



OICCE TIMES

Rivista di Enologia, Tecnica, Qualità, Territorio

NUMERO 56 - ANNO XIV - AUTUNNO 2013

Edizioni OICCE - via Corrado del Montefratto, 9 - 14053 Canelli (AT) - Autorizzazione del Tribunale di Asti n. 6/00 del 7/12/2000 - Poste Italiane s.p.a. - Spedizione in abbonamento postale - D.L. 353/2003 (conv. in L. 27/02/2004 n. 46), Art. 1 comma 1, DCB/CN - Trimestrale - In caso di mancato recapito restituire a Cuneo CP per inoltro al mittente - Contiene I.P.



Igiene delle barriques



Vino e territorio

**ORGANIZZAZIONE INTERPROFESSIONALE PER LA
COMUNICAZIONE DELLE CONOSCENZE IN ENOLOGIA**

VALORVITIS

Valorizzazione dei sottoprodotti della filiera vitivinicola per la produzione di composti ad alto valore aggiunto

Danila Amendola¹, Luca Fiori², Vera Lavelli³, Giorgia Spigno¹,
Luisa Torri⁴, Giuseppe Zeppa⁵

¹ Istituto di Enologia e Ingegneria Agro-Alimentare - Università Cattolica del Sacro Cuore - Piacenza

² Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale e Meccanica - Università degli Studi di Trento - Trento

³ DeFENS - Università degli Studi di Milano - Milano

⁴ Università degli Studi di Scienze Gastronomiche - Pollenzo (CN)

⁵ DISAFA - Università degli Studi di Torino - Grugliasco (TO)

Una grande quantità di sottoprodotti viene generata dalla filiera vitivinicola. Il loro valore commerciale è molto limitato e i costi di smaltimento sono elevati. È tuttavia possibile sviluppare una strategia integrata per il recupero di bucce, raspi, vinaccioli risultanti dai processi di vinificazione e distillazione per ridurre l'impatto ambientale e ottenere derivati ad alto valore aggiunto.

La filiera vitivinicola genera una quantità rilevante di sottoprodotti costituiti principalmente da bucce, raspi e vinaccioli che devono essere opportunamente smaltiti. In genere, i raspi vengono impiegati come fertilizzanti, le vinacce sono vendute alle distillerie per la produzione di alcool mentre dai vinaccioli sono estratti olio e acido tartarico.

Tuttavia il valore commerciale di tali prodotti è limitato ed insufficiente a coprire i costi di trasporto che le cantine devono sostenere. Inoltre, in questo modo, la fonte di polifenoli, olio, emicellulosa, lignina e cellulosa che i sottoprodotti rappresentano non viene adeguatamente valorizzata.

Scopo del progetto VALORVITIS (www.valorvitis.com; AGER, contratto n. 2010-2222) è sviluppare una strategia integrata di recupero dei sottoprodotti dei processi di vinificazione e distillazione, per ridurre l'impatto ambientale e ottenere derivati ad alto valore aggiunto, con conseguente significativo profitto per le aziende agro-alimentari delle regioni coinvolte (Piemonte, Lombardia e Trentino).

Il piano sperimentale del progetto,

riassunto in Figura 1, prevede la raccolta di sottoprodotti della vinificazione di sei differenti cultivar al fine di valutare l'influenza della variabile cultivar sulle proprietà chimiche, fisiche e funzionali dei prodotti ottenuti (farine di vinacce,

oli di vinaccioli, estratti fenolici). In particolare, sono state selezionate tre cultivar tipiche italiane (Barbera, Nebbiolo e Moscato) e tre cultivar coltivate a livello internazionale e sottoposte a processi di lavorazione differenti (Pinot

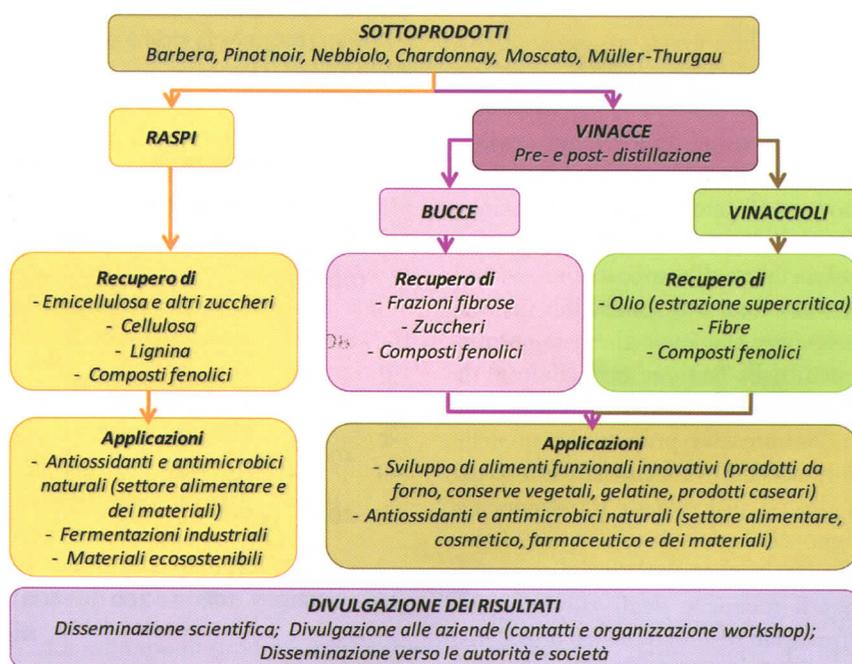


Figura 1 - Piano sperimentale del progetto VALORVITIS.

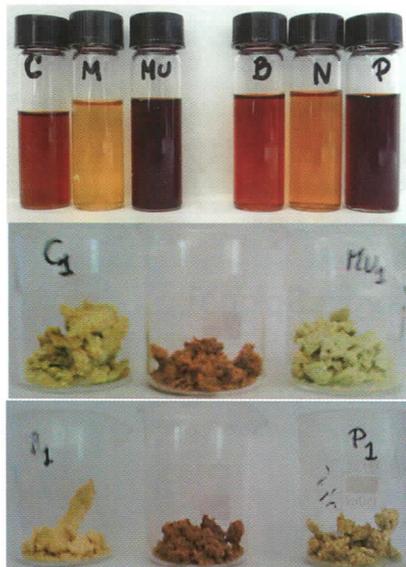


Figura 2 - Idrolizzati basici (in alto) e residui di cellulosa (al centro e in basso) ottenuti, nell'ordine, da raspi di Chardonnay, Moscato, Müller, Barbera, Nebbiolo e Pinot nero.

nero vinificato in bianco, Chardonnay e Müller-Thurgau.

I raspi e le vinacce sono stati raccolti da diverse cantine e distillerie, essiccati a 60 °C e macinati (bucce e semi separatamente) per ottenere frazioni fibrose che sono state sottoposte a caratterizzazione chimico-fisica e impiegate per l'utilizzo diretto (farine) o per la produzione di ingredienti e additivi per la produzione di alimenti funzionali.

Valorizzazione dei raspi

Negli ultimi anni diversi studi si sono focalizzati sul recupero delle diverse frazioni lignocellulosiche (emicellulosa, cellulosa e lignina) e sul recupero di composti antiossidanti e zuccheri fermentescibili (principalmente xilosio e glucosio, provenienti dalla frazione emicellulosa) da raspi d'uva.

Nel presente progetto i raspi delle sei varietà d'uva sono stati sottoposti a diversi processi di frazionamento lignocellulosico. Uno di questi comprendeva una prima fase di lavaggio per il recupero degli zuccheri non strutturali residui da succo d'uva, una fase di idrolisi acida per l'idrolisi della emicellulosa e una parte di lignina

acido solubile con rilascio di composti fenolici, una di idrolisi basica e decolorazione basica per l'idrolisi della lignina ed il recupero della cellulosa. La fase di lavaggio ha portato alla solubilizzazione di un 29-40% in peso dei raspi ed un recupero di zuccheri d'uva variabile tra l'1 ed il 12%. L'idrolisi acida ha consentito il recupero di tutto lo xilosio dei raspi e l'estrazione di una quantità di fenoli totali (circa 1 g/100 g di raspi) non significativamente differente per le diverse cultivar. Tuttavia, i liquor sono stati caratterizzati per l'attività antiossidante (con test radicalico ABTS) ottenendo risultati diversi in funzione della varietà (Nebbiolo e Moscato sono risultate le migliori, Chardonnay quella con la minore attività). Con l'idrolisi basica le sei cultivar hanno fornito rese di solubilizzazione notevolmente diverse (variabili dall'1 al 25%). Ad esempio i liquor di Moscato e Nebbiolo, più chiari, hanno rivelato un più basso contenuto di lignina e portato a residui di cellulosa più scuri per le maggiori impurezze di lignina (Figura 2).

Alla fine del processo di frazionamento sono stati raggiunti i seguenti recuperi di cellulosa (riferiti al contenuto iniziale dei raspi): 41-44% per le cultivar Chardonnay, Moscato, Müller e Pinot; 26 % per la Barbera e il 32% per il Nebbiolo.

Valorizzazione delle bucce

Recupero di estratti fenolici da bucce

Le bucce d'uva rappresentano un'ottima risorsa per l'estrazione e il recupero di composti fenolici antiossidanti con cui produrre ingredienti funzionali e additivi naturali per applicazioni alimentari.

In questo progetto le bucce, essiccate e macinate, sono state utilizzate per il recupero di fenoli utilizzando un'estrazione con solvente (etanolo acquoso al 60%) con un rapporto solido:liquido 1:8 (g/mL); temperatura 60 °C e durata 2 h in agitazione. Al termine dell'estrazione l'estratto liquido è stato separato per centrifugazione e i solidi riutilizzati per una seconda estrazione. I due estratti liquidi sono stati analizzati per il contenuto in composti fenolici totali (valutati mediante il saggio di Folin-Ciocalteu ed espressi come equivalenti di acido gallico, GAE), antocianine totali (solo sulle varietà a bacca rossa) e capacità antiossidante (test radicalico ABTS).

Confrontando i risultati degli estratti prodotti con varietà a bacca rossa, si è osservato che il maggior recupero di fenoli totali si è ottenuto dal Pinot nero (come prevedibile, data la vinificazione in bianco). In entrambe le estrazioni, tutte le varietà differivano significativamente per le rese di fenoli e antocianine.

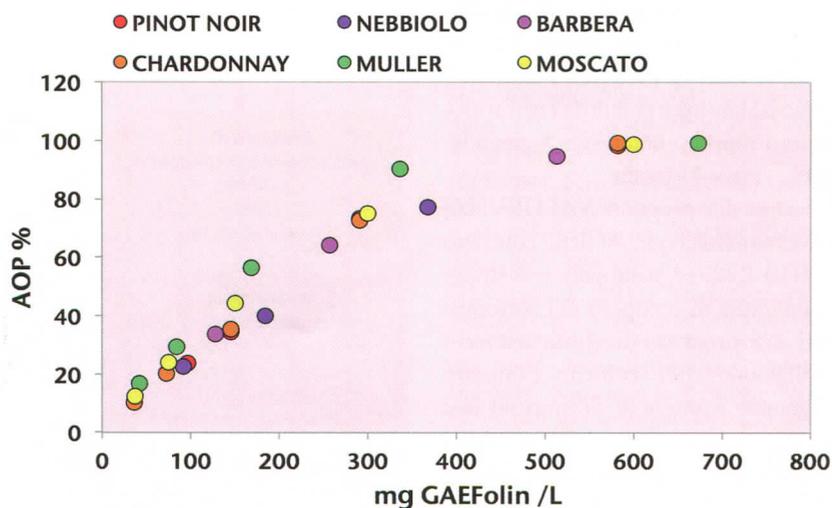


Figura 3 - Capacità antiossidante degli estratti (espressa come inibizione percentuale del radicale ABTS, AOP%) in funzione della concentrazione di fenoli totali (GAEFolin) e della varietà.

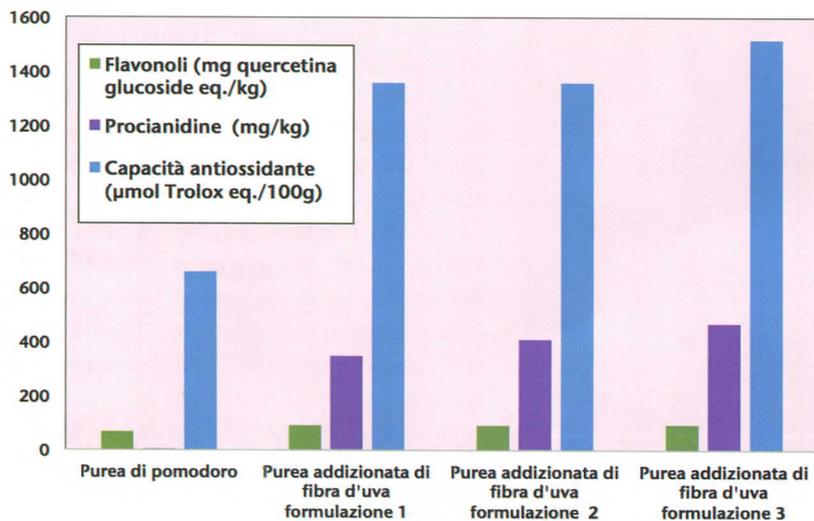


Figura 4 - Indici legati alla capacità antiossidante (contenuto in flavonoli, procianidine e capacità antiossidante valutata con test FRAP) della purea di pomodoro e di tre nuove formulazioni contenenti fibra d'uva bianca.

Per quanto riguarda le antocianine, la varietà Barbera, nota per il suo contenuto in antocianine, ha mostrato recuperi di antocianine 5 volte superiori a quelli di Pinot Nero e 10 volte superiori rispetto a quelli del Nebbiolo.

Confrontando, invece, i risultati per le varietà a bacca bianca (Chardonnay, Müller Thurgau e Moscato), non si sono osservate differenze statisticamente significative per il contenuto fenoli totali.

La capacità antiossidante rapportata alla concentrazione di fenoli totali (Figura 3), non ha mostrato nessuna differenza importante fra i diversi estratti.

Recupero di frazioni fibrose da bucce

Le bucce d'uva sono matrici fibrose definibili come fibra alimentare antiossidante "antioxidant dietary fiber" (ADF), termine che mette in evidenza la stretta associazione tra fibra e antiossidanti. Studi in vivo, per ora in numero limitato, hanno dimostrato che l'ingestione di bucce d'uva riduce il rischio di patologie cardiovascolari con maggior efficacia rispetto all'ingestione di fibre prive di antiossidanti.

Un obiettivo del progetto è di conseguire quello di recuperare frazioni fibrose dai sottoprodotti di vinificazione e di mettere a punto alcune

applicazioni alimentari. Per raggiungere questo traguardo è necessario superare diverse sfide. Lo sviluppo di nuove formulazioni pone come prima difficoltà la scelta della quantità ottimale di integrazione, una quantità significativa in termini nutrizionali, ma che non causi modificazioni sensoriali indesiderabili del prodotto. Inoltre è necessario modificare le condizioni di processo per permettere l'integrazione del nuovo ingrediente. In una prima fase di messa a punto si analizza l'impatto dell'aggiunta dei nuovi ingredienti e del processo tecnologico sui parametri tipici della qualità dell'alimento che veicola l'ingrediente; ciò permette lo sviluppo di alcune formulazioni.

Successivamente, è decisiva l'analisi sensoriale, che include sia studi di preferenza condotti su consumatori, sia studi del profilo sensoriale con un panel di assaggiatori addestrati. Infine, è interessante lo studio nutrizionale di alcune nuove formulazioni per verificare l'effettiva biodisponibilità dei composti dell'uva quando sono ingeriti insieme a matrici alimentari complesse.

Impiego in conserve vegetali

Lo sviluppo di prodotti nuovi, che abbiano "funzionalità" maggiori rispetto ai corrispondenti prodotti

convenzionali è un trend crescente nel settore delle conserve vegetali, ossia puree, nettari, succhi, etc.

In questa fase del progetto Valorvitis si è sviluppato un prodotto a base di purea di pomodoro e fibra d'uva bianca. Sono state messe a punto nove formulazioni aventi diversa granulometria della parte solida, ma gli stessi livelli di fibra (3%) e di antiossidanti (> 350 mg/kg di procianidine solubili, misurate dopo depolimerizzazione acida e > 70 mg/kg di flavonoli, misurati con HPLC-DAD). Per la stabilizzazione microbiologica, ai campioni è stato applicato un trattamento termico intenso e discontinuo in autoclave o, alternativamente, un riscaldamento rapido con microonde, simulando un processo ottimale e continuo. Gli antiossidanti apportati dalle bucce d'uva sono risultati stabili anche dopo il trattamento più intenso (recuperi > 80%). Nella Figura 4 si riportano come esempio alcuni indici legati al potere antiossidante delle nuove formulazioni. L'aggiunta delle frazioni fibrose ha avuto un effetto positivo anche sulla consistenza, ma ha causato un peggioramento del colore del prodotto, che è risultato decisamente il fattore più critico.

Le prove di assaggio dei campioni, condotte da un panel addestrato di assaggiatori, hanno evidenziato che le differenze tra le formulazioni messe a punto sono percepibili sensorialmente. La valutazione della preferenza, condotta successivamente con un numero elevato di consumatori, ha permesso di individuare che alcune formulazioni hanno ottenuto un buon punteggio relativamente al gradimento. Questi primi risultati suggeriscono che il settore delle conserve vegetali potrebbe rappresentare un ambito di valorizzazione dei residui di vinificazione.

Impiego in prodotti caseari

Un altro settore in cui è possibile l'applicazione delle bucce d'uva è quello lattiero caseario ed in particolare nella produzione di yogurt e



Figura 5 - Aggiunta della farina di Barbera alla cagliata durante la frugatura e formaggi addizionati di farina ottenuta dalle bucce essiccate di Barbera e Chardonnay.

formaggi. Si tratta di prodotti per i quali l'utilizzo di uva o vinacce e/o vino è già conosciuto (yogurt all'uva, formaggi "ubriachi") e che per l'ampia diffusione e consumo possono divenire interessanti vettori di fattori nutrizionali.

Per quanto concerne la produzione di yogurt, trattandosi di prodotti che non subiscono una sterilizzazione prima del consumo, si è resa necessaria la trasformazione delle farine ottenute dalle bucce essiccate in confetture che sono state sterilizzate in autoclave ed addizionate agli yogurt al momento del confezionamento. Le prove hanno interessato le bucce di Chardonnay (bucce bianche non fermentate, non aromatiche), Moscato (bucce bianche, non fermentate, aromatiche), Barbera (bucce rosse, fermentate, non aromatiche) e Pinot nero (bucce rosse, non fermentate, non aromatiche). I risultati preliminari ottenuti hanno evidenziato che le bucce dei vitigni rossi non si prestano a questo utilizzo portando a prodotti di scarsa qualità sensoriale mentre nel

caso delle bucce bianche si hanno prodotti sensorialmente gradevoli e caratterizzati da una interessante dotazione polifenolica e di fibre ed un incremento del potere antiossidante che passa dai 90 mg GAE/L ad oltre 130 mg GAE/L.

Nessun cambiamento significativo si evidenzia, invece, per quanto concerne l'acidità del prodotto o la sineresi né tantomeno sulla carica in batteri lattici che rimane uguale a quella dei prodotti non trattati anche dopo tre settimane di conservazione.

Nel caso dei formaggi (Figura 5), l'aggiunta delle farine è stata fatta direttamente nella cagliata al momento della messa in forma con una operazione di frugatura al fine di ridurre le perdite di prodotto. Le farine valutate sono state quelle di Chardonnay e di Barbera utilizzando differenti concentrazioni al fine di definire anche la percentuale massima di utilizzo. Dal punto di vista compositivo l'addizione ha determinato un incremento del potere antiossidante dei prodotti senza peraltro determinare variazioni significative nel processo di stagionatura. Buono altresì il gradimento dei consumatori soprattutto alle percentuali più basse di integrazione. Per entrambe le tipologie di prodotto, yogurt e formaggi, sono tuttora in corso nuove prove al fine di ottimizzare la forma e le modalità di integrazione.

Valorizzazione dei vinaccioli

I vinaccioli contengono un quantitativo d'olio variabile intorno al valor medio del 10%. L'olio di vinacciolo rappresenta un prodotto di nicchia, infatti in Italia non si trova nei supermercati bensì in negozi specializzati - al costo di circa 10 euro/litro - o in erboristeria - in bottigliette da 200 cc al costo di 30 euro/litro. L'olio di vinacciolo è ricco di acidi grassi insaturi (il linoleico ne costituisce circa il 70%) e presenta anche un significativo contenuto in antiossidanti naturali (come ad esempio tocoli).

Per le sue caratteristiche compositive, l'olio di vinacciolo trova utilizzo anche nel settore cosmetico in formulazioni anti-invecchiamento, contro l'azione dei radicali liberi.

La produzione di olio di vinacciolo è molto limitata. Normalmente vengono utilizzati vinaccioli recuperati a valle della distillazione: si raccoglie la vinaccia esausta di distillazione, la si essicca e, attraverso separazione meccanica, si recuperano i costituenti buccia e vinaccioli (eventualmente raspi).

I vinaccioli vengono, quindi, avviati ad estrazione, che può essere effettuata con solventi a base idrocarburica (esano ad esempio) o meccanicamente.

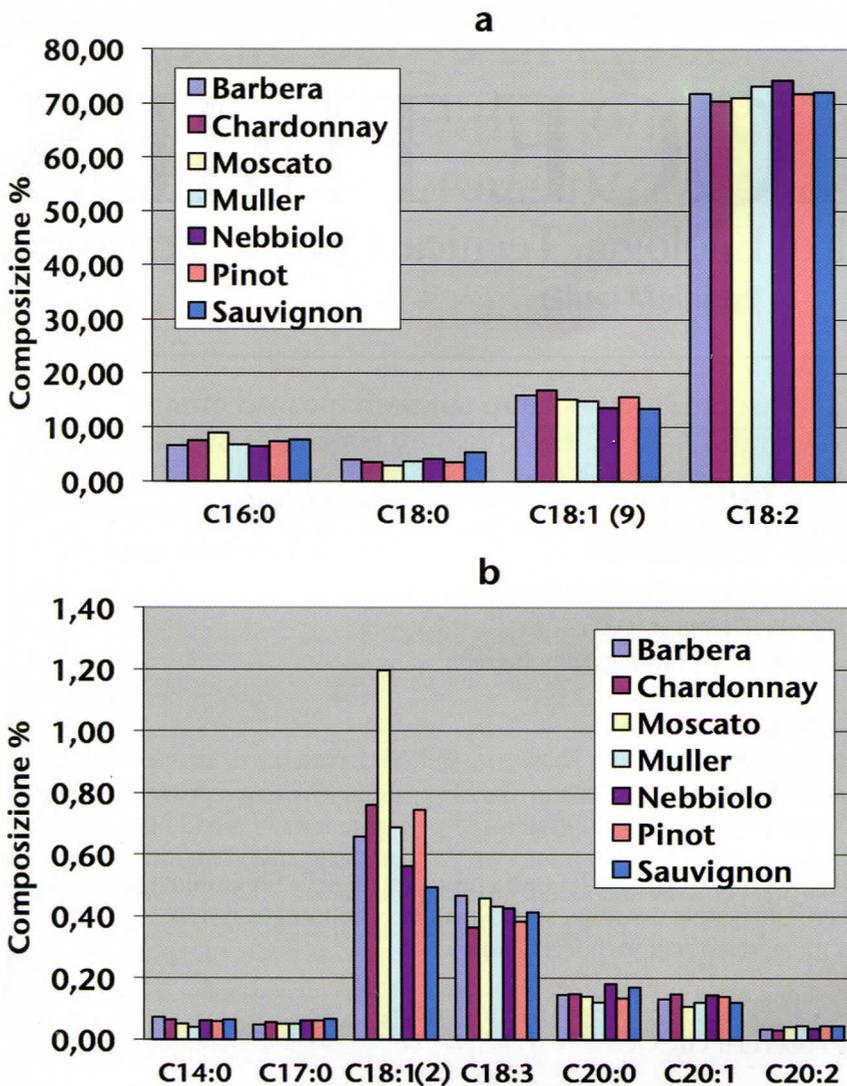


Figura 6 - Profilo in acidi grassi di olio di vinacciolo ottenuto per estrazione con CO_2 supercritica; a: costituenti principali; b: costituenti minoritari.

L'efficienza di estrazione caratteristica dell'estrazione con solvente è elevata (> 90%), mentre l'efficienza dell'estrazione meccanica è bassa (\approx 50%) a causa della natura dura e legnosa del vinacciolo e del suo ridotto contenuto in olio.

Nel presente progetto di ricerca sono in fase di valutazione due aspetti innovativi:

- la metodica di estrazione innovativa che fa uso di CO_2 ad alta pressione (estrazione in fase supercritica, SFE);
- la valutazione dell'influenza della cultivar (sulle 6 varietà precedentemente citate) su alcune caratteristiche peculiari dell'olio: profilo in

acidi grassi, profilo aromatico, contenuto in tocoferoli e tocotrienoli.

Prove di estrazione con solvente (n-esano) o estrazione meccanica sono state eseguite per confronto con la SFE.

Elenchiamo in seguito, i principali risultati finora ottenuti:

- l'estrazione via SFE, che permette di ottenere un olio di elevata qualità, può risultare promettente anche a livello economico grazie all'elevato valore di mercato dell'olio di vinacciolo;
- le rese in olio via SFE sono analoghe alle rese in olio via estrazione con esano e sono nel range 8 -12% (grammi di olio recuperato/100

grammi di vinaccioli);

il profilo in acidi grassi dell'olio via SFE e via estrazione meccanica è praticamente identico; piccole differenze si riscontrano confrontando tra loro oli di vinaccioli di diverse cultivar (Figura 6);

- il contenuto in tocoferoli e tocotrienoli è estremamente variabile con la cultivar d'uva;

- l'analisi della frazione volatile dei campioni di olio recuperati con SFE effettuata con naso elettronico ha evidenziato un differente e specifico profilo aromatico in funzione delle sei varietà di uva di origine. È stato individuato un raggruppamento dei campioni in tre cluster principali: uno rappresentato da oli di vinaccioli Barbera e Nebbiolo, uno da olio di Müller Thurgau, l'ultimo da oli di Chardonnay, Pinot Nero e Moscato.

Conclusioni

- Il lavoro svolto sino ad ora ha portato importanti risultati:

Lo studio sulle bucce e sui raspi delle diverse cultivar ha consentito di valutare l'influenza varietale sulle caratteristiche chimico-fisiche dei sottoprodotti e dei relativi estratti, il che consentirà, nella fase successiva del progetto, di ottenere ingredienti e/o additivi con una composizione standardizzata per una reale applicazione industriale.

- L'uso diretto, dopo semplice macinazione, delle bucce d'uva per la produzione di puree di pomodoro e formaggi ha permesso un aumento delle caratteristiche nutrizionali di tali prodotti grazie al maggior contenuto in fibre e composti antiossidanti. Inoltre, tali prodotti sono stati percepiti positivamente dal consumatore.

- Infine, l'estrazione in fase supercritica è risultata un interessante processo per il recupero dell'olio di vinaccioli, con rese d'estrazione paragonabili a quelle ottenibili mediante utilizzo di solventi chimici. Anche in questo caso la varietà dell'uva influenza le caratteristiche chimiche e aromatiche del prodotto finale.