Nadia Mulinacci
Centro Interdipartimentale di Ricerca per la Valorizzazione degli Alimenti (CeRA) e Dipartimento di Neuroscienze, Psicologia, Area del Farmaco e Salute del Bambino (NEUROFARBA)
Università di Firenze
nadia.mulinacci@unifi.it.

IL TRATTAMENTO TERMICO DISTRUGGE I "PHYTOCHEMICALS"?

I trattamenti termici applicati agli alimenti sia in ambito industriale che domestico non sono così deleteri come ci potremmo attendere sulla stabilità dei metaboliti bioattivi, quali carotenoidi, glucosinolati e soprattutto fenoli, e di seguito saranno discussi alcuni esempi particolarmente per questa ultima classe di composti.

Oggi più che nel passato gli alimenti non sono più visti come una semplice fonte di macro-(proteine, lipidi, carboidrati) e micro-(vitamine e minerali) nutrienti ma anche un'interessante fonte di "phytochemicals", cioè metaboliti secondari bioattivi di origine vegetale derivanti dal metabolismo secondario delle piante e noti per le loro numerose attività, *in primis* quella antiossidante. Un gran numero di alimenti oggi sul mercato è sottoposto a trattamenti tecnologici nell'ambito dei quali è spesso presente almeno un trattamento termico. Questo può avvenire sia come semplice processo di essiccamento ma anche mediante passaggi più o meno complessi di riscaldamento in ambienti diversi (mezzi acquosi, oleosi, aria, in assenza di ossigeno...), a temperature e per tempi variabili. In funzione della natura chimica dei componenti questi processi possono comportare delle perdite più o meno consistenti a carico di quelle molecole riconosciute oggi sempre più importanti perché responsabili di effetti protettivi nell'uomo. L'alimento inoltre è per definizione un sistema complesso con struttura e composizione molto variabili e quindi non deve stupire il fatto che la stabilità termica dei "phytochemicals" sia dipendente anche dal contesto, cioè dalla natura del mezzo in cui si trovano ad essere veicolate queste molecole. Quando parliamo di "phytochemicals" solitamente si fa riferimento a classi chimicamente differenti di composti fra cui, i più importanti e quelli maggiormente studiati anche per i loro effetti *in vivo*, sono i carotenoidi, i glucosinolati ed i fenoli o biofenoli. I carotenoidi, particolarmente il beta carotene ed il licopene (Fig. 1), responsabili del rosso pomodoro, e le zeaxantine o carotenoidi ossigenati, fra cui la luteina (oggi nota quale agente protettivo nelle maculopatie dell'occhio) sono una classe di componenti molto lipofili e sensibili alla luce ed all'ossigeno. Tuttavia la loro stabilità al calore risulta solitamente elevata e, nel caso specifico del pomodoro, è oramai consolidato il fatto che la concentrazione di licopene nella salsa di pomodoro sia addirittura maggiore rispetto a quella presente nel pomodoro fresco. Uno degli ultimo lavori in materia ha visto l'applicazione di un disegno sperimentale come quello riassunto in

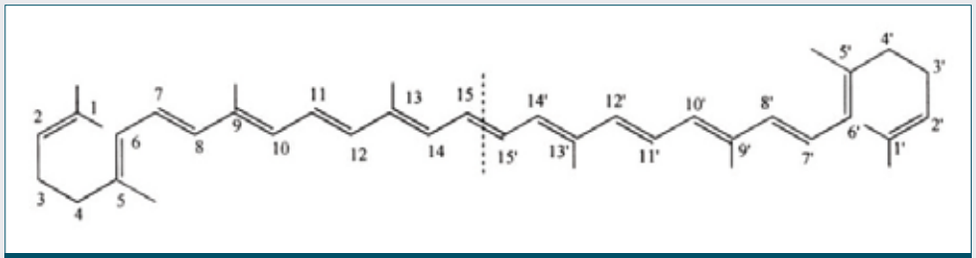


Fig. 1 - Struttura del licopene con le parti terminali della catena in una conformazione simile alla struttura del beta-carotene

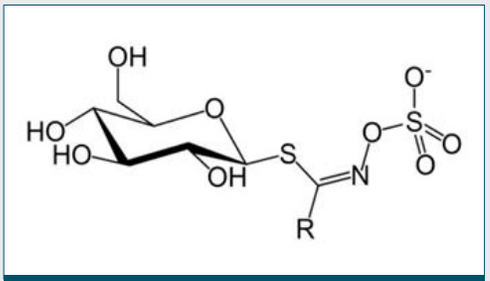


Fig. 3 - Struttura chimica dei glucosinolati

Fig. 2 [1], per valutare gli effetti di alcune fasi del processo industriale di preparazione del pomodoro, il trattamento termico, sulla biodisponibilità o "bioaccessibilità" del licopene. Il processo in generale prevede diversi step a temperature elevate come pure l'aggiunta di ingredienti specifici, di alte pressioni e l'uso delle microonde. Fra i risultati principali ottenuti vi è il fatto che l'aggiunta di olio prima del processo, veicolando meglio il licopene, ne aumenta la biodisponibilità, mentre è poco importante il tipo di grasso aggiunto. Il dato finale interessante è che dopo trattamento del prodotto per 20 min. a 120 °C è stato osservato un marcato incremento della "bioaccessibilità" del licopene misurato attraverso studi *in vitro* idonei a valutarne la digeribilità.

È di pochi mesi fa un lavoro in cui si evidenzia come, in soggetti giovani e sani, l'assunzione quotidiana di salsa di pomodoro ad alto licopene determini una riduzione delle LDL ossidate ed un aumento della capacità antiossidante plasmatica [2].

Piuttosto noti sono anche i "glucosinolati" (Fig. 3), molecole azotate e solforate contenenti un gruppo glucosidico e derivanti dal metabolismo degli amminoacidi. Questi composti sono tipicamente presenti nelle *crucifere*, cioè in molte varietà di cavoli, vegetali presenti largamente non solo nella nostra dieta mediterranea ma anche nelle diete delle popolazioni del Nord Europa. In questi alimenti i glucosinolati

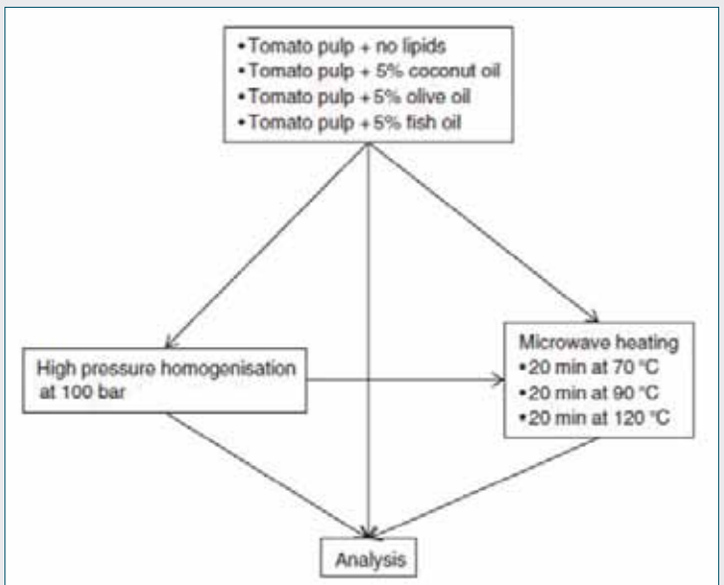


Fig. 2 - Sunto del disegno sperimentale applicato per la trasformazione del pomodoro [1]

rappresentano sicuramente le molecole più importanti in termini di potenzialità salutistiche e sono peculiari di questi alimenti.

Naturalmente la cottura di questi vegetali può avere un grande impatto sui glucosinolati ed in questi anni stanno comparendo diversi lavori sul tema. Uno studio condotto dal gruppo di Spagnolo [3] ha valutato questo effetto sottoponendo alcune brassicacee (*Brassica rapa*) a diversi processi termici. I risultati hanno evidenziato come il trattamento a vapore sia quello ottimale per preservare non solo i glucosinolati ma anche i flavonoidi contenuti nelle foglie. Contrariamente la bollitura convenzionale e la cottura ad alte pressioni determinano effetti negativi simili. Ma l'aspetto interessante è che le maggiori perdite in realtà sono dovute all'effetto di dilavamento dell'acqua di cottura che quindi potrebbe essere utilizzata per aumentare l'assunzione di questi metaboliti nella dieta.

Fra tutti i "phytochemicals", una vasta classe di molecole, sicuramente una fra le più studiate e diffuse nel regno vegetale e nelle piante edibili, sono i fenoli. A questa categoria appartengono numerose sottoclassi e si stima che oggi siano state identificate oltre 8.000 diverse strutture, comprendendo le molecole libere (agliconi) ed i loro derivati variamente glicosilati. In Tab. 1 sono riportati solo alcuni dei fenoli più diffusi e la loro distribuzione negli alimenti. Da qualche anno è accessibile anche un sito web (www.phenol-explorer.eu) che nasce dalle collaborazioni nell'ambito di un progetto europeo e fa riferimento ad oggi ad oltre 1.300 referenze scientifiche dalle quali è

Tab. 1 - Principali classi fenoliche, alcune delle molecole più diffuse e loro presenza in alimenti e materie prime vegetali.

Classi fenoliche	Esempi di molecole	Alimenti
Fenoli semplici	tirosolo, idrossitirosolo	olive, olio extra vergine
Acidi cinnamici	gallico, caffeico, cloro genico, acido cicorico	carciofi, cicoria, patata, radicchio
Secoiridoidi	oleuropeina e suoi derivati	olive, olio extra vergine
Flavonoli	quercetina, rutina, canferolo	frutti vari, cipolla, vegetali a foglia verde
Flavanoni	naringina, esperidina	agrumi in generale
Antociani	cianidina, malvina, keracianina	piccoli frutti, uva, vino, arance rosse, patate pigmentate, radicchio rosso
Isoflavoni	genisteina, daidzeina, biocanina, formononetina	soia, trifoglio
Tannini	punicalagine, procianidine	melograno, vinaccioli

Fig. 4 - A dx: Highland Burgundy Red; a sx: Vitelotte Noire

stato possibile costruire un ampio database sui polifenoli presenti in oltre 400 diversi alimenti.

Visto l'ampio interesse verso queste molecole è lecito chiedersi cosa rimane di questi "nutraceuticals" dopo i trattamenti termici necessari per stabilizzare alimenti che li contengono oppure dopo i normali processi di cottura applicati anche in ambito domestico.

A questo quesito cercherò di rispondere illustrando alcuni dei risultati emersi da studi applicati a diverse matrici, quali frutta, patate a polpa pigmentata ed alcune verdure a foglia verde.

Un interessante lavoro di questi ultimi anni [4] ha valutato per la prima volta cosa accade a procianidine e antocianosidi presenti in "impasti" a base di semi, pellicole e peduncoli di mirtillo e uve rosse, a seguito di processi di essiccamento a tempi (da 8 a 72 ore) e temperature (da 40 a 125 °C) variabili.

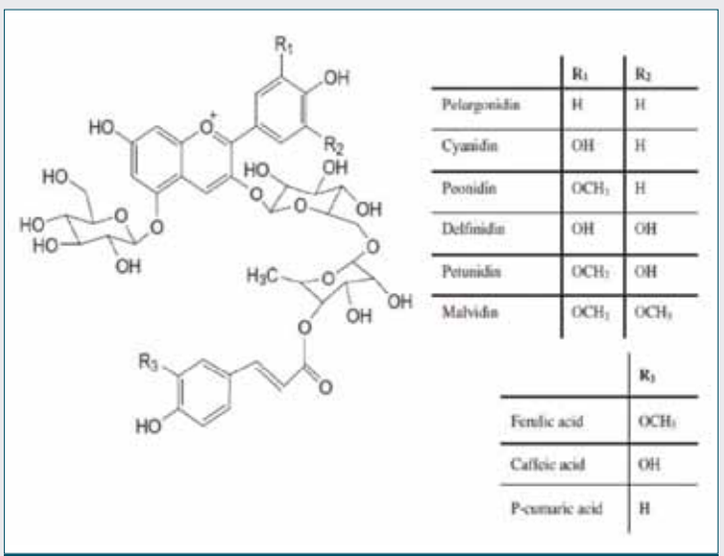
La classe delle procianidine rimane inalterata anche dopo 3 giorni di essiccamento se le temperature non superano i 40 °C, mentre già a 60 °C anche per tempi più brevi si hanno perdite consistenti. In generale è emerso quindi che per ottenere una buona materia prima essiccata, sia da uve che da mirtillo, è necessario evitare un innalzamento delle temperature anche se applicate per tempi brevi (intorno alle 8 ore), mentre si mantiene alta la qualità del prodotto essiccato lavorando sotto i 40 °C.

Un altro esempio è lo studio effettuato sul succo di pompelmo, un prodotto regolarmente consumato da molte popolazioni, per valutare gli effetti sui flavonoidi sia dopo un trattamento termico convenzionale che a seguito di trattamenti con microonde [5]. Questi autori hanno rilevato come per preservare i componenti fenolici del succo, tipicamente naringina, narirutina, quercetina e naringenina, l'utilizzo delle microonde può essere considerato un'alternativa interessante al trattamento termico della pastorizzazione.

Nella nostra dieta quotidiana consumiamo comunemente patate a polpa bianca o giallo chiara ma le popolazioni del Sudamerica tradizionalmente consumano patate pigmentate a polpa rosso-viola.

Questo tubero conosciuto in Europa fin dalla scoperta dell'America, è entrato nell'alimentazione umana solo oltre 200 anni dopo, quando in Francia si scoprì come cucinarlo e renderlo quindi edibile per l'uomo. In altre parole per la patata non abbiamo alternative: il consumo è obbligatorio solo dopo cottura, spesso, quindi, dopo bollitura. Queste patate, di cui in Fig. 4 si riportano due esemplari, sono caratterizzate da un più elevato tenore in fenoli, particolarmente acidi cinnamici e soprattutto antocianine glicosilate ed acilate, a loro volta, con un gruppo cinnamoilico (Fig. 5). In un lavoro del nostro gruppo di ricerca [6] si è dimostrato che questo trattamento termico, applicato alle patate intere ed ancora dotate di buccia, non degrada in alcun modo gli acidi fenolici e riduce solo in misura ridotta (dal 16 al 29%), la concentrazione degli antocianosidi; queste due classi per alcune *cultivar*, come la Highland Burgundy Red, quando sommate arrivano anche ad oltre 2 g/kg nel tubero dopo bollitura e quindi possono essere una fonte interessante di queste molecole nella nostra dieta. L'aspetto interessante, è che questa stabilità pur essendo *cultivar* dipendente è stata confermata anche da altri lavori, in alcuni dei quali addirittura si è misurato un incremento significativo del contenuto totale di antociani nei campioni dopo cottura rispetto ai tuberi freschi [7]. Naturalmente si ottiene un diverso impatto dei vari metodi di cottura considerati sul tenore di questi composti; recentemente, studiando sei diverse *cultivar* a polpa rossa, viola e gialla, è stato osservato come la massima riduzione nel tenore fenolico, ma anche di altri micronutrienti si ha dopo cottura al forno, mentre riduzioni minime si osservano per le patate bollite [8].

In accordo con i lavori precedenti, anche l'attività antiossidante misurata *in vitro* per 14 diverse selezioni di patate a polpa colorata, si riduce significativamente in seguito a trattamenti di cottura, quali microonde e cottura al forno, mentre tali perdite sono ridotte al minimo utilizzando la bollitura, cioè il metodo tradizionalmente più usato anche in ambito domestico. Infine anche in questo studio le selezioni a polpa rossa e viola mostrano ancora una più alta attività antiossidante nel tubero dopo cottura [9].



	R_1	R_2
Pelargonidin	H	H
Cyanidin	OH	H
Peonidin	OCH_3	H
Delfinidin	OH	OH
Petunidin	OCH_3	OH
Malvidin	OCH_3	OCH_3

	R_3
Ferulic acid	OCH_3
Caffeic acid	OH
P-cumaric acid	H

Fig. 5 - Struttura chimica generale degli antocianosidi presenti nelle patate pigmentate

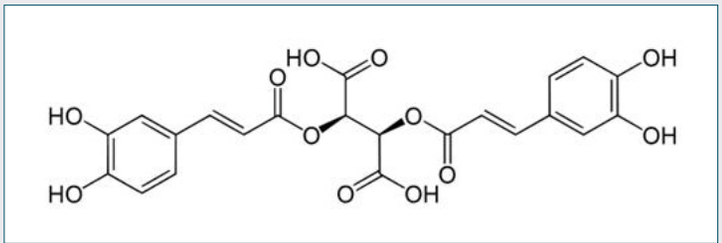


Fig. 6 - Struttura chimica dell'acido cicorico

Durante la cottura, spesso condotta per bollitura, dei vegetali a foglia verde si osserva non tanto una degradazione delle molecole fenoliche ma piuttosto un loro passaggio all'interno del mezzo acquoso, determinando quindi una perdita complessiva nell'alimento.

Questo fenomeno in passato lo abbiamo osservato confrontando le rese in fenoli totali ottenute mediante un'estrazione classica a freddo condotta con etanolo/acqua ed un'estrazione per decozione (bollitura fino a 30 min.) di alcuni campioni di cicoria [10].

La varietà catalogna, tradizionalmente consumata dopo bollitura, ha perso praticamente tutti i costituenti fenolici che tuttavia si ritrovano inalterati nell'acqua di cottura che potrebbe essere utilizzata come fonte ad esempio di acido cicorico (Fig. 6), un derivato dell'acido caffeico noto anche per le sue proprietà antinfiammatorie e di immunomodulatore *in vivo* [11].

Più recentemente risultati simili sono stati ottenuti lavorando anche su alcune piante nigeriane a foglia verde usate dalle popolazioni locali come alimento, ma anche come piante ad uso officinale [12]. In particolare sono state analizzate: *Ocimum gratissimum, Vernonia amygdalina, Corchorus olitorius L. and Manihot utilissima*, dopo applicazione di un blanching (15 min a 100 °C) che riproducesse il trattamento a cui tradizionalmente queste piante sono sottoposte prima del loro consumo. Dall'indagine HPLC/DAD/MS è emersa una notevole riduzione del contenuto fenolico nel vegetale cotto, per tutte le piante eccetto per l'*Ocimum gratissimum* in cui si è avuto addirittura un incremento dei fenoli totali, particolarmente dell'acido rosmarinico, rispetto al campione fresco. Infine vorrei citare il lavoro di un gruppo italiano che ha pubblicato una serie di dati finalizzati a valutare la TAC (Total Antioxidant Capacity) di numerose verdure di uso comune nella nostra dieta dopo cotture di tipo domestico, in particolare bollitura, cottura in padella e frittura per immersione. Esprimendo i dati rispetto al peso secco del vegetale, la bollitura risulta incrementare i valori di TAC particolarmente per patate e carciofi, mentre una generale riduzione si è osservata per le verdure saltate in padella [13].

Di nuovo i dati scientifici evidenziano come la cottura non sempre comporti una perdita di bioattività, in questo caso di azione antiossidante del prodotto, ma addirittura la può incrementare.

Ciò che colpisce leggendo quindi i numerosi lavori che negli anni si sono susseguiti è che l'effetto dei processi termici sui cosiddetti "phytochemicals" non è così deleterio come spesso immaginiamo ma anzi in alcuni casi può addirittura risultare positivo.

Bibliografia

[1] I.J.P. Colle *et al., Food Research International*, 2013, **51**, 32.
[2] I. Abete *et al., Journal of Functional Foods*, 2013, **5**, 28.
[3] M. Francisco *et al., Food Research International*, 2010, **43**, 1455.
[4] R.C. Kanal *et al., Food Research International*, 2010, **43**, 1464.
[5] M. Igual *et al., Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2011, **12**, 153.
[6] N. Mulinacci *et al., J. Agric. Food Chem.*, 2008, **56**, 11830.
[7] J. Lachman *et al., Food Chem.*, 2012, **133**, 1107
[8] J. Lachman *et al., Food Chem.*, 2013, **138**, 1189.
[9] V. Perla *et al. Food Science and Technology*, 2012, **45**, 161
[10] M. Innocenti *et al., J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**, 6497.
[11] K. Kour, S. Bani, *Neuropharmacology*, 2011, **60**, 852
[12] O. Salawu Sule *et al., Natural Product Communications*, 2008, **3**, 2037.
[13] N. Pellegrini *et al., Int. J. Food Sciences and Nutrition*, 2009, **60**, 12.

ABSTRACT

Does the Thermal Treatment Destroy the Phytochemicals?

The thermal treatments commonly applied during the food processing or the domestic cooking are not so detrimental as supposed for the phytochemicals in foods. Several health-promoting bioactive compounds, well known for their antioxidant activity and not only, are carotenoids, glucosinolates and a large numbers of phenolic compounds. Herein some examples are illustrated, particularly on the anthocyanins in flesh pigmented potatoes and other phenolic components in green vegetables.