

Composti salutistici degli ortaggi

Vincenzo Fogliano*

Dipartimento di Scienza degli Alimenti, Università di Napoli “Federico II”, via Università 100, 80055 Portici (NA)

Ricezione: 13 maggio 2009; Accettazione: 9 giugno 2009

Health relevance of vegetable bioactive compounds

Abstract. In this review the health relevance of vegetable bioactive compounds is discussed starting from the nutritional requirements and considering their role in the diet. All scientific evidence highlighted the importance of vegetable for human health and many of them correlated the intake of micronutrient to the reduced occurrence of degenerative diseases. For this reason, and to face the widespread obesity problem, the recommendation of five serving per day of fruit and vegetables (five a day) is perhaps the most diffused campaign of public advertisement carried out by health governmental bodies in Western countries. Different vegetables contain different bioactive compounds and this work aims to give some basic information on their chemistry. A survey on the chemical features of the main families of the vegetables bioactive compounds was given dealing with carotenoids the huge family of flavonoids and phenolic acids and finally the characteristics of glucosinolates and sulphhydrylic compounds were highlighted. In a second part of this work a table was constructed reporting the indications about the occurrence of the different compounds in the vegetables. The table was commented indicating for each vegetables which are the main bioactive compounds. For each product the influence of the various biological, environmental and agricultural factors on the concentration of bioactive compounds was discussed. In particular for tomato a Index of antioxidant nutritional quality (I_{QUAN}) was developed as a tool to guide the breeders during the program of genetic improvement to obtain cultivars with superior nutritional characteristics. Finally, the health relevance of the different vegetables was discussed considering the process variables such as cultivar, cultivation conditions and techniques, domestic cooking. The selection of cultivars having high concentration of carotenoids (e.g.: of tomato and carrot) as well high concentrations of flavonoids (e.g.: onions) is a consolidated trend. Besides, the use of agronomical practices and growing conditions is also diffuse, even though the results are significant only in few cases (e.g.: irrigation water salinity). On the other hand, the adoption of organic production protocols

failed to demonstrate a significant improvement of nutritional quality in most of the cases. Post harvesting process both in the case of fresh minimally processed products and in the case of domestic and industrial thermal cooking do not impair the nutritional quality of the end products. Looking at the overall impact of process on health potential of vegetables the most important threads is the replacement of whole tissue with extracts of bioactive compounds such as those present in integrators and the various phytochemicals preparations.

Key words: Antioxidants, glucosinolates, flavonoids, carotenoids, functional foods.

Introduzione

L'attenzione dell'opinione pubblica e dei nutrizionisti sulle proprietà salutistiche dei prodotti ortofrutticoli è andata aumentando negli ultimi anni. Numerose indagini epidemiologiche hanno evidenziato che un'alimentazione ricca di frutta e verdura è correlata con una ridotta incidenza di numerose patologie croniche diffuse nei Paesi avanzati, in particolare diverse forme di tumore e malattie cardiovascolari (Ness e Powles, 1997). In generale si ritiene che il consumo di vegetali freschi eserciti un ruolo protettivo verso lo sviluppo di tali patologie, principalmente perchè contengono un'elevata quantità di fibra alimentare e diversi metaboliti secondari (composti fitochimici) (Kaur e Kapoor, 2001). Molti di questi fitochimici funzionano come agenti antiossidanti, ma, come vedremo in questo lavoro, le funzioni benefiche si esercitano anche a basse concentrazioni, alle quali è ragionevole pensare che questi composti stimolino delle attività enzimatiche endogene o agiscano a livello ormonale.

La presenza di composti salutistici rappresenta sempre più uno degli elementi su cui si basa la qualità dei prodotti ortofrutticoli. La questione appare tuttavia assai complessa se si considera la rilevante articolazione che caratterizza il comparto ortofrutticolo dal punto di vista colturale, genetico, merceologico, pedoclimatico, agronomico e tecnico. È proprio in rapporto a tale quadro, facendo prevalentemente riferimento agli ortaggi, che si pone questa rassegna nella quale

* fogliano@unina.it

dopo una descrizione delle caratteristiche chimiche delle principali famiglie di composti bioattivi vengono descritti i composti caratterizzanti ciascun ortaggio e le variabili di processo che possono influenzare la loro presenza nel prodotto finito.

Il ruolo dei composti attivi degli ortaggi

Alla luce delle evidenze scientifiche disponibili, le società scientifiche e gli organismi governativi preposti concordemente promuovono campagne per aumentare il consumo di frutta e verdura (Salvini, 1997). La questione è divenuta una priorità assoluta anche in considerazione dell'epidemia di sovrappeso e obesità, che si somma alle patologie croniche che frutta e verdura possono prevenire. Ovviamente il quotidiano consumo di vegetali è una delle raccomandazioni delle linee guida per una sana alimentazione (INRAN, Linee guida per una sana alimentazione italiana, edizione 2003), e le cinque porzioni di frutta a verdura al giorno sono probabilmente la raccomandazione dietetica più diffusa in tutti i paesi occidentali. Viene da tutti sottolineato che la raccomandazione delle 5 porzioni va inserita nel concetto più ampio di dieta intesa come stile di vita, per cui l'attività fisica e la moderazione nel consumo di grassi e zuccheri semplici si devono accompagnare alla presenza quotidiana sulle nostre tavole di vegetali. Tuttavia, nonostante le campagne di sensibilizzazione, il consumo di verdure per una serie di concause non riesce ad aumentare, ma trovano sempre più spazio integratori e preparati a base di fitochimici, la cui efficacia è messa fortemente in dubbio da molti addetti del settore.

Molti dei fitochimici di frutta e verdura hanno una funzione antiossidante. Si può definire "antiossidante" una qualsiasi sostanza in grado di ritardare o prevenire l'ossidazione di un substrato e che sia presente in quantità di gran lunga meno elevate rispetto al substrato stesso. Gli antiossidanti possono essere distinti in due categorie:

- antiossidanti primari, che reagiscono con i radicali lipidici convertendoli in prodotti più stabili;
- antiossidanti secondari, che agiscono sullo stadio di iniziazione della reazione a catena con diversi meccanismi di azione.

Un antiossidante primario può donare rapidamente un atomo di H ad un radicale lipidico, convertendosi in un radicale stabile o in prodotti non radicalici; gli antiossidanti secondari possono operare in vario modo, ad esempio legando ioni metallici, sequestrando l'ossigeno, decomponendo gli idroperossidi e formando specie non radicaliche, assorbendo radiazioni UV, disattivando l'ossigeno singoletto.

Il potenziale ruolo benefico delle molecole antiossidanti è immediatamente comprensibile se consideriamo che il nostro organismo è continuamente esposto all'aggressione di specie chimiche altamente reattive, prodotte dal metabolismo intermedio dell'ossigeno e note come radicali liberi, capaci di danneggiare cellule e tessuti. Una parte di tali sostanze è prodotta durante i normali cicli metabolici, mentre un'altra è in relazione con lo stile di vita (fumo, stress) o il frutto di diverse patologie. I radicali liberi diventano estremamente pericolosi quando la loro produzione è superiore alla capacità di eliminazione da parte dei sistemi di difesa naturali. Per contrastare le azioni dannose dei radicali liberi, l'organismo umano ha sviluppato un sistema di difesa molto articolato che utilizza enzimi endogeni e numerose sostanze con attività antiossidante che provengono in maniera diretta o indiretta dall'alimentazione.

Accanto all'azione fondamentale svolta dagli enzimi ad attività antiossidante, quali la superossido dismutasi, la catalasi e la glutatione perossidasi, diversi composti sono in grado di interagire con le specie reattive dell'ossigeno e di svolgere un effetto regolatore: tra questi si possono ricordare in particolare le vitamine C ed E, l'acido urico, il selenio, l'acido alfa-lipoico, i carotenoidi e tutti i composti fenolici tra cui primeggiano i flavonoidi.

Per prevenire le reazioni di ossidazione è importante disporre di diverse molecole con potenziale riducente diverso o comunque in grado di prevenire l'ossidazione con diversi meccanismi. Per questo la presenza della maggiore varietà possibile di molecole antiossidanti assicura la migliore protezione nei vari tessuti, nei diversi organelli della cellula e nella protezione di diversi substrati ossidabili quali DNA, proteine e lipidi.

Le principali famiglie di composti bioattivi

Carotenoidi

I carotenoidi costituiscono una famiglia di pigmenti gialli, arancioni e rossi che si trovano nei tessuti vegetali di frutta e ortaggi a cui conferiscono una tipica colorazione. Dal punto di vista chimico sono composti polienici appartenenti alla famiglia dei tetraterpeni e derivano dalla condensazione testa-coda di più unità isopreniche. La presenza di doppi legami coniugati consente loro di accettare facilmente elettroni e funzionare quindi da spazzini di radicali liberi.

I carotenoidi prendono parte alla catena di trasporto dell'energia durante la fotosintesi, mentre negli organismi non fotosintetici hanno un ruolo importante come antiossidanti.

Appartengono a questa famiglia sia i caroteni, formati solo da carbonio e idrogeno, che le xantofille, contenenti anche ossigeno. Spesso i carotenoidi si trovano in forma esterificata. I doppi legami presenti in un carotenoide possono essere in forma *cis* o *trans*; in realtà, in natura si ritrovano in forma *all trans*, che è la più stabile. Dal punto di vista nutrizionale è importante distinguere tra i carotenoidi che sono precursori della vitamina A (principalmente il beta carotene) e quelli non vitaminici. I principali caroteni sono licopene e beta carotene, mentre tra le xantofille ricordiamo la luteina e la zeaxantina.

Flavonoidi

I flavonoidi sono una vastissima famiglia di composti polifenolici a basso peso molecolare (ne sono descritti più di quattromila); la maggior parte di essi è disposta nello strato più esterno dei tessuti vegetali (Clifford, 1999). Lo scheletro di base di un flavonoide presenta due anelli aromatici legati da una catena di tre atomi di carbonio. Quest'ultima può formare un anello eterociclico condensato con uno dei due anelli aromatici, ottenendo così una struttura costituita da tre anelli, indicati convenzionalmente con le lettere A, B, C. L'anello benzenico A è condensato con quello eterociclico C, che in posizione 2 lega come sostituente l'anello B (nucleo flavonoide).

Sono suddivisi in flavoni, flavonoli, antocianine, catechine e flavononi a seconda della struttura dell'anello eterociclico. Si trovano spesso in forma glicosilata (ad esempio la quercetina è presente nella sua forma monoglicosilata e si chiama rutina). Quantitativamente sono di grande importanza i polimeri dei flavonoidi, soprattutto delle catechine. Polimeri flavonoidi sono anche i tannini. Le ortive, insieme ad alcuni frutti, rappresentano le principali fonti alimentari di flavonoidi.

Esistono diverse teorie relative al ruolo svolto dai flavonoidi nelle piante; tra le più accreditate ci sono quella di protezione contro i raggi UV-B e di difesa da attacchi patogeni. Poiché anche i flavonoidi giocano un ruolo attivo nei processi fotosintetici, la loro quantità è influenzata dalla esposizione alla luce. In particolare essa aumenta con l'aumentare della luminosità e, soprattutto, della radiazione UV-B. Il potere antiossidante dei flavonoidi è legato alla loro struttura ed in particolare alla presenza di numerosi gruppi ossidrilici sugli anelli benzenici. Come altri polifenoli, possono cedere l'atomo di idrogeno ad altri substrati funzionando in questo modo da potenti antiossidanti

Vitamine C ed E

Frutta e verdura sono la fonte primaria di vitamina

C o acido ascorbico, una molecola idrosolubile che svolge nell'organismo molteplici funzioni. Essendo un potente riducente, la vitamina C esercita una forte azione antiossidante, reagendo rapidamente con i radicali liberi in diverse reazioni, ossidandosi ad acido deidroascorbico. Insieme al glutatione, l'acido ascorbico è un'importante riserva di potere riducente e viene in una certa misura accumulato dall'organismo. Quantità eccessive, tuttavia, vengono immediatamente eliminate per cui è importante assumere la vitamina C in modo continuo con la dieta

La vitamina E è invece la principale vitamina con struttura lipofila. Per questo essa è indispensabile per la protezione delle membrane cellulari e delle altre strutture lipidiche subcellulari. Con questo termine vengono indicate 8 molecole con strutture correlate appartenenti alla famiglia dei tocoferoli e tocotrienoli dotati della stessa attività:

- i tocotrienoli (α , β , γ e δ , in un primo tempo detti vitamina T),
 - i tocoferoli (α , β , γ e δ);
- tra queste la molecola biologicamente più importante è l'alfa tocoferolo.

La vitamina E mostra una discreta attività antiossidante, grazie alla sua capacità di bloccare la perossidazione lipidica. Questa proprietà è dovuta alla sua trasformazione in un composto radicalico stabile, rigenerato successivamente dall'intervento della vitamina C e del glutatione.

Glucosinolati

I glucosinolati sono metaboliti caratteristici delle piante della famiglia delle Crocifere. Spesso sono presenti in concentrazione elevatissima, fino all'1% sul peso secco in alcuni tessuti o addirittura al 10% in alcuni semi. Sono stati identificati circa 120 tipi di glucosinolati che sono dei β -D-tioglicosidi N-idrossisolfati. In pratica la molecola dei glucosinolati consiste di due parti: un comune glicone e un aglicone variabile.

La presenza di un gruppo solfato nella molecola conferisce proprietà fortemente acide ai glucosinolati; per questo non risultano volatili.

I glucosinolati sono accompagnati nelle cellule delle piante da un enzima, la mirosinasi, una beta-tioglicosidasi, che è responsabile della conversione dei glucosinolati a isotiocianati. I glucosinolati sono localizzati a livello cellulare all'interno dei vacuoli, mentre la mirosinasi si trova nei corpi mirosinici, situati all'esterno dei vacuoli. All'interno dei vacuoli, insieme ai glucosinolati si trova anche l'acido ascorbico che è un attivatore della mirosinasi. La mirosinasi è quindi, normalmente isolata dai glucosinolati ed è

rilasciata quando le piante vengono danneggiate dai predatori o comunque quando la pianta viene cucinata o masticata.

Solo quando la parete della pianta viene rotta, glucosinolati e mirosinasi interagiscono, portando alla liberazione del D-glucosio, dello ione solfato e di un aglicone instabile, che si riarrangia spontaneamente a formare gli isotiocianati. La struttura chimica del prodotto risultante dipende quindi dalla struttura della catena laterale e dalle condizioni di reazione.

L'importanza di questa reazione di conversione dei glucosinolati ad isotiocianati è dovuta al fatto che la potenziale attività biologica chemioprotettiva è svolta proprio dagli isotiocianati e non dai glucosinolati. I prodotti di idrolisi derivanti dall'azione della mirosinasi possono avere anche effetti indesiderati, dovuti all'odore forte e al sapore amaro da essi rilasciato, ma che in effetti caratterizzano i vegetali appartenenti alla famiglia delle Crocifere.

Quindi quando si parla del potenziale biologico dei glucosinolati presenti nelle Crocifere è necessario indagare, non solo sul profilo dei glucosinolati, ma soprattutto su quello dei loro prodotti di idrolisi.

I composti più rilevanti dei principali ortaggi

In tabella 1 sono evidenziati per ciascun ortaggio il composto bioattivo caratterizzante e gli altri composti bioattivi presenti.

Il pomodoro è di gran lunga l'ortaggio più studiato per le sue caratteristiche nutrizionali e salutistiche. Questo sia per le sue peculiari caratteristiche nutrizionali che per l'elevato consumo giornaliero in tutto il mondo come prodotto fresco e trasformato. Ad esempio, il pomodoro rappresenta una delle principali fonti di vitamine (la seconda fonte di vitamina C in Italia dopo l'arancia) e di vitamina A, sottoforma di precursore β -carotene. Il contenuto di provitamina A è relativamente basso se paragonato a quello di ortaggi come spinaci o carote, tuttavia, come detto precedentemente, l'elevato consumo di pomodoro fa sì che tale apporto assuma una rilevanza non secondaria.

Per quanto riguarda la vitamina C, la ritroviamo nei frutti maturi quasi esclusivamente come acido ascorbico, in quantità variabile da 15 a 30 mg/100g di pomodoro fresco. L'acido ascorbico si trova all'equilibrio con l'acido deidroascorbico, presente dall'1 al 5%. La vitamina C è presente in maggior quantità nei frutti piccoli ed è concentrata soprattutto nella polpa molto vicino alla buccia. A differenza della vitamina A, che non subisce sostanziali cambiamenti anche se sottoposta a trattamenti termici prolungati, la vitamina C può subire perdite di entità considerevole sia per

le elevate temperature, sia per i processi tecnologici.

I carotenoidi, ed in particolare il licopene, sono senza dubbio i composti bioattivi che più di ogni altro caratterizzano il pomodoro (Lenucci *et al.*, 2004). La concentrazione di licopene varia tra gli 0,1 e i 20 mg per 100 g di prodotto ed è in prima istanza funzione del grado di maturazione. Frutti ben maturi hanno una concentrazione di licopene 10-20 volte superiori dello stesso frutto allo stadio dell'invasatura (Raffo *et al.*, 2004). Altro fattore decisivo è quello della cultivar: in genere i ciliegini hanno concentrazioni più alte delle altre cultivar; inoltre esistono degli ibridi cosiddetti "ad alta pigmentazione" che hanno concentrazioni di licopene molto elevate. Un effetto interessante è anche quello della salinità delle acque di irrigazione che porta ad un aumento della concentrazione di carotenoidi che però diventa meno evidente se si considera la quantità sul peso secco invece che sul peso fresco.

Per le considerazioni nutrizionali è importante ricordare che nel mondo oltre l'80% del consumo deriva da prodotti trasformati come succo di pomodoro, puree, ketchup e salse in cui il licopene è presente in quantità molto significative.

Di recente l'attenzione dei ricercatori si è rivolta anche ad alcuni dei costituenti minori del pomodoro dotati di attività antiossidante, ovvero i flavonoidi (Martinez-Valverde *et al.*, 2002). I flavonoidi sono presenti nel pomodoro in quantità oscillanti tra 1 e 10 mg per 100 g di prodotto fresco. La quercetina è presente quasi esclusivamente in forma coniugata e la rutina è il suo principale glucoside. Il 98% della rutina si trova nella buccia esterna, mentre solo l'1% è presente nei semi e nella polpa. Inoltre, si è visto che in molte piante la quantità di flavonoidi sintetizzata è influenzata dalla esposizione delle bacche alla luce: in particolare essa aumenta con l'aumentare della luminosità (Giuntini *et al.*, 2006). In un recente lavoro, Frusciante *et al.* (2007) hanno elaborato un indice della qualità nutrizionale antiossidante (I_{QUAN}) che può indirizzare breeders e selezionatori nei programmi di miglioramento del pomodoro volti ad ottenere delle cultivar con caratteristiche nutrizionali superiori (Bai e Lindhout 2007).

Il componente bioattivo più noto della melanzana è la nasunina, una particolare antocianina che conferisce il colore viola al pericarpo; la sua concentrazione è strettamente correlata al colore e dipende dalle varietà. Molti studi hanno attribuito alla nasunina diverse attività benefiche correlate alla sua elevata attività antiossidante, anche se il maggior contributo all'attività antiossidante della melanzana è dato dall'acido clorogenico (Tateyama *et al.*, 2006). Il rapporto tra fenoli presenti e attività delle polifenolo ossidasi

Tab. 1 - Principali composti bioattivi presenti negli ortaggi.
 Tab. 1 - Main bioactive compounds in vegetables.

Ortaggio	Principali composti bioattivi	Altri composti bioattivi	Bibliografia
Pomodoro	Carotenoidi (Licopene)	Flavonoidi (Rutina e naringenina)	Leonardi <i>et al.</i> , 2000; Frusciante <i>et al.</i> , 2007
Melanzana	Antociani (nasunina)	Acido clorogenico	Tateyama <i>et al.</i> , 2006
Peperone	Acido ascorbico	Quercetina e luteolina carotenoidi (colore) Capsaicina (varietà piccanti)	Deepa <i>et al.</i> , 2006
Carciofo	Polifenoli (Acidi di caffeoil chinici, cinarina)	Carotenoidi (luteina)	Ferracane <i>et al.</i> , 2008
Lattuga	Flavonoidi (quercetina e kamferolo)	Acidi fenolici, acido ascorbico	Pernice <i>et al.</i> , 2007
Spinacio	Flavonoidi (spinacetina, patuletina)	Luteina, acido ascorbico	Guidi <i>et al.</i> , 2009
Melone	Beta carotene	Acido folico e acido ascorbico	Lester <i>et al.</i> , 2008
Cavolo broccolo	Glucosinolati (rafanine, brassicine napine)	Luteina acidi fenolici, acido ascorbico	Barbieri <i>et al.</i> , 2008
Aglio	Composti sulfidrilici (allina, allucina)	flavonoidi	Arnault and Auger, 2006
Cipolla	Flavonoidi (quercetina kamferolo e isoramnetina)	Antociani (varietà rosse)	Hertog <i>et al.</i> , 1993; Gennaro <i>et al.</i> , 2002
Asparago	Flavonoidi (quercetina kamferolo e isoramnetina)	Acidi fenolici	Fuentes-Alventosa <i>et al.</i> , 2008
Finocchio	Flavonoidi (quercetina e derivati)	Acidi clorogenici e dicaffeoil chinici	Faudale <i>et al.</i> , 2008
Zucchina	Carotenoidi (luteina)	Acido ascorbico Acidi fenolici	Miglio <i>et al.</i> , 2008
Carota	Carotenoidi (alfa e beta carotene)	Falcarinolo, acido ascorbico, acido clorogenico	Miglio <i>et al.</i> , 2008; Hansen <i>et al.</i> , 2003

(PPO) determina la tendenza all'imbrunimento della melanzana, che è uno dei principali fattori che determinano la qualità commerciale di questo ortaggio.

I peperoni sono ricchissimi di vitamina C (una porzione di 100 g di prodotto crudo contiene circa la dose giornaliera raccomandata per questo micronutriente). Il loro colore dipende dalla presenza di carotenoidi; si tratta principalmente di beta carotene, ma anche alcune particolari xantofille come capsantina, capsorubina e criptocapsina, che sono tipiche di questa specie e che sono potenti spazzini di radicali liberi (radical scavengers). I peperoni contengono anche diversi flavonoidi derivati di quercetina e luteolina mentre nelle varietà piccanti troviamo i derivati della capsaicina, per i quali un'abbondante letteratura riporta potenziali attività benefiche nella prevenzione di patologie cardiovascolari e di tumori (Aggarwal *et al.*, 2008).

Il carciofo (*Cynara scolimus* L.) è noto per i benefici effetti sulla salute umana che sono stati correlati al suo marcato potere antiossidante. Altri studi condotti, sia in vivo che in vitro, hanno mostrato anche attività antibatterica, anti-HIV, epatoprotettiva e coleretica, e la capacità di inibire la biosintesi del colesterolo. Il carciofo è una fonte molto ricca di composti polifenolici e, in particolare, di acidi mono- e dicaffeoilchinici e di flavonoidi. I principali composti fenolici presenti

sono l'acido clorogenico (acido 5-o-caffeoilchinico) ed alcuni acidi dicaffeoilchinici, tra cui l'acido 1,3-dicaffeoilchinico (cynarina). In quantità minore abbiamo alcuni flavonoidi quali la narirutina, l'apigenina 7-rutinoside, la luteolina 7-rutinoside e la luteolina 7-o-glucopiranoside (cynaroside). In particolare, la narirutina e l'apigenina 7-rutinoside sono stati rinvenuti unicamente nei capolini. La presenza di tali composti fenolici è maggiore nella frazione edibile, rappresentata dalle brattee interne e dal ricettacolo, rispetto alla frazione non edibile, costituita dalle brattee esterne del carciofo. Il carciofo è anche una fonte non trascurabile di carotenoidi ed in particolare di luteina che è presente in concentrazione di 1-10 mg per 100 g di peso fresco della parte edibile. I trattamenti termici aumentano molto la bioaccessibilità degli acidi dicaffeoilchinici provocando anche la neoformazione di alcuni loro derivati (Ferracane *et al.*, 2008)

Nella lattuga l'acido clorogenico e gli altri acidi fenolici sono accompagnati da diversi flavonoidi, derivati di kamferolo e quercetina. La concentrazione di flavonoidi e antiossidanti in genere è più bassa nelle varietà bianche (tipo iceberg). La conservazione come prodotto di IV gamma causa la diminuzione dell'acido ascorbico ma lascia sostanzialmente inalterata la componente fenolica.

Gli spinaci sono uno degli ortaggi con la più alta capacità antiossidante legata alla presenza di elevate quantità di acido ascorbico insieme a diversi flavonoidi presenti in alcune varietà a concentrazioni molto elevate. I principali flavonoidi dello spinacio sono patuletina, spinacetina e jaceidina si tratta di flavoni con particolare pathway di idrosilazione e mutilazione. Anche gli spinaci potrebbero essere proposti come prodotto di IV gamma essendo particolarmente resistenti al taglio e alla conservazione.

Il melone e l'anguria sono noti per la elevata concentrazione di zuccheri e sali minerali. Per quanto riguarda i fitochimici di rilevanza salutistica sono importanti soprattutto per l'apporto di carotenoidi: beta carotene e licopene, rispettivamente nel caso del melone e dell'anguria. Entrambi hanno una buona quantità di vitamina C e il melone contiene anche importanti quantità di acido folico.

Dal punto di vista dell'abbondanza dei fitochimici di interesse salutistico cavoli e broccoli sono tra gli ortaggi più interessanti in assoluto (Podsędek, 2007). Innanzitutto per il contenuto di glucosinolati, composti peculiari di questi ortaggi. Ogni varietà presenta un profilo di glucosinolati caratteristico, che può essere influenzato da svariati parametri agronomici (Holst *et al.*, 2004). Sfortunatamente i glucosinolati sono poco resistenti ai trattamenti di cottura. Solo con una blanda cottura al vapore si riesce a preservarli, mentre la lessatura ne degrada oltre il 50% (Glyszczyńska-Świgło *et al.*, 2006). Cavoli e broccoli sono anche una ricchissima fonte di flavonoidi (presenti come derivati di quercetina e kampferolo) e di acidi fenolici, soprattutto clorogenico. Infine, essi contengono buone quantità di carotenoidi quali luteina e beta carotene.

Numerosi studi epidemiologici sulle maggiori fonti di antiossidanti hanno sottolineato l'importanza della cipolla sia per la presenza di composti specifici contenenti zolfo che per gli elevati livelli di flavonoli, ed in particolare di derivati glucosilati della quercetina e del kampferolo, il cui contenuto è maggiore nelle cipolle pigmentate (gialle e rosse) rispetto a quelle bianche. Nelle varietà rosse sono state identificate anche alcune antocianine, tra cui la peonidina 3-arabinoside, la peonidina 3-glucoside, la cianidina 3-laminariobioside e la cianidina 3-glucoside, con i loro relativi derivati malonilati. Inoltre, è stata rilevata anche la presenza di derivati della delphinidina e della petunidina. Molti dei risultati riportati in letteratura sono relativi all'intero bulbo di cipolla e non alla sola frazione edibile, nella quale di solito molti strati ricchi in flavonoidi sono stati rimossi. In particolare, è stato dimostrato che, dopo pelatura, il contenuto totale di quercetina 4'-glucoside si riduce del 21%, men-

tre quello delle antocianine di ben il 73% (Gennaro *et al.*, 2002).

L'attività biologica dell'aglio è stata attribuita sia alle sue proprietà antiossidanti che alla presenza di composti volatili contenenti zolfo, il cui contenuto nei tessuti può dipendere dalle condizioni ambientali o dalla frazione di pianta presa in considerazione. Recenti studi hanno attribuito all'aglio effetti benefici sulla salute umana e, in particolare, sono state evidenziate le sue proprietà antibatteriche, antifungine e anti-parassitarie. I composti organosolforati dell'aglio hanno la capacità di inibire la perossidazione lipidica e possiedono attività antiossidanti e antiradicaliche. L'allicina, che è il principale componente biologicamente attivo, viene prodotta durante la rottura delle cellule dal precursore allina per l'azione dell'enzima allinasi.

L'asparago è caratterizzato da una grande quantità e varietà di flavonoidi: si tratta principalmente di derivati della quercetina del kampferolo e dell'isoramnetina. Le quantità sono enormemente influenzate dalla varietà, e gli asparagi selvatici sono molto più ricchi di flavonoidi rispetto a quelli coltivati.

La composizione polifenolica del finocchio è stata recentemente descritta da Feudale *et al.*, (2008). Tra i flavonoidi, insieme ad alcuni derivati della quercetina troviamo l'eriodictiolo, mentre come acidi fenolici il finocchio è ricco di acido clorogenico e di acidi dicaffeoilchinici (gli stessi del carciofo).

Le zucchine sono molto poco studiate per il contenuto di fitochimici, in quanto posseggono pochi flavonoidi. D'altra parte esse producono rilevanti quantità di carotenoidi, soprattutto luteina, acidi fenolici e tanto acido ascorbico.

Infine le carote sono considerate l'ortaggio salutistico per eccellenza, grazie all'elevato contenuto di carotene, che nelle carote è presente sia in forma alfa che beta. Come già detto per il licopene del pomodoro la cottura aumenta la biodisponibilità di questo composto. Accanto al carotene troviamo acido ascorbico ed acido clorogenico. Recentemente, nelle carote è stato descritto un composto poliacetilenico, il falcariolo, che mostra diverse attività biologiche per la sua capacità di interagire con diversi *pathways* enzimatici (Hansen *et al.*, 2003).

Valore salutistico degli ortaggi in funzione di alcune varianti di processo

Gli alimenti funzionali sono prodotti trasformati sviluppati dall'industria alimentare con lo scopo specifico di esercitare un effetto fisiologico positivo sul consumatore (Vitaglione e Fogliano 2004). In questo

senso i prodotti ortofrutticoli, pur avendo naturalmente questa caratteristica, non rientrerebbero nella definizione di alimento funzionale. Tuttavia è chiaro che fare leva sulle caratteristiche salutistiche del prodotto è di questi tempi un fattore troppo importante per non essere utilizzato anche per la produzione primaria. Per la promozione degli ortaggi come prodotti “funzionali” si è provato a fare leva su una serie di variabili del processo produttivo e di trasformazione che vengono di seguito elencate.

Cultivar ad alto contenuto di molecole bioattive

La presenza di composti fitochimici ad attività biologica è fortemente legata alla varietà delle diverse cultivar (George *et al.*, 2004). Molti programmi di miglioramento genetico che mirano ad aumentare la concentrazione di composti bioattivi sono stati condotti negli ultimi anni ed altri sono in corso (Ho, 2005). Alcuni dei prodotti ottenuti sono già presenti sul mercato, come i pomodori ad alto contenuto di licopene e flavonoidi, le carote ricche di beta carotene e le cipolle ricche in quercetina. In questo senso, oltre al miglioramento genetico classico, un ruolo importantissimo lo può avere l'ingegneria genetica. Anche se al momento il consumatore Europeo non è ancora disponibile ad acquistare prodotti OGM, la possibilità di ottenere varietà geneticamente modificate in grado anche di fornire composti bioattivi che non sono naturalmente presenti in quella specie (ad esempio il pomodoro con resveratrolo) resta una prospettiva affascinante e con enormi potenzialità salutistiche e commerciali.

Pratiche agronomiche per aumentare la concentrazione di molecole bioattive

Le modalità di coltivazione giocano un ruolo non secondario sulla concentrazione di metaboliti bioattivi negli ortaggi (Dumas *et al.*, 2003, Hazra *et al.*, 1999). Anche in questo caso gli studi più dettagliati sono stati effettuati sul pomodoro. È stato dimostrato da diversi autori che l'utilizzo di acqua a moderato contenuto salino aumenta la concentrazione di carotenoidi (De Pascale *et al.*, 2003), mentre la concimazione azotata non ha un ruolo rilevante. La presenza dei glucosinolati nei broccoli è anche fortemente influenzata dalla somministrazione di zolfo (De Pascale *et al.*, 2007). Con le colture fuori suolo è possibile modulare in maniera accurata la concentrazione dei vari micronutrienti e questa possibilità sta promuovendo nuovi studi in questo senso. Recentemente, un caso di grande successo commerciale si è osservato sulla patata arricchita con selenio mediante concimazione fogliare. Un simile approccio è stato condotto con lo iodio sem-

pre su patata, mentre la somministrazione di selenio a piante di pomodoro non si è rivelata sufficientemente efficace.

Coltivazione con metodo biologico

Sforzi molto consistenti sono stati fatti negli ultimi 15 anni per verificare l'ipotesi che le pratiche di coltivazione biologica producano degli ortaggi con una più alta concentrazione di composti bioattivi. Il rationale per questi studi è che non utilizzando prodotti per la difesa delle piante queste innalzano le loro difese naturali, il che significherebbe sostanzialmente aumentare la concentrazione di composti fenolici e di altri fitochimici biologicamente attivi.

Purtroppo, nonostante alcuni studi riscontrino su alcune specie delle significative differenze tra prodotto biologico e convenzionale (per esempio in termini di attività antiossidante totale), nella grande maggioranza dei casi non è stato possibile osservare alcuna differenza e comunque non si tratta di pratiche che conducano in modo sistematico ad una sostanziale differenziazione della qualità delle produzioni.

Le operazioni post-raccolta: IV gamma e cotture

È opinione comune che il valore salutistico degli ortaggi crudi sia molto o in parte perso con le pratiche di conservazione, cottura e trattamento industriale (Bernhardt *et al.*, 2006). Questa convinzione è legata soprattutto alla lability di alcune vitamine ed in particolare modo della vitamina C. Secondo questa scuola di pensiero l'ortaggio più salutistico sarebbe quello mangiato crudo immediatamente dopo la raccolta.

Se però andiamo ad analizzare gli altri fitochimici di cui abbiamo parlato in questo lavoro la recente letteratura scientifica riporta dati diversi, in alcuni casi completamente opposti (Kalt, 2005).

Innanzitutto la conservazione del prodotto fresco, sia intero che dopo trattamenti di “minimal processing” come accade nei prodotti di IV gamma, non determina una sostanziale perdita di composti fitochimici (Degl'Innocenti *et al.*, 2007). I dati sperimentali sia su lattuga (Pernice *et al.*, 2006) che su spinacio (Bottino *et al.*, 2009) ci indicano che a parte il decremento della vitamina C la concentrazione dei polifenoli resta costante e in alcuni casi aumenta in modo significativo.

Per quanto riguarda l'effetto della cottura giova ricordare che il fattore più importante che determina la valenza salutistica del prodotto orticolo non è tanto la concentrazione assoluta di composti bioattivi presente nei tessuti, ma la loro effettiva disponibilità una volta che l'ortaggio venga consumato. Sia i flavonoidi che i carotenoidi si trovano fortemente associati a pro-

teine ed altre macromolecole che ne limitano fortemente l'estraibilità e quindi l'assorbimento. I trattamenti di cottura possono indebolire queste interazioni rendendo questi fitochimici maggiormente accessibili (aumento della bioaccessibilità) e quindi meglio assorbibili a livello della mucosa intestinale (aumento della biodisponibilità) (Aman *et al.*, 2005). In questa ottica la massima funzionalità di un ortaggio si raggiunge individuando le modalità di cottura che minimizzano la degradazione termica, ma aumentino la bioaccessibilità (Tonucci, *et al.*, 1995). Alcuni recenti lavori hanno dimostrato su carote, broccoli e zucchine (Miglio *et al.*, 2008) e su carciofo (Ferracane *et al.*, 2008) che la cottura a vapore è quasi sempre la scelta migliore mentre nelle condizioni la frittura si osserva una maggiore degradazione termica delle molecole bioattive

Il prodotto intero "contro" estratti e pillole

Quando si voglia promuovere il consumo degli ortaggi puntando sul loro valore salutistico è opportuno ricordare che si entra automaticamente in competizione con chi fa di questo aspetto l'unica motivazione d'acquisto, ovvero l'industria degli integratori alimentari. Negli ultimi anni vengono commercializzati moltissimi di questi "fitoterapici" che fanno largo uso di ortaggi come materia prima per la produzione di pillole, bustine e tavolette. In questi prodotti sono contenuti estratti, concentrati, frazioni di diversi ortaggi, ma anche ortaggi interi liofilizzati o essiccati.

L'opinione comune dei nutrizionisti è che questi prodotti siano in larga parte completamente inutili ed in alcuni casi potrebbero rivelarsi dannosi per il rischio di sovradosaggio di alcune componenti come la Vitamina A (Sandstrom *et al.*, 1994). Tuttavia, come riportato nel paragrafo precedente, sarebbe importante ricordare e sfruttare ai fini commerciali che l'ortaggio intero, cotto in modo appropriato, rappresenta il modo migliore per rendere effettivamente fruibili i composti bioattivi da parte del nostro organismo.

Infine, un ruolo importante lo potrebbe giocare la cosiddetta fibra antiossidante degli ortaggi. Parte dei componenti bioattivi degli ortaggi si trovano covalentemente legati alla fibra alimentare e quindi potrebbero essere trasportati fino al colon esercitando la loro protezione antiossidante lungo tutto il tratto gastrointestinale. Questo concetto, che è stato postulato per la fibra dei cereali (Vitaglione *et al.*, 2008), può essere trasferito anche agli ortaggi marcando così una sostanziale differenza tra il prodotto intero e i suoi "estratti funzionali".

Riassunto

In questa rassegna viene discussa l'importanza dei composti salutistici degli ortaggi considerando il loro ruolo nella dieta e le necessità nutrizionali. Dopo una descrizione delle caratteristiche chimiche delle principali famiglie di composti bioattivi vengono descritti i composti bioattivi caratterizzanti ciascun ortaggio e come le variabili di processo che possono influenzare la loro presenza nel prodotto finito

Parole chiave: Antiossidanti, glucosinolati, flavonoidi, carotenoidi, alimenti funzionali.

Bibliografia

- AGGARWAL B.B., KUNNUMAKKARA A.B., HARIKUMAR K.B., THARAKAN S.T., SUNG B., ANAND P., 2008. *Potential of spice-derived phytochemicals for cancer prevention*. *Planta Med.* 74: 1560-1569.
- AMAN R., SCHIEBER A., CARLE R., 2005. *Effects of heating and illumination on trans-cis isomerization and degradation of β -carotene and lutein in isolated spinach chloroplast*. *J. Agric. Food Chem.* 53: 9512-9518.
- ARNAULT I., AUGER J., 2006. *Seleno-compounds in garlic and onion*. *J Chrom A*, 1112: 23-30.
- BAI Y., LINDHOUT P., 2007. *Domestication and breeding of tomatoes: what have we gained and what can we gain in the future?* *Annals of Botany* 100: 1085-1094.
- BARBIERI G., PERNICE R., MAGGIO A., DE PASCALE S., FOGLIANO V., 2008. *Glucosinolates profile of Brassica rapa L. subsp. Sylvestris L. Janch. var. esculenta Hort.* *Food Chemistry*.
- BERNHARDT S., SCHLICH E., 2006 *Impact of different cooking methods on food quality: Retention of lipophilic vitamins in fresh and frozen vegetables*. *J. Food Eng.* 77: 327-333.
- BOTTINO A., DEGL'INNOCENTI E., GUIDI L., GRAZIANI G., FOGLIANO V., 2009. *Bioactive Compounds during Storage of Fresh-Cut Spinach: The Role of Endogenous Ascorbic Acid in the Improvement of Product Quality*. *J. Agric. Food Chem* 57: 2925-2931.
- CLIFFORD M.N., 1999 *Chlorogenic acids and other cinnamates-nature, occurrence and dietary burden*. *J. Sci. Food Agric.* 79: 362-372.
- DEGL'INNOCENTI E., PARDOSSI A., TOGNONI F., GUIDI L., 2007. *Physiological basis of sensitivity browning in 'lettuce', 'escarole' and 'rocket salad' when stored as fresh-cut products*. *Food Chem.* 104: 209-215.
- DE PASCALE S., MAGGIO A., PERNICE R., FOGLIANO V., BARBIERI G., 2007. *Sulphur fertilization may improve the nutritional value of Brassica rapa L. subsp. Sylvestris*. *Eur. J. Agronomy* 26: 418-424.
- DE PASCALE S., MAGGIO A., FOGLIANO V., AMBROSINO P., RITIENI A., 2001 *Irrigation with saline water improves carotenoids content and antioxidant activity of tomato*. *J. Hort. Sci. Biotech.* 7: 447-453.
- DUMAS Y., DADOMO M., DI LUCCA G., GROLIER P., 2003. *Effects of environmental factors and agricultural techniques on antioxidant content of tomatoes*. *J. Sci. Food Agric.* 83: 369-382.
- FAUDALE M., VILADOMAT F., BASTIDA J., POLI F., CODINA C., 2008. *Antioxidant activity and phenolic composition of wild, edible, and medicinal fennel from different Mediterranean countries*. *J Agric Food Chem* 56: 1912-1920.

- FERRACANE R., PELLEGRINI N., VISCONTI A., GRAZIANI G., CHIAVARO E., MIGLIO C., FOGLIANO V., 2008. *Effects of different cooking methods on antioxidant profile, antioxidant capacity and physical characteristics of artichoke*. J. Agric. Food Chem. 56: 8601-8608.
- FRUSCIANTE L., CARLI P., ERCOLANO M.R., PERNICE R., DI MATTEO A., FOGLIANO V., PELLEGRINI N., 2007. *Antioxidant nutritional quality of tomatoes*. Mol Nutr Food Res, 51: 609-17.
- GENNARO L., LEONARDI C., ESPOSITO F., SALUCCI M., MAIANI G., QUAGLIA G.B., FOGLIANO V., 2002. *Flavonoids and carbohydrates content in tropea red onions: effects of home-like peeling and storage*. J Agric Food Chem 50: 1904-1910.
- GEORGE B., KAUR C., KHURDIYA D.S., KAPOOR H.C., 2004. *Antioxidants in tomato (Lycopersicon esculentum) as a function of genotype*. Food Chem. 84: 45-51.
- GIUNTINI D., GRAZIANI G., LERCARI B., FOGLIANO V., SOLDATINI A., RANIERI A., 2005. *Changes in carotenoid and ascorbic acid contents in fruits of different tomato genotypes related to depletion of UVB radiation*. J. Agric. Food Chem. 53: 3174-3181.
- GLYSZCZYŃSKA-ŚWIGŁO A., CISKA E., PAWLAK-LEMANSKA K., CHMIELEWSKI J., BORKOWSKI T., TYRAKOWSKA B., 2006. *Changes in the content of health promoting compounds and antioxidant activity of broccoli after domestic processing*. Food Add. Cont. 23: 1088-1098.
- HANSEN S.L., PURUP S., CHRISTENSEN L.P., 2003. *Bioactivity of falcarinol and the influence of processing and storage on its content in carrots (Daucus carota L.)*. J. Sci. Food Agr. 83: 1010-1017.
- HAZRA P., SOM M.G., 1999. *Technology for vegetable production and improvement*. Naya Prokash, Kolkata: 291-318
- HO L.C., 1999. *The physiological basis for improving tomato fruit quality*. Acta Hort. 487: 33-40.
- HOLST B., WILLIAMSON G., 2004. *A critical review of the bioavailability of glucosinolates and related compounds*. Nat. Prod. Rep. 21: 425-447.
- KALT W., 2005. *Effects of production and processing factors on major fruit and vegetable antioxidants*. J. Food Sci. 70: R11-R19.
- KAUR C., KAPOOR H.C., 2001. *Antioxidants in fruits and vegetables - The millennium's health*. Int. J. Food Sci. Tech. 36: 703-725.
- LENUCCI M.S., CADINU D., TAURINO M., PIRO G., D'ALESSANDRO G., 2006. *Antioxidant composition in cherry and high-pigment tomato cultivars*. J. Agric. Food Chem. 54: 2606-2613.
- LEONARDI C., AMBROSINO P., ESPOSITO F., FOGLIANO V., 2000. *Antioxidative Activity and Carotenoid and Tomatine Contents in Different Typologies of Fresh Consumption Tomatoes*. J. Agric. Food Chem. 48: 4723-4727.
- MARTÍNEZ-VALVERDE I., PERIAGO M.J., PROVAN G., CHESSON A., 2002. *Phenolic compounds, lycopene and antioxidant activity in commercial varieties of tomato*. J. Sci. Food Agric. 82: 323-330.
- MIGLIO C., CHIAVARO E., VISCONTI A., FOGLIANO V., PELLEGRINI N., 2008. *Effects of different cooking methods on nutritional and physicochemical characteristics of selected vegetables*. J Agric Food Chem. 56: 139-147.
- NESS A.R., POWLES J.W., 1997. *Fruit and vegetables and cardiovascular disease: a review*. Int. J. Epidemiol. 26: 1-13.
- PERNICE R., SCUDERI D., NAPOLITANO A., FOGLIANO V., LEONARDI C., 2007. *Polyphenol composition and qualitative characteristics of fresh-cut lettuce in relation to cultivar, mulching and storage*. J. Hort. Science Biotech. 82: 420-427.
- PODSĘDEK, A., 2007. *Natural antioxidants and antioxidant capacity of Brassica vegetables: a review*. L.W.T. 40: 1-11.
- RAFFO A., LEONARDI C., FOGLIANO V., AMBROSINO P., SALUCCI M., GENNARO L., BUGIANESI R., GIUFFRIDA F., QUAGLIA G., 2002. *Nutritional Value of Cherry Tomatoes (Lycopersicon esculentum cv. Naomi F1) Harvested at Different Ripening Stages*. J. Agric. Food Chem. 50: 6550-6556.
- RAFFO A., LA MALFA G., FOGLIANO V., MAIANI G., QUAGLIA G., 2006. *Seasonal variations in antioxidant components of cherry tomatoes (Lycopersicon esculentum cv. Naomi F1)*. J Food Comp Anal 19: 11-19.
- SANDSTROM B., ASTRUP A.V., DYERBERG J., HOLMER G., 1994. *The effect on health of dietary antioxidants and antioxidant supplements*. Ugeskr. Laeger 156: 7675-7679.
- SALVINI S., 1997. *A food composition database for epidemiological studies in Italy*. Cancer Lett. 114: 299-300.
- SCALFI L., FOGLIANO V., PENTANGELO A., GRAZIANI G., GIORDANO I., RITIENI A., 2000. *Antioxidant activity and general fruit characteristics in different ecotypes of Corbarini small tomatoes*. J. Agric. Food Chem. 48: 1363-1366.
- TATEYAMA C., IGARASHI K., 2006. *Anthocyanin and chlorogenic acid contents of some selected eggplant (Solanum melongena L.) cultivars, and the radical scavenging activities of their extracts*. J. Japan Soc. Food Sci. Tech. 53: 218-224.
- TONUCCI L.H., HOLDEN J.M., BEECHER G.R., KHACHIK F., DAVIS C.S., MULOKOZI G., 1995. *Carotenoid content of thermally processed tomato-based food products*. J. Agric. Food Chem. 43: 579-586.
- VITAGLIONE P., FOGLIANO V., 2005. *Functional foods planning and development*. Mol. Nutr. Food Res. 49: 256-262.
- VITAGLIONE P., NAPOLITANO A., FOGLIANO V., 2008. *Cereal dietary fibre as natural functional ingredient to deliver phenolic compounds into the gut*. Trends Food Sci. Tech. 19: 451-463.