



## I progressi analitici nell'autenticazione e nel controllo di qualità della Grappa e dei Brandy a Indicazione Geografica

*Una rassegna dell'Università di Bologna fa il punto sulle tecniche analitiche principali riferite ai distillati, dalle convenzionali alle più innovative, con uno sguardo alle prospettive future*

Il tema dell'autenticazione degli alimenti ha assunto una rilevanza notevole negli ultimi anni a causa dell'incremento di pratiche illegali come frodi e contraffazioni. Le bevande spiritose, soprattutto i prodotti a denominazione protetta, sono particolarmente soggette a questo tipo di pratiche a causa dell'elevata richiesta di mercato e del loro impatto significativo sull'economia di alcuni Paesi. Uno studio recente ha rilevato che il valore di vendita di un prodotto con una denominazione protetta è, in media, doppio rispetto a quello di prodotti simili senza certificazione. Nella sola Unione Europea, esistono 47 categorie di bevande spiritose e 250 Indicazioni Geografiche. Tra quelle italiane troviamo, ad esempio, la Grappa ed il Brandy Italiano mentre tra quelle di altri Paesi europei troviamo i brandy IG come lo spagnolo Brandy de Jerez, il Deutscher Weinbrand dalla Germania o il Brandy Français dalla Francia. Queste bevande, oltre a dover essere conformi agli standard di categoria stabiliti dall'Unione Europea per quanto riguarda la presentazione, l'etichettatura, l'origine ed il processo di produzione, devono anche rispettare le specifiche di produzione stabilite dal disciplinare di prodotto IG. La Grappa, ad esempio, può essere prodotta solo con uve coltivate e vinificate nel territorio nazionale e distillata ed elaborata in impianti ubicati in Italia mentre il Brandy de Jerez è ottenuto ed invecchiato nella provincia spagnola di Cadice solo nelle tre località di Sanlucar de Barrameda, Jerez de la Frontera ed El Puerto de Santa Maria seguendo specifiche fasi produttive. È evidente che, allo scopo di contrastare possibili frodi, è fondamentale poter verificare e confermare sia l'origine che le caratteristiche attinenti il processo produttivo utilizzato per l'ottenimento di queste IG. A tale

### **Silvia Arduini**

Chimico e attualmente dottoranda in Scienze e Tecnologie Agrarie Ambientali ed Alimentari presso il Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agro-Alimentari (DISTAL) dell'Università di Bologna

### **Fabio Chinnici**

Professore Associato di Scienze e Tecnologie Alimentari presso il Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agro-Alimentari (DISTAL) dell'Università di Bologna



fine sono stati sviluppati nel tempo diversi approcci analitici in grado di fornire risultati più o meno accurati in termini di verifica dell'autenticità della bevanda e che presentano vantaggi e svantaggi. Lo scopo di questa rassegna bibliografica è quello di fornire una panoramica sullo stato dell'arte delle diverse tecniche di autenticazione e controllo della qualità dei distillati con una attenzione specifica sulla Grappa e sulle IG del brandy, analizzando le ricerche effettuate in questo settore nell'ultimo decennio.

### Metodologia

La ricerca delle fonti bibliografiche è stata condotta utilizzando le biblioteche digitali, Web of Science, Scopus e Google Scholar. In una prima fase sono stati utilizzati criteri

di ricerca non restrittivi (in relazione alla lingua di pubblicazione ed alla data di pubblicazione) in modo da rendere la ricerca sufficientemente ampia. Sono stati così selezionati circa 200 lavori. Successivamente è stata effettuata un'attività di screening dei documenti raccolti applicando criteri più stringenti. Sulla base delle fonti acquisite si è ritenuto opportuno suddividere la rassegna in cinque capitoli principali riguardanti i metodi spettroscopici, i metodi cromatografici, gli approcci multisensoriali, le tecniche multiplatforma e infine altri metodi emergenti. Nei capitoli finali è stata presentata una panoramica dei metodi di analisi statistica multivariata più frequentemente applicati nell'autenticazione delle IG in esame e sono state evidenziate le sfide tecniche e le prospettive future.

**Tabella 1.** Panoramica delle tecniche spettroscopiche per l'autenticazione delle bevande spiritose IG

Campioni	Parametri discriminanti	Metodo di analisi	Analisi dei dati	Risultati
Distillati di vinaccia, distillati di vino e brandy (166 campioni in totale)	Analisi di screening per la determinazione del grado alcolico e del contenuto di metanolo, acetaldeide e alcoli fuselici	Spettroscopia FTIR-ATR nella regione MIR (4000-400 cm <sup>-1</sup> )	PLS	Valori di accuratezza: metanolo (r <sup>2</sup> = 99,4%; RPD = 12,8); gradazione alcolica (r <sup>2</sup> = 97,2%; RPD = 6,0); acetaldeide (r <sup>2</sup> = 98,2%; RPD = 7,5); e alcoli fuselici (r <sup>2</sup> da 97,4 a 94,1%; RPD da 6,2 a 4,1)
Distillati di vino (5 non invecchiati, 2 invecchiati brevemente e 6 invecchiati a lungo) + 3 brandy commerciali	Durata dell'invecchiamento	Spettroscopia NIR (904-935 nm e 1400-1699 nm).	PCA, PLS, LDA	Valori di accuratezza: contenuto fenolico totale (R <sup>2</sup> > 0,95; RPD > 4,0); contenuto totale di alcoli fuselici (R <sup>2</sup> > 0,90; RPD > 3,0)
40 distillati di vino invecchiati per 8, 180, 365 e 540 giorni con diverse tecnologie di invecchiamento (botti di legno, micro-ossigenazione e doghe) e specie di legno (castagno e quercia del Limousin)	Tecnologia e durata dell'invecchiamento	Spettroscopia NIR (12.500-4.000 cm <sup>-1</sup> ) e GC-FID per i principali composti volatili	PCA	Discriminazione tra distillati di vino in base alla specie legnosa utilizzata, nonché alle tecnologie di invecchiamento, con una precisione fino al 90% (per uno specifico periodo di invecchiamento)
59 campioni di grappa pura + 8 distillati di pera + 4 distillati di cereali + 3 distillati di mela + 2 distillati di frutti di bosco e 36 miscele di grappa e vodka	Categorie di bevande alcoliche	Spettroscopie MIR (400-4000cm <sup>-1</sup> ) e NIR (10.000-4000cm <sup>-1</sup> )	PLS-DA (su spettri NIR e MIR separatamente), MB-PLS, SO-PLS, SO-CovSel PLS-DA (su spettri NIR e MIR simultaneamente)	Miglior tasso di classificazione per la discriminazione tra grappa e altri distillati (% sul set di test): 79,6 con SO-PLS-LDA e SO-CovSel-LDA (fusione dei dati). Miglior tasso di classificazione per la discriminazione tra grappa pura e adulterata (% sul set di test): 100 con PLS-DA su MIR e 100 con SO-PLS-LDA e SO-CovSel-LDA (fusione dei dati)
60 distillati di vino invecchiati con rovere del Limousin, castagno portoghese e rovere del Limousin + castagno portoghese per 8, 30, 180 e 360 giorni in botti e serbatoi di acciaio inox con doghe degli stessi tipi di legno	Periodo di stagionatura, tipo di legno e tecnologia di stagionatura	Spettroscopia Raman (lunghezza d'onda di eccitazione: 1064 nm; interv. di spostamenti Raman: da 70 a 3500 cm <sup>-1</sup> )	ANOVA, PCA	Rapporto tra varianza residua calibrata e validata pari a 0,5; rapporto tra varianza residua validata e calibrata pari a 0,75; e limite di incremento della varianza residua del 6%. Regioni spettrali più rilevanti: da 3000 a 2600 cm <sup>-1</sup> e da 1570 a 790 cm <sup>-1</sup>
16 brandy (4 marche × 4 lotti per ogni marca) provenienti da 3 produttori diversi + 60 liquori misti (15 marche × 4 lotti per ogni marca) provenienti da 5 produttori diversi + 62 brandy adulterati con liquori misti	Brandy puri ottenuti da brandy adulterati con alcol di vino misto	Spettroscopia di fluorescenza EEM (interv. di lunghezze d'onda di emissione 485 ÷ 580 nm. Interv. di lunghezze d'onda di eccitazione 363 ÷ 475 nm)	PARAFAC-PLS, PARAFAC-MLR	Determinazione di alcol di vino misto in brandy adulterato a livelli fino all'1,9% (v/v). Coefficiente di determinazione (R <sup>2</sup> ) tra il contenuto di riferimento e i valori previsti pari a 0,995
44 brandy prodotti in diversi Paesi	Origine geografica	Origine geografica	PCA-LDA, UPCA-LDA, PARAFAC-LDA	Classificazione corretta totale più elevata: 95,5% (SFS registrata a Δλ = 20 e Δλ = 60 nm su campioni diluiti)

## Risultati

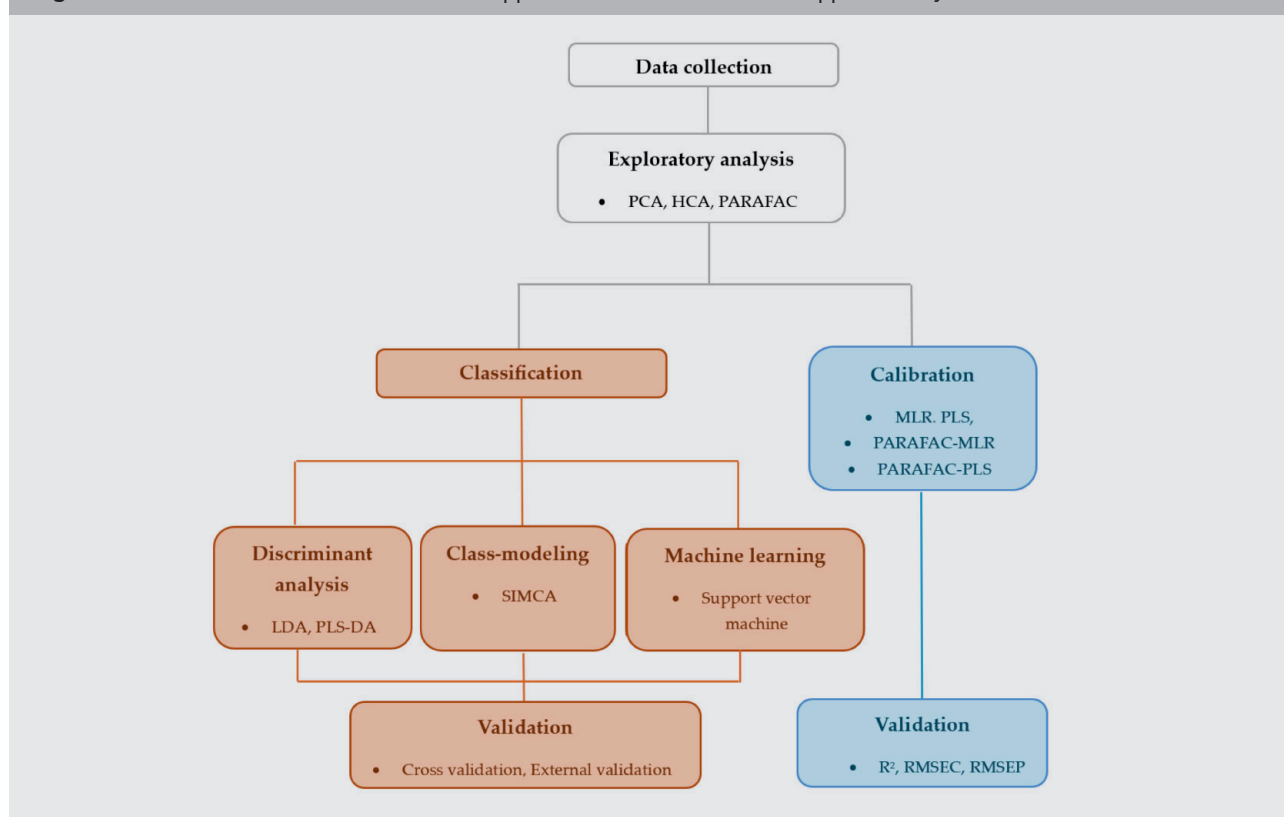
In **Tabella 1** sono riportati gli studi riguardanti l'utilizzo di metodi spettroscopici per l'autenticazione della Grappa e dei brandy IG. La spettroscopia nel vicino (NIR) e nel medio (MIR) infrarosso è risultata efficace sia nel classificare campioni di brandy sulla base del tempo e della tecnologia di invecchiamento che nel discriminare campioni di Grappa da distillati di frutta o di cereali e di Grappa autentica da Grappa adulterata con vodka. La spettroscopia Raman abbinata ad algoritmi di "Machine Learning" ha permesso di classificare campioni di brandy sulla base sia dell'origine geografica che del tempo di invecchiamento con un'accuratezza del 100%. Inoltre, particolari tecniche di spettroscopia di fluorescenza come quella a matrice di eccitazione-emissione accoppiate a specifici metodi di calibrazione multivariata hanno mostrato di riuscire a quantificare correttamente la quantità di acqua e di alcole etilico e metilico aggiunte in miscele di brandy adulterate. I metodi cromatografici, in particolare la gascromatografia abbinata alla spettrometria di massa (GC-MS) ed all'analisi multivariata hanno dimostrato una buona efficacia nell'autenticazione di entrambe le matrici in esame. Per i brandy gli studi su tali tecniche hanno riguardato principalmente l'autenticazione dei processi di invecchiamento sia per quanto riguarda il tempo che le metodiche tecnologiche (tipo di legno, livello di tostatura, condizioni di stagionatura). Per la Grappa la ricerca si è concentrata sull'autenticazione dell'origine geografica e della categoria di bevanda

spiritosa di appartenenza. In misura minore, ulteriori studi hanno riguardato l'impiego di sistemi multisensoriali e di tecniche multiplatforma. Queste ultime che nascono dalla fusione di metodi diversi sono state impiegate con successo per discriminare campioni di Grappa da distillati di frutta e cereali combinando in un singolo modello di classificazione i risultati della GC-MS e quelli delle spettroscopie NIR e MIR.

## Conclusioni

La prima evidenza emersa dalla rassegna bibliografica è il numero relativamente limitato di studi sull'autenticazione di queste matrici soprattutto se paragonato alla letteratura scientifica riguardante l'autenticazione di altre categorie di bevande spiritose come ad esempio il whisky. I metodi più frequentemente adottati sono risultati i metodi cromatografici. Queste tecniche, abbinata a adeguati strumenti statistici consentono l'identificazione di composti caratterizzanti ma sono costose e spesso richiedono tempi lunghi. Altri metodi, in particolare quelli spettroscopici e quelli multisensoriali si sono dimostrati promettenti. Questi, in genere, non identificano composti chimici specifici, ma forniscono un quadro complessivo del campione. I loro principali vantaggi sono l'economicità e la riduzione dei tempi di analisi. Inoltre, il confronto di alcuni di questi metodi con i metodi di analisi ufficiali ha mostrato risultati comparabili o addirittura migliori. Il numero di studi pubblicati su questi metodi è però abbastanza esiguo ed ulteriori ricerche

**Figura 1.** Panoramica dei metodi chemiometrici applicati nell'autenticazione di Grappa e Brandy IG



saranno necessarie in futuro. Un terzo approccio analitico è dato dalla combinazione di metodi diversi. Questa strategia multiplatforma sembra fornire risultati migliori oltre che maggiori informazioni sul tipo di adulterazione rispetto alle tecniche singole. In quasi tutte le tecniche esaminate un ruolo importante è rivestito dai metodi chemiometrici impiegati per elaborare i dati analitici (**Figura 1**). Un aspetto di primaria importanza nella costruzione di modelli chemio-

metrici è il numero di campioni considerati rappresentativi della categoria sotto indagine. Molti studi, ad oggi, sono stati condotti su un numero relativamente limitato di campioni, con il conseguente rischio di ottenere risultati non totalmente rappresentativi a causa dell'eterogeneità di tali matrici. In questo senso, sarebbe utile la costruzione di banche dati condivise contenenti dati su campioni provenienti da vari studi di caratterizzazione.

## RIFERIMENTI RICERCA

### Titolo

Progressi nelle strategie analitiche per l'autenticazione ed il controllo di qualità della Grappa e del Brandy ad Indicazione Geografica.

### Autore

S. Arduini, F. Chinnici

### Fonte

Applied Sciences 2024, 14(17), 8092;  
<https://doi.org/10.3390/app14178092>



### Abstract

Negli ultimi anni, l'autenticazione degli alimenti ha acquisito una notevole importanza a causa dell'aumento dell'incidenza di frodi e contraffazioni. Le bevande alcoliche sono tra i prodotti alimentari più suscettibili a questo tipo di pratiche illecite a causa del loro elevato valore commerciale. Solo nell'UE esistono 47 categorie di bevande alcoliche e 250 Indicazioni Geografiche. La produzione e l'etichettatura delle IG sono strettamente regolamentate e lo sviluppo di procedure analitiche in grado di assicurare la conformità alla legislazione è essenziale per garantire la tipicità di questi prodotti. Lo scopo di questa rassegna bibliografica è riassumere le tecniche analitiche più importanti utilizzate per l'autenticazione e il controllo di qualità della Grappa IG e dei Brandy IG. Si considera l'ultimo decennio di progressi sia per le tecniche cromatografiche convenzionali sia per i metodi meno comuni basati principalmente sulla spettrometria accoppiata alla chemiometria per una discriminazione rapida e non distruttiva dei campioni. Vengono inoltre evidenziati nuovi approcci e prospettive future.

### Bibliografia essenziale

1. Giannetti, V.; Mariani, M.B.; Marini, F.; Torrelli, P.; Biancolillo, A. Flavour Fingerprint for the Differentiation of Grappa from Other Italian Distillates by GC-MS and Chemometrics. *Food Control* 2019, 105, 123–130 <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.05.028>
2. Giannetti, V.; Mariani, M.B.; Marini, F.; Torrelli, P.; Biancolillo, A. Grappa and Italian Spirits: Multi-Platform Investigation Based on GC-MS, MIR and NIR Spectroscopies for the Authentication of the Geographical Indication. *Microchem. J.* 2020, 157, 104896 <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104896>
3. Anjos, O.; Caldeira, I.; Pedro, S.I.; Canas, S. FT-Raman Methodology Applied to Identify Different Ageing Stages of Wine Spirits. *LWT* 2020, 134, 110179 <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110179>
4. Wang, B.; Han, J.; Zhang, H.; Bender, M.; Biella, A.; Seehafer, K.; Bunz, U.H.F. Detecting Counterfeit Brandies. *Chem. A Eur. J.* 2018, 24, 17361–17366 <https://doi.org/10.1002/chem.201804607>
5. Li, Z.; Suslick, K.S. A Hand-Held Optoelectronic Nose for the Identification of Liquors. *ACS Sens.* 2018, 3, 121–127 <https://doi-org.ezproxy.unibo.it/10.1021/acssensors.7b00709>
6. Petrozziello, M.; Rosso, L.; Portesi, C.; Asproudi, A.; Bonello, F.; Nardi, T.; Rossi, A.M.; Schiavone, C.; Scuppa, S.; Cantamessa, S.; et al. Characterisation of Refined Marc Distillates with Alternative Oak Products Using Different Analytical Approaches. *Appl. Sci.* 2022, 12, 8444 <https://doi.org/10.3390/app12178444>
7. Mayr Marangon, C.; De Rosso, M.; Carraro, R.; Flamini, R. Changes in Volatile Compounds of Grape Pomace Distillate (Italian Grappa) during One-Year Ageing in Oak and Cherry Barrels. *Food Chem.* 2021, 344, 128658 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128658>
8. Guerrero-Chanivet, M.; Ortega-Gavilán, F.; Bagur-González, M.G.; Valcárcel-Muñoz, M.J.; García-Moreno, M.V.; Guillén-Sánchez, D.A. Influence of Oak Species, Toasting Degree, and Aging Time on the Differentiation of Brandies Using a Chemometrics Approach Based on Phenolic Compound UHPLC Fingerprints. *J. Agric. Food Chem.* 2024, 72, 1959–1968 <https://doi-org.ezproxy.unibo.it/10.1021/acs.jafc.3c00501>
9. Galano, E.; Imbelloni, M.; Chambery, A.; Malorni, A.; Amoresano, A. Molecular Fingerprint of the Alcoholic Grappa Beverage by Mass Spectrometry Techniques. *Food Res. Int.* 2015, 72, 106–114 <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.03.033>
10. Schiavone, S.; Marchionni, B.; Bucci, R.; Marini, F.; Biancolillo, A. Authentication of Grappa (Italian Grape Marc Spirit) by Mid and Near Infrared Spectroscopies Coupled with Chemometrics. *Vib. Spectrosc.* 2020, 107, 103040 <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103040>