

NUOVI PRODOTTI DALLA TRASFORMAZIONE AGROINDUSTRIALE DI FRUTTI DA COLTURE MEDITERRANEE E GESTIONE SOSTENIBILE DEI SOTTOPRODOTTI



QUADERNI CSEI Catania III serie vol. 27

NUOVI PRODOTTI DALLA
TRASFORMAZIONE AGROINDUSTRIALE DI
FRUTTI DA COLTURE MEDITERRANEE E
GESTIONE SOSTENIBILE DEI
SOTTOPRODOTTI

A cura di
SALVATORE BARBAGALLO; ALESSANDRA GENTILE

Catania, Aprile 2023



Centro Studi di Economia
applicata all'Ingegneria

95123 Catania, Via S. Sofia 100
c/o Dipartimento di Agricoltura
Alimentazione e Ambiente (Di3A)
Università degli studi di Catania

QUADERNI CSEI Catania III Serie vol.27

Nuovi prodotti dalla trasformazione agroindustriale di frutti da colture mediterranee e gestione sostenibile dei sottoprodotti

Testo stampato: ISSN 2038-5854

CD-ROM: ISSN 2239-0596

Realizzazione editoriale CSEI Catania www.cseicatania.com



Barbagallo, Salvatore <1956>

Nuovi prodotti dalla trasformazione agroindustriale di frutti da colture mediterranee gestione sostenibile dei sottoprodotti / Salvatore Barbagallo, Alessandra Gentile. - Catania : CSEI, 2023.
(Quaderni CSEI Catania. 3. serie ; 27)

1. Succi di frutta - Produzione.

I. Gentile, Alessandra <1963->.

663.63 CDD-23

SBNPal0364509

CIP - Biblioteca centrale della Regione siciliana "Alberto Bombace"

Indice

Introduzione	10
1. Il ruolo delle arance a polpa pigmentata (arance rosse), del melograno e del ficodindia per produzioni di succhi di elevata qualità	14
<i>A cura di A. Continella, A. Gentile, S. La Malfa</i>	
1. Arancio	14
1.1. Premessa	14
1.2. Caratteristiche botaniche	17
1.3. I gruppi varietali dell'arancio dolce	22
1.4. Il contesto produttivo	28
2. Melograno	32
2.1. Analisi della filiera	32
2.2. Inquadramento botanico	34
2.3. Principali varietà di interesse internazionale	36
2.4. Principali varietà di origine italiana	38
2.5. Biologia ed ecologia della coltura	41
3. Ficodindia	46
3.1 Inquadramento botanico	46
3.2. Caratteristiche botaniche	46
3.3. Superficie e produzione	48
3.4. Panorama varietale in Italia	49
3.5. Caratteristiche qualitative del frutto e del succo	51
2. Adattamento di macchine agrumarie per la trasformazione del ficodindia e del melograno	54
<i>A cura di M. Davella, S. Vitale.</i>	
3. Caratterizzazione di succhi, puree da ficodindia e melograno	67
<i>A cura di R. Palmeri, A. Todaro.</i>	
1. Determinazione del contenuto in composti antiossidanti di puree e concentrati da melagrana e ficodindia ento	67
2. Attività antiossidante di succhi concentrati di melagrana e ficodindia attraverso metodo ORAC	70

3 Caratterizzazione di succhi concentrati e sciroppi da melagrana, arancia e ficodindia per la formulazione di una bibita funzionale	72
3.1. Determinazione del contenuto di composti bioattivi, attività antiossidante e vitamina C dei succhi concentrati di arancia rossa, melagrana e ficodindia	72
3.2. Formulazione delle bibite	74
3.3. Determinazioni chimico-fisiche	75
3.4. Determinazione dei composti bioattivi, attività antiossidante e vitamina C	77
3.5. Analisi del colore	77
4. Individuazione di membrane idonee alla chiarifica e concentrazione dei succhi	84
<i>A cura di R. Timpone.</i>	
5. Produzione pilota di succhi concentrati a freddo	107
<i>A cura di R. Timpone.</i>	
6. Formulazione di bevande ad alto potere antiossidante con succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia	132
<i>A cura di C. Polara, R. Timpone.</i>	
7. Nuove confetture e gelatine da succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia	138
<i>A cura di M. Davella, B. Rosso.</i>	
8. Valutazione della shelf life di bevanda ottenuta da succhi di arancia, melograno e ficodindia	152
<i>A cura di A. Dattilo, G. Muratore, V. Rizzo.</i>	
9. Produzione di zucchero dal pastazzo di arancia	165
<i>A cura di F. Bono, R. Timpone.</i>	
10. Produzione di un estratto amicchito in polifenoli di arancia e utilizzo nella dieta animale	184
<i>A cura di R. Timpone.</i>	
11. Prove di laboratorio su oli essenziali per il disinquinamento da pesticidi	198
<i>A cura di M. Davella, R. Timpone.</i>	
12. Trattamenti naturali per la depurazione delle acque reflue agrumarie	218
<i>A cura di S. Barbagallo, S. Barresi, G.L. Cirelli, M. Ferrante, G. Giudice, Longo D, M. Milani.</i>	
1. Premessa	218

2. Impianti di trattamento sperimentali	219
2.1 Stagni di lagunaggio	219
2.2 Impianto di fitodepurazione multistadio a scala pilota	222
3. Metodologia	226
3.1 Acque reflue	226
3.2 Flussi di CO₂	227
4. Risultati	229
4.1 Trattamento dei reflui agrumari	229
4.1.1 Bacini di lagunaggio	229
4.1.2 Impianto di fitodepurazione a scala pilota	235
4.2 Flussi di CO₂	239
5. Conclusioni	242
13. Riuso agricolo di acque reflue agrumarie	244
<i>A cura di S. Barbagallo, A.C Barbera, S. Barresi, G.L. Cirelli, M. Milani.</i>	
1. Premessa	244
2. Impianti sperimentali	246
2.1 Impianto di mais	246
2.2 Impianto di riso e soia	249
3. Metodologia	252
3.1 Irrigazione	252
3.1.1 Mais	252
3.1.2 Riso e soia	253
3.2 Caratterizzazione chimico-fisica e microbiologica delle acque reflue irrigue	253
3.3 Rilievi dei caratteri morfobiometrici e della produttività	254
3.3.1 Mais	254
3.3.2 Riso e soia	254
3.4 Analisi statistica	254
4. Risultati	255
4.1 Acque irrigue	255
4.1.1 Stagione irrigua 2021 (mais)	255
4.1.2 Stagione irrigua 2022 (riso e soia)	255
4.2 Rilievi bioagronomici e produttività	256
4.2.1 Mais	256
4.2.2 Riso e soia	261
5. Conclusioni	267

Introduzione

Il presente volume riporta alcuni risultati del Progetto finanziato nell'ambito della Misura 1.1.5 del PO FESR 2014/2020 dal titolo “Nuovi prodotti dalla trasformazione agroindustriale di frutti da colture mediterranee e gestione sostenibile dei sottoprodotti”

- Medfruit.

Il progetto ha avuto i seguenti obiettivi:

- valorizzare la trasformazione industriale di succhi da colture mediterranee (arancia rossa, melograno e ficodindia) attraverso la realizzazione di nuovi prodotti (bibite, gel/confetture) ad elevato valore nutrizionale e salutistico;
- sviluppare nuovi sistemi di packaging per la commercializzazione dei nuovi prodotti derivati dai succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia;
- sviluppare e realizzare nuove macchine per l'estrazione di succhi da ficodindia e melograno attraverso adattamento e modifiche a macchine già in commercio per la trasformazione degli agrumi;
- mettere a punto tecniche per l'estrazione di zuccheri dal sottoprodotto “melasso di arancia” da impiegare nella produzione di alimenti (industrie dolciarie e gelatieri, bibite, ecc);
- eliminare la presenza di fitofarmaci dagli oli essenziali agrumari per estendere la quota di mercato nei paesi più industrializzati;
- recuperare dallo scarto solido dei depolpatori (sottoprodotto della lavorazione industriale degli agrumi) estratti di polifenoli per l'arricchimento di mangime da impiegare in particolare nel settore avicolo;
- offrire alle industrie di trasformazione agrumaria soluzioni economicamente sostenibili per il trattamento naturale e il riuso delle acque reflue.

Il Progetto è stato realizzato da cinque imprese in partenariato con tre Enti di ricerca. Le imprese sono la Citrofood Srl, in qualità di Capofila, la Bibite Polara Srl, l'impresa Speciale F. & C. Srl, l'impresa Giuseppe Rosso e la Made Fruit. Gli Enti di ricerca coinvolti nel Progetto sono stati: l'Università di Catania - Dipartimento di Agricoltura, Alimentazione e Ambiente;

l'Università di Palermo - Dipartimento di Scienze Agrarie e Forestali ed il Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) - Istituto per i Polimeri, Compositi e Biomateriali.

Il Progetto è stato coordinato dal prof. Salvatore Barbagallo dell'Università di Catania, già Preside della Facoltà di Agraria dell'Università di Catania e già Direttore Generale del Dipartimento Regionale Interventi Infrastrutturali per l'Agricoltura della Regione Siciliana.

La Citrofood ha avuto il ruolo principale di produrre i succhi per la realizzazione dei nuovi prodotti ad elevato valore nutrizionale e salutistico, mettere a punto un prototipo per la eliminazione dei fitofarmaci dagli oli essenziali, sperimentare gli adattamenti alle macchine esistenti per la trasformazione degli agrumi ai fini della lavorazione del ficodindia e del melograno, sperimentare tecniche per il recupero di polifenoli dallo scarto solido dei depolpatori ai fini della produzione di nuovi e innovativi mangimi. Le attività sono state svolte da personale interno e consulenti con la supervisione dei dottori Carmelo Caratozzolo e Giovanni Di Giacomo.

Le Imprese Bibite Polara e Rosso di Sicilia hanno utilizzato i succhi prodotti da Citrofood per sviluppare, rispettivamente, nuove bevande e confetture /gel ad elevato potere salutistico. Il CNR di Catania e l'Università di Catania si sono occupati della messa a punto del packaging di tali nuovi prodotti.

Per Bibite Polara l'attività è stata coordinata dal dott. Giuseppe Polara, mentre per la Rosso Conserve di Sicilia le attività sono state coordinate dal dott. Benedetto Rosso.

L'Impresa Speciale si è occupata della progettazione, sviluppo e realizzazione delle modifiche alle macchine agrumarie esistenti ai fini della loro applicazione e utilizzazione per l'estrazione di succhi dal ficodindia e dal melograno. L'attività è stata coordinata da Salvatore Vitale.

L'Impresa Made Fruit si è occupata della messa a punto e della realizzazione di un prototipo per l'estrazione di zuccheri dal mèlasso di arancia. L'attività è stata coordinata dal dott. Francesco Bono.

Le attività delle imprese sono state integrate e coordinate con le attività scientifiche affidate agli Enti di Ricerca. L’Università di Catania si è occupata di valutare dal punto di vista delle caratteristiche qualitative le cultivar di arancia rossa, di ficodindia e di melograno da avviare alla trasformazione; determinare l’attività antiossidante dei succhi estratti dalle specie oggetto del progetto; valutare le caratteristiche analitiche di concentrati dei succhi di arancia, ficodindia e melograno da impiegare per lo sviluppo dei nuovi prodotti; formulare e caratterizzare qualitativamente i nuovi prodotti ottenuti quali gel/marmellate e di valutarne la shelf-life; caratterizzare e valutare il potere antiossidante dei polifenoli per l’uso mangimistico; caratterizzare gli oli essenziali per la verifica del loro carico inquinante; sviluppare test per la scelta delle resine e delle membrane da impiegare per la eliminazione degli inquinanti dagli oli essenziali; valutare il sistema di trattamento sugli oli essenziali; effettuare trattamenti naturali di depurazione delle acque reflue agrumarie e riutilizzarle per fini agricoli. Inoltre l’Università di Catania è stata responsabile della realizzazione del Piano di diffusione dei risultati del Progetto.

Le attività sono state svolte prevalentemente dai prof. Antonio Barbera, Cinzia Caggia, Giuseppe Cirelli, Alberto Continella, Alessandra Gentile, Mirco Milani, Giuseppe Muratore, Rosa Palmeri, Cinzia Randazzo e dai dott.ri Nello Pappalardo e Angela Trovato (assegnisti di ricerca).

L’Università di Palermo si è occupata della valutazione del potere antiossidante dei succhi per la formulazione delle nuove bibite. L’attività è stata realizzata dal prof. Aldo Todaro.

Il CNR- sede di Catania e di Cosenza- si è occupato in particolare di: realizzazione di un prototipo per la concentrazione dei succhi di arancia, melograno e ficodindia; sviluppo e realizzazione di packaging funzionale per il confezionamento di bevande, confetture e gelatine. L’attività è stata coordinata dai dirigenti di ricerca dott. Concetto Puglisi e dott. Sandro Dattilo, con la collaborazione del dott. Giuseppe Muratore dell’Università di Catania.

Alla realizzazione del progetto hanno partecipato, quali consulenti, le Società e Laboratori: Citrech snc (dott. Massimo Davello e Rosario Timpone); CSEI Catania (ing. Patrizia Moschetto), Cartabianca s.r.l.(ing. Andrea Barbagallo).

1. Il ruolo delle arance a polpa pigmentata (arance rosse), del melograno e del ficodindia per produzioni di succhi di elevata qualità

1. Arancio

1.1. Premessa

L'arancio dolce appartiene al complesso gruppo degli agrumi, termine con il quale vengono comunemente indicati i frutti delle specie conosciute e diffuse in coltivazione (arance, mandarini, pompelmi, pummeli, limoni, lime e cedri) appartenenti principalmente al genere *Citrus*.

Il genere *Citrus* appartiene all'ordine delle *Geraniales*, famiglia *Rutaceae*, sottofamiglia delle *Aurantioideae*.

L'area di origine e di diffusione degli agrumi si colloca nelle regioni tropicali e subtropicali del sud-est asiatico, nel nord-est dell'India, nella Cina meridionale, nella penisola indo-cinese e nell'arcipelago malese; da questi centri primari è iniziata la diffusione negli altri continenti (Fig 1.1.).

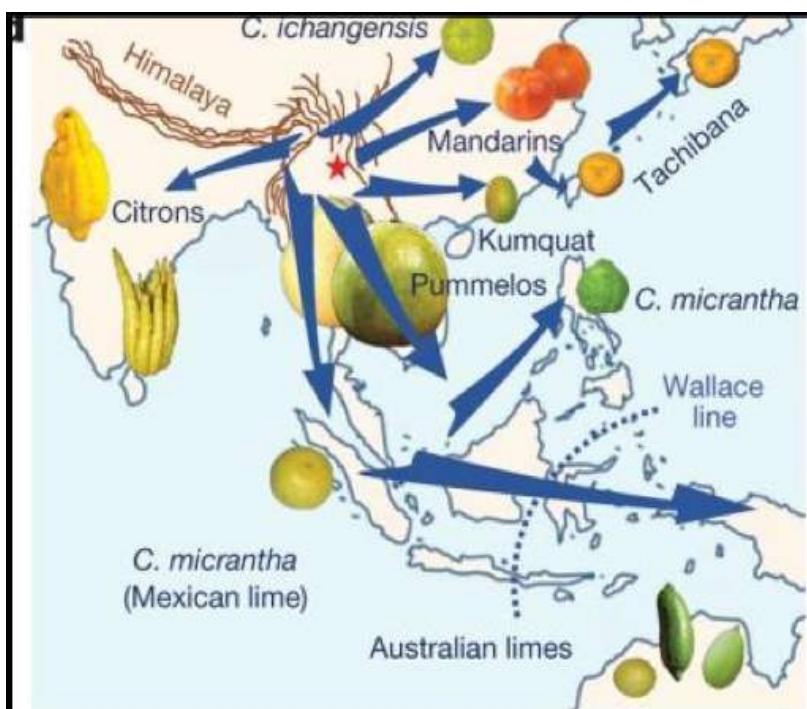


Fig. 1.1. Areale d'origine e di prima diversificazione degli agrumi. Da: G A Wu et al. Nature 554, 311–316 (2018)

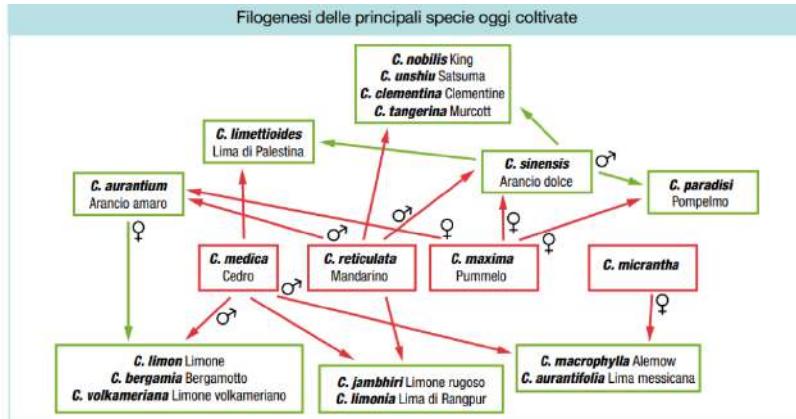


Fig. 1.2. Genealogia delle principali specie di agrumi. (da: *Coltura e Cultura – Agrumi*. Ed. Bayer)

Nella (Fig. 1.2) è riportata l'origine genetica delle principali specie di agrumi coltivati.

Oggi, l'inquadramento botanico prevede che la sottofamiglia delle *Aurantiodeae* sia suddivisa in tribù, sottotribù, gruppi, generi e specie e la classificazione prevalentemente utilizzata è quella di Swingle, nella quale vengono riconosciute due tribù, le *Clauseneae* e le *Citreae*. Complessivamente il numero delle specie appartenenti alla sottofamiglia delle *Aurantiodeae* è superiore a 200 (Fig. 1.3). In particolare, la sottotribù delle *Citriinae* comprende 13 generi, suddivisi in 3 raggruppamenti distinti in base alle caratteristiche dei frutti:

- gruppo A: frutti di agrumi primitivi;
- gruppo B: frutti simili agli agrumi;
- gruppo C: frutti veri di agrumi.

Il gruppo C (frutti veri di agrumi) comprende il genere *Citrus* e i 5 generi considerati affini ad esso: *Fortunella*, *Eremocitrus*, *Poncirus*, *Clymenia* e *Microcitrus*.

Il genere *Citrus* è diviso in due sottogeneri, *Citrus* e *Papeda*, che sono chiaramente distinguibili per le loro caratteristiche morfologiche e biochimiche.

Tribù, sottotribù, generi e specie della sottofamiglia delle Aurantioideae

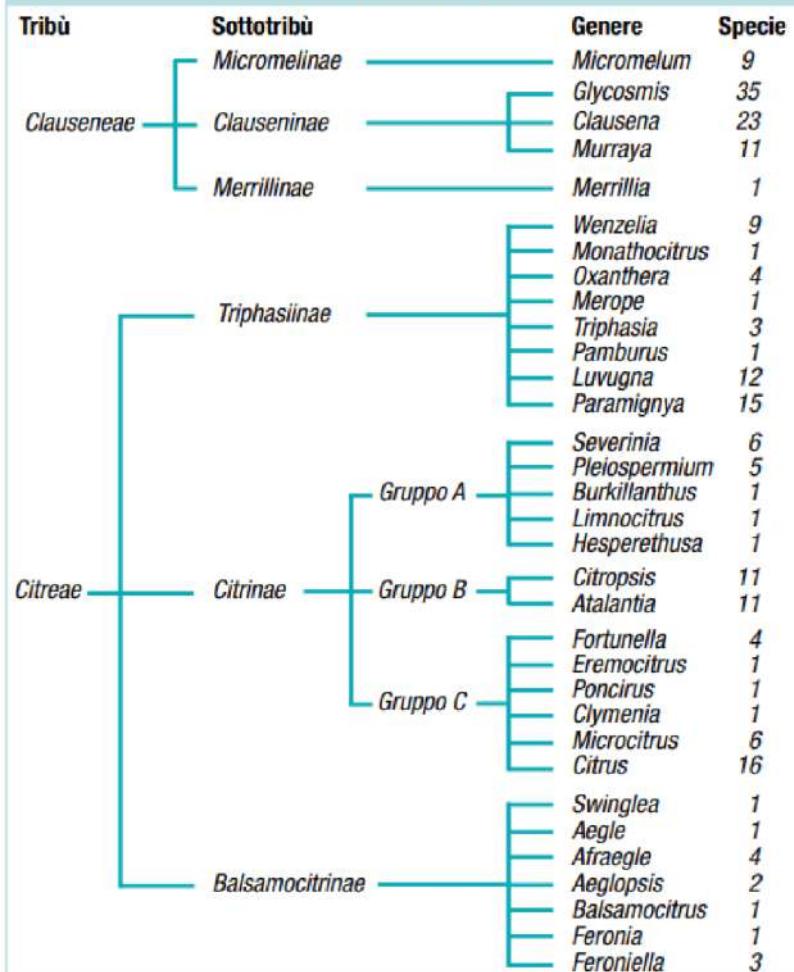


Fig. 1.3. Classificazione tassonomica degli agrumi (da: *Coltura e Cultura – Agrumi*. Ed. Bayer)

Il concetto di specie, nel caso dell'arancio dolce è attualmente in corso di revisione, visto che *C. sinensis* non è una specie vera ma derivata da complessi cicli di ibridazione tra due specie vere di agrumi, il pummello (*C. maxima*) ed il mandarino (*C. reticulata*). Le evidenze sul fatto che l'arancio dolce non derivi da un singolo evento di ibridazione sono recenti e derivano da accurate analisi dei genomi delle specie vere e derivate degli agrumi. È stato inoltre appurato che entrambi i parentali fossero ibridi tra pummello e mandarino.

1.2 Caratteristiche botaniche

L'arancio dolce è una specie sempreverde con chioma espansa ed a forma tendenzialmente globosa. La pianta, in funzione della vigoria indotta dal portinneto, e soprattutto con le cultivar di origine nucellare, può raggiungere elevate dimensioni (sino a 10-12 metri) ma è generalmente di taglia più contenuta. La chioma e l'apparato radicale di questa specie sono soggette a periodiche fasi di accrescimento influenzate dalle condizioni climatiche ed ambientali.

Nelle piante innestate l'apparato radicale possiede le caratteristiche tipiche del portinneto; nel caso dell'arancio quindi, a motivo della propagazione gamica dei soggetti da innestare (negli agrumi si sfrutta soprattutto il fenomeno della poliembrionia nucellare per ottenere portinneti clonali attraverso il seme), ci troviamo di fronte ad una radice principale che deriva dalla radichetta primaria sulla quale insisteranno i peli radicali.

In condizioni di clima mediterraneo le radici degli agrumi presentano due periodi di sviluppo temporalmente alternati rispetto a quelli della parte epigea; ove le condizioni lo consentono esse tendono ad espandersi ben oltre la linea di proiezione della chioma. In funzione delle forme di allevamento adottate -generalmente piuttosto libere e idonee a favorire lo sviluppo di una chioma di forma globosa- la pianta di arancio presenta un tronco dal quale si dipartono 3-4 o anche più branche principali, generalmente di forma circolare o ellittica per irregolarità dell'attività cambiale. I giovani germogli possono presentare nelle fasi iniziali di sviluppo sezione triangolare per la presenza di scanalature che si dipartono dalla base del picciolo di ciascuna foglia. All'ascella delle foglie (nodo) si trovano le gemme protette da bratteole in corrispondenza delle quali si sviluppano gemme accessorie o sottogemme. Sempre in posizione basale rispetto alla foglia possono essere ospitate spine di diversa lunghezza e consistenza; queste sono particolarmente allungate nei cloni di arancio di origine nucellare, soprattutto nel periodo giovanile. Nell'arancio sono presenti anche gemme latenti che possono schiudersi a seguito di eventi traumatici.

I fiori si ritrovano sui germogli originati dalla schiatura delle gemme dormienti poste all'ascella delle foglie dei rametti dell'anno precedente. Essi possono essere singoli o raggruppati in infiorescenze corimbiformi su germogli provvisti o meno di

foglie. Il fiore dell’arancio è ermafrodita, peduncolato, composto da cinque sepali formanti il calice e da cinque petali liberi, sessili, spessi e coriacei, di colore bianco. La parte femminile è formata da un ovario sormontato da stilo e stimma. L’ovario è pluriloculare con 8 - 18 logge, ciascuna delle quali ospita 4-8 o più ovuli disposti su due file. Il frutto, come negli altri agrumi, è una particolare bacca, detta esperidio, nella quale i carpelli, disposti a raggiera attorno all’asse centrale, formano i loculi, comunemente chiamati spicchi, all’interno dei quali si trovano le vescicole che nel corso della maturazione si riempiono di succo (Fig. 1.4).

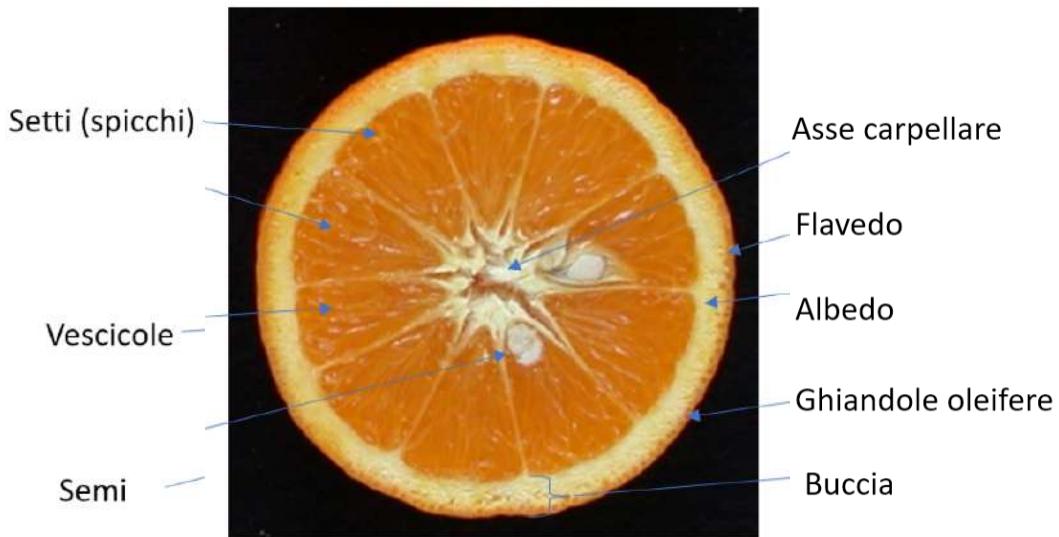


Fig. 1.4. Struttura di un esperidio e principali parti del frutto

In alcune varietà di arancio nella parte distale del frutto è presente un secondo frutticino (“navel”, letteralmente ombelico), che deriva dallo sviluppo di un secondo verticillo di carpelli entro le pareti dell’ovario principale. Nelle arance del gruppo navel questo frutto sovrannumerario raggiunge un diametro di 2-3 cm e, tende a ad emergere dall’epicarpo del frutto principale determinando appunto il “navel”.

La parte edule del frutto, che contiene il succo, è rappresentata dall'endocarpo. Il pericarpo risulta costituto dall'esocarpo (o flavedo) e dal mesocarpo (albedo), di consistenza spugnosa e di colore bianco. Il pericarpo nel caso dell'arancio è di colore arancione, più o meno intenso, anche in funzione di epoca di maturazione e zona di coltivazione (è noto come ad elevate temperature il processo di degradazione della clorofilla non avviene in maniera completa). Nel caso delle arance pigmentate (o a polpa rossa), epicarpo ed endocarpo sono interessate da una colorazione rossa, determinata dall'accumulo di antocianine. La maggior parte delle cultivar produce frutti apireni, per partenocarpia; la presenza dei semi caratterizzava le varietà antiche, ma è sporadica nelle cultivar attuali che risultano apirene o presentano un esiguo numero di semi (in media inferiore ad uno per frutto). Quando presenti, i semi contengono embrioni zigotici e nucellari e sono di dimensione e forma variabili.

Nell'arancio, dopo il riposo invernale l'attività vegetativa riprende in primavera con il flusso vegetativo principale, al quale seguono altri due periodi di accrescimento, in estate ed in autunno. Dal punto di vista della produzione, il flusso primaverile è il più importante, per la presenza dei fiori.

I fattori coinvolti nell'induzione a fiore sono molteplici ed interconnessi tra loro. Un ruolo determinante è certamente assunto dall'abbassamento delle temperature e/o da condizioni di stress idrico; queste ultime assumono importanza soprattutto in ambienti tropicali caratterizzati da temperature più elevate anche nei mesi invernali. Tra i fattori endogeni assume rilievo il ruolo delle gibberelline; difatti è noto come sintesi e traslocazione delle gibberelline dall'apparato radicale alle foglie siano inibite a basse temperature. Infine, anche il numero e la persistenza dei frutti sulla pianta (ad esempio per un ritardo nella raccolta) sono in grado di ridurre l'entità della fioritura interferendo con la fase di induzione a fiore.

Dopo la fase dell'antesi il ciclo di fruttificazione prosegue con l'allegagione e lo sviluppo del frutto (Fig. 1.5).

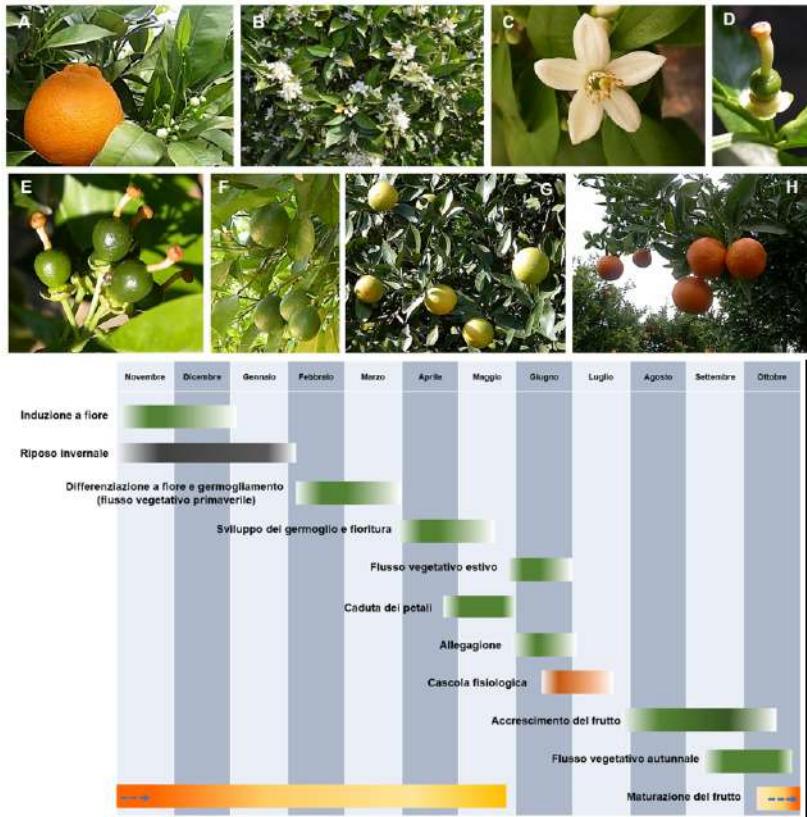


Fig. 1.5. Principali fasi fenologiche dell'arancio e loro evoluzione temporale in ambiente mediterraneo
 A: Inizio dell'antesi (per le varietà di rancio tardive questa fase avviene quando i frutti sono ancora sulla pianta);
 B: Fase di piena fioritura; C: Particolare di fiore in antesi; D: Caduta dei petali; E: Frutticini allegati; F: Frutti in fase di ingrossamento; G: fase di inavariatura; H: frutti maturi

Sulla percentuale di allegagione influisce in maniera determinante anche l'entità della cascola. Un primo evento di cascola occorre durante la fioritura. Il secondo periodo di cascola, più consistente, è noto come cascola di giugno o fisiologica, e rappresenta il meccanismo attraverso il quale la pianta tenta di regolare la carica produttiva dopo una abbondante fioritura, a seguito della forte competizione che si instaura tra i frutticini per carboidrati, acqua, ormoni ed altri metaboliti. Si stima che, in condizioni normali, a seguito della cascola, la percentuale di allegagione nell'arancio non superi valori dell'1-2%.

Lo sviluppo del frutto di arancio in fase di post-allegagione segue un andamento di tipo sigmoidale che viene suddiviso in quattro fasi. Nella prima di queste, fase della divisione cellulare, il numero di cellule aumenta rapidamente sino a 30-45 giorni dopo l'antesi, allorché il numero di cellule non aumenta più ed inizia ad apparire evidente la loro differenziazione (seconda

fase) nei tessuti del frutto maturo. La terza fase corrisponde con la distensione cellulare durante la quale il frutto va incontro ad un rapido aumento delle dimensioni e del contenuto in solidi solubili totali. La durata di questa fase può essere molto variabile ed è ovviamente più lunga (fino a sei mesi) per le cultivar a maturazione tardiva. La quarta fase di sviluppo coincide con la maturazione, un fenomeno complesso, soprattutto dal punto di vista biochimico, caratterizzato tra l'altro dalla progressiva degradazione della clorofilla e dall'accumulo dei carotenoidi e degli altri pigmenti (antocianine nel caso delle arance a polpa rossa). In questa stessa fase si ha un graduale aumento del contenuto in solidi solubili totali ed un decremento del contenuto di acidità. Il progredire dei fenomeni di maturazione porta poi alla fase di senescenza del frutto.

Quando il frutto non è ancora completamente maturo alcune cultivar di arancio sono soggette ad una ulteriore fase di cascola (cascola preraccolta), molto temuta dagli operatori. L'entità di questa cascola è molto variabile in funzione di diverse condizioni e, nei casi peggiori, può raggiungere percentuali molto elevate. Incidono su questo fenomeno diverse variabili, incluso l'andamento climatico (soprattutto per l'azione della pioggia, dei venti e delle gelate) e la stessa carica produttiva della pianta; inoltre va segnalato come tale fenomeno riguardi soprattutto le cultivar di arancio a polpa pigmentata, mentre assume minore importanza nelle varietà del gruppo Navel ed è praticamente assente nelle cultivar Valencia ed Ovale.

Rispetto ad altre specie agrumicole l'arancio dolce resiste meglio ad abbassamenti termici ed è pertanto relativamente più adattabile anche in aree interne. Le condizioni ambientali più idonee per la coltivazione di questa specie sono quelle caratterizzate da clima temperato caldo od anche sub-tropicale poiché la specie teme sia i freddi invernali che le gelate tardive. Per questo motivo uno degli ambienti ideali è rappresentato dal bacino del Mediterraneo.

I terreni più idonei per la coltivazione di questa specie sono scolti, di medio impasto, profondi, ben drenati e con un buon contenuto di sostanza organica. Questa tipologia di suoli è in grado di assicurare buona qualità dei frutti e rese elevate.

1.3. I gruppi varietali dell'arancio dolce

A seguito della selezione del primo ancestrale, presumibilmente avvenuta in Cina, tutte le varietà selezionate sono derivate esclusivamente da mutazioni gemmarie avvenute nei diversi areali di coltivazione.

Dopo oltre 5 secoli dalla prima introduzione dell'arancio in Occidente, è possibile riscontrare centinaia di cloni diversi, suddivisi in 4 gruppi varietali ben distinti in base alle caratteristiche pomologiche.

- Arance bionde comuni

Si tratta di varietà accomunate dalla polpa bionda ma differenziate in gruppi varietali molto distinti per origine, destinazione d'uso, presenza di semi ed epoca di maturazione. Nel complesso si tratta di un gruppo numeroso e molte delle cultivar che lo compongono sono idonee per la trasformazione industriale per l'elevata resa in succo e per la ridotta presenza di limonina (composto dal sapore amaro che si viene a formare nei succhi dopo la spremitura).

Il gruppo varietale più importante è certamente quello dei Valencia, costituito da cloni a maturazione prevalentemente tardiva quali l'Olinda e il Campbell e quelli di più recente introduzione Delta e Midknight. All'estero suscitano un crescente interesse i cloni Rhode Red, caratterizzato da una intensa colorazione di buccia e polpa, ed il Ruby Valencia, caratterizzato dalla colorazione rosa della polpa dovuta all'accumulo di licopene.

Il successo del gruppo varietale del Valencia, probabilmente il più diffuso al mondo, è determinato in larga parte dalla sua plasticità ed adattabilità a diverse condizioni pedoclimatiche, dalla elevata produttività e dalla buona tenuta del frutto, tanto sulla pianta che in postraccolta. I frutti di Valencia sono solitamente apireni e con elevata resa in succo. Come nel caso degli altri gruppi varietali, si è assistito ad un proliferare di selezioni clonali differenti per epoca di maturazione, colorazione, numero di semi e qualità interna. Recentemente in Florida sono stati rilasciati diversi cloni a maturazione precoce e tardiva che, per la loro qualità in termini di profili aromatici e colore del succo hanno suscitato l'interesse dell'industria di trasformazione.

In Italia, tra le varietà di questo raggruppamento più note va ricordata l’Ovale (o Calabrese), caratterizzata dalla maturazione tardiva, che tuttora viene coltivata in specifiche nicchie pedoclimatiche e talvolta presente anche nella grande distribuzione. Il Belladonna è una cultivar apirena a maturazione medio-tardiva, coltivata nell’areale ionico cosentino e destinata principalmente alla produzione di succo. In ambito nazionale esistono poi numerosi cloni di biondo, per lo più coltivati in areali ristretti e destinati principalmente ai mercati locali o alla produzione di succhi; tra quelli con caratteristiche pomologiche distinctive e oggetto di diffusione ricordiamo il Biondo di Caulonia, il Biondo di Trebisacce, il Biondo di Tursi e la Duretta del Gargano.

-Arance bionde ombelicate (Navel)

Le arance di questo gruppo sono caratterizzate da sincarpia, ovvero dalla presenza di un secondo frutticino interno a quello principale, che porta alla formazione di una cicatrice stilare aperta (ombelico o navel). Le arance Navel sono tra le più diffuse a livello internazionale e sono coltivate per il consumo fresco. Si pensa che tutte le decine di selezioni clonali di Navel coltivate a livello internazionale derivino dalla Washington Navel, una mutazione gemmaria della cultivar Selecta riscontrata all’inizio dell’800 a Bahia, in Brasile ed importata dall’USDA di Washington DC (Stati Uniti) nel 1870. In seguito questa cultivar divenne tra le varietà più coltivate in California, e nei decenni successivi si diffuse in tutte le aree agrumicole mondiali. Ad oggi disponiamo di diverse decine di cloni che estendono il calendario di maturazione per oltre 6 mesi. Tra i cloni precoci più comuni troviamo il Fukumoto, il Newhall ed il Navelina. Il Washington Navel è ancora tra i cloni a maturazione intermedia maggiormente diffusi, mentre negli ultimi decenni è cresciuto l’interesse per i cloni tardivi (Chislett, Powell, Lane late, Barnfield, Cambria) che per il consumo fresco stanno gradualmente sostituendo i cloni di arancio Valencia perché garantiscono una maggiore pezzatura. Esistono inoltre cloni di Navel con pigmentazione rosa della polpa dovuta all’accumulo di licopene (Cara Cara, Kirkwood).

-Arance a polpa pigmentata (arance rosse)

Le arance a polpa pigmentata sono diffuse principalmente sul territorio nazionale dove hanno avuto origine la maggior parte delle varietà coltivate, sebbene con molta probabilità il primo ancestrale pigmentato sia stato selezionato in Cina o comunque nel sud est asiatico. Altri areali di coltivazione sono presenti, sinora a livello oasistico, nel bacino del Mediterraneo, ma ultimamente si assiste ad un crescente interesse per queste varietà da parte di altri Paesi agrumicoli quali Cina, Spagna, California, Sud Africa e Australia.

In Sicilia la produzione di arance interessa quasi tutte le province dell'isola, ma oltre il 40% della produzione regionale è concentrata tra le province di Catania, Siracusa, Enna e Agrigento. Nella provincia di Catania si trova l'areale più importante per la coltivazione di arance pigmentate dove sono diffuse, con importanza differenziata, le varietà Moro, Sanguinello e Tarocco e i relativi cloni, alcuni dei quali di recente identificazione e diffusione. L'ampia disponibilità di cloni, soprattutto di Tarocco, ha consentito di ampliare il calendario di raccolta che oggi va da dicembre fino a giugno.

Le arance di questo gruppo sono caratterizzate dalla presenza di pigmentazione antocianica nella polpa e nella buccia, con differenze significative tra le diverse cultivar, dipendenti anche da diversi fattori quali portinneto utilizzato, esposizione del frutto, oltre che dalle condizioni ambientali (la biosintesi delle antocianine è favorita dalle basse temperature) e dalla gestione colturale.

Le riconosciute caratteristiche di pregio delle arance rosse derivano non solo dall'alto contenuto di vitamina C, ma soprattutto dal contenuto di antociani, pigmenti responsabili della colorazione rossa dei frutti, i quali possiedono proprietà antiossidanti in grado di agire positivamente sulla salute dell'uomo bloccando i radicali liberi presenti nell'organismo.

Tradizionalmente le arance rosse vengono suddivise in tre gruppi varietali: Sanguigno e Sanguinello, Moro e Tarocco.

I sanguigni sono tra le più antiche varietà coltivate riportate in letteratura; i frutti presentano una pezzatura piccola e sono ricchi in semi. Spesso hanno una elevata pigmentazione della buccia.

cia a cui non corrisponde una elevata colorazione della polpa ed oramai non hanno interesse commerciale. Nell'ambito del Sanguigno esistono diversi cloni, non di grande pregio, ma che hanno rappresentato l'inizio dell'agrumicoltura pigmentata in Sicilia nel secolo scorso, costituendo la base genetica delle successive arance pigmentate. La buccia di questa cultivar si presenta con una colorazione rosso-violacea, caratteristica conferita dall'accumulo di antocianine (delfnidina-3-glucoside).

I cloni di Sanguinello, rispetto ai vecchi sanguigni sono apireni e trovano ancora spazio, seppur marginalmente, nei nuovi agrumeti per produzioni medio-tardive. Si tratta infatti di cultivar più tardive rispetto alle altre (maturazione gennaio-aprile), con sapore più delicato e un colore più aranciato. Il Sanguinello comune è stato molto importante per l'economia siciliana: essendo una varietà tardiva, infatti, ha consentito di prolungare la stagione fino alle porte dell'estate; oggi è stato in gran parte soppiantato dai cloni tardivi di Tarocco. La polpa è fine, dolce e con pochi semi (o del tutto apirena). Ne esistono diverse selezioni alcune di grande pregio come il Sanguinello Moscato e il Sanguinello Moscato Cuscunà.

Il gruppo varietale del Moro presenta un numero limitato di cloni, i frutti presentano una pezzatura piccola e grana grossolana, iniziano ad accumulare antocianine più precocemente delle altre varietà (già a fine novembre) e raggiungono a maturazione dei livelli molto elevati di pigmentazione sia nella buccia che nella polpa. Il periodo di maturazione va da dicembre a febbraio e non dovrebbe protrarsi oltre, per non incorrere ai processi ossidativi a carico delle antocianine che fanno acquisire al frutto un sapore sgradevole (off-flavour). In coltura esistono principalmente due cloni: il Moro Nucellare 58-8D-I e il Moro m45. Quest'ultimo è un clone risanato dall'Università di Catania attraverso microinnesto, che presenta *habitus* meno vigoroso e ridotta spinescenza.

Il gruppo varietale del Tarocco è il più recente, visto che il capostipite, con epoca di maturazione media (gennaio-febbraio), è stato rinvenuto circa un secolo fa a Francofonte, in provincia di Siracusa e nell'arco di un cinquantennio, ha progressivamente aumentato la presenza in coltura a discapito di tutte le altre va-

rietà precedentemente citate. In particolare, a partire dagli anni '70 la selezione di numerosi mutanti naturali e di somacloni, anche attraverso selezione nucellare, ha permesso di ottenere almeno una ventina di varietà commerciali, ampliando il calendario di maturazione da Novembre a Maggio. La prima selezione nucellare ad essere utilizzata per la costituzione di impianti commerciali, a partire dagli anni 70, è stato il Tarocco 57-1E-1, caratterizzato da maturazione precoce ma scarsa pigmentazione ed oggi in via di dismissione. I cloni di Tarocco producono frutti apireni, caratterizzati da una elevata pezzatura e con livello di pigmentazione variabile e, nel complesso, formano una cultivar-popolazione di grande interesse. Negli ultimi 2 decenni, i cloni Gallo e Scirè sono stati tra i più coltivati nella piana di Catania.

I cloni di maggiore interesse sono i seguenti:

Tarocco nucellare 57-1E-1. Rappresenta il primo clone di Tarocco, ottenuto per selezione nucellare, con una fase giovanile piuttosto lunga e una elevata vigoria e presenza di spine. L'epoca di maturazione è piuttosto precoce, i frutti sono di pezzatura media e con poca pigmentazione sia all'interno che all'esterno del frutto.

Tarocco dal Muso. È tra i cloni di più antica coltivazione ed ha frutti poco pigmentati, con elevata succosità e con una pezzatura medio-elevata. La pianta si presenta con foglie verde chiaro, una fioritura non molto intensa, un'elevata sensibilità al vento, ma con una buona produttività.

Tarocco Scirè. È un clone che si è diffuso negli ultimi trent'anni in quanto ha una buona produttività e ottime qualità dei frutti accompagnati da una buona resistenza dei frutti sulla pianta, che è una caratteristica poco frequente nell'ambito delle arance pigmentate. I frutti hanno una buccia di spessore medio, con una bassa pigmentazione e sono di pezzatura media.

Tarocco Gallo. Ha avuto diffusione grazie alla sua precoce epoca di maturazione e alla buona qualità dei suoi frutti. Queste arance pigmentano nella polpa, ma quasi per niente nella buccia. I frutti giunti a maturazione non sono molto resistenti sulla pianta e vanno facilmente incontro alla cascola.

Tarocco Sciara. Questo clone negli ultimi anni sta riscuotendo un certo interesse per l'elevata pezzatura dei suoi frutti e per la buona produttività. La buccia è sottile con una grana fine, men-

tre la polpa è di colore arancio con chiazzature rosse più o meno cariche.

Tarocco Ippolito. La caratteristica più rilevante di questo clone è l'intensa pigmentazione della polpa. I frutti hanno una pezzatura elevata, una buccia di medio spessore che presenta delle macchie rosso-violacee.

Tarocco Meli. Questo clone ha una discreta diffusione ed è apprezzato per l'epoca tardiva di maturazione. La pianta ha un notevole sviluppo, ma è spinescente. I frutti hanno una buona pezzatura e presentano una buccia dallo spessore medio, poco pigmentata, mentre la polpa raggiunge buoni livelli di pigmentazione. I frutti giunti a piena maturazione perdono la loro consistenza e possono andare incontro alla cascola.

Tarocco Sant'Alfio. È un Tarocco tardivo i cui frutti si mantengono bene fino a maggio. La pezzatura è media ed ha una buccia sottile che raggiunge modesti livelli di pigmentazione così come la polpa.

Tarocco Lempso. La pianta presenta elevato vigore, chioma compatta e produttività media. Il frutto è di pezzatura media, di forma sferoidale con una buccia di colore giallo-arancio scuro, intensamente arrossato in modo più o meno diffuso con superficie a grana fine e sottile. La polpa è di colore giallo con pigmentazione rossa più o meno estesa, tenera e di media acidità.

Nel complesso, i cloni attualmente più richiesti dal mercato sono quelli che producono frutti con elevata pigmentazione sia nella buccia che nella polpa quali l'Ippolito, il Rosso ed il Lempso. Altre varietà molto utilizzate per la costituzione di nuovi impianti sono il TDV tra i precoci, ed il Meli ed il S. Alfio tra i tardivi.

- Arance a basso contenuto di acidità. Sono comunemente note come arance Vaniglia o "acidless" e sono diffuse in diversi areali del Mediterraneo con nomi diversi (Sucreña in Spagna, Sukkari Mawardi in Tunisia). Sono un prodotto di nicchia raramente acquistabile nei canali della grande distribuzione nazionale ed internazionale. Sono caratterizzate dalla quasi totale assenza di acidità (intorno a 0,1 g/l contro un'acidità media delle arance compresa tra 0,9 e 1,3 g/l). Il clone più coltivato, soprattutto nella zona di Ribera, è il Vaniglia Apireno, mentre è degno di nota un mutante a pigmentazione rosa (Vaniglia sanguigno).

Attualmente il Registro nazionale delle varietà di piante da frutto ammesse alla commercializzazione istituito dal D. Lgs 25 giugno 2010 N. 124 presso il Ministero delle Politiche Agricole e Forestali annovera 86 varietà di arancio dolce, in quanto già precedentemente descritte in bibliografia o perché censite attraverso apposite schede pomologiche. La figura 1.6 riporta il calendario di maturazione delle principali selezioni clonali appartenenti ai diversi gruppi varietali coltivate in Italia.

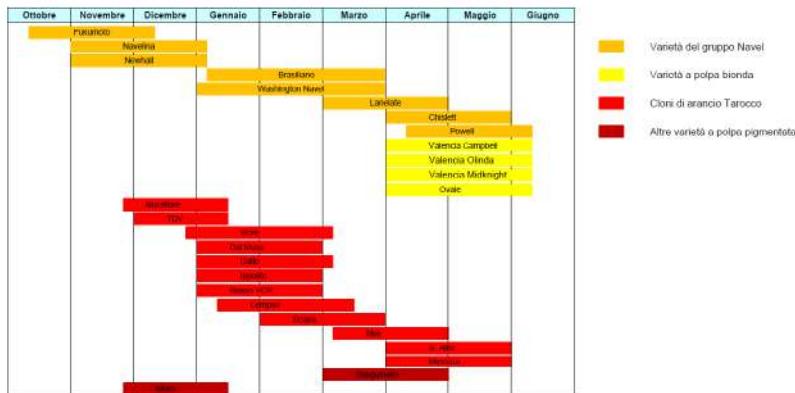


Fig. 1.6. Calendario di maturazione delle principali cultivar di arancio dolce coltivate in Italia

1.4. Il contesto produttivo

La produzione mondiale annua di arancio si mantiene stabilmente dal 2010 su valori superiori a 70 milioni di tonnellate (circa il 50% dell'intera produzione mondiale di agrumi).

I dati FAO relativi alla voce “Oranges” includono, oltre al prodotto dell’arancio dolce, anche la piccola quota di prodotto derivante dalla specie arancio amaro, utilizzata per la trasformazione in confettura.

La Figura 1.7 riporta l'andamento delle superfici e delle produzioni registrate nel corso degli ultimi 25 anni e denota il trend di sviluppo crescente cui è andata incontro la specie. Secondo i dati FAO relativi al 2018 sono Brasile e Cina i due principali Paesi produttori (con 16,7 e 9,1 milioni di tonnellate prodotte rispettivamente), facenti da traino alla produzione proveniente dal continente americano ed asiatico (rappresentante il 40,4 ed il 37,6 % della produzione mondiale). In Brasile la produzione di arancio è concentrata soprattutto nello stato di San Paolo. Seguono, per livelli di produzione, India (8,3 milioni di tonnellate), Stati Uniti d'America (4,8 milioni di tonnellate) e Messico.

(4,7 milioni di tonnellate). Negli Stati Uniti d'America la produzione risulta concentrata soprattutto in Florida ed è destinata prevalentemente alla trasformazione in succhi, a differenza della produzione di California, Arizona e Texas. Nell'ultimo decennio la produzione della Florida, un tempo leader nella produzione di frutti destinati all'industria dei succhi, ha subito un drastico decremento a causa di una malattia denominata Huanglongbing (HLB), causata dal batterio floematico *Candidatus Liberibacter asiaticus*, passando da una produzione di 7,3 milioni di tonnellate nella 2008-2009 a circa 3,2 milioni di tonnellate nella stagione 2018-2019.

Nell'area mediterranea il principale Paese produttore è la Spagna con una produzione di oltre 3,5 milioni di tonnellate. A livello mondiale negli ultimi anni si è assistito, oltre alla crescita della Cina ed al già citato decremento della produzione statunitense, al consolidamento della produzioni in molti altri Paesi, anche diretti competitor del nostro, quali Egitto e Turchia che oggi rientrano stabilmente all'interno della lista dei primi dieci paesi produttori, lista della quale, ormai da qualche anno, l'Italia non fa più parte, soprattutto a motivo della dismissione, nell'ultimo ventennio, di alcune decine di migliaia di ettari di superficie a motivo della diffusione del virus della Tristeza (*Citrus Tristeza Virus*).

La diffusione di questa specie a livello mondiale trova ovviamente corrispondenza nella possibilità che essa possa essere coltivata in una fascia latitudinale piuttosto vasta che si estende senza soluzione di continuità dal 40° di latitudine Nord al 40° di latitudine Sud.

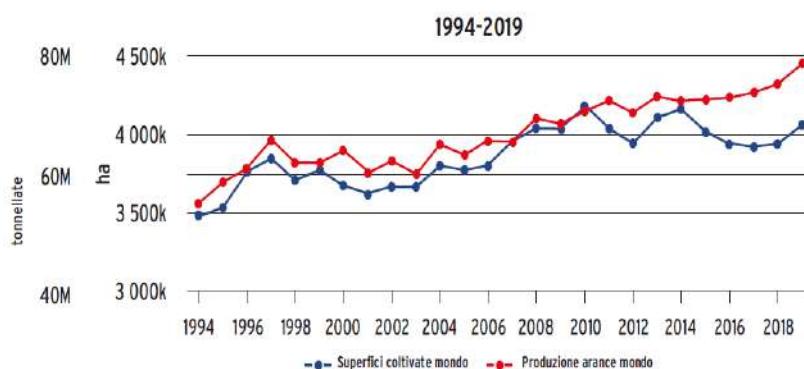


Fig. 1.7. Andamento delle superfici e delle produzioni di arancio a livello mondiale negli ultimi 15 anni (dati FAO)

Le arance sono la principale specie di agrumi coltivata in Italia (secondo i dati ISTAT oltre il 55% dell'intera superficie agrumata italiana è destinata ad arancio). La produzione italiana ammonta nel 2020 a oltre 1,5 milioni di tonnellate, su una superficie di circa 80.000 ha, dislocati per oltre il 65% in Sicilia, seguita da Calabria, Puglia, Basilicata e Campania. La Sicilia ospita diverse zone di produzione; tra queste un *unicum* è rappresentato dalla cosiddetta "Piana di Catania" una vasta area alluvionale, molto fertile, ubicata a sud-ovest del vulcano Etna ed estesa circa 40.000 ettari. Quest'area, caratterizzata da un microclima favorevole e con elevate escursioni termiche giorno-notte, risulta particolarmente vocata per la coltivazione delle arance a polpa pigmentata (o arance rosse), tipiche e fino a non molto tempo fa quasi esclusive dell'areale in questione come testimoniato anche dal riconoscimento del marchio IGP (Arancia rossa di Sicilia). Oltre a questo, in Italia sono presenti altre due zone di produzione a marchio: Arancia di Ribera (DOP) e Arance del Gargano (IGP) (Fig. 1.8).

Denominazione	Tipologia riconoscimento	Regione e zona di produzione	Logo	Superficie (ha)	Anno di riconoscimento	Varietà coltivate
Arancia del Gargano	IGP	Puglia, comuni della provincia di Foggia		39	2007	- Tipi del gruppo Biondo Comune, tradizionalmente individuati dal nome Biondo Comune del Gargano; - L'eccezionale Duretta del Gargano, autoctona del Gargano, localmente individuata "Arancia tosta".
Arancia di Ribera	DOP	Sicilia, comuni della provincia di Agrigento e di Palermo		860	2011	Braziliano (con i cloni Comune e Risanato); Washington Navel (con i cloni Comune, Risanato e 3033) e Navelina (con i cloni Comune, Risanata e ISA 315).
Arancia Rossa di Sicilia	IGP	Sicilia, comuni della provincia di Catania, Enna e Siracusa		6571	1996	- Tarocco, con le seguenti cultivar: Tarocco Comune, Tarocco Galate, Tarocco Giallo, Tarocco del Muco, Tarocco Nucellare 57-15-1, Tarocco Nucellare 61-1E-4, Tarocco Catania, Tarocco Scirè. - Moro, con le seguenti cultivar: Moro Comune, Moro di Lentini, Moro Nucellare 58-8D-1; - Sanguinello, con le seguenti cultivar: Sanguinello Comune, Sanguinello Moscato, Sanguinello Moscato Nucellare 49-5-3, Sanguinello Moscato Nucellare 49-5-5, Sanguinello Moscato Cuscurra.

Fig. 1.8 Marchi di origine riconosciuti per l'arancio in Italia

Dal punto di vista della filiera vanno distinti due indirizzi produttivi che vedono il prodotto destinato rispettivamente al consumo fresco ed alla trasformazione in succo. Sebbene in Italia l'industria di trasformazione intercetti e destini alla produzione di succhi le quote di prodotto non utilizzabili od utilizzate per il consumo fresco, è pur vero che in altri Paesi produttori, Brasile in testa, la prevalente destinazione del prodotto alla trasformazione in succhi influenza di fatto scelta varietale (varietà ad elevata resa in succo), modelli di gestione (ricorso a potatura meccanizzata) e fisionomia degli impianti (elevata densità di impianto).

Nel nostro Paese il consumo fresco riguarda il frutto in quanto tale, mentre in molti altri Paesi il consumo fresco di questa specie avviene spesso attraverso l'ottenimento di spremute fresche, essendo il frutto non caratterizzato da una facile sbucciabilità, a differenza di quello dei mandarini e mandarino-simili.

Stime recenti indicano come il comparto agrumicolo abbia contribuito alla ricchezza del paese con un valore delle proprie produzioni che si aggira intorno a 900 milioni di euro, quasi l'1,8% del valore della produzione totale agricola in Italia, che è di circa 51 000 milioni di euro.

L'agrumicoltura in Italia è sviluppata prevalentemente nelle regioni meridionali come Sicilia, Puglia, Sardegna, Campania e Basilicata; ma anche alcune regioni del nord e del centro Italia contribuiscono alla produzione nazionale, come Liguria, Toscana e Lazio. Il comparto agrumicolo nell'ultimo ventennio ha subito innumerevoli cambiamenti che hanno coinvolto sia l'offerta che la domanda. Gli operatori del settore, pur in un momento non favorevole, hanno reagito ed introdotto un'ampia gamma di innovazioni di processo, di prodotto e di organizzazione, mirando sia ad un contenimento dei costi che ad un soddisfacimento delle richieste dei consumatori.

Con riferimento esclusivamente alle arance, i dati ISTAT rivelano che, in Italia, le superfici totali interessate, nel 2020, si attestano intorno agli 84.000 ettari e la produzione raccolta è stata di oltre 15.000.000 quintali (Fig. 1.9.).

La distribuzione delle superfici in Italia vede la Sicilia come capofila, con circa 55.000 ettari, seguita dalla Calabria con 17.000 ettari, dalla Puglia e dalla Basilicata con quasi 4.000 ettari ciascuna. Con riferimento invece alla produzione, i dati ISTAT indicano per la Sicilia una produzione raccolta di oltre 10 milioni di quintali.

Regioni	Arancio	
	ha	%
Sicilia	55.644	65,6
Calabria	17.786	21,0
Puglia	3.925	4,6
Campania	989	1,2
Basilicata	3.834	4,5
Altre	2.599	3,1
ITALIA	84.777	100,0

Fig. 1.9. Superficie investite ad arancio in Italia (elaborazione su dati Istat, 2020; da Scuderi, 2023)

2. Melograno

2.1. Analisi della filiera

Il melograno risulta diffuso in diverse aree del mondo in aree con clima mediterraneo, subtropicale e tropicale. Melograneti possono ritrovarsi in diverse aree del Medio-Oriente, Nord Africa, India, Asia centrale, Caucaso, passando dal Mediterraneo al continente americano (Nord e Sud America) e fino all'Australia. Sebbene la FAO non riporti statistiche su questo fruttifero, da recenti stime sulla produzione nei diversi Paesi si può evincere una produzione mondiale di quasi 7 milioni di tonnellate prodotte (Tabella 1) e con una forte crescita negli ultimi anni.

Tabella 1. Produzione e superficie destinata a melograno nei principali Paesi (Sarkhosh et al., 2020).

Paese	Produzione	Superficie
	(t)	(ha)
India	2.800.000	220.000
Cina	1.600.000	110.000
Iran	1.000.000	90.000
Turchia	460.000	40.000
USA	300.000	13.000
Azerbaijan	160.000	23.000
Afghanistan	150.000	10.000
Tunisia	70.000	5.000
Marocco	60.000	5.000
Israele	60.000	3.000
Spagna	50.000	3.500
Perù	16.000	2.000
Italia	14.000	1.100
Grecia	10.000	1.200
Sudafrica	10.000	1.000
Cile	10.000	1.100
Australia	5.000	500
Dati Mondiali	6.800.000	540.000

I principali Paesi produttori di melograno sono India, Cina, Iran e poi con produzioni inferiori vi sono Turchia, USA, Afghanistan, Azerbaijan.

In Italia, la specie è da sempre stata presente in piccoli frutteti familiari e come pianta singola, ma è solo negli ultimi dieci anni che si è assistito ad un crescente trend di sviluppo. Essa, secondo i dati ISTAT del 2021 è attualmente presente su una superficie totale di 1.303 ha (di cui 1.100 in produzione), con le maggiori superfici riscontrate in Sicilia (405 ha, 380 in produzione), Puglia (380 ha, 259 in produzione) e Veneto (239 ha, 239 in produzione) (Tabella 2) .

Tabella 2. Regioni italiane con le maggiori superfici e produzioni di melograno nel 2020 (ISTAT, 2021).

Regione	Superficie in produzione (ha)	Produzione raccolta (t)
Sicilia	380	4.122
Puglia	259	3.987
Veneto	239	4.435
Calabria	68	923
Lazio	62	819
Emilia-Romagna	32	190
Campania	18	353
Toscana	17	222
<i>Italia</i>	<i>1.100</i>	<i>15.226</i>

Oltre che per il consumo fresco dei semi (comunemente indicati con il termine di arilli) e come prodotto di IV gamma (Figura 1), negli ultimi anni un notevole interesse si registra soprattutto per il consumo del succo, in virtù dei suoi aspetti salutistici. L'ottenimento di spremute di melograno, ottenute manualmente o mediante spremitura meccanica (Fig. 2a. e 2b.), ha subito un notevole impulso in diversi Paesi.



Fig. 1. Semi (arilli) di melograno sgranati, pronti per il consumo



Fig. 2a. spremuta di melograno ottenuta manualmente



Fig. 2b. spremuta di melograno ottenuta meccanicamente

La trasformazione del frutto permette di ottenere diversi prodotti (marmellate, bevande alcoliche, sciropi, concentrati, gelati, granite). Notevole è poi l'impiego nell'industria farmaceutica e cosmetica. Da non trascurare gli aspetti decorativi del melograno, antico simbolo di forza, resurrezione, abbondanza e prosperità. Prodotti utili sono inoltre estratti dalle bucce (coloranti) e da diverse parti della pianta (fiori, corteccia, semi). L'utilizzo riguarda anche gli scarti di lavorazione da utilizzare per produzione di compost e mangimi.

Nonostante la coltivazione del melograno sia antica e radicata in diverse culture medio-orientali, la crescita dei consumi è relativamente recente. I principali Paesi produttori di melograno utilizzano il prodotto soprattutto nel mercato interno, soltanto una piccola percentuale (1-10%) della produzione di Paesi come Iran, India e Cina è destinata all'esportazione. I maggiori Paesi esportatori sono invece Spagna, Israele e Turchia nell'emisfero settentrionale, Perù e Sudafrica nell'emisfero meridionale. La crescita nei consumi di melograno è confermata dalla sua presenza tra i 20 frutti più consumati nel mondo che dipende dalla diffusa consapevolezza degli effetti salutistici legati al suo consumo.

2.2. Inquadramento botanico

Originario di un'area geografica compresa tra Iran, Afghanistan e Transcaucasia (IV centro di origine secondo Vavilov), il melograno fu individuato con l'attuale binomio scientifico (*Punica granatum*) da Linneo a metà del diciottesimo secolo. Il genere *Punica*, monospecifico delle *Punicaceae* (secondo altri *Lythra-*

ceae), è considerato appartenente all'ordine delle *Myrtales*. Il termine *Punicum* fu invece utilizzato da Plinio che intese probabilmente rimarcarne l'origine alloctona. Allo stesso genere appartengono la specie *P. protopunica* e la specie *P. nana* dal portamento molto contenuto e da frutti di ridotta dimensione, da alcuni considerata una varietà di melograno. Dall'originario centro di origine la specie fu diffusa sia verso est che verso ovest, ed in seguito raggiunse anche gli altri continenti. Sono pertanto individuati almeno altri due mega-centri (oltre quello di origine) di differenziazione genetica che hanno contribuito all'attuale diversificazione della specie favorita dalla propagazione per seme e dalla eteroimpollinazione.

A prescindere da ciò, la domesticazione della specie viene fatta risalire al neolitico e sono numerosissimi i riferimenti al melograno nella mitologia, nelle religioni monoteiste e nei riti pagani con riferimenti alla sua simbologia di fertilità, prosperità ed unità. Riferimenti certi indicano che la specie era conosciuta ed utilizzata dalle antiche civiltà nella regione mediterranea e del Medio Oriente (Sumeri, Fenici, antico Egitto, Grecia, antica Roma). Fu poi introdotta in India ed Indonesia e fu grazie agli scambi lungo la Via della Seta che la specie fu ulteriormente diffusa verso Oriente, mentre più recente è la diffusione nel continente americano ed australiano.

Allo stato attuale nei principali Paesi interessati alla coltivazione di questa specie è presente un numero più o meno rilevante di varietà locali, ben adattate all'ambiente di coltivazione, ed un numero crescente di varietà di interesse internazionale. Tra queste spicca la varietà 'Wonderful' ed i cloni da essi derivati. Si stima che le varietà di melograno presenti in tutto il mondo siano diverse centinaia (oltre un migliaio secondo alcuni autori). Tale ricchezza è, come accennato, attribuibile soprattutto alla diversificazione cui la specie è andata incontro nei diversi luoghi di diffusione, e dalla variabilità assicurata, soprattutto negli areali di origine, dalla propagazione gamica. Di contro, certamente più modesti ad oggi sono i contributi di diversificazione e selezione offerti dal miglioramento genetico, anche se nell'ultimo decennio numerose attività sono state intraprese in tale ambito, soprattutto di selezione clonale ed in parte di incrocio.

I principali criteri di classificazione delle varietà (fatte salve le specificità legate all'utilizzo delle piante a fini ornamentali)

riguardano principalmente caratteristiche del frutto (soprattutto il colore dell'epicarpo e dei semi) e, per alcuni specifici caratteri, della pianta. Importanza sempre maggiore, con il progredire della diffusione della coltura, assumono poi gli aspetti legati alla serbavolezza del frutto, ed alla sua resistenza alle manipolazioni ed ai trasporti.

Ulteriori criteri di classificazione prendono in considerazione le dimensioni dei singoli semi (piccoli, medi o grossi) e la consistenza della parte interna del seme (tegmen) che può essere dura, media o soffice, determinando una minore o maggiore masticabilità. Vengono inoltre tenuti in conto gli aspetti della resa, in semi e in succo e quelli relativi all'epoca di maturazione (precoce, media e tardiva).

2.3. Principali varietà di interesse internazionale

‘Acco’

Varietà di origine israeliana, molto dolce e precoce (nel nostro Paese matura già a metà settembre). Si caratterizza per dimensioni del frutto medie (250-450 g), semi di colore rosso intenso e più soffici rispetto alla maggior parte delle altre varietà, ma risulta poco serbavole. È idonea alla trasformazione industriale per la facilità di sgranatura. Il colore dell'epicarpo varia dal rosa al rosso, anche intenso. Il succo è di colore rosso deciso ed è agrodolce.

‘Bhagawa’

Principale varietà coltivata in India. Il frutto è di dimensioni medie (280 g) e con epicarpo di colore rosso vivo e semi rossi e dolci e con tegmen soffice. Maturazione tardiva ma buona idoneità ai trasporti. Varietà idonea sia al consumo fresco che alla trasformazione.

‘Hicaznar’

È la più importante varietà della Turchia, a maturazione medio-tardiva (ottobre). I frutti sono di dimensioni medio-grandi (400-600 g) con un colore rosso all'esterno e ancor più intenso all'interno; i semi hanno tegmen duro, il sapore del succo è acido, inoltre si sgrana con difficoltà. Presenta una buona conservabilità e molto usata per la trasformazione.

‘Mollar de Elche’

È stata a lungo la varietà maggiormente diffusa in Spagna. La pianta ha elevata vigoria, l'epoca di maturazione è medio-tar-

diva ed il frutto, di grandi dimensioni (fino a 600 g), è idoneo alla conservazione. I semi sono grossi, aromatici e succosi con tegmen molto soffice. L'epicarpo è di colore giallo rosa o rosso chiaro, il succo è di colore rosa. La maturazione è nella prima metà di ottobre. Di questa varietà sono presenti numerosi cloni.



Fig. 3. Varietà Parfianka

‘Parfianka’ varietà di media epoca (Fig. 3.), selezionata negli Stati Uniti da materiale genetico proveniente dal Turkmenistan. La pianta, spinescente, ha dimensioni ridotte rispetto a quelle di ‘Wonderful’ ed è molto produttiva. La pezzatura dei frutti è medio-grossa con epicarpo di colore rosso più o meno intenso, simile al colore dei semi; il tegmen è piccolo e soffice. Il sapore è dolce e aromatico. La maturazione avviene nella prima metà di ottobre.

‘Valenciana’

È tra le varietà più precoci, può essere raccolta in Spagna sin da fine agosto a metà settembre, presenta però una ridotta conservabilità del frutto. Il frutto è medio-grosso (290-310 g), di colore rosa intenso, con semi grossi e rosati, molto dolci e succosi e tegmen molto soffice.

‘Wonderful’

La varietà ‘Wonderful’ (Fig. 4) è certamente la più coltivata in USA, in Israele e in molti altri areali, ma con questo nome vengono indicate anche entità genetiche distinte (varietà-popolaz-

zione) tra loro presenti in diversi Paesi di coltivazione. Il genotipo americano, cui si fa riferimento, matura a fine ottobre, ed il frutto si presta bene alla conservazione. La pezzatura dei frutti è elevata (350-600 g) e l'epicarpo presenta un caratteristico colore rosso porpora intenso, molto attrattivo in condizioni ottimali di illuminazione (giallo rosso in condizioni più ombreggiate). I semi sono di colore rosso brillante, si sgranano facilmente ed hanno un tegmen di media consistenza. La varietà presenta elevata resa in succo, con un sapore agro-dolce, a volte non gradito al consumatore dei Paesi europei. Ne esiste, tra i cloni, anche uno a maturazione precoce che matura due settimane prima ('Early Wonderful').

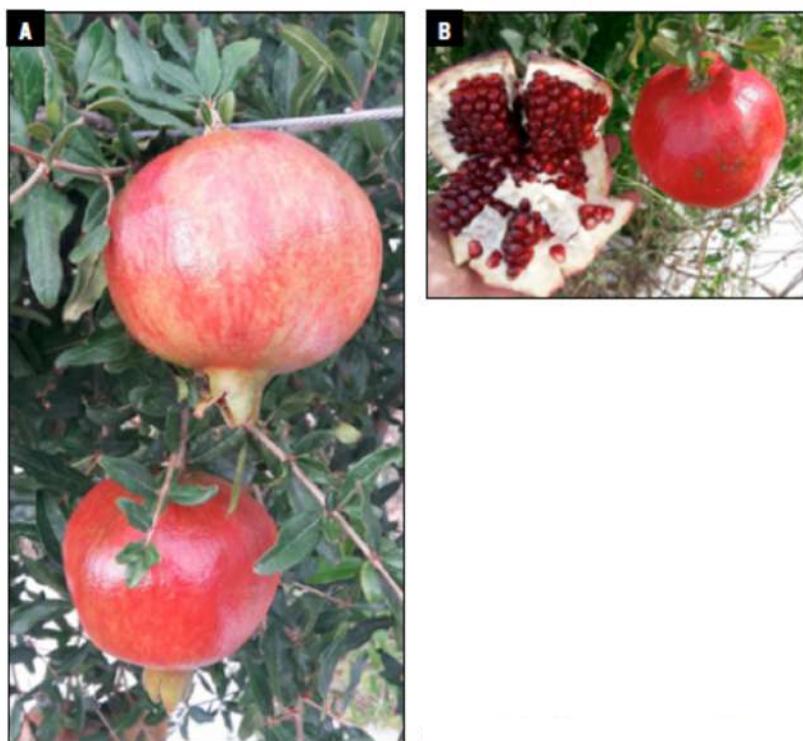


Fig. 4. Frutti della varietà Wonderful

2.4. Principali varietà di origine italiana

'Dente di cavallo'

La 'Dente di cavallo' (Fig. 5a) rappresenta la varietà italiana maggiormente conosciuta ed in passato più diffusa, è una varietà-popolazione. In genere i frutti sono di grandi dimensioni, con epicarpo spesso ed elevata resa in polpa. I semi sono grandi

e di colore rosato con tegmen dal mediamente soffice al duro. Il livello di colorazione del succo è rosa più o meno intenso, dal sapore gradevole, con livelli di acidità medi, ma inferiori rispetto a quelli delle principali varietà internazionali. La pianta è abbastanza vigorosa, priva di spine, molto produttiva grazie all'elevata percentuale di fiori ermafroditi (La Malfa et al., 2009). La maturazione avviene in epoca medio-tardiva (metà-fine ottobre) ed i frutti presentano una buona conservabilità.



Fig. 5a. Frutti della varietà Dente di cavallo; Fig. 5b-c. Frutti della varietà Primosole

‘Primosole’

Si tratta di una selezione dell’Università di Catania individuata nell’ambito del germoplasma locale siciliano (Fig. 5b e 5c). La pianta è vigorosa, poco spinescente e con elevata produttività. Frutti e semi sono di elevate dimensioni; l’epicarpo è soggetto a spaccatura. Il colore del succo è rosa intenso, dal sapore gradevole, con elevato grado zuccherino ($>16^\circ$ Brix) e contenuto di antocianine. Il tegmen è di media durezza e di piccole dimensioni. L’epoca di maturazione è tardiva, potendo i frutti mantenersi sulla pianta sino all’inizio di novembre.

‘Grossa di Faenza’

È una varietà tradizionale romagnola, che si caratterizza per le elevate dimensioni dei frutti che possono pesare anche oltre 1-1,5 kg. Il portamento della pianta è assurgente, la pianta è vigorosa e poco spinescente, molto produttiva. L’epoca di maturazione è medio-tardiva (ottobre-novembre). Il frutto ha epicarpo di colore giallo, poco rosato. La resa in polpa è elevata con semi di grandi dimensioni, rosa e tegmen di consistenza media. Il sapore del succo è gradevole per il buon contrasto tra zuccheri ed acidi. Anche in questo caso la varietà è soggetta a spaccatura per il ridotto spessore dell’epicarpo.

‘Soft Seed’

È una varietà, registrata in Italia, che si caratterizza per l’elevata dimensione dei semi che presentano tegmen piccolo e di ridotta consistenza. Ciò li rende particolarmente apprezzati dal consumatore. L’epoca di maturazione è medio – precoce; il colore del succo è rosso intenso.

L’attività di miglioramento genetico per questa specie, basata soprattutto sulla realizzazione di incroci controllati o sulla selezione clonale, risulta attualmente attiva in numerosi Paesi, sebbene con differente intensità.

È soprattutto in Israele che l’attività di breeding è stata particolarmente intensa ed ha condotto alla selezione, tra le diverse varietà, di ‘Emek’, varietà molto precoce (da metà agosto), produttiva, frutti e semi grossi, tegmen poco consistente e succo di colore rosso e ridotto contenuto di acidità.

L’attività di selezione clonale riguarda le principali varietà e, soprattutto ‘Wonderful’ nell’ambito della quale sono stati ottenute nuove accessioni con caratteristiche qualitative superiori.

In India risulta attivo un programma di breeding per la selezione di individui tolleranti al cancro batterico. In Spagna l’attività di selezione clonale ha riguardato soprattutto la varietà ‘Mollar de Elche’ al fine di individuare cloni con elevata produttività e qualità del frutto. Alcune selezioni spagnole, idonee per consumo fresco o trasformazione in succo, sono state di recente brevettate.

Molto attiva anche l’attività di breeding in Turchia e Stati Uniti d’America (soprattutto a partire dalla ‘Wonderful’).

Nel nostro Paese diverse Istituzioni di ricerca (Università di Cattania, Bari, Palermo, Bologna) si sono nel tempo interessate sia al recupero ed alla caratterizzazione di accessioni del germplasma locale, in alcuni casi interessanti per la presenza di tratti agronomici utili, sia al miglioramento genetico mediante incrocio (Università della Tuscia, CREA-OFA).

2.5 . Biologia ed ecologia della coltura

Il melograno cresce come arbusto (in condizioni naturali) o albero di dimensioni non elevate (3-5 m) con un portamento che può andare dall'eretto al piangente, molto ramificato e generalmente spinoso (tranne pochissime varietà) e può vivere anche più di 100 anni; lo possiamo ritrovare come multicaule (sfruttando la sua spiccata attitudine pollonifera) oppure a tronco singolo. Il melograno è una specie caducifoglia ma negli ambienti tropicali ci sono varietà che sono sempreverdi e meno pollonifere. L'apparato radicale si sviluppa sia orizzontalmente che verticalmente e, in ambiente naturale, può raggiungere i 2 metri di profondità ed espandersi ben oltre la chioma.

All'inizio del loro sviluppo i germogli sono lisci e di colore rossastro e successivamente, con la lignificazione, assumono una colorazione grigiastra e diventano spinescenti. La corteccia con il tempo tende a fessurarsi, soprattutto sulle branche più vecchie. I rami sono corti (speroni di qualche cm di lunghezza), medi (10-15 cm) o lunghi (20-40 cm).

Le foglie sono di colore rossastro nei primi stadi di sviluppo (presenza di antociani) e poi virano al verde, lucido sulla pagina superiore più opaco in quella inferiore. Hanno un picciolo molto corto e sono lunghe 2-11 cm e larghe 1-3 cm, glabre, alterne ed opposte. Le gemme sono di dimensioni molto piccole, circa 2-3 mm, di colore marrone e di forma ovoidale; possono essere più grandi sugli speroni rispetto agli altri rami; le gemme a legno sono più piccole e strette di quelle a fiore o miste.

I fiori del melograno possono essere singoli (generalmente sugli speroni) oppure riuniti in infiorescenze con 2-7 fiori, sia terminali che ascellari su rami non eccessivamente lunghi. I fiori singoli e quelli terminali delle infiorescenze sono generalmente di dimensioni maggiori.

I fiori, sessili, possono essere ermafroditi perfetti (di forma ad anfora) oppure staminiferi o intermedi (più piccoli e a forma di vaso) (Fig. 6.). I fiori ermafroditi presentano tutti gli organi ben formati, sia quelli femminili che quelli maschili, ed hanno generalmente dimensioni maggiori ed una forma più slargata alla base dell'ovario; sono i fiori che allegano e che producono i frutti. I fiori staminiferi (ermafroditi imperfetti) sono più piccoli e con un pistillo poco sviluppato o addirittura atrofizzato ed uno stilo molto corto; sono fiori destinati a cadere perché presentano pochi ovuli e/o ovuli non completamente formati (Wetzstein et al., 2011). Il rapporto tra fiori staminiferi ed ermafroditi è variabile tra le varietà ed anche da una stagione all'altra, come risposta a fattori di stress ed ambientali.



Fig. 6. Fiori ermafroditi a dx e fiori staminiferi a sx

Il calice è tubolare, persistente, carnoso con 5-8 sepali fusi alla base e che nel frutto andranno a costituire la tipica corona con forma da quasi chiusa fino a completamente aperta e prominente, a seconda delle varietà. La corolla è costituita da 5-8 petali di forma obovata, con colore dal bianco al rosa, al variegato fino al rosso aranciato (Fig. 7a e 7b).



Fig. 7a. Variabilità di colori di fiori di melograno.



Fig. 7b. Variabilità di colori di fiori di melograno.

Il frutto è una balausta, indeiscente, non climaterico con una buccia di natura cuoiosa originatasi dall'ipanzio. Il mesocarpo è di consistenza più morbida e spugnosa, di colore chiaro ed è diviso, mediante delle membrane relativamente sottili, in diverse logge che contengono i semi. La forma è generalmente tondeggiante con un peso molto variabile da 150 g fino ad oltre 1 kg. Il frutto presenta una buccia di colore dal verde fino al rosso intenso quasi nero, passando attraverso gradazioni intermedie di rosa (Fig. 8.).



Fig. 8. Variabilità di forma e colore dell'epicarpo di frutti di melograno.

La parte edibile è costituita dai semi, di forma prismatica, costituita da una parte succosa (testa) ed una più o meno legnosa (tegmen o seme), con un peso variabile da 200 a 500 mg. I semi hanno colore dal bianco fino al rosso intenso e così il loro succo che può essere quasi incolore fino al rosso granata; costituiscono circa il 50-60% del peso del frutto e possono essere oltre 1000 in ciascun frutto. Anche il sapore dei semi può risultare dolce ma anche molto acido, in relazione più che al contenuto di zuccheri (simile se non più alto nelle varietà acide) a quello degli acidi organici. In base alla percezione della dolcezza le varietà possono essere classificate come dolci ('Mollar', 'Dente di cavallo'), agrodolci ('Hicaznar', 'Wonderful') e acide ('Purple Heart', 'Haku Botan'). Il seme può presentare una consistenza molto legnosa e sgradevole oppure, in alcune varietà denominate 'seedless', assume una consistenza cartacea (soffice).

Tra le caratteristiche del frutto, il colore rappresenta ancora oggi il principale parametro sul quale il consumatore basa la sua scelta. Il colore dell'epicarpo varia dal rosso più o meno intenso e riguardante la totalità o quasi dell'epicarpo, a colori molto più chiari (giallo pallido, con eventuale presenza di sovraccolore, al verde, al rosa, al rosso scuro-porpora). Il colore dell'epicarpo non risulta essere quasi mai correlato né con il colore dei semi (variabile dal rosso intenso al bianco con tutte le gradazioni intermedie), né con il sapore degli stessi (che può variare dal dolce, al semi-dolce, all'acido).

La fase giovanile del melograno è molto breve, 1-3 anni, sia per piante originate da seme sia da talea e quindi la prima fioritura avviene in tempi molto brevi rispetto ad altre specie a frutto.

Per quanto il melograno sia autocompatibile, c'è una certa percentuale di impollinazione incrociata che si verifica e che ha portato nel corso del tempo ad una diversificazione delle varietà derivate da semenzali naturali. Negli ambienti a clima temperato e mediterraneo la fioritura principale del melograno avviene verso maggio-giugno, mentre in ambienti tropicali il melograno può fiorire tutto l'anno (con 3 fioriture/anno) ed in quelli sub-tropicali per un breve periodo nella tarda primavera, tra marzo e maggio. Negli ambienti mediterranei si hanno mediamente 3 flussi di fioritura, ma le fioriture tardive portano allo sviluppo di frutti che difficilmente matureranno e sono di pezzatura inferiore, rispetto ai frutti delle prime fioriture.

Lo sviluppo dei semi si completa circa 3 mesi dopo l'allegagione con un contemporaneo aumento di zuccheri, antociani ed una riduzione di composti fenolici totali e acidi organici. L'accrescimento del frutto segue un andamento tipicamente sigmoidale in varietà come Dente di Cavallo, mentre nella Wonderful l'accrescimento sembrerebbe più di tipo lineare. I semi si accrescono soprattutto nelle ultime settimane prima della raccolta, quando guadagnano il 40-50% del loro peso finale.

La maturazione del frutto include una serie di cambiamenti fisiici, strutturali, biochimici e fisiologici che portano al raggiungimento delle ottimali caratteristiche qualitative. Nella gran parte delle varietà la maturazione viene raggiunta 130-180 giorni dopo la fioritura. La resa in succo rispetto al frutto intero è variabile con valori del 20-45%, mentre nel caso dei semi abbiamo generalmente valori del 60-70%.

Gli zuccheri presenti nel frutto maturo sono fondamentalmente glucosio e fruttosio, con il primo più abbondante del secondo ed un contenuto di TSS di circa 12-16% nei frutti maturi. La riduzione dell'acidità è molto evidente nelle varietà dolci (da 20-30 g/L a valori <10 g/L), mentre i valori rimangono sostanzialmente molto alti nella varietà acide (>20 g/L); l'acido organico più abbondante è il citrico seguiti da malico, ossalico ed altri acidi organici.

I composti fenolici più comuni presenti nel succo sono l'acido ellagico, i tannini idrolizzabili (Fischer et al., 2011) e le antocianine (soprattutto cianidina, pelargonidina e delphinidina) il cui contenuto aumenta con la maturazione.

3. Ficodindia

3.1 Inquadramento botanico

Il ficodindia è una pianta che appartiene all'ordine *Caryophyllales*, famiglia *Cactaceae*, sottofamiglia *Opuntioideae*, tribù *Opuntieae*, genere *Opuntia*, specie *Opuntia ficus-indica*.

L'*O. ficus-indica* è una specie originaria del Messico ed era diffusa tra le popolazioni del Centro America, che la coltivavano e la commerciavano già ai tempi degli Aztechi.

Il ficodindia arrivò in Europa con gli spagnoli verso la metà del 1500, a seguito della conquista del nuovo mondo. Venne coltivata per lo più nelle miti regioni mediterranee, dove trovò le condizioni ambientali ottimali per diffondersi velocemente, al punto da diventare uno degli elementi più comuni del paesaggio. La sua predisposizione è quella di conquistare spazi aridi, diventando tradizionalmente frangivento in lunghe muraglie, ma anche guardia dei confini dei campi.

Viene coltivato con finalità diverse nei differenti paesi produttori, se in Italia il prodotto principale sono i frutti, in Messico sono largamente utilizzate le giovani pale (nopalitos), nei paesi più aridi assume sempre maggior importanza come pianta da foraggio per il bestiame.

3.2. Caratteristiche botaniche

La pianta di ficodindia ha una crescita molto rapida e può raggiungere i 3-5 metri di altezza, presenta un apparato radicale superficiale, che si estende prevalentemente in senso orizzontale. La distribuzione delle radici dipende dal tipo di suolo: in condizioni di terreno favorevoli le radici penetrano di quasi 30 cm nel suolo e si estendono attorno al fusto della pianta fino a 2-5 m.

La peculiarità delle piante del genere *Opuntia* sono i cladodi, comunemente conosciuti come “pale”, rami carnosi che assumono l’aspetto e le funzioni delle foglie e svolgono la fotosintesi clorofilliana. I cladodi hanno forma appiattita e ovaliforme, sono lunghi 30-40 cm, larghi 15-20 cm, spessi da 1,5- 3 cm e sono ricoperti da una cuticola cerosa che limita la traspirazione. Sotto l’epidermide si trova il parenchima, costituito da cellule ricche di mucillagini. I cladodi svolgono la fotosintesi clorofilliana con un consumo d’acqua molto ridotto in quanto le opunzie sono piante a metabolismo CAM (*Crassulacean Acid Metabolism*) e quindi caratterizzate dall’apertura degli stomi nelle ore notturne

piuttosto che in quelle diurne.

I cladodi, inserendosi l'uno sull'altro, danno vita alla caratteristica forma, senza un vero e proprio tronco, che invece si verrà a formare solo dopo il quarto-quinto anno di vita della pianta, quando i cladodi basali andranno incontro a significazione costituendo così una sorta di tronco.

Le foglie, presenti sui giovani cladodi, hanno una durata di circa 30 giorni, hanno una forma conica e misurano pochi millimetri. Alla loro base compaiono le areole, gemme ricoperte da setole aghiformi, da cui si sviluppano spine, glochidi (aculei setosi), cladodi e fiori. Le spine vere e proprie sono assenti nelle specie dette inermi, così come in molte varietà di *O. ficus-indica*. I glochidi, in genere presenti, sono spine sottilissime non sclerificate, di pochi millimetri, di colore giallo-bruno.

I fiori crescono sulla sommità del cladodo o nella zona più esposta al sole, sono ermafroditi, hanno il calice e la corolla formati da sepali poco evidenti e petali appariscenti che variano di colore dal giallo all'arancio. I fiori hanno un ovario infero, uniloculare e numerosi stami. L'impollinazione è di tipo autogamo e cleistogamo, grazie alla precoce fertilità dello stimma, che viene di norma impollinato prima dell'apertura del fiore. Questa caratteristica è la causa della scarsa variabilità genetica di questa specie.

La fioritura avviene in primavera e, ai fini di una produzione di maggiore pregio e con una maturazione tardiva, si è diffusa in Sicilia la tecnica della "scozzolatura". Essa si basa sull'asportazione del primo flusso di fiori dal cladodo. L'eliminazione dei fiori viene effettuata nel periodo compreso tra l'inizio di maggio e metà giugno e fa sì che la pianta, nelle successive 2-3 settimane, emetta nuovi fiori e nuovi cladodi. In tal modo, dal nuovo flusso di fioritura si ha una produzione tardiva di frutti, la cui raccolta è scalare e va dalla fine di settembre ai primi di dicembre. I fichidindia di questa seconda fioritura prendono il nome di "bastardoni" e hanno migliori caratteristiche qualitative, in termini di dimensioni, consistenza del frutto e gusto.

Il frutto è una bacca carnosa, uniloculare, polispermica, con un peso che va dai 100 ai 400g. La forma è variabile in quanto i primi frutti sono più tondegianti mentre quelli più tardivi hanno una forma più allungata.

3.3 Superficie e produzione

Il ficodindia viene coltivato in molte aree del mondo ed il maggior produttore mondiale è il Messico con oltre 60.000 ha dedicati alla coltivazione (dati FAO, 2020). A seguire, come estensione di superficie coltivata, troviamo la Tunisia, il Brasile, l'Algeria ed il Perù. Il primo paese produttore a livello europeo è l'Italia, con una superficie dedicata alla coltivazione di 15.000 ha. In Italia la coltivazione del ficodindia ha trovato le condizioni ideali di diffusione nelle regioni del sud, ed in particolar modo la produzione è concentrata in Sicilia con il 90 %, mentre il restante 10% è suddiviso tra Calabria, Puglia e Sardegna. La maggior parte della produzione è destinata al consumo fresco. Nell'ultimo ventennio, il ficodindia in Sicilia sta riscuotendo un crescente successo in relazione alle sue caratteristiche positive, ampliandone così il settore di produzione e vendita. In Italia l'*O. ficus indica* è coltivata su circa 3.000 ettari, tutti in Sicilia (Fig. 3.1.), distribuiti nelle aree di Santa Margherita di Belice (AG), Roccapalumba (PA), nonché a San Cono (CT) e sulle pendici Sud-occidentali dell'Etna (Biancavilla, Belpasso e Paternò).

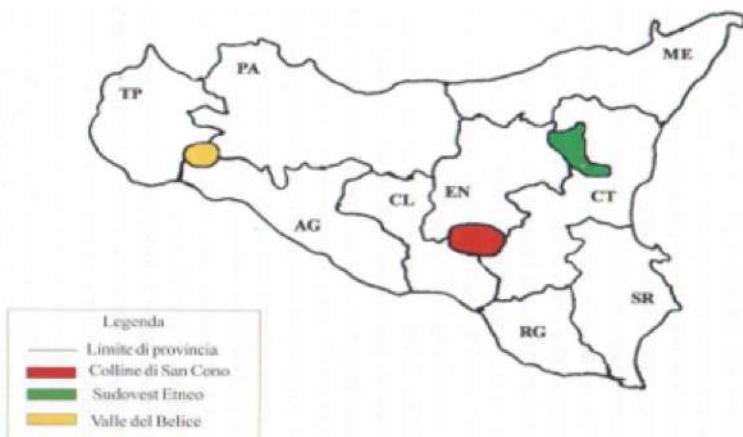


Fig. 3.1. - Localizzazione delle aree di maggiore produzioni in Sicilia

Due di questi areali di produzione possono fregiarsi del marchio di Denominazione d'Origine Protetta (DOP) "Ficodindia dell'Etna" e "Ficodindia di San Cono".

Il "Ficodindia dell'Etna" ha ricevuto il riconoscimento il 26 Agosto del 2003 e le zone di produzione ricadono nei comuni di Bronte, Adrano, Biancavilla, S. M. di Licodia, Ragalna,

Camporotondo, Belpasso e Paternò, ad una altitudine che va dai 150 ai 750 metri s.l.m. (Fig. 3.2.). I frutti prodotti da questi areali sono caratterizzati da un sapore delicatamente zuccherino, dall'alta quantità di fibre (4 g per 100 g di prodotto).



Fig. 3.2. Ficodindieto alle pendici dell'Etna

Il “Ficodindia di San Cono” ha ricevuto il riconoscimento il 15 marzo del 2013, la zona di produzione è posta ad una altitudine tra i 200 ed i 600 metri s.l.m. ed i comuni interessati sono San Cono e San Michele di Ganzaria in provincia di Catania, Piazza Armerina in provincia di Enna e Mazzarino in provincia di Caltanissetta.

3.4 Panorama varietale in Italia

Nonostante l'ampia varietà genetica del genere *Opuntia*, solamente alcune specie e poche varietà sono sfruttate per fini commerciali. Nei principali paesi produttori le varietà che vengono coltivate sono afferenti alle specie *O. streptacantha* Lem., *O. amyclaea* Ten. ed *O. lindheimeri* Engel, ma la più diffusa è certamente la *O. ficus indica* Mill.

L'Italia è l'unico stato europeo dove il ficodindia è coltivato su larga scala, quasi esclusivamente in Sicilia.

Le principali cultivar di ficodindia utilizzate in Sicilia per la produzione frutticola si differenziano per il colore della polpa che va dal rosso-porpora della cv Rossa, al giallo-arancio della cv Gialla e al bianco-crema della cv Bianca. A queste cultivar si aggiungono le Trunzare (con frutto maggiormente consistente e a polpa gialla, rossa e bianca), utilizzate prevalentemente nella Sicilia orientale.

Nel ficodindia la scelta varietale è influenzata principalmente dall'efficienza produttiva, dalla rusticità della cultivar e dalla disponibilità del materiale di propagazione. La cv Gialla (altrimenti detta Surfarina o Nostrale) è la cultivar più utilizzata, tanto da rappresentare l'80-90% degli esemplari che compongono i ficodindieti specializzati, essendo la più produttiva, avendo eccellenti caratteristiche organolettiche e buona resistenza ai trasporti e alle manipolazioni. L'epicarpo dei frutti maturi si presenta di colore giallo-aranciato e la polpa mostra una colorazione gialla meno intensa. La cv Rossa (altrimenti detta Sangrina) rappresenta circa il 10% degli impianti specializzati, ciò è dovuto ad una bassa produttività e ad una maggiore sensibilità alla spaccatura dei frutti, tra le 3 varietà coltivate è la più tardiva. I frutti maturi presentano un colore dell'epicarpo rosso-violetto, con tonalità più intense nella parte più esposta al sole e, a volte con colorazioni verdastre ai poli, la polpa è di colore rosso-porpora-carminio. La cv Bianca (altrimenti detta Muscaredda o Sciannarina) è poco diffusa, 2% degli impianti specializzati, questo è attribuibile ad una scarsa resistenza ai trasporti e alle manipolazioni, ciò è probabilmente dovuto al minor spessore della buccia (2 mm), rispetto a quello rilevato nelle altre due varietà. Nella scelta varietale, occorre riflettere sul fatto che i frutti a polpa rossa sono i più graditi al nuovo consumatore e che, quindi, l'assortimento varietale deve prevedere in ogni caso la coltivazione delle tre tipologie, distinte in base al mercato di possibile riferimento (Fig. 3.3).



Fig. 3.2. Assortimento varietale di frutti di ficodindia

3.5. Caratteristiche qualitative del frutto e del succo

I frutti del ficodindia sono buone fonti di minerali come K, Ca e Mg; contengono acido ascorbico da 7,6 a 23,3 mg/100 g sul peso fresco, il contenuto di carotenoidi varia da 2,58 a 4,71 g/100 g sul peso fresco, e contengono importanti aminoacidi come lisina e metionina. La caratteristica principale del ficodindia è la presenza di pigmenti idrosolubili di tipo betalainico che si accumulano nel vacuolo. Le principali betacianine e la betaxantina in questo frutto sono la betanina e l'indicaxantina e le modifiche nella proporzione di questi pigmenti si riflettono sul colore della polpa.

La qualità dei frutti può essere influenzata dalle condizioni ambientali; in questo senso, uno studio sulle due cultivar, Rossa e Gialla, mostra come peso, forma e contenuto totale di solidi solubili del frutto cambino in base alle condizioni ambientali (sito, altitudine) mentre percentuale di polpa, pH e acidità totale titolabile si mantengono invariate. Il peso del frutto e il contenuto di semi dipendono dalla cultivar, mentre la superficie del cladode risulta poco correlata con la qualità dei frutti (Inglese et al., 2010)

Tra le sostanze con effetto nutraceutico che caratterizzano il frutto di ficodindia vi sono in primo luogo antiossidanti appartenenti al gruppo dei flavonoidi. In tutte le specie di *Opuntia* risultano alti i livelli di queracetina, seguiti da isoramnetina, luteolina e kaempferolo. La betaxantina è presente solo in *O. ficus indica* rappresentata dalla indicaxantina. Dalla presenza di tali composti deriva l'alto potere antiossidante.

Gli effetti benefici del ficodindia sono stati ampiamente studiati e accanto ad effetti antidiabetici, antitumorali e antiossidanti, sono stati riscontrati effetti epatoprotettivi, antiulcera e di protezione generica contro l'invecchiamento cellulare e i processi infiammatori.

Di seguito si riassumono alcune caratteristiche del frutto, per le varietà italiane, derivanti da studi svolti presso il Di3A dell'Università di Catania (tab. 3.1).

Tabella 3.1. Parametri di qualità dei frutti delle tre varietà siciliane

Parametri	Varietà		
	Bianca	Rossa	Gialla
pH	5.3-7.1	5.9-6.2	6.2-6.3
Acidi (% Acido citrico)	0.01-0.18	0.03-0.04	0.55-0.57
Solidi Solubili (°Brix)	12-17	12.8-13.2	13.5-14.5
Vitamina C (mg 100g ⁻¹)	4.6-41.0	20.0-31.5	24.1-28.0
β-carotene (mg 100g ⁻¹)	0.53	-	0.85-2.28
Luteina (μg g ⁻¹)	26.0	0.15	0.04
Betacianine (mg Kg ⁻¹)	0.1-0.8	111.0-431.0	2.4-11.0
Betaxantine	0.4-3.1	89.4-195.8	16.0-76.3

Le analisi dei frutti non mostrano delle differenze significative per quanto riguarda le caratteristiche chimiche e nutrizionali all'interno delle tre varietà.

Succhi di ficodindia ottenuti dalle tre cultivar a polpa bianca, rossa e gialla, con diverse epoche di raccolta, Agostani (frutti ottenuti dal primo flusso fiorale) e Bastardoni, sono stati analizzati per le principali caratteristiche chimiche (tab. 3.2) ed inoltre caratterizzati per betaline, fenolici totali, flavonoidi, carotenoidi, capacità antiossidante (DPPH) (tab. 3.3) e potenziale antimicrobico contro batteri patogeni di origine alimentare. Attraverso test chimici, i succhi hanno mostrato alti contenuti in polifenoli totali, flavonoidi e betaline e marcata capacità antiossidante. I succhi ottenuti dagli Agostani presentano maggior quantità di polifenoli, di betacianina e betaxanthina in particolare nella cultivar Rossa; la capacità antiossidante è stata significativamente più alta nei succhi ottenuti dagli Agostani rispetto ai Bastardoni. Per quanto riguarda il potenziale antimicrobico, tutti i succhi hanno rivelato buona attività antibatterica, in particolare contro la *Salmonella enterica*. Questi risultati indicano come i frutti di ficodindia della prima fioritura, pur avendo un basso valore di mercato come frutta fresca, presentano elevate caratteristiche nutrizionali nel semilavorato. Per di più l'uso di tale ingrediente in alimenti ad alto rischio di contaminazione da *Salmonella* può agire come conservante naturale.

Tabella 3.2. Caratteristiche chimiche di succhi di ficodindia ottenuti da frutti Agostani e Bastardoni delle tre differenti cultivar (bianca, rossa, gialla)

		pH	Acido citrico (%)	°Brix	Zuccheri riducenti (%)	Sostanza secca (%)	Proteine (%)
Agostani	Bianca	6.30	0.019	13.00	12.73	13.99	1.24
	Rossa	6.43	0.026	13.25	12.79	12.85	1.22
	Gialla	6.18	0.026	11.75	11.05	12.48	1.23
Bastardoni	Bianca	6.50	0.026	12.70	11.80	14.10	1.65
	Rossa	6.40	0.022	13.50	12.60	13.36	1.74
	Gialla	6.40	0.026	13.00	11.50	14.05	1.65

Tabella 3.3. Composti bioattivi presenti nei succhi di ficodindia ottenuti da Agostani e Bastardoni delle tre differenti cultivar (bianca, rossa, gialla)

		Flavonoidi totali (µg/g)	Betaninatotale (µg/g)	Indicaxantina totale (µg/g)	Carotenoidi totali (µg/100g)	Polifenolitotale mg/ml	Attività antiossidante % (DPPH)
Agostani	Bianca	32.826	2.047	1.433	3.437	0.395	37.545
	Rossa	62.915	71.299	49.909	5.463	0.511	49.386
	Gialla	69.295	5.969	4.179	5.868	0.428	45.240
Bastardoni	Bianca	49.418	0.504	0.353	7.084	0.311	28.121
	Rossa	42.562	51.102	35.772	6.637	0.474	36.803
	Gialla	56.916	3.822	2.675	6.930	0.401	23.795

2. Adattamento di macchine agrumarie per la trasformazione del ficodindia e del melograno

Per la trasformazione del ficodindia, l'Impresa Speciale F. & C. s.r.l. ha progettato e realizzato una macchina modificando una macchina già messa a punto per la trasformazione degli agrumi, ovvero l'Estrattore di Succo e di Scorze degli Agrumi "Spellalbedo" mod. RS200D (Fig. 1). Questo macchinario è descritto negli schemi di seguito illustrati:

- Per gli organi meccanici (rappresentati da lettere) (Fig. 2);
- Per progressivo adattamento alla trasformazione del ficodindia (rappresentato da numeri) (Fig. 3).



Fig. 1. Estrattore di Succo e di Scorze degli Agrumi "Spellalbedo" mod. RS200D



Fig. 2. Rappresentazione schematica delle parti meccaniche dell'estrattore di succhi

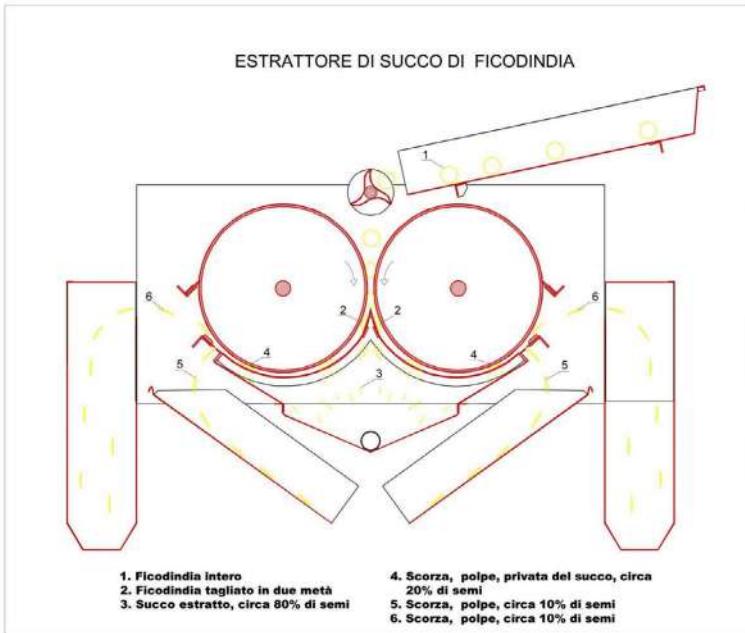


Fig. 3. Rappresentazione del flusso e dell'adattamento della macchina all'estrazione di succhi di ficodindia

L'afflusso regolare dei fichidindia (1) è assicurato dal canale di alimentazione (A) con inclinazione ed ampiezza dell'oscillazione regolabile e da un rullo rotativo di alimentazione (A).

E' composto da n. 2 rulli rivestiti da una lamiera a piccole punte sagomate (D), che spingono i fichidindia contro un coltello centrale (C) che li divide in due metà (2).

I mezzi frutti ottenuti sono pressati contro una lamiera forata (E) disposta in modo che lo spazio tra la stessa ed i rulli vada gradualmente a restringersi.

Il succo e circa il 50% dei semi (3), per pressione, usciranno dai fori della forata del diametro di ø mm 6 (E). I fori della lamiera hanno una forma conica per facilitare la fuoriuscita del succo e dei semi, ed evitare l'otturazione.

Le scorze spremute (4-5) sono inviate all'uscita, dove un coltello regolabile (F) asporta la parte interna della scorza con le polpe attaccate. Inoltre, al fine di consentire la rimozione delle scorze rimaste attaccate al rullo (D) (6), è stato introdotto un sistema per la pulizia del rullo, denominato "pulitore per rulli rivestiti" (G).

Il rivestimento dei rulli (D) è di lamiera inossidabile a piccole punte sagomate di facile sostituzione per eventuali danneggiamenti dovuti alla casuale introduzione di corpi estranei. La for-

ma ed il numero delle punte è tale da evitare il danneggiamento delle scorze, che potrebbero altrimenti confluire nel succo. Un sistema centralizzato, infine, manovrabile con una leva, fa abbassare o alzare la forata variando quindi la pressione sui mezzi frutti e di conseguenza la resa del succo, secondo lo sfruttamento desiderato degli stessi.

In questo contesto, è stato inserito un sistema per standardizzare l'alimentazione del frutto all'interno del macchinario, un rullo rotativo di alimentazione. Questo rende normalizzato l'afflusso e regolarizzata la posizione dei ficidindia all'ingresso del macchinario, prima del coltello centrale, a vantaggio di una più regolare estrazione (Fig. 4).

In considerazione di un diametro medio del ficodindia inferiore all'arancia è stato rivisto il posizionamento del coltello centrale (Fig. 5).

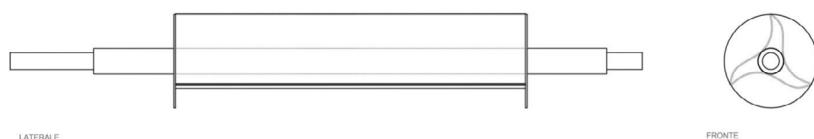


Fig. 4 . Rullo rotativo di alimentazione

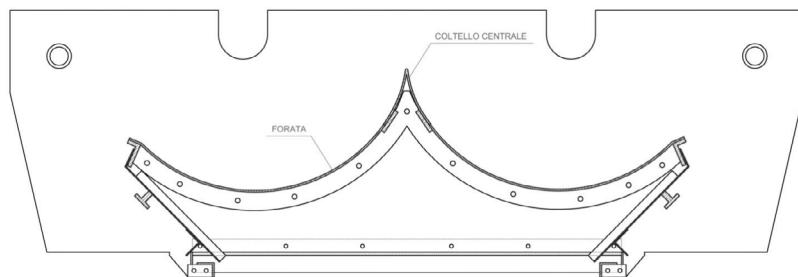


Fig. 5. Posizionamento del coltello centrale

Successivamente è stata modificata la forata che per l'agrume normalmente è prevista con fori da Ø mm 3; poiché era necessario conoscere le reali misure del seme di ficodindia, sono state preliminarmente effettuate prove con lamiere con fori di diametro Ø mm 5, Ø mm 6 e Ø mm 7.

Nei test con lamiere con fori di diametro Ø mm 5, si rilevavano occlusioni dei fori dovuti ai semi; invece, con lamiere con fori di diametro Ø mm 7, si rilevano piccole tracce di scorze. Pertanto, i migliori risultati sono stati conseguiti impiegando lamiere con fori di diametro Ø mm 6.

Per quanto riguarda la lamiera a raspa, sono stati effettuati test

con lamiera inox con quattro punte dal diametro \varnothing mm 8 (normalmente utilizzata per gli agrumi) e con tre punte dal diametro \varnothing mm 6,5 (fig. 6).

La prima risultava molto aggressiva, quasi con effetto a strappo, sulla scorza dei fichidindia mentre la seconda aveva un impatto molto più delicato ed è stata preferita.

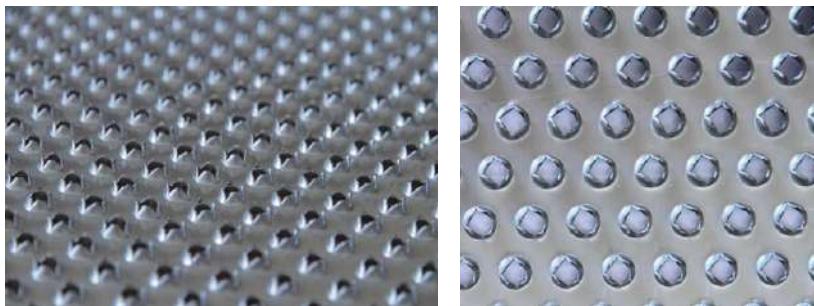


Fig. 6. Lamiera a raspa a quattro punte (a sin.) e a tre punte (a dx)

Relativamente alla raffinazione del succo, è stato utilizzato un finitore per succo di agrume “Finisher” mod. FF50 (Fig. 7) normalmente usato nell’industria agrumaria per la riduzione delle polpe dal succo naturale di agrumi dal 15% all’8%. Il vantaggio di questo finitore è l’ottenimento di un succo da raffinare senza sbattimenti e relativo emulsionamento d’aria che, invece, si verifica con le raffinatrici a pale.

Tuttavia, nelle prime prove effettuate sono emerse alcune criticità. La grande quantità di semi (circa 300 per un frutto di ficodindia di calibro medio) ha determinato un’occlusione allo scarico dei semi, dovute all’intasamento della vite elicoidale (Fig. 8).

Di conseguenza, è stato utilizzato il modello di Finisher FF50E normalmente usato per trattare l’emulsione acqua-olio essenzia-



Fig. 7. Finitore per succo-Finisher FF550

Fig. 8. Vite elicoidale del mod. Finisher FF550

ale per il recupero degli oli di buccia, la cui vite differisce per un passo maggiorato e per un diametro interno inferiore che garantisce maggiore possibilità di scarico per pressione dei semi di ficodindia (Fig. 9).

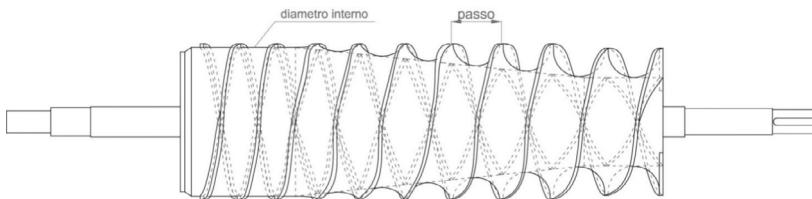


Fig. 9. Vite elicoidale mod. FF50 Finisher

Relativamente alla trasformazione del melograno, la prima fase ha comportato l'uso di una sgranatrice per separare gli arilli contenenti il succo dalle bucce. Per il recupero del succo, l'Impresa Speciale ha utilizzato il Finisher FF50E. Presso lo stabilimento della ditta Speciale è stato effettuato un piccolo test di trasformazione con circa 30 kg di arilli di melograno, con l'obiettivo di accertare eventuali modifiche meccaniche del macchinario in funzione delle caratteristiche del succo ottenuto ponendo particolare attenzione ai semi in funzione delle loro notevoli dimensioni (6-10 mm di lunghezza e 2-3 mm di larghezza).

Pertanto, in considerazione di ciò, prima della prova, è stata costruita, fra la gabbia e la lamiera con fori del diametro di Ø mm 0,8 (Ø mm 1,0, Ø mm 1,2 e Ø mm 1,5), una ulteriore lamiera forata con fori del diametro di Ø mm 6, saldata alla gabbia, per irrobustire le altre lamiere forate con fori di diametro minore, altrimenti soggette a danneggiamenti dovute ai semi (Fig. 10). Gli esperimenti preliminari condotti, con la macchina così modificata hanno consentito di ottenere una ottima produzione di succo.

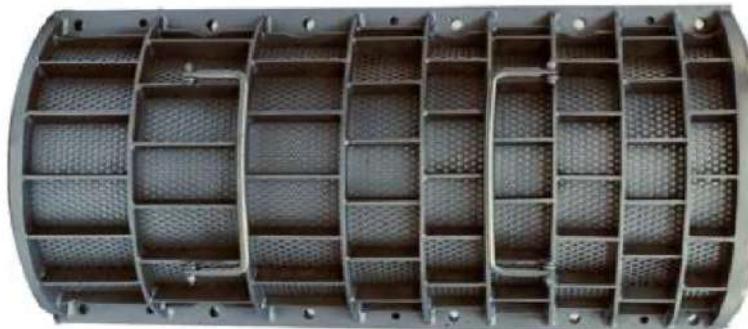


Fig. 10. Macchina sgranatrice con doppia lamiera

I test industriali di trasformazione sono stati effettuati presso lo stabilimento della Impresa capofila Citrofood presso cui sono stati installati l'estrattore ed il finisher modificati.

In due giornate di prova sono stati trasformati circa 28.000 Kg di fichidindia maturi (Fig. 11); i frutti sono stati trasferiti all'estrattore mediante un carrello elevatore con ribaltatore di bins, direttamente alla tramoggia di carico dello stesso. Nelle foto seguenti sono evidenziate la collocazione delle macchine (Fig. 12), la separazione delle bucce (Fig. 13) e il tubo di uscita del succo (Fig. 14).



Fig. 11. frutti maturi di fichidindia



Fig. 12. macchina estrattrice di succo di fichidindia



Fig. 13. Separazione delle bucce



Fig. 14. Tubo di raccolta del succo

La parte più importante della verifica di funzionamento industriale del prototipo è costituita dalla effettiva separazione fra lo scarto solido, costituito quasi esclusivamente dalla buccia esterna, da frammenti di semi e da parti minori di polpa, ed un liquido perfettamente pompabile derivante solo dalla polpa del frutto. Sono state quindi prelevate abbondanti campionature del succo dopo il finitore, partendo dalla regolazione con forata da 0,8 mm fino a 1,5 mm. A fronte dell'aumento della dimensione interna dei fori della lamiera, è stato evidenziato un deciso incremento della viscosità e dell'aspetto irregolare del prodotto che, pur rimanendo una purea, mostrava un aspetto, almeno nella regolazione con forata da 0,8 mm, decisamente più pulito. Nella figura 15, a sinistra si può notare il prodotto in uscita dalla forata più piccola, mentre a destra quello corrispondente alla forata da 1,5 mm; al centro quello trattato con forata da 1,0 mm. Si nota come il becker a sinistra contenga un liquido decisamente meno polposo ma anche più intensamente colorato, dovuto proprio alla minore presenza di polpa. Il gusto prodotto è più che accettabile, soprattutto per la qualità più raffinata; nel caso della campionatura ottenuta mediante finitura più grossolana si



Fig. 15. Succo di ficodindia ottenuto con diversi diametri di lamiera forata (da dx a sin: 0,8-1,0 e 1,5 mm)

è riscontrato un aumento della palatabilità ma con una minore pulizia del gusto diventa meno pulito e un aumento delle note di buccie; è stato inoltre rilevato un valore di pH troppo alto. A questo livello di pH, infatti, si presenta il rischio di fermentazione; nessun trattamento termico è stato previsto per questa prova. Il pH è stato quindi corretto con una piccola aggiunta di acido citrico, per portare il valore da 4,8 a 4,2.

Sono stati quindi analizzati i tre campioni di succo per metterne in evidenza le differenze analitiche:

Campione	Forata 0,8 mm	Forata 1,0 mm	Forata 1,5 mm
°Brix	13,20	13,25	13,35
Acidità (% p/p)	0,32	0,32	0,32
pH	4,8	4,8	4,8
Polpa (%)	15	22	35

Dalla foto dei campioni sottoposti a centrifugazione (Fig. 16), si può evidenziare come il contenuto di polpa sia nettamente più elevato nel campione con forata più larga (provetta a destra), rispetto a quello ottenuto con la forata più stretta (provetta di sinistra); probabilmente il prodotto che meglio potrà presentare una buona qualità da questo punto di vista potrà venire fuori dalla finitura con la forata intermedia da 1,0 mm.

Durante la prova è stato anche verificato come la regolazione interna della distanza fra i rulli controrotanti e la forata sottostante influenzino la resa di estrazione e la qualità della purea; quindi, il selettore dell'estrattore è stato posto dalla posizione 5

iniziale alla posizione 11, diminuendo, quindi, la distanza fra gli elementi estrattivi; per entrambe le posizioni si è proceduto ad un calcolo della resa e ad una valutazione dei parametri organolettici risultanti.



Fig. 16. Residui di polpa dopo centrifugazione del succo ottenuto da lamiere forate di 0,8 (a sn) e di 1,5 mm (a dx)

I parametri di resa sono riportati nella tabella seguente:

	Bins lavorati	Quantità frutta kg	Succo ottenuto kg	Rresa %
Posizione 5	10	2.900	1.100	37,9
Posizione 11	14	3.950	1.600	40,5

Le differenze di resa industriale sono evidenti; la maggiore pressione esercitata della posizione 11 genera una maggiore resa cui corrisponde un sapore più marcatamente vegetale, che richiama delle note di “pala“ che non sono state notate con la regolazione in posizione 5.

Sono stati anche analizzati gli spettri relativi ai campioni ottenuti con due regolazioni, per verificare se ad un aumento della pressione di estrazione corrispondesse anche un incremento delle concentrazioni delle sostanze funzionali antiossidanti. Nella

purea di ficodindia, le sostanze responsabili del colore sono le betalaine, pigmenti naturali di colore rosso o giallo che nelle piante dell'ordine delle cariofille sostituiscono le antocianine. Occorre distinguere due categorie di betalaine: le betacianine, con colori variabili dal rosso al violetto, e le betaxantine con colore variabile dal giallo all'arancione. E' noto che le betalaine hanno, in funzione della diversa classe chimica di appartenenza, un massimo di adsorbimento alla lunghezza d'onda di 484 nm e di 535 nm; pertanto una aliquota limpida delle campionature è stata sottoposta ad una scansione in spettrofotometro da 400 a 600 nm. Gli spettri hanno confermato una maggiore concentrazione di betalaine nella purea ottenuta con una pressione inferiore. Di conseguenza, si può concludere che, con la configurazione adottata, non è opportuna una eccessiva pressione dei frutti, sia per le caratteristiche organolettiche che per quelle analitiche del succo ottenuto.



Fig. 17. Secchielli contenenti gli arilli di melograno



Fig. 18. Posizionamento del Finisher

Per ciò che riguarda la prova industriale relativa all'ottenimento del succo di melagrana dagli arilli, essa è stata effettuata sempre nello stabilimento della Citrofood con arilli provenienti da frutti perfettamente maturi. Gli arilli provenienti da una macchina sgranatrice erano confezionati in secchielli da 20 Kg (Fig. 17) ; il Finisher è stato sollevato da terra per poter raccogliere lo scarso direttamente in un bin rivestito da un telo in plastica (Fig. 18). Il succo è stato prelevato direttamente dalla vaschetta di raccolta

del Finisher con una pompa.

Sono state provate 3 forate differenti (0,8, 1,2 e 1,5 mm); per ognuna delle forate la contropressione è stata fissata a valori crescenti pari a 1,0, 1,5 e 2,2 bar. Per tutte le combinazioni sono stati prelevati i campioni di succo e dello scarto solido; in particolare questi ultimi sono stati poi ripressati in laboratorio su calza, sempre alla stessa pressione, in modo da verificare la parte di liquido ancora presente sul residuo e quindi non estratto dal sistema. Di seguito vengono riportati i dettagli delle prove.

Prova su forata mm 0,8

La prova è iniziata con la massima contropressione, ovvero 2,2 bar; il finisher ha lavorato con una certa difficoltà in quanto la combinazione fra forata molto stretta ed elevata capacità di pressatura ha messo sotto sforzo il sistema. Dopo avere prelevato i campioni come già descritto, si è proceduto alla riduzione della contropressione a 1,5 e successivamente a 1,0 bar. Sulle campionature è stato determinato il contenuto di polpa per centrifugazione, la resa ed il succo residuo negli scarti. I risultati sono riportati nella tabella seguente:

Forata 0,8 mm	Contropressione			
	1,0 Bar	1,5 Bar	2,2 Bar	Media
<i>Polpe (% v/v)</i>	22	26	32	27
<i>Resa (%)</i>	48	51	56	51,7
<i>Liquido residuo(%)</i>	17	15	15	15,7

Prova su forata mm 1,2

Con questa forata aumentano leggermente le polpe per centrifugazione, diminuisce la resa percentuale; di conseguenza si incrementa la quantità di liquido ancora pressabile sul residuo espulso dalla macchina. Si tratta di differenze contenute e perfettamente attese rispetto allo schema di funzionamento. Con questa combinazione il sapore del succo è risultato migliorato e il senso di astringenza si è ridotto soprattutto alle contropressioni intermedie.

Forata 1,2 mm		Contropressione			
		1,0 Bar	1,5 Bar	2,2 Bar	Media
<i>Polpe (% v/v)</i>		24	28	33	28
<i>Resa (%)</i>		47	50	55	50,7
<i>Liquido residuo (%)</i>		17	17	18	17,3

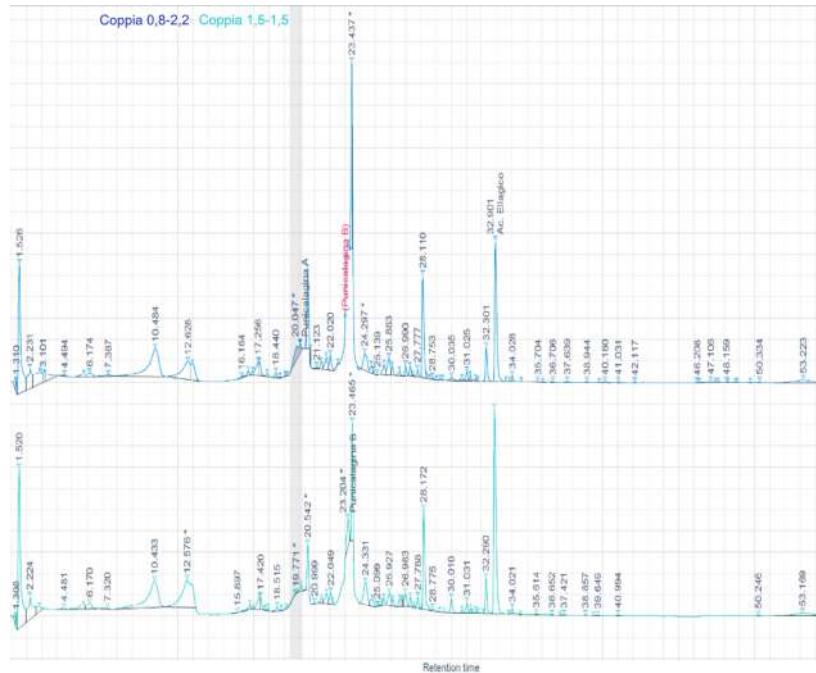
Prova su forata mm 1,5

Con tale forata aumentano ancora le polpe per centrifugazione e le rese sono risultate maggiormente dipendenti dalla contropressione come si evidenzia dalla tabella seguente:

Forata 1,5 mm		Contropressione			
		1,0 Bar	1,5 Bar	2,2 Bar	Media
<i>Polpe (% v/v)</i>		25	28	36	30
<i>Resa (%)</i>		45	48	57	50
<i>Liquido residuo (%)</i>		18	18	19	18,3

Il sapore del succo prodotto con la forata da 1,5mm e pressione di 1,5 bar è ottimo e di gran qualità, ed è probabilmente il migliore tra quelli prodotti con le differenti combinazioni testate. A livello analitico è stata condotta una indagine per determinare le differenze in contenuto di antiossidanti fra le due regolazioni estreme, ovvero fra la coppia forata 0,8 – pressione 2,2 e forata 1,5 – pressione 1,5. Sono stati quindi eseguiti due cromatogrammi HPLC dei succhi ottenuti con le due regolazioni sopra indicate, che vengono riportate in forma di overlay, cioè con la possibilità di un confronto visivo diretto (fig. 19); il tracciato superiore, in blu, è relativo alla regolazione più drastica, ovvero con la forata più stretta e la massima contropressione, mentre quello sottostante, in verde, è stato ottenuto con la regolazione più blanda. In entrambi i cromatogrammi sono stati indicati i picchi relativi all'acido ellagico ed alle punicalgine che sono i più importanti tannini antiossidanti presenti nel succo di melograno. Appare evidente che il tracciato superiore contiene una maggiore quantità di sostanze antiossidanti, ma è anche vero che

questo succo è astringente e meno gradevole al gusto rispetto al succo ottenuto con la regolazione blanda; ne consegue che comunque il sistema di estrazione proposto si presenta versatile e regolabile in funzione di specifiche esigenze della lavorazione industriale della melagrana.



3. Caratterizzazione di succhi, puree da ficodindia e melograno

1. Determinazione del contenuto in composti antiossidanti di puree e concentrati da melagrana e ficodindia

Per la produzione delle puree e dei succhi sono state utilizzate circa 20 tonnellate di frutta. La Tabella 1, riporta i campioni prodotti e successivamente analizzati.

I campioni sono stati suddivisi in diverse aliquote, filtrati con carta filtro all'interno di tubi da 50 mL e subito congelati per le successive analisi.

Tutte le analisi sono state condotte presso il Laboratorio di Tecnologie Alimentari del Dipartimento di Agricoltura, Alimentazione e Ambiente (Di3A) dell'Università degli Studi di Catania. La valutazione dell'attività antiossidante dei campioni sopra citati (Tabella 1) è stata determinata attraverso il metodo del DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) descritto da Brand-Williams et al. (1995) che prevede la misurazione spettrofotometrica della variazione di assorbanza della soluzione di DPPH dopo reazione con un composto antiossidante.

Il DPPH è un radicale libero relativamente stabile con colorazione viola che ha un picco di assorbimento a 500 nm. Quando un composto antiossidante trasferisce un atomo di idrogeno al radicale, causa una decolorazione della soluzione. Si analizza, quindi, all'UV- Vis la diminuzione del picco a 515 nm del radicale (DPPH) dopo un tempo di incubazione prestabilito. Questa diminuzione (decolorazione) è proporzionale alla carica antiossidante presente nel campione.

L'analisi è stata svolta in cuvette di quarzo utilizzando la seguente miscela: 3 mL di DPPH e 50 μ L di estratto liquido.

I campioni sono stati lasciati ad incubare al buio per 60 minuti. Successivamente è stata effettuata la lettura allo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 515 nm.

I concentrati limpidi hanno dimostrato maggior capacità antiossidante, le puree invece, come per il contenuto di polifenoli, hanno riportato valori molto più bassi rispetto ai concentrati limpidi, sempre dovuto ad un maggiore contenuto in fibre e altri composti. Tali valori, oltre ad essere influenzati dalla concentrazione del succo stesso, possono essere condizionati, anche se in misura minore, dall'area geografica di produzione del frutto e dalle diverse pratiche culturali adottate. Cova et al. (2015) ri-

Tabella 1. Campioni di puree e succhi sottoposti ad analisi

Codice campione	Purea o succo ottenuto dal frutto di:
Purea naturale FD (418 LV)	Ficodindia
Purea naturale FD (415 LV)	Ficodindia
Purea naturale FD (411 LV)	Ficodindia
Purea naturale FD (404 LV)	Ficodindia
Purea naturale FD (2307 LV)	Ficodindia
Purea naturale FD (2065 LV)	Ficodindia
Purea naturale FD (2060 LV)	Ficodindia
Purea FD (2291 LV)	Ficodindia
Succo di FD limpido conc. Brix	Ficodindia
Conc limp FD 55 Brix (2350 LV)	Ficodindia
Conc limp FD 55 Brix (2336 LV)	Ficodindia
Conc limp FD 55 Brix (2309 LV)	Ficodindia
Conc limp FD 55 Brix (2305 LV)	Ficodindia
Conc limp FD 55 Brix (2283 LV)	Ficodindia
Conc limp FD 55 Brix (2256 LV)	Ficodindia
Conc limp FD 55 Brix (2211 LV)	Ficodindia
Conc limp FD 55 Brix (2193 LV)	Ficodindia
Conc limp FD 55 Brix (2118 LV)	Ficodindia
Conc limp FD 55 Brix (1801 LT)	Ficodindia
Succo di melagrana BX 65 prod 03_12_19	Melograno
Succo di melagrana BX65 prod 06_11_19	Melograno
Succo di melagrana BX65 prod 14_11_19	Melograno
Succo di melagrana BX65 prod 20_11_19	Melograno
Succo di melagrana concentrato BRIX 65	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_001	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_002	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_003	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_004	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_005	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_006	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_007	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_008	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_009	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_010	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_011	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_012	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_013	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_014	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_015	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_016	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_017	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_018	Melograno
Succo di melagrana NFC MG_AG_019	Melograno
Succo di melagrana cv "Parfianka" NFC MG_AG_020	Melograno

portano, infatti, che i frutti di ficodindia prodotti in Sicilia ad altitudini elevate, esposti direttamente ai raggi ultravioletti del sole, presentano un contenuto più elevato in polifenoli totali e più alti valori di acidità e attività antiossidante.

L'attività antiossidante di puree e succhi di ficodindia è riportata in Figura 1, i risultati ottenuti sono stati espressi come mg di Trolox /L di campione.

I succhi di ficodindia analizzati hanno mostrato valori variabili, in funzione del campione analizzato. Le puree hanno registrato valori più bassi in confronto ai concentrati limpidi e ai succhi limpidi. I valori di attività antiossidante per le puree di ficodindia hanno mostrato il valore più basso di 0.22 (mg Trolox/L campione) ed il valore più alto di 0.52 (mg Trolox/L campione).

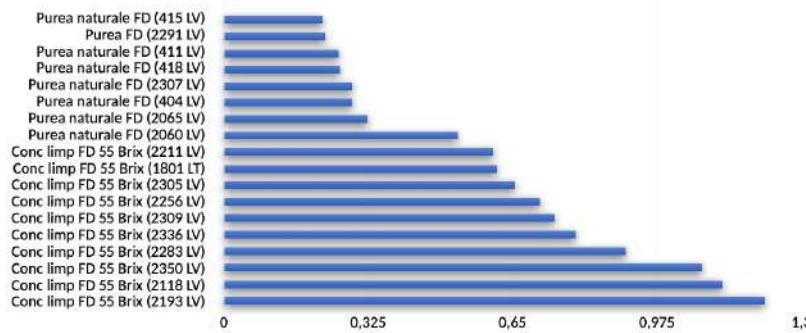


Fig. 1. Attività antiossidante dei succhi di fico d'india

La Figura 2 riporta i valori di attività antiossidante dei succhi di melograno, valutata attraverso il saggio del DPPH. I succhi di melograno hanno registrato valori di attività antiossidante nettamente superiori in confronto a quelli di ficodindia. Il valore di attività antiossidante più basso è stato di 5.1 (mg Trolox/L campione), mentre quello più alto è stato di 27.1 (mg Trolox/L campione), quest'ultimo registrato in un succo concentrato a 66 Brix. Gil et al. (2000), in uno studio condotto su succhi di melograno, hanno confrontato l'attività antiossidante del frutto, utilizzando i metodi ABTS e DPPH, con quella di un campione di vino rosso e di tè verde ed hanno ottenuto valori di attività antiossidante pari al doppio nei succhi di melograno in confronto a questi due alimenti. L'attività è risultata inferiore nel succo preparato da arilli congelati, dimostrando che durante il processo di congelamento alcuni composti antiossidanti vengono degradati o trasformati, anche se, comunque, l'attività antiossidante mi-

surata era superiore rispetto a quella riscontrata nel vino rosso e nel tè verde.

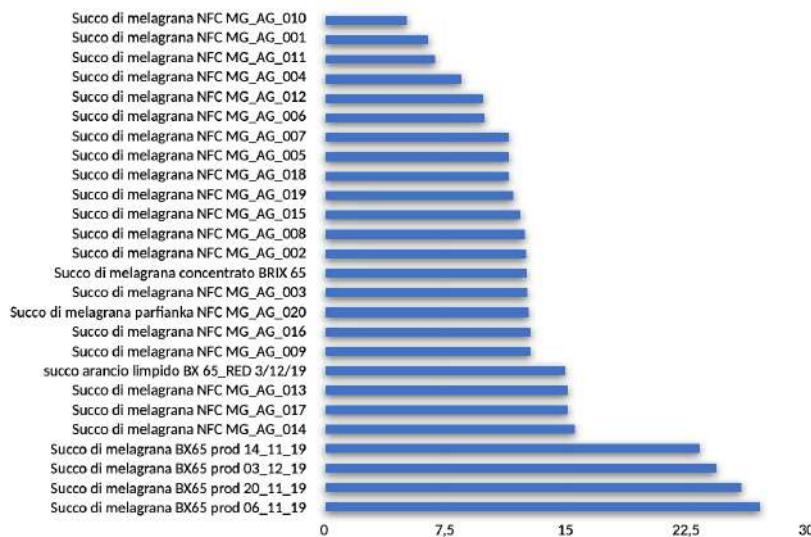


Fig. 2. Attività antiossidante dei succhi di melagrana

2. Attività antiossidante di succhi concentrati di melagrana e fico-dindia attraverso metodo ORAC

Il saggio ORAC misura l'inibizione delle ossidazioni indotte dai radicali perossilici, riflette la misura di attività antiossidante mediante trasferimento di atomi di H^+ . I radicali perossilici, generati dal 2,2'-azobis (2-amidinopropano) diidro-cloruro (AAPH), reagiscono con una sonda fluorescente per formare un prodotto non fluorescente, che può essere facilmente quantificato mediante fluorescenza. Sui diversi campioni allo studio è stato eseguito un saggio ORAC automatizzato su un analizzatore spettrofluorometrico Wallac 1420 (Perkin Elmer, Turku, Finlandia; lunghezza d'onda di eccitazione = 485 nm e filtro di emissione = 515 nm), sulla base di una procedura modificata proposta da Ou et al. (2001). La reazione è stata condotta in tampone fosfato (pH 7.4) a 37 °C. Venti μL di ciascun campione opportunamente diluito e 120 μL di fluoresceina sono stati miscelati nella microplate e pre-incubati per 10 min. Sono stati quindi aggiunti 60 μL di soluzione AAPH e la fluorescenza è stata registrata per 60 min a lunghezze d'onda di eccitazione ed emissione di 485 e 530 nm, rispettivamente. Come standard è stato utilizzato un campione bianco contenente 20 μL di tampone fosfato e Trolox (10 μM). I campioni sono stati diluiti con tampone (1: 200,

v/v) prima dell'analisi e i valori ORAC sono stati espressi come mmol di Trolox equivalenti (TE) per mL di succo utilizzando la curva standard stabilità in precedenza.

I risultati (Tabella 2 e Fig.3) mostrano che per entrambi i succhi di ficodindia, i ritentati hanno valori significativamente più elevati rispetto al permeato e al feed. Lo stesso non si può dire per i succhi di melagrana che mostrano nel campione MELAGRANA MV 020T 27/07/20 i valori più elevati nella frazione feed, e nel campione MELAGRANA NF99 17/06/20 nel ritentato. I campioni di MELAGRANA MV 020T 27/07/20 non mostrano differenze significative per le diverse frazioni.

Tabella 2. Valori ORAC dei campioni analizzati

CAMPIONE	TRATTAMENTO/FRAZIONE	ORAC*
Ficodindia MV 020T 12/06/20	FEED	3068
	PERMEATO	3092
	RITENTATO	3808
Ficodindia NF99 17/06/20	FEED	3514
	PERMEATO	--
	RITENTATO	6886
MELAGRANA MV 020T 27/07/20	FEED	10177
	PERMEATO	9925
	RITENTATO	9309
MELAGRANA NF99 17/06/20	FEED	1454
	PERMEATO	222
	RITENTATO	4858
NF99 25/06/20	FEED	1462
	PERMEATO	--
	RITENTATO	4671
UV 150T 13/05/20	FEED	2355
	PERMEATO	2241
	RITENTATO	1975

* capacità antiossidante TE (Trolox equivalenti)

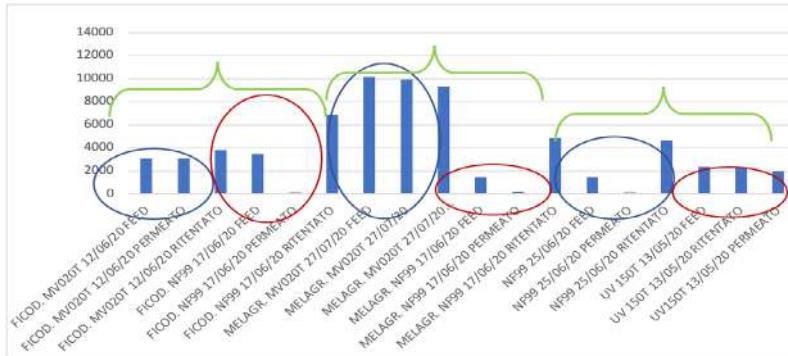


Fig. 3. ORAC dei campioni a confronto

3. Caratterizzazione di succhi concentrati e sciroppi da melagrana, arancia e ficodindia per la formulazione di una bibita funzionale

3.1 Determinazione del contenuto di composti bioattivi, attività antiossidante e vitamina C dei succhi concentrati di arancia rossa, melagrana e ficodindia

I succhi concentrati di arancia rossa, melograno e ficodindia, forniti dalla Citrech, sono stati caratterizzati e utilizzati per la preparazione di tre formulazioni per lo sviluppo di una bibita funzionale. I succhi presentano il seguente valore in °Brix: arancia rossa 65, melagrana 65 e ficodindia 54.

Polifenoli totali

Il contenuto di polifenoli totali è stato determinato utilizzando il metodo Folin–Ciocalteau (Vazquez-Roncero et al., 1973).

Ciascun campione è stato miscelato con 1,25 mL di reagente Folin–Ciocalteau (FC), successivamente sono stati aggiunti 2,5 mL di carbonato di sodio al 20% (Na_2CO_3).

La miscela è stata portata ad un volume finale di 25 mL e lasciata reagire al buio per 1 h. Dopo il periodo di incubazione, l'assorbanza è stata misurata spettrofotometricamente a 725 nm, utilizzando lo spettrometro UV-Vis lambda 25 Perkin Elmer, e i risultati sono stati espressi in mg/mL.

Antocianine

Per il succo d'arancia rossa la determinazione delle antocianine è stata condotta mediante il metodo del pH differenziale (Rapisarda et al., 1994). Due aliquote di campione sono state poste in due matracci; un matraccio è stato portato a volume con una soluzione a pH 1,0 e un altro con una soluzione a pH 4,5. Dopo un periodo di incubazione al buio per un'ora è stata misurata l'assorbanza a 510 nm utilizzando lo spettrometro UV-Vis lambda

25 Perkin Elmer. La concentrazione delle antocianine nel succo è stata calcolata applicando la seguente formula:

$$C \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(Abs\ pH1 - Abs\ pH4,5) \times PM \times fd \times 1000}{\epsilon}$$

Dove:

Abs pH 1,0 = assorbanza della soluzione a pH 1.0

Abs pH 4,5 = assorbanza della soluzione a pH 4.5

PM = 484,82 (peso molecolare della cianidina-3-glucoside)

fd = fattore di diluizione

$\epsilon = 24800 \text{ (L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ (coefficiente di estinzione molare della cianidina-3-glucoside)

Per il succo di melograno la determinazione delle antocianine è stata condotta mediante il metodo del pH differenziale (Rodríguez-Saona et al., 2005). Per ogni campione di prova, sono state preparate due diluizioni: uno con tampone cloruro di potassio (pH 1.0) e l'altro con tampone acetato di sodio (pH 4.5). Queste sono state lasciate ad incubare per 15 min a temperatura ambiente e successivamente l'assorbanza di ciascun campione è stata letta a 510 nm e a 700 nm. Tutte le misurazioni dell'assorbanza sono state eseguite utilizzando lo spettrofotometro UV-Vis lambda 25 Perkin Elmer. L'assorbanza (A) è stata calcolata applicando la seguente formula:

$$A = (A_{510\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{pH1} - (A_{510\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{pH4,5}$$

La concentrazione delle antocianine nel succo è stata calcolata applicando la seguente formula:

$$C \text{ (mg/L)} = \frac{A \times M \times DF \times 1000}{\epsilon \times l}$$

Dove:

A = assorbanza calcolata precedentemente

M = 449.2 (massa molare della cianidina-3-glucoside)

DF = fattore di diluizione

$\epsilon = 26.900 \text{ (L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ (coefficiente di estinzione molare della cianidina-3-glucoside)

l = lunghezza cuvette

Betalaine

Per il succo di ficodindia le betacianine e le indicaxantine sono state valutate in accordo con Ruiz-Gutierrez et al. (2015). I campioni opportunamente diluiti sono stati analizzati spettrofotometricamente a 536 nm e 481 nm, rispettivamente per betacianina e indicaxantina, utilizzando il peso molecolare (PM) e il coefficiente di estinzione molare (ϵ) in acqua di betanina (PM = 550 g / mol; ϵ = 60.000 L·cm⁻¹·mol⁻¹) e indicaxantina (PM = 308 g / mol; ϵ = 48.000 L·cm⁻¹·mol⁻¹).

Attività antiossidante

I campioni sono stati analizzati per la loro attività antiossidante utilizzando il metodo descritto da Brand-Williams et al. (1995).

Vitamina C

La quantità di vitamina C è stata determinata per ogni succo mediante una titolazione iodimetrica diretta. La soluzione titolante è la soluzione di Lugol (I₂/I), le soluzioni da titolare, che contengono acido ascorbico in incognito, sono i succhi concentrati, mentre l'amido è stato utilizzato come indicatore (in presenza di I₃⁻ forma un complesso bluastro). La determinazione prevede due titolazioni: la prima titolazione su una soluzione di acido ascorbico a titolo noto (soluzioni standard); la seconda sui campioni con quantità non nota di acido ascorbico.

La quantità di vitamina C viene calcolata secondo la seguente formula:

$$g \text{ di acido ascorbico nel campione} = mL \text{ di Lugol utilizzati} \times \frac{g \text{ di acido ascorbico in standard}}{mL \text{ Lugol utilizzati per standard}}$$

3.2 Formulazione delle bibite

Presso l'azienda Bibite Polara s.r.l., sono state formulate tre bevande contenenti le stesse quantità di succo di melograno, ficodindia e arancia rossa, ma un diverso dolcificante. Inoltre, in tutte e tre i formulati è stata utilizzata la medesima quantità di acido citrico, sodio benzoato, coloranti e aromi. La preparazione delle bibite ha previsto due fasi principali: la prima fase ha riguardato la preparazione di uno sciroppo di 200 mL seguendo il dosaggio degli ingredienti riportati in Tabella 3, mentre la seconda è stata realizzata diluendo lo sciroppo con acqua fino ad ottenere 1 litro di bevanda.

Tabella 3. Formulazione degli sciroppi

		SCIROOPPO		
		1° FORMULAZIONE	2° FORMULAZIONE	3° FORMULAZIONE
zucchero	H2O	100,27 g	61 g	61 g
	saccarosio	95 g	47,5 g	47,5 g
	zucch. Arancia	X	73 g	73 g
	maltitol	X	X	14,6 g
	acido citrico	1 g	1 g	1 g
succo	sodio benzoato	0,15 g	0,15 g	0,15 g
	arancia rossa	18,96 g	18,96 g	18,96 g
	melograno	12,8 g	12,8 g	12,8 g
colorante	fico d'India	13,25 g	13,25 g	13,25 g
	vegetable blend	0,8 g	0,8 g	0,8 g
aroma	carota nera	0,4 g	0,4 g	0,4 g
	melograno	0,02 g	0,02 g	0,02 g
	arancia rossa	0,04 g	0,04 g	0,04 g

3.3 Determinazioni chimico-fisiche

Determinazione dell'umidità relativa e residuo secco

La percentuale di sostanza secca (RS%) è stata determinata essiccando il campione a 105°C fino a peso costante con un bilancio elettronico dell'umidità (Eurotherm, Gibertini®, Novate Milanese, Italia). I valori sono stati determinati su due repliche indipendenti per ciascun campione, costituite da 10 g di prodotto. Il valore finale è stato espresso come media dei risultati di ognuna delle due repliche \pm deviazione standard.

Determinazione del pH, dell'acidità titolabile e °Brix

Il pH è stato misurato utilizzando un pHmetro Eutech pH 700 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) e immergendo una sonda pH (Eutech pH 700 Meter) direttamente all'interno dei campioni da analizzare.

L'acidità libera, espressa come acido citrico (%) è stata determinata su 25 mL dei campioni diluiti con acqua distillata e titolati con NaOH (0.1 N) fino a pH 8.1.

Il contenuto di solidi solubili di ciascun campione è stato determinato utilizzando un rifrattometro ed espresso come °Brix.

I valori sono stati determinati su tre repliche e il risultato espresso come media dei tre valori \pm la deviazione standard.

3.4 Determinazione dei composti bioattivi, attività antiossidante e vitamina C

I composti bioattivi, l'attività antiossidante e la vitamina C delle diverse bibite, formulate come riportato in Tabella 3, sono stati valutati con i metodi precedentemente descritti per i succhi concentrati.

3.5 Analisi del colore

Le differenze di colore tra i campioni sono state analizzate utilizzando un colorimetro portatile Konica Minolta CM-2500d (Brema, Germania).

Il colore è stato valutato secondo il sistema CIELAB prendendo in considerazione le coordinate L*, a* e b*, dove:

- L*: indica la luminosità e può assumere valori che vanno da 0 a 100;
- a*: indica la tendenza del colore che va dal verde al rosso; assume valori negativi quando il colore del campione tende più al verde, valori positivi quando il colore del campione tende più al rosso;
- b*: indica la tendenza del colore che va dal blu al giallo; assume valori negativi quando il colore del campione tende più al blu, valori positivi quando il colore del campione tende più al giallo.

I risultati sono stati espressi come media di sei letture \pm deviazione standard.

Valutazione dei composti bioattivi e dell'attività antiossidante dei succhi utilizzati per la preparazione degli sciroppi

Polifenoli

Come si evince dalla Figura 4, il succo concentrato di melograno, in confronto ai succhi concentrati di ficodindia e arancia rossa presenta il maggior contenuto di polifenoli. I valori rilevati nel succo concentrato di melograno sono di 12.45 ± 1.17 mg di acido gallico equivalenti/mL di campione (mg GAE/mL), mentre i succhi concentrati di arancia rossa e ficodindia hanno rivelato rispettivamente valori di 4.84 ± 0.42 e 2.97 ± 0.14 (mg GAE/mL). La tecnologia di concentrazione ha permesso di ottenere dei succhi con contenuto in polifenoli totali superiore in confronto ai succhi non concentrati.

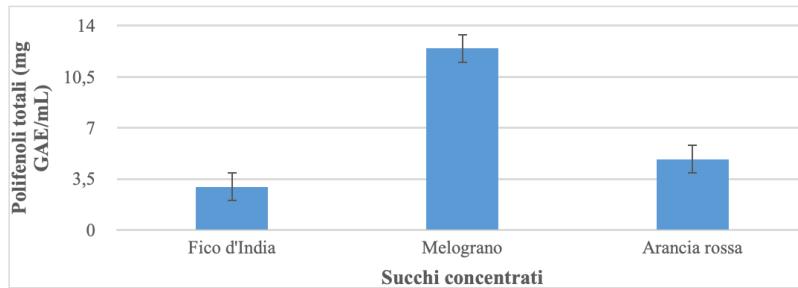


Fig. 4. Contenuti in polifenoli totali dei campioni di succhi concentrati.

Antocianine

La Figura 5 mostra come varia il contenuto in antocianine nei campioni concentrati di succo di arancia rossa e di melograno. Il contenuto in antocianine nei campioni di succhi di arancia rossa è pari a 80.5 ± 20 mg/L, mentre quello rivelato nel succo di melograno è pari a 1585.14 ± 441 mg/L.

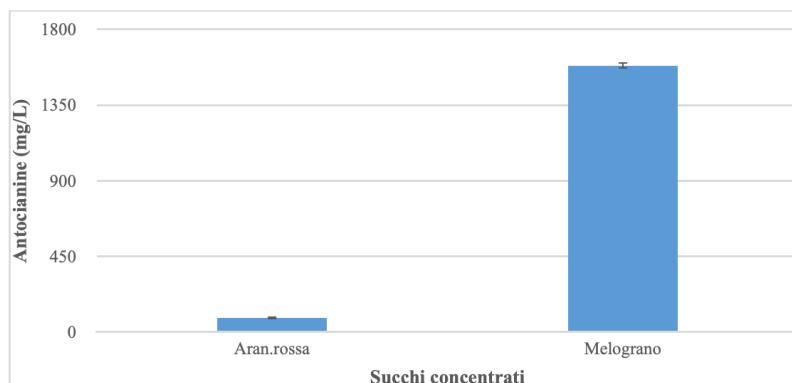


Fig. 5. Contenuto in antocianine nei succhi concentrati di arancia rossa e melograno

Betalaine

La Figura 6 riporta il contenuto in betanina e indicaxantina del succo concentrato di ficodindia. Il succo mostra un contenuto maggiore di betanina pari a 200 mg/L, e un contenuto di indicaxantina di 50 mg/L.

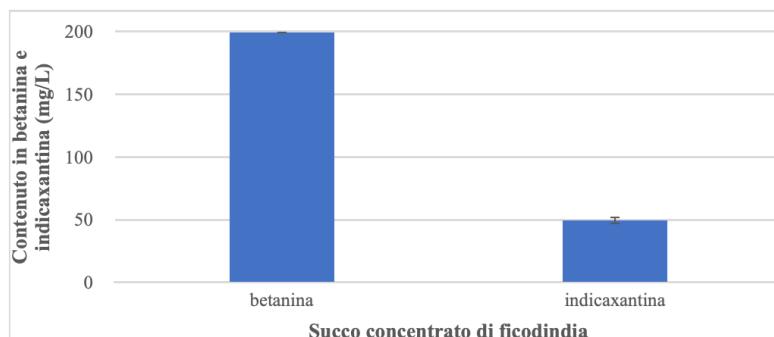


Fig. 6. Contenuto in betanina e indicaxantina del succo concentrato di ficodindia.

Attività antiossidante

I tre succhi concentrati presentano valori molto variabili tra loro, e come si può dedurre dalla Figura 7 il succo concentrato di melograno rivela la più alta attività antiossidante con un valore pari a 6.22 ± 0.09 (mg Trolox/L). Il succo concentrato di arancia rossa presenta un valore pari a 3.40 ± 0.17 (mg Trolox/L), mentre il succo concentrato di ficodindia presenta la più bassa attività antiossidante con un valore pari a 0.59 ± 0.27 (mg Trolox/L).

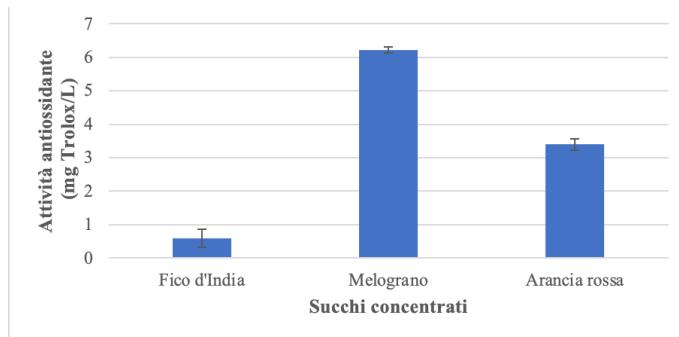


Fig. 7. Attività antiossidante dei succhi concentrati di ficodindia, melograno e arancia rossa

Vitamina C

La Figura 8 mostra il contenuto in vitamina C dei campioni di succo di frutta.

Il succo concentrato di arancia rossa è quello che rivela il più alto contenuto di vitamina C, pari al 0.69 ± 0.02 %, mentre i succhi concentrati di ficodindia e di melograno presentano un contenuto in vitamina C simile tra loro e pari a 0.11 ± 0.00 % e 0.12 ± 0.01 %, rispettivamente per il ficodindia e il melograno.

Le arance contengono un contenuto in vitamina C molto elevato, che varia in funzione di diversi fattori come: la cultivar, lo stadio di maturazione, le condizioni pedoclimatiche ecc. (De ancos et al., 2020). Le arance fresche possono avere un contenuto in vitamina C variabile da 30 mg/100 mL a 60 mg/100 mL, ma i processi che portano a produrre un succo concentrato possono determinare la perdita di una grande quantità di questo composto (Lee & Coates, 1999; Stinco et al., 2012).

Considerando che i succhi da noi utilizzati sono stati concentrati almeno 5 volte, i campioni hanno presentato un elevato contenuto in Vitamina C (%).

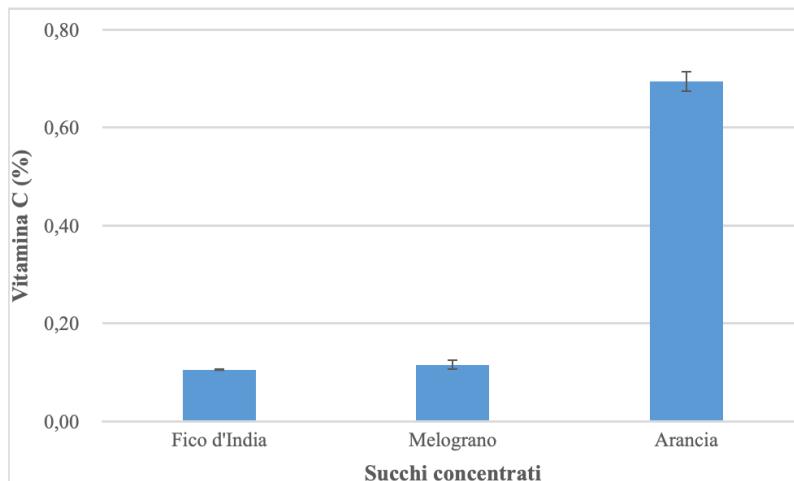


Fig. 8. Contenuto in vitamina C dei succhi concentrati di ficodindia, melograno e arancia rossa

Valutazione dei formulati ottenuti

Le bibite ottenute (Figura 9) utilizzando i succhi concentrati di arancia rossa, melograno e ficodindia, seguendo la formulazione riportata in Tabella 3, sono state valutate per i principali parametri chimico-fisici e per il contenuto in composti bioattivi. Inoltre, la variazione del colore di ciascun formulato è stata monitorata fino a 10 giorni di frigo conservazione.



Fig. 9. Diverse formulazioni delle bibite ottenute dai succhi concentrati

Valutazione delle proprietà chimico-fisiche

Residuo secco, °Brix, pH e acidità delle bibite formulate

La Figura 10 evidenzia come le bevande formulate utilizzando la stessa quantità di succhi concentrati ma diversi dolcificanti (Tabella 3), presentano valori di residuo secco simili, sebbene la formulazione 3 è quella che presenta il valore più elevato di RS%.

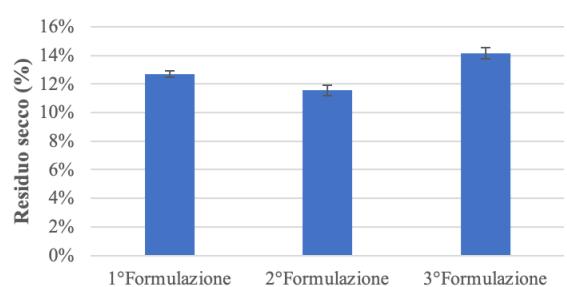


Fig. 10. Residuo secco di ciascuna bibita formulata utilizzando la stessa quantità di succhi concentrati, ma un diverso dolcificante.

In Tabella 4 sono riportati i valori di Brix, pH e acidità titolabile di ciascuna bibita. Tra tutte le formulazioni la 1° formulazione, in cui è presente il saccarosio come dolcificante, presenta valori di Brix leggermente inferiori in confronto alle altre due. Nel complesso tutte le formulazioni mantengono valori stabili di Brix durante tutto il periodo preso in esame. Il pH delle formulazioni ottenute si è mantenuto pressoché stabile fino a 5 giorni di conservazione, mentre dopo 10 giorni di conservazione tutte le bibite hanno evidenziato un lieve abbassamento dei valori di pH e un conseguente modesto aumento dell'acidità percentuale.

Tabella 4. °Brix, pH e acidità delle bibite formulate

	Tempo di conservazione (giorni)	1° FORMULAZIONE	2° FORMULAZIONE	3° FORMULAZIONE
°Brix	0	12.00±0.00	13.17±0.12	13.00±0.00
	3	11.87±0.32	13.23±0.15	13.03±0.06
	5	12.07±0.06	13.40±0.01	13.10±0.12
	10	12.17±0.06	13.40±0.01	12.87±0.00
pH	0	3.55 ± 0.01	3.49 ± 0.01	3.53 ± 0.02
	3	3.57 ± 0.01	3.51 ± 0.01	3.51 ± 0.01
	5	3.54 ± 0.01	3.52 ± 0.02	3.53 ± 0.01
	10	3.54 ± 0.01	3.46 ± 0.01	3.45 ± 0.00
Acidità (Acido citrico %)	0	0.26 ± 0.0	0.26 ± 0.01	0.26 ± 0.03
	3	0.29 ± 0.01	0.30 ± 0.01	0.27 ± 0.02
	5	0.29 ± 0.02	0.31 ± 0.02	0.28 ± 0.02
	10	0.29 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.28 ± 0.01

Valutazione dei composti bioattivi, dell'attività antiossidante e della vitamina C

Polifenoli totali

Come si evince dalla Figura 11, a presentare la più alta concentrazione di polifenoli è la prima formulazione con un valore pari a 0.32 (mg di acido gallico/ml di campione). La seconda e terza formulazione presentano valori pressoché simili, rispettivamente pari a 0.22 e 0.24 (mg di acido gallico/ml di campione). Tali valori di polifenoli totali sono da considerarsi veramente elevati, soprattutto se paragonati a quelli presenti in una bibita commerciale. L'analisi dei polifenoli totali riscontrati in una bibita "Polara arancia rossa" ha infatti evidenziato come il contenuto in polifenoli totali sia pari a 0.06 (mg GAE/mL).

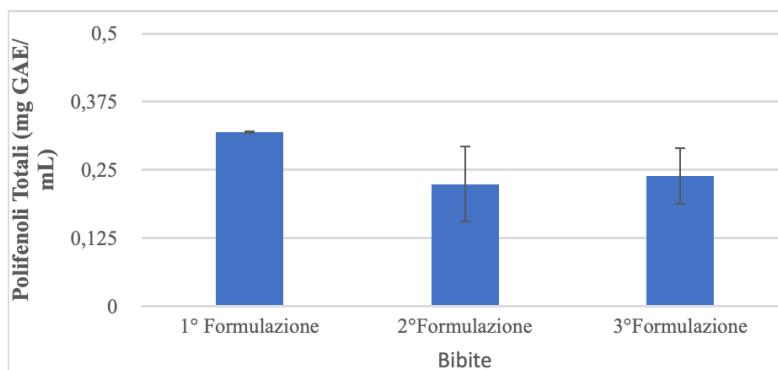


Fig. 11. Contenuto in polifenoli totali delle tre formulazioni di bibite

Antocianine

Tra le tre formulazioni realizzate, la seconda risulta essere quella con la più alta concentrazione di antocianine con un valore pari a 33 (mg/L) seguita dalla terza formulazione con un valore pari a 29 (mg/L). La prima formulazione presenta una concentrazione abbastanza più bassa rispetto alle altre, pari a 22 (mg/L). Ciò probabilmente è dovuto al fatto che la sua composizione non prevede l'aggiunta di zucchero d'arancio a differenze delle altre due formulazioni (Figura 12).

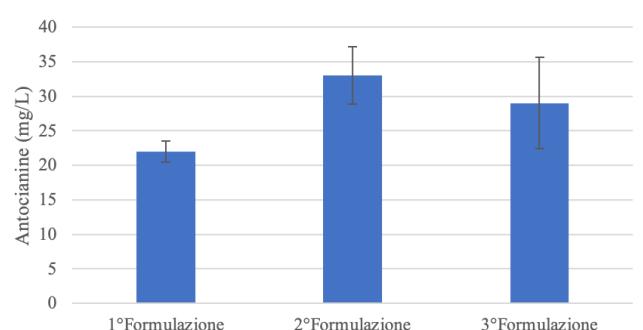


Fig. 12. Contenuto in antocianine nelle tre formulazioni di bibite

Attività antiossidante

L'attività antiossidante è stata valutata dopo diversi giorni dal giorno di produzione, e precisamente al 3°, 5° e 10° giorno (Figura 13). Tutte le formulazioni presentano lo stesso andamento: dal 3° al 5° giorno l'attività antiossidante di ciascun campione rimane pressoché stabile, mentre dopo dieci giorni di conservazione si inizia ad evidenziare un forte decremento dell'attività antiossidante in tutti i campioni. In particolare, dopo tre giorni di conservazione, tra le tre formulazioni, la seconda mostra la più alta attività antiossidante con un valore pari a 0.64 (mg Trolox/L campione), seguita dalla terza con un valore pari a 0.60 (mg Trolox/L campione) e dalla prima con un valore pari a 0.56 (mg Trolox/L campione). Tali valori dopo dieci giorni di conservazione si riducono rispettivamente a 0.20, 0.21 e 0.23 (mg Trolox/L campione).

Le bibite formulate presentano dei valori davvero elevati di attività antiossidante, basti pensare che la stessa analisi condotta su un infuso di tè verde ha fornito valori di attività antiossidante pari a 0.64 mg/L di Trolox equivalenti.

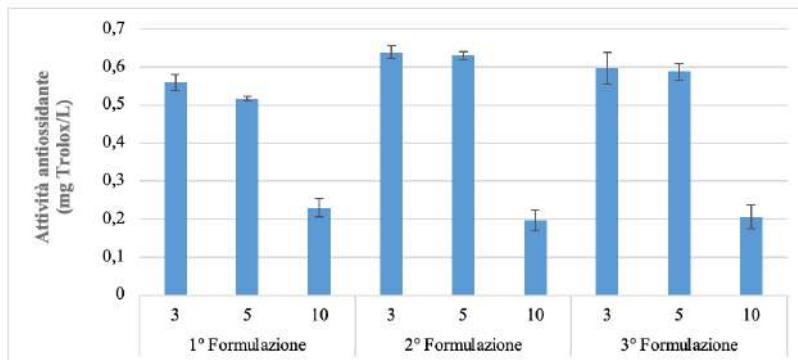


Fig. 13. Attività antiossidante delle bibite

Vitamina C

La Figura 14 evidenzia il contenuto in vitamina C di ciascuna bevanda. Le formulazioni contenenti lo zucchero di arancia evidenziano valori più alti di vitamina C, rispettivamente di 0.53 ± 0.01 e 0.47 ± 0.07 per la seconda e la terza formulazione.

L'apporto in vitamina C nelle bevande è fornito prevalentemente dall'utilizzo del succo concentrato di arance rosse che nonostante venga aggiunto a ciascuna formulazione in quantità leggermente inferiore al 2%, si ritrova in quantità relativamente elevata in ciascuna bevanda. Basti considerare infatti che tale composto è molto suscettibile alle temperature, al pH, alla presenza di ossigeno e luce (Ball, 2004).

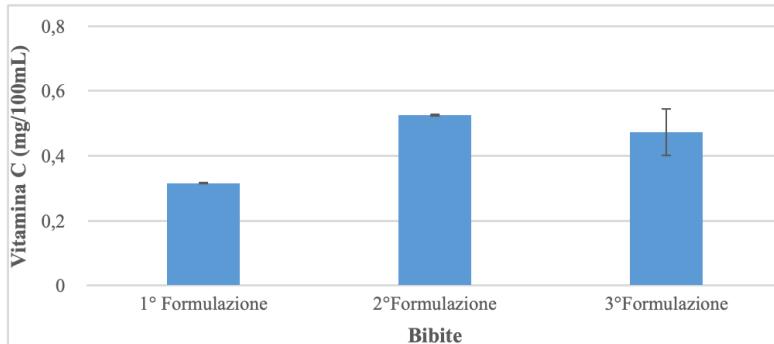


Fig. 14. Contenuto in Vitamina C nelle tre formulazioni di bibite.

Valutazione del colore

Per tutte e tre le formulazioni è stata svolta l'analisi del colore immediatamente dopo la produzione e dopo dieci giorni di conservazione (Fig. 15). Per la coordinata L^* i valori più alti sono stati registrati per la prima e terza formulazione (rispettivamente 27.68 e 34.23) al giorno 0, i quali però subiscono una variazione al 10° giorno; nel dettaglio, per la prima formulazione il valore aumenta a 33.85, mentre per la terza formulazione esso diminuisce a 31.72. Il valore più alto di a^* si è riscontrato nella prima e terza formulazione, registrando un lieve aumento al 10° giorno (39.7 per la prima formulazione e 42.75 per la terza formulazione); mentre per la seconda formulazione si nota un evidente intensificarsi del colore rosso, che aumenta da un valore di 31.12 (giorno 0) a 40.16 (10° giorno). Per la coordinata b^* il valore più alto si registra per la prima formulazione (32.13), il quale si mantiene nel tempo. Invece, per la seconda e terza formulazione si riscontra un evidente aumento, rispettivamente da 19.42 a 30.94 e da 29.21 a 35.51.

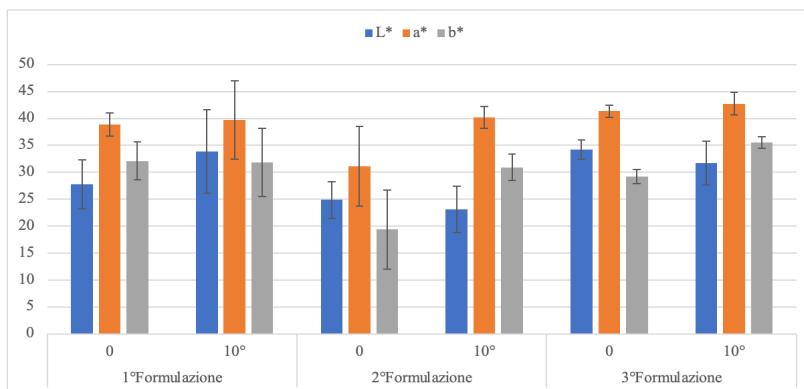


Fig. 15. Valori di L^* , a^* e b^* ottenuti dall'analisi del colore

4. Individuazione di membrane idonee alla chiarifica e concentrazione dei succhi

Il progetto ha avuto l’obiettivo della creazione di un nuovo prodotto “Superfood” nell’ambito della trasformazione agroindustriale di qualità di frutti di arancia rossa, ficodindia e melograno, ottenuto incrementando in modo commercialmente significativo la concentrazione naturale di sostanze ad elevata valenza salutistica, vitaminica ed antiossidante mediante tecniche innovative su membrane semipermeabili realizzate rigidamente a freddo.

I tre succhi di frutta sono stati trattati a freddo su diverse tipologie di membrane per giungere a concentrazioni elevate di molecole attive che permettano di ottenere un alimento funzionale con proprietà benefiche per la dieta alimentare. L’arancia rossa, il melograno e il ficodindia sono particolarmente ricchi di sostanze antiossidanti utili per prevenire e combattere gli stress ossidativi responsabili di importanti danni che compromettono la funzionalità di cellule e tessuti e che sono spesso associati a numerose patologie croniche, quali disturbi cardio-circolatori (aterosclerosi, ischemie, ictus), diabete, cancro, malattie neurodegenerative (es. morbo di Parkinson, Alzheimer) e, in generale, all’invecchiamento cellulare.

Le betalaine del ficodindia, gli antociani delle arance rosse e del melograno e gli ellagitannini del melograno sono sostanze antiossidanti particolarmente indicate per combattere lo stress ossidativo. Poder disporre in forma concentrata e gradevole al gusto di tali sostanze, rappresenta lo scopo di questa attività progettuale.

Nell’ambito di quanto previsto in progetto, è stata sviluppata la formulazione e la messa a punto di succhi e bevande innovative allo scopo di estendere quote di mercato a più alto valore aggiunto, come quello delle industrie farmaceutiche, degli integratori o ancora della preparazione di frutta. Se infatti sono ormai accertate le proprietà degli antociani quali antiossidanti, e se gli stessi sono ormai a pieno titolo definiti come facenti parte del ristretto gruppo dei “superfood”, sono maturi i tempi e le direttive di mercato per porsi come obiettivo l’upgrade del prodotto “arancia rossa” da semplice succo a realtà nel campo dei “functional food” con l’aiuto del melograno e del ficodindia. Alcune attività svolte sono state pertanto orientate alla valutazione del comportamento dei tre succhi di frutta rispetto al trat-

tamento su membrane semipermeabili differenti per materiale e per “potere filtrante” valutato sulla base di cut-off nominale del peso molecolare (NMWCO).

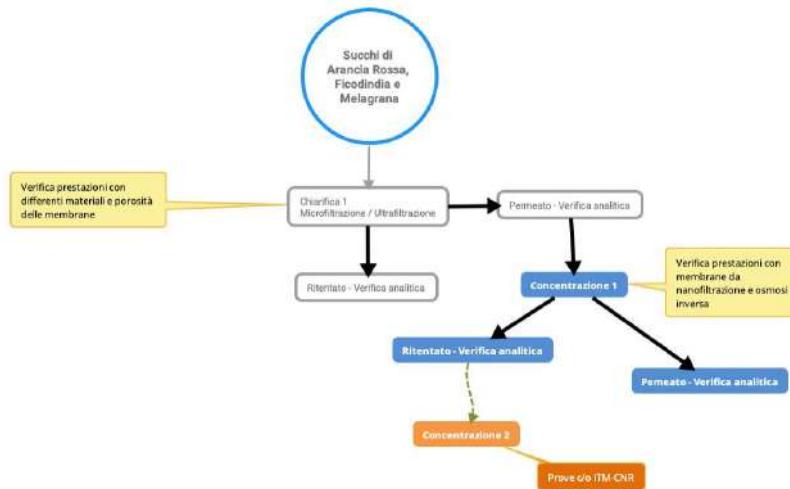


Fig. 1. Schema delle attività sviluppate

I succhi a membrana sono stati chiarificati e concentrati senza applicazione di calore completando la concentrazione mediante distillazione osmotica effettuata presso l’Istituto di Tecnologie delle Membrane del CNR, secondo le schema in (Fig. 1).

Le prove sono state eseguite con un impianto a membrana da laboratorio di costruzione della Koch Separation Solution denominato Labcell (Fig. 2). Questa unità utilizza membrane piane e permette di valutare, su scala di laboratorio, il comportamento di specifici alimenti rispetto a membrane differenti per materiale di costruzione e capacità filtrante.

Con questa unità è stato possibile valutare non solo la permeabilità di membrane differenti rispetto a succhi differenti ma anche la maggiore o minore facilità di concentrare le sostanze colloidali contenute nei succhi di partenza; inoltre, essa ha consentito di valutare la reiezione di membrane differenti rispetto a sostanze specifiche contenute nei succhi. Più specificamente, le prove hanno permesso di valutare se determinati materiali utilizzati per la costruzione delle mem-



Fig. 2. Impianto a membrana Labcell

brane permettano, o meno, il passaggio di sostanze quali gli zuccheri e gli acidi normalmente contenuti nei succhi di frutta ma anche di sostanze a carattere nutraceutico quali gli antociani e le betalaine. Lo schema di funzionamento del Labcell è mostrato nella Fig. 3: esso è costituito da un serbatoio di processo da 500 ml di capacità che contiene il liquido in alimento e che è in comunicazione con il compartimento membrana costituito da una struttura in acciaio inossidabile nella cui parte inferiore è ricavato il compartimento di raccolta del permeato e che nella parte superiore ospita un setto poroso in acciaio inossidabile sul quale viene posta la membrana piana da testare. Il compartimento membrana è flangiato al serbatoio di processo e da esso può essere separato per la sostituzione della membrana. Il liquido da trattare è prelevato da una pompa e alimentato sotto pressione sulla superficie della membrana. La macchina opera in “batch”, cioè solo il permeato viene allontanato dal sistema mentre il ritenuto ricicla continuamente nel serbatoio di alimento. Al termine delle operazioni, il concentrato finale del processo (ritenuto) viene raccolto mediante opportuna valvola. Il serbatoio di processo è incamiciato e nella camicia si può far circolare acqua fredda per mantenere sotto controllo la temperatura di lavoro. Infine, il serbatoio è dotato di un gruppo valvole che consente la pressurizzazione del sistema tramite una bombola di azoto; ciò permette di poter usare indifferentemente membrane da ultrafiltrazione (pressioni di esercizio di 2-8 bar), da nanofiltrazione (30-36 bar) o osmosi inversa (36-42 bar). La superficie di membrana utile è pari a 26,4 cm².

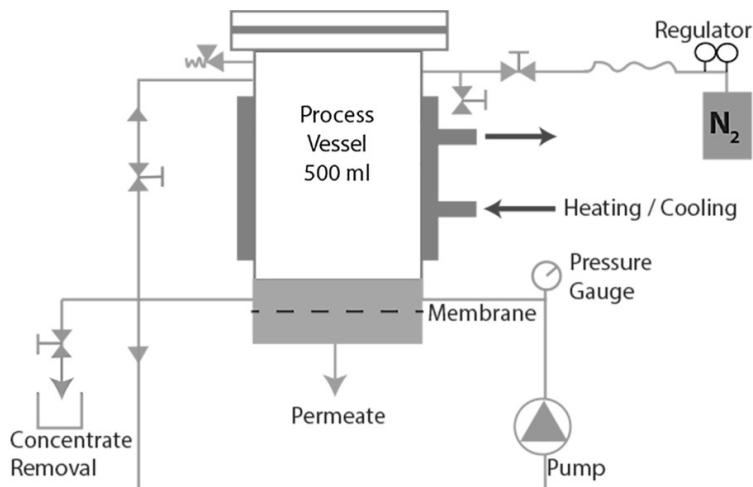


Fig. 3. Schema di funzionamento del Labcell

Nel periodo maggio – luglio 2020 sono state effettuate prove di microfiltrazione, ultrafiltrazione, nanofiltrazione e osmosi inversa su succhi di arancia rossa, di melograno e di ficodindia.

Le prove di laboratorio sono state effettuate sui singoli succhi mentre la susseguente produzione a livello pilota è stata effettuata su una mescolanza dei tre succhi sia per facilità di gestione delle quantità e delle temperature di succhi non pastorizzati sia per evitare alcune problematiche emerse a carico del succo di ficodindia e di quello di melograno.

Sul succo di arancia sono state effettuate (tra chiarifica e concentrazione) 23 prove, sul succo di ficodindia 11 prove e sul succo di melograno 16 prove.

Per ognuna delle prove sono stati rilevati la temperatura e la pressione di processo, il flusso di permeato in funzione del tempo, i volumi di feed, permeato e ritentato e il fattore di concentrazione espresso come VRF (Volume Reduction Factor) ovvero il rapporto tra feed e ritentato totale. Di seguito sono riportate le informazioni principali sulle prove effettuate divise per tipo di succo in alimento.

Arancia Rossa

Per il succo di arancia rossa le membrane da microfiltrazione sono decisamente troppo “larghe”; il permeato che si ottiene è, inizialmente, torbido e solo dopo prolungati ricicli del prodotto è possibile ottenere permeati limpidi; i flussi medi di permeazione variano tra 160 e 180 ml/h, equivalenti a flussi specifici di 6,2 – 6,8 ml/cm²h con VRF superiori a 3.

Con le membrane da ultrafiltrazione “larghe” (ovvero NMWCO pari a 100.000/150.000 Dalton) i flussi medi di permeato sono simili alla microfiltrazione.

Le membrane da ultrafiltrazione più “strette” (ovvero NMWCO pari a 10.000/50.000 Dalton) danno flussi medi di permeato che variano tra 160 e 215 ml/h, equivalenti a flussi specifici di 6,3 – 8,2 ml/cm²h ma con VRF variabili tra 3,5 e 10,0; relativamente ai materiali, il PP (polipropilene) garantisce i flussi maggiori, seguito dal PESH e dal PES.

Sono state effettuate prove di ultrafiltrazione con membrana in PP avente NMWCO 10.000 Dalton alimentando i permeati limpidi provenienti dalle prove di microfiltrazione e ultrafiltrazione

“larga”; lo scopo è stato, evidentemente, di eliminare per quanto possibile le sostanze colloidali che fossero passate attraverso le membrane “larghe” prima di effettuare la concentrazione in nanofiltrazione; la membrana ha lavorato bene e senza problemi con flussi elevati (267 ml/h) e VRF pari a 15.

Questo permeato limpido “stretto” è stato utilizzato nelle prove di concentrazione; sono state utilizzate membrane da nanofiltrazione in PEST (Poliestere), PES e materiale composito con NMWCO variabili tra 200 e 550 Dalton; il risultato migliore si è ottenuto con la membrana in poliestere che ha permesso flussi medi di permeazione di 96 ml/h (pari a 3,64 ml/cm²h) con VRF di 2,8.

L'unica membrana di osmosi inversa provata ha dato flusso medio di permeazione di 77,4 ml/h (pari a 2,93 ml/cm²h) con VRF di 2,4.

Ficodindia

La permeabilità del succo di ficodindia naturale polposo è estremamente bassa; per ottenere flussi apprezzabili non è sufficiente eliminare i solidi sospesi ma bisogna diminuire la viscosità intrinseca mediante un idoneo enzima; anche così i flussi di permeazione con le membrane da microfiltrazione sono bassi e, di conseguenza, con questo succo di frutta non sono state utilizzate le membrane strette.

Le membrane da microfiltrazione hanno determinato, con succo depolpato ed enzimato, flussi medi di 113 – 140 ml/h (corrispondenti a 4,3 -5,3 ml/cm²h) con VRF superiori tra 3 e 4. Il permeato della microfiltrazione alimentato su membrane da ultrafiltrazione ha mostrato flussi di permeazione medi di 190 – 230 ml/h (corrispondenti a 7,3 -9,0 ml/cm²h) con VRF tra 6,3 e 7.

Relativamente alla concentrazione, i risultati migliori sono stati ottenuti con le membrane da nanofiltrazione in poliestere che hanno fornito flussi medi di circa 80 ml/h corrispondenti a 3,0 ml/cm²h con VRF di circa 3; la membrana da nanofiltrazione in composito utilizzata ha dato un flusso medio di permeazione di 56 ml/h (2,1 ml/cm²h) con VRF di 4.

E' stata anche valutata una membrana di osmosi inversa in materiale composito che ha dato flussi medi di 77 ml/h (2,9 ml/cm²h) con VRF di 2,4.

Melograno

Anche se il succo di melograno utilizzato nelle prove aveva un bassissimo contenuto di solidi sospesi, la sua permeabilità verso le membrane da ultrafiltrazione è risultata bassa (flusso medio di permeazione di 45 ml/h con VRF=1,3) già utilizzando una membrana avente 50.000 Dalton di NMWCO. Di conseguenza, il succo è stato trattato con opportuni enzimi per diminuire la viscosità. Nelle prove non sono state utilizzate membrane da microfiltrazione ma membrane da ultrafiltrazione “larghe” che hanno garantito flussi medi di 100 – 150 ml/h (corrispondenti a 3,9 – 5,6 ml/cm²h) con VRF tra 2,3 e 7,9.

I permeati ottenuti sono stati “ripassati” su membrane da ultrafiltrazione più “strette” per eliminare i colloidì ancora eventualmente contenuti prima di andare in concentrazione. I flussi di permeazione ottenuti sono stati di poco superiori a 100 ml/h (equivalenti a 4 ml/cm²h) con VRF tra 7,6 e 9,0.

La concentrazione in nanofiltrazione con membrane in poliestere ha garantito flussi medi tra 95 e 140 ml/h (equivalenti a 3,6 – 5,4 ml/cm²h) con VRF tra 4,0 e 5,9; la membrana in materiale composito provata in alternativa ha dato un flusso medio di 77 ml/h con VRF di 5,8.

Nel seguito sono riportati i grafici e i dati del fattore di concentrazione (VRF) e di flusso per tutte le prove di effettuate:

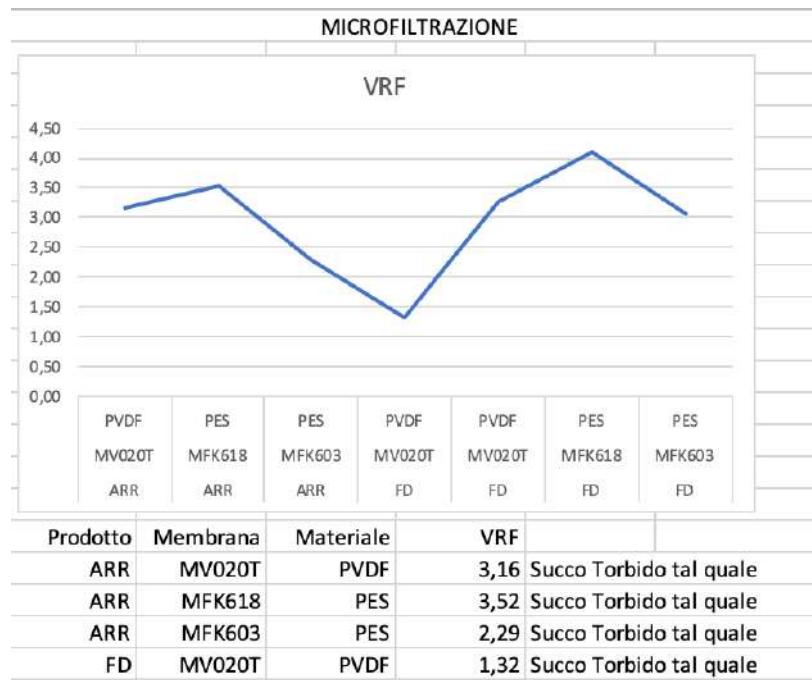


Fig. 4. Fattore di concentrazione del succo di arancia rossa (ARR) e di ficoindia (FD) in funzione delle tipologie di membrane utilizzate e in condizioni di microfiltrazione

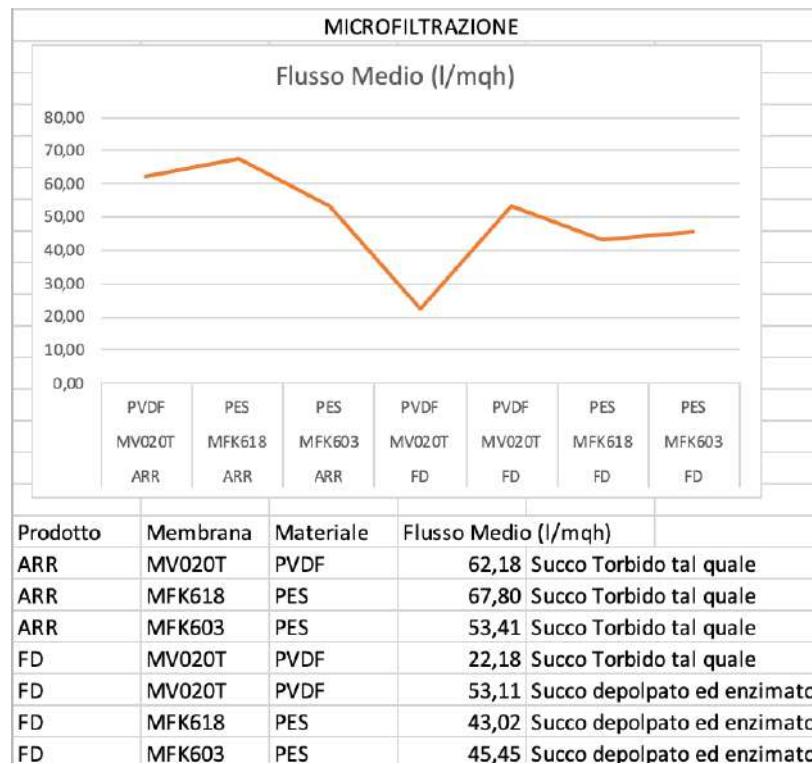


Fig. 5. Valori di flusso dei succhi di arancia rossa (ARR) e di ficoindia (FD) in funzione della tipologia di membrana utilizzata e in condizioni di microfiltrazione

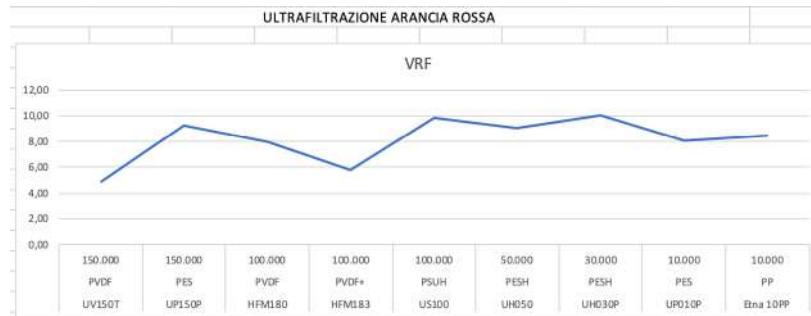


Fig. 6. Fattore di concentrazione del succo di arancia rossa (ARR) in funzione delle tipologie di membrane utilizzate e in condizioni di ultrafiltrazione

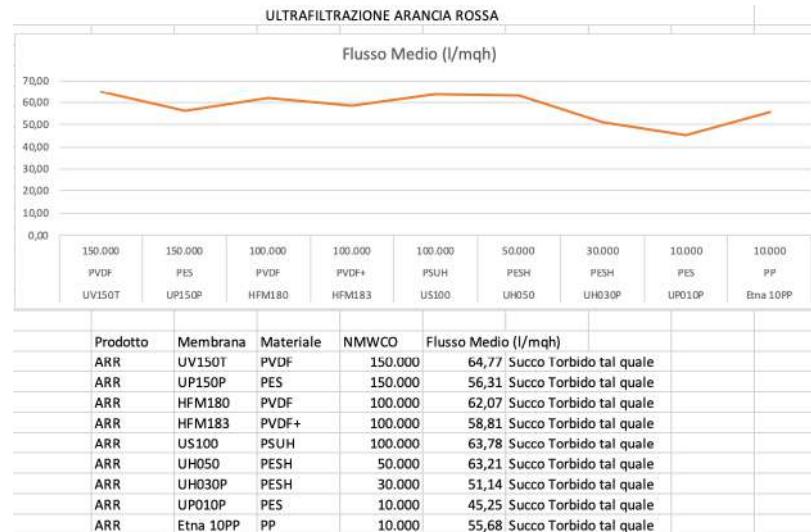


Fig. 7. Valori di flusso dei succhi di arancia rossa (ARR) in funzione della tipologia di membrana utilizzata e in condizione di ultrafiltrazione

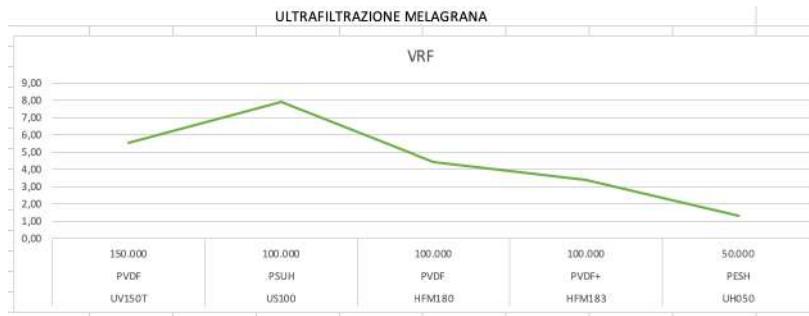


Fig. 8. Fattore di concentrazione del succo di melograno (MG) in funzione delle tipologie di membrane utilizzate e in condizioni di ultrafiltrazione

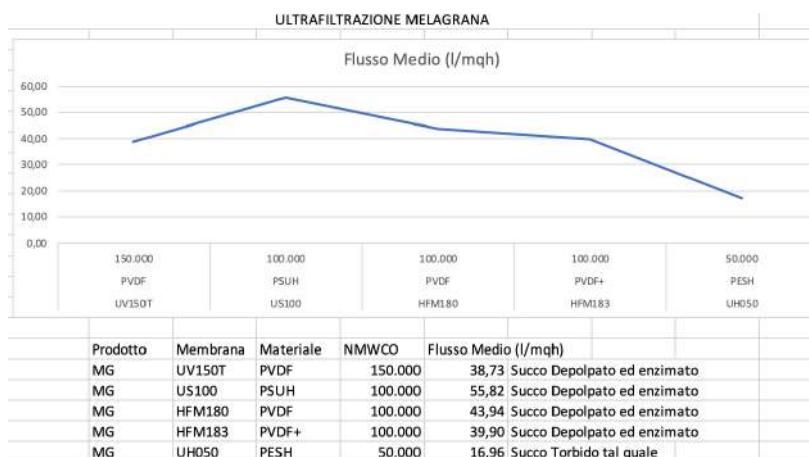


Fig. 9. Valori di flusso dei succhi di melograno (MG) in funzione della tipologia di membrana utilizzata e in condizioni di ultrafiltrazione

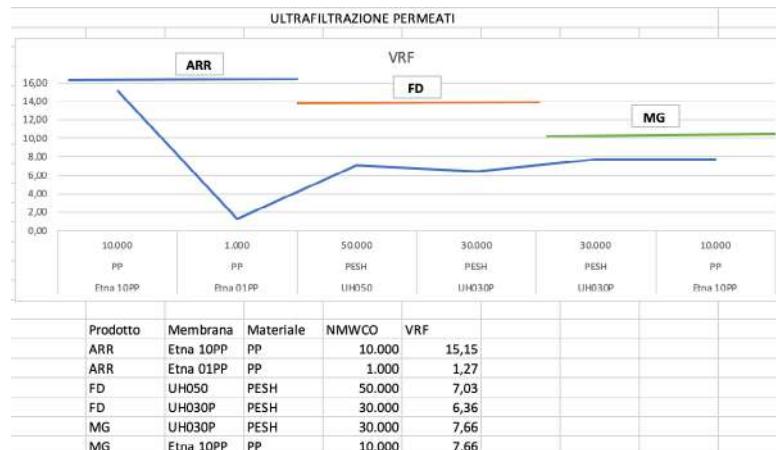


Fig. 10. Valori del fattore di concentrazione dei permeati per le tre tipologie di succhi in condizioni di ultrafiltrazione

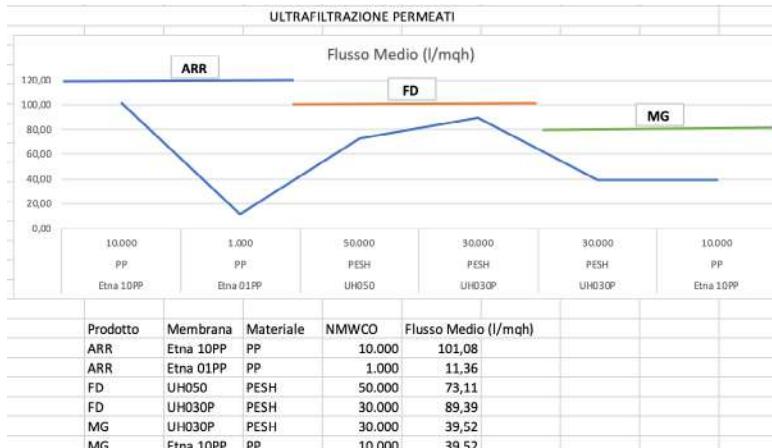


Fig. 11. Valori di flusso dei permeati per le tre tipologie di succhi in condizioni di ultrafiltrazione

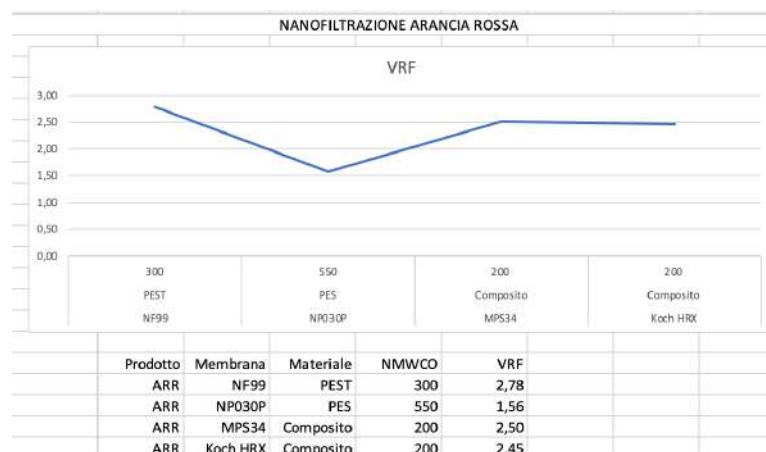


Fig. 12. Fattore di concentrazione del succo di arancia rossa in funzione delle tipologie di membrane utilizzate e in condizioni di nanofiltrazione

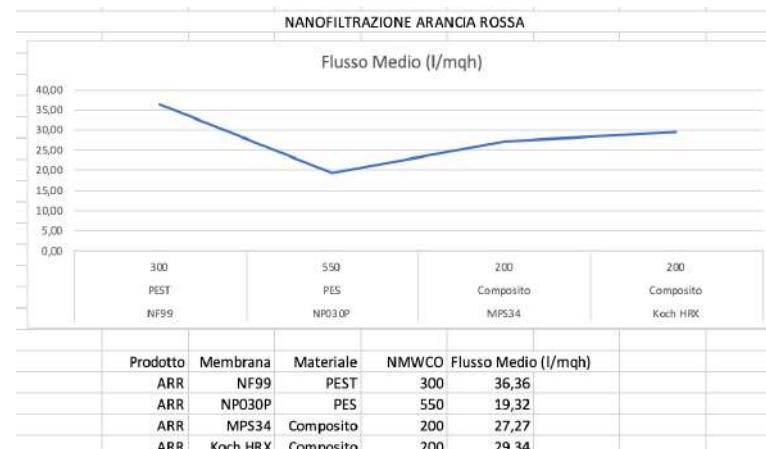


Fig. 13. Valori del flusso medio del succo di arancia rossa in funzione delle membrane utilizzate e in condizioni di nanofiltrazione

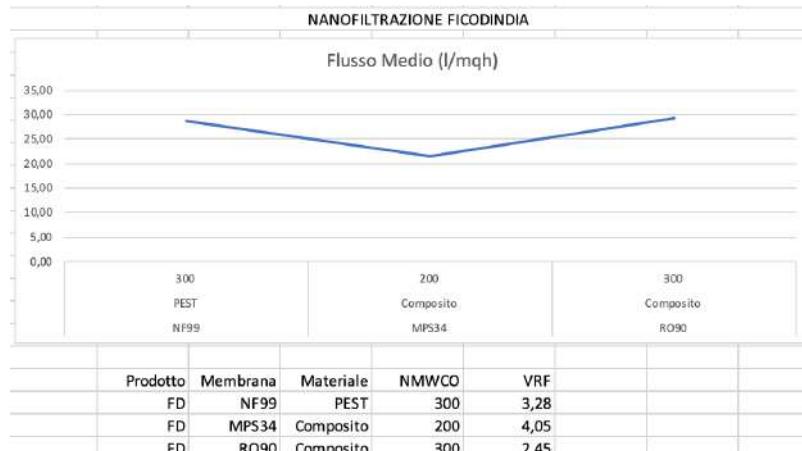


Fig. 14. Valori del fattore di concentrazione del succo di ficodindia in funzione delle diverse membrane utilizzate e in condizioni di nanofiltrazione

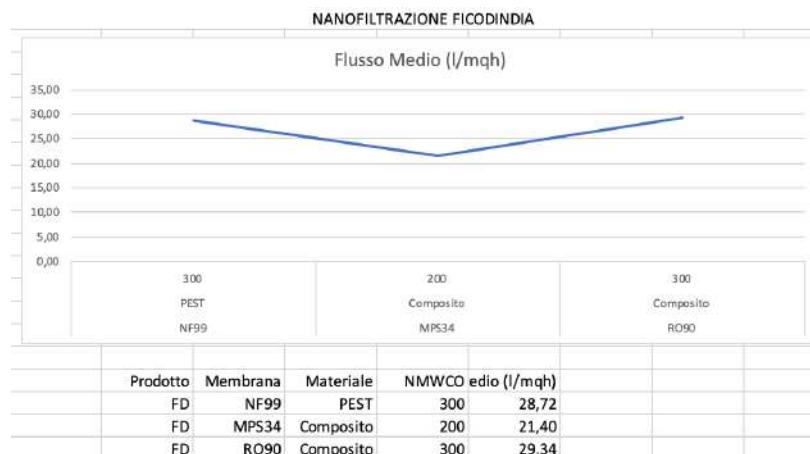


Fig. 15. Valori di flusso del succo di ficodindia in funzione delle tipologie di membrane utilizzate e in condizioni di nanofiltrazione

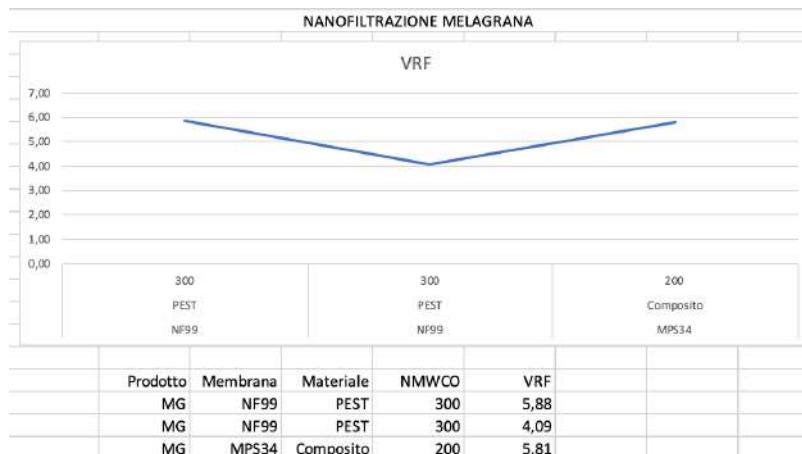


Fig. 16. Fattore di concentrazione del succo di melograno (MG) in funzione delle tipologie di membrane utilizzate e in condizioni di nanofiltrazione

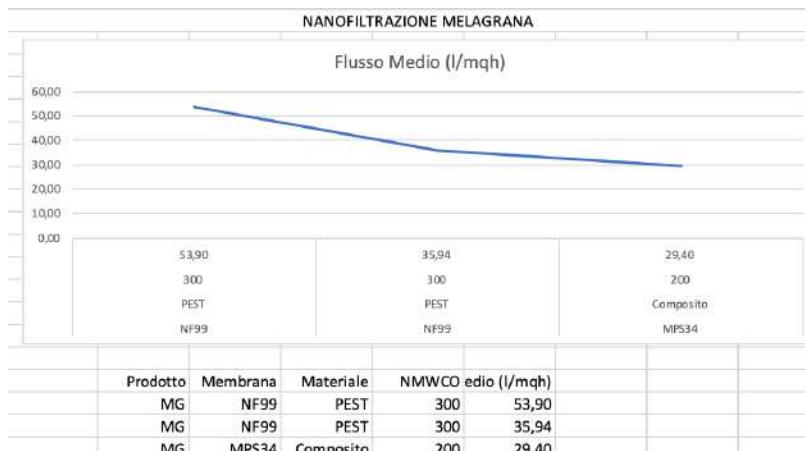


Fig. 17. Valori di flusso del succo di melograno (MG) in funzione delle tipologie di membrane utilizzate e in condizioni di nanofiltrazione

Oltre ai controlli di processo, sono stati eseguiti controlli analitici per verificare le variazioni del contenuto degli zuccheri, degli acidi e delle sostanze a carattere nutraceutico quali gli antociani e le betalaine. Per i succhi di arancia rossa e di melograno con metodiche HPLC è stato quantificato il contenuto di antociani espressi come cianidrina-3-glucoside mentre per i succhi di fico-dindia, sempre in HPLC, è stato valutato il contenuto di betalaine espresse come “Area Peak” in quanto per queste sostanze non sono disponibili standard puri.

Le analisi sono state eseguite con un sistema UHPLC Agilent 1260 comprendente pompa quaternaria, autocampionatore, termostato, colonna e rivelatore a matrice di diodi.

Il cromatogramma tipo ottenuto per i succhi di arancia è riportato in Fig. 18.

Il cromatogramma ottenuto dai succhi di melagrana è riportato in Fig. 19.

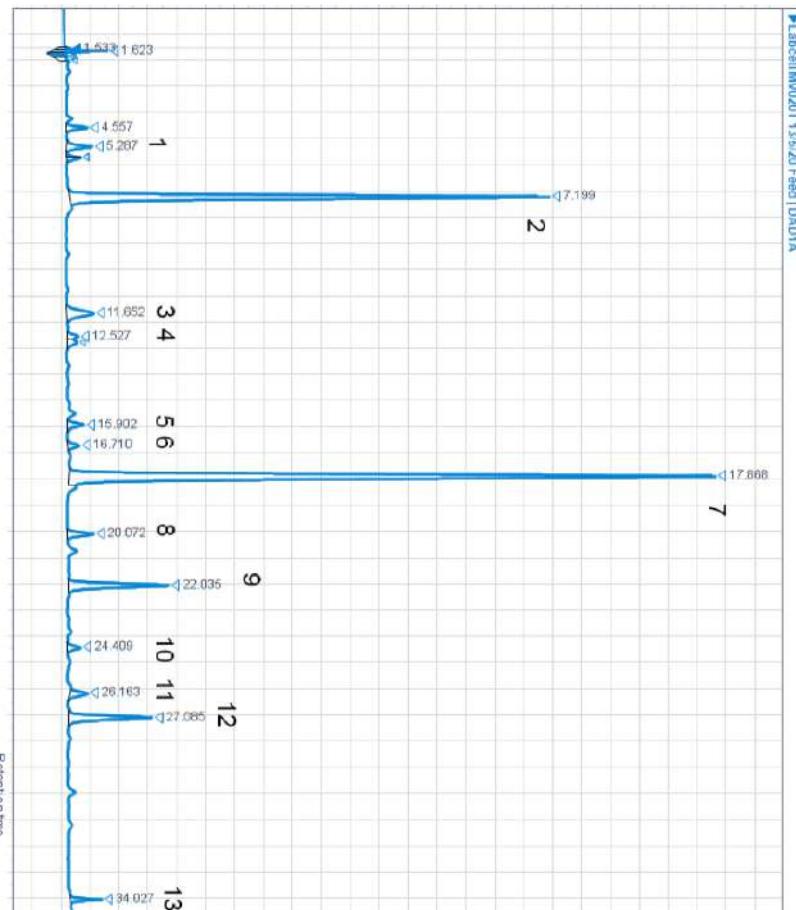
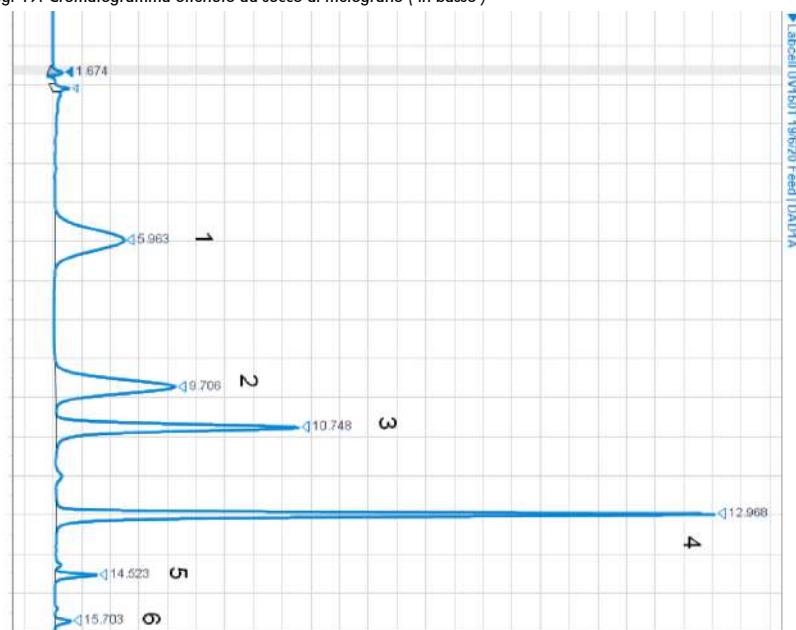


Fig. 19. Cromatogramma ottenuto da succo di melograno (in basso)



La valutazione delle betalaine è stata parimenti eseguita con metodica HPLC.

Il cromatogramma tipo registrato a 482 nm per le betaxantine è riportato in Fig. 20.

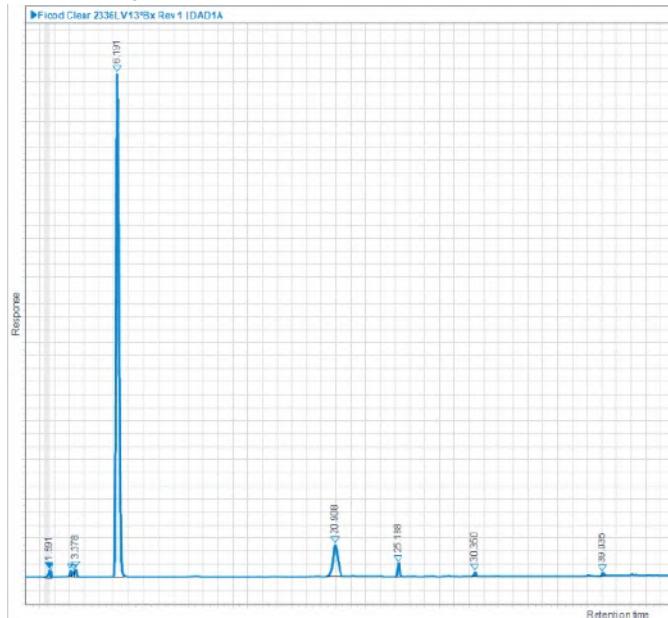


Fig. 20. Cromatogramma della betaxantine

Il cromatogramma tipo registrato a 535 nm per le betacianine è riportato in Fig. 21.

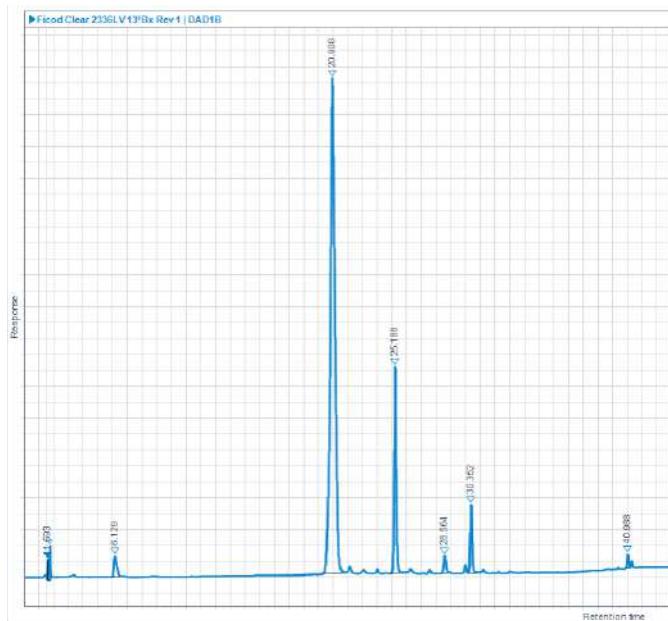


Fig. 21. Cromatogramma relativo alle betacianine

Considerazioni a livello analitico: succo di arancia rossa

Le membrane da ultrafiltrazione utilizzate per il succo di arancia rossa sembrano trattenere i colloidì (pectine, soprattutto) e lasciano passare zuccheri, acidi organici e antociani.

Le membrane in PES (polietersolfone), più o meno indipendentemente dal cut-off molecolare nominale, “trasportano” circa il 75% in massa degli antociani sul permeato e mostrano una reiezione leggermente superiore (67% circa) sui solidi solubili e gli acidi organici.

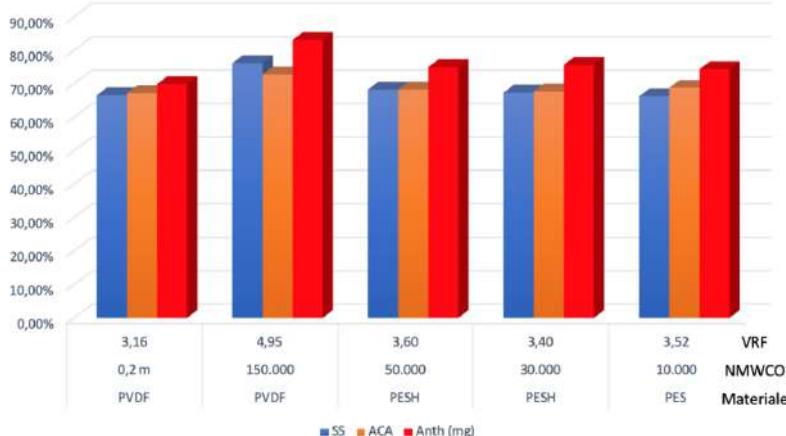
La membrana in PVDF controllata (150.000 Dalton) “trasporta” in massa sul permeato il 76% dei solidi solubili e l’ 83% degli antociani.

La membrana in PP (polipropilene) da 10.000 Dalton usata per “ripulire” i permeati derivanti da membrane più larghe praticamente non trattiene né solidi solubili, né acidi né antociani.

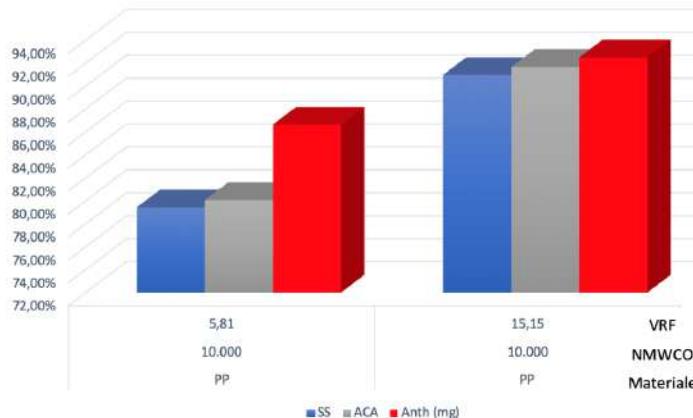
Le membrane da nanofiltrazione risultano più selettive: quella in poliestere da 300 Dalton di cut-off molecolare nominale trattiene il 96% dei solidi solubili, il 79% degli acidi organici e tutti gli antociani; la membrana in PES da 550 Dalton di cut-off molecolare nominale trattiene il 91% dei solidi solubili, l’ 88% degli acidi organici e il 96% degli antociani.

Nelle pagine seguenti i grafici riepilogativi:

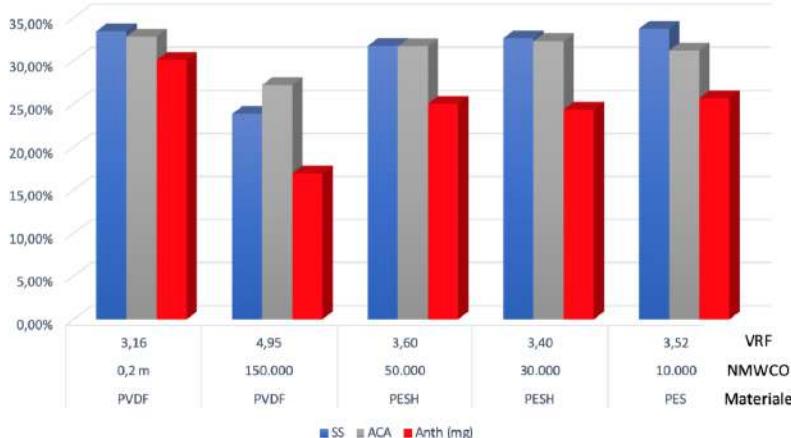
Micro e Ultrafiltrazione Arancia Rossa - Permeati



Ultrafiltrazione Permeato Arancia Rossa - Permeati



Micro e Ultrafiltrazione Arancia Rossa - Ritentati



Nanofiltrazione Permeato Arancia Rossa - Ritentati

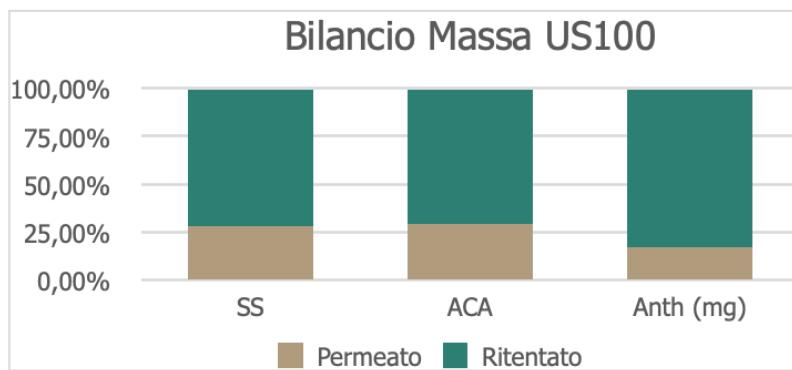


Considerazioni a livello analitico: succo di melograno

Il succo di melograno si comporta in modo parecchio differente rispetto al succo di arancia rossa quando trattato su membrane. Il materiale con cui la membrana è costruita sembra essere il fattore principale che influenza i risultati analitici e l'influenza riguarda sia i solidi solubili che gli acidi e gli antocianini. A titolo di esempio, una membrana da ultrafiltrazione in PVDF da 150.000 Dalton di cut-off molecolare nominale “trasporta” sul permeato il 50% dei solidi solubili, il 40% degli acidi organici e il 43% degli antocianini; questi dati diventano, rispettivamente, 70%, 72% e 71% con una membrana in polisolfone da 100.000 Dalton. Il PES dà risultati nettamente peggiori: solo il 44% dei solidi, il 42% degli acidi organici e il 20% degli antocianini è trasferito nel permeato.

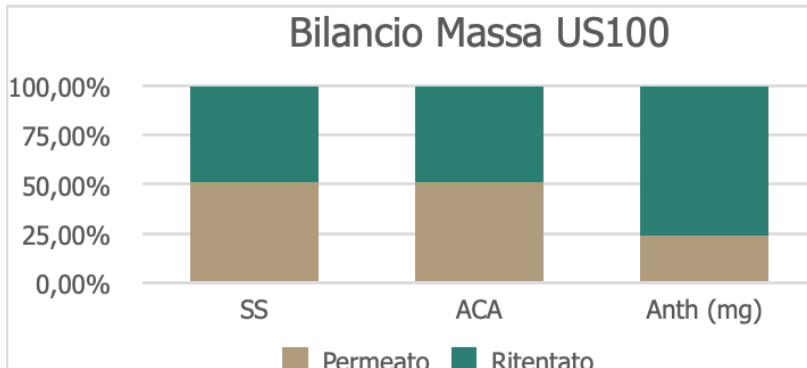
Anche la membrana in polipropilene utilizzata per “ripulire” i permeati derivanti da membrane larghe prima della concentrazione in nanofiltrazione ha trattenuto il 55% degli antocianini.

Questi risultati hanno indotto a ripetere alcuni test con il succo di melograno usando la membrana Nadir US100 in polisolfone e con NMWCO pari a 100.000 Dalton. In queste prove è stato depolpato il succo e aggiunto l'enzima (300 mg/l) nel vessel del Labcell; visti i flussi bassi, sono stati aggiunti altri 2 g/l di enzima. Il VRF che si è ottenuto è pari a 1,57 e la ripartizione di solidi, acidi e antocianini è riportata nel grafico sottostante.

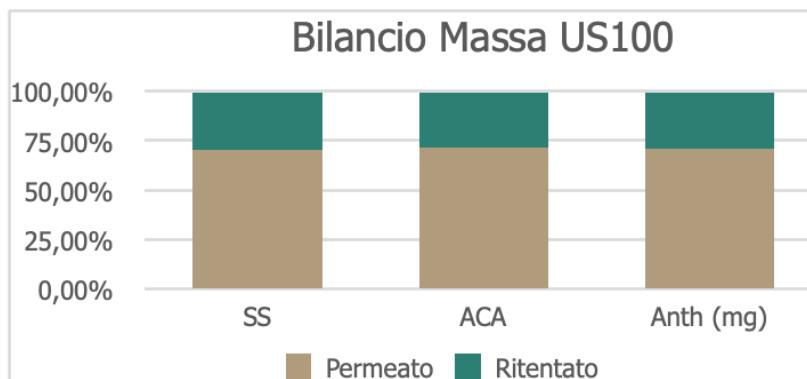


A questo punto, la prova è stata ripetuta, con la medesima membrana, aggiungendo ben 5 g/l di enzima al succo, lasciandolo agire per 6 ore a temperatura ambiente e lasciandolo ulteriori 18 ore a contatto con l'enzima in frigorifero. Il succo, dopo decantazione, è stato alimentato direttamente (e praticamente limpidizzato) sul labcell. Nonostante tutto, i flussi sono rimasti bassi e

il VRF finale è stato solo di 2,47; la ripartizione dei solidi, acidi e antociani è riportata nel grafico sottostante.



Come si evidenzia, sembra che l'incremento di enzima abbia fatto danni invece che apportare benefici. I risultati ottenuti sono peggiori che nella prima prova effettuata con questa membrana che con succo trattato con dosi normali di enzima aveva permesso di raggiungere un VRF di 4,9 con il bilancio di massa riportato nel grafico sottostante.



I risultati ottenuti sembrano indicare che l'unico modo per "trasportare" gli antociani del succo di melograno attraverso le membrane da ultrafiltrazione sia di lavorare con VRF elevati e questo, con tutta probabilità, indipendentemente dal materiale con cui le membrane sono costruite.

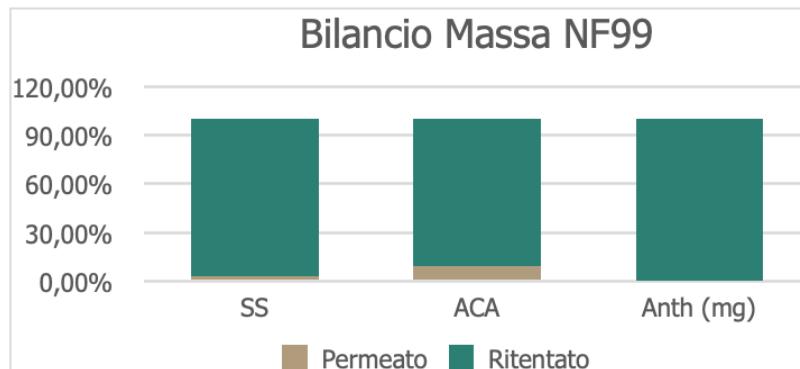
Inoltre, è sempre presente, anche con un succo "demolito enzimaticamente", un prodotto polverulento che si deposita sulla superficie della membrana sporcandola, come mostrato nella foto successiva.



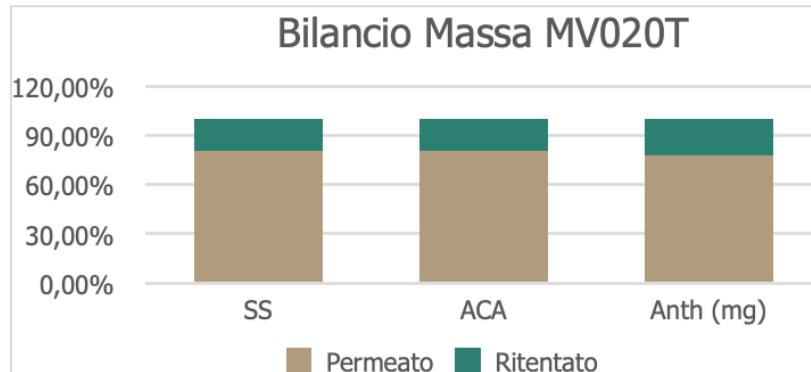
Con il permeato ottenuto nell'ultima prova Nadir US100, è stata ripetuta la concentrazione in nanofiltrazione usando la membrana NF99 di Alfa-Laval.

Questa membrana, anche con un VRF basso (2,06), lascia passare praticamente solo acqua come mostrato nel grafico di seguito. Tali risultati, per le finalità del progetto, costituiscono un pro-

blema rilevante in quanto vi è la necessità di far passare quanto più antiossidanti possibile nelle fasi di chiarifica e di trattenerli nella fase di concentrazione.

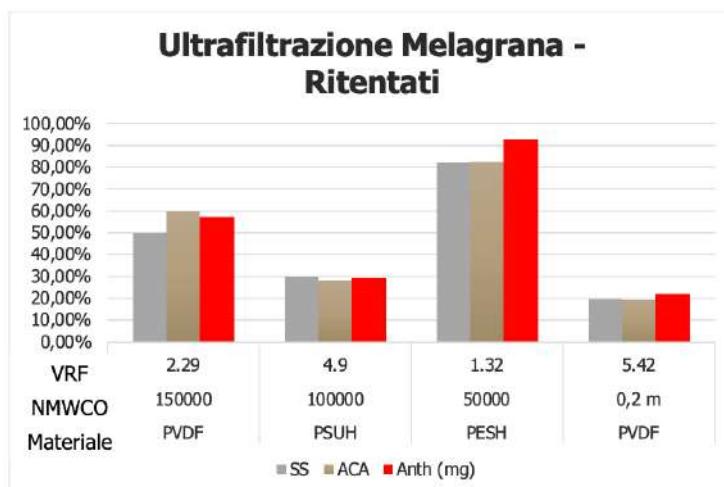
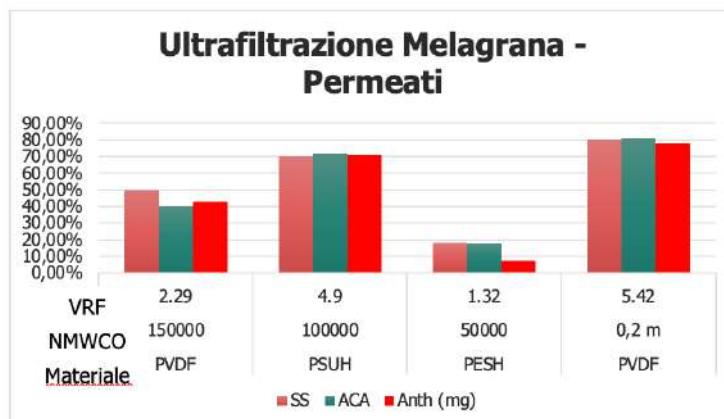


La seconda fase sembra non presentare problemi, mentre, relativamente alla prima, è stato deciso di provare la chiarifica usando una membrana da microfiltrazione; dal momento che sembra che un eccesso di enzima non solo non sia utile ma addirittura dannoso, è stato deciso di lavorare con succo decantato e, quindi, centrifugato, aggiungendo un basso dosaggio di enzima (100 ppm) al succo preriscaldato a 32°C immediatamente prima di lavorare sul Labcell. La membrana utilizzata è stata la Nadir MV020T in PVDF avente una dimensione dei pori da 0,2 μ . La membrana ha restituito succo limpido e colorato con i dati riepilogativi riportati nel grafico seguente.

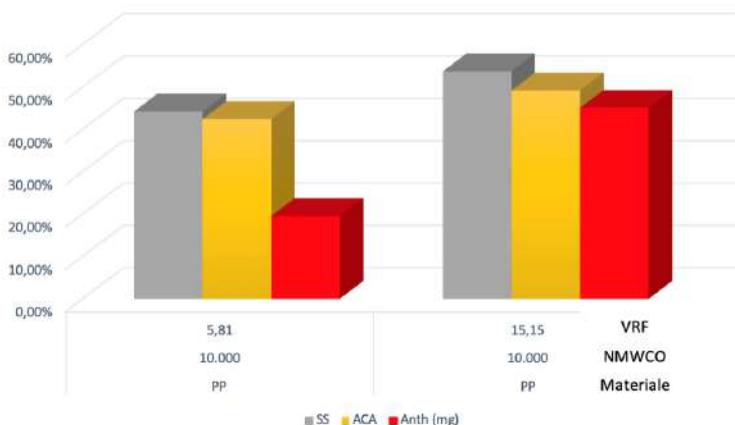


Non è stata effettuata la prova seguente di concentrazione in nanofiltrazione in quanto si erano ottenuti dati sufficienti ad affermare che la stessa non comporterà problemi.

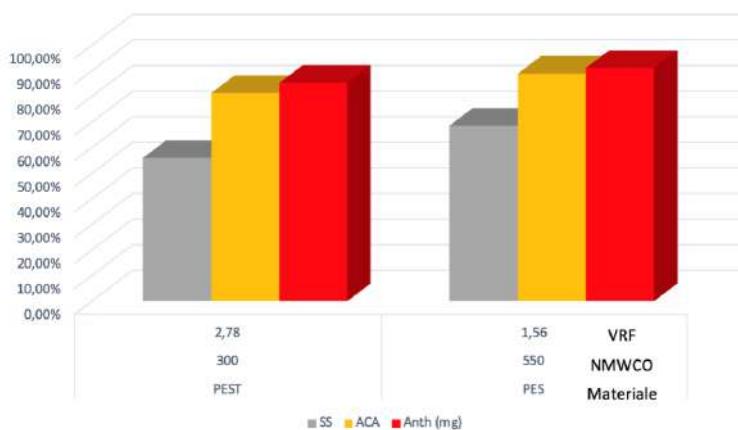
Di seguito vengono riportati i grafici riepilogativi dei risultati ottenuti per il succo di melograno.



Ultrafiltrazione Permeato Melagrana - Permeati



Nanofiltrazione Permeato Melagrana - Ritentati



Considerazioni a livello analitico: succo di ficodindia

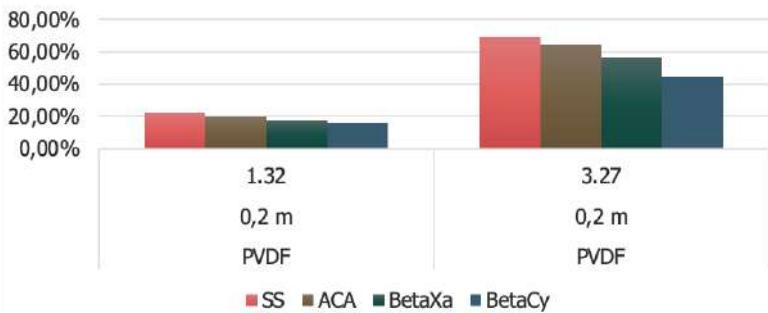
Le membrane da microfiltrazione utilizzate per il succo di ficodindia sembrano, fondamentalmente, trattenere i colloidì e lasciare passare zuccheri, acidi organici e antocianini, in funzione del VRF.

Anche il trasporto attraverso una membrana da ultrafiltrazione in PES del permeato della microfiltrazione sembra essere congruo e non dare problemi, così come la concentrazione che sembra essere più semplice in nanofiltrazione che in osmosi inversa. Di seguito i grafici riepilogativi:

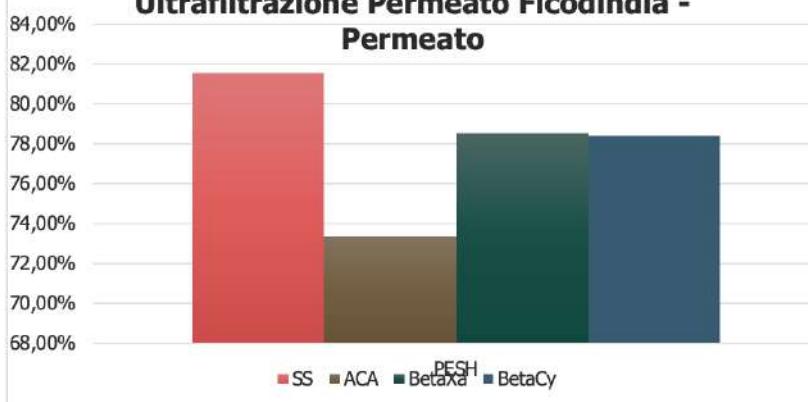
Ultrafiltrazione Ficodindia -

Succo Non Enzimato

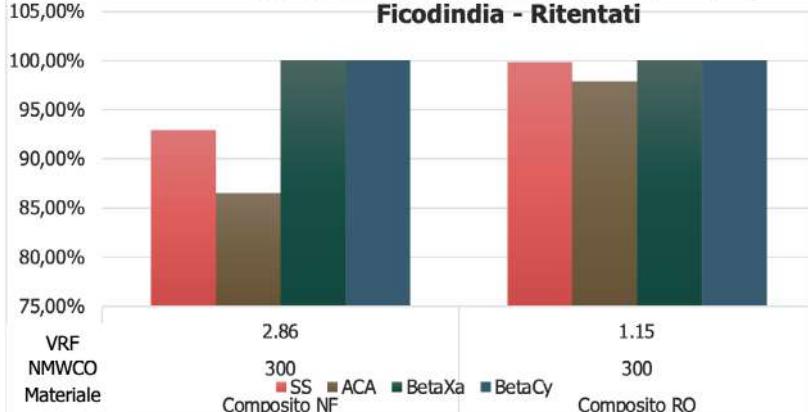
Succo Enzimato



Ultrafiltrazione Permeato Ficodindia - Permeato



Nanofiltrazione/Osmosi Inversa Permeato Ficodindia - Ritentati

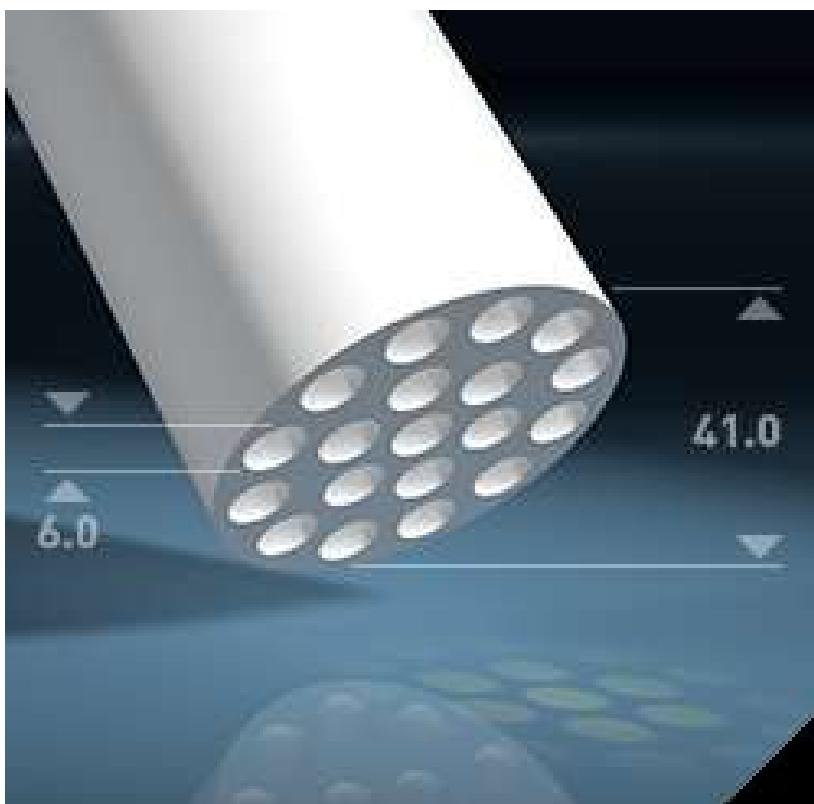


In conclusione, le prove di laboratorio effettuate con l'impiantino Koch Labcell, indicano che è possibile utilizzare sistemi a membrana che permettano di concentrare a bassa temperatura i succhi di arancia rossa, ficodindia e melograno arricchendoli in attivi.

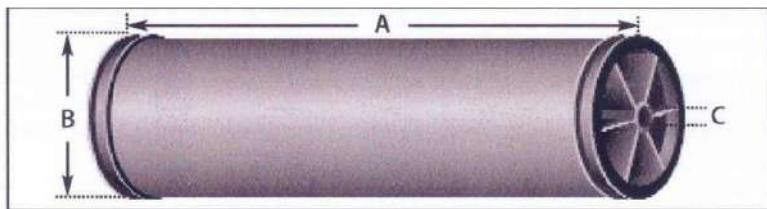
5. Produzione pilota di succhi concentrati a freddo

Per la produzione pilota dei succhi concentrati a freddo sono stati costruiti dalla Citrofood due impianti pilota, uno di micro-filtrazione e uno di nanofiltrazione.

L'impianto di microfiltrazione, considerata la difficoltà di reperire moduli con le membrane individuate in precedenza con geometria differente da quella a spirale avvolta, incompatibili con la polposità dei succhi da trattare, è stato dotato di moduli in ceramica. I moduli prescelti sono stati quelli prodotti dalla Koch Membrane System aventi sigla 19/6-0.2-1200 completi di housing. I moduli hanno diametro di 41 mm, 19 canali da 6 mm ciascuno, cut-off di 0,2 μ e lunghezza di 1200 mm.



Relativamente alla nanofiltrazione, l'impianto che è stato costruito, vista la difficoltà a reperire i moduli Alfa-Laval NF99, è stato equipaggiato con moduli a spirale avvolta Fluid System 8040-SR-375 prodotti dalla Koch Membrane System aventi ciascuno superficie filtrante di 34,8 m² e le caratteristiche riportate di seguito.



Model	A inches (mm)	B inches (mm)	C inches (mm)	Weight lbs (kg)
All models	40 (1,016)	8 (203)	1.125 (29)	44 (20)

I disegni operativi per la costruzione degli impianti pilota sono stati forniti dalla Citrech Snc.

Come accennato in precedenza, la produzione pilota del Superfood è stata effettuata lavorando direttamente su una miscela di succo di arancia rossa NFC, succo di melograno NFC e succo di ficodindia NFC. Come da prove di laboratorio effettuate su campioni rappresentativi dei tre prodotti, il rapporto ponderale utilizzato per i componenti è stato il seguente:

succo di arancia rossa NFC	70%
succo di melagrana NFC	20%
succo di ficodindia NFC	10%

I componenti, ancora congelati, sono stati tritati con apposito “crusher”, inviati ad un serbatoio per assicurare omogeneità e da questo preraffinati tramite una raffinatrice a pale che ha scartato un totale di 25 Kg di residuo. Sono stati ottenuti 3.600 Kg di Superfood grezzo.

SUPERFOOD Grezzo	
°Bx	13,3
Acidità (% ACA)	0,98
Polpa (%, 370 xg/10 min.)	18

L'impianto di chiarifica, montato su skid, consta di una pompa centrifuga di alimentazione e ricircolo, due moduli Koch tipo 19/6, uno scambiatore di calore tubolare, un tinetto per il lavaggio a ricircolo del sistema.

Nelle prove la pompa è stata connessa direttamente all'IBC ed è stata effettuata una lavorazione di tipo batch. Con questo sistema, il ritenuto dalle membrane ritorna nel serbatoio di alimentazione mentre il permeato viene allontanato in continuo mediante una pompa centrifuga di tipo sommersibile che trasferisce il permeato in un altro IBC.

Di seguito una fotografia del sistema utilizzato.

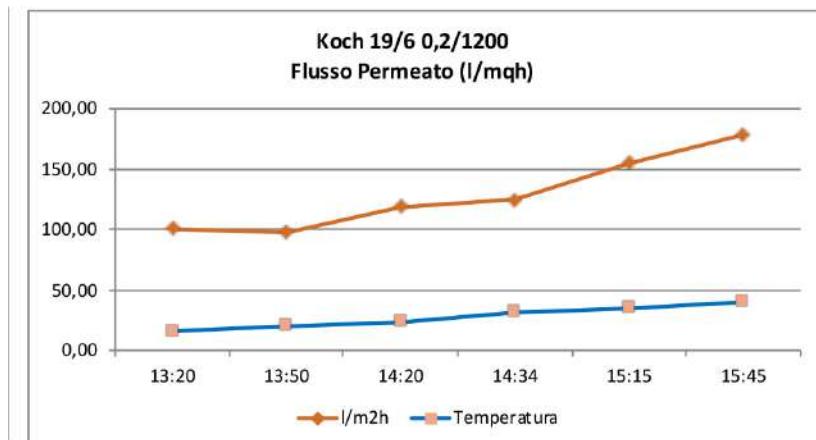
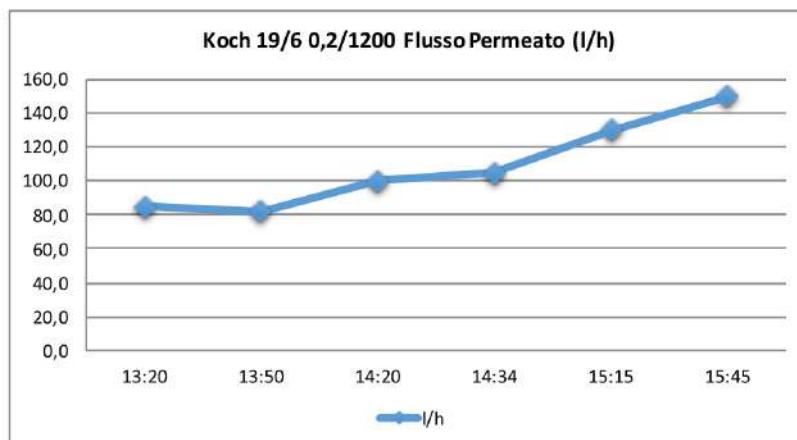


Dopo qualche tempo di funzionamento, la schiuma formatasi a causa dell'elevata velocità di flusso garantita al prodotto dalla pompa di ricircolo ha riempito completamente lo spazio vuoto dell'IBC e ha cominciato a tracimare all'esterno.

La prova è stata comunque protratta per 160 minuti al termine dei quali sono stati raccolti 240 l di permeato con un fattore di concentrazione di 1,36. La pressione di lavoro è stata regolata a 4,5 bar e la permeazione specifica è variata tra 100 e 180 l/m²h in un range di temperatura di 15-40°C. E' sembrato piuttosto evidente che a bassa temperatura la permeabilità è molto bassa e migliora solo all'aumentare della temperatura; ciò è con tutta probabilità dovuto sia all'elevato contenuto di solidi sospesi che alle caratteristiche proprie del prodotto.

E' noto, infatti, dalle prove effettuate in laboratorio che la chiarifica a membrana del succo di ficodindia ma soprattutto del succo di melograno è "complicata" e a ciò si aggiunge anche il fatto che il succo di arancia rossa non è stato pastorizzato, per cui si può ipotizzare anche un aumento del numero di Reynolds parallelamente alla trasformazione delle pectine contenute da alto a basso metossile a causa dell'attività pectinesterasica naturale. L'operatività a temperature superiori a 35°C si è protratta solo per 30 minuti e non ha inficiato le proprietà organolettiche del permeato.

Di seguito i grafici della prova e il foglio dati della medesima.



CONTROLLO IMPIANTO ULTRAFILTRAZIONE
CITROFOOD - CITRECH CERAMICA

CERAMICA

Superficie (mq) 0,84
2 x Membrana UF Koch 19/6.0.2.12000

DATA	08/09/21
OPERATORE	RT + MD
PRODOTTO	Mix ARR:MG:FD 7.2:1
Feed (l)	900
Permeato (l)	240
Ritentato (l)	660

TIME	PROC. TIME	TEMP °C	PRESS bar	PRESS bar	Δp	Q l/h	FLOW FPM	PERF. TIME	PER sq	NOTES
						1h	1h	1	l/m ² h	
13:05	0	150	4.5		4.5	12.500			0.0	Operazione in batch su IBC
13:20	15	160	4.5		4.5	12.500	85	11	101.2	Start
13:50	45	20.0	4.5		4.5	12.000	82	52	97.6	
14:20	75	24.0	4.5		4.5	12.000	100	98	110.0	
14:34	89	32.0	4.5		4.5	12.000	105	122	125.0	
15:15	130	35.0	4.5		4.5	12.000	130	202	154.8	
15:45	160	40.0	4.5		4.5	12.000	150	272	178.6	Fine lavoro

Fattore Concentrazione
1,36 X

La quantità di intentato è stata calcolata per differenza tra feed e permeato ottenuti in quanto lavorando su IBC la schiuma che si formava a causa dell'alto valore di flusso ha riempito lo spazio vuoto dell'IBC e ha trascinato fuori dello stesso praticamente per tutta la durata della prova.

Al termine lavaggio impianto NaOH pH= 12,3
Tempo 40 min.

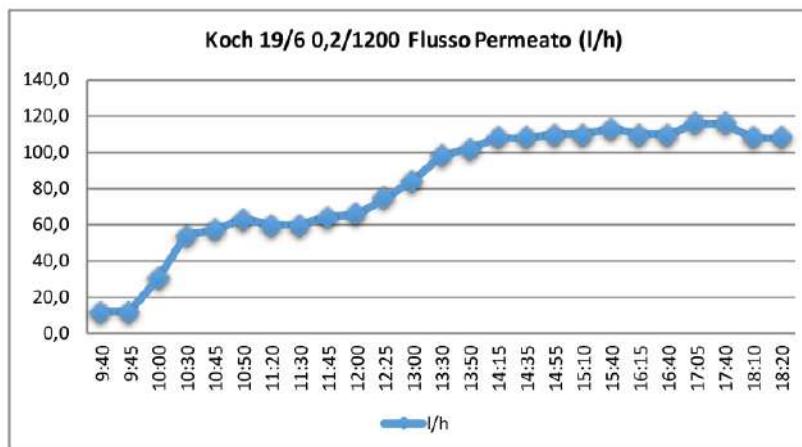
Le altre prove sono state effettuate utilizzando due IBC (1800 l) che sono stati trasferiti in un serbatoio inox dentro il quale la formazione di schiuma non ha costituito alcun problema.

La seconda prova è stata protratta per oltre nove ore al termine delle quali sono stati raccolti 690 l di permeato con un fattore di concentrazione di 1,62.

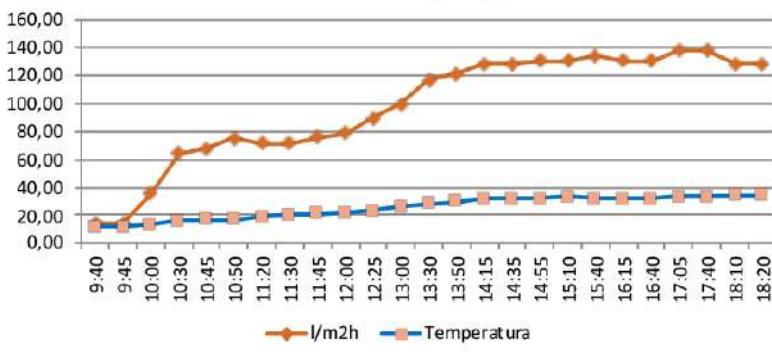
All'inizio della prova, con una temperatura prodotto molto bassa, i flussi di permeazione sono stati bassi; al crescere della temperatura sono cresciuti fino a 130 l/m²h con la temperatura mantenuta (con fatica) a 32-33°C dallo scambiatore di calore



Di seguito i grafici della prova e il foglio dati della medesima.



Koch 19/6 0,2/1200
Flusso Permeato (l/mqh)



CONTROLLO IMPIANTO ULTRAFILTRAZIONE
CITROFOOD - CITRECH
CERAMICA

DATA 09/09/21
 OPERATORE RT + MD
 PRODOTTO Mix ARR MGFD 7:2:1
 Feed (l) 1800 Permeato (l) 690 Ritenuto (l) 1110

Superficie (m²) 0,84
 2 x Membrana UF Koch 19/6.0.2/1200
 0,2 micron

TIME	PROG	TEMP	PRESS IN	PRESS OUT	AM	REPERCO	Q	FLOW PERMEATO	PERF. 1	PERF. 2	NOTES
		°C	bar	bar		lh	lh	lh	lh	lh	
09:00		0	9,0	4,5		4,5	14,000	0,0	0,0	0,0	Operazione in batch su tank.
09:40		35	12,0	4,5		4,5	13,500	12	3	14,3	Start
09:45	40	12,0	5,0	5,0		5,0	14,000	12	5	14,3	eseguita regolazione
10:00		55	13,0	5,2		5,2	12,000	30	10	33,7	
10:30		85	16,0	5,2		5,2	12,000	54	31	64,3	
10:45		100	17,0	5,2		5,2	12,000	57	45	67,9	eseguita regolazione
10:50	105	17,0	5,5	5,5		5,5	11,000	63	50	75,0	eseguita regolazione
11:20		135	19,0	6,2		6,2	12,000	60	80	71,4	eseguita regolazione
11:30	145	20,0	5,8	5,8		5,8	12,500	60	90	71,4	
11:45		160	21,0	5,8		5,8	12,500	64	106	76,2	
12:00		175	22,0	6,0		6,0	12,000	66	121	78,6	eseguita regolazione
12:25		200	23,0	5,8		5,8	12,500	75	155	89,3	
13:00		235	26,0	5,7		5,7	12,000	84	209	100,0	eseguita regolazione
13:30		265	28,0	6,0		6,0	11,000	98	252	116,7	
13:50		285	30,0	6,0		6,0	11,000	102	279	121,4	
14:15		310	32,0	6,0		6,0	11,000	108	321	129,6	aperto raffreddamento
14:35		330	32,0	6,0		6,0	11,000	108	346	128,6	
14:55		350	32,0	6,0		6,0	11,000	110	386	131,0	
15:10		365	33,0	6,0		6,0	11,000	110	419	131,0	
15:40		395	32,0	6,0		6,0	11,000	113	480	134,5	
16:15		430	32,0	6,0		6,0	11,000	110	536	131,0	
16:40		455	32,0	6,0		6,0	11,000	110	584	131,0	
17:05		480	33,0	6,0		6,0	11,000	116	626	138,1	
17:40		515	33,0	6,0		6,0	11,000	116	636	138,1	
18:10		545	34,0	6,0		6,0	11,000	108	692	128,6	
18:20		555	34,0	6,0		6,0	11,000	108	710	128,6	fine lavoro

Al termine lavaggio impianto NaOH pH= 12,3
 Tempo 40 min.

Fattore Concentrazione 1,62 X

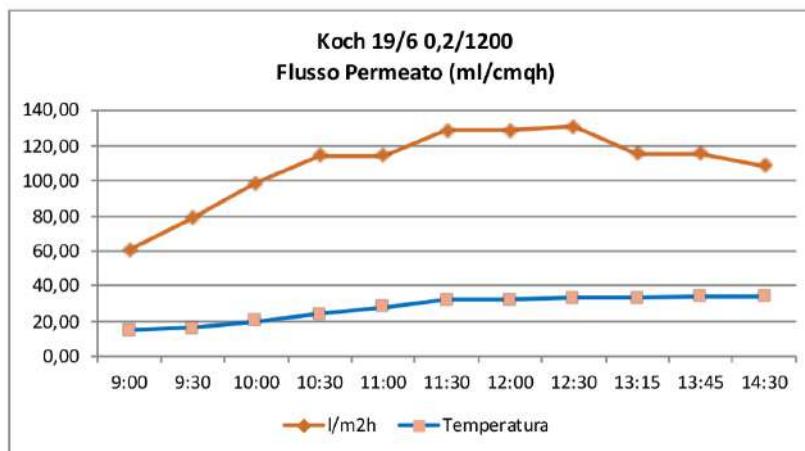
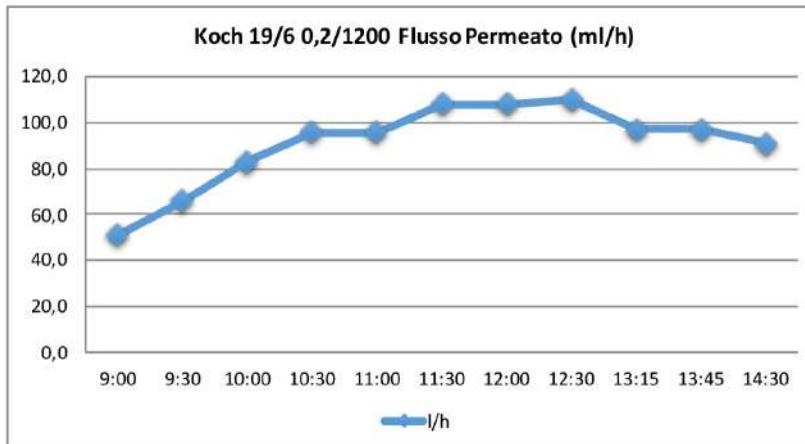
La terza prova è stata effettuata utilizzando un IBC (900 l) che è stato trasferito nel serbatoio inox.

La prova è stata protratta per cinque ore e mezza al termine delle quali sono stati raccolti 490 l di permeato con un fattore di concentrazione di 2,20. Il report ed i grafici relativi sono allegati alla presente relazione.

Anche in questo caso i flussi di permeazione sono stati funzione della temperatura con un massimo di 130 l/m²h.



Di seguito i grafici della prova e il foglio dati della medesima.



CONTROLLO IMPIANTO ULTRAFILTRAZIONE
CITROFOOD - CITRECH CERAMICA

DATA 10/09/21
 OPERATORE RT + MD
 PRODOTTO Mix ARR:MG:FD 7:2:1

Feed (l) 900 Permeato (l) 490 Ritenuto (l) 410

Superficie (md) 0,84
 2 x Membrana UF Koch 19/6.0.2.1200
 0,2 micron

TIME	PROG TIME	TEMP °C	PRESSURE bar	PRESSURE OUT bar	ΔP	Flow filtrato l/h	Flow rifiuto l/h	TIME TOTALI 1	PERM. 1 μm²h	NOTES
Operazione in batch su tank										
08:50	0	15,0	6,0		6,0	10.500			0,0	Start
09:00	10	16,0	6,0		6,0	10.500	51	4	60,7	
09:30	40	20,0	6,0		6,0	10.500	66	34	78,6	
10:00	70	24,0	6,0		6,0	10.500	83	71	98,8	
10:30	100	28,0	6,0		6,0	10.500	96	116	114,3	
11:00	130	32,0	6,0		6,0	10.500	96	164	114,3	aperto raffreddamento
11:30	160	32,0	6,0		6,0	10.500	108	215	128,6	
12:00	190	33,0	6,0		6,0	10.500	108	269	128,6	
12:30	220	33,0	6,0		6,0	10.500	110	323	131,0	
13:15	265	34,0	6,0		6,0	10.500	97	401	115,5	
13:45	295	34,0	6,0		6,0	10.500	97	429	115,5	
14:30	340	35,0	6,0		6,0	10.500	91	499	108,3	fine lavoro

Al termine lavaggio impianto NaOH pH= 12,3

Tempo 40 min.

Fattore Concentrazione 2,20 X

Le analisi e il bilancio di massa delle tre prove effettuate sono riportati di seguito:

Analisi e Bilancio di Massa Operazioni di Ultrafiltrazione							
	Q (l)	Bx	Polpa	Anth (UV, ppm)	Brix	Antociani	Polpa
Feed	3.600	13,3	18	660	47.880	2.376.000	64800
Permeato	1.420	12,5	0	521	17.750	739.820	
Ritentato	2.180	13,8	30	745	30.084	1.624.100	65400
					47.834	2.363.920	65400
					<i>Bilancio Massa</i>	99,90%	99,49%
						100,93%	

Il permeato totale ottenuto (1420 l) è stato concentrato mediante l'impianto pilota di nanofiltrazione.

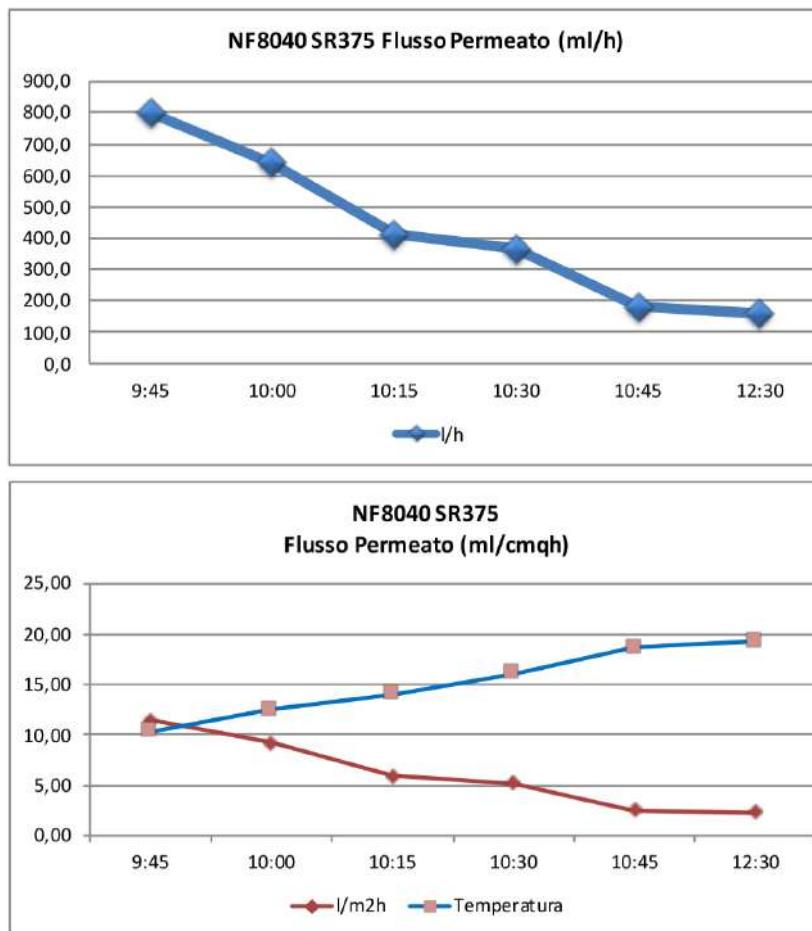


L'impianto è equipaggiato con due moduli da 8" di nanofiltrazione (Koch 8040 SR375) con una superficie filtrante complessiva di 69,6 m².

La prima ora di prova è trascorsa senza nessun problema e ha consentito di ottenere circa 480 l di permeato costituito praticamente da sola acqua; il flusso di permeato durante la prima ora è passato da 800 l/h a 180 l/h per cui si è stabilito di aumentare la pressione di lavoro. Da quel momento si sono verificati ripetuti fermi impianto a causa del cedimento progressivo di molte delle guarnizioni (raccordo a tre pezzi in uscita dal fascio tubiero di raffreddamento, filtro in linea, valvola di regolazione flusso, valvola di non ritorno a valle della prima pompa ad alta pressione). Ciò ha provocato la perdita di circa 300 litri di prodotto (riferito alla concentrazione iniziale del feed) e ha consigliato di sospendere le operazioni e di far effettuare le modifiche necessarie per potere operare alle pressioni più elevate per poter completare la

fase di preconcentrazione del Superfood.

Di seguito i grafici della prova, il bilancio di massa e il foglio dati della medesima.



Analisi e Bilancio di Massa Operazioni di Nanofiltrazione					
	Q (l)	Bx	Anth (UV, ppm)	Brix	Antociani
Feed	1.099	12,2	530	13.412	582.647
Permeato	549	0,1	0	55	0
Ritentato	550	22,1	976	12.155	536.800
				12.210	536.800
			Bilancio Massa	91,04%	92,13%

Per la verifica del bilancio di massa, come quantità di feed abbiamo utilizzato la somma del permeato e del ritentato ottenuti in quanto a causa delle perdite verificatesi a causa dei ripetuti fermi impianto e delle conseguenti perdite di prodotto non potevamo usare la quantità reale di feed messo in circolo.

CONTROLLO IMPIANTO NANOFILTRAZIONE

CITROFOOD - CITRECH

DATA 16/09/21
 OPERATORE RT + MD
 PRODOTTO Masa permeato UF prove 08-10/09/21 Mix ARR-MG-FD
 Feed (l) 1.410
 Permeato (l) Ritenuto (l) 550

Superficie (mq) 69,6
 2 x Membrana NF 8040 SR375



TIME	PROG TIME	TEMP IN	TEMP CUT	PRESS IN	PRESS OUT	PRESS IN	PRESS OUT	Q RIC	Q CONC	FLOW PBM	PR SO	PERM TOT	NOTES
		°C	°C	bar	bar	bar	bar	l/h	l/h	l/h	l/m²h	l	Operazione in batch su tank
09:44	0												Start
09:45	1	10.3	13.4			28.0	27.8	8.000	7.200	800	11.5	6.7	
10:00	16	12.5	14.2			28.5	28.3	8.000	7.360	640	9.2	186.7	
10:15	31	14.0	17.0			29.0	28.7	8.000	7.590	410	5.9	317.9	Aumentata P_{in} a 31 bar
10:30	46	16.1	18.4			31.7	31.5	8.000	7.636	364	5.2	414.7	Aumentata P_{in} a 33.5 bar
10:45	61	18.7	20.3			34.0	33.7	8.000	7.820	180	2.6	482.7	
		Sospensione per perdita succo da tracollo a tre pezzi in uscita dal fascio tubiero di raffreddamento											
		Ripartenza ore 12:05											
12:30	86	19.3	21.6			35.0	34.8	8.000	7.840	160	2.3	549.3	
		-584 Serie di fermi continui causa perdite per spostamento delle guarnizioni del filtro in linea, della valvola di regolazione portata e della valvola di non ritorno della pompa P10B											
		-584 Si decide di sospendere la prova per provare alle necessarie modifiche per poter operare alle pressioni più elevate necessarie per completare la fase di preconcentrazione											
		-584 0.0											

Fattore Concentrazione

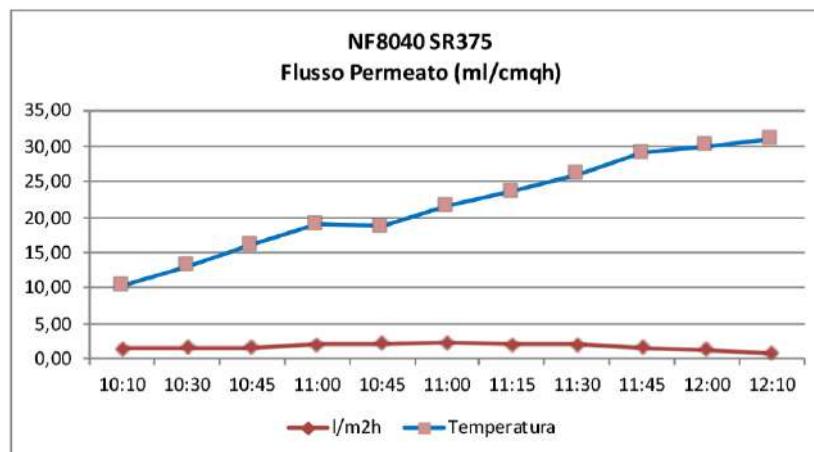
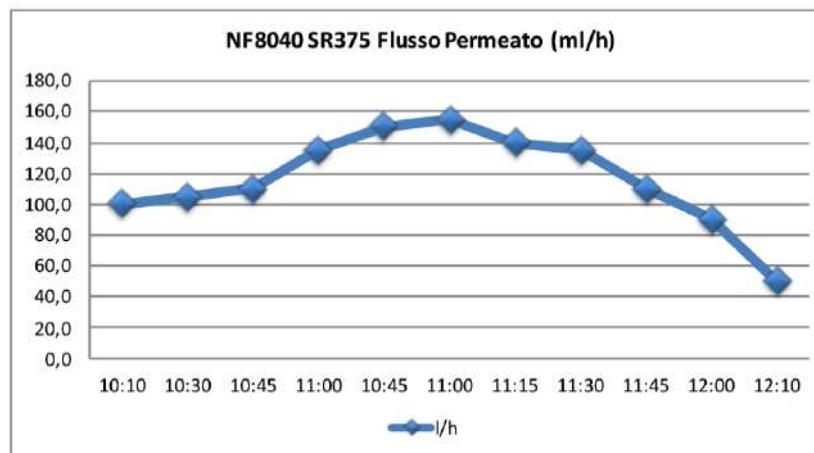
2,56 X

Dopo le operazioni di modifica all’impianto, è stata completata la fase di preconcentrazione; la prova è durata complessivamente 2 ore e 10 minuti e ha fornito complessivamente 310 l di rientato a 33,3°Bx. I flussi di permeazione sono stati molto bassi (2,2 – 0,7 l/m²h) e la prova è stata interrotta quando il flusso è sceso a 50 l/h.

Il concentrato è stato trasferito dall’IBC direttamente in sacchetti da 20 l posti dentro dei cartoni e il tutto è stato posto in cella a -18°C in attesa di essere sottoposto alla concentrazione finale per Distillazione Osmotica.



Di seguito i grafici della prova, il bilancio di massa e il foglio dati della medesima.



Analisi e Bilancio di Massa Operazioni di Nanofiltrazione					
	Q (l)	Bx	Anth (UV, ppm)	Brix	Antociani
Feed	550	22,1	976	12.155	536.800
Permeato	240	5,0	0	1.200	0
Ritentato	310	33,3	1740	10.323	539.400
				11.523	539.400
			<i>Bilancio Massa</i>	94,80%	100,48%

CONTROLLO IMPIANTO NANOFILTRAZIONE
CITROFOOD - CITRECH

DATA 30/09/21
 OPERATORE RT + MD
 PRODOTTO Ritenuto NF prove 16/09/21 Mix ARR-MG-FD
 Feed (l) 550
 Permeato (l) 240,0 Ritenuto (l) 310

Superficie (mq) 69,6
 2 x Membrana NF 8040 SR375



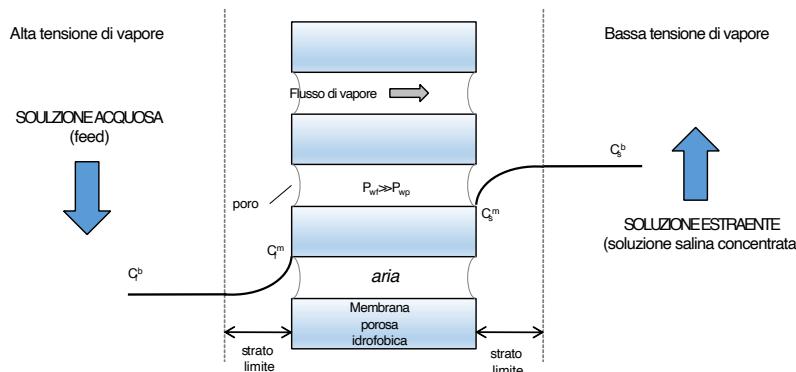
TIME	PROG TIME	TEMP IN	TEMP OUT	PRESS IN	PRESS IN	PRESS OUT	Q IN	Q OUT	CONC	FLOW PERM.	PERM STD	PERM TOT	NOTES
		°C	°C	bar	bar	bar	l/h	l/h	l/h	l/m²h	l	l	Operazione in batch su tank
10:00	0	10.0								0.0			
10:10	10	10.3	13.4		32.0	31.8	8.000	7.900	100	1.4	8.3		Start
10:30	30	13.0	16.0		32.0	31.8	8.000	7.895	105	1.5	42.5		
10:45	45	16.0	19.0		32.5	32.3	8.000	7.890	110	1.6	69.4		
11:00	60	19.0	21.0		33.0	32.8	8.000	7.865	135	1.9	100.0		
10:45	45	18.7	20.3		34.0	33.7	8.000	7.850	150	2.2	64.4		
11:00	60	21.5	23.3		34.0	33.7	8.001	7.846	155	2.2	102.5		
11:15	75	23.5	26.4		34.0	33.7	8.002	7.862	140	2.0	139.4	Aumentata pressione 35 bar	
11:30	90	26.0	29.0		35.0	34.8	8.003	7.868	135	1.9	173.8		
11:45	105	29.0	32.0		35.0	34.8	8.004	7.894	110	1.6	204.4	Aperto raffreddamento	
12:00	120	30.0	33.0		36.0	35.7	8.005	7.915	90	1.3	229.4	Aumentata pressione 37 bar	
12:10	130	31.0	34.0		37.0	36.8	8.006	7.956	50	0.7	241.0		

Fattore Concentrazione

1,77 X

La concentrazione della miscela di succhi di melograno, fico-dindia e arancia rossa è stata effettuata mediante Distillazione Osmotica con moduli a membrana commerciali in fibre capillari idrofobiche.

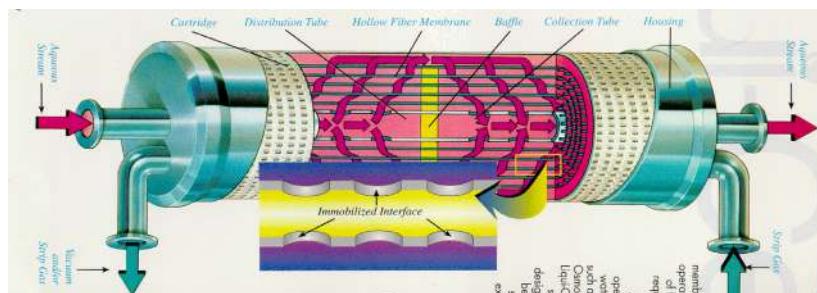
La distillazione osmotica (DO) è un processo innovativo a membrana che può essere usato come valida alternativa ad altre tecniche di concentrazione, soprattutto quando sono richieste elevate concentrazioni e qualità del prodotto. Operativa a temperatura molto prossima a quella ambiente ed a pressione generalmente atmosferica, la DO consente di estrarre selettivamente l'acqua da soluzioni diluite evitando che l'alimento trattato possa incorrere in degradazioni di natura termica o meccanica che ne alterino le qualità organolettiche. La forza spingente del processo che promuove il flusso è riconducibile a una differenza di tensione di vapore, generata a sua volta da una differenza di potenziale chimico tra due soluzioni a diversa concentrazione, una ipertonica e l'altra ipotonica, separate da una membrana idrofobica microporosa. La natura idrofobica della membrana determina l'insorgere di tensioni superficiali che impediscono al liquido di penetrare all'interno dei pori della stessa. Si crea così un'interfaccia ove si realizza l'equilibrio termodinamico liquido-vapore della specie trasportata. La membrana, pertanto, non si comporta come un "setaccio" per la separazione ma costituisce il supporto per la creazione e il sostentamento dell'interfaccia stessa. L'acqua evapora dall'interfaccia liquido-vapore sul lato di alimentazione della membrana ed è trasportata attraverso i pori della membrana per diffusione. Infine, essa è condensata all'interfaccia membrana-soluzione estraente. Poiché la forza spingente non è una differenza di pressione idrostatica, si possono ottenere concentrazioni più elevate rispetto all'osmosi inversa.



Le prove di distillazione osmotica sono state condotte su un impianto di laboratorio realizzato dalla ITEST srl di Corato (Ba) in collaborazione con i ricercatori dell'ITM-CNR. L'impianto risulta costituito essenzialmente da un quadro elettrico di comando e da due sezioni, una adibita alla ricircolazione del succo da concentrare nel modulo a membrana e l'altra per la ricircolazione della soluzione estraente nello stesso modulo. Ciascuna sezione risulta costituita a sua volta da una pompa a trascinamento magnetico, uno scambiatore di calore a fascio tubiero, alimentato con acqua di rete, per il controllo della temperatura del liquido trattato ed un flussimetro digitale per la misura della portata assiale dello stesso. Il pannello di controllo consente di monitorare la pressione in ingresso e in uscita dal modulo a membrana e le portate assiali di ciascuna corrente. Tali parametri possono essere opportunamente regolati agendo sul numero di giri della pompa o su opportune valvole di riduzione collocate su ciascuna delle due sezioni.



L'impianto è stato equipaggiato con un modulo a membrana a fibra cava di tipo idrofobico (Liqui-Cel® Extra-Flow 2.5x8 in., 3M, USA) predisposto per l'alimentazione della soluzione salina estraente all'interno delle fibre (lumen side) mentre la soluzione da concentrare (succo) è stata fatta ricircolare, controcorrente, all'esterno delle fibre, nel mantello (shell side) del modulo a membrana. Quest'ultimo è dotato di una serie di promotori di turbolenza opportunamente progettati per ridurre la formazione di uno strato polarizzato o, nel caso si alimenti una soluzione torbida, per ridurre la deposizione di solidi sulla membrana. L'area complessiva della membrana è di 1.4 m². Uno schema del modulo è illustrato nella figura sottostante.



Nelle prove di concentrazione il succo è stato fatto ricircolare nel lato shell del modulo a membrana sino al raggiungimento del valore di concentrazione desiderato (50 o 60°Bx). Come soluzione estraente è stata impiegata una soluzione di calcio cloruro biidrato al 60 % (p/p). Durante le prove sono stati monitorati il flusso di evaporazione, nonché la concentrazione dei solidi solubili del succo e la concentrazione della soluzione estraente. Il flusso di evaporazione è stato determinato misurando la perdita in peso del succo, dovuta alla rimozione di vapore acqueo, mediante bilancia digitale posta sotto il serbatoio del succo stesso. Al termine di ciascuna prova il modulo a membrana è stato sottoposto ad un lavaggio con acqua di rete per circa 10-15 minuti, e quindi asciugato insufflando aria sia nel lumen che nel mantello da ciascuna delle quattro vie di ingresso/uscita del modulo. Periodicamente, in media una volta a settimana, il modulo è stato sottoposto ad una procedura di lavaggio basata sull'impiego di idrossido di potassio 2% e acido citrico 2%, ricircolati in sequenza nel lato shell del modulo e acqua di rete ricircolata nel lumen delle fibre.

Al termine di ogni prova sperimentale la soluzione estraente è

stata riconcentrata mediante evaporazione termica sino al valore iniziale (60%) in modo da consentirne il reimpegno per la prova successiva. Periodicamente si è provveduto a sostituire la soluzione estraente con soluzioni preparate di fresco.

Complessivamente sono state eseguite n. 35 prove sperimentali attraverso le quali sono stati prodotti, a partire da 312 kg di succo preconcentrato, 65.9 kg di succo concentrato a 50°Bx e 64.7 kg di succo concentrato a 60°Bx.

Su tutti i campioni sono state effettuate le analisi seguenti: solidi solubili totali, solidi sospesi, pH, colore, polifenoli, antociani, attività antiossidante totale.

I polifenoli sono stati determinati con il metodo Folin-Ciocalteu, costituito da una miscela di acido fosfotungstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) e di acido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$), in grado di ossidare i composti fenolici formando dei complessi colorati con la tirosina in soluzione alcalina (pH 10-10.5). La colorazione blu prodotta ha un massimo di assorbimento a 765 nm.

La concentrazione dei polifenoli è stata espressa come equivalenti di acido gallico (mgGAE/L).

La quantificazione delle betalaine è stata effettuata in triplicato in acqua deionizzata senza adattamento del pH applicando i coefficienti di estinzione molare della betanina ($\epsilon = 60.000$ L/mol cm in H₂O; $\lambda = 538$ nm; PM = 550 g/mol) e della indicaxantina ($\epsilon = 48.000$ L/mol cm in H₂O; $\lambda = 480$ nm; PM = 308 g/mol). Il succo è stato diluito con acqua deionizzata sino ad ottenere valori di assorbimento compresi tra 0.8 e 1.0. Il contenuto di betalaina (BC), espresso in mg/L, è stato calcolato utilizzando la seguente equazione:

$$C = \frac{A \cdot DF \cdot PM \cdot 1000}{\epsilon \cdot L}$$

in cui A è l'assorbimento a 538 e 480 nm per betacianine e betaxantina, rispettivamente, DF è il fattore di diluizione, L la lunghezza del percorso (1 cm), PM ed ϵ il peso molecolare e il coefficiente di estinzione molare della betanina e dell'indicaxantina, rispettivamente. L'attività antiossidante totale nei campioni provenienti dalle prove sperimentali è stata determinata mediante il metodo spettrofotometrico di decolorazione dell'ABTS [acido 2,2'-bis-azino-(3-etylbenzotiazolin-6-solfonico)] radical catione. Questa sostanza, presentando nella sua forma ossidata una struttura radicalica di colore blu-verde, assorbe nel visibile con

tre massimi di assorbimento 645, 734 e 815 nm, mentre in forma neutra risulta incolore.

Il metodo si basa sull'ossidazione dell'ABTS in presenza di persolfato di potassio con conseguente formazione del radicale ABTS⁺ prima dell'aggiunta dell'antiossidante; così facendo non viene misurata la capacità dell'antiossidante nell'inibire la formazione del radicale ma quello di spegnimento del radicale già formato. Infatti, in presenza di sostanze in grado di cedere elettroni o atomi di idrogeno, l'ABTS⁺ torna nel suo stato di neutralità (ossia torna ad essere incolore). L'assorbanza della forma radical-cationica dell'ABTS nel campo del visibile è proporzionale alla sua concentrazione; ai fini dell'analisi è necessario che non tutto l'ABTS venga ossidato nella forma radicalica, ma che sia presente una certa percentuale di ABTS⁺ non reagito affinché non si comprometta l'analisi con la formazione di una specie radicalica dicationica non attiva.

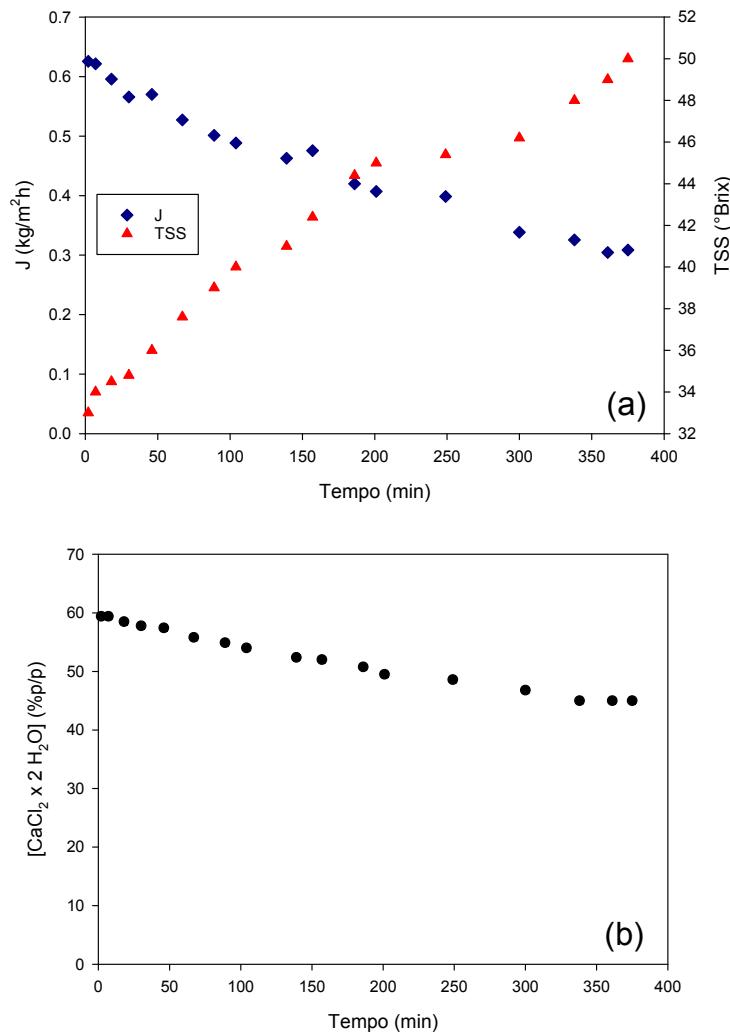
Una soluzione contenente sostanze antiossidanti riduce il radical catione alla sua forma non radicalica nel momento in cui viene a contatto con esso: tanto maggiore è l'azione dell'antiossidante, tanto più diminuisce l'assorbanza a 734 (lunghezza d'onda fissata per le nostre analisi). In tal modo è possibile determinare la percentuale di inibizione intesa come la percentuale di assorbanza persa dalla molecola a seguito dell'interazione con l'antiossidante. Il valore ottenuto viene riferito a quello del Trolox (acido 6-idrossi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carbossilico), un composto idrosolubile analogo alla vitamina E ed usato come riferimento.

L'attività antiossidante di una sostanza viene espressa con l'acronimo TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) ed è definita come la concentrazione millimolare di una soluzione di Trolox avente un potere antiossidante pari a quella di una soluzione 1 mM della sostanza in esame. L'interazione tra l'antiossidante ed il radicale implica la diminuzione di assorbanza di quest'ultimo a 734, la cui valutazione, per via spettrofotometrica, permette di calcolare la percentuale di inibizione (%I) che è proporzionale alla capacità antiossidante della sostanza in esame. In particolare, la percentuale di inibizione viene calcolata attraverso l'equazione:

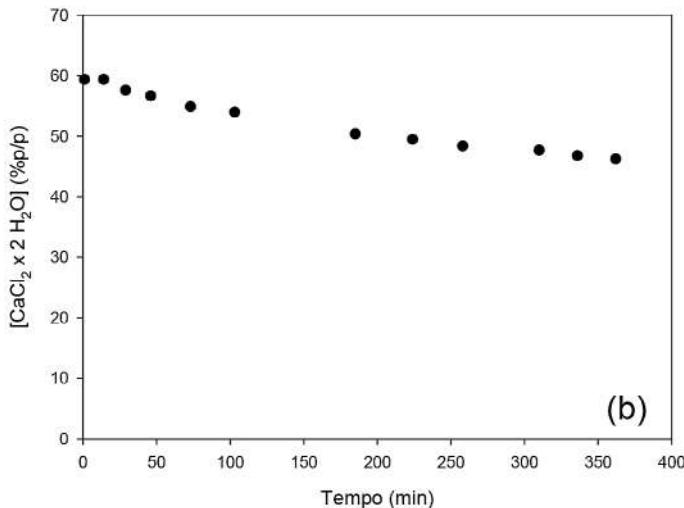
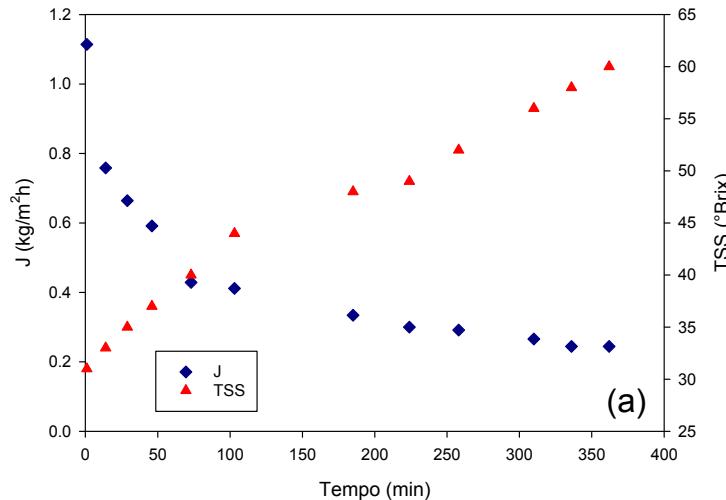
$$\%I = \frac{A_{ABTS} - A_{CAMPIONE}}{A_{ABTS}} \cdot 100$$

in cui A_{ABTS} è la media tra valore iniziale e finale di assorbanza della soluzione di lavoro di ABTS⁺.

Relativamente ai flussi di evaporazione, l'insieme dei dati indica che i flussi di evaporazione nel processo di concentrazione del succo oscillano da un minimo di 0,2 kg/m²h ad un massimo di 1,3 kg/m²h, a seconda delle condizioni sperimentalistiche adottate. I grafici seguenti illustrano l'andamento temporale dei flussi di evaporazione e della concentrazione dei solidi solubili per una generica prova in cui il succo è stato concentrato sino a 50 °Brix; e l'andamento temporale della concentrazione della soluzione estraente per lo stesso processo.



I grafici seguenti riportano gli andamenti temporali dei flussi di evaporazione, della concentrazione dei solidi solubili e della soluzione estraente per una generica prova in cui il succo è stato concentrato sino a 60°Bx.



Come si può notare, in entrambi i casi i flussi di evaporazione tendono a diminuire nel tempo per effetto della diluizione della soluzione estraente e, soprattutto, per l'aumento della concentrazione dei solidi solubili. E' noto che l'aumento del contenuto dei solidi solubili del succo determina un aumento esponenziale della viscosità del succo che a sua volta aumenta la resistenza al trasporto di massa nella fase liquida e, di conseguenza, deter-

mina un effetto di polarizzazione che riduce la forza spingente del processo. Dati di letteratura indicano che a basso contenuto di solidi solubili i flussi di evaporazione in DO sono dipendenti principalmente dalla concentrazione della soluzione estraente. A valori di concentrazione superiori a 30 °Brix i flussi di evaporazione risentono principalmente dalla viscosità del succo e, di conseguenza, dal livello di concentrazione.

A livello analitico, la tabella seguente riporta i dati analitici principali riscontrati nell'intero processo:

Analisi dei solidi solubili totali (TSS), dei solidi sospesi (SS), del colore (TDC), del pH e della conducibilità nei campioni di succhi rossi provenienti dal processo UF-NF-DO.

Tipo di campione	TSS (°Brix)	TDC	SS (mg GAE/L)	pH (ppm)	Conducibilità (mS/cm)
Feed UF	13.8	1.92±0.005	7.93±0.15	3.59±0.07	3.89±0.07
Permeato UF (feed NF)	13.0	1.99±0.027	n.d.	3.65±0.07	4.18±0.08
Ritentato NF (feed DO)*	33.0	2.06±0.034	n.d.	3.65±0.07	3.77±0.07
Ritentato DO (1)*	50.0	2.23±0.049	n.d.	3.65±0.07	3.70±0.07
Ritentato DO (2)*	60.0	2.55±0.010	n.d.	3.65±0.07	3.78±0.07

La tabella seguente riporta i dati relativi alle betalaine:

Analisi delle betalaine nei campioni di succhi rossi provenienti dal processo UF-NF-DO (Bc, betacianine; Bx, betaxantine).

Tipo di campione	TSS (°Brix)	Bc (mg/L)	Bx (mg/L)	Bc (%)	Bx (%)
Feed UF	13.8	7.54±0.074	6.67±0.091	53.1	46.9
Permeato UF (feed NF)	13.0	6.85±0.043	6.75±0.143	50.3	49.7
Ritentato NF (feed DO)*	33.0	6.67±0.252	8.62±0.213	43.6	56.4
Ritentato DO (1)*	50.0	6.58±0.160	7.89±0.169	45.5	54.5
Ritentato DO (2)*	60.0	7.40±0.093	8.55±0.129	46.4	53.6

La tabella seguente quelli relativi a polifenoli, antociani e flavonoidi:

Analisi delle betalaine nei campioni di succhi rossi provenienti dal processo UF-NF-DO (Bc, betacianine; Bx, betaxantine).

Tipo di campione	TSS (°Brix)	Polifenoli (mg GAE/L)	Flavonoidi (ppm)	Antociani (ppm)
Feed UF	13.8	1370.20±27.27	422.31±11.80	407.99±66.74
Permeato UF (feed NF)	13.0	1341.96±46.72	413.33±13.81	362.51±15.37
Ritentato NF (feed DO)*	33.0	1331.76±53.18	397.10±15.27	318.72±25.70
Ritentato DO (1)*	50.0	1321.56±55.60	396.81±6.75	314.65±26.99
Ritentato DO (2)*	60.0	1363.92±36.47	400.00±9.80	312.61±24.46

Nella tabella seguente i risultati dell'attività antiossidante.

Analisi dell'attività antiossidante totale nei campioni di succhi rossi provenienti dal processo UF-NF-DO.

Tipo di campione	TSS	TAA
	(°Brix)	(mm Trolox)
Feed UF	13.8	11.5±2.2
Permeato UF (feed NF)	13.0	11.5±2.2
Retentato NF (feed DO)*	33.0	11.1±0.7
Retentato DO (1)*	50.0	11.8±0.5
Retentato DO (2)*	60.0	11.5±1.2

Le tabelle precedenti mostrano come l'intero processo non influenzi il colore del succo né il pH; la preconcentrazione e la concentrazione del succo determinano un sensibile aumento delle betaxantine rispetto alle betacianine; la concentrazione di polifenoli sembra diminuire leggermente durante il processo ma sul concentrato finale a 60°Bx la concentrazione è equivalente a quella di partenza; il contenuto di flavonoidi diminuisce durante chiarifica e preconcentrazione e non varia con la concentrazione in DO; la chiarifica e la preconcentrazione provocano un sensibile decremento della concentrazione di antociani mentre la DO non ne influenza il valore; infine, l'intero processo non provoca perdite dell'attività antiossidante totale.

In conclusione, sebbene la produzione industriale dei succhi di frutta si basa, in massima parte, sulla applicazione delle tradizionali tecniche evaporative, esse da un lato garantiscono grandi capacità produttive, dall'altro inducono importanti modificazioni nelle proprietà chimico-fisiche del prodotto a causa dello stress termico esercitato sul succo. Anche gli aromi, ai quali va attribuita la sensazione di gradevolezza dell'alimento, possono subire una drastica diminuzione o trasformazione con conseguente riduzione del livello qualitativo globale. In tale contesto i processi a membrana, che operano a temperature molto prossime a quella ambiente, consentono di estrarre selettivamente l'acqua dal succo evitando che quest'ultimo possa incorrere in degradazioni di natura termica che ne alterano le qualità organolettiche. Lo studio svolto, sebbene limitato a succhi chiarificati, ha dimostrato che la concentrazione a membrana fino a 60°Bx è possibile senza perdita delle caratteristiche nutrizionali e salutari mantenendo inalterate le caratteristiche organolettiche del prodotto.

6. Formulazione di bevande ad alto potere antiossidante con succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia

L'azienda Bibite Polara è stata impegnata nella produzione di bibite altamente funzionalizzate basate sul prototipo del Superfood. Nella fase iniziale del Progetto, in mancanza del prototipo, la Bibite Polara ha avviato alcune attività preparatorie utilizzando succo di arancia rossa limpido 65°Bx, succo di melograno concentrato 65°Bx e succo limpido di ficodindia 54°Bx commercialmente disponibili.

Si è ritenuto, infatti, che fosse comunque opportuno eseguire alcune prove di produzione di bibite, sia a livello di laboratorio che pilota, per mettere a punto formulazioni di base da sviluppare nelle formulazioni definitive quando il Superfood sarebbe stato disponibile. Si è ritenuto, infatti, che i concentrati disponibili potessero dare opportune indicazioni, indipendentemente dal contenuto finale in antiossidanti, dal punto di vista organolettico e della formulazione di base soprattutto per quanto attiene il contenuto di succo nella bibita.

I succhi utilizzati sono stati i seguenti:

- succo arancia rossa limpido 65°Bx

Questo succo è stato prodotto utilizzando un impianto industriale di ultrafiltrazione a partire da succo di arancia rossa naturale, estratto da arance "Tarocco" nel periodo di piena maturazione; il succo è stato estratto, raffinato, pastorizzato e chiarificato mediante membrane a fibra cava in polisolfone con cut-off molecolare di 10.000 Dalton. Il permeato è stato successivamente concentrato a 65°Bx.

- succo melograno concentrato 65°Bx

Presso una importante azienda di trasformazione di melograno è stata appositamente studiata una campionatura di succo concentrato 65°Bx, inusuale per questo tipo di prodotto. E' stato richiesto un prodotto depolpatato, quasi limpido, per l'esigenza di operare su prodotto limpido da ultrafiltrazione.

- succo di ficodindia concentrato 54°Bx

Il succo di ficodindia è stato prodotto da un'azienda in provincia di Palermo che trasforma frutti despinati nel periodo agosto-ottobre. Il succo di ficodindia naturale è stato dapprima chiarifica-

to mediante decantazione e filtrazione positiva su brillantatore a farina fossile e, di seguito, concentrato a 54°Bx.

Inizialmente sono stati realizzati campioni in cui uno dei tre succhi predominava sugli altri e in base ai risultati ottenuti è stata modificata la formulazione, variando il rapporto tra i succhi e la concentrazione di zucchero totale. Il lavoro è stato lungo e faticoso; sono state infatti effettuate numerose prove prima di individuare un prodotto soddisfacente.

Sono state provate 15 formulazioni differenti, l'ultima delle quali conteneva:

Acqua, succo di frutta 22% (da concentrati 50% arancia, 25% melograno e 25% ficodindia), zucchero (9,5%), anidride carbonica, acido citrico.

Per la preparazione, gli stadi seguiti sono:

- Preparazione sciroppo semplice (Acqua + zucchero)
- Aggiunta di acido citrico
- Aggiunta succhi concentrati

Dalla valutazione organolettica effettuata da un panel di assaggiatori interno all'azienda sono state evidenziate le seguenti caratteristiche:

Colore: il campione (come si può vedere dalla foto) presenta una colorazione rossa naturale e molto invitante, data dalla presenza di pigmenti antocianici presenti in tutte e tre le tipologie di succo. Tale colorazione risulta essere leggermente più accesa e più brillante rispetto alle precedenti e per questo conforme alle esigenze di creare un prodotto che esaltasse i colori tipici dell'arancia rossa.



Odore: piacevole, in esso è distinguibile l'odore tipico degli agrumi di Sicilia, a cui si contrappone quello più dolce del melograno e l'odore delicato caratteristico del ficodindia.

Sapore: la bibita risulta essere gradevole e bilanciata; il sapore accomuna le intense note dell'agrumato a quelle più delicate tipiche del melograno e del ficodindia, creando un gusto veramente unico.

Il Superfood è stato ottenuto con concentrazione a freddo mediante tecniche a membrana. Su di esso sono state effettuate ulteriori prove per giungere alla formulazione definitiva della bevanda.

Sulla base delle prove effettuate, le formulazioni pregresse sono risultate perfettamente idonee; è stata confermata la necessità di aggiungere aromi e un colorante per rinforzare la colorazione non particolarmente intensa nella bevanda finita.

Il lavoro di ottimizzazione è stato lungo ma, apportando varie migliorie, sono state determinate due ricette definitive molto simili tra di loro, successivamente utilizzate per la produzione di bevande piatte e gassate. A differenza delle prove iniziali, questa volta il lavoro è stato un po' più semplice in quanto si doveva solo dare il corretto equilibrio alle bevande e determinare la colorazione più soddisfacente.

Ricetta per bevanda gassata

Per la bevanda contenente anidride carbonica si è partiti dall'ultima ricetta approvata e sono stati aggiunti aromi di arancia e melograno e un colorante per ottenere una colorazione più intensa.

Di seguito la formulazione definitiva:

Ingredienti:

Acqua,

Succo concentrato a membrana (22%),

Zucchero (9,5%),

Zucchero d'arancia (14,7%),

Anidride carbonica,

Acido citrico,

Aroma naturale di arancia,

Aroma naturale di melagrana,

Colorante naturale (estratto di carota nera).

Per la preparazione, gli stadi sono stati:

1. Preparazione sciroppo semplice (Acqua + zucchero + zucchero d'arancia)

L'acqua e lo zucchero (o sciroppo semplice) rappresentano il punto di partenza per la realizzazione di qualsiasi bevanda. Tale sciroppo si ottiene semplicemente mettendo a miscelare acqua e

zucchero precedentemente pesati. A questi poi è stato aggiunto lo zucchero d'arancia e miscelato fino a completa omogeneizzazione.

2. Aggiunta di acido citrico

Una volta ottenuto lo sciroppo, a questo si aggiunge l'acido citrico, fondamentale per la regolazione dell'acidità nelle bevande.



3. Aggiunta succhi concentrati

Questa rappresenta la fase principale. I succhi, infatti, rappresentano il "principio attivo" della bevanda in quanto conferiscono le loro proprietà benefiche alle bibite e costituiscono la fonte principale di vitamine e sali minerali. Il succo utilizzato è una miscela di succhi di arancia rossa, melagrana e ficodindia concentrati a membrana.

4. Aggiunta di aromi e colorante: utilizzati per dare un gusto e un aspetto più gradevole.

5. Miscelazione delle componenti e aggiunta di acqua satura di anidride carbonica.

L'ultima fase è quindi rappresentata dall'aggiunta di anidride carbonica; quest'ultima ricopre un ruolo cruciale nelle bevande in quanto, oltre a garantire l'effervescenza, è responsabile del mantenimento microbiologico della bibita grazie alla sua funzione batteriostatica.

Da una prima valutazione organolettica effettuata da un panel di assaggiatori interno all'azienda, sono state evidenziate le seguenti caratteristiche:

Colore: il campione (come si può vedere dalla foto) presenta una colorazione brillante ad occhio nudo che viene considerata accettata.

Odore: piacevole, in esso è distinguibile l'odore tipico degli agrumi di Sicilia, a cui si contrappone quello più dolce del melograno e l'odore delicato caratteristico del ficodindia.

Sapore: la bibita risulta essere gradevole e bilanciata; il sapore accomuna le intense note dell'agrumato a quelle più delicate tipiche del melograno e del fico-dindia, creando un gusto veramente unico.



Ricetta per bevanda piatta

La bevanda piatta, essendo priva di anidride carbonica, manca del tipico gusto effervescente dato da tale elemento e quindi il gusto della stessa ricetta utilizzata per la bevanda carbonata può essere avvertito in maniera diversa. La stessa ricetta usata e accettata in precedenza presentava infatti un sapore poco bilanciato in cui si avvertiva maggiormente il gusto del melograno più intenso rispetto al gusto dell'arancia; lo stesso dicasi anche per quanto riguarda l'odore, mentre il colore era accettato.

Di conseguenza, sono stati variati i dosaggi degli aromi (si è diminuito del 70% l'aroma di melograno, si è aumentato di un 25% l'aroma di arancia e di un ulteriore 0,05% l'acido citrico) fino all'ottenimento di un dosaggio soddisfacente.

Di seguito la formulazione definitiva:

Ingredienti:

Acqua,

Succo di frutta 22%,

Zucchero (9,5%),

Zucchero d'arancia (14,7%),

Acido citrico,

Aroma naturale di melagrana,

Aroma naturale di arancia

Colorante (estratto di carota nera)

La preparazione è avvenuta allo stesso modo, con la sola introduzione di acqua liscia lungo il processo al posto dell'acqua gassata, usata in precedenza.

Quindi le fasi sono le seguenti:

- Preparazione sciroppo semplice (Acqua + zucchero + zucchero d'arancia)
- Aggiunta di acido citrico
- Aggiunta del succo concentrato al 22%
- Aggiunta di aromi e colorante.

Dalla valutazione organolettica effettuata da un panel di assaggiatori interno dell'azienda, sono state evidenziate le seguenti caratteristiche:

Colore: accettato.

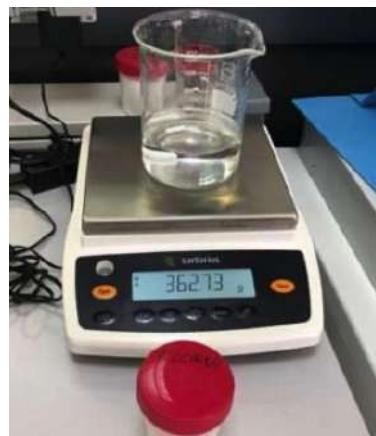
Odore: molto piacevole e ben equilibrato. In esso è distinguibile l'odore tipico dell'agrume combinato ad un odore lieve e delicato tipico del melograno. Il campione risulta accettato da questo punto di vista.

Sapore: anche il gusto è ottimo e risulta essere accettato. All'impatto predomina al palato il sapore tipico e un po' acidulo dell'arancia, ma via via ben distinguibile risulta essere anche il sapore più dolciastro e leggero tipico del melograno e del fico-dindia

La produzione è stata eseguita su bottiglie in vetro e il processo industriale sarà uguale a quello realizzato in laboratorio. Si partirà quindi con la creazione di uno sciroppo semplice costituito da acqua, zucchero e zucchero d'arancia. A questi sono stati aggiunti in un secondo momento tutti i rimanenti ingredienti in modo da costituire lo sciroppo completo a cui infine è stata aggiunta acqua con o senza anidride carbonica (a seconda del tipo di bevanda da creare) ottenendo il prodotto pronto per essere riempito.

Una volta riempite, le bottiglie sono state inviate a un pasteurizzatore a tunnel per la stabilizzazione microbiologica delle bevande prive di conservanti. Una volta pasteurizzato il prodotto è stato etichettato, confezionato in cluster e infine disposto su pallet.

In base ai risultati ottenuti da uno studio di shelf-life, per il prodotto è stata stabilita una scadenza di 18 mesi.



7. Nuove confetture e gelatine da succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia

L'azienda Rosso di Sicilia ha studiato e realizzato un prodotto finale "Superfood" sotto forma di confettura e/o gelatina. Il prodotto di partenza è stato una mescolanza dei succhi concentrati di melograno, arancia rossa e ficodindia, forniti da Citrofood e da altre aziende del settore specializzate nella produzione di succhi non citrici. Nella fase iniziale sono stati utilizzati succhi tradizionali, mentre nella seconda fase succhi concentrati a freddo mediante membrane.

Nella prima fase del progetto l'azienda ha individuato le caratteristiche chimico-fisiche e ha verificato la possibilità di ottenere la gelificazione semplicemente per il raggiungimento di concentrazioni elevate con o senza aggiunta di zuccheri; contemporaneamente è iniziato lo studio dei dosaggi di vari tipi di addensanti che avrebbero potuto condurre al risultato atteso.

Inizialmente è stato anche curato lo studio dei rapporti di miscelazione fra i succhi concentrati di arancia rossa, melograno e ficodindia, nell'ottica di ridurre al minimo le additivazioni sia di zuccheri che di gelificanti.

Nei tre succhi concentrati, ottenuti termicamente o a membrana, è stata utilizzata pectina, la quale essendo il gelificante naturale per eccellenza, ha fornito un contributo importante per l'ottenimento della consistenza finale desiderata.

Le pectine sono polisaccaridi strutturali presenti nella maggior parte delle pareti cellulari vegetali e concorrono a formare il tessuto vegetale di molti tipi di frutta. Una molecola di pectina è costituita da polisaccaridi fra i quali predominano gli omogalatturonani; la struttura di base consiste in un polimero chiamato spesso acido poligalatturonico formato da catene lineari di 25-100 unità di acido D-galatturonico legate con legami α -(1→4). Le unità di acido galatturonico possono essere metilate, o acetilate in posizione C2 o C3, con aumento del grado di idrofobicità; il grado di acetilazione è generalmente basso mentre l'esterificazione è generalmente elevata. Le caratteristiche delle pectine sono:

- solubilità; la pectina è insolubile in molti solventi organici e solubile in acqua con solubilità che diminuisce con l'aumentare del peso molecolare e con il grado di esterificazione dei gruppi carbossilici.

- viscosità; essa forma soluzioni viscose e la sua viscosità è aumentata dall'aggiunta di saccarosio formando pectine ad alto grado di esterificazione e dalla presenza di ioni Ca^{+2} originando pectine a basso grado di esterificazione.
- formazione di gel; l'importanza delle pectine nell'industria alimentare è dovuta alla sua capacità di formare gel in presenza di ioni Ca^{+2} e un soluto a pH basso. Il potere gelificante della pectina dipende da pH, dimensioni molecolari, grado di esterificazione, numero e disposizione delle catene laterali, densità di carica della molecola. Ad esempio, le pectine ad alto grado di esterificazione formano gel con zuccheri in soluzioni acide, in quanto gli zuccheri si legano all'acqua, diminuendo il grado di idratazione delle pectine e l'acidità sopprime la dissociazione dei gruppi carbossilici acidi; di conseguenza, maggiore è il grado di esterificazione che la pectina presenta, minore è l'acidità necessaria, e quindi, all'estremo, pectine completamente esterificate formano gel con solo zucchero. Le pectine a basso grado di esterificazione formano gel solamente in presenza di ioni Ca^{+2} ; i gel sono di solito termo-reversibili.
- gel termoreversibili più solidi si formano in presenza di alginato di sodio in condizioni acide, in presenza di piccole quantità di zucchero e assenza di ioni calcio. Le proprietà meccaniche di questi gel dipendono dal grado di esterificazione delle pectine e dal rapporto pectina/alginato. Gel stabili si formano da alginati con alto contenuto di acido glucuronico e pectine con grado di esterificazione intorno al 70%.
- l'idrolisi degli esteri metilici delle pectine a basso grado di esterificazione ad opera di pectinesterasi presenti ad esempio in ciliegie, agrumi, pomodori e carote porta all'interazione degli acidi liberi formatisi con gli ioni bivalenti presenti, e ciò può portare alla gelificazione spontanea (nei succhi della frutta) o all'indurimento (nella lavorazione di patate o cavolfiore).
- il grado di metilazione, definito come la percentuale di gruppi carbossilici esterificati influenza grandemente la capacità

di gelificazione della pectina stessa; quando supera il 50% definisce le pectine ad alto metossile, mentre se è inferiore al 50% si tratta di pectine a basso metossile. Alcune molecole di questo tipo di pectine contengono anche una significativa quantità di ramificazioni con un consistente numero di unità di arabinosio e galattosio; tali catene (arabinani e arabino-galattani) sono legate alla catena principale principalmente mediante legami al C3 o al C4 di molecole di ramosio ed anche questo aspetto influenza la capacità gelificante.

Risulta quindi evidente, da quanto sopra riportato, che la pectina presente naturalmente potrebbe essere in grado di gelificare una composizione zuccherina ed acida ad un determinato pH ed in presenza di ioni Ca^{+2} , soprattutto in funzione del grado di esterificazione della stessa; dal momento, però, che sono stati impiegati prodotti limpidi aventi contenuto ridotto di pectina naturale, è stato necessario l'uso di addensanti esterni. Infatti tutti i succhi utilizzati sono stati preventivamente chiarificati rimuovendo gran parte della pectina naturale.

Una parte del lavoro di sviluppo della Impresa Rosso di Sicilia è stato quello di verificare come la consistenza del prodotto finale fosse compatibile con le proprie linee di produzione.

La foto mostra una delle prove effettuate aggiungendo lo 0,6% di un prodotto commerciale della LGB Sicilia denominato Solmix LC 38 (a base di pectina a basso grado di esterificazione) su una miscela preparata con il 50% di succo di arancia limpido 65°Bx, il 30 % di succo di melograno 65°Bx ed il 20% di succo di ficodindia 65°Bx. L'addensante è stato prima disciolto in un volume pari a 40 volte il suo peso di acqua calda a 85°C e quindi mescolato con il prodotto. Vi è stata, certamente, una apprezzabile diluizione, con il °Bx della massa che è sceso sotto 50, a fronte di un chiaro addensamento; il prodotto si versa con difficoltà e la consistenza è quella di una marmellata non molto densa.



In una seconda prova, la quantità dell'addensante è stata raddoppiata a parità di condizioni operative e di composizione della mescolanza dei succhi; è stato aggiunto l'1,2% disciolto in 20 volte il suo peso in acqua ad 85 °C, mescolato successivamente in maniera molto efficiente con la massa dei concentrati. Il risultato è evidente, ovvero si raggiunge una vera e propria gelificazione come si può notare dalla forma del prodotto appena versato dal cucchiaio.

Mantenendo la concentrazione dell'addensante a 1,2% è stata cambiata la composizione, utilizzando una mescolanza che prevedeva una maggiore presenza di ficodindia (50%), il succo di arancia rossa (30%) ed infine il melograno (20%), per verificare l'effetto dell'addensante su una composizione nettamente differente. Anche in questo caso si è raggiunto un livello di gelificazione accettabile. Tuttavia ben presto è risultato evidente la possibilità di realizzare numerose miscele fra i tre succhi, e che per ognuna di queste si sarebbe dovuto trovare una propria ricetta visto che il contenuto naturale di pectina e quindi la viscosità iniziale intrinseca delle differenti mescolanze sarebbe stata ogni volta diversa. Si è allora deciso di portare a termine le prove con i vari addensanti sui singoli succhi concentrati, in modo poi da effettuare una sintesi una volta stabilita la mescolanza più opportuna. In questa ottica sono stati provati all'inizio i seguenti additivi alternativi alla pectina:

- farina di semi di Guar
- gomma d'acacia
- farina di semi di Guar + Carragenina (XP-SFD 0091)

Questi prodotti sono di origine naturale ed ampiamente utilizzati in molti settori merceologici; tutti hanno mostrato una buona solubilità e quindi è stato possibile aggiungere una quantità intorno al punto percentuale, ma non tutti hanno dato un risultato positivo. La farina di semi di Guar, infatti, ha addensato il prodotto ma conferendo una gommosità filamentosa in contrasto con l'idea target, mentre la gomma d'acacia ha agito più che



altro incrementando la palatabilità dei prodotti ma non creando una vera gelificazione. Si è deciso di continuare a provare il prodotto commerciale a base di gomma Guar + Carragenina, da solo o in mescolanza con il Solmix usato in precedenza, ma i risultati non sono stati soddisfacenti, per cui le prove di addensamento sono state orientate verso l'utilizzo di Solmix ovvero prodotti a base di pectine. I test sono stati effettuati utilizzando singolarmente il Solmix LC38, Solmix LC32 e Solmix LA35; i primi due contengono pectine a basso metossile, mentre il terzo contiene pectina amidata a basso metossile.

Le prove effettuate sono state condotte utilizzando una porzione variabile di ciascun addensante da 0,8 % all'1,2 % miscelato con percentuali variabili di acqua e di zucchero. Tutte le prove sono state effettuate a caldo secondo la seguente modalità:

1. prelievo della base frutta, riscaldamento fino ad 80°C e miscelazione della quasi totalità dello zucchero (esclusa la quantità che dovrà essere poi miscelata con l'addensante)
2. regolazione a pH 4,01 e °Bx 70
3. prelievo della % di addensante da utilizzare e miscelazione con la restante parte di zucchero (in rapporto 1:3)
4. dispersione, sotto forte agitazione, dell'addensante e dello zucchero in acqua riscaldata a 70°C circa, fino ad ottenere una soluzione omogenea
5. aggiunta della soluzione ottenuta alla base frutta mescolando moderatamente e con velocità costante
6. colaggio
7. regolazione a pH 4,00 e °Bx 50
8. pastorizzazione con velocità del nastro 6; temperatura 90°C

I risultati sono stati incoraggianti per quel che riguarda la viscosità, pur con difficoltà a causa della schiumosità del prodotto finale; relativamente all'aspetto puramente organolettico, esso è stato rimandato a future prove da effettuarsi con i succhi concentrati a freddo, visto che la percentuale di saccarosio utilizzata è sembrata eccessiva. Infine, le prove di cui alle tabelle seguenti sono state eseguite su una preventiva diluizione dei singoli concentrati con acqua ed aggiunta di saccarosio a compensazione del residuo secco mancante, in quanto questo è sembrato un modello che più si prestava allo studio della fase di gelificazione.

Con il concentrato di ficodindia risulta evidente che i Solmix LA35 e LC32 funzionano bene e comunque meglio del Solmix LC38 usato in precedenza; le comparazioni fra i tre additivi sono mostrate nella tabella seguente:

Additivo	Tipo		Metossilazione		pH sol. 1%	Acido poligaratturonico %						
			%	%		1%	65 min					
<i>Solmix LC 38</i>	Pectina basso metossile		37-41		3,5 4,5	65 min						
<i>Solmix LA 32</i>	Pectina basso metossile		29-33		3,5 4,5	65 min						
<i>Solmix LA 35</i>	Pectina basso metossile amidata		20-25		4,0-5,0	65 min						
Ficodindia	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
% Concentrato	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
% Acqua	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
% Zucchero	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
pH Finale	4,21	4,15	4,13	4,13	3,92	4,06	4	4	4,04	4	4	4
Bx Finale	52	55	51,5	53	50,8	52	50	53	51	50	51	50
sol. a freddo	si	si										
sol. a caldo			si	si	si	si	si	si	si	si	si	si
<i>Solmix 32</i>									1,00%			1,20%
<i>Solmix 35</i>										1,00%		0,80%
<i>Solmix 38</i>					0,50%	1,00%	1,00%	1,20%				
<i>XP-SFD 0091</i>	1,00%	1,20%	1,00%	1,20%	0,50%							
Giudizio Finale	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	pos.+	pos.++	pos.+	pos.+

Sono state quindi effettuate prove sia sul concentrato di arancia che di melograno, verificando, in generale, una maggiore reattività e quindi migliori tendenze alla gelificazione. Nel caso del succo di arancia, infatti, le gelificazioni avvengono in maniera indifferente con entrambi gli additivi Solmix e non specificatamente con il tipo LA35 come nel caso del ficodindia; nel caso del melograno, inoltre, si è ottenuto lo stesso grado di gelificazione utilizzando percentuali di Solmix inferiori del 10%. La spiegazione logica sta probabilmente nel fatto che questi ultimi due sono succhi più acidi, con valori medi di pH di gran lunga inferiori a quello registrato sul ficodindia, e inoltre sono due prodotti caratterizzati da una maggiore concentrazione di sostanze pectiche naturali. La combinazione della stessa concentrazione zuccherina con una maggior presenza di pectina ad un pH inferiore crea in generale un miglior substrato perché avvenga una gelificazione più rapida. Nelle tabelle seguenti si può evidenziare il procedere logico delle prove e la caratterizzazione a punteggio di quello dove maggiore era l'addensamento e/o la gelificazione desiderata.

<i>Arancia</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
% Concen.	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
% Acqua	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
% Zucchero	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
pH Finale	3,81	3,75	3,61	3,6	3,58	2,72	3,75	3,65	3,72	3,75	3,68	3,73
Bx Finale	51,5	52,5	52	52	51,5	51,4	50,6	53,3	51,4	49,8	50,6	50,5
<i>sol. a freddo</i>	si	si										
<i>sol. a caldo</i>			si	si	si							
<i>Solmix 32</i>										1,00%		1,20%
<i>Solmix 35</i>										1,00%		0,80%
<i>Solmix 38</i>					0,50%	1,00%	1,00%	1,20%				
<i>XP-SFD 0091</i>	1,00%	1,20%	1,00%	1,20%	0,50%							
<i>Giudizio Finale</i>	neg	neg	neg	neg	neg	pos	pos	pos	pos.+	pos.++	pos.+	pos.+

<i>Melograno</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
% Concen.	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
% Acqua	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
% Zucchero	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
pH Finale	3,76	3,7	3,56	3,6	3,55	3,65	3,7	3,65	3,7	3,68	3,65	3,68
Bx Finale	51,8	52,2	51,8	52,5	52	51	50,5	52,8	51,2	50,2	50,8	50,3
<i>sol. a freddo</i>	si	si										
<i>sol. a caldo</i>			si	si	si	si	si	si	si	si	si	si
<i>Solmix 32</i>									0,90%		1,10%	
<i>Solmix 35</i>										0,90%		0,75%
<i>Solmix 38</i>					0,50%	0,90%	1,00%	1,10%				
<i>XP-SFD 0091</i>	1,00%	1,20%	1,00%	1,20%	0,50%							
<i>Giudizio Finale</i>	neg	neg	neg	neg	neg	pos	pos +	pos ++	pos.++	pos.++	pos.++	pos.++

Un aspetto importante riveste anche la fase di pastorizzazione che è stata sempre effettuata in modo “statico” ovvero portando il prodotto alla temperatura di 90°C all’interno del barattolo di vetro entro il quale è stato colato e quindi raffreddato con relativa formazione di vuoto auto conservante. L’industria conserviera è abituata ad usare temperature, ma soprattutto tempi di esposizione alle temperature, di gran lunga superiori a quelle normalmente in uso nell’industria di trasformazione di prodotti citrici; cicli di 80-100 minuti dal momento in cui il vasetto entra nel tunnel di pastorizzazione fino all’uscita del tunnel di

raffreddamento sono da considerarsi normali nel campo della sterilizzazione di salse e/o mescolanze di vegetali. Lo stesso non è applicabile nel campo citrico e soprattutto nel nostro caso dove i tre succhi concentrati sono caratterizzati da una forte colorazione dovuta a classi di pigmenti naturali, antociani e betacianine, che sono notoriamente termolabili; la necessità di dovere preservare al massimo le sostanze antiossidanti e quella dell'esposizione al calore ha imposto alcuni cambiamenti. Sono stati di conseguenza studiati tempi e temperature compatibili con il differente settore merceologico, in modo da sottoporre i prodotti a pasteurizzazione e raffreddamento in 10-15 minuti complessivi. Sulla base delle esperienze maturate sui singoli concentrati, sono state prodotte altre combinazioni sia nella forma diluita e zuccherata e sia nella forma di concentrati puri senza zucchero aggiunto, utilizzando il Solmix LC32 ed il Solmix LA35; in quest'ultimo caso si è ottenuto anche un ottimo risultato di addensamento (vedi tabella) ma purtroppo la presenza di zucchero sembra necessaria per motivi legati direttamente alla gradevolezza del gusto.

<i>Mix 1:1:1</i>	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4
<i>% Concentrato</i>	45	45	70	70
<i>% Acqua</i>	36	36	30	30
<i>% Zucchero</i>	19	19	0	0
<i>pH Finale</i>	3,67	3,5	3,54	3,42
<i>Bx Finale</i>	52	51,5	50	50
<i>sol. a caldo</i>	si	si	si	si
<i>Solmix 32</i>	1,20%		1,20%	
<i>Solmix 35</i>		0,80%		0,80%
<i>Giudizio Finale</i>	pos +	pos++	pos++	pos+++

Dal punto di vista analitico, i tre succhi concentrati sono stati caratterizzati da valori molto variabili tra loro e, come si può dedurre dai dati sperimentali, il succo concentrato di melograno ha evidenziato la più alta attività antiossidante con un valore pari a 6.22 ± 0.09 (mg Trolox/l). Il succo concentrato di arancia rossa ha evidenziato un valore pari a 3.40 ± 0.17 (mg Trolox/l), mentre

il succo concentrato di ficodindia ha mostrato la più bassa attività antiossidante con un valore pari a 0.59 ± 0.27 (mg Trolox/l). Per uniformità di controllo, tutti i dati sono stati riportati a 13°Bx di riferimento. La valutazione dell'attività antiossidante dei campioni sopra citati è stata determinata attraverso il metodo del DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) che prevede la misurazione spettrofotometrica della variazione di assorbanza della soluzione di DPPH dopo reazione con un composto antiossidante. I dati sono espressi in mg di Trolox per litro.

Le prove effettuate a partire da febbraio 2022 sono state invece condotte utilizzando una base frutta composta da una miscela dei succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia concentrati a freddo per mezzo di membrane e nella seguente proporzione:

65% succo concentrato arancia rossa
25% succo concentrato di melograno
10% succo concentrato di ficodindia

Il succo per i test sperimentali relativi alle ricerche effettuate nel 2022 è stato ottenuto dalle lavorazioni semi industriali su impianti pilota appositamente realizzati presso lo stabilimento del capofila Citrofood come mix di succhi di arancia rossa, ficodindia e melograno previamente chiarificato mediante ultrafiltrazione (UF), successivamente preconcentrato mediante nanofiltrazione (NF) sino a 33°Bx e sottoposto a concentrazione finale presso un laboratorio attrezzato con un impianto di distillazione osmotica (DO), mediante il quale si è raggiunta la concentrazione finale di 55°Bx.

Questo prodotto concentrato, denominato "Succo Concentrato Superfood", ha preso il posto della mescolanza dei tre succhi concentrati termicamente utilizzati nella prima parte del progetto per le prove di formulazione delle confetture.

Su questa composizione finale, le prove effettuate hanno riguardato l'utilizzo di altri addensanti. In particolare l'azienda ha voluto sperimentare l'utilizzo di fibre alimentari. La ricerca è stata orientata verso l'utilizzo di fibre poiché esse sono in grado di modificare la struttura, il comportamento reologico ed il profilo sensoriale degli alimenti; in particolare le fibre solubili presentano caratteristiche parecchio versatili che le rendono idonee a diversi impieghi in virtù delle proprie caratteristiche, quali solubilità, viscosità, capacità di formare gel, capacità di legare olio

olio e molecole organiche. Le fibre solubili infatti sono diffusamente impiegate come addensanti; la loro solubilità è maggiore nelle molecole con molte ramificazioni ed in quelle con gruppi funzionali a carica negativa.

La capacità di formare gel viene sfruttata per conferire forma e struttura agli alimenti in cui vengono aggiunte; questa proprietà è dovuta alla capacità del polimero di formare una rete tridimensionale in cui è intrappolata l'acqua. Ciò però dipende per lo più dal tipo di fibra e dalla sua concentrazione nel prodotto finito, dalla temperatura, dalla presenza di ioni, in particolar modo dagli ioni calcio e altri componenti che legano l'acqua come amidi, zuccheri, e dal pH.

In genere sono sufficienti piccole quantità di fibre per ottenere gli effetti tecnologici attesi.

Per lo scopo è stata utilizzata una fibra ad alto potere idroritenitore formata esclusivamente da fibra di *Psyllium* e fibra di semi di carruba, composti naturali, denominati commercialmente come Solmix S205. Le fibre in questione, a contatto con l'acqua, si gonfiano notevolmente e velocemente creando un gel trasparente; per questo motivo infatti le fibre alimentari avrebbero potuto rappresentare una valida alternativa agli addensanti.

Le prove sono state effettuate a freddo poiché la fibra alimentare addensa in egual modo sia a freddo che a caldo.

Dopo le prove effettuate, l'azienda ha deciso di non utilizzare più la fibra alimentare come addensante poiché le aggiunte del 5%, utili ad ottenere un prodotto denso, rendono il prodotto molto pastoso, dal gusto sgradevole, quasi "sabbioso" e difficile a separarsi. Inoltre, dopo la pastorizzazione, la soluzione appare estremamente viscosa, quasi solida, e dopo 24 ore è completamente solida; all'apertura del vasetto, il prodotto risulta essere un tutt'uno, incapace di essere separato o porzionato.

Visti i risultati, l'azienda ha, quindi, deciso di orientare le prove verso l'utilizzo combinato tra la fibra alimentare impiegata e l'amido di patata che ha un elevato potere di sineresi.

Di seguito un esempio di una delle prove effettuate:

Procedimento utilizzato: a caldo per attivare l'amido:

1. prelievo:
 - 64 % di base frutta. pH 3,7 41°Bx
 - 20% di acqua
 - 15 % di zucchero
 - 0,5 % di fibra
 - 0,5 % amido di patata
2. miscelazione di tutte le componenti solide ovvero lo zucchero, la fibra e l'amido, aggiunta di acqua e riscaldamento fino a 70 °C
3. aggiunta della base frutta
4. miscelazione a velocità costante fino ad ottenere una soluzione omogenea
5. colaggio
6. pH 3,50 52°Bx
7. pastorizzazione con nastro a 5 e temperatura del pastorizzatore a 90°C

Questa combinazione tra l'amido e le fibre è stata scartata a causa della continua presenza di grumi e della collosità diffusa. Di conseguenza, le prove successive sono state nuovamente orientate all'utilizzo delle pectine a basso metossile, ed in particolar modo della pectina Solmix LA35, poiché la mescolanza dei tre succhi assicura un valore medio di pH di circa 3,7 e la contemporanea, seppur limitata, concentrazione di sostanze pectiche e colloidali naturali assicura il miglior substrato per la gelificazione veloce. Di seguito viene descritta una delle prove effettuate:

Procedimento utilizzato: a caldo per attivare la pectina

1. prelievo:
 - 65 % di base frutta. pH 3,75 41°Bx
 - 20% di acqua
 - 15 % di zucchero
 - 1 % di Solmix
2. miscelazione della pectina e dello zucchero in rapporto 1:2 e dispersione sotto forte agitazione in acqua riscaldata a 80°C circa, fino ad ottenere una soluzione omogenea
3. aggiunta della base frutta e della restante parte di zucchero
4. miscelazione a velocità costante
5. colaggio
6. pH 3,95 50°Bx

7. pastorizzazione con nastro a 5 e temperatura del pastorizzatore a 90°C
8. NOTE: in questo caso il prodotto è semi-solido, per cui è possibile gustarlo anche al cucchiaio.

Dalle prove effettuate si riconferma quindi che quest'ultima è la migliore soluzione studiata e che la pastorizzazione rappresenta il miglior sistema per garantire la stabilità del prodotto nel tempo. È stata effettuata anche una prova che non prevede la pastorizzazione del prodotto; il campione è stato chiuso ermeticamente sottovuoto e tenuto sotto osservazione per un periodo di 20 giorni, conservato in frigorifero. Concluso questo periodo, il campione è stato aperto e sin da subito presentava segni evidenti di fermentazione motivo per il quale l'azienda ritiene che la pastorizzazione sia trattamento indispensabile cui sottoporre il prodotto per garantirne un'adeguata shelf-life. Dal punto di vista organolettico, il prodotto si presenta con un gusto dolce ma giustamente acido, con una nota preponderante di melograno rispetto agli altri due succhi in miscela; il colore è rosso rubino, la consistenza ottimale e, pur essendo una confettura ad altissimo contenuto di frutta, è possibile gustare un intero vasetto senza stancarsi.

Nelle tabelle seguenti sono riportati i valori degli antiossidanti derivati da un gran numero di succhi non concentrati, di qualità, quindi, equivalente a quelli concentrati su membrana visto che il procedimento è avvenuto rigidamente a freddo. Nel caso del melograno, si evidenziano valori di ORAC mediamente più alti di almeno un fattore 2 rispetto ai valori precedentemente indicati per i concentrati termici utilizzati nelle prime prove. Il valore medio in questo caso è di 11,07 mg Trolox/l contro 6,22 mg Trolox/l, rendendo evidente il danno ossidativo costituito dalla concentrazione termica differente. Appare importante sottoporre i prodotti a pastorizzazione e raffreddamento in 10-15 minuti complessivi.

<i>Melograno</i>	°Bx	Anth g/l	ORAC mg/l
<i>Min</i>	13,58	1,61	5,13
<i>Max</i>	16,60	4,62	15,58
<i>Media</i>	14,96	3,44	11,07
<i>Dev. Std</i>	0,56	0,94	2,74

I dati per i succhi di ficodindia ottenuti termicamente e quelli non concentrati mostrano uno scarto molto piccolo. La minore capacità antiossidante rispetto agli altri due succhi ha orientato verso la scelta di utilizzare solo il 10% di ficodindia nella miscela.

<i>Ficodindia</i>	Bx	ORAC
<i>Min</i>	13,1	0,228
<i>Max</i>	14,3	0,605
<i>Media</i>	13,80	0,400
<i>Dev. Std</i>	0,36	0,158

Infine, relativamente all'arancia rossa, a fronte di un valore medio sul succo concentrato pari a 3,40 mg Trolox/l, sono stati rilevati dati sui succhi freschi che arrivano fino a 7,42 mg Trolox/l, con un livello medio di 4,97 mg Trolox/l.

<i>Arancia rossa</i>	Bx	ORAC
<i>Min</i>	11,005	1,52
<i>Max</i>	13,300	7,42
<i>Media</i>	12,300	4,97

Alla fine, la mescolanza ponderale dei tre succhi è stata analizzata, non soltanto ai fini della valutazione dell'attività antiossidante, ma anche per il contenuto totale di polifenoli, di flavonoidi, di antociani e di betalaine (apportate dal 10% del ficodindia). L'analisi è riportata nella tabella da cui si evidenzia che il valore di ORAC è stato di 11,5 mg Trolox/l, ovvero più grande del valore riscontrato sulla mescolanza dei tre succhi concentrati termicamente almeno di un fattore 3. Inoltre è stato verificato che nel procedere con trattamenti di concentrazione a membrana, fino al raggiungimento del Brix finale di 60 in DO, non si verifica alcun depauperamento dell'attività antiossidante. Anche in questo caso i dati sono riferiti a 13°Bx per cui dal momento che la confettura prevede l'utilizzo del succo concentrato, l'apporto in attività antiossidante deve essere moltiplicato per il fattore di concentrazione:

Dati riferiti a 13°Bx			mg/l	mg/l	mg/l	mg GAE/l	mg/l	mg/l	mg Tr/l
	°Bx	pH	Betacianina	Betaxantina	Tot. Betalaine	Polifenoli	Flavonoidi	Antociani	ORAC
Feed UF	13,8	3,59	7,54	6,67	14,21	1370,20	422,31	407,99	11,5
Permeato UF	13,0	3,65	6,85	6,75	13,60	1341,96	413,22	362,51	11,5
Ritentato NF	33,0	3,65	6,67	8,62	15,29	1331,76	397,10	318,72	11,1
Ritentato DO (1)	50,0	3,65	6,58	7,89	14,47	1321,56	396,81	314,65	11,8
Ritentato DO (2)	60,0	3,65	7,40	8,55	15,95	1363,92	400,00	312,61	11,5

Le prove effettuate dimostrano che è stato possibile produrre gelatine ad alto potere antiossidante e salutistico utilizzando la miscela di succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia concentrata a membrana senza applicazione di calore.

8. Valutazione della shelf life di bevanda ottenuta da succhi di arancia, melograno e ficodindia

Il mercato nazionale e internazionale delle bevande analcoliche funzionali è in rapida crescita. I consumatori hanno riscoperto le tradizionali bevande a base di frutta del territorio, riscontrando in esse le caratteristiche positive e salutari della frutta, a cui sempre più spesso vengono aggiunti nuovi componenti per sviluppare un effetto antiossidante, antietà e antitumorale.

Di conseguenza, nell'ottica di preservare nel tempo le caratteristiche chimico-fisiche di una bevanda ad alto valore nutritivo a base di frutta siciliana, quali l'arancia rossa (*Citrus sinensis*), il melograno (*Punica granatum*), il ficodindia (*Opuntia ficus-indica*), è necessario individuare, attraverso ricerche sperimentali, il packaging più idoneo e nel contempo rispondere agli obiettivi fissati dall'ONU nell'Agenda 2030 in termini di sostanziale riduzione dei rifiuti attraverso attività di prevenzione, riciclo e riuso.

Le confezioni che sono state analizzate nell'ambito delle attività progettuali sono del tipo multistrato per riempimento a caldo (successivo a processo di pastorizzazione) metallizzato e presentano un elevato effetto barriera e quindi una garanzia sui prodotti a base di succhi di frutta. Oltre a questi imballaggi, sono stati testati un modello di pouch trasparente, in cui l'effetto barriera è dato da uno strato di poliammide ed un modello di pouch, immesso recentemente sul mercato, interamente riciclabile costituito da polipropilene (ma comunque con un elevato effetto barriera e di conseguenza con un elevato grado di riciclabilità). Le buste stand-up valutate sono state: pouch a barriera trasparente (PET/OPA/PE), che permette al consumatore di vedere il prodotto, pouch metallizzato a barriera totale (PET/ALU/PET/PE), e pouch totalmente riciclabile monomateriale (OPP/OPP/PP).

Sui pouch sono state eseguite sia le prove meccaniche che i test a barriera dei gas.

I tre packaging selezionati sono stati sottoposti ad analisi meccaniche in trazione in una sola direzione. I risultati dei test di trazione sono riassunti nella tabella 1.

Tabella 1 Test di trazione

Nome	Spessore	σ max	ϵ (σ max)	σ at break	ϵ at break
	μm	MPa	%	MPa	%
Monomateriale	145 (4)	79,9 (7,4)	26,5 (4,8)	78,9 (7,4)	26,5 (4,8)
Barriera Trasparente	132(6)	50,5 (2,9)	83,5 (11,2)	39,5 (7,5)	94,6 (12,8)
Barriera Totale	116 (3)	60,2 (2,5)	77,7 (10,2)	58,4 (2,1)	78,0 (10,1)

È stato effettuato anche il test di punturazione e i risultati sono riportati nella tabella 2.

Tabella 2 Test di punturazione

Nome	Spessore	F max	E_F Max	F at break	ϵ at break	E_s
	μm	N	mm	N	mm	mJ
Monomateriale	143(3)	13,9 (0,4)	1,70 (0,08)	13,3 (0,08)	1,70 (0,08)	9,7 (0,6)
Barriera Trasparente	130(0,3)	11,6 (0,4)	1,78 (0,10)	11,5 (0,42)	1,79 (0,08)	10,2 (1,1)
Barriera Totale	113 (3,7)	13,9 (0,2)	1,76 (0,05)	13,6 (0,50)	1,78 (0,06)	11,5 (0,4)

E' stato eseguito il test di barriera all'ossigeno OTR alla temperatura di 23°C con una concentrazione di umidità pari al 50%. I risultati sono riportati nella tabella 3.

Tabella 3 Test OTR

Nome	Spessore	OTR cc / (m ² · 24h)		Permeation cc μm / (m ² · 24h)	
	μm	Sample 1	Sample 2	Sample 1	Sample 2
Monomateriale	150/150	9,5	10	1425	1500
Barriera Trasparente	145/136	7,5	8,5	1088	1156
Barriera Totale	113	-	-	-	-

In questo caso il campione a barriera totale, avente un liner in alluminio, non ha evidenziato passaggio di ossigeno nel tempo di esecuzione del test.

È stato effettuato anche il test barriera all'umidità WTR a una temperatura di 23°C con una umidità relativa dell'85%. I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 4.

Tabella 4 Test barriera umidità

Nome	Spessore	Permeance [g/(m ² · 24h · mmHg)]		Permeability [(g · mm)/(m ² · 24h · mmHg)]	
		μm	Sample 1	Sample 2	Sample 1
Monomateriale	136	0,33	0,21	0,05	0,03
Barriera Trasparente	136	0,19	0,49	0,03	0,07
Barriera Totale	113	-	-	-	-

Si nota che il materiale con uno spessore inferiore rispetto alla soluzione monomateriale, resiste ad una forza massima della stessa entità. Il materiale con minore resistenza alla punturazione è la barriera “trasparente”. Dal punto di vista delle performance, tutti e tre i materiali risultano avere delle buone performance sia dal punto di vista meccanico che di effetto barriera all'ossigeno e al vapor d'acqua.

A seguito di tale positiva valutazione dei packaging testati, è stata valutata la shelf life della bevanda ad alto valore nutrizionale confrontando le performance di tre tipologie di packaging innovativo con diversa composizione polimerica in condizioni critiche di conservazione (+ 45°C).

I risultati hanno indicato il materiale totalmente riciclabile come la migliore soluzione di imballaggio con ottime prestazioni e in grado di mantenere le più elevate caratteristiche qualitative sulla bevanda testata. La pouch stand-up offre sicuramente una valida alternativa in termini di performance rispetto al packaging tradizionale (vetro), rappresentando quindi una scelta più sostenibile, pratica e innovativa.

I campioni sono stati preparati eseguendo la miscelazione degli ingredienti (H₂O, Saccarosio, Succo concentrato e acido citrico) in una tanica in acciaio inox della capacità di 30 litri (*Superfustinox Mod. Milano – 18/10*). Per lo studio di shelf-life in condizioni critiche, le bottiglie e le pouch sono state prelevate con cadenza temporale periodica pari a T=10 giorni a partire dal 1° giorno di conservazione in incubatore a 45°C, ottenendo così campioni dal tempo T0 fino all'ultimo prelievo a tempo T5, pari a 50gg di conservazione della bevanda.

Le determinazioni analitiche previste per valutare qualitativamente la bevanda e il presupposto elevato potere nutrizionale hanno riguardato:

- Determinazione del calo peso delle confezioni;
- Valutazione del pH e della temperatura;
- Misurazione della viscosità del concentrato iniziale;
- Valutazione del colore e del grado di imbrunimento;
- Concentrazione zuccherina (°Brix);
- Valutazione degli zuccheri riducenti attraverso il saggio di Fehling;
- Contenuto in Antocianine totali;

- Presenza di Polifenoli totali attraverso il saggio di Folin-Cio-calteau;
- Attività antiossidante valutata attraverso il metodo del DPPH;
- Contenuto in Flavonoidi totali;
- Analisi sensoriale

Per la conservazione dei campioni sono stati utilizzati i packaging costituiti dai seguenti materiali: Bottiglie in vetro trasparenti, utilizzate per il campione “controllo”, sigillate con tappi a corona idonei al contatto con matrici alimentari, e pouch in 3 materiali differenti, distinguibili macroscopicamente di seguito come:

- Pouch metallizzate; PM
- Pouch verdi; PV
- Pouch trasparenti; PT



Bottiglia in vetro (C) e le differenti tipologie di pouch utilizzate (PM, PV, PT).

Dal monitoraggio effettuato mediante pesate su bilancia di precisione, sono state rilevate le variazioni di peso dei campioni rispetto al peso al tempo T0, in funzione del tipo di packaging utilizzato. I risultati ottenuti hanno evidenziato che le perdite meno rilevanti sono state registrate nel packaging metallico mentre la bevanda confezionata nel packaging trasparente ha avuto le maggiori variazioni in peso e queste sono state ridotte allo 0.1% nella pouch monomateriale riciclabile.

Tale risultato può essere giustificato probabilmente dalla composizione del packaging stesso, in quanto la pouch metallica presenta al suo interno uno strato in alluminio che le consente di avere un più elevato effetto barriera e dunque un maggiore isolamento del campione dall’ambiente esterno. Mentre per quanto

riguarda gli altri due packaging, si evidenzia come il packaging verde monomateriale (PV) presenti una permeabilità ed una permeanza al vapore acqueo ridotta rispetto a quanto avviene nel packaging trasparente (PT) che dunque risulta essere il peggiore (+0.3%).

La viscosità è stata misurata sul concentrato al fine di caratterizzarne e predirne i comportamenti del fluido. A parità di RPM (60), il concentrato ha evidenziato un valore di viscosità decrescente in funzione del diametro della rotante adoperata, nello specifico la viscosità è stata 71, 50 e 30 cp con le rotanti R2, R3 e R4. Tale indicazione è importante per le aziende produttrici che, in base alla viscosità del fluido, dimensionano di conseguenza le velocità a cui impostare i diversi macchinari.

Per la valutazione degli zuccheri riducenti, i campioni presi in esame hanno dato risultati pressoché paragonabili nell'arco di tempo di conservazione in cui è stato realizzato lo studio; questi sono stati riportati come media delle misurazioni eseguite che sono state pari a $45,17 \pm 8,91$ (PV), $48,48 \pm 12,08$ (PM) e $44,00 \pm 4,80$ (PT). La bevanda in vetro ha riportato valori di $49,11 \pm 7,86$ g/L.

Per la valutazione del colore dai campioni di bevanda conservati a 45°C sono state seguite le cinetiche delle assorbanze registrate alle lunghezze d'onda di 420, 520 e 620 nm, indicanti rispettivamente la colorazione giallo-bruna, il rosso e la componente del blu.

Il colore è definito come l'impatto delle lunghezze d'onda della luce nello spettro visibile (380–760 nm) che possono essere rilevate dall'occhio umano e questo è uno degli attributi principali fortemente associato al concetto di qualità di un prodotto alimentare. Alcuni studi (Wibowo et al., 2015) hanno rivelato che il colore del succo d'arancia è correlato alla percezione da parte del consumatore del sapore, del gusto (dolcezza, acidità) e, quindi, dell'accettabilità generale.

La componente del giallo-bruno evidenzia le prime variazioni per tutte le pouch utilizzate già dopo 10 giorni di conservazione; il valore di assorbanza più elevato a 420 nm viene rilevato dopo 20 giorni e si mantiene costante anche dopo 30 giorni per il campione PT. In generale per tutti i campioni valutati si nota una diminuzione dell'assorbanza nel tempo, ciò a riprova di una degradazione dei composti responsabili del colore giallo per via

della prevalenza del colore brunastro-marrone, in quanto come confermato da Wibowo et al., (2015), la conservazione prolungata a temperatura di stress è una delle variabili influenti su tale fenomeno.

Per quanto riguarda il colore rosso, si è registrato il valore massimo nel prodotto appena confezionato e un decremento pressoché simile per tutte le pouch; come noto, tale misurazione è correlata alla presenza in antocianine monomeriche totali (Martin-Gomez et al., 2021; Roidoung et al., 2017) ed è altresì noto che tali composti durante il periodo di conservazione si degradano evidenziando una certa riduzione della colorazione rossa dei campioni.

L'angolo della tinta o tonalità (Hue) indica il maggior contributo dei composti rossi (a 520 nm) o giallo-marroni (a 420 nm) nei campioni oggetto dello studio. La cinetica indica un costante incremento a partire dal tempo T0 (Hue= 0,98) per tutti i campioni presi in esame fino al tempo T5 (50 giorni). Ciò è in linea con quanto già evidenziato in altri studi (Martin-Gomez et al., 2021) ed è spiegabile con l'incremento nel tempo dei composti responsabili della colorazione marrone (bruni) rispetto a quelli responsabili della colorazione rossastra, individuabili principalmente nelle antocianine monomeriche totali.

Anche il grado di imbrunitimento è crescente nel tempo per quasi tutti i campioni sempre in accordo con quanto riportato in letteratura (Roidoung et al., 2016). Ciò avviene poiché al protrarsi della conservazione si incrementano le reazioni di degradazione biochimiche a carico dei composti bioattivi quali per esempio le antocianine, riconducibili soprattutto allo stress termico (Vegara et al., 2013). In particolare, si può osservare come nel caso del campione conservato in pouch metallizzata (PM) e nel vetro (controllo), si raggiungano valori di imbrunitimento leggermente inferiori, probabilmente grazie al maggiore effetto barriera svolto da questi materiali rispetto agli altri materiali oggetto di studio.

I risultati del contenuto in antocianine totali hanno evidenziato un'elevata riduzione di tali composti già nei primi 10 giorni di conservazione dei campioni, in particolare si nota che la quantità si riduce drasticamente nei campioni PM e PT e nel controllo, mentre risulta meno evidente nella pouch riciclabile. Successivamente, in corrispondenza del periodo di conservazione di 20 e

30 giorni, è stata osservata una maggiore stabilità di tali composti che, nelle fasi finali, cioè tra 40 e 50 giorni di conservazione, tendono nuovamente a decrescere fino quasi ad annullarsi o comunque a non essere rilevabili dal metodo analitico adoperato. È noto che la presenza di antocianine in bevande a base di frutta come agrumi (arance rosse) dipenda da fattori come: pH, associazione e copigmentazione con composti fenolici o con metalli. È stato già dimostrato come gli antociani subiscano una degradazione durante il tempo di conservazione, reazione fortemente dipendente dalla temperatura (Licciardello et al., 2018). Dalla letteratura è noto (Türkyılmaz et al., 2022) come, soprattutto nelle fasi iniziali di conservazione, vi sia una maggiore degradazione delle antocianine nei campioni, in particolare della cianidina-3-glucoside (più presente), poiché si ritiene che in tali fasi le bevande presentino una quantità più elevata di acido ascorbico. Si è visto infatti come la vitamina C ed i suoi prodotti di degradazione possano influenzare negativamente nel tempo la presenza di tali pigmenti e dunque ridurne progressivamente il contenuto. Anche altri studi eseguiti su bevande a base di melograno ci suggeriscono che la componente di antociani si degrada a causa di reazioni di idrolisi e di polimerizzazione (Kalantari et al., 2021).

I polifenoli totali nei campioni conservati nelle pouch (PM, PV, PT) presentano un andamento pressoché costante fino al 20esimo giorno di conservazione; successivamente si nota un incremento di tali composti, una stabilizzazione intorno al 30esimo giorno ed in seguito si osservano piccoli decrementi a fine shelf life (50 giorni di conservazione). È importante notare come nel controllo (vetro), i polifenoli totali si mantengano più stabili per 10 giorni in più rispetto ai materiali polimerici, per subire poi un incremento dal 30esimo giorno di conservazione ed allinearsi agli altri materiali testati in fase finale di monitoraggio. Tale andamento è in linea con quanto verificato da Klimczak et al. (2007) e da Cruz-Cansino et al. (2015), studi eseguiti su succo d'arancia e di ficodindia rispettivamente, e secondo cui ciò potrebbe essere legato alla metodica utilizzata, ovvero al saggio del Folin-Ciocalteau, poiché è possibile che durante il periodo di conservazione si formino alcuni composti che possano in qualche modo interagire con il reagente del metodo, incrementando significativamente il contenuto di polifenoli totali. Un'altra

spiegazione suggerisce che, secondo Cruz-Cansino et al. (2015), tale andamento nel tempo di conservazione potrebbe essere causato dalla formazione di acidi fenolici e amminoacidi liberi, i quali contribuiscono a detto incremento.

L'attività antiossidante (AA%) mostra un trend decrescente per tutti i campioni fino al 20esimo giorno di conservazione, seppur meno rilevante per il campione in pouch monomateriale riciclabile. Successivamente, si registra un significativo incremento in tutti i campioni, in corrispondenza rispettivamente del 30esimo e 50esimo giorno di conservazione a 45°C. Tale andamento è risultato essere in parte coerente, nella fase iniziale di conservazione, a quanto osservato da Klimczak et al. (2007) mentre nella seconda parte in disaccordo con gli stessi autori, ma tale incremento dell'AA% sembrerebbe essere correlato ad un aumento dei prodotti derivanti dalla reazione di Maillard, dovuta, nel nostro caso, allo stress termico, nonché relazionabile all'incremento osservato nello studio dei polifenoli totali.

Il contenuto in flavonoidi totali dopo 10 giorni di conservazione evidenzia una leggera riduzione in tutti i campioni esaminati. Tali valori tendono a rimanere pressocchè costanti (considerate le deviazioni standard calcolate sulle repliche) nei campionamenti successivi. L'unico campione in cui i flavonoidi si sono ridotti rispetto al valore iniziale, è il campione conservato nella pouch metallica (PM). È noto dalla letteratura (Klimczak et al., 2007; Lu et al., 2018) che, negli agrumi, i flavonoidi sono rappresentati soprattutto da flavanoni glicosidici (narirutina, esperidina, didimina, apigenina); tali composti sembrano essere abbastanza stabili alle varie condizioni di conservazione, in particolare alla temperatura di stoccaggio, ma risultano più suscettibili alla durata della conservazione.

Un'altra analisi che è stata condotta, è stata la valutazione sensoriale. Si è infatti deciso di preparare la bevanda in due formulazioni, variando la fonte di zucchero. Su queste è stata eseguita l'analisi sensoriale con l'obiettivo di fare emergere un profilo di preferenza in funzione delle caratteristiche dei 2 tipi di formulazione posti a confronto. È noto come gli organi di senso reagiscono a stimoli di origine chimico-fisica, e la risposta agli stimoli sono le sensazioni che noi percepiamo. L'analisi sensoriale è stata condotta nel laboratorio di Analisi sensoriale del Di3A utilizzando un panel addestrato (n=18). I campioni sono

stati somministrati in bicchieri di plastica trasparente (20 ml) codificati con un codice a tre cifre e presentati in ordine randomizzato. Ai panelisti sono stati presentati contemporaneamente tre campioni, due dei quali uguali, ed è stato chiesto di individuare il campione differente.

Il metodo triangolare (UNI EN ISO 4120:2021) è un metodo discriminante che consente di individuare se esiste una differenza sensoriale percepibile tra due campioni, ma non permette di conoscere quali sono le caratteristiche che differenziano i campioni. I dati ottenuti sono stati elaborati considerando il numero di risposte corrette e totali e confrontando il dato ottenuto con quello riportato nelle tabelle statistiche.

I risultati del test triangolare hanno mostrato che tra i due campioni di bevande esiste una differenza percepibile ($\alpha=0.05$). Considerato il risultato ottenuto, si è deciso di proseguire lo studio ed eseguire un test di gradimento coinvolgendo 93 giudici. I risultati ottenuti hanno evidenziato differenze significative in merito ai seguenti parametri: dolcezza, sapore, gradimento e disponibilità all'acquisto, tutti a favore della formulazione originaria con saccarosio.

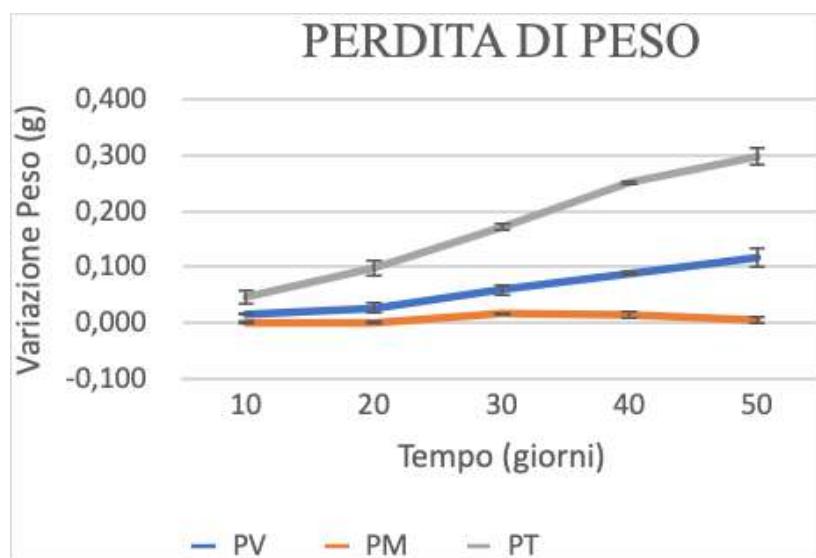
Nel complesso delle analisi effettuate possiamo affermare che il pH, il contenuto in solidi solubili totali e la concentrazione degli zuccheri semplici sono praticamente costanti nelle formulazioni valutate. I parametri del colore ed i polifenoli totali crescono al variare del tempo di conservazione evidenziando il degrado della bevanda, così come le antocianine decrescono in funzione del tempo e della temperatura applicata, al contrario i flavonoidi risultano essere dei composti più stabili.

Dal punto di vista dei materiali testati in condizioni di conservazione a $+45^{\circ}\text{C}$, è emerso che la pouch monomateriale totalmente riciclabile offre le migliori performance rispetto ai parametri monitorati. Nello specifico, la bevanda conservata in tale packaging è soggetta ad una limitata variazione in peso (+0.1%), mantiene una quantità di antocianine paragonabili a quelle del controllo (vetro) ed ha un'attività antiossidante percentuale che si conserva nel tempo.

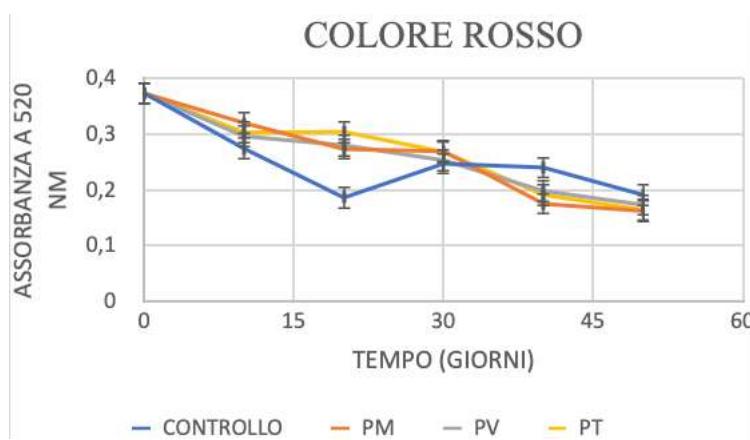
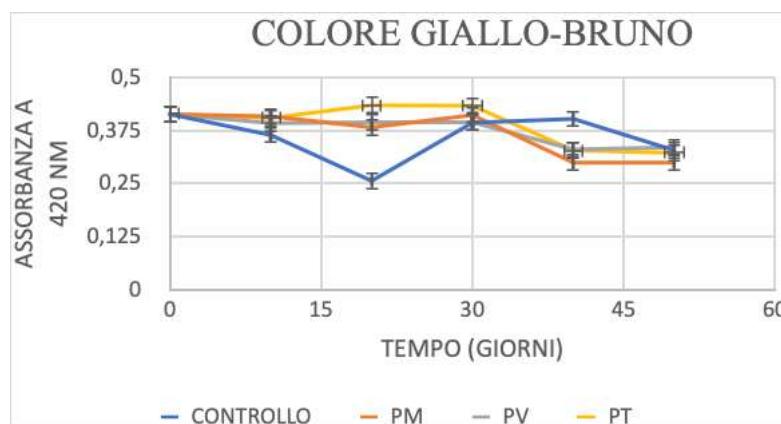
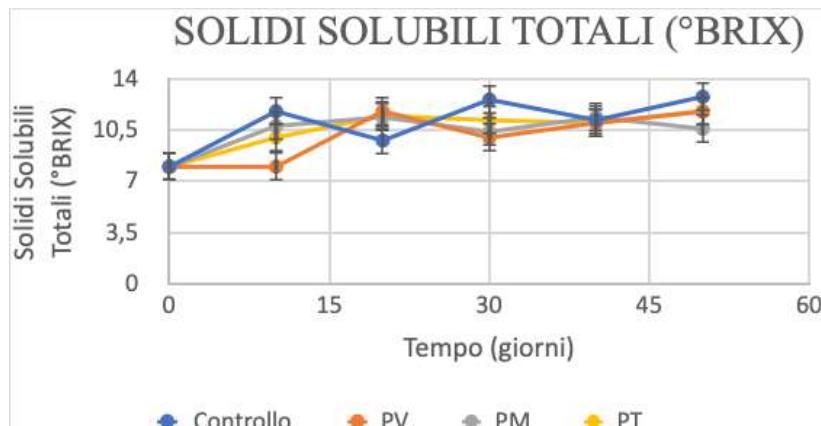
In conclusione, è possibile affermare che la pouch in materiale riciclabile offre sicuramente un'ottima alternativa di stabilità nei confronti del classico vetro, maggiormente adoperato per questa tipologia di bevande, rappresentando invece una scelta più so-

stenibile, pratica ed innovativa. Inoltre, proprio in un'ottica di consumo, produzione e gestione, tale packaging sarebbe in linea con gli obiettivi stabiliti dall'ONU con l'Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile, con particolare riguardo all'obiettivo numero 12, riguardante la riduzione sostanziale di rifiuti attraverso le attività di prevenzione, riduzione, riciclaggio e riutilizzo.

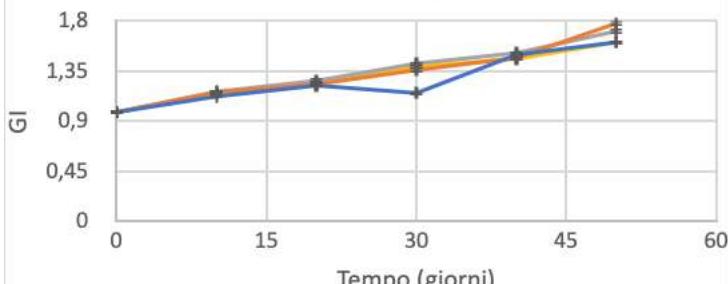
Una parte dei risultati ottenuti sono stati presentati con relazione orale dal titolo “Packaging Effects on Highly Nutritional Value Beverage Obtained by a Mix of Typical Sicilian Fruits” al 10th Shelf life International Meeting – Bogotà – Colombia (28/11 – 1/12/2022) . Il lavoro esteso verrà sottomesso per la pubblicazione nel SLIM 2022 Special Issue of Food Packaging and Shelf Life. Di seguito vengono illustrate le variazioni dei diversi parametri in funzione del tempo di conservazione



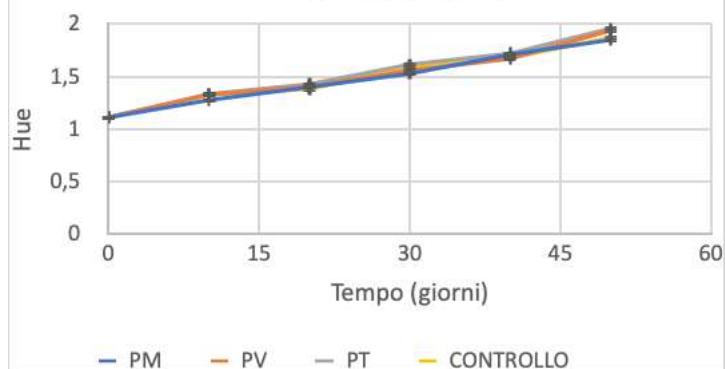
Tipologia campione	pH					
	0 giorni	10 giorni	20 giorni	30 giorni	40 giorni	50 giorni
Controllo	2,98 ± 0,004	2,98 ± 0,004	2,98 ± 0,004	2,98 ± 0,004	2,98 ± 0,004	2,97 ± 0,004
PV	2,98 ± 0,026	2,99 ± 0,026	3,00 ± 0,026	2,98 ± 0,026	3,01 ± 0,026	3,05 ± 0,026
PM	2,98 ± 0,019	3,03 ± 0,019	3,00 ± 0,019	3,00 ± 0,019	2,99 ± 0,019	2,98 ± 0,019
PT	2,98 ± 0,006	2,99 ± 0,006	2,98 ± 0,006	2,98 ± 0,006	2,98 ± 0,006	2,97 ± 0,006



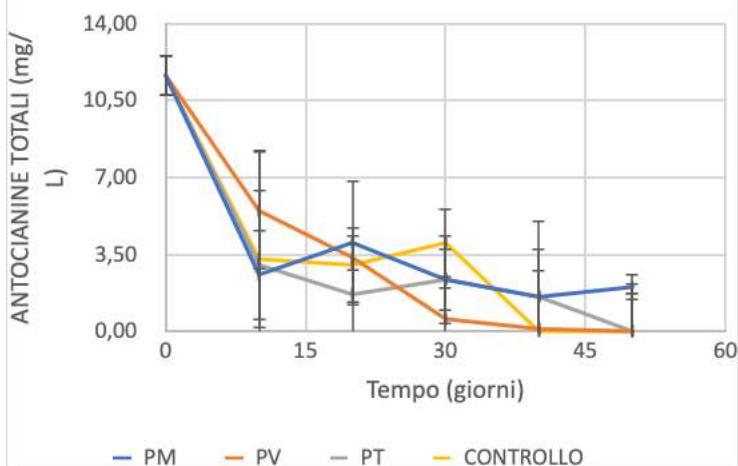
GRADO DI IMBRUNIMENTO A 45°C

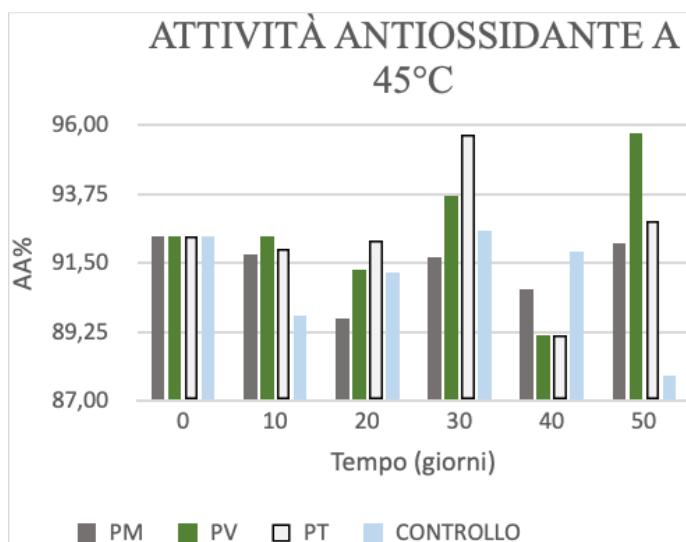
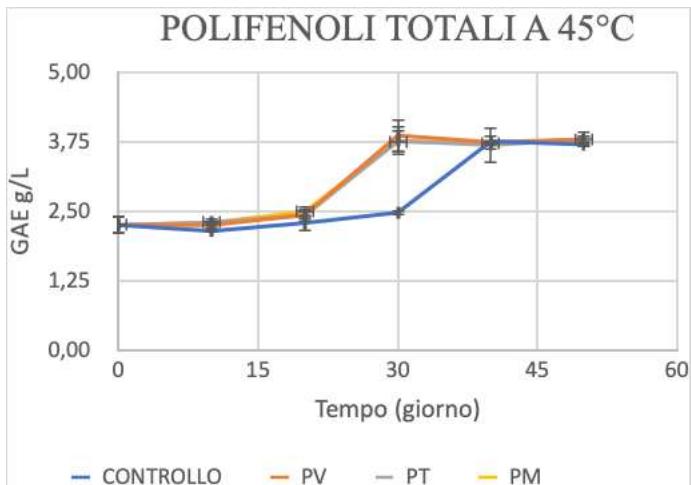


HUE a 45°C



ANTOCIANINE TOTALI A 45°C





9. Produzione di zucchero dal pastazzo di arancia

Una delle soluzioni principali che le aziende agrumarie possono sfruttare per la contrazione di volume del pastazzo e per la sua successiva commercializzazione, sia come mangime animale che per altri usi legati alla produzione energetica, è l'essiccazione. Questa viene effettuata normalmente in forni rotativi a gas, nei quali i fumi di combustione possono essere inviati all'interno del cilindro rotante nel quale avviene l'essiccazione delle bucce. Le temperature di lavoro sono comprese fra 180 e 200 C° e questa operazione riduce il volume di pastazzo fresco anche di 7 volte, con l'umidità relativa delle bucce in uscita compresa fra il 12 ed il 15%. La lavorazione tradizionale prevede che la scorza esausta, dopo l'estrazione del succo e dei vari sottoprodotti, venga alcalinizzata con calce; successivamente il prodotto viene triturato e tenuto in sosta, percorrendo lentamente due o tre vasconi in serie, sospinto da una grossa coclea centrale. Durante i primi 15 – 20 minuti di questo processo avviene una quasi totale de-esterificazione e degradazione delle sostanze pectiche presenti sulla buccia a causa dell'ambiente alcalino e per la presenza dello ione Ca^{+2} che salifica l'acido pectico formatosi; tutto ciò produce come effetto immediato prima un indurimento della buccia e una sineresi successiva che provoca cessione di liquidi per pressione meccanica. Grazie a questa azione indotta, per ulteriore pressione, si riesce ad ottenere un 35-45% di liquido con contemporanea riduzione dell'umidità delle bucce in entrata all'essiccatore dall'86-88% al 72-75%. Ciò ha un'enorme importanza dal punto di vista energetico; infatti, mentre un essiccatore necessita normalmente di oltre 750 kcal per la rimozione di 1 kg d'acqua, un evaporatore a 6 effetti necessita 0,22 Kg di vapore (95 kcal) per rimuovere la stessa quantità d'acqua.

Questo sistema, denominato "feed mill", è utilizzato in tutte le principali nazioni produttrici di agrumi quali Stati Uniti e Brasile; in Italia è poco utilizzato in quanto le aziende di trasformazione nazionali, non essendo grandi come le omologhe brasiliene o americane, riescono a usare una parte del pastazzo disponibile per produrre sottoprodotti per il settore delle bevande gassate; si tratta ovviamente di un utilizzo parziale ma si evitano gli investimenti necessari alla costruzione del "feed mill".

La Citrofood ha utilizzato alcuni macchinari disponibili per simulare un piccolo "feed mill" quali un mulino trituratore, due

vasconi con coclea, due torchi e un dosatore di calce realizzando in tal modo una versione pilota di un “feed mill” che ha consentito di ottenere delle quantità di torchiato alcalino sufficienti a studiarne caratteristiche, comportamento e composizione e idonee per determinare le caratteristiche del sistema di deionizzazione necessario alla realizzazione di un prototipo semi-industriale di zucchero di arancia.

L'azienda che si è fatta carico di queste attività è la Made Fruit di Campobello di Mazara che opera in questo campo nel settore enologico.

Dalle osservazioni effettuate sul prodotto grezzo alcalino è stato rilevato che, pur se addizionato di conservante, in poco tempo presenta un cambiamento evidente del suo aspetto con un incremento della sua opalescenza e limacciosità; in caso di sua chiarifica nello stesso giorno di produzione, dopo alcuni giorni ritorna ad essere torbido e si verifica una copiosa precipitazione di una sostanza bianco-giallastra difficilmente filtrabile che agisce negativamente sulla qualità.

Nell'ambito della ricerca si è cercato di comprendere quali siano i fenomeni degradativi che coinvolgono questo prodotto e come sia possibile porvi rimedio nell'ottica del recupero degli zuccheri in esso presenti.

Sono stati studiati i comportamenti di molteplici campionature focalizzando l'attenzione sulla conservazione nel tempo (almeno quello connesso ad una normale attività industriale) e sulle variazioni del contenuto zuccherino naturale (normalmente compreso fra i 60 e gli 85 g/l).

I parametri presi in considerazione sono stati i seguenti:

- Brix rifrattometrico
- Residuo Secco %
- Temperatura
- pH
- Zuccheri
- Solidi sospesi
- Acidi organici

che hanno consentito di definire un quadro completo della situazione ed una chiara direzione di come questo prodotto debba essere manipolato.

La tabella 1 riporta le variazioni analitiche osservate su una campionatura di melasso grezzo in funzione del tempo, prendendo in

considerazione il cambiamento nel corso del tempo dei dati analitici sensibili sopra indicati; dopo 4 giorni di osservazione sul prodotto non conservato e non pastorizzato si nota una evidente e marcata diminuzione del pH, che da 10,33 scende improvvisamente a 5,72, per poi continuare a discendere più gradualmente fino a pH 4,80 nel giro di 30 giorni sul filtrato. Contemporaneamente il prodotto si ispessisce a causa della formazione di una copiosa precipitazione di una sostanza bianco-giallastra che, opportunamente isolata, è stata identificata come una precipitazione di flavonoidi, notoriamente insolubili in acidi; queste sostanze, originariamente, erano solubilizzate proprio a causa del pH alcalino; è da mettere in evidenza il grande incremento dei solidi sospesi che, in seguito alla precipitazione dei flavonoidi, raggiungono un valore sette volte quello dell'inizio del processo. Il riconoscimento è stato effettuato separando il residuo per centrifugazione, ridisciogliendolo con NaOH 4N e successivamente misurando l'assorbanza in spettrofotometro a 420 nm in soluzione di glicole etilenico monometiletere (metodo Davis). Il giorno seguente la drastica diminuzione del pH, il campione è stato filtrato e posto in frigorifero dal quale è stato ogni volta prelevato per gli ulteriori controlli; la filtrazione, eseguita su filtro Buckner sotto vuoto con preventiva formazione di un pannello di farina fossile spesso qualche centimetro, trattiene il precipitato di flavonoidi. Dopo il salto di pH, il Brix ed il relativo RS% (residuo secco) subiscono una flessione, intorno al 10%, mentre il totale degli zuccheri diminuisce di circa il 25%, principalmente nel contenuto di saccarosio; tuttavia il prodotto non dà luogo ad una chiara ed evidente fermentazione di tipo alcolico, sia dal punto di vista organolettico (non c'è evidenza di produzione né di alcol né di CO_2) e sia dal punto di vista analitico, visto che solo una minore parte di zuccheri si consuma ed il residuo secco del prodotto, tutto sommato, si mantiene. Tuttavia, considerato che sono proprio gli zuccheri da recuperare, il comportamento del prodotto grezzo è decisamente da attenziolare e comprendere.

La tabella 2 riporta le variazioni analitiche in funzione del tempo per il prodotto conservato con anidride solforosa.

Trattandosi di un fenomeno degradativo di probabile origine microbiologica si è ipotizzato se l'utilizzo dell' SO_2 , il conservativo più usato in ambito sia agrumario che enologico, potesse

in qualche modo contrastare il problema; tuttavia questo conservante non esercita la sua funzione in condizioni di pH alcalino di origine del melasso, e questo perché la SO₂ che si sviluppa dal metabisolfito di potassio viene immediatamente trasformata in solfato nel mezzo alcalino e risulta inefficace come conservante. E' stato quindi aggiunto il conservativo una volta che il pH del prodotto si è trovato già in ambiente acido.

In queste prove, il prodotto non è stato messo in frigorifero ed è stato controllato per circa un mese. Anche a pH acidi l'SO₂ non inibisce il fenomeno fermentativo ed il pH ha comunque continuato a scendere; dopo una ventina di giorni di osservazione a temperatura ambiente all'iniziale processo degradativo susseguente alla caduta di pH, si è probabilmente aggiunta una classica fermentazione di tipo alcolico, espressa dal dimezzamento del valore del RS e degli stessi zuccheri totali; i dati sono riportati nella tabella 2.

Mediante l'utilizzo di kit enzimatici per la ricerca degli acidi organici, si è determinato quale fra quelli più noti incrementasse di molto il suo valore, in modo da caratterizzare il tipo di fermentazione; per questo motivo si è ripetuta l'osservazione del prodotto grezzo non pastorizzato fino al salto di pH, anche in questo caso notando solo una parziale riduzione degli zuccheri e del residuo secco a fronte di una modifica del pH dal valore iniziale di 10,30 a 5,03.

Non vi sono sostanziali variazioni delle concentrazioni di acido L-malico, di acido D-lattico o di acido piruvico, mentre risulta un evidente incremento dell'acido L-lattico fino ad 8,7 gr/l

TABELLA I
Campione Grezzo

ANALISI	campione tal quale						Campione filtrato					
	Day 1	Day 3	Day 4	Day 5	Day 6	Day 7	Day 10	Day 14	Day 15	Day 19	Day 27	Day 32
Temperatura	22,00	23,10	26,30	23,30	25,30	24,00	7,50	7,90	9,30	15,00	9,80	12,60
pH	10,33	10,00	5,72	5,13	5,00	4,87	4,83	4,89	4,82	4,87	4,90	4,80
°Brix	14,70		12,10			12,00	11,90					
Residuo Secco %	15,16		12,90			12,86	12,10					
Zuccheri (g/l)	82,00		61,90			62,00	63,00					
Glucosio (g/l)	30,00		24,99			24,00	25,00					
Fruttosio (g/l)	28,00		23,36			24,00	23,00					
Saccarosio (g/l)	24,00		13,56			16,00	15,00					
Peso Specifico	1,0598											
Solidi sospesi %	5,1		35,5			0,0	0,0					

TABELLA 2
Grezzo + 1 gr/kg SO₂

ANALISI	Day 1	Day 3	Day 4	Day 5	Day 8	Day 10	Day 11	Day 12	Day 15	Day 16	Day 17	Day 18	Day 19	Day 22	Day 24 Filtr.	Day 29
Temperatura	26,30	23,30	24,80	23,70	23,30	24,40	24,50	24,20	25,90	23,30	24,20	23,40	24,00	23,90	11,40	14,00
pH	5,72	5,70	5,69	5,69	5,61	5,24	5,25	5,27	5,40	5,45	5,34	5,29	5,22	5,08	5,13	5,09
°Brix	12,10													6,70	6,20	
Residuo Secco %	12,90													6,67	6,16	
Zuccheri (g/l)	59,90													30,33	28,66	
Glucosio (g/l)	24,99													10,05	9,65	
Fruttosio (g/l)	21,36													16,01	14,85	
Saccarosio (g/l)	13,56													4,26	4,16	
Solidi sospesi %	5,4													12,2	0,00	

Questa concentrazione di per se giustifica l'affermazione che il prodotto subisce una fermentazione lattica; in questo tipo di fermentazione il glucosio, sia la quantità direttamente presente che quella derivante dal saccarosio, si trasforma prima in acido piruvico e successivamente in acido lattico, e questo causa indubbiamente la caduta verticale del pH; i dati sono riportati nella tabella 3.

TABELLA 3
Campione Grezzo

ANALISI	Day 1	Day 3	Day 4	Day 5	Day 8 Filtrazione
Temperatura	20,00	24,20	25,40	26,40	27,30
pH	10,30	10,26	10,01	9,73	5,03
°Brix	14,70				13,77
Residuo Secco %	15,16				14,02
Zuccheri (g/l)	87,907				69,502
Glucosio (g/l)	30,909				25,357
Fruttosio (g/l)	30,313				23,778
Saccarosio (g/l)	26,685				20,370
Ac. L-Lattico (g/l)	0,000		0,000		8,715
Ac. L-Malico (g/l)	0,252				0,254
Ac. Piruvico (g/l)	0,561				0,240
Ac. D-Lattico (g/l)	0,000				0,000
Solidi sospesi %	16,1				0,0

Si è quindi provato ad acidificare il prodotto grezzo con HCl fino al pH di 4,21 prima che avvenisse spontaneamente il salto di pH; questo procedimento ha avuto come risultato una stabilizzazione nel tempo del prodotto, con mantenimento per i quasi 20 giorni del controllo sia del valore del RS% che del contenuto degli zuccheri nella loro totalità (tabella 4).

La stabilizzazione del prodotto per acidificazione funziona anche con altri acidi inorganici (vedi acido solforico) e a maggiore ragione anche in accoppiamento con l'SO₂, che in quelle condizioni di pH effettua sicuramente un'azione sinergica. I risultati sono stati positivi anche nel caso di utilizzazione di una combinazione sia di HCl che di H₂SO₄ e SO₂ (tabella 5 e tabella 6). Un altro set di prove è stato condotto usando prodotto immediatamente pastorizzato. Anche in questo caso (tabella 7) è stato evidenziato un salto di pH, ma ritardato nel tempo, che è proseguito dopo la filtrazione e lo stoccaggio in frigorifero fino a valori inferiori a pH 5,0; alla diminuzione del pH si è verificata anche la solita parziale riduzione percentuale del contenuto zuccherino (circa il 20%) mentre il residuo secco si è mantenuto inalterato. E' quindi evidente che una certa stabilizzazione dei lieviti e microorganismi responsabili della fermentazione lattica è avvenuta con l'esposizione alla temperatura, la quale tuttavia non è stata sufficiente alla totale inattivazione degli stessi.

TABELLA 4 Campione Grezzo + HCl (1,15 ml/100 ml)	<i>Tal Quale</i>	<i>Filtrazione</i>		<i>Campione Filtrato</i>	
		<i>Day 1</i>	<i>Day 3</i>	<i>Day 7</i>	<i>Day 15</i>
<i>ANALISI</i>					
<i>Temperatura</i>	16,70	13,70	16,00	12,80	15,30
<i>pH</i>	4,21	4,25	4,32	4,34	4,32
<i>°Brix</i>	13,80	14,20			
<i>RS%</i>	14,49	14,21			
<i>Zuccheri (gr/l)</i>	84,38	82,80			
<i>Glucosio (gr/l)</i>	30,05	29,80			
<i>Fruttosio (gr/l)</i>	32,21	31,00			
<i>Saccarosio (gr/l)</i>	22,12	22,00			

TABELLA 5 <i>Campione Grezzo + HCl (1,15 ml/100 ml) + 1 g/Kg SO₂</i>		Tal Quale	Filtrazione	Campione Filtrato		
<i>ANALISI</i>		<i>Day 1</i>	<i>Day 3</i>	<i>Day 7</i>	<i>Day 15</i>	<i>Day 20</i>
<i>Temperatura</i>		20,50	13,00	15,30	12,30	15,00
<i>pH</i>		4,27	4,29	4,32	4,36	4,34
<i>°Brix</i>		13,80	14,25			
<i>RS%</i>		14,99	14,09			
<i>Zuccheri (gr/lt)</i>		83,00	82,00			
<i>Glucosio (gr/lt)</i>		30,00	31,00			
<i>Fruttosio (gr/lt)</i>		30,00	28,00			
<i>Saccarosio (gr/lt)</i>		23,00	23,00			

TABELLA 6 <i>Campione Grezzo + H₂SO₄ (0,3 ml/100 ml)</i>		Tal Quale	Filtrazione	Campione Filtrato		
<i>ANALISI</i>		<i>Day 1</i>	<i>Day 2</i>	<i>Day 6</i>	<i>Day 7</i>	<i>Day 12</i>
<i>Temperatura</i>		18,60	19,10	7,10	12,10	16,30
<i>pH</i>		4,23	4,37	4,36	4,38	4,43
<i>°Brix</i>		14,5	14,10	14,90		
<i>RS%</i>		14,90	14,60	14,80		
<i>Zuccheri (gr/lt)</i>		84,96		84,60		
<i>Glucosio (gr/lt)</i>		30,46		30,60		
<i>Fruttosio (gr/lt)</i>		30,90		31,00		
<i>Saccarosio (gr/lt)</i>		23,60		23,00		

E' stato anche ipotizzato se l'SO₂ aggiunta dopo il salto di pH potesse mantenere costante lo stesso ma i campioni conservati a temperatura ambiente mostrano una ulteriore e costante discesa (tabella 8).

E' stata anche effettuata una pastorizzazione a temperatura molto più elevata, sottoponendo il prodotto grezzo ad una prolunga- ta bollitura ma, purtroppo, non è stato ottenuto un buon risultato in quanto si è registrata la solita diminuzione del contenuto zuc- cherino, dall'originario 73 gr/lt a 51 gr/lt sul prodotto già a pH acido (tabella 9); sembra quindi che non sia tanto un problema di condizioni operative della pastorizzazione quanto della sua stessa funzione che risulta insufficiente o perché essa è stata ef-

fettuata a pH alcalino o perché siamo in presenza di una flora microbica termoresistente.

Successivamente è stato aggiunto l'SO₂ sul prodotto pastorizzato (tabella 10) ed è stato evidenziato che a distanza di 10 giorni, a temperatura ambiente, il decremento del contenuto zuccherino è più contenuto dopo che si è verificata la fermentazione lattica, come se, comunque, una pastorizzazione più drastica possa almeno agire positivamente sui microorganismi che causano la fermentazione alcolica.

E' stato successivamente verificato il comportamento del prodotto dopo concentrazione per valutare, se diminuendo l'attività dell'acqua, si riusciva a rallentare la degradazione dello stesso.

Il prodotto è stato trattato mediante evaporatore rotante presso il laboratorio della Made Fruit e come si evidenzia dalla tabella 11 il quadro analitico risulta ancora più stabile, con una leggera riduzione del pH nel corso dei 25 giorni di osservazione a temperatura ambiente, ma con una stabilizzazione del contenuto zuccherino i cui cambiamenti si possono definire non significativi. Allo stesso modo l'aggiunta del conservante risulta ancora più attiva nel generale trend di migliorìa del quadro analitico globale (tabella 12).

Infine, è stata analizzata nel tempo una campionatura di concentrato appena scongelata e immediatamente addizionata di HCl concentrato fino a pH 5,50; come si può notare dalla tabella 13, se si potesse lavorare su un substrato concentrato e acidificato all'origine, non si registrerebbe alcuna perdita del contenuto zuccherino, almeno nell'arco di tempo preso in considerazione, mentre avremmo comunque, qualora lo stesso concentrato non venga preventivamente filtrato a pH acido, un incremento dei solidi sospesi.

Al termine quindi della parte sperimentale è apparso chiaro sia il quadro analitico del prodotto che il suo comportamento nel tempo; gli unici trattamenti utili al processo sono legati ad una preventiva acidificazione con HCl concentrato del prodotto all'atto della sua produzione con la funzione di stabilizzare sia la prima fermentazione acido lattica che la successiva di tipo alcolico e la concentrazione termica prima dei successivi trattamenti di rettifica.

TABELLA 7 Campione Pastorizzato	campione tal quale					filtrazione	filtrazione	campione filtrato				
	Day 1	Day 2	Day 3	Day 4	Day 5			Day 11	Day 15	Day 21	Day 26	
ANALISI	21,30	25,80	23,70	24,20	24,10	23,50	15,60	9,80	16,80	10,00	13,50	
Temperatura	10,50	9,94	9,93	9,87	6,88	4,83	4,85	4,83	4,91	4,87	4,91	
pH	87,87					12,30	12,60					
°Brix	51,00					42,00	44,00					
Residuo Secco %	27,00					21,00	23,00					
Zuccheri (g/l)	24,00					21,00	21,00					
Glucosio (g/l)						17,00	17,00					
Fruttosio (g/l)						3,5	0,00					
Saccarosio (g/l)												
Solidi sospesi %	5,6											

TABELLA 8 Campione Pastorizzato + SO ₂	campione tal quale												filtrazione		
	Day 1	Day 7	Day 9	Day 10	Day 11	Day 14	Day 15	Day 16	Day 17	Day 18	Day 21	Day 22	Day 23	Day 25	Day 28
ANALISI	21,30	23,30	23,40	24,90	24,70	24,30	23,00	24,00	23,40	23,80	23,70	23,30	23,40	23,20	12,90
Temperatura	10,50	5,75	5,44	5,19	5,14	5,15	5,19	5,10	5,17	5,18	5,16	5,15	5,14	5,11	5,18
pH	12,25													0,00	
°Brix	12,13													5,04	
Residuo Secco %	82,40													30,3	
Zuccheri (g/l)	27,00													11,1	
Glucosio (g/l)	24,00													9,5	
Fruttosio (g/l)	31,4													9,7	
Saccarosio (g/l)															
Solidi sospesi %	5,6			14,5										1,2	

TABELLA 9 Campione Pastorizzato Alta Temperatura	campione tal quale							filtrazione
	Day 1	Day 3	Day 4	Day 5	Day 8	Day 9	Day 10	
ANALISI	23,60	24,30	25,20	24,80	24,50	23,10	24,30	
Temperatura	9,17	8,65	8,50	5,29	5,07	5,07	4,95	
pH	14,80						13,50	
°Brix	14,22						13,00	
Residuo Secco %	73,00						48,00	
Zuccheri (g/l)	24,00						13,00	
Glucosio (g/l)	23,00						15,00	
Fruttosio (g/l)	26,00						20,00	
Saccarosio (g/l)								
Solidi sospesi %	4,2						1,1	

TABELLA 10
Campione
Pastorizzato Alta Temp. +
SO₂ (1 g/Kg)

<i>ANALISI</i>	Day 1	Day 2	Day 3	Day 4	Day 7	Day 14
<i>Temperatura</i>	23,10	24,20	23,50	24,10	24,00	12,50
<i>pH</i>	5,10	5,02	5,08	5,08	5,04	5,17
<i>°Brix</i>		14,00			13,00	
<i>Residuo Secco %</i>		13,95			13,23	
<i>Zuccheri (g/l)</i>		68,00			54,00	
<i>Glucosio (g/l)</i>		26,00			19,00	
<i>Fruttosio (g/l)</i>		20,00			17,00	
<i>Saccarosio (g/l)</i>		22,00			18,00	
<i>Solidi sospesi %</i>		6,2			1,6	

TABELLA 11
Campione Concentrato
Rotavapor

<i>ANALISI</i>	Day 1	Day 3	Day 4	Day 5	Day 8	Day 9	Day 10	Day 11	Day 12	Day 15	Day 16	Day 17	Day 19	Day 22	Day 23	Day 25
<i>Temperatura</i>	23,90	25,40	25,50	24,50	25,50	24,50	24,60	24,10	24,00	24,20	23,10	23,60	24,00	23,90	24,60	24,00
<i>pH</i>	9,43	9,34	9,30	9,28	9,21	9,20	9,07	9,07	9,04	8,95	8,90	8,86	8,79	8,70	8,67	8,61
<i>°Brix</i>	53,00									53,40						
<i>Residuo Secco %</i>	52,99									53,23						53,52
<i>Zuccheri (g/l)</i>	307,0									296,0			285,0			288,0
<i>Glucosio (g/l)</i>	113,0									107,0			104,0			103,0
<i>Fruttosio (g/l)</i>	98,00									79,00			79,00			82,00
<i>Saccarosio (g/l)</i>	96,00									108,0			102,0			103,0
<i>Solidi sospesi %</i>	18,1									32,6						33,2

TABELLA 12
Campione Concentrato
Rotavapor + SO₂

<i>ANALISI</i>	Day 1	Day 3	Day 4	Day 7	Day 8	Day 10
<i>Temperatura</i>	23,60	23,80	24,00	24,00	24,00	24,70
<i>pH</i>	8,84	8,83	8,87	8,74	8,77	8,67
<i>°Brix</i>						
<i>Residuo Secco %</i>	47,21				46,29	
<i>Zuccheri (g/l)</i>	275,00				267,00	
<i>Glucosio (g/l)</i>	97,00				94,00	
<i>Fruttosio (g/l)</i>	71,00				71,00	
<i>Saccarosio (g/l)</i>	107,00				102,00	
<i>Solidi sospesi %</i>					33,5	

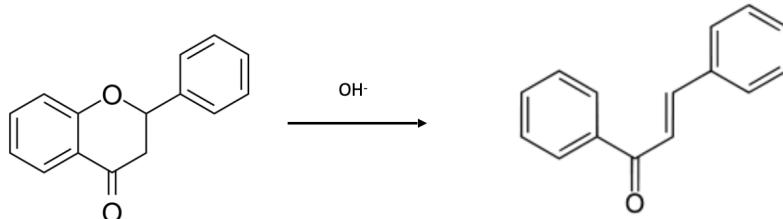
Tabella 13

Campione Concentrato + HCl

ANALISI	Day 1	Day 2	Day 3	Day 4	Day 5	Day 6	Day 7	Day 8	Day 9	Day 10	Day 11	Day 13	Day 14	Day 15	Day 16	Day 18
Temperatura	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb									
pH	5,50	5,50	5,60	5,59	5,61	5,54	5,55	5,47	5,40	5,45	5,54	5,39	5,22	5,18	5,13	5,09
°Brix	50,5													50,70		
Residuo Secco %	49,9													49,67		
Zuccheri (g/l)	303,0													298,0		
Glucosio (g/l)	122,0													120,0		
Fruttosio (g/l)	78,0													77,0		
Saccarosio (g/l)	103,0													101,0		
Solidi sospesi %	5,4						25,4							2,2		

La fase successiva delle attività è stata la messa a punto del sistema di rettifica; “rettificare” non significa solo “deionizzare” ma anche ottenere una soluzione zuccherina di colore chiaro e priva di sapori estranei di qualsiasi tipo (cotto, astringente, metallico ecc.). Da questo punto di vista, il prodotto è certamente “complicato” in quanto in partenza è molto ricco di flavonoidi che nelle condizioni di pH alcalino legate alla sua produzione si degradano con la formazione di sostanze che gli impariscono un cattivo sapore ed un colore scuro.

Il primo passo di queste trasformazioni è la conversione dei flavonoidi in calconi:



Queste molecole subiscono ulteriori degradazioni e, considerando la varietà di flavonoidi presenti nelle bucce di arancia (un estratto contiene circa un centinaio di molecole diverse anche se i componenti principali sono soltanto due, esperidina e naringina), il risultato pratico è un proliferare di prodotti di degradazione che, poi, possono anche condensare tra loro formando melanoidine complesse.

Per la messa a punto del sistema di rettifica sono stati utilizzati:

3 Scambiatori Cationici Forti

26 Scambiatori Anionici Deboli

15 Scambiatori Anionici Forti

La differenza numerica tra le cationiche e le anioniche sta nel fatto che, notoriamente, gli scambiatori cationici non hanno alcuna capacità decolorante o deamarizzante mentre queste capacità sono deputate agli scambiatori anionici; di conseguenza, è auspicabile che un parco ampio di resine anioniche possa consentire di trovare una soluzione per risolvere, oltre alla deionizzazione, i problemi organolettici del prodotto.

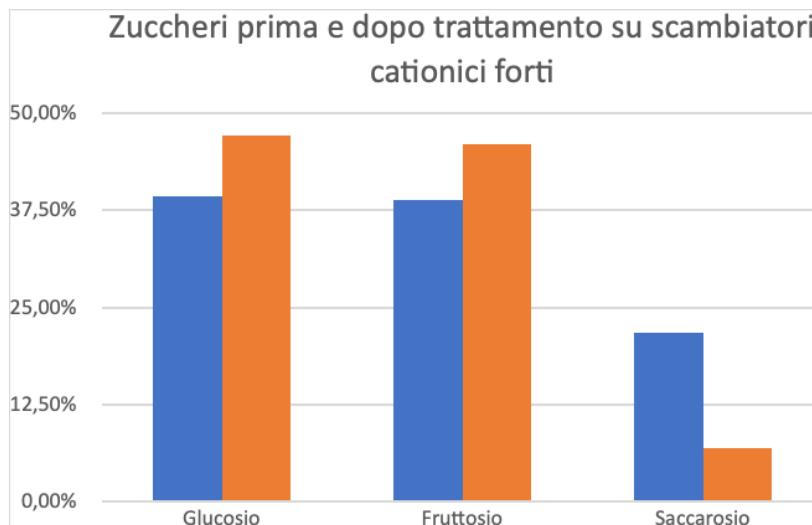
Per le prove di laboratorio sono state utilizzate colonne cromatografiche in vetro aventi 3 cm di diametro e 30 cm di altezza adatte a contenere circa 250 ml dei vari scambiatori di ioni.

Relativamente alle resine cationiche, esse sono state poste in colonna, sciacquate con 2 BV di acqua osmotizzata, messe in forma H⁺ con 4 BV di HCl al 5% e sciacquate con acqua osmotizzata fino ad ottenere un effluente a pH=3,7. Per tutte le resine il flusso di alimento è stato regolato a 4 BV/h; la raccolta è cominciata quando l'effluente ha raggiunto i 5°Bx e si è seguita la variazione di pH per determinare il volume di esaurimento della capacità di scambio delle resine; quando questo è stato raggiunto si è alimentato un volume d'acqua deionizzata pari al volume di liquido scartato prima della raccolta. Sulla base delle quantità alimentate sulle varie resine si può stimare il contenuto in cationi totali del melasso alimentato pari a 1,2 eq/l.

Utilizzando le tre resine cationiche forti, sono stati eseguiti 12 cicli di decationizzazione che hanno fornito una quantità di prodotto decationizzato sufficiente a provare le resine anioniche disponibili; l'analisi dell'alimento e della massa unica di decationizzato prodotta è riportata di seguito:

	<i>Feed</i>	<i>Massa Decationizzato</i>
°Bx	19,47	17,02
pH	4,1	1,36
<i>Abs</i> _{420nm} 5°Bx	0,661	0,563
<i>Glucosio</i> (g/l)	41,45	42,89
<i>Fruttosio</i> (g/l)	40,95	41,91
<i>Saccarosio</i> (g/l)	22,98	6,32
<i>Zuccheri Totali</i> (g/l)	105,38	91,12
<i>Glu/Fru</i>	1,012	1,023
<i>Sac % su ZT</i>	21,81	6,94
<i>ZT/°Bx (%)</i>	54,12	53,54

Come si può notare, la decationizzazione effettuata come stadio primario provoca un netto abbassamento del pH che ha come risultato una evidente inversione del saccarosio presente e che viene evidenziata dal grafico seguente:



Relativamente alle resine anioniche deboli, esse sono state poste in colonna, sciacquate con 2 BV di acqua osmotizzata, messe in forma OH- con 5 BV di NaOH al 5% e sciacquate con 6 BV di acqua osmotizzata. Per tutte le resine il flusso di alimento è stato regolato a 2 BV/h; la raccolta è cominciata quando l'effluente ha raggiunto i 3°Bx e si è seguita la variazione di pH per determinare il volume di esaurimento della capacità di scambio delle resine; quando questo è stato raggiunto si è alimentato un volume d'acqua deionizzata pari al volume di liquido scartato prima della raccolta. Sulla base delle quantità alimentate sulle varie resine si può stimare il contenuto in anioni totali del prodotto alimentato pari a 2,2 eq/l.

In linea generale, la perdita di grado Brix è stata, per tutte le resine, pari a circa il 12% e la perdita in zuccheri totali è variata tra il 5 e il 7% assoluto.

Relativamente alla decolorazione, soltanto Relite RAM1/M, Purolite A860S e Purolite A103S mostrano capacità decolorante. Accanto e di seguito si riportano in forma grafica le variazioni analitiche riscontrate per le resine esaminate; va tenuto conto che ogni resina è stata provata due volte, nuova e dopo il primo utilizzo, per verificare eventuali differenze di comportamento. Relativamente alle resine anioniche forti, esse sono state poste

in colonna, sciacquate con 2 BV di acqua osmotizzata, messe in forma OH- con 5 BV di NaOH al 5% e sciacquate con 6 BV di acqua osmotizzata. Per tutte le resine il flusso di melasso chiarificato in alimento è stato regolato a 2 BV/h; la raccolta è cominciata quando l'effluente ha raggiunto i 3°Bx e si è seguita la variazione di pH per determinare il volume di esaurimento della capacità di scambio delle resine; quando questo è stato raggiunto si è alimentato un volume d'acqua deionizzata pari al volume di liquido scartato prima della raccolta.

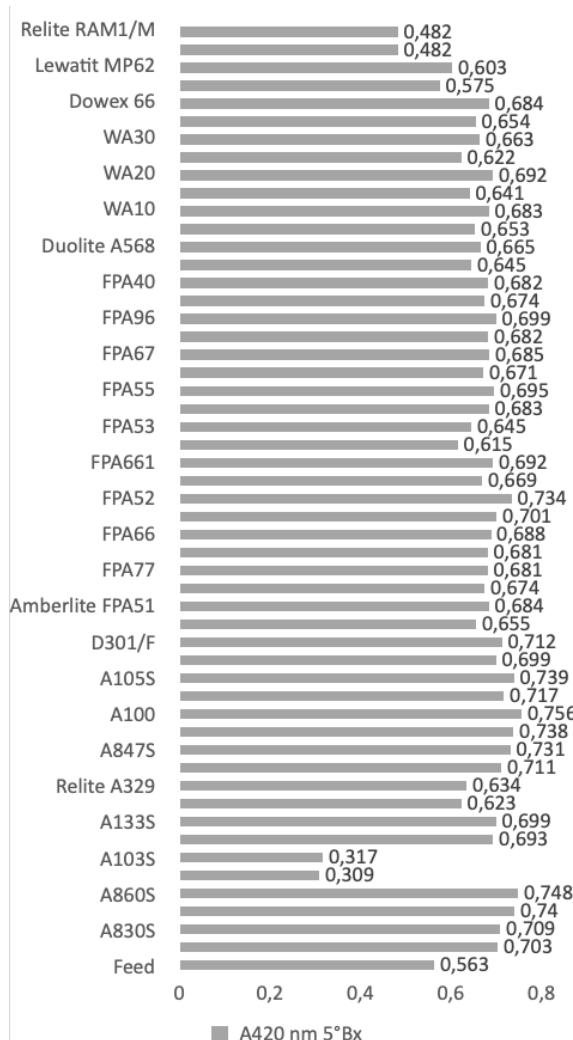
In linea generale, la perdita di grado Brix è stata, per tutte le resine, pari a circa il 12% e la perdita in zuccheri totali è variata tra il 5 e il 10% assoluto. Relativamente alla decolorazione, soltanto le resine Relite RAP1 e Purolite A502PS hanno mostrato di possedere un qualche potere decolorante.



In conclusione, le prove effettuate indicano che le resine anioniche che hanno manifestato un definito potere decolorante nei confronti del melasso di arancia sono state le seguenti:

- 1) Resindion Relite RAM1/M
- 2) Purolite A860
- 3) Purolite A502PS
- 4) Purolite A103S
- 5) Resindion Relite RAP1

e tutte hanno mostrato un potere decolorante nella fase iniziale del processo e in grado di cedere le sostanze scure trattenute prima dell'esaurimento della capacità di scambio ionico. E' stato deciso, di conseguenza, di verificare queste resine per individuare il punto in cui interrompere il processo per ottenere un



prodotto con ottime caratteristiche organolettiche indipendentemente dal fatto che la capacità di scambio della resina non sia completamente esaurita.

Sulle 5 resine prescelte è stato alimentato prodotto decationizzato con le modalità descritte di seguito:

	RAM1/M	A860S	A502PS	A103S	RAP1
<i>Inizio raccolta dopo ml</i>	120	120	140	110	150
°Bx <i>inizio raccolta</i>	3,7	1,0	1,0	3,6	2,7
<i>Volume 1 alimentato (ml)</i>	400	250	400	400	300
<i>Volume 1 alimentato (BV)</i>	1,54	0,95	1,54	1,63	1,18
<i>Volume 2 alimentato (ml)</i>	150	100	150	150	100
<i>Volume 2 alimentato (BV)</i>	0,58	0,38	0,58	0,61	0,39
<i>Acqua spinta finale (ml)</i>	120	120	0	0	0
<i>BV Totali Recuperati</i>	2,21	1,33	2,12	2,25	1,57
<i>Flusso (BV/h)</i>	0,69	0,64	0,54	0,69	0,63

Analisi	Bx	pH	pH corr.	A _{420 nm TQ}	°Bx vs feed	A _{420 nm TQ vs feed}
<i>Relite RAM1/M Fraz 1</i>	12,74	11,18	3,10	0,105	74,85%	4,44%
<i>Relite RAM1/M Fraz 2</i>	14,78	10,56	3,00	0,232	86,84%	9,81%
<i>Relite RAM1/M Fraz 3</i>	15,28	10,02	3,27	1,138	89,78%	48,14%
<i>A860S Fraz 1</i>	5,96	12,86	3,10	0,175	35,02%	7,40%
<i>A860S Fraz 2</i>	14,90	11,27	3,23	0,478	87,54%	20,22%
<i>A860S Fraz 3</i>	16,01	10,76	3,00	2,026	94,07%	85,70%
<i>A502PS Fraz 1</i>	12,37	11,04	3,15	0,408	72,68%	17,26%
<i>A502PS Fraz 2</i>	14,97	4,79	3,49	2,114	87,96%	89,42%
<i>A103S Plus Fraz 1</i>	13,02	10,84	3,42	0,327	76,50%	13,83%
<i>A103S Plus Nuova Fraz 2</i>	15,00	9,76	3,35	0,500	88,13%	21,15%
<i>Relite RAP 1 Fraz 1</i>	11,80	11,35	3,00	0,223	66,69%	9,43%
<i>Relite RAP 1 Fraz 2</i>	14,71	10,45	3,00	0,624	61,40%	26,40%

I risultati sono riportati nella tabella seguente da cui si deduce che la resina anionica migliore per la decolorazione del prodotto è la Relite RAM1/M.

Analisi	BV	A_{420 nm 5°Bx}	A_{420 nm 5°Bx vs feed}
<i>RAM1/M Fraz 1 + 2</i>	2,12	0,095	16,87%
<i>A860S Fraz 1 + 2</i>	1,33	0,136	24,16%
<i>A502PS Fraz 1</i>	1,54	0,167	29,66%
<i>A103S Plus Fraz 1 + 2</i>	2,25	0,160	28,42%
<i>Relite RAP 1 Fraz 1</i>	1,18	0,095	16,87%

A questo punto è stato definito uno schema di rettifica che sulla base dei risultati ottenuti è stato il seguente:

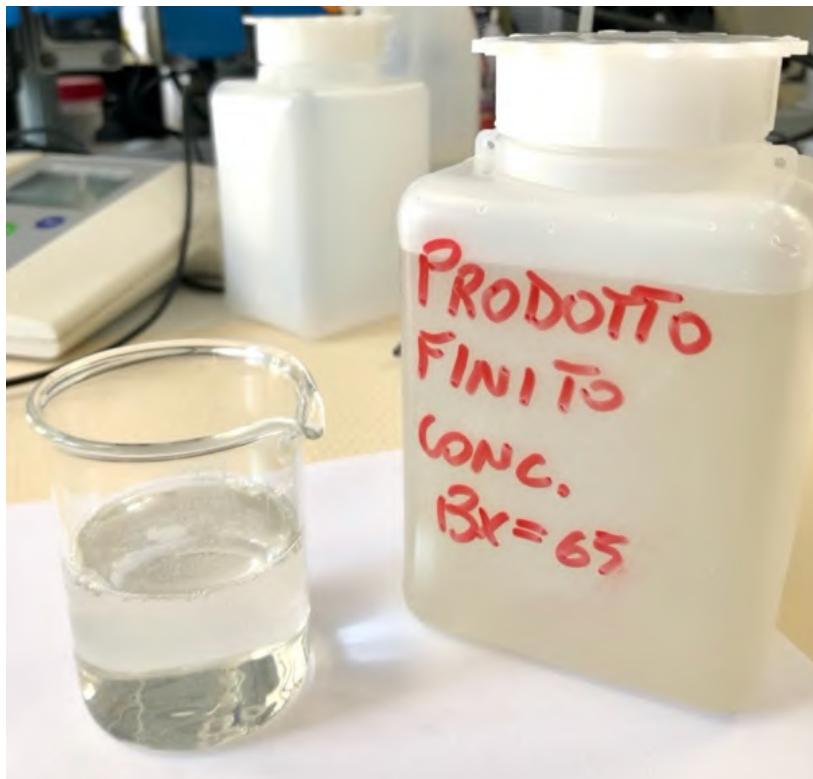
1° Stadio: RAM1/M

2° Stadio: C150S

3° Stadio: RAM1/M

Con tale schema è stata ottenuta una massa finale di prodotto rettificato avente i seguenti dati analitici:

	Massa Rettificata Finale
°Bx	6,33
°Bx vs feed	75,99%
°Bx vs melasso	27,52%
pH	6,51
Abs _{420nm 5°Bx}	0,013
Abs _{420nm 5°Bx vs feed}	40,63%
Abs _{420nm 5°Bx vs melasso}	1,00%
Glucosio (g/l)	27,19
Fruttosio (g/l)	26,85
Saccarosio (g/l)	6,82
Zuccheri Totali (g/l)	60,86
Glu/Fru	1,011
Sac % su ZT	11,21
ZT/°Bx (%)	96,15
Conducibilità (mS/cm)	0,031
Conducibilità (mS/cm) vs feed	7,83%
Conducibilità (mS/cm) vs melasso	0,10%



Tale prodotto è stato concentrato al rotavapor fino a 65°Bx fornendo zucchero di arancia con ottime caratteristiche organolettiche e con le seguenti caratteristiche analitiche.

Zucchero di Arancia	
°Bx	65,40
pH	4,81
$Abs_{420nm} 5^{\circ}Bx$	0,004
$Abs_{420nm} 25^{\circ}Bx$	0,023
Glucosio (g/Kg)	295,56
Fruttosio (g/Kg)	292,27
Saccarosio (g/Kg)	32,76
Zuccheri Totali (g/Kg)	620,59
Glu/Fru	1,011
Sac % su ZT	5,28
ZT/°Bx (%)	94,89
Conducibilità ($\mu S/cm$) (25°Bx)	67,7

Sulla base delle prove di laboratorio, risulta tecnicamente possibile trasformare i liquidi alcalini di pressione delle bucce di arancia in zucchero di ottima qualità; questo non significa che l'operazione sia economicamente conveniente in quanto i volumi di prodotto che possono essere trattati per volume unitario di resina sono effettivamente molto bassi a causa delle difficili caratteristiche organolettiche del prodotto.

10. Produzione di un estratto amicchito in polifenoli di arancia e utilizzo nella dieta animale

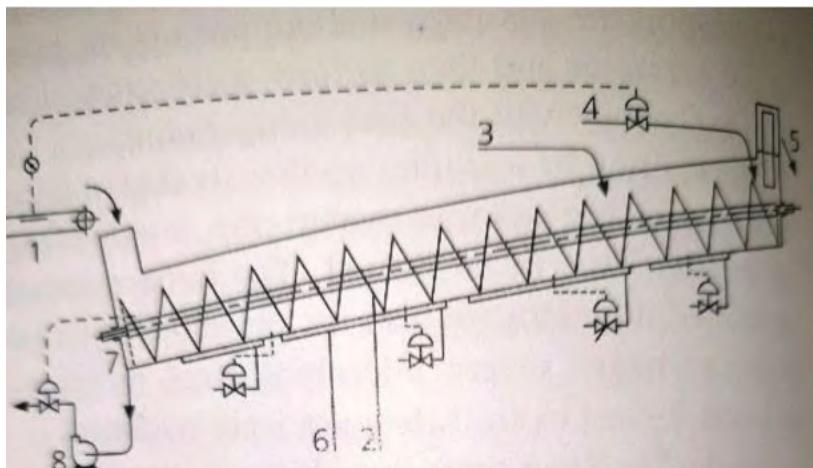
Il prodotto di partenza utilizzato per l'estrazione dei polifenoli d'arancia è stato fornito dalla Citrofood (Matrice B738 - Purea di decanter) e ha dato ottimi risultati all'estrazione pur presentando caratteristiche reologiche che hanno reso necessarie idonee scelte impiantistiche.

La matrice impiegata è a base di bucce di agrume (albedo e flavo) omogeneizzate con un mulino a martelli con acqua calda e con enzimi, separate con un decanter industriale.

Si tratta di un residuo "solido" che tuttavia si presenta come una sorta di mousse, estremamente cremosa e difficile da pompare. Poiché il processo implica una estrazione solido-liquido, l'attività di ingegnerizzazione doveva prevedere la progettazione di un separatore continuo come quello a lato costituito da una tramoggia di carico collegata ad una coclea posta in un condotto a tronco di cono realizzato appositamente per fungere contemporaneamente da pressa e da sistema di trasferimento.



Una serie di ugelli posti lungo l'asse della coclea consentono operazioni di lavaggio e di estrazione con acqua. Il principio è ben noto nella chimica industriale: estrazione in controcorrente basata sullo schema riportato.



La matrice da estrarre è caricata dal basso verso l'alto e spinta da una o due coclee mentre dall'alto verso il basso scorre la soluzione estraente.

Tuttavia, la consistenza della matrice in esame ha reso necessario un approccio diverso.

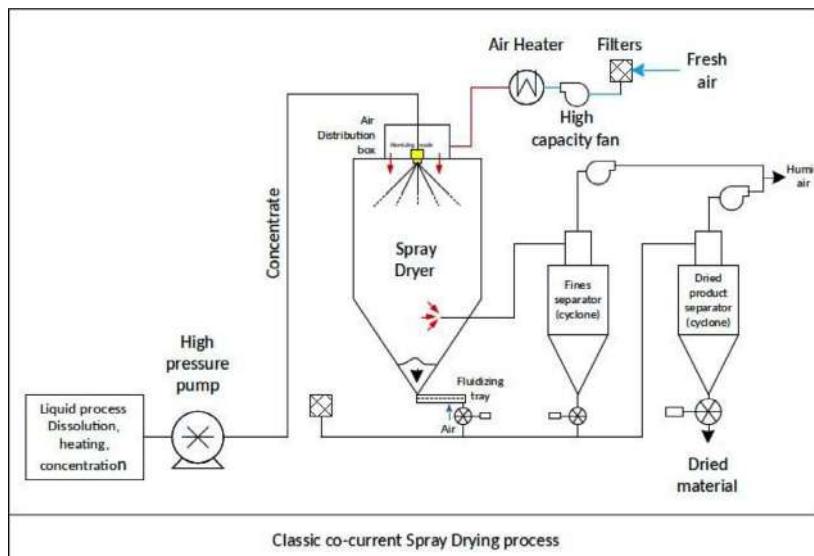
E' noto in letteratura che la matrice utilizzata è composta dalle macrocategorie di prodotti organici costituiti da

- polisaccaridi a catena lunga (cellulosa, emicellulosa e pectina) e polifenoli non idrosolubili quali la lignina
- oligosaccaridi, alcuni dei quali legati a composti fenolici
- diversi composti organici idrosolubili, in particolare flavoni e flavonoidi

Le prove di laboratorio hanno dimostrato che la prima categoria di composti precipita in soluzione idroalcolica al 50% e gran parte della seconda precipita in maniera significativa se concentrata a 30 °Bx o più. Per separare la terza categoria di composti occorre portare tutta la matrice a secco. La soluzione impiantistica più logica è sembrata pertanto lo spray drying, una nota tecnica industriale che consiste nel nebulizzare la soluzione che si desidera essiccare all'interno di una camera a flusso d'aria surriscaldata. Nell'immagine sottostante uno schema classico del sistema.

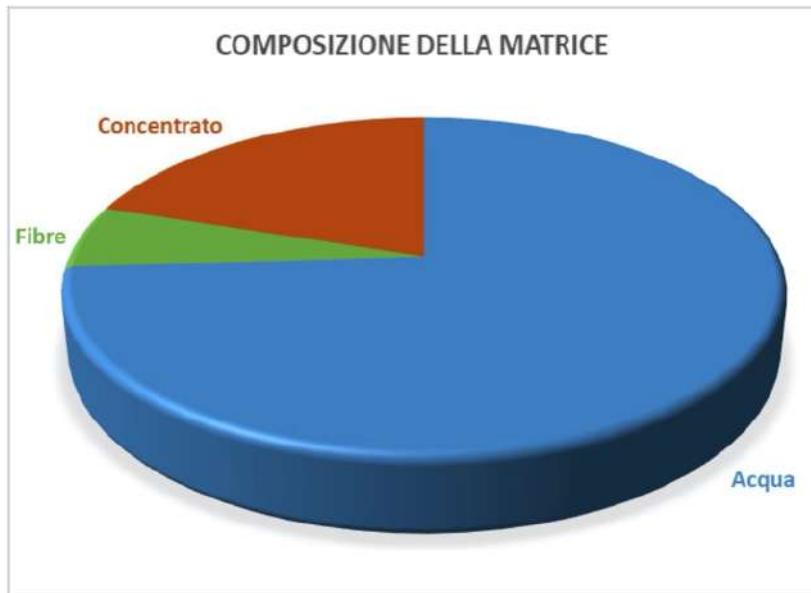
Trovandosi improvvisamente in un ambiente a temperatura molto elevata, le microgocce di soluzione evaporano istantaneamente isolando i soluti in forma di polvere finissima, che può cadere sul fondo della camera di essiccamiento oppure essere trascinata

dal flusso dell'aria e separata successivamente con uno o più cicloni. Il prodotto secco viene quindi raccolto alla fine della linea.

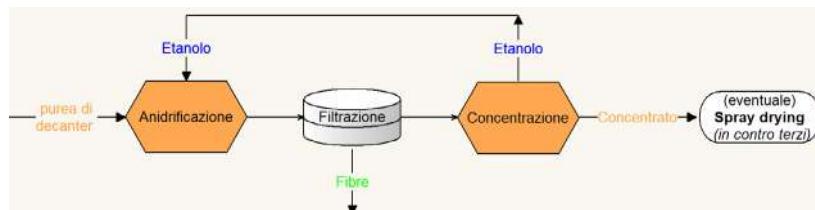


Sulla base delle considerazioni precedenti e sui dati di laboratorio è quindi apparso chiaro come non sia necessaria la separazione degli oligomeri idrosolubili: si tratta di composti utili alla destinazione d'uso, sia per il valore nutrizionale sia perché utili alla formulazione finale di un qualunque prodotto liquido (sono i supporti più naturali possibile alla componente polifenolica). Essendo poi, per l'appunto, idrosolubili, non pongono alcun limite all'utilizzo delle altre componenti nella formulazione di un prodotto finito. Per quanto sopra ed ai fini del processo industriale, la composizione della matrice "purea di decanter" è quella illustrata nel diagramma:

- 6% ca. di fibre insolubili
- 20% ca. a formare una soluzione di polifenoli d'agrume a 45 °Bx
- 74% d'acqua da eliminare



Pertanto il processo razionale per una eventuale produzione industriale - e di conseguenza di realizzazione dell'impianto pilota - sarebbe schematizzabile come segue:



Considerato che un concentrato a 45 °Bx è stabile, non è stato necessario appesantire il progetto con una fase di isolamento nota e facilmente realizzabile in conto lavorazione quale lo spray-drying.

Per anidrificare la matrice basta miscelare vigorosamente la purea di decanter con etanolo in miscela 1:1. La purea schiumosa si destruttura e collassa, liberando la frazione fibrosa.

I dissolutori triblender, come quello illustrato in figura, si basano sul principio di Venturi: in un serbatoio di grande volume (solitamente a tramoggia conica per favorire l'aspirazione) viene posto il prodotto da sciogliere, aspirato da una pompa centrifuga montata verticalmente. Il fluido entra a grande velocità nel corpo di miscelazione creando un vuoto nel centro della girante che provoca l'aspirazione dei solidi.



La caduta dei solidi è regolabile attraverso una valvola situata nella parte inferiore della tramoggia, mentre l'aspirazione ha un tubo a doppia parete interna che mantiene separati l'entrata dei solidi e del liquido evitando così la formazione di grumi prima di entrare nel corpo pompa. Si tratta di un apparato semplice e versatile per la dissoluzione rapida e omogenea di solidi, senza contatto con l'aria. Per l'applicazione in esa-

me, oltre alle solite specifiche di tipo sanitario (facile montaggio e smontaggio attraverso attacchi Tri-Clamp, possibilità di lavaggio e disinfezione senza smontaggio, tenute meccaniche sanitarie, interno lucido $Ra \wedge 0,8 \text{ pm}$), servono alcune caratteristiche tipiche degli impianti Atex: parti in contatto con il prodotto in AISI 316L, guarnizioni in PTFE, tenuta meccanica non ferrosa. Qui di seguito alcuni dati esemplificativi, immaginando una produzione industriale, utilizzati per simulare un dimensionamento sensato di un eventuale impianto:

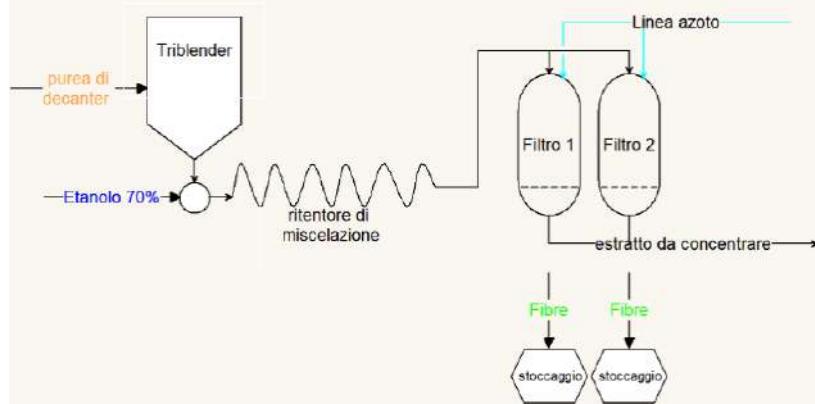
- Fluido estraente: Etanolo al 70% in acqua
- Portata estrazione: 100 l/min

Perché il triblender funzioni correttamente, è stata utilizzata una portata molto elevata mentre la soluzione di etanolo al 70% è stata ipotizzata pensando ad un recupero efficiente ed alla minimizzazione dei costi industriali. In questo scenario, la portata di aspirazione della purea di decanter sarebbe da regolarsi a 40 L/min. I decanter utilizzati nell'industria agrumaria scaricano automaticamente la purea, che può essere trasportata da una pompa mono con tramoggia e coclea in prelievo; pertanto basterebbe porre la tramoggia del triblender in prossimità del decanter e dimensionarla adeguatamente (p.es. una tramoggia da 15 m^3 sarebbe più che adeguata per scaricare 1 m^3 di purea all'ora su un ciclo giornaliero). Nell'esempio in questione si avrebbe una portata oraria di ca. $8,5 \text{ m}^3/\text{h}$ con un carico di solidi di ca. 150 Kg/h da separare.



Per un eventuale impianto industriale basterebbe pertanto un semplice serbatoio PED, simile a quello rappresentato in figura, di circa 500 l a scarico totale, dotato di sette filtrante a 200 mesh, per trattenere tutta la frazione fibrosa, che ha una elevata filtrabilità. Il ciclo standard di lavoro sarebbe pertanto costituito da due filtri a fasi alternate di carico/scarico con la sequenza: carico del solido (a 8,5 m³/h, quindi con serba-

toio PED in grado di reggere la pressione) con trattamento del solido, drenaggio in pressione d'azoto, scarico (p.es. in fusti standard) e ripristino delle condizioni di lavoro.



Quanto sopra è schematizzato di fianco:

1. La purea viene scaricata dai decanter ed inviata alla tramoglia del triblender (posto in area Atex)
2. Una soluzione estraente di etanolo al 70% in alimentazione al triblender scarica e miscela la purea
3. Un (eventuale) ritentore di miscelazione completa il mixing e favorisce la precipitazione delle fibre
4. La soluzione contenente le fibre viene inviata ad uno dei due filtri. Le fibre sono trattenute e l'estratto procede nella linea
5. A saturazione del filtro, il sistema passa al secondo filtro e

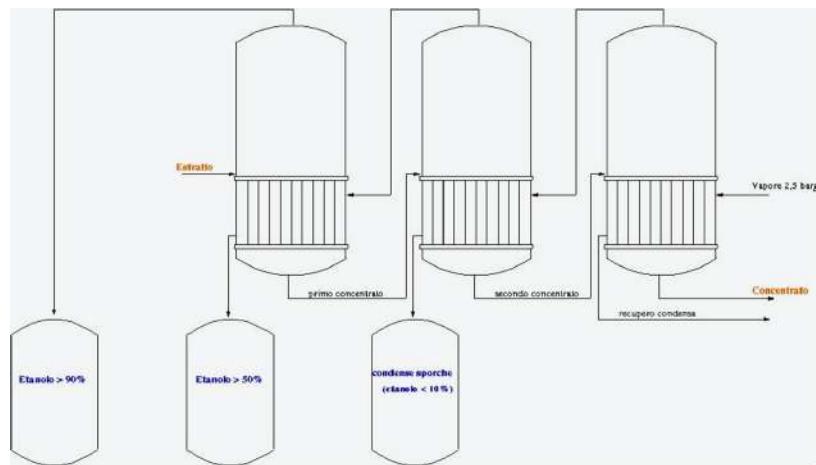
mette in pressione d'azoto il primo: le fibre vengono drenate.

Nell'esempio sopra riportato, l'impianto produrrebbe ca. 1.500 Kg di fibre al giorno, per tutta la durata della campagna agrumaria.

La fase di lavorazione successiva non presenta alcun problema di tipo impiantistico: si tratta di concentrare a 45 °Bx una soluzione idroalcolica al 50% di etanolo, recuperando l'etanolo con la resa massima possibile. Restando nell'esempio portato finora, è stato impiegato un serbatoio di ca. 25 m³ di stoccaggio dell'estratto, alimentato mediamente a 8,5 m³/h per le 10 ore di lavoro della fase precedente e scaricato alla portata di 6 m³/h in un ciclo di 14 ore. Per la concentrazione si è utilizzata una batteria di evaporazione in controcorrente come illustrata nello schema seguente.

Si tratta di uno schema classico, che nell'esempio in esame è articolata come segue:

1. L'estratto viene alimentato nel primo effetto della batteria, alla portata di 100 l/min (pertanto tubazioni da 1,0 - 1,5")
2. Una prima fase concentrata (ed ancora ricca di etanolo) viene trasferita al secondo effetto alla portata di 60-70 l/min
3. Una seconda fase, più concentrata e praticamente senza etanolo viene trasferita al terzo effetto, alla portata di 30-40 l/min
4. Il concentrato è scaricato a batch, alla portata media di ca. 650 Kg/h (8,5 ton/gg nell'esempio)
5. Un prelievo di vapore ridotto a 2,5 bar a non più di 30 Kg/min (tubo standard DN 100 per bassa pressione) alimenta il terzo effetto, dal quale si recuperano le condense pulite, recuperabili per tornare in caldaia
6. L'evaporato di terzo effetto alimenta il secondo effetto a ca. 25 Kg/min di vapore sporco di etanolo non recuperabile, producendo circa 22 ton/gg di condense al 7-8% di etanolo
7. Il secondo effetto, a ca. 90 °C, produce un vapore ricchissimo di etanolo, alla portata di ca. 25 - 30 Kg/min, che alimenta il primo effetto, producendo ca. 25 ton di condense di etanolo al 50-60%
8. Il primo effetto, che opera a ca. 80 °C, scarica ca. 28 ton/gg di etanolo quasi puro



Le soluzioni idroalcoliche scaricate dal primo effetto (sia dal corpo che dalle condense) vengono convogliate in un serbatoio da ca. 25 m³, per raccogliere la soluzione idroalcolica al 70% che serve per l'estrazione.

Nell'esempio, la scelta di operare con una soluzione idroalcolica al 70% è giustificata dall'esigenza di massimizzare la resa di recupero che, nel caso descritto, sarebbe superiore al 96%.

Pertanto, il fabbisogno giornaliero di 60 ton sarebbe soddisfatto dalle 53 ton/gg recuperate al primo effetto (concentrazione media di etanolo superiore al 75%), più 5-6 ton/gg di condense sporche di etanolo (che ridurrebbero i reflui aumentando la resa) e ca. 1.200 Kg di etanolo puro, che sarebbero il vero fabbisogno giornaliero.

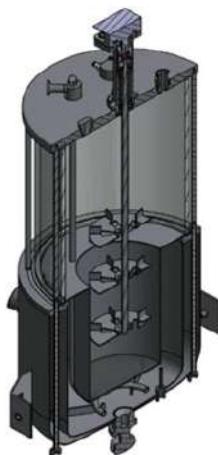
La batteria dell'esempio è costituita da tre effetti di diametro 120-150 cm ed alti non più di 6 metri, con tre serbatoi di accumulo da 3-4 m³, alimentata a vapore ridotto a 2,5 bar.

Un serbatoio di alimentazione da 25 m³, per la soluzione da concentrare ed un secondo, gemello, per raccogliere la soluzione idroalcolica al 70%, completano l'impianto, che produce ca. 8-9 cubo pallet di concentrato al giorno, su due turni diurni, unitamente ad una decina di fusti di fibre, per 1.500 Kg ca. al giorno. L'impianto di estrazione, costituito essenzialmente da una trammoggia del triblender da 15 m³ - che potrebbe essere anche posta all'esterno dell'area antideflagrante - e due filtri da 500 l completa l'intera linea che avrebbe bisogno di un'area Atex estremamente contenuta.

- Non c'è una vera criticità per la miscelazione della purea di decanter con la soluzione estraente, realizzabile facilmente con impiantistica standard nell'industria alimentare.
- Non è critica la produzione di concentrato: una volta rimosse le fibre è solo questione di impiantistica che appare adeguata e compatibile con gli impianti esistenti (fatto salvo l'allestimento di una piccola area Atex).
- La scelta di utilizzare etanolo alimentare rende opportuno operare in regime di esenzione accisa: una questione soltanto strategica, non ingegneristica.

L'unica criticità riguarda pertanto la separazione delle fibre e la qualità del concentrato.

Per quanto riguarda la separazione delle fibre, è stato noleggiato dalla ditta Naiad Biotech srl di Lodi il reattore chimico pilota da 16 l illustrato in figura. Si tratta di un sistema automatico, con generatore di vapore incorporato a 3 bar, disegnato per applicazioni biotecnologiche e farmaceutiche, che è stato riadattato allo scopo. In particolare è stato realizzato un cestello in acciaio inox, con rete da 200 mesh, appositamente per le necessità di separazione sopra descritte. Il reattore è stato caricato con 7 l di etanolo e 3 l di acqua; sono stati aggiunti, uno alla volta, 3 contenitori di purea di decanter forniti dalla Citrofood. All'inizio la soluzione si presentava torbida, ma si è immediatamente illimpidata e lo scarico del reattore non ha presentato alcuna difficoltà. La fibra, presente sul fondo del cestello, si presentava compatta e pulita.





Il reattore è stato poi testato per essere utilizzato come concentratore: portato a 80 °C con vapore in camicia, per simulare il primo effetto di una ipotetica batteria di evaporazione, ha iniziato a concentrarsi con facilità.

Il collaudo è stato eseguito anche a 90 °C e 110 °C fino ad ottenere un fondo di 1,5 l. Completato con successo il collaudo, si è pertanto avviata la fase successiva che prevede, in prima battuta, la produzione di un quantitativo sufficiente di concentrato utile alle prove in campo.

Una volta prodotto il quantitativo necessario di polifenoli di arancia in soluzione concentrata sono iniziati i test di supplementazione agli animali.

Si è, pertanto, iniziata una collaborazione con la Fattoria Sociale "Sirio Lupo Celeste" di Fratta Polesine (RO), gestita da esperti agronomi competenti per l'esecuzione dei test. La Fattoria si occupa di addestramento cinofilo, di didattica per infanzia e prima infanzia e di servizi sociali per disabili (pet therapy); a tale scopo dispone di diverse specie animali, asini, capre, pecore nane e conigli, espressamente allevati per interagire con gli utenti. Per l'esecuzione dei test è stato scelto un gruppo di otto coniglietti cincillà che alla data di avvio del test avevano circa 50 giorni.

La prova sperimentale si è basata sulla verifica del tasso di crescita di un gruppo di quattro conigli (tre maschi ed una femmina) contro un gruppo di controllo equivalente. Per l'esecuzione dei test si è utilizzato come base un protocollo sperimentale gentilmente fornito dalla Facoltà di Veterinaria dell'Università di Bologna.

I conigli sono stati alimentati allo stesso modo, con una miscela di erba medica secca, cruschello e farina di soia avente un contenuto medio di protidi grezzi al 18 - 20%, fibra (ADF - Van Soest) al 20 - 25% ed umidità max. al 12%, salvo l'utilizzo sporadico di erba di sfalcio prodotta direttamente in fattoria. L'unica differenza nell'alimentazione dei due gruppi è stato l'utilizzo o meno del prodotto sopra descritto, somministrato nell'acqua che i conigli potevano bere a piacere.



Per la definizione del prodotto si è fatto riferimento ad uno dei migliori prodotti disponibili in commercio: il citrobex della Vetoquinol, un prodotto commerciale registrato come modulatore digestivo, il cui ingrediente principale è l'estratto di *Citrus aurantium*, la cui attività antiossidante è riconosciuta accrescere la risposta im-

immunitaria a livello della mucosa intestinale.

Il prodotto è piuttosto diluito (15% di estratto) pertanto è additivato con glicerina, saccarosio, acido lattico 1% ed acido citrico 1%. Qui di seguito l'etichetta.

Composizione:

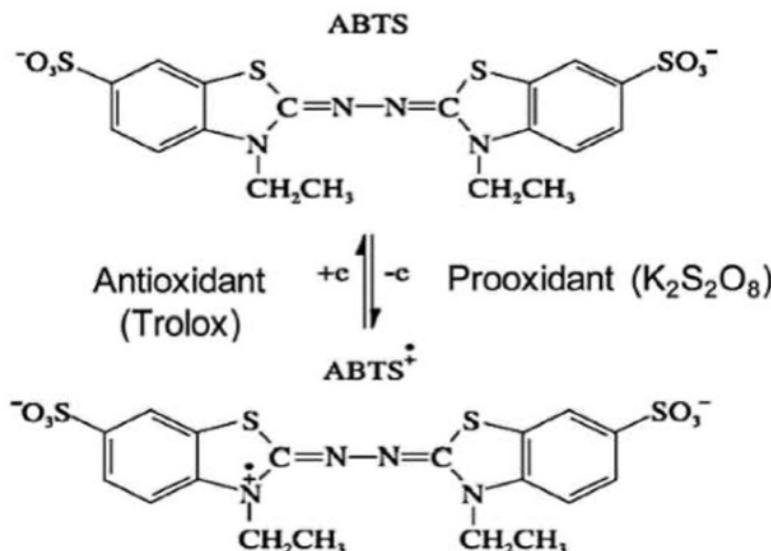
- Umidità 86,5%
- Proteina grezza 1,10%
- Lipidi grezzi 0,0%
- Fibra grezza 0,1%
- Ceneri solforiche 0,1%

Le indicazioni d'uso di Citrobex prevedono di diluirlo 1:1000 in acqua e nel caso dei conigli di somministrarlo per 5-7 giorni al mese per tutta la vita degli animali a partire dal 20^{mo} giorno di vita.

L'estratto di polifenoli d'arancia, prodotto come sopra descritto, aveva le seguenti caratteristiche:

Parametro	U.M	Valore	LoQ
Descrizione	Polifenoli estratti B738/021		
Umidità <i>Rapporti ISTISAN 1996/34 pag 7 Met B</i>	% su TQ	49,3	0,1
Ceneri <i>Rapporti ISTISAN 1996/34 pag 77</i>	% su TQ	2,7	0,01
Polifenoli <i>Vd. metodo relazione del 29/05/20</i>	% su TQ	5,1	0,1
Potere antiossidante <i>Vd. metodo sotto</i>	Umol/gosso succo	14,4	0,3

Per la determinazione dell'attività antiossidante su campioni di estratti vegetali si è utilizzato un metodo basato sulla capacità di molecole antiossidanti di varia natura (polifenoli, carotenoidi) di trasformare la specie radicalica ABTS⁺ di colore verde-blu in soluzione acquosa, nella sua forma ridotta incolore: la differenza di assorbanza riscontrata tra prima e dopo la reazione è direttamente proporzionale alla quantità di antiossidanti presenti. La curva di calibrazione è realizzata con il Trolox, un reattivo fenolico che funge da antiossidante di riferimento ed il risultato è espresso come pmoli di Trolox su massa di estratto vegetale.



Citrobex, analizzato con lo stesso metodo, ha dato un potere antiossidante di 1,3 pmol da cui si è dedotto che il nuovo prodotto, oggetto della sperimentazione, non soltanto sia più concentrato di quasi tre volte (e pertanto non necessiti di additivi e conservanti, perché stabile), ma sia anche quasi sei volte più attivo dei migliori prodotti commerciali.

Sulla base di quanto sopra, si è deciso di utilizzare il nuovo prodotto mettendone due gocce per litro d'acqua, una metodologia ritenuta comoda e facilmente gestibile dagli agronomi che hanno eseguito il test. La prova è durata per sette settimane, durante le quali i conigli sono stati pesati una volta alla settimana (accanto alle date il numero di giorni di vita dei conigli).

	Coniglio	Peggy	Gigio	Tommy	Lea	Redy	Macchia	Bas	Gigia
Data	(giorni)	M	M	M	F	M	M	M	F
02/12/2020	50	1203	1195	1207	1101	1220	1197	1181	1099
09/12/2020	57	1475	1450	1472	1316	1446	1423	1408	1294
16/12/2020	64	1715	1704	1742	1522	1675	1654	1624	1484
23/12/2020	71	1973	1964	1999	1730	1903	1877	1853	1670
30/12/2020	78	2214	2214	2258	1939	2124	2098	2079	1867
07/01/2021	86	2512	2495	2560	2184	2380	2364	2348	2095
13/01/2021	92	2718	2705	2779	2362	2574	2560	2549	2257
20/01/2021	99	2955	2949	3041	2564	2814	2793	2775	2442



Il peso medio dei conigli in esame (prime quattro colonne della tabella precedente) all'inizio della prova era di 1.176,5 gr contro il valore di 1.174,3 gr del gruppo di controllo. I due gruppi pertanto erano perfettamente equivalenti e composti entrambi da tre maschi ed una femmina.

Il peso medio finale è stato di 2.877,3 gr contro i 2.706,0 gr del

gruppo di controllo: una crescita ponderale maggiore del 6%, un dato statisticamente significativo.

Considerando i soli maschi (che crescono maggiormente delle femmine), all'inizio della prova presentavano mediamente lo stesso peso (1.201,7 gr contro 1.199,3 gr) ed alla fine i conigli allevati con il prodotto in esame pesavano mediamente 2.981,7 gr contro i 2.794,0 gr del gruppo di controllo: un incremento del 6,3%.

L'aumento ponderale medio giornaliero è stato di 34 gr per i conigli allevati con il prodotto in esame (35,6 gr considerando i soli maschi) contro i 30,6 gr (31,9 gr i maschi) del gruppo di controllo.

Il protocollo originario avrebbe previsto la macellazione ed una verifica ponderale della massa grassa e magra dell'animale, ma trattandosi di animali da affezione non si è voluto procedere in tal senso.

Per la prova è stato deciso di utilizzare il prodotto ogni giorno su acqua fresca e di gettare l'acqua non utilizzata; evidentemente l'idea di sprecare il prodotto non piaceva e visto che in fattoria è presente anche un allevamento domestico di polli, a questi è stata data l'acqua rimasta del giorno precedente. Al termine della prova è stato riferito che le galline ovaiole hanno prodotto uova più grandi e più rosse per tutta la durata del test.

Considerato che questa affermazione non è suffragata da evidenze (non c'è stato un protocollo di prova e/o analisi a conferma), questa affermazione rientra certamente nella categoria di aneddoto, tuttavia fornisce una prova della palabilità del prodotto in avicoltura.

11. Prove di laboratorio su oli essenziali per il disinquinamento da pesticidi

L'attività di ricerca ha avuto l'obiettivo di mettere a punto una tecnica per il disinquinamento da pesticidi degli oli essenziali agrumari ai fini di un impiego qualitativamente esigente di tale prodotto.

Nel periodo del pieno sviluppo della campagna di trasformazione del limone, sono state prelevate presso lo stabilimento della Citrofood campionature di olio essenziale di limone sufficienti per effettuare l'attività di ricerca sopra indicata; fra gennaio ed aprile 2020, a cadenza di 3 campionature settimanali, è stata costituita una campionatura sufficiente per l'effettuazione delle prove valida a livello statistico. Su tutti i campioni è stata effettuata l'analisi chimica completa e, accorpando i vari campioni prelevati settimanalmente, sono state effettuate presso un laboratorio esterno accreditato le analisi multiresiduali complete per la verifica dei residui di pesticidi presenti.

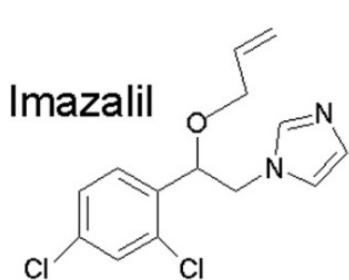
L'obiettivo è stato quello di realizzare un "Lotto Modello" costituito dalla mescolanza degli oli più inquinati sul quale lavorare per il suo disinquinamento; questo ha permesso di utilizzare sempre la stessa analisi di partenza, e verificare in modo semplice quale dei sistemi utilizzati desse i migliori risultati per riduzione e/o eliminazione dei principi attivi presenti.

E' risultata evidente l'assenza dei principi attivi relativi ai trattamenti di post raccolta (principalmente tiabendazolo, ortofenilfenolo ed imazalil) nel periodo del campionamento tra aprile e gennaio, probabilmente per via del fatto che le campionature si riferiscono al periodo di picco della trasformazione. . Per tale ragione è stato reperito un olio essenziale particolarmente inquinato che è stato aggiunto alla massa del lotto modello precedentemente costituita per creare un quadro analitico di inquinanti più completo. Dalla tabella seguente, che riporta il quadro degli inquinanti presenti nel "Lotto Modello", sono stati eliminati gli inquinanti presenti in tracce inferiori alle 15 ppb, valore molto vicino al limite di rivelabilità dei principi attivi nelle analisi multiresiduali. Nella tabella seguente sono riportati i componenti del "Lotto Modello", il quale è stato inviato comunque per conferma a un laboratorio esterno accreditato.

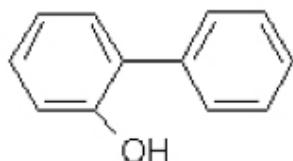
Camp	Data	Clorpirifos	Exitiazox	Fludioxonil	Pyriproxyfen	Acrinatrina	OPP	Phosmet	Imazalil	Pyrimethanil
Camp Est		0,060	0,025	0,000	0,073	0,000	6,300	0,217	0,161	3,280
E10970	13-15-17/01	0,040	0,008	0,395	0,080	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
E11012	06-09-14/04	0,120	0,000	0,000	0,012	0,045	0,000	0,000	0,000	0,000
E11014	24-27-29/04	0,888	0,011	0,000	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Media		0,277	0,011	0,099	0,048	0,011	1,575	0,054	0,040	0,820

I pesticidi si possono distinguere in base alla classe chimica cui appartengono (ditiocarbammati, organofosforati, piretroidi ecc.) oppure al tipo di utilizzo (insetticidi, erbicidi, fungicidi e topicidi).

In particolare questi sono quelli trovati nel corso delle campionature e che caratterizzano il Lotto Modello:

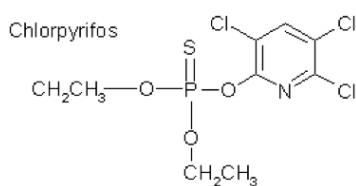


Il nome IUPAC è allil-1-(2,4-diclorofenil)-2-imidazol-1-etiletere, la formula bruta è C₁₄H₁₄Cl₂N₂O ed appartiene alla classe degli imidazoli. Il peso molecolare è 297,2, è poco solubile in acqua e solubile nei comuni solventi organici. E' un fungicida e la sua formula di struttura è riportata qui accanto.



Ortofenilfenolo

Il nome IUPAC è 1,1'-bifenil-2-olo; la formula bruta è C₁₂H₁₀O; il suo peso molecolare è 170,2. L'ortofenilfenolo è un fungicida e battericida attivo sui funghi del genere *Penicillium*, *Gloesporium*, *Fusarium*, *Botridis. Rhizopus*, *Aspergillus*, *Cladosporium* con uno spettro di azione completato da un'azione antibatterica. E' piuttosto tossico (DL50 orale per ratti maschi = 2.700 mg/Kg) ed irritante.



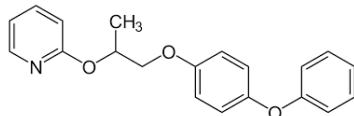
Il nome IUPAC è O,O'-dietil O-3,5,6-tricloro-2-piridilfosfato; la formula bruta è $C_9H_{11}C_1N_3OPS$; si tratta di un organofosfato appartenente alla classe dei tionofosfati ed è dotato di proprietà insetticide; il suo peso molecolare è 350,6. Il punto di fusione è 42-43°C. La formula di struttura è riportata qui accanto.

In particolare, nel caso degli agrumi, i pesticidi vengono usati non soltanto per combattere infestazioni da insetti o malattie della pianta, ma anche e soprattutto per preservare i frutti raccolti da un rapido deperimento nel periodo che intercorre fra la raccolta stessa ed il conferimento sia sul mercato del fresco che alle industrie di trasformazione (fungicidi o post-harvest)

Fludioxonil è un fungicida non sistemico, introdotto nel 1993 da Ciba-Geigy. È usato per il trattamento delle colture.

Formula: $C_{12}H_6F_2N_2O_2$

Massa molare: 248,185 g/mol



Il Piriproxifen è un insetticida a base piridinica attivo in particolar modo contro gli artropodi.

Formula: $C_{20}H_{19}NO_3$

Massa molare: 321,369 g/mol

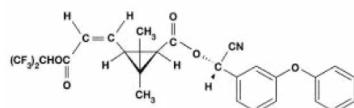
Densità: 1,2 g/cm³

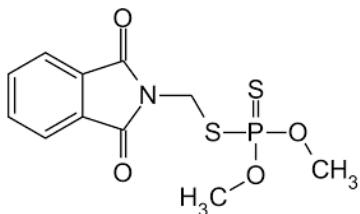
Formula bruta: $C_{20}H_{19}NO_3$

L'Acrinatrina è un insetticida piretroide e acaricida derivato dall'esafluoro-2-propanolo. Nell'apicoltura viene utilizzato per controllare gli acari

Formula: $C_{26}H_{21}F_6NO_5$

Massa molare: 541,44 g/mol





Il Phosmet o Fosmet è un composto eterociclico della categoria dei fosfororganici impiegato come insetticida in agricoltura.

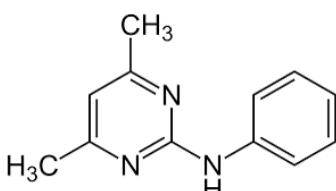
Formula: $C_{11}H_{12}NO_4PS_2$

Densità: 1,03 g/cm³

Formula bruta o molecolare:

$C_{11}H_{12}NO_4PS_2$

Classificazione: Organofosfato, Organothiophosphate



Il Pirimetanil è un fungicida ad ampio spettro spesso applicato ai semi. Inibisce la biosintesi della metionina, influenzando così la formazione delle proteine e la successiva divisione cellulare.

Formula: $C_{12}H_{13}N_3$

Massa molare: 199,26 g/mol

Come si può notare dalle formule di struttura, molte di queste molecole possiedono cariche elettriche delocalizzate o localizzate su singoli atomi o zone di maggiore elettronegatività; alcune tuttavia sono decisamente apolari. L'idea base è stata quindi di verificare se la parte carica delle singole molecole dei principi attivi disciolte nell'olio essenziale possa essere "scambiata" e quindi trattenuta durante il trattamento con resine funzionalizzate. Un esempio di pesticida acido che potrebbe essere rimosso per scambio ionico è costituito dal Pyrimetanil, mentre un pesticida basico passibile di rimozione per scambio ionico potrebbe essere l'Imazalil.

Per tale motivo sono state provate resine a scambio ionico, quindi cationiche e anioniche, sia deboli che forti nonché resine assorbenti non polari.

Sono state utilizzate un totale di 12 resine, scelte fra le più diffuse a livello commerciale in funzione delle loro caratteristiche intrinseche; per ognuna di esse sono state eseguite due prove variando la velocità di flusso ma non il totale dei BV (Bed Volume) di prodotto trattato.

<i>Purolite</i>	MN200	Adsorbente, Macroporosa, Polistirenica	Rimozione pesticidi e sostanze organiche idrofobiche
<i>Purolite</i>	PAD550	Adsorbente, Macroporosa, Polistirenica	Decolorazione deamarizzazione
<i>Purolite</i>	A847 S	Anionica Debole, Gel, Poliacrilica	1,6 eq/l demineralizzazione
<i>Purolite</i>	A830	Anionica Debole, Macroporosa, Poliacrilica	2,75 eq/l rimozione acidi organici
<i>Purolite</i>	A100	Anionica Debole, Macroporosa, Polistirenica	Per rimozione anioni di acidi forti
<i>Purolite</i>	A103 S Plus	Anionica Debole, Macroporosa, Polistirenica	1,5 eq/l demineralizzazione
<i>Purolite</i>	A500 Plus	Anionica Forte (tipo I) Macroporosa, Polistirenica	1,15 eq/l demineralizzazione
<i>Purolite</i>	A510 SMB Plus	Anionica Forte (tipo II), Macroporosa, Polisterinica	1,15 eq/l demineralizzazione
<i>Purolite</i>	A513 FM	Anionica Forte (tipo II), Macroporosa, Polistirenica	1,0 eq/l demineralizzazione
<i>Purolite</i>	C104 E Plus	Cationica Debole, Macroporosa, Poliacrilica	4,7 eq/l addolcimento
<i>Purolite</i>	C160	Cationica Forte, Macroporosa, Polistirenica	2,3 eq/l demineralizzazione
<i>Purolite</i>	C150 SH	Cationica Forte, Macroporosa, Stirenica	1,8 eq/l demineralizzazione

Le prove sono state articolate secondo le modalità di seguito descritte.

Ogni resina è stata posta in acqua per la fase di idratazione e di espansione dei granuli; questa è una operazione essenziale soprattutto per le resine adsorbenti, le quali richiedono specificatamente questo trattamento. Successivamente le resine sono state caricate in colonne cromatografiche provviste di setto poroso e rubinetto, e sciacquate con 3-4 volumi di acqua demineralizzata; per tutte le prove sono stati caricati 120 ml di resina.

Tutte le resine a scambio ionico sono state messe in forma H⁺ e OH⁻ rispettivamente, facendo percolare 5 BV di HCl al 5% (nel caso delle resine cationiche deboli o forti) e 5 BV di Na(OH) al 5% (nel caso delle resine anioniche deboli o forti) a 3 BV/h. Infine le resine sono state risciacquate con 5 BV di acqua demineralizzata. L'olio essenziale, poco polare, alimentato su una resina posta in acqua, tende a formare emulsioni più o meno di "robuste".

Per tutte le prove e per tutte le resine utilizzate è stato prelevato un campione di massa relativo a 1-2 BV, a 3-6 BV a 7-12 BV ed infine a 13-16 BV; tali campionature sono state sottoposte a centrifugazione. Le prove sono state eseguite in duplicato prima con velocità di flusso di 2,5 BV/h e dopo a 4,0 BV/h; di seguito vengono riportate i risultati di alcune tra le prove più significative.

Non sono stati evidenziati problemi utilizzando resine cationiche forti, dimostratesi facili da gestire con l'olio essenziale, caratterizzate da un peso specifico elevato e da emulsioni facili da rompere.



Funzionalità	Cationica Forte		Cationica Forte	
<i>Capacità scambio</i>	2,3 eq/lt		1,8 eq/lt	
<i>Tipo Resina</i>	C 160	C 160	C 150 H	C 150 H
<i>Gruppo Funzionale</i>	Acido Solfonico		Acido Solfonico	
<i>Diametro granuli</i>	300-1200 micron		300-1200 micron	
<i>Peso Specifico</i>	1,3	1,3	1,25	1,25
<i>Vol. Resina ml</i>	120	120	120	120
<i>Flusso BV/h</i>	2,5	4	2,5	4
<i>Ciclo Totale BV</i>	12	12	12	12
<i>Scarto iniziale ml</i>	40	40	40	40
<i>Camp BV 1-2</i>	240	240	240	240
<i>Camp BV 3-6</i>	480	480	480	480
<i>Camp BV 7-12</i>	720	720	720	720
<i>Camp BV 13-16</i>	480	480	480	480
<i>Durata Prova h</i>	6,5	4	6,5	4

Il passaggio dell'olio essenziale sulle resine anioniche forti ha invece evidenziato criticità; è apparso subito evidente, soprattutto per la resina A500 Plus, un trattenimento generalizzato di costituenti dell'olio stesso. Si è verificata una decolorazione dell'olio con un anello di pigmenti che scorre su tutta la sezione della resina fino alla fine del trattamento. E' stata pertanto esclusa la resina A 500 Plus dalle attività di campionamento, mentre le prove sono state continue con la A510 e A513.

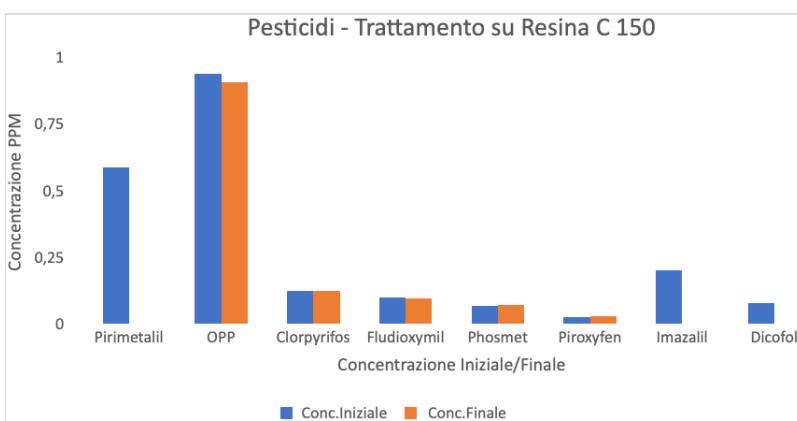
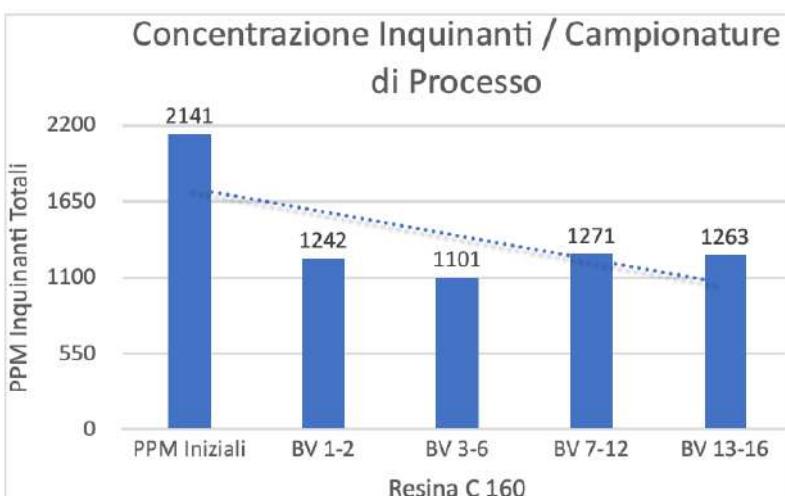
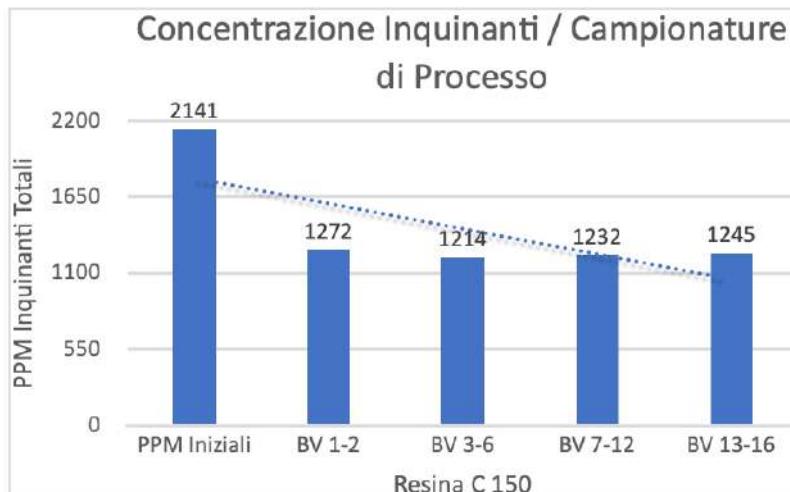
Funzionalità	Anionica Forte		Anionica Forte		Anionica Forte			
Capacità scambio	1,15 eq/lt			1,15 eq lt				
Tipo Resina	A 500 PLUS		A 510 SMB		A510 SMB			
Gruppo Funzionale	Ammonio Quaternario			Ammonio Quaternario				
Diametro granuli	425-1200 micron			630-1200 micron				
Peso Specifico	1,08		1,07		1,08			
Vol. Resina ml	120	120	120	120	120	120		
Flusso BV H	2,5	4	2,5	4	2,5	4		
Ciclo Totale BV H	12	12	12	12	12	12		
Scarto iniziale ml	40	40	40	40	40	40		
Camp B7V 1-2 ml	240	240	240	240	240	240		
Camp BV 3-6 ml	480	480	480	480	480	480		
Camp BV 7-12 ml	720	720	720	720	720	720		
Camp BV 13-116 ml	480	480	480	480	480	480		
Durata Prova h	6,5	4	6,5	4	6,5	4		

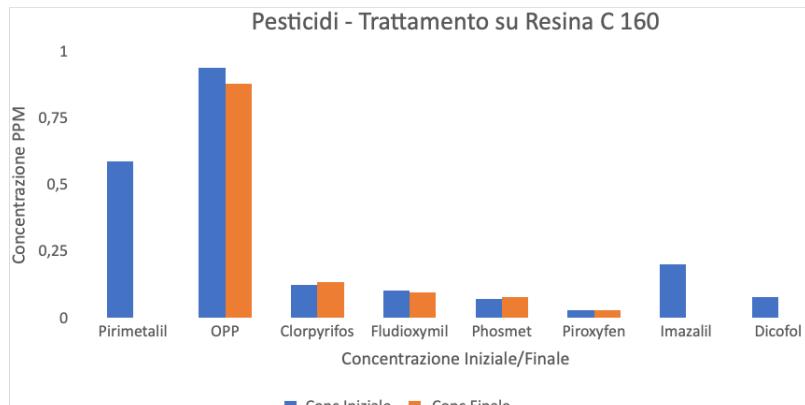
Di seguito viene riportata una tabella riepilogativa dei trattamenti effettuati, con le concentrazioni di principi attivi ritrovati all'analisi multiresiduale; il lotto modello è identificato come START per i trattamenti effettuati con le resine cationiche forti C150 e C160.

	Pirimetanil	OPP	Cloroyrifos	Fludioxymil	Phosmet	Pyroxyfen	IMZ	Dicofol	Totale
Start	0,59	0,94	0,126	0,103	0,071	0,029	0,202	0,08	2,141
C 150 1-2	0	0,94	0,125	0,100	0,079	0,028	0	0	1,272
C 150 3-6	0	0,88	0,131	0,099	0,077	0,027	0	0	1,214
C 150 7-12	0	0,91	0,126	0,096	0,069	0,031	0	0	1,232
C 150 13-16	0	0,92	0,126	0,098	0,070	0,031	0	0	1,245
Media	0,000	0,909	0,127	0,098	0,073	0,030	0,000	0,000	1,236
Riduz. %	100,000	3,324	-0,893	5,097	-2,113	-2,155	100,000	100,000	42,282

Esaminando i dati sperimentali, si evidenzia una riduzione percentuale sul totale carico degli inquinanti iniziali del 42,28% per la Resina C150 e del 42,88% per la C 60, dati risultano di un certo rilievo; si evidenzia inoltre anche la eliminazione totale di tre principi attivi, come meglio illustrato nelle successive figure.

	Pirimetanil	OPP	Cloroyrifos	Fludioxymil	Phosmet	Pyroxyfen	IMZ	Dicofol	Totale
Start	0,59	0,94	0,126	0,103	0,071	0,029	0,202	0,08	2,141
C 160 1-2	0	0,9	0,132	0,103	0,08	0,027	0	0	1,242
C 160 3-6	0	0,78	0,127	0,093	0,07	0,031	0	0	1,101
C 160 7-12	0	0,92	0,139	0,100	0,082	0,03	0	0	1,271
C 160 13-16	0	0,92	0,141	0,095	0,078	0,029	0	0	1,263
Media	0,000	0,883	0,136	0,097	0,078	0,030	0,000	0,000	1,223
Variaz. %	100,000	6,117	-7,639	5,461	-9,507	-2,155	100,000	100,000	42,883





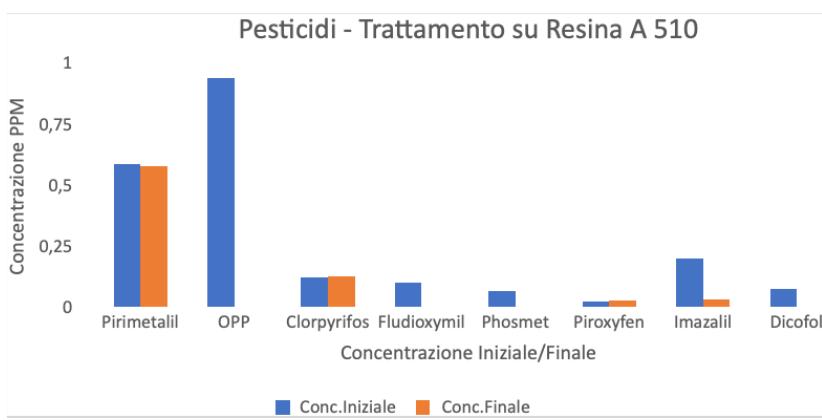
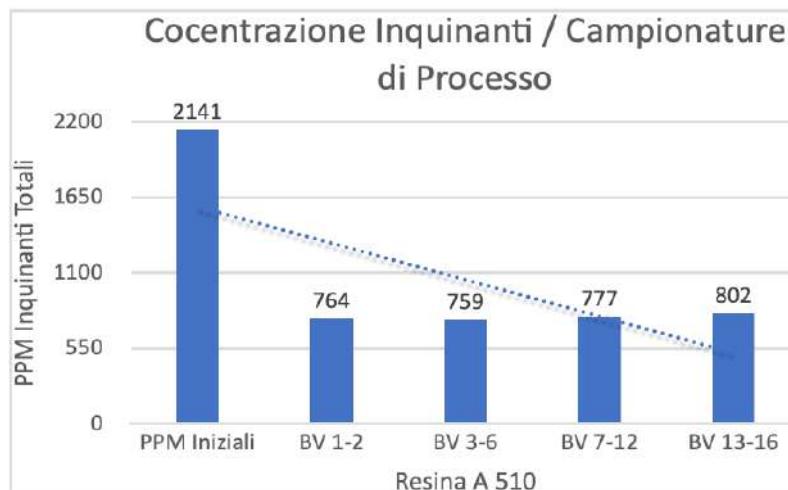
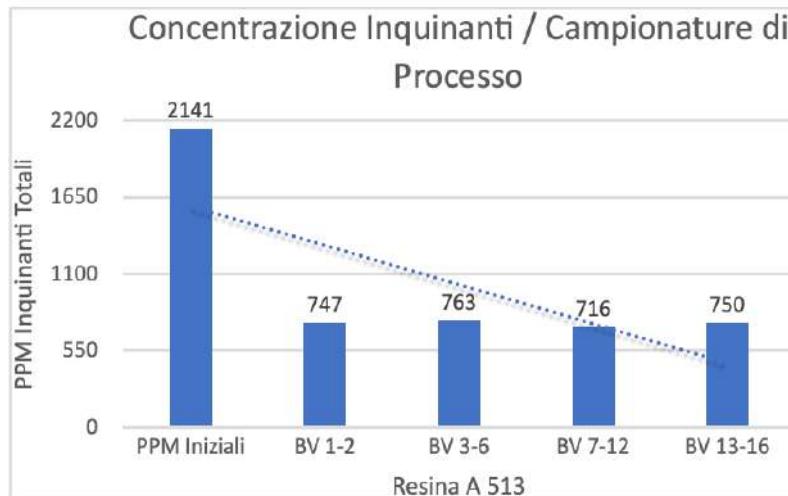
I buoni risultati di riduzione percentuale del carico di inquinanti sono dovuti principalmente, e per entrambe le resine, alla totale eliminazione del pirimetanil, dell'imazalil e del dicofol, mentre per gli altri principi attivi le riduzioni sono marginali; ciò significa che il trattamento con le resine cationiche forti conduce a risultati importanti solo su quelle molecole che si prestano allo scambio con il gruppo acido della resina stessa.

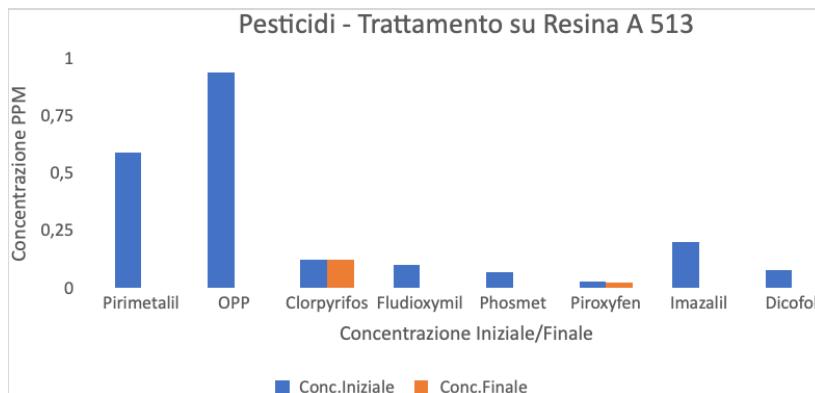
Risultati estremamente significativi sono stati ottenuti con le resine anioniche A510 e A513; esse determinano una riduzione del contenuto totale del carico inquinante di circa il 65%. E' utile evidenziare che si verifica una ritenzione totale di molti dei principi attivi quali OPP, fludioxymil, phosmet, dicofol ed imazalil, quest'ultimo in maggior misura per la resina A513.

	Pirimetanil	OPP	Cloroyrifos	Fludioxymil	Phosmet	Pyroxyfen	IMZ	Dicofol	Totale
<i>Start</i>	0,59	0,94	0,126	0,103	0,071	0,029	0,202	0,08	2,141
<i>A 510 1-2</i>	0,57	0	0,131	0	0	0,028	0,035	0	0,764
<i>A 510 3-6</i>	0,57	0	0,132	0	0	0,032	0,025	0	0,759
<i>A 510 7-12</i>	0,58	0	0,128	0	0	0,027	0,042	0	0,777
<i>A 510 13-16</i>	0,59	0	0,136	0	0	0,032	0,044	0	0,802
<i>Media</i>	0,58	0,00	0,13	0,00	0,00	0,030	0,037	0,00	0,78
<i>Riduz. %</i>	1,91	100,00	-4,27	100,00	100,00	-2,16	81,50	100,00	63,70

	Pirimetanil	OPP	Cloroyrifos	Fludioxymil	Phosmet	Pyroxyfen	IMZ	Dicofol	Totale
<i>Start</i>	0,59	0,94	0,126	0,103	0,071	0,029	0,202	0,08	2,141
<i>A 513 1-2</i>	0,57	0	0,150	0	0	0,027	0	0	0,747
<i>A 513 3-6</i>	0,60	0	0,135	0	0	0,028	0	0	0,763
<i>A 513 7-12</i>	0,56	0	0,128	0	0	0,028	0	0	0,716
<i>A 513 13-16</i>	0,59	0	0,130	0	0	0,030	0	0	0,75
<i>Media</i>	0,579	0,000	0,133	0,000	0,000	0,028	0,000	0,000	0,740
<i>Riduz. %</i>	1,907	100,000	-5,556	100,000	100,000	2,155	100,000	100,000	65,431

tali risultati vengono rappresentati graficamente:





In sintesi, le resine cationiche forti trattengono completamente tre principi attivi, mentre le resine anioniche forti ne eliminano totalmente cinque (di cui due comuni alle cationiche); ad essere totalmente esclusi dalla ritenzione sono solo due pesticidi, ovvero il chlorpyrifos ed il pyroxyfen, i quali hanno una struttura praticamente apolare e quindi senza alcuna possibilità di interagire con i gruppi funzionali carichi delle resine. In particolare il chlorpyrifos è stato bandito dalla commercializzazione e dall'uso a partire dal 2020 per cui in breve tempo non dovrebbe più porsi il problema della sua eliminazione, mentre resta in piedi il problema del pyroxyfen e di altri eventuali principi attivi non polari.

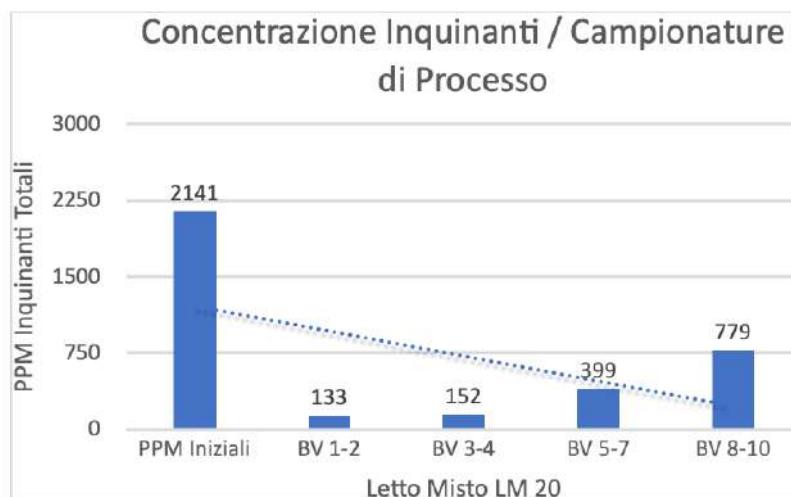
Conclusa la predetta sperimentazione, sono state condotte ulteriori prove trattando l'olio essenziale in sequenza su entrambi i tipi di resina in modo da compendiare e mediare le due attività per arrivare al quasi totale disinquinamento. Alternativamente si potrebbe ipotizzare la formazione di un "letto misto" contenente le due resine in forma già attivata, mescolate insieme in modo accurato, sul quale fare passare l'olio essenziale con l'obiettivo di ottenere in un unico trattamento l'auspicabile risultato del disinquinamento.

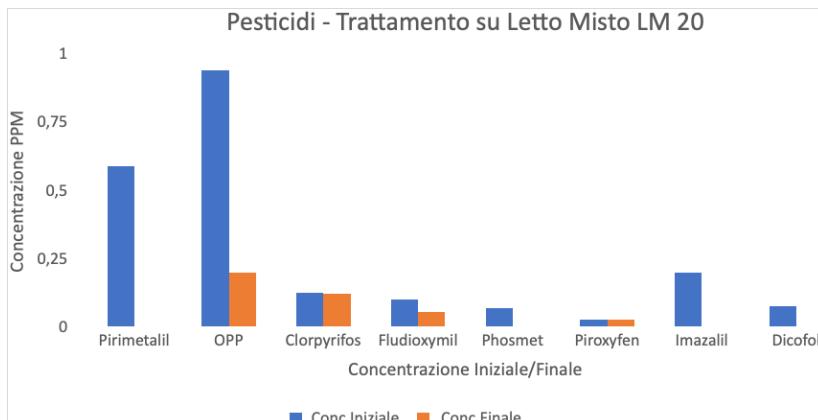
Nel caso della attività svolta con il "letto misto", si è provveduto ad attivare e sciacquare singolarmente le due resine che poi sono state mescolate intimamente in proporzione del 60% di cationica e 40% di anionica. Il motivo deriva dalle concomitanti determinazioni analitiche sugli oli essenziali trattati che indicano che le resine cationiche sono meno "invasive" nei confronti dell'analitica base dell'olio di partenza; quindi una colonna è

stata caricata con lo stesso volume delle prove precedenti (ml 120) di resine mescolate e si è alimentato l'olio START. Si è deciso di alimentare solo 10 BV totali che comunque corrispondono a circa 14 BV sulla porzione di resina cationica e circa 20 BV su quella anionica. Il flusso utilizzato è stato sempre di 2,5 BV/h. I risultati sono riportati nella tabella seguente:

	Pirimetanil	OPP	Cloroyrifos	Fludioxymil	Phosmet	Pyroxyfen	IMZ	Dicofol	Totale
Start	0,59	0,94	0,126	0,103	0,071	0,029	0,202	0,08	2,141
LM 20 1-2	0	0	0,105	0	0	0,028	0	0	0,133
LM 20 3-4	0	0	0,125	0	0	0,027	0	0	0,152
LM 20 5-7	0	0,15	0,131	0,085	0	0,033	0	0	0,399
LM 20 8-10	0	0,52	0,126	0,104	0	0,029	0	0	0,779
Media	0,000	0,201	0,123	0,057	0,000	0,030	0,000	0,000	0,399
Rid % su start	100.000	78.617	2,302	44,951	100.000	-2,069	100.000	100.000	81.364

Con tale sistema a letto misto (LM 20), è stata ottenuta una riduzione superiore all'80% del carico inquinante iniziale riferita al totale dei 10 BV eluiti; infatti fino al 4-5 BV la riduzione era molto maggiore, pari a circa il 94%. A partire dal quinto BV è stata evidenziata la presenza dell'OPP e del fludioxomil che invece, in precedenza, erano completamente eliminati dalle resine anioniche. Gli inquinanti pirimetanil, phosmet, imazalil e dicofol vengono totalmente trattenuti; si evidenzia, ovviamente, la presenza a partire già dall'inizio del trattamento sia del chlorpirifos che del pyroxyfen, i quali, come già visto in precedenza nello studio analitico sulle singole resine, non vengono mai trattenuti a causa della loro formula di struttura non polare. Risulta quindi evidente che il sistema a letto misto funziona ma deve essere alimentato con pochi BV perché ci si deve riferire alla quantità effettiva di resina funzionale di ciascun tipo presente nella mescolanza.





Infine, è stato effettuato un trattamento combinato usando una membrana ceramica da nanofiltrazione e una resina funzionalizzata.

L'idea a monte di tale trattamento è stata quella di verificare se un risultato potesse essere ottenuto in base alle caratteristiche dimensionali delle molecole, attraverso, quindi, un processo esclusivamente fisico; le membrane da nanofiltrazione, caratterizzate da un cut-off molecolare nominale da 200 Dalton o poco superiore, possono costituire una barriera fisica, e quindi trattenere i principi attivi dalla parte del ritenuto. Ovviamente il meccanismo di separazione della nanofiltrazione non dipende esclusivamente dal cut-off molecolare, ma anche da interazioni di tipo elettrostatico fra la molecola del principio attivo e il materiale con cui la membrana è costruita. Ovviamente ci si dovranno aspettare interazioni anche con le sostanze costituenti l'olio, specialmente con quelle più pesanti che costituiscono il cosiddetto residuo fisso o residuo non volatile; ovviamente, a priori non è possibile stabilire come le sostanze ossigenate dell'olio (aldeidi, esteri, alcoolli) così importanti per il bouquet caratteristico dell'essenza si comporteranno rispetto alla membrana. Per minimizzare eventuali danni organolettici o problematiche relative alla composizione chimica, è stato stabilito di trattare con le resine solo il ritenuto della nanofiltrazione che, dopo il trattamento su resina, sarà riunito al permeato della stessa. In altre parole, l'idea è di verificare se dalla membrana è possibile ottenere un permeato esente da pesticidi e trattare con le resine solo il ritenuto che poi sarà riunito al permeato per riformare l'olio essenziale auspicabilmente disinquinato.

Il materiale da utilizzare per la membrana da NF pone un problema poiché l'olio essenziale è costituito per quasi l'85% da d-limonene, un idrocarburo ciclico fortemente aggressivo verso molti dei materiali polimerici in uso. Il PAN (poliacrilonitrile) o il PES (polietersulfone) potrebbero resistere all'olio essenziale; sarebbero state però necessarie prove di verifica della loro resistenza nell'ambiente di utilizzo per cui è stato stabilito di utilizzare una membrana in materiale ceramica, sicuramente non soggetta a questo tipo di aggressione chimica.

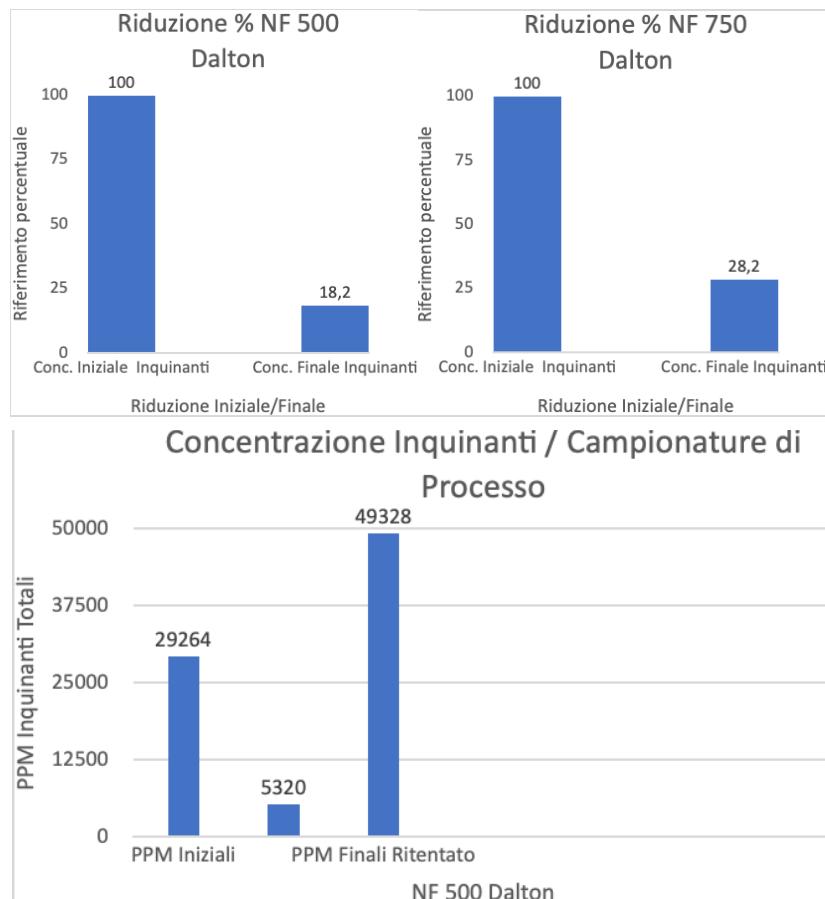
Le membrane ceramiche hanno prodotto flussi di permeato bassi; i controlli sulle frazioni di permeato prodotte hanno dimostrato come queste risultano abbastanza diverse dal feed, sia dal punto di vista organolettico che analitico. In particolare, i campioni di permeato risultano avere un diverso aroma ed un contenuto in colore ridotto rispetto all'alimento, a testimonianza del fatto che una buona parte dei carotenoidi che costituiscono il colore giallo paglierino dell'olio vengono ritenute. L'analisi gascromatografica sui campioni di permeato denota una diminuzione dal 5 al 10% di alcuni componenti della frazione volatile (alcoli, esteri, aldeidi) e una diminuzione dal 10 al 50% di alcuni componenti della frazione più pesante.

Per questa tipologia di prove è stato modificato il precedente "olio modello", sia per allargare lo spettro dei principi attivi passibili di reattività con il sistema sia per avere una carico inquinante complessivo maggiore. L'olio è stato trattato su due membrane disponibili (NMWCO = 500 e 750 Dalton rispettivamente) ed è stato stabilito di raccogliere, come permeato, un volume pari esattamente il 50% del feed.

Nella tabella seguente sono riportati i dati delle prove effettuate.

<i>NF 500 Dalton</i>	Buprofezin	Fenamiphos	Fenpropratin	Fenpyroximate	Imazalil	Metalaxyl	Pyrimetanil	Pyriproxyfen	TBZ	Totale
<i>Feed</i>	0,275	0,100	0,150	0,205	9,460	0,155	18,025	0,154	0,740	29,264
<i>Permeate</i>	0,255	0	0	0,08	1,47	0,12	3,249	0,146	0	5,32
<i>Riduzione %</i>	7,3	100,0	100,0	61,0	84,5	22,6	82,0	5,2	100,0	81,8
<i>Ritentate</i>	0,286	0,186	0,277	0,296	16,81	0,21	29,6	0,213	1,45	49,328
<i>Incremento %</i>	104	186	184,67	144,39	177,70	135,48	164,22	138,31	195,95	168,6
<i>NF 750 Dalton</i>	Buprofezin	Fenamiphos	Fenpropratin	Fenpyroximate	Imazalil	Metalaxyl	Pyrimetanil	Pyriproxyfen	TBZ	Totale
<i>Feed</i>	0,275	0,100	0,150	0,205	9,460	0,155	18,025	0,154	0,740	29,264
<i>Permeate</i>	0,275	0	0	0,110	1,9	0,155	5,6	0,153	0,06	8,253
<i>Riduzione %</i>	0,0	100,0	100,0	46,3	79,9	0,0	68,9	0,6	91,9	71,8
<i>Ritentate</i>	0,265	0,160	0,245	0,237	14,300	0,170	25,060	0,186	1,230	41,853
<i>Incremento %</i>	96,36	160,00	163,33	115,61	151,16	109,68	139,03	120,78	166,22	143,02

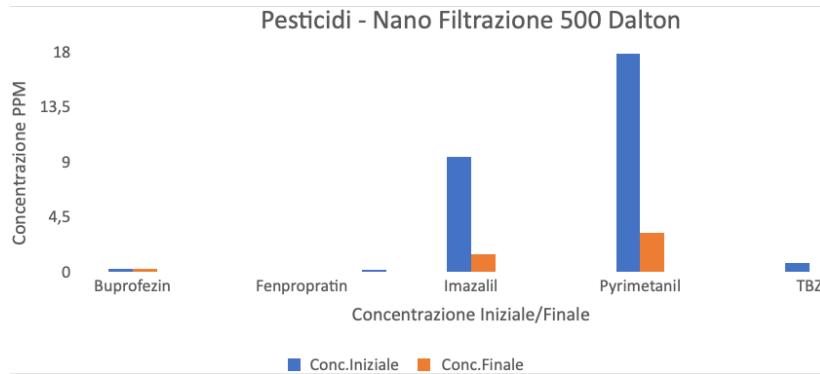
Nel trattamento su membrana da 500 Dalton, a fronte delle iniziali 29.264 ppm di inquinanti, si ottiene una riduzione nel permeato pari all'81,8%, a cui corrisponde un contemporaneo incremento della concentrazione sul ritentato del 168,6% rispetto a quanto contenuto nel feed. Sono stati ottenuti risultati leggermente inferiori nel caso del trattamento su membrana da 750 Dalton, dove la riduzione sul permeato scende al 71,8% e di conseguenza l'incremento sul ritentato si ferma al 143,02%. Nelle figure seguenti vengono illustrati i risultati ottenuti.



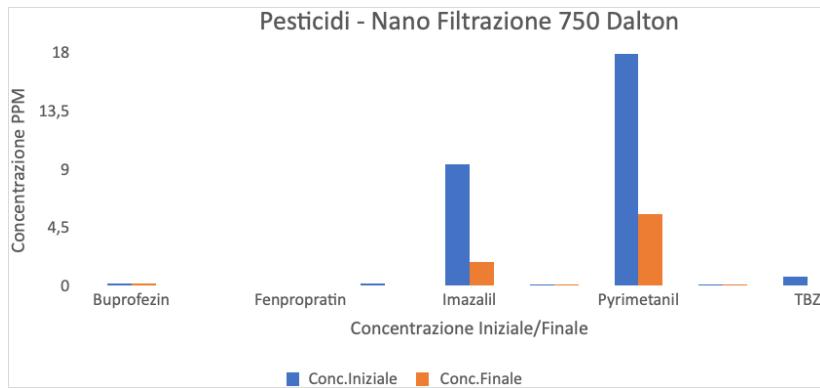
Appare quindi evidente che il frazionamento dei pesticidi nel caso della membrana da 500 Dalton avviene nell'ordine di una percentuale del 18,2% residuale nella fase del permeato (pari a 5.320 ppm), contro un incremento nella fase del ritentato che raggiunge la concentrazione di 49.328 ppm. Nel contempo, nel caso della membrana da 750 Dalton, il cut off più elevato fa sì

che la concentrazione sul permeato sia maggiore e contemporaneamente si registra una minore concentrazione sul ritentato, pari a 41.853 ppm.

Per quanto riguarda invece il dettaglio dei singoli pesticidi, si evidenzia che solo su 3 inquinanti (fenamiphos, fenpropratin e TBZ) non si riscontra traccia nel permeato, mentre gli altri vengono diffusi in varie concentrazioni.



Lo stesso risultato si riscontra anche nel caso della membrana più larga, dove tuttavia comincia a comparire il TBZ ed in genere si verifica una diffusa maggiore concentrazione nel permeato di tutti i principi attivi



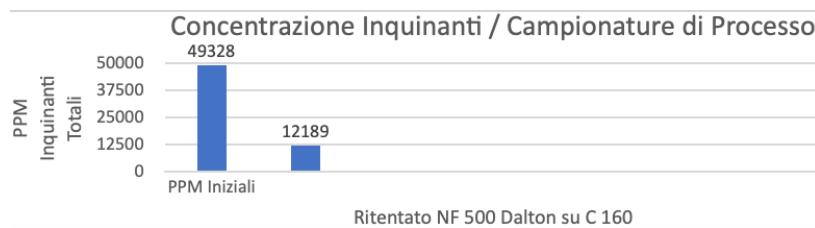
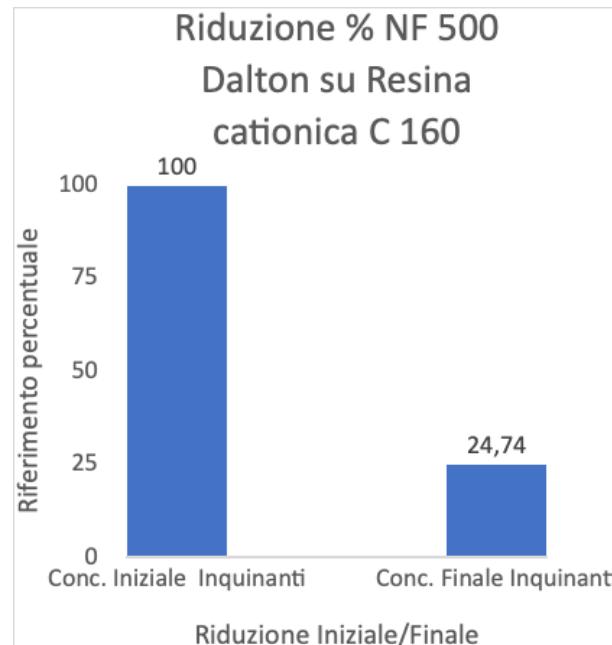
Nel passaggio successivo il ritentato è stato alimentato su una resina funzionalizzata fra quelle già scelte in precedenza; rispetto alle prove precedenti è stato utilizzato un carico inquinante di gran lunga maggiore. Era pertanto necessario preservare il più possibile la parte analitica di base dell'olio e anche la colorazione gialla intensa che caratterizzava il ritentato. Sono state pertanto operate le seguenti scelte:

- Utilizzo di una resina cationica (C160) che offre garanzie di un impatto quasi nullo sul contenuto delle fasi ossigenate e un generico comportamento "indifferenti" per il colore dell'olio. Inoltre la elevata concentrazione di pyrimetanil, pesticida sensibile alla interazione con le resine cationiche, orienta per tale soluzione.
- Impiego di una coppia "Ciclo Totale/Flusso orario" più conservativa, considerato l'elevato carico inquinante; invece di procedere con 14 BV ed un flusso orario pari a 2,5 o 4,0 BV, è stato scelto di alimentare la colonna con 7 BV ad una velocità di flusso di 1,5 BV.
- Utilizzo delle stesse colonne in vetro precedentemente utilizzate con la stessa carica di ml 120 di resina.

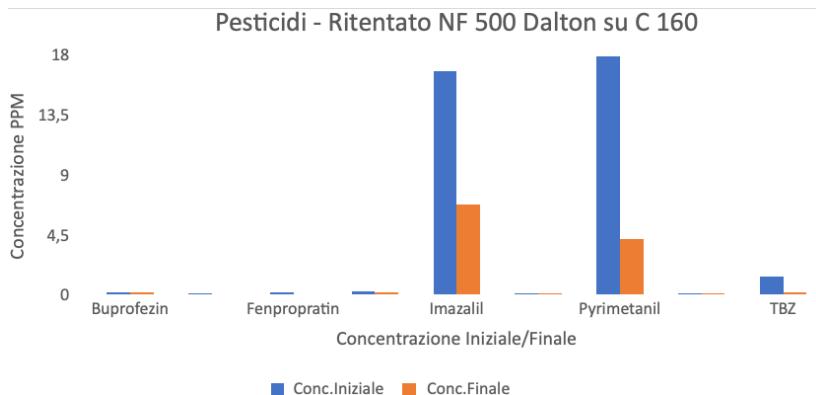
La prova è stata effettuata secondo le modalità sopra descritte e il ritentato NF finale trattato sulla resina C160 ha mostrato le variazioni del carico di pesticidi riassunti nella tabella seguente:

Pesticidi	Conc. Iniziale	Conc. Finale
<i>Buprofezin</i>	0,286	0,255
<i>Fenamiphos</i>	0,186	0
<i>Fenpropratin</i>	0,277	0
<i>Fenpyroximate</i>	0,296	0,248
<i>Imazalil</i>	16,81	6,81
<i>Metalaxil</i>	0,21	0,18
<i>Pyrimetanil</i>	29,6	4,25
<i>Pyroxypafen</i>	0,213	0,215
<i>TBZ</i>	1,45	0,25

Come si può notare, dopo il trattamento su resina cationica C160, i 49.328 ppm di inquinanti totali, si riducono a 12.189 ppm, come mostrato nella sottostante figura:



Analizzando in dettaglio le singole ritenzioni per pesticida, sono state evidenziate riduzioni rilevanti, ma non è stato possibile azzerare il contenuto di pyrimetanil, probabilmente a causa della elevatissima concentrazione di partenza. D'altra parte mantenere condizioni operative ancora più ridotte, ovvero modificare ancora al ribasso sia il ciclo totale che il flusso orario, non è sembrato utile in funzione di una eventuale industrializzazione.



Avendo a disposizione entrambe le analisi multiresiduali delle fasi (permeato NF e Ritentato NF trattato su C160) è stato “ricostruito” l’olio di limone che presenta una colorazione analoga a quella iniziale e dati analitici modificati; per quanto riguarda i risultati ottenuti sulla riduzione dei pesticidi in relazione al feed, questi vengono riportati nella seguente tabella:

Combinato NF 500 + C 160	Fenamiphos	Fenpropratin	Fenpyroximate	Imazalil	Metalaxyl	Pyrimetanil	Pyriproxyfen	TBZ	Totale
<i>Feed</i>	0,100	0,150	0,205	9,460	0,155	18,025	0,154	0,740	29,264
<i>Trattato combinato Totale</i>	0	0	0,164	4,14	0,15	3,74	0,18	0,125	8,754
<i>Riduzione% effettuata</i>	100,00	100,00	20,00	56,24	3,23	79,25	-16,88	83,11	70,09

Dai dati si evidenzia che il trattamento combinato (membrana) determina una riduzione sostanziale dei pesticidi del 70%, espressa da riduzioni dei singoli componenti piuttosto che da una vera e propria eliminazione di sostanze attive.

In conclusione, il sistema combinato sopra illustrato sembra essere troppo complesso per un trasferimento a livello industriale soprattutto considerando che la riduzione del carico inquinante non è risolutiva. In tal senso il precedente sistema a ”letto misto” ha fornito risultati decisamente migliori con la riduzione quasi totale dei pesticidi presenti (riduzione del 93% circa fino al 10 BV) con la totale eliminazione di 5 dei 7 pesticidi analizzati. In questo senso sembra fattibile ipotizzare una industrializzazione di questo sistema, pur considerando che le resine utilizzate non saranno rigenerabili e dovranno essere sostituite con resine nuove ad ogni nuovo impiego.

12. Trattamenti naturali per la depurazione delle acque reflue agrumarie

1. Premessa

Le colture agrumicole sono tra le più diffuse al mondo, con una produzione mondiale, nella stagione 2021/2022, di 158,5 milioni di tonnellate (WCO, 2022). Circa il 20% di tale produzione è destinato alla trasformazione industriale per l'estrazione, principalmente, di succhi ed oli essenziali (Zema et al., 2019).

Il processo di estrazione origina ingenti volumi di reflui, fino a 17 m³ per tonnellata di frutta trasformata (Di Trapani et al., 2019), caratterizzati da: un'elevata variabilità delle portate (stazionale, settimanale e giornaliera) e della qualità (in funzione della tipologia di impianto adottato e della fase di lavorazione); valori di pH tendenzialmente acidi (Lucia et al., 2022); elevata conducibilità elettrica; elevato carico organico (dell'ordine di 12.000 g di COD per tonnellata di frutto lavorato) (Tamburino et al., 2007); concentrazioni variabili di oli essenziali (in gran parte d-limonene); limitata concentrazione di nutrienti (azoto e fosforo) (Zema et al., 2012).

Tali caratteristiche sono in grado di determinare un'alterazione del metabolismo batterico provocando, conseguentemente, rilevanti problemi tecnico-gestionali nel trattamento depurativo più diffuso, rappresentato da impianti biologici intensivi. Per superare tali problematiche, trovano un limitato impiego, i trattamenti intensivi di tipo fisico e/o chimico (chiari-flocculazione, concentrazione per evaporazione, ecc.) (Zema et al., 2019). Tuttavia, il trattamento dei reflui con sistemi intensivi può influire negativamente sul bilancio economico dell'azienda, specialmente se di piccole dimensioni, a causa del costoso investimento iniziale, degli alti costi operativi e di manutenzione e degli elevati fabbisogni energetici ($>2 \text{ kWh kg COD}^{-1}$).

Una valida alternativa potrebbe essere rappresentata dai sistemi di trattamento naturale che associano una semplicità ed economicità gestionale con un'elevata efficienza ed affidabilità in diverse condizioni operative (Cirelli et al., 2012).

Al fine di valutarne le reali potenzialità applicative nel trattamento dei reflui agrumari, è stata condotta, nell'ambito del pro-

getto MEDFRUIT, un'attività sperimentale presso l'impianto di lagunaggio a servizio dell'azienda di trasformazione agrumaria ORTOGEL S.p.A., ubicata nella zona industriale di Caltagirone (37°14'45" N, 14°33'52" E), e l'impianto di fitodepurazione a scala pilota realizzato in prossimità dell'impianto di lagunaggio e finalizzato all'affinamento di una porzione dei reflui trattati dall'impianto stesso.

2. Impianti di trattamento sperimentali

2.1 Stagni di lagunaggio

I reflui prodotti dal processo di trasformazione agrumaria, svolto nello stabilimento dell'ORTOGEL S.p.A., subiscono un trattamento primario e secondario in un impianto di lagunaggio costituito da 3 stagni aerati denominati S1, S2 ed S3 (Fig. 1) aventi volumi utili, rispettivamente, di circa 10.900 m³, 10.900 m³ e 20.000 m³.

Gli invasi, realizzati in terra ed impermeabilizzati con un telo in PE termosaldato, sono caratterizzati da un tirante idraulico massimo di circa 7 m. L'aerazione è assicurata da aeratori galleggianti di potenza elettrica pari a 15 kW ciascuno (Fig. 2). Gli aeratori funzionano solo nelle ore notturne o nel fine settimana; l'alimentazione elettrica degli aeratori viene regolata in modo da massimizzare il rendimento di trasferimento dell'ossigeno nello strato superficiale aerobico ed evitando lo sviluppo di esalazioni maleodoranti. Durante le ore diurne è normalmente sospesa l'aerazione delle acque reflue presenti all'interno dei serbatoi al fine di evitare che, durante il passaggio delle acque reflue nei diversi serbatoi o alla sezione finale dell'impianto di trattamento, si verifichino fenomeni di trascinamento del fango biologico.



Fig. 1. Sistema di lagunaggio a servizio dell'azienda ORTOGEL s.p.a. (Caltagirone, Catania) costituito da 3 stagni aerati (S1, S2, S3)



Fig. 2. Serbatoio S3 a servizio dell'azienda ORTOGEL s.p.a. (Caltagirone, Catania) nel quale risultano installati quattro aeratori galleggianti.

Nel serbatoio S1 (Fig. 3) vengono convogliate le acque reflue con elevate concentrazioni di sostanza organica ed oli essenziali mentre, nel serbatoio S2, vengono immessi i reflui con una minore concentrazione di sostanza organica.

Generalmente le acque reflue, dopo un opportuno tempo di detenzione, vengono fatte confluire dal serbatoio S2 al serbatoio S3, mentre il passaggio dei reflui da S1 a S2 avviene solo dopo lunghi tempi di detenzione necessari per l'innocuizzazione degli oli essenziali e l'abbattimento del carico organico. Occasionalmente, le acque reflue dello stabilimento ORTOGEL con una ridotta concentrazione di sostanza organica e oli essenziali vengono immesse in S3 anziché in S2.



Fig. 3. Serbatoio S1, dell'impianto di lagunaggio a servizio dell'azienda ORTOGEL s.p.a. (Caltagirone, Catania), nel quale vengono accumulate le acque reflue con elevata concentrazione di sostanza organica ed oli essenziali.

L'effluente dell'invaso S3 viene convogliato in una vasca di circa 800 m³. Tale vasca è dotata di un aeratore al fine di assicurare un'idonea ossigenazione del refluo ed un contatto ottimale tra lo stesso e l'eventuale calce sversata nel medesimo al fine di una sua correzione del pH. La suddetta vasca, con elevati dosaggi di calce, può fungere da chiariflocculatore o, in alternativa, ricircolando il fango, può funzionare come fase di trattamento a fanghi attivi. In seguito le acque vengono trattate da due filtri percolatori il cui effluente viene convogliato in un secondo sedimentatore e da questo, in serie, ad una vasca di ossidazione finale, un sedimentatore finale ed infine allo scarico consortile (Fig. 4). I fanghi di supero prodotti dal processo biologico eseguito all'interno delle vasche sopra descritte sono avviati agli invasi aerati al fine della stabilizzazione del pH e dei nutrienti.

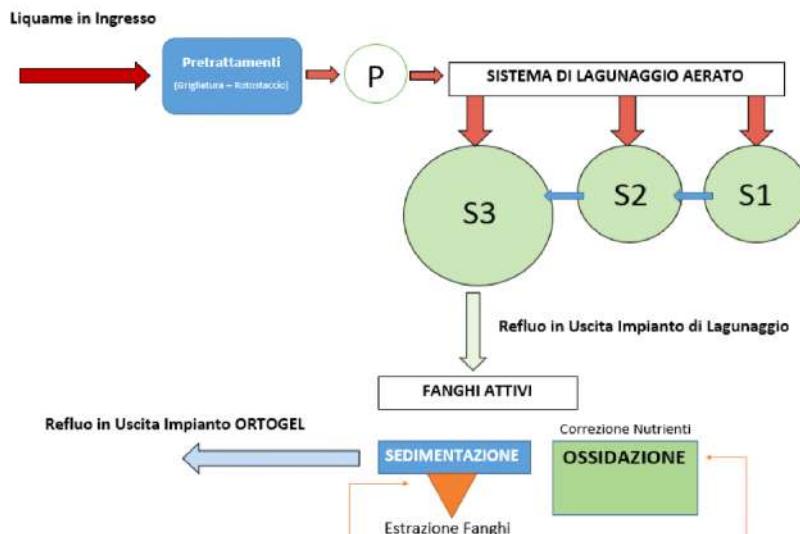


Fig. 4. Schema dell'impianto di trattamento dei reflui a servizio dell'azienda ORTOGEL s.p.a. (Caltagirone, Catania)

2.2 Impianto di fitodepurazione multistadio a scala pilota

L'impianto di fitodepurazione a scala pilota esegue il trattamento terziario di una porzione, pari a circa 8-10 m³/giorno, delle acque reflue agrumarie accumulate nel bacino di lagunaggio aerato S3.

L'impianto a scala pilota, realizzato in prossimità degli stagni di lagunaggio, è costituito da un letto a flusso sub-superficiale orizzontale (HF), seguito da un letto filtrante a flusso sub-superficiale verticale (VF) ed un ulteriore bacino di fitodepurazione a flusso superficiale (FWS) (Fig. 5). La superficie di ciascun letto filtrante (HF ed VF) è pari a circa 50 m² mentre quella della vasca a flusso superficiale è di circa 90 m².



Fig. 5: Vista satellitare dell'impianto di fitodepurazione a scala pilota per l'affinamento di una porzione dei reflui prodotti dallo stabilimento ORTOGEL

Le acque reflue vengono convogliate al letto di fitodepurazione HF per mezzo di una pompa sommersa installata nella sezione di uscita del bacino di lagunaggio S3. Tale pompa è collegata ad un temporizzatore che impone cicli di azionamento di pochi minuti ogni ora.

Le acque reflue vengono immesse in testa al letto di fitodepurazione HF mediante una tubazione di distribuzione in PEBD, del diametro di 50 mm, posta trasversalmente alla direzione del flusso. Tale tubazione presenta, lungo tutta la sua lunghezza, una

serie di staffe in modo tale da permettere un'omogenea distribuzione del refluo in tutta la sezione del letto ed evitare il più possibile i fenomeni di cortocircuitazione idraulica. Un'analogia tubazione trasversale, del diametro di 50 mm fessurata per tutta la sua lunghezza, posta sul fondo del letto nella sua sezione terminale, raccoglie le acque reflue che vengono poi convogliate al pozetto di uscita.

Il fondo e le sponde della vasca sono stati impermeabilizzati mediante l'apposizione di una guaina in PVC posata in opera tra due teli di tessuto non tessuto.

Il letto di inerti (Fig. 6), vegetato con *Phragmites australis*, è costituito da un primo sottile strato di materiale vagliato proveniente dagli scavi, posto a diretto contatto con il telo di tessuto non tessuto al fine di salvaguardare la sottostante guaina, ed un secondo strato di pietrisco lavico avente una dimensione granulometrica costante pari a circa 8-10 mm. Nelle sezioni di ingresso e di uscita è stato posto del pietrame lavico con una dimensione granulometrica grossolana (80-100 mm) al fine di evitare fenomeni di intasamento e favorire una distribuzione omogenea del liquame.

Nel pozetto di uscita è presente una tubazione in PEBD la cui quota viene regolata manualmente, tramite una curva a 90°, al fine di poter variare il livello idrico all'interno del letto filtrante. Da tale pozetto le acque trattate vengono convogliate ad una vasca di accumulo in calcestruzzo, della capacità di 10 m³, che costituisce il serbatoio di carico del successivo letto di fitodepurazione VF.



Fig. 6: Letto di fitodepurazione a flusso sub-superficiale orizzontale (HF) per l'affinamento di una porzione dei reflui prodotti dallo stabilimento ORTOGEL

In tale serbatoio è stata installata un'elettropompa sommersa per l'alimentazione discontinua del letto di fitodepurazione VF, che presenta una larghezza di circa 5 m ed una lunghezza di circa 10 m.

Per la realizzazione del mezzo filtrante sono stati impiegati, procedendo dalla superficie verso il fondo del letto, i seguenti materiali: ghiaia 0-5 mm (5 cm), sabbia lavica (10 mm), ghiaia 0-5 mm (15 cm), ghiaia 5-10 mm (15 cm), ghiaia 10-15 mm (15 cm), ghiaia 25-40 mm (40 cm).

Nella vasca VF (Fig. 7) i liquami vengono immessi dall'alto mediante tubazioni in PEBD forate (fori di 25 mm e interasse 500 mm) del diametro di 40 mm che distribuiscono i reflui sull'intera superficie del letto. In corrispondenza di ciascun foro di distribuzione del refluo è stata posizionata una mattonella per evitare la formazione di canali di erosione sulla superficie filtrante.

Il sistema di drenaggio è costituito da una tubazione drenante del tipo DN 50 mm innestata su una T 90°, e su tre tubazioni DN 50 mm poste ad un'interdistanza di circa 1,50 m. Sul fondo del letto sono altresì collocate quattro tubazioni di aerazione in PVC corrugato flessibile, del diametro nominale di 50 mm, con fessure drenanti realizzate perpendicolarmente all'asse del tubo.

Anche questo letto di fitodepurazione è stato vegetato con *Phragmites australis*.



Fig. 7: Letto di fitodepurazione a flusso sub-superficiale verticale (VF) per l'affinamento di una porzione dei reflui prodotti dallo stabilimento ORTOGEL

Le acque in uscita da VF vengono convogliate alla vasca a flusso superficiale che presenta una larghezza di circa 5 m ed una lunghezza di circa 10 m. Il tirante idrico all'interno della vasca è pari a circa 70 cm.

Le acque reflue vengono immesse nel bacino di fitodepurazione mediante una tubazione in PEBD del DN 40 mm posta nella sezione di ingresso. Un'analoga tubazione in PEBD, del diametro di 40 mm, posta circa 5 cm al di sotto del pelo libero nella sua sezione terminale, raccoglie le acque reflue trattate che vengono poi convogliate al pozetto di uscita. In tale pozetto è stato installato un sistema di regolazione del livello idrico, simile a quello sopra descritto per il letto HF ed una pompa che rilancia le acque reflue trattate nel bacino S3.

Nella sezione terminale del bacino di fitodepurazione, per una lunghezza di circa 1,5 m, è stata collocato del pietrisco lavico, di dimensione granulometrica pari a circa 0-5 mm, con funzione di abbattimento degli eventuali SST presenti nel refluo. Su tale materiale inerte sono stati posti a dimora rizomi di *Phragmites australis*. Al fine di migliorare le capacità di filtrazione del sistema ed aumentare la superficie di attecchimento dei microrganismi artefici della degradazione della sostanza organica, è stata installata, in prossimità della sezione terminale del sistema FWS, una struttura galleggiante con tubi in PVC sulla quale sono state poste a dimora piante di *Typha latifolia* (Fig. 8).



Fig. 8: Vasca di fitodepurazione a flusso superficiale (FWS) per l'affinamento di una porzione dei reflui prodotti dallo stabilimento ORTOGEL, con struttura galleggiante in tubi di PVC vegetata con piante di *Typha latifolia*.

L'effluente del sistema FWS viene scaricato nel serbatoio S3 e parzialmente ricircolato in testa ad HF (circa 20% della portata effluente). Nelle tubazioni di scarico e ricircolo, sono state installate valvole e contatori volumetrici per, rispettivamente, regolare e verificare i volumi idrici ricircolati e scaricati.

3. Metodologia

3.1 Acque reflue

Le attività sperimentali hanno previsto l'esecuzione di campionamenti, con frequenza variabile, delle acque reflue in ingresso ed in uscita dai singoli stadi di trattamento di lagunaggio e fittodepurazione (Fig. 9): Serbatoio S2; Serbatoio S3; Uscita HF; Uscita VF; Uscita FWS.



Fig. 9: Punti di campionamento delle acque reflue in corrispondenza dell'ingresso all'invaso S2 e dell'uscita dell'invaso S3, del letto HF, del letto VF e della vasca FWS.

Sui campioni di reflui, prelevati da giugno 2020 a settembre 2022, sono stati determinati analiticamente, utilizzando le metodiche APHA (2012), i seguenti parametri chimico-fisici e microbiologici: pH; colore; odore; materiali grossolani; solidi sospesi totali; BOD₅; COD; solfuri (come H₂S); solfiti (come SO₃); solfati (come SO₄); cloruri; fluoruri; fosforo totale (come P); azoto ammoniacale (come NH₄); azoto nitroso (come N); azoto nitrico (come N), azoto totale, saggio di tossicità acuta, *Escherichia coli*. Le analisi sono state condotte presso il Laboratorio di Igiene Ambientale e degli Alimenti – LIAA ed il Laboratorio della sezione Idraulica e Territorio del Di3A dell'Università degli Studi di Catania.

Nei periodi in cui i bacini di lagunaggio sono stati gestiti in batch è stata eseguita una valutazione dell'efficienza del sistema secondo la seguente formula:

$$\eta (\%) = [(Li - Le) / Li] \times 100$$

dove Li è la concentrazione di un determinato parametro nelle acque reflue immesse nel bacino all'inizio del periodo di monitoraggio e Le è la concentrazione del medesimo parametro al termine del periodo di monitoraggio.

Per il sistema di fitodepurazione le efficienze di rimozione (E) dei diversi inquinanti monitorati sono state valutate applicando la seguente formula:

$$E = \frac{(C_{in} - C_{out})}{C_{in}} \times 100$$

dove C_{in} e C_{out} sono, rispettivamente, le concentrazioni del parametro rilevate in ingresso ed in uscita dal sistema.

I valori rilevati sono stati confrontati con i limiti imposti dalla Tabella 3, Parte terza, Allegato 5 al D.Lgs. 152/2006 e ss.mm. ii. per lo scarico in rete fognaria e su corpo idrico superficiale.

3.2 Flussi di CO₂

Le attività sperimentali hanno previsto il rilievo dei flussi di CO₂, dagli impianti di lagunaggio e di fitodepurazione delle acque reflue agrumarie ORTOGEL, con camera di accumulo accoppiata a misure meteorologiche. I rilievi sono stati eseguiti nei mesi di aprile, maggio giugno, luglio e settembre 2021 e nei mesi di maggio, giugno e novembre 2022.

L'utilizzo della camera di accumulo ha consentito di ottenere una misura del flusso di anidride carbonica (FCO₂) a livello dello specchio d'acqua libero dei sistemi di lagunaggio e della vasca FWS, e dalla superficie dei letti filtranti HF e VF. Mediante la camera di accumulo è stata misurata, in un breve intervallo di tempo, l'intensità della variazione di concentrazione di CO₂ al suo interno, per risalire a FCO₂.

Nelle indagini condotte presso l'impianto dell'ORTOGEL è stata utilizzata una *camera chiusa dinamica* (CDC) (Fig. 10), messa a punto dai ricercatori del Di3A in collaborazione con i ricercatori dell'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia,

Sezione di Catania, Osservatorio Etneo (INGV-OE). In tale camera, l'aria è soggetta ad una circolazione forzata tra la camera e l'analizzatore ad infrarossi (IRGA), che misura la concentrazione di CO_2 nel tempo. Per effettuare le misure è stata realizzata una superficie di appoggio della camera stabile e uniforme, per non andare incontro ad errori di misura dovuti a perdite d'aria fra la superficie e la camera. In questo modo, quando la camera è posizionata e viene chiusa, la concentrazione di CO_2 al suo interno inizia ad aumentare, a causa del rilascio di CO_2 dalla superficie sottostante e l'intensità dell'aumento di concentrazione è quindi proporzionale a FCO_2 .



Fig. 10: Camera chiusa dinamica, installata su una struttura galleggiante, utilizzata per il rilievo dei flussi di anidride carbonica dai bacini di lagunaggio e dalla vasca di fitodepurazione a flusso superficiale dell'ORTOGEL.

La concentrazione di CO_2 è stata misurata in continuo da un rilevatore ad infrarosso (IRGA) ed il flusso è stato calcolato applicando l'equazione di seguito riportata:

$$F = (C_f - C_i) V / \Delta t A$$

dove F è il flusso di CO_2 rivelato; C_i è la concentrazione iniziale del gas all'interno della camera di accumulo, C_f è la concentrazione finale del gas; V è il volume complessivo della camera, A è l'area della superficie occupata dallo strumento; Δt è l'intervallo di tempo della misurazione.

Per mantenere la pressione in equilibrio fra interno ed esterno della camera è stato installato uno sfiato. Inoltre, il corretto rimescolamento dell'aria all'interno della camera, è stato garantito da una ventola.

Il tempo di misurazione è stato di 45 minuti in ciascun punto monitorato. In tale intervallo di tempo, applicando l'approccio metodologico proposto da Rochette e Eriksen-Hamel (2008), sono stati prelevati tre campioni d'aria distinti, un campione

ogni 15 minuti. La misurazione dei flussi di CO₂ è stata eseguita in due punti differenti per ogni bacino di lagunaggio, in ingresso (punto 1 e 3) e in uscita (punto 2 e 4) (Fig. 11).



Fig.11: Posizioni (1, 2, 3 e 4) dei campionamenti con la camera di accumulo nei bacini di lagunaggio S2 ed S3 dell'ORTOGEL.

In ciascuna vasca di fitodepurazione il rilievo dei flussi di CO₂ è stato eseguito in un unico punto ubicato al centro della vasca. Nella vasca FWS è stata utilizzata la medesima struttura galleggiante utilizzata per gli stagni di lagunaggio, mentre nelle vasche HF e VF è stato interrato un colletto sul quale è stata inserita la camera di accumulo.

4. Risultati

4.1 Trattamento dei reflui agrumari

4.1.1 Bacini di lagunaggio

L'analisi dei risultati analitici ha evidenziato, nelle acque invase nei bacini S2 ed S3, un'ampia variabilità delle concentrazioni dei parametri chimico-fisici e microbiologici, strettamente dipendente dalle modalità gestionali dell'impianto di lagunaggio (in continuo e a batch) che sono variate nei seguenti periodi:

- Periodi di gestione in batch: da giugno 2020 ad ottobre 2020 (I° periodo in batch); da maggio 2021 a settembre 2021 (II°

- periodo in batch); da luglio 2022 a settembre 2022 (III° periodo in batch);
- Periodi di gestione in continuo: da novembre 2020 ad aprile 2021 (I° periodo in continuo); da ottobre 2021 a giugno 2022 (II° periodo in continuo).

Durante le fasi di gestione in batch i valori di pH sono risultati costantemente prossimi alla neutralità con una tendenza a valori moderatamente alcalini. Tali risultati sono stati probabilmente influenzati dalle microalghe, rilevate in elevate densità in entrambi i bacini indagati, che per lo svolgimento del processo fotosintetico hanno assorbito notevoli quantità di CO₂ dalle acque determinando un incremento del pH.

Nelle sottostanti Tabelle 1 e 2 vengono sintetizzati i risultati delle analisi chimico-fisiche e microbiologiche condotte sui campioni di acque reflue prelevati in S2 ed in S3 durante i tre distinti periodi di gestione in batch.

Tabella 1: Concentrazioni dei parametri rilevati nei reflui invasati nello stagno S2 all'inizio ed al termine dei periodi di gestione in batch

PARAMETRO	Unità di misura	I° periodo in batch		II° periodo in batch		III° periodo in batch	
		Inizio	Fine	Inizio	Fine	Inizio	Fine
pH	unità pH	7,6	7,9	7,8	7,9	7,5	8,1
Colore	Hanzen	<1:20	<1:20	<1:20	<1:20	<1:20	<1:20
Odore	-	no molestie	no molestie	no molestie	no molestie	no molestie	no molestie
Materiali grossolani	-	Assenti	Assenti	Assenti	Assenti	Assenti	Assenti
SST	mg/L	340	30	600	220	900	80
BOD ₅	mg/L	184	70	630	20	920	130
COD	mg/L	593	175	1.160	80	2.320	380
Solfuri (H ₂ S)	mg/L	8,00	<0,01	0,37	0,41	<0,01	<0,01
Solfiti (SO ₃)	mg/L	8,6	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Solfati (SO ₄)	mg/L	13	55	<1,8	17	12	67
Cloruri	mg/L	102	144	93	196	179	192
Fluoruri	mg/L	0,4	0,4	0,1	0,2	<0,18	<0,18
Fosforo totale	mg/L	5,9	5	6,1	7,5	6,1	7,5
Azoto ammoniacale	mg/L	14	56	39	14	7	4
Azoto nitroso	mg/L	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08
Azoto nitrico	mg/L	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
Azoto Totale	mg/L	73	64	43	20	18	10
Oli essenziali	mg/L	0,06	0,04	0,44	0,08	0,28	0,10
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti	% Inibizione	97	<11	97	74	94	73
<i>Escherichia coli</i>	UFC/100 mL	12.000	0	110	200	1.200	370

Tabella 2: Concentrazioni dei parametri rilevati nei reflui invasati nello stagno S3 all'inizio ed al termine dei periodi di gestione in batch

PARAMETRO	Unità di misura	I° periodo in batch		II° periodo in batch		III° periodo in batch	
		Inizio	Fine	Inizio	Fine	Inizio	Fine
pH	unità pH	8,5	8,3	7,7	7,5	7,6	8,1
Colore	Hanzen	<1:20	<1:20	<1:20	<1:20	<1:20	<1:20
Odore	-	no molestie	no molestie	no molestie	no molestie	no molestie	no molestie
Materiali grossolani	-	Assenti	Assenti	Assenti	Assenti	Assenti	Assenti
SST	mg/L	20	10	350	50	260	50
BOD ₅	mg/L	95	99	430	110	280	65
COD	mg/L	191	215	896	232	684	170
Solfuri (H ₂ S)	mg/L	<0,01	<0,01	0,09	<0,01	<0,01	<0,01
Solfiti (SO ₃)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Solfati (SO ₄)	mg/L	21	27	22	47	19	40
Cloruri	mg/L	117	133	98	<1	178	203
Fluoruri	mg/L	0,3	0,4	0,2	0,2	<0,18	<0,18
Fosforo totale	mg/L	7,1	6,0	5,8	7,2	4,2	3,4
Azoto ammoniacale	mg/L	<0,6	11	<0,6	<0,6	4,2	<0,6
Azoto nitroso	mg/L	<0,08	0,17	<0,08	<0,08	<0,08	0,02
Azoto nitrico	mg/L	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
Azoto Totale	mg/L	17	18	2	6	10	8
Oli essenziali	mg/L	0,01	0,03	0,12	0,20	0,24	0,05
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti	% Inibizione	<11	<11	<11	<11	95	<11
<i>Escherichia coli</i>	UFC/100 mL	71	70	0	0	21	110

Nel serbatoio S2, le concentrazioni di SST e sostanza organica, rilevate all'inizio di ciascuna fase di gestione in batch, sono risultate strettamente correlate ai volumi di reflui invasati: all'incremento dei volumi di acque reflue invasate, rilevato tra il primo ed il terzo periodo di gestione in batch, è corrisposto un incremento delle concentrazioni di SST, BOD₅ e COD che hanno raggiunto i valori massimi, rispettivamente, di 900, 920 e 2.320 mg/L all'inizio del terzo periodo di gestione in batch. Le efficienze medie di rimozione, rilevate per tali parametri, sono risultati pari a circa l'82%.

Tali efficienze si sono ridotte, nel serbatoio S3, a valori medi pari a circa il 72% per i SST, 49% per il BOD₅ e 46% per il COD. Le minori performances, rispetto al bacino S2, sono state determinate dalle minori concentrazioni rilevate all'inizio dei

periodi di gestione in batch che hanno raggiunto valori massimi pari a circa la metà di quelli rilevati in S3.

Le concentrazioni del fosforo totale hanno evidenziato un andamento piuttosto costante nell'arco dell'intero periodo d'indagine a causa dei valori, già prossimi alla concentrazione di background del sistema di trattamento naturale, rilevati nelle acque brute invasate.

Al contrario, nelle acque reflue provenienti dallo stabilimento di trasformazione dell'ORTOGEL S.p.A. sono state evidenziate, durante le fasi di gestione in batch dei bacini di lagunaggio, concentrazioni di azoto totale comprese tra 9 e 73 mg/L che sono state mediamente rimosse, nel bacino S2, del 37%, raggiungendo i valori caratteristici di background.

Al termine dei periodi di gestione in batch è stato evidenziato, per la totalità dei parametri analizzati, una compatibilità, delle acque invasate nel serbatoio S3, ai limiti imposti dal D.Lgs. 152/06 per lo scarico in rete fognaria. L'effluente di S3 è risultato compatibile anche ai limiti per lo scarico in corpo idrico superficiale ad eccezione dei parametri BOD₅ e COD che hanno costantemente evidenziato concentrazioni non conformi.

La variazione di gestione del sistema di lagunaggio, da batch a continuo, ha determinato, come ci si aspettava, un incremento delle concentrazioni medie della totalità dei parametri chimico-fisici e microbiologici (Tabella 3) a causa dell'immissione di reflui "freschi", con i valori più elevati rilevati nei periodi finali delle stagioni di trasformazione agrumaria, compresi tra febbraio ed aprile, durante i quali sono stati immessi maggiori volumi di reflui.

In particolare, nell'invaso S2 i valori di pH hanno evidenziato, per effetto dell'immissione di reflui freschi, una tendenza all'acidificazione nel corso dei periodi di gestione in continuo con valori compresi tra 4,9 (in prossimità della fine del II° periodo di gestione in continuo) e 7,5 (all'inizio della I° fase gestionale in continuo). Nelle acque invasate nel bacino S3, nel corso dei periodi di gestione in continuo, non sono stati rilevati processi di acidificazione evidenziando valori di pH compresi tra 7,3 e 8,5.

Tali valori sono stati determinati, probabilmente, dalla maggiore microflora algale presente in S3 che ha prodotto un incremento del pH per effetto dei processi di fotosintesi.

Nel bacino S2 sono stati rilevati saggi di tossicità acuta dei batteri bioluminescenti prossimi al 100% associati a valori di COD superiori ai 2.000 mg/L. Anche nel bacino S3, al termine dei periodi di gestione in continuo, si è assistito ad un forte incremento del saggio di tossicità fino a valori comparabili a quelli del bacino S2, nonostante le concentrazioni di COD siano risultate decisamente inferiori (valore massimo pari a 896 mg/L). Tale risultato è stato probabilmente determinato dall'incremento delle concentrazioni di oli essenziali (valori massimi di 0,67 e 0,41 mg/L, rispettivamente, in S3 ed in S2) che svolgono un'azione batteriostatica o battericida.

Tabella 3: Concentrazioni dei parametri rilevati nei reflui invasati negli stagni S2 e S3 all'inizio ed al termine dei periodi di gestione in continuo

PARAMETRO	Unità di misura	I° periodo in continuo				II° periodo in continuo			
		S2		S3		S2		S3	
		Inizio	Fine	Inizio	Fine	Inizio	Fine	Inizio	Fine
pH	unità pH	7,5	5,9	8,3	7,8	7,2	5,7	8,0	7,9
Colore	Hanzen	<1:20	<1:20	<1:20	<1:20	<1:20	<1:20	<1:20	<1:20
Odore	-	no molestie	no molestie	no molestie	no molestie	no molestie	no molestie	no molestie	no molestie
Materiali grossolani	-	Assenti	Assenti	Assenti	Assenti	Assenti	Assenti	Assenti	Assenti
SST	mg/L	800	400	57	480	420	920	21	230
BOD ₅	mg/L	885	630	123	288	140	1.123	60	291
COD	mg/L	1.560	1.920	288	896	288	2.320	112	632
Solfuri (H ₂ S)	mg/L	0,68	0,94	0,39	0,18	0,95	0,26	0,35	0,32
Solfiti (SO ₃)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Solfati (SO ₄)	mg/L	<1,8	167	<1,8	<1,8	13	78	48	9
Cloruri	mg/L	93	109	100	119	170	179	147	172
Fluoruri	mg/L	0,3	0,2	0,60	0,20	0,2	<0,18	<0,18	<0,18
Fosforo totale	mg/L	9,9	12,3	7,7	5,1	3,0	16,4	4,7	6,3
Azoto ammoniacale	mg/L	90	22	24	<0,6	0,10	14	4,0	<0,6
Azoto nitroso	mg/L	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	0,02
Azoto nitrico	mg/L	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	7,0	<0,20
Azoto Totale	mg/L	95	28	28	1	4	28	20	8
Oli essenziali	mg/L	0,04	0,88	0,05	0,24	0,20	0,67	0,10	0,41
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti	% Inibizione	98	99	<11	90	98	99	<11	96
Escherichia coli	UFC/100 mL	6.600	6	280	0	77.000	7.000	43	22

La gestione in continuo dell'impianto di lagunaggio ha determinato, per i parametri SST, BOD₅, COD e saggio di tossicità acuta con batteri bioluminescenti, una sensibile riduzione delle percentuali di campioni compatibili ai limiti normativi nazionali per lo scarico in fognatura ed in corpo idrico superficiale (Tabella 4). Le basse percentuali di campioni compatibili evidenziano la necessità di un trattamento dei reflui invasati.

Tabella 4. Percentuali di campioni, prelevati in uscita dal bacino di lagunaggio S3, nel primo e nel secondo periodo di gestione in continuo, conformi ai limiti imposti dal D.Lgs. 152/2006 per lo scarico in fognatura ed in corpo idrico superficiale delle acque reflue industriali.

	Limite scarico in fognatura D.Lgs. 152/06	% campioni conformi scarico in fognatura	Limite scarico in acque superficiali D.Lgs. 152/06	% campioni conformi scarico acque superficiali
pH	5,5 - 9,5		5,5 - 9,5	
I° continuo		100		100
II° continuo		100		100
Colore	non percett. dil. 1:40		non percett. dil. 1:20	
I° continuo		100		100
II° continuo		100		100
Odore	No molestie		No molestie	
I° continuo		100		100
II° continuo		100		100
Mat. Gross.	Assenti		Assenti	
I° continuo		100		100
II° continuo		100		100
SST	200 mg L ⁻¹		80 mg L ⁻¹	
I° continuo		29		0
II° continuo		20		67
BOD₅	250 mg L ⁻¹		40 mg L ⁻¹	
I° continuo		29		0
II° continuo		20		0
COD	500 mg L ⁻¹		160 mg L ⁻¹	
I° continuo		29		0
II° continuo		60		40
Solfuri	2 mg L ⁻¹		1 mg L ⁻¹	
I° continuo		100		100
II° continuo		100		100
Solfati	1.000 mg L ⁻¹		1.000 mg L ⁻¹	
I° continuo		100		100
II° continuo		100		100
Cloruri	1.200 mg L ⁻¹		1.200 mg L ⁻¹	
I° continuo		100		100
II° continuo		100		100
Fluoruri	12 mg L ⁻¹		6 mg L ⁻¹	
I° continuo		100		100
II° continuo		100		100
N amminiacale	30 mg L ⁻¹		15 mg L ⁻¹	
I° continuo		100		100
II° continuo		100		100
N nitroso	0,6 mg L ⁻¹		0,6 mg L ⁻¹	
I° continuo		100		100
II° continuo		100		100
N nitrico	30 mg L ⁻¹		20 mg L ⁻¹	
I° continuo		100		100
II° continuo		100		100
Fosforo Totale	10 mg L ⁻¹		10 mg L ⁻¹	
I° continuo		100		100
II° continuo		100		100
Tossicità acuta	-		50% Inibizione	
I° continuo				14
II° continuo				20
E. coli	5.000 UFC 100 mL ⁻¹		5.000 UFC 100 mL ⁻¹	
I° continuo		100		100
II° continuo		100		100

4.1.2 Impianto di fitodepurazione a scala pilota

Nella tabella 5 vengono riportate le concentrazioni medie e le relative deviazioni standard dei parametri rilevati nei campioni di acque reflue prelevati in ingresso ed in uscita da ogni stadio del trattamento di fitodepurazione nell'intero periodo d'indagine.

I risultati analitici evidenziano un'elevata variabilità qualitativa delle acque reflue immesse nel sistema di fitodepurazione a causa delle variabili modalità gestionali, da batch in continuo, dei bacini di lagunaggio. Tale variabilità qualitativa si riduce nell'effluente dell'impianto di fitodepurazione, come dimostrato dai ridotti valori delle deviazioni standard.

Tabella 5: Concentrazioni medie e relative deviazioni standard (Dev. St.) dei parametri chimico-fisici e microbiologici rilevati nelle acque reflue prelevate in ingresso ed in uscita dai diversi stadi di trattamento di fitodepurazione

PARAMETRO	Unità di misura	Ingresso HF	Uscita HF	Uscita VF	Uscita FWS
pH	unità pH	8,1 (0,4)	8,0 (0,3)	8,1 (1,0)	8,0 (0,4)
Colore	Hanzen	<1:20	<1:20	<1:20	<1:20
Odore	-	no molestie	no molestie	no molestie	no molestie
Materiali grossolani	-	Assenti	Assenti	Assenti	Assenti
SST	mg/L	168 (142)	97 (85)	73 (59)	70 (61)
BOD ₅	mg/L	176 (114)	112 (59)	88 (49)	78 (36)
COD	mg/L	392 (256)	263 (135)	220 (115)	187 (100)
Solfuri (H ₂ S)	mg/L	0,16 (0,23)	0,01 (0,18)	0,06 (0,08)	0,07 (0,10)
Solfati (SO ₄)	mg/L	<0,01 (-)	<0,01 (-)	<0,01	<0,01
Solfati (SO ₄)	mg/L	28 (19)	22 (25)	23 (20)	24 (32)
Cloruri	mg/L	125 (40)	142 (36)	139 (42)	147 (43)
Fluoruri	mg/L	0,6 (1,4)	0,4 (1,0)	0,3 (0,8)	0,3 (0,7)
Fosforo totale	mg/L	5,4 (1,5)	5 (0,9)	4,6 (1,2)	4,7 (1,3)
Azoto ammoniacale	mg/L	4,4 (7,2)	5,0 (5,1)	1,3 (2,4)	0,5 (1,9)
Azoto nitroso	mg/L	0,09 (0,17)	0,04 (0,18)	0,03 (0,03)	0,04 (0,18)
Azoto nitrico	mg/L	1,5 (3,2)	0,8 (2,2)	1,9 (1,6)	0,6 (1,6)
Azoto Totale	mg/L	9,5 (8,1)	8,8 (6,0)	7,0 (3,8)	7,1 (5,9)
Oli essenziali	mg/L	0,56 (2,10)	0,11 (0,07)	0,11 (0,07)	0,11 (0,07)
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti	% Inibizione	47 (46)	53 (45)	14 (11)	13 (12)
<i>Escherichia coli</i>	UFC/100 mL	3.040 (14.264)	416 (577)	946 (2.956)	279 (328)

Le concentrazioni medie di SST e sostanza organica rilevate in uscita dalla vasca FWS risultano confrontabili con quelle determinate nei campioni di acque reflue prelevati in uscita da VF. Tale risultato evidenzia che, la sezione terminale della vasca

FWS, con ghiaia, non risulta in grado di abbattere efficacemente la concentrazione di alghe che si sviluppano nel medesimo sistema e che determinano un incremento delle concentrazioni di SST, BOD₅ e COD. Anche per questo motivo, il sistema di fitodepurazione ha evidenziato, per tali parametri, efficienze medie di rimozione piuttosto limitate pari a 65% per i SST, 59% per il BOD₅ e 58% per il COD (Fig.12).

L'impianto di fitodepurazione è risultato particolarmente efficiente nell'abbattimento delle concentrazioni di azoto ammoniacale, nitroso e nitrico con valori percentuali pari, rispettivamente, al 91%, 98% e 80%. Tuttavia, le ridotte concentrazioni di nutrienti immesse nel sistema di fitodepurazione hanno influito negativamente sulle efficienze di rimozione di tali parametri che sono stati rimossi con percentuali medie del 33% (Ntot e Ptot).

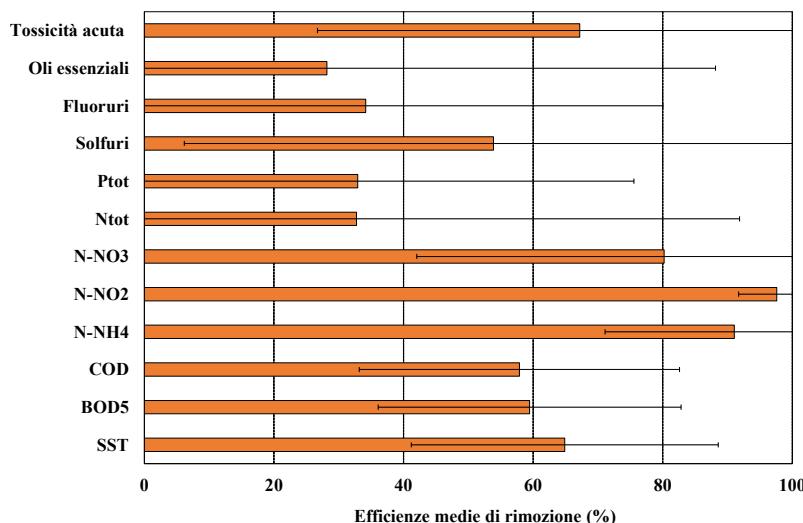


Fig. 12: Efficienze medie di rimozione dei principali parametri chimico-fisici e microbiologici rilevate, in uscita dall'impianto di fitodepurazione a scala pilota dell'Ortoget S.p.A..

Dal confronto dei risultati analitici con i limiti legislativi imposti dalla Tabella 3, Parte terza, Allegato 5 al D.Lgs. 152/2006 per lo scarico in fognatura e su corpo idrico superficiale emerge che la totalità dei campioni, prelevati in uscita dalla vasca di fitodepurazione FWS, sono risultati compatibili ai limiti per lo scarico in fognatura anche per quei parametri (SST, BOD₅, COD ed *E.coli*) che evidenziavano il superamento dei limiti normativi in uscita dal sistema di lagunaggio (Tabella 6). Tuttavia, nonostante l'impianto di fitodepurazione sia in grado di incrementare le percen-

tuali di campioni compatibili con i limiti normativi, non risulta ancora in grado di produrre un effluente con concentrazioni di SST, BOD₅ e COD costantemente inferiori ai limiti imposti, dal D.Lgs. 152/06, per lo scarico in corpo idrico superficiale. Un incremento dei volumi di ricircolo dell'effluente di FWS in testa al letto HF o un aumento della sezione di filtrazione finale della vasca FWS potrebbero essere in grado di incrementare le efficienze di rimozione dell'impianto di fitodepurazione e, conseguentemente, le percentuali di campioni compatibili con i limiti allo scarico in corpo idrico superficiale.

Tabella 6. Percentuali di campioni, prelevati in uscita dagli impianti di lagunaggio e fitodepurazione dell'Ortoget S.p.A., conformi ai limiti imposti dal D.Lgs. 152/2006 per lo scarico in fognatura ed in corpo idrico superficiale delle acque reflue industriali.

	Limite scarico in fognatura D.Lgs. 152/06	% campioni conformi scarico in fognatura	Limite scarico in acque superficiali D.Lgs. 152/06	% campioni conformi scarico acque superficie
pH	5,5 – 9,5		5,5 – 9,5	
Uscita S3		100		100
Uscita FWS		100		100
Colore	non percett. dil. 1:40		non percett. dil. 1:20	
Uscita S3		100		100
Uscita FWS		100		100
Odore	No molestie		No molestie	
Uscita S3		100		100
Uscita FWS		100		100
Mat. Gross.	Assenti		Assenti	
Uscita S3		100		100
Uscita FWS		100		100
SST	200 mg L ⁻¹		80 mg L ⁻¹	
Uscita S3		58		46
Uscita FWS		100		67
BOD₅	250 mg L ⁻¹		40 mg L ⁻¹	
Uscita S3		75		0
Uscita FWS		100		19
COD	500 mg L ⁻¹		160 mg L ⁻¹	
Uscita S3		71		21
Uscita FWS		100		47
Solfuri	2 mg L ⁻¹		1 mg L ⁻¹	
Uscita S3		100		100
Uscita FWS		100		100
Solfati	2 mg L ⁻¹		1 mg L ⁻¹	
Uscita S3		100		100
Uscita FWS		100		100
Solfati	1.000 mg L ⁻¹		1.000 mg L ⁻¹	
Uscita S3		100		100
Uscita FWS		100		100
Cloruri	1.200 mg L ⁻¹		1.200 mg L ⁻¹	
Uscita S3		100		100
Uscita FWS		100		100
Fluoruri	12 mg L ⁻¹		6 mg L ⁻¹	
Uscita S3		100		100
Uscita FWS		100		100
N ammoniacale	30 mg L ⁻¹		15 mg L ⁻¹	
Uscita S3		100		100
Uscita FWS		100		100
N nitroso	0,6 mg L ⁻¹		0,6 mg L ⁻¹	
Uscita S3		100		100
Uscita FWS		100		100
N nitrico	30 mg L ⁻¹		20 mg L ⁻¹	
Uscita S3		100		100
Uscita FWS		100		100
Fosforo Totale	10 mg L ⁻¹		10 mg L ⁻¹	
Uscita S3		100		100
Uscita FWS		100		100
Tossicità acuta	-		50% Inibizione	
Uscita S3		100		52
Uscita FWS		100		100
E. coli	5.000 UFC 100 mL ⁻¹		5.000 UFC 100 mL ⁻¹	
Uscita S3		96		96
Uscita FWS		100		100

4.2 Flussi di CO₂

I rilievi dei flussi di CO₂, dai bacini di lagunaggio, hanno evidenziato un'elevata variabilità nel corso del periodo d'indagine con i flussi medi più elevati rilevati nel bacino S2, compresi tra 0,0762 e 0,5551 mg m⁻² s⁻¹, rispetto a quelli rilevati nel bacino S3, flussi medi di CO₂ compresi tra 0,0063 e 0,1629 mg m⁻² s⁻¹ (Figura 13). Tale risultato è stato probabilmente determinato dalle maggiori concentrazioni di sostanza organica presenti nelle acque reflue invasate nel bacino S2 rispetto al bacino S3.

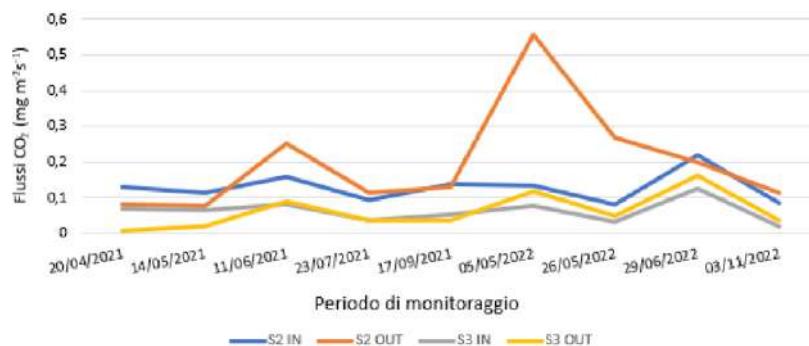


Figura 13: Andamento dei flussi di CO₂ nei bacini di lagunaggio

Analizzando i flussi di CO₂ nei periodi in cui è stata eseguita una gestione in batch dei bacini di lagunaggio è possibile evidenziare una buona correlazione (R^2 pari a 0,588 e 0,715 per i bacini, rispettivamente, S2 ed S3) tra questi ed i valori medi di COD rilevati nelle acque invasate (Figure 14 e 15).

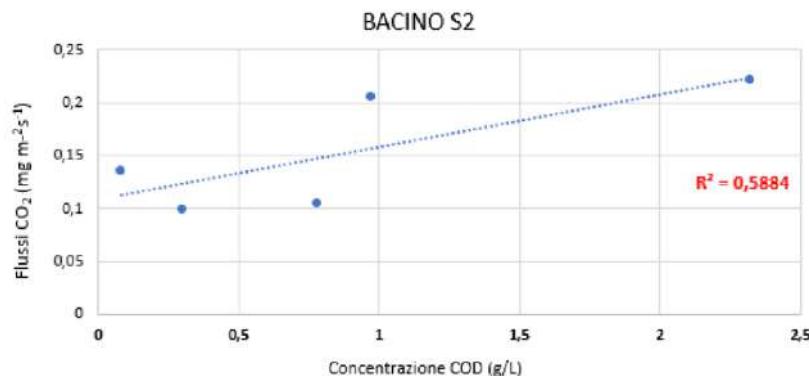


Fig. 14: Correlazione tra flussi di CO₂ e le concentrazioni medie di COD rilevate nelle acque invasate nel bacino S2 durante i periodi di gestione in batch

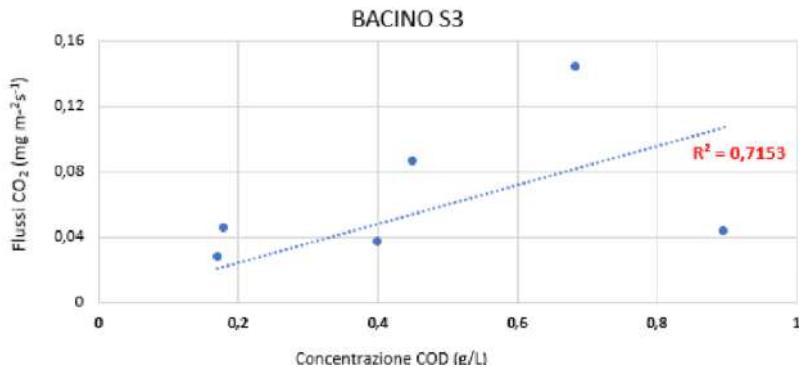


Fig. 15: Correlazione tra flussi di CO₂ e le concentrazioni medie di COD rilevate nelle acque invasate nel bacino S2 durante i periodi di gestione in batch

La correlazione si riduce notevolmente nel corso dei periodi di gestione in continuo a causa della notevole variabilità delle concentrazioni di COD determinata dall'immissione incostante di reflui freschi.

I flussi di CO₂ più bassi sono risultati frequentemente associati ad un'elevata fioritura algale nelle acque invasate (Figura 16) che ha determinato un tasso di assorbimento della CO₂, consumata nel processo fotosintetico, superiore alla quantità di CO₂ emessa nel processo di degradazione batterica della sostanza organica con un conseguente consumo netto di CO₂ (Teiter e Mander, 2005; Picek et al., 2007).



Fig. 16: Fioritura algale nelle acque invasate nel bacino di lagunaggio S3

Analizzando l'intero periodo di monitoraggio si evidenzia un aumento delle emissioni di CO₂ nei mesi di maggio e giugno, probabilmente determinato dall'aumento delle temperature e dalle alte concentrazioni di COD rilevate nelle acque. In tali periodi è stata evidenziata un'elevata correlazione tra le emissioni

di CO₂ e le temperature atmosferiche (R² pari a 0,930 e 0,925, rispettivamente, in S2 ed S3).

I flussi di CO₂ più elevati nel 2021 e nel 2022 sono stati registrati nello stagno S2 con valori, rispettivamente, di 0,253 mg m⁻²s⁻¹ e 0,5551 mg m⁻²s⁻¹. Questa significativa differenza è stata probabilmente determinata dalle diverse concentrazioni di COD rilevate nelle acque reflue nel corso del rilievo (0,97 g/L nel 2021 e 2,3 g/L nel 2022).

Nell'impianto di fitodepurazione a scala pilota sono stati rilevati flussi di CO₂ mediamente superiori rispetto a quelli stimati nei bacini di lagunaggio a scala reale (Tabella 7).

Tabella 7: Flussi medi di CO₂ rilevati nei diversi stadi dell'impianto di fitodepurazione a scala pilota

VASCA	Flusso medio di CO ₂ (mg m ⁻² s ⁻¹)								
	Aprile 2021	Maggio 2021	Giugno 2021	Luglio 2021	Settembre 2021	Aprile 2022	Maggio 2022	Giugno 2022	Novembre 2022
HF	0,0591	n.r.	n.r.	0,1592	n.r.	0,0144	n.r.	0,4223	0,3758
VF	n.r.	0,1128	n.r.	0,0791	0,0738	0,0169	0,4128	0,8968	0,0399
FWS	n.r.	0,0888	0,1024	0,0534	0,0862	0,1378	0,0775	0,1591	0,0522

n.r.: non rilevato

L'andamento dei flussi di CO₂, nell'impianto di fitodepurazione, è risultato decisamente variabile, con i valori più elevati rilevati a giugno 2022 a causa delle elevate concentrazioni di COD nelle acque reflue trattate (632 mg/L in ingresso ad HF) associate alle elevate temperature atmosferiche rilevate nel corso del monitoraggio (temperatura media pari a circa 38 °C) che hanno stimolato il metabolismo batterico.

Così come evidenziato per l'impianto di lagunaggio, anche per le vasche di fitodepurazione sono state rilevate delle buone correlazioni tra i flussi di CO₂ e le concentrazioni di COD e le temperature atmosferiche (Fig. 17 e 18).

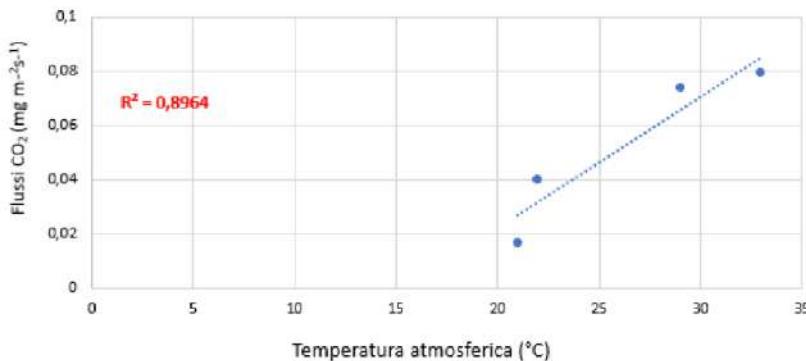


Fig. 17: Correlazione tra flussi di CO₂ nella vasca VF e temperature ambientali

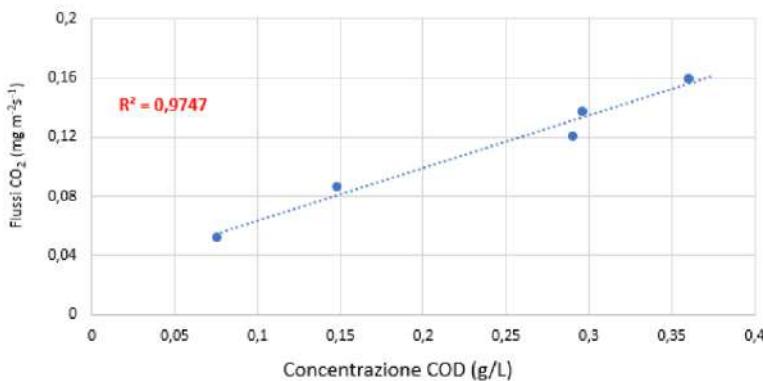


Fig. 18: Correlazione tra flussi di CO₂ nella vasca FWS e concentrazione di COD

L'elevata correlazione tra i flussi di CO₂ e le concentrazioni di COD è dimostrata anche dal confronto con i dati di letteratura. In particolare, il confronto con indagini condotte su sistemi di fitodepurazione a flusso sub-superficiale, nelle medesime condizioni climatiche degli impianti dell'ORTOGEL, ha evidenziato emissioni di CO₂ notevolmente più basse (mediamente pari a circa 0,1620 mg m⁻²s⁻¹ nel periodo estivo) rispetto ai massimi valori di giugno 2022, con concentrazioni di COD, nei reflui trattati, pari a circa 1/10 rispetto a quelle rilevate in ingresso all'impianto di fitodepurazione dell'ORTOGEL nella medesima data (Maucieri et al., 2019).

5. Conclusioni

La combinazione dei sistemi di lagunaggio aerato con quelli di fitodepurazione si è dimostrata una valida soluzione al trattamento dei reflui agrumari evidenziando, nell'attività sperimentale svolta presso l'ORTOGEL S.p.A., elevate prestazioni in termini di efficienza di rimozione degli inquinanti chimico-fisici e microbiologici.

Nonostante le elevate concentrazioni della maggior parte degli inquinanti, rilevate nelle acque reflue prodotte nel corso del processo di trasformazione agrumaria, gli impianti di trattamento naturale sono stati in grado di produrre un effluente costantemente compatibile con gli standard qualitativi dettati dal D.Lgs. n. 152/2006 per lo scarico in rete fognaria e, ad eccezione di SST, BOD₅ e COD, anche con quelli per lo scarico in corpo idrico superficiale. Le concentrazioni di questi ultimi parametri potrebbero essere ridotte fino ai limiti normativi incrementando le portate di reflui ricircolate in testa all'impianto di fitodepurazione o sostituendo l'ultima fase di trattamento a flusso superficiale con un flusso sub-superficiale.

Le attività sperimentali hanno dimostrato che l'impianto di lagunaggio, se gestito esclusivamente in batch, è in grado di ridurre le concentrazioni degli inquinanti fino a valori inferiori ai limiti per lo scarico in fognatura. Tuttavia, la gestione in batch non è risultata compatibile con gli elevati volumi prodotti durante la stagione di trasformazione agrumaria che hanno costretto l'ORTOGEL ad eseguire, in tale periodo, una gestione in continuo dell'impianto di lagunaggio, con conseguente riduzione delle efficienze depurative. La combinazione dell'attuale impianto di lagunaggio aerato con un impianto di fitodepurazione a scala reale sarebbe in grado di permettere una maggiore flessibilità gestionale garantendo, allo stesso tempo, performances depurative piuttosto costanti.

In definitiva, le indagini sperimentali hanno dimostrato che il ricorso ai sistemi di trattamento naturale può offrire, alle imprese del settore della trasformazione agrumaria, un'efficiente alternativa ai trattamenti basati su tecnologie di tipo convenzionale per adempiere alla normativa nazionale per lo scarico, con ridotti costi energetici e limitate attività di manutenzione.

13. Riuso agricolo di acque reflue agrumarie

1. Premessa

I cambiamenti climatici e gli estesi processi di urbanizzazione hanno acuito una crisi idrica che è oramai sentita a livello globale con l'agricoltura, il settore più idroesigente, che ha subito i maggiori impatti negativi.

L'acqua, infatti, è un fattore fondamentale per la produzione agricola e svolge un ruolo importante nella sicurezza alimentare. Le aree irrigate, pur rappresentando appena il 20% della superficie agricola totale, contribuiscono al 40% della produzione mondiale di cibo.

È evidente quindi la necessità, oramai improrogabile, di ricerare fonti idriche alternative alle acque convenzionali. In tale contesto, le acque reflue depurate possono contribuire a soddisfare una parte dei fabbisogni irrigui favorendo l'incremento dei volumi di risorse idriche qualitativamente pregiate da destinare ad altri usi.

In effetti, negli ultimi anni, l'impiego irriguo delle acque reflue è decisamente aumentato garantendo, a livello mondiale, i fabbisogni idrici di circa 20 milioni di ettari di terreni agricoli.

Numerose ricerche, condotte su diverse colture irrigate con acque reflue trattate, hanno evidenziato benefici e limiti agronomici di tale pratica. Nel complesso i risultati delle indagini evidenziano, nel medio termine, effetti positivi o assenza di danni a colture e suolo anche alle dosi più elevate tra quelle oggetto delle sperimentazioni (Aiello et al., 2007; Cirelli et al., 2010; Barbagallo et al., 2014, Wang et al., 2022). La quasi totalità delle indagini sperimentali sono state condotte su colture irrigate con reflui urbani, mentre sono decisamente limitate le ricerche condotte sul riuso irriguo dei reflui agroindustriali.

Tra questi i reflui agrumari trattati potrebbero rappresentare una valida risorsa idrica a scopo irriguo in grado di ricostituire i cicli naturali della sostanza organica e dei nutrienti nel suolo. Attività

sperimental, condotte da Ioppolo et al. (2020), hanno dimostrato che la distribuzione al suolo di acque reflue agrumarie ha stimolato la biomassa e l'attività microbica del suolo, migliorando il ciclo dei nutrienti. L'impiego irriguo dei reflui agrumari potrebbe essere in grado di aumentare la fertilità del suolo favorendo, in virtù dell'elevato contenuto di carboidrati, l'aggregazione e la stabilità delle particelle, migliorando, conseguentemente, la struttura del suolo.

Al fine di valutare le reali potenzialità applicative nel riuso irriguo dei reflui agrumari, è stata condotta, nell'ambito del progetto MEDFRUIT, un'attività sperimentale presso un campo di microirrigazione per il riuso delle acque reflue trattate dagli impianti di lagunaggio e fitodepurazione a servizio dello stabilimento di trasformazione agrumaria, di proprietà della Ortogel S.p.A., ubicato nella zona industriale di Caltagirone (Catania). In particolare, l'impianto sperimentale è stato realizzato in prossimità dell'impianto di fitodepurazione a scala pilota, impiegato per il trattamento terziario di parte delle acque reflue prodotte dallo stabilimento Ortogel, ed è stato utilizzato per la produzione di mais a scopi energetici, nel corso del 2021, e per la produzione di riso e soia, nel corso del 2022 (Fig. 1).



Fig. 1 – Ubicazione del campo sperimentale di colture irrigate con acque reflue agrumarie presso i terreni di proprietà dell'Ortogel S.p.A.

2. Impianti sperimentali

2.1 Impianto di mais

Le acque reflue trattate dall'impianto di fitodepurazione, durante la stagione irrigua, sono state stoccate in un serbatoio in calcestruzzo fuori terra (di volume pari a circa 7 m^3), per un tempo variabile in funzione del turno irriguo, ed utilizzate per l'irrigazione di mais.

L'indagine, condotta in pieno campo, ha previsto, nel corso del 2021, la coltivazione di mais in parcelle elementari di $22,5 \text{ m}^2$ ($4,5 \text{ m} \times 5,0 \text{ m}$), organizzate secondo uno schema a blocchi randomizzati replicati tre volte. L'attività sperimentale ha previsto tre diversi livelli di restituzione dell'evapotraspirato: 75% ETc, 50% ETc e 40% ETc (Fig. 2). Inoltre, sono stati indagati anche due livelli di concimazione (ciascuno con tre repliche): bio-fertilizzato (inoculo misto di radici micorrizzate e triturate, contenente spore e miceli di funghi simbionti endomicorrizici dei generi *Glomus*) e concimato con nitrato di ammonio (70 Kg ha^{-1} di N). Nel terreno, prima della semina, è stata eseguita un'aratura superficiale seguita da un affinamento delle zolle grossolane. Nelle parcelle la semina è stata eseguita, in data 14/06/2021, lungo file distanziate 0,75 m (Fig. 3). La raccolta del mais è stata eseguita il 13/10/2021.

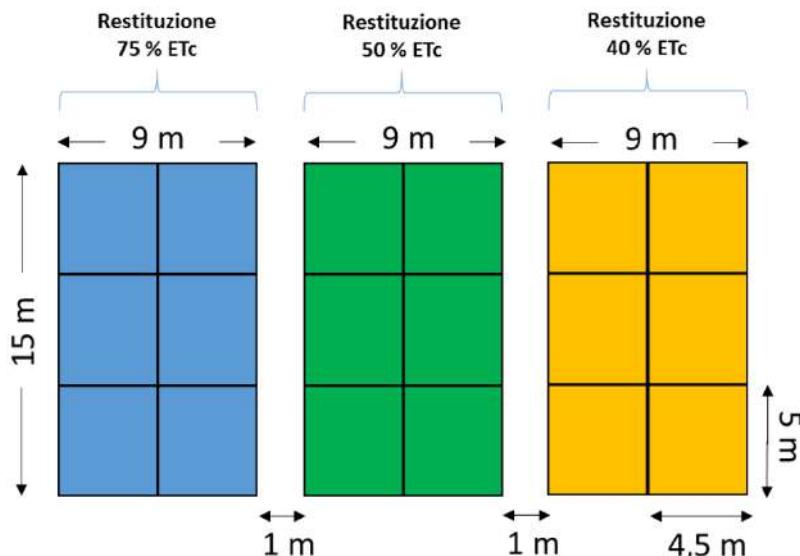


Fig. 2 – Schema dell'impianto sperimentale per la coltivazione di mais irrigato con le acque reflue agrumarie trattate con sistemi naturali



Fig. 3 – Fasi di emergenza (a) e di levata (b) delle piante di mais irrigate con le acque reflue agrumarie trattate con sistemi naturali

Le acque reflue accumulate nel serbatoio sono state prelevate mediante un impianto di sollevamento sommerso, filtrate da un filtro a dischi (produzione Irritec S.p.A.) 100 mesh e convogliate ad un impianto di microirrigazione per la distribuzione delle acque alle colture indagate.

L'impianto di microirrigazione (Fig. 4) era composto da tre settori irrigui, ciascuno costituito da una condotta di testata ($\Phi=40$ mm) ed ali gocciolanti ($\Phi=16$ mm) distanziate 0,75 m.

In ciascuna ala gocciolante leggera (produzione Irritec S.p.A.) erano presenti, ad un'interdistanza di 0,30 m, gocciolatori piatti (Fig. 5) eroganti una portata $q=1,1$ L/h, ad una pressione $p=100$ kPa. Il gocciolatore piatto è in grado di garantire perdite di carico localizzate estremamente ridotte, con conseguente uniformità di erogazione per tutta la lunghezza d'ala.

Ciascun settore irriguo è stato dotato di contatore volumetrico per la lettura dei volumi idrici somministrati, nonché di valvole e manometro per la regolazione ed il controllo della pressione di esercizio.

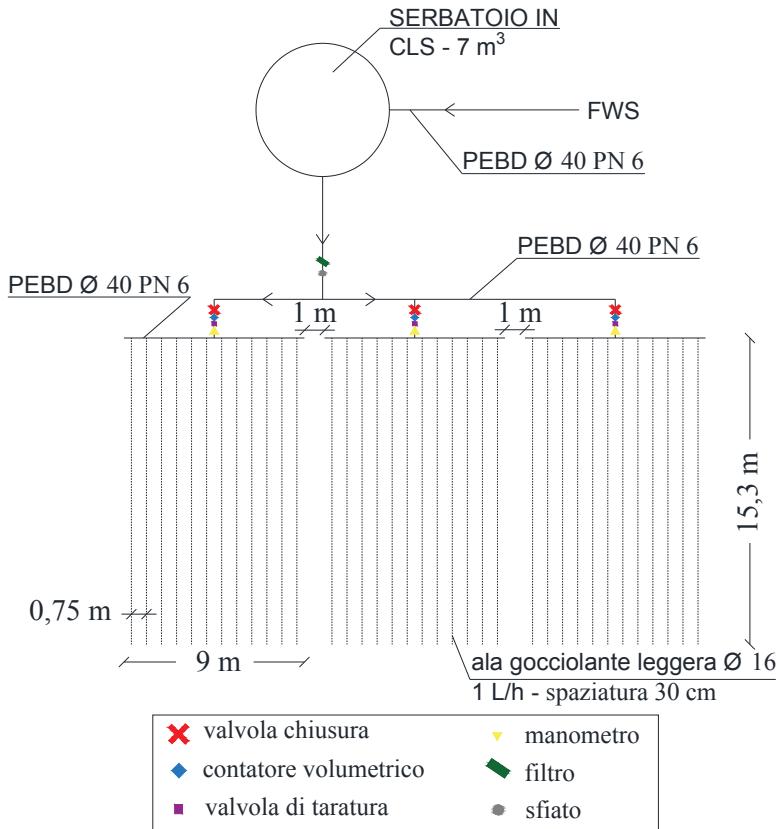


Fig. 4 - Schema dell'impianto irriguo del campo sperimentale di mais realizzato in prossimità degli impianti di trattamento dei reflui prodotti dallo stabilimento dell'Orto gel S.p.A.

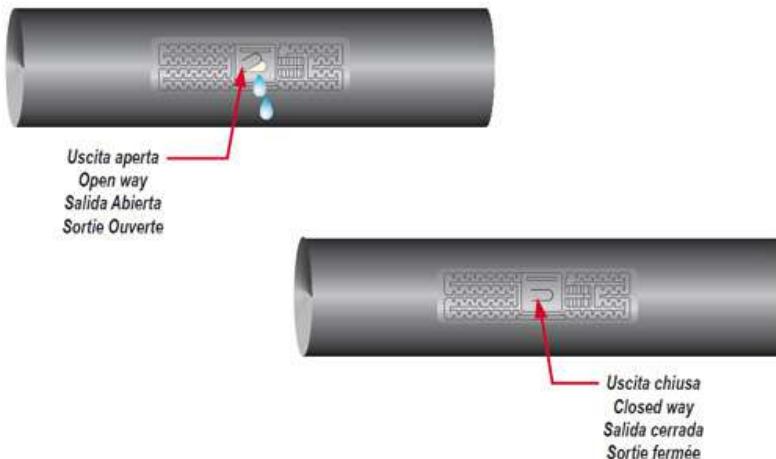


Fig. 5 – Gocciolatori piatti presenti nelle ali gocciolanti leggere utilizzate nel campo irriguo di colture da biomassa ubicato presso i terreni di proprietà dell'Orto gel S.p.A.

2.2 Impianto di riso e soia

Nel corso del 2022, sul terreno coltivato a mais nel precedente anno, è stato eseguita la coltivazione di riso e soia.

Sono stati posti allo studio tre genotipi di riso label-Sapise (SA. PI.SE. – Cooperativa Agricola) a ciclo di maturazione crescente, breve per S17019 (137 giorni a maturazione), medio S17023 (142 giorni a maturazione) e lungo per S18051 (150 giorni a maturazione); tutti a taglia contenuta, al massimo circa un metro di statura (Tabella 1).

Tabella 1. - Caratteristiche dei due genotipi di riso posti allo studio

Tesi	Label SAPISE	Germinabilità	Peso 1000 semi (g)	Statura (cm)	Ciclo a fioritura (giorni)	Ciclo a maturazione (giorni)
Intercropping	S17019	97	29,90	99	85	137
Intercropping	S17023	79	45,42	102	89	142
Concimazione	S18051	75	47,08	97	91	150

In consociazione con il riso è stata impiegata come leguminosa a ciclo primaverile – estivo la soia cv *Pepita* della società italiana sementi (SIS). La *Pepita* è un genotipo che è stato scelto in relazione all'elevata precocità, unita al ridotto contenuto di fattori antinutrizionali, e il cui sviluppo vegetativo si adatta, meglio di altri genotipi della stessa specie, alle semine ad interfila stretta.

Nel campo sperimentale sono state indagate le seguenti tesi:

- Tesi di consociazione, denominata *Intercropping*, nella quale è stata valutata la risposta, in termini di accrescimento, di riso e soia in due combinazioni di rapporto di consociazione riso:soia: 2:1 e 3:1; per il genotipo di riso S17019, sono state inserite anche due dosi di concimazione azotata (0 e 40 Kg N ha⁻¹);
- Tesi nutrizione azotata, denominata *Nutrienti*, nella quale è stata indagata la risposta, a differenti input di fertilizzazione azotata, in due genotipi di riso ed un genotipo di soia.

L'indagine sperimentale sulle tesi è stata condotta in due differenti settori, di circa 202,5 m² ciascuno. In particolare, la tesi denominata *Intercropping* ha previsto la suddivisione del campo in parcelli di 11,25 m² (2,25 m x 5 m), organizzate secondo uno schema a blocchi randomizzati replicati tre volte (Fig. 6a).

Precisamente, per i blocchi con rapporto riso-soia 3(A):1(S) è stato utilizzato riso CV 'Sapise' (S17019) e soia CV 'Pepita'; per i blocchi con rapporto riso-soia 2(A):1(S) è stato utilizzato riso CV 'Sapise' (S17019) e soia CV 'Pepita'; per i blocchi con rapporto riso-soia 2(B):1(S) è stato utilizzato riso CV 'Sapise' (S17023) e soia CV 'Pepita'; per i blocchi con rapporto riso-soia 1(A):0(S) è stato utilizzato riso CV 'Sapise' (S17019); per i blocchi con rapporto riso-soia 1(B):0(S) è stato utilizzato riso CV 'Sapise' (S17023); per i blocchi con rapporto riso-soia 0:1(S) è stata utilizzata soia CV 'Pepita'. Inoltre, ciascuna parcella è stata ulteriormente suddivisa in due sub-parcelle ed indagata per due differenti livelli di concimazione azotata, N0 (nessuna concimazione) e N40 (40 kg/ha azoto) (Fig. 6b)

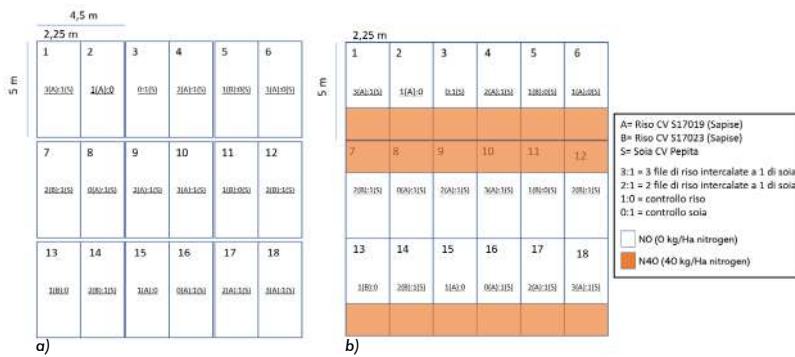


Fig. 6 – Schema del settore Intercropping - a) repliche semina b) livelli di concimazione per parcella

La tesi denominata *Nutrienti* è stata suddivisa in parcelle di 22,5 m² (4,5 m x 5 m) (Fig. 7). Alcune parcelle sono state ulteriormente suddivise in sub-parcelle, denominate rispettivamente, A, B e C, ciascuna avente una superficie pari a circa 2,49 m² (1,66 m x 1,5 m). Le sub-parcelle sono state indagate per tre differenti livelli di concimazione azotata, N0 (nessuna concimazione), N80 (80 kg/ha azoto) e N160 (160 kg/ha azoto).

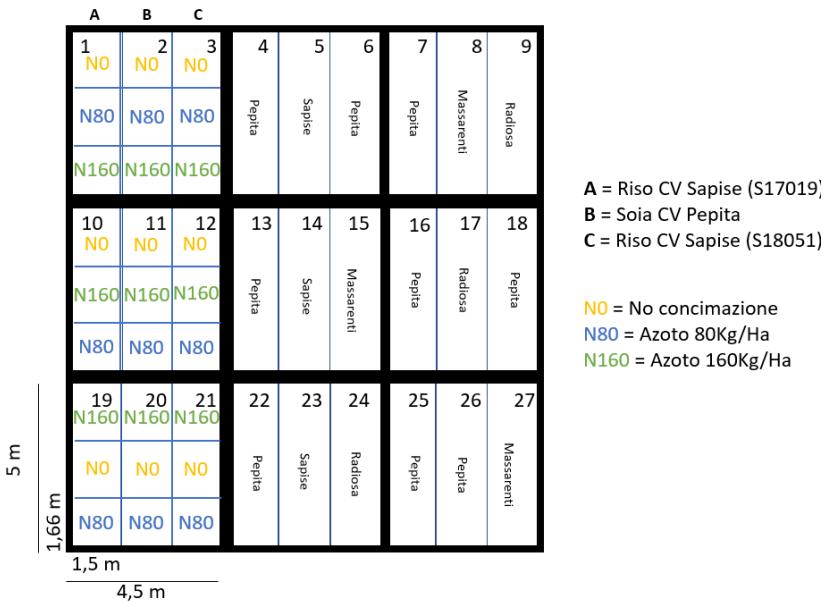


Fig. 7 - Schema del settore Nutrienti

La semina, eseguita il 04.08.2022, è stata preceduta da un'aratura profonda del terreno seguita da un'epicatura.

Nella tesi *Intercropping*, la semina è stata eseguita secondo uno schema a blocchi randomizzati replicati tre volte (rapporto di semina 3:1, rapporto di semina 2:1, controllo riso, controllo soia). Precisamente, per quanto concerne il *rapporto di semina 3:1*, 3 file di riso intercalate ad una di soia, ovvero, semina effettuata lungo file distanziate 0,09 m dall'ala gocciolante e dalla soia; *rapporto di semina 2:1*, 2 file di riso intercalate ad una di soia, ovvero, semina effettuata lungo file distanziate 0,045 m dall'ala gocciolante e 0,135 m dalla fila di soia; *controllo riso*, tre file di riso seminate ad una distanza di 0,12 m dall'ala gocciolante; *controllo soia*, tre file di soia seminate ad una distanza di 0,18 m dall'ala gocciolante.

Nella tesi *Nutrienti*, la semina è stata eseguita come riportato in figura 7, ovvero, le sub-parcelle indicate con “A” sono state seminate con riso CV ‘*Sapise*’ (S017019), quelle indicate con “B” sono state seminate con soia CV ‘*Pepita*’, infine, quelle indicate con “C” sono state seminate con riso CV ‘*Sapise*’ (S18051). Le altre parcelle, non oggetto di indagine per livelli di concimazione, sono state seminate con soia CV ‘*Pepita*’, ‘*Massarenti*’ e

e 'Radiosa', e con riso CV 'Sapise' (S018051). Riso e soia (Figura 8) sono stati seminati, in tutte le parcelli in file interdistanti 0,06 m dall'ala gocciolante e 0,12 m tra le file, per un totale di 3 file tra le ali gocciolanti.

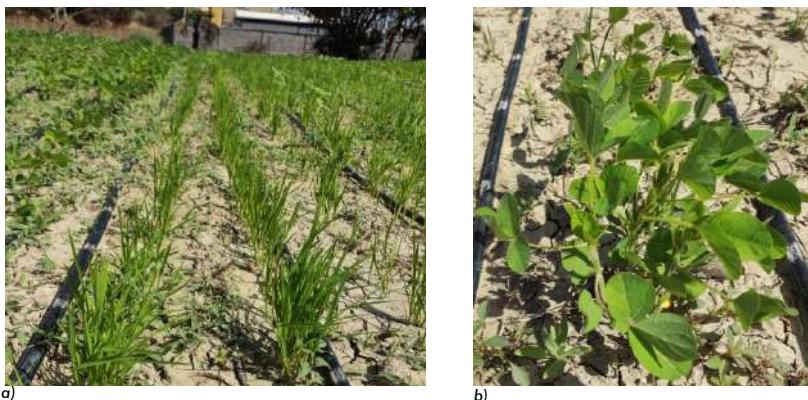


Figura 8 – Piante di riso (a) e soia (b) irrigate con le acque reflue agrumarie trattate con sistemi naturali

Le concimazioni sono state effettuate nel corso dell'ultima settimana di settembre. Nella tesi *Intercropping* la concimazione ha previsto due differenti livelli di apporto nutritivo, rispettivamente N0 (nessuna concimazione) e N40 (40 kg/ha azoto). Analogamente, per la prova *Nutrienti*, sono stati adottati tre differenti livelli di concimazione azotata: N0 (nessuna concimazione), N80 (80 kg/ha azoto) e N160 (160 kg/ha azoto).

La raccolta delle colture oggetto di indagine è stata effettuata, in funzione dello stato di maturazione, durante il mese di novembre. È stata effettuata, dapprima, la raccolta della soia e successivamente quella del riso.

L'impianto irriguo ha mantenuto lo stesso schema impiantistico del precedente anno d'indagine con la sola differenza della suddivisione in due settori, anziché tre, composti, ciascuno, da una condotta di testata ($\Phi=40$ mm) ed ali gocciolanti ($\Phi =16$ mm), distanziate 0,36 m, aventi le medesime caratteristiche, sopradescritte, della precedente stagione irrigua.

3. Metodologia

3.1 Irrigazione

3.1.1 Mais

Gli interventi irrigui sono stati effettuati nel periodo giugno – ottobre 2021, con una frequenza di 2-3 giorni in relazione alla

variabilità delle condizioni climatiche.

I volumi irrigui sono stati calcolati in funzione dell’evapotraspirazione culturale (ETc) calcolata moltiplicando l’evapotraspirazione di riferimento (ET0), determinata mediante la formula di Penman-Monteith (ASCE-EWRI, 2004) implementata con i dati storici (anni compresi tra il 2016 ed il 2020) raccolti dalla stazione meteorologica del SIAS (Servizio Informativo Agrometeorologico Siciliano) ubicata a Caltagirone, per il coefficiente culturale (K_c) (Allen et al., 1998) variabile in funzione dello stadio fenologico delle specie (compreso tra 0,85 ed 1,2).

Fino all’emergenza delle piantine di mais, sono stati distribuiti volumi idrici superiori alle tesi allo studio (40%, 50% e 75% ETc) per garantire l’insediamento delle plantule.

3.1.2 Riso e soia

L’irrigazione è stata eseguita nel periodo compreso tra agosto ed ottobre 2022, con una frequenza variabile tra 2 e 3 giorni, ed è stata programmata per rispondere pienamente alla domanda evapotraspirativa dell’ambiente allo studio.

Anche nella stagione 2022 i volumi irrigui sono stati calcolati moltiplicando l’ET₀, determinata con i dati raccolti da una stazione meteorologica prossima al sito sperimentale, per i seguenti K_c : 1,00 (K_{cini}), 1,20 (K_{cmid}) e 0,6 (K_{cend}).

3.2 Caratterizzazione chimico-fisica e microbiologica delle acque reflue irrigue

Durante le stagioni irrigue sono state campionate, con frequenza variabile, le acque reflue impiegate per l’irrigazione. I campionamenti sono stati eseguiti in uscita dal sistema di fitodepurazione a flusso superficiale. Sui campioni prelevati sono stati determinati, utilizzando le metodiche APHA (2012), i seguenti parametri chimico-fisici e microbiologici: pH, colore, odore, materiali grossolani, solidi sospesi totali, BOD₅, COD, solfuri (come H₂S), solfiti (come SO₃), solfati (come SO₄), cloruri, fluoruri, fosforo totale (come P), azoto ammoniacale (come NH₄), azoto nitroso (come N), azoto nitrico (come N), azoto totale, saggio di tossicità acuta ed *Escherichia coli*.

3.3 Rilievi dei caratteri morfobiometrici e della produttività

3.3.1 Mais

Sulla coltura di mais sono stati effettuati dei rilievi bio-agronomici finalizzati alla valutazione dei principali parametri biometrici nonché della produttività.

In particolare, nelle parcelli allo studio, sono state identificate aree campione di 1 m² (1 m x 1 m) nelle quali, al termine del ciclo vegetativo, sono stati prelevati campioni di vegetazione per la determinazione del peso fresco e secco (in g pianta⁻¹) delle piante (suddiviso tra culmo, foglie e spiga), della produttività (in Mg ha⁻¹) e del contenuto di umidità alla raccolta (in %). Tali parametri sono stati valutati essicando, ad una temperatura di 65°C, i campioni delle specie indagate in una stufa termoventilata fino al raggiungimento del peso costante. Inoltre, su piante rappresentative della popolazione sono stati rilevati i seguenti caratteri biometrici: statura della pianta, diametro basale del culmo e superficie fogliare. Quest'ultima è stata determinata attraverso un software di analisi delle immagini (ImageJ).

3.3.2 Riso e soia

Per le colture di riso e soia sono stati effettuati rilievi in campo ed in laboratorio. In campo, sono stati rilevati il numero di piante su fila 0,50 m (3 repliche) ed il numero di piante per sub-parcella. In laboratorio, sono stati rilevati:

- per la soia: statura, numero medio di baccelli per pianta e numero medio di semi per baccello;
- per il riso: statura, peso fresco e peso secco pianta, peso fresco e peso secco del panicolo.

3.4 Analisi statistica

I dati sono stati sottoposti all'analisi della varianza; in presenza di significatività è stato applicato il metodo di separazione delle medie di Student-Newman-Keuls (SNK). Le relazioni tra i caratteri sono state analizzate attraverso l'applicazione della correlazione lineare e delle funzioni di regressione lineare.

4. Risultati

4.1 Acque irrigue

4.1.1 Stagione irrigua 2021 (mais)

I volumi irrigui somministrati alla coltura di mais sono risultati pari a circa 58 m³ (tesi 75% ET_c), 44 m³ (tesi 75% ET_c) e 36 m³ (tesi 75% ET_c).

Le analisi chimico-fisiche e microbiologiche condotte sui campioni di acque reflue irrigue hanno evidenziato ridotte concentrazioni di nutrienti (azoto e fosforo) mentre le concentrazioni di SST, sostanza organica ed *Escherichia coli* sono risultate costantemente superiori ai limiti imposti dal D.M. 185/2003 per il riuso irriguo delle acque reflue trattate (Tabella 2).

Tabella 2 - Valori medi e DS (in parentesi) delle concentrazioni dei parametri chimico-fisici e microbiologici nelle acque reflue impiegate per l'irrigazione della coltura di mais.

Parametri	Unità di misura	Media	Dev. St.
pH	//	8,07	0,12
Colore	Hanzén	<1,20	-
Odore	//	No Molestie	-
Materiali Grossolani	//	Assenti	-
Solidi Sospesi Totali	mg/L	37	38
BOD ₅ (come O ₂)	mg/L	76	31
COD	mg/L	175	65
Solfuri	mg/L	0,12	0,10
Solfitti	mg/L	<0,01	-
Solfati	mg/L	38,7	5,51
Cloruri	mg/L	195	12
Fluoruri	mg/L	0,13	0,23
Azoto ammoniacale	mg/L	<0,6	-
Azoto nitroso	mg/L	<0,08	-
Azoto nitrico	mg/L	1,0	2,3
Azoto totale	mg/L	5,3	3,1
Fosforo Totale	mg/L	6,0	1,6
Oli essenziali	mg/L	2,8	4,7
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti	% Inibizione	93	1
<i>Escherichia coli</i>	UFC/100 mL	290	227

4.1.2 Stagione irrigua 2022 (riso e soia)

Nel corso della stagione irrigua 2022 sono state rilevate caratteristiche, chimico-fisiche e microbiologiche delle acque reflue utilizzate per l'irrigazione del campo sperimentale, simili a quelle evidenziate nel precedente anno (Tabella 3). È stata quindi

confermata, per i principali parametri, la mancata compatibilità ai limiti del D.M. 185/2003.

Il volume di reflui distribuiti in ciascuna tesi allo studio (*Intercropping e Nutrienti*) è stato pari a circa 60 m³. L'altezza complessiva delle precipitazioni, nel corso della stagione irrigua, è risultata pari a circa 90 mm.

Le ridotte concentrazione dei nutrienti, rilevate nelle acque reflue irrigue, hanno determinato una distribuzione complessiva di azoto e fosforo, con le irrigazioni, inferiore a 0,5 Kg per ciascun elemento in ciascuna tesi.

Tabella 3 - Valori medi e DS (in parentesi) delle concentrazioni dei parametri chimico-fisici e microbiologici nelle acque reflue impiegate per l'irrigazione delle colture di riso e soia.

Parametri	Unità di misura	Media	Dev. St.
pH	//	7,60	0,14
Colore	Hanzen	<1:20	-
Odore	//	No Molestie	-
Materiali Grossolani	//	Assenti	-
Solidi Sospesi Totali	mg/L	94	93
BOD ₅ (come O ₂)	mg/L	60	49
COD	mg/L	135	92
Solfuri	mg/L	<0,01	-
Solfitti	mg/L	<0,01	-
Solfati	mg/L	29,5	20,5
Cloruri	mg/L	218	1
Fluoruri	mg/L	<0,18	-
Azoto ammoniacale	mg/L	<0,6	-
Azoto nitroso	mg/L	0,41	0,57
Azoto nitrico	mg/L	2,0	2,8
Azoto totale	mg/L	9,5	3,5
Fosforo Totale	mg/L	5,3	1,7
Oli essenziali	mg/L	0,11	0,05
Tossicità acuta con batteri bioluminescenti	% Inibizione	44	62
<i>Escherichia coli</i>	UFC/100 mL	117	47

4.2 Rilievi bioagronomici e produttività

4.2.1 Mais

I rilievi bioagronomici eseguiti sulla coltura di mais hanno evidenziato differenze significative tra i diversi trattamenti irrigui allo studio (Fig. 9). Come ci si aspettava, la statura è significativamente diminuita dalla massima restituzione (75% ET_c) della

domanda evapotraspirativa alla minore (40% ET_c) passando da un valore medio di circa 263 cm a circa 148 cm.

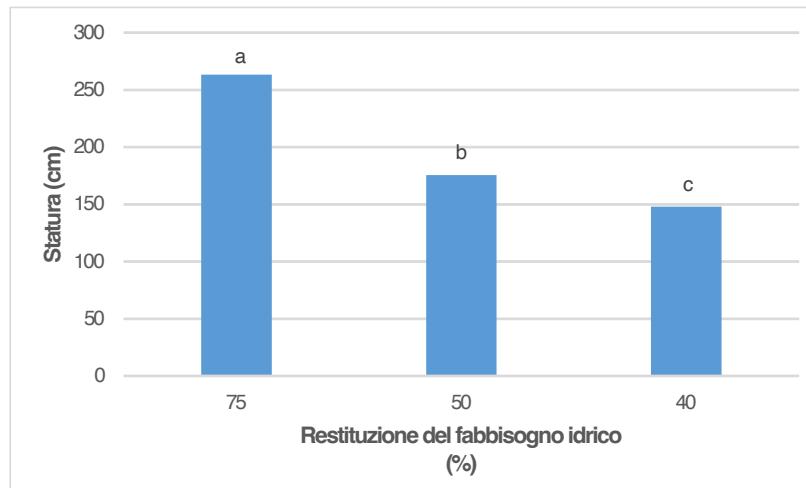


Fig. 9 – Valori medi della statura delle piante di mais rilevati nelle diverse tesi irrigue (lettere diverse indicano differenze statisticamente significative per $P<0,05$)

Differenze significative sono state rilevate anche per il carattere “diametro basale del culmo” che confermano i maggiori valori (2,8 cm) della tesi con il 75% di restituzione dell’evapotraspirato rispetto alle altre tesi irrigue allo studio (2,5 cm tesi 50% ET_c ; 2,3 cm tesi 40% ET_c) (Fig.10).

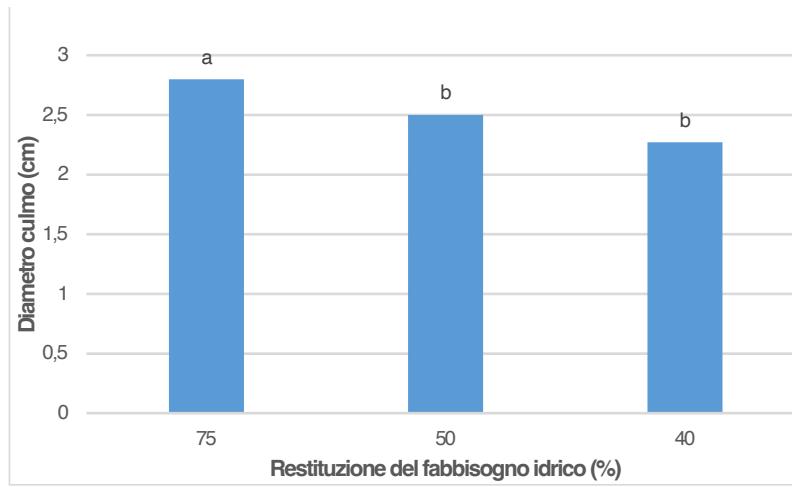


Fig. 10 – Valori medi del diametro basale del culmo delle piante di mais rilevati nelle diverse tesi irrigue (lettere diverse indicano differenze statisticamente significative per $P<0,05$)

Relativamente alla concimazione appare chiaro la pronta efficacia nutrizionale del fertilizzante minerale rispetto a quello organico nel promuovere l'accrescimento diametrale delle piante (Figura 11) determinando differenze significative tra le due tesi indagate.

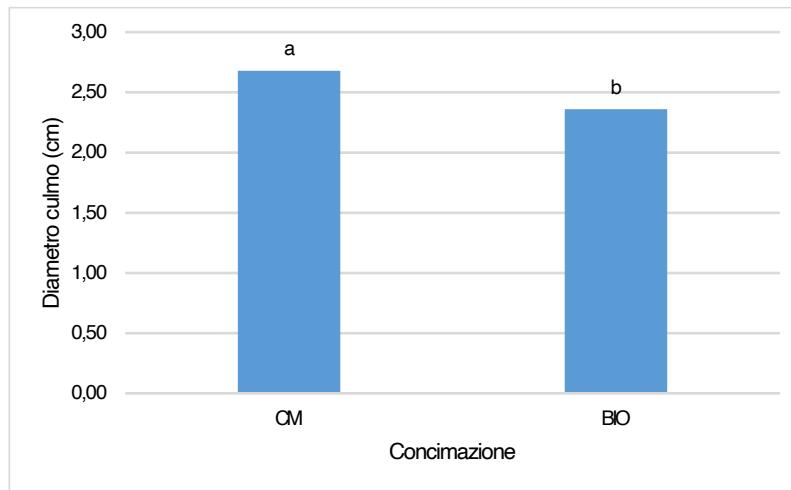


Fig. 11 – Valori medi del diametro basale del culmo delle piante di mais rilevati nelle tesi concimate con fertilizzante minerale (CM) ed in quelle biofertilizzate (BIO) (lettere diverse indicano differenze statisticamente significative per $P < 0,05$)

L'interazione tra le restituzioni idriche e la tipologia di fertilizzazione, anche per il carattere “superficie fogliare” (Fig. 12), ha fatto emergere il positivo effetto della concimazione minerale con le minori restituzioni dell'evapotraspirato (50 e 40% ET). Nella tesi irrigua 75% ET_c, anche a causa dell'ampia variabilità dei dati rilevati, non sono state evidenziate significative differenze tra le due diverse fertilizzazioni. Quest'ultima tesi, come previsto, è stata quella con la maggiore superficie fogliare (valore medio pari a circa 4.700 cm²). Infatti, è noto che, in seguito a stress idrico, diminuisce il numero totale di foglie, la superficie e la biomassa fogliare.

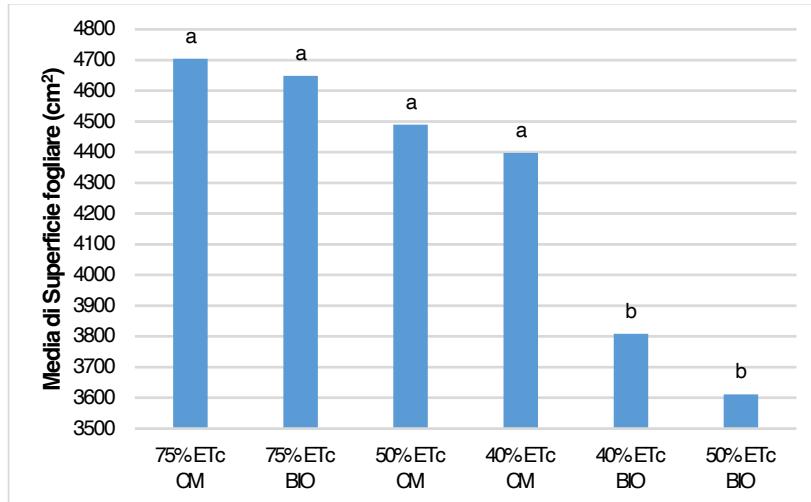


Fig. 12 – Valori medi della superficie fogliare delle piante di mais rilevati nelle tesi concimate con fertilizzante minerale (OM) ed in quelle biofertilizzate (BIO) e nelle diverse tesi irrigue (75% ET_c, 50% ET_c, 40% ET_c) (lettere diverse indicano differenze statisticamente significative per P<0,05)

La produzione di sostanza secca della parte aerea delle piante di mais è risultata positivamente influenzata dai volumi irrigui, nella tesi irrigua 50% ET_c, dalla concimazione minerale. In particolare, la restituzione del 75% dell'ET_c ha determinato una produzione di sostanza secca, per singola pianta, significativamente superiore (di circa il 50%) rispetto agli altri trattamenti indagati (Fig. 13). Analizzando il principale componente della biomassa aerea, rappresentato dal culmo, si rilevano i maggiori valori (media pari a circa 110 g pianta⁻¹) nelle tesi con restituzione del 75% ET_c che non sono risultate significativamente diverse dalla tesi 50% ET_c concimata con fertilizzante minerale (Fig. 14).

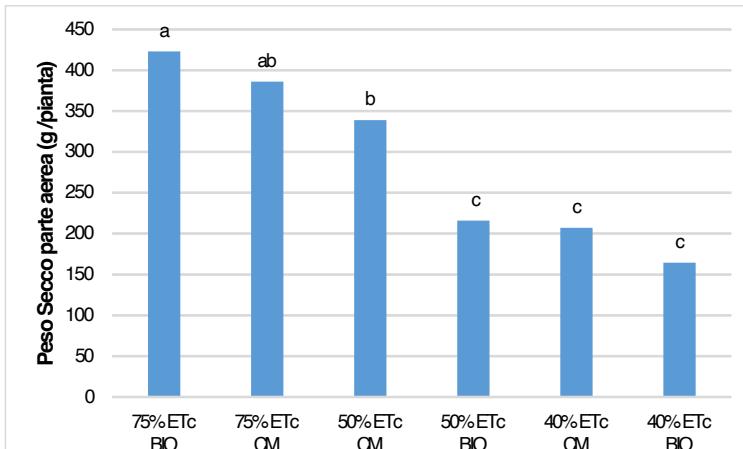


Fig. 13 – Valori medi del peso secco della parte aerea di ciascuna pianta di mais in funzione del diverso livello di restituzione dell'evapotraspirazione (75% ET_c, 50% ET_c, 40% ET_c) e della diversa concimazione (fertilizzante minerale - OM e biofertilizzazione - BIO) (lettere diverse indicano differenze statisticamente significative per P<0,05)

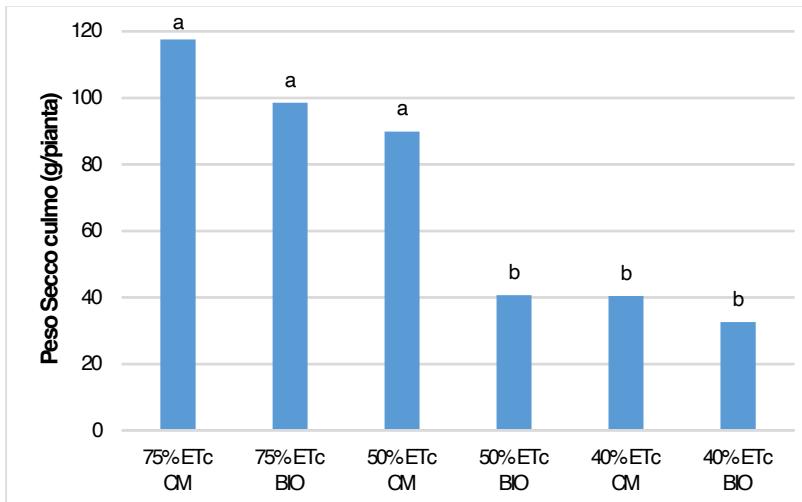


Fig. 14 – Valori medi del peso secco del culmo di ciascuna pianta di mais in funzione del diverso livello di restituzione dell’evapotraspirato (75% ET_c, 50% ET_c, 40% ET_c) e della diversa concimazione (fertilizzante minerale - CM e biofertilizzazione - BIO) (lettere diverse indicano differenze statisticamente significative per $P<0,05$)

Le produzioni di biomassa secca hanno evidenziato un andamento simile a quello del peso secco del culmo di ciascuna pianta. Con le maggiori produzioni rilevate nelle tesi 75% ET_c e 50% ET_c concimata con fertilizzante minerale (media pari a circa 22 Mg ha⁻¹) che sono risultate significativamente diverse da quelle rilevate nelle restanti tesi allo studio (media pari a circa 12 Mg ha⁻¹) (Fig. 15). L’umidità media, rilevata nella biomassa aerea all’atto della raccolta, non è risultata significativamente diversa tra le diverse tesi indagate con un valore medio pari a circa il 67%.

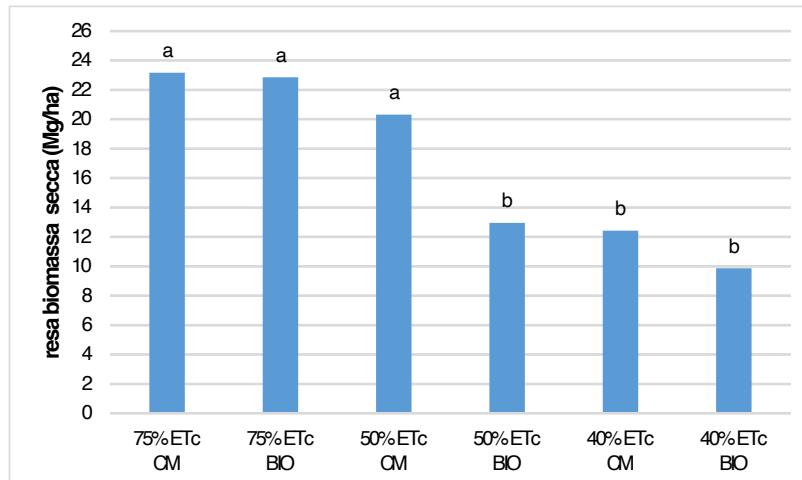


Fig. 15 – Produzioni medie di biomassa secca rilevate nelle parcelle di mais in funzione del diverso livello di restituzione dell’evapotraspirato (75% ET_c, 50% ET_c, 40% ET_c) e della diversa concimazione (fertilizzante minerale - CM e biofertilizzazione - BIO) (lettere diverse indicano differenze statisticamente significative per $P<0,05$)

4.2.2 Riso e soia

La coltura di riso, a causa della semina ritardata, non ha raggiunto la fase di piena maturazione dei panicoli, per cui si riportano i principali dati relativi allo sviluppo delle piante. Inoltre, a causa della contrazione del ciclo, non sono chiaramente emerse differenze in relazione alla precocità ed agli stati fenologici delle diverse cultivar.

Statura delle piante

I rilievi bioagronomici eseguiti sul riso, sulla prova di concimazione azotata, hanno evidenziato differenze significative esclusivamente tra le tesi non concimate e quelle concimate per il genotipo S17019, mentre gli apporti di azoto rispettivamente di N 80 e N 160 non hanno promosso alcuna differenza nell'accrescimento del secondo genotipo di riso S18051 in relazione al maggiore ciclo di maturazione che non ha permesso di evidenziare differenze tra le tesi (Fig. 16).

Come ci si aspettava, la statura è significativamente diminuita, per il genotipo più precoce S17019, solo in mancanza di concimazione azotata passando da un valore medio di circa 43 cm a 37 cm.

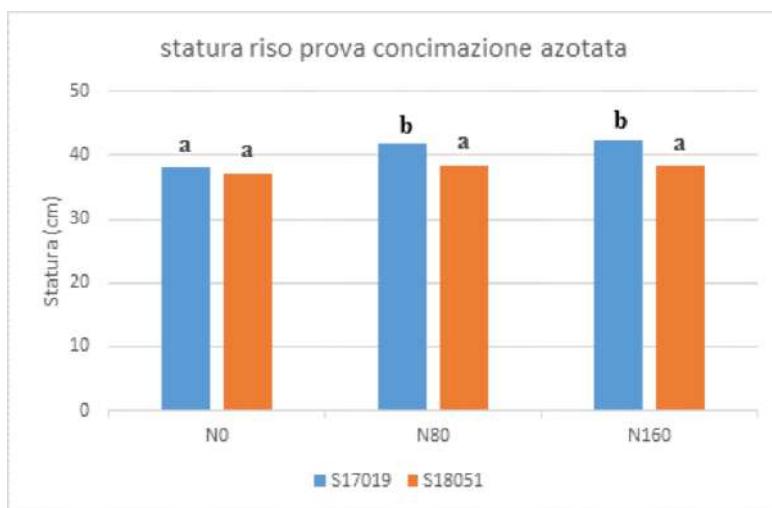


Fig. 16 – Valori medi della statura delle piante dei due genotipi di riso allo studio rilevati nelle diverse tesi concimate (lettere diverse indicano differenze statisticamente significative per $P < 0,05$)

Nella prova di consociazione azotata è stato evidenziato, per il genotipo di riso S17019, per la coltura in purezza (sole crop) e per il rapporto di consociazione con la soia di 2:1, un effetto positivo della concimazione azotata (N40). Andamento opposto

per il rapporto di concimazione 3:1 con la massima statura della sperimentazione nelle tesi non concimate (50 cm). Per l'altro genotipo a ciclo maggiore S17023, invece, nessuna differenza significativa è stata misurata tra la sole crop e la consociazione di 2:1 né tra le parcelli non concimate e quelle con 40 Kg di N per ettaro.

Come per la prova di concimazione azotata, anche in questo caso emerge il ruolo della maggiore precocità del ciclo di maturazione nella risposta ai trattamenti allo studio. È interessante evidenziare come il rapporto di consociazione di 3:1 abbia promosso, in particolare per le tesi non concimate, la maggiore statura del riso, significativamente superiore a tutti gli altri trattamenti (Fig. 17).

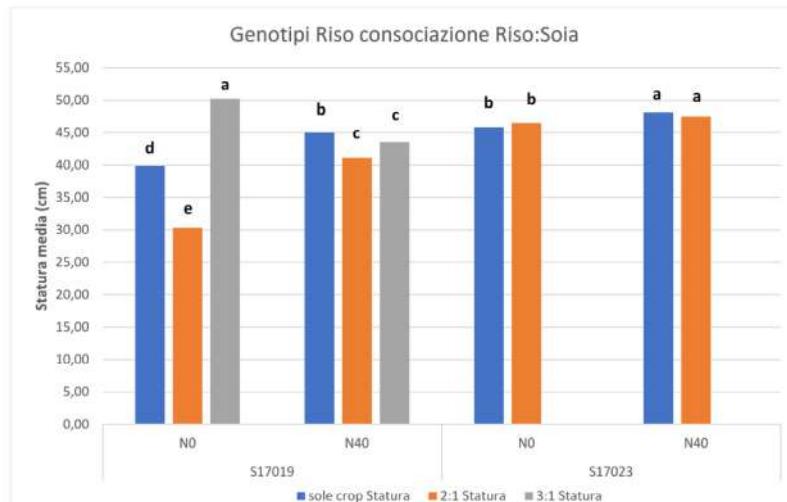


Fig. 17 – Valori medi della statura dei genotipi di riso in relazione ai diversi rapporti di consociazione allo studio confrontati con la coltura pura (sole crop) (lettere diverse indicano differenze statisticamente significative per $P < 0,05$)

Per la soia (cv *Pepita*) si evidenzia come la massima statura sia stata raggiunta nel rapporto di consociazione con il riso di 3:1, con oltre 50 cm nelle tesi non concimate, in tali parcelli senza concimazione azotata, la presenza del riso ha promosso lo sviluppo della leguminosa rispetto alla coltura pura, probabilmente anche per l'effetto della poacea nel contenimento di malarbe particolarmente aggressive durante la sperimentazione. Appare inoltre chiaro come per la leguminosa l'apporto di azoto minera-
le (N40) abbia contenuto significativamente il suo sviluppo per l'effetto inibente sul processo di azotofissazione (minor numero di tubercoli radicali, dati non presentati) (Fig. 18).

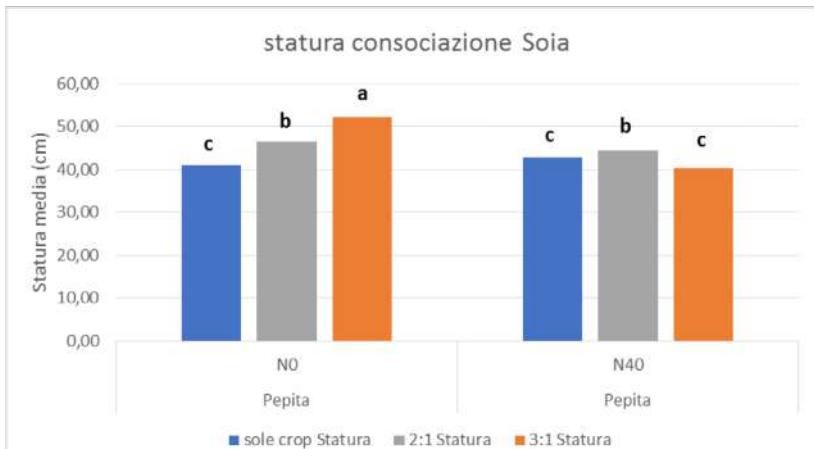


Fig. 18 – Valori medi della statura dei genotipi di soia in relazione ai diversi rapporti di consociazione allo studio confrontati con la coltura pura (sole crop) (lettere diverse indicano differenze statisticamente significative per $P<0,05$)

Biomassa aerea

La produzione di sostanza secca della parte aerea delle piante di riso è risultata, come ci si attendeva, positivamente influenzata dalla concimazione azotata minerale con il peso secco della parte aerea che si è accresciuto all'aumentare della dose di azoto. “In particolare, dal testimone non concimato, in S18051, si è avuto un incremento della biomassa aerea, pari al 17%, per N160 e di circa il 6% per la dose N40 mentre, in S17019, sono stati rilevati incrementi di circa il 13% (N160) ed il 9% (N40) (Fig. 19).”

Per quanto riguarda il panicolo, anche per questo carattere la precocità del ciclo ha permesso, nei limiti sperimentali prima descritti (semine in significativo ritardo) di potersi sviluppare, in S17019, prima dell'altro genotipo più tardivo. Nessuna differenza di rilievo è emersa all'interno dei genotipi tra i trattamenti allo studio (Fig. 20).

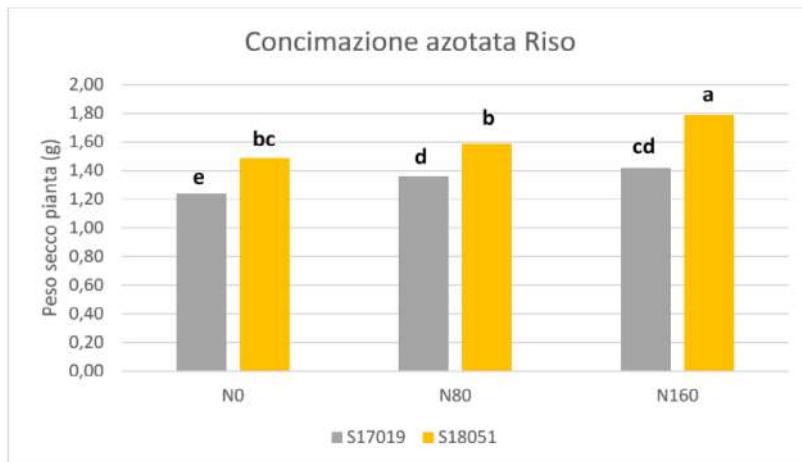


Figura 19 – Valori medi del peso secco della parte aerea dei genotipi di riso in relazione ai diversi rapporti di concimazione azotata allo studio (lettere diverse indicano differenze statisticamente significative per $P < 0,05$)

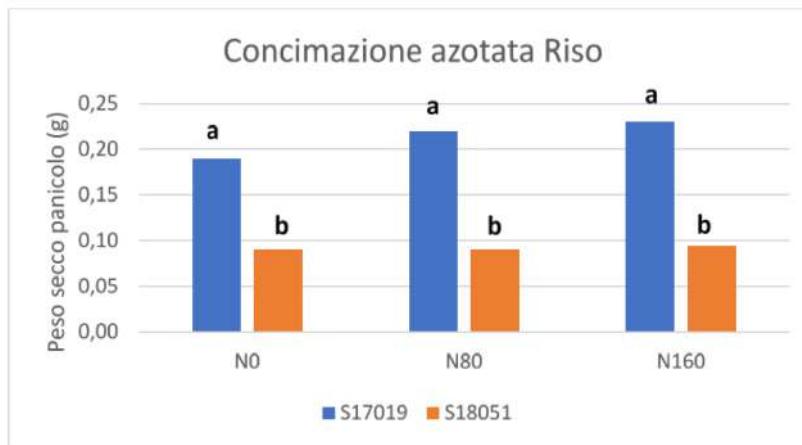


Fig. 20. – Valori medi del peso secco del panicolo dei genotipi di riso in relazione ai diversi rapporti di concimazione azotata allo studio (lettere diverse indicano differenze statisticamente significative per $P < 0,05$)

Il peso secco della biomassa aerea, ha seguito l'andamento di quanto riportato per la statura. Per il genotipo a ciclo precoce, si evidenzia come il rapporto spaziale tra riso e soia di 3:1 abbia prodotto un significativo effetto positivo sulla biomassa aerea nelle parcelle non concimate; nella dose di concimazione azotata di 40 Kg N ha^{-1} la coltura pura ha manifestato il massimo accrescimento mentre il rapporto 3:1 conferma il suo vantaggio rispetto all'altro rapporto consociazione 2:1 riso:soia (Fig.21).

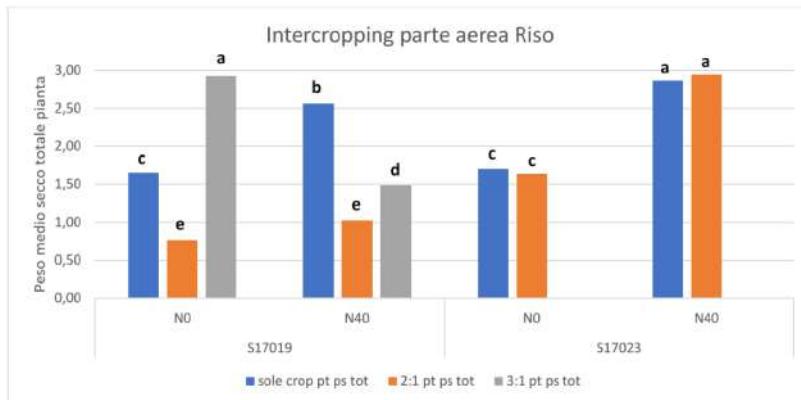


Fig. 21 – Valori medi del peso secco della parte aerea dei genotipi di riso in relazione ai diversi rapporti di concimazione azotata e di consociazione allo studio (lettere diverse indicano differenze statisticamente significative per $P < 0,05$)

Per quanto riguarda la soia, nella media dei due genotipi di riso allo studio, le componenti della resa hanno presentato i seguenti risultati.

Il numero di baccelli per pianta è variato dai 9, per le piante cresciute con il riso nel rapporto di 3:1 e concimate con 40 unità di azoto, a circa 14 per le tesi concimate in coltura pura concimata e consociate 2:1 e per le piante di soia non concimate seminate con il riso nel rapporto 3:1 (Fig. 22)

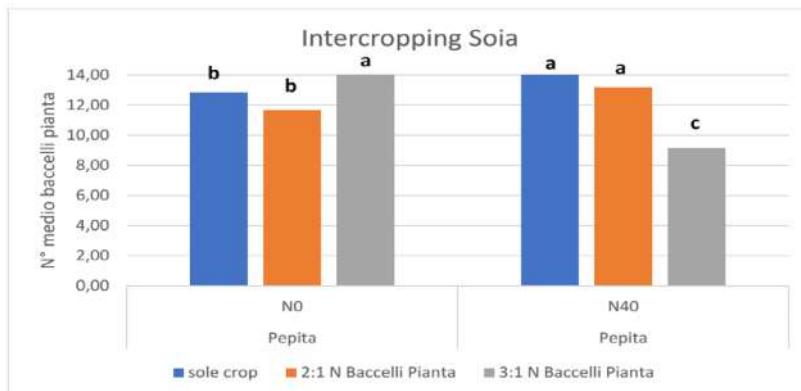


Fig. 22. – numero di baccelli per pianta di soia in relazione ai diversi rapporti di concimazione azotata e di consociazione allo studio (lettere diverse indicano differenze statisticamente significative per $P < 0,05$)

Il numero di semi per baccello è stato costante per tutte le tesi pari a circa 2,5. Portando il numero di semi per pianta a seguire il medesimo andamento riscontrato per il numero di baccelli pianta. Pertanto, si passa dal minimo di circa 24 ai 38 per la consociazione 3:1, rispettivamente per la tesi concimata e quella non concimata con azoto.

Resa soia

Al termine della sperimentazione è stato possibile effettuare una raccolta esclusivamente per la leguminosa che, pur nel ritardo dell'epoca di semina, ha potuto evidenziare una resa differente relativamente ai trattamenti allo studio.

L'assenza della concimazione azotata ha, in entrambi i rapporti di consociazione della leguminosa con il genotipo di riso S17019, promosso la resa in granella che, per il rapporto 3:1, è stata di circa 3 tonnellate per ettaro, di circa il 45 % superiore alla resa ottenuta per rapporto di consociazione riso soia di 2:1.

La concimazione con 40 unità di azoto, probabilmente anche per un maggiore stimolo allo sviluppo di erbe spontanee, oltre che all'effetto deprimente sulla fissazione simbiotica dell'azoto ha particolarmente nocciuto al rapporto 3:1 con una produzione di poche centinaia di chili per ettaro. L'effetto negativo per le piante di pepita consociate al riso nel rapporto di 2:1 ha invece portato ad una riduzione del 22 % rispetto allo stesso rapporto coltivato senza concimazione azotata (Fig. 23).

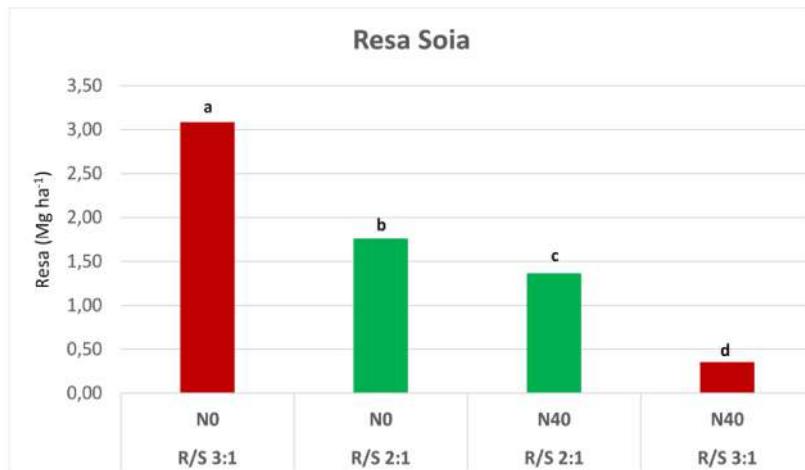


Figura 23 – Resa soia in relazione ai diversi rapporti di concimazione azotata e di consociazione con il genotipo di riso S17019 allo studio (lettere diverse indicano differenze statisticamente significative per $P < 0,05$)

5. Conclusioni

Le attività sperimentali hanno rilevato che, nelle acque reflue trattate utilizzate a scopo irriguo, sono stati frequentemente superati, durante il periodo d'indagine, i limiti per i parametri SST, sostanza organica ed *Escherichia coli*, imposti dal D.M. 185/2003 in tema di riuso delle acque reflue urbane. Nonostante le caratteristiche qualitative non conformi agli attuali limiti legislativi nazionali, non sono stati evidenziati effetti negativi sulle colture indagate.

La coltura di mais, con il 75% di restituzione dell'evapotraspirato, ha evidenziato rese in biomassa secca mediamente pari a 23 Mg ha⁻¹ comparabili con le produzioni ottenute in altre indagini sperimentali condotte in ambiente Mediterraneo. Con una riduzione dei volumi irrigui, pari al 50% dell'ET_c, la concimazione minerale ha determinato una produttività in biomassa secca significativamente maggiore rispetto alla concimazione con biofertilizzante. I risultati hanno dimostrato che una considerevole riduzione dei volumi irrigui (40% dell'ET_c) produce, nel mais, significative riduzioni delle rese in biomassa secca, pari a circa la metà di quelle ottenute nella tesi con restituzione del 75% ET_c.

Nelle indagini sperimentali condotte nel 2022, il ritardo nell'epoca di semina non ha consentito una valutazione delle rese del riso mentre non ha influenzato negativamente le rese della soia che sono risultate in linea con i dati di letteratura

I ridotti quantitativi di azoto e fosforo, distribuiti con le acque irrigue, non sono stati in grado di soddisfare le esigenze nutritive delle colture indagate, risulta quindi necessario, nel caso di impiego irriguo dei reflui agrumari trattati, integrare gli elementi nutritivi con interventi di concimazione.

In definitiva, l'indagine condotta su colture in pieno campo sui terreni di proprietà dell'Ortogel S.p.A., ha fornito importanti indicazioni sia in termini di attività di ricerca sperimentale e conoscenza delle reali potenzialità di utilizzo a scopo irriguo delle acque reflue agrumarie trattate con impianti naturali, sia in termini pratico-applicativi sulla effettiva fattibilità tecnica ed ambientale a scala di campo di tali interventi produttivi. In par-

in termini pratico-applicativi sulla effettiva fattibilità tecnica ed ambientale a scala di campo di tali interventi produttivi. In particolare, è emerso che le acque reflue agrumarie possono rappresentare un'importante risorsa idrica integrativa nel settore irriguo agricolo che non influisce negativamente sulla produttività delle colture anche quando presenta caratteristiche qualitative non strettamente conformi agli attuali limiti normativi nazionali. Ovviamente un'esaustiva valutazione degli effetti sulle colture e sulle caratteristiche fisiche, chimiche ed idrauliche del suolo potrà essere ottenuta solo dopo un pluriennale uso irriguo dei reflui agrumarie.

La bibliografia è disponibile presso il sito del CSEI Catania

<https://www.cseicatania.com/>