

INDUSTRIE ALIMENTARI



LAMINA BY

LAMINAZIONE NO STRESS

- Adatta ad ogni tipologia di impasto
- Produzione di alimenti di qualità
- Risoluzioni ad ogni caratteristica di prodotto
- Attenzione alle specifiche del cliente



*Estrusore pasta
NO STRESS:
base essenziale
per ottenere
prodotti con
maggiore volume
e qualità.*

www.trivisrl.com - e-mail: commerciale@trivi.191.it

www.stecia.net

062895

Poste Italiane spa - Sped. in A.P. - D.L. 353/2003 (Conv. in L. 27/02/2004 n° 46) art. 1 comma 1 DCB TO - n. 11/2007 - I.P.



CHIRIOTTI EDITORI

10064 PINEROLO - Tel. 0121 393127 - Fax 0121 794480 - E-mail: info@chiriotte editori.it

SUMMARY

In this paper changes of polyphenols in fresh figs after hot drying and during storage are reported. Fig fruits were analyzed before and after hot air drying, using a tangential air-flow cabinet and, afterwards, dried fruits were analyzed at 4, 8, and 12 months of storage. Polyphenol analysis by HPLC-DAD permitted to identify four compounds: two anthocyanins, the flavonol rutin and the chlorogenic acid. The obtained results pointed out the role of dehydration in drastically reducing the polyphenol compounds. In particular the disappearing of chlorogenic acid after the dehydration and of the two anthocyanins during the first four months of storage has been observed. The rutin decreases by 60% after dehydration, but at the end of storage (12 months) is still present.

SOMMARIO

Nel lavoro sono riportate le variazioni del contenuto polifenolico in fichi freschi, dopo essiccazione e durante la conservazione per un anno alla temperatura di 20°C. I fichi sono stati analizzati prima e dopo l'essiccazione, avvenuta in un essiccatoio a flusso d'aria tangenziale e, successivamente i fichi essiccati sono stati analizzati a 4, 8 e 12 mesi di conservazione. L'analisi in HPLC dei polifenoli ha permesso il riconoscimento di quattro composti: due antociani, un flavonolo glicosilato (rutina) e un acido idrossicinnamico (acido clorogenico). I risultati mostrano che il processo di essiccazione riduce drasticamente la quantità dei composti fenolici. In particolare l'acido clorogenico scompare completamente dopo il processo di essiccazione; si ha anche la scomparsa degli antociani dal quarto mese di conservazione e la rutina diminuisce del 60% circa dopo l'essiccazione ma rimane presente nei 12 mesi di conservazione.

ALESSANDRA DEL CARO - GIANGIACOMO MILELLA - ANTONIO PIGA

Dipartimento di Scienze Ambientali Agrarie e Biotecnologie Agro-Alimentari - Università degli Studi di Sassari
Viale Italia 39 - 07100 Sassari - Italia

Variazioni del contenuto polifenolico in fichi freschi, dopo essiccazione e durante la conservazione

Changes of polyphenols in fresh figs (Ficus carica L.) after hot air drying and during storage

Parole chiave: fichi, essiccamento, polifenoli, HPLC-DAD, conservazione

Key words: figs, drying, polyphenols, HPLC-DAD, storage

INTRODUZIONE

I frutti del fico possono essere annoverati nella categoria dei cosiddetti "functional foods" a causa del loro valore nutrizionale. Tali frutti, infatti, non contengono grassi, né sodio, hanno un elevato contenuto di potassio, calcio e ferro e, infine, sono più ricchi di fibre rispetto agli altri frutti. Circa il 30% di queste fibre sono solubili, in grado, quindi, di controllare il contenuto di zucchero nel sangue, di abbassare il tasso di colesterolo e, inoltre, si sono rivelati utili nel trattamento dell'obesità (Vinson, 1999; Vinson *et al.*, 2005). In letteratura, alcuni studi riportano che i fichi essiccati al sole contengono una quantità di polifenoli molto elevata (1.000 mg/100 g di sostanza secca) rispetto ad altri vegetali e frutti (Vinson, 1999; Vinson *et al.*, 2005) ed è noto come i polifenoli siano responsabili dell'elevata attività antiossidante dei frutti e vegetali (Hertog *et al.*, 1992;

Cao *et al.*, 1998; Gil *et al.*, 2000; Kaur e Kapoor, 2001). Allo stato attuale, non siamo a conoscenza di altri lavori in letteratura sul destino dei polifenoli dopo l'essiccamento dei fichi freschi, e tantomeno sui cambiamenti che si manifestano durante la conservazione. Infatti, gli studi presenti in letteratura sull'argomento hanno focalizzato l'attenzione o sui fichi freschi (Siewek *et al.*, 1985; Solomon *et al.*, 2006) o sui fichi essiccati (Lugasi e Hóvári, 2002; Vinson, 1999; Vinson *et al.*, 2005). Il frutto del fico, infatti, essendo altamente deperibile, si conserva molto bene quando essiccato. L'essiccamento al sole è il metodo maggiormente utilizzato per l'ottenimento dei fichi essiccati, ma, in un recente lavoro è riportata la possibilità di usare l'essiccamento con aria calda, al fine di ottenere un miglior controllo del processo e delle condizioni sanitarie, evitando in questo modo gli svantaggi dell'essiccamento al sole (Piga *et al.*, 2004).

L'obiettivo del lavoro è stato, quindi, quello di valutare l'influenza dell'essiccamento con aria calda e della conservazione sul contenuto polifenolico di una cultivar locale di fichi neri (*Ficus carica* L.).

MATERIALI E METODI

Materia prima

Fichi neri (forniti) della varietà "Matalona" sono stati raccolti nel mese di settembre a raggiunta maturità commerciale e con taglia omogenea, disposti in monostrato in cassette di plastica, e trasportati in condizioni refrigerate entro un'ora nei nostri laboratori, dove sono stati immediatamente trasformati. La cultivar utilizzata è usata da secoli, a livello locale, per l'essiccamento al sole. Per la prova sono stati utilizzati solo frutti esenti da difetti. Per l'analisi dei composti fenolici sono stati usati trenta frutti non danneggiati. I fichi rimanenti sono stati essiccati in un impianto pilota di essiccazione. Per velocizzare il processo di essiccazione i frutti sono stati pretrattati: è stato eseguito un blanching in acqua bollente per 1 min, seguito da un raffreddamento con acqua di rubinetto (rapporto acqua frutti 9:1).

Disidratazione

I frutti sono stati essiccati in un essiccatoio a flusso d'aria tangenziale (modello modificato dello "Scirocco", Società Italiana Essiccatoi, Milano), equipaggiato con un pannello di controllo automatico della temperatura e umidità dell'aria. Le condizioni di processo sono quelle riportate da Piga *et al.* (2004), che hanno permesso di ottenere un prodotto di elevata qualità dal punto di vista sensoriale. I frutti sono stati piazzati su vassoi di acciaio del diametro di 56 cm (con un carico di 14 kg/m²) e caricati nell'essiccatoio, dove

sono stati essiccati sino a raggiungere un valore predeterminato di sostanza secca dell'85% (basato su calcoli delle perdite di peso). I parametri di processo sono stati i seguenti: 25°C temperatura dell'aria alle condizioni ambientali; 55°C temperatura dell'aria di essiccazione; 40% circa umidità relativa dell'aria all'ingresso fino ad una perdita d'acqua del 50%, quindi >30%; volume d'aria 1.840 m³/h; riciclo d'aria per mantenere l'umidità relativa ai livelli desiderati. Il processo è stato bloccato dopo 36 h. I frutti essiccati sono stati quindi impacchettati in buste di plastica coestruse e conservati a -18°C fino all'analisi.

Analisi fisico-chimiche

Le analisi relative all'attività dell'acqua (a_w) e al contenuto di sostanza secca (%) sono state effettuate sui frutti freschi ed essiccati. Questi ultimi sono stati conservati alla temperatura di 20°C e analizzati anche a 4, 8 e 12 mesi di conservazione. Dodici fichi sono stati omogeneizzati usando un Waring-blender (WARING commercial) e le analisi sono state effettuate in triplicato sulla purea ottenuta.

Il contenuto di acqua (%) è stato determinato in stufa sottovuoto per 12 h a 70°C (AOAC, 1990). L'attività dell'acqua (a_w) è stata determinata con un igrometro elettronico (modello Aw-Win, Rotronic, Basersdorf, Svizzera) equipaggiato con una sonda Karl-Fast calibrata in un range da 0,1-0,95 con soluzioni di LiCl ad attività conosciute.

Estrazione dei polifenoli e analisi

I polifenoli sono stati estratti in duplicato e analizzati in HPLC-DAD in accordo con il metodo descritto da altri autori (Donovan *et al.*, 1998; Nakatani *et al.*, 2000). Dodici frutti sono stati omogeneizzati usando un Waring-blender (WARING commercial); 10 g di campione omogeneizzato sono stati estratti

per due volte con 75 mL di MeOH e agitati per venti minuti su un agitatore d'acciaio; successivamente il campione è stato trasferito in una provetta da centrifuga e centrifugato a 4.000 rcf alla temperatura di 15°C per 5 min; una volta raccolta la fase organica il campione è stato estratto una terza volta con 75 mL di metanolo:acqua (80:20). Dopo aver agitato per altri venti minuti e centrifugato, le fasi organiche sono state raccolte ed evaporate sottovuoto a temperatura inferiore ai 35°C fino ad un volume di 12,5 mL. Infine, il campione è stato diluito a 25 mL con acqua MilliQ e filtrato con filtri da 0,45 µm in PTFE prima dell'analisi HPLC. Si è deciso di effettuare l'analisi sul fico intero poiché i fichi essiccati sono consumati interi. Le analisi sono state effettuate con un cromatografo liquido Hewlett-Packard, Serie 1050, accoppiato con un Diode Array Detector HP 1050. La colonna usata è una LiChrosphere C₁₈, 4x250 mm, 5 µm; loop da 20 µL; flusso di 0,5 mL/min; fase mobile: A=50 mM di una soluzione di NH₄H₂PO₄ portata a pH 2,6 con H₃PO₄, B=80% di CH₃CN e 20% di fase A, C=200 mM di H₃PO₄.

I polifenoli sono stati monitorati a tre lunghezze d'onda differenti: 316 nm per gli acidi idrossicinnamici; 365 nm per i flavonoli e 520 nm per gli antociani. Già precedentemente era stato osservato che tali classi erano quelle maggiormente rappresentative in questa cultivar locale di fico (Del Caro e Piga, 2007). L'analisi quantitativa è stata effettuata per calibrazione con i seguenti standard: acido clorogenico (per gli acidi idrossicinnamici), rutina (per i flavonoli) e cianidina 3-O-rutinoside e cianidina 3-O-glucoside (per gli antociani). I dati sono stati espressi come mg/kg di sostanza secca e sono stati ottenuti dalla media di quattro misurazioni (tab. 1).

Analisi statistica

Tutti i dati sono stati sottoposti all'analisi della varianza ad una via (ANOVA) usando Statistica 6.0 per Windows

Tabella 1 - Influenza dell'essiccazione e del periodo di conservazione sui parametri chimici e sul contenuto fenolico nel fico "Mattalona".

Fico	Mesi di conservazione	Sostanza secca (%)	a_w	Rutina (mg/kg s.s. ^a)	Cianidina-glucoside (mg/kg s.s.)	Cianidina-rutinoside (mg/kg s.s.)	Acido clorogenico (mg/kg s.s.)
Fresco	0	22.59 ^{d*}	0.970 ^a	110.21 ^a	20.69 ^a	331.30 ^a	33.21 ^a
Essiccato	0	85.27 ^a	0.634 ^b	62.46 ^b	0 ^b	7.75 ^b	0 ^b
Essiccato	4	83.28 ^b	0.632 ^c	40.85 ^{cd}	0 ^b	0 ^c	0 ^b
Essiccato	8	82.77 ^b	0.629 ^d	56.90 ^{bc}	0 ^b	0 ^c	0 ^b
Essiccato	12	81.32 ^c	0.628 ^d	24.11 ^d	0 ^b	0 ^c	0 ^b

* Dati seguiti da lettere diverse per ogni colonna differiscono significativamente secondo il test di Duncan per $p \leq 0,01$;

^a sostanza secca.

(Statsoft), dove la variabile di gruppo era rappresentata dal tempo di conservazione.

Le medie, ove richiesto, sono state separate utilizzando il test di Duncan per un livello di significatività $p \leq 0,01$.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I frutti freschi utilizzati erano particolarmente adatti all'essiccazione, a causa del loro elevato contenuto in sostanza secca che, nei frutti essiccati, subisce una diminuzione significativa fino alla fine del campionamento (tab. 1). L' a_w dei fichi essiccati diminuisce significativamente fino all'ottavo mese di conservazione. I cambiamenti nella sostanza secca e nell' a_w sono comunemente incontrati durante la conservazione e sono da ascrivere alla redistribuzione dell'acqua all'interno dell'alimento e all'equilibrio con l'atmosfera circostante. L'analisi in HPLC degli estratti polifenolici ha permesso di rivelare diversi picchi ma sono stati riconosciuti solo quattro composti (fig. 1), precisamente due antociani (cianidina 3-O-glucoside e cianidina 3-O-rutinoside), un flavonolo glicosilato (quercetina 3-O-rutinoside o rutina) e un acido idrossicinnamico (acido 3-O-cafeilchinico o acido clorogenico). È stato comunque evidenziato che i picchi non identificati rappre-

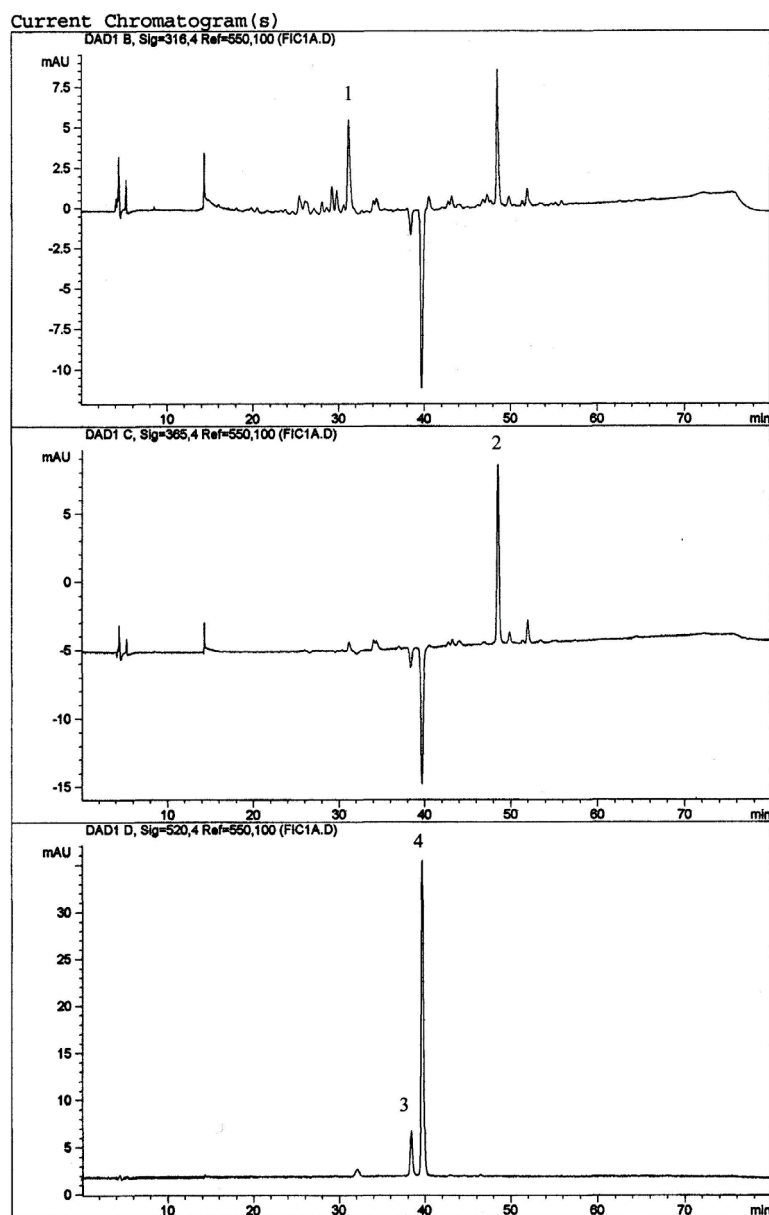


Fig. 1 - Cromatogramma HPLC degli acidi idrossicinnamici (A), flavonoli (B) e antociani (C). I composti sono stati estratti da forniti. I numeri indicano: 1) acido clorogenico; 2) quercetina 3-O-rutinoside (rutina); 3) cianidina 3-O-glucoside; 4) cianidina 3-O-rutinoside.

sentano solo il 10% circa dei polifenoli presenti. I risultati sono in accordo con precedenti lavori sui flavonoli e sugli antociani (Siewek *et al.*, 1985; Solomon *et al.*, 2006), e confermano la presenza dell'acido clorogenico (Del Caro e Piga, 2007). Bisogna evidenziare come il frutto fresco intero è quantitativamente povero in composti fenolici (tab. 1), se si comparano i dati con i risultati già pubblicati (Vinson *et al.*, 1999; Solomon *et al.*, 2006), ma questi Autori hanno misurato il contenuto polifenolico totale con il reattivo di Folin-Ciocalteu, che è noto sovrastimare il contenuto polifenolico. Ma se si compara la quantità di antociani misurata con i dati riportati da Solomon *et al.* (2006), essi sono nello stesso range.

Il processo di essiccazione ha ridotto drasticamente la quantità di composti fenolici. In particolare l'acido clorogenico scompare completamente dopo il processo di essiccazione. Questo fatto può essere attribuito alla polifenolossidasi (PPO), che mostra un'attività molto elevata nei confronti dell'acido clorogenico alle temperature di disidratazione usate nel nostro impianto (Raynal *et al.*, 1989; Piga *et al.*, 2003). La cianidina 3-O-rutinoside è stato il composto principale rilevato e si riduce al 2% del valore iniziale dopo essiccazione, mentre scompare totalmente dopo quattro mesi di conservazione. La cianidina 3-O-glucoside, invece, scompare totalmente dopo il processo di essiccazione. È noto che gli antociani scompaiono molto rapidamente sia per aumento delle temperature, sia per meccanismi di ossidazione accoppiata in presenza di acidi fenolici (Raynal e Moutonet, 1989; Mazza e Miniati, 1993).

Il flavonolo rutina ha mostrato un comportamento differente rispetto agli altri composti fenolici, dal momento che si abbassa di quasi il 60% del valore iniziale dopo l'essiccazione, e diminuisce durante la conservazione, anche se si osserva un aumento non significativo dopo otto mesi di conservazione. Questo comportamento è in accordo

con i risultati riportati in un precedente lavoro sull'essiccazione delle susine (Del Caro *et al.*, 2004). I flavonoli non sono substrati diretti dell'enzima PPO, il quale non agisce sui glucosidi, ma possono comunque essere degradati per reazioni di ossidazione accoppiata (Amiot *et al.*, 1995).

La quantità rimanente di composti fenolici nei fichi essiccati, è perciò molto bassa, se comparata a quella riportata da Vinson (1999). Oltre al problema sopra citato sulla metodologia di analisi (uso del reattivo di Folin-Ciocalteu), le differenze possono essere dovute a due ragioni: a) la diversa operazione unitaria usata per essiccare i fichi (impianto pilota ad aria calda contro essiccazione al sole); b) la diversa cultivar usata. Infatti, l'essiccamento al sole può essere considerato una tecnologia "milder" se comparata all'essiccazione in impianti pilota, dove le elevate temperature di processo usate possono portare ad una maggiore diminuzione dei composti fenolici. Inoltre, sono state recentemente riportate notevoli differenze nel contenuto dei polifenoli tra diverse cultivars (Solomon *et al.*, 2006).

In conclusione, il nostro lavoro riporta per la prima volta l'effetto dell'essiccazione sulla composizione polifenolica dei fichi. Tuttavia, sono necessarie ricerche future sulle diverse cultivar locali per determinare il destino dei polifenoli nei fichi essiccati al sole.

BIBLIOGRAFIA

- M.J. Amiot, M. Tacchini, S.Y. Aubert, W. Oleszek "Influence of cultivar, maturity stage, and storage conditions on phenolic composition and enzymatic browning of pear fruits". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43, 1132-1137 (1995).
- G. Cao, S.L. Booth, J.A. Sadowsky, R.L. Prior "Increase in human plasma antioxidant capacity after consumption of controlled diets high in fruits and vegetables". *American Journal of Clinical Nutrition*, 68, 1081-1087 (1998).
- A. Del Caro, A. Piga, I. Pinna, P.M. Fenu, M. Agabbio "Effect of drying conditions and storage period on polyphenolic content, antioxidant capacity, and ascorbic acid of prunes". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 4780-4784 (2004).
- A. Del Caro, A. Piga "Polyphenol composition of peel and pulp of two Italian fresh fig fruits cultivar *Ficus carica* L.". *European Food Research and Technology* (2007). DOI 10.1007/s00217-007-0581-4.
- J.L. Donovan, A.S. Meyer, A.L. Waterhouse "Phenolic composition and antioxidant activity of prunes and prune juice (*Prunus domestica*)". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1247-1252 (1998).
- M.I. Gil, F.A. Tomas-Barberan, B. Hess-Pierce, A.A. Kader "Antioxidant capacities, phenolic compounds, carotenoids, and vitamin C contents of nectarine, peach and plum cultivar from California". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 4976-4982 (2000).
- M.G.L. Hertog, P.C.H. Hollman, M.B. Katan "Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of 28 vegetables and 9 fruits commonly consumed in The Netherlands". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 2379-2383 (1992).
- C. Kaur, H.C. Kapoor "Antioxidants in fruits and vegetables - the millennium's health. Review". *International Journal of Food Science and Technology*, 36, 703-725 (2001).
- A. Lugasi, J. Hóvári "Flavonoids aglycons in foods of plant origin. II. Fresh and dried fruits". *Acta Alimentaria*, 31 (1), 63-71 (2002).
- G. Mazza, E. Miniati, 1993. *Anthocyanins in Fruits, Vegetables and Grains*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 184-185.
- N. Nakatani, S. Kajano, H. Kikuzaki, K. Sumino, K. Katagiri, T. Mitani "Identification, quantitative determination, and antioxidative activities of chlorogenic acid isomers in Prune (*Prunus domestica* L.)". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 5512-5516 (2000).
- A. Piga, A. Del Caro, G. Corda "From plums to prunes: influence of drying parameters on polyphenols and antioxidant activity". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 3675-3681 (2003).
- A. Piga, I. Pinna, K.B. Özer, U. Aksoy, M. Agabbio "Hot air dehydration of figs (*Ficus carica* L.): drying kinetics and quality loss". *International Journal of Food Science and Technology*, 39, 793-799 (2004).
- J. Raynal, M. Moutounet, J.M. Souquet "Intervention of phenolic compounds in plum technology. 1. Changes during drying". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37, 1046-1050 (1989).
- J. Raynal, M. Moutounet "Intervention of Phenolic compounds in plum technology. 2. Mechanism of anthocyanin degradation". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37, 1051-1053 (1989).
- F. Siewek, K. Herrmann, L. Gritjahn, W. Victor "Isomeric di-C-glycosylflavones in fig (*Ficus carica*)". *Zeitschrift für Naturforschung C - A Journal of Bioscience*, 40, 8-12 (1985).
- A. Solomon, S. Golubowicz, Z. Yablowicz, S. Grossman, M. Bergman, H.E. Gottlieb, A. Altman, Z. Kerem, M.A. Flaishman "Antioxidant activities and anthocyanin content of fresh fruits of common figs (*Ficus carica* L.)". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 (20), 7717-7723 (2006).
- J.A. Vinson "The functional food properties of figs". *Cereal Foods World*, 44, 2, 82-87 (1999).
- J.A. Vinson, L. Zubik, P. Bose, N. Samman, J. Proch "Dried fruits: excellent *in vitro* and *in vivo* antioxidants". *Journal of The American College of Nutrition*, 24, 44-50 (2005).