

RAFFAELE ROMANO, LORENA SCHIAVO, ERNESTO IAVARAZZO,
ANGELA BATTAGLIA, ALFREDO CASSANO*

STUDIO DELLE CARATTERISTICHE QUALI-QUANTITATIVE DEL SUCCO DI LIMONE CONCENTRATO OTTENUTO MEDIANTE DISTILLAZIONE OSMOTICA

INTRODUZIONE

Da alcuni anni si sta assistendo ad un forte incremento delle vendite di un prodotto tipico campano, il liquore di limoni, con il conseguente aumento della sua produzione (1). Ciò comporta per le aziende del settore un maggior impiego di materie prime, in particolare limoni di cui viene utilizzata solamente la parte più esterna, mentre quella più interna ed abbondante del frutto, la polpa, viene scartata e, insieme alle bucce esauste al termine dell'infusione, va a costituire i residui di lavorazione, smaltiti come rifiuto speciale non pericoloso secondo il decreto legislativo n. 22 del 05/02/97, noto come decreto Ronchi, con un aggravio economico non trascurabile per i produttori. Nella polpa del limone è contenuto il succo, ricco di sali, in particolare K^+ e contenente elevate quantità di acido citrico ed acido ascorbico. Il succo di limone come ingrediente di numerose bevande dissetanti e preparazioni alimentari del settore dolciario è, in genere, un succo ricostituito a partire dal prodotto concentrato. Nei processi di concentrazione più diffusi l'acqua viene allontanata per mezzo del calore, utilizzando evaporatori che operano sotto vuoto. Tale sistema di concentrazione provoca danni termici ad acidi, zuccheri e composti volatili responsabili del caratteristico odore del succo di limone. Altri metodi di concentrazione, tra cui quello basato sul congelamento dell'acqua e sulla separazione del concentrato per centrifugazione, sono poco diffusi per l'alto costo di esercizio e per il basso rendimento degli impianti (2). In questo lavoro è stata valutata la possibilità di concentrare il succo di limone mediante l'applicazione della distillazione osmotica o distillazione isoterma a membrana, una tecnica che opera a temperatura ambiente, considerando i suoi effetti sulla qualità del succo ottenuto.

LA DISTILLAZIONE OSMOTICA

La distillazione osmotica è un processo di trasporto a membrana utilizzato per concentrare, a temperatura ambiente, soluzioni acquose. In tale processo, il liquido da concentrare è messo a contatto con una membrana microporosa idrofobica, la cui superficie opposta è a contatto con una seconda fase liquida concentrante, costituita quasi sempre da una soluzione salina di $CaCl_2$ al 40%. La forza motrice che consente all'acqua di migrare dalla soluzione da concentrare a quella concentrante, è data dalla differenza di tensione di vapore esi-

Università degli Studi di Napoli Federico II - Dipartimento di Scienza degli Alimenti - Via Università 100 - 80055 Portici (NA)

* Istituto di Ricerca su Membrane e Modellistica di Reattori Chimici - 87030 Rende (CS)

stente tra le due soluzioni. La membrana funge da passaggio per il vapore acqueo tra le due fasi liquide (fig. 1) (3). Il processo di trasporto dell'acqua, sottoforma di vapore, attraverso la membrana avviene in tre stadi consecutivi. Il primo stadio è l'evaporazione dell'acqua sul lato della membrana a contatto con il liquido da concentrare; il secondo stadio è rappresentato dal trasporto convettivo o diffusionale delle molecole di vapore acqueo attraverso la membrana e, nell'ultimo stadio, si ha la condensazione del vapore acqueo sul lato della membrana a contatto con la soluzione concentrante (CaCl_2 al 40%). Il processo evaporativo richiede il rifornimento, al liquido da concentrare, del calore latente di vaporizzazione; viceversa, la condensazione del vapore acqueo, sulla superficie a contatto con la soluzione di CaCl_2 , richiede la rimozione del calore di condensazione. Lo scambio di energia ha come effetto sia il raffreddamento della soluzione "strippante", che il riscaldamento del liquido da concentrare. Poiché la conduttanza termica della membrana utilizzata per il processo di concentrazione è sufficientemente alta, l'energia di vaporizzazione viene fornita per conduzione, attraverso la membrana stessa, dalla soluzione salina al liquido da concentrare, mediante un piccolo gradiente di temperatura (2°C circa). Per tale motivo, è da preferirsi l'uso di membrane costituite da materiali ad alta conduttività termica e con un minimo spessore utile. Le membrane scelte erano membrane di polipropilene, composte da fibre cave e con un diametro esterno dei pori di 0,3 mm, con un diametro interno medio di 0,03 μm dello spessore di 0,03 mm (4,5).

MATERIALI E METODI

Il succo di limone, ottenuto per spremitura manuale di limoni pelati derivanti dalla lavorazione del liquore di limone, è stato diviso in due aliquote, una concentrata per

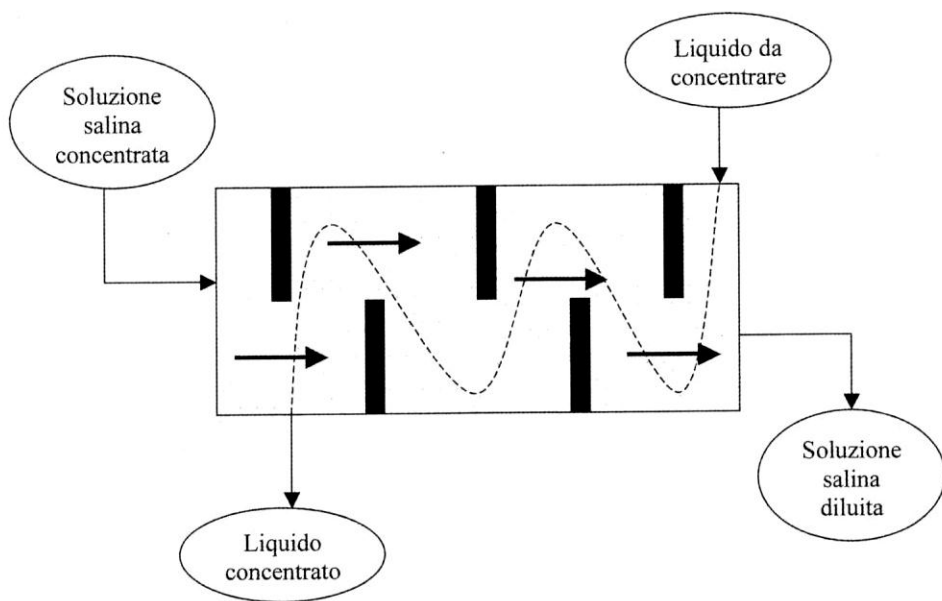


Fig. 1 - Particolare del processo di trasporto alla base della distillazione osmotica.

distillazione osmotica, l'altra mediante evaporatore rotante sotto vuoto a 40°C. In un tempo di 4 ore sono stati ottenuti due concentrati con un tenore in solidi solubili pari a 25°Brix.

Per la distillazione osmotica si è utilizzato un concentratore Hoechst-Celanese Liqui-Cell con membrane idrofobiche Celgard a fibre cave con un'area totale di 1,4 m², soluzione di CaCl₂ al 40% e temperatura di esercizio pari a 20°C.

Il succo di limone concentrato è stato sottoposto alle seguenti analisi chimiche:

- Acidità totale: (G.U. n. 168 del 20.07.89);
- Vitamina C mediante titolazione con 2,6-diclorofenolindofenolo (G.U. n. 168 del 20.07.89);

- Zuccheri: glucosio, fruttosio e saccarosio attraverso cromatografia liquida ad alta prestazione: HPLC Dionex Advanced Gradient Pump/Quat AGP-1, Colonna Dionex CarboPac PA1, Rivelatore PED Dionex, Integratore Elettronico HP 3394 A, Acqua Ultrafiltrata (80%, 0-7 min; 0%, 8-12 min), Soluzione NaOH 200 mM (20%, 0-7-min; 100%, 8-12 min);

- Solidi solubili;

- pH;

- Composti Organici Volatili (COV): l'estrazione dei C.O.V. è stata operata con un distillatore Likens-Nickelson, utilizzando dietilere come solvente estraente, in rapporto 1:10 con il succo di limone concentrato. L'identificazione è stata effettuata mediante GC-MS nelle seguenti condizioni: Gas cromatografo Agilent 6890, Colonna HP-5 (L 60 m, ID 0,25 mm, FT 0,25 µm); Iniettore PTV; Spettrometro di massa a quadrupolo Agilent 5973. Condizioni cromatografiche: gas di trasporto: elio; rapporto di splittaggio: 50/1; programma della camera: 35°C/2 min, 7°C/min fino a 300°C/2 min; energia di frammentazione: 70 eV; scansione: 40-400 UMA.

- Colore: mediante colorimetro tristimolo Minolta Chroma Meter CR-300 con fotocellule al silicio ed espressione dei risultati secondo le definizioni C.I.E. del 1976.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Il succo di limone fresco, per la sua complessa composizione, è da considerarsi a tutti gli effetti un alimento liquido di elevato valore biologico. L'acido organico maggiormente presente è l'acido citrico che rappresenta circa l'80% dei solidi solubili totali. Gli zuccheri presenti sono il glucosio, il fruttosio ed il saccarosio; tra questi si ha una netta predominanza degli zuccheri riducenti quali glucosio e fruttosio che sono presenti in quantità paragonabili. Tra le vitamine, la vitamina C è quella predominante. I composti organici volatili (COV), responsabili del caratteristico odore del succo di limone, sono rappresentati prevalentemente da idrocarburi mono e sesquiterpenici (limonene, Δ-3 carene, canfene, ecc.) e da loro derivati ossigenati: aldeidi, alcoli, esteri e ossidi (6, 7).

Dai risultati ottenuti nel corso della sperimentazione (tab. 1) si nota un valore di vitamina C nel succo fresco più alto di circa tre volte rispetto al succo concentrato per distillazione osmotica (DO). Tale risultato è giustificato dal fatto che l'operazione di distillazione osmotica avviene a pressione atmosferica e per un tempo piuttosto lungo con l'inevitabile passaggio da acido ascorbico a deidroascorbico. D'altra parte, nel succo concentrato con il sistema tradizionale (ST) tale valore è prossimo a zero, indicando che, nelle condizioni operative adottate (40°C per 4 ore circa), si è avuta la completa degradazione della vitamina. Inoltre, si nota che il valore dell'acidità totale nei due succhi concentrati è pressoché simile. L'incremento rispetto al valore medio che si riscontra nel

Tabella 1 - Confronto tra le caratteristiche chimico-fisiche dei diversi succhi (D.O.: distillazione osmotica; S.T.: sistema tradizionale).

	Vit. C (mg/L)	Acidità Totale (g/100 g)	Colore			pH	°Brix	Zuccheri Totali (g/L)		
			L	a	b			glu	fru	sac
Succo Fresco	238,5 ±5,2	3,7 ±0,1	26,84 ±0,59	-1,06 ±0,02	-0,76 ±0,02	2,51 ±0,05	9,0 ±0,2	9,2 ±0,2	9,9 ±0,2	4,1 ±0,1
Succo Conc. O.D.	78,8 ±1,5	37,1 ±1,0	30,42 ±0,74	-2,55 ±0,06	7,92 ±0,18	2,10 ±0,04	40,3 ±1,0	43,1 ±1,0	54,1 ±1,2	15,8 ±0,4
Succo Conc. S.T.	0,8 ±0,01	21,9 ±0,6	27,05 ±0,64	-1,07 ±0,03	-0,70 ±0,02	2,19 ±0,05	25,0 ±0,6	19,1 ±0,4	24,1 ±0,6	7,9 ±0,2

Tabella 2 - Composti organici volatili presenti nel succo fresco e nel succo concentrato mediante distillazione osmotica (D.O.).

Composto	Succo Fresco (%)	Succo Conc. D.O. (%)
Limonene ¹	81,59±1,89	41,57±0,96
D-3-Carene ²	10,04±0,22	8,61±0,19
Canfene ³	5,09±0,12	50,29±1,20
Altri	3,33±0,08	0,09±0,002

succo fresco è giustificato dal fatto che, attraverso la concentrazione, aumenta notevolmente il naturale effetto tampone del succo stesso. In tab. 1 è possibile notare che il contenuto in zuccheri totali aumenta in entrambi i concentrati in maniera proporzionale alla concentrazione. Infine, osservando i parametri che descrivono il colore (L, a e b), si può rilevare che il succo concentrato OD presenta valori di a e b discordanti rispetto al succo fresco. In particolare, il succo concentrato risulta più lucido del fresco, ma nettamente più scuro per effetto della presenza, durante la concentrazione, dell'aria che esercita un'azione ossidante sui pigmenti naturalmente presenti.

In tab. 2 sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi GC-MS relativi al succo fresco ed a quello concentrato per distillazione osmotica: in entrambi è stata rilevata la presenza dei COV principali (limonene, D-3-carene, canfene), sebbene in diverse concentrazioni. In fig. 2 si riporta un tipico GC-MS di un succo concentrato attraverso distillazione osmotica in cui si evidenzia la presenza del limonene (1), del D-3-carene (2) e del canfene (3). Nel succo concentrato con sistema tradizionale, diversamente, non si è evidenziato nessun COV tipico del succo di limone. Tale dato era prevedibile visto che, nell'allontanamento dell'acqua col calore, inevitabilmente tali composti in parte si degradano, in parte evaporano. La minore presenza dei COV nel concentrato realizzato con la tecnica della distillazione osmotica può essere giustificata dal passaggio di tali composti attraverso la membrana che separa la fase da concentrare da quella concentrante.

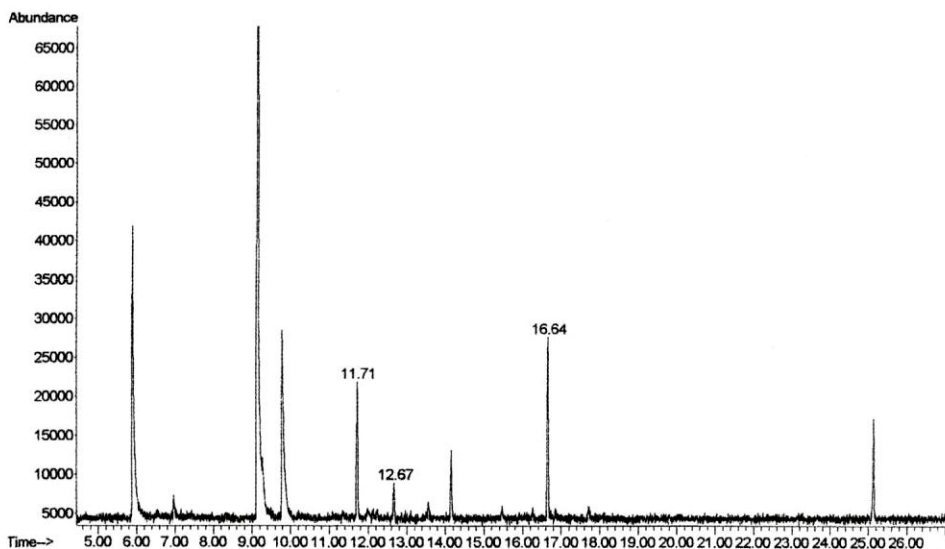


Fig. 2 - Spettro di massa del succo di limone concentrato mediante distillazione osmotica.

CONCLUSIONI

I dati ottenuti dalla sperimentazione hanno dimostrato che è possibile preparare un succo di limone concentrato con caratteristiche chimico-fisiche superiori a quello ottenuto con il sistema di concentrazione tradizionale, con particolare riguardo al contenuto in vitamina C e al tenore in composti organici volatili. È da sottolineare che tale concentrato, una volta ricostituito, presenta un valore nutrizionale, nonché un profilo odoroso, superiore ai succhi di limone attualmente presenti in commercio.

Dal punto di vista economico, la tecnica di concentrazione mediante la distillazione osmotica è risultata molto vantaggiosa. Si è potuto calcolare la spesa energetica dell'intero processo che è stata di 0,5 KW, senza dubbio esigua rispetto ai consumi energetici degli impianti di concentrazione tradizionali.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Nota G., Naviglio D., Romano R., Sabia V., Attanasio G., Spagna Musso S. (2001). "Examination of lemon peel maceration step in the preparation of lemon liquor". *Ital. Food Bev. Technol.*, 24, 5-9.
- 2) A. Porretta, S. Porretta (2000). "L'industria delle conserve alimentari. Scienza, tecnologia, evoluzione", 245-250. Chiriotti Editori.
- 3) P. Hogan, R.P. Canning, R.A. Johnson, P.A. Peterson, S.A. Michaels (1998). "A new option: Osmotic Distillation". *Chemical Engineering Progress*, Luglio 1998, 49-61.
- 4) A.F.G. Bailey, A.M. Barbe, P.A. Hogan, R.A. Johnson, J. Sheng (2000). "The effect of ultrafiltration on the subsequent concentration of grape juice by osmotic distillation". *Journal of membrane science*, 164, 195-204.
- 5) E. Drioli, E. Curcio, G. Barbieri (2000). "Operazione di distillazione a membrana nella concentrazione dei succhi di frutta". *Industrie delle bevande*, 29, 113-124.

- 6) L. Pennisi (1985). "Utilizzazione industriale". Trattato di Agrumicoltura, cap. 17, 481-542. Ed agricole.
- 7) L. Moio, F. Addeo, P. Piombino, L. Di Marzio, C. Incoronato (2000). "L'aroma del liquore di limoni (Limoncello)". Industrie delle bevande, 29, 499-506.

RIASSUNTO

Il succo di limone viene utilizzato, industrialmente, come succo concentrato sia per la produzione di bevande dissetanti, sia per la produzione di succhi di frutta, nonché come ingrediente per preparazioni alimentari del settore dolciario. I processi di concentrazione normalmente utilizzati sfruttano il calore come strumento per l'allontanamento dell'acqua, determinando, però, alterazione di composti come acido citrico e ascorbico, zuccheri e la maggior parte dei composti volatili responsabili del caratteristico odore del succo di limone. La distillazione osmotica, tecnica di concentrazione a freddo, viene proposta in questo lavoro per la concentrazione del succo proveniente da limoni pelati derivanti dalla produzione del liquore di limoni.

SUMMARY

Lemon juice concentrate is used in the industrial beverage productions such as fruit juices and some sweets. Generally, in the concentration processes water is evaporated by heat. It is note that this procedure determinates an alteration of some compounds as citric acid, ascorbic acid, carbohydrates and most of volatile organic compounds that are important for the characteristic lemon juice aroma. In this work, we propose the osmotic distillation to produce a concentrated juice of peeled lemon obtained from the lemon liquor preparation.