

CARATTERIZZAZIONE DELL'OLIO DI SEMI DI POMODORO E STUDIO DI ALCUNI PARAMETRI DEL PROCESSO DI PRODUZIONE

INTRODUZIONE

Il pomodoro è uno degli ortaggi più utilizzati nell'industria conserviera. Ogni anno nel mondo quasi 25 milioni di tonnellate di pomodori vengono trasformati a fronte di una produzione di 70 milioni di tonnellate di prodotto fresco (Adams T., 1998). L'industria di trasformazione è concentrata nell'area del mediterraneo (dove si lavora circa il 45% del pomodoro trasformato del mondo) ed in modo particolare in Italia che è il secondo produttore al mondo di pomodoro trasformato (dietro gli Stati Uniti d'America) con circa 4 milioni di tonnellate di pomodoro fresco all'anno.

Gli stabilimenti di produzione di conserve, danno complessivamente origine ad una enorme quantità di residui di lavorazione per lo smaltimento dei quali non si è ancora trovata una valida soluzione. I tentativi di riciclaggio effettuati finora hanno riguardato le strade tradizionalmente utilizzate quando si ha la necessità di dover smaltire i rifiuti di tipo organico e non tossico: il compostaggio e l'utilizzo come mangime. In realtà ancora adesso la maggior parte degli scarti deve essere smaltita in discarica, con un notevole aggravio economico di spese per le aziende.

Essendo il processo di lavorazione relativamente semplice, l'industria conserviera del pomodoro produce rifiuti solidi, costituiti di scarti di cernita, materiale vegetale estraneo, ma soprattutto da scarti di raffinazione e cioè bucce e semi con un'umidità variabile fra il 50 e l'85% (Leoni C., 1997).

Questo significa che ogni anno solo in Italia vengono prodotte più di 90 mila t di cascami e che nel mondo si arriva a produrre più di 500 mila t di scarti all'anno.

Il decreto legislativo n. 22 del 05/02/97, noto come decreto Ronchi, ha recentemente disciplinato la gestione dei rifiuti. Tutti gli scarti industriali vengono classificati come rifiuti speciali, ivi compresi "...gli scarti inadatti alla trasformazione derivanti dalla preparazione di conserve alimentari".

In virtù di tale classificazione le imprese di produzione dovrebbero comunicare annualmente le quantità e le caratteristiche qualitative dei rifiuti della propria attività e farsi carico del loro smaltimento. Un quadro normativo così severo è stato varato

con il chiaro intento di sviluppare attività di recupero e di riutilizzo degli scarti di lavorazione (Forte G., 1999).

In questa ricerca è stata vagliata la possibilità di utilizzare gli scarti della lavorazione del pomodoro per la estrazione di olio colorante ad uso alimentare.

MATERIALI E METODI

I cascami utilizzati sono stati recuperati presso aziende conserviere locali e mantenuti in congelatore fino al loro utilizzo. Per flottazione, da aliquote di circa 100 g di cascami, sono stati separati dalle bucce campioni di circa 40 g di semi. Tali campioni venivano essiccati in un impianto a letto fluido (Sherwood Scientific, Cambridge England), con una velocità dell'aria costante pari a 0,95 m/s e temperature di bulbo asciutto, T_{db} , pari a: $63\pm 0,2$; $71\pm 0,2$; $80\pm 0,2$. Le reali temperature di trattamento sono state verificate tramite termometro di vetro a mercurio. Durante l'essiccamento i campioni di semi sono stati pesati ad intervalli regolari. I punti riportati in fig. 2 sono la media di tre diversi trattamenti. Le variazioni della velocità di essiccamento sono state ricavate calcolando la derivata rispetto al tempo della variazione della quantità di acqua presente.

La farina di semi di pomodoro, ottenuta tramite un omogenizzatore da laboratorio, è stata suddivisa in frazioni dalla differente granulometria per mezzo di setacci vibranti (Laboratory test sieves, Endecotts Ltd., London, England).

Calcolo dell'isoterma di adsorbimento

L'isoterma di adsorbimento è stata ottenuta facendo equilibrare il peso dei semi di pomodoro essiccati in ambienti confinati, contenenti soluzioni in grado di generare umidità relative note. La temperatura di equilibrio di 37°C è stata mantenuta grazie ad un termostato (Inter continental Equipment).

Analisi cromatografiche

Le gascromatografie sono state condotte mediante gas cromatografo DANI 8610HT con rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) e vaporizzatore a temperatura programmata (PTV). Le condizioni operative sono riportate nelle relative figure.

Le analisi HPLC sono state effettuate con un cromatografo HPLC VARIAN 5000 equipaggiato con una colonna Kromasil (KR100-5C18), 25 cm di lunghezza, 4,6 mm di diametro interno. Per la quantificazione del contenuto di licopene e β -carotene sono state realizzate rette di taratura. Le eluizioni sono state condotte in isocratica con una velocità di flusso di 1,0 mL/min (eluente: 55% Etilacetato-45% [metanolo: acetonitrile: acqua 73: 25: 2]). Il rivelatore UV-Vis (JASCO 875-UV) è stato impostato a 471 nm. La determinazione dell' α -tocoferolo è stata effettuata secondo il metodo suggerito dal CIOS (Consorzio Italiano Oleifici Sociali), basato sul confronto delle aree con uno standard interno (Vit. E acetato) e rivelatore UV impostato a 290 nm. Tutti gli standard sono stati acquistati presso la Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO, USA).

Estrazione Soxhlet

Le estrazioni con solvente sono state condotte con esano (Lab. Scan, Dublin, Ireland) in estrattore Soxhlet per una durata di 12 ore, su aliquote di circa 10 g di campioni di farine di semi, aventi diametro medio noto e umidità pari a circa il 5%. Alle farine di semi di pomodoro, prima dell'estrazione, venivano aggiunti circa 3 g di terra di diatomee e circa 3 g di solfato di sodio anidro.

Estrazione per pressione

Aliquote di circa 10 g di campioni di farine di semi di pomodoro, aventi diametro medio noto ed umidità di circa il 5%, sono state sottoposte ad estrazione per pressione in un impianto da laboratorio. Per mezzo di un dinamometro (INSTRON Universal testing machine Mod. 4467)) sono state applicate pressioni di circa 28.000 KPa su campioni termostatati ad una temperatura di 25°C e per una durata di trattamento fissa di 30 min. Tale durata era sufficientemente lunga da consentire un recupero d'olio ottimale. Le quantità di olio rinvenute, per entrambe le tecniche di estrazione, sono state valutate per via gravimetrica.

Misura della viscosità

Le misure di viscosità sono state effettuate mediante un reometro dinamico (RSF 2, Rheometrics, Piscataway, NJ), su campioni di circa 10 mL. È stata utilizzata una geometria a cilindri coassiali (d.i.: 32 mm; d.e.: 33 mm; altezza: 33 mm). Per ciascuna temperatura venivano effettuate 20 misurazioni. I punti sperimentali riportati in figura sono le medie aritmetiche dei valori riscontrati.

Analisi calorimetriche

Le misure sono state eseguite utilizzando un Calorimetro Differenziale a Scansione Perkin-Elmer DSC-7 (Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT) su campioni di circa 10 mg. La storia termica imposta prevedeva: una fase di equilibratura della temperatura a 20°C; un raffreddamento fino a -50°C con una variazione di 10°C/min; un riscaldamento da -50° a +20°C con una velocità di 10°C/min. I dati riportati sono medie di valori ottenuti da 5 diverse prove.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Conservazione dei semi di pomodoro

La conservazione e lo stoccaggio dei semi devono necessariamente essere preceduti da una fase di essiccamento, in quanto il contenuto di umidità naturalmente presente ne compromette la stabilità dal punto di vista microbiologico. Poiché i semi umidi o stoccati in ambienti ad elevata umidità relativa favoriscono il proliferare di muffe, è necessario allontanare l'acqua presente nella matrice fino ad un contenuto di acqua libera inferiore a 0,6.

L'acqua adsorbita all'equilibrio, può presentarsi sotto forma di singolo strato molecolare o di uno strato di più molecole ed a causa di questa doppia modalità, i semi di pomodoro presentano un'isoterma di adsorbimento con la tipica forma sigmoideale. Partendo dal presupposto che le forze di Van der Waals sono responsabili dell'adsorbimento delle molecole di acqua sulla superficie si può quindi utilizzare la nota equazione di B.E.T. (eq. 1) che descrive le isoterme dalla forma ad esse:

$$\frac{P_v}{w(P_v - P_s)} = \frac{1}{w_m S} + \left(\frac{S-1}{w_m S} \right) \frac{P_v}{P_s} \quad (1)$$

in cui P_s è la pressione di vapore saturo, P_v la pressione di vapore di equilibrio, w il contenuto di umidità, w_m il contenuto di umidità quando è stato adsorbito uno strato di acqua monomolecolare ed S una costante. In fig. 1 è mostrato come i dati sperimentali verificano tale equazione.

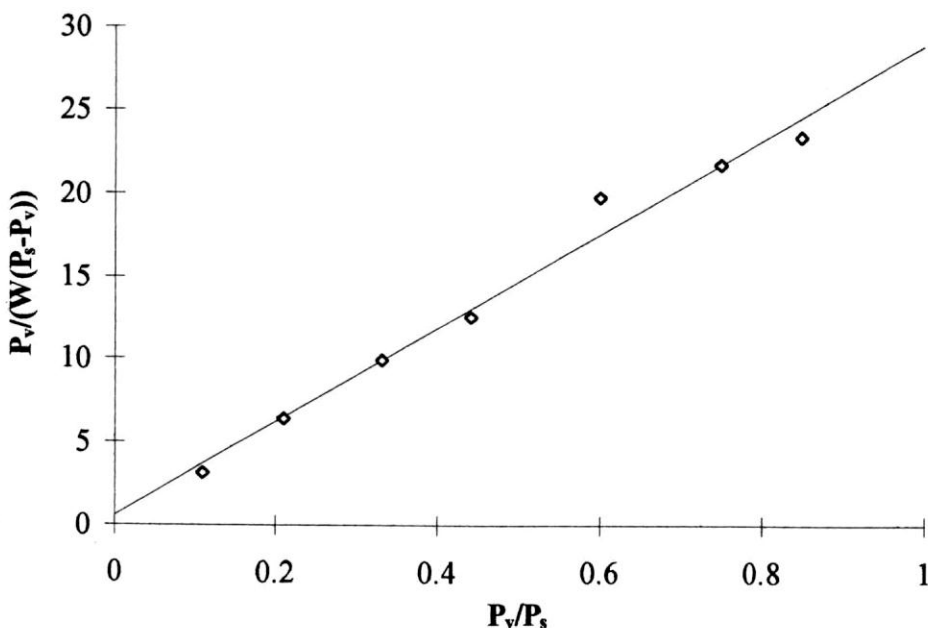


Fig. 1 - Isoterma di adsorbimento a 37°C dei semi di pomodoro secondo l'equazione di B.E.T.

Dall'elaborazione dei parametri dell'equazione è stato calcolato che l'umidità di equilibrio quando nei semi è adsorbito uno strato monomolecolare di acqua è pari a 0,0347 g(H₂O)/g(s.s.). Questo valore, inferiore al contenuto d'acqua di equilibrio in una atmosfera ad umidità relativa dell'11%, è dovuto alla composizione dei semi (olio >30%).

Essiccamento dei semi di pomodoro

Dall'isoterma di adsorbimento si è calcolato come, per poter conservare correttamente i semi di pomodoro, bisogna ridurre il contenuto di acqua presente a valori inferiori a $0,08 \text{ g(H}_2\text{O)/g(s.s.)}$. L'ottimizzazione del processo di essiccamento necessita la conoscenza dei parametri che ne regolano l'andamento: dallo studio della variazione della velocità di essiccamento ad una data umidità e temperatura è, infatti, possibile capire quale sia lo stadio limitante del processo. Questo genere di dati dipende dalla natura del materiale essiccato e, essendo difficilmente ottenibili dalla letteratura, devono essere ottenuti sperimentalmente.

Calcolando la variazione dell'acqua presente in funzione della durata del trattamento, sono state perciò elaborate le curve di essiccazione dei semi di pomodoro a tre diverse temperature. Il valore asintotico a cui tendono le curve è, per definizione, l'umidità di l'equilibrio per ognuna delle temperature di trattamento.

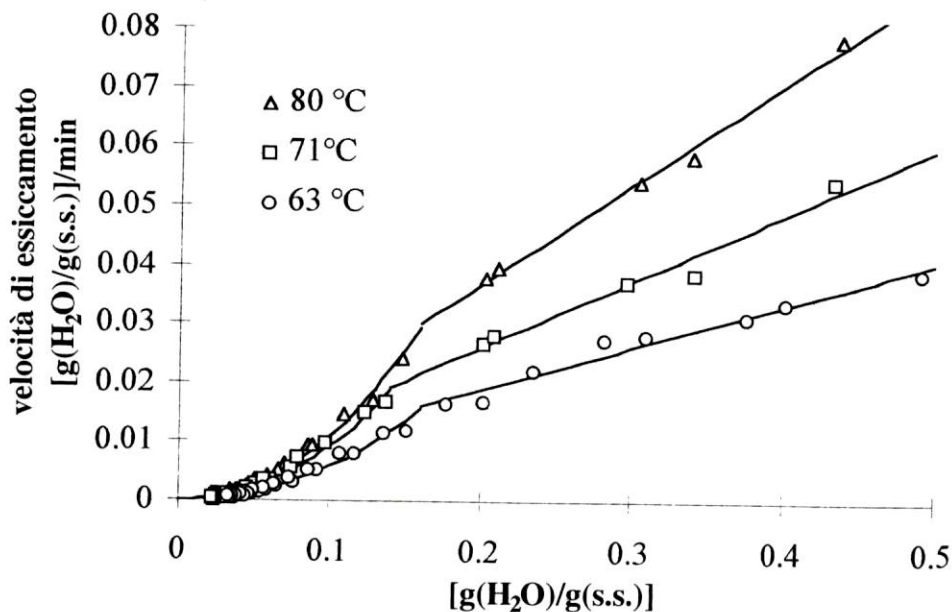


Fig. 2 - Variazione della velocità di essiccamento in funzione delle diverse temperature di bulbo asciutto.

Poiché nella curva di variazione della velocità di essiccamento in funzione dell'umidità residua (fig. 2), non si è riscontrata una fase di essiccamento a velocità costante, ma solamente la doppia fase di decremento lineare e non lineare, si può affermare che la diffusione dell'acqua nella matrice solida regola tutto il processo di essiccamento.

Assumendo che il seme abbia una geometria assimilabile ad una lastra piana infinita il tempo necessario all'essiccamento può essere descritto dall'equazione 2):

$$t = \frac{4\delta^2}{\pi^2 D} \ln \left[\frac{8}{\pi^2} \frac{(\omega_0 - \omega_e)}{(\omega - \omega_e)} \right] \quad (2)$$

in cui δ è uguale a metà spessore del seme, D la diffusività dell'acqua nel seme, ω_0 l'umidità iniziale e ω_e l'umidità di equilibrio alla temperatura di trattamento. Il coefficiente di diffusione D in molti casi non rimane costante, ma può variare al diminuire del contenuto di umidità fino al raggiungimento di un valore asintotico (Heldman and Singh, 1981).

Tale valore asintotico non è influenzato dalle tre differenti temperature di essiccazione sperimentate ed è pari a circa $0,004 \text{ [g(H}_2\text{O)/g(s.s.)](min}^{-1}\text{)(mm}^{-2}\text{)}$. Inoltre il valore asintotico viene raggiunto quando nel seme sono presenti appena $0,05 \text{ g}$ di acqua per grammo di sostanza secca (fig. 3).

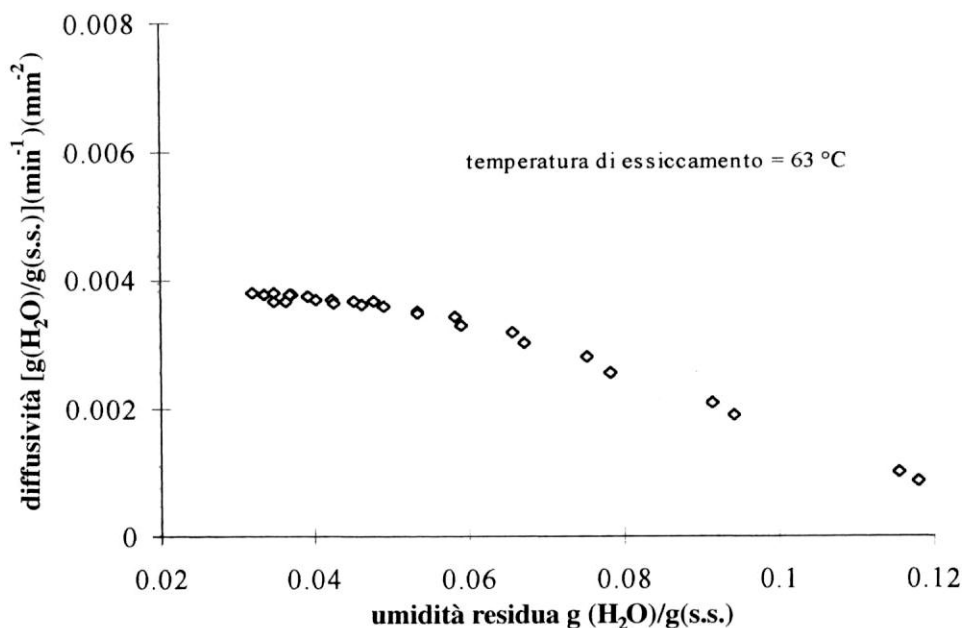


Fig. 3 - Variazione della diffusività dell'acqua all'interno del seme durante la fase di essiccazione a velocità decrescente non lineare.

Rese di estrazione

Non molti lavori sono stati condotti di recente sulla possibilità di utilizzare i semi di pomodoro come fonte di olio vegetale e di conseguenza non si hanno molti dati sulla quantità di olio ottenibile. Eckey (1954) indica possibili rese comprese fra il 18 e il 27%, mentre Williams (1966) riporta un contenuto di olio pari a circa il 20%. Al-Wandawi (1985) riporta di aver ottenuto una resa di olio da farina di semi pari al 27%. Non sono riportate informazioni circa l'influenza che può comportare sulla resa di estrazione la macinazione dei semi. In realtà in tutti i processi industriali di

estrazione dell'olio le materie prime vengono sempre macinate o ridotte in sfoglie. È ben noto, infatti, come aumentando la superficie di scambio si favorisca la penetrazione del solvente nelle matrici solide.

In effetti, valutando l'olio ottenibile nell'estrazione con solvente da farine di semi di pomodoro a granulometria nota, si riscontra che spingendo la macinazione dei semi fino all'ottenimento di farine dal diametro medio di circa 0.16 mm si possono ottenere rese superiori al 35% p/p (fig. 4).

Nella pratica industriale matrici con quantità d'olio superiori al 30% non vengono estratte direttamente con solvente, ma subiscono prima trattamenti meccanici per ridurre la quantità d'olio presente ed in seguito estratte con solventi organici; in questo modo si riesce ad ottenere una più completa estrazione di olio a costi più bassi. Per un totale esaurimento dei semi nell'estrazione per pressione, sono necessari tempi estremamente lunghi e perciò si preferisce lasciare, nella matrice, una quantità di olio relativamente grande da recuperare con il solvente.

Come si può notare, a differenza di quanto evidenziato nell'estrazione con solvente, nell'estrazione per pressione, esiste un punto di massimo della curva che descrive la resa di estrazione in funzione della granulometria. In particolare da farine con diametro medio pari a circa 0,37 mm, si sono ottenuti circa 0,28 g di olio per ogni grammo di massa non grassa del campione. Spingere la macinazione delle farine fino ad una granulometria molto fine è dunque inutile e non consente un miglioramento della resa.

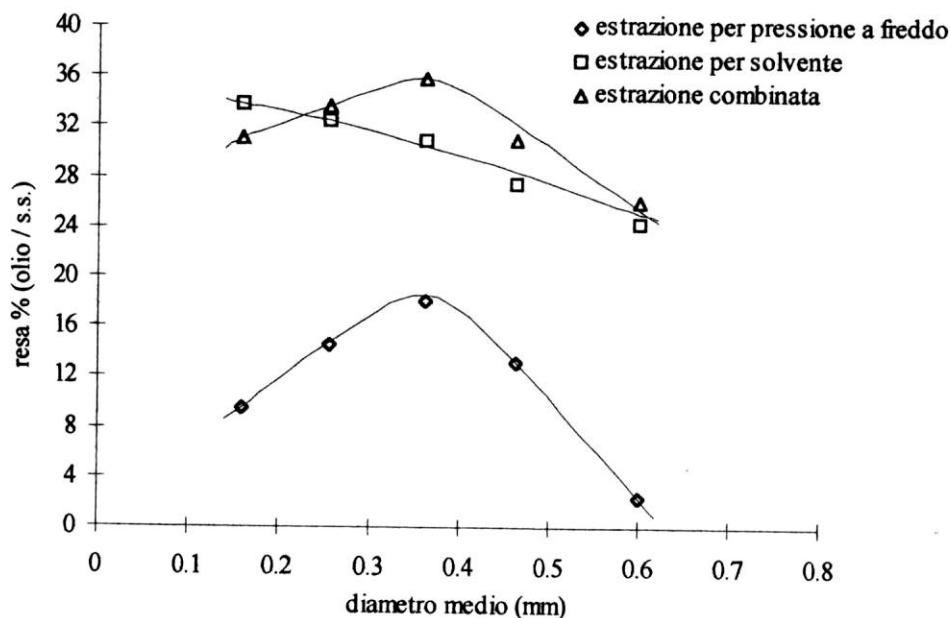


Fig. 4 - Confronto delle rese di olio estratto per pressione, con solvente e per estrazione combinata.

Si può ritenere che i vacuoli oleiferi all'interno delle cellule dei semi di pomodoro si comportino come dei capillari: l'applicazione di alte pressioni riducendo il volume dei capillari costringe l'olio ad uscire, ma contemporaneamente le alte pressioni possono sigillare i capillari rendendo l'estrazione per pressione mai completa (Johnson, 1998).

È possibile ipotizzare che, scendendo di diametro medio da 0,6 mm a circa 0,3 mm si favorisca la fuoriuscita di olio, mentre per diametri minori l'olio non riesca a percolare dalla farina compattata.

La resa complessiva dell'estrazione combinata presenta ancora un massimo per un diametro medio della farina di semi di pomodoro di 0,37 mm.

Da notare come la resa complessiva ottenuta per la granulometria più fine (0,159 mm) è paragonabile a quella ottenuta per semplice estrazione per solvente. L'estrazione per pressione sembra quindi non dare nessun contributo ad un più completo esaurimento della farina di semi di pomodoro.

Composizione e caratteristiche dell'olio di semi di pomodoro

La composizione della frazione triglicerica proveniente dai semi è stata analizzata e quantificata tramite gascromatografia (fig. 5). In tabella sono riportati le abbondanze relative dei diversi acidi grassi espresse come EMAG (esteri metilici degli acidi grassi).

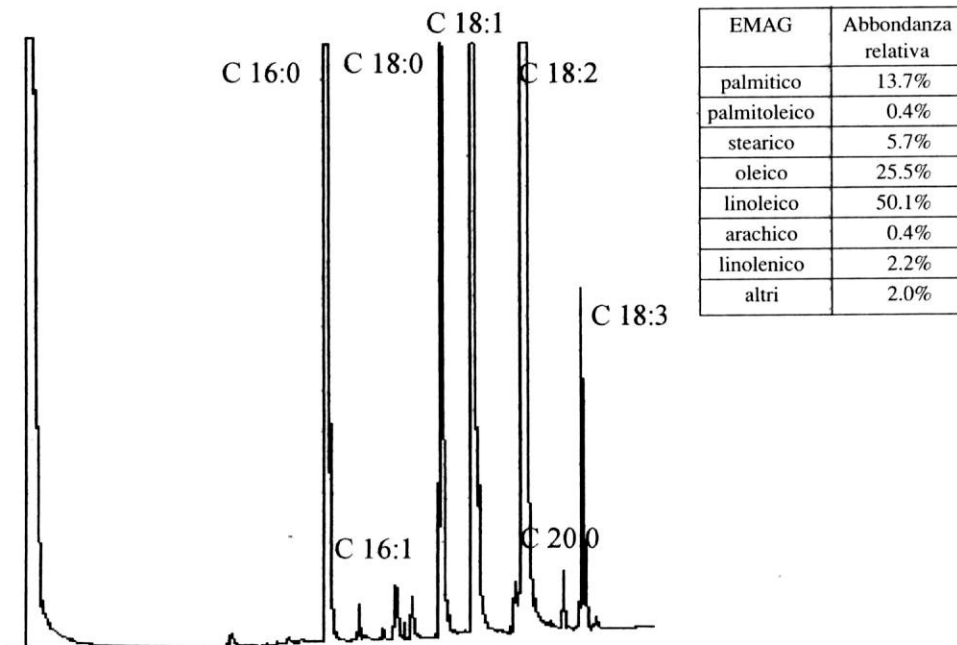


Fig. 5 - Gascromatogramma degli EMAG dell'estratto dai semi di pomodoro su colonna capillare (50 m; cianopropilmetilsilicone 0,25 μ film thickness) della Quadex. Condizioni cromatografiche: rivelatore FID a 280°C; PTV 50°C per 3 s, 200°C/min fino a 180°C, 180°C per 3 min; flusso di He 1,8 mL/min; camera 130°C per 3 min, 8°C/min fino a 250°C; rapporto di splittaggio 1:60.

Da sottolineare è la grande abbondanza relativa di acidi grassi monoinsaturi e polinsaturi riscontrata che rendono l'olio estratto da questi semi molto interessante dal punto di vista nutrizionale.

La composizione triglicerica di un olio influenza in particolare le sue proprietà fisiche e principalmente le temperature di fusione e cristallizzazione e la viscosità. L'elevato numero di acidi grassi insaturi e polinsaturi e la quasi assenza di acidi grassi a piccola catena fanno sì che l'olio ottenuto si mantenga completamente liquido anche a temperature relativamente basse, come quelle di frigorifero. In tab. 1 sono riportate le proprietà calorimetriche di cristallizzazione e di fusione dell'olio di semi di pomodoro, calcolate tramite un calorimetro a scansione differenziale (DSC).

Tabella 1 - Proprietà calorimetriche dell'olio di semi di pomodoro.

Cristallizzazione			
Temperatura di inizio cristallizzazione (°C)	Temperatura di fine cristallizzazione (°C)	ΔH (J/g)	Temperatura del picco di cristallizzazione (°C)
-15,5±0,5	-42,8±0,3	-12,8±0,8	-24,5±0,7
Fusione			
Temperatura di inizio fusione (°C)	Temperatura di fine fusione (°C)	ΔH (J/g)	Temperatura del picco di fusione (°C)
-31,1±0,4	-2,10±0,11	11,4±0,2	-11,9±0,3

Per quanto riguarda la viscosità l'olio si comporta come un fluido Newtoniano, per cui la viscosità è fortemente influenzata solamente dalla temperatura (fig. 6).

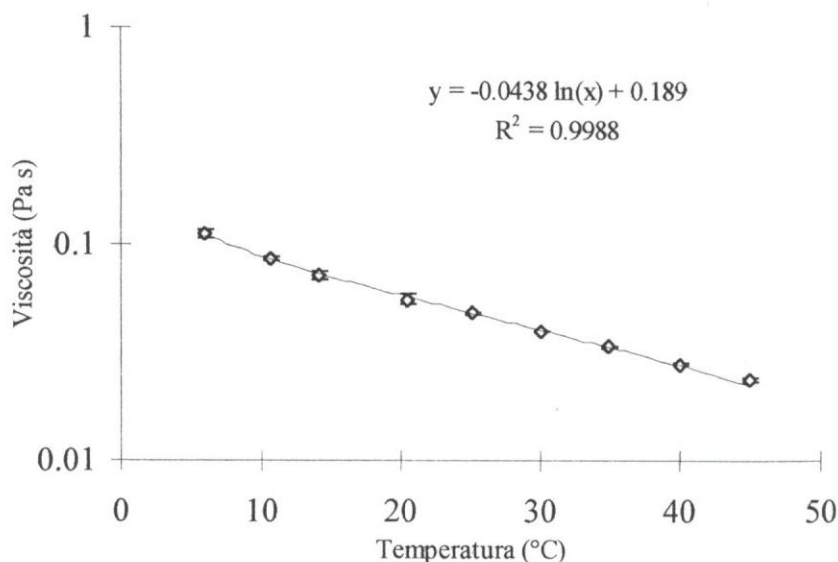


Fig. 6 - Variazione della viscosità dell'olio di semi di pomodoro al variare della temperatura.

Fra i costituenti minori dell'olio, la frazione insaponificabile rappresenta circa lo 0,5%; al suo interno, mentre la composizione degli steroli è simile a quella di altri oli di semi, molto peculiare è ovviamente la composizione dei pigmenti con una grande abbondanza di licopene. In fig. 7 è riportato il cromatogramma dell'insapo-

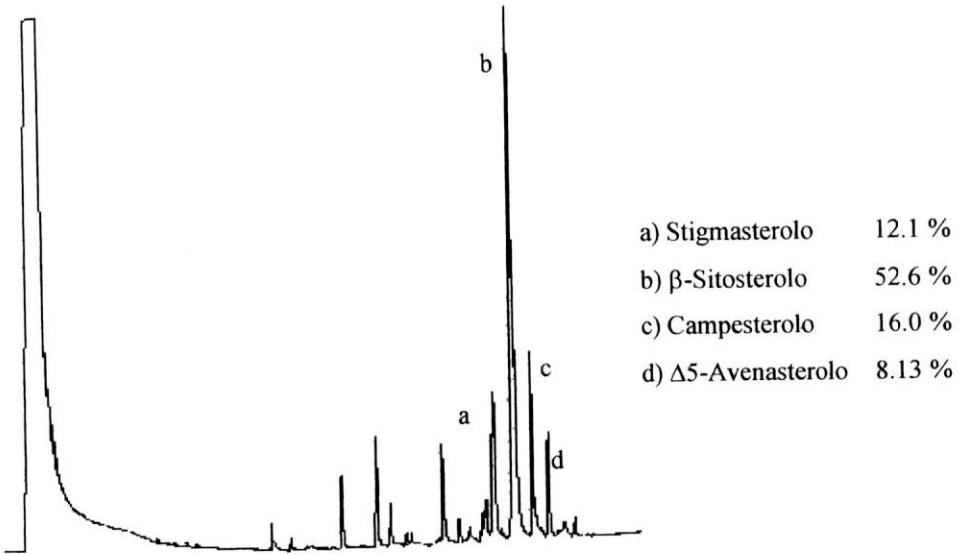


Fig. 7 - Gascromatogramma su colonna capillare della Quadex (30 m; 65fenilmetilsilicone; 0,32 μ film thickness) dell'insaponificabile dell'olio estratto da semi di pomodoro. Condizioni cromatografiche: rivelatore FID a 380°C; PTV 50°C per 3 s, 200°C/min fino a 380°C; flusso di He 1,5 mL/min; camera da 200°C 7°C/min fino a 370°C; rapporto di splittaggio 1:40.

1) α -tocoferolo	448 ppm
2) licopene	92 ppm
3) β -carotene	9 ppm

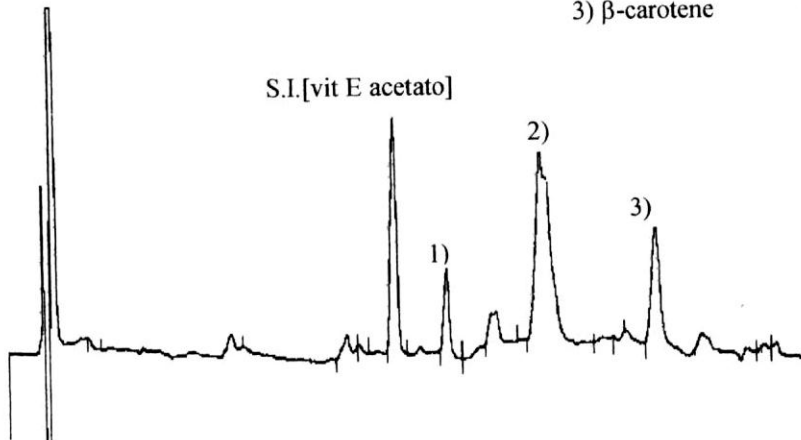


Fig. 8 - Determinazione tramite HPLC dei tocoferoli nell'olio di semi interi estratto in etere etilico (sono evidenziate anche i picchi del licopene e del β -carotene).

nificabile, nel quale sono stati identificati come componenti più abbondanti il β -sitosterolo e il campesterolo. Sono evidenziabili, inoltre, numerosi alcoli superiori. Nell'olio ottenuto è stata inoltre evidenziata una discreta quantità di α -tocoferolo (circa 480 ppm), importante sia dal punto di vista nutrizionale che tecnologico, e di licopene (92 ppm), che rende l'olio di una intensa colorazione rosso rubino (fig. 8).

CONCLUSIONI

La ricerca presentata ha evidenziato una interessante prospettiva per la valorizzazione degli scarti di lavorazione del pomodoro, con la possibilità di ottenimento di oli coloranti che per composizione e resa potrebbero trovare applicazione nell'industria alimentare.

BIBLIOGRAFIA

- Adams T. "I benefici effetti dei pomodori sulla salute umana". *Industrie Alimentari*, (XXXVII) 1452 - 1453. 1998.
- Al-Wandawi H., Abdul-Rahman M., Al-Sheikhly. "Tomato Processing Wastes as Essential Raw Materials Source". *J. Agric. Food Chem.* 33 804-806. 1985.
- Eckey E.W. "Contortae and Tubiflorae", in *Vegetables fats and oils*. Reinholds Publishing Corporation, New York, USA, 1954.
- Forte G. "Scarti alimentari da rebus". *Largo consumo* 7-8 pag. 190. 1999.
- Decreto legislativo n. 22 del 05/02/97. G.U.R.I. S.O. del 15/02/97.
- Heldman D.R., Singh R.P. "Food Dehydration" in *Food Process Engineering*, 2nd Edition, AVI Publishing Company INC, Westport Connecticut. 1981.
- Johnson L.A. "Theoretical, Comparative and Historical Analyses of Alternative Technologies for Oilseeds Extraction". In *Technology and Solvents for Oilseeds and Nonpetroleum Oil*. (P.J. Wan and P.J. Wakelyn eds) AOCS Press Champaign, Illinois. 1998.
- Leoni C. "Gli scarti nell'industria di trasformazione del pomodoro: un contributo per districarsi tra pomodoro di scarto, scarto assegnato e scarto di lavorazione". *Industria Conserve* 73, 278-290. 1997.
- Williams K.A. "Vegetable Oil and Fat". In *Oils Fats and Fatty Foods*. 4th Edition. JEA Churchill Ltd London. 1966.

RIASSUNTO

Il recupero di olio dai semi presenti nei cascami prodotti dall'industria di trasformazione del pomodoro, rappresenta un interessante esempio di valorizzazione degli scarti industriali. Attualmente gli scarti dell'industria conserviera sono classificati come rifiuti speciali dalla legislazione italiana e ciò rende il loro smaltimento particolarmente oneroso. In questa ricerca è stata esaminata l'influenza di alcuni parametri di processo e la composizione dell'olio che si estrae dai cascami. L'olio pre-

sente nei semi rappresenta circa il 36% della materia secca ed è caratterizzato da una elevata concentrazione di licopene (92 ppm) e di acido linoleico (50%). Sono state studiate le cinetiche di essiccamento dei semi a tre differenti temperature ed è stato evidenziato che il fattore limitante del processo è la diffusione dell'acqua all'interno della matrice solida. Un impianto di estrazione su scala di laboratorio è stato approntato per confrontare le rese ottenibili per pressione rispetto a quelle ottenibili per estrazione con esano. La combinazione di questi trattamenti di estrazione consente di ottenere rese elevate.

SUMMARY

INVESTIGATION ON TOMATO SEEDS OIL AND STUDY OF SEVERAL PRODUCTION PARAMETERS

As the significance of oil in tomato seed (about 36% of the dried matter), the recovery of vegetable oil from the tomato industry wastes, was proposed. Nowadays tomato pomace is classified as special waste by Italian regulation and its rejecting is very expensive. The use of tomato processing wastes can be an example of utilisation of by-product. In this research the influence of some parameters in the extraction process were studied. Tomato oil shows a high strength of Licopine (92 ppm) and an amount of Linoleic acid of about 50%. Drying kinetics at three different temperatures were studied. Water diffusion inside tomato seeds was found the limiting step. A laboratory plant was used for comparing yields of extraction obtained with pressure extraction and solvent extraction. Combined technology was found the most efficient.