

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
Corso di laurea in Scienze e Cultura della
Gastronomia e della Ristorazione

L'aroma Vaniglia: dalla fonte naturale alla sintesi
chimica

Relatore

Prof.ssa Giovanna Lomolino

Correlatore

Dott.ssa Giovanna Di Pierro

Laureando

Tommaso Tesser

Matricola n. 609177

ANNO ACCADEMICO 2012-2013

INDICE:

1. Introduzione / Abstract.....	5
2. Aspetti storico culturali.....	7
2.1 Il successo dell'isola Bourbon.....	8
2.2 Lo sviluppo in Madagascar.....	8
3. Produzione e consumi di vaniglia.....	9
3.1 Importazioni.....	11
4. Aspetti agronomici.....	13
4.1 Le specie.....	13
4.2 Coltivazione.....	14
4.3 Fioritura e impollinazione.....	14
4.4 Raccolta e rese.....	15
5. Il trattamento dei baccelli.....	17
5.1 Metodo messicano.....	19
5.2 Metodo Bourbon.....	20
5.3 Metodo Tahiti.....	21
5.4 Sviluppo di nuovi metodi.....	21
6. Attività enzimatica nei baccelli.....	23
6.1 Importanti glicosidi della vaniglia.....	23
6.2 Biosintesi di glucovanillina nei baccelli verdi.....	24
6.3 Processi chimici nei baccelli trattati.....	24
7. L'aroma vaniglia.....	27
7.1 Produzione di derivati dalla vaniglia.....	29
7.2 Prodotti commerciali derivati dalla vaniglia.....	32
7.3 Composizione dell'estratto di vaniglia.....	34
8. La vanillina.....	41
8.1 Biosintesi di vanillina.....	45
9. Applicazioni gastronomiche della vaniglia.....	49
9.1 La pasticceria e altre preparazioni dolci.....	49
9.2 I prodotti da forno.....	52
9.3 Piatti salati con la vaniglia.....	53
9.4 Cucina etnica.....	54
10. Test di identificazione.....	57
Conclusioni.....	59
Bibliografia.....	61

1. Introduzione

L'aroma vaniglia è uno degli aromi più usati al mondo e anche la spezia più costosa dopo lo zafferano.

La fonte di vaniglia è il baccello dell'orchidea tropicale Vanilla (principalmente *Vanilla planifolia*) coltivata oggi in molti paesi tropicali; i produttori principali sono il Messico, Madagascar, Tahiti e Indonesia.

In questo studio verranno analizzate le forme commerciali dell'aroma di vaniglia, le metodologie di produzione e le applicazioni industriali e gastronomiche. In particolare, è stato approfondito l'aspetto legato all'estrazione della matrice naturale e quello che riguarda la produzione per sintesi chimica e biotecnologica. Nella parte sperimentale si è voluta verificare la capacità di riconoscimento dell'aroma vaniglia, quando viene estratto da matrici naturali o prodotto per via sintetica.

Abstract:

The vanilla flavor is one of the most widely used flavorings in the world and also the most expensive spice after saffron.

The source of the vanilla pod is the tropical orchid Vanilla (Vanilla planifolia mainly) today cultivated in many tropical countries, the main producers are Mexico, Madagascar, Tahiti and Indonesia.

This work wants to examine the various forms of vanilla flavor, which methods are used for the production and describe the gastronomic applications.

The different methods of extractions are discussed and the synthetic and biotechnological procedure of production are presented.

In the experimental part we wanted to test the ability to recognize the different aroma of vanilla, when obtained by natural source, synthetic pathway and biotechnology.

2. Aspetti storico-culturali

La storia della pianta della vaniglia ha inizio in Messico col popolo Azteco che la chiamava "Tlilxochitl", il cui significato è "baccello nero". Quando i conquistatori spagnoli, capitanati da Hernán Cortés, arrivarono in Messico agli inizi del XVI secolo, osservarono che gli Aztechi erano soliti usare questa squisita spezia per aromatizzare una bevanda a base di cacao e addolcita con miele; secondo la leggenda, Montezuma, l'imperatore Azteco, offrì a Cortés cioccolata aromatizzata con vaniglia servita in calici d'oro. Alcuni storici inoltre ritengono che i baccelli di vaniglia venissero offerti all'imperatore azteco dalle tribù locali come tributo.

Impressionati positivamente dall'aroma di questi baccelli, gli spagnoli importarono questa spezia in patria dove la domanda crebbe velocemente, anche da parte di altri paesi europei limitrofi come la Francia; fin dalla sua introduzione in Europa attorno al 1510, il Messico rimase il solo paese produttore di Vaniglia per il consumo europeo per i successivi 350 anni. Per più di due secoli quindi, nel XVII secolo e XVIII secolo, il Messico, e in particolare la regione di Veracruz, conserva il monopolio della vaniglia; i Totonachi (antica popolazione Amerinda) rimangono i primi produttori fino alla metà del XIX secolo.

La vaniglia provoca una vera e propria infatuazione in Europa. Presso le corti europee venne in auge la cioccolata calda aromatizzata alla vaniglia, ma non fu prima del 1602 che Hugh Morgan, speziale della regina Elisabetta I, suggerì altri impieghi della vaniglia come aromatizzante. Successivamente, nel XVIII secolo, si iniziò a usare la vaniglia nelle bevande alcoliche, nel tabacco e nei profumi.

È sempre più apprezzata nella corte di Francia, dove Madame Montespan utilizza la vaniglia per profumare il bagno. Re Luigi XIV, anch'esso colpito da questo aroma, decide di tentare di introdurre la coltivazione sull'Isola Bourbon (oggi Réunion), tuttavia questi primi tentativi non vanno a buon fine.

I tentativi di far riprodurre questa orchidea in altri luoghi falliscono proprio per la mancanza dell'habitat naturale caratteristico della specie vegetale; fino al XIX secolo infatti si ignorava che le api del genere *Melipona* giocano un ruolo fondamentale per la fecondazione e la successiva formazione del frutto. La successiva crescita del numero di coltivazioni di vaniglia, nei giardini botanici di Parigi e Antwerp, ebbero successo anche se le piante non fruttificavano quando avveniva la fioritura a causa dell'assenza di impollinatori naturali; in Messico infatti, api e colibrì giocano un ruolo fondamentale nell'impollinazione di piccole quantità di fiori.

Nel 1841 Edmund Albius, un giovane schiavo ne la Réunion, scoprì casualmente un metodo pratico per impollinare i fiori di vaniglia usando un piccolo ramoscello di bambù; grazie a questo metodo e alla scoperta che le coltivazioni potevano esser propagate tramite talea la produzione di vaniglia aumentò rapidamente sia in Madagascar che nelle isole vicine.

Dal 1890 la vaniglia è stata coltivata anche a Java, Madagascar, Tahiti, Isole Comore, Mauritius, Réunion, Seychelles, Zanzibar, Jamaica e in molte altre regioni vicine ai tropici.

Negli ultimi anni l'Indonesia ha aumentato di molto la sua produzione, superando il Madagascar, che invece l'ha diminuita. La Cina è entrata solo di recente in questo mercato ma ha già scalato molte posizioni e nel 2008 occupava la terza posizione nella classifica dei produttori mondiali ([FAOSTAT](#)).

2.1 Il successo dell'isola Bourbon (Réunion)

La prima impollinazione artificiale della Vaniglia fu effettuata nel 1836 nel Giardino Botanico di Liegi da parte del naturalista belga Charles Morren e in seguito, nel 1837, da parte dell'orticoltore francese Joseph Henri François Neumann.

Nel 1841 un giovane schiavo di Bourbon di dodici anni, Edmond, mise a punto il procedimento pratico tuttora utilizzato; questo metodo d'impollinazione, la cui paternità viene ingiustamente rivendicata dal botanico francese Jean Michel Claude Richard, fa dell'isola di Bourbon il primo centro "vanigliero" del pianeta, qualche decennio dopo l'introduzione dell'orchidea sul suo suolo nel 1819.

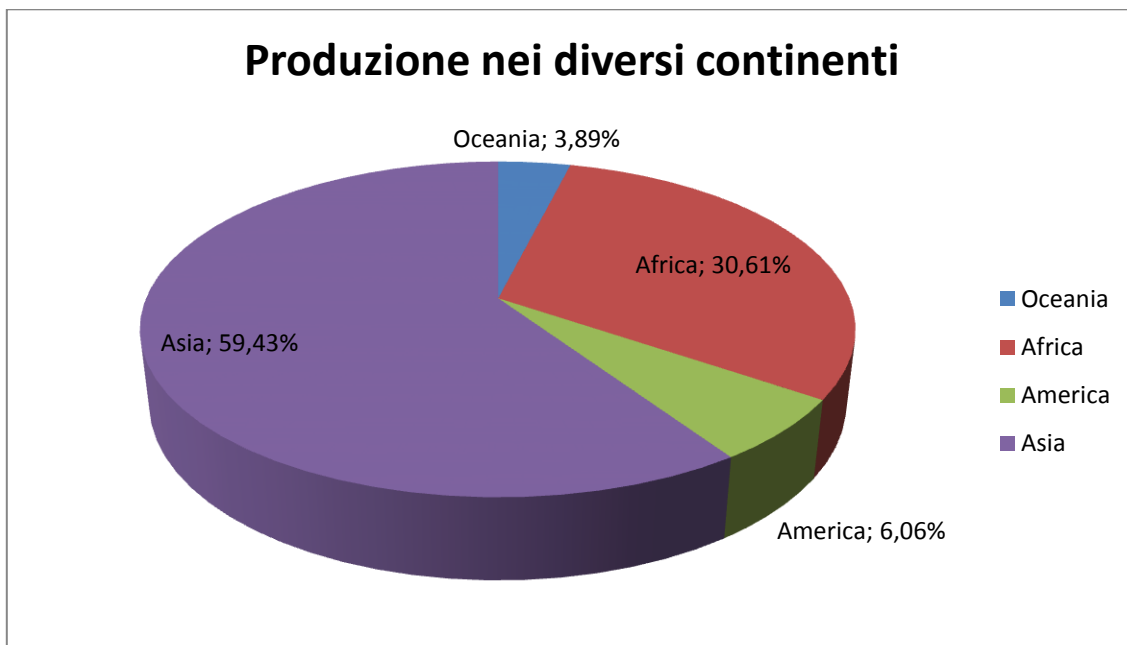
Con l'abolizione della schiavitù, nel 1848, a Edmond venne dato il patronimico "d'Albius", correlato al colore bianco del fiore di vaniglia. La vaniglia è stata anche coltivata sulla Guadalupa e la Martinica, ma a causa del concentramento della produzione agricola sulla canna da zucchero e sulla banana, è praticamente scomparsa, come numerose altre specie sostituite dalle importazioni.

2.2 Lo sviluppo in Madagascar

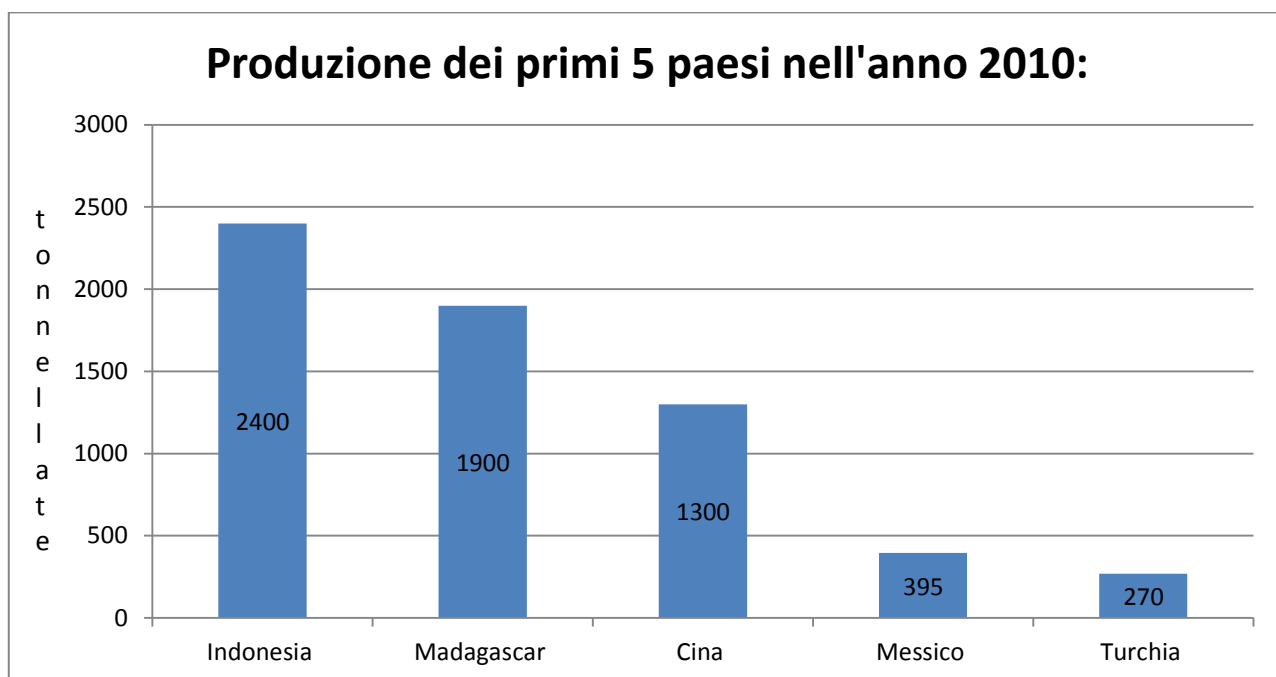
Sono i coltivatori di Réunion che nel 1880 introducono in Madagascar la coltura della vaniglia. Le prime piantagioni vengono create sull'isola di Nosy Be; successivamente prendono piede anche nelle regioni orientali della grande isola, soprattutto in quelle di Antalaha e di Sambava grazie ad un clima umido favorevole. La produzione in queste isole aumenta velocemente e supera le 1.000 tonnellate nel 1929, superando più di dieci volte quella di Réunion. Malgrado la concorrenza di altri paesi tropicali come l'Indonesia e l'emergenza delle nuove produzioni, come quella indiana di Kerala, il Madagascar è ancora oggi uno dei primi esportatori mondiali.

3. Produzione e Consumi di vaniglia

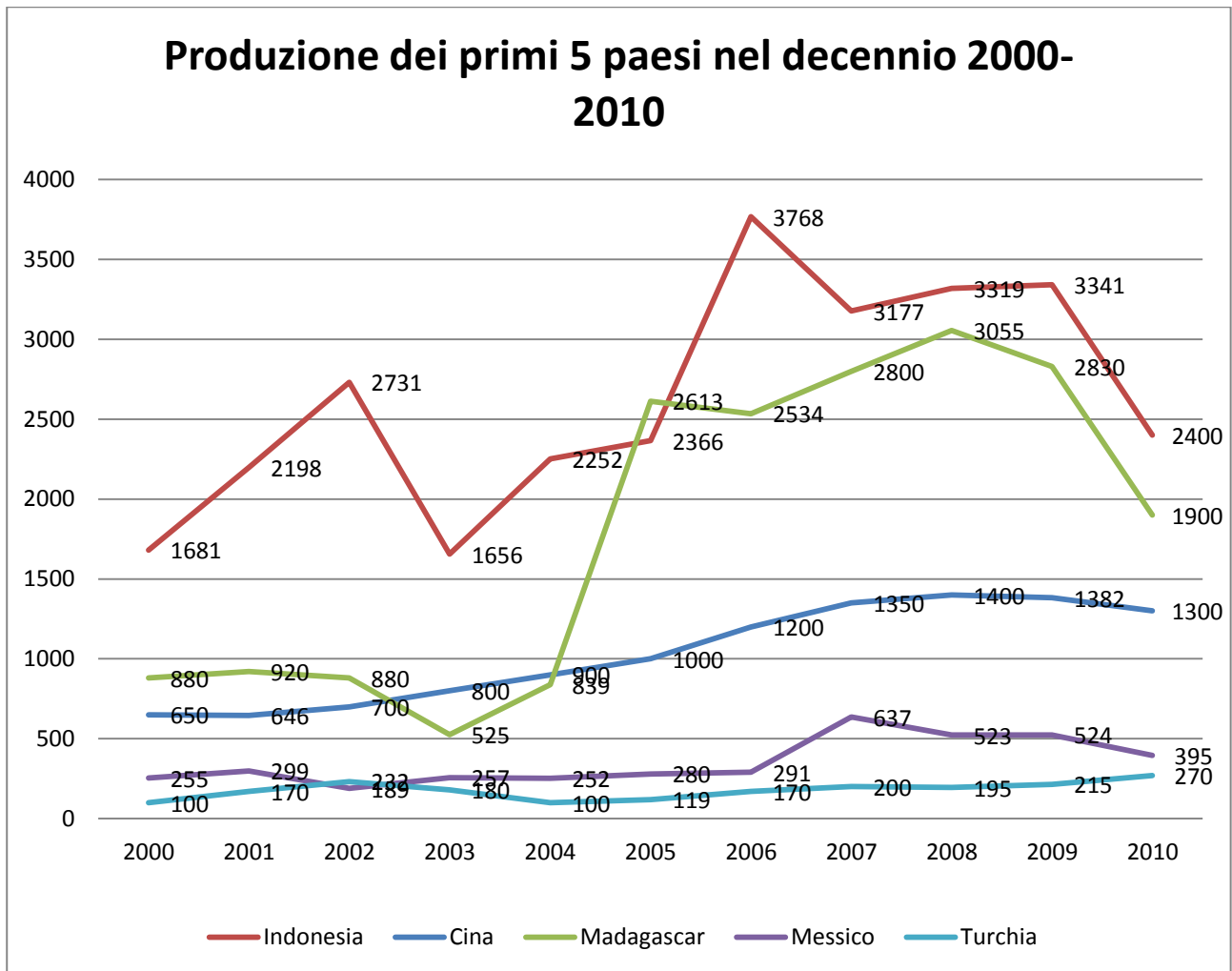
La produzione mondiale di baccelli di vaniglia nel 2010 ha raggiunto le 6680 tonnellate (FAOSTAT); nel seguente grafico è possibile vedere come la produzione è ripartita nei diversi continenti.



Per avere una visione più chiara della produzione è necessario considerare i dati dei singoli paesi, o per lo meno dei maggiori produttori. I 5 maggiori produttori sono: Indonesia, Madagascar, Cina, Messico e Turchia. Nel seguente grafico possiamo vedere a quanto ammontano le produzioni di questi singoli paesi;

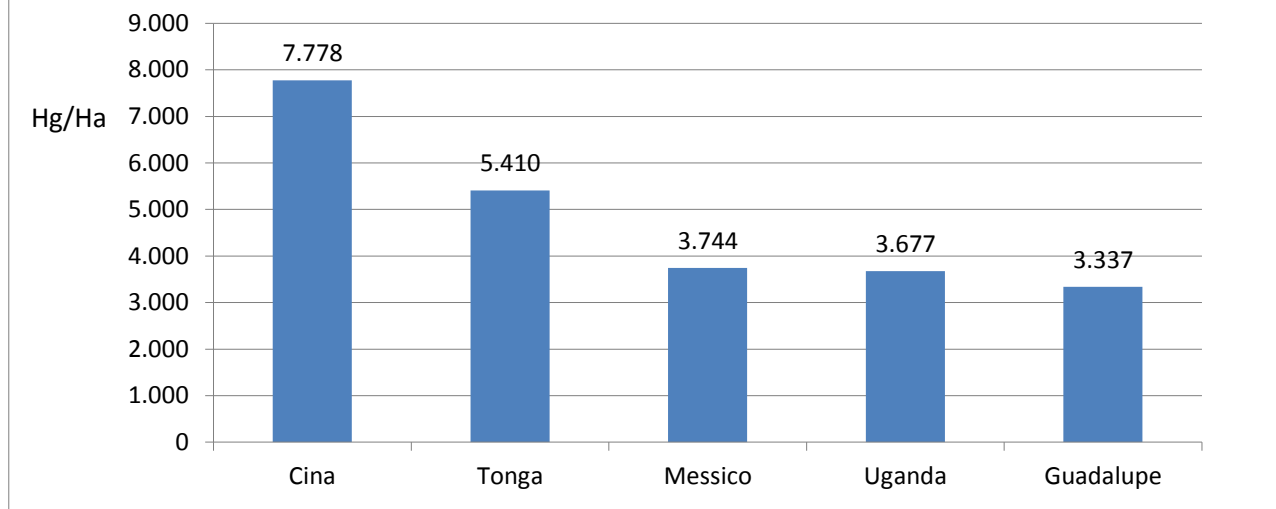


Nel periodo 2000-2010 i principali paesi produttori hanno tutti incrementato i loro quantitativi. In particolare modo se Indonesia e Madagascar hanno più che raddoppiato le loro produzioni, gli altri tre hanno conosciuto comunque un buon aumento delle rese.



Per quanto riguarda, invece, Cina e Messico, la prima si è affacciata a questa produzione a partire dalla metà degli anni 80; registrando forti rese, ha conosciuto un costante aumento della produzione che le ha permesso di diventare il terzo produttore mondiale. Il Messico invece ha registrato dei picchi di produzione durante gli anni 90 e nel 2007; pur avendo una produzione altalenante, data probabilmente da annate più o meno favorevoli, è al quarto posto come rese grazie anche alla forte tradizione di questa coltura.

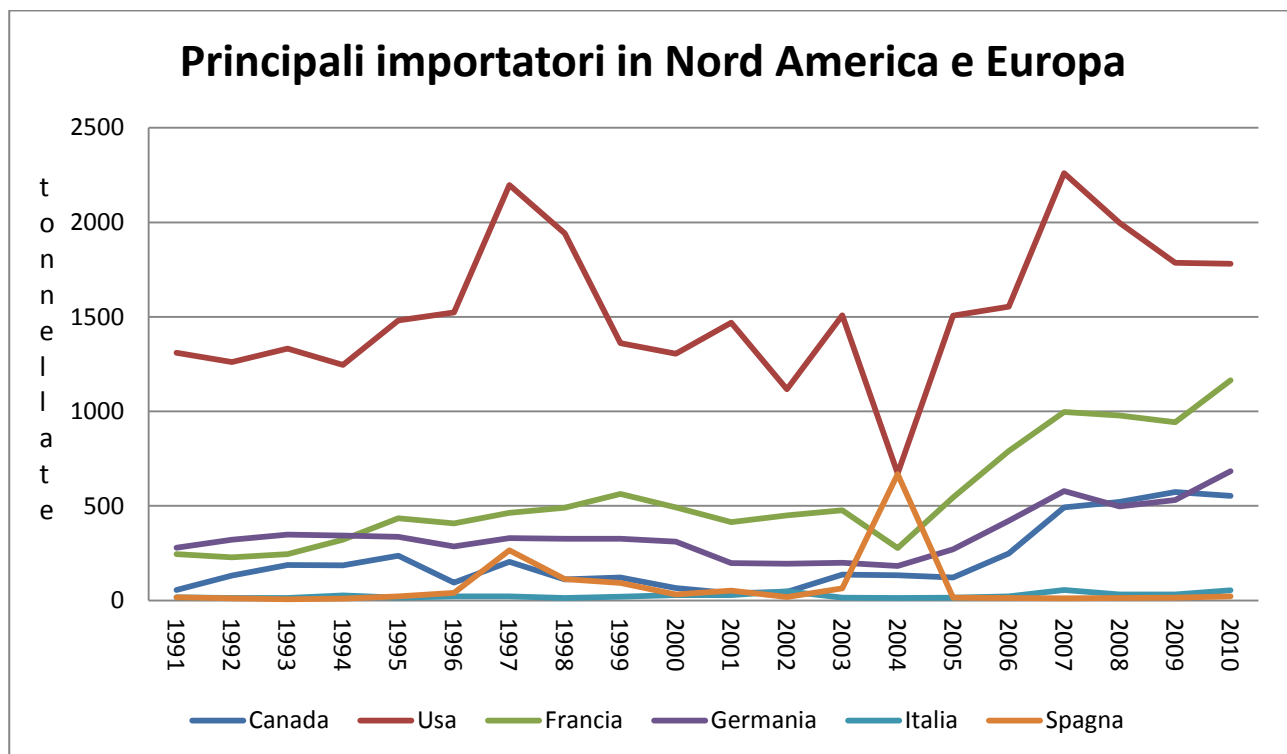
Paesi con le 5 più alte rese nel decennio 2000-2010



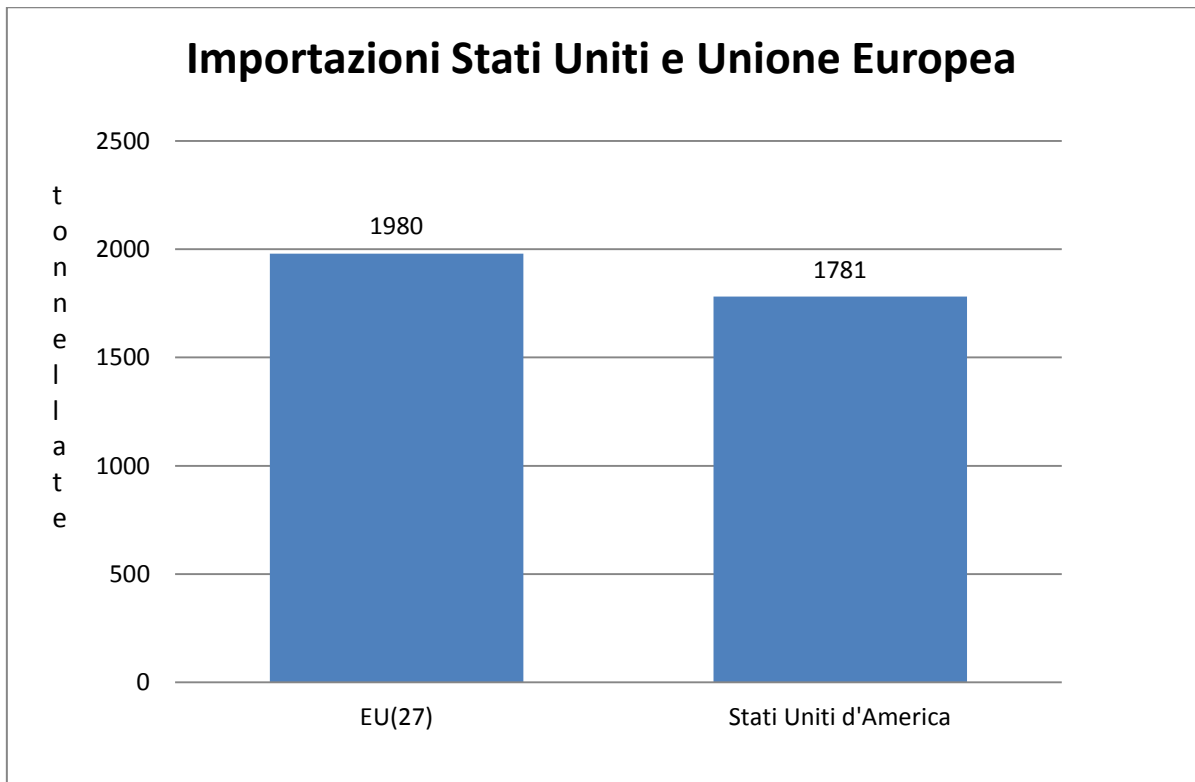
3.1 Importazioni

I principali importatori di vaniglia sono: Stati Uniti, Canada, Francia, Germania, Svizzera, Giappone, Arabia Saudita, Australia, Regno Unito.

Nel seguente grafico è riportato l'andamento delle importazioni da parte dei principali importatori:



Sostanzialmente il grafico mostra come la Francia sia il maggior importatore in Europa, perché i consumatori hanno da sempre una preferenza per i baccelli. Nel mondo, gli Stati Uniti sono il primo importatore tuttavia risultano secondi se paragonati con l'intera Unione Europea.



4. Aspetti agronomici

4.1 Le specie

La vaniglia è un'orchidea tropicale rampicante appartenente alla famiglia delle orchidacee. Le orchidee sono coltivate solitamente per i loro fiori, la *Vanilla* rappresenta l'unico genere della famiglia delle orchidee le cui specie producono un aroma commercialmente importante.

Vanilla fragrans (Vanilla planifolia)

Esistono circa 110 specie conosciute di vaniglia, ma solo una specie è considerata oggi commercialmente importante. Questa specie è la *Vanilla fragrans* che è conosciuta anche come *Vanilla planifolia*.

Sebbene sia originaria del Messico, questa specie è coltivata quasi esclusivamente nelle vanilleries di tutto il mondo per la produzione dell'aroma in tutte le sue forme. La pianta produce baccelli strettamente cilindrici, non ben definiti e lunghi dai 10 ai 25 cm e di diametro variabile da 1 a 1,5 centimetri.

Altre due specie di minore importanza commerciale sono la *Vanilla tahitensis* e la *Vanilla pompona*.

Vanilla tahitensis

La *Vanilla tahitensis* è originaria dell'isola di Tahiti. I baccelli ottenuti da questa specie sono molto profumati e contengono composti come alcol anisico, aldeide anisica, acido anisico ed eliotropina in quantità variabile e quasi totalmente assenti nei baccelli della varietà *Vanilla fragrans*; inoltre i baccelli di questa specie contengono un livello più alto di acido p-idrossibenzoico rispetto alla *Vanilla fragrans* e alla *Vanilla pompona*.

Il carattere delicato e più fragrante di questa vaniglia viene sfruttato con prezzi maggiori in cambio di caratteristiche organolettiche più interessanti ed esotiche. Essa è venduta in negozi specializzati e costa più dell'estratto dei baccelli di *Vanilla fragrans* proveniente dal Madagascar.

Si presenta con un gambo sottile, foglie più strette e baccelli più corti rispetto alla *Vanilla fragrans*. I baccelli sono lunghi 12-14 cm, larghi 9-10 mm di diametro e dopo la polimerizzazione acquisiscono una colorazione dal rossastro fino al marrone del cioccolato fondente.

Vanilla pompona

La *Vanilla pompona* nota anche come "vanillon" produce baccelli di qualità inferiore, ma è la più resistente delle specie; essa può crescere anche in condizioni di umidità sfavorevoli e terreni poveri rispetto alla *Vanilla fragrans*. Inoltre è molto resistente alla *Fusarium batatis*, la radice che le provoca malattie e marciume radicale.

Questa specie è molto utile perché utilizzata per l'incrocio con la *Vanilla fragrans* e ottenere così varietà più resistenti. I baccelli di questa varietà sono pressoché cilindrici, corti (10 - 12,5 cm) e più larghi in diametro (2,5 - 3,5 cm).

4.2 Coltivazione

La vaniglia cresce prosperosamente in climi caldi, umidi e tropicali dove cadono annualmente dai 190 ai 230 cm di pioggia. Essa fatica a resistere in periodi di siccità o di eccessive precipitazioni a meno che il suolo non abbia la capacità di trattenere l'umidità durante i lunghi periodi secchi o drenare le piogge in eccesso durante i periodi più piovosi.

In questi periodi la pianta può avere dei problemi legati al marciume dell'apparato radicale e altre malattie.

La vaniglia è coltivata nella regione tra il 25° grado di latitudine Nord e il 25° grado di latitudine Sud, cresce bene anche ad un livello sul mare superiore ai 750 metri e con temperature comprese tra i 20 °C e i 30 °C. Con temperature medie inferiori di 5 - 10 °C rispetto alla norma, la crescita della pianta è più contenuta e si ha una scarsa fioritura.

Questa orchidea ama terreni ben drenati, sabbiosi o argillosi ricchi di humus; uno spesso strato di pacciamatura aiuta il suolo a trattenere l'umidità e permette alle radici di diffondersi. Calcio, Azoto, Potassio e fosforo sono importanti micronutrienti e un pH compreso tra 6 e 7 aiuta la crescita di una pianta sana.

Le piante di Vaniglia necessitano di un supporto dove crescere e arrampicarsi; vari alberi sono usati a questo proposito anche per fornire alla pianta l'ombra necessaria. La selezione di questi tipi di alberi dipende in gran parte dalle condizioni favorevoli che si possono presentare in luoghi diversi per la loro crescita.

In molti casi è possibile e conveniente usare piante di supporto che possano produrre anch'essi prodotti agricoli destinati al mercato; sono comunemente usati: Caffè, Avocado, Annatto e Pepe nero.

Sebbene i semi di vaniglia germinano in ambiente caldo, umido, in ombra e in presenza di materia organica decomposta, questa pianta è riprodotta quasi esclusivamente tramite talea.

I semi di vaniglia possono essere fatti germinare in laboratorio per ottenere incroci al fine di migliorare le varietà.

4.3 Fioritura e impollinazione

Le piante di vaniglia, come altre piante da fiore, devono raggiungere una certa maturità prima che possano fiorire; esse cominciano a fiorire da 2 a 3 anni dopo che la talea è stata piantata. Questo periodo dipende dalla dimensione della talea: più piccola è la pianta, maggiore sarà il periodo. Altri fattori come siccità, età, temperatura, la potatura e la disposizione delle piante sui supporti possono condizionare la fioritura della pianta.

Le piante fioriscono dopo un periodo che va da 1 a 2 mesi. Ogni fiore sboccia per solo un giorno, aprendosi al mattino deve essere impollinato perché andrà a chiudersi il pomeriggio del giorno stesso. Durante la

stagione di fioritura è necessario ispezionare tutta la piantagione ogni giorno per cercare i fiori aperti; solitamente solo un fiore si apre in un racemo (ramo), ma non è raro vedere da 2 a 3 fiori aperti.

Ogni racemo (ramo) porta tra i 15 e i 20 fiori e di questi ne viene impollinato un numero variabile da 6 a 8.

La struttura fisica dei fiori delle orchidee è tale per cui è impossibile che avvenga l'autoimpollinazione; questo può essere considerato un vantaggio per la maggior parte delle orchidee che vengono vendute per la particolare fioritura in quanto i fiori non impollinati durano per molti giorni. Nel caso della vaniglia invece, essendo coltivata per ottenere i baccelli, i fiori vanno impollinati.

Le api del genere *Melipona* e alcuni colibri trasportano piccole quantità di polline naturale dei fiori di Vanilla permettendo in questo modo che avvenga l'impollinazione. L'assenza di questi impollinatori naturali e l'impossibilità di questi fiori di autoimpollinarsi furono le cause degli scarsi risultati ottenuti alla fine del XVIII e all'inizio del XIX secolo nel cercare di coltivare la Vaniglia al di fuori del Messico, suo ambiente originale.

Solo grazie al fine lavoro del prof. Charles Morren di Liegi, che scoprì il metodo artificiale per l'impollinazione dei fiori, e di un contadino, Edmund Albius di Réunion, che trovò un altro metodo più pratico di impollinazione artificiale, fu possibile la produzione commerciale di Vaniglia.

Il metodo scoperto da Edmund Albius è tuttora usato in tutte le aree dove viene coltivata questa pianta.

L'impollinazione artificiale avviene grazie al trasferimento manuale del polline per mezzo di appositi pennelli o direttamente strofinando i fiori maschili sugli stigmi dei fiori femminili.

Una volta che i pollini sono strofinati contro lo stigma attraverso l'impollinazione a mano, l'ovario è stimolato; se la fecondazione va a buon fine, l'ovario rimane attaccato al racemo (ramo) e comincia ad ingrandirsi rapidamente. I fiori non impollinati e non fecondati appassiscono in un giorno.

In questo modo l'ovario fecondato diventa il baccello che raggiunge la sua dimensione completa in circa sei-otto settimane; successivamente il baccello impiega dai 6 agli 8 mesi per raggiungere la completa maturità per essere raccolto.

L'impollinazione artificiale incide per circa un terzo del costo del lavoro per coltivare la Vaniglia.

4.4 Raccolta e rese

Un ovario fecondato diventa un baccello che raggiungerà la maturità per essere raccolto in 8 mesi.

Due mesi dopo l'impollinazione, pienamente cresciuto ma immaturo, il baccello contiene dal 90% al 92% di acqua. Man mano che il baccello matura, la percentuale di acqua diminuisce con un aumento del contenuto solido; raggiunta la maturità, i baccelli contengono un'umidità compresa tra l'82% e l'85%.

Le dimensioni medie dei baccelli variano considerevolmente in relazione alle condizioni dove è stata coltivata la pianta, altri fattori ambientali e dalle diverse pratiche agronomiche.

I baccelli considerati di alta qualità sono di peso variabile tra i 15 e i 30 grammi, con una lunghezza che va dai 12 ai 24 cm. Una pianta sana può produrre da 1,5 kg a 2 kg di baccelli verdi all'anno durante la vita produttiva di 5-6 anni. Una buona piantagione può essere capace di produrre circa 6000 kg di baccelli per ettaro la cui resa è di circa 1000 kg di baccelli secchi trattati.

E' necessario che i baccelli siano maturi al tempo della raccolta allo scopo di ottenere baccelli secchi trattati di alta qualità, quindi con un alto contenuto di vanillina.

Dai baccelli immaturi si ottiene un prodotto inferiore, si formano infatti delle spaccature quando sono ancora attaccati alla pianta oppure quando vengono trattati. Essendo inoltre più scarsi di resina e composti aromatici vengono venduti ad un prezzo inferiore rispetto ai baccelli interi.

I baccelli raccolti sono ancora verdi con un vago odore fenolico e sono completamente privi del caratteristico aroma di vaniglia. Possono essere immagazzinati per non più di 2 settimane in ambienti ventilati e freschi; tuttavia sono trattati dopo al massimo 10 giorni dalla raccolta.

L'aroma caratteristico e il colore tipico che va dal marrone cioccolato al marrone nerastro, si sviluppa solo dopo che i baccelli sono stati trattati.

5. Il trattamento dei baccelli

I baccelli verdi di vaniglia sono pressoché inodori, possono emanare solamente un vago odore fenolico.

Sono abbastanza amari, molto astringenti al gusto, e lasciano una duratura sensazione di prurito sulla lingua.

Se vengono lasciati sulla pianta oltre la maturità, cominciano ad assumere una colorazione che va dal verde al giallo; l'ingiallimento ha inizio alla fine della fioritura, e progredendo, compaiono delle spaccature e i baccelli diventano più aromatici. Comunque, quando comincia la senescenza, i baccelli cominciano a scurirsi e a sviluppare il tipico aroma di vaniglia, e liberano vanillina. Il processo continua a lungo dopo che fisiologicamente i baccelli si sono fermati. Se lasciati sulla pianta passano questo stadio e essudando le resine, diventano secchi e infine perdono gran parte dei principi aromatici.

A scopo commerciale invece, i baccelli verdi maturi sono soggetti ad un trattamento che permette lo sviluppo del sapore, del colore e dell'aroma caratteristico.

La vanillina, la molecola maggiormente responsabile dell'aroma della vaniglia, è presente ma legata ad uno zucchero (forma un *glicoside*, la glucovanillina) e quindi non presenta ancora il caratteristico aroma; questo verrà liberato solamente da un enzima, la beta-glucosidasi, in seguito al processo di trasformazione.

Gran parte dell'umidità contenuta è rimossa al fine di impedire il deterioramento durante le fasi di stoccaggio e trasporto del prodotto. Il processo di trattamento apporta cambiamenti di tipo fisico, chimico e biochimico necessari per dare le caratteristiche desiderate.

Fasi del trattamento

In ogni processo i baccelli devono passare attraverso le quattro fasi al fine di esser trasformati in un prodotto commerciale piacevole.

In ogni regione geografica che coltiva la vaniglia è stato sviluppato un metodo adeguato per quell'area in base alle risorse disponibili e alle esperienze acquisite attraverso prove ed errori.

Le 4 fasi sono:

- **Uccisione**
- **Sudorazione**
- **Asciugatura**
- **Condizionamento**

Uccisione

In questa fase, detta anche “killing”, i baccelli di vaniglia continuano le loro funzioni fisiologiche, come la respirazione, anche dopo essere stati colti. In questa fase della lavorazione devono essere fermati i cicli metabolici; la struttura delle cellule, e quindi le membrane cellulari e la parete cellulare, vengono danneggiate così che i vari enzimi possano venire in contatto con la glucovanillina e altri substrati nelle cellule per formare in seguito i composti aromatici desiderati. La rottura della struttura cellulare può essere ottenuta con diversi metodi: immersione in acqua calda (60 °C - 80 °C per qualche minuto), appassimento al sole o in forni, trattamento con gas etilene o anche congelamento.

Dei vari metodi elencati, vengono utilizzati solo i più pratici come appassimento al sole o in forni e l'immersione in acqua calda.

Sudorazione

Dopo aver “ucciso” il baccello si provvede a farlo “sudare”, cioè a fargli perdere gran parte dell'umidità che altrimenti aumenterebbe il rischio di alterazioni e deterioramento microbico nelle fasi successive della lavorazione, ma deve comunque essere sufficiente per l'attività enzimatica. È una fase che dura 7-10 giorni: la vanillina e molti altri composti vengono liberati, o formati ex-novo dai precursori glucosidici grazie agli enzimi rilasciati nella fase precedente. L'aroma comincia a formarsi, i polifenoli ossidandosi rendono il baccello di color marrone scuro. Zuccheri e acidi organici vengono metabolizzati; si formano esteri, eteri e resine.

In generale in questa fase i baccelli di vaniglia sviluppano il loro colore, aroma e sapore caratteristico.

Tradizionalmente questa fase si svolge in scatole apposite o locali dedicati e raramente in forno.

Asciugatura

Dopo la fase di sudorazione i baccelli hanno una percentuale di umidità che va dal 60% al 70%.

I baccelli necessitano di un'ulteriore asciugatura per ridurre l'umidità contenuta al fine di proteggerli da deterioramento microbico e permettere che avvengano delle reazioni chimiche che possono migliorare il prodotto. Il basso livello di umidità dopo questa fase diminuisce ulteriormente le attività enzimatiche e i cambiamenti biochimici non desiderati.

Alla fine di questa fase i baccelli presentano un'umidità che va dal 25% al 32%.

Condizionamento

Per il condizionamento i baccelli vengono messi in scatole chiuse. Questa fase dura da uno a vari mesi e in questo periodo hanno luogo reazioni chimiche e biochimiche come esterificazioni, eterificazioni e degradazioni ossidative.

Grazie a queste si producono vari composti volatili che vanno a costituire l'aroma e rafforzare ulteriormente la complessiva qualità dei baccelli trattati.

5.1 Metodo messicano

In Messico, i due metodi comunemente più usati per l'uccisione ("killing") sono tramite il sole o tramite forni; solitamente il trattamento viene effettuato da aziende specializzate in questo lavoro.

Nell'uccisione tramite calore solare, i baccelli, divisi per la loro maturità e dimensione (categorie prima, seconda e scarti) sono posti su di una coperta di lana scura ed esposti al sole per circa 4 – 5 ore.

Una volta che i baccelli sono diventati così caldi da non poterli tenere in mano, vengono coperti dai bordi della coperta e lasciati al sole fino al tardo pomeriggio. Quando le temperature cominciano a diminuire, le coperte vengono arrotolate e portate al chiuso in scatole di mogano che vengono a loro volta foderate con tappeti e coperte per far sudare i baccelli.

Se i baccelli sono uniformemente "uccisi", acquisiscono un colore marrone scuro; questo processo è ripetuto dalle 6 alle 8 volte finché tutti i baccelli sono diventati marrone scuro.

Durante il processo i baccelli perdono la loro umidità rapidamente e diventano abbastanza elastici. Questa fase è seguita da numerose ma più brevi esposizioni al sole e traspirazioni poco frequenti per altre due settimane.

I baccelli vengono poi sistemati al coperto su scaffali e sono soggetti ad una lenta essiccazione a temperatura ambiente; durante l'essiccamento, che dura fino ad un mese, i baccelli sono controllati regolarmente e quelli pronti per il condizionamento vengono separati. L'intero processo richiede circa 8 settimane.

Nell'uccisione tramite forni, i baccelli sono sottoposti al calore e ad un alto tasso di umidità in speciali locali chiamati "calorifico", per un periodo di tempo che va dalle 36 alle 48 ore, per porre fine alle funzioni fisiologiche e iniziare il trattamento.

Dai 500 ai 1000 baccelli sono accumulati in sacchi di iuta o in stuoie che vengono arrotolate e legate con lacci per formare una "malleta"; le "malletas" poi sono bagnate con acqua e sistemate su mensole posizionate sui muri nel "calorifico". Il "calorifico" è riscaldato con una stufa a legna e viene portato ad un alto tasso di umidità grazie all'acqua che viene versata sul pavimento durante il procedimento.

La temperatura del "calorifico" è mantenuta intorno ai 60 °C – 70 °C; dopo 36 – 48 ore le "malletas" sono rimosse dal "calorifico" e sistemate in contenitori per la traspirazione per altre 24 ore al fine di completare l'uccisione.

I baccelli "uccisi", una volta tolti dai contenitori, sono controllati e sottoposti a rapido essiccamento, lento essiccamento e condizionamento come descritto sopra.

La vaniglia messicana ottenuta tramite processo di uccisione con forni non "gela", ovvero i baccelli non sono mai ricoperti di cristalli di vanillina dopo l'essiccamento, probabilmente perché le alte temperature del "calorifico" prevengono la formazione della vanillina sulla superficie.

5.2 Metodo Bourbon

Il metodo usato dai produttori di vaniglia nella regione dell'Oceano Indiano è chiamato Metodo Bourbon per le sue origini nella colonia francese di Réunion, conosciuta come Bourbon. Oggi il Madagascar è il principale produttore di Vaniglia-Bourbon assieme a Réunion e le Isole Comore, che ne producono quantità minori ma comunque significative.

In questo metodo, la fase di uccisione è eseguita tramite l'immersione dei baccelli in acqua calda. I baccelli sono caricati in grandi cesti cilindrici perforati i quali vengono immersi in vasche contenenti acqua calda mantenuta ad una temperatura di 65 °C. I baccelli di qualità maggiore sono scaldati per circa 2 – 3 minuti mentre i baccelli di qualità inferiore e gli scarti sono scaldati per meno di 2 minuti.

Le vasche di metallo, che sono riscaldate tramite fuochi alimentati a legna, hanno la capacità di riscaldare circa una tonnellata e mezza di baccelli in 4 – 5 ore.

I baccelli scottati poi, sono asciugati velocemente e mentre sono ancora caldi vengono arrotolati in delle stuoie scure o coperte; i baccelli così arrotolati sono posti in delle casse, foderate con materiale isolante affinché venga mantenuta all'interno la temperatura, al fine di permettere la sudorazione.

Dopo circa 24 ore di sudorazione, i baccelli vengono rimossi dalle casse e asciugati al sole per circa 2-3 ore, ma sempre arrotolati in materiali che trattengano il più possibile il calore e posti al chiuso in casse di traspirazione; questo processo è ripetuto per 6-8 giorni e i baccelli in questo modo perdono l'umidità e diventano molto flessibili.

Nella fase successiva, che dura 2-3 mesi, i baccelli sono lasciati essiccare lentamente in locali ventilati; durante questo periodo i baccelli sono continuamente selezionati per rimuovere quelli già pronti per il condizionamento. Per questa fase, i baccelli sono posti in casse a tenuta ermetiche o contenitori foderati di carta cerata per circa 3 mesi; i baccelli vengono regolarmente controllati per assicurarsi lo sviluppo del prodotto finito desiderato.

Infine i baccelli trattati sono classificati in base alle dimensioni e alla qualità e poi legati in mazzi per essere esportati.

5.3 Metodo Tahiti

Questo metodo si differenzia completamente dagli altri per un'importante fase del trattamento; infatti non è coinvolto nessun processo artificiale di uccisione. I baccelli, quindi, sono lasciati fino alla senescenza prima di essere raccolti per poi essere sottoposti al processo di trattamento; la senescenza è la fase di maturazione caratterizzata dall'ingiallimento dei baccelli con le punte che tendono al marrone.

Dopo la raccolta i baccelli sono ammassati al chiuso, le loro funzioni fisiologiche cessano e diventano interamente marroni.

La sudorazione di queste masse di baccelli è ripetuta dai 15 ai 20 giorni, dopo la quale sono lasciate essiccare lentamente al vento.

5.4 Sviluppo di nuovi metodi

Lo sviluppo di nuove metodologie per il trattamento dei baccelli furono studiate agli inizi degli anni '50 al fine di ottenere prodotti finiti direttamente da baccelli verdi invece che da quelli trattati.

La ricerca andò verso nuovi metodi che si scostavano molto da quelle che erano le usanze tradizionali.

Uno dei primi metodi era basato sul rendere i baccelli della consistenza di una purea e scaldare questo composto fino ad una temperatura dai 48 °C ai 54 °C in una cisterna, dove veniva continuamente mescolata per 48 ore; durante questa fase inoltre veniva immessa dell'aria nella purea. Il passo successivo consisteva nello spalmare il composto in dei vassoi e farlo seccare in forno ad una temperatura tra i 59 °C e i 61 °C fino ad ottenere un valore di umidità del 20%. La purea seccata veniva poi raccolta e impacchettata.

Un altro metodo riguarda l'estratto dei baccelli verdi; si procedeva quindi a tritare finemente e mescolare con acqua a temperatura ambiente per 3 minuti e filtrare. Il filtrato viene raccolto mentre il residuo viene lavato con agitazione per altre tre volte con acqua e nuovamente il filtrato viene raccolto. La soluzione raccolta viene successivamente concentrata a bassa pressione (35 mm Hg) ad una temperatura di 29 °C e poi lasciata a 70 °C per 6 ore. Dopo che quest'ultimo trattamento è terminato, viene aggiunto alcol al fine di ottenere un estratto singolo, doppio o triplo.

Alcuni enzimi possono essere aggiunti per facilitare il processo di trattamento, tuttavia, nell'estratto ottenuto con questo metodo risulta conservato il sapore di vaniglia e profuma in misura maggiore rispetto a quello ottenuto tramite processo tradizionale.

Altri studi descrivono un metodo più rapido nel quale i baccelli verdi, tagliati o interi, sono esposti ad una temperatura che va dai 35 °C ai 60 °C e ad alte percentuali di umidità (da 80% a 100%) in un sistema chiuso da uno a sette giorni. I baccelli vengono poi seccati e questo serve per ottenere un trattamento che sia uniforme e che non dia crescita di muffe.

Un nuovo metodo, infine, sviluppato in Madagascar per la Vaniglia Bourbon, prevede il riscaldamento dei baccelli fino a 65 °C per 2-3 minuti e una fase di sudorazione in casse per circa 48 ore; i baccelli poi vengono

tagliati in pezzi lunghi 2,5 centimetri e asciugati in un essiccatore ad aria calda a 65 °C per 3 ore ogni giorno per 12 giorni circa. Ogni giorno, dopo che i baccelli hanno completato il ciclo di essiccamento, vengono riposti in casse alla stessa temperatura in modo da favorire i processi enzimatici.

Dopo circa 12 giorni, i baccelli sono pronti e registrano un contenuto percentuale di umidità del 20%.

La qualità dei baccelli prodotti con questo metodo è buona e il contenuto di vanillina è maggiore rispetto ai baccelli Bourbon prodotti in modo tradizionale.

6. Attività enzimatica nei baccelli

E' dato per certo che la vaniglia acquisisce il suo aroma, gusto e sapore principalmente grazie alle trasformazioni enzimatiche che avvengono durante il trattamento dei baccelli; per esempio è stato studiato l'importante ruolo dell'enzima beta-glucosidasi durante il trattamento dei baccelli.

Durante i 5 mesi di crescita della vaniglia l'attività proteolitica diminuisce all'aumentare dell'età del baccello; cresce notevolmente invece l'attività svolta dagli enzimi perossidasi a partire dal terzo mese in avanti mentre sia la polifenolo-ossidasi e le attività di glucosidasi diminuiscono. L'attività proteolitica quindi appare meno importante, mentre le reazioni degradative dei carboidrati e attività ossidative diventano molto più rilevanti.

Interessante è la resistenza al calore di questi enzimi che aumenta notevolmente al maturare dei baccelli; in particolar modo la resistenza è favorita dall'importante ruolo che l'enzima beta-glucosidasi gioca durante il processo di trattamento dei baccelli e dopo la fase di uccisione. Grazie a questo enzima infatti avviene la produzione di vanillina dal suo immediato precursore che è la glucovanillina.

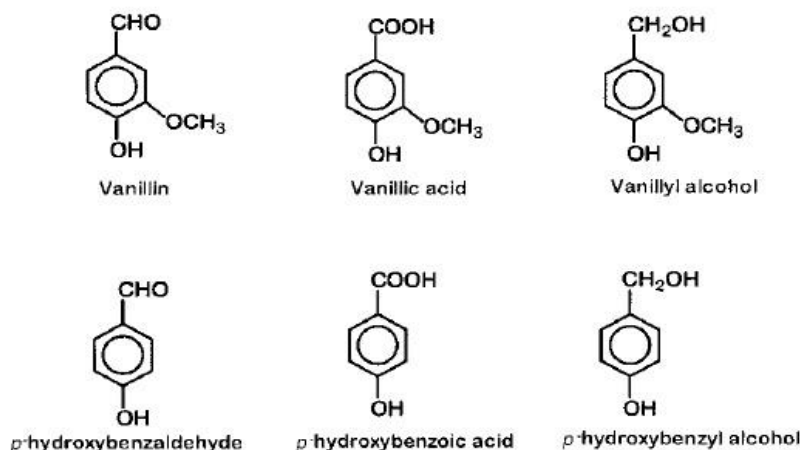
Oltre all'idrolisi della glucovanillina, questo enzima libera anche molti altri composti (agliconi) come la p-idrossibenzaldeide e l'acido vanillico dalle loro forme glicosidiche durante il processo di trattamento dei baccelli.

Gli enzimi perossidasi invece, anch'essi capaci di resistere al calore e in particolar modo alla lunga fase detta di condizionamento, sono responsabili dell'ossidazione della vanillina per produrre corpi chinonici aventi un aroma diverso dalla vanillina ma che comunque sono in parte responsabili per l'aroma di vaniglia complessivo.

6.1 Importanti glicosidi della vaniglia

La vanillina è un importante costituente dei baccelli di vaniglia trattati e contribuisce in gran parte al caratteristico aroma e gusto dolce. Sebbene la presenza di vanillina nei baccelli sicuramente aumenta la qualità del prodotto, la sua mancanza non cambia i caratteri fondamentali della vaniglia o rende i baccelli inutilizzabili. Per questo motivo un certo numero di composti maggiori, minori o presenti in tracce, giocano un ruolo significativo nel dare alla vaniglia il suo aroma e gusto caratteristico.

Tra i maggiori composti volatili identificati dell'aroma vaniglia dalla specie *Vanilla fragrans*, oltre alla vanillina, ci sono l'acido p-idrossibenilico, p-idrossibenzaldeide, acido vanillico, alcol vanillico e alcol p-idrossibenilico; tutti questi composti sono generalmente presenti nella loro forma glicosidica nei baccelli verdi. In piccolissime quantità sono presenti anche nella loro forma libera; probabilmente a causa di qualche minima attività enzimatica presente nei baccelli verdi. Nella seguente figura possiamo osservare la struttura molecolare dei principali composti aromatici presenti nell'aroma di vaniglia.



6.2 Biosintesi di glucovanillina nei baccelli verdi

La maggior parte della vanillina si forma nei baccelli trattati dal suo immediato precursore che è un glicoside fenolico: la glucovanillina; la glucovanillina si può trovare nei baccelli verdi circa 4 mesi dopo l'impollinazione. Il livello di questa sostanza cresce notevolmente negli ultimi 2 mesi di maturazione, con il picco alla maturità di raccolta che è raggiunta dopo 8 mesi.

La glucovanillina deriva dal glicoside dell'acido ferulico. L'acido ferulico è beta-ossidato a vanilloyl-CoA che può essere ridotto a vanillina o deacetilato all'acido vanillico. Il glucoside dell'acido ferulico, alternativamente, è formato a sua volta dal suo precursore che è la coniferina, la quale è un glicoside dell'alcol coniferilico.

Anche in questa via metabolica intervengono gli enzimi beta-glucosidasi e beta-ossidasi. Partendo dall'alcol coniferilico grazie alla beta-glucosidasi si ottiene la coniferina; attraverso la beta-ossidasi questa sostanza viene ossidata a glucovanillina. Infine durante il processo di trattamento dei baccelli la vanillina è ottenuta dal suo precursore glucovanillina sempre attraverso l'azione di una beta-glucosidasi.

Più recentemente, è stato proposto, un meccanismo alternativo che prevede la biosintesi da vanillina a partire da acido *p*-cumarico. Secondo questo meccanismo l'acido *p*-cumarico viene convertito in 4-idrossibenzaldeide, e quest'ultimo idrossilato a 3,4-diidrossibenzaldeide. Infine il gruppo idrossilico viene metilato a vanillina.

6.3 Processi chimici nei baccelli trattati

Una serie di fattori, come le specie, le condizioni di crescita, lo stato di nutrizione del suolo, la maturità alla raccolta e i processi di trattamento che vengono usati, determinano le relative concentrazioni dei vari costituenti della vaniglia.

I baccelli trattati contengono proteine, zuccheri, fibre lignocellulosiche, cellulosa, acidi organici, vanillina e altri monoidrossifenoli, olio, cera, gomma, pigmenti, tannini, minerali, composti aromatici volatili e olio essenziale.

I costituenti della vaniglia responsabili dell'aroma sono composti volatili come carbonili aromatici, alcoli aromatici, acidi aromatici, esteri aromatici, fenoli ed eteri fenolici, alcoli alifatici, carbonili, acidi, esteri e lattoni, idrocarburi aromatici, terpenoidi, idrocarburi alifatici ed eterociclici.

I composti non volatili più importanti invece sono tannini, polifenoli, resine e amminoacidi liberi. Tutti questi costituenti messi assieme producono il delicato, ricco e maturo aroma con dolci note speziate, legnose e balsamiche.

Il composto più abbondante che dà aroma e sapore nei baccelli è la vanillina, che, sebbene non sia totalmente essenziale per l'aroma caratteristico di vaniglia, dà un carattere dolce cremoso e aumenta il potere aromatizzante della vaniglia.

Il contenuto di vanillina dei baccelli di diverse origini può variare dallo 0,3 % al 3 % ma anche considerando baccelli della stessa origine ci possono essere variazioni notevoli:

- Vaniglia Bali 0,5 – 2,2 %
- Vaniglia Isole Comore 1,5 – 3,2 %
- Vaniglia Costa Rica 1,3 - 2,5 %
- Vaniglia Guadalupe min. 0,7 %
- Vaniglia Java 0,3 – 1,5 %
- Vaniglia Madagascar 2,0 – 3,4 %
- Vaniglia Messico 1,1 – 1,8 %
- Vaniglia Réunion 1,6 – 2,7 %
- Vaniglia Tahiti min. 1,3 %
- Vaniglia Tonga max. 2,5%

Il contenuto di vanillina dei baccelli dipende da un certo numero di variabili; per esempio, la *Vanilla fragrans* produce baccelli con il più alto contenuto di vanillina, la *Vanilla tahitensis* produce baccelli con un contenuto moderato e la *Vanilla pompona* ne produce ma con un più basso contenuto rispetto alle altre due.

Grandi variazioni del contenuto di vanillina osservate all'interno di una specie, basate sull'origine geografica, possono essere attribuite alle condizioni climatiche e del suolo oltre che alla raccolta e al metodo di trattamento dei baccelli. Queste variazioni sono bene esemplificate dai baccelli di vaniglia del Madagascar, Messico e Java i quali appartengono tutti alla specie *Vanilla fragrans* in più il loro contenuto medio è molto diverso. La variabilità, quindi, nel contenuto di vanillina dei baccelli provenienti da una

particolare regione geografica dipende dalle pratiche di raccolta e dalle tecniche usate per il trattamento dei baccelli.

Altri composti aromatici maggiori dei baccelli di vaniglia sono la p-idrossibenzaldeide (0,12 – 0,15 %), l'acido vanillico (0,1%), acido p-idrossibenzilico (0,02%), p-idrossibenzil metil etere (0,02%) e acido acetico (0,02%). Oltre ai composti presenti in maggiore quantità, circa altri 20 sono presenti in quantità variabile da 1 a 10 ppm, e i rimanenti sono presenti in tracce.

Alcuni spiro eteri come gli ionone-vitispirani sono importanti costituenti dell'aroma vaniglia; in particolar modo 2 vitispirani diastereoisomerici (2, 10, 10 trimetil 6 metilidene 1 oxaspiro [4,5] dec 7 enes) presenti tra i composti volatili dell'oleoresina della vaniglia Bourbon ad un livello di 1 ppm.

Gli isomeri cis e trans hanno differenti caratteri aromatici; il composto cis presenta un odore di crisantemo con note di vino floreale-fruttato invece quello trans ha un forte profumo di fiori esotici con un sottofondo legnoso e di terra e con note di vini secchi.

Altri composti importanti sono gli eteri benzilici come l'etere vanillil-etilico, il vanillil metil etere, p-idrossibenzil etere etilico e p-idrossibenzil metil etere; questi composti presenti nell'estratto hanno note dolci di vaniglia con un aroma secondario di crema e noce di cocco. Tuttavia il loro impatto complessivo sul sapore di vaniglia è meno forte di quello della vanillina.

Possiamo dire quindi che i caratteristici profili aromatici delle tre principali specie di vaniglia commercialmente importanti (Messico, Java e Bourbon) hanno più una funzione quantitativa riguardante il numero dei vari composti presenti, piuttosto che una composizione chimica qualitativa. Questo, comunque, non preclude la possibilità che le componenti non volatili come i polifenoli, chinoni, aminoacidi liberi e zuccheri liberi non possano mostrare notevoli differenze quantitative e qualitative nelle varie specie e quindi incidere significativamente nella variazione del gusto complessivo e nel carattere dell'aroma.

In particolar modo esiste una correlazione tra i fenoli totali e il contenuto di vanillina; proprio questi infatti, in estratti prodotti con baccelli poveri di vanillina e con una componente fenolica significativa, contribuiscono notevolmente al sapore e all'aroma e sono responsabili per gran parte del potere aromatizzante dell'estratto.

Le resine della vaniglia, sebbene non aromatiche in natura, hanno un gusto piacevole e fungono da fissativo per la componente volatile. Questi composti sono polimerizzati da fenoli presenti nei baccelli trattati e sono sostanze non solubili in acqua ma solubili invece in alcol e soluzioni alcaline.

Il contenuto di resina dei baccelli Bourbon è di circa l'1% mentre invece i baccelli provenienti da Java ne contengono la metà.

7. L'aroma vaniglia

Le differenze qualitative nell'aroma e nel sapore della vaniglia nelle differenti specie e origini geografiche possono essere minime.

I vari tipi di baccelli possono essere descritti come:

- Vaniglia Bourbon (*Vanilla fragrans*): questo termine è usato collettivamente per indicare i baccelli provenienti da Madagascar, Réunion, Isole Comore e Seychelles. Essa è dolce, cremosa, ricca, corposa, un po' legnosa, profondamente balsamica e ha una dolce nota piccante.
- Vaniglia messicana (*Vanilla fragrans*): dal Messico, è aspra, leggermente pungente, dolcemente piccante ma manca di corpo se confrontata con la Vaniglia Bourbon
- Vaniglia Java (*Vanilla fragrans*): dalle Isole dell'Indonesia è meno dolce e cremosa della vaniglia Bourbon. Manca di bouquet, ma ha una forte nota legnosa, un leggero carattere affumicato e una fresca nota di matita temperata.
- Vaniglia Tahiti (*Vanilla tahitensis*): proveniente da Tahiti e Hawaii si distingue per esser molto profumata anche di fiorito, fragrante, sa di eliotropina e ha un alquanto superficiale carattere di vaniglia.
- Vaniglia Guadalupe (*Vanilla pompona*): originaria del Centro America ha profumi floreali, fragranza dolce di eliotropina e anisico. Manca di corpo.

Sebbene tutti i composti chimici che possono essere responsabili per distinguere le diverse specie non sono stati identificati, nel confronto può essere utilizzato il contenuto di alcol anisico, aldeide anisica, etere anisico, esteri dell'acido anisico, eliotropina e acido p-idrossibenzenico. Per esempio, tutti questi composti chimici sono non percepibili o sono presenti in tracce nella specie di *Vanilla fragrans* di qualsiasi origine geografica, mentre sono presenti in relativa abbondanza nella *Vanilla tahitensis*. Invece, la *Vanilla pompona* contiene solo eliotropina in relativa abbondanza e alcol di anisile, acido p-idrossibenzenico in minor quantità. Entrambi, *Vanilla tahitensis* e *Vanilla pompona*, sono caratterizzate da un aroma ricco di profumi floreali, i quali possono essere attribuiti ai vari composti di anisile.

Va sottolineato che nella *Vanilla tahitensis* non è stata rilevata la presenza di eliotropina ma confermato invece la presenza di alcol di anisile, anisalaldeide e acido anisico.

L'abbondanza relativa di composti volatili è segnata nella tabella al fine di distinguere le tre specie.

	<i>Vanilla fragrans</i>	<i>Vanilla tahitensis</i>	<i>Vanilla pompona</i>
Vanillina	+++++	++++	+++
Alcol di anisile	-	+++	+
Acido anisico	+/-	+++	+
Aldeide anisica	+/-	++	+
Eliotropina	-	+	++
Acido p-Idrossibenzilico	+	+++	++
p-Idrossibenzaldeide	++	++	+
Protocatecaldeide	+	++	+
Acido Vanillico	++	++	+
Acido Protocatecuico	+/-	+/-	+

Leggenda:

+ indica l'abbondanza relativa

- indica l'assenza

+/- indica la presenza in tracce

Il caratteristico aroma e sapore di vaniglia viene sviluppato durante il processo di trattamento dei baccelli e durante il lungo periodo di condizionamento. L'idrolisi dei vari glicosidi produce molti monoidrossifenoli aromatici inclusa la vanillina; questi fenoli liberi sono ulteriormente ossidati da enzimi ossidasi sempre durante il trattamento e il condizionamento in varie forme di chinoni aromatici.

La polimerizzazione di alcuni dei fenoli ossidati e non ossidati porta alla formazione di composti resinosi con differenti caratteristiche gustative. L'ossidazione e la polimerizzazione porta anche alla formazione di pigmenti stabili; queste importanti trasformazioni ossidative sono compiute grazie a due enzimi ossidativi: un enzima perossidasi che usa perossido di idrogeno, e un enzima ossidasi che usa ossigeno atmosferico.

L'insieme dei vari composti aromatici e non aromatici, acidi organici, alcoli, composti amminici, zuccheri liberi ecc. forniscono i precursori per le reazioni di eterificazione, esterificazione, acidolisi, ossidazione, formazione di Basi di Schiff e degradazione di Strecker durante tutto il processo di trattamento dei baccelli ma in particolar modo durante il prolungato periodo di condizionamento.

Alcune di queste reazioni continuano negli estratti acqueo-etanolici prodotti dai baccelli trattati come si può notare in estratti vecchi, i quali hanno un aroma più fine e più stagionato degli estratti più recenti.

Nell'invecchiamento, gli esteri degli alcoli superiori vengono idrolizzati e gli acidi liberi si uniscono con gli alcoli inferiori formando nuovi esteri mentre gli alcoli superiori liberi sono ossidati ad aldeidi.

7.1 Produzione di derivati dalla vaniglia

I quattro prodotti base derivati dalla vaniglia usati come aromatizzanti o fragranze sono: l'estratto, l'oleoresina, la vaniglia assoluta e la vaniglia in polvere.

Questi rappresentano forme diverse di aroma vaniglia che vengono usati nel settore alimentare, lattiero caseario, nella produzione di bevande, nel settore farmaceutico o nella produzione di profumi. Ogni forma ha le proprie caratteristiche organolettiche, fisiche e funzionali date dalla scelta dei baccelli usati e dal metodo con cui sono stati trattati.

L'estratto di vaniglia

L'estratto di vaniglia è una soluzione in acqua e alcol etilico nella quale vengono disciolti i principi responsabili del sapore e della fragranza dei baccelli. Il contenuto di alcol etilico non è inferiore al 35% in volume, e le sostanze estraibili non meno di una o più unità costituenti di vaniglia.

Un'unità di vaniglia costituente corrisponde a 13,35 onces (380 grammi) di baccelli contenenti non più del 25% di umidità per gallone di estratto finito; tuttavia oggi questa regola non c'è più e il peso dei baccelli per produrre ogni gallone di estratto di vaniglia può variare in base all'umidità contenuta nei baccelli.

L'estratto di vaniglia può contenere inoltre altri ingredienti come: glicerina, glicole propilene, zucchero (anche invertito), destrosio e sciroppo di mais.

Il processo di estrazione può essere eseguito tramite macerazione, filtrazione, estrazione controcorrente o processo batch.

Il metodo tradizionale di estrazione per macerazione è molto inefficiente e poco economico; attraverso questo metodo i baccelli vengono immersi nel mezzo di estrazione composto dal 50 % al 60 % di alcol etilico per un certo periodo; saltuariamente i baccelli vengono rimescolati.

Alla fine della macerazione, l'estratto viene tolto dalle vasche e filtrato. L'estratto prodotto con questo metodo si dice sia superiore al prodotto filtrato in quanto la macerazione può durare da un paio di mesi fino ad un anno durante il quale avviene simultaneamente un processo di invecchiamento che migliora ulteriormente il prodotto. L'estratto prodotto per macerazione si dice manchi un po' di consistenza.

Nel metodo per filtrazione, i baccelli tritati, sono tenuti in un cesto forato o in una serie di cesti impilati uno sopra l'altro. I contenitori poi vengono immessi in una cisterna dove il mezzo costituito da acqua e alcol è pompato al di sopra dei baccelli. Il mezzo estrattivo dopo esser filtrato attraverso i baccelli, si raccoglie sul fondo e viene fatto circolare attraverso i baccelli fino a quando la sostanza aromatizzante è completamente estratta. La durata del periodo dipende da un certo numero di fattori quali il grado di tritatura, la composizione, il numero e la temperatura del mezzo usato. Questi fattori inoltre incidono anche sulla qualità dell'estratto prodotto.

I baccelli solitamente sono tritati in pezzi da un centimetro e vengono tagliati in macchine particolari in grado di ridurre gli attriti affinché non si riscaldino e non ci sia perdita di aroma.

La composizione del mezzo usato per l'estrazione gioca un importante ruolo nel determinare la qualità dell'estratto. I mezzi con differenti rapporti di alcol e acqua scioglie diverse sostanze estraibili.

A seconda della polarità del solvente, gomme, zuccheri, proteine solubili, cere e resine vengono estratti in misura diversa. Questi ingredienti non aromatici, ma che possono essere in grado di modificare il gusto, sono importanti per fornire corpo e profondità all'estratto di vaniglia.

Tuttavia, l'estrazione di grandi quantità di questi composti può risultare dannoso per la qualità in quanto, se presenti ad alti livelli, tendono a dare un carattere amaro, legnoso e grasso.

Quando gli estratti sono adeguati per il livello di alcol legale del 35% (V/V) molti di questi composti formano un fango insolubile che intrappola molecole aromatiche preziose che si perdono dopo la decantazione o filtrazione.

Molti produttori di vaniglia usano da uno a tre mezzi estrattivi etanoliche della stessa o di differenti composizioni al fine di rimuovere completamente i solidi estraibili dai baccelli. I mezzi con una percentuale che va dal 50% al 60% di etanolo si è visto che producono degli estratti di qualità superiore.

La temperatura e la durata del processo di estrazione sono selezionati in base all'esperienza e al tipo di apparecchiature disponibili.

La composizione del mezzo, la temperatura di estrazione, la durata dell'estrazione e le attrezzature usate sono alla base delle differenze qualitative degli estratti di vaniglia dallo stesso tipo di baccello ma di diversi produttori.

Oleoresina di vaniglia

Questo prodotto liquido viscoso marrone scuro si ottiene tramite la prima estrazione con un solvente composto di acqua ed etanolo di baccelli finemente tritati e procedendo poi alla rimozione del solvente sotto vuoto.

L'estrazione avviene per filtrazione usando una soluzione di acqua ed etanolo al 50% (v/v) ad una temperatura di 50 °C. Quando viene usata questa soluzione (50% v/v) i baccelli rendono circa il 40% di oleoresina. Alcuni studi hanno provato che con solventi con percentuali superiori (65% di etanolo v/v) la resa di oleoresina diminuisce al 30%.

Inoltre si è visto che le rese differiscono anche in base all'origine dei baccelli.

Nella seguente tabella sono riportate le rese di oleoresina e altri dati usando una soluzione al 50% di etanolo v/v da baccelli di diverse origini.

Origine dei baccelli	Umidità(%)	Oleoresina (valore su umido)	Resa (misurata a secco)	Contenuto di vanillina (%)
Réunion	37	35,2%	55,8%	2,1
Comore	23,6	38,7%	50,7%	2,42
Madagascar	38,8	29,9%	48,9%	2,28
Seychelles	36	37,9%	59,2%	2,32
Uganda	22,6	47%	60,8%	1,63
Tahiti	40,6	38,5%	64,5%	1,52

Vaniglia assoluta

La vaniglia assoluta è la forma più concentrata dell'aroma vaniglia. Per essere utilizzato in cosmetica deve essere completamente solubile in etanolo e oli profumati. Una piccola quantità di vaniglia assoluta, utilizzata nelle applicazioni alimentari e dolciarie, non ha lo stesso requisito di solubilità dell'alcol.

La vaniglia assoluta è preparata sia con tecniche di estrazione con solventi selettivi sia con l'estrazione supercritica tramite anidride carbonica liquida; i solventi usati in processi che usano solventi selettivi sono idrocarburi (benzene, esano ecc.), idrocarburi clorurati (cloruro di metilene, dicloruro di etilene ecc.), alcol e acetone. Variando la combinazione di solventi polari e apolari, nonché miscelando baccelli di specie diverse o di diversa origine geografica, è possibile ottenere prodotti di vaniglia assoluta con differenti proprietà fisiche e caratteri aromatici.

La vaniglia assoluta ottenuta da estrazione supercritica con anidride carbonica è diversa nei caratteri aromatici da quella estratta con solventi ed è descritta come avente un aroma più pulito che però manca di profondità.

Vaniglia in polvere

La vaniglia in polvere è fatta miscelando baccelli macinati, oleoresina di vaniglia o estratto concentrato di vaniglia con altri ingredienti di supporto adatti.

Quando i baccelli sono usati per preparare la vaniglia in polvere, sono macinati assieme con ingredienti di supporto; zucchero, lattosio, destrosio, sciroppo di mais disidratato, gomma di acacia e amido alimentare possono essere usati da soli o combinati e sono inoltre aggiunti uno o più antiagglomeranti ad a un livello fino al 2% per evitare la formazione di grumi.

La vaniglia in polvere prodotta con oleoresina o estratto di vaniglia concentrato e zucchero, lattosio o sciroppo di mais è completamente solubile in molti prodotti alimentari in forma liquida.

7.2 Prodotti commerciali derivati dalla vaniglia

Negli Stati Uniti la maggior parte della vaniglia è trasformata al fine di ottenere estratti i quali vengono impiegati nel settore alimentare o venduti ai consumatori per uso domestico.

In Europa invece, il prodotto più richiesto per il consumo domestico è il baccello intero oppure la vaniglia in polvere.

La vaniglia è usata per aromatizzare i gelati, cioccolato e altri prodotti di pasticceria, bevande, prodotti da forno, bevande alcoliche, yogurt e numerosi dessert congelati.

Estratto di vaniglia

È un prodotto che si ottiene attraverso una soluzione idroalcolica e che contiene tutte le componenti aromatiche solubili dei baccelli di vaniglia.

L'estratto di vaniglia deve contenere un minimo di alcol etilico del 35 % (v/v) e di sostanza solubile di una o più unità di baccelli di vaniglia. La concentrazione dell'estratto è espressa in "fold": se l'estrazione viene fatta con 1 parte (in peso) di baccelli di vaniglia devono essere impiegate 10 parti di miscela d'estrazione idro-alcolica (in peso). Gli estratti di vaniglia si possono trovare in concentrazioni da 1 a 10 "fold". Tuttavia quelli prodotti per uso domestico hanno una concentrazione di 1 fold, mentre quelli a 2 fold sono preferiti dai produttori di gelato. L'estratto può inoltre contenere zuccheri aggiunti, sciroppo di mais o glicerina come dolcificanti o addensanti.

Aroma vaniglia

Questo prodotto è simile all'estratto di vaniglia ma contiene una percentuale minore del 35% (v/v) di alcol etilico.

Aroma ed estratto di vaniglia con vanillina

Questi prodotti sono estratti o aromi ai quali è stata aggiunta vanillina di origine sintetica.

Si può aggiungere per legge un'oncia di vanillina per ogni "fold" di estratto per gallone. Per esempio, 1 gallone di estratto di vaniglia con vanillina che ha concentrazione 2 fold è fatto aggiungendo un'oncia di vanillina pura ad 1 gallone di estratto di vaniglia da 1 fold. Si assume che 1 oncia di vanillina pura abbia lo stesso potere aromatizzante di 1 gallone di estratto di vaniglia da 1 fold.

Aroma ed estratto di vaniglia concentrato

Solitamente non è semplice produrre estratti con concentrazioni superiori ai 2,5 fold con una semplice estrazione, ma ci sono produttori che arrivano a produrre estratti con questo metodo di 3,3 fold.

Estratti o aromi con concentrazioni superiori si ottengono rimuovendo parte del solvente sottovuoto.

L'alcol recuperato viene poi nuovamente aggiunto in quanto gli estratti concentrati di vaniglia devono avere lo stesso grado alcolico dell'estratto o dell'aroma corrispondente.

Per le regole sull'etichettatura, questi prodotti non possono essere fatti aggiungendo oleoresina di vaniglia all'estratto. In questo caso va dichiarato in etichetta che l'estratto concentrato è stato fatto con l'aggiunta di oleoresina di vaniglia.

La qualità dell'estratto concentrato è superiore ad un concentrato fatto con oleoresina.

Questi prodotti si possono trovare in concentrazioni che vanno da 3 a 10 fold.

Oleoresina di vaniglia

Questo concentrato viscoso privo di solvente è fatto di composti solidi solubili di vaniglia estratti con una soluzione idroalcolica al 50 % (v/v) che viene poi rimossa sottovuoto.

Le oleoresine di vaniglia sono standardizzate per la loro concentrazione a 4, 6 e 8 once e vengono prodotte con l'aggiunta di glicerina o glicole propilenico. Un oleoresina di 4 once è quel prodotto il quale, se prendiamo 4 once e le sciogliamo in una soluzione idroalcolica al 35%, otteniamo 1 gallone di estratto di vaniglia con concentrazione di 1 fold. Allo stesso modo se le oleoresine sono da 6 o 8 once serviranno 6 e 8 once per preparare un estratto da 1 fold. Ne consegue che un oleoresina da 4 once ha una concentrazione di 32 fold.

A causa della perdita di alcuni composti aromatici volatili durante la rimozione del solvente nonché piccole quantità di polimerizzazioni che si verificano durante la concentrazione, le oleoresine non hanno esattamente lo stesso aroma degli estratti ottenuti tramite filtrazione.

Per questo motivo sono spesso usati per la produzione di composti e prodotti come estratti e aromi con aggiunti di vanillina sintetica.

Vaniglia assoluta

Questo prodotto è la forma più concentrata di aroma vaniglia e si ottiene con estrazioni tramite idrocarburi o con anidride carbonica liquida supercritica.

Con questi due metodi si ottengono prodotti con vari solventi abbastanza differenti nell'aroma, colore e solubilità.

Vaniglia in polvere

La vaniglia in polvere è venduta per uso domestico con una concentrazione che va da 1 a 5 fold sebbene possano essere preparate polveri con concentrazioni più alte. Tramite l'aggiunta di vanillina sintetica, infatti, si ottiene un prodotto con un aroma più forte.

Per ottenere una vaniglia in polvere con una concentrazione di 2 fold si aggiungerà un'oncia di vanillina ad una polvere contenente un'unità costituente di vaniglia.

Tintura di vaniglia per profumeria

Questo prodotto è preparato per macerazione dei baccelli con alcol denaturato. Il prodotto finito contiene il 90% di alcol ed è solubile in olii profumati.

7.3 Composizione dell'estratto di vaniglia

L'estratto di vaniglia contiene alcol, acqua e sostanze solubili provenienti dai baccelli come acidi organici, zuccheri, proteine, amminoacidi, resine, vanillina e altri monoidrossifenoli, polifenoli e tannini, tracce di sostanze chimiche aromatiche e minerali.

Possono essere aggiunti, inoltre, ingredienti come glicerina, glicole propilenico, zucchero, destrosio o sciroppo di mais.

La composizione dell'estratto puro di vaniglia varia in modo considerevole da produttore a produttore. Questo dipende da alcuni fattori come la tecnica di estrazione usata, la composizione del solvente, le condizioni atmosferiche e la temperatura, le tecnologie a disposizione dei produttori e la qualità dei baccelli usati.

A causa del prezzo elevato dell'estratto puro di vaniglia, c'è sempre un certo numero di utenti che richiedono la "best quality vanilla" che è un prodotto più economico di quello autentico.

Tali utenti spesso comprano prodotti che possono contenere estratti con una quantità minore di baccelli di quella richiesta; questi prodotti sono miscelati con altre materie vegetali compatibili con la vaniglia, acidi organici e aromi sintetici aggiunti come vanillina, etil-vanillina, vanitrope, diidroumarina ed eliotropina.

L'etil-vanillina è una sostanza che i chimici hanno scoperto modificando la vanillina. Si ottiene quindi una molecola molto simile (la 3-etossi-4-idrossi benzaldeide) chiamata comunemente etil-vanillina, che è 3-4 volte più potente, come aromatizzante, della vanillina.

Oltre alle componenti non volatili ci sono dei composti volatili presenti in concentrazioni molto basse nell'estratto che contribuiscono alla complessa struttura dell'aroma vaniglia.

Nella seguente tabella sono riportati i composti volatili e le relative concentrazioni di un estratto di baccelli di vaniglia.

Concentrations of volatile compounds in pentane/ether extract from cured vanilla beans

Compounds	ppm ^a	SD
<i>Phenols</i>		
Guaiacol	9.3	±0.49
4-Methylguaiacol	3.8	±0.35
Phenol	1.8	±0.14
<i>p</i> -Cresol	2.6	±0.35
4-Vinylguaiacol	1.2	±0.06
Vanillyl methyl ether	<1	–
4-Vinyl phenol	1.8	±0.15
Vanillin ^b	19118	±1224.71
Acetovanillone	13.7	±0.92
Vanillyl alcohol	83.8	±2.97
Vanilloyl-methyl cetone	2.2	±0.28
<i>p</i> -Hydroxybenzaldehyde ^b	873.3	±55.65
<i>p</i> -Hydroxybenzyl alcohol	65.1	±4.88
Vanillic acid ^b	1315	±77.78
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid ^b	255	±13.44
<i>Aliphatic acids</i>		
Acetic acid	124.3	±11.10
Propanoic acid	1.7	±0.35
Isobutyric acid	1.7	±0.14
Butyric acid	<1	
Isovaleric acid	3.8	±0.21
Valeric acid	1.5	±0.01
Hexanoic acid	<1	
Heptanoic acid	1.9	±0.14
Octanoic acid	5.5	±0.49
2-Heptenoic acid	1.7	±0.21
Nonanoic acid	15.7	±1.73
Dodecanoic acid	2.2	±0.14
Myristic acid	12.4	±1.27
Pentadecanoic acid	13.4	±0.42
Hexadecanoic acid	126.6	±5.94
9-Hexadecanoic acid	5.7	±1.34
Heptadecanoic acid	5.7	±0.28
Stearic acid	13.9	±0.07
Oleic acid	16.3	±1.56
Linoleic acid	225.6	±17.25
<i>Aromatic acids</i>		
Benzoic acid	2.6	±0.35
Benzene propanoic acid	3.9	±0.28
Cinnamic acid (<i>isomer 1</i>)	3.4	±0.57
Cinnamic acid (<i>isomer 2</i>)	9.5	±1.13
Anisic acid		

<i>Alcohols</i>		
1-Octen-3-ol	<1	–
2,3-Butanediol (<i>isomer 1</i>)	16.5	±1.77
1-Octanol	1.1	±0.08
2,3-Butanediol (<i>isomer 2</i>)	8.0	±0.14
1,2-Propanediol	<1	–
Benzyl alcohol	2.7	±0.21
2-Phenylethanol	1.0	±0.02
Benzene propanol	<1	–
Anisyl alcohol	2.4	±0.14
Cinnamyl alcohol	<1	–
<i>Aldehydes</i>		
2-Heptenal	2.1	±0.28
(<i>E</i>)-2-decenal	1.8	±0.16
(<i>E,Z</i>)-2,4-decadienal	1.4	±0.11
(<i>E,E</i>)-2,4-decadienal	1.2	±0.07
<i>Esters</i>		
Methyl salicylate	<1	–
Methyl cinnamate	1.1	±0.07
Anisyl formate	2.3	±0.35
Ethyl linolenate	13.5	±0.35
<i>Hydrocarbons</i>		
Tricosane	15.9	±2.19
Pentacosane	19.9	±1.48
<i>Heterocyclics</i>		
Furfural	<1	–
γ-butyrolactone	<1	–
Pantolactone	1.4	±0.14
1H-pyrrole-2,5-dione, ethyl-4-methyl	1.8	±0.35
<i>Ketone</i>		
3-Hydroxy-2-butanone	14.6	±0.85

Nella seguente tabella, invece, troviamo i 26 composti attivi e le relative concentrazioni di un estratto ottenuto da baccelli di vaniglia.

Aroma-active compounds detected by GC-O analysis of a representative aroma extract from cured vanilla beans

Compounds	ppm	Odor quality	Intensity ^a
<i>Phenols</i>			
Guaiacol	9.3	Chemical, sweet spicy	+++
4-Methylguaiacol	3.8	Sweet, woody	+++
<i>p</i> -Cresol	2.6	Balsamic, woody, spicy	++
4-Vinylguaiacol	1.2	Chemical, phenolic	+
4-Vinylphenol	1.8	Sweet, woody	++
Vanillin	19118	Vanilla, sweet	+++
Acetovanillone	13.7	Vanilla, sweet, honey	+++
Vanillyl alcohol	83.8	Vanilla-like	+++
<i>p</i> -Hydroxybenzaldehyde	873	Vanilla-like, biscuit	++
<i>p</i> -Hydroxybenzyl alcohol	65.1	Vanilla-like, sweet	++
<i>Aliphatic acids</i>			
Acetic acid	124	Sour, vinegar	++
Isobutyric acid	1.7	Buttery	++
Butyric acid	<1	Buttery, oily	+
Isovaleric acid	3.8	Buttery, oily	++
Valeric acid	1.5	Cheese	+++
<i>Alcohols</i>			
2,3-Butanediol (isomer 2)	8.0	Floral, oily	+
Anisyl alcohol	2.4	Herbal	++
<i>Aldehydes</i>			
2-Heptenal	2.1	Green, oily	+
(<i>E</i>)-2-decenal	1.8	Herb-like, floral	++
(<i>E,Z</i>)-2,4-decadienal	1.4	Herb-like, fresh	++
(<i>E,E</i>)-2,4-decadienal	1.2	Fatty, wood	++
<i>Esters</i>			
Methyl salicylate	<1	Chalk	+++
Methyl cinnamate	1.1	Sweet	++
Ethyl linolenate	13.5	Sweet	++
<i>Ketone</i>			
3-Hydroxy-2-butanone	14.6	Buttery	+
Unknown ^b	6.2	vanilla-like, chemical	+++

^a (+) Weak, (++) Medium, (+++) Strong.

Vanillina

La vanillina è la principale sostanza aromatizzante dell'estratto di vaniglia, essa è presente in percentuale variabile dal 0,2 %, in estratti derivati da Vaniglia Bourbon, allo 0,02% in estratti derivati da baccelli più economici come quelli provenienti da Java.

In ogni caso si possono trovare estratti derivati da baccelli Bourbon con un contenuto di vanillina dello 0,14% ed estratti fatti con baccelli provenienti da Java con un contenuto superiore dello 0,14%.

Inoltre, ci sono dei prodotti fatti con una miscela di baccelli il cui contenuto di vanillina varia dallo 0,075 % allo 0,15%. Secondo la prassi, il contenuto di vanillina nell'estratto di vaniglia è determinato usando sia il metodo UV o attraverso una cromatografia HPLC. Uno dei criteri per determinare il prezzo dei baccelli è il loro contenuto di vanillina.

Quelli con valori di vanillina maggiori vengono venduti a prezzo maggiore, di conseguenza gli estratti prodotti con tali baccelli sono più costosi. Ne consegue, quindi, che le richieste degli utenti di estratti di vaniglia poco costosi ma di alto contenuto di vanillina sono spesso soddisfatte con l'aggiunta di vanillina sintetica ad un estratto a basso costo da parte di alcuni fornitori compiacenti.

Attualmente le maggiori fonti di vanillina sintetica sono la lignina, il guaiacolo ed eugenolo.

Acidi organici

Gli estratti di vaniglia mostrano almeno venti picchi riguardanti gli acidi organici nell'analisi gas-cromatografica. Degli otto picchi principali, solo acido malico viene identificato, acido citrico, acido succinico e acido isocitrico sono sospettati di essere tra altri acidi importanti.

Quantitativamente, il contenuto di acidi organici degli estratti di vaniglia è espresso come "numero di piombo". Il numero di piombo è determinato dalla precipitazione di sali di piombo degli acidi organici con l'aggiunta di soluzione di acetato di piombo all'estratto di vaniglia.

Grazie all'acetato di piombo in eccesso che non ha reagito, viene eseguita una titolazione per determinare la quantità di piombo precipitato. Spesso il numero di piombo viene usato per determinare anche il grado di purezza e il potere aromatizzante dell'estratto. Il numero di piombo inoltre indica se l'estratto è stato prodotto con la giusta quantità di baccelli. Solitamente, gli estratti prodotti con vaniglia Bourbon hanno valori più bassi di numero di piombo, i valori variano da 0,65 a 0,85 per fold dell'estratto, per quanto riguarda invece gli estratti preparati con vaniglia Java i valori variano da 1,1 a 1,4 per fold.

Tuttavia non è raro che i numeri di piombo cadano al di fuori del range degli intervalli per entrambi i tipi di estratti. Per motivi pratici, si assume che un estratto puro di vaniglia da un fold dovrebbe avere un numero di piombo minimo di 0,7. Questo metodo per accertare la purezza dell'estratto è facile da eludere attraverso l'aggiunta di acidi che fanno alzare il numero di piombo.

Tuttavia se viene usato assieme alla gas-cromatografia può essere utile nel trovare modificazioni con acidi organici estranei.

Amminoacidi

Gli estratti derivati da baccelli di diverse origini presentano concentrazioni di amminoacidi liberi e totali diverse. Nella seguente tabella sono riportate le varie concentrazioni in ppm di estratti da 1 fold prodotti con le principali varietà di baccelli.

Origine dei baccelli	Amminoacidi liberi (ppm)	Amminoacidi totali (ppm)
Madagascar	73,3	295,71
Java	85,3	403,7
Messico	72,4	275,6
Isole Comore	80,0	295,8
Tahiti	21,0	90,6

Questi dati possono essere utili al fine di verificare l'autenticità dei vari estratti derivati dalle varie origini. Inoltre, dal monitoraggio dei livelli di singoli aminoacidi durante l'invecchiamento dei vari estratti, si evince che giochino un ruolo fondamentale nello sviluppo della qualità complessiva dell'estratto. Anche con il metodo della cromatografica su carta si può eseguire un'analisi degli aminoacidi al fine di distinguere i baccelli Bourbon, quelli provenienti dal Messico o da Tahiti.

Resine

L'estratto da baccelli Bourbon da 1 fold contiene resine per un valore leggermente maggiore allo 0,1%. Quello fatto invece con baccelli provenienti da Java ne contiene dallo 0,04% allo 0,06%. Queste sostanze dal sapore gradevole, producendo fenoli polimerizzati, sono determinate quantitativamente e la loro autenticità confermata da vari metodi di cromatografia.

8. La vanillina

La vanillina è la principale sostanza aromatica responsabile dell'aroma di vaniglia.

Dal punto di vista chimico è un'aldeide (4-idrossi-3-metossibenzaldeide) e si presenta, a temperatura ambiente, come un solido cristallino bianco (o giallo tenue se poco pura) dal caratteristico aroma.

E' abbastanza solubile in acqua ma si scioglie molto meglio in etanolo (500 g/l a 20 °C) e nei più comuni solventi organici.

Si stima che la produzione mondiale di vanillina sintetica sia

circa 12.000 tonnellate l'anno; la vanillina di origine naturale, ottenuta dalle 2.000 tonnellate/anno di semi di vaniglia raccolti nel mondo, ammonta a circa 40 tonnellate. Il contenuto di vanillina presente nei baccelli è al massimo del 3%; in alcuni casi si può arrivare al 4%.

Ovviamente questi due prodotti hanno prezzi differenti perché richiedono tempi e tecnologie diverse, hanno rese differenti, una ha una produzione molto limitata, invece l'altra è un prodotto industriale ottenuto su larga scala.

Per questi motivi la vanillina, estratta dai baccelli, costa dai 1200\$ al kg ai 4000\$ al kg al contrario di quella sintetica che viene venduta intorno ai 15 \$ al kg.

La vanillina sintetica fu identificata per la prima volta nel 1858 da Nicolas-Theodore Gobley, ma la prima sintesi in laboratorio risale al 1874 ad opera di due chimici tedeschi, Ferdinand Tiemann e Wilhelm Haarmann, che la produssero a partire dalla coniferina, una sostanza presente nella resina dei pini.

La vanillina venne ottenuta per ossidazione della coniferina in presenza di bicromato di potassio ed acido solfidrico. Il processo, che forniva una resa in vanillina di 350g/Kg. è stato abbandonato poiché ritenuto antieconomico rispetto ai processi sviluppati in seguito.

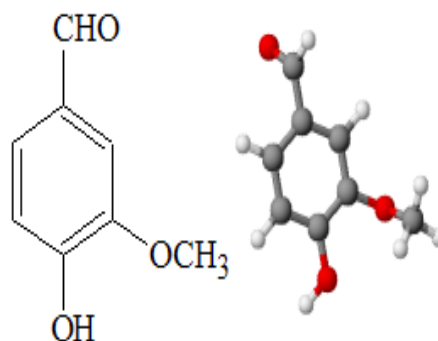
I due fondarono la prima compagnia per la produzione industriale di vanillina. La sintesi, economicamente poco vantaggiosa, venne cambiata quando si scoprì come ottenerla a partire dall'eugenolo, una molecola molto diffusa in natura e che si può ricavare dai chiodi di garofano.

La vanillina è stata inizialmente sintetizzata anche da guaiacolo ottenuto dalla resina di guaiaco, catrame di legno o catrame di carbone, oltre che da eugenolo e derivati dall'olio di garofano; questi rimasero la principale fonte di vanillina sintetica per lungo tempo.

Dal 1937 Canada e Stati Uniti cominciarono a produrre vanillina dalla lignina presente in abbondanza nei reflui liquidi delle cartiere.

Gli alberi, che contengono lignina, forniscono la materia prima per cartiere e industrie produttrici di cellulosa; queste sono un'importante fonte di lignina per la produzione di vanillina sintetica.

Dal 1991 invece il guaiacolo, ottenuto da alcune frazioni del petrolio, subentrerà come la principale materia prima per la vanillina sintetica.



Sintesi chimica a partire da guaiacolo

Un metodo competitivo dal punto di vista economico è la condensazione di guaiacolo con acido glicosilico, seguita da ossidazione del risultante acido mandelico al corrispondente acido fenilglicosilico che viene in fine decarbossilato a vanillina. La condensazione tra guaiacolo ed acido glicosilico si svolge a temperatura ambiente in un mezzo blandamente alcalino. Un'accortezza che occorre utilizzare per il buon esito del processo è quella di condurre la reazione in eccesso di guaiacolo, per evitare la formazione di sottoprodotti indesiderati (prodotti bisostituiti). La soluzione alcalina contenente acido 4-idrossi-3-metossimandelico viene ossidata con aria in presenza del catalizzatore (nitrobenzene o ossido di zinco). La vanillina viene quindi ottenuta in seguito ad acidificazione e contemporanea decarbossilazione dell'acido 4-idrossi-3-metossifenilglicosilico. Il prodotto prima di essere immesso sul mercato è sottoposto ad un trattamento di distillazione sottovuoto e di cristallizzazione per eliminare le impurezze presenti.

Sintesi chimica a partire da lignina

La lignina è un polimero costituito da unità ripetute di fenilpropano. Si trova principalmente nella parete cellulare di alcune cellule vegetali. Le lignine sono per quantità i secondi biopolimeri sintetizzati sulla terra dopo la cellulosa. La biomassa formata da cellulose e lignine rappresenta circa il 70% della biomassa totale. La lignina è utilizzata principalmente come combustibile, ma attualmente trova largo impiego nell'industria come disperdente, indurente, emulsionante per laminati plastici, cartoni e manufatti in gomma. Inoltre essendo tra le più abbondanti fonti naturali di composti aromatici, la lignina presente nei reflui dell'industria cartiera, viene largamente impiegata per la produzione della vanillina industriale.

Gli scarti solfonici dell'industria della carta contengono acido ligninsulfonico che trattato ad alta temperatura e pressione, in ambiente alcalino, con agenti ossidanti si decompone in diversi prodotti come la vanillina, si formano inoltre altri prodotti di reazione come il guaiacolo, la p-idrossibenzaldeide, la deidrovanillina ed acidi aromatici. Dopo filtrazione su membrana, si ottiene un permeato ricco di sodio vanillato, dal quale la vanillina viene recuperata mediante cromatografia a scambio ionico.

In generale, il recupero della vanillina dalla soluzione formata in seguito ad ossidazione, rappresenta una tappa molto importante. La concentrazione della vanillina in soluzione non può essere incrementata per evaporazione a causa dell'elevato contenuto di solidi e la vanillina presente sotto forma di sodio vanillato è difficile da estrarre.

Sintesi chimica a partire da eugenolo

L'eugenolo è un composto aromatico idrossilato. Si tratta di un liquido oleoso, di colore quasi trasparente o giallo chiaro, che viene estratto da alcuni olii essenziali, specialmente dall'olio di chiodo di garofano e dalla cannella. È poco solubile in acqua e solubile nei solventi organici.

Esistono tre diversi metodi per la sintesi di vanillina a partire da eugenolo:

1. Isomerizzazione dell'eugenolo ad isoeugenolo con idrossido di potassio in glicole dietilenico. L'isoeugenolo viene convertito ad acetato e poi ossidato a vanillina, utilizzando come catalizzatore perossido di osmio. La vanillina viene recuperata dopo acidificazione;
2. Ossidazione dell'isoeugenolo a vanillina con pentossido di vanadio come catalizzatore e acqua ossigenata in *terz-butilettere*;
3. Ossidazione dell'eugenolo con nitrobenzene in soluzione basica di dimetilsolfossido (DMSO) per ottenere vanillina.

Tutti questi metodi di produzione hanno il difetto di richiedere varie fasi di ricristallizzazione prima di arrivare ad avere vanillina sufficientemente pura da poter essere utilizzata in campo alimentare. E' essenziale che la vanillina sia purificata a dovere, per eliminare dei residui indesiderati del processo produttivo. Le bustine (o le fiale) di vanillina comunemente in commercio non riportano informazioni sulla composizione o sulla purezza, e a volte è difficile capire quali eccipienti o altre sostanze contengano. Questo spiega anche la diversa qualità e il diverso prezzo della vanillina che si trova in commercio; una vanillina non ben purificata può costare meno, ma può avere anche degli aromi non desiderati.

Da quando è stato possibile poter produrre la vanillina per via sintetica, e ad un costo nettamente minore, è nata la necessità di poter distinguere le due sostanze e i prodotti derivati al fine di evitare le frodi da parte dei produttori che potrebbero aggiungere vanillina sintetica a prodotti etichettati come interamente naturali e quindi molto più pregiati.

Al fine di poter distinguere un estratto con vanillina prodotta dai baccelli di *Vanilla planifolia* e uno a cui è stata aggiunta vanillina sintetica, è stato sviluppato un metodo d'identificazione basato sui rapporti dei livelli di alcune sostanze presenti in entrambi gli estratti.

Determinando i livelli di vanillina, potassio, azoto e fosfato negli estratti autentici provenienti da Madagascar, Messico, Java, Isole Comore e Tahiti e calcolando i rapporti vanillina/potassio, vanillina/azoto e vanillina/fosfato per ogni origine del prodotto si è visto che questi rapporti differivano nei vari tipi di baccelli ma erano costanti nell'estratto fatto con baccelli dello stesso tipo.

In base a questo, se i rapporti di un estratto sono maggiori rispetto a quelli di un estratto autentico, è probabile che il produttore abbia aggiunto della vanillina sintetica.

Se invece si presentano valori moderati di vanillina, potassio, azoto e fosfato in un estratto, significa con molta probabilità che è stato fatto con una ridotta quantità di baccelli.

La struttura e le proprietà aromatizzanti della vanillina derivata dai baccelli o preparata sinteticamente da lignina, eugenolo, guaiacolo o frazioni del petrolio, sono le stesse.

Ciò che distingue invece la vanillina estratta dai baccelli da quella prodotta sinteticamente da lignina, eugenolo o guaiacolo, è il diverso rapporto tra due isotopi del carbonio come il C_{13} e il C_{12} .

Nelle piante, il frazionamento degli isotopi del carbonio avviene durante la fotosintesi per via della fissazione di anidride carbonica.

Le piante fissano l'anidride carbonica attraverso una delle seguenti vie metaboliche: sintesi di Calvin, via metabolica di Hatch-Slack o via metabolica CAM, ognuna delle quali produce prodotti naturali con differenti rapporti C_{13}/C_{12} .

La maggior parte delle piante utilizzano la sintesi di Calvin, ma nella vaniglia invece la fissazione dell'anidride carbonica avviene tramite la via CAM la quale arricchisce la vanillina con l'isotopo C_{13} .

Per esempio, il grado di incorporazione complessiva del C_{13} , che si verifica naturalmente, confrontato con il valore del C_{13} della PPB (delta Pee Dee Belemnite), per campioni di vanillina e 4-idrossibenzaldeide isolati da *Vanilla planifolia* cadono all'interno di un range caratteristico (circa -21.0 per la vanillina).

La formula usata è: δC_{13} del campione = $\left\{ \left[\frac{(C_{13}/C_{12})_{\text{del campione}}}{(C_{13}/C_{12})_{\text{PDB}}} \right] - 1 \right\} * 1000$

Questo range di valori invece, è ben distinto per campioni di vanillina che sono state prodotte dalla degradazione di lignina, o chimicamente da combustibili fossili, in cui l'anidride carbonica non è fissata dal metabolismo CAM (i valori in questo caso sono compresi tra -25 e -37).

Campioni di Vanillina prodotti con altri mezzi, per esempio per fermentazione microbica o tramite ingegneria metabolica nelle piante (o microbi), o per altre vie enzimatiche, visualizzeranno valori di C_{13} che riflettano le vie metaboliche coinvolte e l'origine della materia prima (per esempio, acido ferulico derivato da fotosintesi C3, come nella crusca di frumento o di barbabietola, o derivato dalla fotosintesi C4, come nel mais).

Questo illustra il potenziale di queste misurazioni nell'esplorazione e confronto delle vie metaboliche.

D'altro canto, dal punto di vista dell'autenticazione, la disponibilità di dati isotopici circa vanilline naturali e sintetiche fornisce i mezzi per scoprire possibili frodi.

Inoltre una tecnica usata per l'individuazione dell'origine geografica dei baccelli tramite la vanillina è quella del frazionamento isotopico naturale nel sito specifico grazie alla risonanza magnetica nucleare (SNIF-NMR). Questa tecnica misura la naturale sostituzione, in alcune molecole naturali, dell'idrogeno da parte del suo isotopo: il deuterio; inoltre è usata anche per accertare la qualità e l'origine di alcuni vini determinando il rapporto deuterio/idrogeno nel naturale sito specifico dell'alcol e confrontare questo dato con dati di vini di origine conosciuta.

Questa tecnica si è rivelata essere utile anche per provare l'autenticità dei baccelli di vaniglia determinando il rapporto deuterio/idrogeno nei cinque siti specifici della vanillina con la tecnica della risonanza magnetica nucleare (NMR). I rapporti di deuterio/idrogeno di vanillina naturale e quella di sintesi, a partire da guaiacolo o lignina, variano a seconda del fatto che processi chimici fisici o biologici possono arricchire alcune materie di deuterio come anche impoverirne altre.

Le piogge ai tropici, dove cresce la vaniglia, sono relativamente ricche di deuterio (160 ppm). La concentrazione di deuterio decresce gradualmente man mano che ci si allontana dall'equatore verso i poli Nord e Sud. La pioggia (neve) al polo sud, per esempio, presenta una concentrazione di 90 ppm. Le piante quindi assorbono l'acqua delle piogge contenenti diverse concentrazioni di deuterio in base a dove crescono.

A causa di questo fattore, assieme ai diversi processi biochimici delle varie piante, avviene fino ad un certo livello un arricchimento di deuterio in un sito specifico su varie molecole. Le molecole di vanillina provenienti da diverse aree geografiche avranno differenti rapporti di deuterio/idrogeno su sito specifico.

Quindi, la misura del rapporto deuterio / idrogeno su tutti e cinque i siti della molecola di vanillina può rivelare con precisione la sua origine.

Un ampio database su più molecole di vanillina provenienti da diverse fonti naturali e sintetiche devono essere preparati per poter utilizzare questa tecnica in modo efficace.

8.1 Biosintesi di vanillina

Il prezzo elevato dell'aroma di vaniglia estrattiva e l'interesse sempre crescente dei consumatori verso aromi naturali sta stimolando le industrie del settore ad individuare nuove strategie per produrre vanillina naturale da fonti naturali attraverso le biotrasformazioni. Le biotrasformazioni sono reazioni organiche che utilizzano catalizzatori biologici. Questi biocatalizzatori possono essere cellule o enzimi e vengono utilizzati in condizioni molto differenti: liberi/immobilizzati, in fase acquosa/in sistemi bifasici.

Il vantaggio principale che deriva dall'impiego di questi processi bioproduttivi è rappresentato dal fatto che, secondo le attuali normative promulgate in campo alimentare dalla Comunità Europea e dagli Stati Uniti (Code of Federal Regulation, 1993), gli aromi ottenuti mediante biotrasformazione di substrati presenti in natura sono a tutti gli effetti equiparati a quelli naturali.

La vanillina ottenuta attraverso metodologie biotecnologiche, a partire da substrati naturali come l'acido ferulico, ha quindi il duplice vantaggio di avere costi di produzione notevolmente più contenuti rispetto all'aroma estratto dalla *Vanilla planifolia*, pur essendo a tutti gli effetti equiparata a quest'ultimo.

Le biotrasformazioni di composti disponibili a basso costo in altri a più elevato valore aggiunto, quale la conversione di acido ferulico in vanillina, sono interessanti applicazioni delle biotecnologie.

Esse costituiscono anche un importante via per la valorizzazione di risorse naturali o scarti dell'industria agroalimentare, in quanto consentono la conversione di loro costituenti in prodotti naturali di interesse commerciale. Quando poi i prodotti ad elevato valore aggiunto vengono generati dalla bioconversione di componenti di scarto persistenti nell'ambiente o inquinanti, i vantaggi dell'approccio indicato, in termini sia economici che ambientali, sono ancora più evidenti.

Produzione per via enzimatica

Diversi autori hanno descritto l'uso di preparazioni enzimatiche contenenti β -glucosidasi per ottenere rilascio di vanillina dai baccelli di vaniglia come valida alternativa al processo convenzionale di cura. Enzimi, anche di origine microbica, possono essere usati per produrre vanillina tramite biotrasformazione di molecole derivate da altre piante.

Ad esempio, una diossigenasi ricavata da *Pseudomonas* TMY1009 catalizza la scissione dell'isorapotina, una sostanza presente nella corteccia di abete rosso, ed esteri di alcol coniferilico che rappresentano il substrato per una lipossigenasi di soia da cui si ottiene vanillina.

Nel 2001 altri studi utilizzarono la vanillil alcol ossidasi (VAO) di *Penicillium paucimobilis* per bioconvertire in vanillina la capsaicina, il principale componente responsabile del gusto piccante del peperoncino rosso; od il cresolo, ottenuto mediante riscaldamento del legno o del catrame di carbone.

La conversione del cresolo avviene in due fasi: prima l'enzima VAO catalizza l'idrossilazione del cresolo ad alcol vanillico e poi l'alcol vanillico prodotto viene ossidato a vanillina dallo stesso enzima.

La capsaicina è un altro substrato dell'enzima VAO ed essendo una molecola facilmente reperibile e a basso costo rappresenta un valido substrato per la produzione di vanillina.

Impiego di cellule o tessuti vegetali come biocatalizzatori

La possibilità di utilizzare cellule o tessuti vegetali di vaniglia per la produzione di vanillina e dei relativi composti aromatici è stata largamente sfruttata negli ultimi anni.

L'utilizzo di colture di cellule o tessuti vegetali per la produzione di aromi, è basata sulle loro singolari capacità genetiche e biochimiche. Ogni cellula della pianta di vaniglia contiene infatti le informazioni genetiche necessarie per la sintesi dei vari composti chimici (o loro precursori) che costituiscono l'aroma naturale.

In linea di massima queste colture hanno il potenziale di produrre alcuni dei circa 200 composti che si osservano essere presenti nei baccelli trattati di *Vanilla planifolia*.

Per allestire colture cellulari sono impiegate cellule di *V. planifolia*, prelevate da diversi organi della pianta come radici aeree, foglie e steli. L'idea è quella di somministrare intermedi delle vie metaboliche affinché vengano biotrasformati nel composto di interesse ed è stato provato l'utilizzo di inibitori di vie biosintetiche che non portano al composto desiderato.

I principali fattori che influenzano la produzione di vanillina in colture cellulari di *V. fragrans* sono la natura e la concentrazione dei precursori dei componenti della vaniglia che vengono aggiunti al terreno.

L'aggiunta di acido ferulico e fenilalanina determinano un lieve incremento della produzione di vanillina, mentre aggiungendo alcol vanillico al terreno si osserva un significativo aumento del contenuto in vanillina.

Gli aspetti negativi di queste strategie produttive sono la bassa stabilità delle linee cellulari, la scarsa velocità di crescita, nonché le limitate rese produttive, problemi che a tutt'oggi rendono queste metodiche poco competitive per la sintesi di biovanillina rispetto all'impiego di biocatalizzatori microbici.

Impiego di biocatalizzatori microbici

Maggior successo hanno ottenuto i processi di fermentazione che utilizzano dei microrganismi come *E. coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus fusiformis* e altri producendo vanillina a partire dall'acido ferulico o dall'eugenolo, ad un costo di 1000\$ al kg. Dovrebbe essere possibile, almeno in alcuni paesi, vendere questa vanillina come "naturale" ad un prezzo di 2000\$ al kg.

É possibile anche modificare geneticamente dei microrganismi per produrre la vanillina in quantità elevata, come già succede per molte altre molecole, ma per ora questa possibilità non è stata esplorata a fondo.

Un grande numero di microrganismi come batteri, funghi e lieviti sono stati impiegati per la produzione di vanillina a partire da precursori fenilpropanoidi come, l'eugenolo, l'isoeugenolo, l'acido ferulico, la vanilamina, gli alcoli coniferilico, vanillico e veratrilico etc.

Lo schema mostra alcuni batteri lieviti e funghi che possono essere utilizzati per ottenere vanillina e acido vanillico a partire da vari precursori.

Microrganismi coinvolti nella biotrasformazione di composti fenilpropanoici a molecole caratterizzanti

l'aroma vaniglia:

Microrganismo	Substrato	Prodotto
<i>Alcaligenes paradoxus</i>	Acido ferulico	Vanillina
<i>Aspergillus niger</i>	Acido ferulico	Vanillina
<i>Brettanomyces anomalus</i>	Acido ferulico	Vanillina
<i>Fomes fomentarius</i>	Acido ferulico	Vanillina
<i>Haematococcus pluvialis</i>	Acido ferulico	Vanillina
<i>Nocardia</i> spp	Acido vanillico	Vanillina
<i>Polyporus versicolor</i>	Acido ferulico	Vanillina
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Acido ferulico	Vanillato
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Acido ferulico	Vanillina
<i>Spirulina platensis</i>	Acido ferulico	Vanillina
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	Eugenolo	Vanillina
<i>Pseudomonas</i> spp	Eugenolo	Vanillina
<i>Serratia</i> spp	Eugenolo	Vanillina
<i>Arthobacter globiformis</i>	Isoeugenolo	Vanillina
<i>Serratia marcescens</i>	Vanillina	Vanillato
<i>Streptomyces viridisporum</i>	Vanillina	Vanillato
<i>Penicillium simplicissimum</i>	Alcol vanillico	Vanillina
<i>Aspergillus niger</i>	Vanillilammina	Vanillina
<i>Proteus vulgaris</i>	m-metossitirosina	Vanillina
<i>Brettanomyces anomalus</i>	Acido caffeico	Vanillina
<i>Brettanomyces anomalus</i>	Acido p-cumarico	Vanillina

Tutti i microrganismi che sono stati utilizzati come biocatalizzatori per la produzione di vanillina, ossidano rapidamente il prodotto ad acido vanillico, il quale successivamente viene demetilato ad acido protocatetico o decarbossilato a guaiacolo.

La notevole reattività della vanillina fa sì che eserciti effetti tossici nei confronti di molti microrganismi, per questo raramente si accumula e viene generalmente convertita in prodotti meno tossici come alcol vanillico o acido vanillico.

9. Applicazioni gastronomiche della Vaniglia

9.1 La pasticceria e altre preparazioni dolci

La vaniglia viene impiegata, in tutte le sue forme, soprattutto in pasticceria e nei prodotti da forno.

Quest'aroma infatti costituisce un ingrediente essenziale per le basi di pasticceria e le creme di farcitura.

Queste sono spesso preparate a base di uova e l'aggiunta di vaniglia permette di coprire l'odore di mucido.

Un'altra preparazione di pasticceria che richiede la vaniglia sono le glasse; nelle ricette di solito la si trova sotto forma di aroma e serve per fare dei rivestimenti o decorazioni.

Tuttavia, le creme di farcitura sono il campo di applicazione dove la vaniglia risulta necessaria. La troviamo infatti nella Crema al caffè, Creme Caramel, nella Crema al mascarpone qualora non si vogliano usare liquori, nella Crema Inglese ma soprattutto nella Crema pasticcera.

Un altro dolce dove viene impiegata la stecca di vaniglia è la Bavarese. Si tratta di una crema sempre fredda a base di uova legate con colla di pesce e panna montata a cui si aggiungono altre farciture e decorazioni.

Il Soufflé poi è un dolce delicato che prevede l'uso del baccello di vaniglia.

Il soufflé alla vaniglia è l'impasto base per altre varianti di questo dolce come il soufflé al cioccolato, fragole, arancia o alle castagne col cacao.

Per quanto riguarda la pasticceria secca, invece, la vaniglia può essere usata sotto forma di zucchero vanigliato per la preparazione di frollini e pasticcini vari.

In gelateria invece il gelato alla vaniglia solitamente costituisce la base per molti gusti oltre che per quello alla vaniglia.

Nella preparazione di alcuni cocktails internazionali è possibile fare delle varianti alle ricette come ad esempio il Daiquiri o il Martini Cocktail aggiungendo parte del baccello.

Pasta Frolla con vanillina

Ingredienti:

200 gr di farina 00

100 gr di burro ben freddo e a cubetti

90 gr di zucchero

3 tuorli d'uovo sbattuti

pizzico di sale

buccia grattugiata di un limone o vanillina

Fate con la farina una fontana e mettete al centro il burro freddo a cubetti. Con le punta delle dita impastate rapidamente fino ad ottenere delle briciole di burro e farina. Con l'impasto di briciole riformate la fontana e mettete al centro i tuorli, il sale, lo zucchero e la vanillina. Amalgamate bene gli ingredienti

lavorandoli velocemente fino ad ottenere un composto elastico e compatto. Avvolgetelo con della pellicola trasparente e fatelo riposare in frigorifero per un ora. Trascorso questo tempo la vostra pasta frolla sarà pronta per essere utilizzata.

Crema pasticcera

Ingredienti:

175 grammi di zucchero

6 tuorli d'uovo

50 g farina

½ litro di latte

1 stecca di vaniglia

un pizzico di sale

Scaldate il latte sino all'ebollizione e unite la stecca di vaniglia tagliata in due per il lungo.

Lasciate riposare coperto per una trentina di minuti. Battete in una casseruola i tuorli con lo zucchero e un pizzico di sale, unite la farina e, sempre battendo, il latte (che intanto si sarà raffreddato). Mettete sul fuoco a calore moderatissimo e cuocete finché la crema è pronta (deve addensarsi bene, senza arrivare a bollire).

Soufflé alla vaniglia

Ingredienti:

2 dl di latte

50 g di zucchero

mezzo baccello di vaniglia

35 gr di farina

burro

3 tuorli e 4 albumi

un pizzico di sale

Fate bollire poco più della metà del latte con lo zucchero e un pizzico di sale. Aggiungete la vaniglia e lasciate profumare per un quarto d'ora. Amalgamate, nel latte che vi resta, la farina mescolando bene.

Rimettete sul fuoco il latte dopo aver tolto la vaniglia e aggiungetevi, poco per volta, la farina diluita.

Lasciate bollire 2-3 minuti, mescolando: dovrete ottenere un composto fluido. Lasciatelo raffreddare un po'. Sempre mescolando aggiungete, uno ad uno, i tuorli e infine quando il composto sarà ben freddo, le chiare montate a neve. Versare il composto in vari stampini da soufflé imburrati e spolverizzati di zucchero fino a metà. Mettere in forno a 180 °C per mezz'ora senza mai aprire. Il segreto della riuscita di un soufflé sta negli albumi che devono essere ben montati a neve e incorporati al composto con molta delicatezza.

Bavarese

Ingredienti:

10 gr colla di pesce

300 ml di latte

350 ml di panna fresca

5 tuorli

mezzo baccello di Vaniglia

120 gr di zucchero

Per preparare la bavarese iniziate mettendo a mollo la colla di pesce in acqua fredda. In una ciotola sbattete i tuorli con lo zucchero con una frusta elettrica fino ad ottenere un composto chiaro e spumoso. Tagliate la stecca di vaniglia a metà per il lungo e ponetela in infusione nel latte, che porterete a sfiorare l'ebollizione. Quando il latte avrà quasi raggiunto l'ebollizione incorporatelo a filo al composto di uova e zucchero, avendo cura di farlo passare attraverso un colino per rimuovere la stecca di vaniglia ed eventuali residui.

Mescolate bene e riportate il composto sul fuoco dolce, mescolando fino a che avrà raggiunto la temperatura di 80/82°C. A questo punto togliete dal fuoco e incorporate la colla di pesce ben strizzata. Mescolate fino a che la colla di pesce non sarà completamente sciolta, quindi raffreddate il composto ponendolo a bagnomaria in una ciotola più grande contenente acqua fredda e cubetti di ghiaccio. Quando la crema si sarà raffreddata montate la panna fresca fino a che sarà "semimontata", deve quindi iniziare a diventare spumosa ma non troppo solida. Incorporate la panna semimontata alla crema con una spatola facendo movimenti delicati dal basso verso l'alto per non farla smontare; quando la panna sarà completamente amalgamata e il composto liscio e omogeneo, ponete il tutto in uno stampo bagnato con dell'acqua. Ponete la bavarese in frigorifero per almeno 5 ore prima di sformarlo. Per facilitare l'operazione immergete lo stampo per pochi secondi in acqua bollente prima di capovolgerlo.

Mousse al cioccolato e aroma di vaniglia

Ingredienti:

10 cucchiaini di acqua

3 cucchiaini di burro

500 gr di cioccolato fondente

400 ml di panna da montare non zuccherata

4 tuorli

1/2 baccello di Vaniglia

3 cucchiaini di zucchero

Mentre facciamo fondere il cioccolato a bagnomaria, sbattiamo molto bene lo zucchero con i tuorli d'uovo fino ad ottenere una crema quasi bianca.

Quando il cioccolato si è fuso, aggiungiamo il burro e l'acqua, amalgamiamo bene il tutto fino ad ottenere un composto liscio. Spegliamo il fuoco e aggiungiamo la crema di tuorli e zucchero così che i tuorli dell'uovo si cuociano nel calore del cioccolato. Facciamo raffreddare il tutto a temperatura ambiente.

Nel frattempo che il cioccolato si raffredda, tagliamo per il lungo la bacca di vaniglia e con un coltello tiriamo via il suo contenuto e aromatizziamoci gli albumi che poi andremo a montare a neve fermissima. Montiamo anche la panna.

Mescoliamo il cioccolato fuso con la panna montata e gli albumi montati a neve. Amalgamiamo molto bene e ripartiamo nei bicchieri. Decoriamo con una granella di cioccolato.

9.2 I prodotti da forno

Nelle industrie che producono prodotti da forno, l'aroma vaniglia, oltre ad essere usato negli impasti dei biscotti, sotto forma di vanillina, può essere usato nella produzione di creme alla vaniglia per esempio per la farcitura dei wafer. In questo caso possono essere usati, al posto della vanillina, prodotti come l'estratto o l'aroma al fine di offrire al consumatore un prodotto nettamente migliore.

Nei prodotti da forno, quindi, è bene porsi la domanda se usare vaniglia o vanillina, in quanto nel 1995 una rivista di cucina americana, *Cook's illustrated*, nota per il suo approccio scientifico e rigoroso alla cucina, ha effettuato un test in cieco che ha fatto scalpore nell'ambiente gastronomico statunitense. L'intento era di capire se si potesse distinguere l'estratto di vaniglia dalla vanillina in prodotti da forno come biscotti e torte. Il panel di assaggiatori era composto anche da pasticceri e Chef professionisti. Ebbene, gli esperti non sono stati in grado di distinguere la vanillina dalla vaniglia. Il test ha sorpreso in molti, increduli del risultato. Il test è stato replicato nel 2003 dando gli stessi risultati. Nel 2009 è stato ripetuto ancora una volta aggiungendo al test anche dei prodotti che non raggiungono alte temperature (un budino) o addirittura aggiungendo vaniglia o vanillina al latte da bere. Nel latte la differenza è lampante e la vaniglia è in testa alle preferenze. Dato che la vaniglia contiene altre molecole aromatiche che rendono più complesso e piacevole l'aroma, il risultato non stupisce. Anche nel budino la differenza si può sentire ma molto meno che nel latte. Nelle torte non c'è praticamente differenza mentre nei biscotti addirittura la vanillina è risultata in testa alle preferenze. Questi risultati si spiegano probabilmente perché quei composti aromatici che, assieme alla vanillina, rendono speciale la vaniglia sono molto volatili o si decompongono in fretta con il calore e quindi nelle preparazioni da forno, dove la temperatura è alta, vengono rapidamente persi col calore. È quindi perfettamente inutile in quei casi usare la più costosa vaniglia.

9.3 Piatti salati con la vaniglia

Contrariamente a quello che si può pensare, la vaniglia trova spazio in cucina anche in alcuni piatti salati.

In queste preparazioni gastronomiche, la vaniglia contribuisce alla complessità aromatica della pietanza, senza conferire note dolci, come erroneamente si può pensare. L'uso della vaniglia nei piatti salati fa parte della cucina creativa o etnica, un po' meno di quella tradizionale. La possiamo aggiungere al pesce, ad alcune verdure e anche alle carni ma in questo caso le ricette sono di cucina etnica in particolar modo quella orientale e africana.

Si possono trovare ricette che usano la vaniglia nella marinatura del pesce, o in accompagnamento ad alcuni crostacei come mazzancolle o gamberi o molluschi come le capesante.

Per quanto riguarda le verdure, la vaniglia può essere usata assieme agli asparagi in un risotto o nella preparazione di un purè di patate e vaniglia.

Risotto con asparagi e vaniglia

Ingredienti:

300 gr di riso

300 gr di asparagi (già privati della parte dura del gambo)

1 scalogno

brodo vegetale q.b.

1 baccello di vaniglia

olio extra vergine d'oliva

sale

pepe

Soffriggete in un po' di olio lo scalogno. Unite gli asparagi tagliati a pezzetti e lasciate da parte qualche punta per la decorazione finale. Fateli insaporire qualche minuto. Unite i semi del baccello di vaniglia e il riso, fatelo tostare, poi portate a cottura con il brodo. Quando il riso sarà al dente aggiungete le punte degli asparagi. Una volta cotto lasciatelo riposare qualche minuto e servite.

Purè di patate alla vaniglia

Ingredienti:

1 kg. di patate

1 baccello di vaniglia

2 dl. di panna liquida

100 g. di burro

sale e pepe q.b.

Lavate le patate, poi lessatele in acqua bollente, fino a quando la lama di un coltello entrerà senza problemi (circa 25/30 minuti). Scolatele, pelatele e passate allo schiacciapatate o al passa verdura. Aprite a metà la bacca di vaniglia e versare il contenuto sulle patate. Unire anche la panna e il burro. Salate e pepate e lavorate il tutto con un frusta fino ad ottenere un composto soffice ed omogeneo. Servite subito ben caldo.

Rana pescatrice con salsa al limone, miele e vaniglia

Ingredienti:

600 gr di rana pescatrice

2 zucchine

2 carote

8 asparagi

1 porro

il succo di un limone e mezzo

2 cucchiaini di miele

1 cucchiaino di maizena

olio evo

1 baccello di vaniglia

sale

pepe

Fate la salsa portando a bollore il succo di limone, il baccello di vaniglia aperto e il miele. Legate la salsa con un cucchiaino di maizena, aggiungetene ancora se volete una salsina più densa. Con un pelapatate tagliate a fettine sottilissime le verdure, cuocetele sulla piastra o sulla bistecchiera in ghisa e conditele con un po' di olio, sale e pepe. Cuocete il pesce in una padella con l'olio e aggiustate di sale e pepe.

Impiattare il pesce con sopra la salsa e le verdure.

9.4 Cucina etnica

Nella cucina etnica, specialmente quella orientale, africana ma anche in quella messicana, possiamo trovare l'uso della vaniglia. Il "flan de vanilla" è un dolce tipico della cucina messicana, che potremmo definire anche come la controparte messicana del nostro budino. Questo flan di vaniglia è un dolce molto semplice, sia nel gusto che nella preparazione, ma rimane allo stesso tempo molto gustoso, aromatico e profumato.

Nella cucina egiziana la troviamo in alcuni dolci, mentre in quella senegalese la vaniglia è presente in una bevanda tipica chiamata *Bouie*. Questa bevanda è fatta con la polpa del frutto di *baobab* mescolata con un

po' di acqua e di latte. È consumata fredda e può essere aromatizzata con estratti di vaniglia, cannella o fiori d'arancio. Contiene molti proprietà nutritive e terapeutiche, è ricca di vitamina C.

Più in generale nelle cucine dell'Africa Orientale e Meridionale (Kenya, Tanzania, Sudafrica e Madagascar) la vaniglia accompagna altre spezie come chiodi di garofano, zenzero, cannella e noce moscata.

Flan de vanilla

Ingredienti:

1 scorza di ½ arancia

1 stecca di Cannella

500 ml di Latte fresco intero

1 scorza di 1/2 limone

1 cucchiaino di maizena

2 tuorli

1 bustina di Vanillina

150 gr di zucchero

Mettete in una ciotola i due tuorli d'uovo, lo zucchero, la vanillina, la maizena e un paio di mestoli di latte freddo (prendetelo dai 500 ml); sbattete bene il tutto con una frusta. Ponete il resto del latte sul fuoco, aggiungete la stecca di cannella, la scorza di arancia e limone e portate lentamente ad ebollizione; togliete a questo punto la stecca di cannella e le scorze degli agrumi filtrando il latte, quindi versate il composto di uova e zucchero nel latte mescolando con una frusta. Mettete il composto ottenuto sul fuoco e, mescolando continuamente, portatelo a sfiorare l'ebollizione, dopodiché spegnete il fuoco e versate il composto in 6 stampini, filtrandolo attraverso un colino a maglie strette. Lasciate raffreddare il flan a temperatura ambiente e poi riponete gli stampi in frigorifero a raffreddare per almeno 2 ore. Al momento di servire il flan cospargetelo con della salsa caramello e con dei filetti di scorza d'arancia.

10. Test di identificazione

Materiali e metodi:

Al fine di testare la capacità di riconoscere diverse forme dell'aroma vaniglia, si è proceduto tramite un panel test composto da 22 panelisti. Ai vari giudici è stato posto a giudizio della vanillina per uso domestico, dell'aroma vaniglia, e dell'estratto di vaniglia Bourbon ad uso industriale.

Test di identificazione:

22 panelisti non addestrati sono stati sottoposti ad un test di riconoscimento dell'aroma di vaniglia. Sono state presentate 3 tipologie di aroma vaniglia:

A- Estratto naturale di baccello di vaniglia bourbon

B- Vanillina in fialetta, commercializzata dalla "Pane degli Angeli" comunemente utilizzata per la realizzazione di dolci casalinghi

C- Vanillina "Pane degli Angeli" in polvere.

Sin dall'inizio della prova sensoriale, si è evidenziata una certa difficoltà di identificazione dell'aroma vaniglia, il key factor.

Di seguito verrà descritta la percezione di questi aromi.

A: dolce, speziato, liquoroso, cereali, grasso, marsala, amaro digestivo, pungente, rhum, alcolico, balsamico, liquirizia, incenso, medicinale.

In effetti l'estratto naturale presenta una notevole complessità aromatica, di cui sono responsabili numerose molecole osmofore.

B: L'identificazione del campione B è risultata più semplice; molti panelisti infatti hanno riconosciuto l'aroma di vaniglia dei dolci realizzati a livello domestico. È stata rilevato qualche sentore di "chimico", mandorle, prodotti da forno. Il campione C è stato giustamente identificato come molto simile al B, anche se la percezione di vaniglia è risultata più delicata.

Come si evince da questo test, l'estratto naturale di vaniglia presenta un aroma dalle caratteristiche piuttosto lontane da quello a cui si è abituati, fino ad essere associato ad altri sentori.

Conclusioni:

La vaniglia è l'aroma più importante nel campo della pasticceria sia artigianale che industriale.

Dalle origini messicane, la coltivazione delle piante e la relativa produzione dell'aroma si sono diffuse rapidamente anche in altri paesi della zona tropicale; le nuove tecnologie sviluppatesi nel corso degli anni hanno portato alla produzione di diverse forme e prodotti in cui possiamo trovare questo aroma. Per quanto riguarda l'aspetto economico nel prossimo futuro ci si può aspettare che la Cina aumenterà la propria produzione sia di baccelli che di vanillina, ottenuta per via sintetica e per via microbica, date le alte rese registrate negli'ultimi anni.

E' dimostrato che per quanto riguarda le varietà dei baccelli, esse si distinguono principalmente per le quantità di vanillina contenuta e le diverse caratteristiche organolettiche che esprimono; in particolare la varietà Bourbon continua ad esser considerata superiore alle altre proprio per i suddetti motivi, oltre che per il metodo di trattamento dei baccelli che risulta essere migliore.

La vanillina inoltre, pur essendo il composto aromatico più abbondante non è totalmente essenziale per conferire l'aroma di vaniglia; infatti, in estratti con scarse quantità di vanillina, è la componente fenolica che contribuisce notevolmente al sapore e all'aroma ed è responsabile per gran parte del potere aromatizzante dell'estratto. Sono responsabili dell'aroma oltre alla componente fenolica anche altre frazioni volatili e non volatili come chinoni, terpenoidi, aminoacidi liberi, zuccheri liberi, acidi organici, resine. Per quanto riguarda la produzione di vanillina sintetica oggi la si ricava principalmente da guaiacolo, lignina o eugenolo, ed ha un costo equivalente ad un centesimo rispetto alla vanillina ricavata dai baccelli; per questo motivo e per una crescente tendenza del consumatore a preferire aromi naturali, si è cercato di produrre la vanillina tramite biotrasformazioni.

La vaniglia, infine, come si è visto può essere utilizzata, oltre che in pasticceria, anche in alcuni piatti salati con la possibilità di abbinarla a verdure varie o pesce come molluschi; nella cucina etnica invece trova spazio assieme ad altre spezie in piatti a base di carne. Storicamente a questa pianta e al suo aroma è sempre stata attribuita una sorta di funzione stimolante nei confronti dell'organismo e antisettica per quanto riguarda lo stomaco e l'apparato digerente in generale. Da recenti studi sappiamo invece che agisce come antidepressivo per della presenza di molecole affini ai feromoni umani.

Bibliografia

Ranavide, Arvind S. (1994). Vanilla-cultivation, curing, chemistry, technology and commercial products. In *Spices, Herbs and Edible Fungi*, Ed by Charalambous G. Elsevier, Amsterdam. 517-577

Nicholas J. Walton, Melinda J. Mayer, Arjan Narbad. Molecules of Interest: Vanillin. In *Science Direct Phytochemistry* 63 (2003) 505–515.

A. Perez-Silva , E. Odoux, P. Brat, F. Ribeyre, G. Rodriguez-Jimenes, V. Robles-Olvera, M.A. Garcia-Alvarado, Z. Gunata. GC–MS and GC–olfactometry analysis of aroma compounds in a representative organic aroma extract from cured vanilla (*Vanilla planifolia* G. Jackson) beans. In *Science Direct Food Chemistry* 99 (2006) 728–735.

F. Luziatelli. Produzione di vanillina “naturale” mediante l’uso di biocatalizzatori microbici. Tesi di dottorato in Biotecnologie degli alimenti. UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELLA TUSCIA DI VITERBO.

Antonia Monti Tedeschi. Il nuovissimo cucchiaino d’argento. Sesta edizione.

<http://bressanini-lescienze.blogautore.espresso.repubblica.it/2010/12/22/vaniglia-i-la-produzione/>

<http://bressanini-lescienze.blogautore.espresso.repubblica.it/2011/01/09/vaniglia-ii-laroma/>

<http://bressanini-lescienze.blogautore.espresso.repubblica.it/2011/03/07/vaniglia-iii-tra-vaniglia-e-vanillina/>

<http://bressanini-lescienze.blogautore.espresso.repubblica.it/2010/05/18/ritirata-vanillina-al-toluene/>

<http://faostat.fao.org/>

http://it.wikipedia.org/wiki/Vanilla_planifolia

<http://it.wikipedia.org/wiki/Vanillina>

<http://www.giallozafferano.it/>

<http://www.buttalapasta.it/>

<http://www.mangiarebene.com/>

<http://www.taccuinistorici.it>