

C'È UN PROBLEMA CON LA VANILLINA

STEFANO SERRA (*)

Nota presentata dal m.e. Stefano Maiorana
(Adunanza dell'11 maggio 2023)

SUNTO. – In questa nota viene illustrata la storia della vaniglia e della vanillina, nonché il ruolo fondamentale che questa sostanza naturale ha avuto nel campo della chimica degli aromi. In particolare verrà descritto come la normativa internazionale differenzi la vanillina naturale da quella sintetica e le ricadute che la legislazione stessa ha portato nell'ambito dello sviluppo di nuovi metodi di sintesi. La lunghissima storia di questo importantissimo aroma è stata caratterizzata da un irrisolto problema: l'insufficiente disponibilità di questo prodotto naturale per la sempre più crescente richiesta dello stesso.

ABSTRACT. – This report illustrates the history of vanilla and vanillin as well as the crucial role this natural substance has played in the field of flavor chemistry. In particular, I will describe how international legislation differentiates natural vanillin from synthetic vanillin and how this regulation has led to the development of new synthetic methods. The very long history of this important flavour has been characterized by an unsolved problem: the inadequate availability of the natural product to meet its increasing market demand.

1. INTRODUZIONE

La vanillina (4-idrossi-3-metossibenzaldeide, *Fig. 1*) è l'aldeide aromatica responsabile dell'aroma delle bacche di vaniglia ed è uno degli aromi più diffusi al mondo con un largo impiego non solo nell'industria alimentare e delle bevande, ma anche nell'industria farmaceutica, nelle fragranze e nei settori cosmetici [1]. Questo composto naturale di origine

(*) C.N.R., Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche (SCITEC), Milano, Italy.
E-mail: stefano.serra@cnr.it ; stefano.serra@scitec.cnr.it

fenilpropanoide è presente, in tracce, in diverse piante e prodotti di origine vegetale ma soltanto in alcune specie di orchidea del genere *Vanilla* la sua concentrazione è sufficientemente alta da permetterne l'estrazione. In particolare solo le specie *V. planifolia*, *V. pompona* e *V. tabitensis* sono state utilizzate a scopi produttivi. Attualmente, la maggior parte delle coltivazioni di vaniglia sono della specie *planifolia*. La vanillina è presente nei frutti della pianta (erroneamente chiamati bacche o baccelli) come glucoside, cioè il composto in cui l'ossigeno fenolico della vanillina è legato ad una molecola di glucosio. Soltanto un lungo e complesso trattamento permette di liberare la molecola di vanillina, che nei frutti trattati di *V. planifolia*, è presente in percentuale variabile dal 1.5% al 4%.

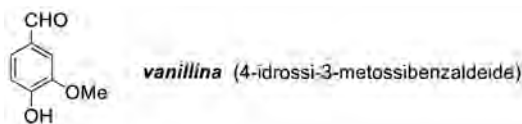


Fig. 1. La struttura chimica della vanillina.

La vanillina è stata un aroma particolarmente costoso e ricercato fino alla fine del diciannovesimo secolo, quando la produzione industriale per sintesi chimica l'ha resa facilmente reperibile a basso costo. In anni più recenti, l'accresciuta richiesta dei consumatori per i prodotti contenenti aromi di origine naturale, ha nuovamente stimolato lo studio di metodi di produzione di vanillina 'naturale', che potessero essere svincolati dalla ormai insufficiente coltivazione delle piante di vaniglia.

Complessivamente, la lunga storia di questa sostanza è stata caratterizzata dal continuo aumento della richiesta di mercato, mai completamente soddisfatta dalla produzione. Esiste quindi tutt'oggi un problema con la vanillina. Questa nota illustrerà le ragioni di questo problema, racconterà come si è evoluto nel corso della storia e come la legislazione legata agli aromi naturali ed i più recenti metodi di produzione hanno provato a risolverlo.

2. STORIA DELLA VANILLINA

La vaniglia (*Vanilla planifolia*) è originaria del Messico dove cresce spontanea nel sottobosco delle foreste tropicali umide, come liana rampicante (Fig. 2). I suoi frutti erano già usati dagli Aztechi per aro-

matizzare il 'cioccolato' e questa nuova spezia fu subito di interesse per i *conquistadores* spagnoli che successivamente la portarono in Europa nel XVI secolo. L'élite del vecchio continente si innamorò subito della vaniglia ed in particolare i francesi provarono ad introdurre la coltivazione di questa pianta in differenti colonie dal clima tropicale. Nonostante l'intervento di illustri studiosi di botanica, tutti i tentativi di far fruttificare questa orchidea al di fuori del proprio habitat naturale fallirono e la produzione della vaniglia rimase monopolio del Messico per più di due secoli (dal XVII alla metà del XIX secolo).

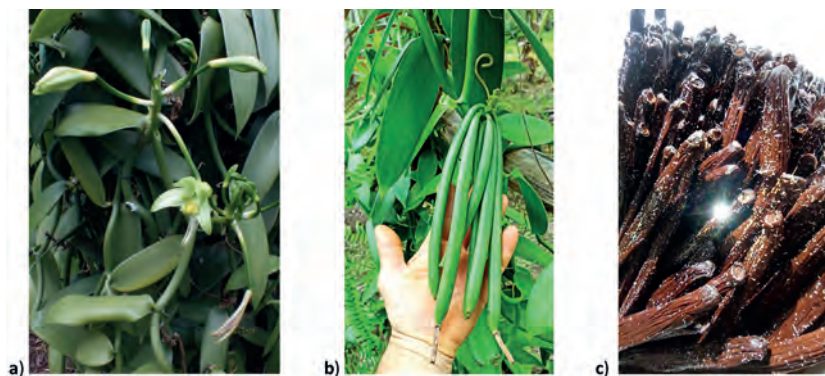


Fig. 2. a) *Vanilla planifolia* in fiore; b) Frutti di vaniglia in maturazione; c) Baccelli di vaniglia di alta qualità pronti per la commercializzazione. La vanillina cristallizza sulla superficie dei baccelli. (Fotografie gentilmente concesse da Julien Pascal, produttore di vaniglia in Nuova Caledonia).

Solo all'inizio del XIX secolo si scoprì che le api del genere *Melipona* (presenti in Messico) sono responsabili dell'impollinazione del fiore della vaniglia. Senza questo insetto, l'impollinazione naturale non avviene e quindi non vengono prodotti i frutti. La vera svolta nell'ambito della produzione delle bacche di vaniglia avvenne nel 1841, sull'isola di Bourbon (oggi Reunion) dove ben 22 anni prima i francesi avevano introdotto la coltivazione delle piante di vaniglia. Le piantagioni fino ad allora non avevano mai prodotto le preziose bacche. Fu Edmond Albius, un giovane schiavo dell'isola, che ideò e mise a punto un efficace metodo di impollinazione artificiale, tuttora in uso. Edmond osservò che lo stame ed il pistillo presenti nel fiore di vaniglia sono separati da un lembo (rostello) che ne impedisce il contatto. Mediante il sollevamento del rostello con un minuscolo bastoncino e la contem-

poranea pressione manuale dello stame contro il pistillo si ottiene l'impollinazione. Grazie a questa tecnica, in breve tempo, la coltivazione della vaniglia si estese a diverse zone tropicali del pianeta rendendo marginale l'ormai insufficiente produzione della vaniglia messicana.

Nonostante gli sforzi spesi per incrementare la produzione della vaniglia, questa spezia è stata (ed è tuttora) estremamente costosa. In primo luogo il prezzo è controllato dalla legge della domanda e dell'offerta. Sostanzialmente la richiesta dei frutti della vaniglia è molto più alta di quanto la produzione mondiale possa fornire.

L'orchidea necessita di un clima molto specifico per crescere ed un numero limitato di zone sono adeguate allo scopo. È inoltre necessaria l'impollinazione artificiale che viene effettuata manualmente, grazie all'impiego di personale qualificato. Ultimo ed importante aspetto riguarda il lungo tempo di preparazione. Sono richiesti diversi mesi per portare a maturazione i frutti che a loro volta devono subire una lunga serie di lavorazioni per sviluppare al meglio il loro aroma. Dalla raccolta del frutto alla commercializzazione della vaniglia usualmente occorrono 10 mesi. In particolare sono previste quattro fasi di trattamento del frutto chiamate: *dipping*, *sweating*, *drying* e *conditioning*. Queste lavorazioni permettono la liberazione della vanillina, il vero responsabile dell'aroma della vaniglia, che è presente all'interno del frutto come glucoside (Fig. 3). Alla fine dei quattro trattamenti l'aldeide aromatica viene prodotta in una percentuale variabile dipendente dalla qualità del prodotto, ma mai superiore al 4% del peso delle bacche stesse.

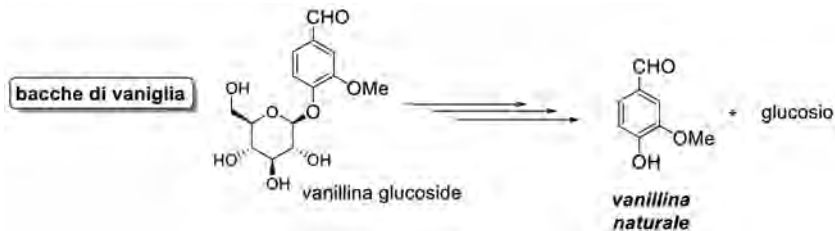


Fig. 3. Idrolisi del glucoside della vanillina.

La vanillina fu isolata per la prima volta solo nel 1858 e la prima sintesi chimica si deve ai chimici Tiemann e Haarmann (1874) seguita dalla sintesi di Reimer (1876). La maggior parte della vanillina sintetica è ancor oggi prodotta con un processo analogo a quello di Reimer (Fig. 4). L'utilizzo di composti di partenza a bassissimo costo quali il guaiacolo e

l'acido gliossilico, prodotti su larga scala dall'industria petrolchimica, ha finalmente reso la vanillina un prodotto estremamente economico e di larghissimo consumo.

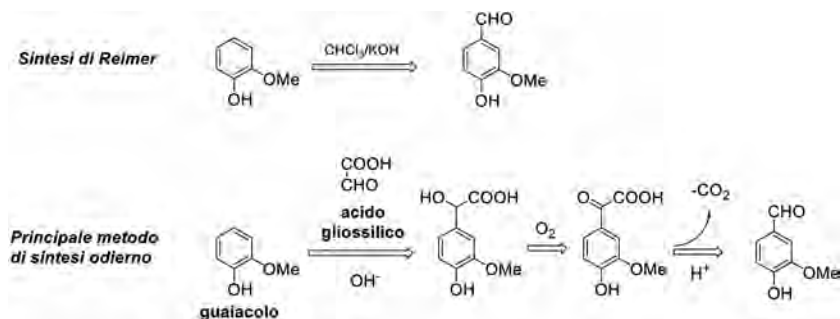


Fig. 4. Sintesi della vanillina dal guaiacolo.

Potrebbe quindi apparire che la chimica abbia definitivamente risolto il 'problema vanillina'. In realtà, nel corso degli ultimi quarant'anni, i consumatori hanno cominciato a richiedere con sempre maggiore frequenza, preparazioni alimentari che contengano aromi 'naturali'. Il termine naturale lascia intendere che la sostanza venga dal mondo vegetale, non sia prodotta industrialmente e non siano stati usati OGM o reagenti chimici per produrla. Nascono quindi molte certificazioni quali 'aroma naturale', 'OGM free', 'biologico' (*organic*), nonché certificazioni legate a specifiche regole religiose quali 'Kosher' o 'Halal'.

Anche per la vanillina la domanda del prodotto 'naturale' è cresciuta a tal punto che alcune multinazionali del settore alimentare (ad esempio Nestlè) hanno dichiarato di voler utilizzare il solo aroma naturale nei loro prodotti. Purtroppo, la vanillina estrattiva è largamente insufficiente [2] per soddisfare la domanda del mercato che ha nuovamente un problema di approvvigionamento.

3. NATURALE E ARTIFICIALE: COSA DICE LA NORMATIVA?

E' fondamentale chiarire subito il seguente concetto: da un punto di vista chimico non c'è nessuna differenza tra un dato composto ottenuto per sintesi e lo stesso composto estratto da una fonte naturale. Di conseguenza la vanillina estratta dalle bacche di vaniglia è chimicamente identica a quella industriale. Ciò nonostante, la richiesta dei consu-

matori ha contribuito a creare due mercati distinti, quello degli aromi naturali e quello più ampio degli aromi (naturali identici e artificiali). Gli aromi naturali hanno prezzi molto più alti dei corrispettivi composti venduti senza la certificazione 'naturale' e sono quindi soggetti a frodi ed adulterazioni. La vanillina è venduta con un'elevatissima differenza di prezzo tra il prodotto sintetico e quello certificato naturale. Si passa da un prezzo di circa 15-20 euro/Kg per il composto ottenuto dal guaia-colo ai 1000-2000 euro/Kg per la vanillina naturale biosintetica fino ai 20.000 euro/Kg della vanillina estratta dalle bacche di vaniglia.

Le autorità di controllo (nazionali e/o internazionali) hanno cercato di arginare queste frodi dando definizioni specifiche al termine 'naturale'.

La classificazione più usata in passato comprendeva tre classi di aromi:

- **Aromi naturali** (estratti da fonti naturali o preparati da precursori naturali con metodi naturali).
- **Aromi naturali identici** (aromi prodotti per sintesi ma chimicamente identici ad aromi naturali).
- **Aromi artificiali** (aromi prodotti per sintesi, non presenti in natura).

Questa classificazione è ancora valida in alcuni paesi quali ad esempio India e Brasile.

La classificazione CODEX in vigore identifica invece solo due tipi di aromi: aromi naturali e sostanze aromatiche sintetiche. Di seguito le definizioni (*Codex Guidelines for Flavoring CAC-GL 66/2008*):

Natural flavouring substances are flavouring substances obtained by physical processes that may result in unavoidable but unintentional changes in the chemical structure of the components of the flavouring (*e.g.* distillation and solvent extraction), or by enzymatic or microbiological processes, from material of plant or animal origin. Such material may be unprocessed, or processed for human consumption by traditional food-preparation processes (*e.g.* drying, torrefaction (roasting) and fermentation). This means substances that have been identified /detected in a natural material of animal or vegetable origin.

Synthetic flavouring substances are flavouring substances formed by chemical synthesis.

Anche l'Unione Europea identifica solo due categorie di aromi: aromi naturali ed aromi. La normativa di riferimento è il **Regolamento N. 1334/2008 del 16/12/2008** [3] ed in particolare l'art. 3, comma c recita:

‘per «sostanza aromatizzante naturale» s’intende una sostanza aromatizzante ottenuta mediante appropriati procedimenti fisici, enzimatici o microbiologici da un materiale di origine vegetale, animale o microbiologica, che si trova allo stato grezzo o che è stato trasformato per il consumo umano mediante uno o più procedimenti tradizionali di preparazione degli alimenti di cui all’allegato II. Le sostanze aromatizzanti naturali corrispondono a sostanze normalmente presenti e identificate in natura;’

Sebbene con differenti sfumature, le normative vigenti contribuiscono a creare due mercati differenti. In particolare le regole stringenti delineate dai legislatori per regolamentare la produzione di aromi naturali rendono questi composti assimilabili a prodotti ad alto valore aggiunto, in quanto sono necessari processi molto più complessi e/o costosi per la loro preparazione.

4. E' POSSIBILE RIMPIAZZARE LA VANILLINA CON ALTRI AROMI NATURALI?

Dal momento che la produzione di vanillina naturale non è sufficiente a soddisfare la domanda di mercato, sorge spontanea la seguente domanda: esistono altre sostanze aromatiche naturali, disponibili in maggiore quantità, che possano sostituirla? Sostanzialmente la risposta è no. Esistono due composti naturali simili alla vanillina, la veratraldeide ed il piperonale (*Fig. 5*).

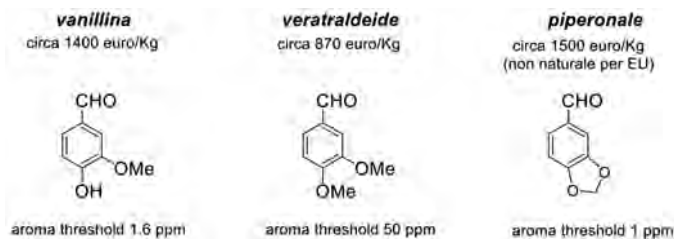


Fig. 5. Costo e soglia di percezione olfattiva (ppm in aria) della vanillina comparata con la veratraldeide ed il piperonale.

Il piperonale naturale è il composto che più assomiglia alla vanillina sia come potenza (soglia olfattiva 1 ppm in aria) sia come qualità dell'odore [4]. Purtroppo il profilo olfattivo di entrambe le aldeidi non è del tutto sovrapponibile a quello della vanillina ed inoltre il piperona-

le è meno disponibile e più costoso della vanillina stessa. In conclusione: la vanillina non è sostituibile.

5. PRODURRE LA VANILLINA DA PRECURSORI NATURALI CON METODI NATURALI

Vista l'impossibilità di produrre una quantità sufficiente di vanillina dalle piantagioni di vaniglia, l'industria chimica si è focalizzata sulla sua produzione biotecnologica. In accordo con le normative vigenti questo aroma può essere commercializzato come naturale se ottenuto mediante procedimenti fisici, enzimatici o microbiologici da un materiale di origine naturale [5]. La strategia attuale consiste quindi nell'utilizzare come materiale di partenza composti presenti in natura, disponibili in grosse quantità ed a basso costo, da poter trasformare in vanillina attraverso metodi biotecnologici [6]. Sono state proposte moltissime procedure preparative ed alcune sono state oggetto di sviluppo industriale. Di seguito verranno illustrati i principali processi produttivi di vanillina naturale per via biotecnologica, raggruppati a seconda del precursore naturale e del processo biochimico impiegato. Saranno indicati i principali vantaggi e svantaggi intrinseci ad ogni specifico metodo. Sommarariamente sono rilevanti i processi basati su:

- trasformazione dell'eugenolo/isoegenolo;
- degradazione dell'acido ferulico;
- degradazione dell'isorapontina;
- riduzione dell'acido vanillico;
- degradazione della lignina;
- uso di OGM.

5.1 *Vanillina da eugenolo/isoegenolo*

Eugenolo ed isoegenolo sono propenilbenzeni presenti in diversi oli essenziali. In particolare l'eugenolo è il componente principale dell'olio essenziale dei chiodi di garofano. Entrambi sono quindi sostanze naturali, facilmente disponibili ed economiche.

Differenti microorganismi sono in grado di ossidare il gruppo propenile (C3) legato all'anello aromatico (*Fig. 6*) attraverso un processo a più steps che coinvolge la formazione di un epossido seguita dalla sua idrolisi. La scissione ossidativa del diolo intermedio produce la

vanillina che deve essere rimossa dal brodo di fermentazione in quanto il microorganismo può trasformare ulteriormente il gruppo funzionale aldeidico ossidandolo ad acido o riducendolo ad alcole.

- Vantaggi: Eugenolo ed isoeugenolo sono precursori naturali economici, diversi microrganismi sono in grado di degradare efficacemente questi fenilpropanoidi.
- Svantaggi: La biotrasformazione non si arresta mai a vanillina ma continua fino ad acido vanillico (alcol vanillico); i microrganismi (wild type) più efficienti sono BSL 2 (potenzialmente patogeni) e quindi soggetti a restrizioni.

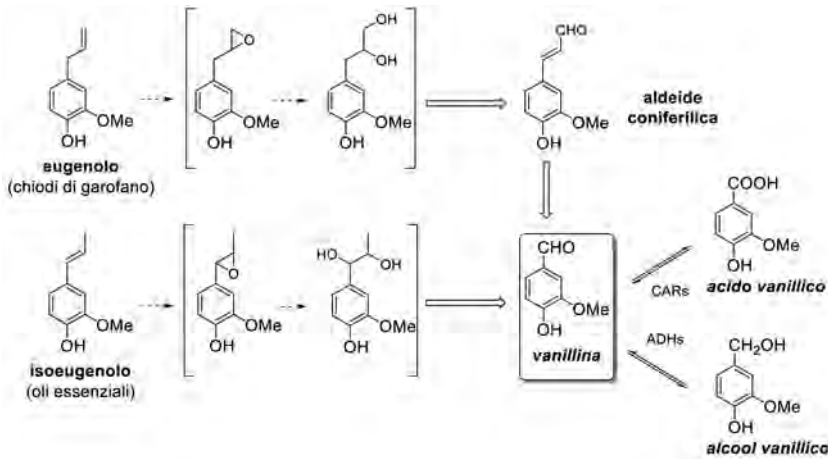


Fig. 6. Passaggi biochimici coinvolti nella trasformazione microbica dell'eugenolo e dell'isoeugenolo in vanillina.

5.2 Vanillina da acido ferulico e da isorapontina

L'acido ferulico è un composto fenolico pressoché ubiquitario nel regno vegetale e si trova legato ai polisaccaridi della parete cellulare. Può essere ottenuto da diverse fonti naturali ma usualmente viene estratto dalla pula del riso che è uno scarto agricolo abbondante e disponibile. L'isorapontina è invece uno stilbene fenolico e viene estratto dalle cortecce di differenti specie di abeti. Lo scheletro di entrambi i composti mostra il frammento aromatico sostituito proprio della vanillina (Fig. 7) legato alla rimanente parte della molecola con un doppio legame coniugato. La degradazione ossidativa microbica di questo lega-

me porta alla formazione della vanillina. L'acido ferulico viene efficacemente trasformato da specifici ceppi microbici (brevettati) dei generi *Serratia*, *Amycolatopsis* e *Pseudomonas* mentre il batterio *Pseudomonas paucimobilis* converte efficacemente l'isorapontina in vanillina.

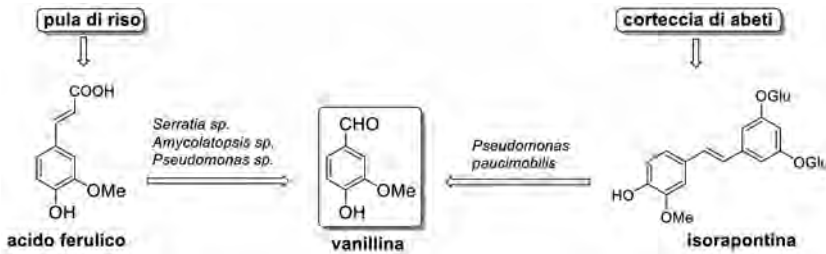


Fig. 7. Sintesi microbica della vanillina naturale da acido ferulico o da isorapontina.

- Vantaggi: I due processi sono efficienti e ben si adattano alla produzione su scala industriale; i composti di partenza sono ottenibili da biomasse di scarto.
- Svantaggi: Sia l'acido ferulico che l'isorapontina hanno un costo relativamente elevato; i ceppi dei generi *Serratia*, e *Pseudomonas* sono BSL 2 (potenzialmente patogeni) e quindi soggetti a restrizioni.

5.3 Vanillina per riduzione dell'acido vanillico

Come precedentemente accennato, la maggior parte dei microorganismi in grado di degradare i propenilbenzeni e l'acido ferulico, una volta prodotta l'aldeide benzoica corrispondente, continua ad ossidare e/o ridurre il prodotto stesso. Senza opportune precauzioni quali ad esempio tempi di contatto brevi, o la sottrazione del prodotto usando resine assorbenti, si arriva a convertire completamente il substrato in acido vanillico. La riduzione di questo acido a dare nuovamente la vanillina è possibile utilizzando altri microorganismi in grado di esprimere enzimi appartenenti alla classe delle carbossilato riduttasi (CARs). In particolar modo alcuni ceppi di basidiomiceti (funghi superiori) come ad esempio il *Pycnoporus cinnabarinus* riescono ad effettuare efficacemente questa biotrasformazione [7].

Risulta quindi interessante la possibilità di un processo a due steps, il primo basato sulla trasformazione dei precursori naturali in acido vanillico il secondo in cui l'acido viene ridotto a vanillina (Fig. 8). Questa strategia sintetica non si è ancora trasformata in un processo

industriale ma il recente sviluppo di metodi biotecnologici per la produzione di acido vanillico naturale da eugenolo hanno posto le basi per un futuro sviluppo di questo approccio.

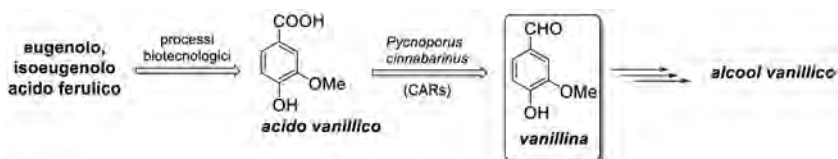


Fig. 8. Sintesi biotecnologica della vanillina naturale per riduzione dell'acido vanillico.

5.4 Vanillina da lignina

La lignina è uno dei polimeri naturali più abbondanti sulla terra. Al momento è ancora trattata come scarto derivante da processi industriali (ad esempio produzione della carta) e la sua valorizzazione è il soggetto di moltissimi studi in ambito chimico e biotecnologico. Osservando la struttura chimica della lignina (Fig. 9) si può notare che uno dei monomeri (l'alcool coniferilico) ha la parte aromatica della molecola con la stessa sostituzione della vanillina. Potenzialmente la depolimerizzazione ossidativa della lignina può portare alla formazione di vanillina [8]. Questo processo avviene anche naturalmente ma le aldeidi aromatiche vengono generate solamente in piccole quantità. Un classico esempio è dato dalla presenza in tracce di vanillina nei vini o nei distillati dopo invecchiamento in botti di legno.

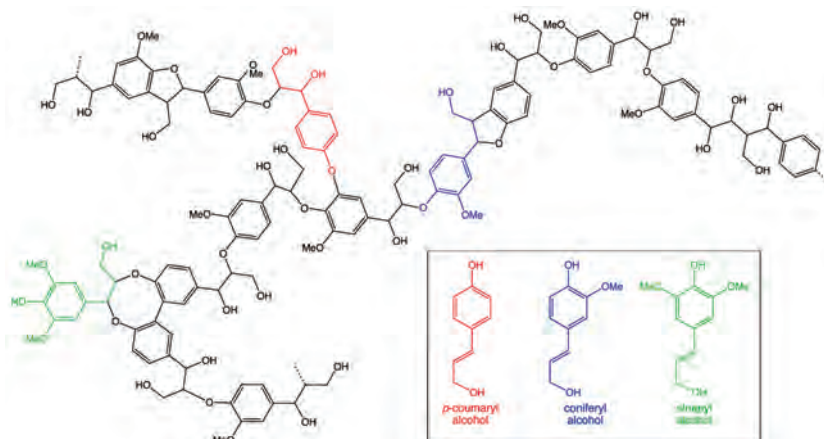


Fig. 9. Struttura chimica della lignina.

Ad oggi l'unico processo industriale di produzione della vanillina da lignina è quello basato sulla depolimerizzazione della lignina ad alte temperature ed in presenza di catalizzatori metallici (processo Borregaard). In questo caso la vanillina ottenuta viene commercializzata col nome di biovanillina (Fig. 10), perché ottenuta da materiali di partenza naturali e rinnovabili. In realtà il processo produttivo non è naturale e quindi per la normativa europea, il prodotto ottenuto viene classificato come aroma artificiale.

Sono stati proposti anche metodi di trasformazione microbiologica utilizzando basidiomiceti (*Phanerochaete chrysosporium*) o batteri (*Staphylococcus lentus*) in grado di degradare la lignina.

- Vantaggi: Il materiale di partenza (lignina) è un materiale di scarto la cui valorizzazione è un importante obiettivo industriale.
- Svantaggi: I processi non sono molto efficienti ed al momento non sono industrialmente sostenibili.

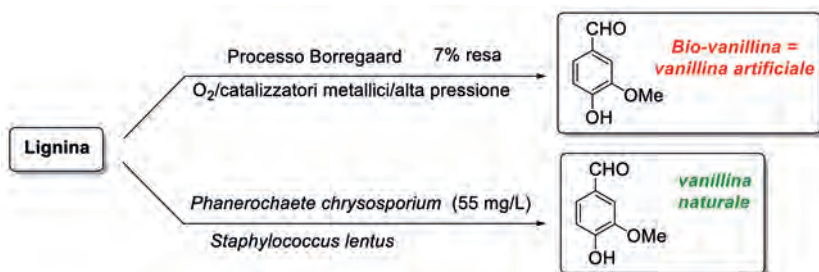


Fig. 10. Alcune sintesi della vanillina per degradazione della lignina.

5.5 Vanillina naturale mediante l'uso di OGM

Come accennato precedentemente il problema principale relativo alla sintesi microbiologica della vanillina è legato al fatto che l'aldeide, una volta generata, viene ulteriormente ridotta/ossidata dal microorganismo.

L'utilizzo di microorganismi ingegnerizzati in cui è stata effettuata una delezione dei geni responsabile della produzione delle aldeidi deidrogenasi/reduzzasi (Fig. 11) permette un considerevole aumento delle rese. Ad esempio, l'uso di un ceppo di *Amycolatopsis* ricombinante in cui è stata introdotta la delezione del gene deputato alla produzione della vanillina deidrogenasi [9], ha permesso di quadruplicare le rese di vanillina rispetto allo stesso processo basato sul microorganismo non ingegnerizzato.

- Vantaggi: I processi basati su microrganismi ingegnerizzati sono efficienti e ben si adattano alla produzione su scala industriale.
- Svantaggi: La vanillina ottenuta è naturale ma non è più OGM free.

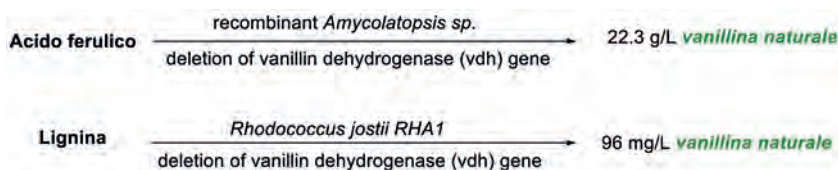


Fig. 11. Alcuni processi microbiologici di sintesi della vanillina che utilizzano OGM.

6. CONCLUSIONI

La vanillina è una delle sostanze più importanti per industria degli aromi. Nonostante sia stato uno dei primi composti aromatici sintetizzati, al momento, il ‘problema’ legato all’insufficiente produzione di vanillina naturale non è stato ancora risolto.

La ricerca accademica e quella industriale hanno individuato alcune possibili soluzioni legate alle biotecnologie. In particolare la selezione di nuovi microrganismi wild type più efficienti e selettivi, l’uso combinato di differenti metodi biotecnologici nonché l’identificazione e produzione degli enzimi necessari alla conversione dei precursori naturali in vanillina sembrano essere gli approcci più promettenti.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Ramachandra Rao, S.; Ravishankar, G.A. Vanilla flavour: Production by conventional and biotechnological routes. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2000**, *80*, 289-304. DOI: [https://doi.org/10.1002/1097-0010\(200002\)80:3<289::AID-JSFA543>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1097-0010(200002)80:3<289::AID-JSFA543>3.0.CO;2-2)
- [2] Bomgardner, M.M. The problem with vanilla. *Chem. Eng. News* **2016**, *94*, 38-42.
- [3] Regolamento (CE) n. 1334/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 2008, relativo agli aromi e ad alcuni ingredienti alimentari con proprietà aromatizzanti destinati a essere utilizzati negli e sugli alimenti e che modifica il regolamento (CEE) n. 1601/91 del Consiglio, i regolamenti (CE) n. 2232/96 e (CE) n. 110/2008 e la direttiva 2000/13/CE (Testo rilevante ai fini del SEE).
- [4] Joulain, D.; Laurent, R.; Masson, J.; Beolor, J.-C.; Brevard, H. Heliotropin, heliotrope odor and tahitian vanilla flavor: The end of a saga? *Natural Product Communications* **2007**, *2*, 305-308; DOI: 10.1177/1934578x0700200312

- [5] Serra, S.; Fuganti, C.; Brenna, E. Biocatalytic Preparation of Natural Flavours and Fragrances. *Trends Biotechnol.* **2005**, *23* (4), 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2005.02.003>
- [6] Jiang, W.; Chen, X.; Feng, Y.; Sun, J.; Jiang, Y.; Zhang, W.; Xin, F.; Jiang, M. Current status, challenges, and prospects for the biological production of vanillin. *Fermentation* **2023**, *9*, 389; DOI: 10.3390/fermentation9040389
- [7] Serra, S.; Marzorati, S.; Szczepańska, E.; Strzała, T.; Boratyński, F. Basidiomycota strains as whole-cell biocatalysts for the synthesis of high-value natural benzaldehydes. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2024**, *108*, 1-12; DOI: 10.1007/s00253-023-12872-y
- [8] D'Arrigo, P.; Rossato, L.A.M.; Strini, A.; Serra, S. From waste to value: Recent insights into producing vanillin from lignin. *Molecules* **2024**, *29*, 442; DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules29020442>
- [9] Banerjee, G.; Chattopadhyay, P. Vanillin biotechnology: The perspectives and future. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2019**, *99*, 499-506; DOI: <https://doi.org/10.1002/jsfa.9303>