



FACOLTÀ DI AGRARIA, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agroalimentari

(AGR/15)

CORSO DI DOTTORATO DI RICERCA

Biotechnologie degli Alimenti - XX CICLO

TITOLO TESI DI DOTTORATO DI RICERCA

***EFFETTO DEI SISTEMI DI CONSERVAZIONE SULLA
QUALITA' DELLE NOCCIOLE (CORYLUS AVELLANA L.)***

COORDINATORE:

Prof. Marco Esti

DOTTORANDO:

Alessio Fardelli

TUTOR:

Prof.ssa Diana De Santis

Ringraziamenti

Il mio ringraziamento più grande v' alla Prof.ssa Diana De Santis che, oltre al prezioso ed impagabile aiuto scientifico datomi durante questi tre anni di Dottorato, si è dimostrata un' amica, sempre disponibile e presente.

Grazie anche al Prof. Mauro Moresi, per avermi sopportato e supportato in questi anni.

Ringrazio la Stelliferi & Itavex per aver finanziato questa borsa di Dottorato.

INDICE

	pag.
1 Introduzione	1
1.1 Caratteri botanici	2
1.2 Produzioni mondiali	4
1.3 Produzioni italiane	6
1.4 La coltivazione del nocciolo nel viterbese	8
1.5 Composizione chimica e caratteristiche nutrizionali delle nocciole	9
1.6 Utilizzazione delle nocciole	11
1.7 Parametri qualitativi della nocciola	12
1.8 Tostatura delle nocciole	14
1.9 Caratteristiche dei lipidi vegetali	16
 2 Materiali e metodi	 23
2.1 Scopo della tesi	24
2.2 Materiali	25
2.3 Metodi	27
2.3.1 Analisi del profilo aromatico-SPME	27
2.3.2 Polifenoli totali	35
2.3.3 Analisi sensoriale	36
2.3.4 Acidità e Perossidi	36

3 Risultati e discussione	38
3.1 Acidità e perossidi	39
3.2 Markers aromatici	57
3.2.1 Individuazione dei markers	57
3.2.2 Esanale durante la sperimentazione 2007	61
3.3 Analisi sensoriale	76
3.4 Polifenoli totali	92
3.4.1 Curva di calibrazione dei polifenoli	93
3.4.2 Polifenoli durante la sperimentazione 2007	95
3.4.3 Polifenoli durante l'accrescimento del seme	105
4 Discussione e conclusioni	108
4.1 Discussione	109
4.2 Conclusioni	119
5 Bibliografia	121

Effetto dei sistemi di conservazione sulla qualità delle nocciole (*Corylus avellana* L.)

Questa tesi di Dottorato riguarda lo studio degli effetti di diversi sistemi di conservazione sulla qualità delle nocciole ed in particolare sulla evoluzione di composti aromatici derivanti dall'ossidazione dei grassi.

Durante la prima fase del Dottorato sono stati individuati i marker aromatici legati con lo stato conservativo delle nocciole, quindi sono state applicate diverse condizioni di conservazione per valutare sia l'efficacia del marker individuato sia il sistema di conservazione in grado di mantenere al meglio le caratteristiche qualitative del prodotto. Dalle informazioni ottenute in letteratura e dalle prove effettuate è stato scelto come marker dello stato conservativo delle nocciole l'aldeide esanale.

L'esanale ha mostrato di avere una maggior sensibilità ai fenomeni ossidativi rispetto alle analisi tradizionali con le quali si valuta lo stato conservativo delle nocciole.

La conservazione in ambiente refrigerato, in contenitori multistrato flussati con azoto e quindi chiusi sottovuoto (rNV) è quella che ha mostrato la maggior protezione dai fenomeni ossidativi durante i 9 mesi di conservazione .

Parole chiave: nocciole; SPME; conservazione

Effect of storage conditions on hazelnuts (*Corylus avellana* L.) quality

Abstract

This PhD thesis was directed to assess the effect of various storage conditions on global hazelnut quality, with particular emphasis to the evolution of the aromatic compounds derived from fat oxidation.

During the first stage of the PhD, a few aromatic markers linked to hazelnut fat oxidation, were identified and used to assess the hazelnut quality.

A series of preliminary tests as a function of the storage conditions, the hexanal as to be chosen as the most sensitive marker of fat oxidation.

Chill storage of hazelnut in 1-Mg multilayer bags, previously flushed with nitrogen to remove all the air and under-vacuum closed (rNV), appeared to the best system to

minimise oxidative processes and limit the loss in sensory quality and phenolic compounds of the hazelnuts.

Key words: Hazelnuts; SPME; storage.

INTRODUZIONE

1.1 CARATTERISTICHE BOTANICHE E CICLO DI FRUTTIFICAZIONE

Il nocciolo appartiene all'ordine *Fagales*, famiglia *Corylaceae*, genere *Corylus*. Le specie più importanti sono *Corylus avellana* (nocciolo comune), *Corylus maxima* e *Corylus colurna* (nocciolo turco).

La pianta ha portamento cespuglioso (figura 1.1), corteccia liscia e compatta, foglie di colore verde scuro (figura 1.2), ovoidali, con margine seghettato e pagina inferiore pubescente.



Figura 1.1.1

Le gemme, sia da legno che miste, si formano all'ascella fogliare: dalle gemme a legno si formano i germogli destinati alla produzione del solo legno; le gemme miste si differenziano da quelle a legno per la presenza di un ciuffo di stili rosso scuri che emerge dalle perule in dicembre-febbraio; nello stesso periodo si ha la massima emissione di polline dagli ameti.



Figura 1.1.2



Figura 1.1.3

L'apparato radicale si estende nei primi 50 cm di terreno, anche se a seconda dei diversi tipi di terreno può raggiungere diverse profondità (Tombesi, 1985).

Il nocciolo è una specie monoica diclina; l'induzione a fiore e la differenziazione degli organi florali si hanno a partire da maggio-giugno.

1- Introduzione

I fiori maschili (7-10 unità) sono riuniti in infiorescenze a spiga denominate ameti e si trovano per lo più all'ascella delle foglie e dei germogli, isolati o in gruppi di 2-10 (Tombesi A., 1985). Le infiorescenze maschili si formano per prime: nel corso dell'estate si ha la differenziazione degli ameti, con la formazione di stami ed antere nel cui interno si formano i granuli pollinici.

I fiori femminili, che si formano a partire dalle gemme miste, sono costituiti da pistilli che emergono dalle gemme in inverno.

Dopo la fecondazione si ha la formazione dell'embrione e dei cotiledoni e i frutti (figura 3) cominciano un attivo sviluppo e dopo circa un mese raggiungono le dimensioni finali, anche se i tessuti si presentano ancora ricchi di acqua: infatti il seme aumenta il peso tra fine luglio e la raccolta.

Quindi in un primo momento (dalla fecondazione fino alla 4-5° settimana) il frutto si accresce di dimensioni, poi consolida la struttura e la consistenza del guscio (dalla 5° alla 12° settimana) ed infine si sviluppa il seme (dalla 14° settimana fino alla fine dell'accrescimento). Le cultivar di nocciolo sono quasi tutte autosterili, per cui si rende



necessaria la consociazione con varietà impollinatrici nella porzione di circa un impollinatore ogni dieci piante. L'impollinatore va messo sopravento rispetto ai venti dominanti invernali (impollinazione anemofila). Naturalmente risulta molto importante la scelta della cultivar impollinatrice, che dovrà avere un periodo di fioritura compatibile con il periodo di ricettività degli organi florali femminili della varietà principale.

1.2 PRODUZIONI MONDIALI

Il nocciolo (*Corylus avellana* L.) è una pianta originaria dell'area del mediterraneo e della penisola Balcanica, diffusosi poi in tutta Europa e nel nord America.

Solo a partire dal XIX secolo la coltivazione del nocciolo assume in Italia carattere intensivo, in risposta ad una crescente domanda di nocciole da parte dell'industria dolciaria (Biondi P., 1992).

La produzione mondiale di nocciole, pur essendo di scarsa importanza rispetto alle produzioni agricole in generale, occupa una posizione di riguardo nell'ambito della produzione mondiale di frutta in guscio.

Il nocciolo presenta una spiccata caratterizzazione territoriale: è coltivato, infatti, in pochi paesi ed all'interno di questi in aree altamente specializzate, dove la coltivazione del nocciolo ha via via preso il posto di altre colture meno remunerative.

Negli ultimi venti anni i paesi produttori di nocciole sono rimasti sempre gli stessi, anche se si registra tra il 1984 ed il 2004 un aumento consistente delle superfici coltivate da 416000 a 490000 ettari circa.

Nello stesso arco temporale l'incremento delle produzioni è stato ancora più rilevante raggiungendo circa il 58% di aumento complessivo (INEA, 2005), dovuto anche al miglioramento delle tecniche colturali.

Le produzioni di nocciole sono molto variabili ma comunque il maggior produttore mondiale (tabelle 1.2.1-1.2.3) è la Turchia con 661000 tonnellate di nocciole in guscio prodotte nel 2006 (circa il 70% della produzione mondiale) su 400000 Ha, con una resa di 1650 kg/Ha in guscio (www.faostat.org).

La Turchia rappresenta un punto di riferimento nella produzione e nell'esportazione di nocciole sgusciate: in Turchia la produzione è spesso condotta da piccole aziende, in piccoli appezzamenti e spesso senza alcun tipo di intervento colturale (INEA, 2005).

La produzione e la superficie investita a nocciole sono aumentate molto (del 74% e del 13% rispettivamente) in Turchia nel ventennio 1984-2004.

Secondo produttore mondiale è l'Italia con 142109 tonnellate prodotte nel 2006 su poco più di 68000 Ha con una resa di circa 2000 kg/Ha

1- Introduzione

Altri paesi buoni produttori sono gli USA (in particolare l'Oregon) e la Spagna, piccole produzioni, ma in crescita negli ultimi anni, si hanno anche in Georgia, Azerbaijan e Serbia.

anno	2001	2002	2003	2004	2005	2006
ITALIA	119480	119458	86828	143356	87879	142109
TURCHIA	625000	600000	490000	350000	530000	661000
USA	44910	17690	31750	34466	25396	41000
SPAGNA	26711	26552	14343	26919	23027	25000

Tabella 1.2.1: Produzioni mondiali di nocciole dal 2001 al 2006 (tonnellate)
(www.faostat.org)

anno	2001	2002	2003	2004	2005	2006
GEORGIA	8000	8000	8000	8430	8689	9000
ITALIA	68419	68742	68113	67506	67743	68233
SPAGNA	22534	22397	21583	20590	20343	20000
TURCHIA	345448	350296	368357	368485	387879	400000
AZERBAIJAN	17328	17646	17812	17971	18228	17379
USA	11736	11817	11331	11502	11462	11462

Tabella 1.2.2: Superfici coltivate a noccioli (Ha) nel periodo 2001-2006
(www.faostat.org)

anno	2001	2002	2003	2004	2005	2006
GEORGIA	1421	1737	1852	987	1886	1888
ITALIA	1710	1737	1222	2123	1297	2082
SPAGNA	1185	1185	581	1307	1131	1250
TURCHIA	1809	1712	1303	949	1366	1652
AZERBAIJAN	920	913	1116	305	1535	1416
USA	3826	1497	3034	2996	2215	3577

Tabella 1.2.3: Resa (kg/Ha) di nocciole in guscio nel periodo 2001-2006
(www.faostat.org)

1.3 PRODUZIONI ITALIANE

Il carattere principale della corilicoltura italiana è la forte concentrazione territoriale: in Italia le nocciole vengono prodotte in sole quattro regioni: Campania, Lazio, Piemonte e Sicilia, nelle quali è concentrato il 98% della produzione nazionale. Inoltre la produzione in queste regioni è concentrata in 5-6 province.

La nocciola è uno dei prodotti agricoli di maggior importanza per l'economia viterbese: infatti nella nostra provincia nel 2002 sono stati prodotti circa 335000 quintali di nocciole in guscio (27,3 % della produzione italiana e circa il 4-5% della produzione mondiale) su 19000 Ha, con una resa media di 17,63 q/Ha (www.ismea.it).

In Campania (prima regione produttrice di nocciole in Italia con il 44% della produzione nazionale) la produzione nel 2002 è stata di 539000 quintali su 25000 ha e con una resa di 21,56 q/ha.

La produzione campana è localizzata principalmente nelle province di Avellino e di Napoli, piccole produzioni si hanno nelle provincia di Salerno.

Sicilia e Piemonte sono i terzi produttori italiani con 155000 quintali per ciascuna regione (12,6% della produzione nazionale).

La Sicilia ha una resa molto bassa di soli 10,33 q/ha e quindi la superficie investita a nocciolo è di ben 15000 ha, localizzati soprattutto in provincia di Messina.

In Piemonte la resa è più alta che in Sicilia: infatti la superficie a nocciolo è di solo 8000 ha, con una resa di 19,37 q/ha. La coltivazione delle nocciole in Piemonte è diffusa in 800 comuni localizzati soprattutto in provincia di Cuneo e di Asti.

In Italia, inoltre, ci sono due varietà di nocciole a marchio IGP (Indicazione Geografica Protetta): la Tonda delle Langhe (piemontese) e la Tonda di Giffoni (campana) ed una, la Tonda Gentile Romana (viterbese), che è in attesa del marchio DOP (Denominazione di Origine Protetta).

Tabella 1.3.1: Superfici e produzioni delle nocciole nelle maggiori zone di produzione italiane nel 2002

Zone di produzione	Produzioni (quintali)	Superfici (ettari)	Rese (quintali/ettaro)
Viterbo	335.000	19.000	17,63
Campania	539.000	25.000	21,56
Piemonte	155.000	8.000	19,37
Sicilia	155.000	15.000	10,33
Totale Italia	1.225.000	69.573	17,60

Fonte: www.ismea.it

1.4 LA COLTIVAZIONE DEL NOCCIOLO NEL VITERBESE

La coltura del nocciolo nell'area delle colline interne del viterbese ha rappresentato negli ultimi trenta anni la principale fonte di reddito dell'economia agricola della zona.

In questo periodo la coricoltura ha conosciuto una notevole espansione sostituendo in tali aree vecchi castagneti e vigneti, ormai non in grado di assicurare una agricoltura remunerativa.

Questa espansione ha avuto origine dai comuni che costituiscono il cuore del Monti Cimini quali Caprarola, Ronciglione, Carbognano e Vignanello per poi estendersi ai comuni limitrofi (Capranica, Sutri, Canepina, Blera, Bassano, Vasanello, Vetralla, Fabbrica di Roma e altri).

L'estensione dei terreni coltivati a nocciolo è passata dai 2000 Ha del dopoguerra agli attuali 20000 Ha; durante questo periodo di forte espansione del nocciolo è andata via via scomparendo la coltivazione promiscua con olivo e vite e la coltivazione del nocciolo nella provincia di Viterbo è ormai totalmente specializzata.

L'aumento delle superfici coltivate e la specializzazione delle coltivazioni ha di conseguenza portato ad un aumento sia delle produzioni totali che delle rese ad ettaro, dovute anche ad una sempre più precisa tecnica di allevamento che ha consentito negli anni di ottenere un prodotto di maggior qualità.

La varietà di nocciola maggiormente coltivata nella provincia Viterbese è la Tonda Gentile Romana, che rappresenta più del 90% della produzione locale.

1.5 COMPOSIZIONE CHIMICA E CARATTERISTICHE NUTRIZIONALI DELLE NOCCIOLE

Le nocciole, come tutta la frutta secca, sono un alimento altamente energetico e molto ricco in grassi, in particolare di grassi monoinsaturi e quindi sono una fonte di sostanze grasse di buona qualità per la salute.

La composizione percentuale in acidi grassi mostra un elevato contenuto in acidi grassi insaturi, in particolare l'acido oleico risulta essere il più elevato con valori compresi tra il 71 e l'83% degli acidi grassi totali (tabella 5-6).

La composizione dei principali costituenti chimici delle nocciole sono indicate in tabella 1.5.1:

Valore energetico e componenti principali	
Calorie	672 kcal
Proteine	12,7-17,5 g/100g
Lipidi	55-69,9 g/100g
carboidrati	15,9 g/100g
fibre	1,8-6,2 g/100g

Tabella 1.5.1: caratteristiche nutrizionali delle nocciole

Per quanto riguarda i costituenti minori, questi risultano essere molto variabili ed influenzati da molteplici fattori come ad esempio la varietà, origine geografica, periodo di raccolta, pratiche agricole (fertilizzazioni e irrigazioni) (Gargano, 1982; Bonvehi, 1993; Parcerisa, 1993a,b,1995; Garcia, 1994).

Le nocciole contengono, comunque, una buona quantità di vitamina E (tabella 1.5.2) e di polifenoli, che hanno un grande potere antiossidante e sono in grado di abbassare i livelli di colesterolo LDL, il cosiddetto “colesterolo cattivo”, e trigliceridi.

Effetto benefico sul colesterolo lo possiede anche il β -sitosterolo, di cui le nocciole sono ricche.

Oltre alla vitamina E, le nocciole mostrano buoni quantitativi di vitamine del gruppo B (niacina e tiamina), in particolare le nocciole sono ricche della vitamina B₆ il cui contenuto è compreso tra i 0,55 e 0,88 mg/100g (Richardson, 1997).

1- Introduzione

Il valore nutritivo delle nocciole è inoltre aumentato dalla presenza significativa di oligoelementi (ferro, rame, zinco e selenio) e altri composti minerali quali potassio, calcio, fosforo e magnesio.

Alcuni studi hanno avanzato l'ipotesi di un effetto benefico delle nocciole sulla salute umana.

Vitamine e minerali	mg/100g di seme
Vitamina B1	0,33-0,61
Vitamina B2	0,12
Vitamina B6	0,24-0,60
Vitamina E	19,5-28
Calcio	188-195
Ferro	3,39
Magnesio	285-296
Fosforo	312-323
Potassio	462-655
Zinco	2,4-3,0

Tabella 1.5.2: vitamine e minerali nelle nocciole

In particolare il contenuto in antiossidanti e la composizione in acidi grassi determinerebbero effetti positivi sulla mobilitazione del colesterolo (diminuendo i livelli di LDL ed aumentando i quantitativi di HDL).

L'elevato contenuto di tocoferoli (vitamina E) e β -sitosterolo ha effetto anche sul controllo di alcune tipologie di tumori (colon, prostata e seno) (Richardson, 1997).

Composizione dei lipidi (%)	
Palmitico (16:0)	5.2-6.3
Palmitoleico (16:1)	0-0.5
Stearico (18:0)	1.7-2.6
Oleico (18:1)	71.3-84.8
Linoleico (18:2)	6.5-21.4
Linoleico (18:3)	0.07-0.2
Arachico (20:1)	0.11-0.19

1.6 UTILIZZAZIONE DELLE NOCCIOLE

Il consumo delle nocciole tal quali è piuttosto limitato e rappresenta circa il 10% della produzione totale, il restante 90% è destinato all'industria alimentare.

Nell'utilizzazione industriale la nocciola viene usata come prodotto base per la fabbricazione di diversi formulati dolciari, a causa del delicato sapore che si lega molto bene con il cioccolato.

L'utilizzazione della nocciola può avvenire sotto diverse forme, a seconda della tipologia di prodotto che si vuole ottenere:

- Intera: nelle praline, nei torroni e nelle tavolette di cioccolato;
- Granella: per i ripieni di snack, torroni, cioccolato e per le coperture di dolci e gelati;
- Pasta di nocciole: per l'ottenimento di creme a base di cioccolato e per gelati.

In queste preparazioni la nocciola si unisce molto bene con zucchero, uova, latte ed in particolare con il cacao. L'unione del cacao con le nocciole dà origine ad una tipologia particolare di cioccolato, il cioccolato gianduia, particolarmente gradito ai consumatori.

Il particolare apprezzamento da parte del consumatore del cioccolato gianduia ha per molti anni indirizzato l'industria dolciaria verso la produzione non più di cioccolato di puro cacao, ma di cioccolato con quantità variabili di nocciole o pasta di nocciole che consente di mitigare il forte aroma tipico del cacao, che viene così raddolcito.

Il restante 10% delle nocciole è destinato al consumo diretto come frutta secca in guscio e come nocciole tostate.

Sono stati proposti, in passato, anche degli utilizzi alternativi delle nocciole: in particolare l'utilizzazione della nocciola per l'estrazione di olio di alta qualità. Infatti l'olio di nocciole estratto per pressione potrebbe essere utilizzato dall'industria dolciaria in sostituzione di altri oli vegetali di bassa qualità (olio di palma, colza...) attualmente usati nelle preparazioni dolciarie. Inoltre la farina di nocciole, residuo dell'estrazione, potrebbe essere utilizzata dall'industria dolciaria per la formulazione di prodotti "light" a basso tenore calorico.

1.7 PARAMETRI QUALITATIVI DELLA NOCCIOLA

I requisiti merceologici sui quali viene valutata la nocciola da parte dell'industria di trasformazione sono:

- **Forma:** per l'utilizzazione industriale la forma sferoidale è quella più adatta per la produzione delle praline, tavolette di cioccolato, torroni, ecc. Le nocciole di forma allungata sono preferite per il consumo diretto oppure, insieme a quelle con seme non uniforme e alle nocciole frantumate, sono utilizzate per la produzione delle granelle e della pasta di nocciola.
- **Resa alla sgusciatura:** rappresenta il rapporto tra il peso dei semi e quello delle nocciole intere. È molto importante perché è il parametro di valutazione commerciale delle nocciole infatti il prezzo al coltivatore viene stabilito per "punto resa". La resa alla sgusciatura può essere variabile e dipendere oltre che dalla cultivar, anche dagli andamenti stagionali, comunque il valore è compreso tra il 38 ed il 50%.
- **Umidità:** il contenuto in acqua delle nocciole è un parametro molto importante per garantire una corretta conservazione del prodotto. L'umidità delle nocciole sgusciate deve essere per legge inferiore al 6%.
- **Calibro:** per l'industria di trasformazione è molto importante avere un prodotto uniforme, ecco quindi che diventa molto importante avere le nocciole suddivise in diversi calibri. Le classi di separazione principali sono: meno di 11 mm, 11-13 mm, 13-15 mm ed altre i 15 mm. I calibri intermedi 11-13 e 13-15 sono quelli preferiti dall'industria, mentre i calibri inferiore ad 11 mm sono utilizzati per le granelle e le paste, mentre i calibri superiori a 15 mm sono generalmente utilizzati per il consumo diretto come frutta secca.
- **Pelabilità:** è la percentuale di rimozione del perisperma dopo la tostatura. Infatti a seguito del trattamento termico il perisperma perde umidità e diventa friabile e a seguito di una leggera abrasione, a cui le nocciole sono sottoposte dopo la tostatura, si distacca dal seme. È importante che questi tegumenti si distacchino completamente dal seme in quanto conferiscono al prodotto un sapore amaro ed astringente. La pelabilità è un fattore tipico della cultivar e quindi non può essere influenzato in alcun modo.

1- Introduzione

- Contenuto di grassi: il contenuto di grasso nelle nocciole è molto variabile con valori che oscillano tra il 50 ed il 70%. Le nocciole con un elevato contenuto in grasso sono in genere preferite per la realizzazione delle paste alle quali il grasso conferisce la giusta pastosità. L'elevato contenuto in grasso, invece, non è consigliabile per le altre tipologie di prodotti in quanto la frazione grassa è quella che va incontro a fenomeni degradativi che possono compromettere l'apprezzabilità del prodotto da parte del consumatore.

1.8 TOSTATURA DELLE NOCCIOLE

La tostatura è il processo tecnologico più importante per un prodotto come le nocciole.

La tostatura provoca un cambiamento profondo nel colore, nella consistenza e nel profilo aromatico delle nocciole stesse (Buckholz, 1980; Lopez 1997b; Mayer, 1985).

Oltre a questi cambiamenti si ha anche la parziale distruzione degli allergeni e delle tossine eventualmente presenti (Wigotzki, Steinheart, Pashcke 2000, Demir A.D.et al., 2003).

Come primo effetto della tostatura si ha un decremento dell'umidità dal 4-6% fino all' 1-3%.

Il processo della tostatura viene eseguito in forni ventilati (con flussi di aria tra 0,3 e 3 m/s) a temperature comprese tra i 100-160°C per tempi che variano dai 10 ai 60 minuti (Ozdemir, Devres, 2000; Perren, Escher, 1997).

La scelta dei tempi, flussi e delle temperature di tostatura dipendono dal tipo di prodotto che l'industria di trasformazione vuole ottenere, anche se si può dire che lunghi tempi di tostatura diminuiscono la qualità delle nocciole (Lopez, Pique, 1997).

Influenza della tostatura sulle caratteristiche delle nocciole

La tostatura provoca profondi cambiamenti nel profilo aromatico delle nocciole: durante la tostatura si ha un significativo aumento del composto caratteristico dell'odore di nocciola, il filbertone (5-methyl-(E)-2-hepten-4-one) (Ruiz Del Castello, 2003).

Molti composti volatili, come i furani, pirazine pirroli e aldeidi, si formano durante la tostatura, attraverso la reazione di Maillard e la degradazione di Strecker dagli zuccheri e da varie fonti di azoto come gli amminoacidi (Alasalvar, 2003a).

Nelle nocciole tostate si riscontrano quantitativi di **composti furanici** (2,5 dimetil furano, 2,3,5 trimetil furano, 2 pentil furano) significativamente più alti rispetto alle nocciole naturali. I furani contribuiscono al flavour di bruciato, dolce , amaro e noce di cocco.

Le **pirazine** (metil pirazina, 2,5-dimetil pirazina, 2,6-dimetil pirazina) sono rilevate solo nelle nocciole tostate dove rappresentano circa il 6,4% dei composti volatili totali (Alasalvar C., 2003a). Le pirazine contribuiscono all'aroma di nocciola, tostato e di dolce.

I **chetoni** incrementano molto durante la tostatura, in particolare il filbertone aumenta di circa 400 volte dopo soli 9 minuti di tostatura (Pfnuer P. et al, 1999); altri chetoni importanti per l'aroma delle nocciole sono: (E)-3-penten-2-one, responsabile del sentore di fruttato, che triplica di quantità nelle nocciole tostate e 2,3-pentanedione, un prodotto di degradazione degli zuccheri, che conferisce il sentore di dolce, burroso e caramello.

Le **aldeidi**, in particolare la 2-metil propanale, la 2-metil butanale e la 3-metil butanale, aumentano molto durante la tostatura (Alasalvar C., 2003a). La 2-metil butanale e la 3-metil butanale sono responsabili dell'aroma di fruttato, nocciola e cioccolato e derivano, rispettivamente, dall'isoleucina e dalla leucina attraverso la degradazione di Strecker. Nelle nocciole sono presenti inoltre altre aldeidi, che contribuiscono, insieme, a fornire i sentori di erbaceo, floreale e fruttato ed in genere sono un prodotto dell'autossidazione dei lipidi.

Anche alcuni **terpeni** (α -pynene, 3-carene e β -caryophyllene) sono presenti solo nelle nocciole tostate (Alasalvar, 2003a), il loro contributo all'aroma delle nocciole sembra essere comunque limitato.

Nelle nocciole tostate sono presenti anche alcuni **acidi** come l'acido acetico e l'acido-3-butanoico.

L'aumento dell'intensità di tostatura determina inoltre un incremento della croccantezza e della friabilità delle nocciole (Saklar 2001, Ozdemir, 2001).

1.9 CARATTERISTICHE DEI LIPIDI VEGETALI

La componente lipidica degli alimenti di origine vegetale è costituita da fosfolipidi, glicolipidi, cere, cutine e suberine nonché da grassi ed oli.

I grassi e gli oli sono sostanze di riserva accumulate nei frutti e nei semi durante la crescita, in misura differente a seconda della specie vegetale.

Le riserve lipidiche sono costituite da trigliceridi e da loro metaboliti o precursori, quali mono e di gliceridi, che vengono utilizzati come fonte di energia durante i periodi di metabolismo attivo (Huang, 1992).

Le sostanze grasse sono accumulate all'interno di particelle subcellulari sferiche dette oleosomi, aventi un diametro compreso tra 0,6 e 2,0 μm a seconda della specie vegetale. Questa compartimentazione dei lipidi all'interno delle cellule rappresenta un meccanismo di difesa naturale delle piante nei confronti dell'irrancidimento (Galliard, 1989).

I lipidi vegetali risultano essere più reattivi di quelli di origine animale a causa della predominanza di acidi grassi insaturi; nelle piante però, a differenza degli animali, non esiste un sistema di trasporto dei lipidi tra le varie zone della pianta ed inoltre la bassa umidità dei semi limita la diffusione dei lipidi tra i vari tessuti (Gaillard 1989).

I lipidi, quindi, non vanno incontro a sostanziali modificazioni se non vengono sottoposti a processi di lavorazione che arrecano danno alle particelle contenenti i grassi come la tostatura oppure fino a quando non vengono innescati i processi germinativi del seme (Bahri, 2000).

In queste condizioni i lipidi, non più protetti dalle membrane possono entrare a contatto con l'ossigeno atmosferico e con la luce o venire a contatto con enzimi lipolitici sia endogeni che esogeni e con tracce di metalli presenti nei tessuti vegetali, che agiscono come catalizzatori del processo di ossidazione (Quarantelli, 2003).

Le reazioni cui i lipidi vegetali possono andare incontro durante la trasformazione e la conservazione possono essere di due tipi:

- Enzimatiche: processi di idrolisi, ossidazione ed isomerizzazione dei trigliceridi e degli acidi grassi;
- Non enzimatiche: limitate alla via dell'autossidazione ed alla isomerizzazione.

Idrolisi dei lipidi

L'idrolisi dei lipidi è causata dall'azione delle lipasi che in condizioni favorevoli di umidità, temperatura e pH, idrolizzano, tramite una reazione di trans-esterificazione, i trigliceridi in acidi grassi liberi, sia saturi che insaturi.

Le lipasi possono essere di origine endogena (presente nel tessuto del seme) o esogena (prodotta da microrganismi esterni).

Ossidazione dei lipidi

Gli acidi grassi che si sono liberati per azione della lipasi rappresentano un potenziale substrato per un altro enzima, la *lipossigenasi*, caratterizzata da una elevata attività ossidativa.

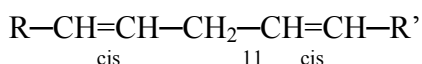
Gli acidi grassi insaturi sono particolarmente suscettibili ai fenomeni ossidativi e la loro reattività aumenta proporzionalmente al grado di insaturazione.

I doppi legami delle catene carboniose sono infatti i punti sensibili all'azione di radicali ed enzimi. Grazie all'azione degli enzimi si formano rapidamente idroperossidi instabili che a loro volta si degradano in una serie di composti sia volatili che non volatili che possono compromettere l'accettabilità del prodotto da parte del consumatore.

Con il termine lipossigenasi si indica un gruppo di isoenzimi presenti in numerosi semi che catalizzano la reazione di ossidazione non reversibile degli isomeri cis degli acidi grassi polinsaturi contenenti il gruppo 1,4-pentadiene, formando i rispettivi idroperossidi con doppi legami coniugati cis-trans (Gaillard, 1989).

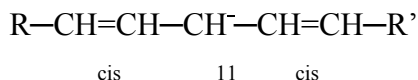
L'azione catalitica si esplica in particolare sugli isomeri naturali dell'acido linoleico, linolenico ed arachidonico; la sequenza a quattro fasi che descrive l'attività di questo enzima è stata proposta da Tappel nel 1961 e completata da Hamberg e Samuelson nel 1967 (Quarantelli, 2003).

La molecola di partenza della reazione è un acido dienico a struttura malonica, insaturo e nella forma cis:

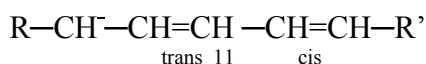


- 1) inizialmente viene eliminato un atomo di idrogeno dal gruppo metilenico centrale in posizione 11:

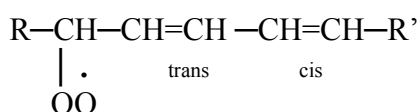
1- Introduzione



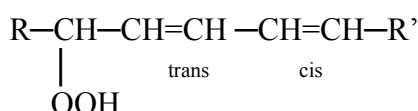
- 2) nella seconda fase si verifica una isomerizzazione cis-trans del doppio legame ed una coniugazione:



- 3) una molecola radicalica di O₂ è inserita in posizione 13:



- 4) infine si ha l'inserimento di un idrogeno nel radicale perossilico, con formazione di un idroperossido:



La reazione continua poi sia in condizione aerobiche che anaerobiche e gli idroperossidi danno origine ad altri composti, tra questi si forma anche una aldeide, l'esanale, che è considerata la responsabile dell'odore che assumono gli alimenti durante uno stoccaggio prolungato.

Il tasso di ossidazione dell'acido linoleico da parte della lipossigenasi, dopo una prima fase di induzione, procede velocemente e costantemente prima di crollare (Quarantelli, 2003).

La velocità della reazione dipende principalmente da tre fattori: pH, temperatura e la presenza di attivatori o inibitori.

Il pH ideale all'azione delle lipossigenasi vegetali risulta essere compreso tra 6 e 7 a seconda del substrato vegetale e dal suo grado di dispersione; la temperatura ottimale di attività della lipossigenasi risulta invece essere variabile tra i 25 e 40°C a seconda della specie vegetale anche se oltre i 50°C si ha la denaturazione e quindi l'inattivazione della lipossigenasi. Questo risulta essere molto importante perché attraverso i processi termici che gli alimenti subiscono, come l'essiccazione, la pellettatura, l'estrusione, ecc., si ha

L'inibizione e distruzione degli enzimi ossidanti con conseguente maggior conservabilità dei prodotti finali (Lopez, 1997a).

Anche la presenza di inibitori ed attivatori risulta essere molto importante nel determinare l'attività ossidante della lipossigenasi: in particolare la presenza degli ioni Ca^{++} e l'elevata concentrazione dell'ossigeno sono in grado di accentuare l'azione ossidante nei confronti degli acidi grassi polinsaturi (Ozdemir, 2001). L'azione inibente della lipossigenasi è fortemente manifestata dagli antiossidanti fenolici (Quarantelli, 2003).

Come detto l'attività della lipossigenasi porta alla formazione degli idroperossidi, che essendo molto instabili vanno incontro a rapide modificazioni secondo numerose vie tra le quali si considerano generalmente due possibili pathway di rottura radicalica: la prima porta alla rottura dei prodotti iniziali in catene carboniose più brevi e volatili, principalmente in aldeidi α -eniche o dieniche che sono facilmente individuabili a causa del loro sapore ed odore ed alla loro bassa soglia di percezione.

La seconda via porta invece alla formazione di una serie di composti non volatili.

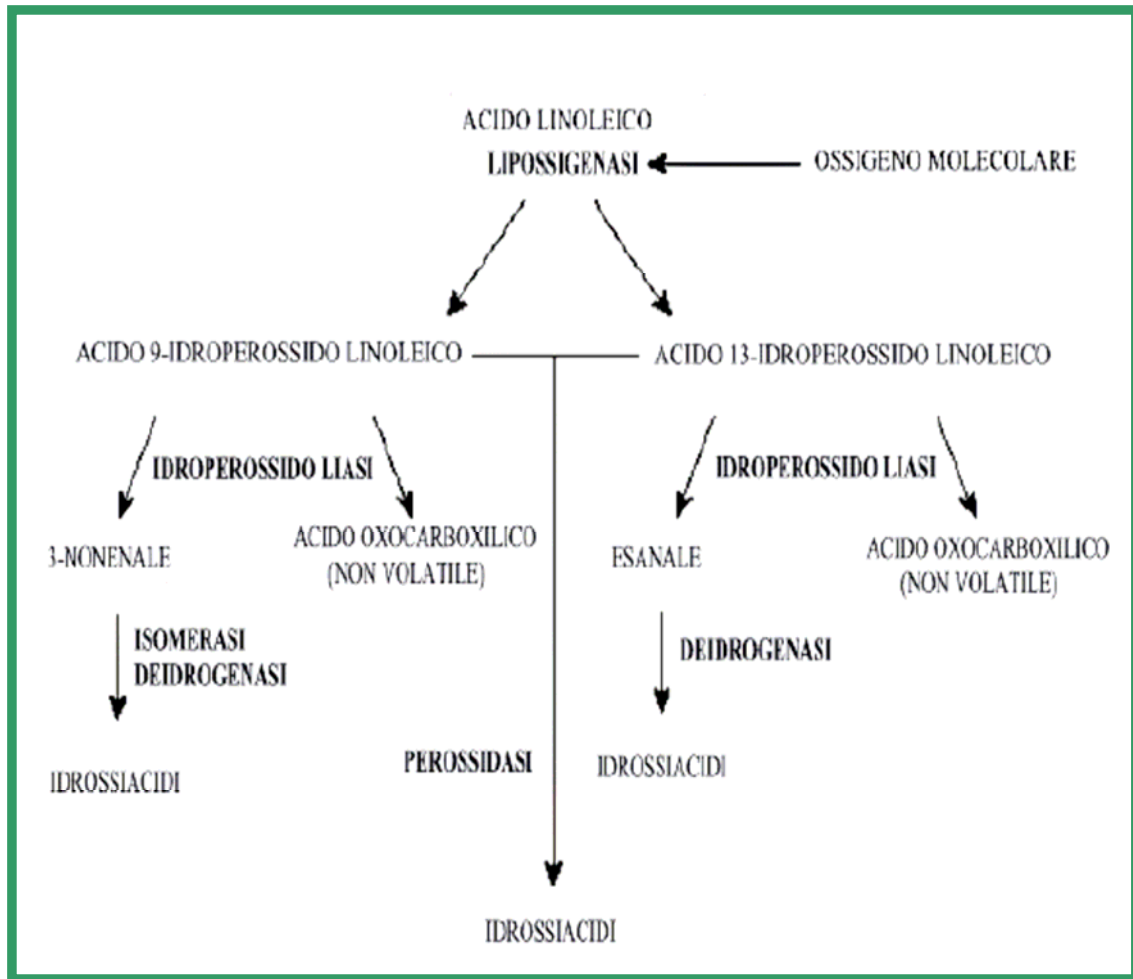


Figura 1: schema semplificato dell'ossidazione enzimatica dell'acido linoleico nei cereali (Quarantelli, 2003)

Autossidazione

L'ossidazione spontanea dei grassi sotto la spinta dell'ossigeno, o autossidazione, è un fenomeno molto diffuso nei lipidi vegetali. In questo processo, estremamente complesso, sono coinvolti tutti gli acidi grassi insaturi e portano alla formazione di un gran numero di sostanze, presenti talvolta solo in tracce, che hanno però la capacità di alterare, anche in maniera considerevole, le proprietà organolettiche dei prodotti alimentari.

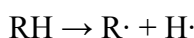
Come per l'ossidazione enzimatica, i primi prodotti che si formano a seguito dell'innesco del processo autossidativo, sono gli idroperossidi.

1- Introduzione

Gli idroperossidi si formano continuamente durante il processo autossidativo che procede attraverso tre fasi:

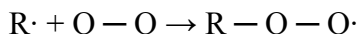
1. induzione: fase iniziale in cui il tasso di trasformazione è ridotto;
2. propagazione: fase di rapida crescita dei perossidi;
3. terminazione: fase di declino rapido del processo.

Durante la fase di induzione, un idrogeno radicalico viene rimosso da un gruppo metilico, posizionato a livello di un doppio legame della catena dell'acido grasso R con formazione di un radicale alchene:

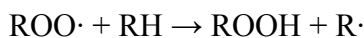


Questa fase è favorita ed accelerata dalla temperatura, dalla luce e dalla presenza anche solo in tracce di catalizzatori, come ferro e rame, che agiscono anche a basse concentrazioni.

Nella fase di propagazione, il radicale alchene reagisce con una molecola di ossigeno, dando origine ad un radicale idroperossidi:



Il radicale reagisce quindi con un atomo di idrogeno di un gruppo metilico, dando origine ad un idroperossidi (ROOH) e ad un nuovo radicale alchene $R\cdot$ che può quindi reagire con altre molecole di ossigeno riattivando così il ciclo:



La reazione procede rapidamente con le caratteristiche delle reazioni a catena fino a che non si ha la completa trasformazione del substrato

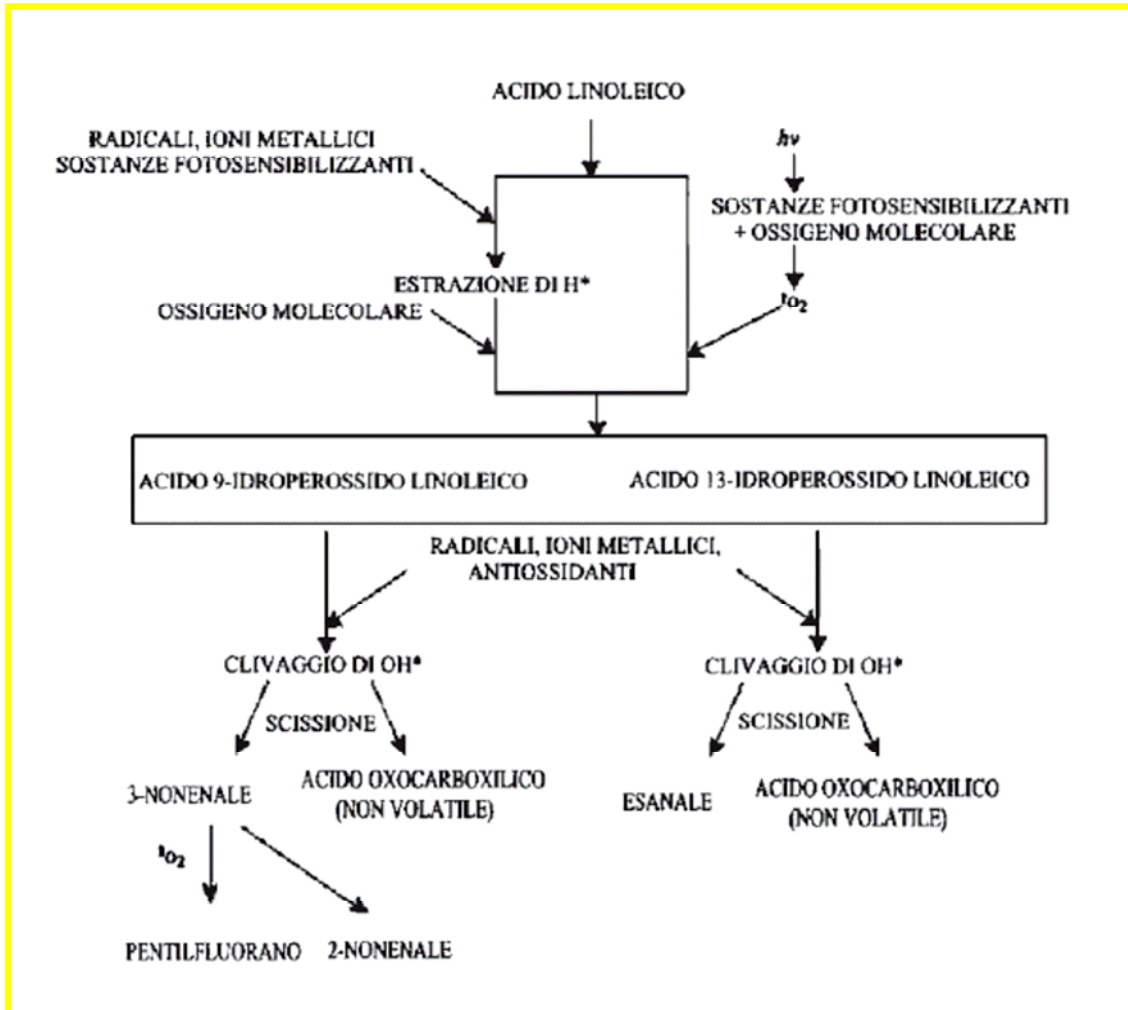
In questa fase si ha l'unione di radicali liberi tra di loro e quindi la fine della reazione a catena (fase di terminazione).

Gli idroperossidi non determinano cambiamenti organolettici dei grassi, ma in assenza di attività enzimatica gli idroperossidi, accumulati nell'alimento, si evolvono principalmente in prodotti di rottura o scissione, il cui tasso di decomposizione dipende

1- Introduzione

dalle condizioni chimico-fisiche del mezzo e dalla presenza di fattori in grado di incrementare o ridurre la loro reattività. La rottura degli idroperossidi porta alla formazione di sostanze sia volatili che non volatili, così come avviene per le ossidazioni enzimatiche.

Il primo prodotto volatile che si forma dalla degradazione degli idroperossidi è l'esanale, il quale a sua volta può dare origine prima all'esanolo e poi all'acetato d'esile.



MATERIALI e METODI

2.1 SCOPO DELLA TESI

Lo scopo di questa tesi di Dottorato è stato di esaminare l'evoluzione dei parametri qualitativi della nocciola nel corso della conservazione in modo da ottenere una panoramica esaustiva sulla conservazione della nocciole .

I lavori individuati in letteratura sulla conservazione della nocciola sono pochi e ci forniscono informazioni limitate a brevi periodi ed a poche tipologie di conservazione.

Con la nostra ricerca si è, inoltre, voluta esaminare la possibilità di utilizzare markers aromatici e l'analisi sensoriale per valutare lo stato conservativo delle nocciole.

Gli scopi principali di questa tesi di Dottorato sono stati quindi tre:

- Identificazione di markers volatili in grado di valutare lo stato conservativo delle nocciole;
- Studio dell'effetto di diversi sistemi di conservazione sulla qualità delle nocciole con particolare attenzione sull'evoluzione dei markers individuati;
- Verifica e conferma tramite analisi sensoriale dei risultati delle analisi chimiche.

Le nocciole sono ad oggi valutate, per quel che riguarda lo stato ossidativo, da due parametri, acidità e perossidi, i quali derivano dalle analisi utilizzate per la valutazione degli oli.

Le nocciole però sono un prodotto che per caratteristiche chimico-fisiche si presta molto bene alla conservazione, ed i livelli di acidità e perossidi risultano essere molto bassi, anche se confrontati con gli oli extravergini di oliva.

Lo scopo quindi è stato di individuare markers aromatici più sensibili allo stato ossidativo, e che, meglio delle analisi tradizionali, possano fornire informazioni sullo stato conservativo del prodotto.

Quindi sono state applicate ai campioni di nocciole delle diverse condizioni di conservazione per valutare l'effetto di queste sulle caratteristiche qualitative del prodotto, valutate sia attraverso le analisi tradizionali che attraverso i markers volatili individuati.

Infine sulle nocciole è stato eseguito un panel test per verificare se le differenze rilevate tra i diversi sistemi di conservazione erano rilevabili da un panel di assaggiatori.

2.2 MATERIALI

Durante il secondo anno di dottorato sono state condotte delle prove preliminari alla sperimentazione per ottimizzare le metodiche di analisi su campioni di nocciole e per individuare i markers volatili legati all'ossidazione dei grassi.

I campioni di nocciole utilizzati durante il secondo anno sono stati scelti in modo da rappresentare i campioni della sperimentazione finale avvenuta durante il terzo anno di Dottorato.

Sono state quindi utilizzate nocciole del raccolto 2005, sia naturali che tostate, provenienti da due differenti aree geografiche e conservate per 6 mesi in condizioni ottimali (a 4°C, sottovuoto) ed in condizioni favorevoli all'innescare dei processi degradativi (alte temperature a contatto con l'ossigeno).

Durante il terzo anno di Dottorato si è svolta, invece, la sperimentazione del 2007, utilizzando campioni di nocciole, del raccolto 2006, provenienti da due differenti varietà "A" e "B" sia naturali (N) che tostate (R) (145°C per 16,9 minuti) e conservati a due diverse temperature: in ambiente refrigerato (r) (4°C) ed a temperatura ambiente (a) (20-22°C).

Tutti i campioni di nocciole della sperimentazione 2007 sono stati inoltre stoccati in tre diverse atmosfere (Figura 2.2.1):

- a contatto con l'ossigeno atmosferico (O);
- in buste a 4 strati accoppiati (dall'interno all'esterno: politene, nylon, alluminio, nylon) da 10 kg chiuse sottovuoto (V);
- in contenitori da 1000 kg (Big bag) a 4 strati (dall'interno all'esterno: politene, nylon, alluminio, nylon) precedentemente flussati con azoto per rimuovere totalmente l'aria ed immediatamente chiusi sottovuoto (NV).

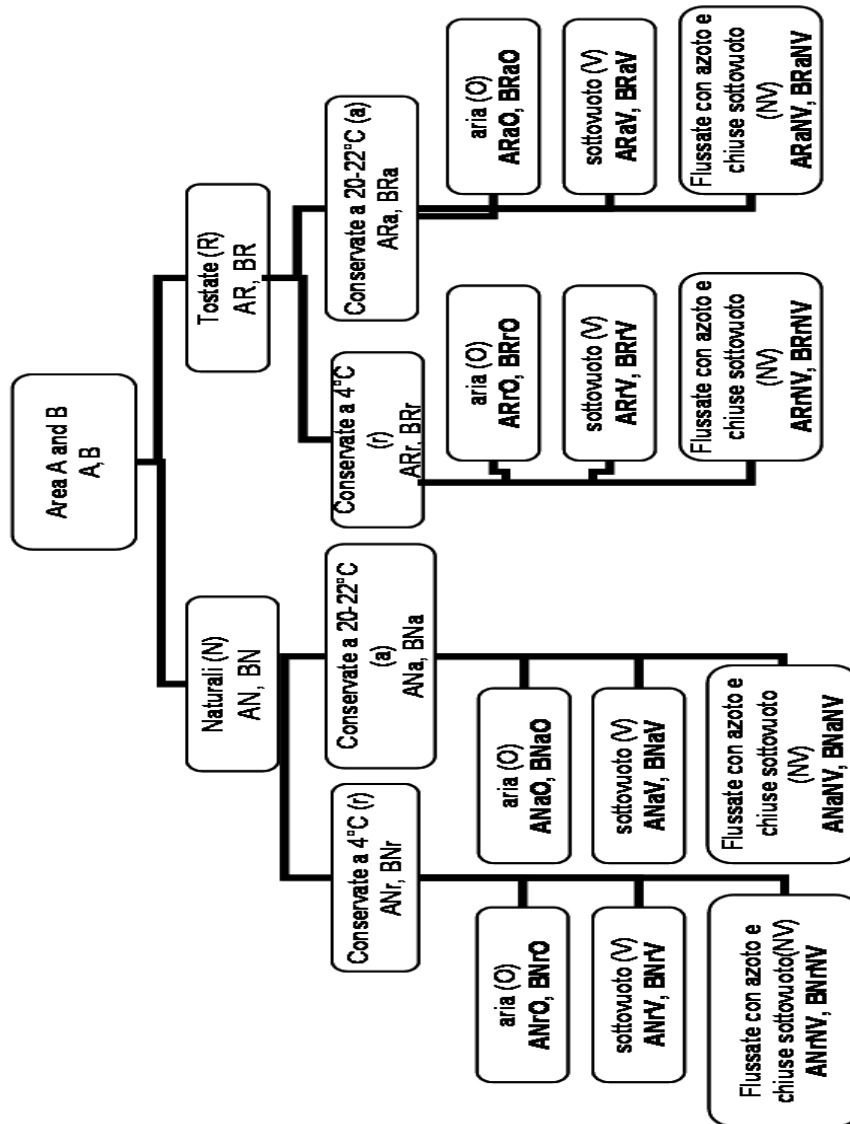
Il processo per l'ottenimento dei big bag in azoto e successivo sottovuoto è il seguente: la busta a 4 strati, di 2,3 m³ di volume, viene riempita di nocciole e chiusa sottovuoto eliminando il 98% di aria; quindi si esegue un doppio lavaggio ognuno con 2,5 m³ di azoto al 99,99% seguiti da una fase di sottovuoto spinto al 98% ed infine si esegue la saldatura della busta. Con questa tecnica si riesce ad avere una concentrazione di ossigeno all'interno della busta prossima allo zero, mentre con il solo sottovuoto si ha

all'interno delle buste un residuo di circa 46 litri di aria (di cui 9,2 litri sono di ossigeno).

I quattro diversi campioni di nocciole sono stati, quindi, sottoposti a sei diversi sistemi di conservazione per un periodo di 9 mesi: da febbraio a novembre 2007, con prelievi effettuati dopo 2, 4, 7 e 9 mesi di conservazione, oltre al tempo iniziale.

Tutti i campioni di nocciole sono stati forniti dalla Stelliferi & Itavex di Caprarola (Vt), società finanziatrice di questa borsa di Dottorato, ed i campioni sono stati stoccati nei loro magazzini di Caprarola.

Figura 2.2.1: *schema della sperimentazione 2007*



2.3 METODI

2.3.1 ANALISI DEL PROFILO AROMATICO- SPME

Per l'analisi del profilo aromatico è stata utilizzata la tecnica della Microestrazione in fase solida (SPME) per l'estrazione dei composti volatili dallo spazio di testa dei campioni di nocciola e successiva analisi gascromatografica.

L'SPME è una tecnica, ideata da Pawliszyn nel 1990, che non necessita dell'impiego di solventi e che permette di estrarre e concentrare gli analiti dallo spazio di testa di un'ampia varietà di matrici in un singolo step (Mestres M. et al., 2002).

Per estrarre i composti volatili si utilizza un polimero che ha la capacità di legare e successivamente desorbire termicamente nel comparto di iniezione di un gascromatografo (Fig. 2.3.1), gli analiti stessi.

L'SPME fa uso di una fibra retrattile ed interscambiabile di silice fusa, lunga 1 cm, ricoperta da una fase stazionaria, di materiale polimerico, in grado di legare i componenti presenti nello spazio di testa. L'estrazione è completa quando si raggiunge l'equilibrio tra i composti dissolti nella fase adsorbente (poliacrilato o polidimetilsilossano) e quelli presenti nel campione (De La Calle Garcia D. et al., 1996).

Le fibre più utilizzate sono:

DVB (divinilbenzene): ha una superficie molto elevata ($750 \text{ m}^2/\text{g}$) ed il materiale è mesoporoso ma con una certa quantità di micro e macropori.

CARBOXEN-PDMS: è simile alla precedente ma ha una quantità maggiore di micropori.

PDMS (polidimetilsilossano): è la più utilizzata, è una fase non polare e quindi

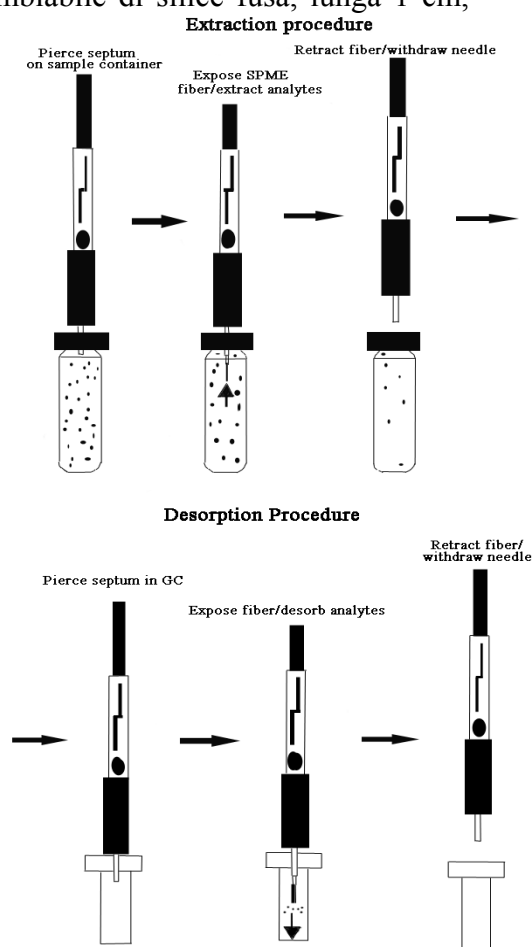


Figura 2.3.1

2- Materiali e Metodi

estrae molto bene i composti non polari ma ha una buona estrazione anche delle sostanze polari.

PA (poliacrilati): è la più adatta per i composti polari come i fenoli. Il PA è un polimero a bassa densità ed ha

tempi di diffusione più bassi rispetto alla PDMS e quindi necessita di tempi di estrazione dallo spazio di testa più lunghi (Pawliszyn J., 1997).

I risultati ottenibili tramite SPME sono influenzati da molte variabili, che dovrebbero essere ridotte al minimo e standardizzate (Pawliszyn J., 1997) per avere risultati riproducibili.

Il primo problema da affrontare è la scelta della fibra giusta in relazione agli analiti da estrarre.

Nei campioni acquosi la sensibilità dell'assorbimento varia molto con l'aumentare della concentrazione salina.

L'aggiunta di un elettrolita (saltingout) di solito migliora la quantità di analita assorbito, specie per i composti polari.

Un fattore molto importante è anche la concentrazione dell'analita e il volume del campione: in particolare il rapporto tra volume del campione e volume dello spazio di testa influenza molto le capacità estrattive della fibra. A parità di volume del campione, minore è lo spazio di testa e maggiore è la quantità di analiti assorbiti (Yang X., Peppard T., 1994).

Inoltre bisogna stabilire il tempo di assorbimento: la fibra andrebbe lasciata esposta nello spazio di testa fino al raggiungimento di un equilibrio di ripartizione tra matrice organica e fase stazionaria della fibra.

Tutto questo è funzione sia del volume del campione che del volume dello spazio di testa, ma anche della eventuale agitazione.

L'agitazione, infatti, favorisce l'interscambio tra le fasi, riducendo i tempi di equilibrio. Se l'agitazione è fatta con barra magnetica è importante che la velocità di rotazione venga mantenuta costante per consentire la riproducibilità tra i vari campioni.

La riproducibilità e la sensibilità del metodo sono anche influenzati dalle condizioni di desorbimento ed in particolare tempo e temperatura.

Fattori molto importanti sono anche: posizione della fibra nell'iniettore (deve raggiungere la parte più calda); intervallo di tempo tra estrazione e desorbimento (tempi corti diminuiscono le perdite dei composti più volatili) (Artur C.L., Potter D.W., 1994). Importante è anche il volume del glass-liner posto nell'iniettore (Pawliszyn J., 1997) (volumi piccoli migliorano la separazione).

Per l'analisi dei composti volatili nelle nocciole si è proceduti nelle seguenti fasi:

1. Scelta della metodica di preparazione del campione
2. Scelta della fibra
3. Programmazione del GC
4. Riconoscimento dei picchi

1. Preparazione del campione

La preparazione del campione riveste grande importanza nell'analisi del profilo aromatico attraverso la tecnica dell'SPME, sia per quel che riguarda la completa ed ottimale estrazione dei composti aromatici dal campione che per la ripetibilità tra le varie prove.

Per questo si è dovuto procedere alla scelta di un sistema che consenta di preservare le caratteristiche aromatiche naturali dei campioni di nocciole, evitando artefatti derivanti dalla preparazione del campione per l'analisi.

Sono stati anche eseguiti dei confronti per valutare la quantità ottimale di nocciole (figure 2.3.2-3) per ottenere un buon equilibrio nello spazio di testa del campione.

Sono state eseguite prove comparative tra contenitori a volumi e geometrie diverse e con vari quantitativi di nocciole.

Risultati ottimali sono stati ottenuti con le vial (Supelco, Bellefonte, PA, USA) da 25ml e con 5g di nocciole tritate.

2- Materiali e Metodi

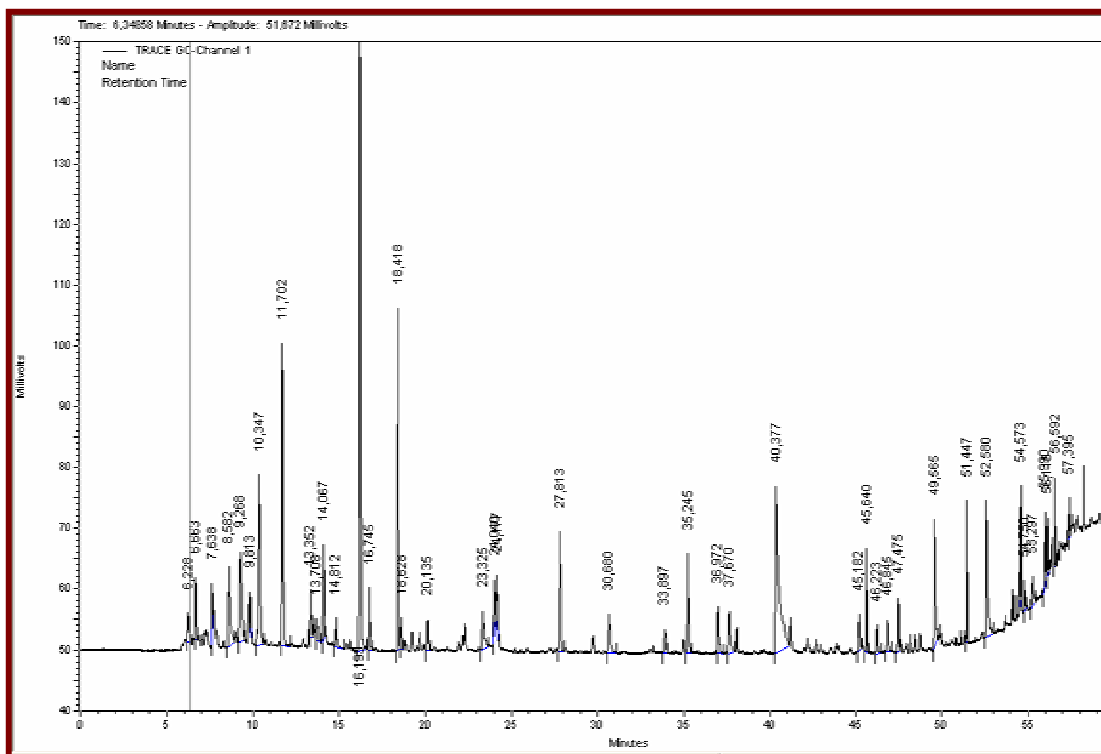


Figura 2.3.2: comatogramma ottenuto con 3gr di nocciole tritate

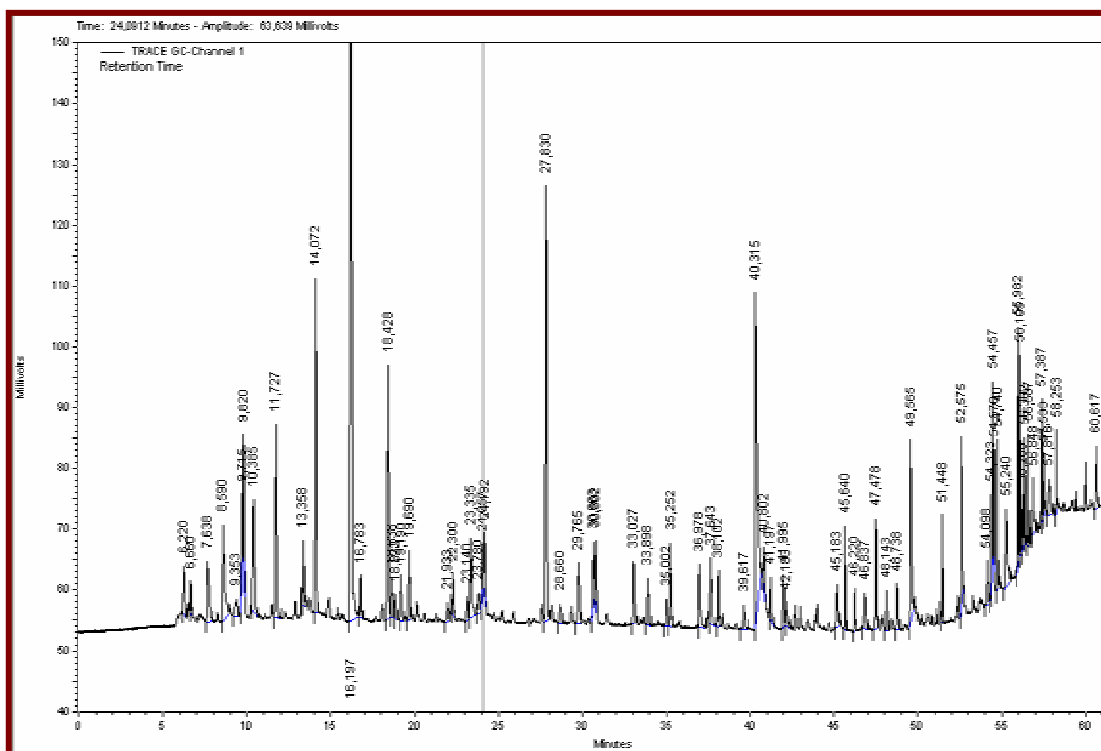


Figura 2.3.3: comatogramma ottenuto con 5gr di nocciole tritate

Grande importanza ha anche la granulometria del campione, poiché aumenta notevolmente la superficie di scambio tra campione e fibra: sono state effettuate delle prove con dei mixer con lame in acciaio, attraverso l'utilizzo di mortai sia all'aria che in atmosfera di azoto.

Per quanto riguarda i tempi di assorbimento della fibra: i migliori risultati sono stati ottenuti con un tempo di equilibrio (campione-spazio di testa) di 10 minuti e successivamente l'esposizione della fibra per 30 minuti.

Sono state eseguite anche delle prove per scegliere la temperatura ottimale durante l'estrazione dei composti volatili dal campione. All'aumentare della temperatura si ha un incremento della volatilità delle molecole aromatiche dei campioni, si è scelto però di eseguire l'estrazione in un bagno termostato a temperatura ambiente ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$) in modo da ricreare un ambiente di estrazione il più possibile simile alle condizioni di consumo delle nocciole.

2. Scelta della fibra

Per la scelta della fibra ottimale allo studio degli aromi delle nocciole sono state eseguite diverse prove, con differenti fibre (Supelco, Bellefonte, PA, USA) selezionate tra quelle rispondenti alle caratteristiche del campione:

- **fibra blu:** Polidimetilsilossano/Divinilbenzene (PDMS/DVB) da $65\ \mu\text{m}$
- **fibra rossa:** Polidimetilsilossano (PDMS) da $100\ \mu\text{m}$
- **fibra grigia:** Divinilbenzene/Carboxen/Polidimetilsilossano (DVB/Carboxen/PDMS) da $50/30\ \mu\text{m}$

Dalle prove preliminari effettuate, la fibra rossa (figura 2.3.4) si è rivelata poco adatta all'analisi delle nocciole, in quanto ha mostrato una bassa affinità con i composti volatili delle nocciole.

2- Materiali e Metodi

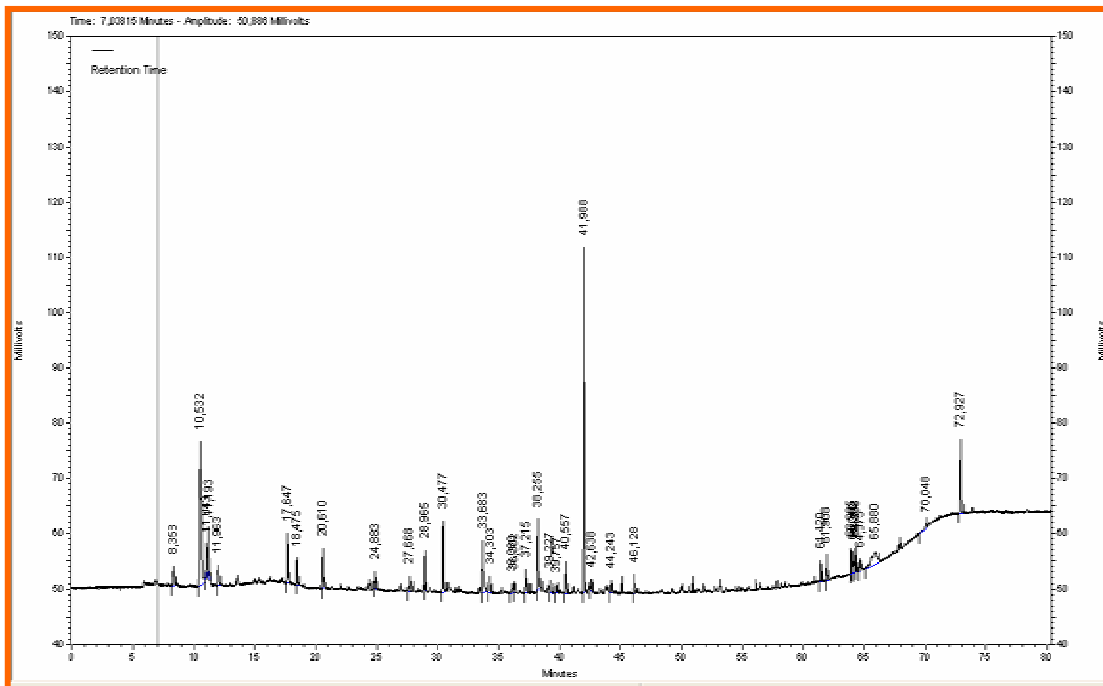


Figura 2.3.4: Cromatogramma delle nocciole con estrazione eseguita con la fibra rossa

La fibra blu e la fibra grigia, hanno invece mostrato una buona affinità per le molecole volatili delle nocciole con la differenza che la fibra blu (figura 2.3.5) ha una maggiore resa per i composti ad alto PM rispetto alla grigia (figura 2.3.6), che privilegia i composti a basso PM.

Per la sperimentazione la scelta è quindi ricaduta sulla fibra blu che rispetto alla fibra grigia ha mostrato una maggior ripetibilità dei risultati.

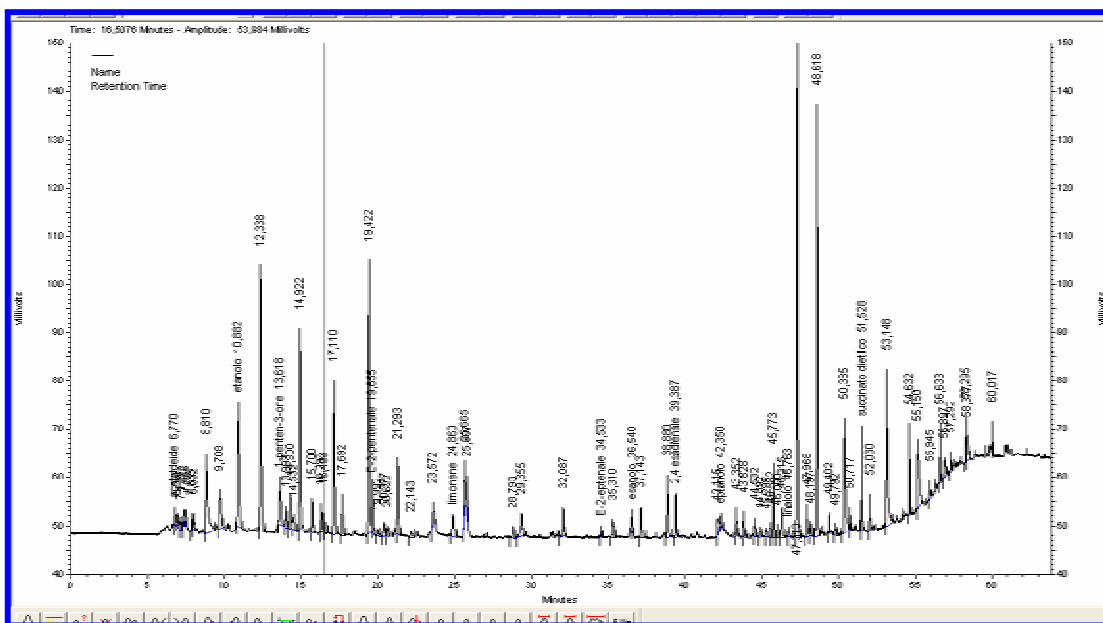


Figura 2.3.5: Cromatogramma delle nocciole con estrazione eseguita con la fibra blu

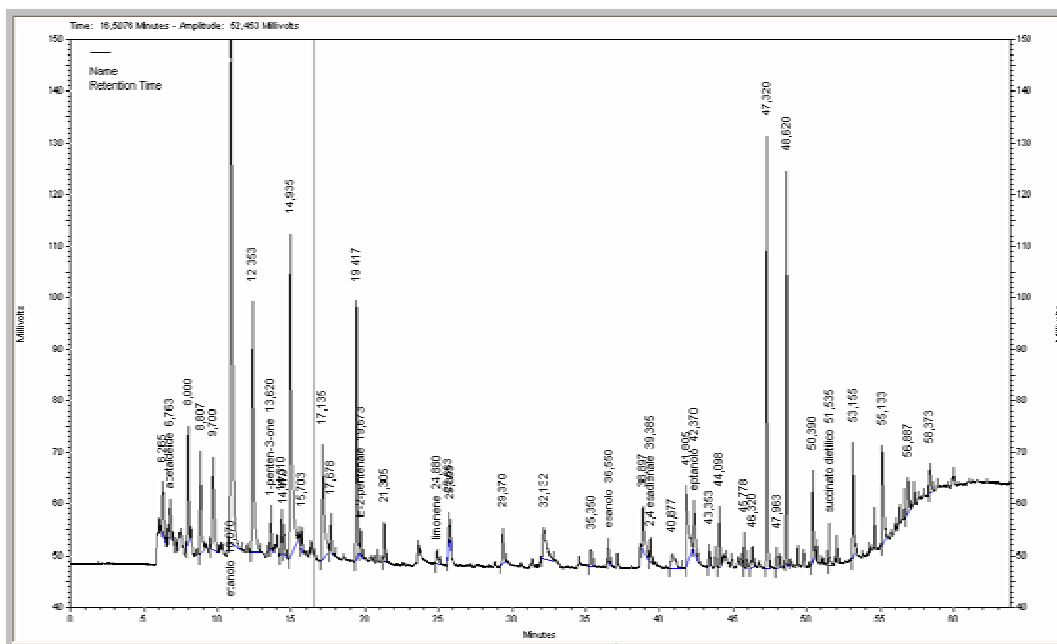


Figura 2.3.6: Cromatogramma delle nocciole con estrazione eseguita con la fibra grigia

3. Scelta del programma del GC

Per la scelta del programma del GC (TRACE GC ULTRA- Thermo Finningam) più adatto per l'analisi dello spazio di testa delle nocciole siamo partiti da condizioni standard previste per tale tipologia di analisi:

T° FID 250°C

Gas FID: Aria 350 ml/min; Idrogeno 35 ml/min; Make up 43ml/min

T° inject: 230°C

T° forno: 40°C per 7 minuti, incremento di 3°C/min fino a 230°C, isoterma finale di 10 minuti.

Gas carrier: Elio a flusso costante di 0,8 ml/min.

L'iniezione è stata impostata in modalità splitless per i primi 7 minuti e successivamente con un rapporto di splittaggio di 1:50.

Dopo numerose prove, i migliori risultati sono stati ottenuti reimpostando i parametri nel modo seguente:

T° forno: 40°C per 2 min; incremento di 2°C/min fino a 73°C; 7 minuti a 73°C; incremento di 3°C/min fino a 140°C; incremento di 10°C/min fino a 230°C; isoterma finale di 7 minuti.

I parametri dei gas e le impostazioni dell'iniettore e del FID sono rimasti invariati; come colonna si è utilizzata una capillare HP-INNOWAX (J&W Scientific Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA), 60 m x 0,25 mm x 0,25 μ m.

4. Riconoscimento dei composti

In questa fase sono stati iniettati nel GC gli standards delle sostanze che, da bibliografia, sono caratterizzanti per le nocciole e per i trattamenti tecnologici cui sono sottoposte.

Per l'individuazione di sostanze delle quali non è possibile un riconoscimento con gli standards, si è ricorsi all'ausilio di un GC (Shimadzu 17A GC/MS) equipaggiato con uno spettrometro di massa (Shimadzu QP5050A MS) ed utilizzando la libreria NIST 107 e NIST 21.

Per la preparazione delle soluzioni standards si è valutata l'affinità di ogni singolo composto con la fibra in modo da ottenere una concentrazione nella soluzione simile a quella rilevata nelle nocciole.

Gli standards sono stati diluiti direttamente in acqua, per le sostanze solubili in acqua, o in etanolo e successivamente in acqua, per i composti solubili in etanolo.

Per l'analisi sono stati utilizzati 5ml di soluzione, mantenuti in agitazione magnetica a 140 rpm, in bagno termostato a $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

2.3.2 DETERMINAZIONE DEI POLIFENOLI TOTALI

L'estrazione dei polifenoli totali dai campioni di nocciole è stata eseguita secondo la metodica di Scalbert (1989) opportunamente modificata, mentre per la successiva determinazione dei polifenoli totali si è applicata la metodica del Folin Ciocalteu .

La metodica di Scalbert consente l'estrazione dei polifenoli direttamente dal seme liofilizzato:

0,5 g di seme liofilizzato sono omogeneizzati in 10 ml di una soluzione di metanolo-acqua (80-20), acidificata con HCl 0,1%.

I campioni sono posti in agitazione per 30 minuti a 20°C.

Quindi si centrifuga il tutto a 7000g per 10 minuti.

Si prelevano 0,5 ml di surnatante e si diluisce (100µl di surnatante e 400 µl di soluzione). Quindi si aggiungono 2,5 ml del reattivo Folin-Ciocalteu e dopo 5 minuti 2 ml di Na₂CO₃.

Si mantiene la soluzione a 50°C per 5 minuti e poi si blocca la reazione in acqua fredda.

L'assorbanza viene letta allo spettrofotometro (Lamba 25 UV/Vis Spectrometer Perkin Elmer Instruments-Norwalk, CT 06859-USA) a 760 nm, calibrando contro acido gallico.

2.3.3 ANALISI SENSORIALE

Per l'analisi sensoriale i campioni di nocciole sono stati assaggiati da un gruppo di 10 giudici addestrati.

Una scala a nove punti (0 estremamente sgradevole, 5 indifferente, 9 estremamente gradevole) è stata utilizzata per valutare i seguenti attributi sensoriali (Alasalvar, 2003a; Saklar, 2001):

- visivi: *colore, uniformità, difetti*;
- gusto-olfattivi: *retrogusto, sentore di nocciola, dolce, rancido, amaro, bruciato, astringente, pungente*;
- tattili-meccanici: *croccantezza*
- preferenza globale

Dopo una fase di addestramento e di selezione del gruppo panel, si è passati all'assaggio durante il quale i campioni di nocciole sono stati presentati al gruppo di giudici su piatti di plastica bianca, in ordine casuale e identificati con un codice casuale a tre cifre.

2.3.4 ACIDITA' e PEROSSIDI

Per l'analisi dell'acidità e dei perossidi si è ricorsi all'ausilio di un analizzatore automatico FoodLabFat (CDR srl, Firenze, Italia), che attraverso un'analisi spettrofotometrica consente la rapida e precisa determinazione dell'acidità e dei perossidi direttamente dall'olio delle nocciole.

Per l'estrazione dell'olio dalle nocciole è stato utilizzato un torchio, in dotazione con lo strumento, e successivamente l'estratto è stato purificato tramite centrifugazione a 7000 g per 10 minuti.

Il principio dell'analisi dell'acidità è che gli acidi grassi del campione, in condizioni di $\text{pH} < 7,0$ reagiscono con un cromogeno sviluppando un colore la cui densità ottica, misurata a 630 nm, è proporzionale alla concentrazione dell'acidità del grasso, espressa come percentuale di acido oleico.

Per l'analisi dei perossidi, l'analisi si basa sul principio che i perossidi R-O-O-R ossidano gli ioni Fe^{+++} , i quali formano un complesso di colore rosso la cui intensità,

2- Materiali e Metodi

misurata a 505nm, è direttamente proporzionale alla concentrazione di perossidi nel campione, espressi come milliequivalenti di ossigeno per chilogrammo di olio (mEqO₂/kg).

Analisi statistica

Tutti i dati sono stati elaborati statisticamente tramite analisi della varianza (ANOVA) e le differenze minime significative sono state calcolate con il metodo LSD con P=0,05.

RISULTATI

3.1 ACIDITA' e PEROSSIDI

L'acidità ed i perossidi sono le analisi tradizionali con cui si valuta la qualità delle nocciole.

Durante la conservazione si registra un aumento sia dell'acidità che dei perossidi, dovuti ad un avanzamento dei fenomeni ossidativi. Infatti il primo effetto dei fenomeni degradativi a carico della frazione grassa delle nocciole è l'aumento dell'acidità ed un accumulo di perossidi.

Acidità nocciole varietà "A"

L'andamento dell'acidità, espressa come % di acido oleico, nelle nocciole naturali della varietà "A" nel corso della conservazione è riportato nella tabella 3.1.1.

		mesi di conservazione				
		0	2	4	7	9
sistema di conservazione	aO	0,050±0,002	0,12±0,005	0,16±0,008	0,31±0,012	0,40±0,02 d
	aV	0,050±0,002	0,07±0,002	0,10±0,005	0,20±0,01	0,28±0,013c
	aNV	0,050±0,002	0,06±0,003	0,08±0,005	0,13±0,006	0,20±0,011b
	rO	0,050±0,002	0,11±0,004	0,12±0,006	0,24±0,011	0,29±0,016 c
	rV	0,050±0,002	0,06±0,005	0,10±0,005	0,16±0,01	0,18±0,011 b
	rNV	0,050±0,002	0,05±0,003	0,05±0,003	0,08±0,004	0,10±0,005 a

Tabella 3.1.1: acidità (% ac.oleico ± deviazione standard) nelle nocciole naturali della varietà "A" nel corso della conservazione (diverse lettere a-d indicano differenze significative con $P < 0,05$ tra campioni di nocciole alla fine della conservazione)

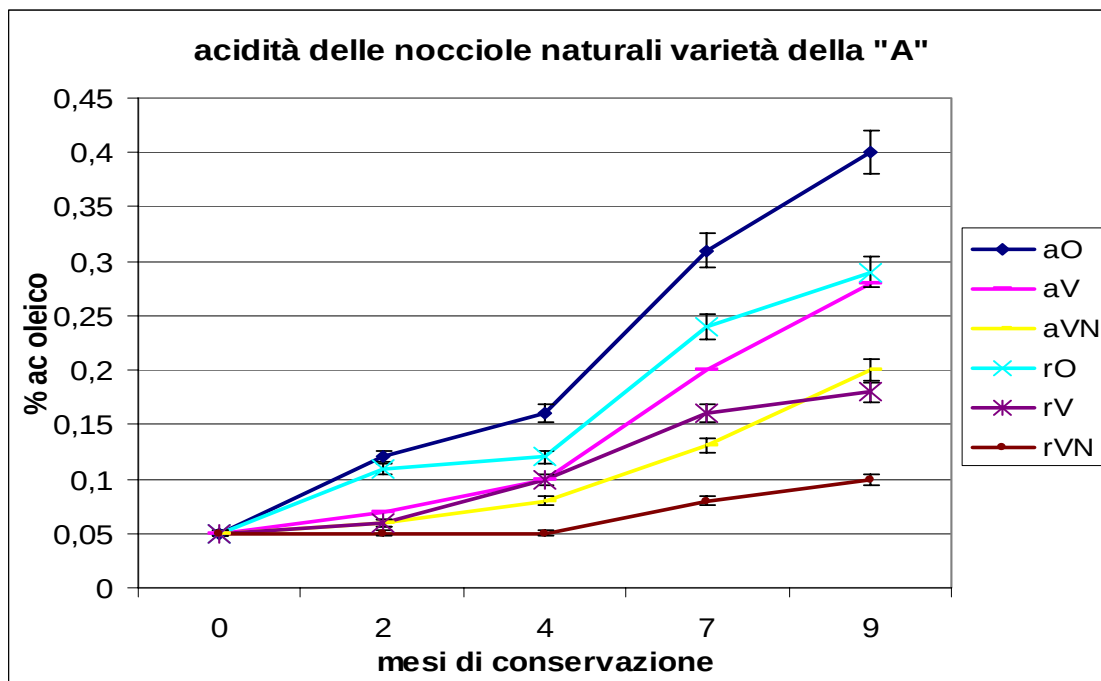


Grafico 3.1.1: acidità (% ac.oleico) nelle nocciole naturali della varietà “A” nel corso della conservazione

Le nocciole naturali della varietà “A” hanno un’acidità ad inizio conservazione molto bassa (0,05 % ac.oleico).

Con il proseguire della conservazione si registra un aumento dell’acidità in tutte le tipologie di nocciole indipendentemente dal sistema conservativo.

A fine conservazione le nocciole mantenute a temperatura ambiente in presenza di ossigeno (aO) mostrano il maggior aumento percentuale dell’acidità (700% ca rispetto al tempo iniziale), mentre la conservazione in ambiente refrigerato in azoto-sottovuoto (rNV) determina il minor incremento di acidità raddoppiando il contenuto iniziale.

Nelle nocciole naturali della varietà “A” risulta evidente l’effetto sia della temperatura che dell’atmosfera di stoccaggio sull’avanzamento dei processi degradativi che determinano l’incremento dell’acidità delle nocciole.

Fin dal secondo mese di conservazione si registrano gli incrementi più alti nelle nocciole conservate in presenza di ossigeno.

Gli incrementi di acidità nelle nocciole naturali romane risultano comunque molto bassi, infatti l’incremento maggiore che si raggiunge dopo 9 mesi di conservazione a temperatura ambiente e all’aria, è di solo 8 volte superiore rispetto all’acidità iniziale.

Dopo i 9 mesi di conservazione, le nocciole conservate refrigerate in atmosfera di azoto

e successivo sottovuoto (rNV) mostrano il minor aumento dell'acidità con lo 0,10% di ac. oleico, seguite da quelle conservate sempre refrigerate ma sottovuoto (rV) con lo 0,18% di ac. oleico e dalle nocciole aNV (0,20% di ac. oleico).

Il maggior aumento dell'acidità si ha nelle nocciole mantenute a contatto con l'ossigeno aO e rO, con valori di 0,40 e 0,29 % di acido oleico.

Esaminando l'incremento percentuale dell'acidità durante la conservazione (grafico 3.1.2) si può vedere come ci sia un effetto sia della temperatura che dell'atmosfera di conservazione sull'incremento dell'acidità, inoltre si può notare come l'acidità incrementa maggiormente negli ultimi due mesi di conservazione indipendentemente dal sistema di stoccaggio.

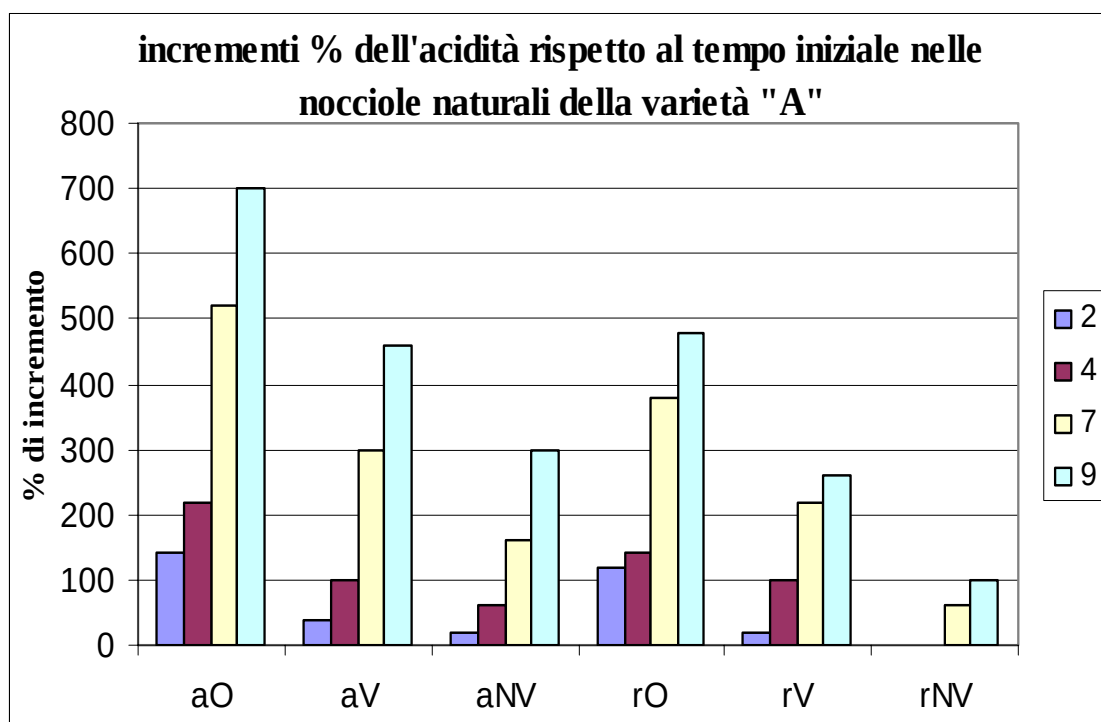


Grafico 3.1.2: incremento percentuale dell'acidità nelle nocciole naturali della varietà "A"

3-Risultati

L'acidità delle nocciole tostate della varietà "A" nel corso della conservazione è riportata nella tabella 3.1.2.

		mesi di conservazione				
		0	2	4	7	9
sistema di conservazione	aO	0,13±0,0065	0,22±0,011	0,42±0,025	0,87±0,042	0,98±0,049 f
	aV	0,13±0,0065	0,16±0,009	0,25±0,011	0,30±0,013	0,55±0,030d
	aNV	0,13±0,0065	0,13±0,008	0,15±0,010	0,24±0,013	0,32±0,015b
	rO	0,13±0,0065	0,15±0,010	0,22±0,010	0,40±0,019	0,68±0,030 e
	rV	0,13±0,0065	0,17±0,011	0,24±0,011	0,28±0,015	0,41±0,021 c
	rNV	0,13±0,0065	0,13±0,007	0,15±0,011	0,15±0,010	0,20±0,011 a

Tabella 3.1.2: acidità (% ac.oleico ± deviazione standard) nelle nocciole tostate della varietà "A" nel corso della conservazione (diverse lettere a-f indicano differenze significative con $P < 0,05$ tra campioni di nocciole alla fine della conservazione)

Il processo di tostatura determina un incremento dell'acidità delle nocciole, dallo 0,05 nelle naturali allo 0,13 % di acido oleico nelle tostate.

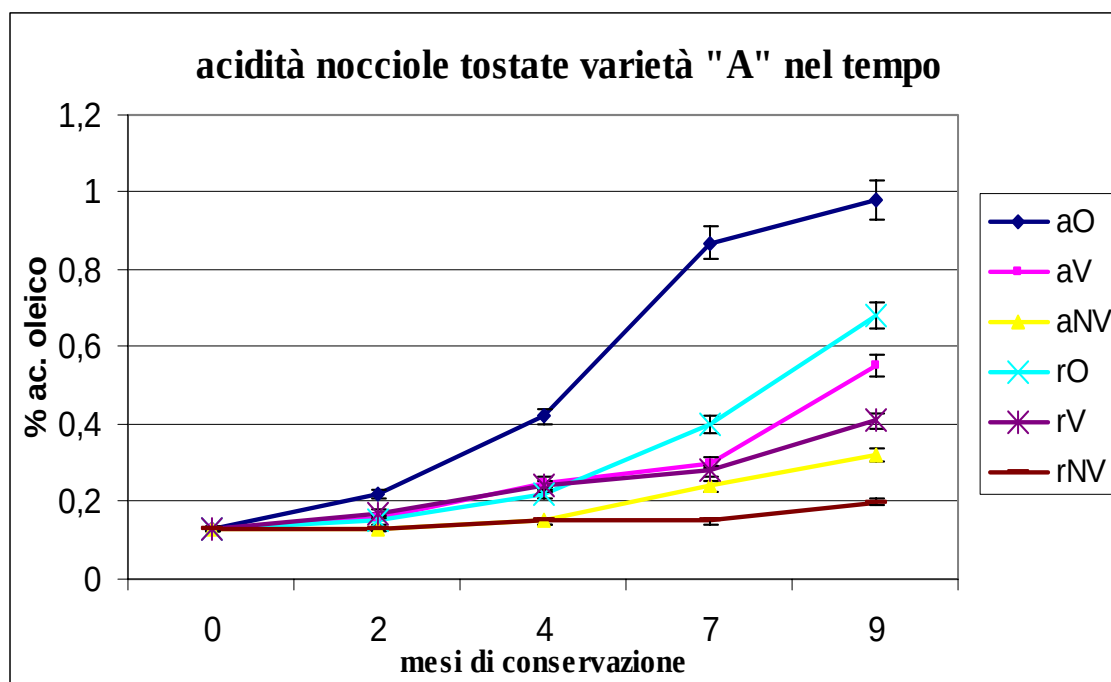


Grafico 3.1.3: acidità (% ac.oleico) nelle nocciole tostate della varietà "A" nel corso della conservazione

Le differenze tra i vari sistemi di conservazione si iniziano a registrare solo a partire dal quarto mese di conservazione, quando le nocciole mantenute a temperatura ambiente a contatto con l'ossigeno (aO) si discostano sensibilmente dagli altri campioni di nocciole.

3-Risultati

Dopo i 9 mesi di conservazione gli incrementi minori di acidità si hanno nelle nocciole conservate refrigerate in atmosfera di azoto e successivo sottovuoto (rNV: 0,20% ac. oleico), seguite da quelle conservate nella stessa atmosfera ma a temperatura ambiente (aNv: 0,32% ac. oleico).

Il maggior aumento dell'acidità si ha nelle nocciole mantenute a contatto con l'ossigeno (aO: 0,98% ac.oleico e rO: 0,68% ac.oleico).

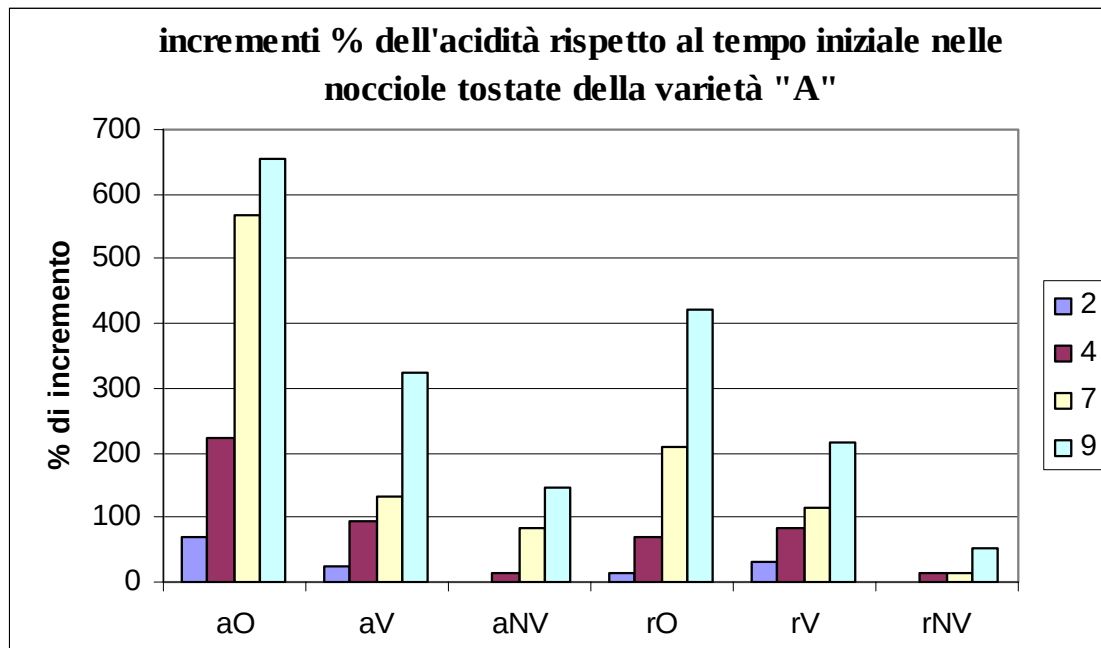


Grafico 3.1.4: incremento percentuale dell'acidità nelle nocciole tostate della varietà "A"

Acidità nocchie varietà “B”

L'andamento dell'acidità, espressa come % di acido oleico, nelle nocchie naturali della varietà “B” nel corso della conservazione è riportato nella tabella 3.1.3.

		mesi di conservazione				
		0	2	4	7	9
sistema di conservazione	aO	0,08±0,006	0,15±0,008	0,18±0,009	0,22±0,010	0,45±0,022 d
	aV	0,08±0,006	0,11±0,007	0,13±0,007	0,18±0,009	0,30±0,012bc
	aNV	0,08±0,006	0,11±0,007	0,12±0,006	0,16±0,008	0,22±0,011b
	rO	0,08±0,006	0,12±0,009	0,15±0,009	0,21±0,010	0,33±0,017 c
	rV	0,08±0,006	0,10±0,007	0,11±0,005	0,16±0,006	0,25±0,010 b
	rNV	0,08±0,006	0,08±0,008	0,09±0,008	0,13±0,007	0,16±0,010 a

Tabella 3.1.3: acidità (% ac.oleico ± deviazione standard) nelle nocchie naturali della varietà “B” nel corso della conservazione (diverse lettere a-d indicano differenze significative con $P < 0,05$ tra campioni di nocchie alla fine della conservazione)

Anche nelle nocchie della varietà “B” l'acidità risulta molto bassa a inizio conservazione (0,08% ac.oleico).

L'acidità nelle nocchie naturali della varietà “B” aumenta durante tutta la conservazione, indipendentemente dal sistema di conservazione applicato (grafico 3.1.5).

Fin dal secondo mese di conservazione si registra un aumento consistente dell'acidità solo nel campione conservato a temperatura ambiente in presenza di ossigeno (aO), che lo fa distinguere rispetto alle altre tipologie di conservazione.

A fine conservazione, gli incrementi minori di acidità si hanno nelle nocchie rNV (0,16% ac. oleico) che durante i 9 mesi raddoppiano l'acidità mentre le nocchie aO (0,45% ac.oleico) mostrano il maggiore aumento (di 5,6 volte).

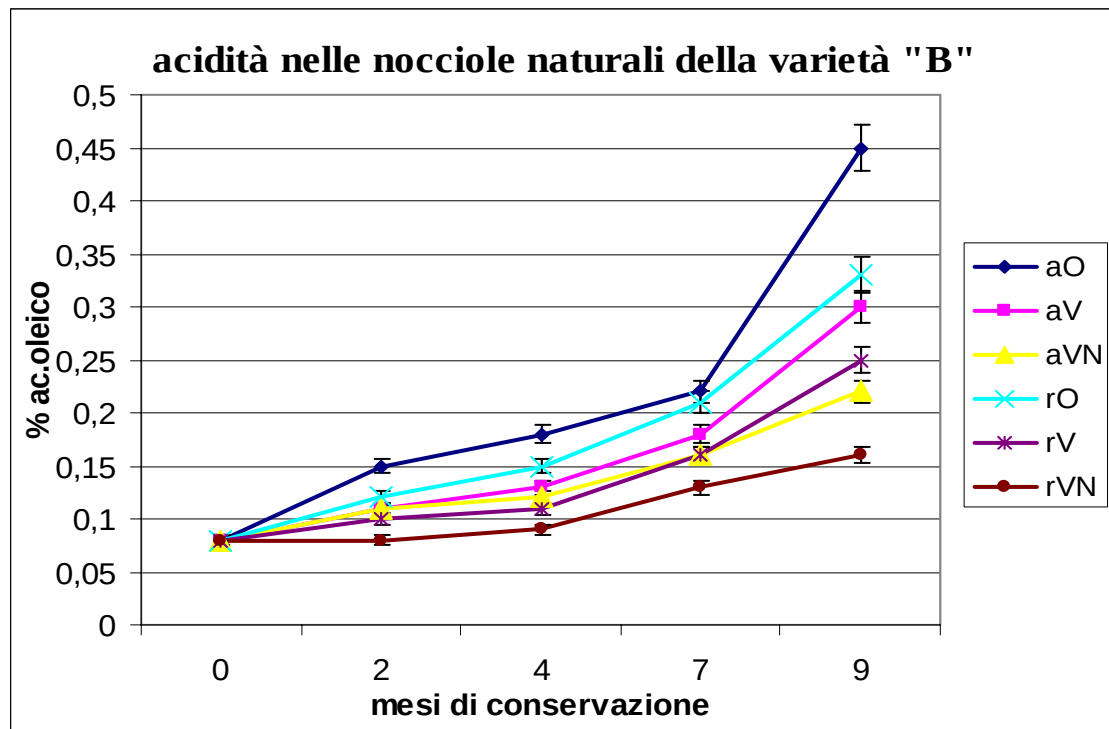


Grafico 3.1.5: acidità (% ac.oleico) nelle nocciole naturali della varietà "B" nel corso della conservazione

Analizzando l'incremento percentuale dell'acidità, rispetto al tempo iniziale, si può notare come la crescita più alta si registra al 9° mese, indipendentemente dal sistema di conservazione (grafico 3.1.6).

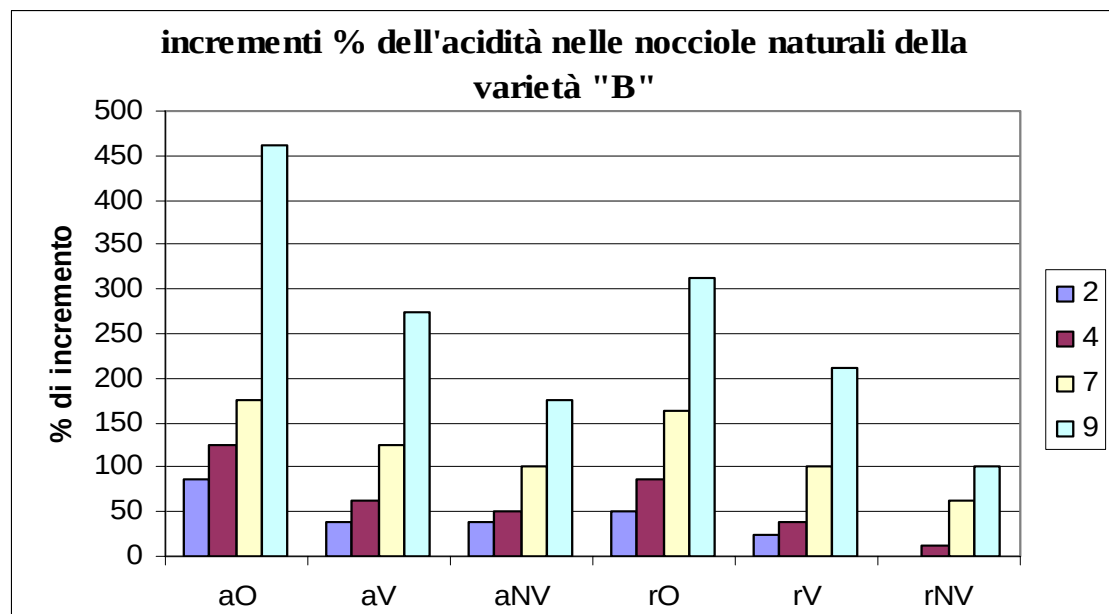


Grafico 3.1.6: incremento percentuale dell'acidità nelle nocciole naturali della varietà "B"

3-Risultati

L'andamento dell'acidità nelle nocciole tostate della varietà "B" è riportato nella tabella 3.1.4.

		mesi di conservazione				
		0	2	4	7	9
sistema di conservazione	aO	0,09±0,005	0,25±0,012	0,43±0,021	0,78±0,036	0,85±0,042 d
	aV	0,09±0,005	0,14±0,008	0,22±0,011	0,31±0,018	0,58±0,023c
	aNV	0,09±0,005	0,12±0,007	0,16±0,010	0,22±0,010	0,30±0,015 b
	rO	0,09±0,005	0,13±0,006	0,19±0,010	0,37±0,015	0,61±0,022 c
	rV	0,09±0,005	0,16±0,007	0,21±0,009	0,25±0,012	0,36±0,015 b
	rNV	0,09±0,005	0,10±0,004	0,15±0,007	0,17±0,010	0,21±0,011 a

Tabella 3.1.4: acidità (% ac.oleico ± deviazione standard) nelle nocciole tostate della varietà "B" nel corso della conservazione (diverse lettere a-d indicano differenze significative con $P < 0,05$ tra campioni di nocciole alla fine della conservazione)

Anche nelle nocciole dell'area "B" si ha un incremento di acidità con la tostatura anche se molto più piccolo rispetto alle nocciole della varietà "A".

Fin dal secondo mese di conservazione si registra un incremento molto consistente dell'acidità nelle nocciole conservate a temperatura ambiente a contatto con l'ossigeno (aO).

Negli altri sistemi di conservazione le differenze si iniziano a rilevare solo a partire dal settimo mese (grafico 3.1.7).

Dopo i 9 mesi di stoccaggio la conservazione refrigerata in in azoto-sottovuoto (rNV: 0,21% ac.oleico) preserva, più degli altri sistemi di conservazione, l'aumento dell'acidità che al contrario è molto forte nelle nocciole conservate a temperatura ambiente a contatto con l'ossigeno (aO: 0,85% ac.oleico).

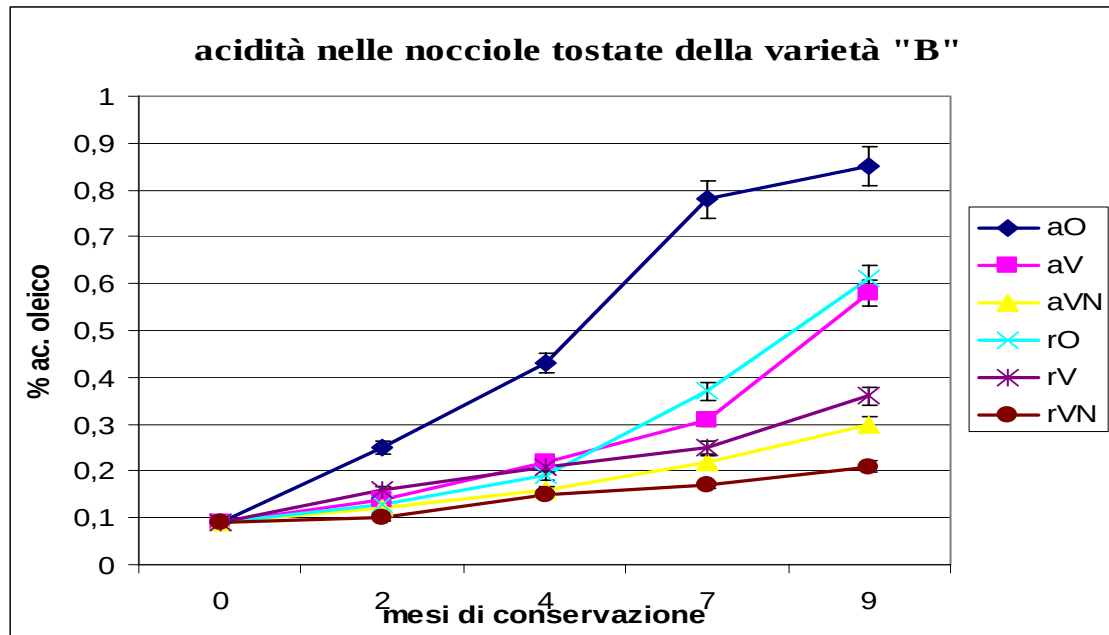


Grafico 3.1.7: acidità (% ac.oleico) nelle nocciole tostate della varietà "B" nel corso della conservazione

Esaminando gli incrementi percentuali dell'acidità rispetto al tempo iniziale (grafico 3.1.8), si può evidenziare come gli aumenti siano molto piccoli per i primi quattro mesi, mentre l'aumento più consistente, in particolare per i campioni conservati a temperatura ambiente, si ha al 7° ed al 9° mese.

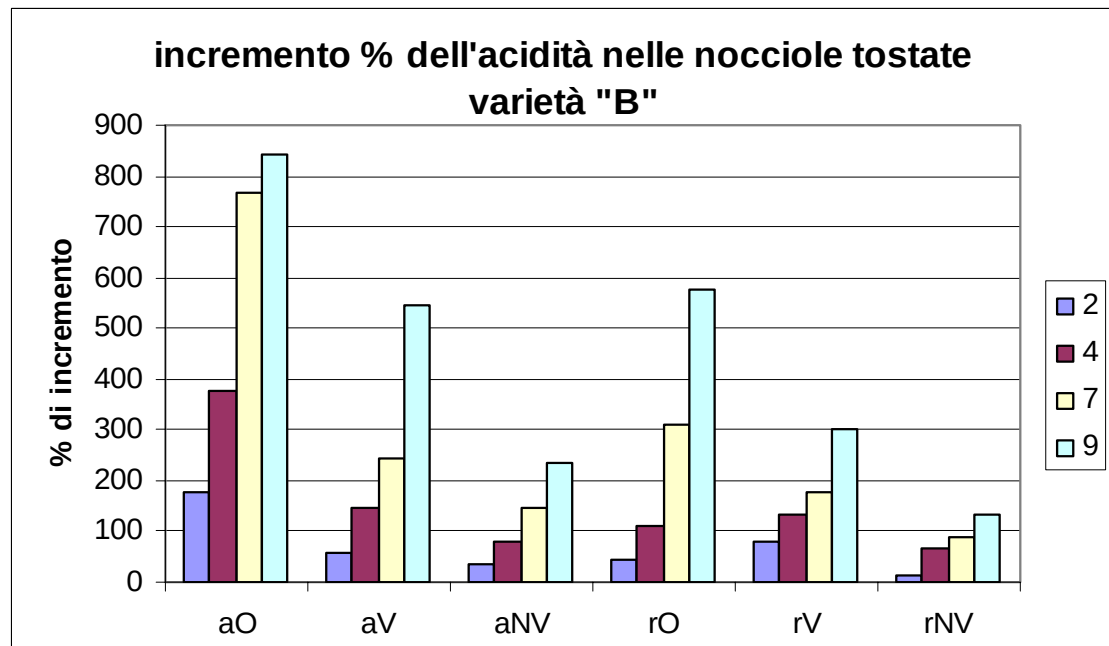


Grafico 3.1.8: incremento percentuale dell'acidità delle nocciole tostate della varietà "B"

Perossidi nelle nocciole della varietà “A”

Il contenuto dei perossidi nelle nocciole naturali della varietà “A” nel corso della conservazione è riportato in tabella 3.1.5.

		mesi di conservazione				
		0	2	4	7	9
sistema di conservazione	aO	0,15±0,008	0,16±0,007	0,22±0,013	0,27±0,014	0,52±0,025d
	aV	0,15±0,008	0,18±0,010	0,18±0,009	0,17±0,010	0,28±0,014b
	aNV	0,15±0,008	0,16±0,008	0,18±0,010	0,18±0,009	0,26±0,012b
	rO	0,15±0,008	0,17±0,008	0,23±0,012	0,27±0,012	0,39±0,019c
	rV	0,15±0,008	0,15±0,009	0,16±0,010	0,17±0,01	0,22±0,010a
	rNV	0,15±0,008	0,15±0,007	0,17±0,008	0,18±0,011	0,21±0,011a

Tabella 3.1.5: perossidi (mEqO₂/kg ± deviazione standard) nelle nocciole naturali della varietà “A” nel corso della conservazione (diverse lettere a-d indicano differenze significative con P=0,05 tra campioni di nocciole alla fine della conservazione)

Il contenuto di perossidi nelle nocciole naturali della varietà “A” ad inizio conservazione risulta essere molto basso (0,15 mEqO₂/kg).

Durante la conservazione, gli incrementi dei perossidi sono evidenti solo a partire dal 4° mese di stoccaggio e solo per nocciole conservate in presenza di ossigeno (aO e rO). Questo trend dura per tutti i 9 mesi tanto che, a fine conservazione, i campioni conservati in presenza di ossigeno hanno il contenuto di perossidi più alto (0,52 e 0,39 mEqO₂/kg in aO risp.) (grafico 3.1.9).

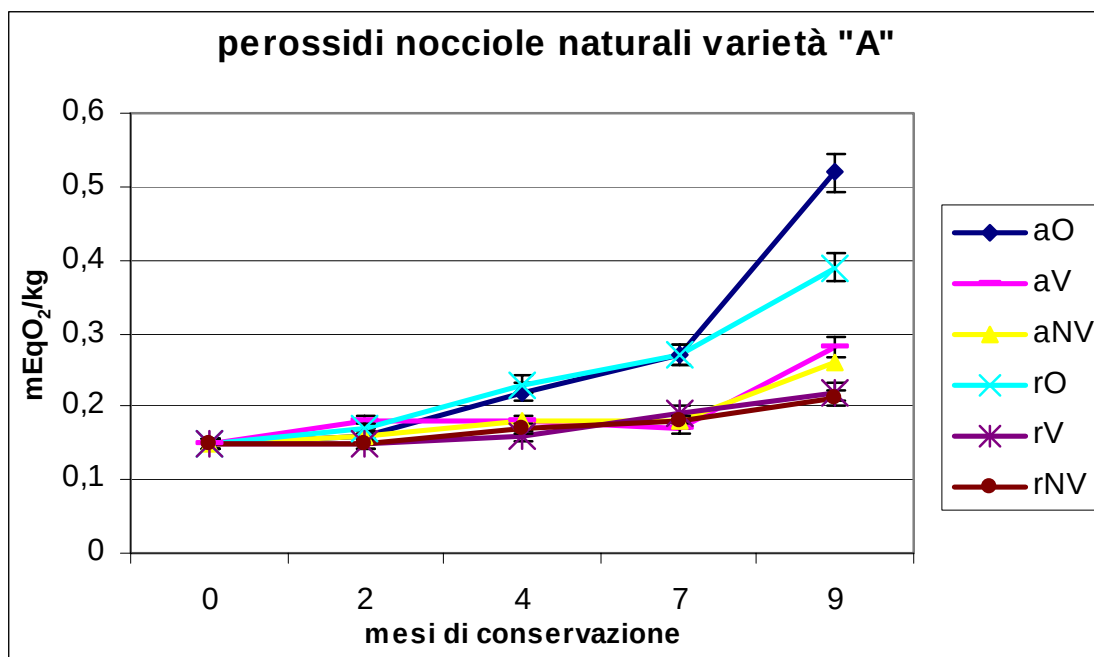


Grafico 3.1.9: perossidi (mEqO₂/kg) nelle nocchie naturali della varietà "A" nel corso della conservazione

Nel grafico 3.1.10 sono riportati gli incrementi percentuali dei perossidi nelle nocchie della varietà "A" nel corso della conservazione.

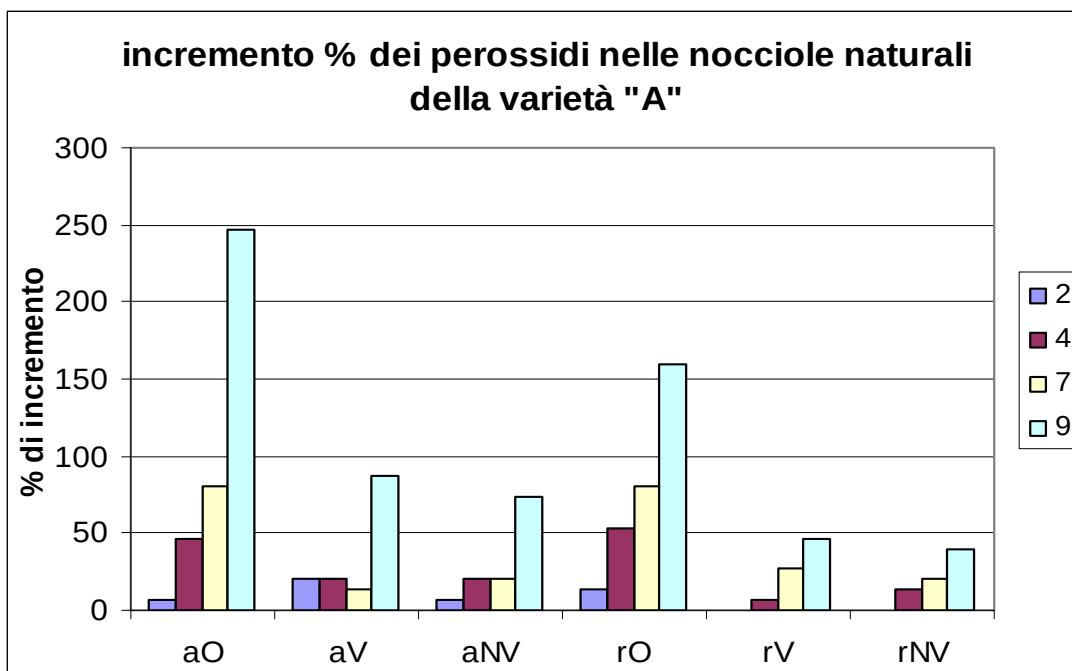


Grafico 3.1.10: incrementi percentuali dei perossidi, rispetto al tempo iniziale, nelle nocchie naturali della varietà "A" nel corso della conservazione

3-Risultati

Il contenuto di perossidi nelle nocciole tostate della varietà “A” è riportato in tabella 3.1.6.

		mesi di conservazione				
		0	2	4	7	9
sistema di conservazione	aO	0,32±0,017	2,43±0,13	2,84±0,14	3,70±0,17	4,61±0,20f
	aV	0,32±0,017	1,60±0,10	1,85±0,10	2,01±0,09	2,24±0,12d
	aNV	0,32±0,017	0,58±0,03	0,72±0,04	0,81±0,13	0,92±0,05b
	rO	0,32±0,017	2,20±0,11	2,50±0,12	2,91±0,14	4,05±0,19e
	rV	0,32±0,017	1,23±0,07	1,35±0,07	1,50±0,07	1,72±0,09c
	rNV	0,32±0,017	0,43±0,02	0,51±0,03	0,59±0,04	0,63±0,04a

Tabella 3.1.6: perossidi (mEqO₂/kg ± deviazione standard) nelle nocciole tostate della varietà “A” nel corso della conservazione (diverse lettere a-f indicano differenze significative con P<0,05 tra campioni di nocciole alla fine della conservazione)

Nelle nocciole tostate della varietà “A”, si registra un incremento repentino dei perossidi durante i primi due mesi di conservazione (grafico 3.1.11), fino a circa il 600% nelle nocciole conservate in presenza di ossigeno (grafico 3.1.12), solo nelle nocciole conservate in atmosfera di azoto-sottovuoto non si rileva questo incremento iniziale.

Successivamente al 2° mese di conservazione gli incrementi risultano essere più lievi e solo nelle nocciole mantenute in presenza di ossigeno (aO e rO) l’aumento dei perossidi continua in maniera consistente per tutta la conservazione.

Dopo i 9 mesi, il miglior ambiente conservativo, adatto a contenere l’aumento dei perossidi, risulta essere, per le nocciole tostate della varietà “A”, l’atmosfera in azoto-sottovuoto (aNV e rNV) mentre è la presenza di ossigeno che determina il maggior incremento dei perossidi.

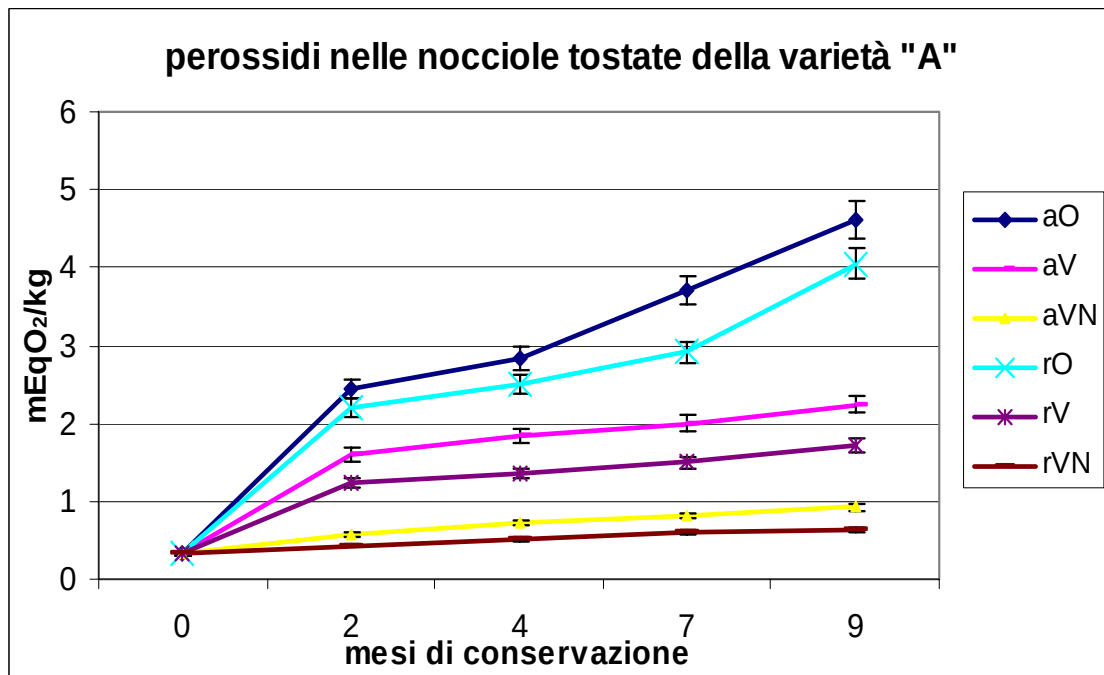


Grafico 3.1.11: perossidi (mEqO_2/kg) nelle nocciole tostate della varietà "A" nel corso della conservazione

Con la tostatura si ha circa un raddoppio del contenuto di perossidi rispetto alle nocciole naturali; inoltre, gli incrementi dei perossidi nelle nocciole tostate della varietà "A" risultano molto alti, fino a 14 volte il contenuto iniziale, al contrario delle nocciole naturali in cui l'incremento massimo registrato è stato di poco più del triplo rispetto al tempo iniziale.

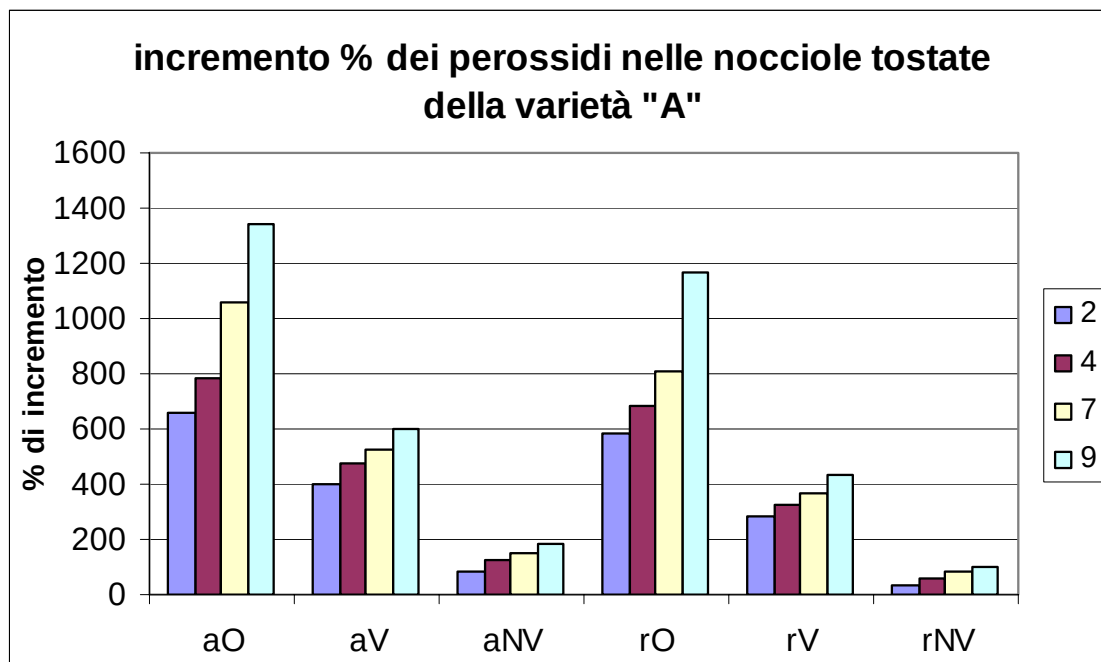


Grafico 3.1.12: incrementi percentuali dei perossidi, rispetto al tempo iniziale, nelle nocciole tostate della varietà "A" nel corso della conservazione

Perossidi nocciole varietà "B"

Il contenuto in perossidi nelle nocciole naturali della varietà "B" nel corso della conservazione è riportato nella tabella 3.1.7

		mesi di conservazione				
		0	2	4	7	9
sistema di conservazione	aO	0,15±0,007	0,24±0,013	0,37±0,019	0,53±0,024	0,73±0,032d
	aV	0,15±0,007	0,18±0,010	0,21±0,011	0,31±0,014	0,45±0,021c
	aNV	0,15±0,007	0,23±0,014	0,28±0,016	0,35±0,021	0,38±0,023b
	rO	0,15±0,007	0,26±0,012	0,33±0,016	0,40±0,019	0,51±0,028c
	rV	0,15±0,007	0,21±0,010	0,23±0,012	0,28±0,016	0,30±0,018a
	rNV	0,15±0,007	0,20±0,011	0,21±0,010	0,25±0,014	0,28±0,002a

Tabella 3.1.7: perossidi (mEqO₂/kg ± deviazione standard) nelle nocciole naturali della varietà "B" nel corso della conservazione (diverse lettere a-d indicano differenze significative con P<0,05 tra campioni di nocciole alla fine della conservazione)

Nelle nocciole naturali della varietà "B", si ha un incremento costante dei perossidi per tutto il periodo della conservazione, indipendentemente dal sistema di stoccaggio applicato.

3-Risultati

Le differenze tra i vari sistemi di conservazione si apprezzano solo a partire dal 4° mese: infatti tra il secondo e il quarto mese si ha un forte incremento nelle nocciole aO, rO e aNV, rispetto agli altri sistemi di stoccaggio.

A fine conservazione si hanno tre gruppi differenti, l'incremento più alto si ha nelle nocciole conservate a temperatura ambiente in presenza di ossigeno (aO: 0,73 mEqO₂/kg), mentre gli incrementi minori si sono registrati in quelle conservate refrigerate in assenza di ossigeno (rV: 0,30 e rNV: 0,28 mEqO₂/kg).

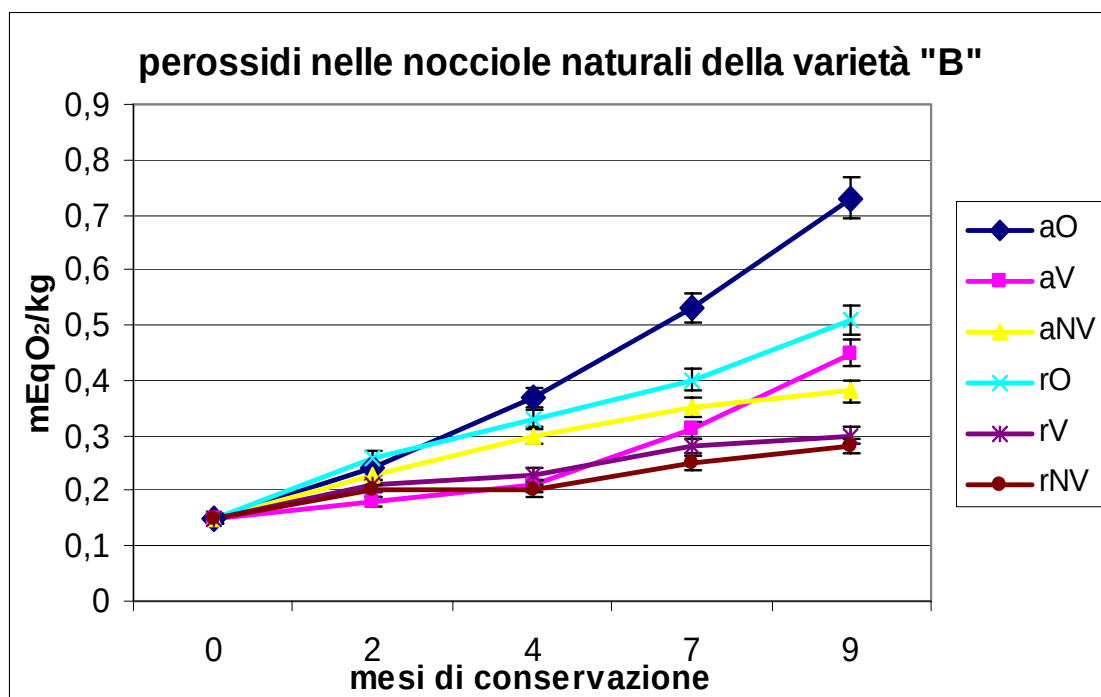


Grafico 3.1.13: perossidi (mEqO₂/kg) nelle nocciole naturali della varietà “B” nel corso della conservazione

Anche in questo caso è notevole l'effetto della temperatura di conservazione sulla formazione dei perossidi, infatti andando a confrontare le medesime atmosfere di stoccaggio alle due differenti temperature, si evidenzia il forte aumento dei perossidi con la conservazione a temperatura ambiente rispetto alla refrigerata.

Va comunque considerato che, come per le nocciole naturali dell'area “A”, gli incrementi di perossidi nelle nocciole naturali risulta molto basso raggiungendo al massimo del 380% nelle nocciole aO.

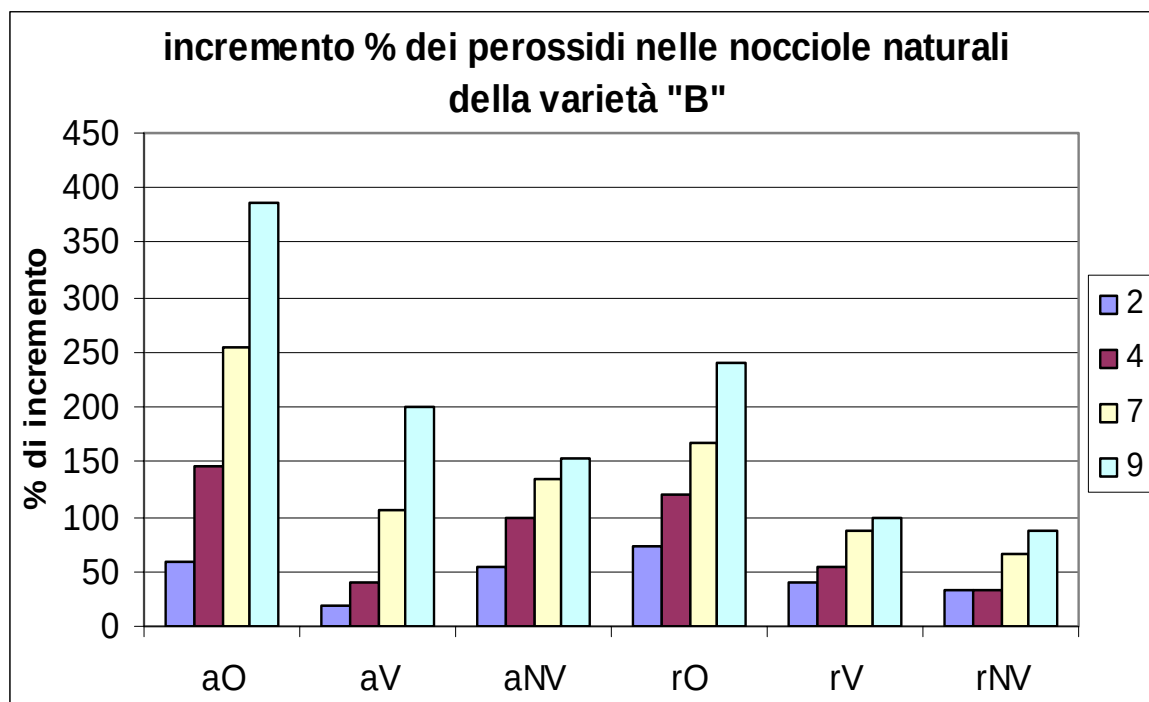


Grafico 3.1.14: incrementi percentuali dei perossidi, rispetto al tempo iniziale, nelle nocciole naturali della varietà "B" nel corso della conservazione

Il contenuto dei perossidi nelle nocciole tostate della varietà "B" è riportato nella tabella 3.1.8.

		mesi di conservazione				
		0	2	4	7	9
sistema di conservazione	aO	0,41±0,023	2,46±0,08	4,00±0,21	5,72±0,25	6,38±0,29f
	aV	0,41±0,023	1,20±0,07	1,81±0,10	2,43±0,11	3,04±0,14d
	aNV	0,41±0,023	0,67±0,04	0,78±0,04	0,89±0,05	1,05±0,05b
	rO	0,41±0,023	0,90±0,04	2,56±0,12	2,90±0,15	4,21±0,20e
	rV	0,41±0,023	1,09±0,06	1,33±0,08	1,73±0,09	1,83±0,09c
	rNV	0,41±0,023	0,55±0,03	0,66±0,03	0,75±0,03	0,87±0,04a

Tabella 3.1.8: perossidi ($\text{mEqO}_2/\text{kg} \pm$ deviazione standard) nelle nocciole tostate della varietà "B" nel corso della conservazione (diverse lettere a-f indicano differenze significative con $P < 0,05$ tra campioni di nocciole alla fine della conservazione)

Con la tostatura si ha un incremento molto forte dei perossidi nelle nocciole della varietà "B", da 0,15 mEqO_2/kg nelle nocciole naturali a 0,41 mEqO_2/kg nelle tostate.

3-Risultati

Il contenuto di perossidi aumenta durante i primi due mesi solo nelle nocciole aO, mentre per gli altri sistemi di conservazione le differenze si iniziano a rilevare solo dopo il secondo mese di conservazione.

Il maggior aumento si ha nelle nocciole conservate a temperatura ambiente in presenza di ossigeno (aO: 6,38 mEqO₂/kg), mentre gli aumenti minori si hanno nelle nocciole aNV (1,05 mEqO₂/kg) e rNV (0,87 mEqO₂/kg).

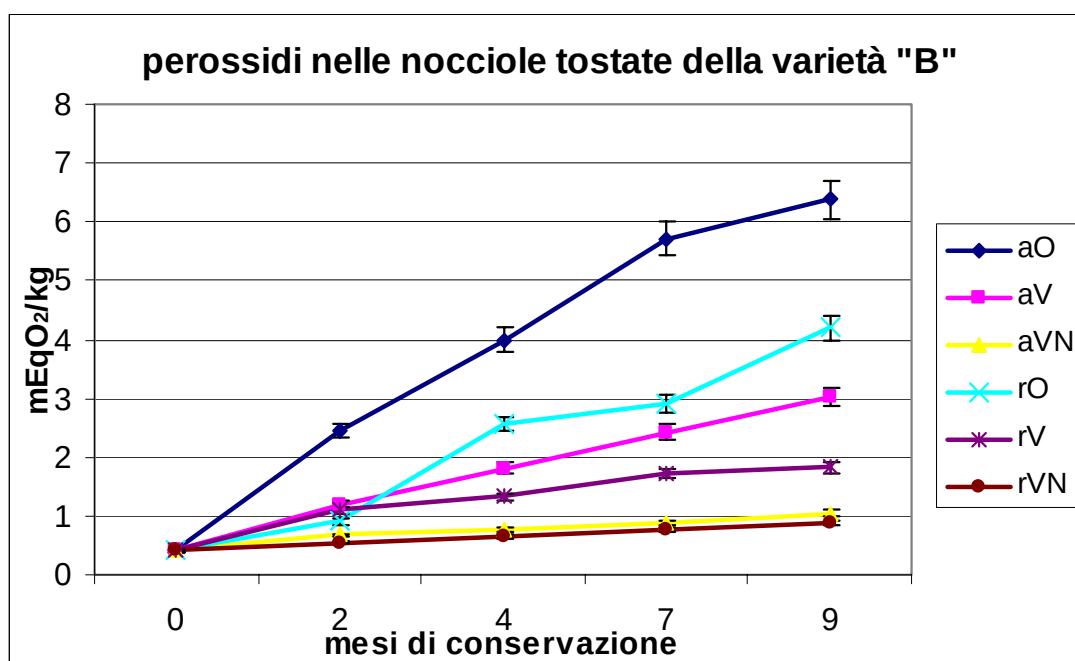


Grafico 3.1.15: perossidi (mEqO₂/kg) nelle nocciole tostate della varietà “B” nel corso della conservazione

Gli incrementi percentuali maggiori dei perossidi (grafico 3.1.16) si hanno nel corso dei primi quattro mesi di conservazione per le nocciole conservate in presenza di ossigeno, mentre per le altre tipologie gli aumenti si mantengono costanti tra un prelievo e il successivo.

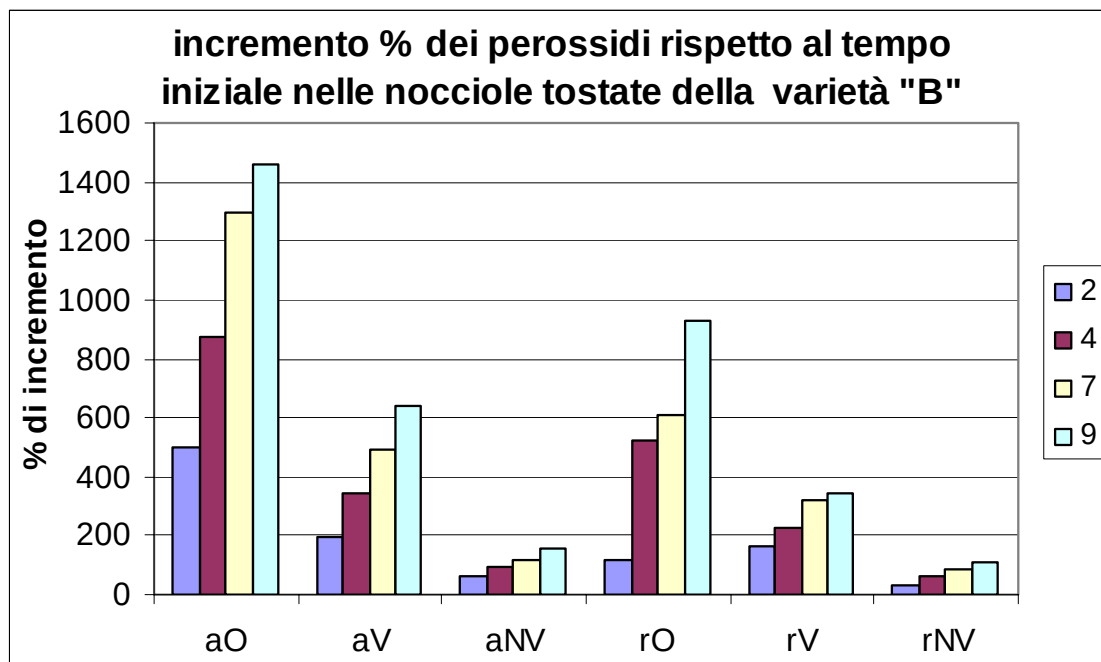


Grafico 3.1.16: incrementi percentuali dei perossidi, rispetto al tempo iniziale, nelle nocciole tostate della varietà "B" nel corso della conservazione

3.2 MARKERS AROMATICI

3.2.1 INDIVIDUAZIONE DEI MARKERS

Durante il secondo anno di Dottorato sono state eseguite delle prove, su nocciole del raccolto 2005, per individuare gli eventuali composti volatili nel profilo aromatico delle nocciole che subissero forti variazioni in funzione delle diverse condizioni di conservazione e da utilizzare come markers dello stato conservativo delle nocciole.

Per questa fase della sperimentazione sono state utilizzate nocciole di due diverse aree geografiche “A” e “B”, sia naturali che tostate e conservate per 6 mesi a temperatura refrigerata (r) a 4°C sottovuoto e ad alta temperatura esposte all’aria (a) .

Il risultato dell’analisi aromatica su questi campioni di nocciole è riportato nelle tabelle 3.2.1-4.

	nocciole naturali della varietà "A"		
	r	a	a/r
acetaldeide	416007	2104053	5,06
3-metil butanale	1931394	230006	0,12
etanolo	132623	766294	5,78
butanoato d'etile	1068970	883965	0,83
esanale	3235005	130894616	40,46
esanolo	749114	8358292	11,16
acido acetico	123053	205220	1,67
eptanolo	119348	2263111	18,96
benzaldeide	230083	224147	0,97
ottanolo	107099	1986197	18,55
nonanolo	125279	486693	3,88
nonanale	104904	1242690	11,85
acetato d'esile	201529	3382481	16,78

Tabella 3.2.1: composti volatili (area del picco) individuati nelle nocciole naturali della varietà “A” sottoposte a due diverse condizioni di conservazione e rapporto (a/r) tra i due sistemi di conservazione

Nelle nocciole naturali di entrambe le varietà le differenze maggiori nei composti volatili si rilevano per alcune aldeidi (esanale, nonanale e acetaldeide), alcoli (etanolo, esanolo, eptanolo, ottanolo) e per l’acetato d’esile.

3-Risultati

	nocciole naturali della varietà "B"		
	r	a	a/r
acetaldeide	335774	1845403	5,50
3-metil butanale	2200611	205775	0,09
etanolo	73203	518932	7,09
butanoato d'etile	1238676	1378123	1,11
esanale	3601754	151995265	42,20
esanolo	1357794	52035367	38,32
acido acetico	143410	408195	2,85
eptanolo	204515	2753893	13,47
benzaldeide	222171	337910	1,52
ottanolo	483630	9676206	20,01
nonanolo	102993	140118	1,36
nonanale	775164	10775399	13,90
acetato d'esile	305263	4273936	14,00

Tabella 3.2.2: composti volatili (area del picco) individuati nelle nocciole naturali della varietà "B" sottoposte a due diverse condizioni di conservazione e rapporto (a/r) tra i due sistemi di conservazione

	nocciole tostate varietà "A"		
	r	a	a/r
acetaldeide	1160475	8044491	6,93
3-metil butanale	5558879	4903573	0,88
etanolo	574902	452327	0,79
butanoato d'etile	1694343	2061772	1,22
esanale	40154888	428754782	10,68
2,5-dimetil pirazina	3116491	2393939	0,77
esanolo	643116	913547	1,42
2-etil-6-metil pirazina	1013559	1233778	1,22
trimetil pirazina	345807	402235	1,16
acido acetico	1534542	2415019	1,57
furfurale	1011813	1285927	1,27
eptanolo	815178	1168857	1,43
benzaldeide	673349	715784	1,06
ottanolo	637207	840049	1,32
nonanale	118200	270858	2,29
acetato d'esile	137023	198274	1,45

Tabella 3.2.3: composti volatili (area del picco) individuati nelle nocciole tostate della varietà "A" sottoposte a due diverse condizioni di conservazione e rapporto (a/r) tra i due sistemi di conservazione

3-Risultati

	nocciole tostate varietà "B"		
	r	a	a/r
acetaldeide	2059839	9841345	4,78
3-metil butanale	10521118	749441	0,07
etanolo	147605	519881	3,52
butanoato d'etile	2463136	1486726	0,60
esanale	31840214	519662582	16,32
2,5-dimetil pirazina	1697942	2053663	1,21
esanolo	995265	10439550	10,49
2-etil-6-metil pirazina	802923	854368	1,06
trimetil pirazina	497923	527376	1,06
acido acetico	2724445	1761594	0,65
furfurale	1136104	1806340	1,59
eptanolo	509792	7771418	15,24
benzaldeide	1110676	852556	0,77
ottanolo	442006	1533290	3,47
nonanale	195735	1786950	9,13
acetato d'esile	102731	1173622	11,42

Tabella 3.2.4: composti volatili (area del picco) individuati nelle nocciole tostate della varietà "B" sottoposte a due diverse condizioni di conservazione e rapporto (a/r) tra i due sistemi di conservazione

Nelle nocciole tostate sono stati rilevati alcuni composti di neoformazione (2,5- dimetil pirazina, 2-etil-6-metil pirazina, trimetil pirazina e furfurale) derivanti dal processo di tostatura i quali non subiscono grandi variazioni tra le due condizioni di conservazione rimanendo pressoché costanti o subendo delle piccole diminuzioni.

Le differenze tra i due sistemi di conservazione sono le stesse rilevate nelle nocciole naturali.

Quindi da queste prove preliminari e dalle informazioni ottenute in letteratura si è deciso di valutare la possibilità di utilizzare l'esanale come marker dello stato di ossidazione della frazione lipidica delle nocciole e di valutare anche i prodotti di trasformazione dell'esanale: l'esanolo e l'acetato d'esile.

L'utilizzo dell'esanale come marker dello stato ossidativo dei prodotti alimentari ricchi in grasso è già stato studiato per alcuni prodotti alimentari (in particolare per i cereali) (Quarantelli, 2003), ma in letteratura non sono stati trovati lavori riguardanti le nocciole.

L'esanale possiede, inoltre, caratteristiche che lo fanno essere un ottimo marker dello stato ossidativo dei grassi: possiede infatti una bassa soglia di percezione ed inoltre è un

3-Risultati

composto che si forma sia con il processo autossidativo che con l'ossidazione enzimatica, quindi qualunque sia la via ossidativa dell'alimento, si viene comunque a formare l'esanale.

3.2.2 ESANALE DURANTE LA SPERIMENTAZIONE 2007

Le informazioni derivate dalla letteratura ed i risultati ottenuti durante il secondo anno di dottorato hanno indirizzato la ricerca verso alcuni composti volatili legati all'ossidazione dei grassi:

- L'esanale: prodotto diretto dell'ossidazione dei grassi
- L'esanolo e l'acetato d'esile: prodotti di trasformazione dell'esanale;
- trans-2-pentenale, pentanale, ottanale ed acido acetico: composti volatili che nel loro complesso determinano il sentore di rancido negli alimenti con alto contenuto di grassi.

Di questi composti gli unici rilevati nei campioni di nocciole all'inizio della sperimentazione sono l'esanale e l'esanolo, mentre gli altri (acetato d'esile, trans-2-pentenale, pentanale e ottanale) non sono stati rilevati o rilevati in tracce (acido acetico). Con il proseguire della conservazione l'unico composto che si è modificato è l'esanale e quindi sarà riportata solo l'evoluzione di questo nel corso della conservazione.

Curva di calibrazione dell'esanale

Per la costruzione della curva di calibrazione dell'esanale sono state preparate delle soluzioni acquose di esanale con le quali sono stati arricchiti i campioni di nocciole in modo da ottenere una correlazione tra le aree del picco del cromatogramma e la concentrazione delle soluzioni di esanale.

Le concentrazioni delle soluzioni di esanale utilizzate per la costruzione della curva di calibrazione sono le seguenti:

- Soluzione 1: 0,652 ng/g
- Soluzione 2: 1,304 ng/g
- Soluzione 3: 2,608 ng/g
- Soluzione 4: 3,260 ng/g
- Soluzione 5: 3,912 ng/g

Nella tabella 3.2.5 sono riportate le aree, alle rispettive concentrazioni, ottenute per la costruzione della curva di taratura.

Soluzioni	aree			
ng/g	1	2	3	media
0,652	1562782	1341344	1683642	1529256
1,304	2736158	3026282	2673501	2811980
2,608	5861077	5234762	5127496	5407778
3,26	6933981	6832041	6623185	6796402
3,912	9680225	8842331	8944289	9155615

Tabella 3.2.5.: aree delle soluzioni di esanale ottenute per la costruzione della curva di taratura

Correlando le aree ottenute sul grafico con le relative concentrazioni si ottiene la curva di taratura (grafico 3.2.1) e l'equazione della retta utilizzata per ricavare le concentrazioni dell'esanale nei campioni di nocciole.

Inoltre si è avuta anche una buona linearità dei risultati all'aumentare della concentrazione ottenendo un R^2 superiore al 98%.

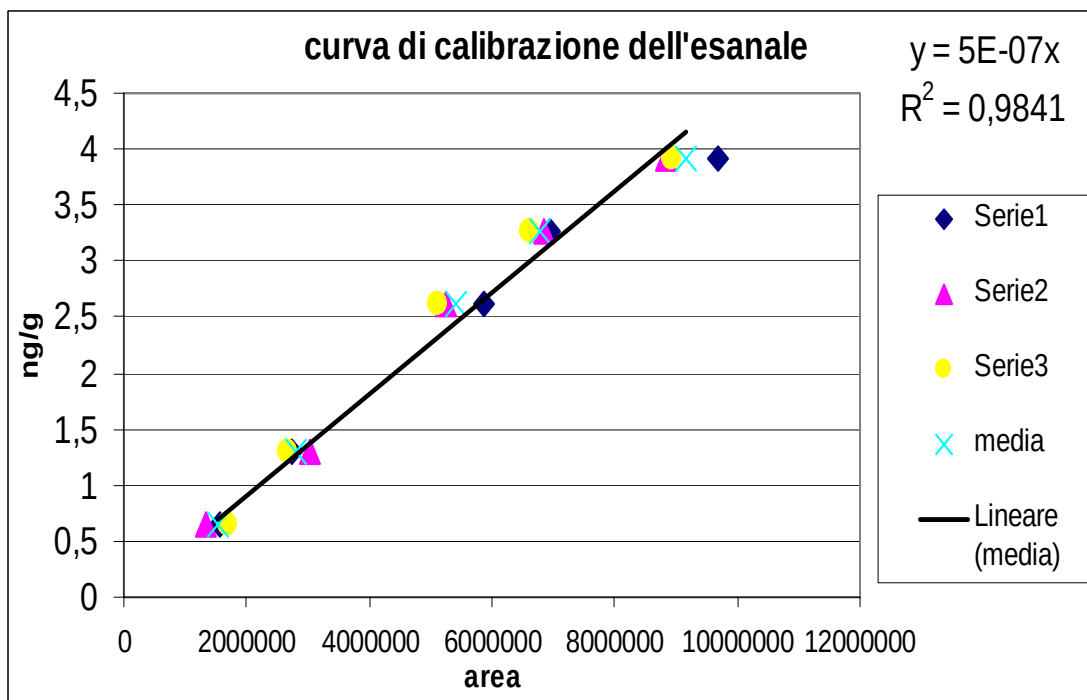


Grafico 3.2.1: curva di calibrazione dell'esnale

I contenuti di esnale nelle nocciole, all'inizio della conservazione, sono molto bassi: 0,12 ng/g nelle nocciole naturali della varietà "A" e 0,55 ng/g in quelle della varietà "B".

Con la tostatura si registra un incremento dell'esnale: 0,30 ng/g nelle nocciole della varietà "A" e 1,04 ng/g in quelle della varietà "B".

I cromatogrammi delle nocciole ad inizio sperimentazione sono riportati nelle figure 3.2.1-4.

3-Risultati

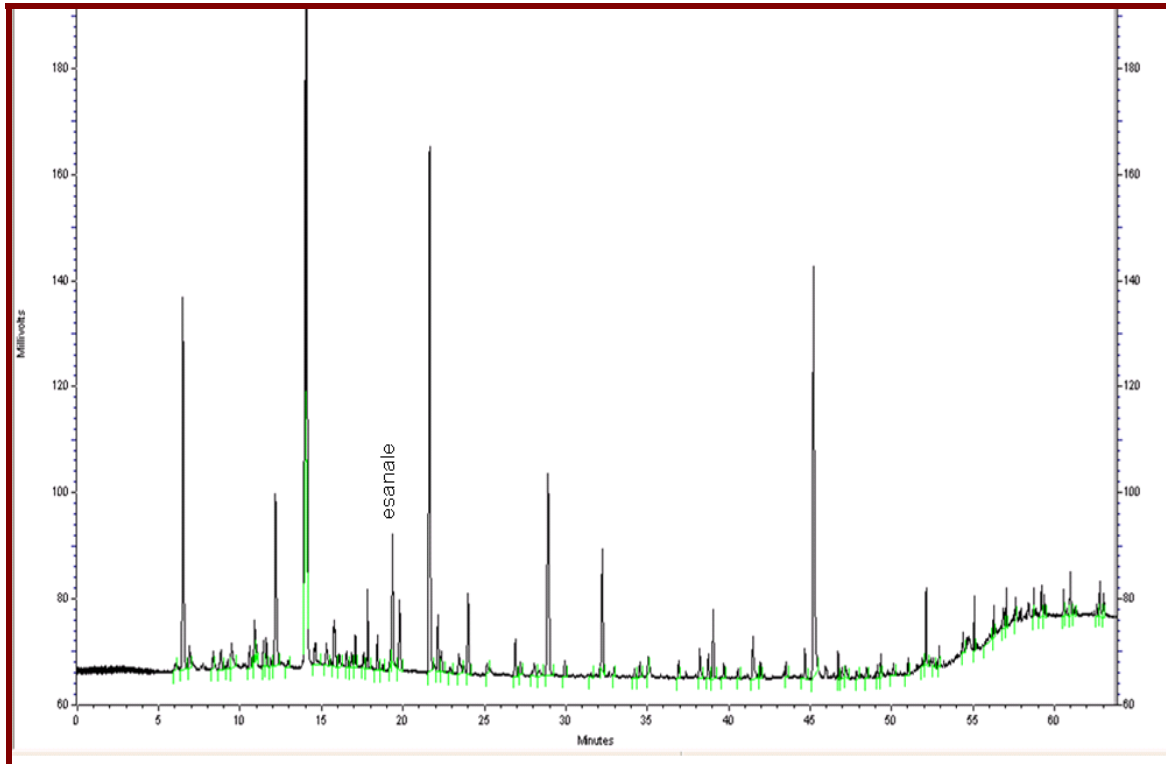


Figura 3.2.2: Cromatogramma delle nocciole naturali della varietà “A” ad inizio conservazione

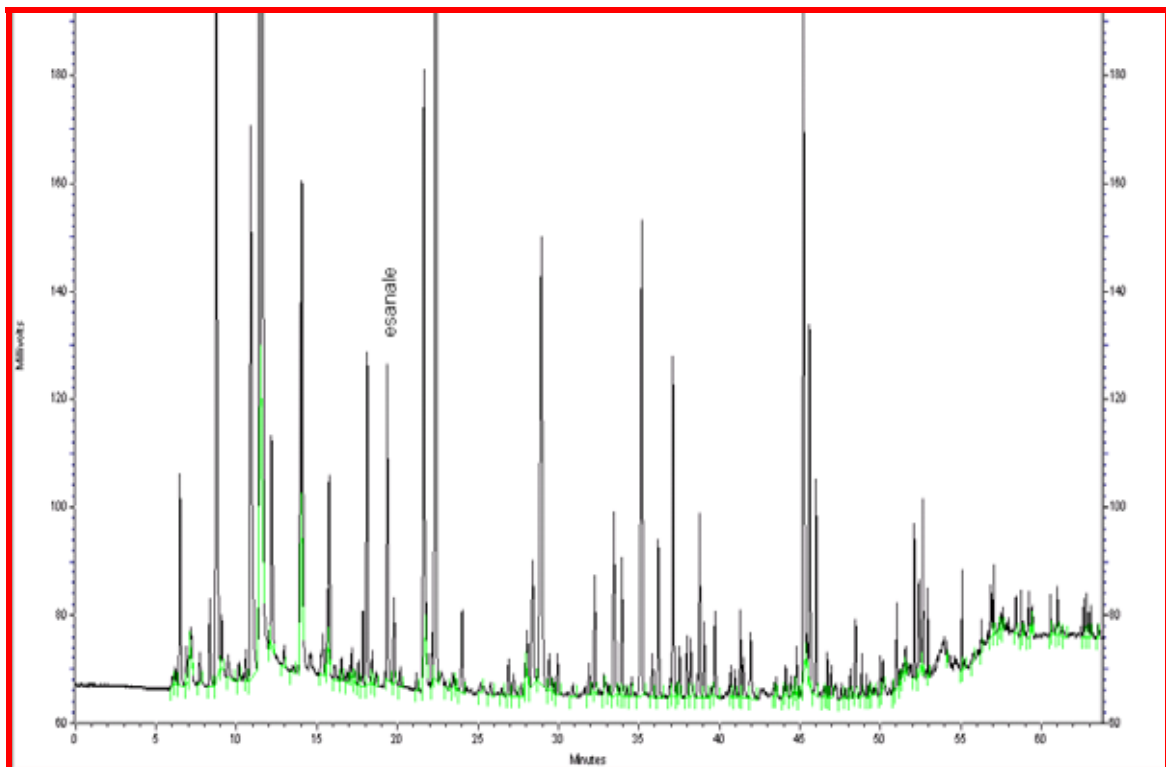


Figura 3.2.3: Cromatogramma delle nocciole tostate della varietà “A” ad inizio conservazione

3-Risultati

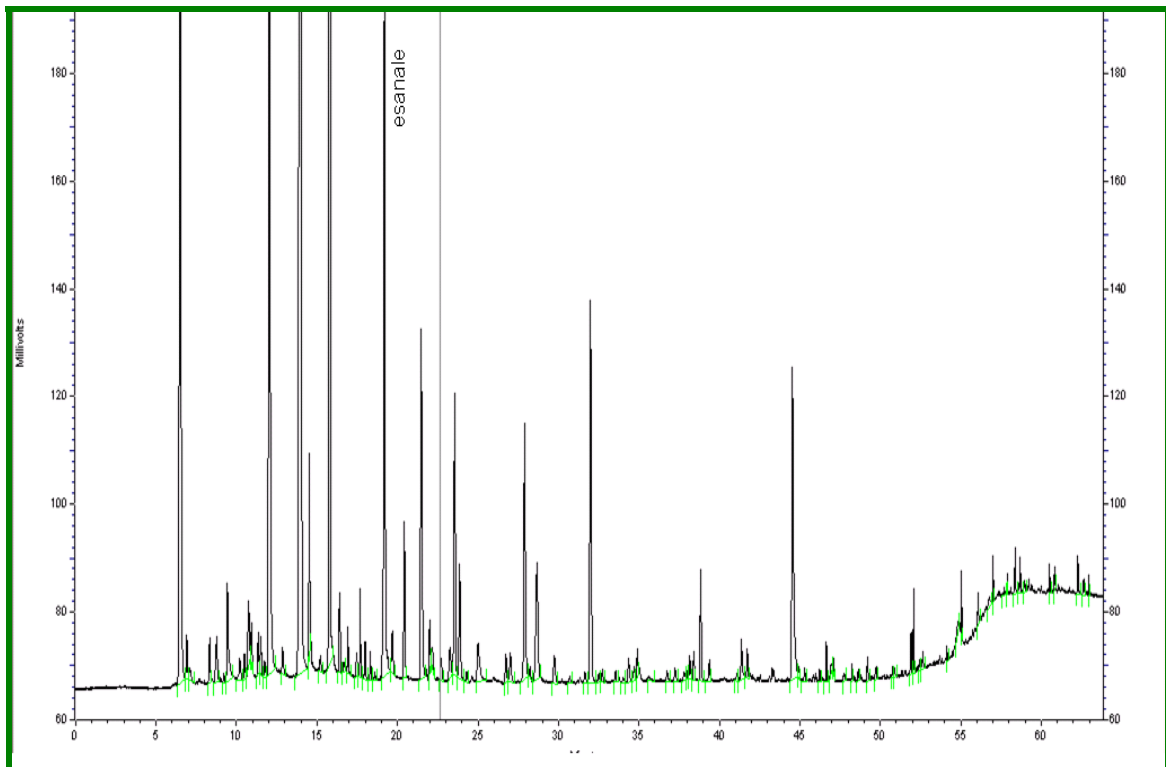


Figura 3.2.4: Cromatogramma delle nocciole naturali della varietà “B” ad inizio conservazione

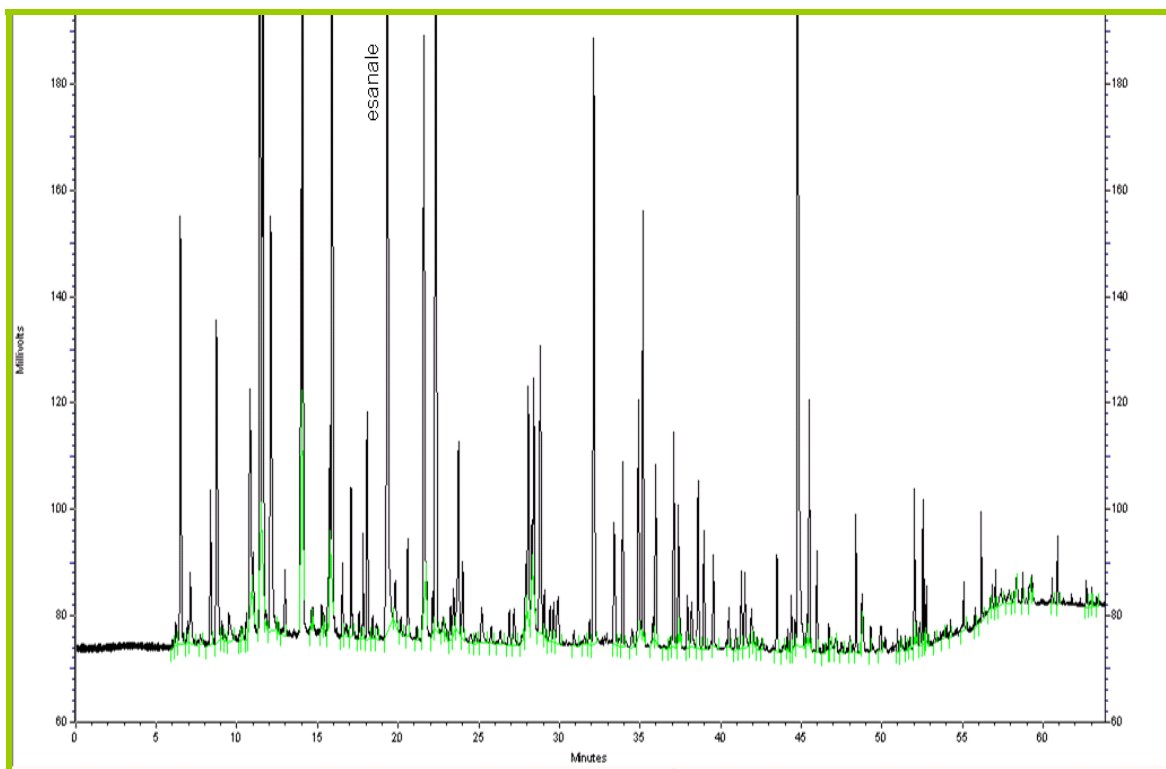


Figura 3.2.5: Cromatogramma delle nocciole tostate della varietà “B” ad inizio conservazione

Esanale nelle nocciole della varietà “A”

Il contenuto di esanale nelle nocciole naturali della varietà “A” nel corso della conservazione è riportato nella tabella 3.2.6.

		mesi di conservazione				
		0	2	4	7	9
sistema di conservazione	aO	0,12±0,005	0,75±0,031e	0,90±0,042e	2,88±0,15e	4,15±0,19f
	aV	0,12±0,005	0,62±0,028d	0,75±0,038d	0,90±0,054d	1,63±0,059d
	aNV	0,12±0,005	0,27±0,015b	0,31±0,015b	0,54±0,026b	0,67±0,013b
	rO	0,12±0,005	0,38±0,018c	0,71±0,022c	0,96±0,041d	1,83±0,083e
	rV	0,12±0,005	0,26±0,015b	0,28±0,014ab	0,65±0,031c	0,87±0,041c
	rNV	0,12±0,005	0,19±0,011a	0,24±0,015a	0,33±0,015a	0,38±0,012a

Tabella 3.2.6: esanale (ng/g; media di tre determinazioni ± deviazione standard) nelle nocciole naturali della varietà “A” nel corso della conservazione (diverse lettere a-f indicano differenze significative con P=0,05 tra campioni di nocciole allo stesso tempo di conservazione)

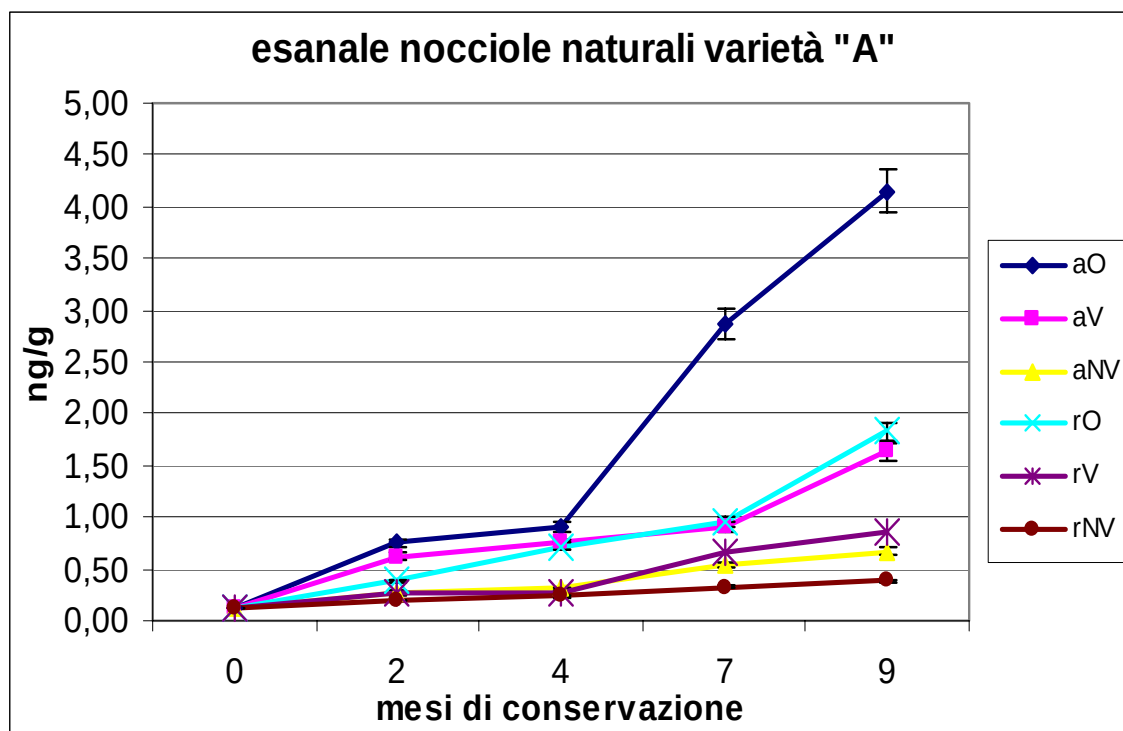


Grafico 3.2.2: esanale (ng/g) nelle nocciole naturali della varietà “A” nel corso della conservazione

3-Risultati

L'esanale aumenta nel corso della conservazione indipendentemente dal sistema conservativo applicato.

Notevole è l'aumento dell'esanale nelle nocciole conservate a temperatura ambiente a contatto con l'ossigeno atmosferico sin dal quarto mese di conservazione.

Riducendo la scala del grafico (grafico 3.2.3) si può evidenziare come già al secondo mese di conservazione si rilevino differenze significative tra i contenuti di esanale nei vari sistemi di conservazione.

A partire dal secondo mese, infatti, le nocciole conservate a temperatura ambiente (aO e aV) incrementano più delle altre il contenuto di esanale, passando nel giro di due mesi da 0,12 ng/g al tempo iniziale a valori di 0,75 e 0,62 ng/g rispettivamente. Le nocciole conservate refrigerate e quelle conservate in azoto-sottovuoto a temperatura ambiente raggiungono, nello stesso periodo, un contenuto di esanale compreso tra 0,38 ng/g (rO) e 0,19 ng/g (rNV).

Per i primi quattro mesi, il campione conservato a temperatura ambiente a contatto con l'aria mostra un contenuto di esanale simile al campione aV, mentre dal settimo mese il campione aO incrementa notevolmente il quantitativo di esanale (passando da 0,90 a 4,15 ng/g a fine conservazione).

L'incremento di questo composto volatile rimane più basso nelle nocciole aNV, rV e rNV senza grandi differenze tra i tre campioni per i primi quattro mesi, mentre negli ultimi mesi la formazione dell'esanale è contrastata maggiormente dal sistema di conservazione rNV (0,38 ng/g a fine conservazione).

La conservazione in atmosfera di azoto-sottovuoto risulta molto efficace nel ridurre la formazione dell'esanale, tanto che le nocciole rNV dopo 9 mesi di conservazione hanno dei quantitativi di esanale di circa la metà rispetto ai campioni conservati per soli 2 mesi a temperatura ambiente (aO e aV).

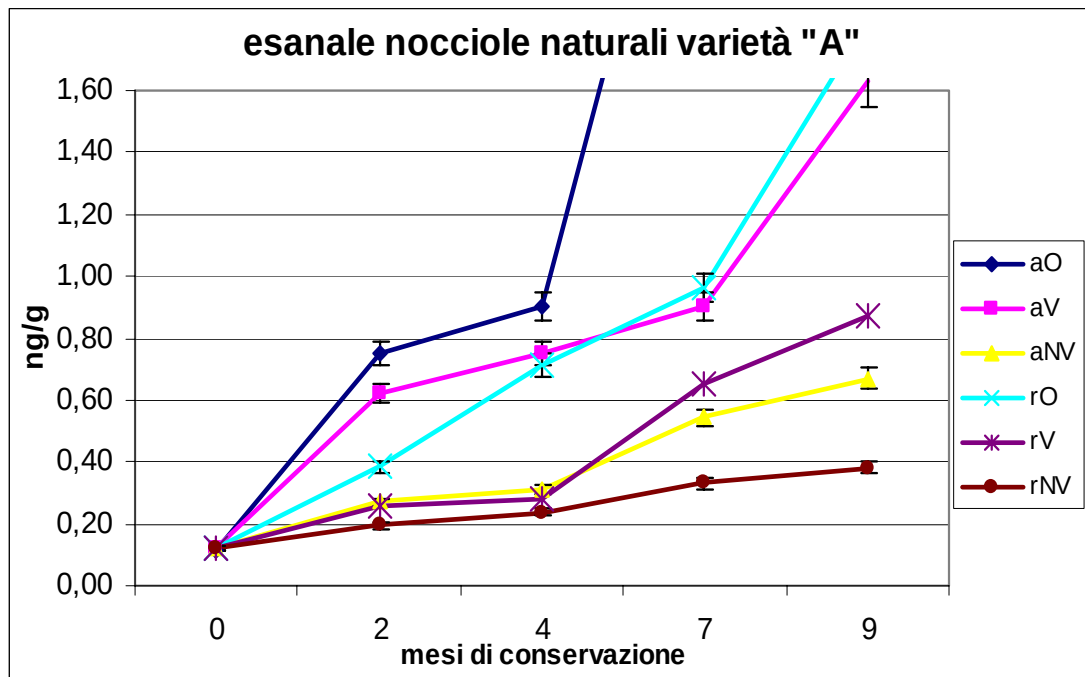


Grafico 3.2.3: esanale (ng/g) nelle nocciole naturali della varietà "A" nel corso della conservazione (grafico con scala ridotta rispetto al precedente)

3-Risultati

Nella tabella 3.2.7 sono riportati i contenuti di esanale nelle nocciole tostate della varietà “A”.

		mesi di conservazione				
		0	2	4	7	9
sistema di conservazione	aO	0,30±0,012	1,44±0,071c	2,80±0,013e	8,64±0,32f	13,48±0,59f
	aV	0,30±0,012	0,84±0,038b	1,20±0,058c	3,08±0,15d	4,27±0,22d
	aNV	0,30±0,012	0,36±0,016a	0,83±0,045b	1,36±0,070b	1,72±0,083b
	rO	0,30±0,012	0,81±0,038b	2,01±0,012d	5,10±0,26e	8,03±0,42e
	rV	0,30±0,012	0,37±0,015a	0,98±0,051b	1,56±0,072c	2,87±0,14c
	rNV	0,30±0,012	0,32±0,014a	0,43±0,021a	0,58±0,024a	0,86±0,04a

Tabella 3.2.7: esanale (ng/g; media di tre determinazioni ± deviazione standard) nelle nocciole tostate della varietà “A” nel corso della conservazione (diverse lettere a-f indicano differenze significative con P=0,05 tra campioni di nocciole allo stesso tempo di conservazione)

L’esanale nelle nocciole tostate della varietà “A” rimane pressoché costante per i primi due mesi di conservazione nei campioni di nocciole rNV, rV e aNV, passando dagli 0,30 ng/g di inizio conservazione a valori compresi tra 0,32 e 0,37 ng/g dopo due mesi.

I due sistemi di conservazione a contatto con l’aria mostrano l’incremento più consistente dell’esanale per tutta la conservazione arrivando ad un contenuto a fine conservazione di 45 e 26 volte superiori al tempo iniziale (in aO e rO).

Le differenze tra i vari sistemi di conservazione risultano significativi già a partire dal primo prelievo, e al quarto mese tutti i sistemi di conservazione risultano differenti tra loro.

Come per le nocciole naturali, anche nelle tostate è molto forte l’effetto del sistema di conservazione in azoto-sottovuoto sulla formazione dell’esanale.

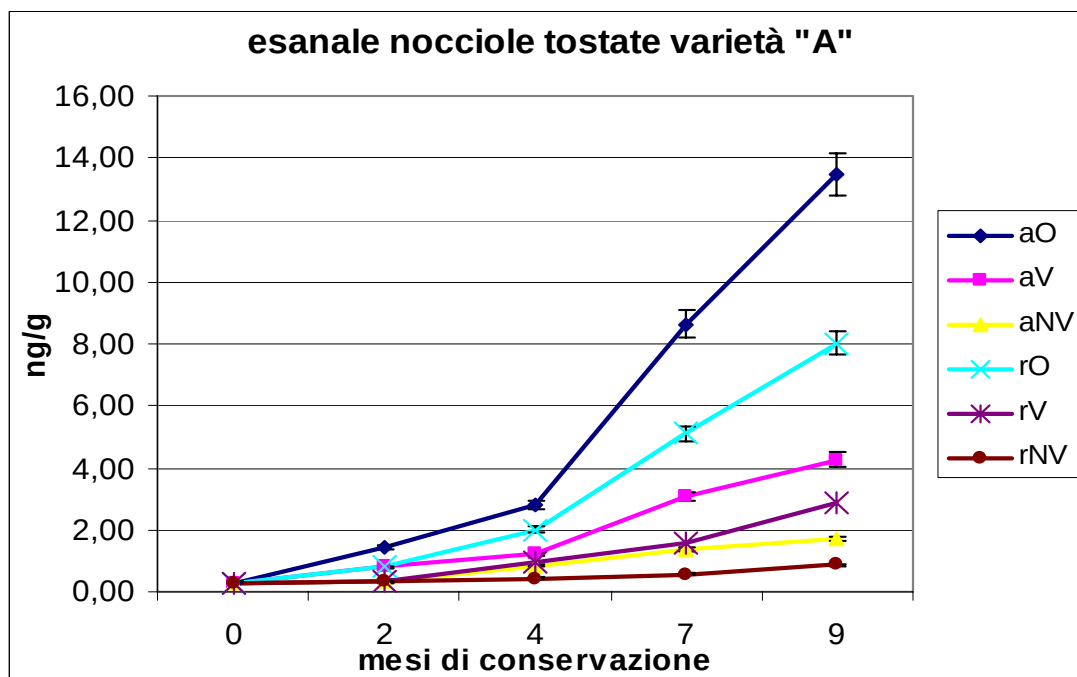


Grafico 3.2.4: esanale (ng/g) nelle nocciole tostate della varietà “A” nel corso della conservazione

Gli incrementi maggiori dell’esanale, nelle nocciole tostate della varietà “A”, si hanno dopo il quarto mese, quando i campioni conservati all’aria (aO e rO) raddoppiano circa il contenuto di esanale e si discostano sensibilmente dagli altri campioni di nocciole (grafico 3.2.4-5).

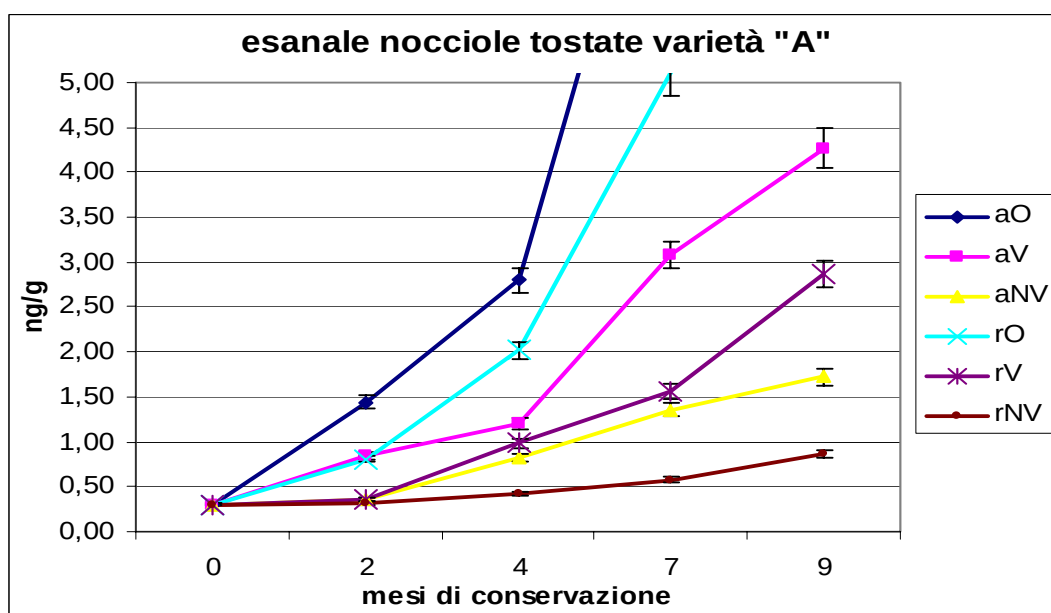


Grafico 3.2.5: esanale (ng/g) nelle nocciole tostate della varietà “A” nel corso della conservazione (grafico a scala ridotta rispetto al precedente)

3-Risultati

Alla fine dei 9 mesi, la formazione dell'esanale è ostacolata maggiormente dalla conservazione rNV (0,86 ng/g), seguita dalla conservazione aNV (1,72 ng/g), mentre gli incrementi più alti si hanno nelle nocciole conservate all'aria (aO: 13,48 ng/g e rO: 8,03 ng/g).

Esanale nocciole varietà "B"

Il contenuto di esanale nelle nocciole naturali della varietà "B" nel corso della conservazione (tabella 3.2.8) varia da valori di 0,55 ng/g ad inizio conservazione fino a valori di 21,17 ng/g dopo 9 mesi a temperatura ambiente in presenza di ossigeno.

		mesi di conservazione				
		0	2	4	7	9
sistema di conservazione	aO	0,55±0,022	2,25±0,11e	4,55±0,13f	8,75±0,41f	21,17±0,98f
	aV	0,55±0,022	1,98±0,10d	2,39±0,11d	2,52±0,12d	3,01±0,14d
	aNV	0,55±0,022	0,68±0,035a	0,98±0,045b	1,33±0,074b	1,52±0,10b
	rO	0,55±0,022	1,48±0,071c	3,02±0,15e	6,62±0,34e	8,29±0,13e
	rV	0,55±0,022	1,28±0,065b	1,43±0,074c	1,63±0,082c	1,93±0,10c
	rNV	0,55±0,022	0,61±0,030a	0,72±0,031a	0,84±0,040a	1,17±0,062a

Tabella 3.2.8: esanale (ng/g; media di tre determinazioni ± deviazione standard) nelle nocciole naturali della varietà "B" nel corso della conservazione (diverse lettere a-f indicano differenze significative con P=0,05 tra campioni di nocciole allo stesso tempo di conservazione)

Fin dal secondo mese di conservazione si registra un forte effetto delle varie condizioni di conservazione sulla formazione di esanale nei campioni di nocciole naturali della varietà "B" (grafico 3.2.7), quando le nocciole aO quadruplicano il contenuto di esanale iniziale, mentre gli incrementi più bassi si hanno nelle nocciole rNV con un incremento del 10%.

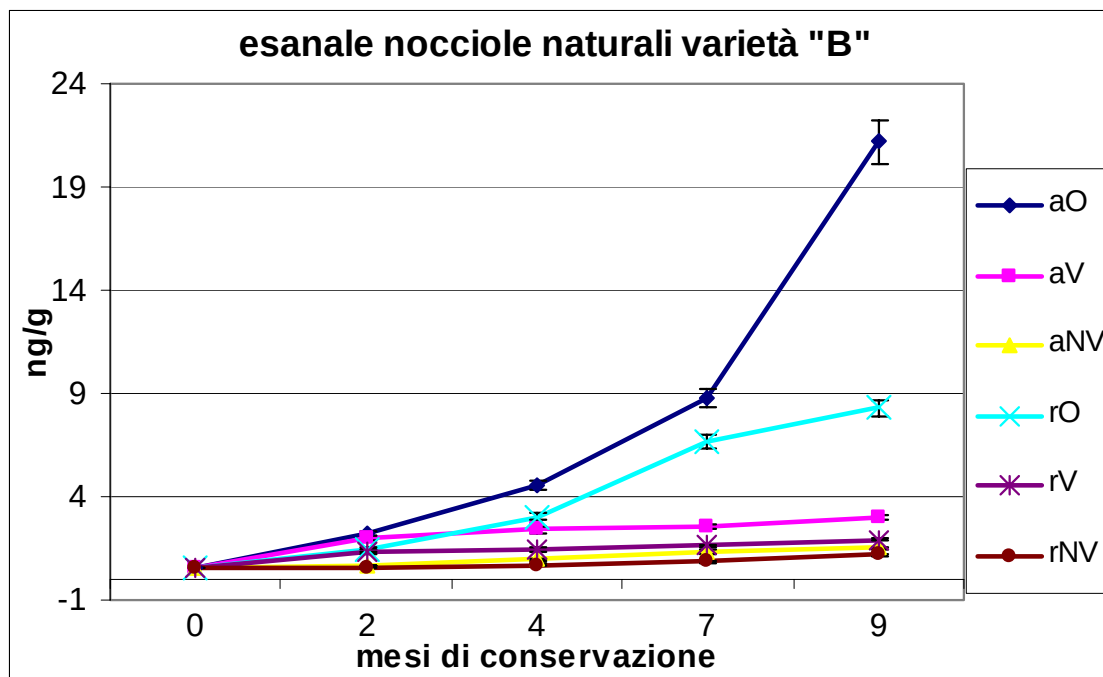


Grafico 3.2.6: esanale (ng/g) nelle nocciole naturali della varietà “B” nel corso della conservazione

A partire dal quarto mese si ha differenziazione tra tutti i sistemi di conservazione.

Gli incrementi maggiori e minori si registrano rispettivamente nelle nocciole conservate in presenza di ossigeno a temperatura ambiente (aO) con un incremento dell’esanale, rispetto al tempo iniziale, di circa 38 volte ed in quelle refrigerate in azoto-sottovuoto (rNV) con un incremento di 2 volte circa.

Il sistema di conservazione rNV consente di mantenere livelli di esanale a fine conservazione inferiori alle nocciole conservate per soli due mesi nelle altre condizioni. Anche la conservazione aNV risulta molto efficace nel contenere l’aumento di esanale.

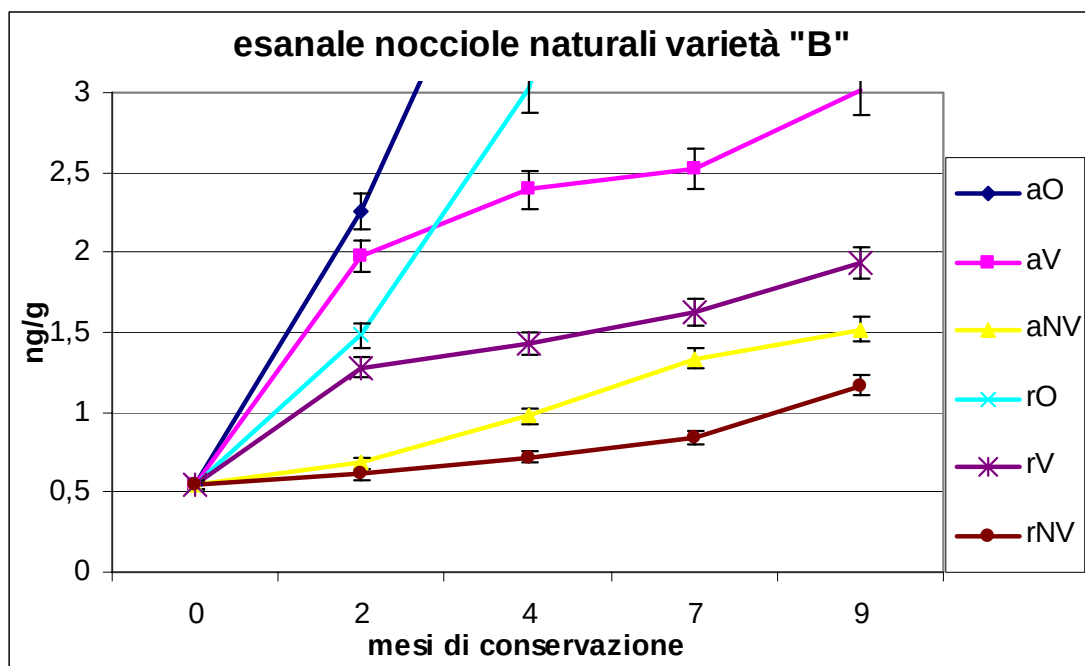


Grafico 3.2.7: esanale (ng/g) nelle nocciole naturali della varietà "B" nel corso della conservazione (grafico a scala ridotta rispetto al precedente)

Il contenuto di esanale nelle nocciole tostate della varietà "B" nel corso della conservazione è riportato in tabella 3.2.9.

		mesi di conservazione				
		0	2	4	7	9
sistema di conservazione	aO	1,04±0,051	2,65±0,13d	6,27±0,21d	13,31±0,58f	35,28±1,51f
	aV	1,04±0,051	1,38±0,066b	2,22±0,12c	5,52±0,25d	8,74±0,33d
	aNV	1,04±0,051	1,26±0,058ab	1,62±0,08b	2,17±0,11b	2,35±0,11b
	rO	1,04±0,051	1,84±0,078c	3,75±0,14c	9,49±0,42e	13,72±0,64e
	rV	1,04±0,051	1,21±0,061a	1,76±0,080b	2,55±0,12c	4,87±0,24c
	rNV	1,04±0,051	1,13±0,050a	1,36±0,072a	1,51±0,12a	1,85±0,09a

Tabella 3.2.9: esanale (ng/g; media di tre determinazioni ± deviazione standard) nelle nocciole tostate della varietà "B" nel corso della conservazione (diverse lettere a-f indicano differenze significative con $P < 0,05$ tra campioni di nocciole allo stesso tempo di conservazione)

Le nocciole tostate della varietà “B” hanno il maggior contenuto di esanale (1,04 ng/g) ad inizio conservazione tra le quattro tipologie di nocciole esaminate.

Fin dal secondo mese di stoccaggio il campione conservato a temperatura ambiente a contatto con l’ossigeno, mostra il maggiore aumento (di 2,5 volte) rispetto alle altre condizioni di conservazione (con incrementi compresi tra 1,03 e 1,7 volte) .

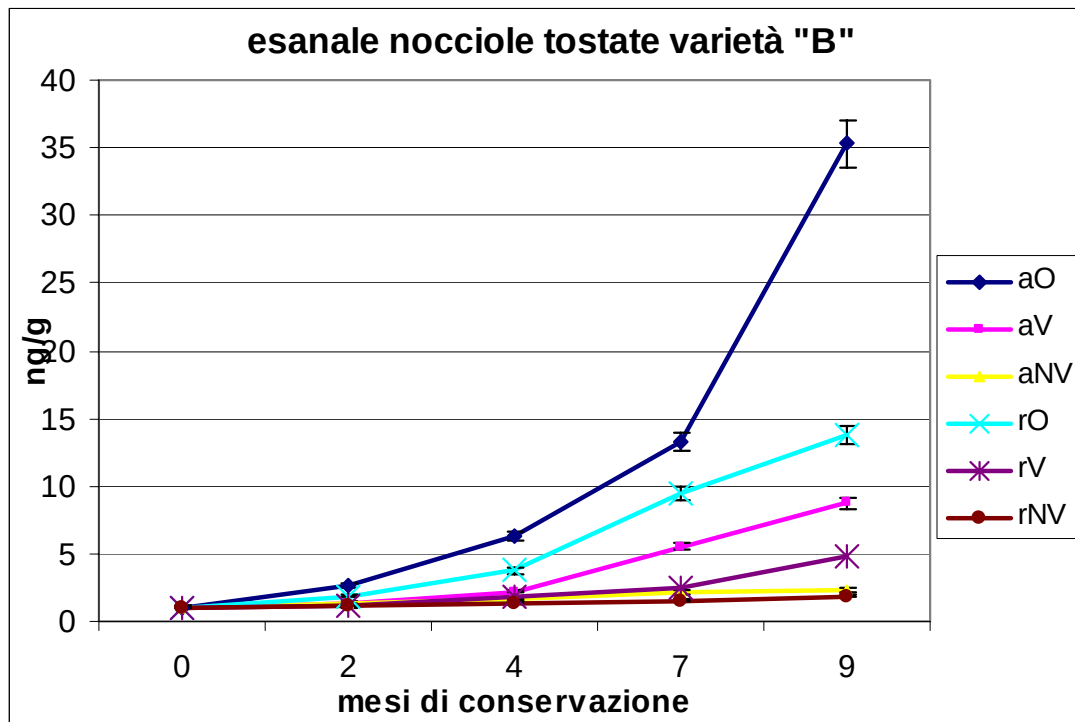


Grafico 3.2.8: esanale (ng/g) nelle nocciole tostate della varietà “B” nel corso della conservazione

Alla fine dei 9 mesi di conservazione gli aumenti più grandi del contenuto di esanale si hanno nelle nocciole stoccate a contatto con l’ossigeno (rO e aO con incrementi di 13 e di 34 volte risp.), mentre quelli minori si rilevano nelle nocciole aNV e rNV (incrementi di 2,25 e 1,77 volte, rispettivamente).

Anche in questo caso la conservazione in azoto-sottovuoto consente di avere dopo 9 mesi un livello di esanale più basso delle nocciole stoccate per 4 mesi nelle altre condizioni.

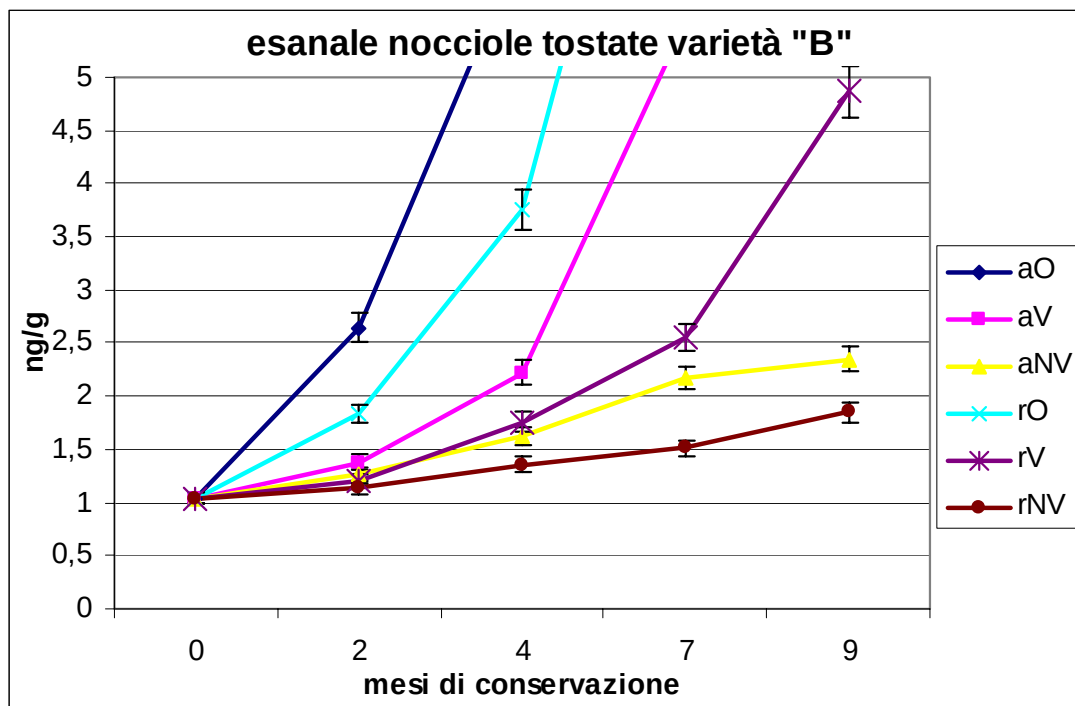


Grafico 3.2.9: esanale (ng/g) nelle nocciole tostate della varietà "B" nel corso della conservazione (grafico a scala ridotta rispetto al precedente)

3.3 ANALISI SENSORIALE

Tra gli attributi qualitativi valutati con il panel test (tabella 3.3.1) sulle nocciole tre sono influenzati dal sistema di conservazione:

- il sentore di nocciola,
- la croccantezza,
- la preferenza globale del campione;

per tutti gli altri parametri non sono state rilevate differenze significative tra i vari campioni.

Il panel test è stato eseguito solo per i campioni conservati refrigerati (rO, rV e rNV) e per il campione conservato a temperatura ambiente in azoto-sottovuoto (aNv).

Gli altri due campioni (aV e aO) non sono stati utilizzati per l'analisi sensoriale in quanto durante lo stoccaggio sono stati necessari dei trattamenti antiparassitari nei magazzini e questo li ha resi non utilizzabili per il panel.

La prima fase dell'analisi sensoriale è stata la selezione e l'addestramento del gruppo di assaggiatori.

Successivamente alla fase di reclutamento che ha reso disponibili 13 aspiranti giudici, sono seguite alcune riunioni preliminari durante le quali sono stati correttamente descritti gli attributi sensoriali da valutare sulle nocciole e sono stati allenati i giudici con lo scopo di uniformare la votazione del panel.

I 13 giudici sono stati sottoposti a prove di ripetibilità attraverso test di assaggio a distanza di tempo dei medesimi campioni di nocciole. Questo ha permesso di eseguire una selezione sul gruppo di giudici eliminando quelli che fornivano valutazioni significativamente differenti per gli stessi campioni (grafico 3.3.1).

È stato stabilito, infatti un limite di accettabilità pari al 65% di risposte esatte ed un limite di incertezza pari al 55% di risposte esatte.

Dei 13 giudici valutati solo tre hanno dato una percentuale di risposte esatte inferiore al 65% e sono stati quindi eliminati dal gruppo di assaggiatori.

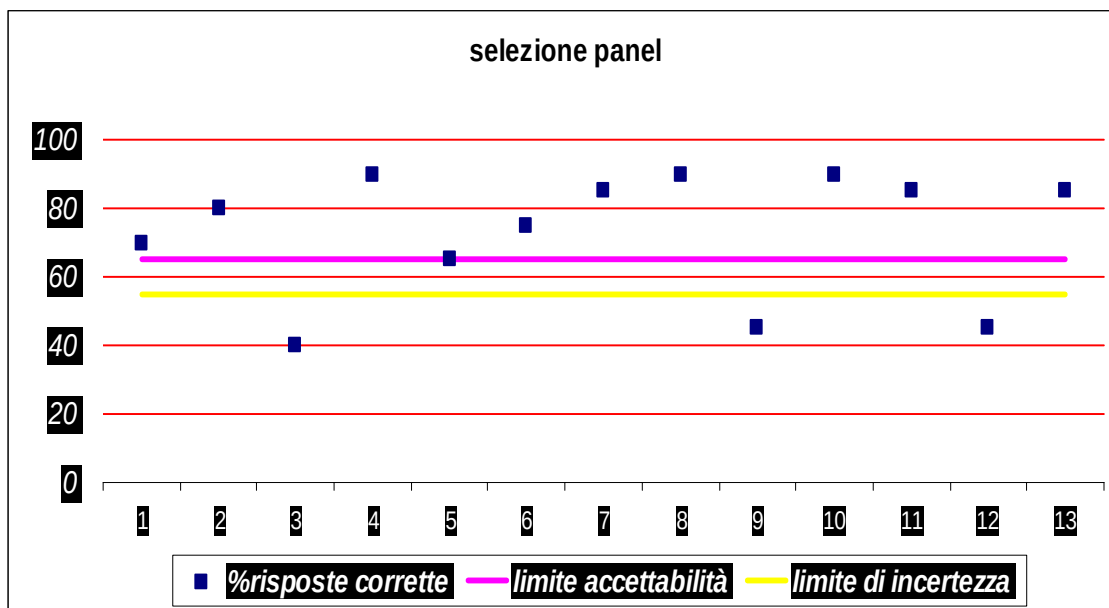


Grafico 3.3.1: selezione del panel di assaggiatori, percentuale di risposte esatte

È stata data grande importanza alla ripetibilità ed all'affidabilità dei giudici; questa fase risulta infatti molto importante per il corretto svolgimento del panel e per avere risultati statisticamente rilevanti, anche considerando il fatto che gli assaggi si sarebbero protratti per un periodo di 9 mesi.

I giudici scelti, inoltre, avevano tutti precedenti esperienze di analisi sensoriale su vari prodotti alimentari.

Differenze tra i campioni di nocciole sono state individuate dal panel di assaggiatori solo a partire dal 4° mese di conservazione.

Attributi sensoriali	
Visivi	● colore
	● uniformità
	● difetti visivi
Gusto-olfattivi	● retrogusto
	● sentore di nocciola
	● dolce
	● rancido
	● amaro
	● bruciato
	● pungente
	● astringente
Tattili-meccanici	● croccantezza
Preferenza globale del campione	

Tabella 3.3.1: attributi sensoriali valutati

Analisi sensoriale sulle nocciole della varietà “A”

In tabella 3.3.2 sono riportate le valutazioni ottenute dalle nocciole naturali dell'area “A” dal panel di assaggiatori per gli attributi della croccantezza, sentore di nocciola e preferenza globale del campione.

Preferenza				
		mesi di conservazione		
sistema di conservazione		4	7	9
	aNV	5,73±0,28 b	5,13 ± 0,22 b	4,31± 0,18 b
	rO	3,59± 0,21 a	3,47±0,17 a	3,38± 0,16a
	rV	6,37± 0,19 c	5,56± 0,27 b	5,63± 0,27c
	rNV	6,52± 0,31 c	6,44± 0,33 c	5,69± 0,25 c

Croccantezza				
		mesi di conservazione		
sistema di conservazione		4	7	9
	aNV	5,85± 0,31 b	4,88± 0,23 b	4,56± 0,22 b
	rO	3,86± 0,19 a	3,51± 0,16 a	3,31± 0,14 a
	rV	6,07± 0,31 b	5,69± 0,26 c	5,25± 0,21 c
	rNV	6,25± 0,29 b	5,94 ±0,28 c	5,51± 0,23 c

sentore di nocciola				
		mesi di conservazione		
sistema di conservazione		4	7	9
	aNV	6,13 ± 0,29 b	4,94±0,24 b	4,56± 0,23b
	rO	4,52± 0,22 a	3,26± 0,19 a	3,19± 0,13 a
	rV	6,33± 0,33 b	5,44± 0,27 b	5,13± 0, 24c
	rNV	6,25± 0,30 b	6,56± 0,33 c	5,38± 0,22c

Tabella 3.3.2: media dei voti ottenuti dal panel di assaggiatori per gli attributi croccantezza, preferenza e sentore di nocciola (media ± deviazione standard) nelle nocciole naturali dell'area “A” durante gli ultimi 5 mesi di conservazione (diverse lettere a-c indicano differenze significative con $P < 0,05$ tra campioni di nocciole allo stesso tempo di conservazione)

3-Risultati

Già a partire dal quarto mese di conservazione le nocciole conservate refrigerate in presenza di ossigeno (rO) mostrano un forte deperimento qualitativo attestato da tutti e tre i caratteri sensoriali ottenendo un punteggio, in tutti gli attributi, inferiore di circa due unità rispetto agli altri sistemi di conservazione.

A fine conservazione si ha la formazione di tre differenti gruppi: le nocciole conservate in ambiente refrigerato ed assenza di ossigeno (rV e rNV) mostrano il miglior mantenimento delle caratteristiche organolettiche, ottenendo a fine conservazione punteggi compresi tra 5 e 6, mentre il sistema di conservazione rO, è quello che determina il più alto decremento della croccantezza, del sentore di nocciola ed è la tesi meno apprezzata dal gruppo di assaggiatori, tanto che è il solo sistema di conservazione che porta i giudici a dare una votazione “decisamente sgradevole” alle nocciole, ottenendo dei punteggi di poco superiori al 3.

C'è anche da evidenziare come, nel corso della conservazione, si registri una graduale diminuzione nell'apprezzamento dei campioni di nocciole, indipendentemente dal sistema di stoccaggio applicato (grafici 3.3.2-4).

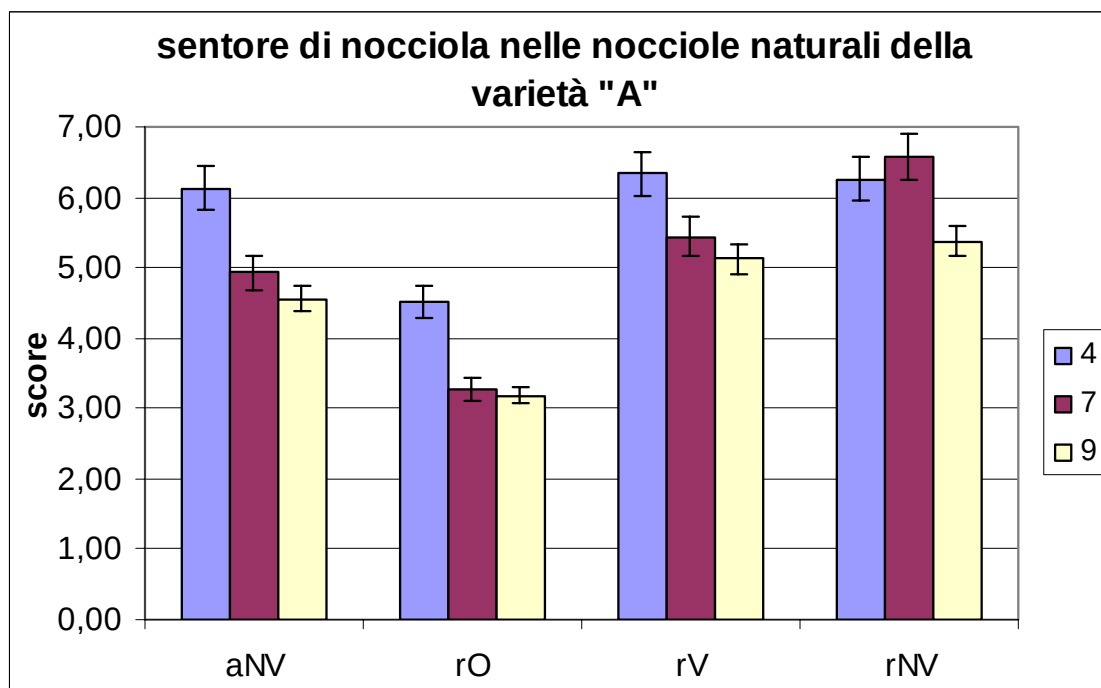


Grafico 3.3.2: attributo “sentore di nocciola” nelle nocciole naturali della varietà “A” nel corso della conservazione

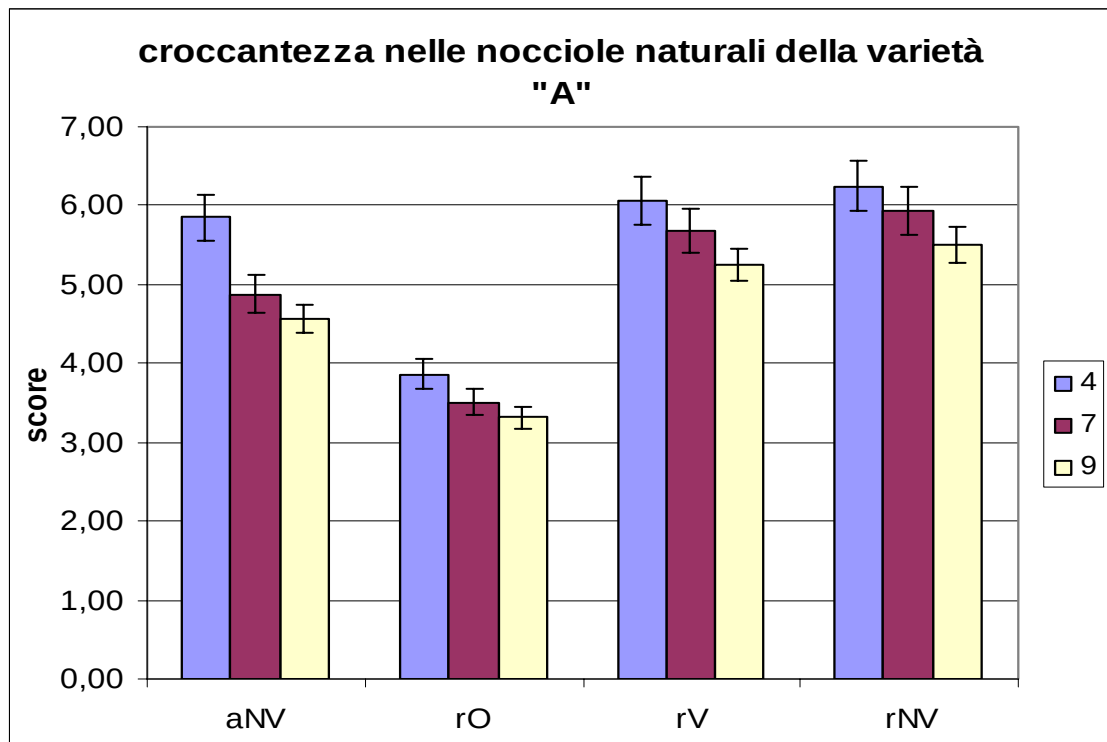


Grafico 3.3.3: attributo “croccantezza” nelle nocciole naturali della varietà “A” nel corso della conservazione

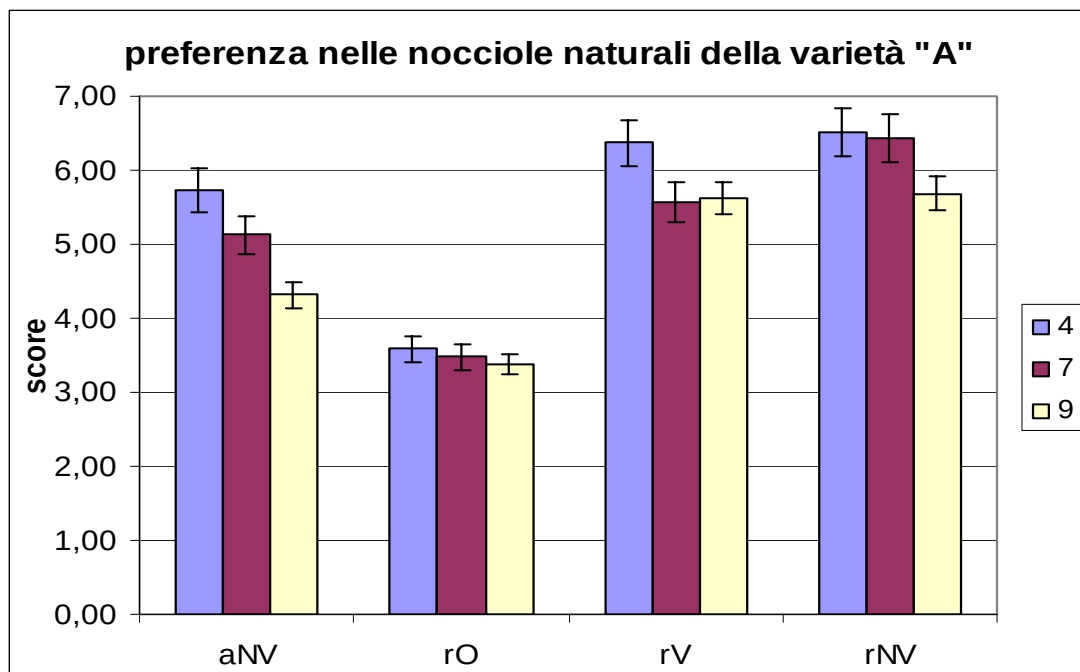


Grafico 3.3.4: preferenza globale del campione nelle nocciole naturali della varietà “A” nel corso della conservazione

3-Risultati

I risultati ottenuti dalle nocciole tostate della varietà “A” per i tre attributi individuati sono riportati nella tabella 3.3.3.

sentore di nocciola				
		mesi di conservazione		
sistema di conservazione		4	7	9
	aNV	6,58±0,31 b	5,25±0,28 b	4,93±0,23 b
	rO	4,33±0,19 a	3,77 ±0,19 a	3,51±0,20 a
	rV	6,50±0,35 b	5,68±0,31 b	5,12±0,22 b
	rNV	6,67±0,32 b	6,81±0,35 c	5,81±0,27 c

Preferenza				
		mesi di conservazione		
sistema di conservazione		4	7	9
	aNV	6,83±0,32 bc	5,31±0,22 b	4,38±0,23 b
	rO	3,17±0,18 a	2,75 ±0,19 a	3,25±0,17 a
	rV	6,17±0,30 b	5,12±0,24 b	5,13±0,20 c
	rNV	7,35±0,37 c	6,50 ± 0,32c	5,82 ±0,23 d

Croccantezza				
		mesi di conservazione		
sistema di conservazione		4	7	9
	aNV	6,33±0,33 c	6,19 ±0,34 b	4,75 ±0,22 b
	rO	2,67 ±0,21 a	2,88±0,14 a	2,87 ±0,19 a
	rV	5,50 ± 0,26 b	6,25±0,36 b	4,94±0,27 b
	rNV	6,50 ±0,32 c	6,31 ±0,31 b	5,95±0,29 c

Tabella 3.3.3: media dei voti ottenuti dal panel di assaggiatori per gli attributi croccantezza, preferenza e sentore di nocciola nelle nocciole tostate dell’area “A” (diverse lettere a-d indicano differenze significative con $P < 0,05$ tra campioni di nocciole allo stesso tempo di conservazione)

3-Risultati

Fin dal quarto mese di conservazione le nocciole conservate refrigerate in presenza di ossigeno (rO) sono state le meno apprezzate dal panel: infatti hanno ottenuto un punteggio molto basso per tutti e tre gli attributi (4,33 per il sentore di nocciola; 2,67 per la croccantezza e 3,17 per la preferenza).

Anche nei mesi successivi questo sistema di conservazione risulta il meno adatto a preservare le caratteristiche organolettiche delle nocciole.

Con il proseguire dello stoccaggio si registra un graduale deprezzamento organolettico delle nocciole, indipendentemente dal sistema conservativo applicato.

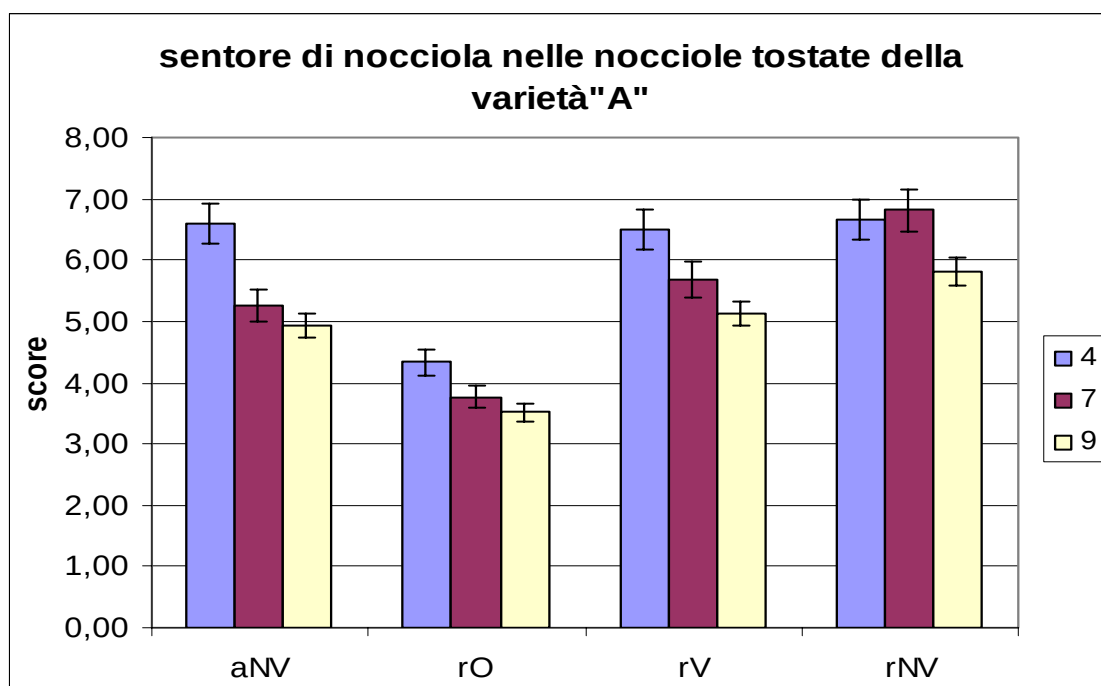


Grafico 7: sentore di nocciola nelle nocciole tostate della varietà “A” durante la conservazione

Il sentore di nocciola (grafico 3.3.5) infatti decresce nell’apprezzamento da parte del panel nel corso del tempo; solo le nocciole conservate in azoto-sottovuoto (rNV) mantengono più delle altre il sapore di nocciola fino alla fine della conservazione, ottenendo una diminuzione del punteggio nel corso dello stoccaggio di solo 0,8 circa.

Anche la croccantezza e la preferenza globale del campione diminuiscono nel tempo (grafico 3.3.6): le nocciole conservate in presenza di ossigeno (rO) hanno una diminuzione molto forte di questi due parametri fin dal 4° mese di conservazione, ottenendo a fine stoccaggio i punteggi più bassi: 2,87 per la croccantezza e 3,25 come preferenza.

3-Risultati

Per gli altri sistemi di stoccaggio la maggior perdita di croccantezza si ha tra il 7° ed il 9° mese quando le nocciole rNV risultano comunque le più croccanti rispetto agli altri campioni di nocciola, ottenendo un punteggio di 5,95.

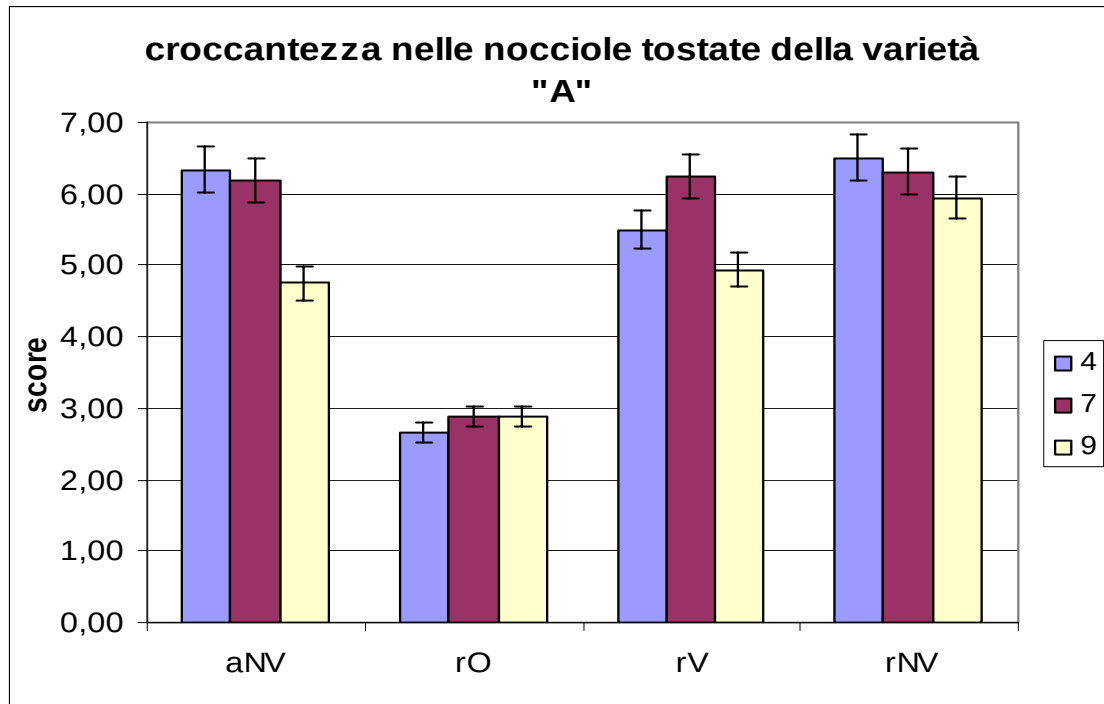


Grafico 3.3.6: croccantezza nelle nocciole tostate della varietà “A” durante la conservazione

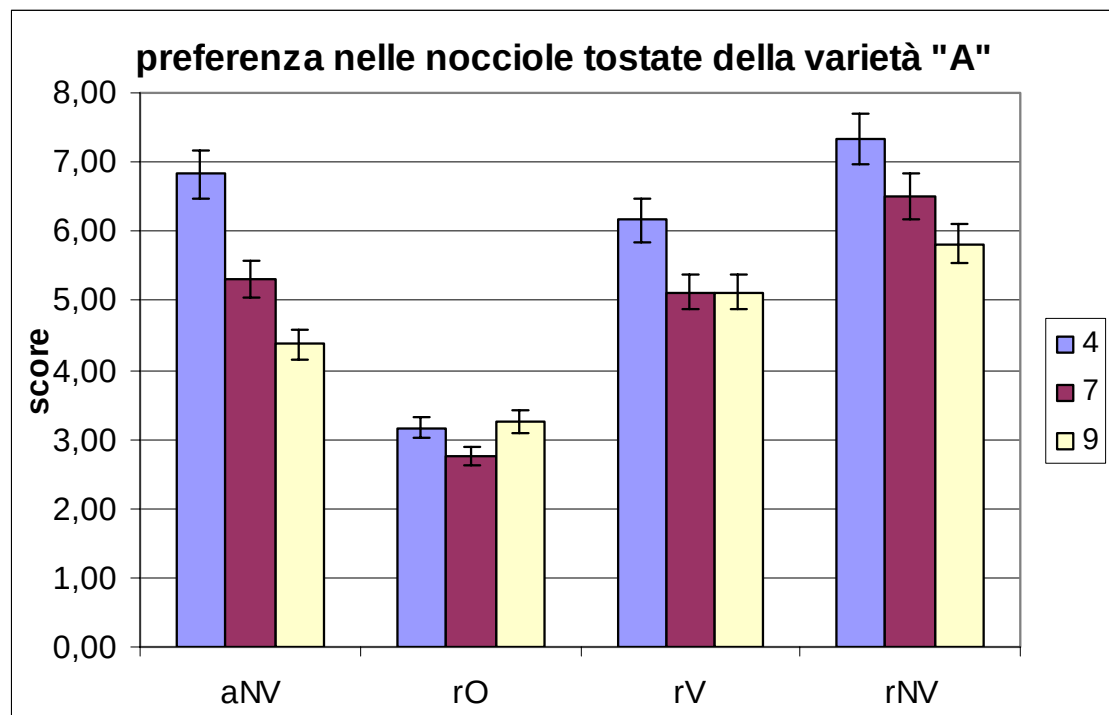


Grafico 3.3.7: preferenza nelle nocciole tostate della varietà "A" durante la conservazione

Analisi sensoriale nelle nocciole della varietà “B”

I risultati ottenuti nell'analisi sensoriale delle nocciole naturali della varietà “B” variano tra il 7,56 ottenuto per l'attributo preferenza al 4° mese e il 2,62 per il parametro croccantezza al 9° mese. I punteggi ottenuti dalle nocciole naturali della varietà “B” nel corso della conservazione dal panel di assaggiatori sono riportati nella tabella 3.3.4.

Preferenza				
		mesi di conservazione		
sistema di conservazione		4	7	9
	aNV	6,55±0,35 a	4,93±0,29 b	4,06±0,23 a
	rO	6,11±0,31 a	3,87±0,21 a	3,56±0,14 a
	rV	6,33±0,38a	5,62±0,32 bc	5,25 ±0,24b
	rNV	7,56±0,41 b	6,06±0,31 c	5,06± 0,21b
Croccantezza				
		mesi di conservazione		
sistema di conservazione		4	7	9
	aNV	6,57±0,36 a	4,83±0,26 b	4,52±0,21 b
	rO	6,14±0,31 a	3,00±0,15 a	2,62 ±0,12 a
	rV	6,44±0,31 a	5,81±0,30 c	4,66 ±0,22 b
	rNV	7,28 ±0,39 b	5,62±0,31 c	4,75±0,22 b
sentore di nocciola				
		mesi di conservazione		
sistema di conservazione		4	7	9
	aNV	5,78±0,27 a	3,81±0,20 a	4,01±0,18 b
	rO	5,58±0,27 a	3,43 ±0,18 a	3,00 ±0,15 a
	rV	6,12±0,32 a	4,51±0,22 b	5,87±0,27 d
	rNV	7,35±0,42 b	5,43±0,28 c	5,02±0,24 c

Tabella 3.3.4: media dei voti ottenuti dal panel di assaggiatori per gli attributi croccantezza, preferenza e sentore di nocciola nelle nocciole naturali dell'area “B” (diverse lettere a-c indicano differenze significative con $P < 0,05$ tra campioni di nocciole allo stesso tempo di conservazione)

3-Risultati

Anche le nocciole naturali dell'area "B" mostrano una costante diminuzione delle votazioni medie ottenute dai giudici nel corso della conservazione.

L'andamento dei risultati dati dal panel ai campioni di nocciole risulta essere simile a quello delle nocciole naturali della varietà "A", solo il campione conservato a temperatura ambiente in presenza di ossigeno (rO) si mantiene in buone condizioni qualitative fino al quarto mese di conservazione (ottenendo punteggi di 5,58 per il sentore di nocciola, 6,14 per la croccantezza e 6,11 per la preferenza), mentre al settimo mese si registra una grande diminuzione della croccantezza (3,00) e della preferenza globale del campione (3,43).

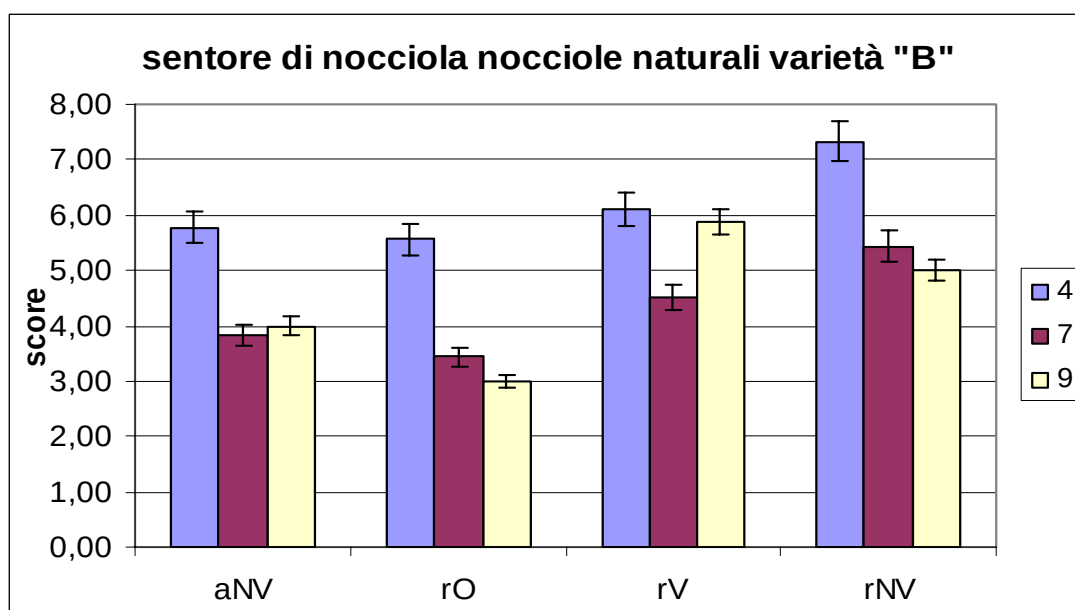


Grafico 8: sentore di nocciola nelle nocciole naturali della varietà "B" durante la conservazione

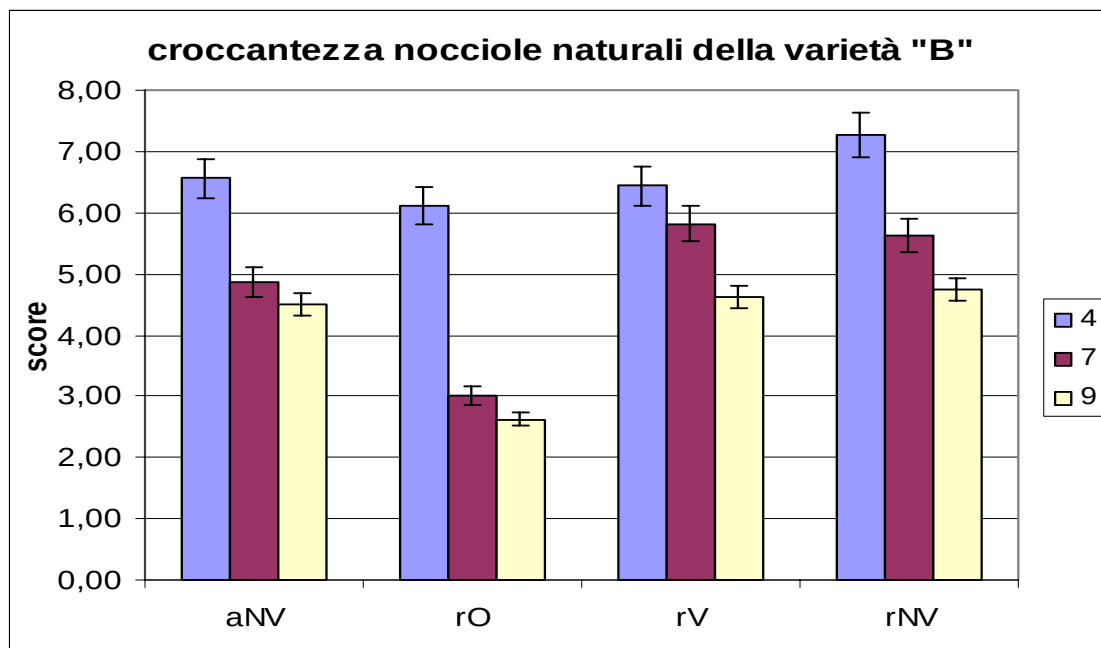


Grafico 3.3.9: croccantezza nelle nocciole naturali della varietà "B" durante la conservazione

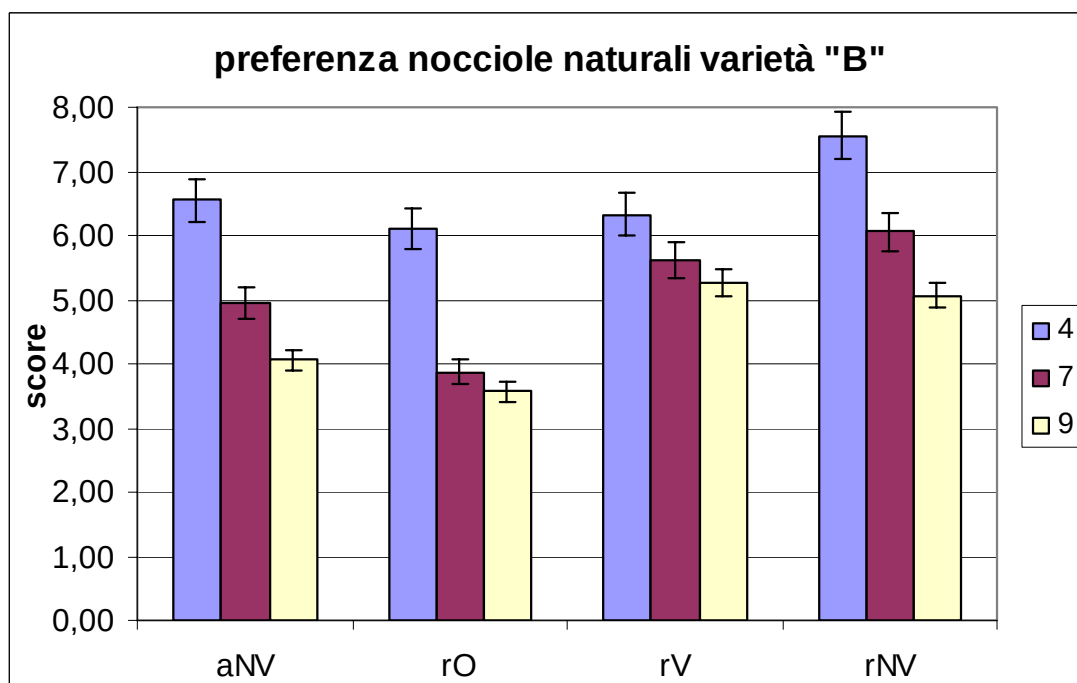


Grafico 3.3.10: preferenza nelle nocciole naturali della varietà "B" durante la conservazione

A fine conservazione le caratteristiche organolettiche sono mantenute molto bene dalla conservazione refrigerata in assenza di ossigeno (rV e rNV), nelle quali i giudici hanno dato punteggi superiori al 5 per i parametri preferenza e sentore di nocciola, mentre la conservazione che determina il maggior deprezzamento qualitativo è quella refrigerata in presenza di ossigeno (rO), con valori dei tre attributi intorno al 3.

3-Risultati

Il risultato del panel test nelle nocciole tostate della varietà “B” è riportato in tabella 3.3.5.

Preferenza				
		mesi di conservazione		
sistema di conservazione		4	7	9
	aNV	6,18±0,35 b	4,87±0,25 b	4,25±0,21 b
	rO	4,25±0,28 a	2,88±0,17 a	2,75±0,17 a
	rV	6,05±0,32 b	5,25±0,26 b	4,47±0,21 b
	rNV	5,88±0,27 b	5,32±0,25 b	5,26±0,25 c

Croccantezza				
		mesi di conservazione		
sistema di conservazione		4	7	9
	aNV	6,21±0,33 b	6,06±0,30 b	5,32±0,25 b
	rO	3,84±0,19 a	2,81±0,15 a	2,63±0,13 a
	rV	6,05±0,31 b	6,50±0,33 b	5,03±0,22 b
	rNV	6,41±0,33 b	6,15±0,32 b	5,85±0,27 c

sentore di nocciola				
		mesi di conservazione		
sistema di conservazione		4	7	9
	aNV	5,15±0,27 b	3,73±0,16 a	3,62±0,12 a
	rO	4,04±0,22 a	3,52±0,18 a	3,87±0,18 a
	rV	6,45±0,36 c	5,37±0,27 b	4,45±0,21 b
	rNV	6,28±0,32 c	5,12±0,27 b	5,25±0,24 c

Tabella 3.3.5: media dei voti ottenuti dal panel di assaggiatori per gli attributi croccantezza, preferenza e sentore di nocciola nelle nocciole tostate dell’area “B” (risultati con diverse lettere a-c indicano differenze significative con $P < 0,05$ tra campioni di nocciole allo stesso tempo di conservazione)

Le nocciole tostate dell'area "B" hanno ottenuto delle valutazioni simili alle nocciole della varietà "A": anche in questo caso si rileva una sostanziale diminuzione nel tempo dei voti ottenuti dal gruppo di assaggiatori per tutti e tre gli attributi.

La conservazione in ambiente refrigerato a contatto con l'ossigeno (rO) determina una forte diminuzione delle caratteristiche organolettiche del prodotto fin dal quarto mese di stoccaggio partendo da punteggi intorno a 4 e diminuendo nei 5 mesi successivi fino a punteggi poco superiori al 2,5 per i parametri croccantezza e preferenza.

Alla fine dei 9 mesi di conservazione, le nocciole mantenute in ambiente refrigerato, in atmosfera di azoto-sottovuoto (rNV) sono quelle che mantengono maggiormente sia la croccantezza (punteggio 5,85) che il sentore di nocciola (5,25) e sono quindi anche le più apprezzate dal panel (5,26).

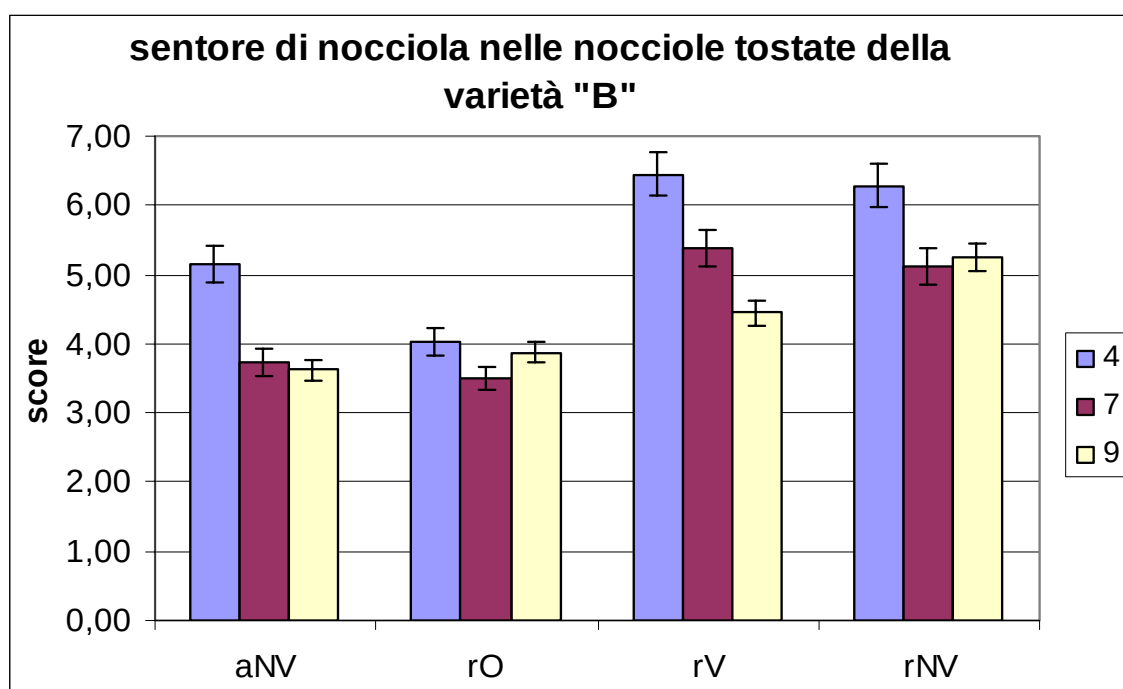


Grafico 3.3.11: sentore di nocciola nelle nocciole tostate della varietà "B" durante la conservazione

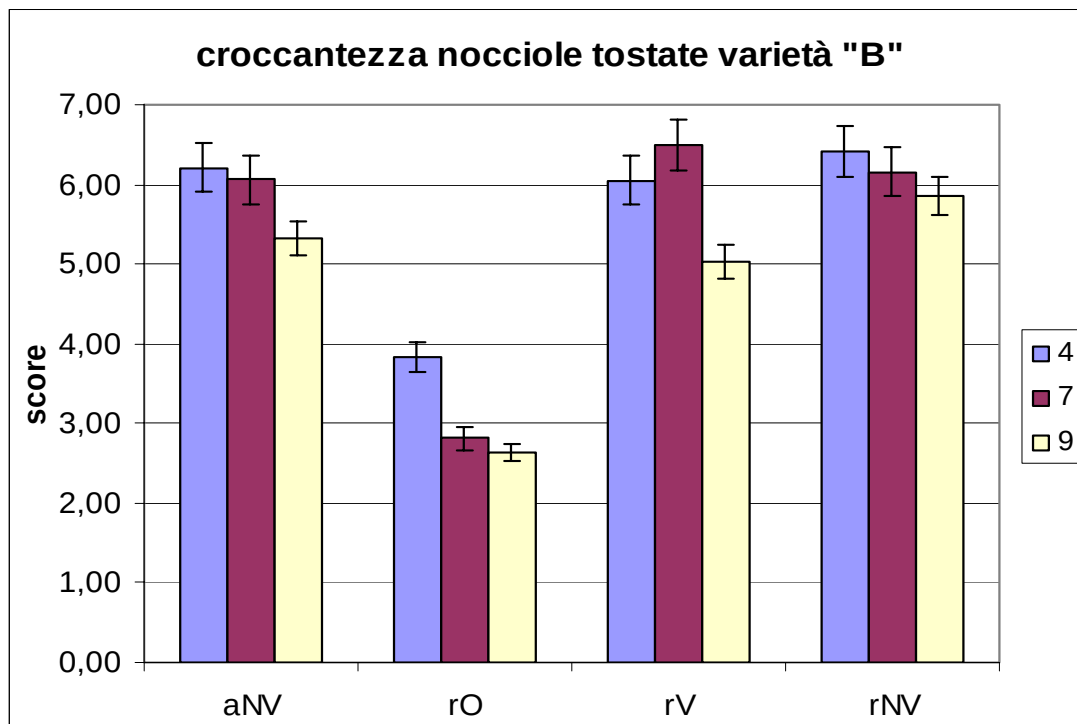


Grafico 3.3.12: croccantezza nelle nocciole tostate della varietà "B" durante la conservazione

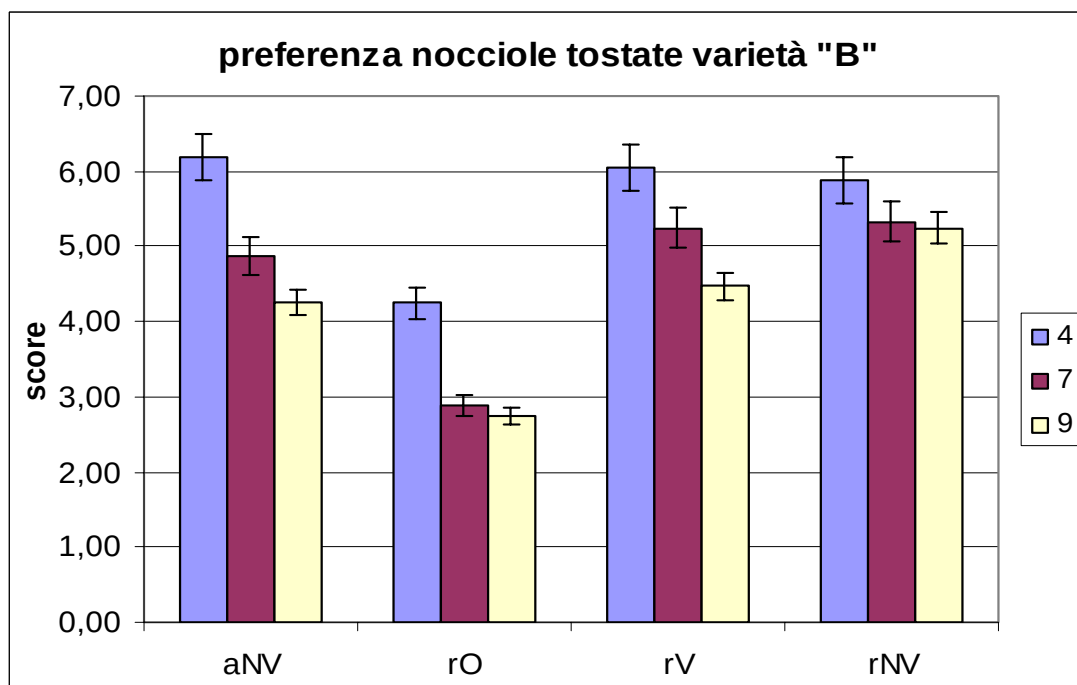


Grafico 3.3.13: preferenza nelle nocciole tostate della varietà "B" durante la conservazione

3.4 POLIFENOLI TOTALI

I polifenoli sono sostanze antiossidanti naturali molto importanti a preservare i grassi dalle ossidazioni in molti prodotti alimentari.

Anche le nocciole contengono una buona quantità di sostanze polifenoliche.

I polifenoli totali, espressi come equivalenti di acido gallico (GAE), sono stati valutati sia durante i 9 mesi di conservazione che durante l'accrescimento del frutto, nel periodo tra luglio e agosto.

L'analisi dei polifenoli totali è stata eseguita per valutare un eventuale effetto dei composti polifenolici sull'andamento dei processi ossidativi e per individuare il sistema di conservazione più adatto a preservare il contenuto polifenolico iniziale.

Il mantenimento del contenuto di polifenoli dei prodotti alimentari è di sicuro interesse per l'industria alimentare, vista l'attenzione sempre crescente verso le caratteristiche nutrizionali dei prodotti alimentari.

3.4.1 CURVA DI CALIBRAZIONE

La curva di calibrazione dei polifenoli totali è stata costruita relazionando le assorbanze a 760 nm con le soluzioni acquose di acido gallico a concentrazioni crescenti relative.

Le soluzioni di acido gallico sono state esaminate con la medesima procedura utilizzata per i campioni di nocciole.

L'acido gallico è stato diluito in acqua alle seguenti concentrazioni:

- Soluzione 1 : 57,6 µg/g
- Soluzione 2 : 115,2 µg/g
- Soluzione 3: 288 µg/g
- Soluzione 4: 432 µg/g
- Soluzione 5: 576 µg/g

I valori relativi delle concentrazioni dei campioni di nocciole sono stati ottenuti flottando le assorbanze con i valori di concentrazione corrispondenti secondo la curva di taratura.

Sono state scelte queste concentrazioni, perché i campioni di nocciole hanno mostrato delle assorbanze comprese tra i valori delle soluzioni 1 e 5.

Nella tabella 3.4.1 sono riportate le assorbanze ottenute dalle soluzioni di acido gallico.

soluzioni di acido gallico (µg/g)	assorbanza a 760nm				
	1	2	3	media	deviazione standard
57,6	0,146	0,128	0,151	0,142	0,012
288	0,692	0,643	0,672	0,669	0,025
115,2	0,297	0,289	0,264	0,283	0,017
432	1,002	0,972	0,957	0,977	0,023
576	1,271	1,228	1,262	1,254	0,023

Tabella 3.4.1: assorbanze a 760nm delle soluzioni di acido gallico utilizzate per la curva di calibrazione

Riportando i valori ottenuti sui grafici ed inserendo la linea di tendenza si può ricavare l'equazione che correla le concentrazioni delle soluzioni con la relativa assorbanza.

3-Risultati

Inoltre si ottiene anche una ottimale linearità dei risultati all'aumentare della concentrazione ottenendo un R^2 superiore al 99%.

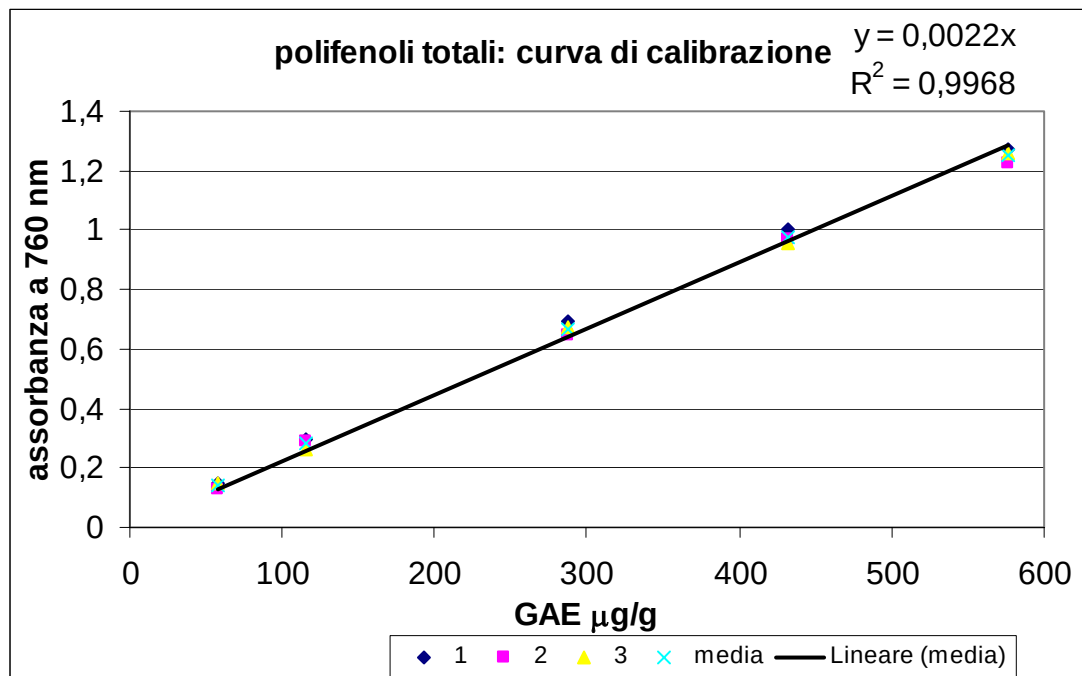


Grafico 3.4.1: curva di calibrazione dei polifenoli totali

3.4.3 POLIFENOLI TOTALI DURANTE LA CONSERVAZIONE

Durante i nove mesi di conservazione si registra una diminuzione del contenuto in polifenoli totali in tutte le tipologie di nocciole della sperimentazione, con la tostatura, in particolare, si evidenzia un sostanziale decremento del contenuto di polifenoli totali dei campioni pari al 32,14 % nelle nocciole della varietà “A” e del 18,72% in quelle della varietà “B”.

La diminuzione consistente che si ha con la tostatura si deve sia alla degradazione termica dei polifenoli che alla rimozione del perisperma dalla nocciola, il quale è un tegumento particolarmente ricco di polifenoli.

Ad inizio conservazione il contenuto in polifenoli totali delle nocciole naturali è di 612,23 mg GAE /100g nelle nocciole della varietà “A” e di 1064,55 GAE /100g per quelle della varietà “B”; le nocciole tostate ad inizio conservazione hanno invece un contenuto in polifenoli di 415,45 mg GAE/100g e 865,25 mg GAE/100g nella varietà “A” e “B” rispettivamente.

Contenuto di polifenoli totali nelle nocciole della varietà “A”

Nelle tabelle 3.4.2-3 è riportato il contenuto in polifenoli totali delle nocciole naturali e tostate della varietà “A” nel corso della conservazione (media di tre determinazioni $\pm$ deviazione standard).

		mesi di conservazione				
		0	2	4	7	9
sistema di conservazione	aO	612,23 $\pm$ 21	438,48 $\pm$ 15	382,98 $\pm$ 11	377,86 $\pm$ 9	340,36 $\pm$ 10a
	aV	612,23 $\pm$ 21	410,00 $\pm$ 12	390,91 $\pm$ 10	388,64 $\pm$ 10	332,41 $\pm$ 13a
	aNV	612,23 $\pm$ 21	542,42 $\pm$ 12	430,12 $\pm$ 13	402,43 $\pm$ 8	388,22 $\pm$ 12b
	rO	612,23 $\pm$ 21	502,12 $\pm$ 9	429,09 $\pm$ 11	405,34 $\pm$ 15	386,95 $\pm$ 16b
	rV	612,23 $\pm$ 21	510,91 $\pm$ 11	450,91 $\pm$ 9	442,27 $\pm$ 13	421,53 $\pm$ 9c
	rNV	612,23 $\pm$ 21	536,97 $\pm$ 10	454,55 $\pm$ 10	440,21 $\pm$ 13	425,68 $\pm$ 12c

Tabella 3.4.2: Polifenoli totali espressi in mg GAE/100g di nocciole (media di tre determinazioni $\pm$ deviazione standard) nelle nocciole naturali della varietà “A” nel corso della conservazione (diverse lettere a-c indicano differenze significative con $P<0,05$ tra campioni di nocciole alla fine della conservazione)

		mesi di conservazione				
		0	2	4	7	9
sistema di conservazione	aO	415,45 $\pm$ 12	310,88 $\pm$ 10	280,91 $\pm$ 8	271,82 $\pm$ 7	262,18 $\pm$ 9a
	aV	415,45 $\pm$ 12	307,58 $\pm$ 11	290,82 $\pm$ 10	282,50 $\pm$ 11	273,11 $\pm$ 7a
	aNV	415,45 $\pm$ 12	333,03 $\pm$ 8	314,55 $\pm$ 11	288,23 $\pm$ 12	275,63 $\pm$ 8a
	rO	415,45 $\pm$ 12	316,61 $\pm$ 14	290,73 $\pm$ 9	281,52 $\pm$ 11	268,34 $\pm$ 6a
	rV	415,45 $\pm$ 12	350,33 $\pm$ 12	330,64 $\pm$ 10	301,82 $\pm$ 8	293,95 $\pm$ 9b
	rNV	415,45 $\pm$ 12	377,88 $\pm$ 10	350,00 $\pm$ 8	313,64 $\pm$ 9	298,54 $\pm$ 8b

Tabella 3.4.3: Polifenoli totali espressi in mg GAE/100g di nocciole (media di tre determinazioni $\pm$ deviazione standard) nelle nocciole tostate della varietà “A” nel corso della conservazione (diverse lettere a-b indicano differenze significative con $P<0,05$ tra campioni di nocciole alla fine della conservazione)

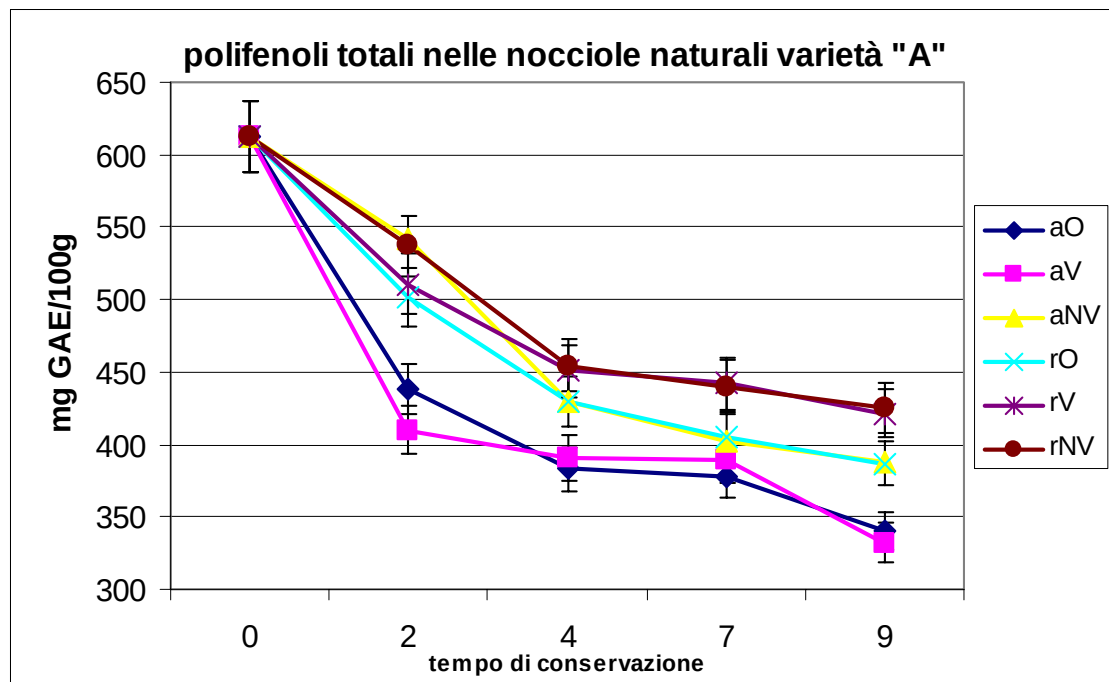


Grafico 3.4.2: Polifenoli totali (mg GAE/100g) nelle nocciole naturali della varietà "A" nel corso della conservazione

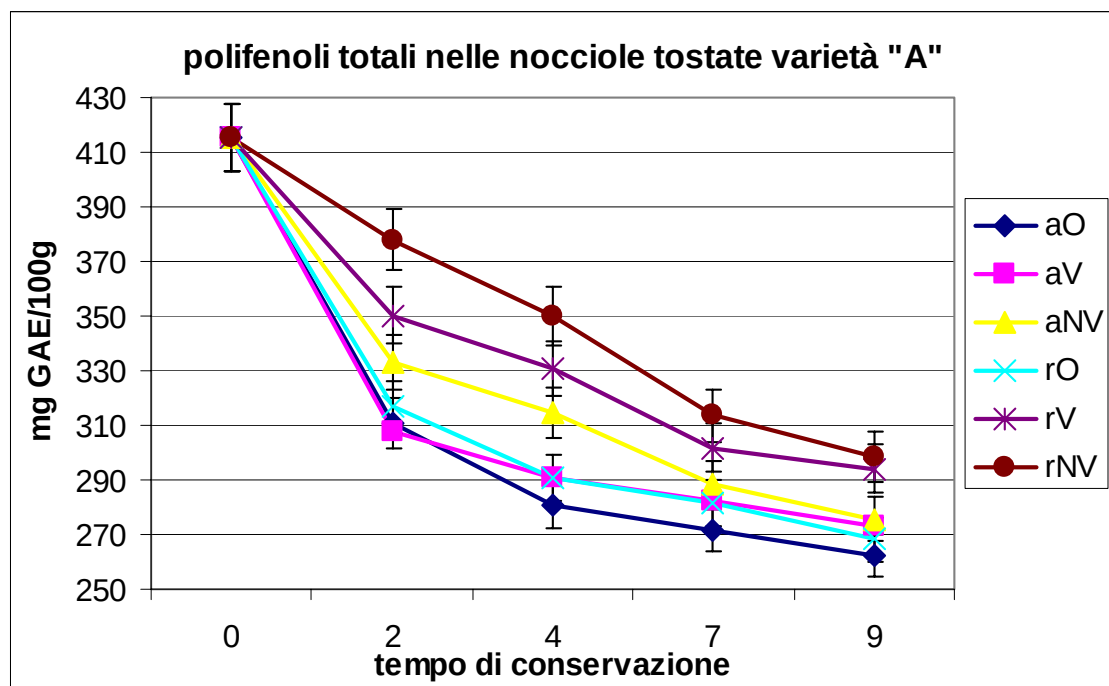


Grafico 3.4.3: Polifenoli totali (mg GAE/100g) nelle nocciole tostate della varietà "A" nel corso della conservazione

3-Risultati

Durante tutta la conservazione le nocciole naturali della varietà “A” mostrano una costante diminuzione, molto intensa per i primi 4 mesi di conservazione e più lieve durante gli ultimi 5 mesi.

Tra i sistemi di conservazione, le nocciole mantenute a temperatura ambiente a contatto con aria (aO) e nei contenitori sottovuoto (aV) si discostano fin dal 2° mese dagli altri campioni subendo una diminuzione più consistente dei polifenoli.

I campioni conservati a temperatura ambiente nei contenitori azoto-sottovuoto (aNv) e quelli mantenuti refrigerati a contatto con aria (rO) si discostano dai campioni conservati refrigerati sottovuoto e azoto-sottovuoto (rV e rNV) solo dopo il 4° mese.

A fine conservazione si hanno tre gruppi distinti: il contenuto di polifenoli totali viene mantenuto maggiormente nei campioni rV e rNV, senza differenze significative tra i due sistemi di conservazione.

Le nocciole naturali aV e aO della varietà “A” mostrano la maggior diminuzione del contenuto in polifenoli mentre le nocciole naturali mantenute nelle condizioni di conservazione aNV e rO si posizionano in una situazione intermedia tra i due gruppi precedenti.

L'andamento del contenuto di polifenoli durante la conservazione nelle nocciole tostate della varietà “A” è simile alle nocciole naturali ma con una graduale diminuzione durante i 9 mesi di conservazione.

Le differenze tra i diversi sistemi di stoccaggio sono percepibili solo durante i primi 4 mesi mentre con il proseguire della conservazione le differenze diventano molto piccole, risultando significative, dopo i 9 mesi, solo tra i campioni di nocciole conservati refrigerati sottovuoto (rV) ed in azoto-sottovuoto (rNV) rispetto agli altri campioni.

Analizzando la riduzione percentuale dei polifenoli nel corso della conservazione rispetto al tempo iniziale (grafico 3.4.4-5) si può notare come le nocciole naturali della varietà “A” conservate a temperatura ambiente, sia in presenza di ossigeno (aO) che sottovuoto (aV), perdano fin dal 2° mese, gran parte dei polifenoli (circa il 28 ed il 33% rispettivamente), mentre per gli altri sistemi di conservazione la diminuzione più consistente si ha al 4° mese.

3-Risultati

Il miglioramento del sistema di conservazione (bassa temperatura ed assenza di ossigeno) ritarda quindi la perdita dei polifenoli nelle nocciole naturali, senza però bloccarne completamente la degradazione.

Nelle nocciole tostate della varietà “A”, invece, si ha la maggior diminuzione percentuale dei polifenoli durante i primi due mesi per tutte le tipologie di conservazione, anche in questo caso, però, la riduzione risulta minore nei campioni conservati refrigerati sottovuoto (rV) ed in azoto-sottovuoto (rNV).

La diversa risposta delle nocciole tostate, rispetto alle naturali è da ricercarsi, probabilmente, nella maggior sensibilità delle nocciole tostate ai processi degradativi dovuti allo shock termico che hanno subito: infatti, mentre per le nocciole naturali è sufficiente eliminare l'ossigeno o mantenere una bassa temperatura per ritardare la perdita dei polifenoli, per le nocciole tostate occorrono sia le basse temperature che l'assenza di ossigeno per ritardare la diminuzione dei composti antiossidanti, anche se come detto in precedenza con il proseguire dello stoccaggio, i livelli di polifenoli diventano, nelle nocciole tostate, simili indipendentemente dal sistema conservativo applicato.

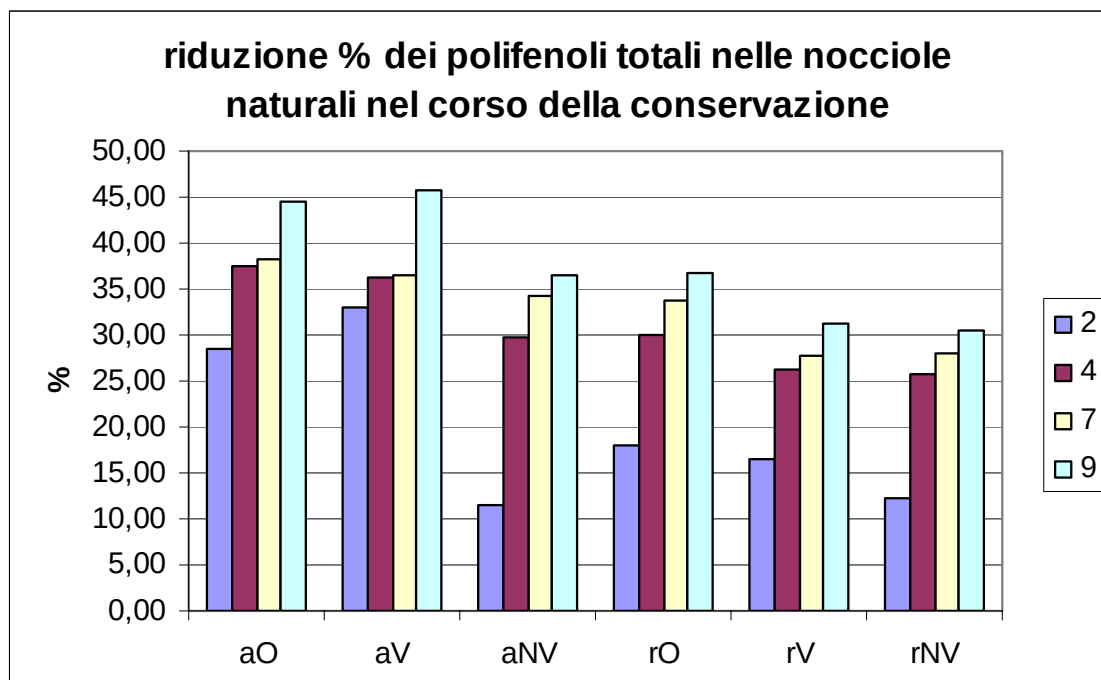


Grafico 3.4.4: riduzione percentuale dei polifenoli totali, rispetto al tempo iniziale, nelle nocciole naturali della varietà “A” nel corso della conservazione

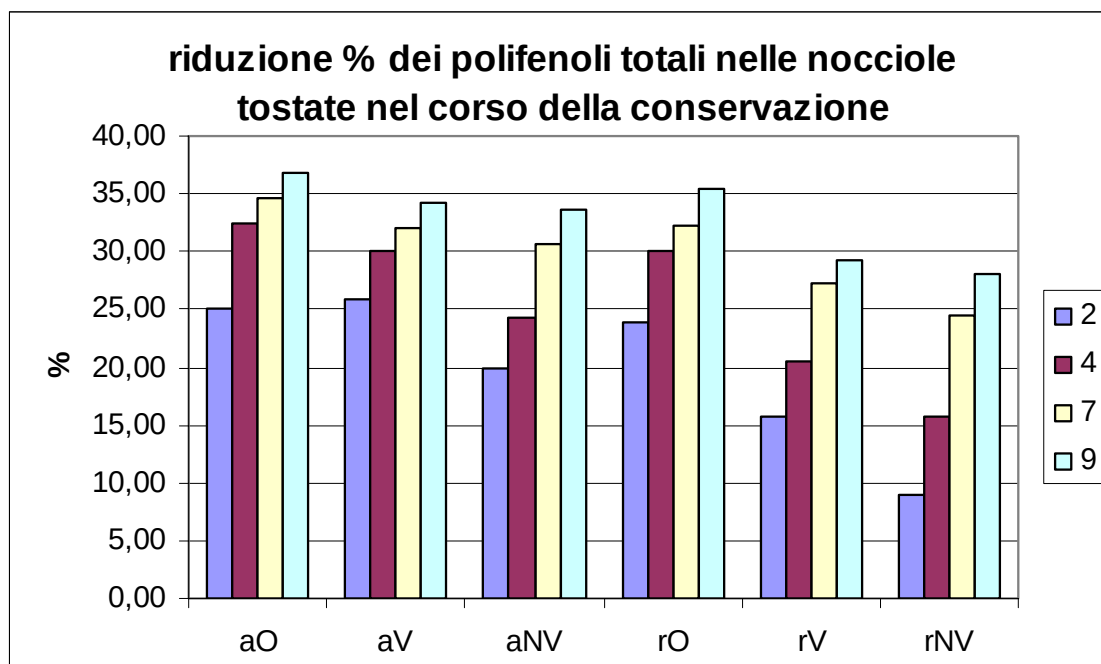


Grafico 3.4.5: riduzione percentuale dei polifenoli totali, rispetto al tempo iniziale, nelle nocciole tostate della varietà “A” nel corso della conservazione

C'è da notare, anche, come la diminuzione percentuale dei polifenoli sia più alta nelle nocciole naturali rispetto alle tostate.

Questo potrebbe essere dovuto alla inattivazione termica della polifenolossidasi che si ha durante la tostatura.

Quindi, nonostante le nocciole tostate siano più sensibili ai processi degradativi dovuti alla rottura degli oleosomi durante il trattamento termico, esse mostrano comunque una minor riduzione del contenuto polifenolico rispetto alle nocciole naturali in conseguenza alla inattivazione termica della polifenolossidasi.

Contenuto di polifenoli totali nelle nocciole della varietà “B”

Nelle tabelle 3.4.4-5 è riportato il contenuto in polifenoli totali delle nocciole naturali e tostate della varietà “B” nel corso della conservazione.

		mesi di conservazione				
		0	2	4	7	9
sistema di conservazione	aO	1064,55±33	837,82±24	801,47±22	763,39±22	736,85±21a
	aV	1064,55±33	818,82±22	805,36±23	782,64±24	764,74±23ab
	aNV	1064,55±33	862,19±25	818,73±23	788,56±22	752,52±21ab
	rO	1064,55±33	826,66±24	798,27±21	755,72±21	731,95±22a
	rV	1064,55±33	835,27±24	811,46±23	799,25±23	755,63±22ab
	rNV	1064,55±33	881,07±26	838,15±25	802,74±23	782,33±24b

Tabella 3.4.4: Polifenoli totali espressi in mg GAE/100g di nocciole (media di tre determinazioni±deviazione standard) nelle nocciole naturali della varietà “B” nel corso della conservazione (diverse lettere a-b indicano differenze significative con $P<0,05$ tra campioni di nocciole alla fine della conservazione)

		mesi di conservazione				
		0	2	4	7	9
sistema di conservazione	aO	865,25±24	612,34±18	366,36±12	290,13±9	223,25±6a
	aV	865,25±24	604,52±17	418,18±11	350,25±11	248,27±7b
	aNV	865,25±24	638,29±19	445,45±13	361,38±10	255,32±8b
	rO	865,25±24	598,57±17	420,91±12	348,82±10	256,83±8b
	rV	865,25±24	617,37±17	423,64±11	372,51±12	263,05±9b
	rNV	865,25±24	651,74±19	490,00±14	412,34±11	298,84±8c

Tabella 3.4.5: Polifenoli totali espressi in mg GAE/100g di nocciole (media di tre determinazioni±deviazione standard) nelle nocciole tostate della varietà “B” nel corso della conservazione (diverse lettere a-c indicano differenze significative con $P<0,05$ tra campioni di nocciole alla fine della conservazione)

Le nocciole naturali della varietà “B” mostrano una diminuzione repentina dei polifenoli totali durante i primi due mesi di conservazione, mentre a partire dal 4° mese il calo diventa più lieve e pressoché costante tra un prelievo e l’altro (Grafico 3.4.6).

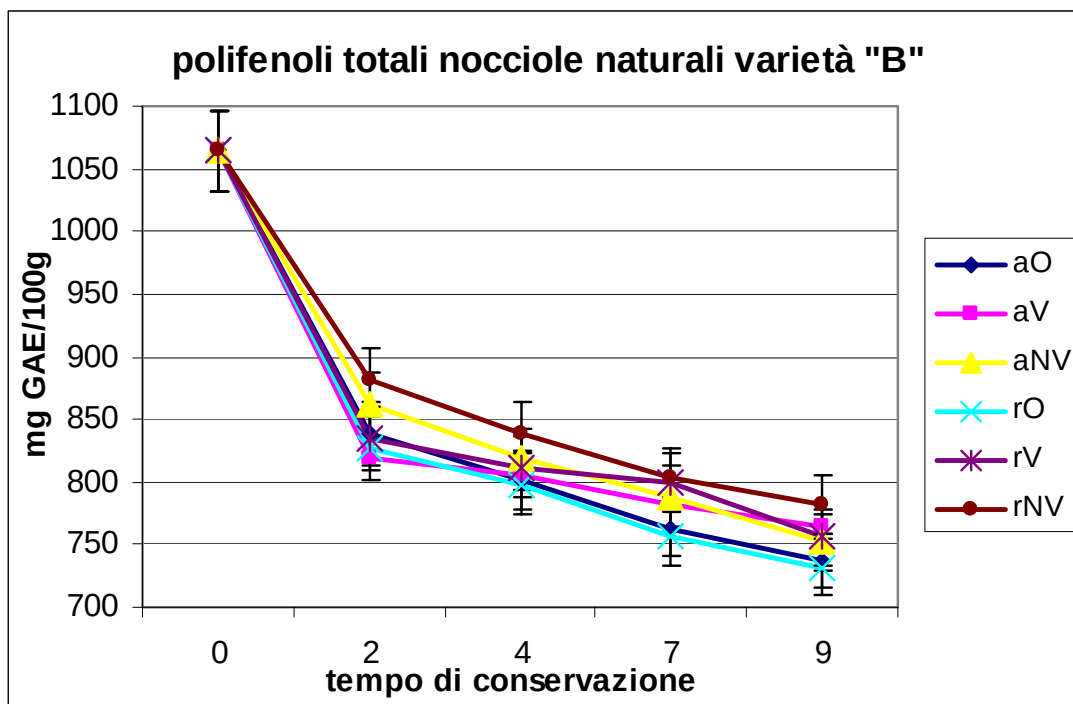


Grafico 3.4.6: Polifenoli totali (mg GAE/100g) nelle nocciole naturali della varietà “B” nel corso della conservazione

Il sistema di conservazione non sembra influenzare il contenuto in polifenoli totali delle nocciole naturali della varietà “B”, a fine conservazione si rilevano delle differenze solo tra i campioni conservati in presenza di ossigeno (aO e rO) ed il campione conservato refrigerato in azoto-sottovuoto (rNV).

Le nocciole tostate (grafico 3.4.7) presentano una forte diminuzione del contenuto in polifenoli totali durante tutti i 9 mesi di conservazione.

A fine conservazione le differenze maggiori si hanno tra i campioni aO e rNV, mentre le altre nocciole (aV, aNV, rO e rV) mostrano un contenuto molto simile tra di loro compreso tra i 248 ed i 263 mg GAE /100g di nocciole.

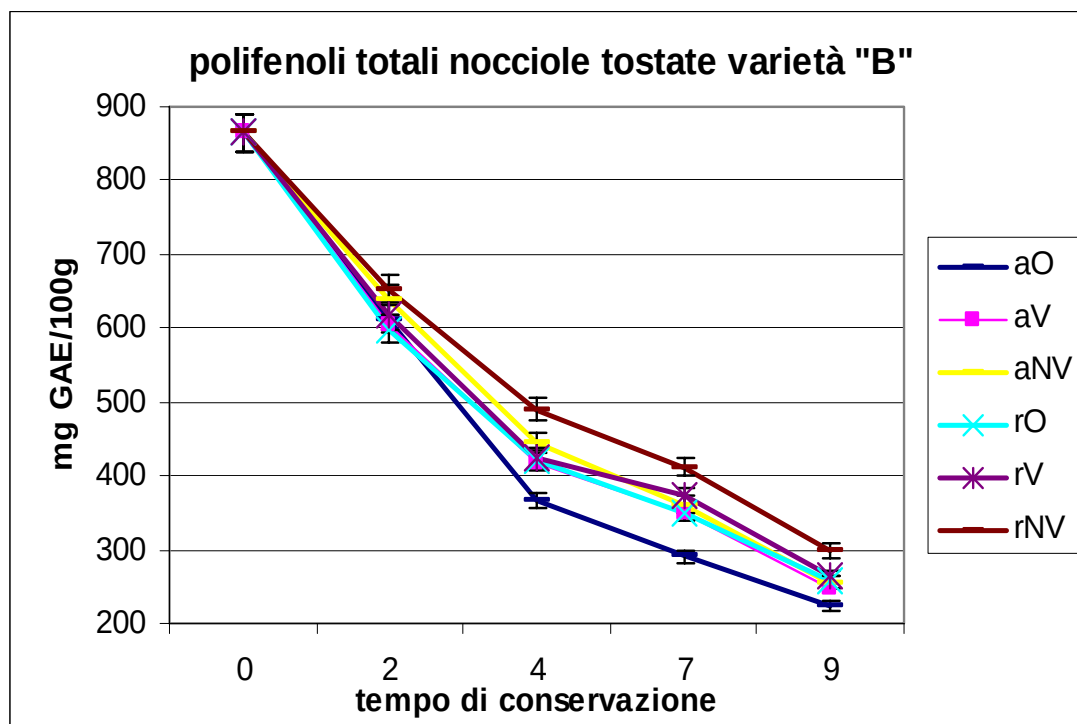


Grafico 3.4.7: polifenoli totali (mg GAE/100g) nelle nocciole tostate della varietà "B" nel corso della conservazione

Analizzando le riduzioni percentuali durante la conservazione (grafico 3.4.8-9), le nocciole della varietà "B" naturali mostrano, come detto in precedenza, un decremento iniziale molto alto, intorno al 20% e la diminuzione sembra essere contrastata, durante questi primi due mesi, dalla conservazione in azoto-sottovuoto (NV), indipendentemente dalla temperatura di conservazione. Con il proseguire dello stoccaggio le riduzioni percentuali sono piuttosto omogenee tra un prelievo e l'altro.

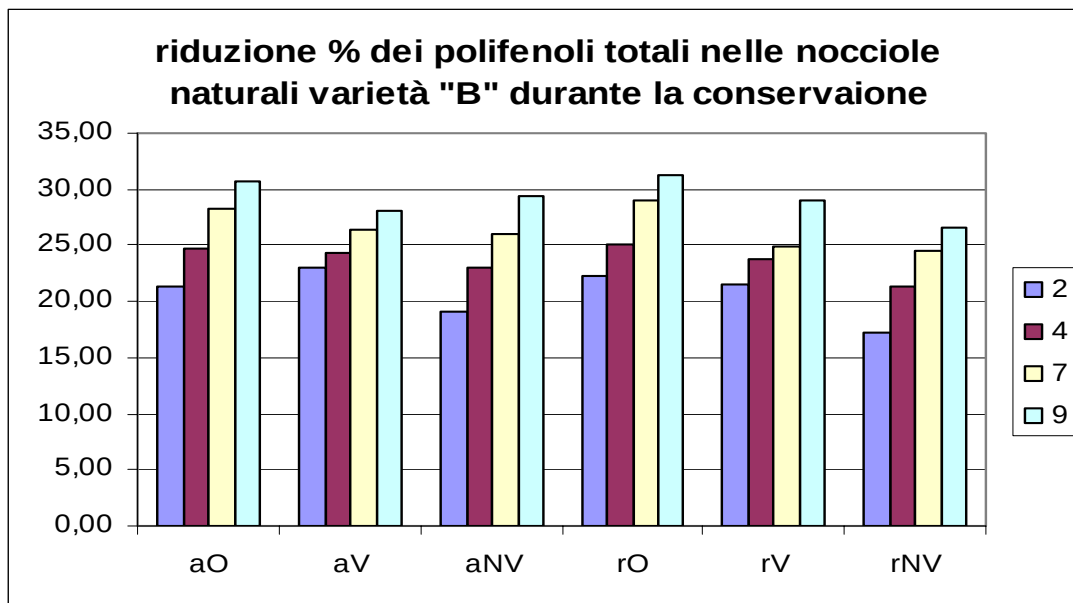


Grafico 3.4.8: riduzione percentuale dei polifenoli totali, rispetto al tempo iniziale, nelle nocciole naturali della varietà "B" nel corso della conservazione

Anche per le nocciole tostate si ha un controllo nella perdita in polifenoli nella conservazione in azoto-sottovuoto durante i primi due mesi.

Il decremento maggiore dei polifenoli si ha durante i primi quattro mesi di conservazione, durante i quali si perde circa il 50% dei polifenoli, mentre nei restanti 5 mesi si ha un calo totale di un ulteriore 20 % circa, arrivando, dopo 9 mesi, ad una perdita media dei polifenoli intorno al 70%.

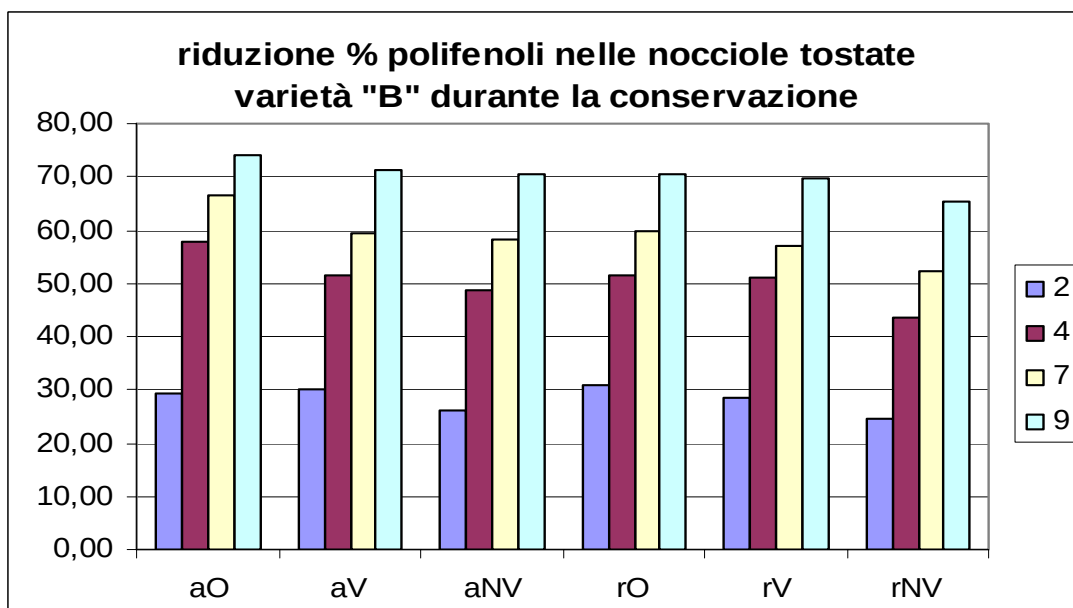


Grafico 3.4.9: riduzione percentuale dei polifenoli totali, rispetto al tempo iniziale, nelle nocciole tostate della varietà "B" nel corso della conservazione

3.4.4 POLIFENOLI TOTALI DURANTE L'ACCRESIMENTO DEL SEME

Nella stagione 2006 è stata seguita l'evoluzione dei polifenoli totali durante l'accrescimento del seme.

Nella tabella 3.4.6 sono riportati i contenuti di polifenoli totali della varietà "A", espressi in mg GAE/100g sia sul peso secco del campione che sul peso fresco.

Durante l'accrescimento della nocciola, tra la 27° e la 34° settimana del 2006 si ha una sostanziale diminuzione dell'umidità, particolarmente evidente tra la 29° e la 31° settimana nel corso della quale la nocciola passa dal 70 al 48% di umidità e tra la 33° e 34° settimana in cui passa dal 35 al 17%.

settimana	Umidità %	mg GAE/100g ss	mg GAE/100g di nocciola fresca
27°/2006	87,73	2662,42±106	326,78±13
28°/2006	70,77	634,24±25	185,37±7
29°/2006	70,04	546,36±21	163,70±6
31°/2006	47,82	416,36±16	217,25±9
32°/2006	42,30	372,42±14	214,90±8
33°/2006	35,04	539,09±21	350,19±14
34°/2006	16,89	626,06±26	520,31±21

Tabella 3.4.6: polifenoli totali delle nocciole della varietà "A" durante l'accrescimento del frutto (media di tre determinazioni ± deviazione standard)

Il contenuto in polifenoli totali inizialmente decresce in maniera sostanziale per poi rimanere pressoché costante rispetto al peso secco del campione mentre, se questo valore viene rapportato con il peso fresco del campione, si osserva un incremento notevole dopo aver raggiunto una umidità inferiore al 42%.

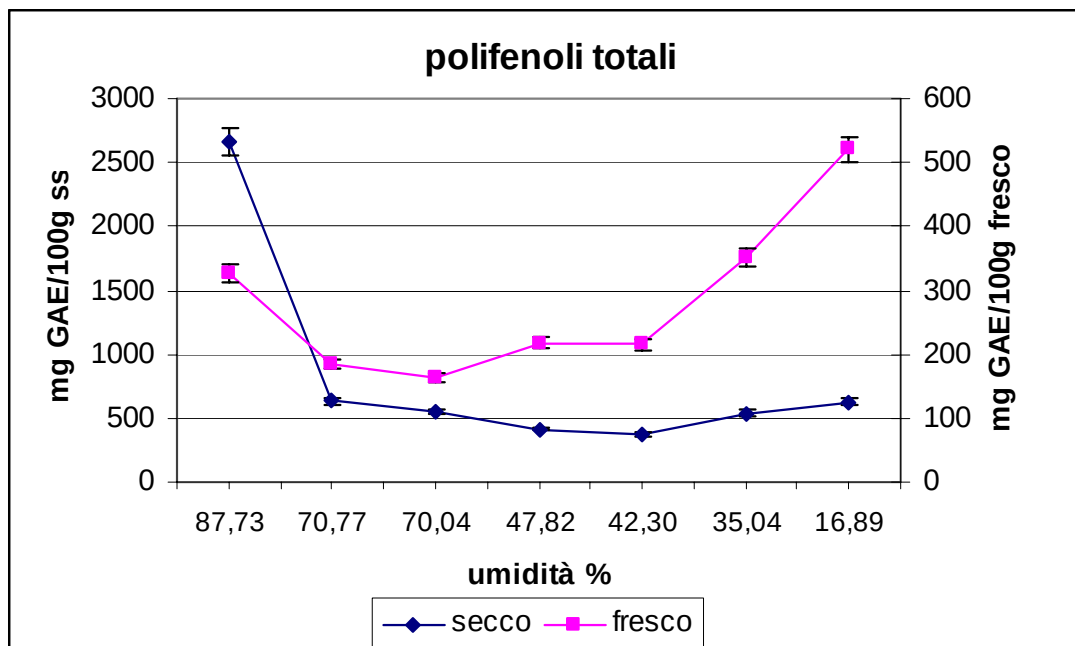


Grafico 3.4.9: polifenoli totali (mg GAE/100g) nelle nocciole della varietà “A” nel corso dell’accrescimento del frutto nell’anno 2006

I quantitativi di polifenoli totali alla fine della 34° settimana non si discostano dai valori registrati all’inizio della conservazione.

I polifenoli totali nelle nocciole della varietà “B” nel corso dell’accrescimento sono riportati in tabella 3.4.7.

La diminuzione di umidità nei campioni di nocciole della varietà “B” è più costante rispetto ai campioni della varietà “A”, questo probabilmente è dovuto alla differente origine geografica delle nocciole e quindi alle differenti condizioni climatiche.

settimana	Umidità %	mg GAE/100g ss	mg GAE/100g di nocciola fresca
28/2006	73,45	1295,45±63	351,86±14
29/2006	59,77	1066,36±57	442,56±19
30/2006	42,87	1061,82±51	628,28±28
31/2006	34,57	1261,82±58	804,58±37
32/2006	22,74	1128,18±61	916,80±45

Tabella 3.4.7: polifenoli totali delle nocciole della varietà “B” durante l’accrescimento del frutto (media di tre determinazioni ± deviazione standard)

Nelle nocciole della varietà “B” si registra un aumento consistente dei polifenoli se rapportato con il peso fresco dei campioni, mentre rispetto al peso secco il quantitativo

3-Risultati

di polifenoli totali rimane pressoché costante variando tra i 1300 e i 1100 mg GAE/100g.

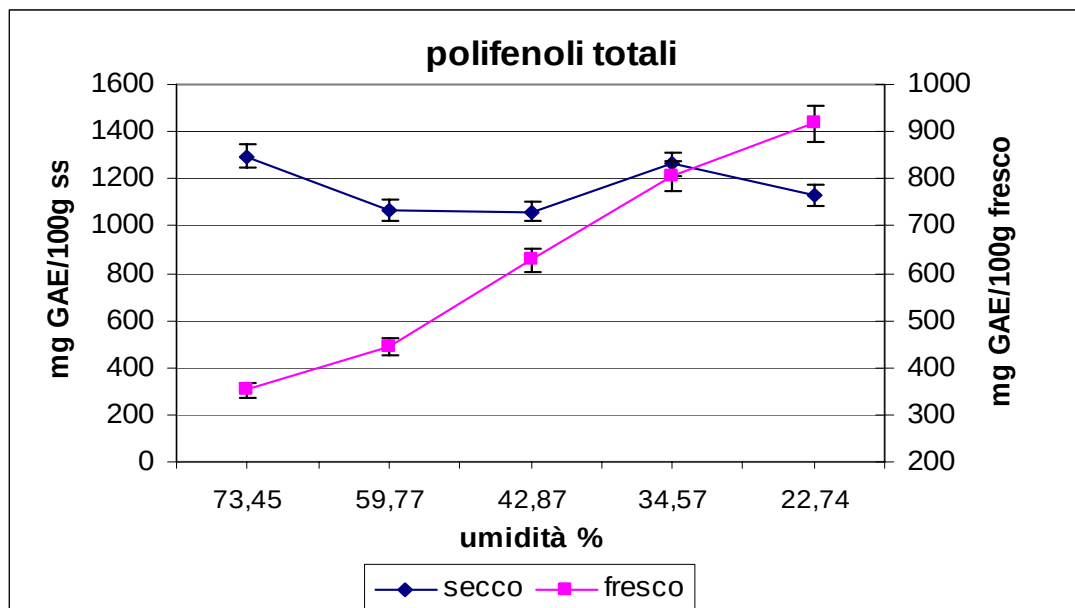


Grafico 3.4.10: polifenoli totali (mg GAE/100g) nelle nocciole della varietà "B" nel corso dell'accrescimento del frutto nell'anno

Confrontando le due varietà (grafico 3.4.12) si evince che le nocciole della varietà "B" presentano un contenuto di polifenoli notevolmente superiore rispetto alla varietà "A", anche se l'andamento delle concentrazioni dei polifenoli totali nel corso dell'accrescimento risulta simile tra le due varietà.

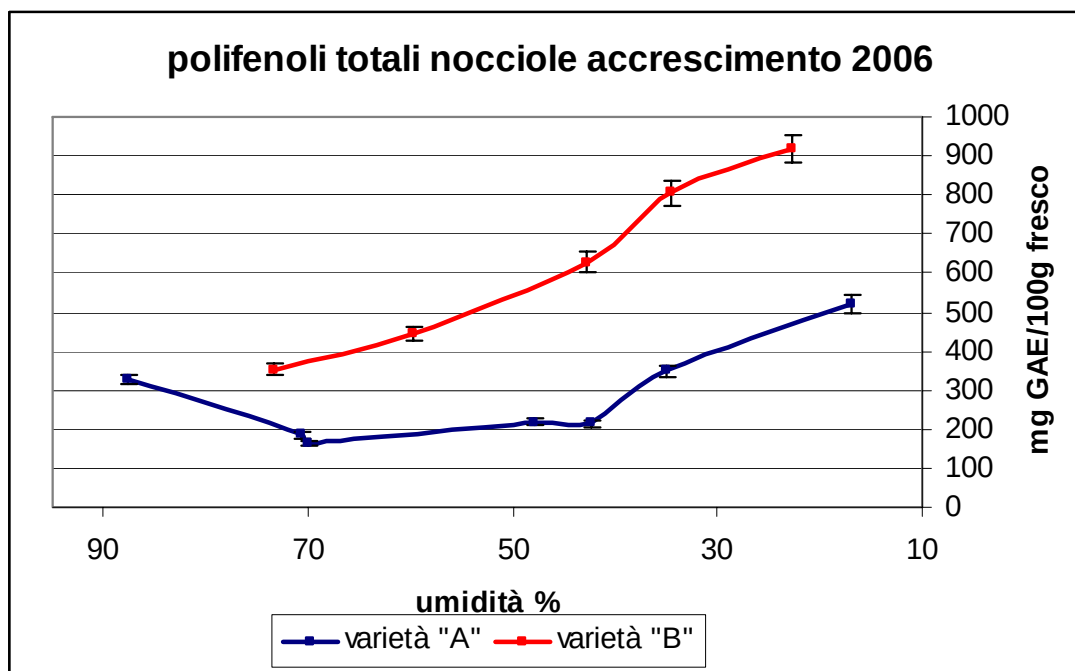


Grafico 3.4.11: confronto tra le due varietà

DISCUSSIONE e CONCLUSIONI

4.1 DISCUSSIONE

Acidità e perossidi

L'acidità ed i perossidi sono, come detto in precedenza, le analisi tradizionali con cui si valuta lo stato ossidativo delle nocciole. In particolare il contenuto di perossidi risulta essere molto importante in quanto fornisce informazioni sull'avanzamento dei processi di irrancidimento.

Variazioni nel tenore di acidità nelle nocciole di entrambe le varietà si iniziano a registrare dopo il 4° mese di conservazione, solo i campioni stoccati in presenza di ossigeno mostrano un aumento dell'acidità fin dal primo prelievo.

Confrontando le due varietà, non si rilevano grandi differenze nel contenuto di acidità sia nelle nocciole naturali che tostate (grafico 4.1.1-2).

Gli incrementi di acidità nel corso della conservazione risultano comunque molto bassi: si raggiungono infatti valori a fine conservazione di massimo 8 volte superiori rispetto al tempo iniziale (nelle nocciole tostate della varietà "B" conservate a temperatura ambiente a contatto con l'ossigeno), mentre gli incrementi minori si rilevano nelle nocciole naturali della varietà "B" conservate refrigerate in azoto-sottovuoto con incrementi di poco superiori alle due volte rispetto al tempo iniziale.

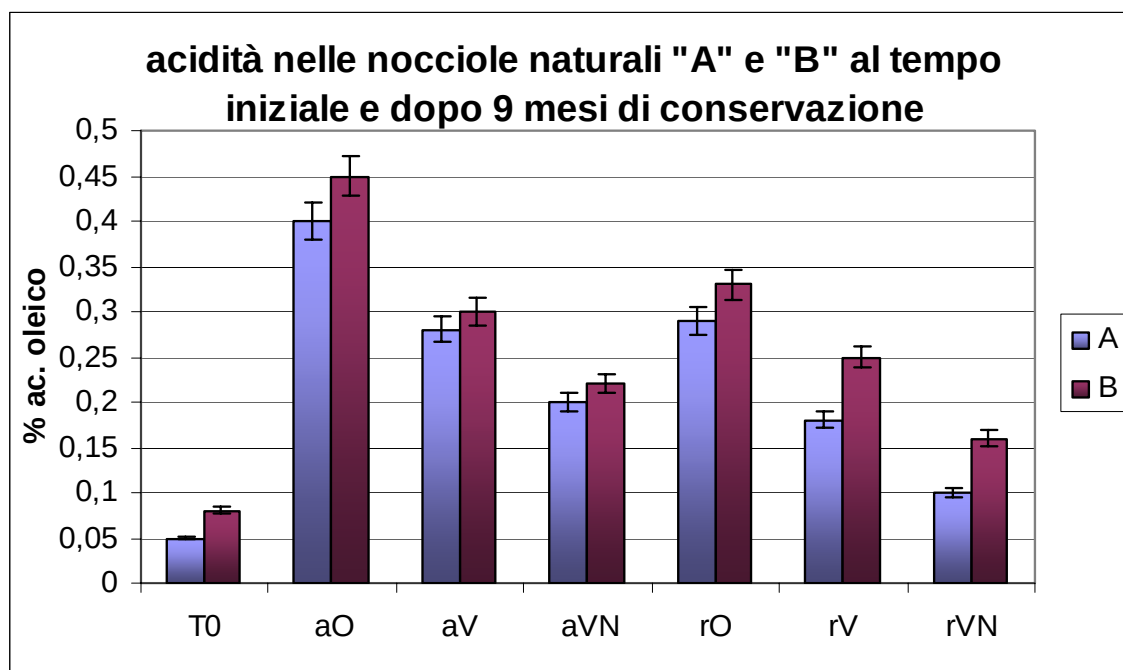


Grafico 4.1.1: acidità nelle nocciole naturali ad inizio e fine conservazione

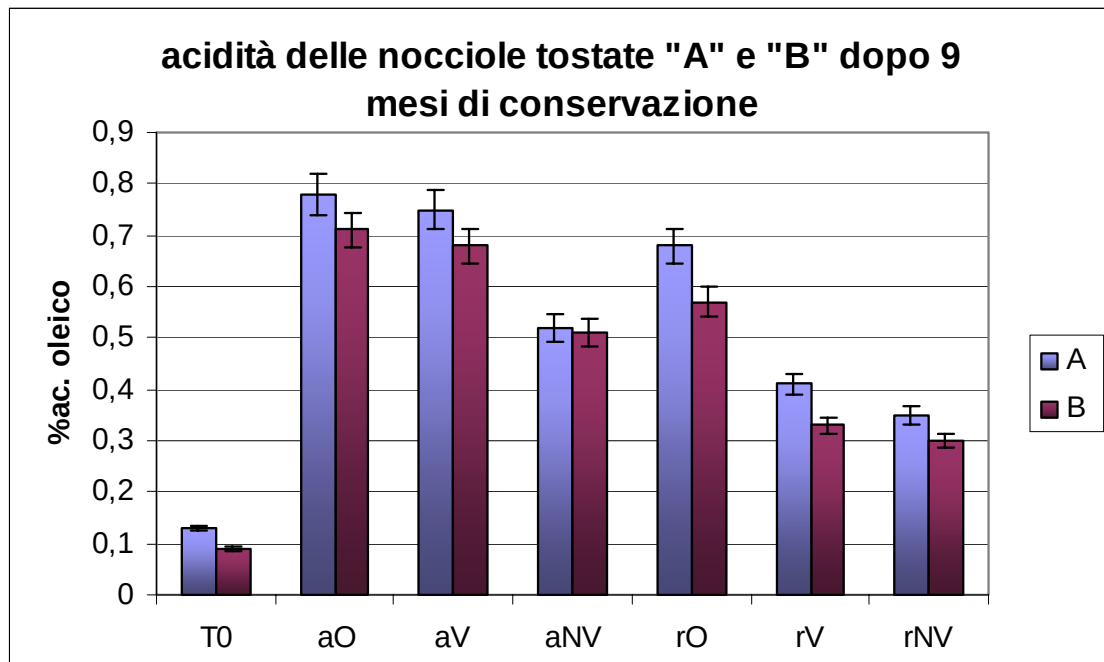


Grafico 4.1.2: acidità nelle nocciole tostate ad inizio e fine conservazione

Il contenuto di perossidi nelle nocciole naturali di entrambe le varietà risulta essere, ad inizio conservazione, molto basso (0,15 mEqO/kg).

Gli incrementi dei perossidi nel corso della conservazione risultano molto bassi, solo le nocciole conservate a contatto con l'ossigeno evidenziano incrementi consistenti già a partire dal secondo mese di conservazione (fino al 600% rispetto al tempo iniziale nelle nocciole tostate "A").

Alla fine della conservazione le nocciole della varietà "B", sia naturali che tostate, mostrano quantitativi di perossidi superiori rispetto alla varietà "A", anche se, con il miglioramento delle condizioni di conservazione, le differenze tra le due varietà diventano meno consistenti (grafico 4.1.3 e 4.1.4).

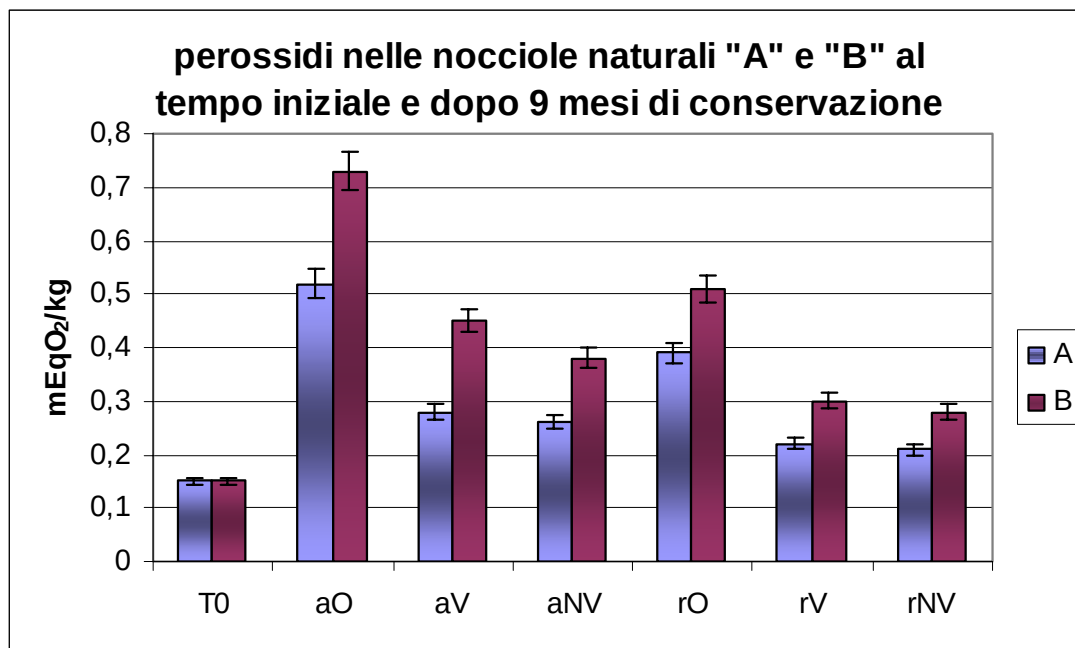


Grafico 4.1.3: perossidi nelle nocciole naturali ad inizio e fine conservazione

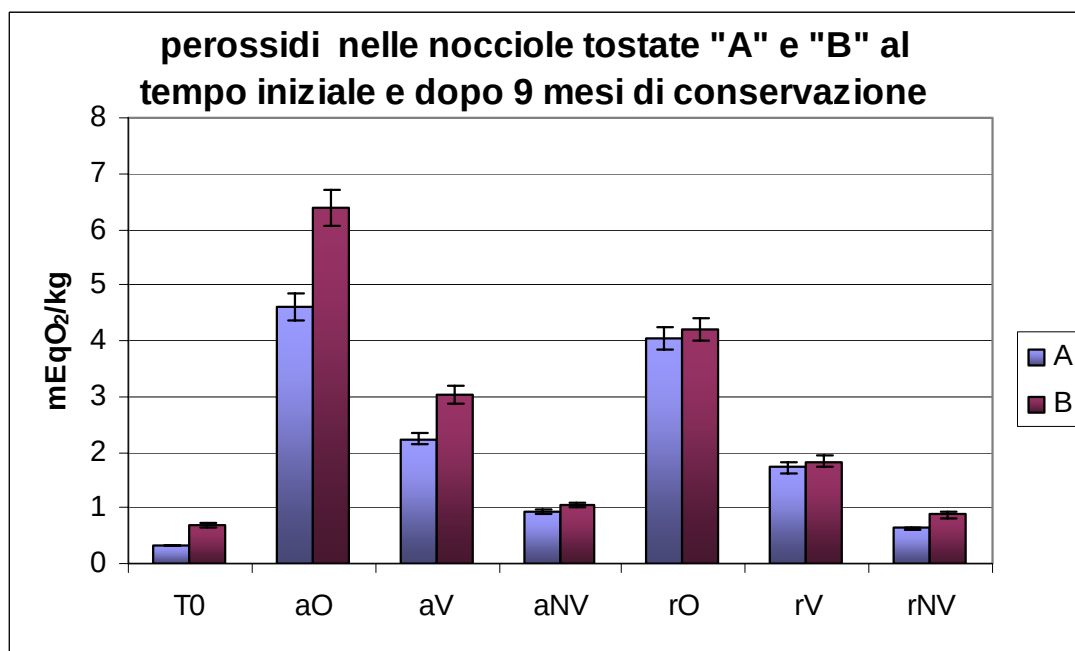


Grafico 4.1.4: perossidi nelle nocciole tostate ad inizio e fine conservazione

Gli incrementi dei perossidi rispetto al contenuto iniziale risultano essere comunque abbastanza bassi: l'incremento maggiore si ha nelle nocciole tostate aO della varietà "B" con un contenuto di perossidi di 15 volte superiore al tempo iniziale, mentre quello minore si ha nelle nocciole naturali rNV della varietà "A" nelle quali in 9 mesi il contenuto di perossidi aumenta di circa 1,4 volte.

Esanale

Le variazioni nel contenuto di esanale risultano essere significative, in entrambe le varietà, già a partire dal primo prelievo.

Il contenuto di esanale all'inizio della conservazione è molto diverso tra le due varietà: le nocciole "B" ne contengono quantitativi maggiori rispetto alle nocciole della varietà "A", sia per le naturali ("A": 0,12; "B": 0,55 ng/g) che per le tostate ("A" 0,30; "B" 1,04 ng/g) (grafico 4.1.5); anche la tostatura determina un incremento consistente di esanale nelle nocciole raddoppiando circa il livello di esanale nelle nocciole "B" e quasi triplicandone il contenuto nelle "A".

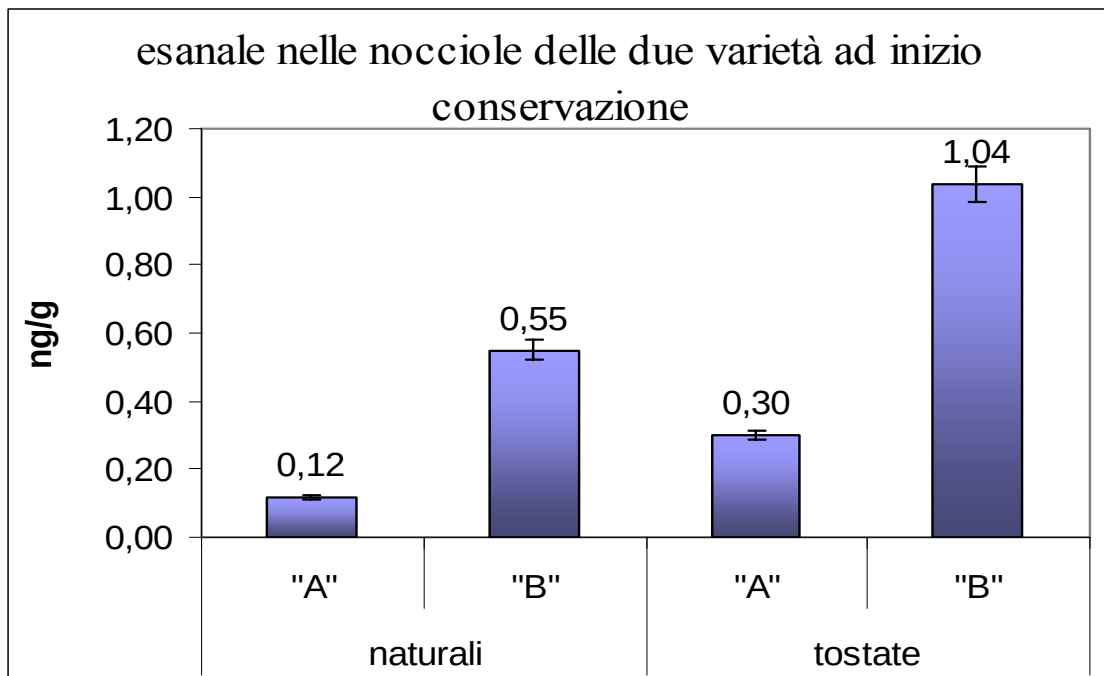


Grafico 4.1.12: esanale (ng/g) nelle nocciole ad inizio conservazione

Confrontando le due varietà a fine conservazione si osserva chiaramente che il contenuto di esanale della varietà "B" risulta sempre superiore alla varietà "A", ma è altrettanto evidente che con il miglioramento del sistema di conservazione le differenze tra le due varietà si attenuano notevolmente (grafico 4.1.6).

Soprattutto le nocciole tostate mostrano degli incrementi consistenti dell'esanale (fino a 44 volte rispetto al tempo iniziale) se conservate in presenza di ossigeno, mentre, gli

incrementi più lievi si hanno nelle nocciole conservate refrigerate in assenza di ossigeno (rNV) con aumenti compresi tra le 1,77 e le 3,1 volte il contenuto iniziale.

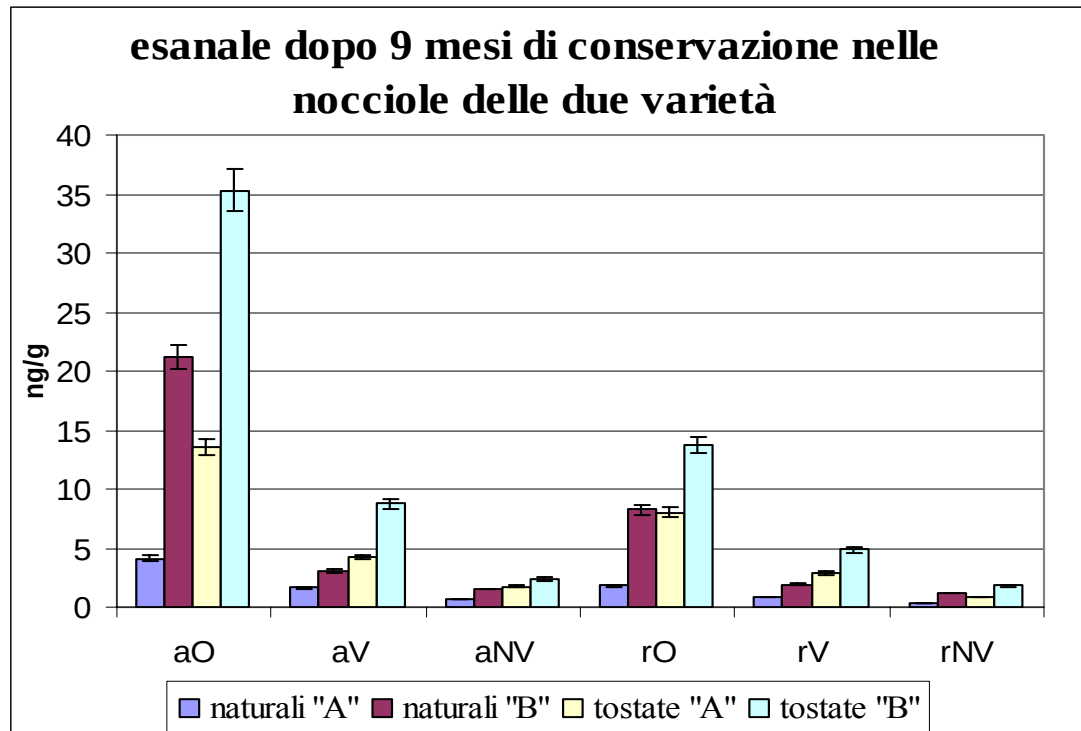


Grafico 4.1.6: esaneale (ng/g) nelle nocciole a fine conservazione

Analisi sensoriale

Confrontando le due varietà a fine conservazione emerge come le nocciole della varietà “A” ottengano delle valutazioni da parte dei giudici generalmente superiori rispetto alla varietà “B” per i tre attributi presi in considerazione, sia per le nocciole naturali (grafici 4.1.7) che per le tostate (grafici 4.1.8).

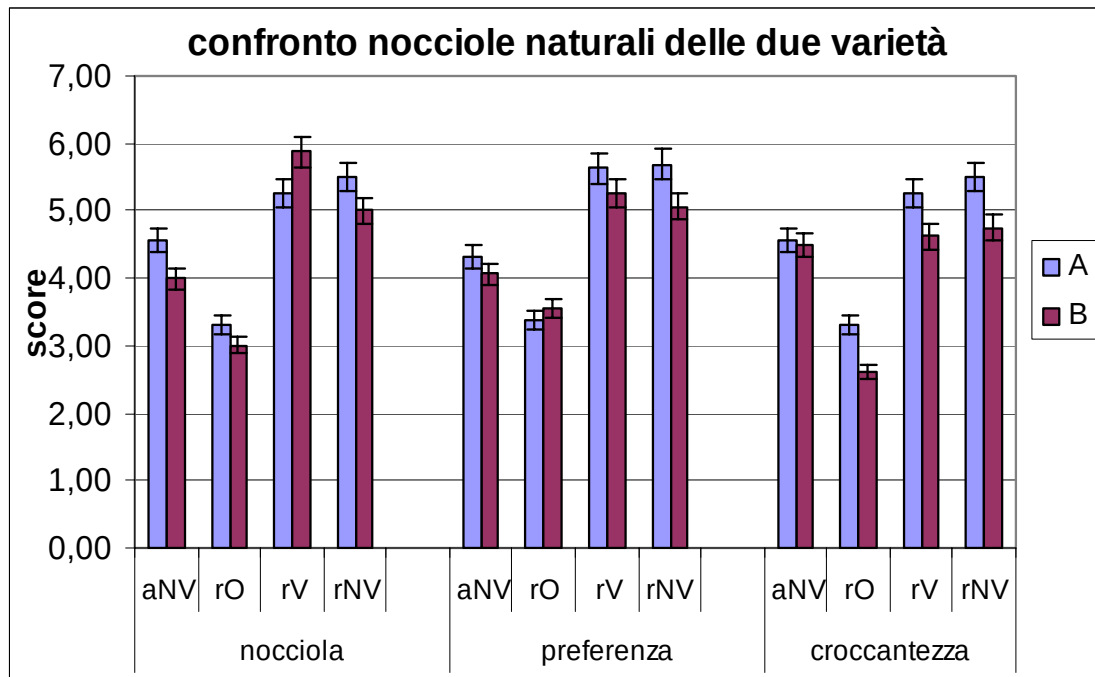


Grafico 4.1.7: confronto tra le votazioni ottenute durante l’analisi sensoriale dalle nocciole naturali delle due varietà a fine conservazione

Nelle nocciole naturali di entrambe le varietà l’unico sistema di conservazione che si discosta fortemente dagli altri è l’rO che provoca un forte deperimento nelle caratteristiche organolettiche delle nocciole, mentre entrambe le varietà mantengono livelli qualitativi molto alti se mantenuti in ambiente refrigerato ed assenza di ossigeno (rV e rNV), senza grosse differenze tra le due tipologie di conservazione.

Anche per le nocciole tostate di entrambe le varietà, il sistema di conservazione rO risulta essere il meno adatto a mantenere le caratteristiche organolettiche delle nocciole. Il metodo di conservazione migliore risulta essere il refrigerato in azoto-sottovuoto (rNV) che, a differenza delle nocciole naturali, si discosta significativamente dal sistema di conservazione rV.

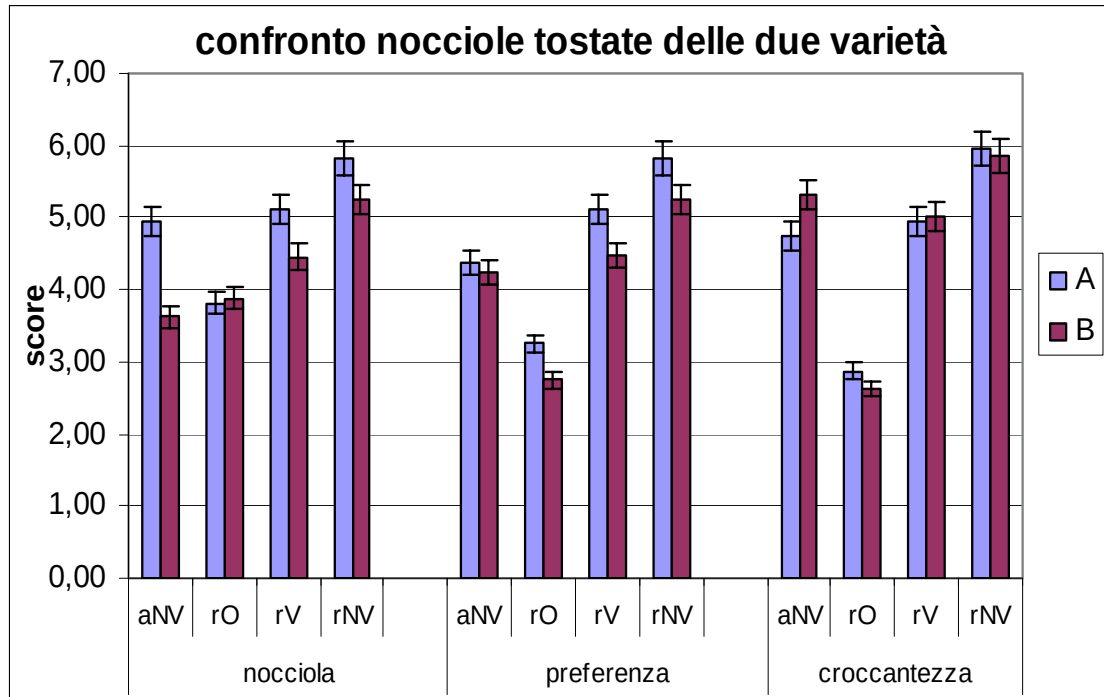


Grafico 4.1.8: confronto tra le votazioni ottenute durante l'analisi sensoriale dalle nocciole tostate delle due varietà a fine conservazione

A partire dal settimo mese di conservazione alcuni giudici hanno iniziato a percepire il sentore di rancido nelle nocciole tostate di entrambe le varietà conservate a contatto con l'aria, mentre al nono mese tutti e dieci i giudici hanno percepito questo difetto nelle nocciole.

La scala di valutazione del sentore di rancido, essendo un difetto, è inversa a quella utilizzata per gli altri attributi: un voto basso indica, infatti, una bassa percezione di questo parametro nelle nocciole.

I risultati ottenuti sono in accordo con le valutazioni date dai giudici agli altri attributi: il sentore di rancido è infatti percepito solo nelle nocciole conservate in rO, mentre per gli altri sistemi di conservazione questo difetto non è stato percepito.

Tra le due varietà il comportamento risulta essere abbastanza simile, solo nelle nocciole della varietà "B" i giudici hanno percepito, al nono mese, il sentore di rancido molto più alto rispetto alla varietà "A" (grafico 4.1.9).

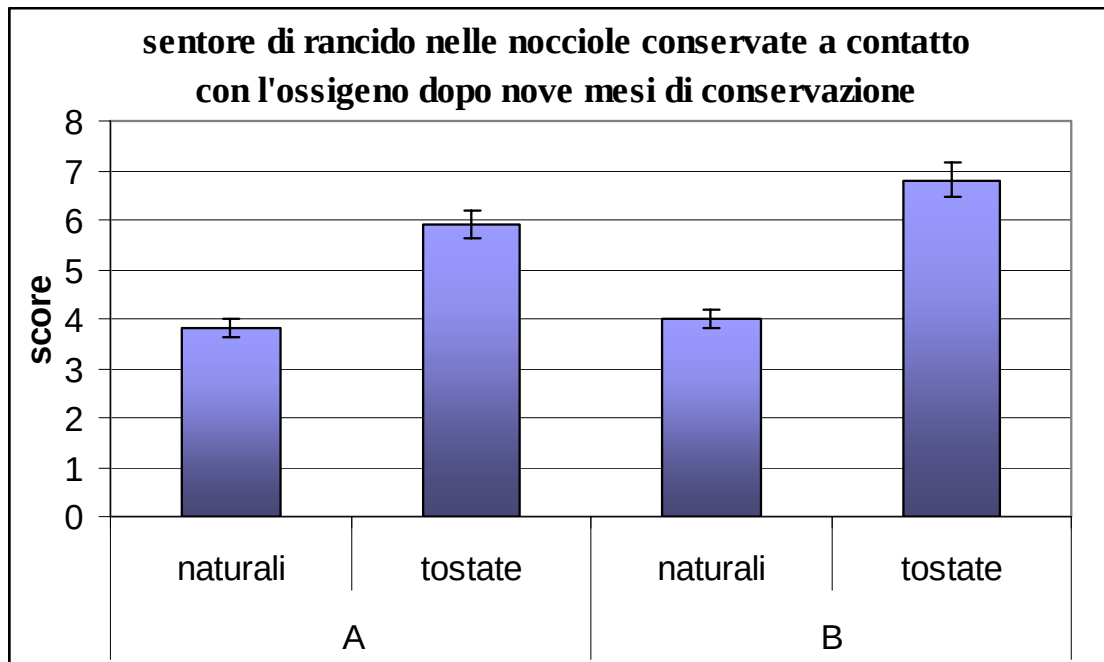


Grafico 4.1.9: sentore di rancido nelle nocciole tostate delle due varietà al 7° e 9° mese di conservazione

Nelle nocciole naturali, invece i giudici hanno percepito il rancido solo al nono mese di conservazione e solo nelle nocciole conservate refrigerate a contatto con l'ossigeno (rO).

Rispetto alle nocciole tostate, le naturali risultano aver sviluppato meno il sentore di rancido e non si rilevano differenze tra le due varietà.

Polifenoli totali

Le differenze rilevate nel contenuto in polifenoli delle due varietà di nocciole sono molto evidenti: le nocciole "B" hanno infatti un contenuto iniziale di polifenoli circa doppio rispetto alle nocciole della varietà "A" sia naturali che tostate (grafico 4.1.10).

Nel corso della conservazione, però, la riduzione dei polifenoli risulta più consistente nelle nocciole della varietà "B", tanto che le nocciole tostate della varietà "A" hanno, a fine conservazione, un contenuto di polifenoli decisamente maggiore (grafico 4.1.12).

Le condizioni di stoccaggio non sembrano condizionare il contenuto di polifenoli, infatti si registra una diminuzione più o meno consistente in tutte le tipologie di conservazione e le differenze risultano molto piccole. Comunque, l'assenza di ossigeno in ambiente refrigerato (rV e rNV), consente di mantenere un livello di polifenoli totali maggiore rispetto agli altri sistemi di conservazione, nelle quattro tipologie di nocciole.

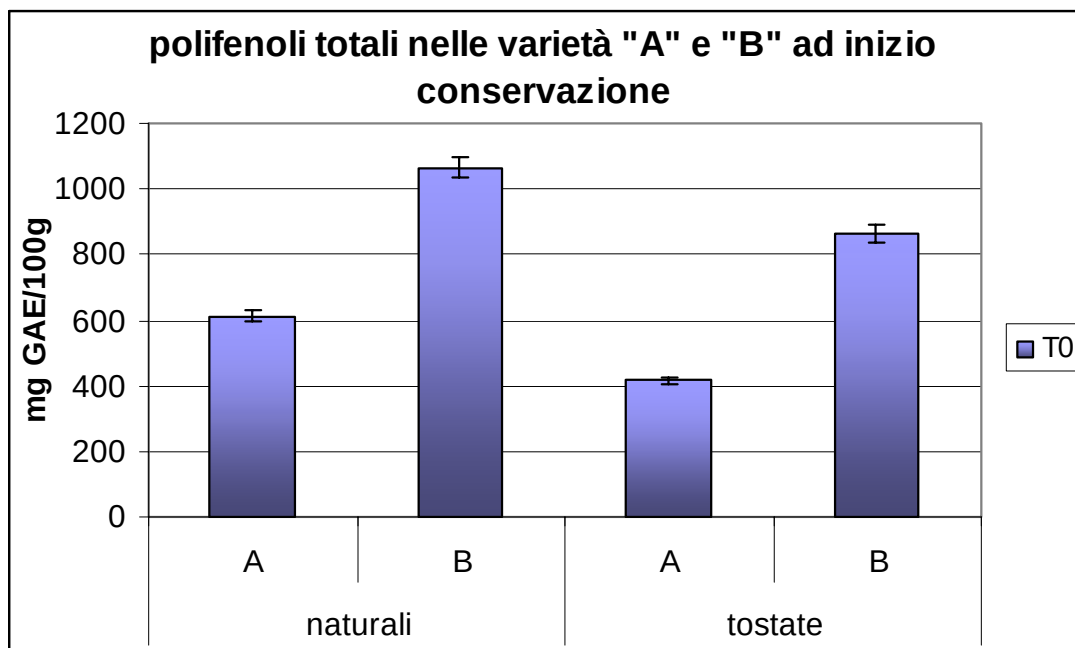


Grafico 4.1.10: polifenoli totali nelle nocciole ad inizio conservazione

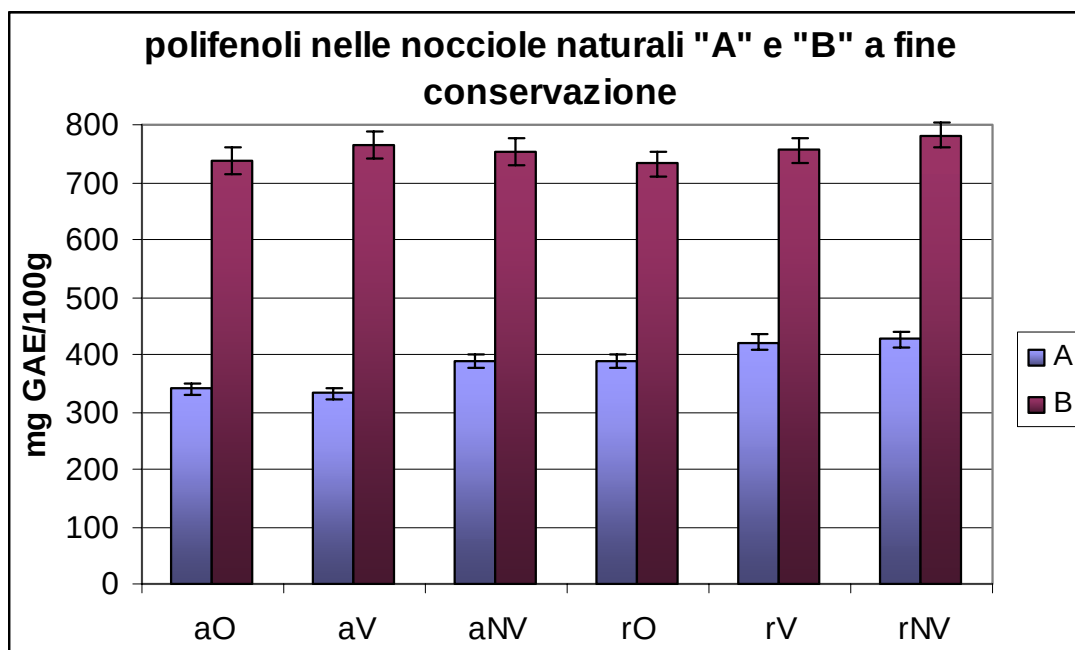


Grafico 4.1.11: polifenoli nelle nocciole naturali a fine conservazione

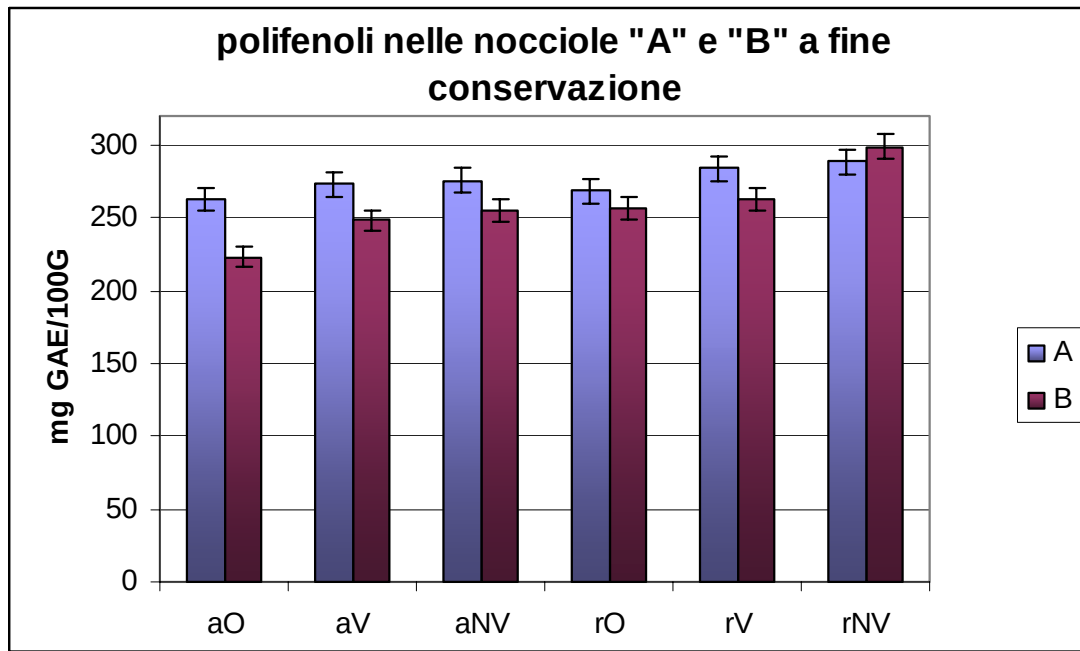


Grafico 4.1.12: polifenoli nelle nocciole tostate a fine conservazione

4.2 CONCLUSIONI

Dai risultati ottenuti, l'esanale si è dimostrata un ottimo marker dello stato ossidativo delle nocciole: infatti, oltre a fornire delle indicazioni concordi con quelle derivanti dall'acidità e dai perossidi, riesce a rivelare differenze tra i vari sistemi di conservazione con grande anticipo e a discriminare correttamente le tesi relative ai sistemi di conservazione, più efficacemente delle analisi tradizionali.

Questo è evidente soprattutto per le nocciole naturali, che essendo meno sensibili ai fenomeni ossidativi, mostrano una variazione minore di acidità e perossidi nel corso della conservazione.

Infatti, dopo i 9 mesi di conservazione, le variazioni nell'acidità nei perossidi risultano estremamente piccole raggiungendo al massimo valori di 15 volte superiori al contenuto iniziale, mentre le differenze nel contenuto di esanale risultano decisamente più alte (fino a 44 volte il contenuto iniziale).

L'utilizzo dell'esanale, quindi, sia da solo che in sinergia con acidità e perossidi, permette di avere informazioni più dettagliate e precise sull'evoluzione dei fenomeni ossidativi nelle nocciole.

L'utilizzo dell'esanale come marker consente di ottenere inoltre, anche dei vantaggi in termini economici: infatti l'analisi dell'esanale non prevede l'estrazione dell'olio dalle nocciole o l'utilizzo di solventi per l'estrazione dei composti volatili, con un notevole risparmio sia di reagenti che di tempo.

Esistono inoltre anche dei sistemi di monitoraggio delle sostanze volatili nei locali e contenitori di stoccaggio completamente automatizzati.

Esaminando i metodi di conservazione, si può affermare che il sistema più adatto a preservare le caratteristiche qualitative delle nocciole, è sicuramente la conservazione in ambiente refrigerato nei Big-bag in multistrato di alluminio, precedentemente flussati con azoto e chiusi sottovuoto (rNV).

Con questo sistema di conservazione si preservano molto bene la qualità chimica ed organolettica delle nocciole per almeno i nove mesi, garantendo anche la minor perdita di antiossidanti.

Le nocciole sono comunque un prodotto che si conserva molto bene e quindi, per tempi più brevi di conservazione, si possono applicare con successo anche sistemi di

4- Discussione e conclusioni

conservazione a temperatura ambiente. In particolare la conservazione nei contenitori in azoto-sottovuoto a temperatura ambiente (aNV) consente di mantenere caratteristiche ottimali del prodotto per un periodo superiore ai 7 mesi. Questo consentirebbe anche un notevole risparmio energetico e quindi anche economico.

Come ci si aspettava, il fattore che più riduce la qualità delle nocciole è l'ossigeno: infatti le nocciole mantenute a contatto con l'aria, indipendentemente dalla temperatura di conservazione, mostrano il maggior deperimento sia chimico che organolettico.

Quindi, la presenza di ossigeno andrebbe comunque evitata indipendentemente dall'utilizzazione finale del prodotto perché porta a rapido e certo deperimento delle caratteristiche organolettiche delle nocciole.

Tra le nocciole naturali e tostate si rilevano profonde differenze: infatti con la tostatura si ha un forte decremento qualitativo del prodotto durante la conservazione; questo è dovuto alla rottura degli oleosomi che contengono la frazione lipidica che, liberandosi nel mezzo entra in contatto sia con promotori dell'ossidazione come ossigeno, luce e minerali che con gli antiossidanti protettivi nei confronti dell'ossidazione.

Dai risultati ottenuti, però, non si registra un effetto evidente dei polifenoli a protezione della frazione lipidica dai fenomeni ossidativi: le nocciole della varietà "B" infatti, pur avendo un contenuto di polifenoli notevolmente superiore rispetto alla varietà "A", sono soggette a fenomeni ossidativi analogamente e talvolta più intensi delle nocciole della varietà "A".

Questo è da ricercarsi, probabilmente, non nella scarsa efficacia dei polifenoli come antiossidanti, quanto in una diversa composizione chimica (minerali, contenuto e qualità dei grassi) delle due varietà. Questi fattori però sono difficilmente controllabili in quanto derivano, oltre che da caratteri genetici, da fattori ambientali ed agronomici (condizioni climatiche, stagionalità, irrigazione, uso di fertilizzanti, ecc.).

L'applicazione di un sistema di conservazione adeguato è comunque sempre auspicabile in quanto il prodotto, oltre a dover soddisfare caratteristiche qualitative ottimali richieste al momento della utilizzazione industriale o artigianale, può essere anche utilizzato come ingrediente di prodotti destinati ad affrontare lunghi periodi di conservazione (cioccolato, creme, biscotti, ecc.), è quindi importante prevedere anche i tempi di stoccaggio successivi, le cui condizioni tra l'altro sono frequentemente poco adatte a preservare la qualità delle nocciole.

BIBLIOGRAFIA

Bibliografia

- Ackurt F., Ozdemir M., Biringen G., Loker M. (1999) Effects of geographical origin and variety on vitamin and mineral composition of hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties cultivated in Turkey. *Food Chemistry*. **65**: 309-313
- Alasalvar C., Shahidi F., Cadwallader K.R. (2003a) "Comparison of Natural and Roasted Turkish Tombul Hazelnut (*Corylus avellana* L.) Volatiles and Flavor by DHA/GC/MS and Descriptive Sensory Analysis." *J.Agric. Food Chem.*, **51**, 5067-5072
- Alasalvar (2003b) Turkish Tombul hazelnuts (*Corylus avellana* L.). 2. Lipid Characteristics and oxidative stability. *J. Agric. Food Chem.* **51**: 3797-3805
- Angerosa F, Servili M, Selvaggini R, et al. (2004) Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *J. Chromatogr. A* **1054**: 17-31
- Aparicio R, Rocha S, Delgadillo I, Morales MT (2000) Detection of rancid defect in virgin olive oil by the electronic nose. *J. Agric. Food Chem.* **48**: 853-860
- Artur C.L., Potter D.W. (1994) 1925-1930
- Bahri S. (2000) lipase activity in germinating sunflower seedlings. *Biochemical Society Transaction*. **28** (6): 771-773
- Biondi P., Monarca D., Zoppello G. (1992) La meccanizzazione della coltura del nocciolo. IMA n°4
- Bonvehi J.S., Coll F.V. (1993) Oil content, stability and fatty acid composition of the main varieties of Catalonian hazelnuts (*Corylus avellanea* L.). *Food Chem.* **48**: 237-241

Bibliografia

- Buckholz L.L., Daun H., Stier E. (1980) Influence of roasting time on sensory attributes of fresh peanuts. *Journal of Food Science*. **45**: 547-554
- Coni E., Podestà E., Catone T. (2004) Oxidizability of different vegetables oils evaluated by thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*. **418**: 11-15
- De La Calle Garcia D. et al. (1996) "Systematic optimization of the analysis of wine bouquet components by solid-phase microextraction." *J. High Resol. Chromatogr.*, **19**, 257-262
- Demir A.D., Celayeta J.M.F., Cronin K., Abodayeh K. (2002) modelling of the kinetics of colour change in hazelnuts during air roasting. *J. of Food Engineering*. **55**: 283-292
- Demir A.D., Beacour P., Cronin K., Abodayeh K. (2003) Analysis of temperature variability during the thermal processing of hazelnuts. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. **4**: 69-84
- Demir A.D., Cronin K. (2004) The thermal kinetics of texture change and the analysis of texture variability for raw and roasted hazelnuts. *International Journal of Food Science and Technology*. **39**: 371-383
- Huang A.H.C. (1992) Oil bodies and oleosin in seeds. *Ann. Rev. Plant Physiol. Mol. Biol.* **43**: 177-200
- Fallico B., Arena E., Zappalà M. (2003). Roasting of hazelnuts. Role of oil in color development and hydroxymethylfurfural formation. *Food Chem.* **81**: 569-573

Bibliografia

- Garcia J.M., Agar I.T., Streif J. (1994) Lipid characteristics of kernel from different hazelnut varieties. *Turkish Journal of Agriculturae and Forestry*. **18**: 199-202
- Gaillard T. (1989) Rancidity in cereal product. Elsevier Science Publishing Co. 141-145
- Gargano A., Magro A., Manzo P., (1982) Caratteristiche chimiche dei frutti di alcune principale cultivar di nocciola. *Industrie alimentari*. 45-48
- Gattuso A.M., Indovina M.C. Arcoleo G. (1994) Variazioni della composizione chimica del grasso nel periodo di conservazione di semi di nove cvs di nocciole con particolare riferimento all'ossidabilità. *Acta Horticulturae*, **351**: 649-656
- INEA. (2005) Il comparto della frutta in guscio.
- Lehtinent P., Kiliainent K. et al. (2002) Effect of Heat Treatment on Lipid Stability in Processed Oats. *J. of Cereal Science*, **37**, 215-221
- Lin S., Hsieh F., Huff H.E. (1998) Effects of lipids and processing conditions on lipid oxidation of extruded dry pet food during storage. *Animal feed science and Technology*. 71: 283-294
- Lopez A., Pique M.T. Boatella J., Romero A., Ferran A., Garcia J. (1997a) Influence of the drying conditions on the hazelnut quality: II Enzymatic activity . *Drying Technology*, **15**, 978-988
- Lopez A., Pique M.T. (1997b) Influence of the drying conditions on the hazelnut quality: III Browning. *Drying Technology*, **15**, 989-1002

Bibliografia

- Mayer K.P. (1985) Infra red roasting of nuts, particularly hazelnuts. *Confectionary Production*. **51**: 313-314
- Mestres M. et al. (2002) Application of headspace solid-phase microextraction to the determination of sulphur compounds with low volatility in wines *Journal of Chromatography*, **945**, 211-219
- Ozdemir M, Ackurt F, Kaplan M, Yildiz M, Loker M, Gurcan T, Biringen T, Okay A, Seyhan FG (2001) Evaluation of new Turkish hybrid hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties: fatty acid composition, alfa-tocopherol content, mineral composition and stability. *Food Chem.* **73**: 411-415
- Ozdemir M, Seyhan FG, Bakan A.K. Ilter S., Ozay G, Devres O. (2001) Analysis of internal browning of roasted hazelnuts. *Food Chem.* **73**: 191-196
- Ozdemir F., Akinci I. (2004) Physical and nutritional properties of four major commercial Turkish hazelnut varieties. *J. Food Eng.* **63**: 341-347
- Ozdemir M., Devres O. (2000) Kinetics of colour changes of hazelnuts during roasting. *Journal of Food Engineering*. **44**, 31-38
- Parcerisa J., Rafeces M., Castellote A.I., Codony R., Farran A., Garcia J. Lopez A., Romero A., Boatella J. (1993a) Influence of variety and geographical origin on lipid fraction of hazelnuts (*Corylus avellana* L.) from Spain. I Fatty acid composition. *Food Chem.* **48**: 411-414
- Parcerisa J., Rafeces M., Castellote A.I., Codony R., Farran A., Garcia J. Lopez A., Romero A., Boatella J. (1993b) Influence of variety and geographical origin on lipid fraction of hazelnuts (*Corylus avellana* L.) from Spain. II Triglyceride composition. *Food Chem.* **50**: 245-249

Bibliografia

- Parcerisa J., Boatella J., Codony R., Rafeces M., Castellote A.I., Garcia J. Lopez A., Romero A., (1995) Comparaison of fatty acid and triacylglycerol composition of different hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.) cultivated in Catalonia (Spain). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **43**: 13-16
- Parcerisa J., Rafeces M., Castellote A.I., Codony R., Farran A., Garcia J. Gonzalez C., Lopez A., Romero A., Boatella J. (1995b) Influence of variety and geographical origin on lipid fraction of hazelnuts (*Corylus avellana* L.) from Spain. III Oil stability, tocopherol content and some mineral contents (Mn,Fe,Cu). *Food Chem*. **53**: 71-74
- Pawliszyn J. (1997) "Solid phase microextraction. Theory and practice." Ed. Wiley-VCH. USA
- Perren R., Escher F.E. (1997) Investigations on the hot air roasting of nuts. *The Manufacturing Confectioner*, June, 123-127
- Peterson D.M. (2001) Oat antioxidants. *Journal of Cereal Science*. **33**: 115-129
- Pfner P., Matsui T., Grosch W. (1999) Development of a stable isotope dilution assay for the quantification of 5-methyl-(E)-2-hepten-4-one: Application to hazelnut oil and hazelnuts. *J.Agric. Food Chem.*, **47**, 2044-2047
- Quarantelli A, Righi F, Renzi M, Bonomi A (2003) Processi ossidativi negli alimenti di origine vegetale. *Ann. Fac. Medic. Vet. di Parma*. **23**: 181-202
- Richardson D.G. (1997) The health benefits of eating hazelnuts: implication for blood lipid profile, coronary heart disease, and cancer risks. *Acta Horticulturae* n.**445**: 295-300

Bibliografia

- Ruiz Del Castillo M.L., Flores G., Herraiz M., Blanch G.P. (2003) Solid phase microextraction for studies on the enantiomeric composition of Filbertone in Hazelnut oils. *J. Agric. Food Chem.* **51**: 2496-2500
- Saklar S., Katnas S., Ungan S. (2001) Determination of optimum hazelnut roasting conditions. *J. Food Sci. and Technology.* **36**: 271-281
- San Martin M.B., Fernandez-Garcia T. (2001) Effect of modified atmosphere storage on hazelnut quality. *J. Food Processing Preservation.* **25**: 309-321
- Scalbert A, Monties B, Janin G (1989) Tannins in wood: Comparison of different estimation methods. *J. Agric. Food Chem.* **37**: 1324-1329
- Serra Bonvehí J., Serrano Rosua N. (1996) Enzymatic activities in the varieties of hazelnuts (*Corylus avellana* L.) grown in Terragona, Spain. *Food Chem.* **56**: 39-44
- Tombesi A. (1985) Il nocciolo. Reda
- Zarbin P.H.G., Yonashiro M., Perissini W. (1998). An alternative route for the synthesis of (E)-(+)-5-(S)-Methylhept-2-en-4-one (Filbertone). *J. Braz. Chem. Soc.* **6**: 583-585
- Yang X., Peppard T. (1994) "Solid-Phase microextraction for flavor analysis." *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1925-1930
- Wigotzki M., Steinheart H., Paschke A. (2000). Influence of varieties, storage and heat treatment on IgE-binding proteins in hazelnuts. *Food and Agricultural Immunology*, **12**, 217-229

www.faostat.org

www.ismea.it