

# Valorizzazione fitosanitaria degli scarti agroalimentari

di G. Sacchetti, M. Tacchini,  
A. Guerrini, N. Marchetti,  
T. Bernardi, A. Massi,  
G. Bernacchia, S. Civolani,  
F. Franceschelli, M.G. Tommasini

**N**egli ultimi anni lo sviluppo delle nuove normative europee, nazionali e regionali (Green deal e strategia Farm to Fork, direttive 2009/128/CE, Piano d'azione nazionale, Psr 2014-2020 e Disciplinari di produzione integrata) da un lato, e le richieste dei mercati di prodotti sempre più salubri e privi di residui chimici dall'altro, sta indirizzando il sistema agroalimentare verso l'ormai noto paradigma produttivo dell'economia circolare, dove ciò che prima era considerato uno scarto diventa una materia prima secondaria, valorizzata tramite processi di simbiosi industriale.

Attualmente lo sfruttamento dei residui agricoli avviene maggiormente con il compostaggio, la produzione di energia e, in minor misura, lo stoccaggio in discarica, ovvero attraverso la cosiddetta valorizzazione di prima generazione. Una valorizzazione di seconda generazione, invece, utilizzando processi a un livello tecnologico più alto, elevata sostenibilità e un ridotto impatto ambientale, può garantire una maggiore valorizzazione dei residui sia dal punto di vista economico sia ambientale.

È in questo contesto che si inserisce il progetto «Bioface - Biomolecole dalla valorizzazione integrata di sottoprodotti agroalimentari per applicazioni sostenibili con finalità fitosanitarie, alimentari, ed energetiche», sviluppato all'interno del Psr 2014-2020 (Focus Area 5C - EIP Agri) della Regione Emilia-Romagna da un gruppo operativo per l'innovazione (GOI) costituito dall'Università degli studi di Ferrara, in qualità di laboratorio Terra&Acqua Tech del Tecnopolo (Unife-TAT), da Astra Innovazione e Sviluppo e dal Centro ricerche produzioni vegetali. Il progetto è volto a ottenere biomolecole ad

alto valore aggiunto da sottoprodotti di importanti strutture agroalimentari della regione coinvolte nel GOI, in particolare Caviro Distillerie (raspi e vinaccioli da uve bianche e rosse), Conserve Italia (polpe esauste di pere e mele), Cooperativa Agricola Brisighellese (sanse di olive) e aziende associate. **Scopo principale è l'estrazione da tali diverse matrici e la caratterizzazione delle molecole estratte, utilizzando strategie a maggiore efficienza ed eco-sostenibilità** (ridotto consumo di solventi organici), quali l'estrazione coadiuvata da ultrasuoni, microonde, idrodistillazione e l'estrazione con fluidi supercritici e sotto pressio-

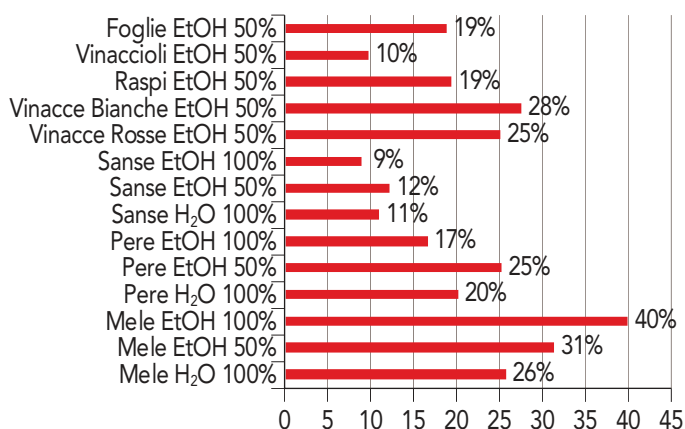
ne, per generare nuovi prodotti con importanti ricadute sia nel contesto agricolo (con particolare riferimento al supporto nella difesa fitosanitaria) sia ad altri comparti come quello alimentare (nutraceutico, ingredientistico) ed energetico, grazie a un approccio operativo ispirato a un modello di simbiosi aziendale e all'applicazione di tecnologie sostenibili nella filiera.

**Estrazione e caratterizzazione**

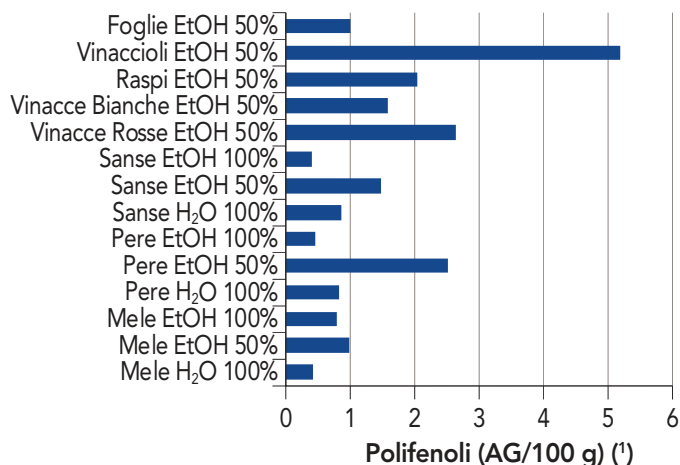
Partendo dalle matrici fornite dalle imprese coinvolte nel GOI, è stato approntato un pre-trattamento con enzimi cellulolitici e pectinolitici; le biomolecole di interesse sono infatti strutturalmente integrate con le pectine e la cellulosa delle pareti cellulari ed è possibile ottenere importanti incrementi nelle rese dei processi successivi di estrazione di questi composti grazie alla degradazione enzimatica della componente polisaccaridica delle pareti. Per poter valutare la chimica degli estratti rispetto alle biomolecole di interesse e l'efficacia di tale approccio per ogni specifica tipologia di matrice, le stesse matrici sono state sottoposte anche a processi estrattivi senza pre-trattamento, confermando che l'impiego degli enzimi determina variazioni nella composizione degli estratti ottenuti per macerazione in ambiente acquoso tamponato (pH 4,5) e che queste variazioni interessano in maniera significativa composti appartenenti alle classi dei flavonoidi, degli acidi idrossibenzoici e delle cumarine.



**Foto 1** Olfattometro a 2 vie detto a Y utilizzato nelle prove per valutare la repellenza esercitata dagli estratti sugli insetti target (nella foto *Halyomorpha halys*)

**GRAFICO 1 - Rese di estrazione per ultrasuoni (UAE) di tutte le matrici utilizzate**

EtOH = etanolo (50%, 100%) = % acqua/etanolo della miscela solvente. Valori espressi in % peso/peso (g di estratto/100 g di matrice iniziale di sottoprodotto).

**GRAFICO 2 - Contenuto in polifenoli totali nelle matrici utilizzate**

EtOH = etanolo. (¹) Contenuto in polifenoli totali (TPC) espressi in grammi di acido gallico (AG) per 100 grammi di matrice iniziale (sottoprodotto).

Si è proceduto poi all'individuazione dei processi estrattivi più adeguati tra quelli previsti per l'ottenimento di biomolecole (polifenoli, terpeni) dalle matrici di scarto, tra cui estrazioni assistite da ultrasuoni (UAE) su campioni essiccati e polverizzati e distillazione in corrente di vapore d'acqua (DIS) su campioni non essiccati. Per tutte le matrici sono state effettuate prove su differenti miscele di solventi coerenti con l'estrazione delle biomolecole di interesse, in particolare etanolo 100%, acqua 100% e una miscela etanolo-acqua 50-50, identificando un rapporto ottimale matrice/solvente di 1:13 (1 g/13 mL).

Come mostrato nel grafico 1, le migliori rese estrattive sono state ottenute con ultrasuoni (UAE) dai campioni di scarto della lavorazione delle mele con solo solvente alcolico (etanolo 100%). Per tutte le altre matrici, invece, la migliore resa è stata ottenuta con solvente idroalcolico al 50%, quindi con una ridotta quantità di solvente organico, tutte le rese totali erano al di sopra del 15%, tranne quelle di sanse e vinaccioli, sebbene questi ultimi abbiano espresso il maggior contenuto in biomolecole di interesse, con più del 50% in peso di polifenoli dell'estratto ottenuto (grafico 2). L'idrodistillazione, invece, non ha fornito rese estrattive adatte a uno scale up di produzione industriale.

La caratterizzazione chimica degli estratti è stata focalizzata sulla rilevazione tramite analisi spettrofotometriche e cromatografiche delle principali classi di composti generalmente note

per proprietà funzionalmente utili agli obiettivi del progetto, in particolare: polifenoli, fenoli semplici, flavonoidi e derivati, acidi organici, composti terpenici e derivati (mono, sesqui, di-terpeni).

## Valorizzazione fitosanitaria

Per quanto attiene al contesto fitosanitario, i composti di natura fenolica (ad esempio, juglone, resveratrolo) nonché terpenica (ad esempio tujone) sono noti per presentare attività biologica, sia biostatica sia biocida, verso importanti fitopatogeni (*Agrobacterium tumefaciens*, *Pseudomonas syringae* per il pero e alberi da frutto; *Fusarium oxysporum* ad esempio, per il pomodoro). Per valutare l'efficacia fitosanitaria degli estratti ottenuti sono state messe a punto prove sperimentali di laboratorio, di semi campo e di campo.

In laboratorio sono state sviluppate prove comportamentali su diverse specie fitofaghe tra cui cimice asiatica (*Halyomorpha halys*), moscerino dei piccoli frutti (*Drosophila suzukii*), psilla del pero (*Cacopsylla pyri*) e tingide del pero (*Stephanitis pyri*), osservando, all'interno di un olfattometro a 2 vie detto a Y, la scelta/repellenza esercitata dagli estratti su almeno 75 individui (foto 1). Le prove sono state condotte per ognuno dei sopracitati fitofagi saggiando un estratto alla volta.

Queste prove hanno mostrato **risultati incoraggianti solo per l'estratto di raspi d'uva nei confronti della psilla del pero, ma soprattutto verso Do-**

**sophila suzukii** la cui probabile repellenza è stata osservata attraverso tre esperimenti:

- attrattivo (acetato di isoamile) vs il solvente (esano) (prova preliminare);
- attrattivo (acetato di isoamile) vs attrattivo (acetato di isoamile) + repellente (estratto di raspi d'uva 0,1%);
- attrattivo (acetato di isoamile) vs attrattivo (acetato di isoamile) + repellente (estratto di raspi d'uva 1%)

Il parametro assunto per misurare la risposta olfattometrica degli insetti è stato la «scelta» entro 15 minuti nei due bracci dell'olfattometro. In caso contrario la risposta era registrata come «non scelta».

Dai risultati ottenuti rispetto alle risposte comportamentali di *D. suzukii*, con particolare riferimento alle due differenti dosi di estratto di raspi d'uva, si evince una **significativa risposta di repellenza verso l'insetto quando esposto alle dosi di 1% insieme allo stimolo attrattivo**. Nessuna repellenza sostanziale è stata invece mostrata a dosi inferiori (0,1%) (grafico 3).

Analoghe prove effettuate su *Cacopsylla pyri* (grafico 4) degli estratti di raspi d'uva da filiera vitivinicola hanno riscontrato una significativa repellenza dell'insetto, in particolare quando esposto alla concentrazione dell'1% insieme allo stimolo attrattivo (in questo caso esenale).

## Valorizzazione alimentare

L'applicazione alimentare di queste sostanze è rilevante e utile per l'azione

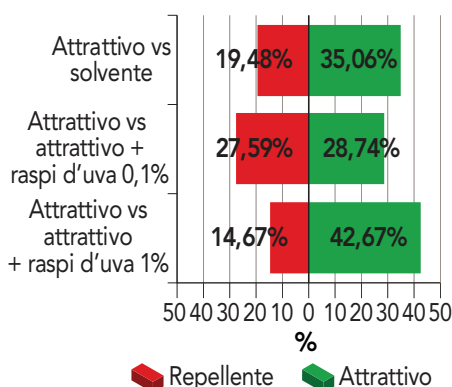
antiossidante che esse esplicano sui prodotti nutraceutici funzionali alla prevenzione di disturbi-patologie croniche, nonché per l'attività biostatica e biocida che le rende appetibili per la conservabilità dei prodotti alimentari. Tale approccio scientifico e di ricaduta applicativa risulta in linea con la costante evoluzione normativa che sta interessando i prodotti destinati all'integrazione alimentare e all'impiego di sostanze naturali nell'ingredientistica (1924/2006/CE).

L'attività antiossidante degli estratti è stata analizzata sia valutando le proprietà antiossidanti dell'estratto in toto, sia evidenziando le biomolecole dell'estratto principalmente responsabili di tale attività. Da queste prove i campioni di estratti di vinaccioli (VIN) hanno espresso i risultati di maggior rilievo antiossidante, sia per quanto riguarda l'estratto con ultrasuoni sia i sottoprodotti della distillazione (feccia ed acque aromatiche). L'attività degli estratti con ultrasuoni di mele, pere e sanse, infine, è risultata essere maggiore di quella delle acque aromatiche provenienti dalle stesse matrici, ma in linea con quella degli estratti di feccia di distillazione, forse a causa delle similitudini di composizione chimica tra i due fitocomplessi.

## Valorizzazione energetica

La completa espressione della valorizzazione di seconda generazione nell'ottica di una economia circolare prevede di indirizzare eventuali residui di processo verso l'impiego energetico a minor ricaduta ambientale. In questo senso la completa caratterizzazione e il trattamento biotecnologico delle matrici residue risulta di cruciale importanza per l'indirizzo delle stesse verso processi termo-chimici e/o di digestione enzimatica. Per quanto concerne il processo termochimico, **la valutazione del contenuto in zolfo e azoto permette di valutare l'eventuale formazione di gas a effetto serra che si potrebbe generare a seguito di combustione; il contenuto in carbonio consente invece di valutare il potere energetico della biomassa.** Per quanto attiene all'approccio biotrasformativo in questo contesto, le variabili critiche sono l'efficienza dell'azione enzimatica al variare del substrato e delle condizioni della biomassa, che è essenzialmente costituita da una matrice polimerica multicomponente, idrofila e soffice.

**GRAFICO 3 - Risposte comportamentali di *Drosophila suzukii* alle due differenti dosi di estratto di raspi d'uva**



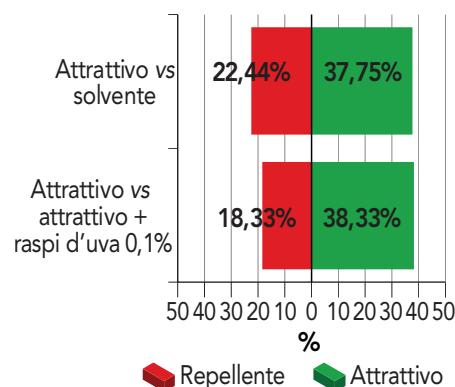
In **rosso**: % di insetti che hanno scelto di dirigersi nel braccio contenente un mix di attrattivi+repellente; in **verde**: % di insetti che hanno scelto di dirigersi nel braccio contenente solo l'attrattivo.

## Tre esempi di economia circolare

I sottoprodotti dell'industria agro-alimentare hanno dimostrato di rappresentare una grande potenzialità di sviluppo per ottenere estratti sempre più attivi per la difesa in agricoltura. Questo aspetto potrà incidere in modo largamente propositivo al necessario adeguamento delle aziende che operano nel settore fitosanitario per rispondere alle nuove richieste di mercato, così come per affrontare nuove avversità che stanno interessando prepotentemente il comparto agricolo, come nel caso dei fitofagi recentemente giunti in Italia e nei nostri territori quali *H. halys* e *D. suzukii*, divenuti attualmente fra i fitofagi chiave di molte colture come pomacee e drupacee, le quali necessitano di un elevato numero di interventi insetticidi per poter garantire agli agricoltori di ottenere una produzione.

Le stesse tecniche estrattive ad alta efficienza applicate da Unife nei contesti sopra citati si sono rivelate efficaci nell'ottenere molecole di interesse alimentare, con specifico riferimento al contesto nutraceutico e ingredientistico. In particolare, composti principali isolati e identificati includono catechine, polifenoli, fenoli semplici, idrossicinnamati, flavonoidi e procianidine, in forma glicosilata o agliconica. Tali categorie chimiche vengono segnalate dalla letteratura correlata come ottenibili prevalentemente da

**GRAFICO 4 - Risposte comportamentali di *Cacopsylla pyri* all'estratto di raspi d'uva**



In **rosso**: % di insetti che hanno scelto di dirigersi nel braccio contenente un mix di attrattivi+repellente; in **verde**: % di insetti che hanno scelto di dirigersi nel braccio contenente solo l'attrattivo.

sottoprodotti della lavorazione della frutta (industrie conserviere; agrumi, pomacee, pomodoro).

Infine, l'approccio verso una più efficiente valorizzazione energetica delle biomasse da sottoprodotti agroalimentari aderisce alle più recenti normative europee recepite a livello nazionale e regionale sulle emissioni e sull'impiego di fonti rinnovabili (2015/1513/CE). Questa nuova impostazione individua infatti colture non alimentari e foraggiere e loro sottoprodotti come biocarburanti avanzati per la produzione di energia in un contesto di valorizzazione di seconda generazione.

**Gianni Sacchetti, Massimo Tacchini  
Alessandra Guerrini, Nicola Marchetti  
Tatiana Bernardi, Alessandro Massi  
Giovanni Bernacchia**

*Università degli studi di Ferrara  
Dipartimento di scienze della vita  
e biotecnologie  
Dipartimento di scienze chimiche  
e farmaceutiche*

*Laboratorio Terra&Acqua Tech  
Tecnopolo di Ferrara*

**Stefano Civolani**  
*Innovaricerca srl*

**Fabio Franceschelli**  
*Astra Innovazione e Sviluppo  
Tebano di Faenza (Ravenna)*

**Mari Grazia Tommasini**  
*Crpv - Centro ricerche produzioni vegetali  
Cesena (Forlì-Cesena)*