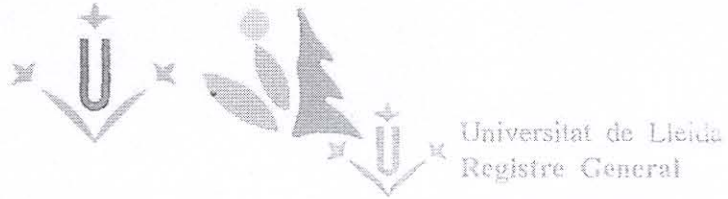


(243) "1995" Piq

UNIVERSITAT DE LLEIDA

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA AGRÀRIA DE LLEIDA

1600/24642



19 SET. 1995

E: 3898

S:

TESI DOCTORAL



TECNOLOGIA POSTCOLLITA DE L'AVELLANA.

ASSECATGE I FRIGOCONSERVACIÓ DE L'AVELLANA
(*Corylus avellana* L.)

Maria Teresa Piqué Ferré
Juny 1995

010-43360

L'equació de Page s'ha utilitzat per a descriure les corbes d'assecat de diferents productes, i s'ha observat que dona un millor ajust a les dades experimentals que l'equació exponencial simple. Estudis en què es compara el model de Page amb altres models utilitzats per a descriure l'assecat en capa prima han posat de manifest la bondad d'aquest model (Li i Morey, 1987; Osborn *et al.*, 1991; Bala i Woods, 1992; Muhidong *et al.*, 1992).

En el càlcul de la constant d'assecat k de l'equació de Page, s'ha observat que aquesta constant depèn de la temperatura de l'aire d'assecat però és independent de la humitat relativa de l'aire. S'han proposat diferents expressions per a calcular la constant k , però l'equació més acceptada és la del tipus Arrhenius ja que l'energia de desorció de l'aigua es pot considerar similar a l'energia d'una reacció química (O'Callaghan *et al.*, 1971; Bruce, 1985; Verma *et al.*, 1985; Ajibola, 1989; Bala i Woods, 1992). Així, la constant k es pot expressar com:

$$k = a \cdot \exp\left[\frac{-b}{T_a}\right] \quad (1.58)$$

on a i b són constants, i T_a és la temperatura de l'aire d'assecat en K.

D'altra banda, s'ha vist que la constant u de l'equació de Page depèn de la temperatura i de la humitat relativa de l'aire d'assecat, i es pot expressar com (Bala, 1983; Parti i Dugmanics, 1990; Bala i Woods, 1992):

$$u = a - b \cdot T_a - c \cdot HR \quad (1.59)$$

on a , b i c són constants, i HR és la humitat relativa de l'aire en %.

En l'estudi de l'assecat de fruits secs en capa prima s'han utilitzat diferents models:

◆ Moreira *et al.* (1988) van ajustar les dades experimentals de l'assecat d'ametlles a l'equació exponencial simple, a l'equació de Page i a l'equació doble exponencial -que s'obté de considerar tan sols dos termes de la solució general de l'equació de difusió-. L'equació doble exponencial proposada per Henderson (1974), i que també ha estat utilitzada en l'assecat d'arròs i de llavors de meló (Verma *et al.*, 1985; Ajibola, 1989), té l'expressió:

$$\frac{X - X_e}{X_o - X_e} = a \cdot \exp[-k_1 \cdot t] + b \cdot \exp[-k_2 \cdot t] \quad (1.60)$$

on a , b , k_1 i k_2 són constants.

Les ametlles, amb una humitat inicial del 20% (b.h.), es van assecar a temperatures entre 38°C i 45°C. L'ajust als models es va fer per regressió no lineal, obtenint el millor ajust amb l'equació doble exponencial i el pitjor amb l'equació exponencial simple.

◆ Laviaille (1993) va ajustar les dades experimentals de l'assecat de nous a l'equació de Page. Els assecats es van realitzar per a temperatures entre 30°C i 50°C, i amb humitats inicials de les nous entre 16% i 55% (b.h.). Les constants k i n es van expressar en funció de la humitat relativa i la temperatura de l'aire d'assecat i de la humitat inicial de les nous.

◆ Puiggali *et al.* (1987) van proposar una equació empírica per a l'assecat d'avellanes, obtinguda a partir dels resultats de l'assecat en capa prima d'avellana en closca de la varietat *Fertile de Coutard*. Per analogia al model de difusió i considerant l'avellana com una esfera, aquesta equació inclou el diàmetre de l'avellana seca. L'equació de Puiggali té l'expressió:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -k \cdot G_a^\alpha \cdot \frac{1}{d_f^2} \cdot \exp\left[\frac{-c_o \cdot [1 - c_1 \cdot X_o]}{T_a + 273} + l_o \cdot [1 - l_1 \cdot X_o]\right] \cdot \left[\frac{X - X_e}{X_o - X_e}\right]^\beta \quad (1.61)$$

on $\partial X/\partial t$ = velocitat d'assecat, en s⁻¹.

G_a = cabal màssic de l'aire, en kg/s m².

d_f = diàmetre final de l'avellana, en m.

T_a = temperatura de l'aire, en °C.

X = humitat de l'avellana en l'instant considerat, en kg aigua/kg matèria seca.

X_o = humitat inicial de l'avellana, en kg aigua /kg matèria seca.

X_e = humitat de l'avellana en l'equilibri, en kg aigua/kg matèria seca.

utilitzant els següents valors per als paràmetres:

$$\alpha = 0,5$$

$$\beta = 1,32$$

$$k = 6,25 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-0,5} \text{ s}^{-0,5}$$

$$c_o = 7580 \text{ K}^{-1}$$

$$c_1 = 2,52$$

$$l_o = 19$$

$$l_1 = 2,84$$

1.5. RELACIÓ ENTRE EL DETERIORAMENT DE LA QUALITAT I LA TECNOLOGIA POSTCOLLITA

Quan els aliments s'assequen o s'emmagatzemen durant llargs períodes de temps, poden tenir lloc nombroses reaccions químiques. El processat dels aliments produeix una sèrie de canvis, la naturalesa dels quals depen de la composició de l'aliment i del tipus de processat al que es sotmet (Fennema, 1985; Bell *et al.*, 1992):

Composició de l'aliment:

- Propietats químiques dels constituents
- pH, a_w , catalitzadors, $[O_2]$

Condicions de processat:

- Temps, temperatura i humitat relativa
- Composició de l'atmosfera
- Tractaments químics o biològics
- Protecció de la llum, contaminació i danys físics

El processat dels aliments pot suposar canvis favorables que es tradueixen en una millora de les propietats sensorials, inactivació d'enzims no desitjables, etc.; però també pot donar lloc a un deterior de la qualitat de l'aliment a causa de (Fennema, 1985):

- Aparició de colors i sabors estranys.
- Canvis desfavorables en la textura de l'aliment.
- Pèrdua de les propietats funcionals dels components de l'aliment.
- Pèrdua de les propietats nutritives i/o desenvolupament de productes tòxics o potencialment tòxics.

El control d'aquestes pèrdues durant el processat requereix un coneixement de les cinètiques de deterior dels aliments. Normalment, s'accepta per a predir les pèrdues de qualitat la utilització de models matemàtics que expressin la velocitat de deterior en funció dels factors que influeixen en la cinètica de deterior, com temperatura, activitat d'aigua i concentració d'oxigen (Karel, 1984). L'equació general que descriu la cinètica de deterior es pot expressar de la forma (González *et al.*, 1988a):

$$\frac{dC_i}{dt} = -k_i \cdot C_i^n \quad (1.62)$$

on k_i és la constant de velocitat de la reacció, C_i és la propietat que varia durant el procés, n és l'ordre de la reacció, i t és el temps.

La temperatura és un factor que influeix en la velocitat de deterior dels aliments; la velocitat de la reacció augmenta a mesura que augmenta la temperatura. Generalment, la influència de la temperatura en les cinètiques de deterior s'expressa mitjançant l'equació d'Arrhenius (Karel, 1984; Villota i Hawkes, 1992; Bell *et al.*, 1992):

$$k = k_0 \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R \cdot T}\right] \quad (1.63)$$

on E_a és l'energia d'activació, R és la constant dels gasos, i T és la temperatura absoluta.

Quant a l'efecte de l'activitat d'aigua, la velocitat de les reaccions que tenen lloc en la fase aquosa dels aliments és mínima per al contingut d'humitat corresponent a la capa monomolecular. En els productes deshidratats, les reaccions de deterior generalment cessen a activitats d'aigua per sota de les de la capa monomolecular, excepte l'oxidació lipídica. A mesura que l'activitat d'aigua augmenta per sobre del valor de la monocapa fins a valors entre 0,7 i 0,8, la velocitat de les reaccions químiques augmenta a causa de l'increment de la mobilitat dels reactants; per activitats d'aigua superiors a 0,8, la velocitat de la reacció disminueix a causa de la dilució dels reactants (Bell *et al.*, 1992).

La concentració d'oxigen també pot influir en la velocitat de les reaccions de deterior, com per exemple en l'oxidació dels lípids; tanmateix, per damunt d'un determinat nivell crític d'oxigen, un increment en la concentració d'oxigen no varia la velocitat de degradació (Bell *et al.*, 1992).

Durant l'assecat i emmagatzematge dels aliments, els processos de deterior de tipus químic que més freqüentment es donen són (Okos *et al.*, 1992):

- Reaccions d'enranciment
- Reaccions d'enfosquiment

1.5.1. Enranciment de l'aliment

En l'avellana, la fracció lipídica constitueix al voltant del 60% del conjunt de components; això fa que les modificacions i alteracions que poden sofrir els lípids tinguin especial incidència en la qualitat de l'avellana.

Els lípids, especialment quan són insaturats, sofreixen durant el processat diferents tipus de reaccions químiques que poden afectar desfavorablement el seu valor nutritiu (Fennema, 1985). La principal causa d'alteració d'un greix són els enranciments, destacant l'enranciment hidrolític i l'enranciment oxidatiu.

1.5.1.1. Enranciment hidrolític

L'enranciment hidrolític consisteix en la hidròlisi enzimàtica dels triacilglicèrids, fosfàtids i glicolípid, que es tradueix en un augment progressiu de l'acidesa lliure per l'aparició d'àcids grassos lliures. Els enzims implicats són les lipases, propies de l'aliment o d'origen bacterià, les fosfolipases i les glicolípid-hidrolases (Gómez i De la Torre, 1989).

1.5.1.1.1. Mecanisme de la reacció

El mecanisme d'actuació dels enzims lipolítics en la hidròlisi dels triglicèrids és molt complexa i encara no del tot coneguda (Richardson, 1984).

La lipasa és un enzim hidrolític de nom sistemàtic *glicerolester hidrolasa* (EC 3.1.1.3), que catalitza la reacció general:



Termodinàmicament, la lipolisi és una reacció reversible i l'esterificació del glicerol amb els àcids grassos és possible; la síntesi o hidròlisi transcórrer fins que s'arriba a l'equilibri en la solució (Serrano, 1978; Richardson, 1984). El principal avantatge de l'esterificació enzimàtica és que es pot donar a temperatura ambient i no requereix la utilització de productes químics

agressius o elevades temperatures de reacció que podrien donar lloc a la formació de coloracions estranyes (Richardson, 1984).

1.5.1.1.2. Factors de la reacció

Els factors que influeixen en la velocitat de l'enranciment hidrolític, a més de la presència de l'enzim, són l'activitat d'aigua i la temperatura.

L'*activitat d'aigua* influeix en la velocitat d'hidròlisi ja que a mesura que augmenta el contingut d'aigua l'activitat de les lipases és major. La majoria dels enzims tenen una activitat mínima en l'interval d'activitat d'aigua 0,65-0,70, incrementant-se la seva activitat a mesura que l'activitat d'aigua augmenta; les lipases, però, tenen uns nivells mínims d'activitat d'aigua per a actuar molt més baixos (Troller, 1989).

Quant al factor *temperatura*, la velocitat d'hidròlisi dels lípids per les lipases disminueix a temperatures baixes (Serrano, 1978).

Els enzims hidrolítics tenen un paper important en el processat i vida útil dels aliments; quan l'activitat hidrolítica no és desitjada, pot tenir lloc el deterior de l'aliment (Richardson, 1984). L'acció lipolítica de les lipases té com a resultat la formació d'àcids grassos lliures, que donen lloc a un augment de l'acidesa de l'aliment. L'efecte dels àcids grassos lliures sobre el sabor i l'aroma depèn de la longitud de les seves cadenes. Els de menys de 12 àtoms de carboni produeixen sabors agres i aromes desagradables. Els de més de 12 àtoms de carboni sols produeixen acidesa però si són insaturats, s'enrancien amb més rapidesa (Primo, 1979). Aquest tipus d'enranciment succeeix, amb major facilitat, en aliments amb certa proporció d'aigua, condició que permet la hidròlisi enzimàtica i la contaminació bacteriana; per això, la determinació de l'índex d'acidesa es considera un paràmetre de qualitat que informa de l'estat de conservació de l'aliment (Gómez i De la Torre, 1989).

1.5.1.2. Enranciment oxidatiu

L'enranciment oxidatiu és un fenomen degradatiu molt complex que té lloc sobre les estructures dels àcids grassos insaturats i altres molècules lipídiques insaturades, i depèn de la

naturalesa del substrat, més o menys insaturat, presència de pro i antioxidants, pressió d'oxigen i condicions d'emmagatzematge, llum, temps, temperatures i activitat d'aigua (Gómez i De la Torre, 1989). L'oxidació és una de les principals causes de deterior dels aliments; condueix a l'enranciment, aparició de colors i olors estranys, modificació de la textura i altres danys (Foote, 1985).

1.5.1.2.1. *Mecanisme de la reacció*

L'enranciment oxidatiu dels aliments està associat quasi exclusivament als àcids grassos insaturats i generalment és autocatalític, és a dir, els productes de l'oxidació, els hidroperòxids, catalitzen ells mateixos la reacció i, per tant, la velocitat d'oxidació augmenta amb el temps. El procés autocatalític és el que predomina en absència de llum i/o catalitzadors. La reacció pot ser catalitzada per metalls i per l'enzim lipoxigenasa. Tant l'autoxidació com la catàlisi per lipoxigenases s'inicien amb la formació de radicals i a partir d'ells, per acció de l'oxigen molecular, es formen els peròxids (Karel, 1984; Gómez i De la Torre, 1989).

L'enranciment oxidatiu és un procés radicalari que transcor en 3 fases (Porter, 1984; Gómez i De la Torre, 1989) (Figura 1.17):

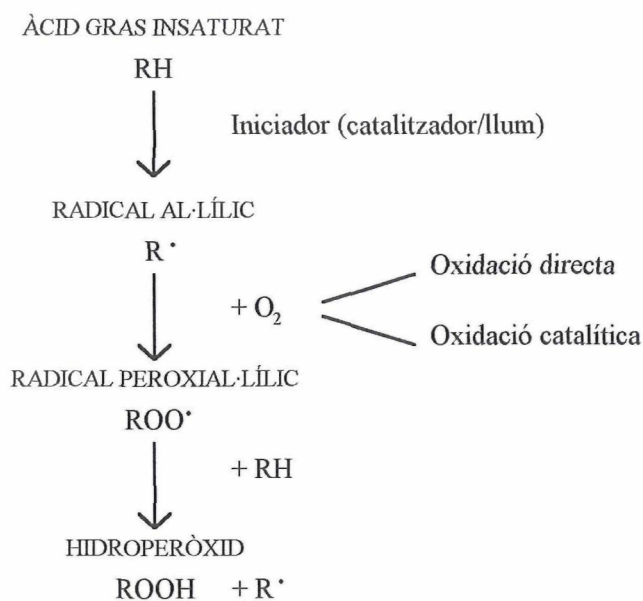
I. Fase d'inici

En aquesta fase es generen els primers radicals lliures. Els grups reactius dels àcids grassos susceptibles de donar radicals són els alil, però l'energia necessària per a la dissociació d'un ió d'hidrogen és molt diferent; cal menys energia per a obtenir el radical dels àcids grassos insaturats que dels saturats, això explica que, a temperatura ambient, els àcids grassos saturats no s'alterin.

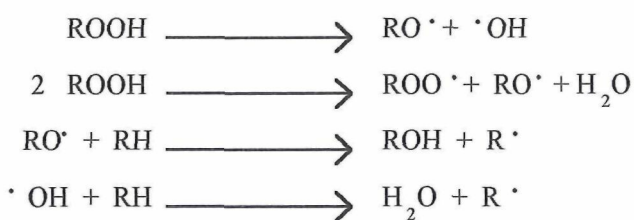
En la peroxidació catalítica, mediada per les lipoxigenases, al tractar-se d'un mecanisme enzimàtic existeix una major especificitat. Els substrats específics són els àcids grassos amb configuracions pentadié 1-cis, 4-cis : àcids linoleic, linolènic i araquidònic. Hi ha diferents tipus de lipoxigenases: n'hi ha que només reaccionen amb àcids grassos lliures, la peroxidació és més estereoespecífica i es formen hidroperòxids òpticament actius; d'altres reaccionen, a més a més, amb els àcids grassos que encara estan esterificats i, per tant, no és necessària una acció prèvia de les lipases (Gómez i De la Torre, 1989).

FIGURA 1.17
ESQUEMA DEL MECANISME DE LA REACCIÓ DE L'ENRANCIMENT OXIDATIU

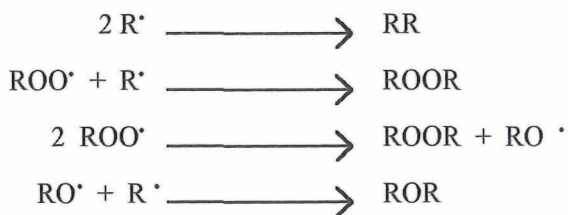
I) FASE D'INICI:



II) FASE D'AUTOCATÀLISI



III) FASE FINAL



II. Fase d'autocatàlisi

En aquesta fase es produeix el trencament dels hidroperòxids afavorint, així, l'aparició d'un major nombre de radicals que es van incorporant al cicle autocatalític (Foote, 1985). Aquest trencament es deu a diferents factors com, per exemple, els ions metàl·lics -que en forma reduïda són capaços de provocar el trencament dels hidroperòxids al mateix temps que ells s'oxiden- i els compostos hemo, com l'enzim peroxidasa, que també poden descomposar els hidroperòxids (Gómez i De la Torre, 1989).

La peroxidasa és un enzim oxidoreductasa de nom sistemàtic *donador: H₂O₂ oxidoreductasa* (EC 1.11.1.7), que existeix en els teixits de les plantes en forma soluble en el citoplasma (peroxidasa soluble) i unida a la paret cel·lular (peroxidasa iònica). Aquesta hemoproteïna és molt termorresistent i catalitza la reacció general:



ROOH pot ésser H₂O₂ o algun peròxid orgànic. Els donadors d'hidrògen (AH₂) poden ésser molts tipus de compostos: fenols, amines, citocrom C, nitrits, ferrocianur, alcohols, etc.. L'oxigen alliberat en aquest procés oxida un donador d'hidrogen incolor AH₂ a un compost colorejat A. Existeix una relació entre l'activitat de peroxidasa i el desenvolupament de colors i sabors estranys (Carbonero, 1975; Whitaker, 1984).

. Les modificacions d'activitat enzimàtica poden indicar (Fúster i Préstamo, 1989):

- Canvis metabòlics produïts durant la maduració de productes vegetals, que poden utilitzar-se com a indicadors del grau de frescura del producte; el contingut en peroxidasa és major com més madur és el fruit.
- Detecció de tractaments particulars (nutrients, fertilitzants, additius, etc.).
- El començament del deterior de l'aliment.

III. Fase final o de saturació

En aquesta fase, els radicals lliures que queden desapareixen donant molècules estables. S'originen productes aromàtics com cetones, aldehids i èters, de baix pes molecular, que participen en el que s'anomena rancidesa aromàtica dels greixos autooxidats, essent responsables de l'olor a ranci (Gómez i De la Torre, 1989). Aquests productes secundaris de tipus carbonil poden reaccionar amb proteïnes i vitamines causant pèrdues del valor nutritiu

dels aliments (Karel, 1984; Ory *et al.*, 1984).

Com a resultat de tot aquest fenomen es donen pèrdues organolèptiques i nutricionals molt importants. L'oxidació dels àcids poliinsaturats, sigui quina sigui la seva causa, va acompanyada per la destrucció de les vitamines liposolubles i d'algunes hidrosolubles. El tocoferol -vitamina E- desapareix pràcticament abans de que l'enranciment sigui detectable organolèpticament, i la vitamina A i els carotens es destrueixen en les primeres fases d'oxidació del greix; a més, el valor nutritiu de les proteïnes disminueix quan es subministren amb greixos oxidats (Primo, 1979).

1.5.1.2.2. Factors de la reacció

Els factors més importants que influeixen en la velocitat de la reacció són aquells que controlen la velocitat de la fase d'iniciació, en què es produeixen els radicals lliures. Independentment de quines siguin les altres condicions, la velocitat del procés d'oxidació augmenta en la mateixa proporció en que ho fa la velocitat de la fase d'iniciació; per tant, si la velocitat d'iniciació és alta, l'efectivitat de l'addició d'antioxidants per a retardar el procés d'oxidació serà baixa (Karel, 1985).

Per tant, factors que influeixen en la velocitat de l'oxidació són el contingut d'humitat, tipus de substrate -àcids grassos-, concentració d'oxigen, temperatura, presència de metalls, presència d'antioxidants naturals, activitat enzimàtica i llum ultraviolada (Okos *et al.*, 1992).

Tant la temperatura com l'activitat d'aigua són factors que influeixen en les tres etapes de l'enranciment oxidatiu. L'efecte de la *temperatura* no és tan important com en d'altres reaccions de deterior dels aliments, ja que l'oxidació es pot desenvolupar ràpidament a temperatures no massa altes. Un increment de la temperatura augmenta la velocitat de les reaccions de radicals lliures, però l'energia d'activació és menor que en l'enfosquiment no enzimàtic i generalment està per sota de 85 kJ/mol (Karel, 1984).

L'*activitat d'aigua* (a_w) és el principal factor que afecta a la velocitat d'oxidació lipídica en els aliments; un contingut d'humitat molt baix, per sota del corresponent a la capa monomolecular, produeix un enranciment oxidatiu molt ràpid de l'aliment (Karel, 1984). Per a activitats d'aigua properes a la de la monocapa ($a_w \sim 0,3$), la resistència a l'oxidació és

màxima (Okos *et al.*, 1992). Es poden distingir tres zones en la relació activitat d'aigua-enranciment oxidatiu (Troller, 1989):

- $a_w < 0,3$: l'oxidació dels lípids és màxima ja que, en ésser insuficient el contingut d'aigua per a completar la capa monomolecular, l'oxigen pot actuar sobre els radicals.
- $0,3 < a_w < 0,5$: la velocitat d'oxidació disminueix; aixó pot ser a causa de l'efecte protector de la capa monomolecular, i de que les traces metàl·liques estan hidratades i la seva activitat catalítica disminueix.
- $a_w > 0,5$: la velocitat d'oxidació augmenta a causa de l'increment de mobilitat dels hidroperòxids que reaccionen entre ells. A més, a activitats d'aigua molt elevades es pot donar una obertura de l'estructura de macromolècules com les proteïnes, quedant a disposició del procés oxidatiu posicions catalítiques addicionals (Karel, 1985).

S'ha observat que l'activitat d'aigua és un factor a tenir en compte quan l'àrea superficial de la mostra és gran. La formació de productes secundaris de l'oxidació també es veu influïda pels nivells d'activitat d'aigua (Troller, 1989). D'altra banda, s'han proposat diferents hipòtesis per a explicar l'efecte que té l'activitat d'aigua com a retardador de l'oxidació lipídica. La producció d'antioxidants a partir de l'enfosquiment no enzimàtic; tenint en compte que una activitat d'aigua elevada afavoreix l'enfosquiment, pot ser una de les explicacions. Una altra hipòtesi és que la hidratació dels ions metàl·lics presents impedeix la seva participació com a catalitzadors (Karel, 1985). En general, el nombre de radicals lliures, que són els elements crítics en l'oxidació lipídica, va disminuint a mesura que augmenta l'activitat d'aigua; es creu que en l'etapa final del procés d'oxidació un major contingut d'humitat incrementa la mobilitat i per tant afavoreix la recombinació dels radicals lliures (Karel, 1985; Troller, 1989).

La *concentració d'oxigen* és un altre factor a controlar. L'eliminació de l'oxigen dels aliments pot reduir l'enranciment oxidatiu, però la concentració d'oxigen ha de ser molt baixa per a que la mesura sigui efectiva. L'efecte de l'oxigen en l'oxidació lipídica està fortament relacionat amb la porositat de l'aliment; els aliments més porosos són els més susceptibles a l'oxidació. Els productes que han sofert un procés d'assecat solen tenir una menor àrea superficial a causa del fenomen de contracció que té lloc i, per això, no es veuen tan influïts per la concentració d'oxigen (Karel, 1985; Okos *et al.*, 1992).

Els agents pro-oxidants com els *metalls* -ferro i coure- i les *lipoxigenases* són factors que afavoreixen l'enranciment. Les *lipases* també poden accelerar l'oxidació dels lípids donat que els àcids grassos lliures són més susceptibles a ser oxidats que els triglicèrids. La *llum* i

altres radiacions catalitzen l'etapa d'iniciació i per tant influeixen en la velocitat d'oxidació (Karel, 1985).

La incidència de l'enranciment oxidatiu en els processos d'assecatge i emmagatzematge dels aliments és important. Es recomana una minimització del nivell d'oxigen durant el processat i emmagatzematge i l'addició d'antioxidants per a prevenir l'oxidació lipídica. L'oxidació lipídica és responsable de l'enranciment, desenvolupament d'aromes i sabors estranys, i de la pèrdua de vitamines liposolubles i pigments en molts aliments, especialment en els deshidratats (Okos *et al.*, 1992).

En fruits secs com les avellanes els processos d'assecat, escloscat i emmagatzematge poden activar l'enzim lipoxigenasa i altres enzims, produint una disminució de la qualitat del producte final. Aquesta pèrdua de qualitat a causa de l'enranciment oxidatiu és més important quan el producte ha sofert un procés de torrat. Els cacauets són fruits secs que contenen aproximadament 50-55% de lípids i 27-30% de proteïnes; si s'emmagatzemen a 4°C durant un any, s'observa que els cacauets prèviament torrats presenten un contingut en peròxids vuit vegades més gran que els que no han estat torrats. També s'ha vist que les interaccions entre lípids i proteïnes es donen tant en els cacauets torrats com en els que no ho han estat; la calor produeix la desnaturalització de la majoria de les proteïnes, però sembla ser que no dissocia els complexos entre proteïnes i lípids i, per tant, aquests complexos són presents durant l'emmagatzematge en els cacauets torrats si aquests no s'han envasat adequadament per a evitar l'oxidació lipídica (Ory *et al.*, 1984).

1.5.2. Enfosquiment de l'aliment

En l'assecatge i emmagatzematge dels aliments sovint es dona l'aparició de colors més o menys foscos per mecanismes químics i/o bioquímics. Segons la naturalesa del mecanisme, les reaccions d'enfosquiment poden ser de dos tipus (Okos *et al.*, 1992):

- *Enfosquiment enzimàtic* (de naturalesa bioquímica), en què certs enzims catalitzen les reaccions d'oxidació de compostos fenòlics que donen lloc a compostos foscos.

- *Enfosquiment no enzimàtic* (de naturalesa exclusivament química), que engloba un seguit de reaccions complexes que també tenen com a resultat la formació de compostos colorejats foscos.

1.5.2.1. Enfosquiment enzimàtic

L'enfosquiment enzimàtic és una transformació oxidativa de tipus radicalari dels compostos fenòlics en polímers colorejats d'estructura quinònica. És un procés catalitzat per l'enzim polifenoloxidasa, essent necessària la presència d'oxigen (Junquera *et al.*, 1992).

La polifenoloxidasa és l'enzim responsable de l'enfosquiment enzimàtic dels fruits quan el teixit, per qualsevol causa, entra en contacte amb l'oxigen. Aquest enzim, que es troba ampliament distribuït en el regne vegetal i que conté coure com a grup prostètic actiu en la seva molècula, també s'anomena fenolasa, fenoloxidasa, catecolasa, catecoloxidasa i tirosinasa. La seva activitat pot variar en les diferents varietats d'una mateixa planta, en els diferents estats de maduresa i segons les condicions de conreu (Whitaker, 1984).

L'enfosquiment enzimàtic es dona durant l'emmagatzematge dels fruits, amb l'aparició de coloracions fosques i sabors desagradables que disminueixen la qualitat del producte. Tanmateix, hi ha processos com el curat del té, dàtils, prunes etc. en què aquesta reacció és desitjable (Whitaker, 1984).

1.5.2.1.1. Mecanisme de la reacció

La polifenoloxidasa (PPO) és un enzim oxidorreductasa de nom sistemàtic *0-difenol oxigen oxidorreductasa* (EC 1.10.3.1) que catalitza la reacció general d'oxidació:



El mecanisme de reacció per a l'enfosquiment enzimàtic, catalitzat per l'enzim polifenoloxidasa, apareix a la figura 1.18.

Els compostos fenòlics endògens, com catequines, antocians i flavonols, actuen com a substrats de la reacció. L'enzim catalitza dos tipus de reaccions, una d'elles d'hidroxilació, en la que els compostos monofenòlics es transformen en o-difenols, i l'altra d'oxidació, en la que els o-difenols presents o formats en la reacció anterior passen a quinones. Les quinones així formades donen lloc a hidroxiquinones inestables que es polimeritzen. Aquests polímers experimenten, posteriorment, oxidacions no enzimàtiques en les que es formen uns compostos colorejats, de la gamma marró a negre, anomenats melanines (Junquera *et al.*, 1992).

FIGURA 1.18

ESQUEMA DEL MECANISME DE LA REACCIÓ DE L'ENFOSQUIMENT ENZIMÀTIC

