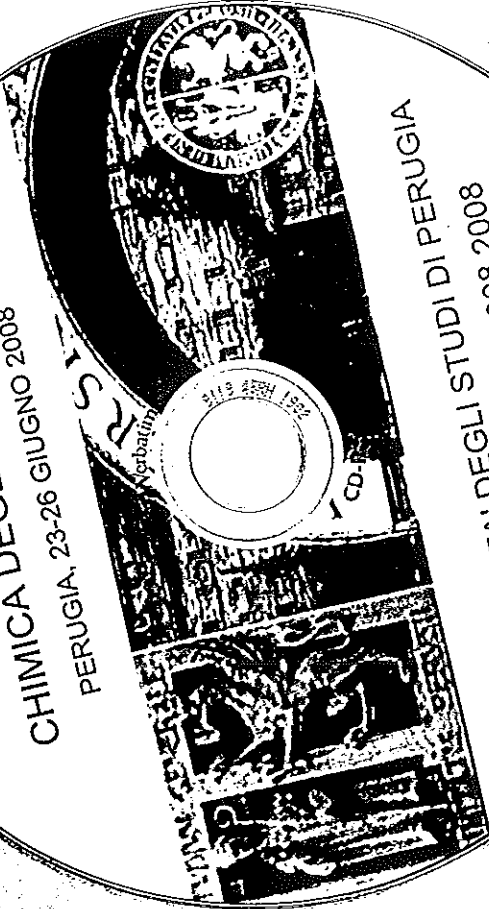


VII CONGRESSO NAZIONALE  
di  
**CHIMICA DEGLI ALIMENTI**  
PERUGIA, 23-26 GIUGNO 2008



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PERUGIA  
VII CENTENARIO 1308 2008  
ISBN 978-88-86993-28-9

ATTIVITÀ ANTIOSSIDANTE DI ESTRATTI DI SCALOGNO ( *ALLIUM ASCALONICUM*  
L.) PRODOTTO IN MALI: CONFRONTO DI DIVERSI METODI

Ghirardello D., Gerbi V., Zeppa G.

Di.Va.P.R.A. - Settore Microbiologia agraria e Tecnologie alimentari

Università degli Studi di Torino

Via L. da Vinci, 44 - 10095 Grugliasco (TO)

## INTRODUZIONE

Studi epidemiologici hanno posto in evidenza una relazione positiva fra il consumo quotidiano di frutta e verdura ed una bassa incidenza di patologie legate allo stress ossidativo quali quelle infiammatorie, cardiovascolari, il cancro ed in generale tutte le malattie legate all'invecchiamento. Pur non essendo noti con esattezza i costituenti ed i meccanismi che portano a tali effetti, ai composti fitochimici caratterizzati da attività antiossidante, fra i quali compaiono ad es. i composti fenolici, le vitamine E e C ed i carotenoidi, viene attribuito un ruolo fondamentale in tale relazione. Risultano quindi sempre più numerosi gli studi volti a conoscere e valutare la capacità antiossidante degli alimenti che consumiamo.

Vista la complessità delle matrici alimentari, la separazione, l'individuazione e lo studio dei diversi composti antiossidanti presenti risulta di difficile e costosa realizzazione, di conseguenza la definizione del contenuto in polifenoli totali e della capacità antiossidante totale, indici di più semplice determinazione, vengono generalmente utilizzati per la caratterizzazione nutrizionale degli alimenti di origine vegetale (Stratil et. al, 2006). Nell'ultimo decennio sono stati quindi sviluppati una serie di saggi volti appunto alla stima della capacità antiossidante totale degli alimenti (Total Antioxidant Capacity - TAC).

L'obiettivo di questo lavoro è stato quello di verificare, a partire da una matrice vegetale trattata per la conservazione con modalità diverse, il possibile effetto di tali modalità sul potere antiossidante del prodotto trasformato, determinato mediante quattro differenti saggi analitici.

Le analisi sono state condotte su campioni di scalogno (*Allium ascalonicum* L.) provenienti dai Paesi Dogon, nella regione di Mopti, considerata una delle zone più povere del Mali. In quest'area l'agricoltura è caratterizzata per lo più dalla coltivazione dei cereali ma è diffusa anche la coltivazione di specie orticole ed in particolare di una varietà locale di scalogno

("jaba" in lingua locale), che rappresenta la principale fonte di reddito della comunità. La coltivazione si realizza attorno ai barrage (piccole dighe) o alle sorgenti d'acqua naturale e prevede tre cicli. Il prodotto può essere commercializzato fresco od essiccato, a fette o confezionato in palline. I metodi di conservazione sono tradizionali e si basano su tecnologie rudimentali. Solo recentemente (1985 - 2000) alcune innovazioni tecniche sono state introdotte con il "Progetto di valorizzazione agricola dei Paesi Dogon" (PVAPD) portato avanti dal governo del Mali e dal GTZ (Cooperazione Governativa Tedesca).

## MATERIALI E METODI

La prova è stata condotta su 5 tipologie di prodotto diversamente trasformato per la conservazione (campioni A, B, C, D ed E) (Tab. 1) e sul prodotto fresco (finemente tritato ed omogeneizzato in azoto liquido, quindi liofilizzato e conservato a -20° C sino al momento dell'analisi - campione F).

Tabella 1. Campioni analizzati e relativo trattamento subito in fase di trasformazione.

campioni	trattamento subito
A	Scalogno macinato con sistema meccanizzato (frantoio motorizzato) e quindi lasciato essiccare al sole ( <i>échalote écrasée séchée</i> ).
B	Scalogno tagliato a fette con l'aiuto di una macchina manuale e quindi fatto essiccare con meccanismo forzato - durata dell'essiccamento 8-10 h ( <i>échalote séchée en tranches</i> - tecnica introdotta dal progetto PVAPD).
C	Scalogno macinato con sistema meccanizzato, impastato a formare delle palline ed essiccato al sole ( <i>échalote écrasée séchée en boules</i> ).
D	Scalogno macinato a mano, impastato a formare delle palline ed essiccato al sole ( <i>échalote écrasée séchée en boules</i> ).
E	Scalogno macinato a mano ed essiccato al sole ( <i>échalote écrasée séchée</i> ).
F	Scalogno fresco, omogeneizzato in N <sub>2</sub> liquido, liofilizzato e congelato a - 20° C.

Tutti i campioni sono stati estratti in triplicato con una miscela al 50% di acetone e acqua (Ou et al., 2002). Di ciascun estratto è stato stimato il Contenuto in Polifenoli Totali (Total Phenolic Content - TPC) per via spettrofotometrica. Il metodo, basato su una reazione colorimetrica di ossido/riduzione, utilizza quale reagente il Folin-Ciocalteu (Pinelo et al., 2004) e la quantità di sostanze fenoliche presenti è espressa come mg di acido gallico equivalente (GAE) per g di sostanza secca. L'attività antiossidante degli estratti (TAC) è stata stimata utilizzando quattro differenti saggi analitici: il TEAC (nel quale è impiegato il radicale cromogeno ABTS<sup>•+</sup>) (Re et al., 1999), l'RSA (nel quale è impiegato il radicale DPPH<sup>•</sup>) (Huang et al., 2005), il FRAP (Aljadi et al., 2004) ed il CUPRAC (Apak et al., 2004) (con l'ausilio rispettivamente del Fe<sup>3+</sup>-TPTZ e del Cu (II)-neocuproine), esprimendo il dato come mmol di Trolox equivalente (mmol TE g<sup>-1</sup> di sostanza secca).

Per verificare possibili differenze statisticamente significative fra le tipologie di prodotto trasformato è stata applicata l'analisi della varianza ad una via (ANOVA). Le medie sono state distinte utilizzando il test di Tukey ( $p \leq 0,05$ ). Inoltre, per verificare possibili associazioni fra i diversi saggi è stata applicata l'analisi della correlazione di Pearson, mentre l'analisi della regressione lineare è stata utilizzata per verificare la corrispondenza fra il TPC ed il TAC stimato con i diversi saggi.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati ottenuti hanno evidenziato differenze statisticamente significative nel contenuto in polifenoli totali delle diverse tipologie di prodotto trasformato (Tab. 2). In particolare, gli estratti ottenuti da scalogni tagliati meccanicamente ed essiccati con sistema forzato (campione B) presentano il valore medio più basso (4.63 mg GAE g<sup>-1</sup>), mentre quelli del campione trattato tradizionalmente con frantumazione manuale e successiva essiccazione al sole (campione E) evidenziano il valore medio più elevato (11,06 mg GAE g<sup>-1</sup>).

Tabella 2. Valori medi del contenuto in polifenoli totali (TPC - mg GAE/g s.s.), della capacità antiossidante (TAC - mmol TE/g s.s.) valutata con quattro diversi test e risultati dell'analisi della varianza di estratti di scalogno essiccato e fresco (n = 3).

campioni	TPC		TEAC		FRAP		RSA		CUPRAC	
	media <sup>1</sup>	$\delta$	media <sup>1</sup>	$\delta$	media <sup>1</sup>	$\delta$	media <sup>1</sup>	$\delta$	media <sup>1</sup>	$\delta$
A	6,83 <sup>ab</sup>	2,73	782,35 <sup>ab</sup>	398,10	118,53 <sup>ab</sup>	67,48	226,84 <sup>b</sup>	95,13	151,36 <sup>ab</sup>	87,07
B	4,63 <sup>a</sup>	0,78	757,31 <sup>ab</sup>	47,78	86,97 <sup>a</sup>	7,34	246,90 <sup>b</sup>	46,30	96,54 <sup>a</sup>	7,46
C	7,95 <sup>ab</sup>	0,87	1361,76 <sup>bc</sup>	110,28	216,78 <sup>b</sup>	6,07	331,98 <sup>b</sup>	9,03	231,58 <sup>b</sup>	7,23
D	6,36 <sup>ab</sup>	2,01	1005,95 <sup>abc</sup>	125,50	128,82 <sup>ab</sup>	17,81	240,33 <sup>b</sup>	39,85	162,56 <sup>ab</sup>	38,48
E	11,06 <sup>b</sup>	2,84	1473,11 <sup>b</sup>	359,31	216,83 <sup>b</sup>	68,96	303,65 <sup>b</sup>	88,98	242,55 <sup>b</sup>	62,78
F	3,53 <sup>a</sup>	0,14	509,47 <sup>a</sup>	19,28	29,08 <sup>a</sup>	2,95	46,61 <sup>a</sup>	6,82	120,10 <sup>ab</sup>	9,22

<sup>1</sup> I valori seguiti dalla stessa lettera non differiscono significativamente per  $p \leq 0,05$ .

Risultato analogo si è avuto per il potere antiossidante. L'analisi della varianza ha evidenziato che tutti i saggi, ad eccezione dell'RSA, sono stati in grado di discriminare le diverse tipologie di prodotto trasformato. Anche per la Capacità Antiossidante Totale i valori medi più bassi si riscontrano nel campione B e quelli più alti nel campione E.

L'analisi della correlazione di Pearson (Tab. 3) ha indicato per tutti i saggi ottimi coefficienti di correlazione con valori di r compresi fra 0,764 e 0,972 ( $p \leq 0,01$ ), un dato prevedibile visto l'analogo meccanismo d'azione che caratterizza tutti i saggi applicati, basato sulla capacità riducente di un potenziale antiossidante attraverso il trasferimento di un singolo elettrone (Prior et. al, 2005). Il saggio che risulta maggiormente correlato con il contenuto

in polifenoli totali è il CUPRAC ( $r^2 = 0,82$ ), seguito dal TEAC e dal FRAP ( $r^2 = 0,76$ ). Ancora una volta è il radicale DPPH<sup>\*</sup> a fornire i risultati meno soddisfacenti con  $r^2 = 0,41$ . Nel campione fresco liofilizzato (campione F) i valori di TPC e TAC sono risultati inferiori rispetto al prodotto trasformato avvicinandosi, soprattutto per il TPC al campione di tipo B.

Tabella 3. Coefficienti di Correlazione di Pearson calcolati fra i diversi saggi utilizzati.

	TPC	TEAC	FRAP	RSA	CUPRAC
TPC	1				
TEAC	0,884**	1			
FRAP	0,881**	0,972**	1		
RSA	0,764**	0,856**	0,878**	1	
CUPRAC	0,916**	0,953**	0,972**	0,845**	1

\*\* La correlazione è significativa al livello 0,01 (2-code).

## CONCLUSIONI

Le tecniche di trasformazione applicate ai campioni di scalogno, finalizzate ad accrescerne la conservazione, hanno avuto un evidente effetto sul potenziale antiossidante dei diversi prodotti trasformati. Una delle tecniche di trasformazione più tradizionali, quella del campione E, ha dato origine ai risultati più rilevanti sia in termini di TPC sia di TAC, al contrario il campione B, sottoposto ad un trattamento più innovativo e probabilmente meno traumatico, presenta valori di TPC e TAC più vicini a quelli del prodotto fresco (campione F). È ipotizzabile quindi che durante le operazioni di trasformazione che prevedono una più aggressiva frantumazione del prodotto seguita da una fase di fermentazione/essiccazione al sole prolungata nel tempo, si vadano a formare composti caratterizzati da comportamento analogo agli antiossidanti naturali in termini di risposta ai saggi colorimetrici applicati, quali potrebbero essere ad es. le melanoidine.

La diversa risposta dei saggi adottati trova conferma nelle molteplici osservazioni raccolte in letteratura. Numerosi autori concordano nell'affermare che non esiste un unico saggio, applicabile ad una ragionevole varietà di composti, capace di riferire in modo preciso della capacità antiossidante totale di matrici assai complesse quali quelle alimentari o biologiche. Tutti i saggi proposti sono universalmente accettati ed applicati e tutti presentano vantaggi e svantaggi legati ai diversi protocolli adottati ed ai substrati trattati. Particolarmente critiche risultano ad es. le tecniche che utilizzano radicali cromogeni quali l'ABTS<sup>++</sup> e il DPPH<sup>\*</sup> i quali posso andare incontro a decolorazione spontanea nel corso dell'analisi, portando così ad una sovrastima dell'attività antiossidante. I risultati ottenuti con il saggio recentemente proposto da Apak e coll. denominato CUPRAC, sembrano