



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
Dipartimento Agronomia Animali Alimenti Risorse Naturali e
Ambiente

Corso di laurea in Scienze e tecnologie alimentari

Strategie di valorizzazione dei sottoprodotti della filiera vegetale: alcuni casi studio

Relatore
Prof. Anna Lante

Laureanda
Mara Bortoli
Matricola n.
1027813

ANNO ACCADEMICO 2014 -2015

A mio nonno...

INDICE

INDICE	3
RIASSUNTO.....	5
1. INTRODUZIONE	7
2. RIFIUTI ALIMENTARI.....	9
2.1 Quantità di rifiuti e loro distribuzione.....	9
2.2 Gestione dei rifiuti secondo la normativa di riferimento	11
2.3 Considerazioni e definizioni secondo la normativa	11
2.3.1 Definizione di “recupero”.....	12
2.3.2 Definizione di “sottoprodotto”	12
3. RECUPERO E VALORIZZAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI PER APPLICAZIONI INNOVATIVE ED ECO-SOSTENIBILI	15
3.1 Andamento dell’innovazione nel settore alimentare	15
3.2 Recupero dei sottoprodotti: azione eco-sostenibile per diminuire l’impiego di nuove risorse	17
3.3 Valorizzazione dei sottoprodotti come ingredienti.....	18
3.4 Valorizzazione dei sottoprodotti come additivi per migliorare la qualità tecnologica e la conservabilità dei cibi.....	20
3.5 Valorizzazione dei sottoprodotti come componenti di imballaggi funzionali.....	22
3.5.1 Esempi applicativi di active packaging.....	23
4. VALORIZZAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI DI VINIFICAZIONE E DELL’INDUSTRIA CONSERVIERA DEL POMODORO	27
4.1 Prodotti e sottoprodotti dalla lavorazione dell’uva.....	27
4.1.1 Volume dell’ uva raccolta e dei suoi derivati	27
4.1.2 Trasformazione dell’uva: prodotti e sottoprodotti	28
4.1.3 Alcuni composti chimici bioattivi ottenuti dai sottoprodotti della filiera enologica.....	31
4.2 Prodotti e sottoprodotti dall’industria del pomodoro	36
4.2.1 Volume del pomodoro raccolto e dei suoi derivati	36
4.2.2 Trasformazione del pomodoro: prodotti e sottoprodotti	37
4.2.3 Alcuni composti chimici bioattivi ottenuti dai sottoprodotti dalla filiera del pomodoro	41

5. RECUPERO DEI COMPONENTI BIOATTIVI: POSSIBILI METODI DI ESTRAZIONE.....	45
5.1 Estrazione dei composti fenolici	45
5.1.1 Estrazione mediante solventi (metodo convenzionale).....	46
5.1.2 Estrazione Ultrasuono-Assistita (UAE)	47
5.1.3 Estrazione Microonde-Assistita (MAE)	47
5.1.4 Estrazione Enzimatica-Assistita (EAE)	48
5.1.5 Estrazione con Solvente Accelerata (ASE).....	48
5.1.6 Estrazione mediante Fluido Supercritico (SFE)	49
5.2 Purificazione dei composti estratti	51
6. CONSIDERAZIONI FINALI.....	53
BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA.....	55
BIBLIOGRAFIA.....	55
SITOGRAFIA	59
SITI, DOCUMENTI, TESTI CONSULTATI.....	60
FONTE DELLE IMMAGINI	61
FONTE DELLE TABELLE	62
RINGRAZIAMENTI.....	63

RIASSUNTO

La *Waste Framework Directive* (2008/98/CE), sancisce i criteri di gestione dei rifiuti alimentari. Chiarisce il concetto di “sottoprodotto”, ritenendo ancora fruttuoso il suo utilizzo nel settore industriale.

Allo stesso modo, diversi studi evidenziano la possibilità di estrarre sostanze da sottoprodotti vegetali, impiegabili come espedienti di conservazione nei cibi, ma anche ingredienti per alimenti funzionali. In particolare questo lavoro ha mostrato attenzione ai sottoprodotti di vinificazione e dell'industria conserviera del pomodoro.

Al termine si sono valutati alcuni metodi estrattivi e di purificazione più adatti a un eventuale trasferimento su larga scala, apprezzandone l'aspetto economico ed eco-compatibile di processo.

The Waste Framework Directive (2008/98/CE), enacts the judgements of food wastes' management. Explore the concept of “by-products”, still holding fruitful his use in the industrial sector.

At the same time, a different studies underline the possibility to extract substances from vegetable by-products, employable as expedient of conservation in the foods, but also ingredients for functional foods. In particular this labour has shown attention to the by-products of vinification and tomato's compote industry.

At the end some extractived methods and defecation have been valued more appropriate for on wide stairway, appreciating trial's economic and echo-compatible aspect.

1. INTRODUZIONE

La consapevolezza della grande quantità di rifiuti prodotti lungo la filiera alimentare partendo dall'ambito agricolo, di trasformazione industriale fino al contesto domestico, ha destato negli ultimi anni una forte preoccupazione anche nell'opinione pubblica, che si interroga sulle possibili conseguenze che ciò potrebbe avere sulla sostenibilità ambientale, lo spreco delle risorse e la stessa salute umana.

La stessa Esposizione Universale, Expo Milano 2015, pone la sua attenzione sul cibo quale fonte preziosa di energia per l'umanità; in questo contesto, pertanto, riserva un occhio di riguardo alle soluzioni più efficienti nello sfruttamento delle risorse, specie per trovare armonia in fatto di *food security* ed eco-sostenibilità nel mondo.

Il problema "rifiuti" inteso come sostenibilità ambientale non è tuttavia un tema di recente attenzione; nella Direttiva 2008/98/CE appare evidente sin dall'inizio l'intenzione di voler potenziare il mercato dei sottoprodotti e, in tal modo, ridurre oltre la produzione dei rifiuti anche l'utilizzo delle materie prime.

Il presente elaborato va in questa direzione e si pone come obiettivo il possibile recupero e valorizzazione di alcuni sottoprodotti vegetali, formati lungo il processo di trasformazione del bene iniziale. Con l'espressione "valorizzazione dei sottoprodotti", infatti, si vuole intendere la ricerca, di nuovi impieghi in ambiti diversi quali: la zootecnia, la cosmesi, la farmaceutica, la bioenergia e, nei casi studio qui discussi, recupero di ingredienti utili nell'arricchimento e conservazione dei cibi.

Per questo motivo sono stati presi in considerazione i processi di trasformazione di alcuni prodotti che comportano l'impiego di una grande quantità di materia prima, come nel caso del vino e della filiera del pomodoro. Nell'elaborato verranno delineati anche gli aspetti positivi e/o negativi di alcuni processi di recupero, valutandone un'eventuale applicazione su scala industriale.

2. RIFIUTI* ALIMENTARI

2.1 Quantità di rifiuti e loro distribuzione

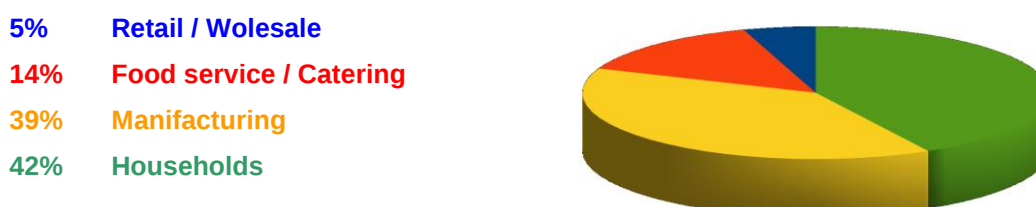
L'industria di trasformazione del cibo produce considerevoli quantità di rifiuti lungo tutta la catena produttiva. Come mostrato nell'immagine 1., l'industria alimentare contribuisce con all'incirca il 39% del totale, tenuto conto dei rifiuti generati durante la distribuzione, la ristorazione e l'ambito domestico; sono escluse, invece, da questo conteggio tutte le perdite alimentari formatesi in campo agricolo (Http1).

Nell'anno 2012, l'Eurostat ha rilevato in Italia una produzione di rifiuti, per la fabbricazione di prodotti alimentari, di circa 8,8 milioni di tonnellate, incluso il settore delle bevande e del tabacco **.

Il totale dei rifiuti prodotti è pertanto distribuito in modo differente in base al tipo di settore alimentare. Nel 2010, il 14% risulta proveniente dal settore delle bevande e il restante 86% da tutti gli altri processi produttivi. Nel dettaglio, in ordine decrescente, si trova: l'ambito lattiero-caseario con una frazione di rifiuti, di poco superiore agli altri settori (16,1%), seguito poi con il 15,5% dalla produzione e lavorazione della carne, dalla lavorazione e conservazione della frutta e verdura con il 14,1% e infine, come visto pocanzi, dall'industria delle bevande (14,0%). La percentuale rimanente equivale ai rifiuti ottenuti da altri ambiti alimentari, di cui il settore dello zucchero ne rappresenta il maggior esponente con l'11% di rifiuti prodotti (tabella 1), (Http2).

Altri dati interessanti sono sempre forniti dall'Eurostat, contando, nel 2012, circa 10 milioni di tonnellate di scarti di origine animale e vegetale (figura 2), dei quali, i residui vegetali ammontano a circa 3 milioni di tonnellate (Http1).

Figura 1. Rielaborazione propria dei dati (Http1).



* Più avanti sarà chiarito il concetto di "rifiuto".

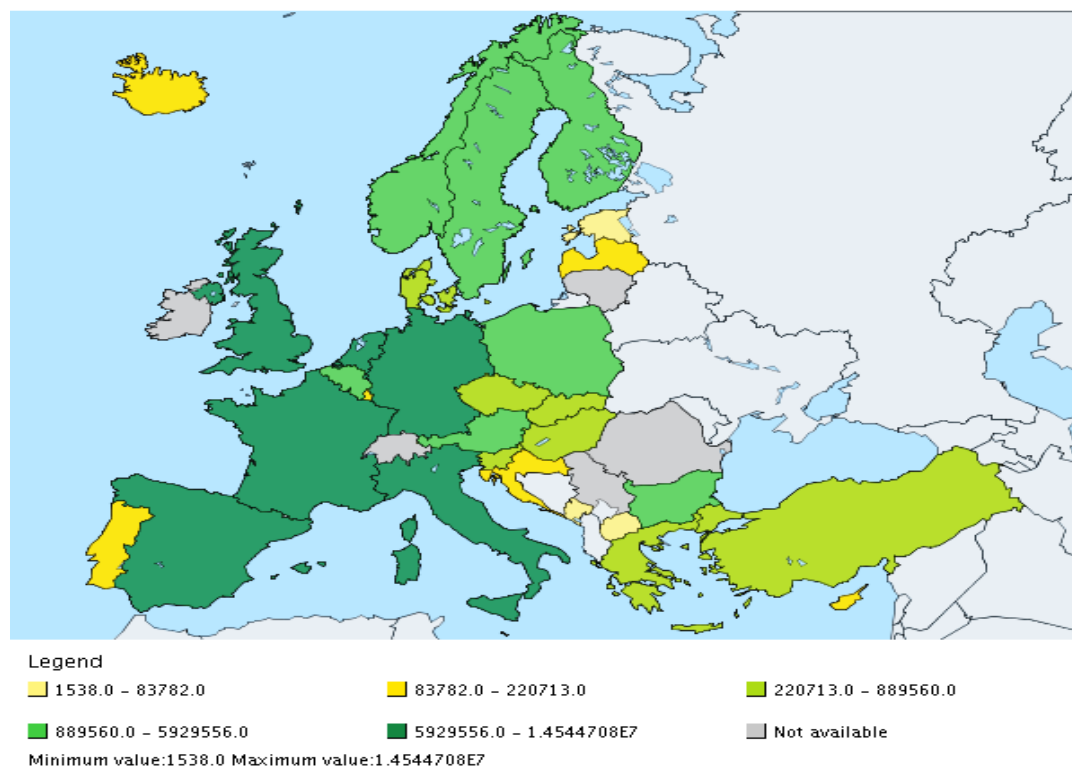
** Si ricorda che ai sensi dell'Art. 2 del Reg. 178/2002 CE, il tabacco non rientra nella definizione di "alimento".

Tabella 1. Settori alimentari che incidono maggiormente nella produzione di rifiuti.

SETTORE ALIMENTARE	QUANTITÀ di RIFIUTI PRODOTTI (tonnellate/anno 2010)
Carne e prodotti a base di carne	281.650,4
Industria lattiero-casearia	291.696,2
Frutta e verdura	255.301,0
Industria delle bevande	253.118,5
Produzione zucchero	198.984,4

Fonte: rielaborazione propria dei dati da Ecocerved. *Industria alimentare e rifiuti, Anni 2008-2011*. Pubblicazione: settembre 2013.

Figura 2. Generazione di rifiuti di origine animale e vegetale in Europa, somma data da rifiuti animali e alimentari misti, scarti vegetali, feci animali (urine e letame).



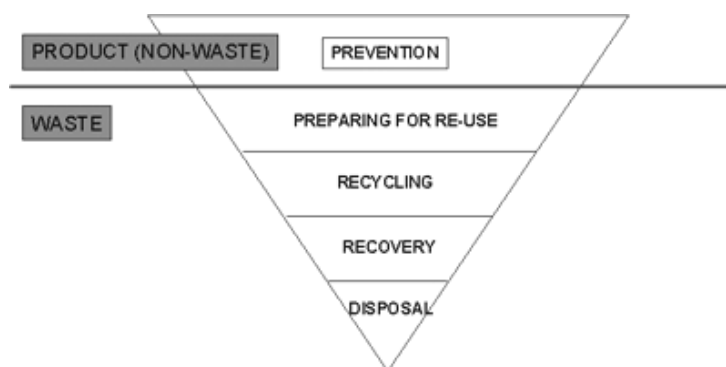
Fonte: Eurostat (2012).

2.2 Gestione dei rifiuti secondo la normativa di riferimento

Alla luce dei valori sopracitati è comprensibile l'esigenza di trovare nuovi impieghi agli scarti industriali, in alternativa alla loro diretta messa in discarica; per di più, la medesima destinazione è considerata una soluzione poco sostenibile anche dalla stessa Unione Europea. Come riportano già dalle prime righe della Direttiva 1999/31/CE, l'utilizzo della discarica è considerato l'ultimo *step* assoluto nello sfruttamento di una sostanza: *“considerando che è opportuno incoraggiare la prevenzione, il riciclaggio e la valorizzazione dei rifiuti nonché l'impiego dei materiali e dell'energia recuperati al fine di risparmiare le risorse naturali e di economizzare l'utilizzazione del terreno”*.

Lo stesso orientamento è accolto dalla *Waste Framework Directive* (Direttiva 2008/98/CE), la quale ne implementa piani di gestione e intervento come la così detta “gerarchia dei rifiuti” (figura 3). L'obiettivo di codesto piano è innanzitutto quello di prevenire la produzione di rifiuti, potendo così ridurre anche il rischio di danneggiare la salute umana e l'ambiente circostante (art.29, programmi di prevenzione rifiuti per gli Stati membri entro il 12 dicembre 2013). Tuttavia, qualora ciò non fosse possibile, cercare soluzioni che diminuiscano la quantità in discarica come: il riutilizzo, il riciclo, il recupero della risorsa (Http1; Scotto, 2012).

Figura 3. Gerarchia dei rifiuti. Fonte: <http://ec.europa.eu/>



2.3 Considerazioni e definizioni secondo la normativa

In aggiunta a queste delucidazioni di carattere generale, pare altrettanto utile, richiamare alcune definizioni contenute nella Direttiva finora trattata, per una migliore comprensione degli argomenti.

2.3.1 Definizione di “recupero”

Nell'Articolo 3 della *Waste Framework Directive*, è inserita, tra le molte, la definizione di “recupero” come *“qualsiasi operazione il cui principale risultato sia di permettere ai rifiuti di svolgere un ruolo utile sostituendo altri materiali che sarebbero stati altrimenti utilizzati per assolvere una particolare funzione o di prepararli ad assolvere tale funzione, all'interno dell'impianto o nell'economia in generale”*; definizione che completa la sua comprensione nell'allegato II, riportando *“un elenco non esaustivo di operazioni di recupero”*, in particolare per la tesi trattata rientrando nel punto “R3 : Riciclaggio/recupero delle sostanze organiche non utilizzate come solventi (comprese le operazioni di compostaggio e altre trasformazioni biologiche).

2.3.2 Definizione di “sottoprodotto” e di “rifiuto”

Per una miglior comprensione delle problematiche connesse al reimpiego dei rifiuti è necessario puntualizzare la definizione di “sottoprodotto” e “rifiuto”. Poca chiarezza, infatti, manifestava il DLgs 152/2006 (art. 183, c. 1) superato dall'attuale DLgs 205/2010, nel quale è disposta la stessa *Waste Framework Directive*: *“La decisione [...] del Parlamento europeo e del Consiglio, [...] sollecita l'estensione o la revisione della normativa sui rifiuti, in particolare al fine di **chiarire la distinzione tra ciò che è rifiuto e ciò che non lo è...**”*.

La definizione di “rifiuto” è contenuta nell' articolo 3, come segue: *“qualsiasi sostanza od oggetto di cui il detentore si disfi o abbia l'intenzione o l'obbligo di disfarsi”*; in particolare i rifiuti alimentari, qui di nostro interesse, rientrano nella definizione di “rifiuto organico”: *“rifiuti biodegradabili di giardini e parchi, rifiuti alimentari e di cucina prodotti da nuclei domestici, ristoranti, servizi di ristorazione e punti vendita al dettaglio e rifiuti simili prodotti dagli impianti dell'industria alimentare”*. Arrivati a questo punto, è bene puntualizzare che dalla Direttiva 2008/98/CE hanno esenzione i *“sottoprodotti di origine animale, compresi i prodotti trasformati...”* di cui si ribadisce, il presente elaborato non si occuperà.

La definizione di “sottoprodotto” è collocato in un articolo a sé stante (art. 5) rispetto alle Definizioni (art. 3). Sotto la voce “sottoprodotti” la Direttiva riporta quanto segue:

1. Una sostanza od oggetto derivante da un processo di produzione il cui scopo primario non è la produzione di tale articolo può non essere considerato rifiuto ai sensi dell'articolo 3, punto 1, bensì sottoprodotto soltanto se sono soddisfatte le seguenti condizioni:

a) è certo che la sostanza o l'oggetto sarà ulteriormente utilizzata/o;

b) la sostanza o l'oggetto può essere utilizzata/o direttamente senza alcun ulteriore trattamento diverso dalla normale pratica industriale;

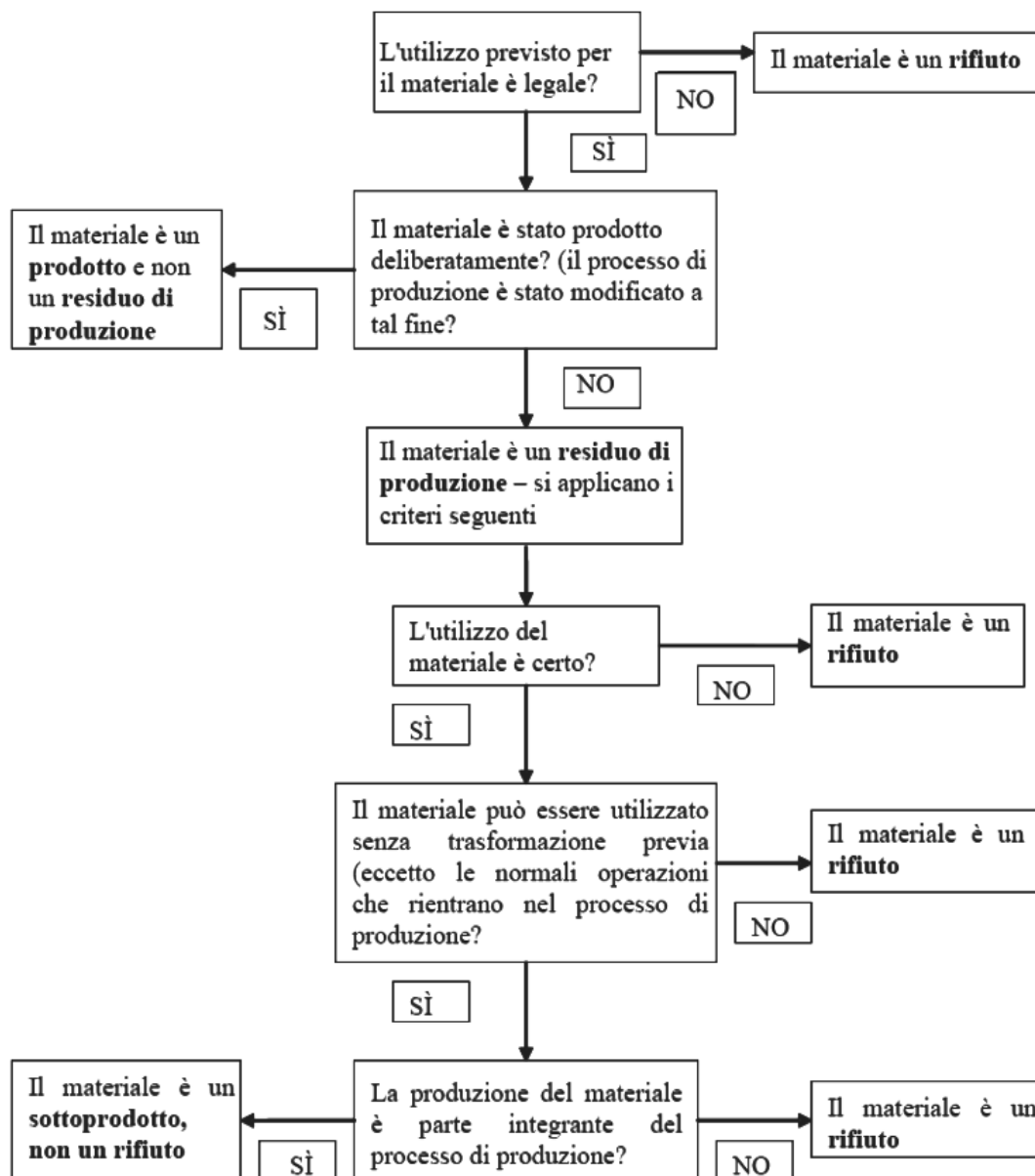
c) la sostanza o l'oggetto è prodotta/o come parte integrante di un processo di produzione; e

d) l'ulteriore utilizzo è legale, ossia la sostanza o l'oggetto soddisfa, per l'utilizzo specifico, tutti i requisiti pertinenti riguardanti i prodotti e la protezione della salute e dell'ambiente e non porterà a impatti complessivi negativi sull'ambiente o la salute umana.

2. Sulla base delle condizioni previste al paragrafo 1, possono essere adottate misure per stabilire i criteri da soddisfare affinché sostanze o oggetti specifici siano considerati sottoprodotti e non rifiuti ai sensi dell'articolo 3, punto 1. Tali misure, intese a modificare elementi non essenziali della presente direttiva, integrandola, sono adottate secondo la procedura di regolamentazione con controllo di cui all'articolo 39, paragrafo 2.

A conclusione di queste argomentazioni, viene riportato nella figura 4 un diagramma di tipo decisionale, per riassumere e semplificare i concetti di “rifiuto” e “sottoprodotto”, qui in parte descritti.

Figura 4. Diagramma decisionale per l'assegnazione del termine “sottoprodotto” o “rifiuto” secondo la legislazione*. Fonte: <http://www.compost.it/>



* Sulla base di quanto riportato anche nel sottoparagrafo 2.3.2, nel diagramma sarebbe più opportuno utilizzare il termine “sostanza” e/o “oggetto” anziché “materiale” (DLgs 152/2006), conforme al DLgs 205/2010 vigente.

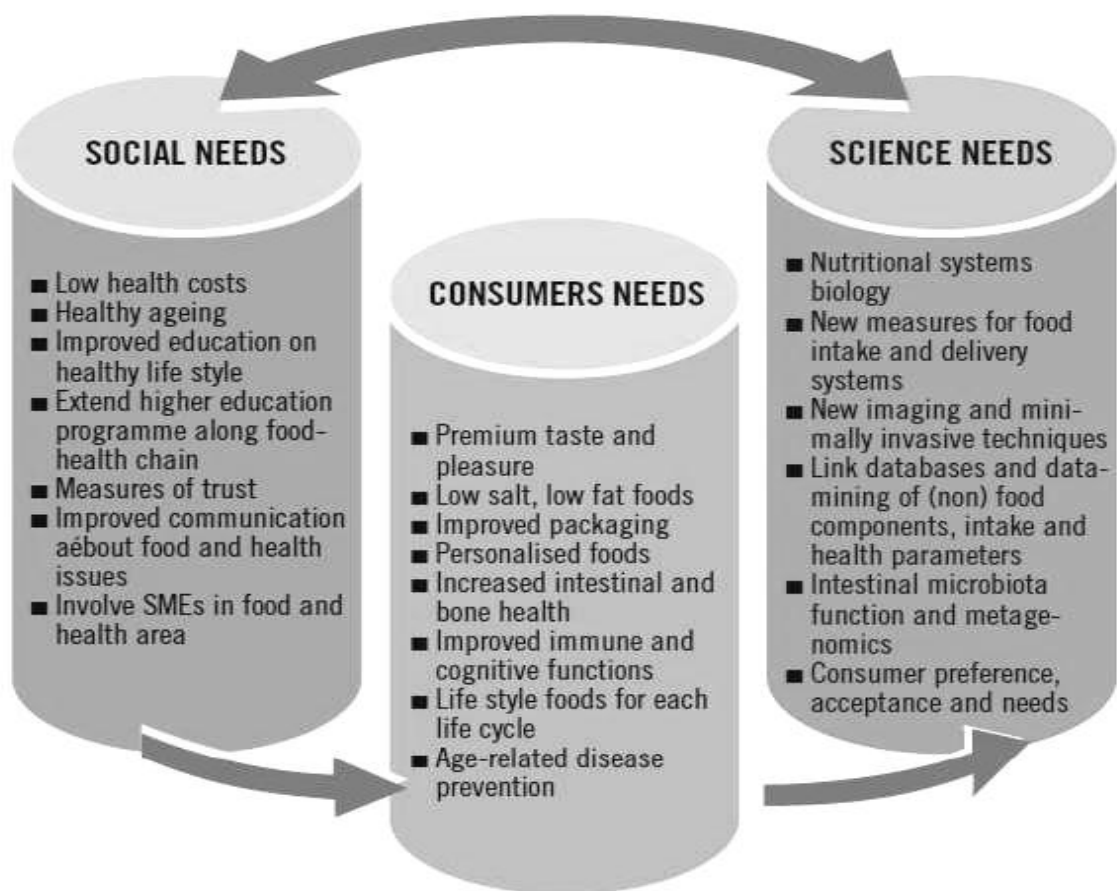
3. RECUPERO E VALORIZZAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI PER APPLICAZIONI INNOVATIVE ED ECO-SOSTENIBILI

3.1 Andamento dell'innovazione nel settore alimentare

L'innovazione tecnologica potrebbe rappresentare per l'industria alimentare una sorta di leva in grado di aumentare la competitività tra le aziende, grazie ad attenzioni economiche, ambientali e sociali. Nel triennio che va dal 2006 al 2008, l'Istat sul totale delle industrie alimentari italiane (6.699) ha rilevato che il 51,2% di esse ha investito nell'ambito dell'innovazione; in particolare il 35,1% delle imprese ha speso sulle innovazioni di processo e di prodotto, volendo migliorare per lo più il *design* e il *packaging* (61,1%), piuttosto che le tecnologie (36,1%), (Monducci, 2011). Purtroppo nella realtà attuale, l'innovazione di prodotto e di processo in campo alimentare, ma in genere in quello manifatturiero, non si trova in condizioni di grande sviluppo. La causa deriva dalla propensione delle PMI all'investimento sempre minore, infatti, è la spesa che riguarda il rinnovo o la costruzione delle infrastrutture e l'assunzione di personale adeguato alla ricerca (Moresi *et al.*) il fattore limitante. Imprese più inclini all'innovazione, sono collocate oramai all'estero, le quali per ovviare in parte a questi limiti, si sono rivolti a Centri per il Trasferimento Tecnologico gestiti sia da privati, che di partecipazione pubblica (es. *Campden & Chorlelywood Food Research Association* in Inghilterra e *Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus* in Finlandia), (Moresi *et al.*).

Nel contesto europeo, infine, l'innovazione è specialmente proiettata nell'appagamento dei bisogni della società, dei consumatori e della scienza (figura 5); in particolare, gli studi condotti sono rivolti alle richieste del consumatore sempre più aggiornato sulle nuove "tendenze alimentari": ricerca della salute, soddisfazione, estetica, etica e praticità di utilizzo (Http3).

Figura 5. Principali richieste della società, del consumatore e della scienza.



Fonte: <http://www.pacmanproject.eu>

3.2 Recupero dei sottoprodotti: azione eco-sostenibile per diminuire l'impiego di nuove risorse

L'obiettivo dell'industria alimentare, in virtù della Direttiva ampiamente discussa nel paragrafo 2.2, secondo cui "*chi inquina paga*", dovrebbe essere di generare meno rifiuti e più sottoprodotti possibili; questo concetto dovrebbe essere applicato *in primis*, per minimizzare i costi di produzione (tra cui quelli per lo smaltimento dei rifiuti), come pure per acquisire visibilità e consensi mediante comportamenti virtuosi, in fatto di taglio allo spreco alimentare e risparmio delle risorse (Zardetto e Predella, 2014).

L'industria alimentare, nella fabbricazione di prodotti finiti, per un fatturato italiano che nel 2013 ha raggiunto i 132.000 milioni di euro, genera lungo tutta la linea di lavorazione ingenti quantità di sottoprodotti (Http4). Tuttavia, codesti, potrebbero trovare impiego come materia prima, a scapito di nuove risorse, in vari ambiti manifatturieri: nel settore mangimistico, alimentare, della cosmetica e farmaceutica grazie alla presenza di composti bioattivi, in campo agronomico per la produzione di fertilizzanti, ma anche nella produzione di biogas e biomasse come fonte di energia alternativa.

Oltre a ciò, in termini di sostenibilità ambientale, le materie prime agricole impiegate nella trasformazione industriale costituiscono l'input più "costoso"; la loro produzione richiede, infatti, un alto dispendio di risorse come l'acqua, l'aria, l'energia e il terreno (Http4). Per comprendere maggiormente la mole di risorse coinvolte, vengono riportati dei dati forniti dall'EEA (European Environment Agency): in Europa il 24% dell'acqua viene estratta per l'agricoltura, contro l'11% destinata all'intero settore industriale; nell'Europa meridionale addirittura si segnalano percentuali del 60% fino a picchi, in alcune zone, dell' 80% di acqua estratta per l'uso in agricoltura (Http5).

3.3 Valorizzazione dei sottoprodotti come ingredienti di alimenti funzionali

Nei Paesi sviluppati, si è mostrato un graduale aumento delle spese sanitarie dovute all'insorgenza di alcune malattie di carattere metabolico e di natura cardiovascolare; questi dati hanno allarmato le Istituzioni pubbliche a tal punto che sono divenute le prime promotrici dei così detti *functional food* (Zancanaro, 2013).

Lo stesso consumatore è più vigile nello scegliere una dieta consona ed equilibrata che si addica al proprio stile di vita; tuttavia il consumo di alimenti funzionali pare percepito in modo differente a seconda della motivazione alla salute che ognuno possiede, oltre che alla propria nazionalità (Bornkessel *et al*, 2014; Asli *et al*, 2012). Infatti il mercato di tali prodotti, in Europa, è distribuito in modo variegato: è più popolare in luoghi come Francia, Spagna, Germania, Paesi Bassi, Polonia, Regno Unito, Finlandia e Svezia, mentre in paesi come Danimarca, Belgio e Italia risulta ancora poco sviluppato (Asli *et al*, 2012).

Nonostante non esista ancora una definizione nel quadro normativo di “*functional food*” (Riferimento al Reg. 1924/2006/CE), si è potuto comunque conoscere, il ruolo che ne rivestono in una dieta alimentare. Negli anni, sono stati molteplici i modi per esprimere il concetto di “alimento funzionale”; bensì quello che lo riassume meglio, riconosciuto tutt’oggi, risale al 1999, frutto del lavoro di una commissione esperta in nutrizione e medicina per l'*European Food Information Council* (EUFIC): “*un alimento può essere considerato funzionale se dimostra in maniera soddisfacente di avere effetti positivi su una o più funzioni specifiche dell'organismo, che vadano oltre gli effetti nutrizionali normali, in modo tale che sia rilevante per il miglioramento dello stato di salute e di benessere e/o per la riduzione del rischio di malattia. Gli alimenti funzionali devono comunque restare “alimenti” e dimostrare la loro efficacia nelle quantità normalmente consumate nella dieta. Gli alimenti funzionali non sono pillole o pastiglie, ma prodotti che rientrano nelle normali abitudini alimentari*” (figura 6).

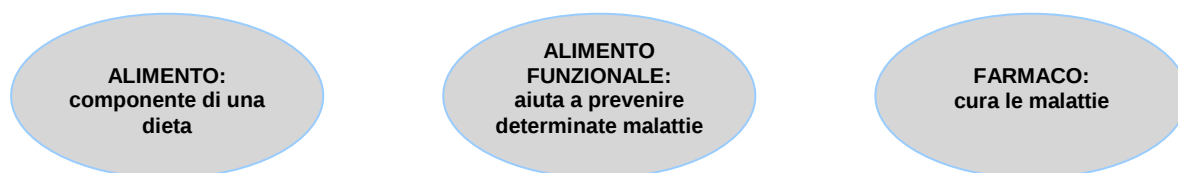


Figura 6. Definizione di alimento, alimento Funzionale, farmaco.

Fonte: <http://hdl.handle.net/>

In sintesi gli alimenti funzionali esplicano una particolare funzione benefica nell'organismo, migliorando lo stato di salute o riducendo il rischio di malattie per la presenza, in essi, di componenti biologicamente attivi. Questi costituenti possono essere: vitamine, minerali, acidi grassi, fibre alimentari oppure antiossidanti o ancora probiotici (Http6).

Oltre a ciò è importante sottolineare il compito dell'EFSA (*European Food Safety Authority*), che inserisce la sostanza bioattiva nell'elenco dei *functional food*, in seguito ad un accurato parere scientifico, formulato in sede di valutazione.

Sostanze* come vitamine, metalli (es. rame, zinco, manganese), acidi grassi polinsaturi (PUFA), probiotici, prebiotici e altri, sembrano correlate a funzioni immunitarie e gastrointestinali. Vi sono poi studi, ancora in atto per alcuni componenti, che attribuiscono alla caffeina, alla vitamina B, all'acido folico e ad alcuni aminoacidi la capacità di intervenire nelle prestazioni cognitive. Sostanze come vitamina C ed E, polifenoli, flavonoidi, carotenoidi, e ancora omega 3 hanno invece mostrato contrasto verso malattie degenerative legate allo stress ossidativo (es. Parkinson, Alzheimer, carcinomi, problemi cardiovascolari). Per tutte queste applicazioni vantaggiose sono in atto continui studi che considerano il recupero di tali componenti da substrati vegetali (es. uva, pomodoro, melagrana, ecc). Inoltre malattie legate a disfunzioni metaboliche come il diabete di tipo 2 e l'obesità, si possono contrastare con cibi a basso indice glicemico/calorico, unitamente a una dieta ricca di fibre solubili che aumentano il senso di sazietà. Anche le malattie legate all'apparato muscolo-scheletrico, infine, si possono controllare assumendo una dieta ricca di calcio, magnesio, vitamine D, e altri componenti. Per ultimo, ma non meno interessante, si ricorda anche la possibilità di migliorare lo stato di salute, in termini di prestanza fisica, attraverso l'assunzione di sostanze quali: creatina, carnitina e altri aminoacidi (Http6).

A termine di quanto detto, proprio grazie alla presenza dei componenti bioattivi in alcuni vegetali, si potrebbero valorizzare i sottoprodotti. Il recupero da essi servirebbero alla produzione di alimenti funzionali, i quali, secondo Jago (2009), equivarranno in un futuro prossimo a quasi la metà degli alimenti in commercio.

*Informazioni ricavate EC- Functional Food 2010. Non tutte le sostanze citate sono state approvate dall'EFSA, l'elenco completo, in continua evoluzione è consultabile al link : <http://ec.europa.eu/nuhclaims>

3.4 Valorizzazione dei sottoprodotti come additivi per migliorare la qualità tecnologica e la conservabilità dei cibi

Oltre ai componenti bioattivi che potrebbero dar vita alla produzione di alimenti salutistici, dai sottoprodotti si possono recuperare sostanze altrettanto interessanti con funzione di additivazione nei cibi. Tra gli additivi alimentari fanno parte tutte quelle sostanze “...*che abitualmente non sono consumate in quanto tali come alimenti, ma sono intenzionalmente aggiunte ad alimenti per uno scopo tecnico descritto nel presente regolamento, ad esempio per la loro conservazione.*”. (Reg. 1333/2008/CE).

Per essere più esaurienti, la vera e propria definizione di “additivo alimentare” è collocata nell'articolo 3 del medesimo Regolamento e dice: “*per «additivo alimentare» s'intende qualsiasi sostanza abitualmente non consumata come alimento in sé e non utilizzata come ingrediente caratteristico di alimenti, con o senza valore nutritivo, la cui aggiunta intenzionale ad alimenti per uno scopo tecnologico nella fabbricazione, nella trasformazione, nella preparazione, nel trattamento, nell'imballaggio, nel trasporto o nel magazzinaggio degli stessi, abbia o possa presumibilmente avere per effetto che la sostanza o i suoi sottoprodotti diventino, direttamente o indirettamente, componenti di tali alimenti*”.

Tuttavia, per la categoria funzionale dei coloranti e degli edulcoranti, la questione normativa è un po' più complessa; prima di poterli incorporare tutti nel medesimo regolamento, la Commissione dovrà esaminare accuratamente le autorizzazioni già esistenti in fatto di: quantità consumata, necessità tecnologica ed eventualità che il consumatore cada in errore nel loro utilizzo. Pertanto attualmente rimangono in vigore anche gli allegati delle direttive 94/35/CE, 94/36/CE e 95/2/CE, aggiornati in modo regolare ([Http7](#)).

Terminati i chiarimenti, si rinforzerà ora l'affermazione per cui, i sottoprodotti siano da considerarsi anche una fonte di additivi alimentari.

Ci sono studi che dimostrano l'esigenza di sostituire componenti dannosi alla salute umana, con altri non interferenti negativamente, ma comunque validi nella loro funzione tecnologica. Tra le sostanze che andrebbero eliminate vi sono alcuni coloranti sintetici, detti azoici (es. tartrazina), molto spesso presenti nelle bevande.

Sembra provocare *deficit* di attenzione e iperattività nei bambini che ne fanno consumo e per questo motivo si stanno cercando soluzioni efficaci per sostituirli (Kammerer *et al.*, 2014). Un'alternativa deriva dall'estrazione di coloranti naturali dagli scarti vegetali. I semi di mela, per esempio, sembrano ricchi di pigmenti gialli oltre alla presenza di altri componenti di valore; il contenuto, infatti, in saccaridi adatti per dolcificare oppure carotenoidi, tocoferoli e polifenoli, come fonte antiossidante, porterebbero sfruttare appieno i sottoprodotti delle lavorazioni della mela. Anche gli scarti della vinificazione, in particolare le bucce e i vinaccioli*, sono noti per il loro elevato contenuto in antociani, responsabili del colore rosso della buccia; pertanto questi pigmenti vengono usati come coloranti alimentari naturali, sotto la sigla di E163 (Kammerer *et al.*, 2014).

Al di là della funzione di colorante, ci sono altri composti fenolici dell'uva che svolgono ruoli interessanti in ambito tecnologico-alimentare: i polifenoli. Nella realtà risultano estraibili da molti altri scarti di lavorazione come: le buccette e i semi di pomodoro, il pannello di girasole e della soia, il mallo di noce e da tutti i prodotti vegetali in genere. La classe dei polifenoli, infatti, è ampiamente diffusa nel regno vegetale, in quanto compie una funzione di protezione nelle piante: il loro ruolo è di contrastare l'attacco dei patogeni, dei parassiti ma specialmente di prevenire la formazione dei radicali liberi dovuti all'esposizione agli UV, grazie alla loro capacità di ossidarsi (Dai e Mumper, 2010).

Proprio per quest'ultima attitudine citata, i sottoprodotti vegetali mostrano grande interesse sia dal punto di vista salutistico (paragrafo 3.3), sia da quello tecnologico, trovando possibile applicazione nella *shelf-life* degli alimenti: *“Gli «antiossidanti» sono sostanze che prolungano la durata di conservazione degli alimenti proteggendoli dal deterioramento provocato dall'ossidazione, come l'irrancidimento dei grassi e le variazioni di colore”* (allegato I, Reg. 1333/2008/CE).

Anche in questo caso gli antiossidanti più utilizzati nei cibi sono di origine sintetica; la tendenza di sostituire sostanze come il BHT (butil-idrossi-toluene) o il BHA (butil-idrossi-anisolo) con molecole naturali, è divenuta esigenza sentita per la salvaguardia della salute umana. Infatti, i composti citati se assunti in dosi elevate, pare siano responsabili di malfunzionamento epatico e comparsa di tumori (EFSA, 2011 e 2012).

* Approfondimenti al sottoparagrafo 4.1.3.

Per tutte queste sostanze che a lungo termine potrebbero arrecare dei danni all'organismo, sono diversi gli studi intrapresi. Tuttavia i loro obiettivi sono sempre gli stessi: trovare componenti naturali con potenzialità simili a quelli sintetici da sostituire; cercare dei metodi estrattivi eco-compatibili, che possano recuperarli con facilità anche nelle applicazioni industriali.

3.5 Valorizzazione dei sottoprodotti come componenti di imballaggi funzionali

L'imballaggio attivo o "*active packaging*" fa parte dei metodi innovativi di confezionamento recentemente regolamentati. Insieme ad altri tipi di imballaggi quali "*l'intelligent packaging*" e lo "*smart packaging*", rientra nella classificazione degli imballaggi funzionali, andando a stravolgere totalmente la concezione di confezionamento "tradizionale". Infatti, dall'imballaggio convenzionale che esigeva l'inerzia totale nei confronti dell'alimento, si passa in questo caso alla sua necessaria interazione con il prodotto stesso. Per di più acquisisce il ruolo centrale di conservante o in genere di additivo che gli è stato assegnato (Piergiovanni e Limbo, 2010).

Il Regolamento 1935/2004/CE che tratta di questa innovazione è stato da poco ampliato con specifiche più esaustive in termini di sicurezza, stipulando l'attuale n. 450/2009/CE.

Nella presente normativa, all'articolo 3, corrisponde la definizione di "*active packaging*", che dice: "*per «materiali e oggetti attivi» si intendono materiali e oggetti destinati a prolungare la conservabilità o mantenere o migliorare le condizioni dei prodotti alimentari imballati. Essi sono concepiti in modo da incorporare deliberatamente componenti che rilasciano sostanze nel prodotto alimentare imballato o nel suo ambiente, o le assorbono dagli stessi*".

Le sostanze integrate nell'imballaggio, che vengono rilasciate nei cibi, possono svolgere compiti diversi di aromatizzante o di conservante, nel caso si tratti di antiossidanti e/o antimicrobici. Vi sono molteplici vantaggi per cui è preferibile la soluzione dell'*active packaging* anziché l'aggiunta in massa nell'alimento, sottoforma di additivo.

Innanzitutto il fatto che queste sostanze vengano rilasciate nel tempo e nel modo più adatto, a seconda delle quantità e del ruolo che debbano svolgere; ad esempio andando a modulare il rilascio di un antimicrobico è possibile eliminare i fenomeni di adattamento dei microrganismi (Piergiovanni e Limbo, 2010).

Vi sono, poi, studi che riguardano la prevenzione di irrancidimenti ossidativi tramite imballaggio attivo. Questa reazione negli alimenti ad alto contenuto di acidi grassi polinsaturi (PUFA), come la noce, la carne, il pesce, il latte in polvere e gli oli in genere, provoca nel suo stadio avanzato la formazione di aldeidi tossiche ma è anche causa di perdita nutritiva o di fonte benefica (paragrafo 3.3). Per inibire la propagazione dell'ossidazione dei lipidi vi sono molteplici modi, tra i più comuni: l'aggiunta di antiossidanti nel prodotto alimentare oppure la modifica dell'atmosfera all'interno della confezione (MAP). Tuttavia la scelta del MAP per alcune derrate risulta problematica in fatto di rapporto con l'ossigeno: la presenza di mioglobina nelle carni ossidandosi provoca un'alterazione del colore. Pertanto per questi alimenti esistono già dei lavori sperimentali, che prevedono l'uso di imballaggi attivi contro l'ossidazione lipidica; a rendere ancora più interessante questi esperimenti è il fatto che si impieghino in essi antiossidanti naturali come i tocoferoli, ottenuti da estratti vegetali e oli essenziali di erbe e spezie (Gómez-Estaca *et al.*, 2014).

3.5.1 Esempi applicativi di *active packaging*

I frutti di mare e il pesce in genere hanno ottenuto negli ultimi tempi buone attenzioni da parte dei consumatori, grazie al loro ricco contenuto di omega-3, riconosciuto come una fonte di *elisir* per l'organismo (Barbosa-Pereira *et al.*, 2013). Oltre a ciò, il trasporto di questi prodotti su grandi navi spesso ricopre lunghe distanze, essendoci dunque la necessità di estenderne la durata di conservazione. Diversi studi sono stati condotti a riguardo, ad esempio: l'uso di tannini ricavati dagli steli scartati dalla lavorazione della frutta oppure il recupero di acido tannico dai semi di mango. Il contenuto fenolico di questi sottoprodotti infatti hanno dimostrato essere degli ottimi antimicrobici e antiossidanti, utili per estendere la *shelf life* del pesce (Widsten *et al.*, 2014).

Anche la frazione polifenolica della buccia di mela congelata o essiccata, ha mostrato di salvaguardare il contenuto dei PUFA nell'olio di pesce.

Infatti con una concentrazione di 200 µg di flavonoli ogni ml di olio, si previene l'ossidazione dei lipidi dal 40 al 62%. In questo studio inoltre i polifenoli estratti da buccia essiccata o congelata risultano avere un'azione antiossidante maggiore rispetto a una buccia di mela non trattata termicamente e addirittura superiore al BHT e all' α -tocoferolo (Sekhon-Loodu *et al.*, 2013).

In un ulteriore studio, tuttavia, l' α -tocoferolo viene a svolgere il ruolo da protagonista. Riguarda la sua incorporazione nell'imballaggio, come agente contrastante l'ossidazione lipidica nella conservazione del salmone (Barbosa-Pereira *et al.*, 2013). Oltretutto, anche in questo frangente, vi è la possibilità di combinare sostanze ad attività antiossidante con altre ad attività antimicrobica; accade in questo caso associando l'antiossidante α -tocoferolo alla nisina, una batteriocina prodotta da un batterio lattico (*Lactococcus lactis*) e autorizzata come additivo alimentare contro l'azione di Gram+ ed endospore (Piergiovanni e Limbo, 2010).

L' α -tocoferolo*, per di più, si è dimostrato essere un antiossidante ad un'elevata resistenza termica e quindi, un elemento adatto all'estrusione di *films* flessibili di poliolefine, per cui si esercita un riscaldamento forzato (Piergiovanni e Limbo, 2010).

Tuttavia, affinché l'imballaggio risulti efficace e conforme, è opportuno che esso soddisfi i seguenti requisiti:

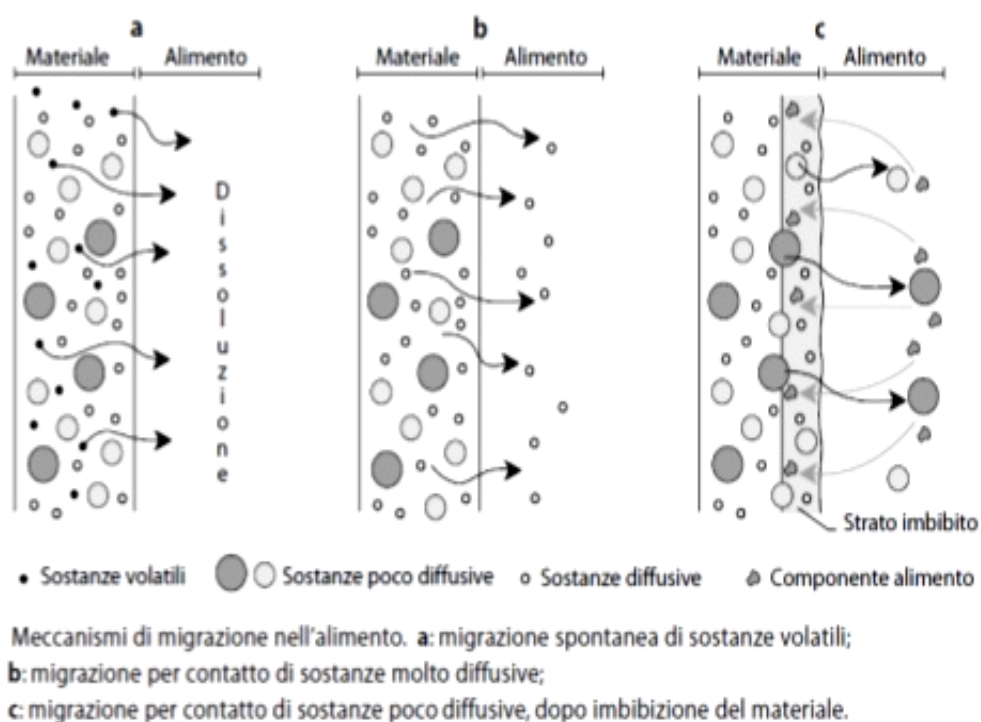
- a) il rivestimento attivo deve presentare una buona aderenza al film di supporto e dev'essere valido per il contatto diretto degli alimenti;
- b) il rilascio dell'agente nell'alimento deve essere regolato in modo da ottenere un'efficace attività antiossidante;
- c) la struttura finale dell'imballaggio attivo deve soddisfare i requisiti di confezionamento funzionali dei prodotti alimentari, che sono fondamentalmente quelli validi per gli imballaggi convenzionali passivi.

Per quanto riguarda il punto b), inoltre, è bene ricordare che spesso a un aumento della quantità dell'agente, non corrisponde un aumento lineare dell'attività antiossidante; si possono avere anzi dei fenomeni di diminuzione dell'effetto, fino addirittura, a un vero comportamento pro-ossidante (Gómez-Estaca *et al.*, 2014).

- Il comportamento migratorio dell' α -tocoferolo, può essere associato a una sostanza agevolmente trasferibile dall'imballaggio all'alimento, come mostra l'esempio b) nella figura 7.

La quantità e il tipo di antiossidante, pertanto, richiedono studi più approfonditi a seconda del tipo di alimento e di materiale in cui va incorporato; in tal modo sarà possibile formulare un confezionamento attivo, ottimizzato a ciascun prodotto specifico (Gómez-Estaca *et al.*, 2014).

Figura 7. Schema riassuntivo del fenomeno di migrazione dall'imballaggio all'alimento a seconda del tipo di sostanza incorporata.



Fonte: *Food packaging*, Ed Springer (2010).

4. VALORIZZAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI DI VINIFICAZIONE E DELL'INDUSTRIA CONSERVIERA DEL POMODORO

Come si è detto fin dall'introduzione, questo elaborato si occuperà di trattare solamente alcune linee produttive; in particolare si parlerà del recupero e valorizzazione dei sottoprodotti della trasformazione dell'uva e del pomodoro.

4.1 Prodotti e sottoprodotti dalla lavorazione dell'uva

4.1.1 Volume dell' uva raccolta e dei suoi derivati

La quantità di uva prodotta secondo i dati forniti dalla Faostat (*Food and agriculture organization of the United Nation*) raggiunge nel 2012 il valore di circa 5,8 milioni di tonnellate in Italia. Del totale raccolto, la gran parte è destinata alla produzione di vino, che nella medesima annata ha raggiunto la quota di 4 milioni di tonnellate. Nello stesso 2014 appena concluso, la quantità di vino stimata da Coldiretti e confermata dalla divulgazione dei dati Uiv-Ismea (Unione italiana vini e Istituto di servizi per il mercato agricolo alimentare), sembra aggirarsi intorno ai 4,1 milioni di tonnellate (41 milioni di ettolitri); in questo modo l'Italia perde il primato mondiale nella produzione di vino, a vantaggio della Francia, la quale, secondo dati stimati per l'anno 2014, raggiungerà i 4,7 milioni di tonnellate di vino prodotto. Tuttavia tale perdita produttiva è condivisa nel restante contesto europeo a causa delle frequenti e abbondanti piogge stagionali (Http8).

Inoltre è bene sottolineare che nei dati appena descritti non rientrano le quantità di succo e mosto d'uva prodotte: nel 2012 l'Istat ha registrato un valore di circa 286 mila tonnellate.

4.1.2 Trasformazione dell'uva: prodotti e sottoprodotti

Vi sono diversi tipi di trasformazioni che coinvolgono l'uva. Da questo frutto, infatti, si possono ricavare molteplici prodotti minori, di cui si fanno comunemente uso, ma non raggiungono certamente quantitativi al pari del vino. Tra queste produzioni sono presenti: l'uva passa, ottenuta da vitigni esclusivamente coltivati a tale scopo, il mosto d'uva, le mistelle* spesso associate ai vini liquorosi, i prodotti a base di uva e mosto d'uva da cui si possono ricavare il succo, lo zucchero e il frizzante d'uva** ; troviamo, infine, anche i prodotti ottenuti dallo stesso vino come ad esempio il vino aromatizzato, dealcolizzato, i distillati, le acquaviti e l'aceto (Http9).

Sebbene si possano ricavare questa moltitudine di prodotti, si tratterà solamente della trasformazione "principe" dell'uva , in particolare, di tutti i sottoprodotti generati dal processo di vinificazione. In media l'industria mondiale del vino trasforma circa 35.000 milioni di kg di uva e produce circa 7000 milioni di kg di sottoprodotti (Fiori *et al*, 2009). Del resto la frazione di uva nel mondo, destinata alla vinificazione si aggira attorno all'80% del valore totale prodotto (Kammerer *et al*, 2014).

Verranno spiegate in modo sommario le operazioni unitarie del processo di vinificazione, per comprendere quale sia l'origine di ciascun sottoprodotto. Innanzitutto vi sono due tipi di processi, quindi a seconda del tipo di vino che si vorrà ottenere si distinguono due tipi di vinificazione: quella in bianco e quella in rosso.

In sintesi, la vinificazione in bianco consiste nella separazione (sgrondatura) delle vinacce dal mosto ottenuto dalla pigiatura, procedendo poi con la fermentazione; questa operazione viene fatta per evitare che il colore delle bucce venga trasferito al mosto fiore, indipendentemente dall'utilizzo in partenza di uve bianche o nere. A questo punto, le vinacce sgrondate possono subire una o due torchiature per recuperare il vino di seconda scelta e altri tipi di sottoprodotti. Per finire, il mosto fiore viene solfitato, fatto fermentare e il vino così ottenuto, lasciato maturare.

* Le mistelle sono ottenute da uva fresca o mosto d'uva non fermentato (è tollerato 1% di alcol presente) e rese infermentescibili dall'aggiunta di acquavite di vino o alcol alimentare rettificato o di alcol di origine viticola. Possono essere destinate alla trasformazione o destinate al consumo nella loro condizione originale.

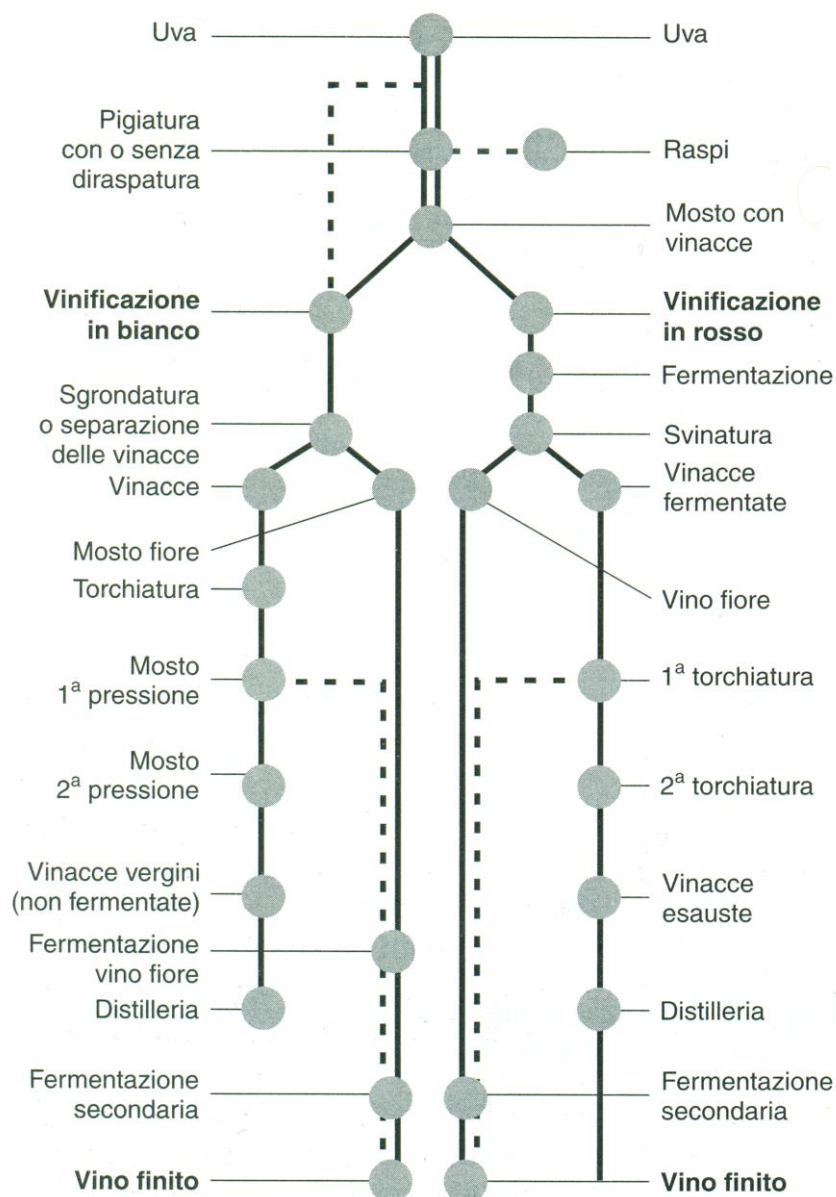
** Il frizzante d'uva è una bevanda derivante da uva o mosto d'uva, contenente CO₂ risultante dalla sua parziale fermentazione, che può aver subito trattamenti unicamente fisici autorizzati dal Codice Internazionale delle Pratiche Enologiche e destinata all'uso alimentare, fatta eccezione per qualsiasi uso enologico.

Durante la vinificazione in rosso invece, una volta ottenuto il mosto fiore adeguatamente solfitato, la fermentazione viene fatta in presenza delle bucce, fintanto che il loro colore si trasferisca al mosto. Quindi il processo continua con la svinatura, cioè la separazione del vino dalle vinacce fermentate, le quali potranno subire in egual modo il processo di torchiatura. Il vino a questo punto potrà essere lasciato invecchiare per un tempo desiderato (Cappelli e Vannucchi, 2007; Cabras e Martelli, 2004).

Il chiaro confronto illustrato nella figura 8, evidenzia le differenze tra un processo di vinificazione in bianco e uno di vinificazione in rosso. Inoltre è possibile individuare anche i sottoprodotti formati durante i medesimi processi.

I diversi sottoprodotti ottenuti, infatti, si possono associare a momenti distinti della vinificazione. I raspi (o graspi), cioè la parte legnosa del grappolo, sono eliminati in contemporanea alla pigiatura degli acini; le vinacce, cioè l'insieme di raspi residui, bucce e vinaccioli sono ottenute già durante la pigiatura e vengono distinte in vergini o fermentate, a seconda del processo di vinificazione subito (in rosso o in bianco); infine le fecce, dette anche vinacce esauste, sono i sedimenti che si ritrovano sul fondo delle botti e si recuperano, solitamente, al termine della fase d'invecchiamento.

Figura 8. Schema delle operazioni eseguite nella vinificazione in bianco e in rosso.
Chimica degli alimenti, Ed Piccin (2004).



4.1.3 Alcuni composti chimici bioattivi ottenuti dai sottoprodotti della filiera enologica

Iniziamo a descrivere quale siano le caratteristiche chimiche più interessanti dei sottoprodotti di vinificazione, considerando anche la composizione del frutto iniziale.

- **Il raspo**, cioè la struttura legnosa del grappolo d'uva, oscilla tra 1,4 e 7% del frutto, a seconda della varietà, e contiene per lo più sostanze proantocianidine conosciute anche come tannini condensati; per la loro presenza, nel processo di vinificazione il raspo viene eliminato prima della pigiatura, così da evitare note troppo astringenti nel prodotto finito (Teixeira *et al.*, 2014).

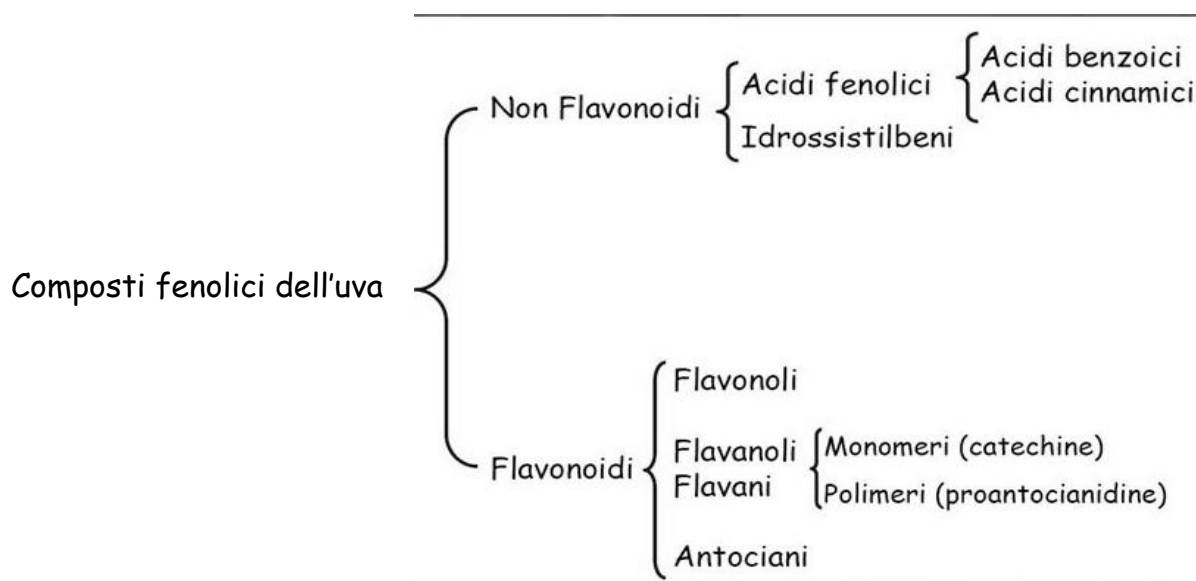
Attualmente il raspo è uno dei sottoprodotti dell'uva meno valorizzato nel campo dell'alimentazione umana e viene spesso recuperato nella produzione di mangimi o come emendamento e cura del suolo. Tuttavia, nonostante le poche informazioni sulla sua composizione, potrebbe risultare interessante come fonte di fibra dietetica e antiossidanti. Il contenuto polifenolico, infatti, rappresenta circa il 5,8% del loro peso secco (55-80% di umidità) ed è costituito principalmente da flavan-3-oli, flavonoli monometrici e oligomerici, appartenenti alla classe dei flavonoidi (figura 9), e da acidi idrossicinnamici e stilbeni appartenenti invece alla classe dei non flavonoidi (Teixeira *et al.*, 2014; Iacopini *et al.*, 2008).

Nel totale dall'analisi colorimetrica, il contenuto dei polifenoli nei raspi d'uva è compreso tra i valori* di 26,88-35,99 mg · GAE · g⁻¹ · DW, oscillazioni dovute a diversi metodi estrattivi, *cultivar* e condizioni agro-climatiche.

Anche le foglie della vite, se vogliamo, si possono considerare alla pari del raspo, uno scarto curioso da recuperare nell'industria viti-vinicola grazie al contenuto in: acidi organici, acidi fenolici, flavonoli, tannini, procianidine, antociani, lipidi, enzimi, vitamine, carotenoidi, terpeni e zuccheri riducenti o non-riducenti (Teixeira *et al.*, 2014).

* La quantificazione dei polifenoli totali tramite analisi colorimetrica, con reattivo di Folin-Ciocalteu, utilizza uno standard di riferimento come in questo caso l'acido gallico (GAE: Gallic Acid Equivalents) oppure la catechina; qui, inoltre, il valore in mg viene espresso su grammi di sostanza secca (DW: Dry Weight).

Figura 9. Classificazione dei composti fenolici dell'uva.



Fonte: IIS Caramia-Gigante.

- **La vinaccia** è una ricca fonte di sostanze utili per la dieta alimentare. Infatti, sono presenti in quantità considerevoli le fibre (17-21%), i tannini (16-27%) e altre sostanze polifenoliche, con un valore del 2-6,5%; si trovano, inoltre, anche una buona percentuale di grassi (7-12%), di zuccheri (3%) e di sali dell'acido tartarico (Http10). Nello specifico, la frazione dei tannini e specialmente quella dei lipidi sono contributo essenziale dei vinaccioli, da cui è possibile estrarre anche un olio vegetale (Cappelli e Vannucchi, 2007). Infatti, questo olio spremuto a freddo è particolarmente ricco di antiossidanti (es. resveratrolo, acido linoleico) e ha dimostrato essere in diversi studi un possibile rimedio per alleviare molteplici disturbi: di carattere visivo, cardiovascolare, linfatico, ma anche sollievo da sindrome premestruale e prevenzione del cancro (Http10; Friedman, 2014). Per quel che riguarda il profilo fenolico, invece, un'indagine condotta su diversi campioni di vinacce (rosse e bianche), ha identificato fino a 39 composti, rivelando una grande eterogeneità tra i campioni (Kammerer *et al*, 2014).

L'eterogeneità è dovuta a molteplici variabili che partono dall'aspetto agronomico (potatura della vite, condizioni climatiche e fitosanitarie, *cultivar*, maturazione delle uve) e concludono nell'aspetto tecnologico (vinificazione e metodo estrattivo), (Kammerer *et al*, 2014); ad esempio da uno studio è emerso che le vinacce di Cabernet Sauvignon prodotto in Marocco siano una buona fonte di antociani per l'uso in alimenti funzionali, rispetto a quelli estratti dalle vinacce di Merlot o Syrah. (Friedman, 2014).

Pertanto, i composti fenolici che potrebbero avere una finalità nutraceutica sono: **a)** il resveratrolo, **b)** le antocianine, **c)** i tannini condensati e le catechine, **d)** le quercetine; tutti componenti, per di più, che sono molto efficienti nell'ossidazione delle lipoproteine a bassa densità (LDL) eccedenti nel circolo sanguigno (Iacopini *et al*, 2008).

a) Il resveratrolo è una sostanza polifenolica facente parte del gruppo dei non flavonoidi; agisce come fitoalessina agli attacchi fungini a cui sono soggette in generale le piante. Dal punto di vista salutistico, invece, il resveratrolo ha riscontrato proprietà anti-virali, anti-cancro, anti-età e neuroprotettive (Http10). Inoltre mostra capacità antimicrobica e anti-infiammatoria, risultando un forte potenziale nella sicurezza alimentare e nel contrasto delle infezioni umane. Pertanto, il resveratrolo è segnalato come inibente di crescita per alcune specie microbiche come il potenziale patogeno alimentare *Staphylococcus aureus*.. Ostacola anche la formazione di biofilm di *Escherichia coli* O157: H7 e *Vibrio cholerae* (Friedman, 2014).

b) Le antocianine fanno parte dei flavonoidi, concentrate essenzialmente a livello della buccia, le quali conferiscono il colore rosso all'uva e di conseguenza al vino ottenuto previa macerazione (Teixeira *et al.*, 2014). Pertanto sono fenoli altamente solubili in soluzione idroalcolica oltre a essere facilmente propensi all'ossidazione; la loro protezione dai radicali liberi, inoltre, rimane attiva anche dopo l'assunzione in un altro organismo, mostrando effetti anticancerogeni. La quantità di antocianine ricavabile equivale a circa 30-75 mg ogni 100g di uva rossa (Http10).

c) I tannini condensati, sono anche conosciuti con il nome di proantocianidine, in quanto i loro polimeri possono dare origine, tramite ossidazione, a cianidine unitamente alle catechine; la catechina è un flavonolo che si trova in due forme stereometriche: (+) catechina e (-) epicatechina; essa è presente nella buccia nella forma polimerica (appunto di proantocianidine) e solo nei semi in forme monomeriche in quantità significative (Cabras e Martelli, 2004).

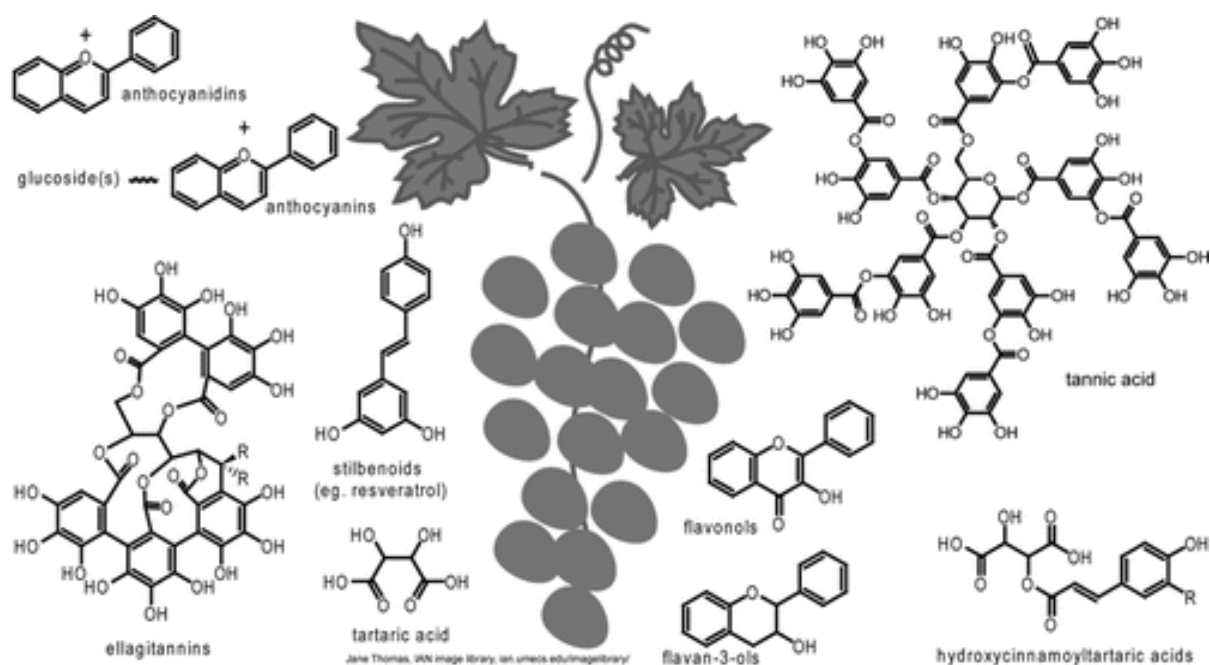
Volendoli classificare, i tannini condensati appartengono al gruppo dei flavonoidi. Come tutte le sostanze inserite nella medesima classe, svolgono il ruolo di componenti essenziali e pertanto necessitano di essere introdotte con la dieta. A essi sono riconosciuti effetti salutistici tra cui la già citata diminuzione del colesterolo cattivo (LDL), causa di disturbi cardio-vascolari, ma anche la funzione anticancerogena. Per godere di questi benefici la dose indicata da assumere va dall'1 ai 3 mg di proantocianidine per Kg di peso corporeo, considerando, inoltre, che risultano estraibili fino a 84 mg ogni 100 g di vinaccioli essiccati (varietà Pinot nero), (Http10).

d) Le quercetine, appartengono alla classe dei flavonoidi e in modo particolare dei flavonoli; le quercetine sono contenute inizialmente nella buccia d'uva in forma glucosidata, ma grazie al processo di fermentazione vengono liberate per idrolisi sottoforma di agliconi (Cabras e Martelli, 2004). Questo polifenolo pare abbia la capacità di prevenire il rilascio di istamina e alcuni mediatori allergico/infiammatori come la xantina ossidasi e la lipossigenasi, enzimi coinvolti nel meccanismo flogistico dell'aterosclerosi, dell'invecchiamento e dell'azione cancerogena (Http10; Dueñas *et al*, 2010); pertanto viene consigliato nella prevenzione di alcuni disturbi respiratori (asma, bronchiti), infiammazioni urogenitali (prostatiti), ma anche si è dimostrato essere protettore della vitamina C, un'altro valido antiossidante (Http10).

In alcune indagini, inoltre, la quercetina ha dimostrato avere capacità inibenti contro la crescita di *Helicobacter pylori*, un microrganismo Gram -, che si è adattato a crescere nell'ambiente acido del tratto digerente, provocando gastriti, ulcera, fino alla comparsa di carcinomi gastrici (Friedman, 2014).

- **La feccia** è l'ultimo sottoprodotto del processo di vinificazione ed è costituita dai sedimenti fermentati di vinaccioli, bucce d'uva, e microrganismi (specialmente lieviti); sono contenute anche sostanze come il cremor tartaro (o bitartrato di potassio) proveniente dalla buccia e altre sostanze chiarificanti come la gelatina e l'albumina (Http11). I limitati studi riguardanti la composizione di tale sottoprodotto, hanno segnalato un contenuto polifenolico di circa $50 \text{ mg} \cdot \text{GAE} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{DW}$. Per di più in essa sono presenti degli enzimi idrolitici che trasformano i substrati polifenolici in fenoli ad alto valore aggiunto come: l'acido gallico o l'acido ellagico (tannini idrolizzabili), (Teixeira *et al*, 2014). Addirittura queste due sostanze, insieme ad altri estratti fenolici, pare abbiano la capacità di contrastare l'adesione batterica allo smalto dentale, sollecitando interesse nella produzione di alimenti funzionali come ad esempio gomme da masticare (Friedman, 2014).

Figura 10. Struttura dei principali polifenoli dell'uva. Fonte: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (2014).



4.2 Prodotti e sottoprodotti dall'industria del pomodoro

4.2.1 Volume del pomodoro raccolto e dei suoi derivati

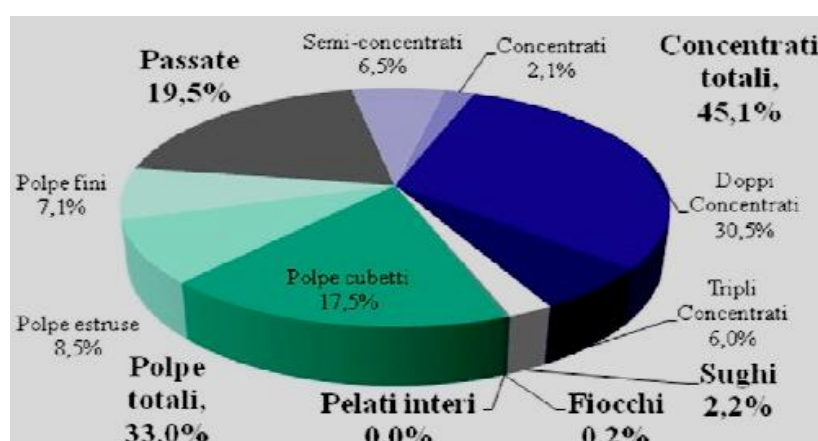
Per quanto emerge dai dati Ismea, nell'anno 2013, l'Italia si aggiudicava, con la cifra di circa 4 milioni di tonnellate, il secondo posto nella produzione mondiale del pomodoro da industria. Tuttavia, nel 2014, l'incremento della superficie destinata a tale produzione (+22%), non è stato sufficiente per riconfermare la medesima posizione. L'industria italiana, con 4,9 milioni di tonnellate di pomodoro coltivato, si classifica al terzo posto dopo la Cina, a causa delle condizioni climatiche avverse (Ismea; Anicav: Associazione nazionale industriali conserve alimentari vegetali).

Il primato assoluto, invece è mantenuto stabile dalla California, da cui si attende un valore di 12,2 milioni di tonnellate di pomodoro prodotto nell'anno 2014 (Http12).

Il pomodoro da consumo nel 2013 corrispondeva alle 560 tonnellate (Eurostat) e quindi sono più estese le coltivazione destinate al pomodoro da industria.

Per avere un'idea di come il pomodoro venga per lo più destinato alle diverse lavorazioni industriali, si riporta nella figura 11 i dati raccolti dall'Oi Distretto del pomodoro da industria nord Italia*; in particolare il grafico mostra come il raccolto 2012 (circa 2,3 milioni di tonnellate) sia stato trasformato dalle imprese associate.

Figura 11. Suddivisione del pomodoro fresco consegnato per categoria merceologica di destinazione. Fonte: l'Oi Distretto del pomodoro da industria nord Italia.



* Distretto riconosciuto come Organizzazione Interprofessionale interregionale per il territorio della Regione Emilia-Romagna, della Lombardia, del Piemonte, del Veneto e della Provincia Autonoma di Bolzano.

4.2.2 Trasformazione del pomodoro: prodotti e sottoprodotti

Si è visto dai dati riportati, come il pomodoro coltivato venga generalmente destinato alla sua trasformazione. L'industria del pomodoro dà origine a una moltitudine di prodotti come i concentrati, le passate, i pelati, le polpe, i triturati, i cubettati, i succhi di pomodoro ma anche le polveri, i fiocchi, i sughi e le salse.

Partiamo appunto dai concentrati che come si è visto dalla figura 11, è il processo più frequente nell'industria del pomodoro. Si dicono concentrati i prodotti che dopo la triturazione e setacciatura del frutto hanno subito in parte l'eliminazione dell'acqua dal succo polposo. In base al grado di concentrazione si distingue: il semiconcentrato (di cui il residuo secco, al netto del sale, non deve essere inferiore al 12%), il concentrato (con RS minimo del 18%), il doppio concentrato (RS minimo 28%), il triplo concentrato (RS minimo 36%), infine il sestuplo concentrato (con RS minimo del 55%), (DPR 428/75).

Il passato di pomodoro secondo la denominazione di vendita è ottenuto dalla spremitura diretta del pomodoro fresco, parzialmente concentrato a un residuo fra i 5 e i 12 ° Brix* (Cappelli e Vannucchi, 2007).

I pelati di pomodoro sono conserve costituite dal frutto intero pelato, dalla caratteristica forma allungata (spesso varietà San Marzano), condizionati da succo o succo concentrato di pomodoro (Leoni; Cappelli e Vannucchi, 2007).

Le polpe i triturati e i cubettati sono sintetizzabili in un'unica definizione molto simile a quella dei pelati, se non fosse per l'utilizzo di qualsiasi varietà di pomodoro (anche non allungata); a seconda del taglio o polpatura e pressatura dei pomodori pelati, appunto, assumono diverse denominazioni di vendita (Leoni).

Il succo di pomodoro è il liquido polposo ottenuto dopo la triturazione, setacciamento e separazione delle bucce e semi; viene consumato come bevanda o spesso assume la funzione di liquido di governo per alcuni prodotti visti precedentemente (Cappelli e Vannucchi, 2007).

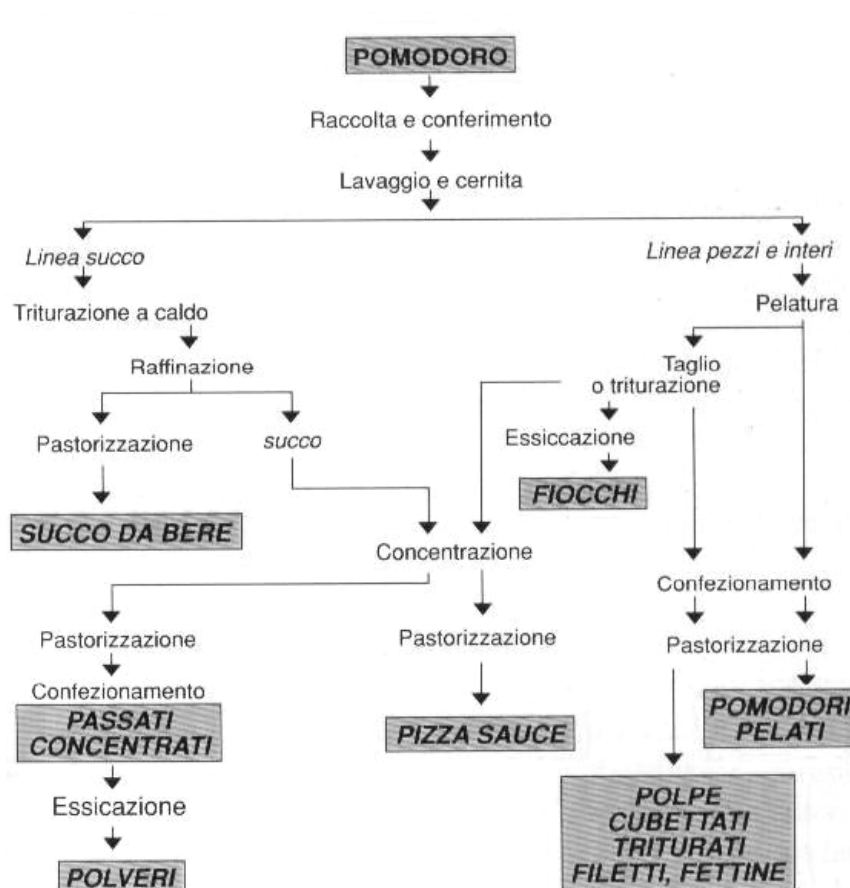
Polveri, fiocchi, sughi e salse di pomodoro, sono in genere prodotti minori. In modo particolare i primi due citati sono ottenuti spesso tramite processo di liofilizzazione e vengono impiegati nella formulazione di brodi, salse e alimenti per l'infanzia.

* Un grado Brix numericamente equivale alla percentuale in peso di saccarosio presente in soluzione, cioè in questo caso a 5-12 g di saccarosio su 100 g di soluzione.

Ci sono poi anche i prodotti di seconda lavorazione in cui il pomodoro, ma spesso un derivato, rappresenta l'ingrediente principe di una miscela più complessa (salse). Tra queste ricordiamo il ketchup ricavato dall'unione di più ingredienti quali: zucchero, acqua, aceto, cipolla sale spezie e aglio (slide corso Tecnologie di trasformazione dei prodotti vegetali, Unipd, 2013, A.Lante).

Si riportano nella figura 12 i derivati finora descritti, nei quali viene utilizzato unicamente il pomodoro fresco come ingrediente. Si ricorda, inoltre, che vi sono in commercio anche i prodotti surgelati (pomodori interi o a pezzi) ottenuti con o senza pelatura dal frutto fresco.

Figura 12. Schema riassuntivo dei derivati industriali del pomodoro. Fonte: Rielaborazione da *Il Pomodoro*, ART servizi Editoriali (2010).



Per quanto riguarda le operazioni unitarie che coinvolgono la trasformazione in: concentrato, passato, succo, cubettato e infine pelato, sono in comune le prime fasi di trasformazione, in particolare il lavaggio dei frutti e la loro defogliazione, seguite dalla cernita mediante selezionatrice ottica o calibratori (Http13).

Quindi le produzioni di succhi, concentrati e passate subiscono processi simili tra di loro. Iniziano con la triturazione del frutto, un'operazione che accelera la demolizione delle sostanze pectiche della buccia, mediante due tecnologie diverse a seconda del prodotto desiderato. La triturazione in *hot-break* è solito usarla per ricavare il concentrato di pomodoro: infatti la temperatura elevata (90°C per circa 10") inattiva gli enzimi pectolitici, naturalmente presenti, evitando la depolimerizzazione della pectina in acido galatturonico e diminuendo così anche la viscosità del prodotto. Viceversa la temperatura nella tecnologia *cold-break* (60-70°C) favorisce l'attività enzimatica rendendo il prodotto meno viscoso e dunque più adatto per la produzione dei succhi. A questo punto si continua con l'estrazione e la raffinazione del succo, allontanando semi e bucce come sottoprodotti del processo. Il succo così ripulito e omogeneizzato, può essere quindi confezionato e pastorizzato*.

Per i passati e i concentrati invece, prima della raffinazione, è previsto il trasferimento in passatrice per renderli più omogenei; vengono quindi eseguiti uno o più passaggi nell'evaporatore o la concentrazione per osmosi inversa a seconda del prodotto. A questo punto, prima o dopo al confezionamento, vengono pastorizzati in base all'utilizzo, rispettivamente, di una tecnologia in asettico o tradizionale nei contenitori (Cappelli e Vannucchi, 2007).

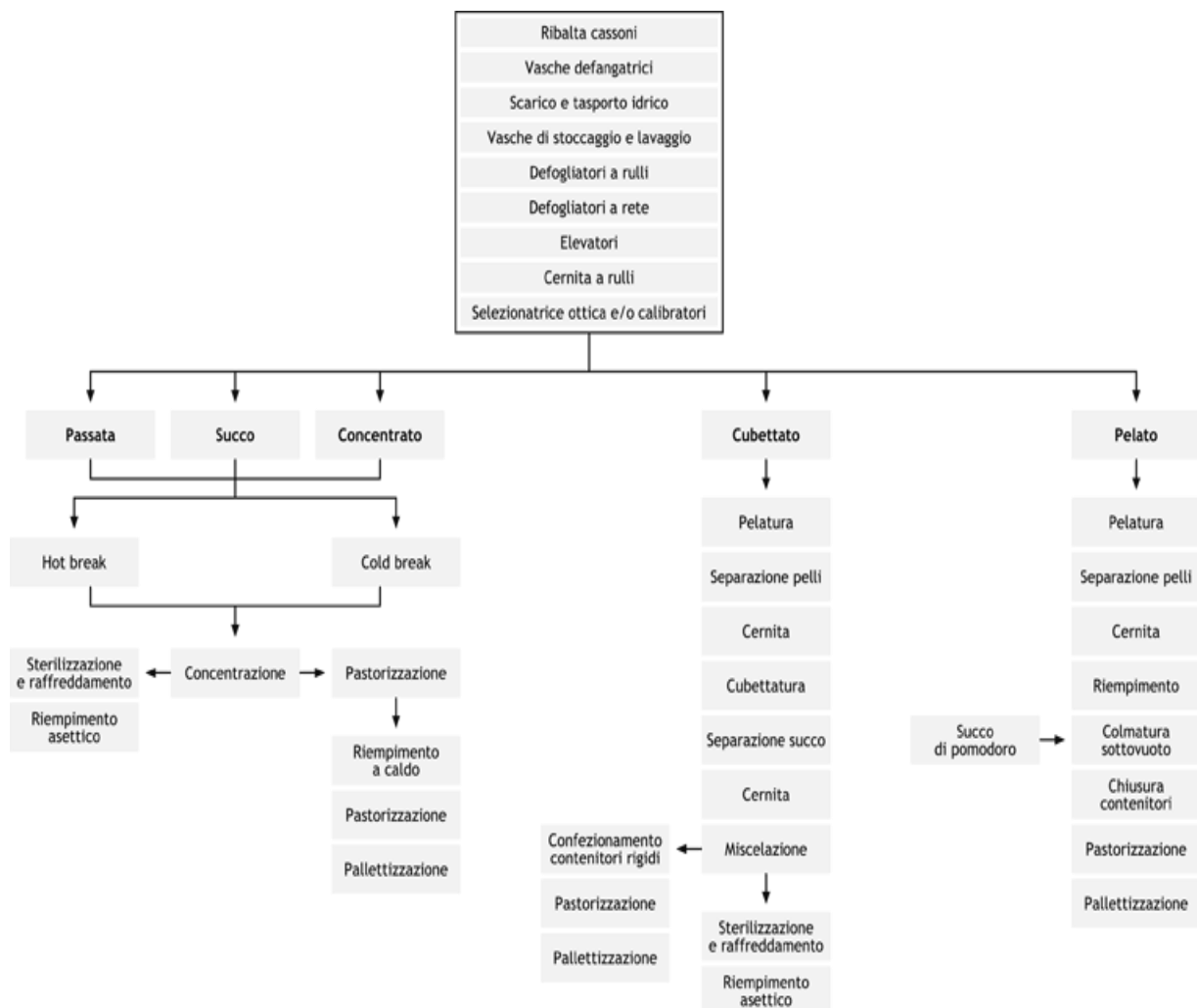
Nella produzione dei cubettati, dopo la cernita, la trasformazione continua con la pelatura e la separazione delle bucce; dunque il pomodoro sbucciato viene tagliato a cubetti. Vi è successivamente un'ulteriore separazione del succo dalla parte polposa e quindi per concludere il confezionamento e la pastorizzazione del prodotto (vale quanto detto pocanzi, nel caso si svolga la tecnologia di tipo tradizionale).

Infine la produzione dei pelati di pomodoro: dopo la scottatura si eliminano le bucce, si colmano i barattoli con i pelati e succo di pomodoro come liquido di governo e si pastorizza il tutto (Http13; Cappelli e Vannucchi, 2007).

* Dopo la pastorizzazione c'è sempre l'abbattimento della temperatura per impedire condizioni termiche favorevoli, per la crescita di alteranti termoresistenti

Figura 13. Linee di trasformazione del pomodoro fresco.

Fonte: <http://www.agromeccanica.com>



Secondo le tecnologie finora descritte, i sottoprodotti principali (detti anche cascami), generati lungo il processo di trasformazione, sono le bucce e i semi del pomodoro. La separazione delle bucce, infatti, viene svolta a seconda del prodotto desiderato: nelle prime fasi di lavorazione (pelatura), oppure verso la fine del processo, durante la raffinazione e/o trasferimento dell'estratto polposo in passatrice. I semi, invece, vengono generalmente eliminati sempre durante la fase di raffinazione insieme alla buccia, al termine della triturazione o setacciatura mediante passatrice.

Tuttavia i sottoprodotti di lavorazione possono essere recuperati in quantitativi differenti a seconda del processo subito. Infatti, molto dipende dalla loro umidità finale: ad esempio per gli scarti da raffinatrice dopo trattamento *hot-break*, si rileva il 50% di umidità, mentre negli scarti ottenuti dalla passatrice dopo il trattamento *cold-break*, il valore si aggira intorno all'85% (Leoni, 1997). In particolare, lo scarto solido recuperabile dalla produzione di succo, passato e concentrato di pomodoro, rappresenta in peso il 2,2% rispetto al prodotto conferito; questa frazione è da riferirsi a un'umidità del 70%, ma è ovvio che più andremo a concentrare il prodotto, più la frazione di scarto si riduce in modo ponderale (es. 1,5% per un'umidità del 50%).

Dai pomodori pelati, interi o non interi (triturati), invece, si ottengono circa lo 0,6% in peso di scarto solido per un'umidità del 70% oppure lo 0,4% a un'umidità del 50%. Sebbene la frazione ricavabile sia minima, i cascami ottenuti dalla produzione di pelati, costituiscono una materia prima secondaria; essa infatti, rientra nel processo produttivo grazie all'estrazione del succo residuo con funzione di liquido di governo nei derivati (Leoni, 1997). A conclusione di quanto detto finora, l'industria del pomodoro genera ingenti quantità di scarti; ad esempio da 10 milioni di tonnellate di pomodoro fresco, si possono raggiungere fino a 200.000 tonnellate di sottoprodotti tra semi e bucce durante il processo di trasformazione (Http10).

4.2.3 Alcuni composti chimici bioattivi ottenuti dai sottoprodotti dalla filiera del pomodoro

I sottoprodotti del pomodoro rappresentano un'eccellente fonte di sostanze nutrizionali e nutraceutiche utili all'uomo e interessanti per l'industria alimentare; fra queste vi sono i carotenoidi, le proteine, gli zuccheri, le fibre, le cere e gli oli (Http10). Del pomodoro, tuttavia, la componente più interessante è quella rappresentata dagli antiossidanti: vitamina C (160-240 mg/kg), provitamina A (6-9 mg/kg, tra cui il β -carotene), vitamina E (5-20 mg/kg) e composti fenolici tra i quali flavonoidi (5-50 mg/kg) e acidi fenolici (10-50 mg/kg). Questi valori sono intesi come quantità mediamente presenti nelle varietà di pomodoro, essendo anche distribuiti in modo differente nel frutto. In particolare la varietà "Campbell 146" contiene 4 e 59 mg/kg rispettivamente di β -carotene e licopene; tuttavia la concentrazione di β -carotene nelle cavitàoculari è 4 volte superiore rispetto al pericarpo, mentre al contrario, il contenuto di licopene nel pericarpo è circa 2 volte maggiore (Bilton *et al.*, 2001).

- Nella **buccia**, detta più correttamente epicarpo, si trovano due composti ad attività antiossidante, appartenenti alla classe dei carotenoidi: il licopene e il β -carotene (**a**). In essa è presente anche un altro costituente valido per la dieta alimentare: la fibra (**b**).

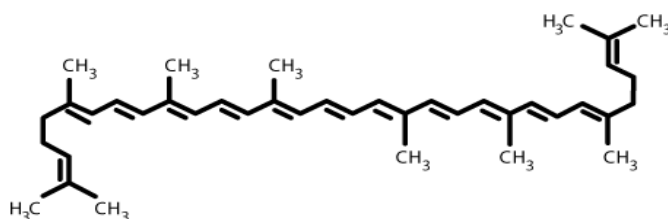
a) Il licopene contrariamente ad altri composti presenti nella buccia (es. la vitamina C), preserva il suo contenuto intatto dopo il trattamento termico e risulta anzi più biodisponibile. In natura, infatti, si trova nella forma isomerica *trans*, termodinamicamente più stabile, ma poco assimilabile dal nostro sistema. L'isomerizzazione nella forma *cis*, più presente nel nostro organismo, è indotta da varie cause tra cui appunto l'energia termica (Cazzola, 2012; Cabras e Martelli, 2004).

Oltre a ciò il licopene risulta il principale carotenoide presente nei pomodori (più dell'80% del totale, nei frutti completamente maturi) ed è responsabile del colore rosso della bacca. La sua principale qualità, tuttavia, è quella di essere considerato tra gli antiossidanti più potenti: infatti, la costante di velocità del licopene nel controllare l'ossigeno singoletto, risulta quasi doppia rispetto al β -carotene. Questo grazie anche alla sua particolare struttura che contiene molti doppi legami coniugati e l'apertura dell'anello β -ionone (figura 14). Eppure la contemporanea presenza del β -carotene, conosciuto anche come provitamina A, aumenta per sinergia l'effetto antiossidante nel pomodoro. (Stajčić *et al.*, 2015).

Molti studi considerano il licopene un elemento interessante per contrastare le malattie degenerative provocate dai così detti ROS (Stajčić *et al.*, 2015). Ha attività fotoprotettiva, preventiva delle malattie cardiovascolari e inibente nella crescita di cellule tumorali (prostata, mammella, polmone, colon, ma anche leucemia), (Stajčić *et al.*, 2015; Cazzola, 2012). Addirittura pur essendoci dati modesti, esistono studi in vivo che indicano il licopene come induttore di apoptosi nelle cellule neoplastiche (Cazzola, 2012).

Nel pomodoro da industria il contenuto in licopene varia fra gli 80 e 150 mg/kg, ma in alcune varietà sottoposte a miglioramento genetico, si raggiungono quantitativi vicini ai 200 mg/kg. Premesso che la quantità dipenda sempre dal tipo di frutto, il valore che si riesce a recuperare dalla buccia del pomodoro è di circa 540 mg/kg su peso umido (Http11).

Figura 14. Forma *trans* del licopene. Fonte: Journal of Plastic Dermatology (2012).



b) La fibra dietetica è la frazione degli alimenti vegetali che non può essere assimilata in quanto non attaccabile dai nostri enzimi digestivi; tuttavia è per noi utile perché facilita i movimenti del cibo attraverso il sistema digerente assorbendo l'acqua. La sua struttura è formata da polisaccaridi non amidacei e altri composti simili (cellulosa, emicellulosa, destrine, inulina, lignina, chitina, pectine, betaglucani, oligosaccaridi, ecc.), (Http10). Gli effetti associati alla fibra alimentare sono molteplici: induce il senso di sazietà apportando poche calorie, stimola i processi digestivi avendo effetti positivi durante i meccanismi masticatori e i processi fermentativi nel colon, assorbe le sostanze tossiche (Http10). Inoltre riduce il tasso glicemico e colesterolemico nel sangue, diminuendo così anche il rischio di malattie cardiovascolari (Fuentes *et al.*, 2013). Per di più, nella buccia eliminata, si preserva oltre che un'elevata quantità di fibra anche degli aminoacidi; vi ritroviamo, infatti, un contenuto in lisina (aminoacido essenziale) ancora del 13%, in quantità superiore addirittura ad alimenti proteici, come la soia. Pertanto si potrebbe recuperare questa fonte per migliorare cibi a basso contenuto in lisina, come per esempio i prodotti a base di cereali (Fuentes *et al.*, 2013). Altra applicazione tecnologica della fibra di pomodoro, è il suo utilizzo come addensante per modificare la consistenza di zuppe e salse, evitando così anche i fenomeni di sineresi (Http10).

Secondo i risultati ottenuti dal Progetto Europeo TOM ("*Development of new food additives extracted from the solid residue of the tomato processing industry*"), la quantità di fibra dietetica, estraibile dai cascami del pomodoro, si aggira intorno al 75%.

Figura 15. Fibra alimentare e suoi effetti benefici. Fonte: rielaborazione <http://slideplayer.it/slide/619829>

Classificazione della fibra alimentare		
tipo	componente	effetti fisiologici
Insolubile Non carboidrati	Lignina	Incerti
	Cellulosa Emicellulosa	↑ massa fecale ↓ tempo transito
Solubile carboidrati	Pectina	↓ svuotamento gastrico
	Gomme	↓ assorbimento di glu, ↓ colesterolemia

- Dai **semi** del pomodoro è possibile estrarre un olio ricco di acidi grassi insaturi, presenti in una frazione di circa 80% sul totale della materia grassa (variabile tra 15-30%). Nella porzione insatura, principalmente troviamo l'acido linoleico, oleico e palmitico, che hanno mostrato avere effetto inibitore contro fosfolipasi responsabili dell'avanzamento dell'aterogenesi. L'acido linoleico in particolare contrasta la formazione di trombosi arteriosa e l'aggregazione piastrinica. Pertanto, insieme anche alla simile azione dell' α -tocoferolo, l'olio di pomodoro previene i danni cerebrali di ictus, proteggendo il sistema vascolare (Fuentes *et al.*, 2013).

5. RECUPERO DEI COMPONENTI BIOATTIVI: POSSIBILI METODI DI ESTRAZIONE

5.1 Estrazione dei composti fenolici

Prima di estrarre qualsiasi molecola, è necessario sottoporre la matrice a una serie di pretrattamenti. Generalmente i residui di lavorazione hanno un contenuto in acqua molto elevato e per eliminarla si applicano metodi di essiccazione ad aria o la liofilizzazione. Di norma, si è visto che liofilizzando il sottoprodotto, il contenuto in polifenoli si conserva in quantità superiori; tuttavia in alcune circostanze, si possono causare effetti indesiderati sul profilo compositivo (Dai e Mumper, 2010). L'essiccazione o la liofilizzazione, invece, risultano strettamente necessarie per motivi di resa, se si utilizza la CO₂ supercritica come metodo estrattivo (Http10).

A questo punto, il sottoprodotto privato della frazione acquosa, può subire una macinazione, una rettifica o un'omogeneizzazione, sempre in base al tipo di estrazione a cui è destinato.

In sintesi, l'iter di pretrattamenti da svolgere risulta piuttosto comune a ogni tipo di matrice; ciò che invece è mutevole perché dipende dalla composizione chimica del substrato, è proprio la scelta del metodo estrattivo. Infatti, come si è visto nel capitolo 4., esistono vari tipi di composti fenolici: da quelli più semplici (ad esempio acidi fenolici, antociani, licopene), a quelli altamente polimerizzati (es. tannini). Inoltre, molti di questi si trovano ancora associati a macromolecole, come carboidrati e proteine, avendo bisogno poi di essere purificati (Dai e Mumper, 2010).

Pertanto a conclusione di tali premesse, è possibile affermare che: non esiste un metodo universale per estrarre le molecole da qualsiasi matrice alimentare (Dai e Mumper, 2010).

Di seguito, si descriveranno i metodi estrattivi esistenti, partendo da quelli convenzionali che utilizzano solventi organici, sino a quelli più eco-sostenibili e innovativi.

5.1.1 Estrazione mediante solventi (metodo convenzionale)

Questo genere di estrazione risulta tra i più utilizzati per le matrici vegetali, grazie alla loro facilità d'impiego, la loro buona efficienza e la loro ampia applicabilità. Il rendimento di estrazione dipende dalla composizione chimica, ma anche da quella fisica della matrice. Inoltre, influiscono pure la polarità dei solventi, il rapporto in cui si trovano, la temperatura del campione e il tempo del processo estrattivo (Dai e Mumper, 2010).

Il solvente diffonde nella matrice e dissolve i composti solubili separandoli da quelli meno solubili. I solventi impiegati possono essere: il metanolo, l'etanolo, l'acetone, l'acetato di etile; tutti combinati in rapporti differenti con l'acqua, a un pH noto (Dai e Mumper, 2010). La scelta del solvente più adatto influisce sulla quantità e velocità di estrazione dei fenoli. Ad esempio nel recupero dei polifenoli totali delle vinacce d'uva, si sono sperimentate condizioni estrattive diverse, impiegando l'etanolo come solvente. Dai risultati è emerso che le migliori condizioni di processo si ottengono con 2 h di estrazione in una miscela liquida di EtOH al 75%, a un pH noto di 2; il recupero sul totale è di un buon 40% della frazione di antociani (Librán *et al*, 2013).

Per quanto riguarda invece, l'utilizzo dell'estrazione con solvente per il recupero di carotenoidi da cascami di pomodoro, è preferibile la tecnica in Soxhlet con agitazione. Infatti, nonostante la resa sia più elevata con il solo Soxhlet, si preferisce accelerare il processo tramite agitazione, evitando così di danneggiare alcuni composti termosensibili. Anche in questo caso sono state valutate le migliori condizioni di estrazione, in particolare per il recupero del licopene. In base al tipo di solvente impiegato si è verificato il seguente ordine di rendimento: > acetone > etilacetato > esano > etanolo (Strati e Oreopoulou, 2014).

Nonostante gli sforzi per ottimizzare i processi, nell'ultimo decennio, questi metodi convenzionali di estrazione (macerazione o Soxhlet) sono considerati ad alto impatto ambientale; pertanto, l'ingente quantità di solvente richiesto nei medesimi, hanno portato ad affiancare nuove tecniche per renderli più eco-sostenibili.

Si parleranno, dunque, di estrazioni con solvente assistite da ultrasuoni, microonde ed enzimi, ma anche utilizzo di fluidi compressi come agenti estrattivi (es. estrazione supercritica del fluido, estrazione con solvente accelerata), (Dai e Mumper, 2010).

5.1.2 Estrazione Ultrasuono-Assistita (UAE)

Questo tipo di tecnologia è piuttosto vantaggiosa in quanto non richiede strumenti complessi e nemmeno costi troppo elevati; per tale motivo può trovare utilizzo sia su piccola che su grande scala (Dai e Mumper, 2010).

Il punto di forza del processo si realizza sfruttando il fenomeno della cavitazione; esso è generato da irradiazione di ultrasuoni (frequenze maggiori di 20 kHz), che provocano la rottura delle membrane biologiche, facilitando così il rilascio di composti estraibili. Infatti, la formazione di queste cavità permette al solvente di penetrare meglio nella matrice e migliorare il trasferimento di massa (Dai e Mumper, 2010; Http10).

La tecnica UAE si è verificata ottimale anche per l'estrazione del licopene da pomodoro; la resa del totale *trans*-licopene mostra un aumento del quasi 76% rispetto al metodo convenzionale e anzi incentiva l'isomerizzazione del licopene senza degradarlo (Strati e Oreopoulou, 2014).

In generale, l'estrazione assistita con ultrasuoni consente di adottare condizioni operative meno drastiche; pertanto risulta vantaggiosa specialmente per conservare intatte le molecole da estrarre (Http10).

5.1.3 Estrazione Microonde-Assistita (MAE)

In questa tecnica estrattiva si utilizzano le microonde: cioè onde elettromagnetiche che interagiscono con le molecole polari generando calore. Queste penetrano nel prodotto, riscaldando in modo omogeneo l'acqua e la matrice. Quel che accade è il surriscaldamento dell'acqua dentro le cellule, che provoca una rottura delle pareti cellulari. Anche in questo caso l'effetto che si ottiene è la facilità di estrazione dei composti bioattivi, riducendo la quantità e il tempo di contatto del solvente (Http10).

In particolare l'utilizzo di tale metodo è stato indicato per l'estrazione di fenoli come quercetina, *trans* resveratrolo e altri acidi fenolici (es. acido gallico). Fortemente sconsigliato, invece, per l'estrazione di sostanze altamente polimerizzate (es. tannini) o sostanze sensibili alle temperature elevate (es. antociani), (Dai e Mumper, 2010). In conclusione nell'applicazione su scala industriale si dovrà tener conto (e quindi contrastare) la possibile perdita in bioattività di alcuni composti, dovuta all'alterazione della struttura chimica in fase estrattiva (Strati e Oreopoulou, 2014).

5.1.4 Estrazione Enzimatica-Assistita (EAE)

Quest'altra tecnica eco-sostenibile, prevede l'impiego di enzimi come cellulasi, pectinasi ed emicellulasi. Essi vanno ad idrolizzare i componenti strutturali della parete cellulare del prodotto di scarto; di conseguenza, se ne aumenta la permeabilità, raggiungendo così elevate rese di estrazione. Gli enzimi, è noto abbiano una temperatura ottimale di funzionamento; tuttavia se il substrato viene precedentemente ridotto in dimensioni, favoriamo il contatto dell'enzima con la matrice, riuscendo ad operare anche in un ampio intervallo di temperature (Strati e Oreopoulou, 2014).

Oltre a ciò ci sono ricerche recentissime che hanno valutato la combinazione di UAE con la biocatalasi, privando il processo addirittura del solvente organico. Lo studio è stato condotto per il recupero di licopene da scarti di pomodoro: le cellule del cascame vengono lisate grazie ad una combinazione di variazioni di pH e trattamenti enzimatici idrolitici. Una volta concentrato si è riscontrato che l'estratto possiede un aumento di 20-30 volte in contenuto di licopene, rispetto alle bucce non trattate inizialmente (Strati e Oreopoulou, 2014).

Questo genere di soluzione è certamente ottima dal punto di vista di resa, tempo e sostenibilità di processo. Nonostante ciò, mostra dei limiti di applicazione su scala industriale a causa del costo elevato degli enzimi e della loro efficacia dipesa dall'ambiente in cui si trovano (percentuale di ossigeno disciolto, temperatura, disponibilità di nutrienti), (Strati e Oreopoulou, 2014).

5.1.5 Estrazione con Solvente Accelerata (ASE)

L'estrazione con solvente accelerata, viene riconosciuta anche con il nome di estrazione mediante fluido pressurizzato (PLE); utilizza una elevata pressione e temperatura pur mantenendo il solvente al di sotto della soglia critica (figura 16), (Htp10).

In questa tecnologia l'azione della pressione assicura che il solvente venga mantenuto allo stato liquido alla temperatura applicata (Strati e Oreopoulou, 2014); costringe il solvente liquido nei pori della matrice e migliora la solubilità dell'analita.

In tal modo, dunque, si possono svolgere estrazioni più veloci impiegando anche contenute quantità di solvente (es. 20' con 10-50 ml), (Dai e Mumper, 2010).

Oltre a ciò, l'aumento graduale della temperatura del solvente provoca la diminuzione della costante dielettrica, abbassando di conseguenza la polarità del solvente. Ad esempio il valore della costante dielettrica dell'acqua* è ridotto da 80 circa (a temperatura ambiente), a quasi 30 (a 250 ° C); il medesimo valore solitamente lo si ottiene impiegando solventi organici come l'etanolo o il metanolo (Strati e Oreopoulou, 2014). In generale, nonostante i composti fenolici si dimostrino facilmente ossidabili alle alte temperature, si sono rilevati buoni risultati dell'ASE, applicata a semi e bucce d'uva, mela, spinaci, ecc. (Dai e Mumper, 2010).

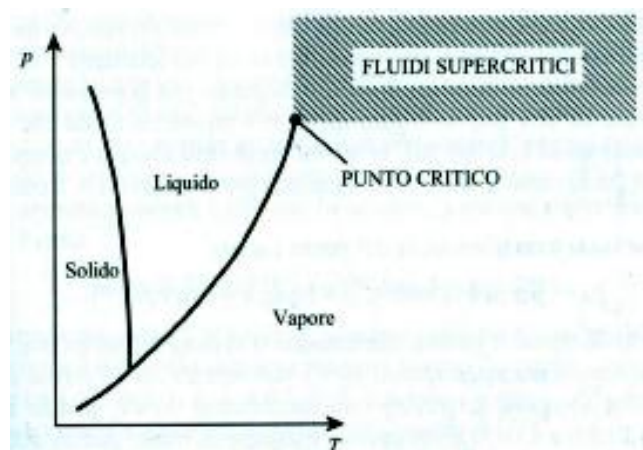
5.1.6 Estrazione mediante Fluido Supercritico (SFE)

La tecnica mediante fluido supercritico utilizza temperature e pressioni al di sopra del punto critico del solvente (figura 16); viene condotta in assenza di luce e aria, riducendo significativamente i fenomeni di ossidazione rispetto ad altri metodi estrattivi (Dai e Mumper, 2010; Strati e Oreopoulou, 2014). Possono essere usati molti fluidi supercritici (etilene, metano, azoto, xeno o fluorocarburi), tuttavia la CO₂ viene ampiamente impiegata in ambito alimentare. Infatti, grazie alla sua natura chimica il punto supercritico è raggiunto oltrepassando la temperatura di circa 31,1°C e una pressione di 73,8 bar; i vantaggi di utilizzare temperature così moderate è la conservazione di sostanze termolabili. Oltre a ciò il biossido di carbonio è reputato un'alternativa interessante ai solventi organici in quanto non esplosiva, non tossica, e per tal motivo facente parte delle sostanze così dette "GRAS" (generalmente riconosciute come sicure), (Strati e Oreopoulou, 2014).

Poiché, però, questa tecnica coinvolge alte pressioni, la strumentazione richiesta comporta costi elevati, che superano su scala industriale i benefici tecnici procurati dall'impiego di CO₂ (Dai e Mumper, 2010).

* L'uso di acqua come solvente di estrazione in PLE è conosciuta come acqua subcritica (SWE).

Figura 16. Regione dei fluidi supercritici nel diagramma pressione-temperatura.



Fonte: Operazioni unitarie dell'ingegneria alimentare; Modelli fisici e matematici, Macchine e impianti (2010).

In conclusione, ogni tipo di estrazione vista finora può essere ulteriormente ottimizzata valutando anche parametri come: la temperatura di processo, la dimensione delle particelle e l'umidità dei residui. In via generale per quanto riguarda la temperatura si è dimostrato che nei processi di estrazione ultrasuono, microonde ed enzimatica assistita, il suo aumento influisce positivamente nel trasferimento di massa e quindi nell'estrazione dei componenti. In modo particolare essa comporta:

- a) l'aumento della capacità del solvente nel solubilizzare i composti target;
- b) l'aumento dei tassi di diffusione;
- c) la diminuzione della viscosità del solvente e
- d) la riduzione della tensione superficiale.

Per quel che concerne, invece, la dimensione delle particelle, si percepisce un aumento del rendimento di estrazione, al diminuire delle dimensioni delle particelle, dovuta a un più alto contatto della zona interfacciale con il solvente. Ad esempio Strati e Oreopoulou (2011) hanno suggerito un'ottimizzazione nel recupero dei carotenoidi da scarti di pomodoro, impiegando dimensioni di 0,56 mm.

Infine anche l'umidità dimostra diversi effetti nell'interazione con il solvente. Pure in questo caso, studi eseguiti sul recupero di licopene da scarti di pomodoro, mostrano che il campione con minor tasso di umidità contiene anche il minor contenuto in *trans* licopene (Strati e Oreopoulou, 2014).

5.2 Purificazione dei composti estratti

Al termine del recupero dei composti bioattivi, è necessario un ulteriore passaggio che permette di renderli il più possibile puri; questo perché potrebbero esserci annessi delle sostanze che interferiscono con la loro azione biologica.

Una tecnica di purificazione è appunto la cromatografia, che permette di separare con grande precisione una miscela complessa di sostanze, anche se molto simili nella loro struttura chimica (Http10). La separazione delle sostanze in cromatografia dipende dal coefficiente di ripartizione dei composti tra la fase stazionaria (assorbente) e la fase mobile (tampone). La fase stazionaria che è liquida o solida, si trova attaccata a una colonna di materiale inerte, attraverso la quale viene pompata la fase mobile. La miscela dei composti da separare è posta nella zona in alto della colonna; la fase mobile, appunto in base al loro rapporto di ripartizione, va a “scomporre” i vari componenti della miscela, trascinandoli con velocità diverse all’uscita della colonna.

Tuttavia esistono varie tecniche cromatografiche, le quali adottano, ciascuna, una proprietà specifica per frazionare i singoli componenti:

- a) la cromatografia di ripartizione, che agisce secondo il coefficiente di ripartizione delle molecole (descritto pocanzi);
- b) la cromatografia ad esclusione, la cui capacità di separare le molecole dipende dalle loro diverse dimensioni;
- c) la cromatografia a scambio ionico, che sfrutta le diverse cariche ioniche delle molecole;
- d) la cromatografia di assorbimento, basata sulle diverse specificità di legame delle molecole;
- e) la cromatografia di affinità, che utilizza le interazioni altamente specifiche delle molecole biologiche.

Tutte le tecniche cromatografiche, pur avendo buone prestazioni nella separazione di componenti, rientra nei processi più costosi e più difficilmente trasferibili su larga scala (Http10).

Pertanto, i metodi più frequentemente utilizzati riguardano le tecniche di filtrazione su membrane. La selezione, in questo, caso viene fatta secondo le dimensioni dei pori di membrana, che ritengono le molecole di natura varia grazie alle loro differenti grandezze.

Si parla di ultrafiltrazione se i pori di membrana sono compresi tra 0,1-0,001 μm , di microfiltrazione se hanno dimensioni fino a 0,1 μm , oppure di osmosi inversa se possiedono una porosità nulla; in quest'ultimo caso, infatti, la separazione viene fatta sfruttando il fenomeno diffusivo, per affinità chimico-fisica presente tra l'acqua e la membrana.

Tabella 2. Applicabilità delle tecniche di purificazione descritte, secondo diversi parametri. Fonte: Http10.

Tecnica	Aumento di scala	Impianto	Idonea per prodotti sensibili alla pressione	Idonea per prodotti sensibili alla temperatura	Selectività	Dimensione particelle	Tempo necessario	Costo
Cromatografia di ripartizione	Relativamente facile	Flessibile	Idoneo	Idoneo	Alta	Indipendente	Veloce	++
Cromatografia di adsorbimento	Più difficile	Complesso e costoso	Idoneo	Idoneo	Alta	Indipendente		++
Cromatografia a scambio ionico	Più difficile	Costoso	Idoneo	Idoneo	Alta	Indipendente	Ridotto	++
Cromatografia a esclusione per dimensione	Più difficile	Abbastanza costoso	Idoneo	Idoneo	Bassa	Dipendente	Veloce	+
Cromatografia per affinità	Più difficile	Complesso e costoso	Idoneo	Idoneo	Alta	Indipendente	Veloce	+++
Ultrafiltrazione	Relativamente facile	Semplice e di facile gestione	Non idoneo	Idoneo	Bassa	Dipendente (0.01-0.1 μm)	Lungo	+
Microfiltrazione	Relativamente facile	Semplice e di facile gestione	Non idoneo	Idoneo	Bassa	Dipendente (0.1- 10 μm)	Lungo	+
Osmosi inversa	Relativamente facile	Semplice e di facile gestione	Non idoneo	Idoneo	Bassa	Dipendente	Lungo	++++

6. CONSIDERAZIONI FINALI

Con questo elaborato si è voluto rimarcare il vantaggio ottenibile da una gestione lungimirante dei “rifiuti” alimentari, da parte delle imprese di trasformazione. Maggior chiarezza è stata fatta sulla denominazione che devono assumere, al termine della loro catena produttiva, identificandone in modo preciso lo stato rispettivamente di “sottoprodotto” o “rifiuto” alimentare. In questo modo è possibile utilizzare un approccio eco-sostenibile, nella ricerca di soluzioni utili per l’impiego dei sottoprodotti; lo stesso criterio ha mostrato inoltre la possibilità di fare un uso più parsimonioso delle risorse primarie.

Fra le varie informazioni raccolte si sono scoperti i vantaggi ricavabili dall’estrazione dei composti fenolici, da residui vegetali industriali. Ad esempio in ambito tecnologico alimentare, si sono mostrati i possibili impieghi che potrebbero rivestire i composti antiossidanti in genere, sulla base dei numerosi studi condotti. In particolare, il loro uso abbinato ad antimicrobici naturali nella conservazione dei cibi o l’applicazione di sostanze bioattive negli alimenti funzionali. In ambito energetico, l’allontanamento di polifenoli da sottoprodotti di vinificazione, migliora il rendimento nella produzione di bioetanolo e biogas (Bracchitta e Setti, 2012).

Su dati statistici, si sono individuate le produzioni vegetali, che coinvolgono una cospicua quantità di materia prima, valutando, quindi, le proprietà costitutive dei loro sottoprodotti. Si è evidenziato, specialmente, il beneficio che potrebbero fornire a livello nutrizionale-salutistico, se addizionati in alimenti privi di medesime virtù.

Infine per il loro recupero da sottoprodotti, si sono analizzati vari metodi estrattivi e tecniche di purificazione, in base all’eco-sostenibilità di processo e l’applicabilità su larga scala. Ad esempio, il trattamento enzimatico-assistito, migliora le rese di estrazione e può essere combinato, anche, ad altre tecniche eco-compatibili (UAE); per contro sono stati stimati i loro eccessivi costi d’impiego su scala industriale, come per altre tecniche ecologiche (vedi SFE).

Per tutto ciò, sarebbe, quindi, utile perfezionare la tecnica convenzionale, attraverso l’uso di solventi *eco-friendly*, modulando le loro capacità estrattive secondo variazioni di parametri fisici (temperature di trattamento, dimensione delle particelle, umidità del campione).

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

Asli E. Özen, María del Mar Bibiloni, Antoni Pons and Josep A. Tur. (2012). Consumo de alimentos funcionales en Europa; una Revisión sistemática, In: *Nutrision Hospitalaria*, 29, 470-478.

Barbosa-Pereira L., M. Cruz J., Sendón R., Rodríguez Bernaldo de Quirós A., Ares A., Castro-López M., Abad M. J., Maroto M. and Paseiro-Losada P., (2013). Development of antioxidant active films containing tocopherols to extend the shelf life of fish. *Food Control* 31(1): 236-243.

Bilton R., Gerber M., Grolier P., Leoni C., (2001). *The White Book on antioxidants in tomatoes and tomato products and their health benefits*. ISSN 1145-9565.

Bornkessel, S., Bröring S., S. W. F. (Onno) Omta and H. van Trijp. (2014). What determines ingredient awareness of consumers? A study on ten functional food ingredients. *Food Quality and Preference* 32, Part C(0): 330-339.

Bracchitta M., Setti L., (2012). I residui della vinificazione. *Intersezioni*, Redazione Organo di informazione e cultura professionale dell'Ordine dei Dottori forestali di Milano. Disponibile al link: <http://www.intersezioni.eu/>

Cabras P., Martelli A. (2004). *Chimica degli alimenti* ; Piccin, 521-545 e 257-290.

Cappelli P., Vannucchi V. (2007). *Chimica degli alimenti, conservazione e trasformazione*; terza edizione, Zanichelli, 640-676 e 616-636.

Cazzola P., (2012). Attività biologica del licopene e prospettive d'impiego in dermatologia. *Journal of Plastic Dermatology*, 8, 3.

Dai J., Mumper R. J., (2010). Plant Phenolics: Extraction, Analysis and Their Antioxidant and Anticancer Properties. *Molecules*, 15, 7313-7352.

Decreto Legislativo 13 gennaio 2003, n.36

Attuazione della direttiva 1999/31/CE del Consiglio, del 26 aprile 1999, relativa alle discariche di rifiuti.

Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152

Norme in materia ambientale, Parte IV (gestione dei rifiuti), art. 183, c. 1.

Decreto Legislativo 3 dicembre 2010, n. 205.

Disposizioni di attuazione della direttiva 2008/98/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 19 novembre 2008, relativa ai rifiuti e che abroga alcune direttive.

Dueñas M., González-Manzano S., González-Paramás A. and Santos-Buelga C., (2010). Antioxidant evaluation of O-methylated metabolites of catechin, epicatechin and quercetin. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* 51(2): 443-449.

Fiori L., De Faveri D., Casazza A.A., Perego P., (2009). Grape by-products: extraction of polyphenolic compounds using supercritical CO₂ and liquid organic solvent – a preliminary investigation. *CyTA – Journal of Food*, 7, 163-171.

Friedman M., (2014). Antibacterial, Antiviral, and Antifungal Properties of Wines and Winery Byproducts in Relation to Their Flavonoid Content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62 (26), 6025-6042.

Fuentes E., Carle R., Astudillo L., Guzmán L., Gutiérrez M., Carrasco G., Palomo I., (2013). Research article: Antioxidant and antiplatelet activities in extracts from green and fully ripe tomato fruits (*Solanum lycopersicum*) and pomace from industrial tomato processing. Hindawi Publishing, Corporation Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine Volume 2013, Article ID 867578, 9 pages. Disponibile al link: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/867578>.

Gómez-Estaca J., López-de-Dicastillo C., Hernández-Muñoz P., Catalá R. and Gavara R., (2014). Advances in antioxidant active food packaging. *Trends in Food Science & Technology* 35(1): 42-51.

Iacopini, P., Baldi M., Storchi P. and Sebastiani L., (2008). Catechin, epicatechin, quercetin, rutin and resveratrol in red grape: Content, in vitro antioxidant activity and interactions. *Journal of Food Composition and Analysis* 21(8): 589-598.

Jago D. (2009). Functional foods, market trends, *Functional Foods*, Mintel International, Symposium, aprile 2009, Amsterdam.

Kammerer D. R., Kammerer J., Valet R. and Carle R. (2014). Recovery of polyphenols from the by-products of plant food processing and application as valuable food ingredients. *Food Research International*, 65, Part A(0): 2-12.

Leoni C., (1997). Gli “scarti” dell’industria di trasformazione del pomodoro: un contributo per districarsi fra pomodoro di scarto, scarto assegnato e scarto di lavorazione. *Industria conserve*, 73, 278-290.

Leoni C., (2010). Utilizzazione; trasformazione industriale. *Il Pomodoro*, ART servizi Editoriali, 482-497. Disponibile la versione elettronica al link:
<http://www.colturaecultura.it/content/trasformazione-industriale>

Librán C. M., Mayor L., Garcia-Castello E. M, Vidal-Brotons D., (2013). Polyphenol extraction from grape wastes: Solvent and pH effect. *Agricultural Sciences*, 4, 56-62.

Monducci R. (2011). Intervento al convegno inaugurale su “L’innovazione tecnologica come leva di competitività per l’industria alimentare”. Disponibile al link:
www.istat.it/it/files/2011/09/relazioneMonducci18ottobre.pdf

Moresi M., Masi P., Massini R., Società Italiana di Scienze e Tecnologie Alimentari (SISTAL). Industria alimentare italiana: quali prospettive di ricerca e sviluppo?. Riferimenti per info: www.sistal.org; mmoresi@unitus.it;

Piergiovanni L., Limbo S., (2010). Tecnologie di packaging per la qualità degli alimenti. *Food packaging*, Springer, 366-377.

Regolamento di esecuzione del Presidente della Repubblica 428/1975, relativo all'approvazione del regolamento di esecuzione della L. 10 marzo 1969, n. 96, concernente l'istituzione di un controllo qualitativo sulle esportazioni di pomodori pelati e concentrati di pomodoro ed estensione di determinate norme ai medesimi prodotti destinati al mercato interno.

Regolamento 1924/2006/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 20 dicembre 2006, relativo alle indicazioni nutrizionali e sulla salute fornite sui prodotti alimentari.

Regolamento 1333/2008/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 2008, relativo agli additivi alimentari.

Scotto A. L., 2012. Impatto ambientale dei rifiuti e degli sprechi agroalimentari in Europa e in Italia. Dottorato di ricerca in cooperazione internazionale e politiche per lo sviluppo sostenibile; settore disciplinare Economia ed estimo rurale. Università degli studi, Bologna.

Sekhon-Loodu, S., Warnakulasuriya S. N., Rupasinghe H. P. V. and Shahidi F., (2013). Antioxidant ability of fractionated apple peel phenolics to inhibit fish oil oxidation. *Food Chemistry* 140(1–2): 189-196.

Stajčić S., Četković G., Čanadanović-Brunet J., Djilas S., Mandić A. and Četojević-Simin D., (2015). Tomato waste: Carotenoids content, antioxidant and cell growth activities. *Food Chemistry* 172(0): 225-232.

Strati I. F., Oreopoulou V., (2014). Recovery of carotenoids from tomato processing by-products – a review. *Food Research International*, 65, 311-321.

Teixeira A., Baenas N., Dominguez-Perles R., Barros A., Rosa E., Moreno D. A., Garcia-Viguera C., (2014). Natural Bioactive Compounds from Winery By-Products as Health Promoters: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 15638-15678.

Widsten P., Cruz C. D., Fletcher G. C., Pajak M. A., McGhie T. K., (2014). Tannins and extracts of fruit byproducts: antibacterial activity against foodborne bacteria and antioxidant capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.

Zancanaro K., (2013). Il miglioramento dell'alimentazione attraverso i functional food: un'opportunità per l'industria e per il consumatore. Tesi di laurea, Dipartimento di Agronomia Animali Alimenti Risorse Naturali e Ambiente e Dipartimento di Territorio e Sistemi Agro-forestali. Università degli studi, Padova.

Zardetto S. e Pradella M., Power Point per il convegno del 28 marzo 2014, sulla tematica "Lo spreco come risorsa: strategie e tecnologie per la riduzione delle eccedenze e dello spreco nella filiera alimentare".

SITOGRAFIA

- Http1:
<http://ec.europa.eu>;
- Http 2:
Ecocerved. *Industria alimentare e rifiuti, Anni 2008-2011*. Pubblicazione: settembre 2013. Disponibile link: www.ecocerved.it;
- Http 3:
www.pacmanproject.eu/page/newsletters/pdf/it/newsletter_6_2012.pdf;
- Http 4:
www.federalimentare.it;
- Http 5:
<http://www.eea.europa.eu/it>;
- Http 6:
UT-AGRI (Unità Tecnica Sviluppo Sostenibile ed Innovazione del Sistema)
link a questo documento: <http://hdl.handle.net/10840/4723>

- Http 7:
http://europa.eu/legislation_summaries/consumers/product_labelling_and_packaging/sa0003_it.htm;
- Http 8:
Vino: Coldiretti, all'estero più della metà della vendemmia 2014, disponibile sul link: <http://www.coldiretti.it>;
- Http 9:
O.I.V. Organizzazione Internazionale della Vigna e del Vino, disponibile il link: <http://www.oiv.int>;
- Http 10:
BIOACTIVE-NET. Guida ai composti bioattivi dai residui di lavorazione dell'uva. Guida pratica sui composti bioattivi ottenibili dai sottoprodotti della trasformazione del pomodoro. Disponibili al link: www.tecnoali.com;
- Http 11:
Ricci S. (2012). Industria enologica: la feccia di vino.
www.industrialeweb.com;
- Http 12:
<http://www.agroalimentarenews.com>;
- Http 13:
Agromeccanica, costruzioni meccaniche per l'industria alimentare, disponibile al link: <http://www.agromeccanica.com>.

SITI, DOCUMENTI, TESTI CONSULTATI

- <http://dati.istat.it>;
- www.efsa.europa.eu/it;
- <http://faostat.fao.org>;
- <http://www.uiv.it>;
- Codice Internazionale delle Pratiche Enologiche;
- Cappelli P., Vannucchi V., *Chimica degli alimenti, conservazione e trasformazione*. Terza edizione, Zanichelli;
- Cabras P., Martelli A., *Chimica degli alimenti* (2004). Piccin;
- Anicav (Associazione nazionale industriali conserve alimentari vegetali), <http://www.anicav.it>;

- Ismea (Istituto di servizi per il mercato agricolo alimentare),
<http://www.ismea.it/>;
- Oi Distretto del pomodoro da industria nord Italia; disponibile link:
<http://www.distrettopomodoro.it/>;
- Friso D., Niero M., *Operazioni unitarie dell'ingegneria alimentare; Modelli fisici e matematici, Macchine e impianti* (2010). Cleup;
- Lante A., slide corso Tecnologie di trasformazione dei prodotti vegetali, Unipd, (2013).

FONTE DELLE IMMAGINI

- Figura 1:
rielaborazione propria dei dati dalla fonte Http2;
- Figura 2:
[http://ec.europa.eu/eurostat/tgm/mapToolClosed.do?tab=map&init=1&plugin=1&language=en&pcode=ten00108&toolbox=types](http://ec.europa.eu/eurostat/tgm/mapToolClosed.do?tab=map&init=1&plugin=1&language=en&pcode=ten00108&toolbox=types;);
- Figura 3:
<http://ec.europa.eu/environment/waste/framework>;
- Figura 4:
http://www.compost.it/files/2012_05_formazione_compost_biogas/ROSSI_Corso_CIC_ORISTANO_2012.pdf;
- Figura 5:
http://www.pacmanproject.eu/page/newsletters/pdf/it/newsletter_6_2012.pdf;
- Figura 6:
Rielaborazione propria dell'immagine, disponibile al link:
<http://hdl.handle.net/10840/4723>;
- Figura 7:
Piergiovanni L., Limbo S., (2010). Materiali, tecnologie e soluzioni. *Food packaging*, Ed Springer;
- Figura 8:
Cabras P., Martelli A., (2004). Vино. *Chimica degli alimenti*, Ed Piccin;
- Figura 9:
IIS Caramia-Gigante. Disponibile al link: www.caramiagigante.it ;

- Figura 10:
Friedman M., (2014). Antibacterial, Antiviral, and Antifungal Properties of Wines and Winery Byproducts in Relation to Their Flavonoid Content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62 (26), 6025-6042;
- Figura 11:
Oi Distretto del Pomodoro da Industria Nord Italia;
- Figura 12:
Rielaborazione dell'immagine. Utilizzazione; trasformazione industriale. // *Pomodoro*, ART servizi Editoriali;
- Figura 13:
Agromeccanica, costruzioni meccaniche per l'industria alimentare, disponibile al link: <http://www.agromeccanica.com>;
- Figura 14:
Cazzola p., (2012). Attività biologica del licopene e prospettive d'impiego in dermatologia. *Journal of Plastic Dermatology*, 8, 3;
- Figura 15:
<http://slideplayer.it/slide/619829/>;
- Figura 16:
Friso D., Niero M., *Operazioni unitarie dell'ingegneria alimentare; Modelli fisici e matematici, Macchine e impianti* (2010); Cleup.

Fonte delle Tabelle

- Tabella 1:
rielaborazione propria dei dati dalla fonte Ecocerved. *Industria alimentare e rifiuti, Anni 2008-2011*. Pubblicazione: settembre 2013;
- Tabella 2:
BIOACTIVE-NET. Guida pratica sui composti bioattivi ottenibili dai sottoprodotti della trasformazione del pomodoro. Disponibili al link: www.tecnoali.com.

RINGRAZIAMENTI

Giunta al termine di questa notevole esperienza, desidero ringraziare tutte quelle persone che in modi diversi hanno contribuito a renderla memorabile.

Inizierei con voi, MAMMA e PAPÁ, due pilastri che da sempre hanno sorretto il mio tetto. Avete sempre agito per il mio bene, seppur rispettosi delle mie scelte. Dedico a voi questo giorno speciale, perché da sempre siete i miei primi sostenitori: nei momenti difficili avete ricordato le mie capacità, stimolato i miei desideri e contribuito attivamente alle mie realizzazioni personali. Senza il vostro aiuto, non sarei mai diventata la persona che sono oggi. Vi voglio bene.

Ringrazio i NONNI, presenti e non, che siete stati orgogliosi e partecipi nelle tappe determinanti della mia vita. Avrei desiderato davvero, trascorrere questo bel giorno con tutti voi al completo.

Ringrazio VITTORIO, hai da poco preso parte alla mia vita, ma fin da subito hai creduto in ciò che sono e incoraggiato ciò che stavo facendo. Grazie per la pazienza, la stima e le attenzioni che hai rivolto in questa mia “missione”. Ti amo trichecone!

A FEDERICA, amica mao, un altro grazie. La nostra amicizia è nata un anno fa e ha portato, in quell'occasione, una boccata d'aria fresca. In questi mesi ho avuto la fortuna di godere d'insegnamenti preziosi...anche in fatto di performances universitarie!

Un grazie alla mia PAOLETTA, tu che sei presente dal mio primo giorno all'Università. Verona e il collegio ha fatto nascere la nostra bella amicizia e da allora incastriamo coincidenze di treni e bus per vederci saltuariamente tra un esame e l'altro!

Grazie alla mia amica lontana, seppur costantemente partecipe alle mie vicissitudini. GIORGIA eravamo ragazzine quando facevamo le scorribande al campetto, guarda dove siamo arrivate!

I ringraziamenti si spostano adesso a 100 km da Asiago, dove ho vissuto in questi tre anni la maggior parte dei 365 giorni! Al Forcellini ho conosciuto la mia pazza ma cara “cugina” LAURA, che mi allietava a suon di violino. Son finita poi in Via Manzoni insieme ad ILARIA, compagna di stanza sostenitrice di esami “ostici”.

Nell'appartamento c'era anche la (quasi) timida LIVIA, con cui mi intrattenevo in lunghi monologhi di pare, quando rientravo da lezione e la giocherellona AURORA da cui potevi aspettarti anche un risveglio tutt'altro che aureo! Con l'avvento di GIADA e ANITA, sono stata traslocata in camera di Aurora che con gran gentilezza ha fatto posto per me nel suo armadio (tranquilli ho dormito su un comodo letto!). A tutte voi, dedico un sentito grazie, perché siete state un punto di riferimento e ristoro in questo frangente di vita, rendendolo meno faticoso e piacevole!

Ovviamente ci siete anche voi, compagni di corso!

Le prime amicizie tra i banchi universitari insieme alla scatenata MARTINA, dolce metà del "trentino", e una ragazza dal carattere equilibrato: DEBORA. Negli anni il gruppo si è allargato ed è diventato sempre più ricco: SIMONE "il biondone" ecosostenibile, la MATILDE "sei mitica" con la sua folta chioma riccia, FILIPPO, che invece di capelli, non ne ha mai voluto saperne. Il trio fan club della "brioche e cappuccino" o, per te NICOLA, lo chiameremo meglio "pastina e cappuccino", ma le due donne? Su LAURA finisci la "siga" e tu JESSIKA butta quel telefono (a specchio)...il tuo sorriso è sempre splendente! C'è poi FEDERICA e la sua invidiabile arte "classica" nel prendere appunti e per finire le due inseparabili amiche: LISA e LAURACHIARA ("basta ciacolare!").

Tuttavia anche gli ambienti di studio si son rivelati luoghi di gradevoli amicizie. Come la dolce CHIARA che, tra una pausella e l'altra mi consigliava nei momenti bui una dieta di Kinder Bueno, unita a tanta palestra.

Augurandomi di non aver dimenticato nessuno, se non involontariamente, riservo anche a voi un grazie sincero. Ognuno a modo proprio mi ha fatto star bene, regalandomi una parola, un sorriso, un ricordo di quest'anni, che conserverò indelebili nella memoria.

Infine, ma non meno importanti, ringrazio voi: PARENTI, AMICI e TUTTI coloro che hanno rivolto interesse per questo mio percorso, raccogliendo informazioni sui risultati raggiunti o per un semplice augurio di buona fortuna.

Davvero GRAZIE di cuore, perché con le vostre molteplici attenzioni, avete permesso di fissare questo mio tassello di vita, che andrà a sagomare il mio grande puzzle!

