative sulla quantità di sostanze perse durante la cottura, misurare come variano i risultati, in funzione di differenti gradi di lavorazione del granello e ancora, evidenziare eventuali differenze in relazione alle diverse zone di coltivazione.

Come si determina?

Il metodo applicato dal laboratorio è stato ideato e validato dal laboratorio stesso ed è il metodo interno MP16 che, sommariamente, include le operazioni di seguito elencate (Figura 23). Il campione di riso crudo viene preventivamente valutato,



visivamente, in modo da scartare tutti i grani rotti, in quanto la determinazione richiede l'esecuzione sui soli grani interi. Il campione di prova viene sottoposto a cottura in acqua distillata per un tempo predefinito (per risi lavorati, usualmente per il tempo di gelatinizzazione). Al termine della cottura il riso viene filtrato con un colino, avendo cura di recuperare tutto il liquido in un becher e trattenere il riso cotto nel colino.

La determinazione della massa del riso cotto viene effettuata pesando il campione rimasto nel colino e calcolando poi l'incremento, rapportandolo la massa di riso prima della cottura. Il risultato è fornito come percentuale.

La dimensione dei grani cotti viene determinata sottoponendo almeno 20 grani a misurazione tramite l'analizzatore di immagini WinSEEDLE che fornisce, in automatico, la media della lunghezza e della larghezza dei grani (Figura 24). Avendo a disposizione i valori del campione prima della cottura, è possibile determinare l'incremento di dimensione dei grani che viene espresso come valore percentuale.

Infine, la determinazione della massa delle sostanze perse avviene ponendo il becher,

contenente il liquido di cottura filtrato, in stufa ventilata ad essiccare per 12 ore, alla temperatura di circa 100°C. Pesando questo residuo secco e conoscendo la massa del campione di riso prima della cottura, è possibile determinare le sostanze perse come valore percentuale.

...alcuni risultati

Si riportano, a titolo di esempio, alcuni valori (Grafico 13) che illustrano il comportamento in cottura (incremento di massa, incremento di lunghezza e larghezza, sostanze perse) della varietà di riso Baldo. Questa varietà è stata analizzata secondo il metodo interno MP16 in forma di riso lavorato, riso semigreggio e riso parboiled. Osservando i dati si può rilevare che il riso lavorato presenta, per tutti e tre i test, sempre valori più elevati rispetto al semigreggio, sottolineando come il grado di lavorazione possa significativamente influire sui risultati; dal confronto poi, con il riso parboiled, si vede che i valori per quest'ultimo sono sempre inferiori a quelli del lavorato, evidenziando come il trattamento parboiled tenda a ridurre l'assorbimento di acqua e la perdita di amido durante la cottura.



Figura 23 – comportamento in cottura del riso: varie fasi della determinazione analitica



Figura 24 – immagine WinSEEDLE dei grani di riso cotto (W_1 :larghezza; L_1 :lunghezza)

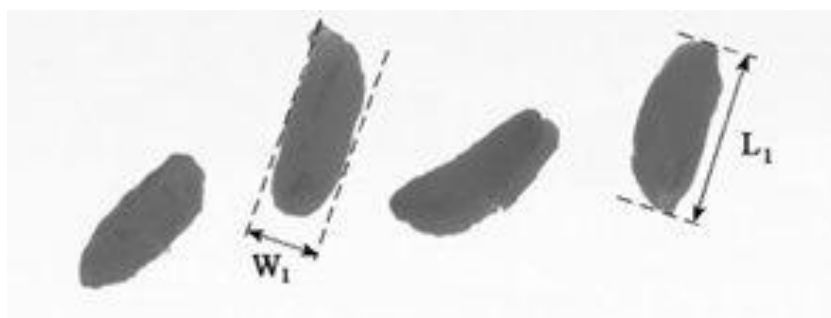
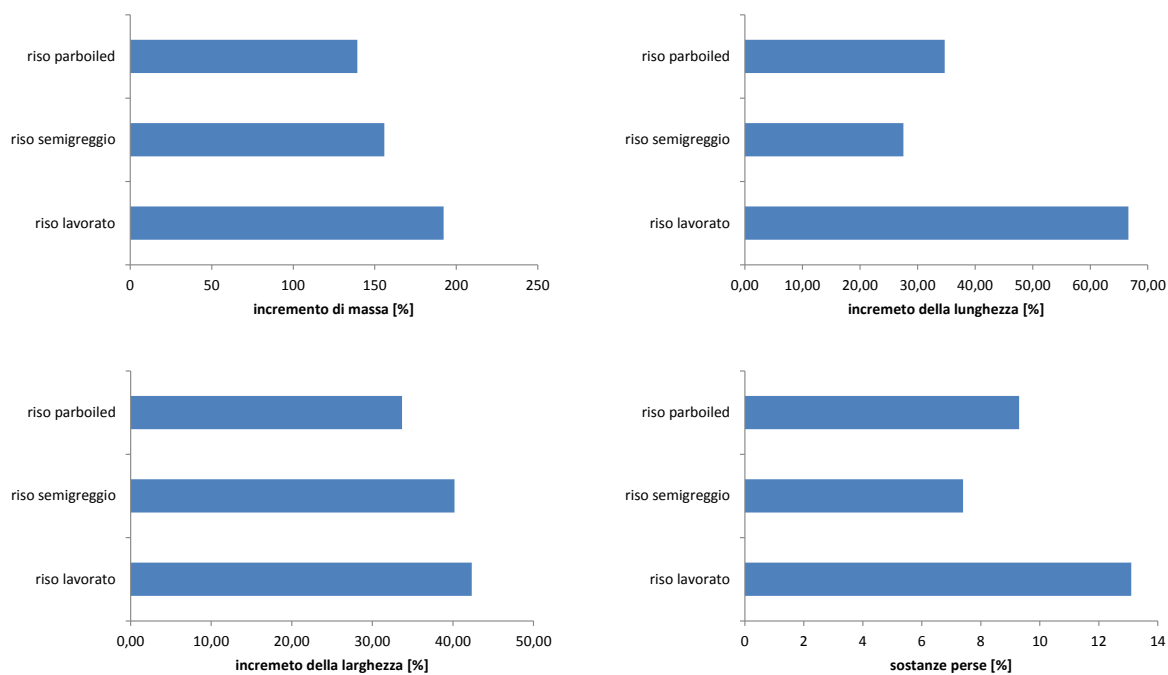


Grafico 13 – parametri determinati secondo il MP16 per un campione di Baldo



Metalli Pesanti nel Riso: aspetti Chimici ed Analitici

Vengono ora illustrati importanti aspetti, riguardanti la presenza e la modalità di determinazione di alcuni elementi indesiderati che, dai suoli, in cui si trovano naturalmente, possono trasferirsi nel granello di riso: i cosiddetti **metalli pesanti**. Tra i numerosi servizi analitici offerti dal laboratorio chimico merceologico dell'Ente Nazionale Risi, vi è anche la possibilità di effettuare la ricerca di quei metalli per cui la Normativa Europea stabilisce un limite massimo ammissibile nel riso destinato al consumo umano e cioè cadmio, piombo ed arsenico.

Che cosa sono i metalli pesanti?

Il termine metallo pesante si riferisce a quegli elementi chimici metallici che hanno una densità relativamente alta e sono tossici anche a basse concentrazioni. Esempi di metalli pesanti pericolosi, probabilmente già noti al pubblico dei consumatori, sono il mercurio (Hg), il cadmio (Cd), l'arsenico (As), il cromo (Cr), ed il piombo (Pb). Altri metalli, invece, per esempio il rame (Cu), il selenio (Se), e lo zinco (Zn), sono essenziali per mantenere il metabolismo del corpo umano anche se, a concentrazioni elevate, possono comunque risultare nocivi.

La pericolosità dei metalli pesanti per gli umani è dovuta al fatto che essi tendono ad accumularsi ed a aumentare la propria concentrazione nel tempo, essendo immagazzinati nell'organismo più velocemente di quanto lo stesso riesca ad espellerli.

Il cadmio non ha nessuna funzione biologica per il nostro corpo, ma "mima" dal punto di vista chimico altri metalli utili all'organismo, nello specifico lo zinco, ingannando così il sistema di difesa dell'organismo. Il cadmio può attraversare facilmente le barriere biologiche e insediarsi nelle cellule di vari organi, sfruttando l'affinità con il metallo utile che imita. Una volta assorbito viene eliminato in un tempo molto lungo, con un tempo di dimezzamento biologico stimato tra i 10-30 anni. L'esposizione acuta al cadmio è associata a varie forme di patologie in relazione alla riconosciuta neuro tossicità, cancerogenicità e geno tossicità.

In natura del piombo esistono varie forme, che differiscono tra loro per la tossicità; in genere si ritiene che i composti organici siano maggiormente tossici rispetto a quelli inorganici. Si accumula nel corpo umano, specialmente nel tessuto osseo, da cui viene rilasciato al sangue durante periodi, sia patologici che fisiologici, di demineralizzazione delle ossa quali, per esempio, quelli della gravidanza e dell'allattamento. Inoltre, il piombo è riconosciuto come fonte di patologie neuro degenerative del sistema nervoso centrale; specialmente quelle dovute alla mancanza di sviluppo delle facoltà cognitive nei bambini.

L'arsenico, dal punto di vista chimico è molto simile al fosforo, ed in grado di ingannare il sistema metabolico dell'organismo, al punto da sostituirsi parzialmente a quest'ultimo in alcune reazioni biochimiche, da cui deriva il suo effetto tossico. L'arsenico, essendo un



semimetallo, in natura è presente in svariate forme sia di tipo organico che inorganico. Le forme inorganiche, in genere cancerogene, sono alquanto più pericolose di quelle organiche.

Nel riso sono presenti, sia pure con rapporti variabili, sia la forma inorganica trivalente As (III) e pentavalente As (V), che la forma organica rappresenta dall'acido monometilarsonico (MMA) e dall'acido dimetilarsinico (DMA).

Perché si determinano?

Come si sa la salute umana è un bene prezioso, tutelato anche mediante il controllo della salubrità dei cibi. Da qui la necessità di stabilire le concentrazioni

massime di contaminanti tollerabili nei cibi destinati all'alimentazione umana. Infatti, con il Regolamento (CE) N. 1881/2006, la Comunità Europea ha stabilito i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari, tra i quali anche quelli del cadmio e del piombo nel riso e nei cereali. Poi, con il successivo Regolamento 2015/1006 del 25 giugno 2015 sono stati introdotti anche i tenori massimi specifici per l'arsenico inorganico nel riso ed in alcuni prodotti da esso derivati. Nella Tabella 3 sono riportati tali limiti con i riferimenti previsti dai suddetti Regolamenti.

Tabella 3 – normativa di riferimento sui metalli e limiti

Elemento	Rif. al Regolamento (CE) N. 1881/2006 e successivi	Tenori massimi ^[1]
Piombo (Pb)	3.1.9 Cereali, legumi e leguminose	0,20
Cadmio (Cd)	3.2.12 Crusca, germe, grano e riso	0,20
Arsenico (As) inorganico ^[2]	3.5.1 Riso lavorato non parboiled (riso brillato o bianco)	0,20
	3.5.2 Riso parboiled e riso semigreggio	0,25
	3.5.3 Cialde di riso, cialdine di riso, cracker di riso e dolci di riso	0,30
	3.5.4 Riso destinato alla produzione di alimenti per i lattanti e i bambini	0,10

^[1] limiti espressi in mg/kg di peso fresco.

^[2] somma di As(III) e As(V)

A chi interessano le analisi?

Data la sensibilità dell'argomento salute, appare chiaro che queste analisi riscuotono un notevole interesse nell'utenza ai più diversi livelli: stanno ovviamente a cuore ai consumatori e alle loro associazioni, sempre più informati e coinvolti verso un'alimentazione consapevole e a basso rischio; alle aziende di trasformazione, che vendono il riso sia

in Italia che all'estero, in particolare verso paesi del nord Europa, attentissimi al rispetto dei limiti di accettabilità; ai coltivatori, che vedono migliori possibilità di collocare il loro riso, se dimostrano che, utilizzando tecniche agronomiche particolari, il loro prodotto ha tenori bassissimi di metalli pesanti.



Come si determinano?

Le metodiche adottate dal nostro laboratorio riguardano la determinazione dei contenuti totali di cadmio, piombo (UNI EN 14083:2003) e arsenico totale (Metodo Interno MP22) e inorganico (UNI CEN/TS 16731:2014).

Esse prevedono una prima fase di macinazione del campione, seguito da una mineralizzazione/calcinazione. La mineralizzazione (con forno a microonde – Figura 25) consiste nel trattamento del macinato con acidi forti (acido nitrico e acqua ossigenata) al fine di portare in soluzione gli elementi da determinare. Per la determinazione di cadmio e piombo è sufficiente questo trattamento per la preparazione della soluzione analitica; per l'arsenico occorre, invece, procedere anche con una calcinazione in muffola, alla temperatura di 425 °C. Ottenuta la soluzione, è possibile procedere all'analisi con lo spettrometro ad assorbimento atomico in fornetto di grafite (per cadmio e piombo, Figura 26) e con lo

spettrometro ad assorbimento atomico con sviluppo di idruri (per arsenico, Figura 27).

...alcuni risultati

Nell'ambito di uno studio condotto presso il nostro laboratorio, sono state prese in considerazione diverse tipologie varietali e si è determinato il contenuto in cadmio e arsenico totale nel riso semigreggio e nel corrispondente riso lavorato (Grafico 14 e 15). Si è evidenziato che il contenuto dei due metalli pesanti nel semigreggio è sempre maggiore rispetto a quello del riso sottoposto a lavorazione.

Si è voluto, inoltre, valutare come vari il contenuto di arsenico totale nel riso lavorato, quando quest'ultimo è sottoposto a cottura in eccesso d'acqua. I risultati sono visualizzati nel Grafico 16, da cui è possibile apprezzare la significativa diminuzione della concentrazione del metallo pesante nel riso sottoposto a cottura, che evidentemente rimane nell'acqua di cottura.

Grafico 14 – cadmio in riso semigreggio e lavorato

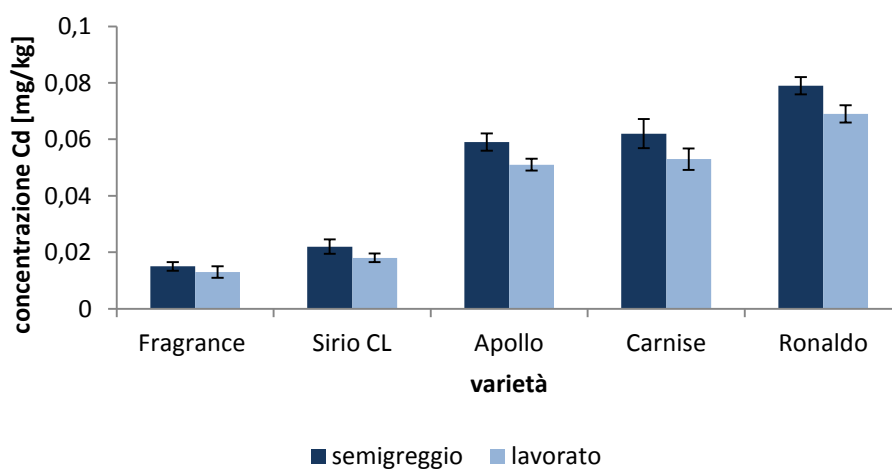


Grafico 15 – arsenico totale in riso semigreggio e lavorato

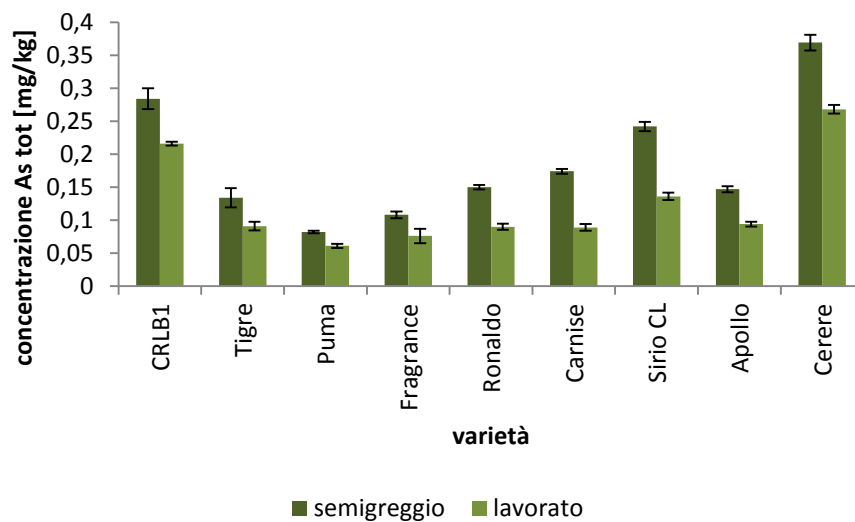


Grafico 16 – arsenico totale in riso lavorato e in riso lavorato cotto

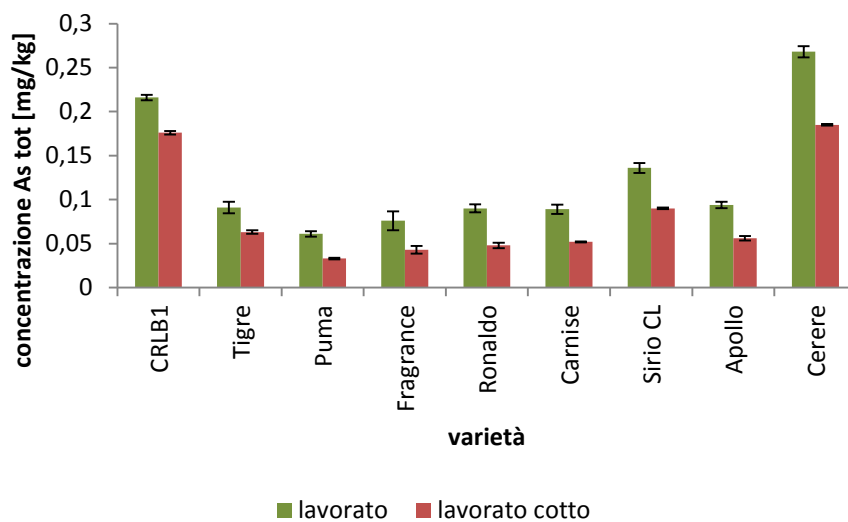


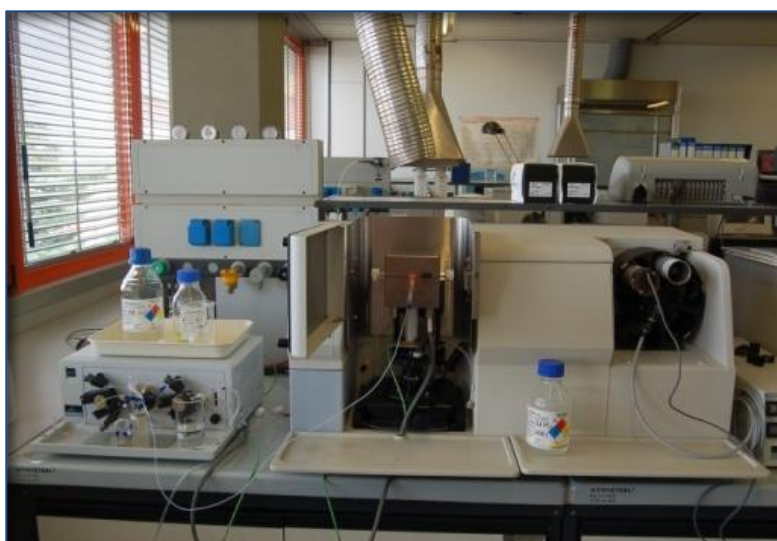
Figura 25 - Forno a micro onde per la mineralizzazione



Figura 26 - Spettrofotometro ad assorbimento atomico con fornetto di grafite (GF-AAS)



Figura 27 - Spettrofotometro ad assorbimento atomico con generatore di idruri (HG-AAS)



Aromaticità del Riso

Accanto alle analisi di tipo chimico-merceologico, il Laboratorio Chimico Merceologico effettua anche alcune determinazioni classificate come “sensoriali”, ovvero in cui gli strumenti di misura sono costituiti da panel di assaggiatori. Verrà di seguito presa in considerazione la ricerca della presenza, o assenza, dell’aroma in un campione di riso cotto.

In cosa consiste?

Con il termine “aroma” del riso si intende una caratteristica, presente solamente in particolari varietà di riso, in ragione della quale si apprezza sensorialmente un particolare e caratteristico aroma, assimilabile a quello del “pop-corn”, conferito dalla presenza di un insieme di sostanze chimiche volatili, tra cui predomina la 2-acetil-1-pirrolina.

Per la sua percezione, si effettua un’analisi cosiddetta sensoriale in cui viene valutato olfattivamente il campione di riso da parte di un panel di assaggiatori addestrati. Viene eseguita una selezione tra diversi assaggiatori al fine di apprezzarne la loro attitudine all’assaggio e, una volta definiti i più attendibili, vengono addestrati a riconoscere le diverse sfumature di profumi che contraddistinguono le varietà aromatiche.

Lo scopo è quello di avere a disposizione un panel analitico costituito da tre persone che condurranno le valutazioni in tre distinti ambienti predisposti per l’analisi.

Perché si determina?

L’analisi sensoriale per la ricerca del carattere aroma del riso, viene effettuata per diverse finalità. La più istituzionale riguarda le analisi che vengono condotte annualmente per l’iscrizione al Registro

Nazionale delle nuove varietà di riso selezionate dai costitutori per essere commercializzate come aromatiche. Prima della loro registrazione i costitutori richiedono la verifica della presenza dell’aroma per valutare se effettivamente la selezione varietale ha prodotto una percezione aromatica gradevole nel granello.

Inoltre molte delle varietà aromatiche presenti in commercio sia di origine italiana che provenienti dall’estero vengono periodicamente sottoposte a controlli a campione da parte ad esempio, della grande distribuzione, per rilevare la effettiva presenza dell’aroma e quindi per scongiurare eventuali frodi.

Come si determina?

Il metodo applicato dal laboratorio è un metodo interno (MP23) che prevede la determinazione sia su riso semigreggio che su riso lavorato, con modalità distinte.

Per l’analisi sul riso semigreggio, viene fatto riferimento a quanto riportato nel Protocollo CPVO che prevede lo sviluppo del composto aromatico 2-acetil-pirrolina, trattando il riso semigreggio con una soluzione diluita di idrossido di potassio.

Se la determinazione deve essere effettuata su riso lavorato, esso viene sottoposto a cottura a vapore in totale assorbimento di acqua con le stesse modalità di preparazione utilizzate per la determinazione della collosità e si valuta l’aromaticità dopo il completo raffreddamento.

I campioni sono poi sottoposti a valutazione sensoriale da parte del panel di assaggiatori che hanno a disposizione campioni di riferimento con cui effettuare i confronti olfattivi (riso non aromatico:



varietà Gladio; riso aromatico: varietà CPVO).
Gange; come indicato dal Protocollo

Figura 28 – formula della 2-acetil-1-pirrolina

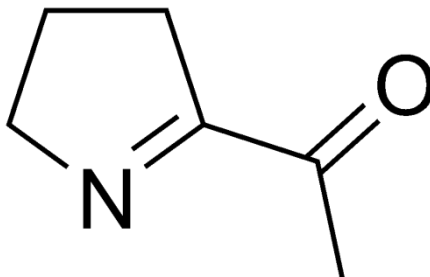


Figura 29 – immagine di una seduta di analisi dell'aroma



Grani Cristallini e Tipo di Perla

L'aspetto visivo del chicco di riso è una caratteristica qualitativa molto importante per la commercializzazione e per la classificazione merceologica delle varietà: particolare rilievo riveste l'analisi, da effettuarsi sul riso lavorato, della cristallinità ovvero della presenza o assenza di "perla". Accanto ai parametri dimensionali quali la lunghezza e la larghezza della cariosside in questo caso viene determinata la percentuale dei granelli totalmente cristallini e, nel caso di quelli non cristallini, si valuta l'estensione dell'area perlata.

In cosa consiste?

Per definizione i grani cristallini sono "grani che ad occhio nudo non presentano alcuna inclusione biancastra (perla, striscia, ecc.)" (Tinarelli, 1963) e mostrano un aspetto completamente traslucido.

La perla è, invece, un'area opalescente che può essere presente in alcune varietà di riso, costituendone una tipicità; può essere poco o molto estesa e posizionarsi al centro o lateralmente nel chicco.

La presenza della perla è governata sia dalle caratteristiche genetiche, tipiche della singola varietà di riso, sia dai fattori ambientali (climatici, agronomici, ecc.) che si verificano durante la coltivazione. Le ricerche effettuate, anche in ambito internazionale (Lisle et al., 2000), hanno evidenziato che la presenza di perla è dovuta a diversi fattori: una non uniforme deposizione dell'amido, una struttura meno ordinata tra le cellule degli amiloplasti e i granuli di amido e la presenza di sacche d'aria all'interno dell'endosperma. La perla per ogni varietà ha una sua forma caratteristica ed, a seconda della sua dimensione ed

estensione, all'interno dell'endosperma, può essere "assente" o, se presente, può essere in posizione "centrale poco estesa", "centrale estesa", "centro-laterale poco estesa" o "centro-laterale estesa" (Figura 30).

La presenza della perla è in grado di influenzare non solo l'aspetto, ma anche il comportamento del granello alla cottura ed alla masticazione. Si ritiene che gli spazi di aria, presenti nelle cariossidi perlate, consentano un maggiore rigonfiamento dei granuli di amido durante la cottura; tale caratteristica renderebbe la cariosside di riso cotto più morbida, rispetto a quella costituita da granelli solo cristallini.

Una delle caratteristiche qualitative che la popolazione mediterranea individua come positiva è l'attitudine preferenziale di alcuni tipi di riso a meglio assumere i sapori dei condimenti durante la cottura; detta attitudine si ritrova preferibilmente legata ai tipi di riso caratterizzati da una perla, più o meno estesa e, probabilmente, anche alla maggiore rugosità della superficie dei grani, tipiche delle varietà di riso *japonica*. La perla e la rugosità consentirebbero a queste varietà di meglio assorbire i grassi dei condimenti e gli aromi, più di quanto non sia possibile con i tipi di riso *indica* generalmente con granello traslucido e cristallino. La caratteristica varietale della presenza della perla e l'estensione di questa nel corpo del grano e la sua posizione, rappresenta per le nostre varietà italiane un importante aspetto, attinente proprio alla qualità del granello, ma per altri Paesi e per altri standard può, addirittura, costituire un difetto (Tinarelli, 1999).



Perché si determina?

Lo scopo principale della determinazione è rivolto essenzialmente alla identificazione varietale del riso. In particolare nel Decreto annuale delle varietà di risone e nell'attuale Legge del Mercato interno (D. Lgs 4 agosto 2017, n. 131) sono espressamente riportate in Allegato C) del Decreto annuale le caratteristiche identificative dei risi italiani e dei risi esteri dove sono annoverati, tra gli altri parametri, la presenza della perla e della striscia con la rispettiva tipologia. Inoltre in Allegato F), del citato Decreto, per ogni specifica varietà di riso all'interno del gruppo di appartenenza viene definita, laddove di pertinenza, la relativa tipologia di perla.

A chi interessa?

Sostanzialmente, a chiunque sia interessato alla registrazione di nuove varietà: ditte sementiere, enti di controllo e certificazione, industria di trasformazione, al fine di determinare tale caratteristica per le varietà in studio e ad esempio stabilire come si collocano all'interno delle griglie previste nel Decreto annuale.

Come si determina?

In letteratura sono riportate diverse modalità per eseguire la determinazione dei grani cristallini e perlato: attraverso la valutazione visiva ad occhio nudo, tramite l'ausilio di supporti luminosi o con strumenti di analisi dell'immagine.

Il metodo inizialmente utilizzato nel nostro Laboratorio è un metodo sviluppato internamente (MP13) accreditato Accredia,

descritto in dettaglio in un lavoro scientifico di recente pubblicazione (Cormegna et al, 2011).

Attualmente, a seguito dell'operato del gruppo di lavoro "Riso" in ambito UNI e grazie al circuito interlaboratorio organizzato da UNI e ENR, esso è diventato norma nazionale (UNI 11676:2017).

La metodologia prevede la valutazione visiva sui singoli granelli effettuata su due aliquote da 100 grani ciascuna, previa eliminazione dei grani immaturi, malformati, gessati e rotti.

Da ogni aliquota vengono separati i grani cristallini da quelli perlato e su questi ultimi, se presenti, si procede con una ulteriore indagine visiva, al fine di classificare la perla come poco estesa o molto estesa.

E per il consumatore?

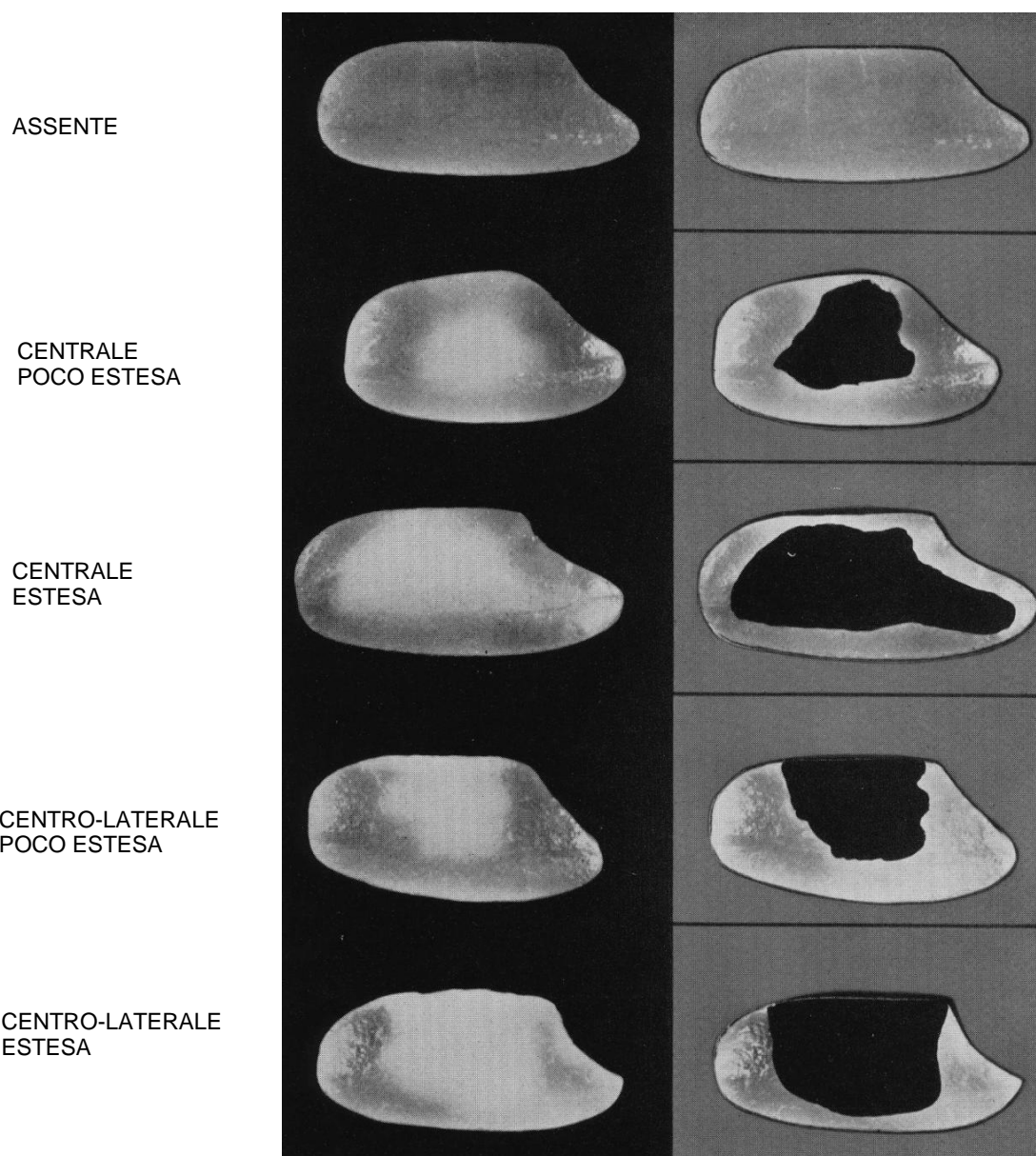
E' normale che tale tipologia di test raramente venga richiesto direttamente dai consumatori, anche se informati, ma la sua esistenza è una implicita garanzia di attenti controlli. Si tratta di un altro tassello del complesso mosaico degli accertamenti effettuabili, volti a tutelare la qualità del prodotto riso ed a assicurare, pertanto, il consumatore. Rilevante, inoltre, è l'informazione che fornisce circa l'impiego ottimale di ciascuna varietà in ricette diverse, considerato il differente comportamento per quel che riguarda l'assorbimento dei condimenti da aggiungersi al riso. Un concreto aiuto per quel consumo sempre più consapevole che coniuga scienza e gusto, laboratorio e gastronomia.



Figura 30 - Granelli di riso cristallini (in alto) e perlati (in basso)



Figura 31 – diverse tipologie di perla (Tinarelli, 1963)



I Difetti del Granello di Riso

Quando si parla della qualità merceologica del riso, non si può prescindere dalla valutazione dei difetti del granello. Il riso è certamente un prodotto della natura che porta con sé difettosità (e peculiarità) legate alla maturazione, al clima, alle patologie, all'azione degli insetti ed anche al processo di lavorazione industriale. La legislazione italiana, tramite l'emanazione di un Decreto Ministeriale annuale, definisce le tipologie dei difetti e le relative percentuali di tolleranze che possono essere ammesse nei vari tipi di riso destinati alla commercializzazione. A livello di scambi internazionali esiste invece la possibilità di effettuare accordi commerciali in base a normative non cogenti come, ad esempio, le norme ISO di cui la più importante è la UNI ISO 7301:2013 che definisce, in modo dettagliato le specifiche del riso, i metodi di analisi e le tolleranze applicabili nei contratti di commercializzazione.

In cosa consistono?

Nella legislazione italiana (vedi Tabella 4) le difettosità sui risi lavorati non parboiled, che vengono riportate sono le seguenti: grani spuntati, striati rossi, disformità naturali e impurità varietali, gessati, danneggiati, danneggiati da calore, grani che hanno subito un trattamento idrotermico (parboiled), rotture.

Nel dettaglio, i grani spuntati sono quelli a cui è stato tolto tutto il dente. I grani striati rossi sono grani che presentano, secondo diverse intensità e tonalità, delle striature longitudinali di colore rosso, dovuti a residui del pericarpo. Sono considerate disformità naturali le disformità di origine ereditaria o meno, rispetto alle caratteristiche morfologiche tipiche delle

varietà. Per le impurità varietali è da intendersi la presenza di grani appartenenti ad altre varietà (anche la grana striata rossa di altro gruppo è considerata impurità varietale). I grani gessati sono grani (o parti di grani), ad esclusione del riso glutinoso, dei quali almeno i tre quarti della superficie presentano un aspetto opaco e farinoso; per i risi di natura estera fa' fede questa definizione; mentre per i risi di produzione italiana, sono gessate le granelle che si presentano opache e farinose: oltre il 40% della loro superficie per le varietà a perla assente, oltre il 70% della superficie per le varietà a perla poco estesa, oltre il 90% della loro superficie per le varietà a perla estesa. I grani si definiscono danneggiati quando grani (o parti di essi) mostrano un evidente deterioramento provocato dall'umidità, predatori o altre cause, ma che non sono grani danneggiati da calore. Se grani o parti di essi risultano avere una colorazione naturale variata per l'effetto di un riscaldamento di natura microbiologica, si parla di grani danneggiati da calore. I grani rotti, o rotture, sono grani a cui è stata tolta una parte del volume superiore al dente.

Sempre in ambito nazionale (Tabella 4), per i risi parboiled, i difetti presi in considerazione sono: grani striati rossi, impurità varietali, grani di riso che non hanno subito un trattamento idrotermico (non parboiled), grani non completamente gelatinizzati, grani danneggiati, pecks, rotture. Alcune difettosità sono comuni a quanto descritto per il riso lavorato non parboiled. Nello specifico si ha che i grani non completamente gelatinizzati sono quelli che durante il trattamento



idrotermico (parboiled) non hanno subito la completa gelatinizzazione dell'amido e che pertanto non risultano totalmente privi di parti biancastre visibili ad occhio nudo. I pecks sono grani di riso o parti di essi, che hanno subito un trattamento idrotermico (parboiled) nei quali più di un quarto della superficie presenta una colorazione nera o marrone scura.

La determinazione dei difetti viene, di norma, effettuata secondo le modalità descritte nel DM 23/07/94 GU 186 del 10/08/1994. In ambito internazionale le difettosità possono essere effettuate anche in accordo alla norma UNI ISO 7301:2013 (vedi Tabella 5); su richiesta del cliente il laboratorio è in grado di operare le determinazioni in base a questa normativa. È possibile notare da un raffronto con la precedente Tabella 4 che alcuni dei difetti riportati sono comuni con la legislazione italiana (pur con tolleranze differenti), mentre altri sono specifici per la normativa internazionale.

Perché si determinano?

La determinazione dei difetti viene effettuata, in generale, per valutare la qualità merceologica del riso ed in particolare, ai fini della

commercializzazione, per il rispetto dei limiti massimi tollerati. Detti limiti, nel caso della legislazione italiana, che viene aggiornata annualmente, possono subire modifiche sulla base dell'andamento della specifica annata agraria.

Come si determinano?

L'analisi viene effettuata tramite esame visivo, ad occhio nudo, delle caratteristiche del riso previste e definite dal Decreto annuale con le modalità metodologiche dettagliate nel già citato DM 23/07/94, ovvero separazione per selezione manuale delle materie estranee, dei grani difettosi e degli altri tipi di riso e loro determinazione ponderale.

L'analisi viene effettuata su un campione di circa 800 g sui quali viene valutata la presenza di odori particolari od estranei rispetto a quelli tipici del riso e l'eventuale presenza di insetti vivi o morti. Il campione viene quindi suddiviso in due aliquote di circa 400 g e su una di esse si procede alla determinazione delle diverse tipologie di difettosità, come precedentemente descritto, operando manualmente su porzioni da 100 g. il risultato finale per singolo difetto viene espresso in percentuale.



Tabella 4 – Difetti – Decreto annuale

Difetti, %	Riso non parboiled	Riso parboiled
Danneggiato da calore	0.05	-
Danneggiato	2.50	2.00
Gessati	4.50	-
Grana rossa e striati rossi	3.00	1.00
Peck	-	1.00
Spuntati	5.00	-
Grani che hanno subito trattamento idrotermico (parboiled)	0.10	-
Rotture	5.00	5.00
Disformità naturali e impurità varietali	10.00 (max impurità: 5.00)	5.00
Grani che non hanno subito trattamento idrotermico	-	0.10
Grani non completamente gelatinizzati	-	4.00

Tabella 5 – Difetti - UNI ISO 7301:2013

Difetti, %	Semigreggio non parboiled	Lavorato non parboiled	Semigreggio parboiled	Lavorato parboiled
Sostanze inorganiche estranee	0.5	0.5	0.5	0.5
Sostanze organiche estranee	1.0	0.5	1.0	0.5
Paddy	2.5	0.3	2.5	0.3
Semigreggio non parboiled	-	1.0	1.0	1.0
Lavorato non parboiled	1.0	-	1.0	1.0
Semigreggio parboiled	1.0	1.0	-	1.0
Lavorato parboiled	1.0	1.0	1.0	-
Chip	0.1	0.1	0.1	0.1
Danneggiato da calore	2.0	2.0	2.0	2.0
Danneggiato	4.0	3.0	4.0	3.0
Immaturi o malformati	8.0	2.0	8.0	2.0
Gessati	5.0	5.0	-	-
Grana rossa e striati rossi	12.0	12.0	12.0	12.0
Grani parzialmente gelatinizzati	-	-	11.0	11.0
Peck	-	-	4.0	4.0
Riso waxy	1.0	1.0	1.0	1.0



Figura 32 – difetti nel riso (malformati)

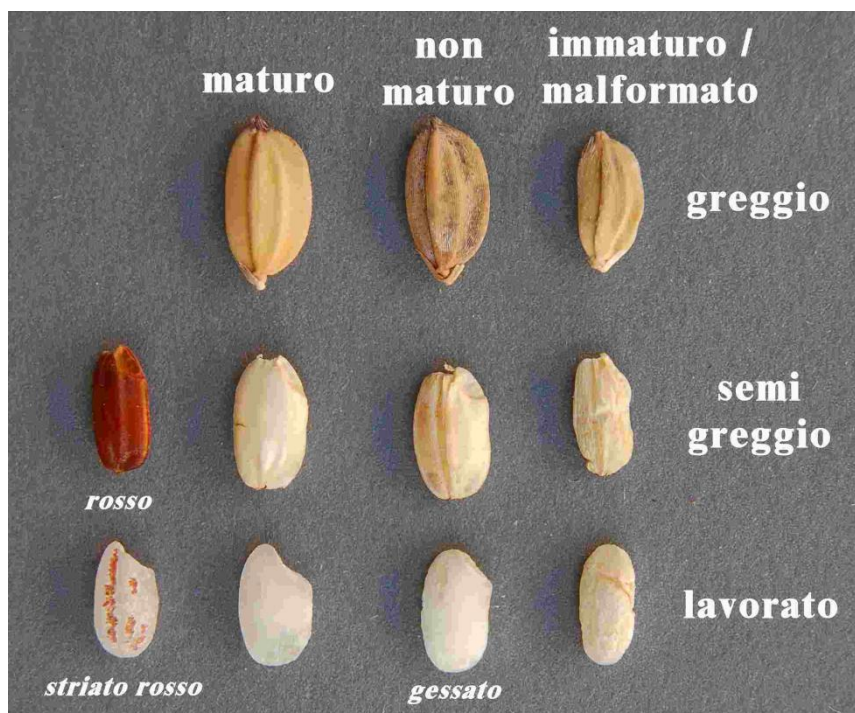


Figura 33 – difetti nel riso lavorato non parboiled

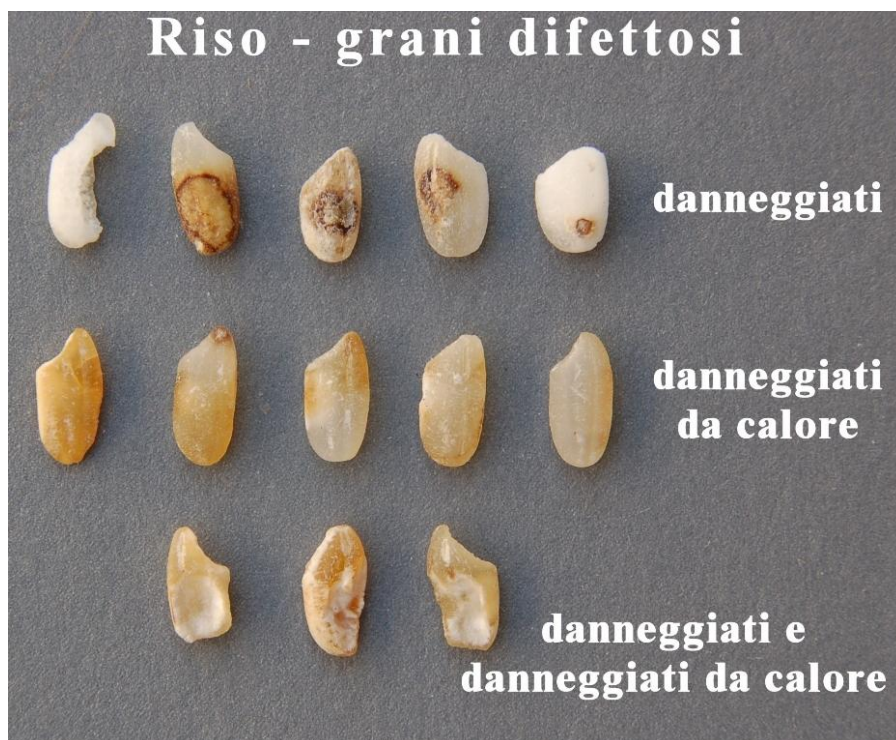


Figura 34 – difetti nel riso parboiled



Figura 35 – grana rossa



Figura 36 – grana verde



Figura 37 – grani macchiati, vaiolati e gessati



Figura 38 – grani striati di rosso



Il Controllo della Qualità del Dato Analitico

A conclusione della rassegna “Speciale Analisi”, in cui sono state descritte le principali analisi effettuate dal nostro laboratorio, si vuole illustrare come viene eseguito, concretamente, il controllo dei risultati analitici, tramite il processo chiamato IQC (Internal Quality Control). Effettuare una puntuale verifica dei dati delle analisi è, infatti, essenziale per tutelare il Cliente e fornire un risultato robusto ed affidabile. Le procedure di controllo si applicano a tutte le prove presenti a listino e, con particolare rigore, a quelle oggetto dell’accreditamento Accredia.

Il processo ICQ prevede diversi strumenti, che si integrano fra di loro: l’utilizzo di materiali di riferimento certificati o di materiali di riferimento interni da introdurre nella routine analitica, la partecipazione a proficiency test (studi di valutazione delle prestazioni di laboratorio) in modo programmato, la costruzione di carte di controllo continuative ed il processo di conferma metrologica sulle apparecchiature. Vediamo in dettaglio di che cosa si tratta.

Utilizzo dei materiali di riferimento certificati (CRM)

Per capire se il laboratorio lavora correttamente, è importante confrontare i propri risultati analitici con il mondo esterno. Il metodo più semplice consiste nell’utilizzare CRM forniti da organizzazioni qualificate e riconosciute internazionalmente (NIST, IRMM, ...). Ad esempio è possibile acquistare un CRM di riso (o cereali) a contenuto certificato di cadmio (valore 1.61 ± 0.07 mg/kg); analizzandolo si dovrà trovare un risultato analitico riconducibile al range dichiarato

dal produttore per garantire la corretta operatività analitica.

Utilizzo di materiali di riferimento interni (RM)

Non sempre è possibile trovare in commercio campioni di CRM, soprattutto se si parla di analisi peculiari e molto settoriali come quelle eseguite nel nostro laboratorio. Per determinazioni analitiche quali, ad esempio, il tempo di gelatinizzazione, il laboratorio ha costituito un campione di riferimento interno (denominato RM11), facendo eseguire l’analisi da più operatori qualificati al fine di ottenere un risultato medio che, nel caso specifico, è di $20'03'' \pm 1'33''$ e che costituisce un valore di riferimento. Si può quindi utilizzare questo campione nella normale routine analitica e verificare che il suo valore si mantenga nel range di accettabilità stabilito.

Partecipazione a Proficiency test (PT)

Esistono, a livello nazionale o internazionale, organizzazioni che si occupano di preparare materiali omogenei e di distribuirli ai diversi laboratori, che ne fanno richiesta, chiedendo loro di analizzarli per uno o più parametri. Alla restituzione dei risultati, le organizzazioni elaborano i dati e sono in grado di fornire una caratterizzazione del materiale (media, deviazione standard,...) e, ad ogni laboratorio partecipante, attribuiscono un indice numerico (z-score) che definisce la prestazione del laboratorio stesso in base al suo operato. In Grafico 17 è visualizzato un esempio di un tipico grafico sul parametro z-score. Nel caso specifico sono stati trattati i dati dei diversi laboratori che hanno condotto l’analisi per il progetto di norma UNI “Riso – Determinazione dei



grani cristallini e non cristallini (con perla)” di cui il LCM è Project Leader; sono evidenziate le linee di delimitazione di accettabilità. In generale, se il parametro z-score (in valore assoluto) è inferiore a 2 il risultato è conforme, se è compreso tra 2 e 3 è discutibile, se è superiore a 3 è non conforme. In quest’ultimo caso il laboratorio è obbligato ad intraprendere delle azioni per migliorare la propria operatività e ripetere la partecipazione al PT. Se si ottiene, per la seconda volta consecutiva, un risultato non conforme, si dovrà sospendere l’accreditamento per quella specifica prova, in attesa di trovare

la causa di tale prestazione scarsa e risolvere in modo efficace il problema. Nel corso degli anni, il laboratorio ha partecipato a diversi PT per tenere sotto controllo le proprie prestazioni operative, in particolare, per le analisi dei metalli pesanti. Si riporta in Grafico 18 la valutazione grafica degli z-score ottenuti nei diversi anni relativamente alle analisi dell’arsenico totale (in blu) e inorganico (in verde) condotte nei PT organizzati da FAPAS (Food Chemistry Proficiency tests). Il laboratorio, come si nota, ha sempre ottenuto ottimi risultati prestazionali.

Grafico 17 – z-score sui dati del circuito interlaboratorio UNI 1601753 relativo al progetto di norma UNI: “Riso – Determinazione dei grani cristallini e non cristallini (con perla)”

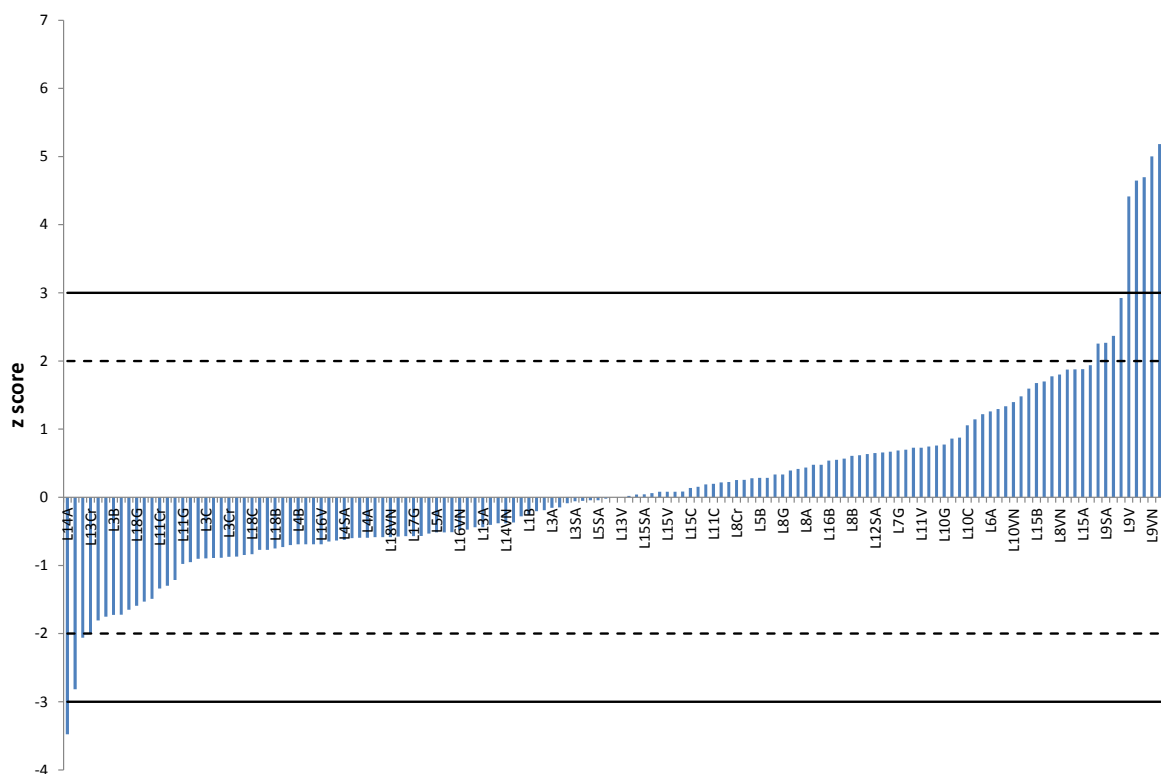
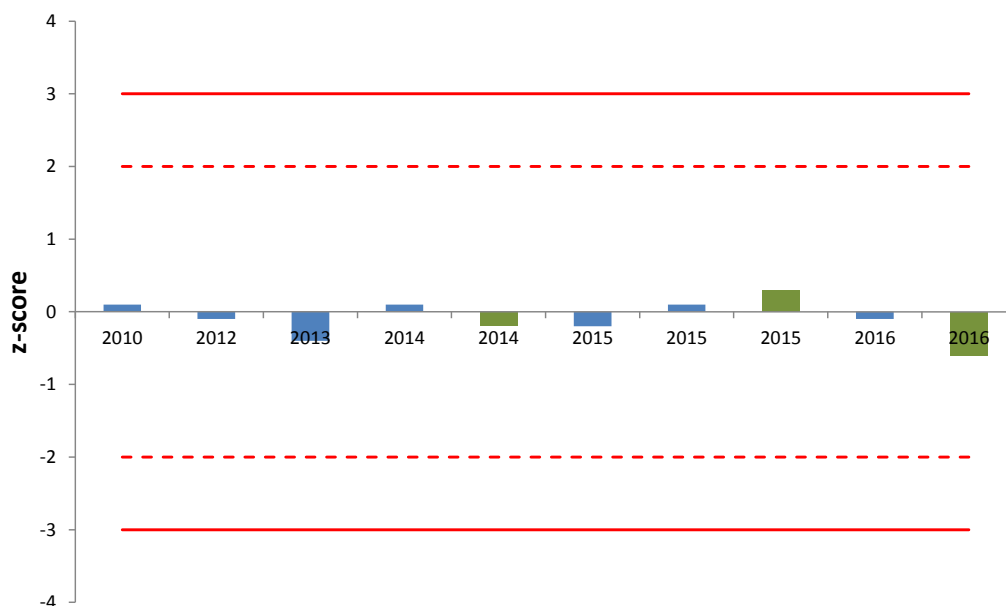


Grafico 18 – z-score sulle analisi di arsenico totale [blu] e inorganico [verde] (FAPAS anni: 2010 – 2016)

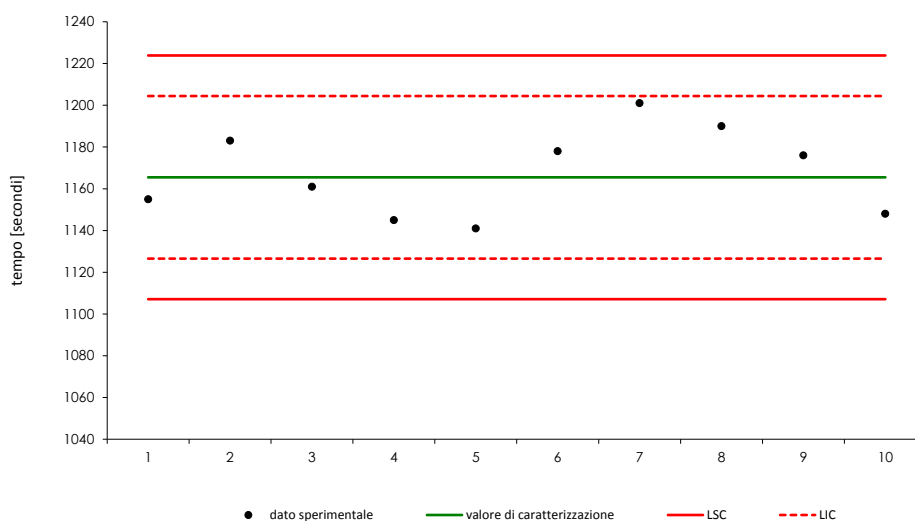


Costruzione delle carte di controllo

Le cosiddette carte di controllo sono dei grafici che riportano i risultati di analisi, di un determinato campione di riferimento, effettuate in tempi diversi e permettono, con un colpo d’occhio, di capire se vi sono dei dati fuori controllo o delle tendenze da sottoporre a verifica.

Con i dati dei CRM o RM, illustrati nei punti precedenti, è possibile costruire carte di controllo per ogni singola analisi; ad esempio in Grafico 19 è riportata la carta di controllo per il tempo di gelatinizzazione del riso.

Grafico 19 – Carta di Controllo per i dati di tempo di gelatinizzazione secondo la Norma UNI ISO 14864:2004 sul campione RM11 (fonte: LCM – ENR)



I dati sperimentali sono le analisi sul campione RM11, di cui è noto il valore di caratterizzazione, eseguite negli anni dai diversi operatori qualificati al fine di verificare se il processo analitico è sotto controllo. Si può notare che tutti i dati sperimentali rientrano nei limiti di accettabilità (rappresentati da linee rosse e definiti in modo statistico), se ne può desumere che il processo analitico è conforme, gli operatori mantengono la qualifica analitica ed il campione è stabile nell'intervallo di tempo (3 anni) nel quale sono state condotte le analisi. Se si fossero riscontrati dei valori al di fuori delle linee di controllo, si sarebbe intrapresa un'indagine sulle cause.

Processo di conferma metrologica

Ultimo, ma non meno importante, è il processo che vede la taratura delle apparecchiature in uso durante le determinazioni analitiche. Esse vengono tarate, seguendo un calendario pianificato annualmente, ad opera di centri accreditati (detti LAT) oppure dal laboratorio stesso con l'applicazione di idonee procedure

operative e con l'ausilio di campioni tarati (presso centri LAT). È molto importante, ma spesso non così ovvio, eseguire le analisi con apparecchiature in buono stato e tarate correttamente. Il laboratorio procede, ad esempio, alla taratura periodica delle bilance, che sono impiegate, sia per pesare i campioni da sottoporre alle varie analisi (metalli pesanti, sostanze azotate, screening OGM, ...), ma anche per ottenere direttamente il risultato finale in alcune analisi specifiche come i difetti o le rese alla lavorazione. Il processo di conferma metrologica delle bilance prevede: una taratura biennale da parte di centro LAT, una verifica della taratura semestrale da parte del laboratorio e una verifica del corretto funzionamento all'uso (anche tutti i giorni). Insomma, nulla è lasciato mai al caso; ogni risultato analitico è tracciabile ed è possibile, a ritroso, poter risalire a tutti i controlli dei processi (analitici e strumentali) che hanno contribuito al suo valore numerico e alla sua incertezza associata.



Il Laboratorio Chimico Merceologico coordina l'attività di normazione del Gruppo di Lavoro Riso in UNI

Cos'è UNI

UNI - Ente Nazionale Italiano di Unificazione - è un'associazione privata senza scopo di lucro riconosciuta dallo Stato e dall'Unione Europea, che da quasi 100 anni elabora e pubblica norme tecniche volontarie (le norme UNI) in tutti i settori industriali, commerciali e del terziario.

UNI rappresenta l'Italia presso le organizzazioni di normazione europea (CEN) e mondiale (ISO) e organizza la partecipazione delle delegazioni nazionali ai lavori di normazione sovranazionale, con lo scopo di promuovere l'armonizzazione delle norme necessaria al funzionamento del mercato unico e di sostenere e trasporre le peculiarità del modo di produrre italiano in specifiche tecniche che valorizzino l'esperienza e la tradizione produttiva nazionale.

Fare normazione significa studiare, elaborare, approvare e pubblicare documenti di applicazione volontaria (le cosiddette norme tecniche) che definiscono come fare bene le cose garantendo sicurezza, qualità, rispetto per l'ambiente e prestazioni certe in tutti i settori industriali, commerciali e del terziario. Scopo della normazione è contribuire al miglioramento dell'efficienza e dell'efficacia del sistema socio-economico, fornendo gli strumenti di supporto all'innovazione tecnologica, alla competitività, alla protezione dei consumatori, alla tutela dell'ambiente, alla qualità di prodotti, servizi e processi.

La normazione inoltre può colmare con riferimenti certi e condivisi i "vuoti" del sistema in aree prive di riferimenti ufficiali, nonché semplificare il quadro di riferimento regolamentare con appropriate integrazioni applicative. I valori caratteristici della normazione sono: consensualità, democraticità, trasparenza, volontarietà.

L'attività di normazione

L'attività di normazione è svolta da una struttura multilivello articolata in quasi 1.100 organi tecnici e da 7 organizzazioni esterne indipendenti (gli Enti Federati) sotto la supervisione della Commissione Centrale Tecnica. UNI inoltre è presente con rappresentanti di elevata competenza negli organi tecnici CEN e ISO, con ruoli di conduzione dei lavori nei settori di importanza strategica per il Made in Italy, a tutela della posizione di leadership tecnica nazionale.

Tra gli organi tecnici vi è la Commissione Agroalimentare il cui campo di attività prevede la valutazione di metodi di analisi chimica, microbiologica e sensoriale, campionamento dei prodotti agro-alimentari, emissione di norme pertinenti su filiere di prodotti agro-alimentari, sui requisiti di imballaggi e materiali di imballaggio destinati al contatto con alimenti, su requisiti di sicurezza e di igiene delle macchine per la lavorazione degli alimenti, sicurezza alimentare.

Più dettagliatamente, nell'ambito della Sottocommissione Cereali e Derivati è presente il Gruppo di Lavoro (GL) Riso di



cui il Laboratorio Chimico Merceologico è coordinatore.

Come nasce e si evolve una Norma

L'avvio di un progetto di norma UNI ha sempre origine da coloro i quali utilizzeranno e/o beneficeranno dei suoi effetti: imprese, professionisti, commercianti, laboratori, Pubblica Amministrazione, consumatori... Tutte le norme vengono elaborate negli organi tecnici, grazie al prezioso lavoro volontario degli esperti e a due fasi di inchiesta pubblica che garantiscono la massima trasparenza e democraticità del percorso.

Le Norme che riguardano i metodi di analisi vengono prima valutate nella loro interessezza per quanto riguarda la stesura del testo, valutandone l'applicabilità, la congruità e l'utilità da parte di quelli che saranno i fruitori (fase di messa allo studio). Si passa quindi alla fase progettuale delle determinazioni analitiche che culmineranno nell'esecuzione di un *proficiency test* (PT) in ambito nazionale od internazionale. Vengono decisi quali e quanti campioni distribuire ai partecipanti

e le modalità analitiche da seguire. I campioni vengono preparati con molta cura rispettando i requisiti di omogeneità e stabilità che essi dovranno mantenere nel corso delle analisi, quindi vengono distribuiti ai partecipanti che eseguiranno le determinazioni analitiche. I risultati vengono quindi elaborati statisticamente secondo opportune norme tecniche che permettono di ottenere dati statistici essenziali per l'applicazione della norma stessa (media, scarto tipo, ripetibilità, ...).

Si passa quindi alla fase finale di approvazione del progetto di norma completo da parte del GL e della Commissione Agroalimentare.

Successivamente il progetto di norma passa alla fase di inchiesta pubblica in cui il testo viene reso liberamente disponibile al fine di raccogliere commenti e ottenere il più alto consenso; nel momento in cui si giunge a una versione condivisa, il documento viene sottoposto ad approvazione da parte della Commissione Centrale Tecnica che può disporre la pubblicazione della Norma finale.

Figura 39 – iter di nascita di una Norma tecnica (fonte: UNI)



Il lavoro del Laboratorio dell'Ente

Storicamente, fino dall'inizio dagli anni '80, l'Ente Nazionale Risi ha sempre fatto parte di commissioni UNI e ISO per la stesura di norme tecniche e la conduzione di *proficiency test*, tramite la partecipazione

diretta di proprio personale ai diversi Gruppi di Lavoro di interesse per la filiera.

Attualmente il Responsabile del Laboratorio Chimico Merceologico (Dr. Cormegna) svolge il ruolo di coordinatore del GL Riso, mentre il Responsabile Qualità (Dr.ssa Simonelli) di osservatore; l'attività si concretizza tramite riunioni periodiche

presso la sede di UNI in cui si discutono e decidono le strategie da attuare. Negli anni, il Laboratorio si è sempre occupato della preparazione dei campioni, della loro distribuzione tra i partecipanti ai PT, dell'effettuazione delle determinazioni analitiche previste (con funzione di partecipante ai PT con i diversi analisti

qualificati alle prove) e dell'elaborazione statistica dei risultati.

Le Norme del GL Riso

Nel tempo il GL ha studiato, elaborato, emesso e revisionate numerose norme specifiche su riso che sono poi state approvate anche a livello internazionale. In Tabella 6 è riportato un resoconto delle norme più significative.

Tabella 6 – schema descrittivo di alcune norme analitiche per il riso

Norma	Titolo	Scopo	Livello Internazionale
UNI ISO 14864:2004	Riso — Valutazione del tempo di gelatinizzazione dei grani durante la cottura.	La presente norma internazionale specifica un metodo per la valutazione del tempo di gelatinizzazione dei grani di riso durante la cottura. Essa si applica al riso lavorato, come definito nella ISO 7301.	In origine era il <i>metodo Ranghino</i> , messo a punto all'interno dei Laboratori dell'Ente Nazionale Risi e diventato norma nazionale nel 1994 (UNI 9253). Dieci anni dopo è diventata normativa internazionale.
UNI EN ISO 11746:2012	Riso – Determinazione delle caratteristiche biometriche dei grani.	La presente norma specifica un metodo per la determinazione delle caratteristiche biometriche (lunghezza, larghezza e spessore) dei grani di riso semigreggio o lavorato.	Nata come norma nazionale nel 2004 (UNI 11106), in seguito revisionata, è stata proposta e accettata in ambito ISO nel 2012.
UNI EN ISO 11747:2012	Riso – Determinazione della resistenza all'estrusione del riso dopo cottura (consistenza).	Il presente documento specifica un metodo per la valutazione della consistenza del riso cotto. Il metodo è applicabile al riso lavorato e al riso lavorato parboiled.	Nata da un metodo interno del Laboratorio per la valutazione della consistenza, è diventata prima norma nazionale (UNI 11301:2008), quindi proposta in ISO e acquisita nel 2012.
UNI 11676:2017	Riso – Determinazione dei grani cristallini e non cristallini (con perla)	La norma descrive un metodo per la valutazione visiva dei granelli e la determinazione dei grani cristallini e perlati.	Nata da un metodo interno del Laboratorio è stata sottoposta ad un iter normativo corredato di circuito interlaboratorio specifico e, dal 2012, è divenuta norma nel 2017.



Il dato analitico certo? Con l'incertezza!!

Quando vi è la necessità di far eseguire un'analisi presso un laboratorio, lo scopo è sempre uno solo: avere un risultato analitico corretto e di facile comprensione. Spesso, però, questo può non bastare perché il dato analitico (seppur ineccepibile), in molti casi, deve essere confrontato con altri valori, ad esempio, con un limite di legge, oppure con un risultato proveniente da un altro laboratorio o, ancora, con risultati ottenuti con una tecnica analitica differente.

Il risultato puro e semplice, non accompagnato dalla sua incertezza, potrebbe indurre a considerazioni fuorvianti, con il suo assoluto rigore potrebbe portare chi lo legge a valutazioni troppo restrittive e non rispondenti alla realtà.

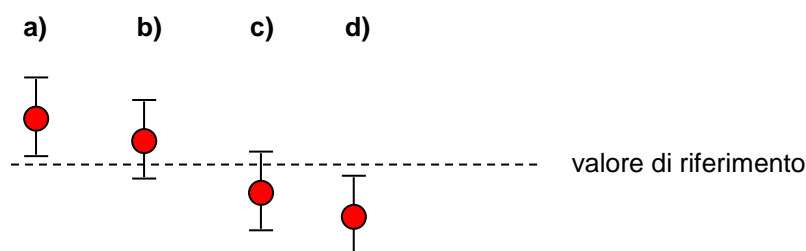
Il valore dell'incertezza, associata al risultato, ha importanti implicazioni per l'interpretazione del risultato stesso, quando viene confrontato con valori di riferimento previsti da normative,

regolamenti o da esigenze specifiche del cliente.

Supponiamo di aver eseguito la determinazione del cadmio nel riso e di aver trovato un valore di 0.201 mg/kg, a fronte di un limite di legge di 0.200 mg/kg. Questo campione sarà quindi fuori legge?! Per poterlo asserire è indispensabile corredare il dato analitico con la sua incertezza di misura, perché, così come espresso, è da considerarsi fuori legge. In questo contesto, il valore di 0.201, che è magari la media tra 0.195 (entro il limite) e 0.207 (fuori dal limite), se corredato dalla sua incertezza, che nel caso reale di 0.201 mg/kg è ± 0.042 , ci consente di fare dei ragionamenti di merito.

Ci si può infatti trovare, in generale, in una delle quattro situazioni esemplificate nel grafico di seguito riportato, dove il valore dell'analisi è il pallino rosso, le due barrette rappresentano l'intervallo di incertezza e la linea tratteggiata è il valore di riferimento (limite di legge o valore di consenso).

Figura 40 – interpretazione dell'incertezza di misura



Il caso **a)** non crea dubbi di interpretazione: il valore di riferimento è superato. Anche il caso **d)** non crea dubbi di interpretazione: il valore di riferimento non è superato.

I casi **b)** e **c)** richiedono considerazioni interpretative ad hoc, poiché in essi ci si trova in "zone d'ombra" e pertanto si

potranno esprimere le seguenti osservazioni:

- nel caso **b)** il risultato ha elevate probabilità di essere superiore al valore di riferimento, ma, in base all'incertezza associata, tale probabilità è minore di quella

normalmente ritenuta accettabile (95%);

- nel caso **c)** il risultato ha elevate probabilità di essere inferiore al valore di riferimento, ma, in base all'incertezza associata, tale probabilità è minore di quella normalmente ritenuta accettabile (95%).

Nelle situazioni **b)** e **c)** sta al cliente l'accettazione o meno del rischio. L'entità del rischio è determinata dal valore dell'incertezza associata al risultato.

Il fattore che condiziona il criterio di valutazione del rischio sarà, pertanto, l'obiettivo della prova che dipende dalle esigenze del cliente. Condizionante potrebbe essere, ad esempio, il fatto che il risultato della prova sia utilizzato per il controllo del rispetto di norme cogenti o per un controllo qualità interno.

Cosa significa avere un'incertezza del dato?

Associare un risultato alla sua incertezza non significa che il dato analitico non è corretto, significa che il laboratorio ha valutato quali possono essere tutte le fonti di incertezza (taratura strumentale, diversi operatori...) e lo ha completato con questa utile informazione.

Il dato analitico con la sua incertezza è un dato che ha richiesto un impegno maggiore del laboratorio ed è più fruibile dall'utilizzatore, per le ragioni esposte sopra.

Come si stima l'incertezza di misura?

Sebbene il concetto di incertezza di misura sia noto da molto tempo, (addirittura prima del 1900), le regole generali per la valutazione formale dell'incertezza si fanno risalire al 1993, con la pubblicazione della "Guide to the expression of Uncertainty in Measurement" (GUM) da parte dell'ISO.

Eurachem ha quindi emesso, nel 1995, una guida per l'applicazione del GUM nelle misurazioni chimiche "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement" (QUAM), la cui seconda edizione è stata tradotta in lingua italiana e adattata da ricercatori dell'Istituto Superiore della Sanità (ISTISAN).

In generale, sono diverse e concettualmente piuttosto complesse le modalità di calcolo o, meglio, di stima dell'incertezza di misura.

Gli approcci più comuni sono essenzialmente due: metrologico e olistico. Con l'approccio cosiddetto olistico viene applicata una formula matematica ai dati di precisione del metodo, in modo da tenere conto della deviazione standard del laboratorio.

Mediante l'approccio metrologico vengono invece valutate quali possono essere le fonti di incertezza del metodo (tarature delle apparecchiature, variabilità analitica, cambiamento dell'analista, fattori ambientali) e sommate tra di loro, al fine di avere un dato globale.

Esistono poi numerosi altri modi per stimare l'incertezza di misura, vale la pena citarne nominalmente alcuni: Horwitz, NMKL, ... (utilizzabili ciascuno in casi analitici particolari).

Perché il laboratorio deve fornire l'incertezza di misura?

Il Laboratorio Chimico Merceologico, essendo accreditato, deve essere conforme ai dettami della norma UNI EN ISO/IEC 17025 e tra i requisiti in essa riportati vi è proprio la stima dell'incertezza di misura. Il Laboratorio la riporta nei Rapporti di Prova qualora essa venga richiesta dal Cliente o quando il dato analitico è prossimo ai limiti di legge (se esistenti per quella specifica analisi).



...per approfondire l'argomento

Biometrie

UNI EN ISO 11746:2012 "Riso – Determinazione delle caratteristiche biometriche dei grani".
 Tinarelli A. (1999) "Appunti di Merceologia – Il Riso nelle sue caratteristiche e Qualità". Ed. Saviolo.
 AA.VV. (2008) "Il Riso". Collana Coltura & Cultura, Bayer CropScience. Ed. Script, Bologna.
 Regolamento UE 1308/2013 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 17 dicembre 2013 recante organizzazione comune dei mercati e dei prodotti agricoli.

Amiloso

UNI EN ISO 6647-1:2008 "Riso – Determinazione del contenuto di amiloso. Parte 1: metodo di riferimento".
 Abbiati A. (2010) "Determinazione dell'Amiloso nel Riso secondo la Norma UNI EN ISO 6647-1:2008 – variabilità negli anni e affinazione della metodica analitica". Tesi di Laurea presso il LCM.
 AA.VV. (2008) "Il Riso". Collana Coltura & Cultura, Bayer CropScience. Ed. Script, Bologna.

Consistenza

UNI EN ISO 11747:2012 "Riso – Determinazione della resistenza alla estrusione del riso dopo cottura".
 ERSAF, Regione Lombardia, in collaborazione con Ente Nazionale Risi (2011) "Caratterizzazione sensoriale e chimico-merceologica di riso", Sotto progetto Grandi Colture e Reti Dimostrative Cerealicole. Riso 2010-2011.
 AA.VV. (2008) "Il Riso". Collana Coltura & Cultura, Bayer CropScience. Ed. Script, Bologna.
 M. Cormegna, C. Simonelli (2013) "Resistenza all'estrusione e consistenza del riso cotto", Il Riscoltore, aprile 2013 (7).

Collosità

ERSAF, Regione Lombardia, in collaborazione con Ente Nazionale Risi (2011) "Caratterizzazione sensoriale e chimico-merceologica di riso", Sotto progetto Grandi Colture e Reti Dimostrative Cerealicole. Riso 2010-2011.
 AA.VV. (2008) "Il Riso". Collana Coltura & Cultura, Bayer CropScience. Ed. Script, Bologna.
 M. Cormegna, C. Simonelli, F. Marinone Albini (2011) "Studio della collosità del riso in diverse aree di coltivazione", la Rivista di Scienza dell'Alimentazione, numero III, anno 40 (39-45).
 Mossman, A.R.; Fellers, D.A.; Suzuki, H. (1983). "Rice stickiness. I. Determination of rice stickiness with an Instron tester". Cereal Chemistry, 60(4): 286-292.
 C. Simonelli, M. Cormegna, F. Marinone Albini, M. Radicchi (2014) "Validazione di un metodo per la determinazione della collosità su riso", la Rivista di Scienza dell'Alimentazione, numero I, anno 43 (23-36).
 MP14 "Riso – Determinazione della collosità dei grani dopo cottura" Metodo Interno del Laboratorio Chimico Merceologico.

Tempo di gelatinizzazione

ERSAF, Regione Lombardia, in collaborazione con Ente Nazionale Risi (2012) "Caratterizzazione sensoriale e chimico-merceologica di riso", Sotto progetto Grandi Colture e Reti Dimostrative Cerealicole. Riso 2012 (parte II)".



C. Simonelli, M. Cormegna, L. Galassi, P. Bianchi (2013) "Cooking time and gelatinization time of rice Italian varieties", la Rivista di Scienza dell'Alimentazione, numero 2, anno 42 (37-43).
 AA.VV. (2008) "Il Riso". Collana Coltura & Cultura, Bayer CropScience. Ed. Script, Bologna.
 F. Raghino (1966) "Valutazione della resistenza del riso alla cottura in base al tempo di gelatinizzazione dei granelli" – Il Riso Anno XV n. 2.
 UNI ISO 14864:2004 "Riso – Valutazione del tempo di gelatinizzazione dei grani durante la cottura"

Proteine

AA.VV. (2008) "Il Riso". Collana Coltura & Cultura, Bayer CropScience. Ed. Script, Bologna.
 ISO 20483:2013 "Cereals and Pulses – Determination of the nitrogen content and calculation of the crude protein content – Kjeldahl method".

Lipidi

AA.VV. (2008) "Il Riso". Collana Coltura & Cultura, Bayer CropScience. Ed. Script, Bologna.
 C. Simonelli, M. Cormegna, A. Zone, A. Abbiati (2013) "Grado di lavorazione del riso – Studio preliminare di confronto: Resa, Lipidi grezzi e Gradi di bianco Kett". Poster scientifico, Open Day CRR 2013.
 G. Sicheri, M. Martinotti (2009) "Il Riso è salute per tutti", Litocopy (VC).
 AACC 30-25.01 1999 "Crude fat in wheat, corn, and soy flour, feeds and mixed feeds".

Umidità

AA.VV. (2008) "Il Riso". Collana Coltura & Cultura, Bayer CropScience. Ed. Script, Bologna.
 P. Ravi, T. Venkatachalam, V. Palanisamy (2014). "Fourier transform near-infrared spectroscopy for nondestructive and rapid measurement of moisture content of paddy", Agr. Eng. (2014/3), 31-40.
 ISO 712:2009 "Cereals and cereal products – Determination of moisture content – Routine reference method".

Ceneri

AA.VV. (2008) "Il Riso". Collana Coltura & Cultura, Bayer CropScience. Ed. Script, Bologna.
 G. Sicheri, M. Martinotti (2009) "Il Riso è salute per tutti". Litocopy, Vercelli.
 A. Tinarelli (1978) "Appunti di Merceologia Risiera".
 AOAC Official method 936.07 2005 "Ash of flour".

Analisi micro-viscoamilografica

AA.VV. (2008) "Il Riso". Collana Coltura & Cultura, Bayer CropScience. Ed. Script, Bologna.
 Bhattacharya K. R. (2011). "Rice Quality – A guide to rice properties and analysis". Woodhead Publishing.
 Cavalluzzo D., Polito R., Sacco D., Cavigiolo S., Vaccino P., Lupotto E. (2011). "Caratterizzazione qualitativa del riso mediante profilo viscoamilografico". Tecnica Molitoria, agosto 2011 (770-776).
 MP34 "Riso – Analisi Micro-Viscoamilografica (Brabender)" Metodo Interno del Laboratorio Chimico Merceologico.



Comportamento in cottura

C. Simonelli, M. Cormegna "Classificazione del riso? Secondo biometria" Il Risicoltore, anno LVII, n°8, pag. 4.

C. Simonelli, M. Cormegna "Il tempo di gelatinizzazione del riso" Il Risicoltore, anno LVIII, n°1, pag.7.

MP16 "Riso - Determinazione dell'Incremento di Massa e Dimensioni dei Grani e delle Sostanze Perse durante la Cottura" Metodo Interno del Laboratorio Chimico Merceologico.

Metalli pesanti

UNI EN 14083:2003 "Prodotti alimentari – Determinazione di elementi in tracce – Determinazione di piombo, cadmio e altro, mediante spettrometria ad assorbimento atomico con forno di grafite dopo digestione sotto pressione".

C. Simonelli, M. Casali, M. Cormegna, A. Abbiati "Caratterizzazione chimico-merceologica di nuove varietà". Poster scientifico, Open Day CRR, 11 settembre 2013.

Ente Nazionale Risi "Dossier scientifico – Screening di identificazione dei rischi nella filiera del riso" settembre 2008.

Aroma

CPVO-TP/016/2 (2013) "Protocolo for Distinctness, Uniformity and Stability test – *Oryza sativa*"

Singh R. K., Singh U. S., Khush G. S. (2000): "Aromatic Rices". Ed.Science Publishers, Inc.

MP23 "Riso - Determinazione dell'Aroma" Metodo Interno del Laboratorio Chimico Merceologico.

Grani cristallini e perla

Decreto Legislativo 4 agosto 2017, n.131, GU n.209 del 07-09-2017 "Disposizioni concernenti il mercato interno del riso, in attuazione dell'articolo 31 della legge 28 luglio 2016, n.154.

Cormegna M., Simonelli C. (2011): "Grani cristallini e tipo di perla: validazione del metodo analitico". La Rivista di Scienza dell'Alimentazione, n° IV, anno 40, 7-19.

Lisle A., Martin M., Fitzgerald M.A. (2000) "Chalky and translucent rice grains differ in starch composition and structure and cooking properties. Cereal Chem. 77(5) 627-632.

Tinarelli A. (1999): "Appunti di Merceologia – Il Riso nelle sue caratteristiche e Qualità". Ed. Saviolo.

Tinarelli A., Ravasi A. (1963): "Il Riso – contributo alla sistematica e al riconoscimento delle varietà di riso italiane; caratteristiche e difetti": Quaderno n°10 – Ente Nazionale Risi.

UNI 11676:2017 "Riso – Determinazione dei grani cristallini e non cristallini (con perla)"

Difetti

Tinarelli A. (1999): "Appunti di Merceologia – Il Riso nelle sue caratteristiche e Qualità". Ed. Saviolo.

Tinarelli A., Ravasi A. (1963): "Il Riso – contributo alla sistematica e al riconoscimento delle varietà di riso italiane; caratteristiche e difetti": Quaderno n°10 – Ente Nazionale Risi.

UNI ISO 7301:2013 "Riso – Specifiche".

DM 23/07/94 GU n. 186 del 10/08/1994 S.O. n.114 "Metodi ufficiali di analisi dei cereali e derivati - Supplemento n. 4".



Il Controllo della Qualità del Dato Analitico

Simonelli C., Cormegna M. (2015): "Controllo Interno della Qualità del dato Analitico in un Laboratorio Accreditato utilizzando un campione di riso". La Rivista di Scienze dell'Alimentazione, n°1, Anno 44 (9 – 22).

Hovind H., Magnussen B., Krysell M., Lund U., Mäkinen I. Internal quality control handbook for chemical laboratories. Nordtest Technical Report 569, 4th ed (2011).

Thompson M., Magnusson B. Methodology of internal quality control of chemical analysis. Accreditation and Quality Assurance 18:271-278 (2013).

Attività di normazione del Gruppo di Lavoro Riso in UNI

www.uni.com

Simonelli C., Cormegna M. (2016): "Il controllo della qualità del risultato analitico". Il Risicoltore, giugno 2016, 6-7.

Incertezza di misura

Stephen M. Stigler, The history of statistics: the measurement of uncertainty before 1900. Harvard University Press, 1986.

International Organization for Standardization. Guide to the expression of uncertainty in measurement. Geneva: ISO, 1993. (UNI CEI ENV 13005:2000).

Rapporto ISTISAN 03/30. Quantificazione dell'incertezza delle misure analitiche. Seconda edizione (2000) della Guida EURACHEM/CITAC CG4.



Ringraziamenti

Un ringraziamento per la realizzazione a tutto lo staff del Laboratorio Chimico Merceologico dell'Ente Nazionale Risi: Sig. Casali, Sig. Feccia, Sig. Greppi, Sig. Salvi, Sig.ra Tonello, Sig. Zone.





