



## L'analisi geochimica come strumento per proteggere i marchi di tipicità: il caso del Limone di Sorrento IGP

*La ricerca del Dipartimento di Agraria dell'Università di Napoli Federico II ha utilizzato l'analisi multielementare accoppiata alla chemiometria per il riconoscimento della provenienza geografica del Limone di Sorrento IGP, raggiungendo una accuratezza prossima al 100%*

La verifica dell'origine geografica dei prodotti agroalimentari svolge una funzione essenziale nella spinta all'acquisto di un prodotto da parte del "consumatore consapevole". La maggiore motivazione di questa spinta è da ricercare non solo in ragioni di sicurezza alimentare (intesa come salubrità) ma anche nella valorizzazione socioeconomica del territorio di produzione. In quest'ottica "il cibo" gioca un ruolo fondamentale nel valorizzare il territorio di produzione creando attorno ad esso una comunità di persone, che diventano meta del turismo enogastronomico. Per questo, dal 1992, la Comunità Europea ha creato i marchi di tipicità (DOP, IGP e STG) conferendo ai prodotti agroalimentari un'identità fortemente collegata al territorio di produzione.

La scelta di approfondire il tema della provenienza geografica dei prodotti agroalimentari, da parte del Laboratorio Analisi Multielemento (LAM) della Sezione di Scienze Chimico agrarie del Dipartimento di Agraria dell'Università di Napoli Federico II, è stata la naturale conseguenza dell'intenso lavoro svolto negli anni nello studio delle relazioni che la pianta ha con l'ambiente di coltivazione ed in particolare con il suolo. In quest'ottica lo scopo di un lavoro di tracciabilità è ampio e diventa mezzo per lo studio multidisciplinare di un agroprodotto e della sua area geografica di provenienza.

Dal 2021 il gruppo di ricerca del LAM condotto dalla Prof.ssa Adamo si è concentrato sull'autenticazione e tracciabilità del Limone di Sorrento IGP e del Limone Costa D'Amalfi IGP e di riflesso sullo studio delle caratteristiche pedoclimatiche delle due diversi areali di produzione. L'impronta multi-elementare, l'analisi del rapporto isotopico dello stronzio ( $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ ) e il fingerprinting spettroscopico al vicino infrarosso (NIR) sono state le tecniche utilizzate per autenticare e tracciare i due limoni tipici della Regione Campania.



**Paola Adamo**

è Professoressa Ordinaria di Chimica Agraria presso il Dipartimento di Agraria dell'Università Federico II di Napoli.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI  
**FEDERICO II**



**Luigi Ruggiero**

è Dott. Agronomo libero professionista e educatore di orticoltura didattica. Ha una formazione accademica e esperienza di ricerca in Food Science.

## Metodologia

Il primo approccio è stato quello di analizzare l'impronta multi-elementare del succo di limoni provenienti da tre aziende ricadenti nell'areale di produzione del Limone di Sorrento IGP. La varietà maggiormente campionata è stata il Femminiello "Ovale di Sorrento", simbolo del marchio. In aggiunta, sono state campionate altre varietà anch'esse in minor parte coltivate nelle stesse aziende come: cv. Femminiello "Zagara Bianca"; cv. Femminiello "Siracusano 2KR"; cv. Femminiello "Adamo"; cv. Femminiello "Cerza"; cv. Femminiello "Sfusato amalfitano". Per costruire il modello discriminante è stato inoltre necessario campionare i limoni anche in aziende esterne all'areale di produzione del Limone di Sorrento IGP. A tal fine i limoni delle varietà cv. Fem. "Ovale di Sorrento" e cv. Fem. "Sfusato amalfitano" sono stati prelevati dai due campi sperimentali del Dipartimento di Agraria di Portici dell'Università di Napoli Federico II e dell'azienda regionale Improsta ad Eboli. In tutte le aziende oltre ai limoni sono stati campionati anche i relativi suoli di coltivazione prelevati in prossimità delle radici ad una profondità massima di 50 cm. I campionamenti sono stati eseguiti in due annualità di produzione successive (2018 e 2019) per esplorare la variabilità interannuale della composizione elementare dei limoni. Il profilo multi-elementare del suolo di coltivazione ha interessato le frazioni pseudo-totali e biodisponibili.

## Risultati

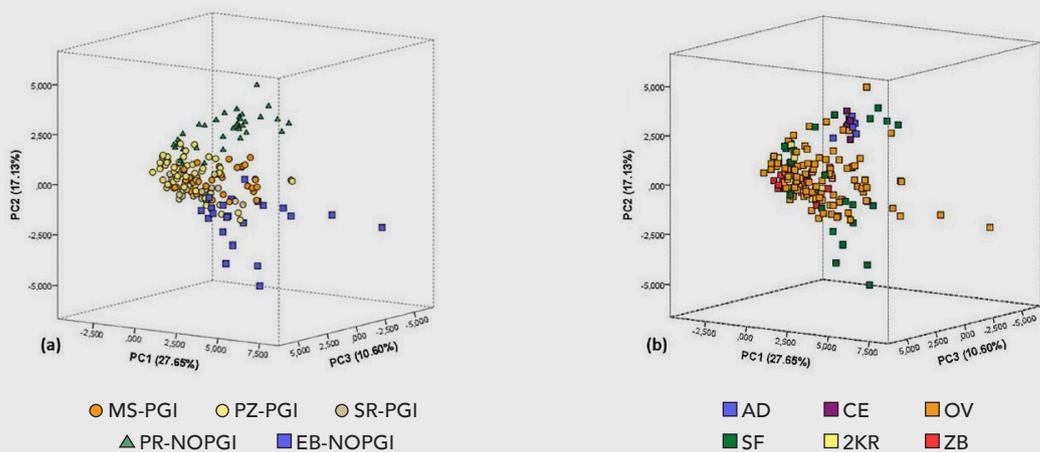
L'analisi statistica multivariata, applicata all'intero profilo multi-elementare (14 elementi) dei succhi di limone,

prima a livello esplorativo (Analisi delle Componenti Principali) poi con la costruzione di un modello discriminante (Analisi Discriminate Lineare), ha mostrato sia un chiaro raggruppamento delle tre aziende ricadenti nell'areale IGP, sia una quasi netta separazione di queste rispetto ai due siti sperimentali esterni all'areale (Ruggiero et al., 2021). Allo stesso modo, se si considerano i profili multielementari tenendo conto delle differenti varietà è evidente che i raggruppamenti più evidenti si osservano per azienda di provenienza, piuttosto che per varietà. Questi risultati, pertanto, costituiscono indicazione di quanto più influente sia "il luogo di coltivazione" sulla natura e quantità degli elementi nutritivi assorbiti dalla pianta (**Figura 1**).

Nello specifico, i modelli discriminanti dei due anni 2018 e 2019 presi singolarmente hanno dato percentuali di corretta classificazione non più bassa del 98.4% e sono stati validati correttamente con una percentuale maggiore del 91.5%. Il modello costruito sui due anni ha dato il 97.7% di corretta classificazione con una percentuale di corretta validazione (con campioni esterni al modello) pari al 93.8% (**Figura 2**). Nei tre diversi modelli discriminanti, gli elementi responsabili della discriminazione (profilo discriminante) sono risultati sempre diversi, gli unici coincidenti erano Ca, Ba, Rb e Sr.

La differenza tra i profili discriminanti dei limoni raccolti nei due anni 2018 e 2019 potrebbe dipendere dalle variazioni interannuali delle condizioni ambientali (come clima, attacchi di patogeni e insetti, disponibilità di acqua, ecc.) e dalle pratiche di coltivazione nei frutteti, che influenzano l'assorbimento degli elementi.

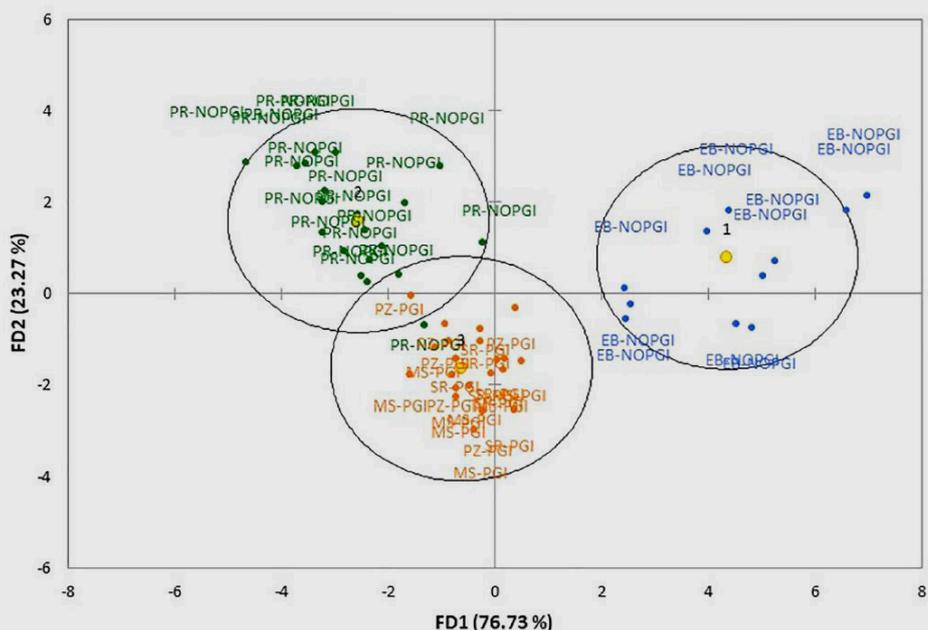
**Figura 1.** Raggruppamento dei campioni di succo di limone sulla base del loro profilo multi-elementare (Analisi delle Componenti Principali, PCA)



(a) etichette per provenienza: MS-PGI, PZ-PGI, SR-PGI (areale di produzione Limone di Sorrento IGP); PR-NOPGI, EB-NOPGI (fuori dall'areale di produzione);

(b) etichette per varietà: Ovale di Sorrento (OV), Sfusato Amalfitano (SF), Adamo

Figura 2. Analisi Discriminante Lineare doppia annualità (2018 e 2019)



È probabile che l'assorbimento di Ba, Sr e Rb, essendo questi elementi generalmente presenti in piccola quantità nel suolo e in forme poco disponibili, sia più linearmente correlato alla loro disponibilità rispetto agli elementi essenziali competitivi, ad esempio Ca per Ba, e Sr e K per Rb (riferimenti in (4)). Nei succhi, i cationi, sia degli elementi essenziali che non essenziali, possono svolgere il ruolo fisiologico di regolazione della pressione osmotica osmotica e della salificazione, piuttosto che essere coinvolti in processi biochimici come nei tessuti vegetali.

Pertanto, è probabile che la composizione in elementi essenziali e non essenziali dei succhi cambi con lo stadio di maturazione del limone. Tuttavia, nel nostro studio, i limoni trattati erano tutti nello stesso stadio di maturazione, come dimostrato dal pH omogeneo, dall'acidità titolabile e dal contenuto di solidi solubili dei succhi (5). Di conseguenza, la composizione in elementi dei succhi, in particolare quella per gli elementi non essenziali, dovrebbe essere influenzata principalmente dalla possibilità per questi elementi di essere intercettati e assorbiti dalle radici della pianta. Inoltre, durante la maturazione, la traslocazione di elementi non essenziali ai frutti da altri organi della pianta potrebbe essere trascurabile rispetto agli elementi essenziali.

Tra gli elementi che discriminavano i suoli di coltivazione, solo Ba, Rb, Sr e Mg, hanno mostrato una correlazione positiva tra suolo e succhi; tuttavia, Mg non ha discriminato il succo di limone nel secondo anno, mentre gli elementi non essenziali Ba, Rb e Sr hanno discriminato in ciascun anno. Tra gli altri elementi che discriminano solo i succhi di limone, Ca e Fe non hanno mostrato correlazione tra

suolo e succhi, e Mo e Co non hanno discriminato i suoli. Questo ha suggerito che gli elementi essenziali, incluso Mg, siano meno capaci rispetto agli elementi non essenziali nel discriminare la provenienza geografica dei succhi di limone IGP di Sorrento. Come suggerito in precedenza, ciò potrebbe essere spiegato ipotizzando che il contenuto di elementi essenziali nei succhi dipenda maggiormente dalle variazioni ambientali annuali e dalla gestione dei frutteti rispetto agli elementi non essenziali. Pertanto, la determinazione degli elementi non essenziali potrebbe essere più efficiente rispetto agli elementi essenziali per tracciare la provenienza geografica dei succhi di limone.

### Conclusioni

Questo studio ha dimostrato che l'analisi multi-elementare dei succhi di limone dell'area IGP della penisola sorrentina è efficace per distinguere la provenienza geografica su scala regionale, ma non per differenziare le varie cultivar di limone presenti nella stessa area. L'elemento discriminante principale è il suolo, la cui composizione minerale influisce maggiormente sul contenuto di elementi nei frutti rispetto alla cultivar. Tuttavia, gli elementi non essenziali (come Rb, Ba e Sr) si sono dimostrati più stabili nel tracciare l'origine geografica, suggerendo il loro uso preferenziale in studi di tracciabilità.

Il modello sviluppato potrebbe essere potenziato con ulteriori campioni di limone provenienti da altre regioni e potrebbe supportare un sistema di tracciabilità in blockchain, utile non solo per i consumatori, ma anche per i produttori e distributori, per proteggere l'autenticità del Limone di Sorrento IGP.

## Laboratorio Analisi Multielemento (LAM)

La Sezione di Scienze Chimico agrarie del Dipartimento di Agraria dell'Università di Napoli Federico II, nel Laboratorio Analisi Multielemento (LAM) di cui sono responsabili la Prof.ssa Paola Adamo ed il Dott. Carmine Amalfitano, sin dal 2010 conduce studi riguardanti la tracciabilità alimentare basati sull'impiego di marker (geo)chimici suolo e ambiente dipendenti. Nel tempo un ampio ventaglio di prodotti alimentari sono stati studiati quali: patate precoci, Asparago bianco di Bassano DOP, Pistacchio verde di Bronte DOP, Limone di Sorrento IGP e Limone Costa D'Amalfi IGP e più recentemente Pomodorino del Piennolo del Vesuvio DOP, grano duro e alici del mediterraneo. Nello specifico, nell'ambito dell'In-

frastruttura di Ricerca METROFOOD-IT l'Unità Operativa "Autenticità, Tracciabilità e Qualità Nutrizionale dei prodotti agroalimentari" (Referente: Prof.ssa Paola Adamo) possiede strutture e competenze per valutare la Autenticità, Tracciabilità e Qualità Nutrizionale dei prodotti agroalimentari. In particolare, il laboratorio di Autenticità e Tracciabilità è specializzato nell'applicazione di una strategia di fingerprinting basata su spettroscopia (NIR e MIR) e analisi geochemica (firme multielemento e isotopiche) oltre che analisi chemiometriche per l'autenticazione di alta qualità (DOP, IGP) dei prodotti agroalimentari secondo la zona geografica di provenienza.

## RIFERIMENTI RICERCA

### Titolo

Discriminazione della provenienza del Limone di Sorrento a Indicazione Geografica Protetta (IGP) mediante fingerprinting multielementare.

### Autore

Ruggiero L, Fontanella MC, Amalfitano C, Beone GM, Adamo P

### Fonte

Food Chemistry, Volume 362, 2021, 130168;  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130168>



### Abstract

Sono state proposte analisi multielemento e metodi chemiometrici per discriminare i succhi di limone di Sorrento (IGP) in base alla provenienza geografica. Nel 2018 e nel 2019, 169 frutti provenienti da tre aziende agricole in zona IGP e due aziende agricole in zona non IGP sono stati raccolti e analizzati per elementi essenziali e non essenziali mediante ICP-MS. La PCA delle impronte multielemento ha raggruppato i succhi di limone provenienti da aziende agricole IGP rivelando una forte differenziazione su piccola scala geografica. La S-LDA ha discriminato i succhi di limone per Mo, Ba, Rb, Mg, Co, Ca, Fe, Sr nei due anni di produzione, fornendo una classificazione corretta del 97,7%, un'accuratezza del 98,5% e una validazione esterna del 93,8%. La buona correlazione tra succo di limone e suolo di coltivazione e la discriminazione del suolo in base ad elementi non essenziali hanno suggerito l'uso di questi elementi come indicatori affidabili della provenienza geografica del succo di limone. Nonostante la riduzione del numero di variabili, costituite dagli elementi non essenziali Ba, Rb, Ti, Co, l'uso di S-QDA ha discriminato i succhi di limone con un'accuratezza dell'87,5% e una validazione dell'83,9%.

### Bibliografia essenziale

1. Zampella M, Quérel CR, Paredes E, Asfaha DG, Vingiani S, Adamo P. Soil properties, strontium isotopic signatures and multi-element profiles to authenticate the origin of vegetables from small-scale regions: Illustration with early potatoes from southern Italy. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2011;25(19):2721–31.
2. Adamo P, Zampella M, Quérel CR, Aversano R, Dal Piaz F, De Tommasi N, et al. Biological and geochemical markers of the geographical origin and genetic identity of potatoes. *J Geochem Explor* [Internet]. 2012;121:62–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.05.158>
3. Ruggiero L, Fontanella MC, Amalfitano C, Beone GM, Adamo P. Provenance discrimination of Sorrento lemon with Protected Geographical Indication (PGI) by multi-elemental fingerprinting. *Food Chem*. 2021;362.
4. Ruggiero L, Amalfitano C, Di Vaio C, Adamo P. Use of near-infrared spectroscopy combined with chemometrics for authentication and traceability of intact lemon fruits. *Food Chem*. 2022;375.
5. Ruggiero L, Amalfitano C, Agostini S, Adamo P. Strontium isotope signature of the PGI lemons Limone Costa d'Amalfi and Limone di Sorrento, and of the orchard soils from Sorrento peninsula. *Food Chem*. 2024 Nov 30;459.
6. Dalal N, Ofano R, Ruggiero L, Caporale AG, Adamo P. What the fish? Tracing the geographical origin of fish using NIR spectroscopy. Vol. 9, *Current Research in Food Science*. Elsevier B.V.; 2024.