

AperTO - Archivio Istituzionale Open Access dell'Università di Torino

Miglioramento della digeribilità proteica dei residui di lavorazione delle fecce vinose per il loro impiego come integratori proteici nell'industria mangimistica. Proposta di variazione del processo di lavorazione in distilleria.

This is the author's manuscript

Original Citation:

Availability:

This version is available <http://hdl.handle.net/2318/106221> since

Terms of use:

Open Access

Anyone can freely access the full text of works made available as "Open Access". Works made available under a Creative Commons license can be used according to the terms and conditions of said license. Use of all other works requires consent of the right holder (author or publisher) if not exempted from copyright protection by the applicable law.

(Article begins on next page)

Rassegna Chimica

rivista di merceologia
e
chimica applicata

estratto dal n.3 maggio-giugno 1997

Società Editoriale Farmaceutica



Via Ausonio, 12 - 20123 Milano

Miglioramento della digeribilità proteica di lavorazione delle fecce vinose, per il loro impiego come integratori proteici nell'industria mangimistica. Proposta di variazione del processo di lavorazione in distilleria.

F. PERCIVALE, R. BELTRAMO, G. PEIRA, L. CERÈ

Con l'intento di utilizzare le fecce vinose come integratori proteici nell'alimentazione animale, si è quantificata la dipendenza della digeribilità proteica dalla presenza di tannini di origine enologica e si è evidenziato come l'estrazione di questi ultimi comporti un aumento dell'efficienza dell'idrolisi proteica, prospettando, a tal fine, una variazione al tradizionale processo di lavorazione delle fecce in distilleria.

Le fecce di vino sono il deposito che si forma sul fondo dei recipienti della vinificazione al termine della fermentazione alcolica, rappresentano il 3-4% del vino prodotto e sono costituite principalmente dai lieviti della fermentazione, da tessuti vegetali, da sostanze coloranti e da cremor tartaro, in una matrice vinosa.

Da qualche tempo nei processi di vinificazione vengono anche aggiunte argille o farine fossili, che consentono di accelerare i processi di sedimentazione delle fecce, ma al contempo portano ad un abbassamento, in termini percentuali, del contenuto proteico di queste: esse, pertanto, non presentano interesse ai fini del presente lavoro.

Dalle fecce generalmente vengono recuperati alcool e tartrati, residuando fecce dealcoolate e fecce dealcoolate e detartarizzate.

La composizione chimica sia delle fecce vergini (tal quali) che dei residui di estrazione di alcool e tartrati può variare anche significativamente, come evidenziato in precedenti Note (1-3), in relazione a diversi fattori come uve e loro zone di provenienza, tecniche di vinificazione, tempi e modalità di raccolta, di trasporto e di conservazione delle fecce non-

chè procedimenti per il recupero di alcool e di tartrati.

L'apprezzabile contenuto proteico di tali prodotti li rende potenzialmente idonei per un impiego nell'industria mangimistica. Ciò consentirebbe l'apertura di uno sbocco per il riutilizzo di un materiale che oggi crea non pochi problemi per il suo smaltimento ed è una delle cause principali della crisi delle distillerie che si occupano della produzione di alcool e di tartrati.

Inoltre, data la consistenza della produzione vinicola del nostro Paese (nel 1996 circa 60 milioni di ettolitri), se i residui della lavorazione delle fecce di vino venissero utilizzati nella produzione di mangimi integrati, come si sta già verificando con quelli di altre industrie alimentari (olearia, saccarifera, lattiero-casearia e della birra), diminuirebbe la dipendenza dall'estero per le importazioni di farine proteiche per alimentazione animale.

In una precedente Nota (4) si è peraltro evidenziato che la frazione proteica risulta solo in minima parte disponibile nei processi digestivi, e, nel corso di ricerche sperimentali sull'impiego di tali prodotti per l'alimentazione animale, si sono riscontrati una diminuzione nella velocità di accrescimento ed un abbassamento della capacità riproduttiva (5,6).

PARTE SPERIMENTALE

Apparecchiature e materiali

- determinatore automatico CHN-60 della ditta LECO;
- supercentrifuga SORVALL, modello RC-2B con

La ridotta digeribilità proteica delle fecce di vino e dei residui della loro lavorazione, variabile perlopiù tra il 13 ed il 30 % della proteina presente, è dovuta alla concomitanza di più fattori: alcuni legati ai processi di lavorazione effettuati in distilleria, che portano le fecce a temperature piuttosto elevate, tali da causare una denaturazione delle proteine che si troverebbero in una conformazione più resistente all'attacco enzimatico, altri rappresentati da alcuni costituenti secondari delle fecce quali la lignina e i tannini. Questi ultimi, in particolare, formano complessi con le proteine rendendole inaccessibili agli enzimi della digestione. L'affinità dei tannini con le molecole proteiche è strettamente dipendente dalla loro taglia molecolare in quanto, se elevata, la molecola non si può inserire tra gli spazi interfibrillari delle macromolecole proteiche, se piccola, non ci sono gruppi fenolici sufficienti per assicurare la stabilità del complesso (7). Nel caso dei tannini presenti nell'uva è risaputo che questi si legano alle proteine ed è infatti comune pratica enologica utilizzare sostanze proteiche per schiarire i vini.

Nella presente Nota si è voluto:

- quantificare l'effetto dei tannini dell'uva sulla attività proteolitica di enzimi animali della digestione; allo scopo si sono effettuate prove di digeribilità della caseina "in vitro" in presenza di percentuali diverse di tannini di origine enologica, ottenuti da soluzioni di enocianina tecnica a concentrazioni note;
- individuare un metodo di estrazione dei tannini al fine di incrementare la digeribilità proteica dei residui di lavorazione delle fecce di vino in vista di un loro utilizzo come integratori proteici nell'alimentazione degli animali. In quest'ambito viene prospettata la possibilità di applicare il metodo indicato di estrazione dei tannini, variando la sequenza delle operazioni del tradizionale processo di lavorazione delle fecce in distilleria.

- Determinazione della digeribilità proteica "in

$$\text{Digeribilità} \% = \frac{\text{Prot. digerite} - \text{Prot. enzimica}}{\text{Prot. totali}} \times 100$$

modo:

La digeribilità proteica, espressa in termini percentuali, è stata calcolata nel seguente modo:

descritta in una Nota precedente (4).
vegetali comparabili alla feccia di vino e successo da diversi Autori (10-12) su matrici da Akesson e Stahmann (9), già utilizzata con vitro". Si è seguita la metodologia proposta - determinazione della digeribilità proteica "in come riferito in Note precedenti (1, 3);

- determinazione dei tannini. Si è utilizzato il metodo proposto da Monedoro e Minati (8)

Kjeldahl;
paragonabili a quelli ottenuti con il metodo una precedente Nota (4), i risultati sono (N x 6,25). Si è utilizzato il determinatore

Metodiche analitiche

- feccia vergine liquida proveniente dalla Distilleria INGA di Serravalle Scrivia (AL).

- soluzione di enocianina: questa è stata preparata solubilizzando 12 g di prodotto tecnico in polvere in un litro di soluzione di carbonato di sodio 0,33 M (si è ottenuta una solubilizzazione pressoché totale - 99%). Sulla soluzione filtrata si sono determinati i tannini la cui concentrazione, espressa come acido gallico, è risultata di 1,55 g/l;

- enzimi: pepsina da stomaco di maiale (Fluca-26 U/g), pancreatina da pancreas di maiale (Fluca-26 U/g), amilase 26 U/g);

- reagenti di grado analitico;

- bagno termostatico oscillante HAAKE

rotore SS34;

SWB20;

rotore SS34;

rotore SS34;

rotore SS34;

rotore SS34;

rotore SS34;

Ogni analisi è stata eseguita in triplo; i dati riportati sono le medie dei risultati ottenuti.
Da analisi effettuate si è potuto evidenziare che tutto l'azoto enzimatico passa nella frazione solubile (digerito) ed è stato sottratto in quanto, nelle specifiche condizioni analitiche, può rappresentare una percentuale significativa. Analoga correzione è stata apportata per l'azoto presente nell'enocianina tecnica, nelle analisi che ne comportano l'impegno.

vitro* in presenza di enocianina tecnica. Porzioni di 100 mg di caseina sono state disciolte ognuna in 10 ml di HCl 0,1 M ed addizionate con aliquote diverse di soluzione di enocianina, ottenendo la complessazione delle sostanze proteiche con i tannini. Si è quindi aggiunta la pepsina, procedendo come al punto precedente.

La digeribilità proteica, espressa in termini percentuali, è stata calcolata nel seguente modo:

$$\text{Digeribilità \%} = \frac{\text{Prot. digerite} - \text{Prot. enzimi}^2 - \text{Prot. enocianina}^2}{\text{Prot. totali}} \times 100$$

Risultati e discussione

Nel grafico di figura 1 si rileva la diminuzione della digeribilità della caseina in funzione di quantità crescenti di enocianina, riferibile alla formazione di complessi tannini-proteine inattaccabili dagli enzimi (7).

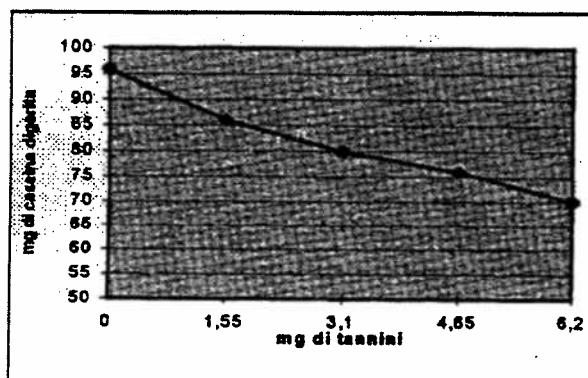


Figura 1 - Digeribilità della caseina in presenza di enocianina

Le fecce tal quali analizzate in questa e nelle precedenti Note presentano in media un contenuto di tannini intorno al 3% sul secco (2,5% - 3,8%), i quali, come si rileva dal grafico di figura 1, rendono indigeribili circa 15 mg di proteine.

Tale quantità può pertanto assumersi come valore di riferimento per l'indigerito proteico nelle fecce vergini ad opera dei tannini.

Nella tabella 1 vengono riportati i risultati delle analisi effettuate sulla feccia fornita dalla Distilleria INGA.

Da essa si rileva che la quantità di proteina indigerita è in buon accordo con il valore riferito, ricavata dal grafico di figura 1, tenuto anche conto che altri fattori possono ridurre, seppure in misura minore, la quota di proteina indigerita.

Da quanto esposto emerge che il calo della disponibilità di proteina nelle fecce tal quali è, per la maggior parte, imputabile alla presenza di tannini, il cui allontanamento appare come la via più efficace per migliorare la digeribilità proteica di tali prodotti.

Allo scopo si sono considerate procedure varie di estrazione per mettere a punto un procedimento che contemperasse economicità ed efficienza rispettando quanto più possibile l'integrità delle strutture proteiche. Considerato che la stabilità dei complessi tannini-proteine è elevata in ambiente acido (pH 3-4) mentre scende marcatamente a valori di pH maggiori di 8 (13), si sono sperimentate estrazioni con NaOH e Na₂CO₃, già usate allo scopo su altri materiali (cereali e leguminose) (14-16), a varie concentrazioni, a temperatura ambiente e all'ebollizione.

Le estrazioni sono state condotte con 100

Caratteristiche	contenuto proteico*	23,2
	tannini*	3,1
Digeribilità delle proteine	proteine digerite*	4,6
	proteine indigerite*	18,6
	digeribilità (%)	20
* mg/100 mg di feccia secca		

Tabella 1 - Caratteristiche e digeribilità proteica della feccia vergine liquida esaminata

ml di soluzione su 10 grammi di campione secco in matraccio da 250 ml agitando manualmente per cinque minuti. Nelle tabelle 2 e 3 si riportano i risultati ottenuti.

I dati riferiti confermano che la maggiore efficacia nell'estrazione dei tannini si ottiene in ambiente alcalino all'ebollizione, condizioni alle quali, peraltro, si ha un'apprezzabile perdita di materiale residuo, tra cui, verosimilmente, anche proteine, particolarmente significativa operando con soda caustica. Il suo impiego, inoltre, potrebbe portare ad un'ulteriore riduzione della digeribilità proteica (17).

Si è quindi scelto di utilizzare carbonato di sodio 0,1 M all'ebollizione, che permette una buona estrazione dei tannini (oltre il 90%) permettendo al contempo un discreto recupero di materiale residuo.

Nella prospettiva di applicare il procedi-

mento sopra indicato ai residui di lavorazione delle fecce, si è valutata l'influenza del riscaldamento preliminare in ambiente acido (assimilabile al processo per il recupero dell'alcool in distilleria) sull'efficacia dell'estrazione dei tannini. A tale scopo si sono portate all'ebollizione, per tempi differenti con refrigerante a ricadere, aliquote di 10 grammi di campione in 100 ml di acqua distillata e si sono successivamente estratti i tannini con carbonato sodico (1,06 grammi, ottenendo una soluzione 0,1 M), come sopra riferito.

I risultati ottenuti, riportati in tabella 4, mostrano l'effetto negativo causato dal riscaldamento preliminare sull'efficacia dell'estrazione dei tannini (e quindi sulla biodisponibilità delle proteine), che pertanto dovrebbe precedere il recupero dell'alcool etilico per distillazione.

Molarità delle soluzioni	Temperatura °C	Tannini estratti*	Residuo *	pH finale
0.1	20 ebollizione	1.6	58	13.0
		3.1	38	
0.05	20 ebollizione	1.5	60	11.5
		3.1	39	
0.025	20 ebollizione	1.2	65	8.5
		2.7	50	
0.01	20 ebollizione	0.1	74	4.0
		0.2	67	

* mg/ 100 mg di feccia secca

Tabella 2 - Estrazione dei tannini dalle fecce vergini con soluzioni di NaOH

Molarità delle soluzioni	Temperatura °C	Tannini estratti*	Residuo *	pH finale
0.1	20 ebollizione	1.6	58	13.0
		3.1	38	
0.05	20 ebollizione	1.5	60	11.5
		3.1	39	
0.025	20 ebollizione	1.2	65	8.5
		2.7	50	
0.01	20 ebollizione	0.1	74	4.0
		0.2	67	

* mg/ 100 mg di feccia secca

Tabella 3 - Estrazione dei tannini dalle fecce vergini con soluzioni di Na₂CO₃

Tempo di ebollizione (minuti)	Tannini estratti *
10	2.5
20	1.7
30	1.1
40	0.7
* mg/100 mg di feccia secca	

Tabella 4 - Estrazione dei tannini mediante Na_2CO_3 , preceduta da ebollizione delle fecce in ambiente acido

		Feccia tal quale °	Residuo
Caratteristiche	contenuto proteico	23,2*	37**
	tannini	3,1*	0,6**
Digeribilità delle proteine	proteine digerite	4,6*	14,8**
	proteine indigerite	18,6*	22,2**
	digeribilità (%)	20	40
* mg/100 mg di feccia secca			
** mg/100 mg di residuo secco			
° Per comodità di confronto si sono riportati i dati già riferiti in Tabella 1			

Tabella 5 - Caratteristiche e digeribilità proteica della feccia tal quale e del suo residuo dopo l'estrazione dei tannini con Na_2CO_3 0,1 M all'ebollizione

Nella tabella 5 si riportano a confronto le caratteristiche e la digeribilità proteica della feccia tal quale e del suo residuo dopo l'estrazione dei tannini.

Si osserva che il trattamento di estrazione dei tannini porta ad un aumento del contenuto proteico, dovuto alla solubilizzazione di alcuni componenti della feccia, e ad un netto miglioramento della digeribilità proteica, anche se la temperatura elevata a cui avviene l'estrazione dei tannini può influire sull'integrità delle strutture proteiche rendendole almeno parzialmente intaccabili dagli enzimi della digestione. Comunque, il consistente valore delle proteine digerite rende il residuo interessante come integratore nell'alimentazione animale. Si ricorda al riguardo che i cereali

più comuni (orzo, avena, mais, sorgo e frumento) contengono in media il 10-11% di proteina grezza sul peso secco, mentre il residuo delle fecce, ottenuto come sopra riportato, risulta avere una percentuale di proteine digeribili intorno al 15% del peso secco.

Da quanto esposto appare peraltro necessario rivedere il processo di lavorazione delle fecce in distilleria, che attualmente prevede prima il recupero di alcool etilico e successivamente l'estrazione dei tartrati. Il processo di lavorazione dovrebbe quindi essere condotto come segue:

1. precipitazione dei tartrati a pH debolmente acido ($\text{pH} \leq 5,3$ per evitare la fermentazione tartarica con la perdita totale di questi);
2. innalzamento del pH a 8,5 con carbonato

sodico e contemporanea distillazione dell'alcool etilico. L'elevata temperatura ottimizza anche l'estrazione dei tannini.

BIBLIOGRAFIA

- 1) F. PERCIVALE, A. TORAZZO, A. MARCHESI, L. CERÈ, Atti del "XI Congresso Nazionale di Merceologia", Napoli, 2-5 ottobre 1984, pag. 852.
- 2) F. PERCIVALE, A. TORAZZO, A. MARCHESI, L. CERÈ, *Rass. Chim.*, 37, 137 (1985).
- 3) F. PERCIVALE, A. TORAZZO, A. MARCHESI, L. CERÈ, *Rass. Chim.*, 37, 185 (1985).
- 4) F. PERCIVALE, L. CERÈ, Atti del "XIII Congresso Nazionale di Merceologia", Messina, 10-13 ottobre 1988, pag. 1221.
- 5) A. MORDENTI, G. ZACCHINI, *Tecnica Molitoria*, 102 (1975).
- 6) M. MANFREDINI, C. CAVANI, S. GRAZIA, *Zoot. Nutr. Anim.*, 4, 101 (1978).
- 7) R. KUMAR, M. SINGH, *J. Agric. Food Chem.*, 32, 447, (1984).
- 8) G. MONTEDORO, E. MINIATI, *Riv. Sci. Tecn. Alim. Nutr. Um.*, 6, 117 (1976).
- 9) W.R. AKESON, M.A. STAHMANN, *J. Agr. Chem.*, 13, 145 (1965).
- 10) P. FANTOZZI, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 58, 1027 (1981).
- 11) J.T. HUANG, J.E. KINSELLA, *J. Food Sci.*, 52, 1684 (1986).
- 12) S. KHOKLAR, B.M. CHAUHAN, *J. Food Sci.*, 51, 1083 (1986).
- 13) J.E. HOFFE, *J. Food Sci.*, 44, 1319 (1979).
- 14) M.L. PRICE, L.G. BUTLER, J.C. ROGLER, W.R. FEATHERSTON, *J. Agric. Food Chem.*, 27, 2 (1979).
- 15) L.F. KOCK, E.G. GROENEWALD, G.H.J. KRUGER, J.N. ELOFE, P.M. LATEGAN, *J. Sci. Food Agric.*, 28, 126 (1977).
- 16) J.K. CHAVAN, S.S. KADAM, C.P. GHONSIKAR, D.F. SALUNKHE, *J. Food Sci.*, 44, 1319 (1979).
- 17) L. SAVOIE, G. PARENT, I. GALIBOIS, *J. Sci. Agric.* 56, 363 (1991).

Summary

F. Percivale, R. Beltramo, G. Petra e L. Cerè - Enhancing of proteic digestibility of vinous lees, and their use as proteic integrator for animal feeding. Proposal of variation of the traditional process in distilleries. We quantified the relation between proteic digestibility and presence of tannins with the aim of using vinous lees as proteic integrator for animal feeding. In addition, we put in evidence how the extraction of tannins takes to an efficiency improvement of proteic hydrolysis, pointing out, on this purpose, a variation to the traditional working process of lees in distilleries.