

C. DI MATTIA, G. SACCHETTI,  
L. NERI, M. MARTUSCELLI,  
D. MASTROCOLA, P. PITTIA

## Parametri tecnologici e attività antiossidante di polveri di cacao

---

PROGRESS IN NUTRITION  
VOL. 13, N. 1, 39-47, 2011

### TITLE

Technological parameters and  
antioxidant activity of cocoa  
powders

### KEY WORDS

Cocoa powder, browning, phenolic  
fraction, non phenolic fraction,  
TEAC, FRAP

### PAROLE CHIAVE

Polvere di cacao, imbrunimento,  
frazione fenolica, frazione non  
fenolica, TEAC, FRAP

### Summary

The aim of this work was to evaluate some physico-chemical and functional properties of cocoa powders. To this purpose 16 samples were purchased in the Italian market and the following analytical determinations were carried out:  $a_w$ , pH, color, *in vitro* radical scavenging activity (ABTS<sup>•+</sup>) and reducing properties (FRAP). Luminosity ( $L^*$ ), pH and functional properties of the cocoa samples resulted to vary in a wide range of values. Such variability could be ascribed to several occurring factors such as diversity in raw materials and intensity of processing like roasting and alkalinization.

### Riassunto

L'obiettivo di questo lavoro è stato di valutare alcune caratteristiche fisiche e funzionali di polveri di cacao. A questo scopo sono stati reperiti in commercio 16 campioni di cacao in polvere e sono state condotte le seguenti determinazioni analitiche:  $a_w$ , pH, colore, attività radical scavenging tramite cinetica di decolorazione del radicale ABTS<sup>•+</sup> e proprietà riducenti tramite saggio FRAP (entrambi *in vitro*). I risultati di  $L^*$ , pH come pure delle valutazioni delle proprietà antiradicaliche e riducenti dei campioni di cacao sono risultati variare in un ampio intervallo di valori. Tale variabilità qualitativa e funzionale è da ricondurre a diversi fattori concomitanti quali differenze nelle materie prime e nell'intensità dei trattamenti tecnologici di trasformazione quali tostatura e alcalinizzazione.

---

Dipartimento di Scienze degli  
Alimenti, Università di Teramo

Indirizzo per la corrispondenza:  
Dr.ssa Carla Di Mattia  
Dipartimento di Scienze degli Alimenti,  
Università di Teramo,  
Via C.R. Lerici 1,  
64023 Mosciano S'Angelo, Teramo  
Tel. 0861 266912  
Fax 0861 266915  
E-mail: cdimattia@unite.it

### Introduzione

Il cacao rappresenta un importante ingrediente per la formulazione di numerosi prodotti alimentari e bevande. Per via dell'alto tenore in zuccheri e grassi, la presenza di cacao e cioccolato in un regime di

sana alimentazione è assai limitato in soggetti con stile di vita orientato al benessere salutistico. Tuttavia questi prodotti, data l'alta concentrazione in molecole bioattive, risultano contribuire per circa il 20% all'assunzione di catechine nelle popolazioni tedesche (1),

mentre nelle popolazioni spagnole i prodotti derivati del cacao sono risultati contribuire per un 10% all'attività antiossidante totale della dieta (2).

Sono inoltre numerosi gli studi nei quali è stato dimostrato che il consumo di cacao e di prodotti derivati abbia un effetto positivo sulla salute umana, in particolare nei confronti di malattie cardiovascolari (3, 4). Tali effetti salutistici sono stati il target di numerosi studi *in vivo* e *in vitro* e sono stati correlati all'alto contenuto in flavonoidi come catechine, epicatechine e le loro forme oligomeriche e polimeriche quali procianidine (5, 6). I flavonoidi sono dunque considerati i principali composti antiossidanti naturalmente presenti nel cacao; il loro contenuto e le proprietà bioattive totali possono dipendere da molteplici fattori derivanti dalla materia prima o dal processo di trasformazione quali varietà, fermentazione, alcalinizzazione e tostatura. La trasformazione tecnologica è in genere considerata una causa di depauperamento di tali composti per effetto delle ossidazioni, polimerizzazioni e degradazioni indotte dai processi. Tuttavia ciò non risulta sempre vero: non è infatti da escludere l'innescò di reazioni concomitanti, come ad esempio l'imbrunimento non enzimatico che, oltre a indurre sensibili modificazioni sulle caratte-

ristiche fisiche, sensoriali e nutrizionali, possono avere un effetto anche sulle proprietà di funzionalità salutistica. Dal punto di vista funzionale, infatti, le reazioni di imbrunimento non enzimatico innescate dalle alte temperature possono causare complessi cambiamenti nel cacao che influenzano le componenti antiossidanti naturalmente presenti nella matrice, i flavonoidi, e contestualmente determinano la formazione di nuovi composti (Maillard Reaction Products, MRPs) che in letteratura sono riportati come molecole antiossidanti o proossidanti dipendentemente dallo stadio di reazione e dall'entità del trattamento. Questi due fenomeni concomitanti hanno un effetto non prevedibile sulle proprietà funzionali complessive.

In letteratura sono presenti vari tentativi volti alla valutazione dei contributi relativi delle diverse classi antiossidanti alla capacità antiossidante totale di sistemi alimentari quali vino cotto, mosto cotto e caffè (7-9). Tali matrici risultano affini, da un punto di vista di composizione funzionale, al cacao in quanto vedono la presenza di composti fenolici e prodotti derivanti dall'innescò di imbrunimento non enzimatico.

Lo scopo di questo lavoro è stato la valutazione di alcune caratteristiche fisiche e funzionali di polveri di cacao reperiti in commer-

cio. Per valutare i contributi relativi alla capacità antiossidante totale, è stato inoltre condotto un tentativo di separazione tramite estrazione in fase solida delle molecole antiossidanti polifenoliche, naturalmente presenti nella matrice, dalle molecole antiossidanti rappresentate dai prodotti della reazione di Maillard.

## Materiali e Metodi

### Materiali

Le determinazioni analitiche sono state condotte su sedici campioni di polveri di cacao amaro reperiti in vari punti commerciali del mercato locale. I campioni erano caratterizzati da un contenuto medio di burro di cacao del 20-22% (dichiarato in etichetta). I dati riportati sono la media di almeno tre ripetizioni effettuate su ciascun campione.

### Metodi

#### Colore

La valutazione del colore è stata eseguita sulle polveri di cacao mediante colorimetro MINOLTA CM-508d (Minolta, Osaka, Giappone), illuminante C (6774 K). Le misure sono state effettuate in modalità SCE con osservatore standard a 10° e sono stati determinati i parametri colorimetrici

$L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , definiti secondo il sistema CIELab (1976).

#### *Sostanza secca*

La determinazione della sostanza secca è stata effettuata con il metodo gravimetrico N. 968.11 secondo le metodiche AOAC (2000).

#### *pH*

La misurazione del pH estraibile è stata effettuata secondo (10).

#### *Attività dell'acqua*

L'attività dell'acqua delle polveri di cacao è stata rilevata tramite igrometro elettrico (Labmaster- $a_w$ , Novasina, Svizzera).

#### *Degrassaggio*

La rimozione del burro di cacao è avvenuta in accordo alla metodica descritta da (6).

#### *Estrazione acquosa*

L'estrazione acquosa è stata condotta in accordo a (11). Tale estratto è stato utilizzato sia per le analisi di attività antiradicalica e di capacità riducente del tal quale ( $TEAC_{TOT}$  e  $FRAP_{TOT}$ ), sia per la successiva fase di separazione delle frazioni fenoliche e non fenoliche.

#### *Separazione della frazione fenolica e non fenolica*

La separazione delle frazioni è stata condotta sull'estratto acquoso attraverso una procedura SPE (Solid Phase Extraction) tramite

cartucce C18 (2 g, 6 ml) (International Sorbent Technology, Tucson, AZ) in accordo alla metodica descritta da (7).

#### *Saggio di decolorazione del radicale cationico ABTS\**

La valutazione dell'attività antiradicalica sull'estratto acquoso ( $TEAC_{TOT}$ ) e sulle frazioni fenoliche e non fenoliche ( $TEAC_{PF}$  e  $TEAC_{NPF}$ ) è stata eseguita secondo il saggio della decolorazione del radicale cationico ABTS in accordo a (12). L'attività radical scavenging è stata espressa tramite TEAC ( $\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$ ).

#### *Ferric reducing antioxidant power (FRAP)*

La capacità riducente dei campioni è stata valutata con il metodo FRAP (13). L'attività riducente totale è stata valutata sull'estratto acquoso ( $FRAP_{TOT}$ ) e sulle frazioni fenolica e non fenolica ( $FRAP_{PF}$  e  $FRAP_{NPF}$ ). Una retta di calibrazione è stata costruita con solfato ferroso e il valore FRAP è stato calcolato in accordo a (13) ed espresso come  $\mu\text{mol Fe}^{2+} \text{ g}^{-1}$ .

#### *Polifenoli totali*

La valutazione del contenuto in composti polifenolici è stata condotta secondo il metodo Singleton & Rossi (14) modificato da (7). I valori sono stati espressi in equivalenti di acido gallico ( $\text{mg GAE g}^{-1}$ ).

## Risultati e discussione

### *Proprietà fisico-chimiche delle polveri di cacao*

In tabella 1 sono riportati i valori di sostanza secca, attività dell'acqua, pH, luminosità ( $L^*$ ) e angolo di tinta ( $h^\circ$ ) dei sedici campioni di cacao in polvere oggetto d'analisi. Sia i valori di sostanza secca che di  $a_w$  sono risultati abbastanza simili fra i campioni: la s.s. (%) si attesta infatti su valori medi del 94-97% mentre l' $a_w$  presenta un valore medio di 0.436.

Dal campione C1 al campione C16 si assiste invece a una riduzione del parametro di luminosità  $L^*$ ; in generale, i valori di  $L^*$  riscontrati sono risultati molto variabili fra i campioni, con un minimo di 25,12 e un massimo di 52,44. Condizioni di processo diverse durante la tostatura ed eventuale presenza/assenza di una fase di alcalinizzazione delle polveri possono essere alcune delle cause della variabilità riscontrata all'interno dei campioni.

In Italia la normativa non obbliga alla dichiarazione della presenza di una fase di potassatura nel ciclo produttivo della polvere di cacao. L'alcalinizzazione, oltre a produrre una serie di effetti vantaggiosi sulle proprietà sensoriali e sulla solubilità della polvere di cacao, causa l'ossidazione, polimerizzazione e degradazione dei polifenoli (5, 15)

**Tabella 1** - Proprietà chimiche e fisiche dei campioni di polvere di cacao analizzati

Campione	s.s. (%)	a <sub>w</sub>	pH	L*	h°
C1	95.61	0.417	5.93	52.44 ± 1.41	59.71
C2	94.87	0.451	6.77	49.83 ± 1.87	57.81
C3	94.91	0.46	7.27	47.79 ± 1.47	57.25
C4	93.88	0.519	6.91	44.36 ± 0.40	54.31
C5	94.63	0.41	7.46	41.21 ± 0.91	56.13
C6	94.24	0.514	7.08	38.58 ± 0.67	54.75
C7	96.77	0.401	8.01	38.25 ± 2.53	53.88
C8	94.26	0.468	7.84	36.99 ± 1.32	52.60
C9	96.91	0.359	7.43	35.26 ± 2.52	49.90
C10	95.74	0.441	7.56	32.62 ± 0.75	44.41
C11	95.45	0.406	8.04	30.26 ± 0.41	51.24
C12	94.93	0.407	7.70	28.35 ± 0.92	48.81
C13	95.57	0.456	7.72	28.33 ± 0.69	50.11
C14	94.78	0.463	7.62	28.25 ± 0.72	49.02
C15	95.80	0.448	7.66	26.63 ± 1.85	44.83
C16	96.51	0.357	7.78	25.12 ± 1.18	51.75

e quindi può influenzare la luminosità delle polveri di cacao e tale influenza risulta dipendente dall'entità del trattamento. Allo scopo di verificare l'eventuale applicazione di una fase di alcalinizzazione, il pH estraibile delle polveri di cacao è stato determinato e confrontato con i dati presenti in letteratura (10) in base ai quali si può affermare che tra i campioni presi in esame solo il C1 può essere considerato naturale, mostrando un pH di 5.93. Per gli altri campioni siamo di fronte a valori più alti di pH che permettono una classificazione arbitraria delle polveri in leggermente alcalinizzate (pH 6.5-7.2),

mediamente alcalinizzate (pH 7.2-7.6) e fortemente alcalinizzate (pH > 7.6) (10). In base a questo parametro, si può dunque affermare che la maggioranza dei campioni ha subito un trattamento di potassatura ed, inoltre, circa la metà delle polveri in esame risulta derivare da un processo piuttosto spinto di alcalinizzazione. Su tali basi, i campioni caratterizzati da alto pH sono anche risultati associati a bassi valori di L\*. Dunque la fase di alcalinizzazione ha sicuramente influito sulla luminosità delle polveri tanto che la polvere naturale è il campione che presenta il maggior valore di L\*. D'altro canto questo

parametro nel cacao può variare anche in funzione dell'entità della tostatura che, oltre ad avere anch'essa un effetto sulla polimerizzazione dei polifenoli, causa l'insacco delle reazioni di Maillard la conseguente formazione di melanoidine (16). La formazione di tali composti determinano una diminuzione della luminosità L\*, parametro diffusamente usato in matrici sia liquide sia solide come vino cotto o caffè quale indice dell'intensità del trattamento termico subito (7, 9). Per avere maggiori indicazioni sul colore dei campioni in esame, i parametri colorimetrici a\* e b\* sono stati elaborati al fine di ottenere il parametro cromatico tinta h° i cui valori per tutti i campioni indicano le tonalità del marrone (Tab. 1). L\* e h° sono linearmente correlati (r = 0.842, p < 0.001); questo potrebbe essere imputato al fatto che entrambe le grandezze colorimetriche dipendono dai fenomeni di imbrunimento innescati durante le operazioni di tostatura e alcalinizzazione. Sulla base di questi risultati ai fini del presente lavoro è stato scelto di utilizzare come indice di imbrunimento la luminosità L\*.

*Contenuto in polifenoli totali e attività antiossidante delle polveri di cacao*

I campioni degrassati sono stati in seguito estratti in acqua a 70°C al

fine di procedere alla valutazione delle proprietà bioattive del cacao (11, 2); il mezzo acquoso per l'estrazione delle componenti antiossidanti può permettere previsioni sul comportamento di tali molecole in condizioni simili a quelle fisiologiche e quindi con valenza prevalentemente nutrizionale. La frazione idrofila è ritenuta inoltre la più significativa nella determinazione dell'attività antiossidante contribuendo per il 90% alle proprietà funzionali (5) e pertanto in questo studio la frazione lipofila dei campioni di cacao non è stata presa in considerazione.

La capacità di donare un idrogeno o un elettrone è stata monitorata attraverso due fra i metodi più diffusi in letteratura, il saggio di decolorazione del radicale cationico ABTS ed il Ferric Reducing Antioxidative Power, FRAP. I risultati ottenuti sono illustrati in tabella 2.

I valori di attività riducente delle polveri di cacao sono risultati molto variabili in un range di attività compreso tra 381 e 882  $\mu\text{mol Fe}^{2+} \text{g}^{-1}$ . Si può osservare come nei prodotti più imbruniti (C14, C15 e C16) l'attività riducente risulta più bassa rispetto ai prodotti con più

alti valori di  $L^*$ . Molto variabili risultano anche i dati relativi all'attività antiradicalica dove il TEAC passa da un minimo di 108  $\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$  (C8) a un massimo di 265  $\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$  (C10). I risultati ottenuti sono in accordo con dati già presenti in letteratura secondo i quali le polveri di cacao sono caratterizzate da un alto potere antiossidante che risulta anche essere il più alto dei prodotti derivati del cacao (5, 17). In prodotti formulati, infatti, l'aggiunta di altri ingredienti, come latte in polvere nella produzione del cioccolato al latte, influenza negativamente le proprietà antiossidanti per effetto sia della diluizione del sistema sia dell'azione chelante espletata dalle proteine (18).

Anche se non è stato possibile definire alcun tipo di correlazione statisticamente significativa tra pH, capacità antiossidante e proprietà riducenti totali, si è potuto osservare che le più basse attività FRAP si sono riscontrate nei campioni altamente alcalinizzati (Tab. 1), a conferma del fatto che tale processo generalmente causa un abbassamento delle proprietà antiossidanti (10). In generale, quindi, ad alti livelli di imbrunimento la capacità riducente  $\text{FRAP}_{\text{TOT}}$  mostra un decremento mentre un comportamento più variabile è stato riscontrato con le proprietà antiradicaliche  $\text{TEAC}_{\text{TOT}}$ , dove non si evidenzia una particolare

**Tabella 2** - Attività riducente (FRAP) e capacità antiradicalica (TEAC) dei campioni di cacao in polvere estratti in mezzo acquoso

Campione	FRAP ( $\mu\text{mol Fe}^{2+} \text{g}^{-1}$ )	TEAC ( $\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$ )
C1	744 ± 7	209.2 ± 0.1
C2	586 ± 16	158.9 ± 4.3
C3	714 ± 48	255.2 ± 13.8
C4	790 ± 18	234.4 ± 5.8
C5	882 ± 14	255.4 ± 35.2
C6	732 ± 7	205.5 ± 15.1
C7	428 ± 15	135.0 ± 6.9
C8	570 ± 24	108.2 ± 5.9
C9	610 ± 1	160.9 ± 4.8
C10	570 ± 29	264.9 ± 34.4
C11	456 ± 1	152.8 ± 3.1
C12	561 ± 5	162.8 ± 5.2
C13	492 ± 9	151.5 ± 16.2
C14	381 ± 6	205.1 ± 14.1
C15	412 ± 1	135.0 ± 35.5
C16	486 ± 7	194.1 ± 3.9

tendenza: ciò potrebbe essere attribuito ai fenomeni di evoluzione della componente fenolica ad uno stato intermedio di ossidazione a minore attività riducente ma incrementata attività radical scavenging (19, 20).

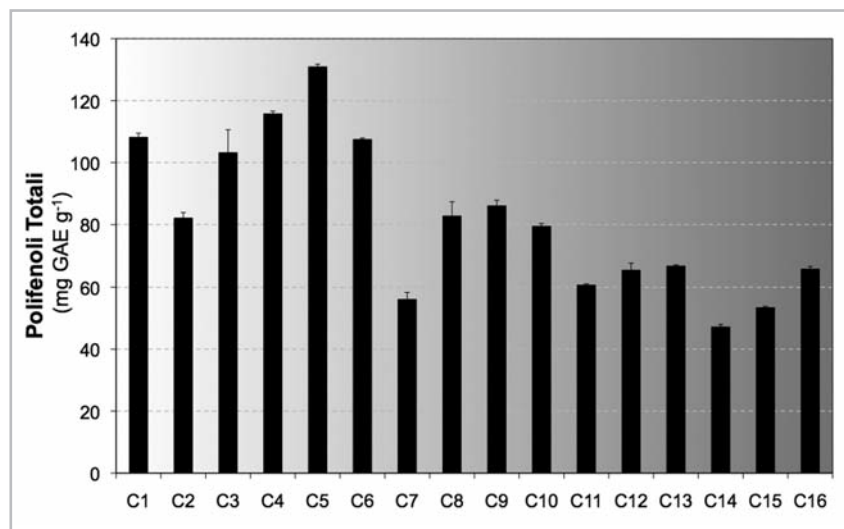
Il contenuto in polifenoli totali è stato determinato sulle frazioni fenoliche separate in SPE dei sedici campioni di polvere di cacao, preliminarmente degrassati, tramite il saggio di Folin-Ciocalteu (14) ed i risultati, espressi come mg GAE g<sup>-1</sup> di equivalenti di acido gallico, sono riportati in figura 1.

Come per i valori di luminosità, il contenuto in polifenoli totali dei campioni oggetto d'analisi è risultato molto variabile, passando da un minimo di 47 mg GAE g<sup>-1</sup> fino

a un massimo di 130 mg GAE g<sup>-1</sup>. La maggior parte dei campioni, comunque, ha mostrato valori già riscontrati in letteratura per polveri di cacao (10, 17). Il contenuto più alto di polifenoli totali è stato osservato nel campione C5 che, in base al pH, si può supporre aver subito un trattamento medio di alcalinizzazione; in generale, è possibile affermare che all'aumentare del pH e quindi del grado di alcalinizzazione (Tab. 1) diminuisce il contenuto di polifenoli. E' anche interessante notare come l'andamento del contenuto in polifenoli totali sia in qualche modo relazionato alla luminosità delle polveri; infatti è possibile osservare un trend decrescente di tale parametro al diminuire di L\*.

Le proprietà antiossidanti del cacao sono state attribuite all'alto contenuto in composti polifenolici bioattivi quali catechine, antocianine e proantocianidine (5, 19, 2). Nei campioni analizzati, il TEAC<sub>TOT</sub> non ha mostrato correlazioni con il contenuto in polifenoli totali, al contrario del FRAP<sub>TOT</sub> che invece è risultato linearmente e positivamente correlato ( $r = 0.734$ ,  $p < 0.001$ ). Questo può essere attribuito al fatto che sia il metodo Folin-Ciocalteu sia il metodo FRAP si basano su reazioni di ossido-riduzione, quindi sul passaggio di elettroni, mentre il saggio TEAC si basa su un meccanismo misto d'azione che prevede il passaggio di elettroni e di idrogeni. Il contenuto in polifenoli totali, dunque, incide direttamente sulle proprietà riducenti delle polveri di cacao ma altre variabili possono influenzare la capacità antiossidante totale come la presenza di MRP formati in seguito alla fase di tostatura. Come accade per altre matrici alimentari nelle quali si siano innescati fenomeni di imbrunimento, ad esempio vino cotto o caffè, l'attività antiossidante totale può essere funzione del contributo individuale e interattivo delle diverse frazioni antiossidanti presenti nel sistema e riconducibili a composti polifenolici o prodotti della reazione di Maillard (7). Per meglio determinare il contributo delle diverse frazioni, naturalmente presenti nel cacao o formati in se-

**Figura 1** - Contenuto in polifenoli totali, espressi come mg GAE g<sup>-1</sup> dei campioni sotto investigazione



guito a processi tecnologici, l'estratto acquoso è stato separato tramite estrazione in fase solida (SPE) utilizzando colonnine C18. Tale metodo è ritenuto una tecnica adatta per la separazione dei composti polifenolici (20). L'estrazione in fase solida ha permesso la separazione di due estratti, una frazione fenolica (PF) in miscela metanolica al 60% e una frazione non fenolica (NPF) in mezzo acido in accordo con quanto riportato in precedenti lavori (7, 9). Su tali frazioni sono state valutate sia l'attività antiradicalica sia l'attività riducente e i risultati sono illustrati rispettivamente in figura 2 e figura 3. In entrambi i casi la tecnica SPE ha permesso delle percentuali di recupero molto variabili passando da un minimo del 46% a un massimo del 140 % nel caso del TEAC mentre nel caso del FRAP da un minimo del 75% a un massimo del 122 %.

Bisogna precisare che l'estrazione tramite SPE non permette una perfetta separazione tra MRPs e polifenoli e dunque non risulta quantitativa per vari motivi ed in particolare: la ritenzione dei polifenoli sulla fase solida può non essere completa e, in alimenti che hanno subito un trattamento termico, molecole polifenoliche possono restare intrappolate nelle strutture polimeriche delle melanoidine (8). Inoltre alcuni MRPs possono avere bassa solubilità nei mezzi acquosi e possono dunque

Figura 2 - Attività antiradicalica totale dei campioni di cacao ( $TEAC_{TOT}$ ) e delle rispettive frazioni fenoliche ( $TEAC_{PF}$ ) e non fenoliche ( $TEAC_{NPF}$ )

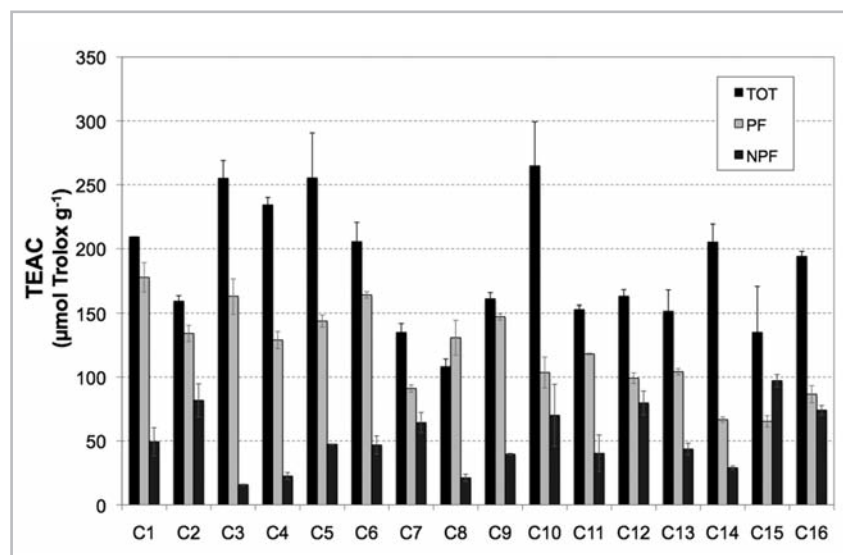
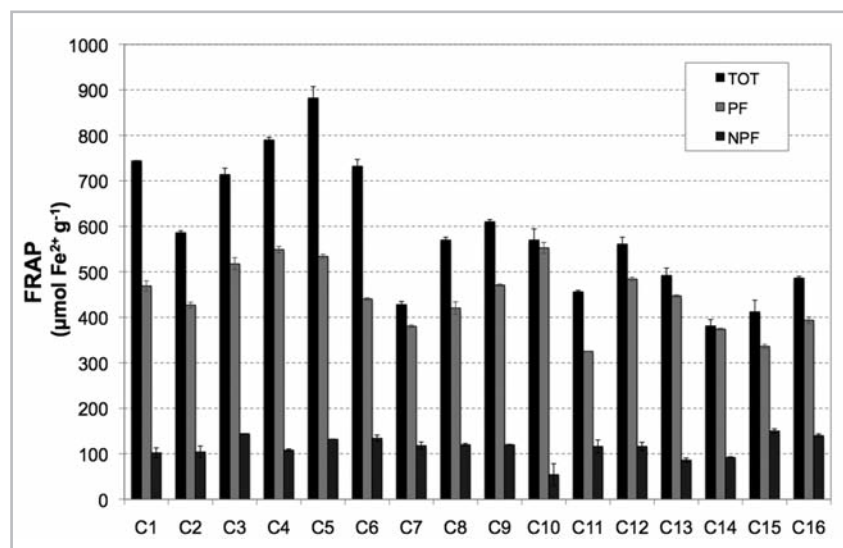


Figura 3 - Attività riducente totale dei campioni di cacao ( $FRAP_{TOT}$ ) e delle rispettive frazioni fenoliche ( $FRAP_{PF}$ ) e non fenoliche ( $FRAP_{NPF}$ )



eluire in metanolo insieme alla frazione fenolica (21).

Per quanto riguarda la capacità antiradicalica (Fig. 2), si può os-

servare che in tutti i campioni il contributo della frazione fenolica  $TEAC_{PF}$  è generalmente più alto della frazione non fenolica, ad esclusione del campione C15. Il  $TEAC_{PF}$  è linearmente e positivamente correlato sia a  $L^*$  sia al contenuto in polifenoli totali mentre non è stata evidenziata alcuna correlazione con il pH. Il fatto che  $TEAC_{TOT}$  non correli con il contenuto in polifenoli totali mentre c'è correlazione lineare tra quest'ultimo e  $TEAC_{PF}$  può essere considerato una conferma del fatto che altre molecole, diverse dai polifenoli, concorrono alla determinazione della capacità antiradicalica totale dei campioni di cacao.

Andando a valutare i contributi relativi percentuali delle frazioni fenoliche e non fenoliche sui campioni con recupero analogo, è stato possibile evidenziare, all'aumentare del grado di imbrunimento, un decremento del contributo della frazione fenolica  $TEAC_{PF}$  e, parallelamente, un aumento del contributo del  $TEAC_{NPF}$  alla  $TEAC_{TOT}$ , analogamente a quanto riportato in altre matrici alimentari (7).

La capacità riducente FRAP dei campioni e delle rispettive frazioni è illustrata in figura 3. Come già osservato, la capacità riducente totale  $FRAP_{TOT}$  tende generalmente a diminuire passando da C1 a C16, parallelamente alla  $L^*$  (Tab. 1) e, così come accaduto per l'atti-

vità antiradicalica, in tutti i campioni le frazioni fenoliche hanno mostrato una capacità riducente più alta delle frazioni non fenoliche ( $FRAP_{PF} > FRAP_{NPF}$ ). Anche in questo caso, per meglio comprendere gli apporti delle singole frazioni alla capacità riducente totale si è considerato il contributo relativo percentuale nei campioni con recupero paragonabile ed è stato possibile osservare che l'apporto di entrambe le frazioni tende a rimanere costante all'aumentare del grado di imbrunimento da C1 a C16.

Si può quindi supporre che, seppure non ci sia stato un grande cambiamento negli apporti relativi del  $FRAP_{PF}$   $FRAP_{NPF}$ , le trasformazioni in atto abbiano stimolato un comportamento antagonistico tra le componenti fenoliche e non fenoliche.

È opportuno sottolineare che non sono risultate correlazioni significative tra gli indici di imbrunimento o di processo ( $L^*$ ,  $h^\circ$  e pH) e la capacità antiossidante e riducente delle frazioni non fenoliche ( $TEAC_{NPF}$  e  $FRAP_{NPF}$ ).

### Conclusioni

In base ai risultati ottenuti si può affermare che:

- Le polveri di cacao hanno mostrato di possedere un alto contenuto in polifenoli totali ed eleva-

te proprietà antiradicaliche e riducenti.

- All'aumentare del livello di imbrunimento e dell'intensità del trattamento di alcalinizzazione le proprietà riducenti totali diminuiscono.
- Le frazioni non fenoliche contribuiscono alle proprietà antiradicaliche ed il loro contributo aumenta all'aumentare del livello di imbrunimento.
- Nel caso delle proprietà riducenti, invece, l'apporto delle frazioni, seppur mediamente invariato, non ha prodotto effetti positivi sul  $FRAP_{TOT}$ .

### Bibliografia

1. Arts IC, Hollman PC, Kromhout D. Chocolate as a source of tea flavonoids. *The Lancet* 1999; 354: 488.
2. Taberner M, Serrano J, Saura-Calixto F. The antioxidant capacity of cocoa products: contribution to the Spanish diet. *Int J Food Sci Tech* 2006; 41: 28-32.
3. Buijsse B, Feskens EJM, Kok FJ, Kromhout D. Cocoa intake, blood pressure and cardiovascular mortality. *Arch Intern Med* 2006; 166: 411-7.
4. Mink PJ, Scrafford CG, Barraj LM, et al. Flavonoid intake and cardiovascular disease mortality: a prospective study in post-menopausal women. *Am J Clin Nutr* 2007; 85: 895-909.
5. Gu L, House SS, Wu X, Ou B, Prior RL. Procyanidin and catechin contents and antioxidant capacity of cocoa and chocolate product. *J Agric Food Chem* 2006; 54: 4057-61.
6. Adamson GE, Lazarus SA, Mitchell AE, et al. HPLC method for the quan-



- titation of procyanidins in cocoa and chocolate samples and correlation to total antioxidant activity. *J Agric Food Chem* 1999; 47: 4184-8.
7. Di Mattia CD, Sacchetti G, Seghetti L, Piva A, Mastrocola D. 'Vino cotto' composition and antioxidant activity as affected by non enzymatic browning. *Italian Journal of Food Science* 2007; 19 (4): 413-24.
  8. Piva A, Di Mattia CD, Neri L, Dimitri G, Chiarini M, Sacchetti G. Heat-induced chemical, functional and physical changes during grape must cooking. *Food Chem* 2008; 106 (3): 1057-65.
  9. Sacchetti G, Di Mattia CD, Pittia P, Mastrocola D. Effect of roasting degree, equivalent thermal effect and coffee type on the radical scavenging activity of coffee brews and their phenolic fraction. *Journal of Food Engineering* 2009; 90: 74-80. Erratum. *Journal of Food Engineering*, 91: 372.
  10. Miller KB, Hurst WJ, Payne MJ, et al. Impact of alkalization on the antioxidant and flavanol content of commercial cocoa powders. *J Agric Food Chem* 2008; 56: 8527-33.
  11. Summa C, Raposo FC, McCourt J, et al. Effect of roasting on the radical scavenging activity of cocoa beans. *Eur Food Res Technol* 2006; 222: 368-75.
  12. Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic Biol Med* 1999; 26: 1231-7.
  13. Benzie IFF, Strain JJ. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": The FRAP assay. *Analytical Biochemistry* 1996; 239: 70-6.
  14. Singleton VL, Rossi JA. A colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am J Enol Vitic* 1965; 16: 144-58.
  15. Lacueva-Andres C, Monagas M, Khan N, et al. Flavanol and flavonol contents of cocoa powders: influence of the manufacturing process. *J Agric Food Chem* 2008; 56: 3111-317.
  16. Krysiak W. Influence of roasting conditions on coloration of roasted cocoa beans. *Journal of Food Engineering* 2006; 77: 449-53.
  17. Miller KB, Stuart DA, Smith NL, et al. Antioxidant activity and polyphenol and procyanidin contents of selected commercially available cocoa containing and chocolate products in the United States. *J Agric Food Chem* 2006; 54: 4062-8.
  18. Serafini M, Crozier A. Milk and absorption of dietary flavonols. *Nature* 2003; 426: 788.
  19. Saint-Cricq de Gaulejac N, Vivas N, Freitas V, Glories Y. The influence of various phenolics compounds on scavenging activity assessed by enzymatic method. *J Sci Food Agric* 1999; 79: 1081-90.
  20. Nicoli MC, Calligaris S, Manzocco L. Effect of enzymatic and chemical oxidation on the antioxidant capacity of catechin model system and apple derivatives. *J Agric Food Chem* 2000; 48: 4576-80.
  21. Vinson JA, Proch J, Bose P, et al. Chocolate is a powerful ex vivo and in vivo antioxidant, an antiatherosclerotic agent in an animal model and a significant contributor to antioxidants in the european and american diets. *J Agric Food Chem* 2006; 54: 8071-6.
  22. Antolovich M, Prenzler P, Robards K, Ryan D. Sample preparation in the determination of phenolic compounds in fruits. *Analyst* 2000; 125: 989.
  23. Borrelli CR, Visconti A, Mennella C, Anese M, Fogliano V. Chemical characterization and antioxidant properties of coffee melanoidins. *J Agric Food Chem* 2002; 50: 6527-33.