



## RASSEGNA BIBLIOGRAFICA SU TECNICHE OTTICHE PER IL MONITORAGGIO DELLA MATURAZIONE DELL'UVA

*Giovenzana V., Civelli R., Beghi R., Oberti R., & Guidetti R., "Testing of a simplified LED based vis/NIR system for rapid ripeness evaluation of white grape (Vitis vinifera L.) for Franciacorta wine." Talanta, 144, 584-591, 2015.*

Caso di Studio	
Localizzazione	Adro, Brescia, Italia
Tipo di suolo	--
Varietà di vite	Chardonnay

### Obiettivo:

Testare un prototipo di uno strumento ottico semplificato per la rapida stima direttamente in campo dei parametri di raccolta per uve bianche destinate alla produzione di vini Franciacorta.

### Metodologia:

Sono state effettuate analisi non distruttive su 95 grappoli d'uva per un totale di 475 acini; per ogni acino sono state effettuate due acquisizioni nella regione equatoriale e poi i valori sono stati mediati. Sono stati acquisiti spettri in riflettanza alle lunghezze d'onda di 630, 690, 750 e 850 nm mediante un prototipo (strumento semplificato dotato di un LED operante a quattro lunghezze d'onda) e uno spettrofotometro commerciale vis/NIR utilizzato come riferimento e per confronto tra le due performance. Lo spettrofotometro commerciale è uno strumento operante nel range di lunghezze d'onda tra 400 e 1000 nm (Jaz, Ocean Optics, USA) costituito da cinque componenti: una lampada alogena come fonte luminosa, una fibra ottica, uno spettrofotometro, un hardware per l'acquisizione dei dati e il controllo dello strumento e una batteria portatile.

Per elaborare i dati sono state condotte analisi chemiometriche mediante Analisi delle Componenti Principali (PCA) e la tecnica della Regressione Lineare Multipla (MLR) per i readout del prototipo, mentre per gli spettri ottenuti dallo spettrofotometro Jaz è stata utilizzata la tecnica dei Minimi Quadrati Parziali (PLS). Per l'elaborazione dei dati è stato utilizzato il software The Unscrambler (versione 9.6, CAMO, Oslo, Norvegia) per ottenere il maggior numero di informazioni utili.

Gli indici di maturità tecnologica che sono stati considerati sono il Contenuto in Solidi Solubili totali (SSC) misurato in gradi Brix e l'Acidità Totale (TA).

### Risultati:

- I valori dei parametri di raccolta per i parametri analizzati suggeriti dal Consorzio Franciacorta (SSC > 17° Brix e TA < 7 g/dm<sup>3</sup>) sono stati raggiunti durante l'ultima giornata di campionamento.
- I modelli per SSC e TA presentano risultati piuttosto buoni in validazione con R<sup>2</sup> = 0.80-0.81 e valori di RPD superiori a 2 per SSC e superiori a 10 per TA.
- Il miglior modello MLR è stato ottenuto per la stima di TA con un R<sup>2</sup><sub>cv</sub> = 0.85.
- I modelli MLR in calibrazione e in predizione sono risultati soddisfacenti anche se i modelli MLR sono leggermente peggiori dei modelli PLS per quanto riguarda la predizione del Contenuto in Solidi Solubili (SSC).



- La miglior correlazione è stata riscontrata per i modelli PLS e MLR per quanto riguarda la stima TA.
- Le performance di classificazione dei due strumenti ottici riflettono l'andamento dei modelli PLS che confermano la ridotta perdita di informazioni utilizzando solamente 4 lunghezze d'onda e di conseguenza confermano l'applicabilità del prototipo per monitorare la maturazione di uve per i vini Franciacorta.

*Giovenzana V., Beghi R., Malegori C., Civelli R., Guidetti R., "Wavelength selection with a view to a simplified handheld optical system to estimate grape ripeness", Am. J. Enol. Vitic, 65(1): 117-123, 2014.*

Caso di Studio	
Localizzazione	Valtellina
Tipo di suolo	--
Varietà di vite	Nebbiolo

#### Obiettivo:

Indagare le tre lunghezze d'onda più significative in grado di discriminare direttamente in campo quale sia il momento della raccolta utilizzando uno strumento ottico portatile.

#### Metodologia:

Sono state effettuate analisi non distruttive su 68 campioni e sono state raccolte 1360 acquisizioni spettrali utilizzando uno spettrofotometro portatile commerciale operante nel visibile e nel vicino infrarosso (Jaz, Ocean Optics, USA). Sono state effettuate analisi chemiometriche per estrarre la massima informazione utile dai dati spettrali e per selezionare le lunghezze d'onda più significative. La correlazione tra la matrice dei dati spettrali e i parametri tecnologici e fenolici è stata condotta con la tecnica dei Minimi Quadrati Parziali (PLS). L'efficacia delle tre lunghezze d'onda è stata verificata utilizzando l'Analisi delle Componenti Principali (PCA) e la successiva Regressione Lineare Multipla (MLR).

Gli indici di maturità tecnologica che sono stati considerati sono il Total Soluble Solids content (TSS) ovvero il contenuto in solidi solubili totali e l'Acidità Totale (TA); i Polifenoli Totali (TP) sono, invece, un indice di maturità fenolica.

#### Risultati:

- I modelli realizzati per gli indici di maturazione tecnologica presentano un buon coefficiente di determinazione e un basso valore di RMSEC (0.78),  $R^2_{CV} = 0.77$ .
- I valori di Ratio Performance Deviation (RPD) per i parametri tecnologici (TSS e TA) erano superiori a 2.0 e per i parametri fenolici erano ~ 1.5, RPD per i polifenoli totali = 1.98.
- L'applicazione di strumenti portatili direttamente in campo è certamente più complessa dell'applicazione degli stessi in laboratorio.
- Le tre lunghezze d'onda risultate più significative sono 670 nm, corrispondenti al picco di assorbimento della clorofilla, 730 nm, corrispondenti al picco massimo di riflettanza, e 780 nm, corrispondenti all'overitone del legame -OH.
- Le analisi qualitative (PCA) e quantitative (MLR) hanno sottolineato una buona separazione fra i campioni durante l'arco della maturazione confermando la scelta delle lunghezze d'onda.
- Queste lunghezze d'onda e l'equazione per TSS e TP potrebbero essere utilizzate per l'implementazione di uno strumento portatile e di basso costo che fornisca in campo stime real-time della maturazione dell'uva.



*Guidetti R., Beghi R., Bodria L., "Evaluation of Grape Quality Parameters by a Simple Vis/NIR System", Trans. ASABE, 53, 477-484, 2010.*

Caso di Studio	
Localizzazione	Valtellina, Italia
Tipo di suolo	--
Varietà di vite	Nebbiolo

#### Obiettivo:

Valutare la performance di un sistema ottico portatile per determinare i parametri qualitativi di maturazione dell'uva.

#### Metodologia:

Analisi di campioni d'uva utilizzando uno strumento portatile nel range Vis/NIR (400-1000 nm); i campioni sono stati colpiti dalla radiazione emessa dalla fonte di luce e la componente riflessa è stata misurata da uno spettrofotometro e registrata mediante un software dedicato. Lo strumento era composto da cinque elementi: una fonte di luce (lampada alogena con emissione massima a 500 nm), una fibra ottica, uno spettrofotometro portatile (Ava-Spec-2048, Avantes, Eerbeek, Olanda), un PC per l'acquisizione dei dati e una batteria portatile (12 V). Le analisi chemiometriche sono state condotte mediante l'utilizzo del software Unscrambler (versione 9.6, CAMO ASA, Oslo, Norvegia).

Gli indici di maturità tecnologica che sono stati considerati sono il Total Soluble Solids content (TSS) e il pH.

#### Risultati:

- Sono stati ottenuti buoni risultati per TSS in predizione dove  $r_{\text{PRED}} = 0.82$ .
- Il modello di regressione del pH era molto buono con  $r_{\text{CAL}} = 0.84$  e un RMSEC% molto basso (3.05%).
- Sono stati ottenuti risultati accettabili per quanto riguarda i parametri fenolici (antocianine potenziali, PA) con un  $r_{\text{CAL}} = 0.88$  e RMSEC% di 9.75%.
- Si registrano risultati non accettabili per quanto riguarda gli altri due parametri di maturità fenolica (antocianine estraibili e polifenoli) con  $r_{\text{CAL}}$  inferiore a 0.7 (EA) e  $r_{\text{CAL}} = 0.73$  per i polifenoli.
- Per la stima dei composti fenolici gli errori ottenuti erano piuttosto elevati ma i risultati costituiscono comunque un punto di partenza per lo sviluppo di strumenti semplificati per valutare in modo rapido la maturazione dell'uva.



*Dos Santos Costa D., Oliveros Mesa N. F., Santos Freire M., Pereira Ramos R., Teruel Mederos B. J., "Development of predictive models for quality and maturation stage attributes of wine grapes using vis-nir reflectance spectroscopy." Postharvest Biology and Technology, 150, 166-178, 2019.*

Caso di Studio	
Localizzazione	São Francisco Valley (SFV), Pernambuco e Bahia, Brasile
Tipo di suolo	--
Varietà di vite	Syrah, Cabernet Sauvignon

#### Obiettivo:

Sviluppare modelli predittivi riguardanti gli attributi di qualità e di stadi di maturazione dell'uva utilizzando spettroscopia nel visibile e vicino infrarosso in riflettanza.

#### Metodologia:

Sono stati raccolti 432 campioni di acini Syrah e 576 campioni di acini di Cabernet Sauvignon utilizzando lo spettroradiometro FieldSpec 3 che lavora a lunghezze d'onda comprese tra 450 e 1800 nm. Sono stati poi determinati i valori dei solidi solubili totali, delle antocianine totali e dei flavonoidi gialli da usare come standard di riferimento. I dati spettrali sono stati sottoposti a pretrattamenti (Smoothing, derivate e correzioni); per realizzare i modelli predittivi sono stati utilizzati i metodi della Regressione delle Componenti Principali (PCR) e della Regressione dei Minimi Quadrati Parziali (PLS) sia sugli spettri totali sia su un campione ridotto di spettri selezionati con il metodo Jack-Knife e con la t di Student (t-test) con un livello di significatività del 5%. Sono stati realizzati altri modelli predittivi utilizzando il metodo della Regressione Lineare Multipla (MLR). I differenti stadi di maturazione sono stati distinti utilizzando l'Analisi delle Componenti Principali (PCA). Le analisi chemiometriche sono state condotte mediante l'utilizzo del software Unscrambler X (versione 10.4, CAMO ASA, Oslo, Norvegia). Prima della costruzione dei modelli i dati spettrali sono stati centrati rispetto alla media ed è stata effettuata una cross-validazione a tutti i campioni del dataset di calibrazione definendo il numero ottimale di fattori. Sono state selezionate le 20 lunghezze d'onda con i più alti coefficienti di correlazione e sono state definite come variabili spettrali indipendenti utilizzando i valori di assorbanza ottenuti dalle rispettive lunghezze d'onda e sono poi state sottoposte ad analisi della varianza (ANOVA) con un livello di significatività del 5% per i coefficienti di regressione e validazione esterna. I modelli di regressione sono stati costruiti per l'uva Syrah e per l'uva Cabernet Sauvignon separatamente e per la combinazione di entrambe le varietà.

#### Risultati:

- Osservando gli spettri dei tre stadi di maturazione considerati si riconoscono caratteristiche distinguibili intorno ai 550 nm (regione del visibile) dove si può identificare il momento dell'invasiatura.
- I valori di RPD non hanno mostrato risultati soddisfacenti per i flavonoidi gialli in tutti i dataset.
- I valori dell'errore standard in predizione (SEP) sono risultati più bassi dell'intervallo di confidenza considerato per le variabili dipendenti fatta eccezione per i flavonoidi gialli che nel modello generale hanno un valore di SEP = 17.08 cg/kg;
- Utilizzando un range spettrale ampio associato a pretrattamenti si possono ottenere risultati soddisfacenti in particolare per le antocianine (composti pigmentati).



- I modelli predittivi realizzati per il contenuto in solidi solubili e per le antocianine totali utilizzando un range spettrale compreso tra 450 e 1800 nm (visibile e infrarosso) sono risultati robusti e precisi per il monitoraggio di vigneti Syrah e Cabernet Sauvignon.
- I modelli di regressione realizzati sulle variabili selezionate (rispetto agli spettri totali) sono risultati meno complessi ma anche meno precisi, fatto evidenziato comparando il numero di fattori, i coefficienti di determinazione e gli errori standard dei modelli.

*Nogales-Bueno J., Hernández-Hierro J. M., Rodríguez-Pulido F. J., José Heredia F., "Determination of technological maturity of grapes and total phenolic compounds of grape skins in red and white cultivars during ripening by near infrared hyperspectral image: A preliminary approach." Food Chemistry, 152, 586-591, 2014.*

Caso di Studio	
Localizzazione	Concado de Huelva, Andalusia, Spagna
Tipo di suolo	--
Varietà di vite	Zalema, Tempranillo e Syrah

#### **Obiettivo:**

Sviluppare un metodo iperspettrale non distruttivo per la determinazione dei principali parametri di maturazione fenolica e tecnologica di uve bianche e rosse.

#### **Metodologia:**

Sono stati presi in considerazione 16 date di campionamento per l'uva di varietà Tempranillo, 17 per l'uva Syrah e 18 per Zalema; 3 gruppi di acini sono stati raccolti per ogni data e i campioni sono stati immediatamente congelati a -20°C fino al momento delle analisi. Da ogni campione sono stati presi due sottocampioni: uno per determinare i parametri di riferimento e uno per le analisi iperspettrali. I parametri di riferimento sono: concentrazione fenolica totale nelle bucce, concentrazione degli zuccheri, acidità titolabile e pH e sono stati correlati con le analisi effettuate con il sistema iperspettrale. Lo strumento comprende una fotocamera Xenics XEVA-USB InGaAs (Xenics Infrared Solutions, Inc., Leuven, Belgio) e uno spettrografo (Specim ImSpector N17E Enhanced, Spectral Imaging Ltd., Oulu, Finlandia) che copre il range spettrale compreso tra 900 e 1700 nm. Per il trattamento delle immagini è stato utilizzato Matlab (R2010b, The Math Works, Inc., USA); per fornire informazioni sulla struttura della matrice di dati è stata utilizzata la tecnica dell'Analisi delle Componenti Principali (PCA); la calibrazione è stata effettuata utilizzando il metodo della Regressione dei Minimi Quadrati Parziali Modificata (MPLS). Il software Win ISI (v 1.50, Infrasoft International, LLC, Port. Matilda, PA, USA) è stato utilizzato per il pretrattamento dei dati e per realizzare i modelli qualitativi e quantitativi. Dai 3 campioni raccolti per ogni data uno è stato destinato in maniera random al set di validazione (33%) e gli altri due (66%) al set di calibrazione: dai 213 campioni spettrali iniziali 142 sono stati utilizzati per la calibrazione e 71 per la validazione: La validazione esterna è stata effettuata per testare la robustezza dei modelli.





#### Risultati:

- La concentrazione fenolica totale varia tra 2.2 e 15.8 mg/g di buccia con un valore di deviazione standard di 2.9 mg/g.
- La concentrazione in zuccheri varia tra 4.1 e 25.4°Brix, l'acidità titolabile tra 2.7 e 52.9 g/l e il pH tra 2.5 e 3.9.
- Era attesa una netta differenza tra gli spettri delle uve rosse e quelli delle uve bianche, in realtà gli spettri medi sono risultati molto simili, perciò si è deciso di lavorare con entrambe le tipologie insieme.
- Sugli spettri di entrambe le tipologie di uva è stato effettuato un pretrattamento SNV nelle regioni tra 950 e 1650 nm dove lo strumento ha rivelato una efficienza più elevata.
- I migliori risultati sono stati ottenuti nella predizione dei parametri dell'uva rossa, i modelli di predizione delle uve bianche sono risultati peggiori per quanto riguarda la concentrazione fenolica totale, la concentrazione in zucchero e il pH.
- Le procedure utilizzate nello studio mostrano che queste tecniche hanno un buon potenziale per realizzare uno screening veloce e ragionevolmente economico sulla concentrazione fenolica totale, sulla concentrazione in zuccheri, sull'acidità titolabile e sul pH di uve integre ovvero queste tecniche permettono un veloce controllo della maturazione tecnologica e fenolica.

*Le Moigne M., Dufour E., Bertrand D., Maury C., Seraphin D., Jourjon F., "Front face fluorescence spectroscopy and visible spectroscopy coupled with chemometrics have the potential to characterise ripening of Cabernet Franc grapes." Analytica Chimica Acta, 621, 8-18, 2008.*

Caso di Studio	
<b>Localizzazione</b>	Valle della Loira (Chinon, Bourgueil e Saint-Nicolas de Bourgueil)
<b>Tipo di suolo</b>	--
<b>Varietà di vite</b>	Cabernet Franc

#### Obiettivo:

Valutare il potenziale della spettroscopia a fluorescenza frontale per discriminare gli stadi di maturazione di tre differenti parcelle d'uva utilizzando modelli di statistica multivariata indagando, inoltre, la complementarità di questa tecnica con la spettroscopia nel visibile.

#### Metodologia:

I campioni analizzati sono 18 grappoli di Cabernet Franc (3 parcelle, 6 date di campionamento). In ogni campionamento gli acini sono stati divisi in 4 gruppi: 20 acini destinati alla spettroscopia a fluorescenza, 50 acini alla spettroscopia nel visibile, 50 acini per le analisi dei composti fenolici presenti nelle bucce e 50 acini per le tradizionali analisi di laboratorio (contenuto totale in solidi solubili e acidità totale). Gli spettri in fluorescenza sono stati raccolti utilizzando lo spettrofluorimetro FluoroMax-2 (Spex-Jobin Yvon, Longjumeau, Francia) con cui sono stati raccolti 20 spettri a partire dalla buccia di ognuno dei 20 acini analizzati. Gli spettri nel visibile sono stati raccolti utilizzando uno spettrometro operante tra i 400 e gli 800 nm (NIR Systems 6500, Perstorp Analytical, Nanterre, Francia). Tutte le analisi chemiometriche sono state effettuate utilizzando Matlab (The MathWorks Inc., Version 6.1.0.450 Release 12.1, USA). I dati di fluorescenza sono stati studiati mediante un'Analisi dei Fattori Discriminanti (FDA); per quanto riguarda i modelli di regressione per predire



i parametri qualitativi è stata utilizzata la tecnica dei Minimi Quadrati Parziali (PLS). È stata effettuata anche un'Analisi delle Componenti Principali.

#### Risultati:

- Per quanto riguarda gli spettri in fluorescenza si sono riscontrati dei picchi a 280 nm, lunghezza d'onda che corrisponde ai flavonoidi; tramite l'FDA si sono potuti distinguere innanzitutto i campioni prima e dopo l'invasatura; tra 490 e 515 nm, a 550 nm e tra 700 e 800 nm gli spettri evidenziano la progressiva evoluzione del contenuto di antocianine durante la maturazione.
- Per predire i parametri di maturazione tecnologica (TSS e acidità totale) il modello della spettroscopia nel visibile ( $R^2_{CV} = 0.938$  e  $0.978$ ,  $RMSECV = 0.82^\circ\text{Brix}$  e  $0.96 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ ) è risultato migliore rispetto a quello in fluorescenza ( $R^2_{CV} = 0.941$  e  $0.905$ ,  $RMSECV = 1.39^\circ\text{Brix}$  e  $2.06 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ ). I risultati rimangono comunque soddisfacenti comparati alla spettroscopia Vis/NIR.
- Questo studio dimostra che la fluorescenza frontale risulta utile per differenziare i diversi stadi di maturazione, in particolare distinguendo i campioni prima e dopo l'invasatura; la fluorescenza e la spettroscopia nel visibile risultano utili utilizzate insieme con lo stesso scopo.

*González-Caballero V., Sánchez M-T., Fernández-Navales J., López M-I., Pérez-Marín D., "On-Vine Monitoring of Grape Ripening Using Near-Infrared Spectroscopy." Food Anal. Methods 5:1377-1385, 2012.*

Caso di Studio	
Localizzazione	Cabra (Cordoba, Spagna)
Tipo di suolo	--
Varietà di vite	Pedro Ximénez e Cabernet Sauvignon

#### Obiettivo:

Valutare la capacità della spettroscopia nel vicino infrarosso per caratterizzare il comportamento di uve bianche e rosse durante la maturazione su pianta in funzione della posizione nel grappolo e dell'orientamento del grappolo per distinguere i diversi stadi di maturazione.

#### Metodologia:

Sono state selezionate due varietà di uva da analizzare: una bianca e una rossa; un totale di 24 grappoli sono stati etichettati e analizzati direttamente sulla vite (12 bianchi e 12 rossi). I grappoli sono stati analizzati utilizzando uno spettrofotometro commerciale portatile che lavora in riflettanza a lunghezze d'onda comprese tra 1600 e 2400 nm. Ogni grappolo è stato diviso in 3 aree (alta, media e bassa) e 4 spettri sono stati raccolti per ognuna delle 3 aree di ogni grappolo per rappresentare i 4 orientamenti (nord, sud, ovest, est). Come riferimento sugli stessi campioni sono state effettuate anche le tradizionali analisi di laboratorio per determinare il peso medio di 100 bacche, il contenuto in solidi solubili, il contenuto in zuccheri riducenti, il pH, l'acidità titolabile e il contenuto in acido tartarico e malico. Le analisi chemiometriche sono state effettuate utilizzando il software Unscrambler (versione 9.1, CAMO ASA, Oslo, Norvegia) e il software WinISI II (versione 1.50, Infrasoft International, Port Matilda, PA, USA). È stata effettuata l'Analisi delle Componenti Principali per studiare la relazione tra le varie configurazioni dei grappoli (posizione e orientamento dei grappoli), stadi di maturazione e dati spettrali. Sono stati poi costruiti modelli discriminanti per classificare le uve in base allo stadio di maturazione durante lo sviluppo della pianta utilizzando la tecnica dell'Analisi



Discriminante dei Minimi Quadrati Parziali (PLS-DA). Tutti i modelli sono stati costruiti utilizzando una cross validazione completa (leave-one-out).

**Risultati:**

- La varietà di uva bianca ha mostrato che gli acini posizionati in cima al grappolo si comportano in modo differente rispetto a quelli in posizione mediale o inferiore durante la maturazione; allo stesso modo i grappoli esposti a est si comportano in modo differente rispetto agli altri.
- Per entrambe le varietà l'analisi delle caratteristiche spettrali dei grappoli ha permesso di distinguere 3 stadi di maturazione (precoce, intermedia, tardiva).
- I risultati hanno confermato che la tecnologia NIR nel range spettrale 1600-2400 nm è una tecnica appropriata per il monitoraggio della maturazione dell'uva direttamente sulla vite rendendo possibile una raccolta selettiva in base alla tipologia di vino che si desidera produrre.