

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI  
BOLOGNA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE  
AGRO-ALIMENTARI

CAMPUS DI CESENA

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN  
SCIENZE E TECNOLOGIE ALIMENTARI

Titolo della tesi

**La mitilicoltura: strategie per aumentare la  
sostenibilità della filiera**

Tesi in:

76546 - Qualità dei prodotti ittici

**Relatore**

Massimiliano Petracchi

**Presentato da**

Bernabini Carlotta

Matricola n. 883866

Anno Accademico 2019-2020

Sessione Unica



## INDICE

<b>PREMESSA .....</b>	<b>8</b>
-----------------------	----------

### ***CAPITOLO 1 - Acquacoltura e mitilicoltura: origini e storia***

<b><i>1.1 Definizione e brevi cenni storici sull'acquacoltura.....</i></b>	<b><i>11</i></b>
<b><i>1.2 La mitilicoltura: nascita e storia.....</i></b>	<b><i>12</i></b>
<b><i>1.3 Anatomia e ciclo biologico dei mitili.....</i></b>	<b><i>13</i></b>
<b><i>1.4 Impianti e tecniche di allevamento.....</i></b>	<b><i>16</i></b>
<i>1.4.1 Il sistema fisso.....</i>	<i>17</i>
<i>1.4.2 Il sistema long-line .....</i>	<i>18</i>
<b><i>1.5 Filiera produttiva .....</i></b>	<b><i>20</i></b>
<i>1.5.1 Fasi del processo produttivo.....</i>	<i>20</i>
<i>1.5.2 Gli attori della filiera.....</i>	<i>22</i>
<i>1.5.3 I canali di vendita e le nuove tendenze.....</i>	<i>23</i>
<i>1.5.4 Tipi di filiera.....</i>	<i>23</i>
<b><i>1.6 La formazione del prezzo lungo la filiera.....</i></b>	<b><i>26</i></b>

### ***CAPITOLO 2 - Produttività ed economia della mitilicoltura***

<b><i>2.1 La mitilicoltura odierna: uno sguardo socio-economico.....</i></b>	<b><i>29</i></b>
<b><i>2.2 Produzione a livello mondiale.....</i></b>	<b><i>30</i></b>

<b>2.3. La situazione in Europa.....</b>	<b>33</b>
2.3.1 <i>Produzione, import/export e consumi europei.....</i>	<i>34</i>
<b>2.4 La situazione italiana.....</b>	<b>36</b>
<b>2.5 La mitilicoltura in Emilia-Romagna.....</b>	<b>37</b>
<b>2.6 Scambi commerciali con l'estero.....</b>	<b>38</b>
2.6.1 <i>Il prezzo e la competizione col prodotto estero.....</i>	<i>39</i>

### ***CAPITOLO 3 - Differenziazione e creazione di valore***

<b>3.1 Introduzione.....</b>	<b>43</b>
3.1.1 <i>L'impronta Ecologica.....</i>	<i>44</i>
3.1.2 <i>L'eMergia.....</i>	<i>46</i>
<b>3.2 La produzione con metodo biologico e l'acquacoltura multitrofica integrata (IMTA).....</b>	<b>49</b>
<b>3.3 Dall'allevamento biologico all'acquacoltura multitrofica integrata.....</b>	<b>51</b>
<b>3.4 Gli scarti nella filiera di produzione.....</b>	<b>57</b>
3.4.1 <i>La Direttiva 2008/98/CE.....</i>	<i>57</i>
3.4.2 <i>Dall'allevamento alla raccolta: individuazione dei rifiuti lungo la filiera.....</i>	<i>60</i>

### ***CAPITOLO 4 - Valorizzazione dei sottoprodotti dei mitili***

<b>4.1 Strategie di riutilizzo delle conchiglie.....</b>	<b>63</b>
--	-----------

4.1.1	Utilizzo come integratore di calcio nell'alimentazione animale.....	63
4.1.2	Coadiuvante agricolo per la mineralizzazione del terreno.....	64
4.1.3	Trattamento delle acque.....	65
4.1.3.1	Contrasto all'acidificazione.....	65
4.1.3.2	Chelazione dei metalli pesanti.....	67
4.1.3.3	Mantenimento del pH di ambienti acquatici confinati.....	68
<b>4.2</b>	<b>Estrazione dei componenti funzionali.....</b>	<b>69</b>
4.2.1	Sfruttamento della capacità antimicrobica.....	69
4.2.2	Estrazione della matrice proteica.....	70
<b>4.3</b>	<b>Filamento bisale.....</b>	<b>71</b>
<b>4.4</b>	<b>Parte edibile.....</b>	<b>74</b>
4.4.1	Composizione e estrazione composti di interesse funzionale .....	75
4.4.1.1	Proteine.....	75
4.4.1.2	Precipitazione per denaturazione con agenti acidi o alcalini..	76
4.4.1.3	Idrolisi enzimatica.....	78
4.4.1.4.1	Campi elettrici pulsati.....	80
4.4.1.4.2	Alte pressioni di omogeneizzazione .....	81
4.4.1.4.3	Ultrasuoni.....	83
4.4.2	Enzimi.....	85
<b>4.4.3</b>	<b>Lipidi.....</b>	<b>87</b>
4.4.3.1	Metodi di estrazione.....	87
4.4.3.2	Acidi grassi del furano.....	89

4.4.3.3 Fosfolipidi.....	90
<b>4.5 Riutilizzo delle acque reflue industriali.....</b>	<b>92</b>
4.5.1 Produzione di acido lattico da parte di batteri amilolitici.....	93
4.5.2 Produzione di acido ialuronico.....	94
4.5.3 Produzione di astaxantina da <i>Xanthophyllomyces dendrorhous</i> .....	96
<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>99</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>103</b>
<b>RINGRAZIAMENTI.....</b>	<b>119</b>



## PREMESSA

Negli ultimi 50 anni si è assistito ad un progressivo aumento della domanda dei prodotti della pesca, che è cresciuto da 14 kg/pro-capite all'anno negli anni '70, fino ad un valore di quasi 20 kg/pro-capite annuo, stimato per il 2020 (Cai & Hishamunda, 2018). L'impressionante aumento della richiesta è stato notato dalla FAO che ha ricordato l'importanza dell'acquacoltura come fonte sostenibile di reperimento dei prodotti del mare, ed ha evidenziato la necessità di migliorare le strategie di attuazione dei processi e la gestione degli scarti e dei sottoprodotti da essa generati.

La molluschicoltura è una forma di acquacoltura altamente sostenibile: il basso impatto ambientale degli impianti e la semplice gestibilità del ciclo biologico dei mitili caratterizzano questa attività che riveste un ruolo importante per la sicurezza (security) alimentare a livello globale (Morris et al., 2019).

Nel 2016 si è stimata una produzione mondiale di mitili di circa 2 milioni di tonnellate, di cui il 9% proveniente dall'Europa (FAO 2016) che vede l'Italia come terzo fornitore principale.

L'insaturazione del mercato offre buone prospettive di sviluppo ma l'emergenza globale riguardante lo sfruttamento della biocapacità mondiale (Global Footprint, 2019) esige l'applicazione del concetto di sostenibilità come fattore trainante di qualsiasi attività, in vigore o in via di sviluppo; tale approccio può concretizzarsi con l'attuazione di un'*economia circolare* ovvero un'economia in cui *“il valore dei prodotti, dei materiali e delle risorse è mantenuto quanto più a lungo possibile e la produzione di rifiuti è ridotta al minimo”*. La politica di riferimento per la pesca e l'acquacoltura, è quella della *crescita blu*, ovvero lo sviluppo, necessariamente sostenibile, di quei settori dell'economia strettamente legati allo sfruttamento dei nostri mari e oceani.

Con tali presupposti, questa tesi intende presentare l'attività di mitilicoltura illustrando il suo sviluppo nella storia, offrendo un quadro economico mondiale che individua dei canali appetibili e descrivendo il ciclo produttivo che viene poi analizzato in un'ottica di miglioramento sostenibile.



La produttività e la sostenibilità di questo settore sono però minacciati da una barriera che è destinata a crescere di pari passo con l'incremento della produzione: la generazione di scarti e sottoprodotti (Morris et al., 2019) per questo motivo, l'ultima parte della tesi sarà dedicata alle possibili strategie da applicare per il recupero di tali materiali in un'ottica *bioeconomica* dove risorse biologiche, *provenienti dalla terra e dal mare, vengono utilizzate come input per la produzione energetica, industriale, alimentare e mangimistica.*

Data l'importanza crescente di questo settore, questa tesi vuole essere un elogio a tale attività, promuovendo la divulgazione della sostenibilità e della possibilità di espansione del settore, nonché dei possibili miglioramenti che possono essere apportati nelle tecniche di allevamento e nella gestione degli scarti al fine di promuovere un'economia circolare, diminuire lo smaltimento dei rifiuti generati e creare valore economico.

Tali miglioramenti generano un'opportunità di crescita del settore ma anche un'occasione per aumentare l'interconnessione di più aziende, tradizionalmente separate, incrementando così i rapporti e gli scambi di materia e moneta favorendo ciò che (Ru, 1998) definisce "simbiosi industriale".



# CAPITOLO 1

## *Acquacoltura e mitilicoltura: origini e storia*

### *1.1 Definizione e brevi cenni storici sull'acquacoltura*

Con il termine acquacoltura ci si riferisce a quell'insieme di attività, guidate dall'uomo, destinate all'allevamento di pesci, molluschi, crostacei ed alghe. L'acquacoltura ha origine remote, che risalgono a più di 5000 anni fa e le testimonianze della precocità di tale attività sono ancora visibili in opere pittoriche quali i bassorilievi a Tebe d'Egitto, che ritraggono la “camera dei pesci” della regina Hatshepsu (1.700 a.C.) oppure l'affresco che raffigura delle vasche di acclimatazione, o ancora il bassorilievo sulla tomba di Akthetep (Fig. 1.1), risalente a 2500 anni fa, in cui si nota un uomo che “raccolge” dei pesci, probabilmente tilapie.

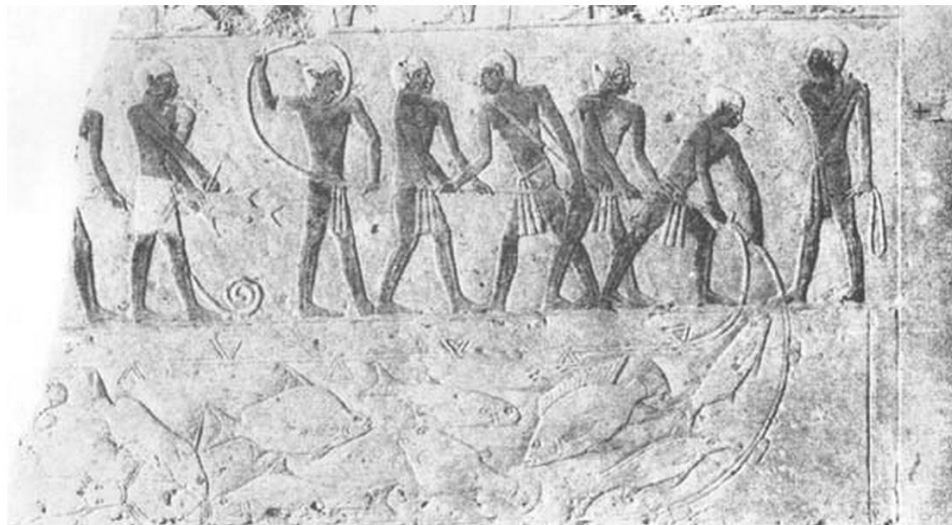


Figura 1.1 Tomba di Akthetep - uomo che raccoglie pesci.

Anche nel bacino del Mediterraneo, l'acquacoltura risale all'epoca degli antichi romani. Nelle antiche società il consumo di pesci era destinato alla sola classe sacerdotale e alla nobiltà e vecchi testi ribadiscono il concetto di grandezza e di potere che traeva l'uomo dalla consapevolezza di riuscire a controllare la disponibilità di un

pregiato prodotto, sfidando i cicli biologici e gli imprevisti climatici e ambientali (Giacopini et al., 1994).

Fino al 100 a.C sono riportate prevalentemente testimonianze di allevamenti in vasche confinate, simili alle odierne vasche di allevamento, che Plauto denomina come “vivarium”. Negli anni dell’oratore Crasso (91-89 a.C) iniziarono ad esserci delle testimonianze dello spostamento delle pratiche di allevamento da zone interne al litorale costiero. Tale cambiamento si pensa conseguenza sia di uno spostamento sociale verso la costa sia ad un affinamento del gusto: i privilegiati consumatori di prodotti ittici notarono che il ristagno delle acque nelle vasche, a lungo andare, conferiva al pesce un sapore poco gradevole cosa che non avveniva nei primi allevamenti costieri, costituiti da opere in muratura che sfruttavano correnti marine e basamenti artificiali che consentivano un ricircolo delle acque, contribuendo a mantenere i pesci più “vivi e vitali” e, inconsapevolmente, di una qualità organolettica e igienica superiore.

Bisogna però fare un lungo salto temporale e giungere al XIX secolo, in Francia, prima che l’interesse per il controllo del ciclo produttivo emergesse. I sistemi di acquacultura, fino a quel momento, erano limitati alle operazioni di “cattura – conservazione – consumo”, senza preoccuparsi della gestione della riproduzione. Erano in poche parole sistemi a “ciclo chiuso” e quindi mantenevano un carattere di non-indipendenza dalla cattura in mare. Fu il monaco tedesco Jacobi che, nel diciannovesimo secolo, riuscì a controllare per primo e per la prima volta la riproduzione della trota, ottenendo il controllo del ciclo biologico di 220 esemplari.

## ***1.2 La mitilicoltura: nascita e storia***

La nascita degli allevamenti di mitili si perde tra storia e leggenda. Anche se alcuni reperti preistorici suggeriscono la conoscenza di tale attività già in epoca pre-romana, la leggenda narra che fu un irlandese, Patrik Walton che, attorno al 1200, a causa di un naufragio sulle coste di Auguillon, in Francia, per un caso fortuito, scoprì la capacità dei mitili di aderire ad una superficie e che, grazie a tale situazione, la polpa

migliorava nel gusto (rispetto a quelli colti da terra) così come miglioravano, in termini di grandezza, le dimensioni della conchiglia e la parte edibile. Da questo evento iniziò la nascita dei primi vivai di mitili i quali divamparono presto in tutta la costiera francese, originando quella che oggi è diventata una fiorente attività (la Francia, ancora oggi, a livello Europeo, è il secondo produttore di mitili dopo la Spagna).

Anche per quanto riguarda l'Italia, fino all'800, la mitilicoltura era concentrata solamente nelle zone di Taranto e La Spezia, con appezzamenti anche in Puglia e Campania ma molte regioni delle zone centro-settentrionali erano ancora completamente esiliate da tale attività. Durante il 1870, a Taranto, si provò ad allevare anche l'ostrica piatta (*Ostrea edulis*) ma con scarsi risultati che riportarono gli allevatori a dedicarsi alla specie più redditizia: *Mytilus galloprovincialis* (Mattei e Pellizzato, 1989). A giocare un ruolo importante nello sviluppo delle tecniche e della tradizione della mitilicoltura italiana, fu l'apprezzabile superficie costiera che, con i suoi circa 8.000 km, rappresentava una potenziale punta di lancio verso l'ampliamento dei siti di allevamento. Quest'opportunità era però minacciata dalla forte differenziazione dei fondali marini italiani che non sempre si presentavano adatti a questa attività a causa della continua alternanza tra fondali rocciosi, sabbiosi e melmosi, profondità differenti e soggezione diversa alle maree (MacKenzie, 1997).

Grazie all'affinazione delle tecniche di allevamento è stato possibile l'acquisizione di nuovi spazi (Prioli, 2008) come, ad esempio, l'alto adriatico (zone del Po e della laguna Veneta) che, grazie al delta del Po' e ad altri importanti fiumi, riceve un grande input di microelementi, rendendo l'ambiente marino particolarmente nutriente (MacKenzie, 1997).

### ***1.3 Anatomia e ciclo biologico dei mitili***

I mitili sono molluschi commestibili e appartengono alla classe dei bivalvi, ordine *Mytilida*. Le specie di maggior interesse economico risultano essere due varietà mediterranee: il *Mytilus edulis* (detto anche cozza atlantica o spagnola), presente nel

bacino occidentale e il *Mytilus galloprovincialis* (detto anche mitilo mediterraneo o cozza), presente in quello orientale (Fig. 1.2)



Figura 1.2 A sinistra *Mytilus Galloprovincialis*, a destra *Mytilus edulis*

La conchiglia dei mitili è nera/bluastra e costituita da carbonato di calcio. Due valve identiche, convesse (simili a due triangoli) sulle quali sono visibili linee concentriche chiamate strisce di accrescimento, fungono da protezione alla parte interna, molle, e grazie alla presenza di un legamento elastico, il mitile può aprirle e chiuderle, consentendo la respirazione e l'alimentazione.

All'interno il corpo del mitilo è molle, di colore tra il giallo ocre e l'arancione/marroncino, ed è rivestito da entrambe le parti dai lobi del mantello che racchiudono gli organi molli quali cuore, centri nervosi, intestino, organi riproduttivi, muscolo adduttore, sifone inalante ed esalante, stomaco, palpi labiali.

Il colore e la consistenza del mantello tendono a cambiare con il grado di maturità ed il sesso dell'animale: il colore bianco-giallastro è tipico dei periodi di inattività sessuale ma vira verso il rosso-arancio nelle femmine che raggiungono la maturità sessuale (che corrisponde al momento di emissione dei gameti che coincide anche con la massima qualità organolettica) mentre per i maschi la maturità sessuale si mostra con un color giallo-crema (Fig. 1.3)



Figura 1.3 Diversa colorazione dei mitili in funzione del sesso e del grado di maturità.

Le cozze più pregiate risultano essere femmine che hanno un sapore più dolce soprattutto in estate e in primavera quando la polpa risulta essere anche maggiormente ricca di grassi, vitamine e sali minerali.

Il mitilo è acefalo e si nutre filtrando particelle microscopiche. La filtrazione, come la respirazione, sono azioni esercitate dalle branchie e, svolgendosi ininterrottamente, provocano un rapido accrescimento dell'animale. Dietro la bocca è collocato un organo di colore arancio, chiamato piede, che consente al mitilo di compiere piccoli movimenti. Sotto questo vi è ghiandola del bisso atta a produrre filamenti cornei attraverso i quali l'animale si fissa alle rocce e ad altri sostegni. In un solo giorno vengono filtrati circa 50 litri di acqua attraverso la cavità del mantello, dalla quale l'animale trae ossigeno per la respirazione e particelle nutritive necessarie alla sua crescita.

Il sistema muscolare è costituito da due muscoli adduttori e riveste il ruolo più importante per la sopravvivenza del mollusco: la chiusura/apertura delle valve permette sia la difesa dai predatori esterni, che la sopravvivenza dopo la depurazione grazie alla possibilità di captare ossigeno dell'atmosfera.

Il mitilo essendo un organismo filtratore, si nutre di plancton e di particelle organiche in sospensione nell'acqua ed è anche bio accumulatore, infatti è un buon indicatore della qualità delle acque in cui vive e per questo il suo allevamento deve essere ubicato in zone specifiche, oppure essere seguito da azioni di purificazione.

La riproduzione, che nelle nostre zone avviene con picchi in primavera ed autunno, inizia quando i mitili, raggiunta la maturità sessuale (circa 6-8 mesi dal fissaggio delle larve su un substrato), emettono gameti nell'acqua e lì avviene la fecondazione. L'uovo fecondato muta in poche ore a larva pelagica la quale, in un lasso di tempo compreso tra le 3 settimane e gli 8 mesi, in funzione della temperatura e del grado di nutrimento delle acque, diventa di taglia adulta, si fissa, tramite i filamenti del bisso su un supporto solido o sul fondo del mare e cresce.

I mitili sono una specie che si adatta molto alle condizioni climatiche e ai vari ambienti acquatici, sopportano sia variazioni di salinità che di temperatura. La temperatura dell'acqua per la sopravvivenza varia da 0°C a 35°C, e la durata massima di vita è intorno ai 4 anni.

I mitili vengono pescati in minima parte su banchi naturali; la maggior parte della produzione deriva dall'allevamento (mitilicoltura) con diverse tecniche in relazione all'ambiente di riferimento: lagune, mare aperto, aree di mare aperto (Bussani, 1983).

#### ***1.4 Impianti e tecniche di allevamento***

Gli allevamenti italiani si basano sostanzialmente su due tecniche:

- Impianti fissi, tipici delle zone lagunari o di mari poco profondi
- Impianti galleggianti o long-line, tipici dei nuovi insediamenti in mare aperto o in zone in cui le acque sono più profonde.



### ***1.4.1 Il sistema fisso***

È un sistema che sta via via scomparendo per lasciare spazio ai nuovi impianti più produttivi e performanti definiti long-line che consentono di spostare la produzione in mare aperto relazionandosi con acque più salubri e una maggiore superficie e profondità di allevamento. Tuttavia, il sistema fisso, è ancora presente in molte realtà, specialmente dove le concessioni hanno dimensioni modeste e la profondità delle acque è inferiore ai 10 metri. Si tratta di pali verticali in legno di ciliegio o in cemento, di 10-35 cm di diametro, accuratamente posizionati secondo precisi schemi e impilati per 2 metri sotto al fondale, sbordanti di circa 1,5 m dalla superficie. I pali sono collegati tra loro da fili di acciaio o poliestere, a cui vengono appese le calze, o reste. Esistono sostanzialmente due tipologie di impianti:

- Modulo a filare – tipico delle zone alto adriatiche e di fondali profondamente modesti, si tratta solitamente di 3 file di pali, distanziati 3-5 metri gli uni dagli altri per una lunghezza di circa 25/50 metri e collegati sempre da fili in cui vengono appese le reste.
- Modulo quadrato – è tipico delle zone del sud-Italia e si differenzia per il fatto che i pali non sono disposti a formare delle linee, ma sono disposti in modo da sagomare un quadrato di circa 500 – 1000 metri quadrati. Il perimetro di tale area costituito da pali distanziati 5 m l'uno dall'altro ma differenziare la struttura sono presenti dei pali diagonali che oltre a rinforzare la struttura aumentano la superficie di esercizio, per cui è possibile appendere più reste e intensificare la produzione.

### 1.4.2 Il sistema long-line

Lo schema dell'impianto è rappresentato in figura. (Fig. 1.4)

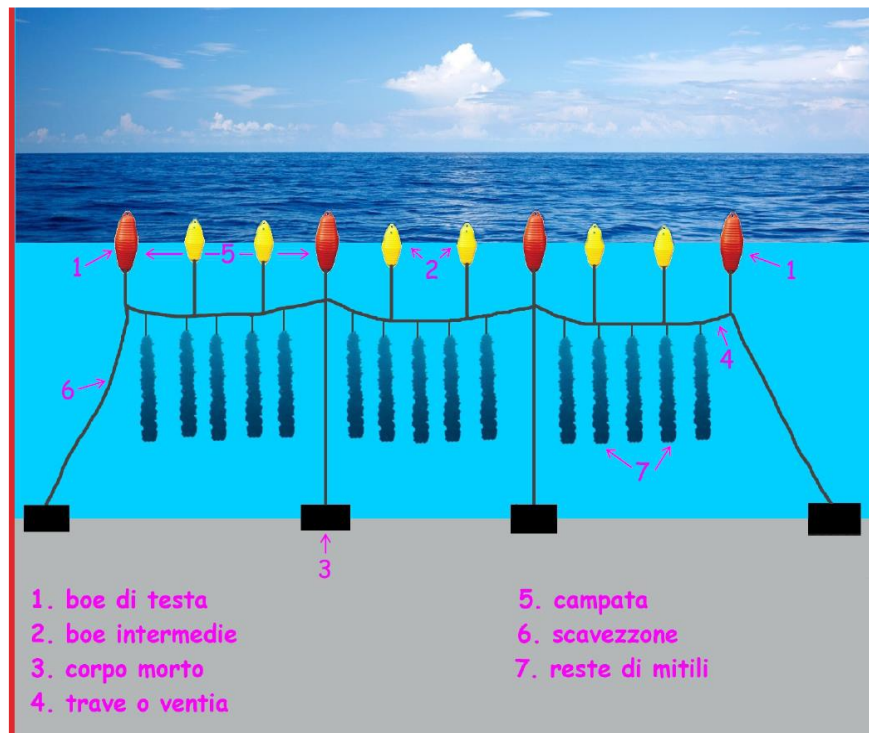


Figura 1.4 - Tipologia di impianto long-line in mare (tipologia off-shore)

Le zone in cui nascono gli impianti sono concessioni che possono variare da pochi ettari fino a qualche centinaio e in mari dove la profondità è compresa tra i 10 e i 30 m. Si tratta di un sistema galleggiante, costituito da punti cementizi di ancoraggi, chiamati anche “corpi morti” (3), collegati a delle travi, o ventie (4) che a loro volta vengono tenute in sospensioni da delle boe. Le boe di testa devono necessariamente differire da quelle intermedie, solitamente più piccole, per permettere una facile individuazione del confine dell'allevamento. Ogni modulo è costituito da due corpi morti che fungono da ancoraggio per una ventia, la quale può essere tenuta in sospensione da un numero di boe intermedie differenti, a seconda del peso, del numero e della densità delle reste. Il peso di ogni resta tende ad aumentare enormemente

durante il ciclo di accrescimento, infatti, una trave di 150 metri può iniziare il ciclo produttivo essendo tenuta in sospensione da 6 boe ma arrivare a 60 poco prima della raccolta.

Le reste, costituite da reti tubolari in polipropilene, vengono mantenute in sospensione a circa 3-5 metri dal fondale, per evitare il più possibile le oscillazioni marine, e possono avere una lunghezza variabile tra i 2 e i 4 metri; vengono posizionate a circa 50 cm l'una dall'altra (150 nel sistema biologico) e sono soggetti a numerosi rinalzi ovvero delle operazioni che consistono nel cambiare appunto la calza, in base al tasso di accrescimento, e sostituirla con una di maglia appropriata.

Il numero delle ventie in sospensione può variare da uno a tre. Nel primo caso si tratta del sistema long-line monoventia, tipico del litorale veneto, nel secondo caso si tratta del sistema long-line bi/triventia, detto anche "triestino". La differenza tra i due sistemi è che nel monoventia il cavo è mantenuto in profondità tra i 2 e i 5 metri, perché si tratta di impianti diffusi in aree esposte a forti correnti, mentre nel sistema triestino la ventia è posizionata in prossimità della superficie (UNIMAR, 2001) (Bussani, 1983)

Al raggiungimento della taglia commerciale, le reste vengono vendute tal quali o come prodotto sfuso, dopo opportune operazioni di cernita e sgranatura effettuate solitamente a bordo, manualmente o meccanicamente. È importante che durante la raccolta i mitili siano in buono stato di salute, ovvero non siano presenti anossie o non sia in atto l'emissione gametica, inoltre la raccolta dovrebbe avvenire in zone ombreggiate e il lavaggio con acqua salubre nonché su superfici di lavoro non contaminate per cercare di mantenere la già delicata integrità dell'animale.

Questi impianti, oltre a necessitare di copiosa manodopera durante i rinalzi, necessitano anche di attrezzature complementari come:

- Deposito in terraferma per le attrezzature
- Banchina di ormeggio per il carico e scarico delle attrezzature e del prodotto raccolto
- Imbarcazioni munite delle attrezzature necessarie allo svolgimento delle operazioni che avvengono nell'impianto in mare

- Cella frigorifera a bordo dell'imbarcazione o a terra per la conservazione del prodotto.

Nel corso delle operazioni di lavorazione occorre prestare attenzione dal recupero dei materiali di scarto come reste, cordami o boe non più efficienti. Inoltre, al fine di tutelare l'ambiente, è bene controllare lo stato delle reste in termini di peso, densità e stato della calza. L'appesantimento della calza a causa di un eccessivo accrescimento dei mitili, infatti, può portare al distacco o alla rottura della stessa, provocando una perdita di prodotto ma anche un danno all'ambiente a causa del materiale plastico non biodegradabile che si adagia sul fondale marino. Per concludere, nell'ambito di un'ottimizzazione di processo, di prodotto e di sostenibilità ambientale, un'attenzione fondamentale da porre è quella relativa alla zona di insediamento. Andrebbero preferite le zone in cui i fondali nonché le condizioni meteomarine, favoriscano la produttività dell'allevamento quindi si preferiscono zone A, caratterizzate da fondali sabbiosi che ben si prestano ad un rimescolamento anche naturale, e poco soggette a correnti o fenomeni diastrofici.

## ***1.5 Filiera produttiva***

### ***1.5.1 Fasi del processo produttivo***

Il ciclo produttivo inizia nel periodo primaverile, attorno a maggio-giugno, con il reclutamento del seme cioè di giovani mitili che hanno dimensioni inferiori a 3 cm. I giovani esemplari riescono ad aderire naturalmente a superfici dell'impianto per cui, il reperimento può avvenire per mezzo di macchine raschiatrici oppure possono essere utilizzati i mitili del ciclo precedente che non hanno raggiunto la taglia minima commerciale (5 cm) o, ancora, possono essere acquistati da aziende esterne e momentaneamente, l'acquisizione di seme selvatico per mezzo di raschiatori risulta essere la tecnica più usata.

La fase successiva è l'incalzo del seme: questa fase consiste nell'inserimento dei semi nelle calze, dette anche "reste" cioè delle reti tubolari di polipropilene con maglie di grandezza appropriata alla taglia del seme che hanno scopo contenitivo. Per velocizzare le operazioni, vengono usate delle riempitrici meccaniche che non sono altro che delle tramogge che velocizzano l'operazione altrimenti manuale. Una volta che le reste sono state riempite e confezionate, possono essere immerse in mare e l'agganciamento delle reste al filare avviene manualmente e prima dell'immersione viene fissata una boa che sarà l'elemento che consentirà al filare di restare in sospensione.

A questo punto inizia la fase di accrescimento. In questa fase i mitili crescono notevolmente di dimensione e sono necessarie delle operazioni, da svolgere 1-3 volte durante il ciclo produttivo e per la prima volta dopo 2-3 mesi dall'incalzo, dette rinalzi: la resta viene issata a bordo della nave e viene cambiata la calza in funzione dell'accrescimento. Anche le boe di sostegno possono essere cambiate, per garantire la corretta altezza del filare.

Oltre ai rinalzi c'è un'altra operazione da compiere durante il ciclo produttivo che è la pulizia delle reste. Un fenomeno, detto *fouling*, consiste nello sviluppo di un'incrostazione, microbica o inorganica, che può portare ad un eccessivo appesantimento del seme e danneggiamento della calza e compromettere la vitalità del mitilo perché pietrifica l'animale, impedendo la naturale apertura delle valve e quindi la respirazione e l'alimentazione. Per permettere la pulizia, occorre che le reste siano estratte dall'acqua e depositate a bordo dell'imbarcazione dove successivamente vengono lavate con idranti o idro pulitrici attraverso un getto d'acqua a pressione e ripulite completamente dai residui. In questa fase viene effettuata anche la sgranatura dell'eventuale prodotto maturo. Infine, vengono ricollocate sulla ventia e reimmerse in acqua. Dopo 8-12 mesi i mitili raggiungono la taglia commerciale e possono essere venduti. Al raggiungimento della maturità commerciale, le reste vengono issate a bordo e qui avvengono le fasi di sgranatura, cernita e confezionamento. La selezione consiste nel passaggio in una macchina sgranatrice che separa i mitili e successivamente il passaggio in un vibrovaglio li divide in funzione delle taglie. Le

reste possono anche essere lavorate a terra, cosa che spesso succede quando le zone di allevamento non sono di tipo A:

- Se proveniente da acque di tipo A: viene direttamente confezionato in sacchi in polipropilene di peso variabile tra i 3 e i 20 Kg, accatastato in celle frigorifere e venduto ai centri di spedizione;
- Se proveniente da acque di tipo B: viene separato e preparato per l'invio ai centri di depurazione (fase successiva).

### ***1.5.2 Gli attori della filiera***

Il Reg. 853/2004 CE individua i principali attori della filiera produttiva in:

- Produttore
- Centri di depurazione dei molluschi (CDM)
- Centri di smistamento dei molluschi (CSM)

Il produttore viene definito come *“la persona fisica o giuridica che raccoglie molluschi bivalvi vivi con qualsiasi mezzo in una zona di raccolta allo scopo di trattarli e immetterli sul mercato”*, quindi si intendono i piccoli pescatori ma anche le cooperative.

I centri di depurazione dei molluschi invece, vengono definiti come *“stabilimenti comprendente bacini alimentati con acqua marina pulita, in cui i molluschi bivalvi vivi sono collocati per il tempo necessario alla riduzione dei contaminanti affinché diventino idonei al consumo umano”*. Questa figura compare quando i molluschi, solitamente allevati in zone lagunari o comunque in zone non di tipo A, non rientrano nei criteri di commercializzazione e necessitano appunto di un periodo di depurazione. Molto spesso i CDM sono siti all'interno dei CSM definiti come *“stabilimento a terra o galleggiante, riservato al ricevimento, alla rifinitura, al lavaggio, alla pulitura, alla calibratura, al confezionamento e all'imballaggio dei molluschi bivalvi vivi idonei al consumo umano”*.

### ***1.5.3 I canali di vendita e le nuove tendenze***

Molto spesso le piccole imprese vendono direttamente il prodotto all'ingrosso che, frequentemente, si trova all'interno del CSM il quale funge da centro di ricezione, depurazione, lavorazione e vendita. I CSM possono trattare sia il prodotto autoctono che, eventualmente e soprattutto fuoristagione, il prodotto estero.

Molto spesso i piccoli produttori si trovano obbligati a rivolgersi all'ingrosso sia perché l'acquisizione di nuovi canali di vendita comporta un impiego di risorse troppo elevato, sia perché si sta affermando sempre più la tendenza a reperire i prodotti nelle GDO, quali iper e super mercati. Secondo l'indagine Ismea 2009, tale tendenza si deve soprattutto alla certezza delle forniture di tali canali, nonché ad un'elevata omogeneità di prodotto che suscita fiducia nel cliente ma la crescente tendenza di acquisto verso le GDO sta desensibilizzando i consumatori al concetto di freschezza e soprattutto si sta andando verso una perdita di importanza del prodotto tradizionale, a favore di quello estero. Tuttavia, sempre dalla stessa indagine è risultato che i mitili si differenziano tra i prodotti ittici grazie alla propensione dei consumatori di acquistarli presso i rivenditori locali, come ambulanti o piccole pescherie, (Ismea 2009).

### ***1.5.4 Tipi di filiera***

Come accennato nel paragrafo precedente, la tipologia ma soprattutto la localizzazione dell'impianto e la qualità delle acque di allevamento, influiscono molto sulla lunghezza della filiera. Di seguito si riporta una schematizzazione, elaborata su informazioni di Ismea, dei principali flussi che coinvolgono i mitili (Fig. 2.5). Il percorso di filiera può differire a seconda:

- Della provenienza dei mitili (zone di tipo A o no)
- Degli attori coinvolti

Quando i mitili provengono da zona di tipo A, non necessitano di periodi di depurazione e in questo caso non intervengono i centri di depurazione (CDM) ma il

prodotto, confezionato dall'allevatore, arriva direttamente al grossista che poi lo rivende. Tra l'allevatore e il grossista possono inserirsi i CSM con la sola attività di rivendita: in questi casi i CSM offrono un supporto al produttore perché ampliano, in modo semplice, la numerosità della domanda. Questo tipo di filiera è definita "Filiera normale". Meno popolare sono la filiera corta e quella allungata in cui nella prima, il produttore vende direttamente alla GDO o alla ristorazione (molto attenta alla freschezza e alla località del prodotto) mentre nel secondo caso si inserisce, tra grossista e vendita al dettaglio, la figura dei mercati ittici.

Quando i mitili provengono da zone lagunari o zone di tipo B o C, necessitano della depurazione per cui in filiera compare la figura dei CDM che possono essere integrati all'interno dei CSM e anche in questo caso le filiere possono essere normali, corte od allungate a seconda del numero di attori che vi partecipano.

Le tre tipologie di filiera sono così brevemente schematizzate:

filiera normale

**PRODUTTORE → CDM → CSM → GROSSISTA → DETTAGLIO  
→ CONSUMATORE**

filiera corta

**PRODUTTORE → CDM → CSM → GDO / RISTORAZIONE  
→ CONSUMATORE**

filiera allungata

**PRODUTTORE → CDM → CSM → GROSSISTA → MERCATO  
ITTICO → DETTAGLIO → CONSUMATORE**



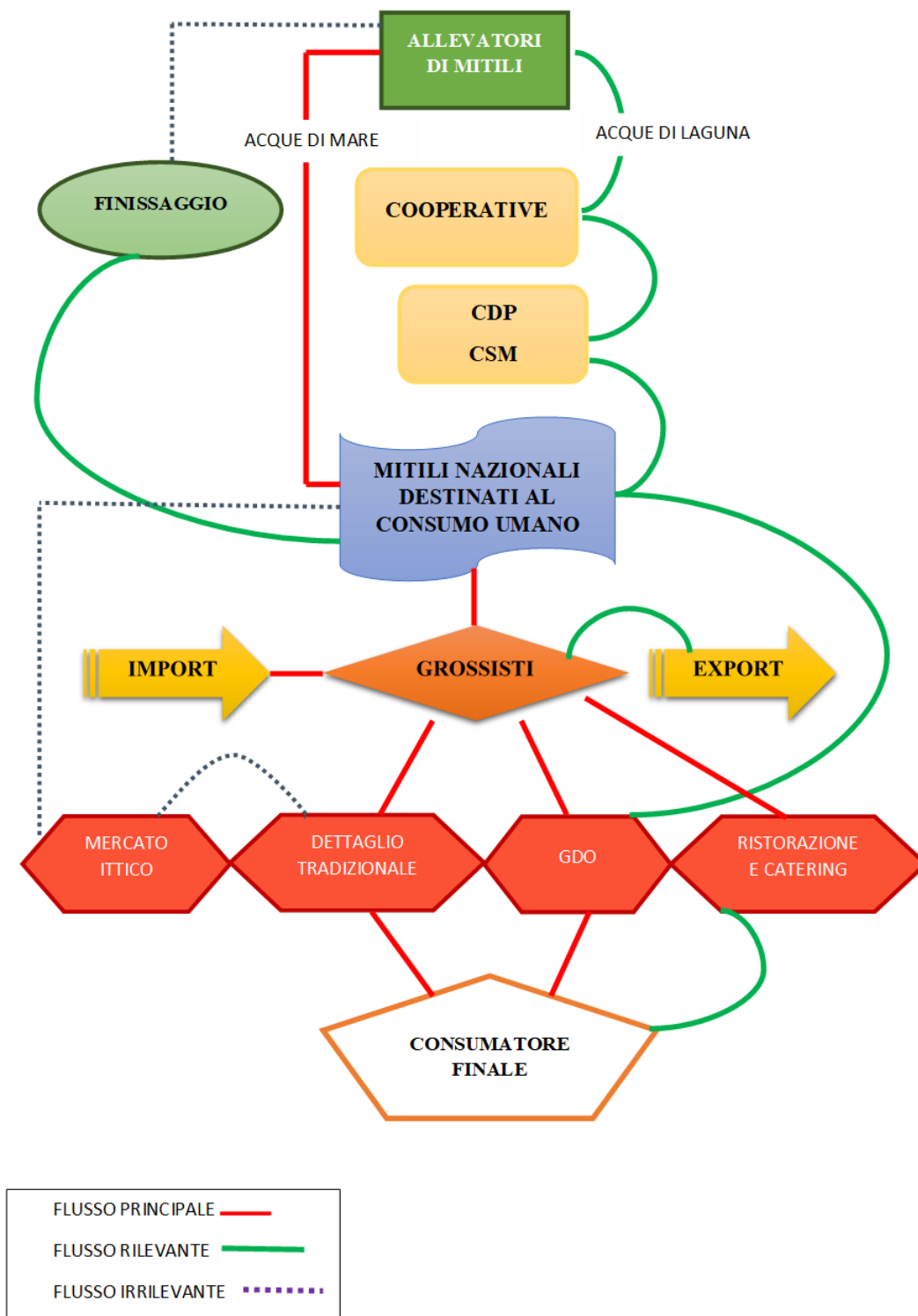


Figura 1.5 - Principali attori e flussi nella filiera dei mitili. Elaborazione su base Ismea

## ***1.6 Formazione del prezzo lungo la filiera***

Ovviamente, all'allungarsi della filiera corrisponde anche un incremento di prezzo, dovuto alle remunerazioni aggiuntive. Sulla base di quanto dichiarato da EUROPANEL, si riporta un'illustrazione utile per osservare la variazione del prezzo lungo la filiera (Tab. 1.1)

Tabella 1.1 - Formazione del prezzo lungo la filiera (dati EUROPANEL 2018)

<b>PARAMETRO</b>	<b>PREZZI E COSTI (€/KG)</b>
<b>Prezzo franco aziende (cozze sfuse)</b>	<b>0,70</b>
Perdita di peso all'ingrosso	0,05
Selezione/confezionamento	0,15
<b>Prezzo franco grossista</b>	<b>0,9</b>
Trasporto alla piattaforma di vendita	0,15
Costi e margini del dettagliante	0,70
Trasporto al negozio	0,30
Perdita alla vendita al dettaglio	0,12
<b>Prezzo al dettaglio IVA esclusa</b>	<b>2,17</b>
IVA (10%)	0,22
<b>Prezzo al dettaglio IVA inclusa</b>	<b>2,38</b>

I dati riportati sono una media dei valori accumulati negli anni compresi tra il 2009 e il 2018 (EUROPANEL) e le variazioni di prezzo possono essere dovute sia ad un allungamento degli attori che partecipano alla filiera, sia dal luogo di provenienza dei mitili, nonché dal metodo di vendita. Solitamente il produttore vende le cozze sfuse, quindi già selezionate e pulite, ad un prezzo che si aggira tra i 0,70 e 1,20 €/kg ciononostante, qualora il prodotto fosse venduto in trecce questo valore scende a 0,50€/kg perché si tiene conto del peso delle impurità che comporta una perdita di peso del 20-40% del totale.

Il luogo di provenienza gioca un ruolo fondamentale: le cozze provenienti dalla Sardegna hanno i valori più elevati che, al dettaglio, possono arrivare fino a 3,10 €/kg a causa della pezzatura, dell'aspetto e del contenuto in carne particolarmente attraente.



## CAPITOLO 2

### *Produttività ed economia della miticoltura*

#### *2.1 La miticoltura odierna: uno sguardo socio-economico*

Fino ad un centinaio di anni fa, l'allevamento di mitili presentava ancora un carattere strettamente territoriale, come anche il consumo, che era soprattutto concentrato in quelle località, prossime alle aree di produzione, dove era la tradizione a guidarne la richiesta (Prioli, 2008). Le potenzialità del settore, dovute al rapido ciclo produttivo, l'economicità dell'allevamento e all'aumento delle richieste del prodotto, hanno contribuito allo sviluppo delle tecniche di allevamento, coadiuvando un rapido incremento di tali attività.

Secondo i dati (FAO 2004), negli ultimi 50 anni si è assistito ad un continuo aumento della produzione che ha mostrato dei tassi di crescita del 10% all'anno, passando da una produzione di circa un milione di tonnellate, negli anni 50, alle odierne 60 milioni di tonnellate, per un valore economico di 70 bilioni di dollari. (Fig. 2.1)

#### Andamento della produzione\* degli ultimi 50 anni

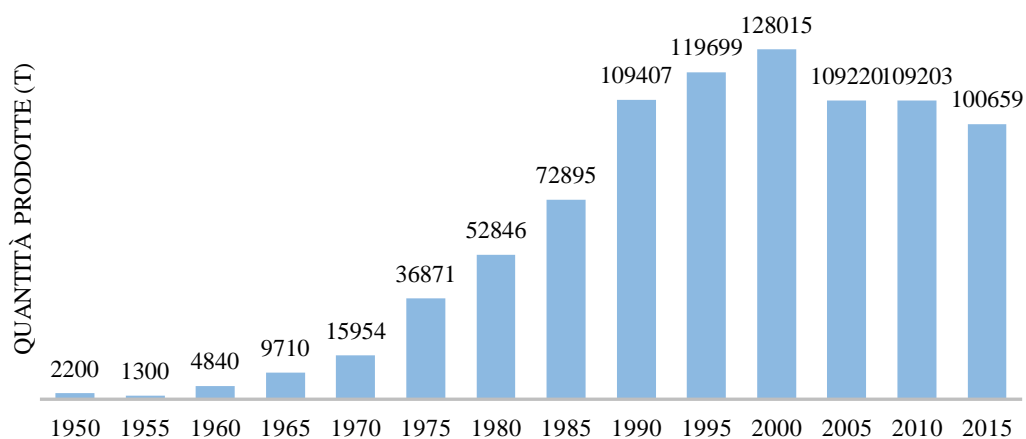


Figura 2.1 \*Produzione della specie *Mitylus galloprovincialis* (dati FAO 2016)

L'affinamento sulle conoscenze del ciclo produttivo, nonché il miglioramento nella sua gestione, così come la raffinazione delle tecniche di allevamento, hanno consentito una forte standardizzazione del prodotto, garantendone anche la reperibilità continuativa sul mercato durante tutto l'anno. Il progresso migliorativo ha attratto anche le industrie di trasformazione che si sono specializzate nella lavorazione di tali prodotti e come suggerisce (Monfort, 2014) seppur ancora oggi la maggior parte dei consumatori predilige il prodotto fresco, l'appetibilità che le industrie di trasformazione hanno dato ai mitili (creando salse, aggiungendo impanature, promuovendo la vendita dello sgusciato-cotto-inscatolato...) ha contribuito alla versatilità del consumo e, inevitabilmente, all'aumento della domanda.

Sebbene la produzione di *Mytilus galloprovincialis* e *Mytilus edulis* rappresenti la maggioranza delle specie allevate, al giorno d'oggi vengono gestiti i cicli produttivi di oltre 220 specie sia per soddisfare la domanda dei prodotti dell'acquacultura, sia per preservare la biodiversità e il ripopolamento delle acque interne.

## ***2.2 Produzione a livello mondiale***

Considerando gli ultimi 10 anni, la produzione di mitili è cresciuta del 35%. Nel 2016, la produzione mondiale ammontava a 2,14 milioni di tonnellate, provenienti per il 95% dagli allevamenti e solo in restante parte da cozze selvatiche.

A fare da guida al mercato mondiale è la Cina che, con quasi 9 mila tonnellate prodotte nel 2016, vede raddoppiata la sua produzione rispetto al 2007 e produce il 45% del prodotto globale. L'Unione Europea, seppur con un calo del 6% negli ultimi anni, si attesta la seconda posizione, producendo 522.000 tonnellate nel 2016. Al terzo posto compare il Cile che è stato il protagonista di un incremento esponenziale degli ultimi anni (dati FAO 2018). (Fig.2.2)

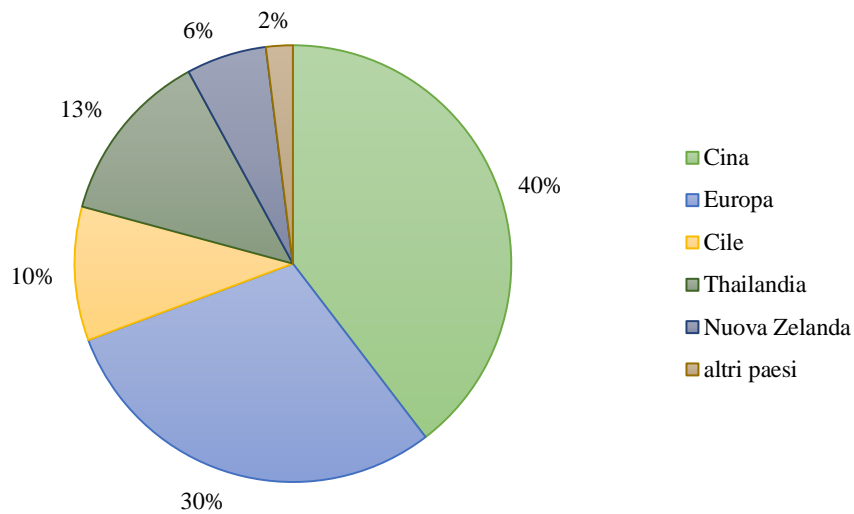


Figura 2.2 Distribuzione dei maggiori produttori mondiali di mitili (dati FAO 2018)

Seppur la tradizione dell'acquacultura (soprattutto salmoni) risiede nella tradizione cilena da più di 50 anni, è stato solo 10-15 anni fa che, con l'influenza degli spagnoli, il Cile è diventato uno dei più grandi produttori di cozze, raggiungendo, nel 2011, quasi 300.000 tonnellate, rispetto alle 3000 prodotte negli anni '90. Gli allevatori cileni adottano, come i genitori spagnoli, il modello long-line e hanno sfruttato la vocazione di un territorio già incline all'acquacultura, sistemando i nuovi impianti nelle vicinanze di quelli già esistenti.

Qui le specie maggiormente coltivate sono 3: *M. chilensis*, *Aulacomya ater* e *Choromytilus chorons*, detto anche mitile gigante. Mentre l'ultima specie (Fig.3.3) rimane molto legate al consumo locale, sono le specie *M. chilensis*, *Aulacomya ater* a dominare nel campo dell'esportazioni e, dal 2007, l'industria orientata all'esportazione è stata favorita anche grazie al calo dei dazi doganali all'ingresso nel mercato dell'UE.



Figura 2.3 *Choromytilus chorons* o cozza gigante

Oggi, il 99% della produzione cilena si trova collocato a Los Lagos, nel sud del paese e gli allevatori sono quasi tutti membri di AMICHILE, una società di operatori, formata nel 1990, che erige l'80% della produzione interna e il 76% delle esportazioni. La filiera cilena risulta oggi altamente specializzata: sono 63 i produttori di sementi, 120 i centri di coltivazione, 40 gli impianti di trasformazione e circa 60 gli esportatori. Fino a qualche tempo fa, in cima ai massimi produttori di mitili, c'erano anche Thailandia e Corea del sud che però, a causa di epidemie e inquinamenti (soprattutto il fenomeno delle maree rosse in Thailandia, causato dall'inquinamento di fosfati e nitrati d'azoto) hanno visto negli ultimi 10 anni un calo, rispettivamente, del 49% e 40%. A seguire compare la Nuova Zelanda, con una produzione di 94 000 tonnellate nel 2016. Il mercato zelandese è caratterizzato dall'allevamento della specie *Perna canaliculus*, individuabile per le sfumature verdi del guscio (Fig. 2.4)



Figura 2.4 *Perna canaliculus*.



Questo prodotto conquista gli Spagnoli, il Regno Unito, la Germania e la Francia ma risulta ancora poco introdotto nel mercato italiano che preferisce i prodotti spagnoli o cileni, dal guscio nero e l'interno chiaro, molto più simili alla specie tradizionale mediterranea *Mytilus galloprovincialis*. L'acquacoltura neozelandese non si limita solo alla mitilicoltura ma vede punte di eccellenza anche nell'allevamento del salmone reale e dell'ostrica del pacifico.

### **2.3. La situazione in Europa**

Secondo i dati FAO, la produzione di mitili in Europa, nell'ultima decade, è stata stabile, aggirandosi attorno alle 500 000 tonnellate/anno cifra che proviene per il 95% dagli allevamenti e solo in restante parte dalla raccolta di cozze selvatiche in quei paesi dove, il basso fondale marino, ne consentiva il recupero. Tutta la produzione gira attorno a due principali specie: *Mytilus galloprovincialis* e *Mytilus edulis*.

La cozza mediterranea o *Mytilus galloprovincialis*, è la specie più diffusa, costituisce il 61% della produzione totale ed è tipica dei paesi del mediterraneo quali Italia, Grecia, Francia, Spagna, Bulgaria, Croazia, Slovenia e Galizia (costa atlantica della Spagna). La cozza atlantica (*Mytilus edulis*) è invece tipica di quei paesi non mediterranei come la Francia, la Germania e la Danimarca e produce il 38% della produzione europea. Solo l'1% della produzione appartiene a specie differenti, come il caso della cozza verde o *Perna canaliculus*, tipica della Danimarca. Oltre alle specie allevate, il mercato europeo si differenzia anche in base alla tecnica di allevamento che si adatta alle caratteristiche del territorio (Monfort, 2014).

Le principali tecniche di allevamento sono tre:

- Cultura "bouchot – tipico francese, si tratta di pali verticali legnosi che si erigono vicino alle coste. Il seme aderisce al palo, cresce e viene raccolto al raggiungimento della taglia commerciale (8-10 cm, in circa 18 mesi).
- Coltura a corda sospesa o long-line – è tipica di zone costiere caratterizzate da mari profondi. Adottano questi sistemi Spagna, Italia e Irlanda.

- Coltivazione di fondo – è tipica invece della Germania e del Regno Unito; i semi vengono sparsi sul fondale, in zone limitate e controllate, e vengono raccolti al raggiungimento della taglia commerciale.

### 2.3.1 Produzione, import/export e consumi europei

Il totale della produzione europea proviene principalmente da Spagna (40%), Francia (15%) e Italia (12%). (Fig. 2.5)

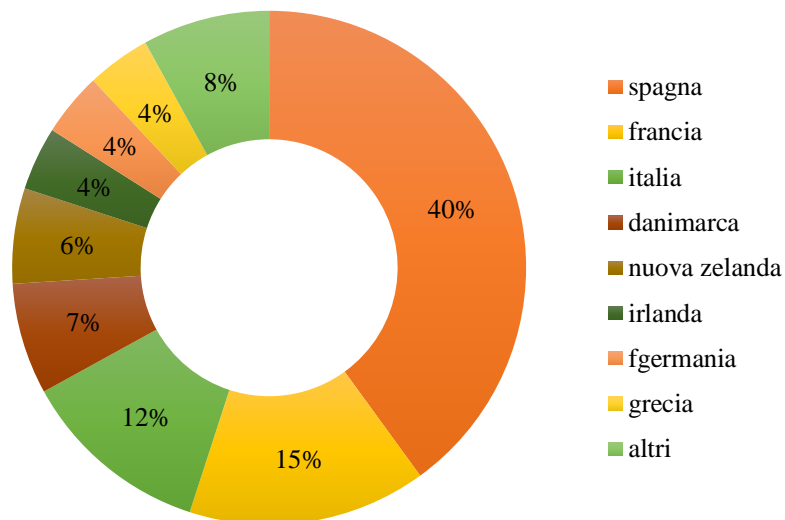


Figura 2.5 Distribuzione della produzione nei paesi UE (dati FAO 2018).

L'Europa è un grande produttore e un grande consumatore di mitili ma l'offerta però non riesce a soddisfare la domanda infatti, come si evince dalla (Fig.3.6) neanche i maggiori produttori, essendo anche massimi consumatori, riescono ad adempiere alla richiesta interna, rivolgendosi così ai mercati import/export.

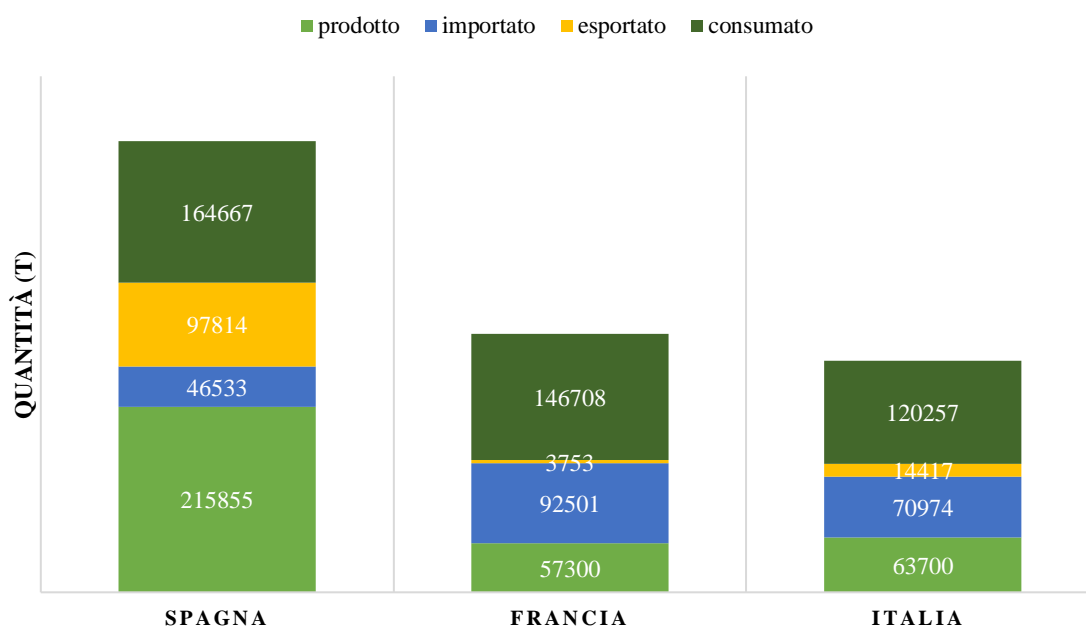


Figura 2.6 distribuzione di produzione, consumi e import/export dei principali produttori europei (dati FAO 2018).

Secondo i dati FAO, nel 2017, le importazioni sono state circa 380 000 tonnellate, ripartite in:

- 43% cozze fresche
- 41 % preparazioni e conserve
- 16% cozze congelate

La Francia, con il 23% del totale dell'import, si è aggiudicata il primato delle importazioni, seguita da Italia (19%), Spagna (13%) e Paesi Bassi (13%) mentre le esportazioni, nel 2017, ammontavano 303 000 tonnellate in peso vivo ed erano ripartite in:

- 62% cozze fresche
- 23% congelate
- 15% cozze preparate/conservate

La Spagna (35%), i Paesi Bassi (25%) e la Danimarca (12%) hanno esportato il 72% del totale dell'UE. Come si evince, il mercato di mitili freschi è il più richiesto e con 165 000 tonnellate nel 2018, ha visto un aumento del 30% rispetto al 2008.

Negli ultimi 10 anni l'Italia ha aumentato le importazioni, principalmente di mitili freschi, del 43%, segno di un mercato insaturo, di una domanda crescente e di una promettente possibilità di espansione della produzione interna. Nel contempo anche le esportazioni sono aumentate, segnando un +40%. Lo stesso trend hanno avuto altri due importanti stati europei, Germania e Danimarca, segnando, rispettivamente un aumento delle esportazioni di +315% e +184%.

## ***2.4 La situazione italiana***

Negli ultimi dieci anni la produzione italiana di cozze ha subito delle oscillazioni, raggiungendo un minimo nel 2013 e un massimo nel 2011 e nel 2016 la produzione era stata stimata per un valore di 65 000 tonnellate, con una tendenza positiva.

La produzione si distribuisce in 245 siti di cui il 90% è concentrato in sei località che vedono in testa l'Emilia-Romagna, con il 34% della produzione, seguita da Veneto, Puglia, Friuli, Sardegna e Liguria. Il 75% della produzione si concentra in Emilia-Romagna, Veneto e Puglia, differenziate però dall'organizzazione di produzione che è illustrata nella tabella 2.1.

Tabella 2.1 Siti e produttività dei principali mitilicoltori italiani (AMA sulla base di dati MIPAAF-Unimar 2016)

<i>località</i>	<b>siti</b> <b>(n)</b>	<b>Produzione</b> <b>(%)</b>
<i>Emilia-Romagna</i>	12	34%
<i>Veneto</i>	11	22%
<i>Puglia</i>	24	16%
<i>Friuli-Venezia</i>	10	8%
<i>Sardegna</i>	16	7%

Un caso particolare è quello della Sardegna dove la produzione media è di circa 4000 t/anno ma le quantità vendute con le esportazioni, principalmente ad altre regioni italiane, ammontano a 15.000 t/anno il che fa della Sardegna un grande importatore, ma anche un grande esportatore.

## ***2.5 Mitilicoltura in Emilia-Romagna***

La mitilicoltura romagnola è presente sin dagli anni '80 dove si concentrava sul delta del Po, avvalendosi della pesca su banco naturale o di strutture fisse, ormai abbandonate. Grazie all'adozione di nuove tecnologie è stato possibile conquistare nuovi spazi di allevamento, sfruttando la vocazione dei mari alto-adriatici che risultano particolarmente promettenti per il fiorire di questa attività (Prioli, 2001) infatti, negli ultimi vent'anni, si è passati da un'attività piuttosto marginale ad una produzione che comprende il 35% della produzione nazionale. La predisposizione all'espansione delle nuove tecnologie adottate e il progresso tecnologico, stanno permettendo di raggiungere standard qualitativi elevati che permettono di conferire maggiore stabilità ai sistemi, limitando perdite, danni e incertezze dei cicli produttivi.

Le nuove tecnologie adottate sono di tipo off-shore ed emergono a 1,5 – 4 miglia dalla costa, consentendo di sfruttare l'elevata salubrità delle acque che essendo classificate di tipo A, non comportano il passaggio dei bivalvi ai centri di depurazione, contribuendo così ad una riduzione dei prezzi del prodotto e ad un accorciamento della filiera (Prioli, 2004).

Nel 2010 risultavano presenti 28 imprese, 34 impianti e 300 addetti che disponevano di circa 700 000 metri di filare, con una produzione media di circa 16 000 tonnellate. Secondo i dati FAO, negli ultimi anni, la produzione romagnola, divisa principalmente nelle province di Ferrara (46% della produzione), Forlì-Cesena (14%), Ravenna (12%) e Rimini (28%) si attesta tra le 16 000 e 18000 tonnellate all'anno, confermando una produttività di circa il 20% del prodotto nazionale (stimato al 2008, pari a 55 000 t) (dati FAO).

Uno dei limiti alle potenzialità di espansione, è stata l'inadeguata politica di mercato che non è stata in grado di affiancare e supportare la commercializzazione e la produzione nonostante, nel 1997 sia nato il "Consorzio mitilicoltori dell'Emilia-Romagna" che si occupa di rappresentare i soci in ambito istituzionale, promuovere i prodotti allevati e proteggendo il prodotto dalla minacciosa concorrenza estera e uno degli obiettivi principali del consorzio è quello di creare delle strategie comuni di vendita e istituire dei prezzi minimi concordanti.

I risultati incoraggianti della produzione devono fungere da stimolo al consorzio per fare valere la propria autorità e i diritti dei mitilicoltori romagnoli: dal 2009, nonostante la produzione media nazionale abbia subito una flessione negativa, le province romagnole hanno riportato un continuo aumento della produzione, segnale di un settore particolarmente vocato.

## ***2.6 Scambi commerciali con l'estero***

Non riuscendo a soddisfare la richiesta interna, l'Italia è un forte importatore (Fig. 2.7) soprattutto di mitili freschi (52% dell'import) provenienti principalmente

dalla Spagna (70% dell'import), da cui reperiamo anche il prodotto congelato, pari all'11%, e dalla Grecia. Il prodotto conservato, rappresenta il 37% delle importazioni e proviene per l'85% dal Cile. Nel 2017, le importazioni di mitili freschi sono state pari a 38 279 tonnellate, per un valore di 28 milioni di euro.

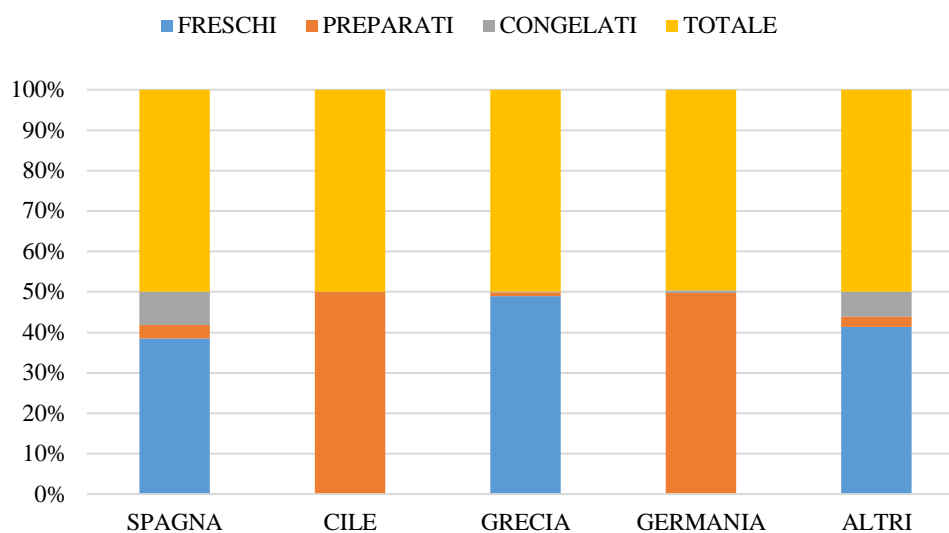


Figura 2.7 Distribuzioni dei principali paesi importatori e dei rispettivi prodotti importati

Sempre nello stesso anno, le esportazioni (Fig. 2.8), ammontavano a circa 10 000 t/annue per un valore di 17 milioni di euro ed erano costituite principalmente (75%) dal prodotto fresco, seguito (22%) dal preparato e solo in minima parte (3%) dal congelato, che venivano destinate prevalentemente a Spagna (27%) e Francia (37%).

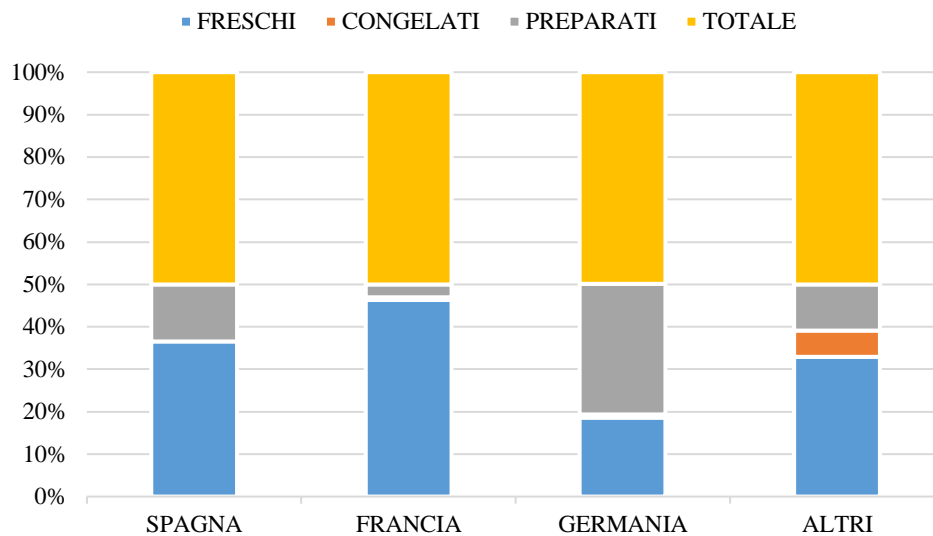


Figura 2.8 Distribuzione dei principali paesi di esportazione e dei rispettivi prodotti esportati

Considerato il consumo apparente italiano, nel 2016, di 120 257 tonnellate in peso vivo, possiamo dire che l'offerta tra la produzione nazionale (47% del volume) e le importazioni (53%) è equilibrata, ma ciò dovrebbe fungere da incentivo verso l'aumento della produzione nazionale e motivo di tale suggerimento si deve anche alla competizione che il prodotto estero genera su quello nazionale: l'intensività degli impianti dei maggiori produttori mondiali consentono di abbassare il prezzo alla produzione e arrivare sul mercato italiano ad un costo molto più economico.

### ***2.6.1 Prezzo e competizione col prodotto estero***

Come suggerisce (Castellini et al., 2006), la competitività economica della concorrenza estera rischia di generare una diminuzione del consumo dei prodotti nazionali, generando una sorta di sovrapproduzione o di prodotto non venduto. Il prodotto estero, riuscendo ad essere reperibile sul mercato tutto l'anno a prezzi inferiori diventa più appetibile rispetto al prodotto autoctono ma ciò che il consumatore non percepisce dietro al prezzo inferiore, è che il prodotto estero si discosta dal



concetto di “fresco” tipico di quello locale: spesso i mitili esteri vengono raccolti e stoccati su navi refrigerate per un periodo di anche 5-6 giorni e rinvigoriti al momento della vendita.

I grandi produttori mondiali come Vietnam, Cile ma anche Spagna o Grecia, hanno realtà produttive molto diverse da quelle locali italiane: gli allevamenti intensivi consentono di avere bassissimi costi di produzione che portano ad avere un prezzo sul mercato di 0,20-0,40 €/kg rispetto ai 0,60-0,50 €/kg del prodotto locale (prezzo franco aziendale).

La competizione con il prodotto estero ha però avuto un risvolto positivo in quanto ha sottolineato e stimolato l'alleanza tra gli operatori del settore italiano verso una tendenza di sviluppo di organizzazioni di produttori in modo da ridurre i costi di produzione inoltre, l'istituzione del “pacchetto igiene” (regolamenti 178/2002, 852/2004, 853/2004, 854/2004, 882/2004) sottolineando ed aumentando la responsabilità del produttore primario come figura responsabile diretta della salubrità del prodotto messo in vendita e, date anche le sempre più crescenti allerte alimentari, ha contribuito a far sì che gli operatori della mitilicoltura italiana avviassero una politica di qualità e tracciabilità per mantenere e sottolineare l'identità del prodotto italiano e il suo valore.

In un contesto di aumento dei costi di produzione, una strategia per aumentare la competizione è anche quella di creare valore aggiunto. Tale concetto può essere definito come l'aumento del prezzo di un prodotto grazie all'aumento della sua utilità, con un incremento minimo o nullo dei costi di produzione. La qualità organolettica superiore, un'origine unica o un metodo di produzione particolare possono essere esempi di “aggiunta di valore” che spingeranno i consumatori a preferire un prodotto (in questo caso quello italiano) piuttosto che un altro ed è proprio il valore che viene percepito, tangibile o intangibile, a spostare l'interesse dal valore economico, al valore etico.



## CAPITOLO 3

### *Differenziazione e creazione di valore*

#### *3.1 Introduzione*

L'analisi economica ha evidenziato un settore molto promettente in termini di espansione territoriale, aziendale ed economica inoltre, il divario tra la domanda e l'offerta, sottolineato da sostanziose importazioni, accentua l'esigenza di avere altro prodotto interno per poter soddisfare la domanda.

Attualmente però non è possibile pensare ad un ampliamento di un'attività imprenditoriale considerando solo il remunerato economico ma è necessario integrare anche l'aspetto ambientale e sociale attraverso quello che viene definito triplice approccio (Molteni e Todisco, 2009) infatti, secondo quanto riportato nel IV rapporto dell'Economia del Mare di UNIONCAMERE, la *"blu economy"*, intesa come

*l'insieme delle filiere del sistema produttivo nazionale che basano sulla risorsa "mare" il proprio processo produttivo e il proprio percorso di sviluppo professionale,*

viene considerata come l'estensione marittima della Strategia Europa 2020 che è finalizzata ad una crescita intelligente, sostenibile ed inclusiva di ogni settore produttivo.

È necessario quindi muoversi in un'ottica di crescita sostenibile, concetto che l'unione europea riporta come settimo punto chiave e definisce come la promozione di un'economia a impatto contenuto, più efficiente, più verde e più competitiva, in grado di migliorare l'utilizzo delle risorse che devono essere viste come una fonte finita e non illimitata.

Affinché lo sviluppo della mitilicoltura risulti sostenibile, sarà necessario focalizzare gli sforzi verso l'individuazione di strategie in grado di sfruttare in maniera

efficiente l'ecosistema senza produrre danni irreversibili o fortemente degradanti (Berg et al., 1996). Caratteristica tipica degli allevamenti intensivi monocolturali è infatti quello di modificare negativamente l'ambiente e la sua rete trofica con conseguente indebolimento dell'ambiente stesso e maggior propensione allo sviluppo di specie negative (Naylor et al., 2000).

La mitilicoltura però si scosta da questo tipo di allevamento, rientrando nella categoria degli allevamenti estensivi che utilizzando un numero molto inferiore di risorse entra in linea con i concetti di sviluppo sostenibile (Folke e Kausky, 1998)

Purtroppo, anche questo tipo di allevamento non è privo di impatti ambientali: deposizione sul fondo, decremento bentonico e eventuali anossie di fondo possono essere conseguenze di un impianto di mitilicoltura. Come affermano (Chamberlain et al., 2001) e (Folke et al., 1989) però, le conseguenze tendono a regredire velocemente una volta rimossi gli impianti ma sarebbe necessario adottare tecniche che, anche durante il periodo attivo di produzione, riducano ancor maggiormente l'impatto ambientale dell'allevamento.

Per capire come sia possibile migliorare la sostenibilità e l'ecologia di un sistema è necessario analizzare ogni fattore che vi interviene e indicizzarlo in modo tale da avere una quantificazione del suo "peso" sull'aspetto che si vuole analizzare.

Di seguito vengono brevemente introdotti due indici che fungono da unità di misura per quantificare numericamente l'impatto ambientale della realtà produttiva considerata. Impronta Ecologia ed Analisi eMergetica sono strumenti di descrizione dei costi ambientali dei processi che traducono le la quantità delle risorse naturali e antropiche usate nel processo in unità di misura.

### ***3.1.1 Impronta Ecologica***

L'impronta ecologica è uno strumento per valutare la descrizione del costo ambientale di un'attività. Più precisamente traduce in termini di aree bioprodottrici, i consumi e gli scarti generati da un processo, in modo tale da ottenere una stima

spaziale del peso che tali processi hanno sull'ambiente e risulta utile anche per ottimizzare la gestione delle risorse (Global Footprint Network, 2008).

Attualmente, l'IE media per un allevamento di mitili è di 530 gha (ettaro globale, ovvero una quantità di superficie terrestre in grado di produrre risorse e assorbire biossido di carbonio, il principale componente dei materiali di scarto) che corrisponde, normalizzato per unità di produzione a 1,49 gm<sup>2</sup>/kg e risulta molto ridotta. Per meglio comprendere questa affermazione, di seguito viene riportato un istogramma che confronta l'IE di più sistemi produttivi (Fig. 3.1).

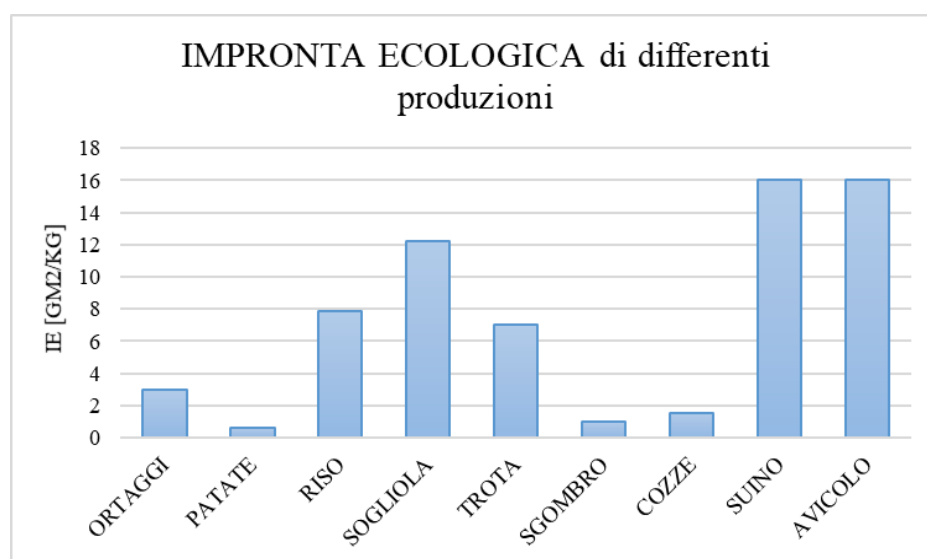


Figura 3.1 Impronta Ecologica calcolata per differenti attività produttive agroalimentari (Barilla CFN (2010)).

Dal confronto si evince che l'impatto ambientale della mitilicoltura è più simile ad una produzione vegetale piuttosto che un allevamento animale quindi sarebbe una validissima alternativa per reperire fonti proteiche di alto valore nutrizionale, anche confrontato con altri allevamenti ittici.

L'Impronta ecologica gode di un enorme vantaggio: la semplicità ed immediatezza comunicativa purtroppo però, limita la quantificazione del processo ad una sola unità di misura, ovvero la superficie terrestre, tralasciando tanti altri input che intervengono nel processo.

Per rimediare a questa “semplificazione” si riporta un altro strumento di analisi ambientale che risulta più completo.

### **3.1.2 L'eMergia**

L'emergia è un altro indicatore di sostenibilità ambientale. Questo indicatore parte dal presupposto che ogni processo è attuato con degli input (antropici o naturali) e genera degli output. L'emergia calcola tutti gli input e output del processo considerando l'energia (solare) necessaria alla loro formazione. Alla fine dell'analisi il rapporto tra l'emergia degli output e degli input rappresenta il contenuto emergetico di un'unità di specifico prodotto; tale valore, definito *trasformity*, è un *indicatore della complessità emergetica del processo produttivo* e di conseguenza, del “costo” ambientale di tale produzione infatti la sostenibilità è strettamente legata al concetto di velocità di prelievo delle risorse e di produzione di scarti generati dall'utilizzo di tali risorse (Daly, 1981).

Un altro indicatore è il Rapporto di Impatto Ambientale (Environmental Yield Ratio – ELR) che è calcolato come rapporto fra l'emergia portata dagli input di origine antropico-economica e non rinnovabile, e quella derivante dalle fonti rinnovabili. Un alto valore di questo indicatore è sinonimo di elevato impatto ambientale perché significa che il sistema è sostenuto maggiormente da variabili esterne o fossili piuttosto che da quelle locali e rinnovabili.

L'analisi emergetica permette di considerare e quantificare emergeticamente ogni fattore che entra in gioco o viene generato dal sistema in modo tale da poter evidenziare quelli più “pesanti” e attuare delle strategie in grado di ridurli e, conseguentemente, abbassare l'impatto ambientale dell'attività (Tiezzi et al., 2002). In figura 3.2, si riportano i principali input convergenti in un ordinario impianto di mitilicoltura off-shore (Fig. 3.2).

<b>INPUT RINNOVABILI</b>	<b>INPUT ANTROPICI</b>
SOLE	MANODOPERA
PIOGGIA	BARCHE
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Potenziale chimico</li> <li>- Energia cinetica</li> <li>- Materiale organico</li> <li>- Fosfati</li> <li>- Nitrati</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Imbarcazioni</li> <li>- carburante</li> </ul>
MAREE	IMPIANTO
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- galleggianti</li> <li>- calze (polipropilene)</li> <li>- reti</li> <li>- ventie (corde)</li> <li>- basamenti in cemento</li> <li>-</li> </ul>
FIUMI	PRODUZIONE MITILI
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Potenziale chimico</li> <li>- Energia cinetica</li> <li>- Materiale organico</li> <li>- Fosfati</li> <li>- Nitrati</li> </ul>	
VENTO	PRODOTTO EDIBILE
RIFIUTI	SCARTO

Figura 3.2 Principali Input insistenti sull'attività di mitilicoltura (Sustersic, 2011).

Come già accennato nel paragrafo dell'impronta energetica, l'allevamento di mitili si discosta enormemente dai comuni allevamenti animali soprattutto perché non necessita di apporto di mangimi ma è in grado di autoalimentarsi con il fitoplancton normalmente presente nelle acque e ciò riduce l'intervento dell'uomo alla sola costruzione delle strutture atte all'attecchimento e alle periodiche operazioni di cernita e monitoraggio. Inoltre l'assenza di barriere fisiche degli impianti fa sì che i mitili siano inseriti in un ecosistema ben più grande dei limiti teorici dell'allevamento vero e proprio, il che permette l'interazione di un'ampia gamma di co-prodotti di cui i mitili, benché allevati, non sono che uno dei rappresentanti. Un altro elemento da considerare è che le calze dei mitili sono poste a qualche metro dal fondo, di conseguenza gli input che insistono sulla superficie (luce solare, vento, piogge...) vengono solo parzialmente utilizzati dagli animali allevati e la restante parte rimane a beneficio dell'ambiente

circostante così come le azioni antropiche di monitoraggio che aiutano non solo l'allevamento stesso ma tutelano anche, indirettamente, l'ambiente circostante.

Alla luce di quanto esposto, l'analisi emergetica sostenuta da (Sustersic, 2011) sostiene che solo il 13% dell'emergia che insiste sugli allevamenti è consumata dai mitili mentre il restante 87% viene lasciata disponibile per l'ecosistema circostante inoltre, l'input naturale è limitato al 25% mentre l'altro 75% è derivato da origini naturali, quindi rinnovabili. Dal lato degli input antropici, il costo/consumo di carburante necessario alle imbarcazioni per il monitoraggio e la lavorazione, rappresenta la fetta di input più importante (l'11% del 25%) mentre la maggior parte dell'input naturale (70%) è dovuto alla materia organica filtrata dai bivalvi. I precedenti dati costituiscono un indice emergetico (ELR) pari a 0,3 che si traduce in un basso impatto ambientale dell'allevamento considerato.

Le analisi appena considerate hanno mostrato dei risultati incoraggianti e favorevoli all'espansione dell'attività di mitilicoltura tuttavia, la condizioni globale risulta essere in equilibrio molto precario infatti, nel 2019, è stato stimato uno sfruttamento della biocapacità mondiale del 170%, condizione totalmente insostenibile nel lungo termine (Global Footprint Network, 2019).

Date le attuali condizioni globali è doveroso muoversi in un'ottica di continuo miglioramento che tuteli il lato ambientale (mare) e quello sociale (lavoratori).

Secondo recenti indagini (Sustersic, 2011) e (Muracher, 2010) i produttori di mitili italiani condividono l'interesse allo sviluppo sostenibile e alla tutela ambientale infatti è presente una favorevole propensione alla certificazione di prodotto e all'integrazione tra più colture (IMTA) che vengono visti come opportunità per tutelare l'ambiente e differenziarsi sul mercato, aumentando la competitività e promuovendo uno sviluppo sostenibile.

La produttività e la sostenibilità di questo settore sono però minacciati da una barriera che è destinata a crescere di pari passo con l'incremento della produzione: la generazione di scarti e sottoprodotti (Morris et al., 2019). Quando si parla di sostenibilità è impossibile non comprendere anche la formazione di scarti, rifiuti e sottoprodotti generati dal processo nonché la loro gestione e smaltimento. In



quest'ottica, lo sfruttamento delle biomasse residuali, che prende il nome di bioeconomia circolare, riveste un ruolo importante per il raggiungimento di un'economia davvero circolare, in grado di ridurre significativamente l'impatto ambientale dell'attività.

Di seguito verrà esposto il sistema di allevamento biologico e quello di coltura integrata come possibili tecniche da attuare per conciliare la tutela ambientale con l'interesse e la propensione dei mitilicoltori inoltre, un'ultima parte sarà ampiamente destinata agli scarti generati dalla filiera che rappresentano degli output critici da smaltire ma molto importanti da valorizzare.

Scopo di questa tesi è quello di trasmettere l'importanza di scelte consapevoli nella gestione dell'allevamento in tutte le sue fasi e di come un'ottimizzazione della gestione degli input e degli output, possa contribuire a creare beneficio ambientale ed economico considerando sempre la sostenibilità come presupposto inviolabile.

### ***3.2 Produzione con metodo biologico e l'acquacoltura multitrofica integrata (IMTA)***

Il concetto di biologico nell'acquacoltura è molto recente. Le prime tracce di un'acquicoltura biologica risalgono agli anni '90 quando, piccoli produttori austriaci e tedeschi, provarono ad applicare le norme dell'agricoltura biologica nella gestione dei loro piccoli allevamenti di carpe. Fu però l'attuazione, in Ecuador, del disciplinare sull'allevamento biologico di gamberi il vero innesco che portò al regolamento sull'acquacoltura biologica. Gli allevatori di gamberi ecuadoriani notarono che i principi del bio, adattati al loro allevamento, contribuivano all'attenuazione di molti problemi ambientali derivati dagli allevamenti intensivi, quali deforestazione o abuso di antibiotici, inoltre promuovevano e rafforzavano le attività di quei piccoli allevatori che, grazie ad un approccio poco intensivo e locale, producevano già di per sé prodotti e processi molto vicini al neo-concetto di biologico.

Negli anni 2000 l'IFOAM – l'organizzazione mondiale che promuove l'agricoltura biologica – scrisse una prima bozza riguardante l'acquacoltura biologica che però venne conclusa ed approvata solo 5 anni dopo. A livello Europeo, le radici dell'acquacoltura biologica trovano le sue fondamenta nella prima metà del 2009, con l'istituzione del reg CE 710/09 che modifica, ma integra, il Reg. (CE) n. 889/2008 a sua volta integrazione del Reg. (CE) n. 834/2007 entrambi relativi all'agricoltura biologica.

Il nuovo regolamento è stato messo in atto a partire da gennaio 2010 con lo scopo principale di agevolare la circolazione e il riconoscimento del prodotto biologico all'interno della comunità, l'interpretazione circa le misure procedurali da adottare in termini di allevamento e gestione dei prodotti ed etichettatura infatti, tutti i prodotti agroalimentari biologici (quindi anche i mitili, secondo l'art.15 del reg 834/07) devono essere etichettati secondo le stesse condizioni e possono portare il logo comunitario che rappresenta uno strumento di rapido riconoscimento, soprattutto per il cittadino ma anche per gli enti di controllo (Reg.882/08 CE).

La sezione 6 del Reg 710/09 tratta delle “norme specifiche per l'allevamento biologico di molluschi” dando delle specifiche in merito all'area di produzione, alla marcatura delle zone di allevamento mediante apposite segnalazioni, alle tecniche di approvvigionamento del seme (escludendo il metodo a raschiamento, troppo invalidante per l'ambiente) e la densità di popolamento delle resti che non deve essere eccessiva per evitare lo stress dell'animale e un'eccessiva competizione per i nutrienti nonché un impedimento alla movimentazione della flora e fauna naturale dell'ambiente dove si erige l'allevamento stesso.

Grazie al basso impatto ambientale anche dei sistemi di allevamento convenzionali, la mitilicoltura si presta già di per sé molto bene al concetto di biologico e forse il contributo più importante del Reg. 710/09 è stato quello di stabilire norme anche in merito all'etichettatura, ponendo l'obbligo dell'indicazione d'origine del prodotto e l'esibizione del logo comunitario del biologico. Questo tipo di approccio può aiutare il consumatore a fare scelte più consapevoli, prediligendo un prodotto locale e a minor impatto ambientale.

L'acquacultura biologica è passata, da una produzione inferiore a 10000 t/anno nel 2000 fino al superamento di 120 mila tonnellate nel 2010 e, come tutta l'acquacultura, è destinata a crescere. Seppur l'implementazione del biologico rappresenti un'ulteriore sfida per gli allevatori di mitili, soprattutto a causa dei continui controlli delle acque e dalle operazioni di cernita necessarie per il controllo della densità, l'acquacultura biologica è sicuramente una possibile risorsa per rifornire quei segmenti commerciali consapevoli del valore del biologico e delle problematiche ambientali, nonché attente alla provenienza del prodotto e all'interesse economico e commerciale nazionale.

Come suggerito da (Cataudella et al., 2001) l'agricoltura biologica va considerata come un'opportunità per gli allevamenti tradizionali e non un competitor in quanto strumento per aumentare la qualità nutrizionale e igienico-sanitaria dei prodotti, nonché la tutela e la salvaguardia dell'ambiente e della biodiversità, grazie ad azioni di controllo e monitoraggio continue, che hanno inevitabilmente un risvolto positivo anche sulla produzione e sulla remunerazione economica.

### ***3.3 Dall'allevamento biologico all'acquacoltura multitrofica integrata (IMTA)***

Il Reg. 834/07, relativo alla produzione biologica e all'etichettatura dei prodotti bio, stabilisce che

*“la produzione biologica è un sistema globale di gestione dell'azienda agricola e di produzione agroalimentare basato sull'interazione tra le migliori pratiche ambientali, un alto livello di biodiversità, la salvaguardia delle risorse naturali, l'applicazione di criteri rigorosi in materia di benessere degli animali e una produzione confacente alle preferenze di taluni consumatori per prodotti ottenuti con sostanze e procedimenti naturali”*

L'articolo 3 specifica gli scopi di tale regolamento ovvero quello di *formare un sistema di gestione sostenibile per l'agricoltura che:*

- *rispetti i sistemi e i cicli naturali e mantenga e migliori la salute dei suoli, delle acque, delle piante e degli animali e l'equilibrio tra di essi;*
- *contribuisca a un alto livello di diversità biologica;*
- *assicuri un impiego responsabile dell'energia e delle risorse naturali come l'acqua, il suolo, la materia organica e l'aria;*
- *rispetti criteri rigorosi in materia di benessere degli animali e soddisfi, in particolare, le specifiche esigenze comportamentali degli animali secondo la specie;*

*Al fine di produrre una varietà di alimenti di elevata qualità per quel segmento di consumatori attenti all'ambiente e alla tutela del benessere animale e vegetale.*

Oggi il concetto di biologico viene affiancato da altre tre definizioni: l'economia circolare, la bioeconomia e la crescita blu.

Secondo il Piano d'azione dell'Unione europea 2015, per economia circolare si intende

*“un tipo di economia in cui il valore dei prodotti, dei materiali e delle risorse è mantenuto quanto più a lungo possibile e la produzione di rifiuti è ridotta al minimo”*

Inoltre l'UE descrive la bioeconomia come

*“la parte di economia dove risorse biologiche, provenienti dalla terra e dal mare, vengono utilizzate come input per la produzione energetica, industriale, alimentare e mangimistica.”*

La Crescita Blu (*Blue Growth*) è invece un'iniziativa della Commissione europea definita come

*“una strategia a lungo termine per sorreggere una crescita sostenibile nei settori marino e marittimo e per valorizzare il potenziale dei mari, degli oceani e delle coste”.*

Nei documenti redatti negli ultimi anni dall'UE, vengono individuati cinque settori principali per l'economia blu:

- Acquacoltura

- Energia blu
- Turismo marittimo e costiero
- Biotecnologia blu
- Risorse minerali dei fondali marini

Oggi l'acquacoltura riveste un ruolo fondamentale e sarà l'unica fonte di proteine ittiche del futuro dato che molte specie target della pesca hanno già raggiunto e superato la massima soglia sostenibile di sfruttamento (Sarà, 2016).

Le aspettative per questo settore sono molte ma non mancano le insidie da contrastare come, ad esempio, l'eutrofizzazione delle acque. Secondo (Helmuth et al., 2014), la sostenibilità dell'acquacoltura è minacciata da due tipi di stress:

- Stress globali o abiotici
- Stress locali o antropici

Della prima categoria fanno parte quei fattori di stress climatico/ambientali come il surriscaldamento globale, i cambiamenti climatici o le piogge acide mentre la seconda categoria è rappresentata da fattori scaturiti dall'attività umana che interagisce con l'ambiente e provoca una distrofia della popolazione, degli ambienti e del funzionamento ecosistemico.

L'eutrofizzazione delle acque dovuta agli insediamenti dell'acquacoltura marini, rientra nella categoria degli stressor antropici e sta già mostrando gli effetti negativi sull'ambiente. Quando si viene a creare uno squilibrio trofico (per eccesso o per difetto) una delle conseguenze principali è la manifestazione di fioriture algali, dette anche maree rosse, che proliferando creano un ambiente anossico con conseguenze devastanti per l'ambiente marino (Trotta, 2001). Fin dal 1996, (Adams e Ham, 1996) e ancora (Loreu e De Mazancourt, 2013) riportano come la combinazione dei due tipi di stressor abbia effetto superiore e sinergico rispetto ai due fattori presi singolarmente e che le conseguenze di tale unione, sono tanto più estreme quanto più l'ambiente è poco diversificato (Gunderson et al., 2016).

Dato quanto esposto, è evidente intuire che gli ambienti di acquacoltura, monocolturali e ricchi in nutrienti, risultano essere molto promettenti per la manifestazione di uno squilibrio trofico. Recentemente, nei mari di Taranto, precisamente nel Mar Piccolo, il fenomeno dell'eutrofizzazione aveva portato conseguenze devastanti con numerose manifestazioni di maree rosse (Sarà et al., 2009). Questa località, famosa per la mitilicoltura, presentava un sistema di allevamento ancora costituito da pali fissi su cui coabitavano mitili allevati e una serie di macroalghe nitrofile, spontanee, che riuscivano ad eliminare le secrezioni delle cozze, promuovendo così un'auto risanamento ambientale. Quando però si è cercato di traslare il metodo di allevamento tradizionale con quello off-shore, sebbene si sia riscontrato un aumento della produttività dei mitili, è venuto a mancare il supporto per la crescita delle alghe nitrofile e l'eccesso di sostanza azotata è stata invece utilizzata da organismi "negativi" che, proliferando, provocavano le sempre più frequenti maree rosse.

Quanto riportato è un esempio di come l'allevamento monocolturale risulta negativo sia perché riduce la biodiversità e di conseguenza l'ambiente ha meno risorse per rispondere all'accumulo di stressor inevitabili, sia perché l'omogeneità può rappresentare una più facile "presa di potere" di organismi tendenzialmente nocivi. La gestione dell'ambiente colturale risulta quindi di fondamentale importanza e va gestito con metodi che superano quelli indicati dall'ideale biologico.

Si arriva così al concetto di *acquacoltura multitrofica integrata (IMTA)* cioè *un sistema di contenimento dell'impatto ambientale dovuto all'allevamento simbiotico di più specie marine* in modo da rendere l'ambiente più reattivo e resistente nei confronti degli stress, limitare e riciclare i rifiuti dell'allevamento stesso in un'ottica di economia circolare e aumentare le biomasse prodotte in modo tale da poter aumentare la redditività dell'allevamento.

La coltura simbiotica di mitili e micro alghe bio-risanatrici ha dimostrato un duplice effetto positivo:

- Le macro alghe, essendo in grado di utilizzare i nitrati derivati dal catabolismo animale per produrre biomassa, promuovono il risanamento naturale

dell'ecosistema in quanto la biofiltrazione algale è assimilativa, quindi aumenta la capacità di assimilazione dell'ambiente per i nutrienti e ciò porta ad un'inevitabile e naturale aumento di crescita (Krom, 1986). I biofiltri vegetali possono inoltre ridurre notevolmente l'impatto ambientale globale delle culture, teoria confermata anche da Rao e Hall (1987) che inoltre, riportarono che le microalghe possono fornire anche una soluzione per prevenire l'eutrofizzazione degli ambienti di allevamento. Vilchez et al. (1997) confermarono che le microalghe possono contribuire all'eliminazione di inquinanti azotati, fosforici e solfurei.

- I mitili allevati in coallevamento hanno mostrato risposte di crescita migliori, esito dimostrato già in passato da Chopin et al. (2004) e Lander et al. (2004) che riportano i risultati di una policoltura in cui coabitavano salmone atlantico (*Salmon Salar*), mitili (*Mytilus edulis*) e due specie algali (*Laminaria saccharina* e *Alaria esculenta*). I risultati furono soddisfacenti: i mitili cresciuti in queste aree di convivenza mostrarono un raddoppiamento delle dimensioni rispetto all'allevamento solitario mentre le alghe mostrarono un incremento di biomassa superiore al 46% (Ridler et al., 2007).

Cranford et al. (2013) suggeriscono anche il vantaggio della policoltura come una sorta di "riciclo verde" a zero rifiuti. Nel loro report suggeriscono la possibilità di creare un ambiente di allevamento in cui specie selezionate riescano a recuperare scarti biologici o alimentari le une dalle altre, per trasformarli in biomassa e ripulire l'ambiente. Più precisamente, Cranford et al. (2013), in accordo anche con Soto (2009), dichiarano che un ambiente di IMTA ideale dovrebbe essere costituito da:

- Specie ittiche principali di elevato valore commerciale, come salmoni, branzini, orate...tipicamente allevate in gabbia in mare
- Specie algali, in grado di assimilare nutrienti negativi, produrre biomassa e allo stesso tempo promuovere l'ossigenazione dell'ambiente
- Specie filtratori, cioè molluschi bivalvi, Soto (2009) suggerisce che i mitili come particolarmente adatti a questa coabitazione in quanto hanno sempre mostrato un elevato incremento in biomassa, una spiccata capacità di

adattamento tale da renderli coltivabili in un'estesa e diversificata area geografica e la loro intensa attività filtrante li rende utili anche per il controllo della qualità delle acque e della produzione di fitoplancton.

Nello stesso articolo, Cranford et al. (2013), oltre a sottolineare l'importanza delle specie scelte in un contesto di policoltura, volevano anche dimostrare la capacità dei molluschi bivalvi di ripulire le acque dell'allevamento dalle deiezioni provocate dai grandi pesci allevati in gabbia. In accordo con Lindahl et al. (2005), lo studio ha dimostrato l'efficienza nello smaltimento delle deiezioni solo quando i molluschi venivano depositati sotto le gabbie di allevamento, situazione poco compatibile con le moderne tecniche di mitilicoltura. Tuttavia, la policoltura ha mostrato lo stesso effetto sulla biomassa: i mitili cresciuti nelle prossimità di un allevamento intensivo aumentavano di dimensioni rispetto a quelli allevati nell'allevamento classico mono specie.

Inoltre, le alghe, anche in accordo con il Reg.834/07, possono essere coltivate e raccolte e la biomassa può essere utilizzata per l'estrazione di numerosissimi composti funzionali. Le biomasse micro algali contengono importanti principi nutritivi (proteine, grassi, carboidrati, carotenoidi, vitamine) sfruttati anche dall'industria alimentare; gli acidi grassi polinsaturi  $\omega 3$  sono tra i prodotti di maggiore interesse commerciale (Ratledge, 2002), specialmente DHA ed EPA che sono importanti nella prevenzione di alcune malattie cardiovascolari (Carvalho and Malcata, 2005). Un altro promettente campo di applicazione è la produzione di carotenoidi per usi industriali, cosmetici ed acquacolturali (Del Campo et al., 2004). La biomassa di questi organismi bio-filtratori può rappresentare un by-product di elevato valore commerciale e la sua gestione può essere utile per aumentare la remunerazione degli allevatori nonché l'offerta del prodotto e i possibili canali di vendita abordabili.



### ***3.4 Gli scarti nella filiera di produzione***

#### ***3.4.1 Direttiva 2008/98/CE***

L'industria alimentare contribuisce alla formazione del 40% del totale dei rifiuti mondiali annuali e il tema rifiuti, nonché le problematiche di smaltimento, hanno interessato l'unione Europea in tempi non troppo recenti, infatti, con la direttiva 2008/98/CE si è cercato di creare le basi per la corretta gestione degli stessi. La direttiva stabilisce misure volte a proteggere l'ambiente e la salute umana, prevenendo o riducendo gli impatti negativi della produzione e dello smaltimento dei rifiuti.

Viene così introdotto il principio della gerarchia dei rifiuti: una scala di azioni, secondo priorità decrescenti, da seguire al fine di ridurre quanto più possibile la generazione di rifiuti e, soprattutto, il loro smaltimento in discarica (Fig. 3.1)

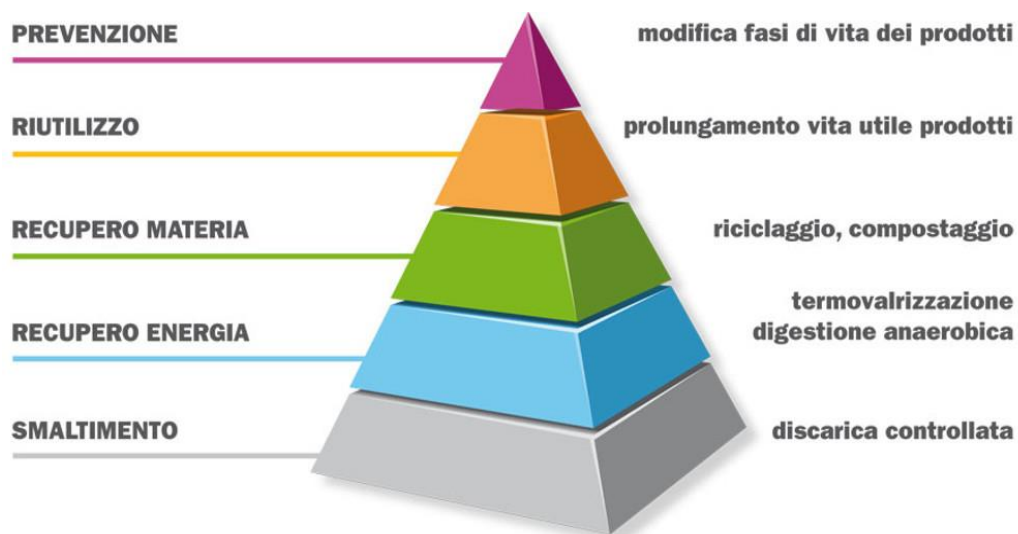


Figura 3.1 Piramide della gerarchia dei rifiuti secondo l'art.4 della Direttiva Quadro Rifiuti 2008/98/CE

Sebbene la prevenzione, ovvero la tendenza a ridurre già di partenza gli eventuali scarti, sia all'apice della gerarchia, talvolta non risulta possibile a causa di elementi che per loro natura e per la natura del processo produttivo rientrano in questa categoria.

Secondo l'art.3 della Direttiva 2008/98/CE, viene considerato rifiuto:

*“qualsiasi sostanza od oggetto di cui il detentore si disfi o abbia l'intenzione  
o l'obbligo di disfarsi”*

Ma, l'art.5 definisce un altro concetto interessante: il sottoprodotto.

*“Una sostanza od oggetto derivante da un processo di produzione il cui  
scopo primario non è la produzione di tale articolo”*

un rifiuto, come definito dall'articolo 3, può essere considerato un sottoprodotto soltanto se sono soddisfatte le seguenti condizioni:

- 1) è certo che la sostanza o l'oggetto sarà ulteriormente utilizzata/o;
- 2) la sostanza o l'oggetto può essere utilizzata/o direttamente senza alcun ulteriore trattamento diverso dalla normale pratica industriale;
- 3) la sostanza o l'oggetto è prodotta/o come parte integrante di un processo di produzione;
- 4) l'ulteriore utilizzo è legale, ossia la sostanza o l'oggetto soddisfa, per l'utilizzo specifico, tutti i requisiti pertinenti riguardanti i prodotti e la protezione della salute e dell'ambiente e non porterà a impatti complessivi negativi sull'ambiente o la salute umana.

Il rifiuto può diventare sottoprodotto e il suo riciclaggio può contribuire a creare valore. Per stabilire se si tratta di un rifiuto o di un sottoprodotto, di seguito si riporta il diagramma decisionale proposto da compost (Fig. 3.2):

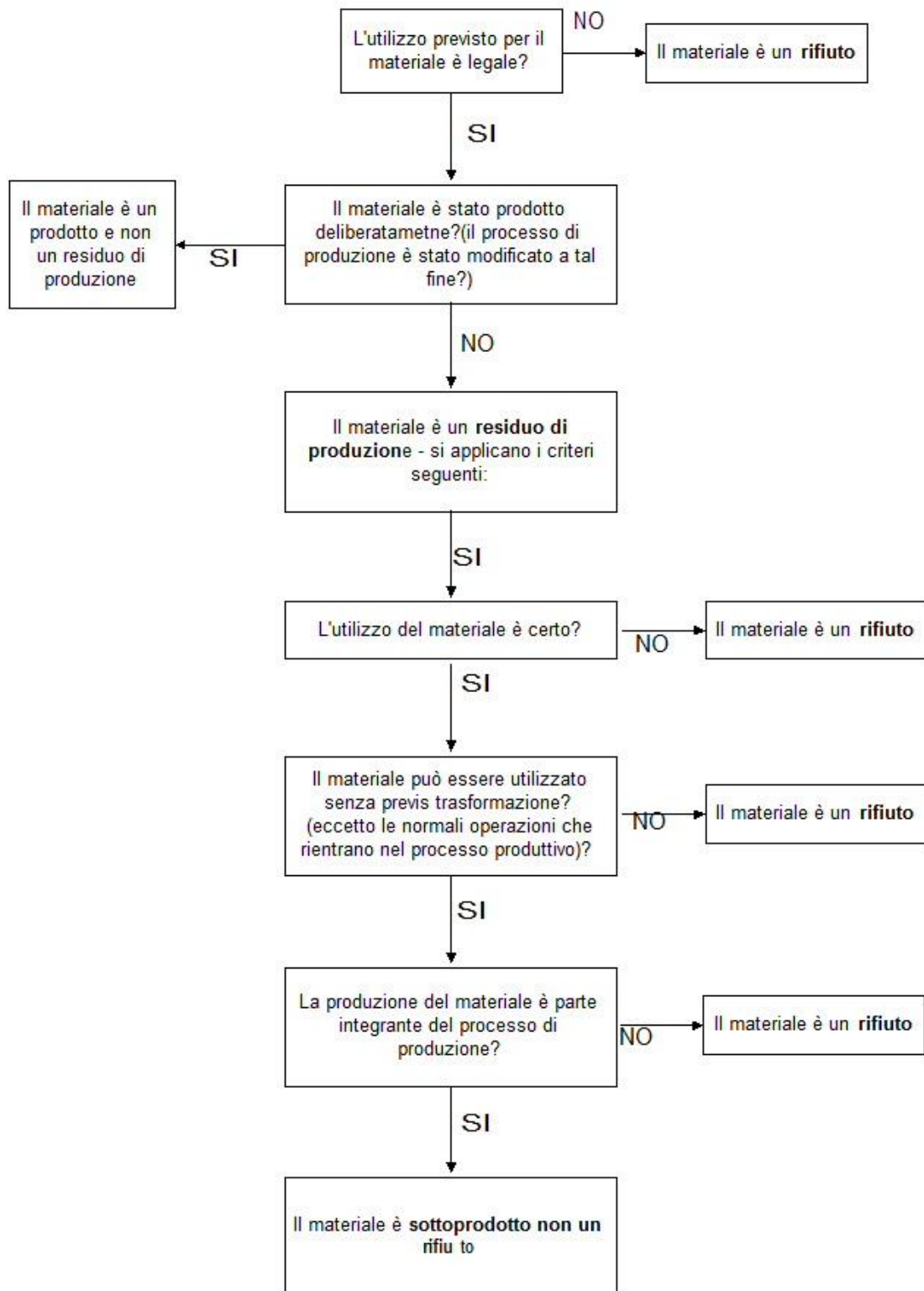


Figura 3.2 Diagramma decisionale per la valutazione di rifiuto e/o sottoprodotti. COMPOST.

### ***3.4.2 Dall'allevamento alla raccolta: individuazione dei rifiuti lungo la filiera***

Secondo (Prioli, 2020) la maggior parte dei rifiuti dell'attività di mitilicoltura è costituita da residui delle calze e filamenti di bisso.

Secondo la direttiva 2008/98/CE dovrebbe vigere un PRINCIPIO DI AUTOSUFFICIENZA secondo il quale

*“gli Stati membri adottano, di concerto con altri Stati membri, le misure appropriate per la creazione di una rete integrata e adeguata di impianti di smaltimento dei rifiuti e di impianti per il recupero dei rifiuti urbani non differenziati provenienti dalla raccolta domestica, inclusi i casi in cui detta raccolta comprenda tali rifiuti provenienti da altri produttori, tenendo conto delle migliori tecniche disponibili. “*

e il decreto legislativo 182/2003 stabilisce che *ogni porto dovrebbe essere munito di impianti per la raccolta dei rifiuti e la loro gestione che dovrebbe essere controllata e autorizzata dall'attività portuale competente* (Prioli, 2020).

In realtà solo i grandi porti risultano muniti di tale attività, lasciando gli altri mitilicoltori ad adempiere individualmente alle formalità di gestione dei rifiuti. Inoltre, secondo l'art.2135, le imprese di mitilicoltura sono considerate imprese agricole per cui gli allevatori di mitili dovrebbero godere di alcuni benefici quali:

- Possibilità di adempiere a programmi di trasporto e gestione dei rifiuti
- Possibilità di definire dei depositi temporanei dei rifiuti
- La possibilità di movimentare i rifiuti almeno verso un deposito temporaneo (con distanza < 10 km dal porto di sbarco)

L'assenza di strutture e attività idonee al raccoglimento e gestione degli scarti crea disagio ai mitilicoltori, che si trovano obbligati ad agire autonomamente e allo stesso tempo provoca difficoltà nella quantificazione degli scarti, costituiti anche dai gusci, da prodotto non conforme e dalla polpa (Prioli, 2020).

La quantificazione nonché il monitoraggio degli scarti risultano fondamentali per la realizzazione di un efficiente economia circolare e di un redditizio approccio

bioeconomico che basa la sua forza proprio sulla simbiosi industriale per migliorarne l'efficienza di approvvigionamento delle risorse, in particolare dei sottoprodotti (Horizon 2020). Dal punto di vista ambientale la valorizzazione degli scarti delle attività di lavorazione del pesce risulta importante per diminuire la pressione sulle risorse biotiche marine, per conquistare un vantaggio in termini di emissioni e inquinamento rispetto allo smaltimento e contribuisce alla creazione di valore economico che si espande oltre i confini della mitilicoltura grazie alla collaborazione di più industrie attraverso varie strategie di lavorazione (Lopes et al., 2015).

Data anche la deperibilità che caratterizza il prodotto, la FAO nel documento *“Specific guidelines for assessment of fish waste, or material resulting from industrial fish processing operations”* suggerisce, oltre a delle metodiche per agevolare la quantificazione degli scarti, anche delle linee guida circa la valutazione della qualità e dello stato chimico-fisico dello scarto. Questi suggerimenti sono stati fatti per agevolare la quantificazione dello scarto e quindi capire l'intensità della produzione, ma anche per catalogare il materiale in modo da decidere, sulla base delle sue caratteristiche chimico-fisiche, nonché relativamente all'area di generazione e sulle possibili tecnologie da utilizzare, quale sia la strada più efficiente, efficace e sostenibile in termini di recupero e valorizzazione (Fig. 3.3).



Figura 3.3 Possibile struttura del procedimento di individuazione delle opzioni più praticabili per lo sfruttamento di sottoprodotti secondo le linee guida FAO.

La strutturazione di un solido piano di recupero e gestione dei rifiuti funge da elemento essenziale per le strategie di valorizzazione che offrono tantissime possibilità in funzione del prodotto trattato.

Come precedentemente scritto, l'art.5 della direttiva CE 98/2008 stabilisce che, qualora sia certo il riutilizzo di un rifiuto, questo diventa un sottoprodotto che, ottenendo una nuova vita crea valore economico e riduce l'impatto ambientale in termini di smaltimento e riduzione delle risorse (Fig. 3.4)

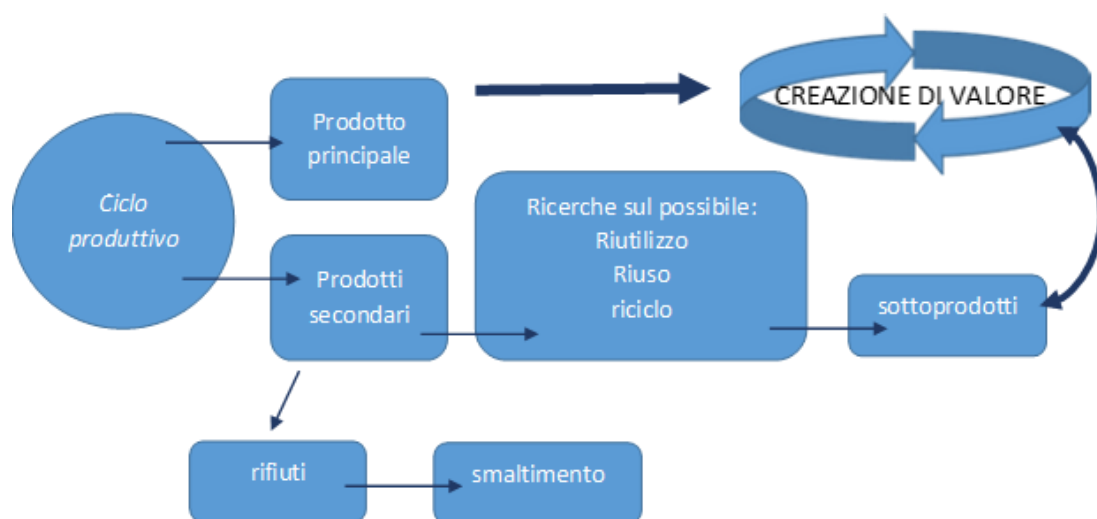


Figura 3.4 Auto elaborazione della descrizione secondo l'art.5 del CE 98/2008.

Il seguente capitolo descriverà perciò i principali sottoprodotti della mitilicoltura e le loro caratteristiche chimico-fisiche nonché le possibili tecnologie di trasformazione e gli eventuali impieghi dei nuovi prodotti ottenuti.

## CAPITOLO 4

### *Valorizzazione dei sottoprodotti dei mitili*

Il principale sottoprodotto dei molluschi bivalvi è rappresentato dalla conchiglia che fornisce la protezione superficiale ed ha fundamentalmente lo scopo di proteggere il mollusco dai predatori e da altre minacce esterne (Marin e Luquet, 2004). È costituita principalmente da carbonato di calcio (95-99%), ma contiene anche una parte proteica (0,1-5%) che conferisce resistenza meccanica, grazie al rafforzamento di legami intramolecolari tra le molecole di  $\text{CaCO}_3$  (Zang, 2006). Il particolare colore nero-blu ha un significato strettamente metabolico: si tratta di sostanze pigmentanti molto rare in natura (Newsome et al., 2014) che permettono all'animale di attirare maggiormente la luce solare e favorire il mantenimento di una corretta temperatura corporea anche in situazioni critiche, proteggendolo da eventuali congelamenti (Mitton, 1977). Costituendo il 75% in peso dell'animale (Tokeshi et al., 2000) ed essendo totalmente incommestibile, le conchiglie sono il sottoprodotto più abbondante e rappresenta una vera e propria sfida per la valorizzazione.

Di seguito sono riportati alcuni esempi di utilizzazione delle conchiglie con l'intento di soddisfare le esigenze di sostenibilità, economicità e applicabilità su larga scala. Le applicazioni sono state suddivise in due sezioni: nella prima sono esposti alcuni metodi di riutilizzo senza necessità di una lavorazione preliminare, mentre la seconda sezione è dedicata ai sistemi di riciclo che prevedono trattamenti più complessi al fine di estrarre composti potenzialmente utili.

#### ***4.1 Strategie di riutilizzo delle conchiglie***

##### ***4.1.1 Utilizzo come integratore di calcio nell'alimentazione animale***

Fin dagli anni '70 si è iniziato a studiare gli effetti dell'aggiunta di calcio nell'alimentazione animale Morris et al. (2019). Al principio, il minerale veniva

ricavato da fonti di calcare (Suttle, 2010), ma la possibilità di sostituire questa fonte di calcite con un'altra più economica e non-fossile, ha attirato l'attenzione di molti studiosi. Tra i vari surrogati presi in considerazione rientrano anche le conchiglie dei bivalvi, specialmente mitili e ostriche (Morris et al., 2019). Numerosi studi hanno dimostrato come il calcio ottenuto dalla triturazione delle conchiglie possiede gli stessi effetti nutrizionali del calcio calcareo: nelle galline ovaiole, contribuiva ad irrobustire le ossa dell'animale e incrementare lo spessore del guscio delle uova nonché la quantità di uova prodotte (Scott et al., 1971). Un recente studio pubblicato da Oso et al. nel 2011 ha evidenziato addirittura che il calcio proveniente dalla triturazione delle conchiglie portò a risultati, in termini di risposta di crescita nei polli da carne, maggiori rispetto a quello calcareo (Oso et al., 2011). Le ovaiole necessitano di circa 2,5 g di calcio/giornalieri e, avendo il minerale un indice di ritenzione del 50%, si traduce in un fabbisogno di 4-5 g di  $\text{CaCO}_3$ /giornalieri, cioè in 10g di conchiglie tritati per ogni animale che possono essere distribuiti durante la giornata e utilizzati senza azioni preparative (Dale 1994) Morris et al. (2019). Il Reg. 1069/2009 all'art. 2 non definisce le conchiglie dei mitili come sottoprodotto di origine animale di conseguenza svincola tale prodotto dal divieto, secondo l'art. 11, di essere usato come mangime animale a fini integrativi.

#### ***4.1.2 Coadiuvante agricolo per la mineralizzazione del terreno***

Un terreno viene definito anomalo quando ha una limitata vocazione agronomica e solitamente, aree con questa definizione sono caratterizzate da valori di pH scostanti dalla neutralità e aventi caratteristiche chimico-fisiche, come struttura e tessitura, che donano al terreno eccessiva compattezza o scioltezza (Grimaldi e Bonciarelli, 1983).

Fin dal 1984, Barber ha dimostrato come l'aggiunta di carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), detta anche calcinazione, durante le operazioni di fertirrigazione, contribuiva a regolare l'acidità del terreno mediante un'azione alcalinizzante, aumentarne l'ossigenazione e la fertilità (Barber, 1984). Anche Lee et al. (2008) hanno confermato e approfondito le ipotesi precedenti: il trito di conchiglie di mitili e ostriche apporta al



terreno significativi miglioramenti in termini di pH, stato nutrizionale e incrementa anche le sostanze contenenti fosforo e la materia organica, favorendo anche l'assorbimento di importanti minerali come azoto, potassio e fosforo. Infatti, un'eccessiva acidità (considerata tale quando il  $\text{CaCO}_3 < 1\%$  e  $\text{pH} < 6$ ) compromette l'attività dei microorganismi, svolge un'azione tossica sulle piante e ne limita la mineralizzazione nonché l'assorbimento di composti nutritivi. Inoltre, l'operazione di calcinazione costituisce, oltre ad una tecnica correttiva, anche una tecnica di ammendamento del terreno grazie alla sua azione riduttiva nei confronti di un'eccessiva compattezza (Grimaldi e Bonciarelli, 1983). Gli effetti positivi della calcinazione, si sono dimostrati rilevanti quando al terreno è stata somministrata un quantitativo di 8 mg di polvere di conchiglie per ettaro (Lee et al., 2008).

Recentemente anche Garrido Rodriguez et al. (2013) hanno approfondito la tematica e dimostrato come l'apporto di una fonte di calcio al terreno, contribuisce anche a combattere gli effetti negativi collegati ad alte concentrazioni di rame. Anche in questo caso, l'utilizzo delle conchiglie come coadiuvante nel settore agricolo deve sottostare al Reg.1069/2009 dell'UE e ricevere l'approvazione secondo l'autorità competente di ogni stato membro Morris et al. (2019).

### ***4.1.3 Trattamento delle acque***

#### ***4.1.3.1 Contrasto all'acidificazione***

Molto spesso i terreni con tendenza acida si riscontrano in zone ad elevata piovosità a causa delle precipitazioni che tendono a dilavare i cationi positivi del terreno, liberando cationi idrogeno ( $\text{H}^+$ ). Nelle zone umide un altro pericolo, che incentiva anche i fenomeni di acidosi nei terreni, sono le piogge acide ovvero precipitazioni caratterizzate da pH molto inferiori alla media a causa dell'elevata presenza di ossidi di azoto e di zolfo che provengono principalmente dall'inquinamento antropico (Biasia, 2018).

Molti articoli presenti in letteratura riportano l'utilizzo delle conchiglie per il trattamento delle acque, ma spesso prevede un preventivo processo di calcinazione che comporta l'utilizzo di alte temperature e conseguenti emissioni di  $\text{CO}_2$ , quindi

difficilmente compatibile con elevati standard di sostenibilità ambientale. Tuttavia, per sottolineare la versatilità di tali “rifiuti” si riporta lo studio di Chiou et al. (2014), nel quale sono stati considerati i problemi delle piogge acide e dello smaltimento delle conchiglie dei bivalvi nella città di Taiwan. Essendo una città calda e densamente popolata, la questione dell’approvvigionamento di acqua è da tempo fonte di preoccupazione per le autorità locali. Annualmente, su Taiwan, le precipitazioni piovane sono pari a 2.500 mm di pioggia che potrebbero rappresentare una fonte idrica importante ma, dalle analisi effettuate tra l’anno 2000 e 2012, si è visto che il pH medio delle piogge è compreso in un intervallo di 4,73-5,46 ovvero compatibile con la denominazione di “piogge acide”: un fenomeno invalidante per l’ambiente che rende l’acqua non utilizzabile senza pretrattamenti.

Per cercare di trovare una riutilizzazione delle conchiglie dei bivalvi e risolvere questo problema, Chiou et al. (2014) hanno provato a sviluppare un materiale solido adsorbente costituito da conchiglie tritate e calcinate: la calcinazione infatti è in grado di trasformare il carbonato di calcio in ossido di calcio che è noto per le proprietà antisettiche e alcalinizzanti. Dopo un trattamento a 650°C per 1h le conchiglie sono state polverizzate a differente granulometria e addizionate al cemento creando così dei materiali a diversa porosità, economici, di facile manutenzione e funzionali. Le migliori performance sono state mostrate dai materiali in cui il rapporto polverecemento era 1:5 e la granulometria del trito < 300µm: lasciando l’acqua acida con un pH di partenza 3,75 si è riscontrato, dopo 8 giorni di imbibizione, un pH di 7.5. Nonostante l’incoraggiante risultato, si riporta che la sola frantumazione delle conchiglie, senza l’operazione di calcinazione, non sarebbe sufficiente a conseguire risultati significativi, tuttavia il materiale creato comporterebbe lo smaltimento di grandi quantità di conchiglie il cui impiego in edilizia e urbanistica è stato ampiamente confermato anche da altri studi (Liu et al.,2010; Yoon et al., 2004; Yang et al.,2010; Nguyen et al 2013) che confermano le prestazioni del materiale anche in termini di resistenza, lavorabilità e tenacia alla corrosione.

#### ***4.1.3.2 Chelazione dei metalli pesanti***

Un altro utilizzo importante che coinvolge il risanamento delle acque, consiste nell'impiego del carbonato di calcio per eliminare i metalli pesanti come Piombo, Cadmio e Zinco che, oltre all'inquinamento ambientale, se accumulati nell'organismo umano e animale, provocano delle grandi disfunzioni metaboliche (Nordberg et al., 2002). Come riportato da Zachara et al. (1991), è da tempo nota la capacità adsorbente del carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), nei confronti di alcuni metalli pesanti quando questi si trovano in soluzioni acquose. La caratteristica di questa sostanza, che appunto costituisce il 95-99% dei componenti delle conchiglie dei bivalvi (Addadi et al., 2006), è che è composta da due forme cristalline, l'aragonite e la calcite che differiscono per polimorfismo e possiedono capacità adsorbenti differenti nei confronti dei metalli pesanti. L'aragonite, di struttura ortorombica, riesce ad adsorbire il Cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) tre volte tanto rispetto la struttura alternativa triangolare della calcite che, invece, ha maggiore affinità per il Piombo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) (Du et al., 2011). Le potenzialità adsorbenti di questo materiale sono enfatizzate se si considera che la loro efficacia è indipendente da qualsiasi trattamento comporti l'impiego delle alte temperature; infatti, come riportato da Morris et al. (2019) e Du et al. (2011), risultati soddisfacenti si sono ottenuti lavorando con conchiglie esenti da altro trattamento se non quello di pulizia, asciugatura e polverizzazione. Esistono però delle problematiche di utilizzo di seguito riportate:

- pH dell'acqua di soluzione: come riportato da Du et al. (2011), quando il pH scende sotto 2, la polvere perde completamente la capacità di adsorbire i metalli. Tuttavia, all'aumento del pH, la capacità viene ripristinata ed è massima quando la concentrazione di ioni  $\text{H}^+$  è prossima alla neutralità. Tendenzialmente però, le acque fluviali hanno pH che si aggira attorno alla neutralità e anche se è sempre più comune il fenomeno delle piogge acide, che tendono ad acidificare anche gli ambienti acquatici, è piuttosto limitata la condizione in cui il pH è  $< 2$  (sciencing.com).

- Forte energia di idratazione dello Zinco ( $Zn^{2+}$ ): a causa di questa proprietà il metallo tende a rimanere in soluzione piuttosto che a legarsi ad una delle due forme del  $CaCO_3$ , rendendo difficoltoso l'adsorbimento che infatti, secondo le prove di Du et al. (2011) risulta rallentato di circa 10 volte rispetto agli altri due metalli.
- Differente composizione del carbonato di calcio: la forte prevalenza della calcite rispetto alla forma sorella, l'aragonite, ovviamente crea una preferenza circa il metallo adsorbito. Come riportato da Du et al. (2011), la velocità di scomparsa del Piombo ( $Pb^{2+}$ ) dalla soluzione acquosa è circa tre volte più veloce rispetto a quella del Cadmio ( $Cd^{2+}$ ). Tuttavia, a questo ostacolo, si potrebbe rimediare in maniera altrettanto sostenibile: Hossain e Aditya (2013) hanno dimostrato come la polvere delle conchiglie della lumaca di acqua dolce (*Physa acuta*) è un efficiente assorbitore del  $Cd^{2+}$  quando questo si trova nella forma idrata. Quindi, come suggerisce Morris et al. (2019), la miscelazione delle due polveri potrebbe annullare la problematica.

Pertanto, le problematiche evidenziate da Du et al. (2011) riescono a trovare delle soluzioni abordabili e l'impiego delle conchiglie nella rimozione dei metalli inquinanti è stato avvalorato anche da Liu et al. (2009) che hanno inoltre confermato l'efficacia nei confronti della rimozione del rame. Per quanto riguarda il metodo di impiego, Liu et al. (2010) consigliano di utilizzare la polvere delle conchiglie come filtrante biologico, suggerendo l'utilizzo sia tal quale che, come nell'esempio di Chiou et al. (2014) come ingrediente nella formulazione di materiali da costruzione.

#### **4.1.3.3 Mantenimento del pH di ambienti acquatici confinati**

Ambienti marini come i grandi mari, i fiumi o laghi aperti riescono a mantenere più facilmente pH prossimi alla neutralità grazie alle correnti che agevolano il dilavamento degli inquinanti. Un problema differente riguarda quelle zone in cui l'assenza di affluenti o estuari crea una situazione di ristagno che impedisce

all'ambiente di rigenerarsi (Lou et al., 2013). Considerando queste condizioni, Morris et al. (2019) hanno riportato che la polvere di  $\text{CaCO}_3$  è utile anche per contrastare gli sbalzi di pH che caratterizzano gli acquari, gli stagni e altri ambienti marini confinati, così come le zone prossime alle aree industriali che risultano sempre più ricche di metalli inquinanti e sostanze acidificanti. In situazioni stagnanti, la causa di sbalzi notturni/diurni di pH potrebbe essere dovuta anche alla presenza di alghe, piante e microorganismi che respirano e generano un fisiologico cambiamento delle condizioni ambientali che possono provocare comunque anossie o diminuzioni varietali. L'utilizzo di polvere di  $\text{CaCO}_3$  potrebbe essere un valido supporto per mantenere l'omeostasi di tali ambienti in modo da prevenire acidificazioni e sfruttare contemporaneamente la loro capacità adsorbente, favorendo lo stato di salute dell'ecosistema.

Gli esempi descritti riportano solo alcuni dei numerosi e possibili impieghi delle conchiglie dei bivalvi. Altre opzioni di impiego sono infatti l'utilizzo nell'edilizia, come polvere anti-ghiaccio, nel decoro urbano e architettonico e tantissimi altri impieghi che prevedono lo sfruttamento delle proprietà adsorbenti e filtranti (Morris et al., 2019).

## ***4.2 Estrazione dei componenti funzionali***

In questo paragrafo, sono riportate le applicazioni che prevedono una manipolazione più spinta del materiale di partenza al fine di estrarre composti funzionali preferendo tecnologie e processi con elevati standard di sostenibilità.

### ***4.2.1 Valorizzazione della capacità antimicrobica***

Li et al. (2014) hanno effettuato uno studio al fine identificare composti da introdurre nel materiale di confezionamento degli alimenti per il miglioramento della shelf-life. L'ossido di calcio, ottenuto per calcinazione dalle conchiglie dei bivalvi, possiede un effetto antimicrobico grazie all'aumento della basicità. Tale risultato è stato confermato anche da Oikawa et al. (2000) che hanno mostrato come la polvere

di conchiglie, dopo “attivazione” mediante calcinazione, mostrasse un’azione efficace nell’inibizione di *Escherichia Coli*. Altri studi, come Bae et al. (2006) hanno dimostrato l’efficacia della polvere di conchiglie calcinata durante le operazioni di sanificazione degli alimenti. Inoltre, Choi et al. (2006) hanno dimostrato come l’aggiunta di tale polvere attivata, era in grado di migliorare la shelf-life di alimenti a cui è addizionata (l’alimento in questione era il Kimchi, un piatto tipico coreano, a base di verdure fermentate sotto forma di zuppa). Ciò che differenzia il lavoro di Li et al. (2014) dai precedenti, è che le conchiglie sono state utilizzate nella forma “inattiva” e come supporto per ampliare l’effetto antimicrobico dell’argento, noto composto ad azione antimicrobica, nei confronti di famigerati patogeni Gram negativi: *E.Coli* e *S.Aureus*. Dopo complesse preparazioni, i test antibatterici effettuati mediante il metodo delle diluzioni, hanno dimostrato che l’attività antibatterica dell’argento era stata amplificata grazie alla basicità del mezzo, che veniva aumentata dalla presenza della polvere di conchiglie.

Queste applicazioni non sono perfettamente compatibili con l’obiettivo della sostenibilità, ma sono stati riportati per evidenziare sia la versatilità del materiale protagonista (e di tutti i sottoprodotti), sia per sottolineare come attraverso il miglioramento delle pratiche procedurali, sia possibile trasformare e riutilizzare i prodotti in modi sempre più green e sostenibili.

#### **4.2.2 Estrazione della matrice proteica**

La conchiglia è formata per il 95-99% da minerali di  $\text{CaCO}_3$  che, a seconda del polimorfismo, prendono il nome di aragonite, in percentuale nettamente superiore, e calcite (Naik et al., 2019). Oltre ai minerali sono presenti alcuni polimeri utilissimi per la caratterizzazione delle caratteristiche di resistenza delle conchiglie: le proteine strutturali. Numata (2020) ha definito le proteine strutturali come “*polimeri di aminoacidi in cui la sequenza e il tipo di monomeri stessi contribuisce alla meccanica proprietà di un organismo vivente, cellula o materiale*”. Khrunyk et al. (2020) hanno inoltre affermato che, grazie all’inerzia biochimica, molti polimeri derivanti

dall'ambiente marino potrebbero diventare una fonte sostenibile di materiali biopolimerici da applicare in settori come quello cosmetico, farmaceutico e medico.

Nelle conchiglie dei molluschi, la proteina strutturale per eccellenza è costituita dalla conchiolina, una proteina insolubile che necessita di estrazione a temperatura crescente, con l'utilizzo di una soluzione di SDS (laurilsolfato di sodio): un agente in grado di rompere i legami non-covalenti e denaturare le proteine, facendole precipitare. Dal precipitato e dal successivo essiccamento, si ottiene la polvere di conchiolina che è un aggregato proteico costituito per il 60% da alanina, il 30% da glicina e un gran numero di residui idrofobici (Bowen et al., 1996). Secondo quanto riportato da Ehrlich et al. (2019), le proteine della conchiolina presentano domini strutturali simili a quelli del collagene il che suggerisce un possibile impiego della conchiolina come surrogato del collagene marino che, inoltre, condivide con esso l'elevata biocompatibilità.

Fisiologicamente, i bivalvi sintetizzano conchiolina per promuovere la calcificazione delle conchiglie grazie al rafforzamento dei legami tra gli atomi di calcio, interazione che spiega la resistenza dell'aragonite delle conchiglie rispetto quella biotica inoltre, questa funzione apre buone prospettive di utilizzo della conchiolina nell'ingegneria ossea (Garvel et al., 2006; Nandi et al., 2015).

Khrunyk et al. (2020) hanno concluso che nonostante sia laborioso l'estrazione della conchiolina dai bivalvi, l'ottimizzazione delle tecniche di estrazione dovrebbe essere maggiormente approfondita perché si tratta di molecole ad elevatissimo valore bioattivo.

### ***4.3 Filamento bissale***

In accordo con Piroli (2008), il filamento bissale, assieme alle conchiglie, rappresenta il principale rifiuto della filiera della mitilicoltura. Il bisso è un materiale bruno e fibroso, sintetizzato dai mitili che lo usano come sistema di ancoraggio e adesione, per impedire di essere portati via dalle correnti e resistere a fenomeni avversi

(Demin, 1999). Le proprietà adesive e la forte resistenza alla corrosione chimica hanno da sempre incuriosito gli scienziati che si sono interessati sulla possibilità di riutilizzare questo materiale per l'ottenimento di ulteriori materiali innovativi e sostenibili (Montroni et al., 2018). Il filamento bisale è il risultato della collaborazione di 4 settori:

- la parte interna, costituita da un nucleo fibroso;
- il rivestimento del nucleo formato da cuticole ricche di 3,4-diidrossifenilalanina (DOPA), un aminoacido aromatico che contribuisce alla formazione di una guaina protettiva;
- una parte semi esterna, chiamata plaque, responsabile del punto di attacco tra il bisso e la superficie;
- un'ultima sezione, completamente esterna definita fusto, collega il bisso al mitile.

Essenzialmente il filo bisale è costituito da blocchi di “collagene modificato” chiamato PreCole, una molecola formata da un corpo centrale in cui è presente la l'unità di tropocollagene che si unisce a due domini laterali i quali sono ricchi di istidina che, a sua volta, è ricca di metalli quali  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  (Lucas et al, 2002).

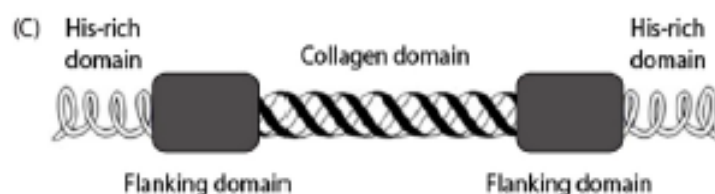


Figura 4.1 Struttura del PreCole (Montroni et al., 2018).

La plasticità, la resistenza alla corrosione e alla degradazione, nonché le sue proprietà adesive si devono proprio alla ricca presenza di DOPA, che lega molecole di  $Fe^{3+}$  stabilizzando la struttura intramolecolare, e istidina terminale la quale, essendo ricca di metalli di transizioni ( $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ ), che fungono da elementi di stabilizzazione dei legami intramolecolari, concorrono alla formazione di un materiale caratteristico (Guo et al., 2015; Yu et al., 2011).



Gli studi di Harrington et al. (2008; 2009a) hanno dimostrato che è possibile solubilizzare ed estrarre le proteine bisali e utilizzarle per la costituzione di nuovi materiali con proprietà di adesione e resistenza simili ai bisali originali. Dall'idrolisi si ricava una matrice plastica e insolubile, in grado di formare film plastici con caratteristiche meccaniche che divergono enormemente a seconda del pH al quale si lavorava. Schmitt et al. (2015) e Harrington et al. (2009b) hanno dimostrato che opportuni trattamenti ai fili bisali sono in grado di far ottenere materiali in grado di eliminare i coloranti dalle acque inquinate, contribuendo anche all'eliminazione dei metalli pesanti.

Nel recente studio di Montroni et al. (2018), si è cercato di mettere a punto un nuovo materiale, applicabile anche nell'ingegneria biomedica, dei materiali e del risanamento delle acque, a partire dall'idrolizzato bisale ottenuto per idrolisi acida (HCl a pH=1 per 6 h a 80°C), assieme ai composti solubilizzati nell'acqua di processo. Le analisi biochimiche svolte durante l'esperimento dimostrano che, all'aumentare del tempo di idrolisi, la struttura del collagene lascia spazio ad una struttura fibrosa, costituita da una rete di fibrille che gli stessi autori hanno definito come "materiale amorfo non collaginoso". Questo prodotto mantiene però la capacità di coordinare i metalli mediante legami chimici per cui, una volta ottenuto l'idrolizzato lo si può sottoporre ad un "bagno" ricco di metalli (Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>) tipici della composizione nativa del bisso. L'idratazione nella soluzione ricca di metalli, porta ad una quasi saturazione delle fibrille del materiale non collaginoso col risultato di ottenere un materiale estremamente compatto ed elastico, molto più performante del materiale nativo.

Precedenti studi di Guo et al. (2015) e Yu et al. (2011) avevano già identificato DOPA e metalli come responsabili delle caratteristiche chimico-fisiche del bisso e Montroni et al. (2018) hanno confermato questa ipotesi avendo evidenziato che l'aumento della presenza di metalli incrementa la capacità del nuovo materiale di assorbire coloranti, conferisce una struttura più compatta e meno voluminosa a causa dell'aumento delle interazioni intramolecolari e il nativo comportamento di "assorbimento di acqua" viene sostituito dall'aumento della resistenza alla

compressione: il materiale diventa meno assorbente ma più plastico, compatto e adesivo.

Gli autori suggeriscono che questo nuovo materiale, grazie alla sua resistenza ed inerzia chimica nonché alla sua biocompatibilità e sostenibilità, potrebbe essere utilizzato in futuro anche nella medicina rigenerativa (Montroni et al., 2018).

#### ***4.4 Parte edibile***

Come riporta da Naik et al. (2019), affinché i mitili siano apprezzati sul mercato, devono avere una resa in carne >30% e questo si traduce in rigidi criteri di selezione, soprattutto nell'ambito della ristorazione che, come suggerisce Principato et al. (2018) è il maggior produttore di rifiuti alimentari, seguita da quelli prodotti a livello domestico.

La parte edibile è circa il 25% del peso del prodotto, contiene circa 60 kcal/100g ed è costituita dal 60% di proteine, dal 22% di carboidrati, dal 7% di lipidi e il restante 11% è formato da ceneri (Dare e Edwards, 1975). Essa rappresenta una vera e propria risorsa per l'estrazione di tantissime molecole funzionali e di alto valore biologico come gli enzimi e i peptidi bioattivi, ma anche i pigmenti, il glicogeno e non ultima la parte grassa che, grazie al suo elevato contenuto di acidi grassi polinsaturi (PUFA) è estremamente richiesta nel settore alimentare, cosmetico e farmaceutico (Dyerberg e Bang, 1979).

Molto spesso, nonostante le grandi potenzialità di valorizzazione, la parte molle, così come molti residui ittici, viene ancora ampiamente utilizzata per la produzione di mangimi animali. Come riportato da diversi autori (Arvanitoyannis e Kassaveti 2008; Samuels et al., 1999, Westendorf et al., 1998; Myer et al., 1999; Westendorf, 2000) la produzione di mangime per uso zootecnico, utilizzando scarti alimentari, è di grande interesse economico ed ambientale in quanto concorre a definire ed applicare il concetto di economia circolare, riduce la necessità di smaltimento e aumenta la sostenibilità della filiera.

Anche l'utilizzo come agente agronomico è noto da tempo: l'impiego della parte edibile dei molluschi come agente di compostaggio per produrre fertilizzanti risulta essere molto vocato come apporto di azoto inoltre, nelle zone costiere, si potrebbe avere il duplice vantaggio di inserire, in fase di compostaggio, le alghe che si accumulano sulle spiagge in modo da avere fonti complete di azoto e carbonio, assolvere ad entrambe le richieste del terreno e contribuire alla pulizia dei litorali costieri.

Con lo scopo di incentivare gli allevatori e le industrie di trasformazione a reindirizzare i sottoprodotti generati dalla filiera, di seguito è riportata una descrizione delle componenti principali della polpa, nonché i metodi di estrazioni maggiormente utilizzati e i possibili prodotti che si possono ottenere con un'ideale manipolazione.

#### ***4.4.1 Composizione e estrazione composti di interesse funzionale***

##### ***4.4.1.1 Proteine***

Le proteine rappresentano il nutriente più abbondante nella parte edibile (60-70%), ne esistono ad alto e basso peso molecolare (Naik et al., 2019) e di diversa solubilità (Qiao et al., 2018) e rappresentano inoltre una fonte di zinco, rame e iodio (Tavares et al., 1998). Nell'ottica della valorizzazione, l'idrolisi proteica della parte edibile dei mitili rappresenta un modo alternativo per ottenere un prodotto di alto valore biologico ed economico (Silva et al., 2010). Infatti, l'idrolizzato proteico ottenuto può essere ampiamente utilizzato come ingrediente e integratore alimentare (Alasalvar et al., 2002) ed eventualmente centrifugato e purificato per ottenere composti puri e specifici. Silva et al. (2010) riportano che sebbene il profilo amminoacidico risulti completo, gli aminoacidi maggiormente presenti risultano l'acido aspartico, glutammico e il triptofano mentre meno concentrati sono istidina e leucina (Tab. 4.1).

Tabella 4.1 Profilo amminoacidico della polpa di mitili (Silva et al., 2010).

<b>AMINOACIDO</b>	<b>g/100 g di proteine</b>		
<b>Acido aspartico</b>	6.4	±	0
<b>Acido glutammico</b>	7.93	±	0.01
<b>Serina</b>	3.1	±	0.08
<b>Glicina</b>	4.62	±	0.04
<b>Istidina</b>	1.17	±	0
<b>Arginina</b>	5.1	±	0.03
<b>Treonina</b>	2.8	±	0.01
<b>Alanina</b>	3.1	±	0.03
<b>Prolina</b>	2.61	±	0.03
<b>Tirosina</b>	2.39	±	0.3
<b>Valina</b>	2.76	±	0.05
<b>Metionina</b>	3.12	±	0.04
<b>Cisteina</b>	0.87	±	0.04
<b>Isoleucina</b>	2.48	±	0.01
<b>Leucina</b>	4.18	±	0.01
<b>Fenilalanina</b>	4.69	±	0.02
<b>Lisina</b>	4.31	±	0.05
<b>Triptofano</b>	4.78	±	0.22

L'idrolizzato può essere ottenuto in svariati modi e i più comuni sono quelli che prevedono l'utilizzo di agenti chimici, come gli acidi e le basi, oppure l'utilizzo di enzimi.

#### ***4.4.1.1.1 Precipitazione per denaturazione con agenti acidi o alcalini***

La precipitazione per denaturazione con agenti acidi o alcalini è un metodo ampiamente utilizzato sulle più svariate matrici e consente di solubilizzare le proteine e provocarne la precipitazione, attraverso la denaturazione acida o basica, operata da agenti esterni. L'eventuale presenza di proteine insolubili può invece essere allontanata mediante centrifugazione o filtrazione (Naik et al., 2019). I primi ad applicare e studiare l'ottimizzazione di processo per la denaturazione proteica sulla parte edibile dei mitili furono Patroklos Varelzisa e Ingrid Undelandb che, nel 2008

misero appunto una procedura per estrarre ed eliminare la tossina DTX-1, responsabile della sindrome della diarrea provocata dal consumo di molluschi (DSP). Successivamente, nel 2012, sempre gli stessi autori, misero a punto una procedura per ottimizzare l'estrazione di proteine dalle polpe non adatte al consumo al fine di creare degli idrolizzati proteici ad alto valore nutrizionale (Vareltzisa e Undelandb, 2012).

Durante gli studi testarono due procedure: l'idrolisi in ambiente acido e in ambiente alcalino e oltre a quantificare il contenuto proteico estratto, valutarono anche:

- influenza dell'idrolisi sull'ossidazione lipidica;
- funzionalità nutrizionale delle proteine isolate;
- funzionalità tecnologica delle proteine isolate (capacità gelificante, schiumogena e emulsionante).

La denaturazione con agenti acidificanti è stata effettuata a pH 2,6 mentre quella basica a pH 12 ma, in entrambi i casi, l'ottimo di precipitazione si è attestato in valori compresi tra 5,2 e 5,8. Lo scopo degli autori era principalmente quello di massimizzare la resa di estrazione, risultato che hanno ottenuto con la denaturazione acida che ha portato alla solubilizzazione di 580 g di proteine per kg di prodotto, rispetto ai 430 g/kg della denaturazione alcalina. Il gap di estrazione si deve soprattutto all'idrolisi superiore di aminoacidi quali cisteina, metionina e lisina e, sebbene non si siano verificati, in entrambi i casi, fenomeni avversi sull'ossidazione lipidica, gli autori hanno riportato che il trattamento con acidi ha provocato anche una leggera idrolisi degli acidi grassi, effetto che può compromettere la stabilità dell'estratto che tuttavia, mostrava una colorazione più limpida e trasparente.

A fini nutrizionali, l'estratto acido è risultato più completo ma gli aminoacidi estratti mediante agenti alcalini hanno presentato performance funzionali migliori rispetto all'altro campione. Gli autori hanno concluso che, nonostante la materia prima proveniva da "scarti", è stato possibile ottenere un prodotto di elevato valore nutrizionale che potrebbe essere impiegato in tanti settori.

L'idrolisi chimica è ampiamente preferita per quanto riguarda la produzione su larga scala in quanto è relativamente economica, semplice e rapida (Sila e Bougatef, 2016). Tuttavia, sempre più studi dimostrano come la funzionalità nonché l'effetto

bioattivo dell'idrolizzato, dipende strettamente dalla composizione del ricavato ed è fortemente collegato alla specificità di azione con cui si opera (Maschmeyer et al., 2020). L'idrolisi chimica è scarsamente selettiva col risultato di ottenere un idrolizzato a ridotto valore nutrizionale.

Per aumentare la specificità di azione, ridurre la quantità di solventi e le tempistiche di processo, è sempre più utilizzato il metodo dell'idrolisi enzimatica che prevede l'utilizzo di enzimi altamente selezionati per ottenere un composto specifico e ad alto valore aggiunto

#### **4.4.1.1.2 Idrolisi enzimatica**

L'idrolisi enzimatica è un metodo di estrazione proteica che consente di ottenere un idrolizzato a pH neutro utilizzando basse temperature che corrispondono alle condizioni ottimali di lavorazione degli enzimi prescelti. Il passo cruciale in questa operazione è infatti proprio quello di scegliere, solitamente in modo preventivo mediante metodo RSM (*Response Surface Methodology*), gli enzimi che massimizzano la resa di composti funzionali (siano essi singoli aminoacidi o peptidi bioattivi). Parlando di funzionalità, è bene ricordare che l'idrolisi enzimatica è quella che permette di ottenere la percentuale più alta di aminoacidi levogiri, caratteristica importante se si pensa ad un destino medico-funzionale dell'estratto infatti, gli aminoacidi nella forma L, sono in grado di complessare elementi di difficile assorbimento come Fe, B, Ca, Mg, aumentando le possibilità di assimilazione nell'organismo.

La specificità di azione degli enzimi diventa ancora più importante quando si parla di peptidi bioattivi ovvero composti limitati a pochi aminoacidi che sono in grado di interagire positivamente con l'organismo, intervenendo su numerose attività promuovendo il benessere dell'organismo che li assume. Come suggerito da Dziuba et al. (2014), i mitili, come molti prodotti ittici, sono un enorme risorsa di composti funzionali tra cui, appunto, i peptidi bioattivi. Kim et al., (2016) hanno rilevato la presenza di peptidi dotati di potere antinfiammatorio e antiossidante, in grado di inibire l'attività dell'enzima responsabile della conversione dell'angiotensina (Je et al., 2015)

e quindi contribuire alla riduzione della pressione arteriosa e ancora peptidi ad attività osteogenica (Hyung et al., 2018), anticoagulante (Jung e Kim, 2009) e neuro protettiva (Zhou et al., 2013). Questi peptidi e, soprattutto, il loro spettro di azione è strettamente collegato al tipo di aminoacidi che lo costituiscono e dalla posizione C-terminale nella sequenza peptidica, per cui necessitano di altissima specificità di azione per essere scissi, attivati, estratti e lavorare efficientemente (Maschmeyer et al., 2020).

Solitamente l'idrolisi enzimatica porta ad un estratto contenente un grado di idrolisi inferiore cioè si ottiene una miscela costituita prevalentemente da dipeptidi, tripeptidi o piccoli peptidi ottenuti dalla proteina originaria, in base al "taglio" effettuato dall'enzima prescelto.

Qiao et al. (2018) hanno utilizzato l'idrolisi enzimatica per studiare la distribuzione dei peptidi bioattivi nelle varie frazioni proteiche: quella sarcoplasmatica (solubile in acqua), quella miofibrillare (solubile in soluzioni saline) e quella connettivale (insolubile sia in acqua che nelle soluzioni saline) che occupavano, rispettivamente, il 48%, 20% e 12% del totale di estrazione.

Alla prima separazione chimica, fa seguito l'analisi SDS-PAGE per isolare e identificare le proteine in funzione del loro peso molecolare e il risultato ha mostrato che le proteine connettivali sono quelle con pesi molecolari maggiori, seguite da quelle sarcoplasmatiche mentre, le proteine miofibrillari, presentavano una concentrazione di molecole a pesi molecolari <20 kDa. A questo processo è seguita l'idrolisi enzimatica che ha mostrato la massima attività nella classe delle miofibrillari che è risultata la più ricca di peptidi a funzione antimicrobica, anticoagulante e antitrombotica. Gli autori suggeriscono che l'ottenimento di peptidi bioattivi a partire da molecole più complesse, sia relazionato soprattutto al tipo di proteine nonché al loro grado di idrolisi piuttosto che alla matrice in cui si trovano per cui, sottolineando i benefici e anche la maggior stabilità dei peptidi rispetto alle proteine native, incoraggiano ad approfondire gli studi circa i possibili trattamenti da utilizzare per aumentare la specificità di azione e aumentare, conseguentemente, la resa di composti funzionali e di elevatissimo interesse commerciale e salutistico (Qiao et al., 2018).

Le tecnologie appena riportate rappresentano i metodi più convenzionali per trattare la frazione proteica e ottenere idrolizzati proteici, dai più generici, ai più specifici inoltre, le precedenti operazioni possono essere seguite da operazioni di purificazione ed isolamento, come la centrifugazione o la cromatografia HPLC, che permette di ottenere composti purissimi.

Oltre al recupero di composti bioattivi, spesso gli idrolizzati possono essere utilizzati come ingredienti alimentari dove vengono sfruttate le loro proprietà tecnologicamente funzionali per migliorare la texture o il profilo organolettico di una preparazione alimentare.

Di seguito, verranno riportate tre metodiche innovative che non prevedono l'utilizzo di alte temperature ed è minimo o nullo anche l'utilizzo di solventi, aumentano la resa di estrazione e influenzano positivamente anche le caratteristiche tecnologicamente funzionali delle proteine stesse.

#### ***4.4.1.1.3 Campi elettrici pulsati***

Zhou et al. (2017) hanno proposto l'applicazione dei campi elettrici pulsati (PEF), testata ad intensità differenti, per valutare l'efficacia di estrazione del metodo e paragonare l'estrazione con PEF con quella classica al fine di evidenziare la potenziale applicazione di questa tecnologia annoverata come "mild technology".

I campi elettrici pulsati sono una tecnica innovativa che si basa sull'emissione di impulsi elettrici a varia frequenza, per indurre un'elettroporazione delle membrane cellulari al fine di promuovere lo scambio di soluti (Puertolas et al. 2011). I PEF godono dei vantaggi delle tecnologie non termiche quindi sono veloci, economici, poco impattanti sulla matrice, hanno standard di estrazione più elevati e riescono ad estrarre un elevato numero di composti (Ye et al. 2012). L'esperimento condotto da (Zhou et al., 2017) ha confermato l'efficienza dei PEF, mostrando velocità e quantità di estrazione superiori rispetto ai metodi comparati (idrolisi salina, enzimatica, in ambiente acido e alcalino) e anche un vantaggio economico ed ambientale che aggiunge valore alla valorizzazione stessa. L'esperimento è stato condotto utilizzando



l'RSM per selezionare le migliori combinazioni procedurali ottenendo i seguenti risultati:

- Intensità del campo pari 20 kV/cm: partendo da un valore di 10kV/cm si è notato un incremento di estrazione fino a 20kV/cm, dopodiché si è iniziato a notare non solo un calo della resa di estrazione ma anche un principio di danneggiamento cellulare. Stesse condizioni erano state notate anche precedentemente da (Yin et al. 2006) che avevano spiegato come differenze di potenziale troppo elevate danneggino la cellula, l'impianto e diminuiscano la resa di estrazione.
- Numero di impulsi pari a 8: è stato dimostrato che la percentuale di estrazione proteica aumenta esponenzialmente passando da 2 a 8 impulsi poi, a valori superiori c'è un arresto. Ciò può essere dovuto al fatto che il campo elettrico è troppo lungo, la frequenza troppo grande e in un campo elettrico forte si possono verificare alcuni cambiamenti irreversibili nelle proteine, come agglomerazione o precipitazione, che influenzano la resa di estrazione, diminuendola (Yin et al. 2006).
- Tempo di lisi di 2 h: è stato notato che tanto più il tempo di lisi aumentava, tanto maggiore era la resa proteica. Tuttavia, tempi di lisi troppo prolungati (>2h) andavano a diminuire la quantità di estratto. Come supposto da (Yin et al., 2006) probabilmente questo era dovuto al fatto che una lisi troppo spinta danneggiava eccessivamente le proteine e questo si traduceva in un calo della resa.

Applicando il PEF adottando i suddetti parametri, si ottiene una resa di estrazione del 77,1%, contro il 18% di estrazione con il metodo dell'estrazione salina, il 60% ottenuto con il metodo enzimatico e il 70% con il metodo acido/alcalino. Il vantaggio principale, oltre alla resa elevata, è l'assenza dell'uso di solventi, aspetto molto critico per la tecnica di estrazione acida/alcalina.

#### ***4.4.1.1.4 Alte pressioni di omogeneizzazione***

Le alte pressioni di omogeneizzazione (HPH) non sono state utilizzate per estrarre le proteine, ma per valutare gli effetti del trattamento sulle proprietà funzionali delle stesse (Yu et al., 2017). Le HPH rappresentano una tecnica innovativa che

comporta il passaggio forzato di un fluido attraverso una stretta valvola, detta appunto di omogeneizzazione. Fenomeni come cavitazione, taglio, turbolenza e aumento della temperatura sono coinvolti in questo processo e possono portare ad una modifica della struttura, nonché delle proprietà delle molecole presenti nel liquido (Dumay et al., 2013). Si riporta il lavoro svolto da Yu et al. (2017) in cui l'idrolizzato proteico estratto per idrolisi acida, è stato sottoposto a 5 valori di pressione (20, 40, 60, 80 e 100 MPa) per tre cicli consecutivi ed è stata valutata l'influenza che il trattamento aveva su:

- struttura primaria
- struttura secondaria
- libertà dell'acido solfidrico (SH<sub>f</sub>)
- idrofobicità superficiale
- solubilità
- proprietà emulsionante e schiumogena

I risultati hanno mostrato che le HPH non modificavano la struttura primaria ma intervenivano principalmente sulla struttura secondaria comportando l'aumento della conformazione a foglietto $\beta$ , a discapito di una diminuzione della conformazione a  $\alpha$ -elica. Puppo et al. (2004) hanno spiegato questo effetto ricordando che la struttura  $\alpha$ elica è stabilizzata da legami ad idrogeno all'interno della catena peptidica che probabilmente, a causa delle HPH, vengono distrutti, favorendo la comparsa di conformazioni alternative. Questa ipotesi è stata confermata dai successivi risultati riguardanti la struttura terziaria: l'incremento della pressione di trattamento ha comportato un aumento della presenza di acido solfidrico libero come conseguenza della rottura dei legami SH-. L'esposizione dei siti interni idrofobici, come conseguenza dell'apertura dovuta alla rottura dei ponti -SH, in alcuni casi confermati anche da (Galazka et al., 1996), ha conferito alla proteina maggiore insolubilità mentre, Barder et al. (2011) e Shilpashree et al. (2015) sostengono che, l'apertura della struttura dovuta alla rottura dei ponti H e SH, porti ad un aumento della superficie di contatto acqua-proteina, e quindi ad una maggiore capacità di idratazione e solubilizzazione. Con la destabilizzazione della struttura e la riduzione delle dimensioni delle particelle, anche la proprietà schiumogena aumenta. Le HPH hanno

avuto effetti sulla flessibilità della struttura che ha comportato un aumento della capacità di movimentazione delle proteine nel sistema e un incremento delle interazioni aria-acqua-proteina.

In conclusione, Yu et al. (2017) hanno evidenziato che le HPH, intervenendo sulle strutture secondaria, terziaria e quaternaria delle proteine, portavano ad un aumento delle proprietà funzionali delle stesse. Inoltre, notando una diminuzione delle dimensioni delle molecole analizzate, si suppone l'efficacia del trattamento anche nell'incremento della biodisponibilità di composti funzionali, come peptidi bioattivi e aminoacidi essenziali.

#### **4.4.1.1.5 Ultrasuoni**

Come i PEF e le HPH, anche gli ultrasuoni fanno parte delle “tecnologie innovative” che stanno giocando un ruolo importante anche nell'industria alimentare, compresa la lavorazione, la preservazione, l'estrazione e la valorizzazione (Chemat et al., 2011). Si tratta di una tecnologia “eco-friendly” che, emettendo frequenze al di sopra della soglia udibile (> 20kHz), riesce a provocare fenomeni quali cavitazione, riscaldamento, turbolenze e agitazione delle molecole del sistema che comportano un'alterazione delle stesse e un cambiamento nelle loro proprietà funzionali (Arzeni et al., 2012; Chen et al., 2011; Hu et al., 2013; Jiang et al., 2014; Malik, et al., 2017).

Di seguito, si riporta un approfondimento dello studio di Yu et al. (2018) circa l'utilizzo di ultrasuoni per la valorizzazione dell'idrolizzato proteico (*MPI-mussel protein isolates*) estratto per acidificazione con HCl dalla polpa dei mitili. L'idrolizzato è stato trattato a varie potenze di frequenza: 0, 200, 400 e 600 W. Sono state fatte differenziazioni anche riguardo alla durata del trattamento, facendo una prova di durata di 18 minuti e la seguente di 36. Nelle varie prove, invece la durata della pulsazione è stata mantenuta costante: 5 secondi di turbolenze erano seguiti da un secondo di pausa. Dopo il trattamento sono stati valutati:

- 1) struttura primaria;
- 2) struttura secondaria;
- 3) struttura terziaria e quaternaria;

- 4) Determinazione delle proprietà funzionali quali solubilità, WHC e OHC, proprietà emulsionante e proprietà schiumogena.

Nessuno dei trattamenti ha comportato un cambiamento sul profilo amminoacidico, mentre variazioni significative si sono affermate sulla struttura secondaria. Globalmente si è notato un incremento della percentuale di  $\alpha$ -elica e una diminuzione della presenza di foglietti- $\beta$ , ma non tutti i campioni hanno riportato lo stesso risultato. La spiegazione di questo comportamento è stata giustificata dalla letteratura che riporta come, la differente composizione proteica possa provocare un comportamento differente (Yu et al., 2018). Le strutture terziaria e quaternaria sono state determinate titolando la quantità di acido solfidrico libero e la quantità di proteina a carattere idrofobico rispettivamente. Le analisi hanno dimostrato come il trattamento ad alta frequenza vada a denaturare la proteina, aprendo la struttura e rompendo i legami SH, con liberazione di acido solfidrico. Tuttavia, si è notato che un trattamento prolungato porti ad una riduzione della quantità di SH libero. Malik et al. (2017) hanno spiegato questo comportamento sostenendo che trattamenti duraturi possono comportare l'ossidazione dell'acido solfidrico a disolfuro che non viene rilevato con la titolazione. Lo stesso comportamento è stato verificato sulla quantità di proteina idrofobica: all'aumentare del trattamento aumentava la presenza di questo carattere a causa del dispiegamento della proteina che esponeva i gruppi idrofobici interni. Questo cambiamento ha portato anche ad una riduzione della WHC ma ad un parallelo aumento della OHC (*oil holding capacity*), intervenendo poi positivamente sul potere emulsionante.

La solubilità, così come il potere emulsionante o schiumogeno, è influenzata da vari fattori quali la struttura proteica, le dimensioni della molecola, la quantità di aminoacidi ionizzabili e i gruppi carbossilici (Chen et al., 2012). Inoltre, le proprietà spesso sono tra loro correlate: infatti, proteine con alta solubilità mostrano anche un miglior potere gelificante, un miglior potere emulsionante e un miglior potere schiumogeno (Pelegri e Gasparetto, 2005). Tutte le proprietà prese in considerazione hanno mostrato un aumento della loro funzionalità, comportamento

dovuto alla riduzione delle dimensioni e al dispiegamento della struttura esercitato dagli ultrasuoni (Yu et al., 2018).

Il passo successivo all'estrazione può essere la depurazione degli idrolizzati per ottenere composti puri che possono essere applicati in campi quali medicina, alimentazione, settore farmaceutico e cosmetico.

Nonostante le tecnologie emergenti oggi l'approccio preferenziale risulta essere ancora quello classico mediante idrolisi chimica od enzimatica tuttavia, come conferma anche Naik et al. (2019) promuovendo l'ibridazione di processo tra metodi classici e avanguardistici si otterrebbero maggiori profitti in termini economici ed ambientali ma è necessario uno studio attento che comprende la valutazione della qualità e quantità della materia prima disponibile nonché la sua stabilità di approvvigionamento, i costi riguardo i trasporti, i trattamenti e il valore dei composti ottenuti. In merito all'ultima voce, sempre gli stessi autori, hanno suggerito che, data la precocità delle nuove tecnologie, molto spesso risulta più vantaggioso per le aziende dividersi i lavori di estrazione e purificazione in modo tale da rendere massimi i profitti e creare prodotti ad elevato valore aggiunto e di elevata specificità, strettamente funzionali per lo scopo ricercato.

#### **4.4.2 Enzimi**

Gli enzimi sono proteine coinvolte in numerosi processi biochimici con il ruolo di catalizzatori biologici e vengono sintetizzate dai mitili, e da tutti gli organismi viventi, che li utilizzano in molti processi metabolici. Queste molecole possono essere estratte ed isolate, trovando impiego in tanti settori.

Naik et al. (2019) hanno descritto le principali classi di enzimi isolate dai mitili. Ogni enzima ha specificità per un'azione (lisi, sintesi...), per un substrato ed è caratterizzato da valori di pH, temperatura e attività dell'acqua a cui lavora al massimo della sua efficienza. Di seguito si riportano le maggiori classi di enzimi isolate dal MPH (mussel protein hydrolysate) e le loro caratteristiche specifiche:

- ✓ Fenolossidasi – come suggeriscono Silverman e Roberto, (2007), i mitili riescono ad aderire alle superfici grazie alla trasformazione, operata dalle

fenolossidasi, di fenoli a ochinoni, creando così aderenza. Sempre Silverman e Roberto (2007) in accordo con Hellio et al. (2000) riportano come questi enzimi possono essere utilizzati per svolgere un'attività anti-vegetativa nei confronti, ad esempio, delle alghe. Considerato l'intero animale, è il filo bissale a rilevare la maggior concentrazione dell'enzima che riporta una dimensione di 34kDa, un pH ottimale compreso tra 6,8-7,2 e un ottimo di temperatura di 35°C (Hellio et al., 2000). Oltre all'attività antivegetativa, le fonolossidasi possono risultare utili anche contro i fenomeni di imbrunimento, contribuendo a preservare ed estendere la shelf-life dei cibi addizionati, come suggerisce (Sikora et al., 2019).

- ✓ Lisozima – questo enzima svolge un'azione digestiva oppure di difesa dell'organismo contro i batteri patogeni. Agiscono idrolizzando i legami glicosidici presenti nel peptidoglicano delle membrane cellulari dei batteri, portando il patogeno alla morte (Allam, 1998). Sono stati isolati molti enzimi appartenenti a questa classe e il vantaggio è stato riscontrare che, ogni enzima, lavora ottimamente a valori differenti di pH che vanno da 4,8 a 5,6 fino a 6. Questa diversità porta enormi benefici se si pensa alle possibili applicazioni degli isolati: sarà possibile utilizzare l'enzima più congeniale alle nostre esigenze, adattandoli a vari substrati e condizioni. Il lisozima può essere utilizzato come antibatterico naturale negli alimenti o ancora, nell'industria farmaceutica (Naik et al., 2019).
- ✓ Cellulasi – sono enzimi in grado di degradare la cellulosa, che risultano molto utili nelle attività mangimistica, agroalimentare e petrolifera. La maggior parte delle cellulasi isolate dai mitili appartengono alla classe delle endogluconasi, concentrate nel tratto digestivo dei mitili e sono caratterizzate da piccole dimensioni (<19kDa) e temperature ottimali comprese tra i 30 e i 50°C. Quest'ultima caratteristica risulta molto interessante perché consente di utilizzare l'enzima ad alte temperature, pur non perdendo la sua attività (Naik et al., 2019).

#### 4.4.3 Lipidi

Il contenuto medio di lipidi è del 2% su peso tal quale della parte edibile ed il 75% è costituito da fosfolipidi strutturali, quasi tutti appartenenti alla classe dei glicerolfosfolipidi (Kluytmans et al., 1985). La parte adiposa costituisce una frazione importante perché ricca di acidi grassi omega-3 (EPA e DHA) che il mitile assorbe dal plancton di cui si nutre, il quale lo assimila dalle alghe, gli unici organismi in grado di sintetizzare i PUFA come risultato dei processi fotosintetici (Maschmeyer et al., 2020). Appartenendo alla classe di “pesci magri”, la scarsa concentrazione di grassi, a differenza di altre specie marine, pone dubbi sul beneficio economico che si avrebbe con l'estrazione (Naik et al., 2019), però potendo essere effettuata parallelamente all'idrolisi proteica, mediante decantazione o filtrazione finale, rappresenta un sottoprodotto degno di nota. In tabella 4.2, si riporta la distribuzione della componente lipidica (Both et al., 2011).

Tabella 4.2 Distribuzione della componente lipidica della parte edibile dei mitili (Both et al., 2011),

CLASSE	%	COSTITUENTI PRINCIPALI
<b>FOSFOLIPIDI</b>	60-80%	La maggior parte costituita da glicerolfosfolipidi
<b>TRIGLICERIDI</b>	10-25%	
<b>ACIDI GRASSI LIBERI</b>	7-12%	Il 50% costituito da PUFA con un ottimo rapporto omega3:omega6 che può variare da 4:1 fino a 11:1
<b>STEROLI</b>	12-18%	Di cui il maggior costituente è il colesterolo

##### 4.4.3.1 Metodi di estrazione

I prodotti ittici ad elevato contenuto di grasso (fino al 20%) subiscono processi combinati di pressatura e termizzazione: l'azione meccanica favorisce la rottura degli adipociti mentre le alte temperature che possono arrivare fino a 100°C, agevolano

l'uscita dei grassi (Nygaard, 2010). Quando si ha a che fare con prodotti a basso contenuto di grasso (<4%), spesso l'estratto lipidico è ottenuto come conseguenza dell'idrolisi proteica: ritenuta la componente più preziosa, la parte proteica viene estratta secondo il metodo più congeniale, e si ottiene una soluzione in cui l'allontanamento della parte lipidica viene effettuata per centrifugazione (Hathwar et al., 2011). Una volta ottenuto l'estratto lipidico concentrato, si procede con le operazioni di degommazione, neutralizzazione, blanching e deodorazione. Considerando la lavorazione dei lipidi provenienti dal genere *Mytilus*, alla fine del processo di estrazione e raffinamento, si ottiene un olio che contiene circa il 30% di acidi grassi omega-3 e il 70% di altri composti quali acidi grassi saturi, colesterolo, steroli, omega-6, e alcuni prodotti dovuti all'inevitabile ossidazione lipidica. A questo punto si può procedere con le tecniche di concentrazione, quali:

- la distillazione molecolare (MD - Molecular Distillation);
- l'utilizzo di fluidi supercritici (SFT - Supercritical Fluid Technology).

Entrambe le tecniche prevedono la scissione degli acidi grassi dalla molecola di glicerolo e la concentrazione degli etil-esteri degli acidi grassi ottenuti sfruttando il differente punto di ebollizione (nella tecnica MD) oppure sfruttando la diversa polarità (SFT). Il metodo della distillazione (MD) porta ad un olio già idoneo alla commercializzazione, che però può arrivare ad una concentrazione massima di omega-3 del 55%, come tutti i metodi chimici è scarsamente selettivo e a causa delle alte temperature di processo (fino a 160°C) non può essere ripetuto perché lo stress termico porterebbe ad una degradazione molecolare.

Le tecniche SFT invece, che comprendono l'estrazione con fluido supercritico (SFE) oppure l'estrazione su colonna cromatografica (SFC), dopo un primo passaggio comune di scissione degli acidi grassi dal glicerolo, sfruttano la lunghezza dell'acido grasso, il grado di insaturazione nonché la differente polarità come criteri di separazione e selezione. Queste tecniche non prevedono l'utilizzo di alte temperature (massimo 50°C), sono ripetibili, consentono uno standard di



selettività molto alto e possono raggiungere anche il 99% di concentrazione (Maschmeyer et al, 2020).

Oltre al contenuto di Omega-3, nella matrice lipidica estratta dai mitili, è possibile riscontrare altre molecole funzionali.

#### **4.4.3.2 Acidi grassi del furano**

Uno dei componenti più preziosi dell'olio estratto dai mitili sono gli acidi grassi del furano: un gruppo di acidi grassi, contenente un anello di furano che si mostra particolarmente efficace come antiossidante. Sono composti molto reattivi che svolgono un ruolo fondamentale nell'eliminazione dei radicali liberi. Sono sostanze che possono provenire da varie fonti ma si pensa che siano le alghe le maggiori produttrici di questi composti, sfruttando le stesse vie metaboliche che portano alla sintesi di omega3 e omega6 (Ishii et al., 1988). L'azione antiossidante si deve proprio all'anello di furano che caratterizza la molecola ed è la responsabile della reattività.

Wakimoto et al. (2011) ragionando a ritroso sulla catena alimentare, secondo cui i mitili si nutrono di plancton il quale si nutre di alghe, hanno cercato di isolare gli acidi grassi del furano dall'olio estratto dalla specie *Perna canaliculus*, anche detta "cozza verde dell'Atlantico", con l'obiettivo di isolare la classe di molecole ritenuta altamente funzionale e dimostrarne la maggior azione protettiva rispetto ai comuni composti quali EPA e DHA. Anche se è noto il beneficio apportato dagli antiossidanti sulla protezione cellulare, il problema di queste molecole è che, come hanno sostenuto Hannemann et al. (1989) si tratta di molecole ubiquitarie, ma presenti in percentuali molto ridotte inoltre sono caratterizzate da un'elevatissima deteriorabilità che le rende difficili da isolare. Shirasaka et al. (1995) però hanno sollevato l'ipotesi che i mitili, oltre ad avere la capacità di assimilare questi composti furanici, siano anche in grado di sintetizzarli nel tratto intestinale, grazie alla microflora caratteristica.

Wakimoto et al. (2011) hanno concluso l'elaborato affermando che gli acidi grassi furanici estratti dai mitili hanno dimostrato, in modo altamente significativo, un'attività protettiva maggiore rispetto gli EPA, restano critiche operazioni come l'isolamento e la degradazione.

#### 4.4.3.3 Fosfolipidi

I fosfolipidi sono molecole anfipatiche, costituite da una molecola di glicerolo che lega tre catene di acidi grassi, una delle quali contiene un gruppo fosfato. Negli organismi viventi sono lipidi strutturali e concorrono a formare la membrana cellulare ma sono anche molecole biologicamente attive: intervengono nella prevenzione delle patologie cardiovascolari grazie ad un'azione limitante sull'assorbimento del colesterolo e dei trigliceridi, presentano un'attività chemiopreventiva e chemioterapica e svolgono un'attività anti-infiammatoria regolando lo sviluppo delle reazioni infiammatorie (Kullenberg, 2012). I fosfolipidi estratti dagli organismi marini hanno catene carboniose prevalentemente polinsature, costituite da EPA e DHA e grazie a questa composizione svolgono un ruolo fondamentale per garantire la fluidità delle membrane cellulare e diminuire i rischi legati all'ipertensione (Land, 1986). Inoltre, i fosfolipidi sono stati utilizzati per lungo tempo nell'industria alimentare come emulsionanti e stabilizzatori di emulsioni, ma trovano impiego anche nell'industria cosmetica e farmaceutica.

In analogia ai trigliceridi, i fosfolipidi fanno parte della frazione saponificabile ma si differenziano per la differente polarità che viene usata come criterio di separazione per estrarre le molecole anfipatiche dalla matrice lipidica (Lin et al., 2013). Una volta isolati, sarebbe possibile anche identificare la varietà delle molecole mediante TLC (*Thin Layer Chromatography*) o HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*).

Lin et al. (2013) hanno studiato la composizione della frazione fosfolipidica e la loro variazione nella polpa per un periodo di 12 mesi. Lo studio ha dimostrato che la percentuale di fosfolipidi è minima nei mesi successivi al periodo riproduttivo, a conferma del fatto che queste molecole, biologicamente, vengono utilizzate per la sintesi delle membrane. Mediante HPLC è stato possibile anche identificare il tipo di fosfolipidi presenti nell'estratto che è risultato essere composto principalmente da PE (fosfatidiletanolamina), PC (fosfatidil colina). Anche se globalmente è la PC a emergere, costituendo nei mesi più freddi (novembre, dicembre e gennaio) anche il 60% del totale dei fosfolipidi, la PE ha mostrato un incremento anche di 4 volte durante

gli stessi periodi, e sempre nella stessa è stata riscontrata la più elevata presa di DHA nelle catene carboniose, a prova del fatto, come sostengono gli autori, che la sua sintesi è strettamente collegata al mantenimento della fluidità della membrana.

Altri fosfolipidi sono rappresentati da PS (fosfatidil serina), PI (fosfatidil inositolo) e LPC (lisofosfatidil colina) ma la loro presenza è molto altalenante (<10%) e in alcuni periodi sono totalmente assenti. Un'altra variazione che gli autori hanno riscontrato è il cambiamento della composizione di acidi grassi dei fosfolipidi durante l'anno che risulta essere strettamente collegata alla dieta del mitile: durante i periodi invernali, quando anche l'attività fotosintetica delle alghe è inferiore così come la quantità di plancton disponibile, gli acidi grassi vengono sintetizzati prelevando le scorte di glicogeno e risulta massima la percentuale di acidi grassi saturi, soprattutto C16:0. All'aumentare della temperatura dell'acqua e con l'arrivo delle stagioni più calde, C16:0 diminuisce e aumenta la presenza di C20:5 e C22:6.

Lin et al. (2013) concludono che la presenza di EPA e DHA nei fosfolipidi rimangono stabili da gennaio a giugno e questo periodo dovrebbe essere considerato l'ideale per l'estrazione delle molecole.

L'estrazione di componenti funzionali da prodotti non più adatti al consumo umano, ha costituito una pietra miliare per la valorizzazione degli stessi, contribuisce tutt'oggi a ridurre le pratiche di smaltimento, ottimizza la gestione delle risorse e promuove il concetto di economia circolare che fonda le sue basi nel concetto di sostenibilità a 360°.

Spesso, la problematica principale nella valorizzazione degli scarti è dovuta all'elevato tasso di deteriorabilità delle matrici che frequentemente ne compromette il riuso (Maschmeyer et al., 2020). Il metodo delle estrazioni elude la problematica dell'integrità della matrice anche se, ovviamente, all'aumentare dello stato degradativo aumentano le difficoltà di lavorazione nonché le operazioni necessarie per lavorare in sicurezza, rispettando gli standard qualitativi e igienici sempre più intransigenti. Come hanno suggerito Maschmeyer et al. (2020), la strategia più efficiente da adottare per minimizzare le operazioni, massimizzando la sicurezza, è quella di ottimizzare la

gestione degli scarti, primo di tutto intervenendo con il mantenimento delle basse temperature.

L'ottenimento di componenti funzionali però può derivare da strade differenti rispetto a quelle appena descritte: si tratta delle fermentazioni industriali. Queste operazioni, in grande via di sviluppo, consistono nell'ottenere molecole di vario interesse sfruttando la capacità microbica di sintetizzare composti interessanti. La produzione di molecole per via fermentativa spesso riesce ad essere altamente produttiva, bypassa molti ostacoli di tipo etico-religioso circa la provenienza delle molecole stesse, è applicabile su larga scala, può essere altamente specifica ed economica.

Data la crescente espansione di questo settore, la sezione seguente sarà dedicata all'illustrazione dell'impiego di derivati della mitilicoltura come mezzo di applicazione nelle fermentazioni industriali per ottenere molecole funzionali, in modi sostenibili, economici e su larga scala operando, sempre, con la logica di valorizzazione di prodotti non adatti al consumo.

#### ***4.5 Riutilizzo delle acque reflue industriali***

L'industria di appertizzazione e trasformazione consuma un'enorme quantità di acqua che può arrivare fino a 10 m<sup>3</sup>/t di prodotto lavorato. Oltre al consumo di acqua, il problema annesso, come hanno suggerito Tayl et al. (2015) è che l'acqua di lavorazione generata, a causa del suo alto contenuto di materia organica come proteine, carboidrati e sali, risulta particolarmente difficoltosa da smaltire perché provoca un'eutrofizzazione degli ambienti di scarico e aumenta la salinità degli ambienti confinati, provocando squilibri ecologici (Fra-Vázquez et al., 2020).

Le acque di lavorazione (mussel processing wastewater, MPW) o acqua di processo/di cottura consiste nell'acqua che viene utilizzata durante il processo di cottura, tipico dell'industrie di appertizzazione o trasformazione. Questo passaggio agevola l'apertura delle valve, favorendo le operazioni di sgusciatura, e provoca la dissoluzione degli zuccheri della polpa nell'acqua di cottura che risulta, a fine

processo, ricca di carboidrati (Pintado et al., 1999; Vázquez et al., 2010; Amado e Vázquez, 2015).

Un'altra sfida alla valorizzazione è che spesso, le industrie di trasformazione si trovano a lavorare con differenti prodotti in base alla stagionalità per cui le acque di processo che derivano dalle varie matrici risultano differenti, in composizione, a seconda della materia prima lavorata e dei processi subiti (Carrera et al., 2019; Cristóvão et al., 2012; Méndez et al., 1992).

Le pratiche più utilizzate per lo smaltimento delle acque di lavorazione possono comprendere trattamenti chimico-fisici, come la separazione mediante membrane, o metodi biologici, come le fermentazioni anaerobiche o aerobiche. Chowdhury et al. (2010) hanno descritto i processi biologici come metodi in grado di recuperare risorse da una matrice, compresa anche le acque reflue, specialmente quando si tratta di matrici contenenti un'elevata concentrazione di materia organica, come nel caso delle acque di processo. Gli stessi autori continuano sostenendo che la digestione anaerobica (o aerobica) è in grado di ridurre efficacemente la materia organica, raggiungendo percentuali di rimozione fino al 97% inoltre la rimozione viene effettuata da microrganismi selezionati, in grado di nutrirsi, consumando, la materia organica e contribuendo alla produzione di intermedi metabolici di enorme interesse grazie alla loro ampia varietà di impiego.

Numerosi studi hanno riportato l'impiego della MPW come substrato economico per le fermentazioni industriali che ha comportato il contemporaneo smaltimento del rifiuto organico e l'ottenimento di molecole di funzionali.

#### ***4.5.1 Produzione di acido lattico da parte di batteri amilolitici***

Esiste una varietà infinita di batteri lattici, microrganismi considerati GRAS e spesso isolati da alimenti fermentati, da processi di trasformazione o ancora da tratti gastrointestinali animali. Questi batteri sono caratterizzati dalla capacità di consumare glucosio, producendo acido lattico (assieme ad altri acidi, se la via metabolica è eterofermentante) attraverso un particolare corredo enzimatico. Ogni

microorganismo riesce a metabolizzare tipi differenti di fonti di glucosio. In questo caso si ricercava una LAB in grado di consumare glicogeno per:

- indurre la produzione dell'enzima amilasi;
- produrre acido lattico;
- saccarificare il substrato in modo da poterlo rendere disponibile per altri utilizzi.

Prima di procedere, sono stati scelti 4 LAB potenzialmente molto performanti quali *Lactobacillus plantarum A6* isolato da Cassava in Congo, *Lactobacillus manihovitivorans LGM 18010* e *Lactobacillus plantarum R1010/2* isolati da Cassava in Colombia e *Pediococcus sp. VA403* isolato dal ruminante vaccino. Sorprendentemente, tra tutti i candidati, il *Lactobacillus plantarum A6* si è differenziato per la maggior attività amilolitica che ha comportato uno spiccato abbassamento di pH che è stato la conseguenza di una rapida conversione di glicogeno ad acido lattico. Essendo stato isolato da una fonte vegetale, si è replicata la prova facendo crescere lo stesso LAB su un substrato amidaceo. I risultati hanno mostrato che il consumo di amido era molto più veloce e spinto, così come il calo del pH che però si arrestava attorno a 5, mentre, con MPW continuava a decrescere fino a 3, simbolo di una maggiore produzione di acido lattico. Al contrario, l'attività amilolitica era molto più performante infatti molto maggiore è stata la crescita di biomassa e il consumo di tutto l'amido presente. Con MPW c'era stato un arresto del consumo di glicogeno, probabilmente a causa di un'acidificazione troppo spinta che ha inibito l'enzima stesso (Pintado et al., 1999).

Lo studio di Pintado et al. (1999) ha dimostrato che, anche se in maniera più lenta rispetto a substrati amidacei, *Lactobacillus plantarum A6* è in grado di crescere su MPW, produrre amilasi e persino produrre una quantità più elevata di acido lattico (8 g/L in MPW rispetto a 4 g/l su substrato amidaceo).

#### **4.5.2 Produzione di acido ialuronico**

L'acido ialuronico è un polimero costituito da unità ripetute di disaccaridi, legati da un legame glicosidico. Grazie alle proprietà lubrificanti, viscoelastiche ed

un'elevata WHC, questa molecola trova applicazioni in molti settori: dal clinico al cosmetico, passando per l'alimentare al farmaceutico (Kong et al., 2007). Solitamente l'acido viene estratto dai tessuti animali oppure prodotto da alcuni microorganismi tra cui il genere *Streptococcus*, specialmente lo *Streptococcus zooepidemicus*, rimane il maggiore produttore (Kim et al., 2006).

L'aumento della sensibilità verso gli animali e la richiesta di alternative vegane, sta portando le industrie a preferire il reperimento della molecola attraverso le vie microbiche, ma il problema di questa operazione è il costo economico: il genere *Streptococcus zooepidemicus* è molto esigente dal punto di vista nutrizionale e l'80% delle spese del processo sono dovute al reperimento delle due fonti primarie di nutrimento, zuccheri e proteine (Vázquez et al., 2010). Lo scopo del lavoro di Vázquez et al. (2010) è stato quello di trovare un substrato economico per lo sviluppo di *Streptococcus zooepidemicus* e produrre acido ialuronico in modo più sostenibile. La loro attenzione è ricaduta sulle acque di processo della lavorazione delle cozze (MPW) in quanto è un sottoprodotto, ricco di glicogeno, generato in grandi quantità dalle industrie di trasformazione.

A causa dell'elevato COD (25 g/l), sta diventando un inquinante difficile da smaltire (Pintado et al., 1999). Inoltre, l'Unione Europea non ha emesso normative a riguardo ma ha incoraggiato gli attori dei settori ad aumentare l'efficienza del management dei sottoprodotti, cercando di valorizzarli attraverso dei processi che consentissero di eliminare gli scarti, riducendo gli smaltimenti in discarica e i fenomeni di inquinamento (Vázquez et al., 2010).

Tuttavia, *Streptococcus zooepidemicus* essendo molto pretenzioso anche dal punto di vista proteico, esige un discreto contenuto di azoto organico. Per adempiere alla richiesta nutrizionale, rimanendo nell'ambito della valorizzazione dei sottoprodotti del mare, si è ricavato un idrolizzato proteico dagli avanzi della lavorazione dei filetti di tonno. Il substrato così formulato (MPW e peptidi da tonno) è stato addizionato alle altre fonti fondamentali di crescita, ottenendo un costo complessivo del mezzo di coltura del 50% inferiore rispetto a quello normalmente utilizzato, che è comunque stato utilizzato come controllo. Di seguito si riportano i

valori di incremento di biomassa, produzione di acido lattico e acido ialuronico ottenute nei due mezzi dopo 15 h di incubazione (Tabella 4.3)

Tabella 4.3 Variazione dei parametri nei due differenti mezzi di coltivazione (Vàzquez et al., 2010).

	<b>CONTROLLO</b>	<b>MPW + PEPTIDI</b>
<b>Biomassa</b>	5 g/l	3,75 g/l
<b>Acido Ialuronico</b>	2,75 g/l	2,5 g/l
<b>Acido Lattico</b>	35 g/l	30 g/l
<b>Attività Amilolitica extracellulare</b>	0	Raggiunge il picco di 23g/l alla 6° ora di incubazione

In conclusione, Vázquez et al. (2010) affermano che il substrato alternativo può essere considerato un eccellente sostituto rispetto a quello convenzionale in quando:

- si elimina il problema ambientale dello smaltimento della MPW;
- si valorizzano i sottoprodotti stessi innescando un meccanismo di economia circolare;
- si riducono del 50% le spese di produzione di HA
- il processo può essere sfruttato anche per estrarre l'enzima amilasi che altrimenti, a causa della disponibilità di glucosio libero, non verrebbe prodotta

#### **4.5.3 Produzione di astaxantina da *Xanthophyllomyces dendrorhous***

L'astaxantina è un carotenoide ad elevato potere antiossidante, in grado di inibire l'ossidazione dei lipidi e delle lipoproteine e grazie alle sue qualità la richiesta come integratore alimentare, negli ultimi anni, è in fortissimo aumento. La molecola può essere estratta anche direttamente da molti animali, persino le stesse cozze che, producendola, acquistano il tipico colore rosa/aranciato oppure può essere utilizzata



nell'alimentazione animale, come i salmoni e altri pesci diadromi, per incrementare il colore delle carni. Data la crescente richiesta, si sta cercando un modo economico e produttivo per ricavare questa molecola (Amando e Vázquez, 2015).

In natura, i più grandi produttori di astaxantina sono le alghe, soprattutto le specie *Rhodotorula* e *Phaffia* e anche microalghe come *Chlorella* e *chlorococcum*, che producono il composto come risposta a stress ambientali quali mancanza di nutrienti, eccesso di salinità o di sole. Un altro organismo, appartenente alla classe dei lieviti, è in grado di produrre l'astaxantina e si tratta della specie *Xanthophyllomyces dendrorhous*.

Sebbene in grado di produrre la molecola, il suo tasso di produzione però è inferiore rispetto a quello delle alghe ma, la rapidità di sviluppo e le più semplici condizioni di coltivazione rendono questo candidato preferito dalle industrie di produzione. La capacità di digerire carboidrati complessi, nei lieviti così come nei LAB, non è un'attività molto consueta ma *Xanthophyllomyces dendrorhous* ha dimostrato di produrre  $\beta$ amilasi extracellulari in grado di digerire polisaccaridi. Dati questi presupposti, e tenendo sempre in considerazione il problema dello smaltimento della MPW, Amando e Vázquez (2015) hanno cercato di utilizzare questo sottoprodotto, ricco in glicogeno, per la produzione di astaxantina.

Prima di iniziare l'esperimento, tre ceppi della specie *Xanthophyllomyces dendrorhous* sono stati fatti crescere su un substrato ideale per la crescita di funghi (YPD – yeast peptone destrose) e tra i ceppi, *Xanthophyllomyces dendrorhous* ATCC 74219 si è dimostrato il più performante, producendo in 150h, 14 $\mu$ g/mL di astaxantina.

Il ceppo così selezionato è stato incubato, per 150h, in tre differenti substrati: MPW tal quale, MPW parzialmente saccarificato e MPW totalmente saccarificato. Il substrato parzialmente saccarificato ha dimostrato le migliori performance, producendo un quantitativo finale di 25  $\mu$ g/mL di astaxantina. La parziale saccarificazione si è mostrata fondamentale per la produzione del composto di interesse. In assenza di saccarificazione si è notata la crescita microbica, con un aumento della biomassa totale che raggiungeva i livelli degli altri substrati, ovvero 5-6 g/L dopo 150 h ma la produzione di astaxantina cresceva nelle prime 50h,

raggiungendo un valore prossimo a 5 $\mu$ g/mL dopodiché appariva un plateau che permaneva fino al termine dell'incubazione.

## CONCLUSIONI

L'aumento demografico, la richiesta di cibo e l'aumento verso l'interesse di argomenti come la sostenibilità e la sicurezza alimentare sono fenomeni che stanno crescendo esponenzialmente negli ultimi anni e sono destinati a mantenere questa tendenza. Nonostante i grandi progressi tecnologici, oggi la maggior parte delle produzioni detiene ancora un approccio procedurale ed economico lineare che riduce i benefici creati con le produzioni a discapito dello sfruttamento delle risorse fossili e dell'aumento dell'impronta ecologica globale che si stima possa aumentare ancora, raggiungendo il 170% nel prossimo decennio.

In quest'ottica di crescita è necessario incrementare la sostenibilità di ogni settore produttivo con un approccio basato sull'economia circolare che è in grado di ridurre l'impatto ambientale e migliorare la gestione delle risorse, creare business e lavoro e spronare studi e ricerche per il continuo miglioramento delle produzioni (Maschmeyer et al., 2020).

La ricerca di fonti di cibo sostenibili è uno dei principali quesiti della FAO e dell'Agenda 2030 che infatti hanno riconosciuto l'acquacoltura e la pesca, come fonte essenziale di reperimento di alimenti sostenibili. Oggi la pesca sembra essere ancora la principale fonte di proteine ittiche tuttavia, molte specie target hanno superato la soglia massima di sfruttamento pertanto, se la domanda di proteine ittiche rispecchierà le visioni della FAO (aumenterà del 30% nel 2030), l'acquacoltura assumerà un ruolo incomparabile per soddisfare l'aumento della domanda.

Questa tesi si è soffermata sulla pratica della mitilicoltura principalmente a causa del legame con la tradizione della Romagna e per l'importante ruolo economico che riveste nell'economia locale nonché per la sostenibilità di base che caratterizza l'allevamento stesso. L'approccio di studio è stato globale e l'intento era spiegare come l'avvicinamento ad un approccio sostenibile sia profittevole non solo per l'ambiente e gli animali ma anche per gli attori della filiera.

Per capire l'impatto dell'allevamento (o di qualsiasi processo) sull'ambiente ci si è avvalsi di indicatori come l'impronta ecologica e il calcolo dell'energia: questi

strumenti permettono di frazionare il macro-processo in una serie di input e output che permettono di capire l'entità dello sfruttamento delle risorse e quali fattori influiscono di più sulla sostenibilità/costi (in termini ambientali ed economici) della filiera. Lo studio dell'impronta ecologica della mitilicoltura, ha mostrato che l'impatto in termini di sfruttamento di aree bioprodottrici è enormemente inferiore rispetto a qualsiasi altro tipo di allevamento animale, sottolineando l'importanza di questo settore come fonte di reperimento di proteine marine o animali.

Anche il calcolo energetico sostiene la medesima ipotesi: il contributo antropico occupa solo il 15% degli input necessari all'allevamento che invece risulta sostenuto naturalmente per il restante 75% inoltre, gli input naturali che insistono sull'allevamento vengono consumate solo per il 13% dagli animali e l'87% rimane a favore dell'ambiente che può utilizzarlo per mantenere la naturale ricchezza e biodiversità.

Elemento critico per tutti i tipi di allevamento è proprio la tendenza alla riduzione della biodiversità ambientale, con forte predisposizione all'intensificazione monocolturale. A contrariare questa tesi vi sono gli studi circa la produttività dell'approccio IMTA: si tratta di un approccio multitrofico integrato dove, al classico allevamento monocolturale, si contrappone un allevamento in cui l'aumento della produzione (e dei possibili benefici economici) si basa proprio sul co-allevamento di più specie. L'approccio IMTA è risultato favorevole in termini quantitativi e qualitativi di produzione, si è dimostrato favorevolmente utile al mantenimento della biodiversità ambientale degli allevamenti, ha dimostrato una riduzione dell'impatto ambientale dell'allevamento stesso e ha contribuito a creare valore economico in quanto le specie co-allevate rappresentavano un mezzo per aumentare i guadagni degli allevatori, creando anche possibilità di espansione dei loro mercati.

Parallelamente all'approccio di gestione della filiera, un altro elemento che è necessario considerare per un approccio circolare è ciò che accade dopo o durante la produzione: la generazione di rifiuti, scarti o sottoprodotti. L'Unione Europea continua a stimolare studi e ricerche per cercare di mettere a punto tecnologie o schemi gestionali in grado di ridurre i rifiuti e riciclare le materie prime e secondarie

(McDowall et al., 2017). Come suggerisce (Moris et al. ,2019) l'aumento della produzione potrebbe provocare anche un aumento delle modalità di utilizzo e riutilizzo del prodotto da parte delle industrie di trasformazione per aumentare la vastità dell'offerta e a questo punto si creerebbe un inevitabile aumento della generazione di scarti. Per questo motivo, nella speranza che le possibilità di espansione della pratica della mitilicoltura vengano accolte, l'ultima parte della tesi si è voluta focalizzare sui possibili riutilizzi o nuovi prodotti che è possibile generare da un'apposita valorizzazione degli scarti.

La richiesta di prodotti farmaceutici, cosmetici e alimenti funzionali nonché integratori per il benessere sta continuando a crescere e i prodotti ittici sono una fonte incredibile di molecole bioattive. Come suggeriscono Xu et al. (2019), i rifiuti organici marini rappresentano una risorsa chimica straordinaria che è indiscutibilmente necessaria valorizzare. Inoltre, Iribarren et al. (2010) sostengono che i sistemi di valorizzazione contribuiscono alla riduzione dell'impatto ambientale, alla creazione di valore e all'aumento della produttività della filiera stessa nonché ad aumentare la collaborazione tra più aziende per massimizzare i recuperi e contribuire così al rispetto dell'approccio circolare che dovrebbe fungerci da guida per assicurarci un futuro rispettoso e sostenibile.



## BIBLIOGRAFIA

- Acquacoltura Biologica: storia, valutazione, interpretazione [https://www.coispa.it/docs/IFOAM\\_2009\\_it.pdf](https://www.coispa.it/docs/IFOAM_2009_it.pdf)
- Addadi, L., Joester, D., Nudelman, F., Weiner, S., 2006. Mollusk shell formation: a source of new concepts for understanding biomineralization processes. *Chemistry: A European Journal* 12, 981e987
- Alasalvar C, Shahidi F, Quantick P. 2002. Food and health applications of marine nutraceuticals: a review. In: Alasalvar C, Taylor T, editors. *Seafoods: quality, technology and nutraceutical applications*. Berlin: Springer. p 175–95.
- Allam B, P. P. (1998). Defence factors in clam extrapallial fluids. *Diseases of Aquatic Organisms*, 33, 123–128.
- Amado, I. R., & Vázquez, J. A. (2015). Mussel processing wastewater: a low-cost substrate for the production of astaxanthin by *Xanthophyllomyces dendrorhous*. *Microbial cell factories*, 14(1), 177.
- Arvanitoyannis IS, Kassaveti A (2008) Fish industry waste: treatments, environmental impacts, current and potential uses. *Int J Food Sci Technol* 43:726–745.
- Arzeni, C., Martínez, K., Zema, P., Arias, A., Pérez, O. E., & Pilosof, A. M. R. (2012). Comparative study of high intensity ultrasound effects on food proteins functionality. *Journal of Food Engineering*, 108, 463–472.
- Ayres RU (1998) Industrial metabolism: work in progress. In: Bergh JCJM, Hofkes MW (eds) *Theory and Implementation of Economic Models for Sustainable Development*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 195–228
- Bader, S., Bez, J. & Eisner, P. (2011)
- Bae D.H., J.H. Yeon, S.Y. Park, D.H. Lee and S.D. Ha *Arch. Pharm. Res.*, 29 (2006), pp. 298-301
- Barber SA (1984) Liming materials and practices. *Soil Acidity and Liming* 12: 171– 209

- Barilla center for food and nutrition. (2010) Doppia piramide: alimentazione sana per le persone, sostenibile per il pianeta [www.barillacfn.com](http://www.barillacfn.com)
- Barros MC, Magán A, Vali ñno S, Bello PM, Casares JJ, Blanco JM. Identification of best available techniques in the seafood industry: a case study. *J Clean Prod* 2009b;17:391–9.
- Barros, M. C., Bello, P. M., Bao, M., & Torrado, J. J. (2009). From waste to commodity: transforming shells into high purity calcium carbonate. *Journal of Cleaner Production*, 17(3), 400-407.
- Berg H., Michelsen P., Troell M., Folke C., Kautsky N., (1996). Managing aquaculture for sustainability in tropical Lake Kariba, Zimbabwe. *Ecological Economics*, 18: 141-159.
- Bongiorno T., Iacumin L., Tubaro F., Marcuzzo E., Sensidoni A. and Tulli F. *Food Chemistry*, 173 (2015), pp. 355-362
- Bowen C. E. and Tang H. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Physiology*, 115 (1996), pp. 269-275
- Bowen, C.E.; Tang, H. Conchiolin-protein in aragonite shells of mollusks. *Comp. Biochem. Physiol. A Physiol.* 1996, 115, 269–275.
- Bussani M. (1983), *Guida pratica di mitilicoltura*, Edagricole, Bologn
- C. Xu, M. Nasrollahzadeh, M. Selva, Z. Issaabadi and R. Luque, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48, 4791–4822.
- C. Zhang and R. Zhang *Marine Biotechnology*, 8 (2006), pp. 572-586
- C. Zhang and R. Zhang *Marine Biotechnology*, 8 (2006), pp. 572-586
- Cahú, T. B., Santos, S. D., Mendes, A., Córdula, C. R., Chavante, S. F., Carvalho Jr, L. B., ... & Bezerra, R. S. (2012). Recovery of protein, chitin, carotenoids and glycosaminoglycans from Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) processing waste. *Process Biochemistry*, 47(4), 570-577.
- Carrera, P., Campo, R., Méndez, R., Di Bella, G., Campos, J.L., Mosquera-Corral, A., et al., 2019. Does the feeding strategy enhance the aerobic granular



sludge stability treating saline effluents? *Chemosphere* 226, 865–873.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.127>.

- Castellini A., Ragazzoni A., Trevisan G. (2006), L'approccio degli economisti agrari alla ricerca scientifica nel settore ittico, Franco Angeli, Milano.
- Cataudella S., Mazzola A., Angle G., Boglione C., Crosetti D., Defrancesco E., Galeotti M., Orban E., Rambaldi E., Rampacci M., Russiello M., Ugolini R. (2001) - Verso l'acquacoltura biologica? Consorzio UNIPROM, Roma: 197 pp.
- Chamberlain J., Fernandes T. F., Read P., Nickell T. D., Davies I. M., (2001). Impacts of biodeposits from suspended mussel (*Mytilus edulis* L.) culture in the surrounding surficial sediments. *Journal of Marine Science*, 58: 411-416.
- Chemat, F., Zille, H., & Khan, M. K. (2011). Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 813–835.
- Chen, C., Chi, Y. J., & Xu, W. (2012). Comparisons on the functional properties and antioxidant activity of spray-dried and freeze-dried egg white protein hydrolysate. *Food and Bioprocess Technology*, 5, 2342–2352.
- Chen, L., Chen, J., Ren, J., & Zhao, M. (2011). Effects of ultrasound pretreatment on the enzymatic hydrolysis of soy protein isolates and on the emulsifying properties of hydrolysates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 2600–2609.
- Chiou IJ, Chen CH, Li YH (2014) Using oyster-shell foamed bricks to neutralize the acidity of recycled rainwater. *Construction and Building Materials* 64: 480–487
- Choi Y.M., J.H. Whang, J.M. Kim and H.J. Suh *Food Control*, 17 (2006), pp. 695-699 chromatography analysis of diarrhetic toxins in *Dinophysis* spp.
- Chowdhury, P., Viraraghavan, T., Srinivasan, A., 2010. Biological treatment processes for fish processing wastewater - a review. *Bioresour. Technol.* 101, 439–449. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.065>.

- Council, A. R. (2010). Potential of mussel shell as a biosorbent for stormwater treatment.
- Cristóvão, R.O., Botelho, C.M., Martins, R.J.E., Boaventura, R.A.R., 2012. Chemical and biological treatment of fish canning wastewaters. *Int. J. Biosci. Bioinforma.* 2, 237–242. <https://doi.org/10.7763/IJBBB.2012.V2.108>.
- Dale N (1994) National research council nutrient requirements of poultry—ninth revised edition (1994). *The Journal of Applied Poultry Research* 3: 10
- Dare P.J., Edwards D.B. - Seasonal changes in flesh weight and biochemical composition of mussels (*Mytilus Edulis L.*) in the Conwy Estuary, North Wales *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 18 (1975), pp. 89-97
- Deming, T. J. Mussel byssus and biomolecular materials. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 1999, 3, 100–105.
- Dewettinck K., Rombaut R., Thienpont N., Le T.T., Messens K., van Camp J. Nutritional and technological aspects of milk fat globule membrane material. *Int. Dairy J.*, 18, 436-457 (2008).
- Du, Y., Lian, F., & Zhu, L. (2011). Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells. *Environmental Pollution*, 159(7), 1763-1768
- Dumay, E., Chevalier-Lucia, D., Picart-Palmade, L., Benzaria, A., Gracia-Julia, A. & Blayo, C. (2013). Technological aspects and potential applications of (ultra) high-pressure homogenisation. *Trends in Food Science & Technology*, 31, 13–26.
- Dyerberg, J. H. E. S. J., & Bang, H. O. (1979). Haemostatic function and platelet polyunsaturated fatty acids in Eskimos. *The Lancet*, 314(8140), 433-435.
- Dziuba, B.; Dziuba, M. New Milk Protein-Derived Peptides with Potential Antimicrobial Activity: An Approach Based on Bioinformatic Studies. *Int. J. Mol. Sci.* 2014, 15, 14531–14545.

- Edwards-Jones, G., i Canals, L. M., Hounsome, N., Truninger, M., Koerber, G., Hounsome, B., ... & Jones, D. L. (2008). Testing the assertion that ‘local food is best’: the challenges of an evidence-based approach. *Trends in Food Science & Technology*, 19(5), 265-274.
- Ehrlich, H. Marine biological materials of Invertebrate origin. In *Proceedings of the Biologically-Inspired Systems*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2019.
- EUMOFA (2019) Il mercato ittico dell’UE
- FAO (2007). *Fishery and aquaculture statistics*.
- FAO (2016). *Fishery and aquaculture statistics*.
- Fernandez, A., Grienke, U., Soler-Vila, A., Guiheneuf, F., Stengel, D. B., & Tasdemir, D.(2015). Seasonal and geographical variations in the biochemical composition of the blue mussel (*Mytilus edulis* L.) from Ireland. *Food Chemistry*, 177, 43–52.
- Folke C., Kautsky N., (1989). The Role of Ecosystem for a Sustainable Development of Aquaculture. *Ambio*, 18 (4): 234-243
- Folke, C. 1988. Energy economy of salmon aquaculture in the Baltic Sea. *Environmental Management* 12:525–537 *Food Hydrocolloids*, 10, 213–219.
- Foster C, Green K, Bleda M, Dewick P, Evans B, Flynn A, et al. Environmental impacts of food production and consumption: A report to the Department for Environment, Food and Rural Affairs. Manchester Business School, Defra, United Kingdom; 2006.
- Franco M. A miticultura en Galicia: unha actividade de éxito e con futuro *Revista Galega de Economía*, 15 (2006), pp. 251-256 [in Galician]
- Fra-Vázquez, A., Pedrouso, A., Del Rio, A. V., & Mosquera-Corral, A. (2020). Volatile fatty acid production from saline cooked mussel processing wastewater at low pH. *Science of The Total Environment*, 732, 139337.

- Galazka, V. B., Dickinson, E., & Ledward, D. A. (1996). Effect of high pressure on the emulsifying behaviour of  $\beta$ -lactoglobulin. *Food Hydrocolloids*, 10(2), 213-219.
- Garrido-Rodríguez B, Fernández-Calviño D, Novoa Muñoz JC, Arias-Estevez M, Díaz-Raviña M, Álvarez-Rodríguez E et al. (2013) pH-dependent copper release in acid soils treated with crushed mussel shell. *International Journal of Environmental Science and Technology* 10: 983–994
- Giacomini L.; Marchesini B.; Rustico L. – L'orticoltura nell'antichità – IGER, 1994 pp. 1-165
- Gianfranceschi, G. L., Gianfranceschi, G., Quassinti, L., & Bramucci, M. (2018). Biochemical requirements of bioactive peptides for nutraceutical efficacy. *Journal of Functional Foods*, 47, 252–263.
- Gravel, M.; Vago, R.; Tabrizian, M. Use of natural coralline biomaterials as reinforcing and gas-forming agent for developing novel hybrid biomatrices: Microarchitectural and mechanical studies. *Tissue Eng.* 2006, 12, 589–600.
- Guo, Z.; Ni, K.; Wei, D.; Ren, Y. Fe<sup>3+</sup>-induced oxidation and coordination cross-linking in catechol–chitosan hydrogels under acidic pH conditions. *RSC Adv.* 2015, 5, 37377–37384.
- Hannemann K, et al. (1989) The common occurrence of furan fatty acids in plants. *Lipids* 24:296–298.
- Harrington, M. J.; Gupta, H. S.; Fratzl, P.; Waite, J. H. Collagen insulated from tensile damage by domains that unfold reversibly: in situ X-ray investigation of mechanical yield and damage repair in the mussel byssus. *J. Struct. Biol.* 2009, 167, 47 – 54. (b)
- Harrington, M. J.; Waite, H. J. How Nature Modulates a Fiber's Mechanical Properties: Mechanically Distinct Fibers Drawn from Natural Mesogenic Block Copolymer Variants. *Adv. Mater.* 2009, 21, 440–444.

- Harrington, M. J.; Waite, J. H. pH-Dependent Locking of Giant Mesogens in Fibers Drawn from Mussel Byssal Collagens. *Biomacromolecules* 2008, 9, 1480–1486.
- Hathwar S. C., B. Bijinu, A. K. Rai and B. Narayan, *Appl. Biochem. Biotechnol.* high pressure on the emulsifying behaviour of b-lactoglobulin., 2011, 164, 115–124.
- Hellio, C., Bourgougnon, N., & Gal, Y. L. (2000). Phenoloxidase (E.C. 1.14.18.1) from the byssus gland of *Mytilus edulis*: Purification, partial characterization and application for screening products with potential antifouling activities. *Biofouling*, 16, 235–244.
- Hossain A, Aditya G (2013) Cadmium biosorption potential of shell dust of the fresh water invasive snail *Physa acuta*. *Journal of Environmental Chemical Engineering in food technology: Processing, preservation and extraction* 1: 574–580
- Hu, H., Li-Chan, E.C. Y., Wan, L., Tian, M., & Pan, S. (2013). The effect of high intensity ultrasonic pre-treatment on the properties of soybean protein isolate gel induced by calcium sulfate. *Food Hydrocolloids*, 32(2), 303–311.
- Hyung, J. H., Ahn, C. B., & Je, J. Y. (2018). Blue mussel (*Mytilus edulis*) protein hydrolysate promotes mouse mesenchymal stem cell differentiation into osteoblasts through up-regulation of bone morphogenetic protein. *Food Chemistry*, 242, 156–161.
- Iribarren, diego; Moreira, maría teresa; feijoo, Gumersindo. Implementing by-product management into the life cycle assessment of the mussel sector. *Resources, Conservation and Recycling*, 2010, 54.12: 1219-1230.
- Ishii, K., Okajima, H., Koyamatsu, T., Okada, Y., & Watanabe, H. (1988). The composition of furan fatty acids in the crayfish. *Lipids*, 23(7), 694-700.
- J. Cai and N. Hishamunda *FAO Aquaculture Newsletter* 2013, 51, 34–36, and *FAO Aquaculture Newsletter* 2018, 58, 49–51. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 1564.

- Je, J. Y., Park, P. J., Byun, H. G., Jung, W. K., & Kim, S. K. (2005). Angiotensin I converting enzyme (ACE) inhibitory peptide derived from the sauce of fermented blue mussel, *Mytilus edulis*. *Bioresource Technology*, 96, 1624–1629.
- Jiang, L., Wang, J., Li, Y., Wang, Z., Liang, J., Wang, R., ... Zhang, M. (2014). Effects of ultrasound on the structure and physical properties of black bean protein isolates. *Food Research International*, 62, 595–601.
- Jung, W.-K., & Kim, S.-K. (2009). Isolation and characterisation of an anticoagulant oligopeptide from blue mussel, *Mytilus edulis*. *Food Chemistry*, 117, 687–692.
- Khrunyk, Y., Lach, S., Petrenko, I., & Ehrlich, H. (2020). Progress in Modern Marine Biomaterials Research. *Marine Drugs*, 18(12), 589.
- Kim SJ, Park SY, Kin CW: A novel approach to the production of hyaluronic acid by *Streptococcus zooepidemicus*. *J Microbiol Biotechnol* 2006, 16:1849-1855.
- Kim, Y. S., Ahn, C. B., & Je, J. Y. (2016). Anti-inflammatory action of high molecular weight *Mytilus edulis* hydrolysates fraction in LPS-induced RAW264.7 macrophage via NF-kappaB and MAPK pathways. *Food Chemistry*, 202, 9–14.
- Kogan G, Soltés L, Stern R, Gemeiner P: Hyaluronic acid: a natural biopolymer with a broad range of biomedical and industrial applications. *Biotechnol Lett* 2007, 29:17-25.
- Küllenberg D., Taylor L.A., Schneider M., Massing U. Health effects of dietary phospholipids. *Lipids in Health and Disease*, 11:3 (2012).
- Land WEM, *Fish and Human Health*. Academic Press, Orlando,FL (1986).
- Lee CH, Lee DK, Ali MA, Kim PJ (2008) Effects of oyster shell on soil chemical and biological properties and cabbage productivity as a liming materials. *Waste Management* 28: 2702–2708.

- Lee CH, Lee DK, Ali MA, KimPJ (2008) Effects of oyster shell on soil chemical and biological proprieties and cabbage producicity as a liming materials. *Wate management* 28: 2702-2708.
- Li M., Yao Z.T., Chen T., Lou Z.H., Xia M. - The antibacterial activity and mechanism of mussel shell waste derived material *Powder Technology*, 264 (2014), pp. 577-582
- Lin, H., Jiang, J., Xue, C. H., Zhang, B., & Xu, J. C. (2003). Seasonal changes in phospholipids of mussel (*Mytilus edulis* Linne). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83(2), 133-135.
- Lindholm D., Wootz H., Korhonen L. ER stress and neurodegenerative diseases. *Cell Death Differ.*, 13, 385-392 (2006).
- Lopes C, Antelo LT, Franco-Uría A, et al (2015) Valorisation of fish by-products against waste management treatments – Comparison of environmental impacts. *Waste Manag* 46:103–112.
- Lopes C, Antelo LT, Franco-Uría A, et al (2015) Valorisation of fish by-products against waste management treatments – Comparison of environmental impacts. *Waste Manag* 46:103–112. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.017>
- Lucas, J. M.; Vaccaro, E.; Waite, J. H. A molecular, morphometric and mechanical comparison of the structural elements of byssus from *Mytilus edulis* and *Mytilus galloprovincialis*. *J. Exp. Biol.* 2002, 205, 1807–1817.
- MacKenzie, C. L. (1997). The history, present condition, and future of the molluscan fisheries of North and Central America and Europe. Volume 1: Atlantic and Gulf coasts.
- Malik, M. A., Sharma, H. K., & Saini, C. S. (2017). High intensity ultrasound treatment of protein isolate extracted from dephenolized sunflower meal: Effect on physicochemical and functional properties. *Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 511–519.
- Marin F. and Luquet G. *Comptes Rendus Palevol*, 3 (2004), pp. 469-492

- Maschmeyer, T., Luque, R., & Selva, M. (2020). Upgrading of marine (fish and crustaceans) biowaste for high added-value molecules and bio (nano)-materials. *Chemical Society Reviews*, 49(13), 4527-4563.
- Masselin, P., Lassus, P., & Bardouil, M. (1992). High performance liquid chromatography analysis of diarrhetic toxins in *Dinophysis* spp. from the French coast. *Journal of applied phycology*, 4(4), 385-389.
- Mattei, N., and M. Pellizzato. 1989. Mollusc aquaculture in Italy. *E.A.S. Q. News!*. 53/53: 51-53.
- McDowall, W., Geng, Y., Huang, B., Bartekova, E., Bleischwitz, R., Turkeli, S., Kemp, R., Domenech, T., 2017. Circular economy policies in china and Europe. *J. Ind. Ecol.* 21, 651–661. <https://doi.org/10.1111/jiec.12597>.
- Méndez, R., Omil, F., Soto, M., Lema, J.M., 1992. Pilot plant studies on the anaerobic treatment of different wastewaters from a fish-canning factory. *Water Sci. Technol.* 25, 37–44
- Menon, V. V., & Lele, S. S. (2015). Nutraceuticals and bioactive compounds from seafood processing waste. In *Springer handbook of marine biotechnology* (pp. 1405-1425). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Miguez, A, Reguera, B., Bravo, I., Marcaillou-le-Baut, C., Masselin, P., Fernández-de-Puelles, M. L.,, & Martinez, A. (1993). Monitoring of *Dinophysis* spp and vertical distribution of okadaic acid on mussel rafts from Ría de Pontevedra (NW Spain).
- MITILICOLTURA  
<http://www.izsum.it/files/Download/83/1711/Mitilicoltura.pdf>
- Mitton J.B. Chesapeake Science, modifications of high-pressure-treated soybean protein isolates.18 (1977), pp. 387-390
- Molteni, M., & Todisco, A. (2008). Responsabilità sociale d'impresa. Come le PMI Possono Migliorare le Performance Aziendali Mediante Politiche di CSR; Logiche, Strumenti, Benefici: Milano, Italy.



- Monfort, M. C. (2014). The European market for mussels. *Globefish research programme*, 115, 1.
- Montroni, D., Valle, F., Rapino, S., Fermani, S., Calvaresi, M., Harrington, M. J., & Falini, G. (2018). Functional biocompatible matrices from mussel byssus waste. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 4(1), 57-65.
- Morris, James P., Thierry Backeljau, and Gauthier Chapelle. "Shells from aquaculture: a valuable biomaterial, not a nuisance waste product." *Reviews in Aquaculture* 11.1 (2019): 42-57.
- Naik, A. S., and M. Hayes. "Bioprocessing of mussel by-products for value added ingredients." *Trends in Food Science & Technology* 92 (2019): 111-121.
- Nandi, S.K.; Kundu, B.; Mukherjee, J.; Mahato, A.; Datta, S.; Balla, V.K. Converted marine coral hydroxyapatite implants with growth factors: In vivo bone regeneration. *Mater. Sci. Eng. C* 2015, 49, 816–823. [CrossRef]
- Naylor R. L., Goldburg R. J., Primavera J. H., Kautsky N., Beveridge M. C. M., Clay J., Folke C., Lubchenco J., Mooney H., Troell M., (2000). Effect of aquaculture on world fish supplies. *Nature*, 45: 1017-1024.
- Newsome A., Culver C. and van Breemen R. *Nature's palette: The search for natural blue colorants*, Vol. 62 (2014)
- Nordberg, G.F., Sandstrom, B., Becking, G., Goyer, R.A., 2002. Essentiality and toxicity of metals. In: Sarkar, B. (Ed.), *Heavy Metals in the Environment*. Marcel Dekker, New York, pp. 1e34.
- Numata, K. How to define and study structural proteins as biopolymer materials. *Polym. J.* 2020, 52, 1043–1056.
- Nygaard H., Standard Norwegian fishmeal and fish oils process, heat treatment requirements, report 33/2010, Nofima Marine, Norway.
- Oikawa K., T. Asada, K. Yamamoto, H. Wakabayashi, M. Sasaki, M. Sato and J. Matsuda *J. Health Sci.*, 46 (2000), pp. 98-103

- Oso AO, Idowu AA, Niameh OT (2011) Growth response, nutri-ent and mineral retention, bone mineralisation and walkingability of broiler chickens fed with dietary inclusion of variousunconventional mineral sources. *Journal of Animal Physiologyand Animal Nutrition* 95: 461–467
- Pelegrine, D. H. G., & Gasparetto, C. A. (2005). Whey proteins solubility as function of temperature and pH. *LWT – Food Science and Technology*, 38, 77–80.
- Pintado, J., Guyot, J. P., & Raimbault, M. (1999). Lactic acid production from mussel processing wastes with an amyolytic bacterial strain. *Enzyme and Microbial Technology*, 24(8-9), 590-598 pp. 553–558 (1993)
- Principato, L., Pratesi, C. A., & Secondi, L. (2018). Towards zero waste: An exploratory study on restaurant managers. *International Journal of Hospitality Management*, 74, 130-137.
- Prioli, G. (2004). Studi ed indagini rivolti al miglioramento della mitilicoltura in Emilia-Romagna. *Relazione Scientifica Mare Scarl per la regione Emilia-Romagna* (in Italian).
- Prioli, G., 2002 - “Censimento nazionale sulla molluschicoltura del consorzio UNIMAR” Roma, 2002.
- Puertolas, E., Salda~Na, G., Alvarez, I. and RASO, J.2011. Experimental design approach for the evaluation ofanthocyanin content of rose wines obtained by pulsed electricfields. Influence of temperature and time of maceration. *FoodChem.* 126, 1482–1487.
- Puppo, C., Chapleau, N., Speroni, F., de Lamballerie-Anton, M., Michel, F., Añón, C., & Anton, M. (2004). Physicochemical modifications of high-pressure-treated soybean protein isolates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(6), 1564-1571.
- Qiao, M., Tu, M., Wang, Z., Mao, F., Chen, H., Qin, L., & Du, M. (2018). Identification and antithrombotic activity of peptides from blue mussel

(*Mytilus edulis*) protein. *International journal of molecular sciences*, 19(1), 138.

- Reguera, B., Bravo, I., Marcaillou-le-Baut, C., Masselin, P., Fernández-de-Puelles, M. L., Miguez, A., & Martinez, A. (1993). Monitoring of *Dinophysis* spp and vertical distribution of okadaic acid on mussel rafts from Ría de Pontevedra (NW Spain).
- Rezaei, R., M. Mohadesi, and G. R. Moradi. "Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst." *Fuel* 109 (2013): 534-541.
- Sainz H, Fálder Á, Vera D, Martín-Cerdeño VJ. *Alimentación en España, 2007—Producción, industria, distribución y consumo* [in Spanish]. Empresa Nacional Mercasa – Distribución y Consumo; 2007. p. 496–501.
- Schmitt, C. N. Z.; Winter, A.; Bertinetti, L.; Masic, A.; Strauch, P.; Harrington, M. J. Mechanical homeostasis of a DOPA-enriched biological coating from mussels in response to metal variation. *J. R. Soc., Interface* 2015, 12, 20150466
- Scott ML, Hull SJ, Mullenhoff PA (1971) The calcium requirements of laying hens and effects of dietary oyster shell upon egg shell quality. *Poultry Science* 50: 1055–106
- Sharma, A. (2015b). Succinylation of sodium caseinate and its shells into high purity calcium carbonate. *J Clean Prod* 2009a;17:400–7.
- Shilpashree, B. G., Arora, S., Chawla, P., & Tomar, S. K. (2015). Effect of succinylation on physicochemical and functional properties of milk protein concentrate. *Food Research International*, 72, 223-230.
- Shirasaka N, Nishi K, Shimizu S (1995) Occurrence of a furan fatty acid in marine bacteria. *Biochim Biophys Acta* 1258:225–227
- Sikora, M., Świeca, M., Franczyk, M., Jakubczyk, A., Bochnak, J., & Złotek, U. (2019). Biochemical properties of polyphenol oxidases from ready-to-eat Lentil (*Lens culinaris* Medik.) sprouts and factors affecting their activities: A search for potent tools limiting enzymatic browning. *Foods*, 8, 154.
- Sila A. and Bougatef A., *J. Funct. Foods*, 2016, 21, 10–26.

- Silva, V. M., Park, K. J., & Hubinger, M. D. (2010). Optimization of the enzymatic hydrolysis of mussel meat. *Journal of food science*, 75(1), C36-C42.
- Silverman, H. G., & Roberto, F. F. (2007). Understanding marine mussel adhesion. *Marine Biotechnology*, 9, 661–681.
- Smayda TJ and Shimizu Y. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Study on Restaurant managers. *Int J Hosp Manag* 74:130–137.
- Sustersic, A. (2011). Valutazione dell'applicabilità di indicatori di sostenibilità a sistemi produttivi costieri.
- Suttle NF (2010) Mineral Nutrition of Livestock. CABI, Oxford,UK.
- Tavares MM, do Amaral Mello MRP, Campos NC, de Morais C, Ostini S. 1998. Proximate composition and caloric value of the mussel *Perna perna*, cultivated in Ubatuba, Sao Paulo State, Brazil. *Food Chem* 62:473–5.
- Tay, J.-H., Show, K.-Y., Hung, Y.-T., 2005. Treatment of Seafood Processing Wastewater. *Waste Treatment in the Food Processing Industry*. pp. 29–66.
- The state of the World fisheries and aquaculture, meeting the sustainable development goals, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome 2108, ISBN 978-92-5-130562-1.
- Tibaldi E. – Acquacoltura le radici del pane – Clesav, 1983, pp.21-23
- Tiezzi E., Marchettini N., Bastianoni S., (2002), Analisi energetica della provincia di Bologna. Università degli studi di Siena Dipartimento Scienze e Tecnologie Chimiche; Provincia di Bologna, Assessorato Ambiente. 1-77.
- Tokeshi M, Ota N, Kawai T (2000) A comparative study of morphometry in shell-bearing molluscs. *Journal of Zoology* 251:31–38.
- UNIMAR, UNIPROM (2001), Cataudella, S., Unimar, C., Bronzi, P., & dei Prodotti Ittici, C. D. P. (2001). Acquacoltura Responsabile: verso le produzioni acquatiche del terzo millennio.
- Unioncamere-Si.Camera (2015), Quarto rapporto sull'Economia del Mare, 2015, pag. 9.

- Vannuccini, S., 2001 - “Major Bivalves producers and market flows: a world review” “Trieste Bivalves 2001” - International bivalves conference, Trieste 2001.
- Vareltzis, P. K., & Undeland, I. (2012). Protein isolation from blue mussels (*Mytilus edulis*) using an acid and alkaline solubilisation technique—process characteristics
- Vázquez, J. A., Montemayor, M. I., Fraguas, J., & Murado, M. A. (2010). Hyaluronic acid production by *Streptococcus zooepidemicus* in marine by-products media from mussel processing wastewaters and tuna peptone viscera. *Microbial Cell Factories*, 9(1), 46.
- Wakimoto, T., Kondo, H., Nii, H., Kimura, K., Egami, Y., Oka, Y., ... & Abe, I. (2011). Furan fatty acid as an anti-inflammatory component from the green-lipped mussel *Perna canaliculus*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(42), 17533-17537.
- Wang Zhen, Xia Liping, Chen Jinlong, Lili Ji, Yarui Zhou, Yaning Wang, Lu Cai, Jian Guo, Wendong Song, Fine Characterization of Natural SiO<sub>2</sub>-Doped Catalyst Derived from Mussel Shell with Potential Photocatalytic Performance for Organic Dyes, *Catalysts*, 10.3390/catal10101130, 10, 10, (1130), (2020). Crossref
- Ye, H.Q., Jin, Y, Lin, S.Y., Liu, M.Y., Yang, Y., Zhang, M.S.,Zhao, P. And Jones, G. 2012. Effect of pulsed electric fieldson the activity of neutral trehalase from beer yeast and RSManalysis. *Int. J. Biol. Macromol.* 50, 1315–1321.
- Yin, Y.G., Han, Y.Z. And Han, Y. 2006. Pulsed electric fieldextraction of polysaccharide from *Rana temporaria*chensinensis David. *Int. J. Pharm.* 312, 33–36
- Yu, C., Wu, F., Cha, Y., Qin, Y., & Du, M. (2018). Effects of ultrasound on structure and functional properties of mussel (*Mytilus edulis*) protein isolates. *Journal of Food Processing and Preservation*, 42(8), e13690.

- Yu, J.; Wei, W.; Danner, E.; Ashley, R. K.; Israelachvili, J. N.; Waite, J. H. Mussel protein adhesion depends on interprotein thiolmediated redox modulation. *Nat. Chem. Biol.* 2011, 7, 588–590.
- Zachara, J.M., Cowan, C.E., Resch, C.T., 1991. Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1549e1562
- Zhou, Y., Dong, Y., Xu, Q., He, Y., Tian, S., Zhu, S., et al. (2013). Mussel oligopeptides ameliorate cognition deficit and attenuate brain senescence in D-galactose-induced aging mice. *Food and Chemical Toxicology*, 59, 412–420.
- Zhou, Y., He, Q., & Zhou, D. (2017). Optimization extraction of protein from mussel by high-Intensity pulsed electric fields. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(3), e12962.

## RINGRAZIAMENTI

Conclusa la laurea triennale sentivo che il mio percorso formativo necessitava di arricchirsi perché la curiosità e l'interesse stimolato dal primo ciclo di studi mi aveva lasciata piacevolmente insoddisfatta. Mi sono iscritta alla magistrale con la voglia e il desiderio di imparare. Non avevo un obiettivo preciso, sentivo solamente il bisogno di “qualcosa di più” e forse, inconsciamente, cercavo un segnale che mi aiutasse a scegliere il MIO percorso, la MIA via, anche e soprattutto una volta terminati gli studi.

Ho sempre avuto la fortuna di riuscire ad appassionarmi facilmente a ciò che mi si presenta davanti ed è stata proprio la passione per quello che studiavo ad aiutarmi in momenti di difficoltà, come studentessa e come persona.

La crescita comporta cambiamento e il cambiamento genera un senso di confusione e talvolta ci si chiede: dove sono? Cosa sto facendo? Dove sto andando? Nel mio percorso di crescita, lo studio è sempre stato un punto saldo: la gratificazione che ricevevo nel portare a termine un esame, nell'imparare argomenti nuovi, mi aiutava a trovare sempre la giusta motivazione e mantenere positività e determinazione... forse non sempre sapevo dove mi trovavo o dove stavo andando, ma sentivo che ciò che facevo mi piaceva, per cui qualcosa di giusto doveva esserci. All'ultimo anno di triennale un mio compagno di corso chiese ad un professore se, per proseguire gli studi, fosse meglio un master o la laurea magistrale e lui rispose così: “il master è molto specifico, la laurea magistrale vi insegna ad avere una visione più globale dell'intero settore”. Se non avessi proseguito i miei studi, se non avessi approfondito la mia visione sul mondo delle tecnologie alimentari, non avrei avuto la possibilità di scoprire la tematica della sostenibilità e della tutela ambientale, argomenti che spero diventino parte integrante della mia vita e spiegano il motivo della scelta del mio argomento di laurea.

La natura, così come il cibo e tutte le loro sfumature sono sempre stati punti focali nella mia vita e quando ho intravisto la possibilità di affiancarle e di renderle il lavoro della mia vita (spero) ho capito quale strada dovevo scegliere e questo ha aumentato la mia determinazione nel proseguire gli studi per creare la mia via.

Il percorso non è stato così diretto come può sembrare: come dice il detto “è più facile a dirsi, che a farsi”, ma ho imparato che se non ci fossero crisi, non ci sarebbero cambiamenti e i cambiamenti a volte spaventano ma, una persona a me molto cara, forse la più cara fra tutte, ha scritto da qualche parte “*cambiare è il modo migliore per crescere*”...quindi un grazie di cuore a mia sorella Dalila perché, inconsciamente, con quella frase mi ha aiutata a capire che se mi sentivo disorientata è perché stavo cambiando, quindi stavo crescendo e perciò ero nella direzione giusta. Lei è sempre stata una grande ispirazione per me e non potevo non citarla per prima.

Al secondo posto ringrazio i miei genitori che sono sempre stati un ancora in tutte le tempeste affrontate, e li ringrazio anche per tutte le volte che non ci siamo capiti e abbiamo dovuto scontrarci: siamo cresciuti assieme, come famiglia e come persone. Siete i miei sostenitori numero uno.

Poi un grazie anche a mia Zia Tania perché ha scelto di essere anche un'amica e si è sempre distinta per la pazienza e la presenza che mi ha dimostrato e continua sempre a dimostrarmi.

Un grazie anche ad Alice A., il mio alter ego: grazie per tutte le volte che sei stata in silenzio quando non c'erano le parole, per tutte le volte che i pianti si sono trasformati in risate e consolazione, per tutte le volte che mi hai capita e mi hai accettata. Sono molto orgogliosa di essere tua amica.

Grazie anche a Nicole A. e Alice C., il bianco e il nero, con le quali mi sono ritrovata (ma forse mai persa) e che sono state fondamentali per concludere questo ultimo (probabilmente penultimo) percorso di studi.

Grazie anche a tutte le altre amiche e amici, conoscenti e/o colleghi che hanno fatto parte di questo percorso.

Grazie anche alle amiche di una vita che mi hanno accompagnata fin dal primo giorno di asilo: ci sono ricordi che saranno impossibili da dimenticare.

Grazie ai miei professori che hanno saputo trasmettermi la loro passione e così facendo hanno creato la mia. Grazie di cuore perché le passioni salvano la vita. Scrivere i ringraziamenti è la parte più difficile di ogni tesi perché simboleggia una



conclusione, un cerchio che si chiude e anche se la bellezza del percorso rimane, compare sempre una nota di dolce malinconia.

Ma proprio perché per ogni cerchio concluso se ne apre un altro, voglio spendere le ultime parole per ringraziare me stessa, per non aver mai mollato, per tutti quei momenti in cui ho continuato a camminare nonostante fosse tutto un dubbio e un'incertezza, anche quando non avevo la terra sotto ai piedi. Grazie per aver sempre tenuto duro, per aver continuato a cercare te stessa e per continuare a farlo senza più la paura di scoprire qualcosa di nuovo.

Questo percorso mi ha insegnato che a volte la vita sembra tutta dritta invece si stravolge e ti travolge, a volte proprio non ne hai e a volte riusciresti a spaccare il mondo con un dito, a volte le paure sono più grandi di noi e a volte perdersi ed aver paura è la ricchezza più grande che possa capitarci.

Basta così, altrimenti scrivo un'altra tesi.

Grazie di cuore a tutti e buona fortuna.

*Spero di non saziarmi mai.*