

IL PALMITATO DI SITOSTEROLO NELLE VARIE PARTI DEL CHICCO DI GRANO DURO E TENERO

Riassunto. — Il contenuto in palmitato di sitosterolo nella maggior parte delle varietà di *Triticum aestivum* è considerevolmente più elevato che nel *Triticum durum*. Questa netta differenza permette la determinazione semi-quantitativa del T. *aestivum* mescolato con prodotti di T. *durum*, come semola, farina o pasta.

In base a ricerche su varietà di T. *durum* ed *aestivum*, si è stabilito che la porzione minima di T. *aestivum* in una miscela è funzione del contenuto in palmitato di sitosterolo. È stata studiata la distribuzione di questo composto nei chicchi di grano per determinarne l'influenza su differenti miscele e prodotti.

Sono state analizzate nove frazioni ottenute con macinazione sperimentale, insieme a chicchi interi di due varietà di T. *aestivum* e di una di T. *durum*. Sono stati anche analizzati il germe puro ed il prodotto degerminato. Per la determinazione del palmitato di sitosterolo si è anche impiegata la cromatografia su strato sottile con supporto di gel di silice impregnato con nitrato di argento. Per il germe si sono ottenuti valori più alti rispetto all'endosperma, essendo più basso il contenuto in palmitato nel rivestimento del seme.

Considerando il rapporto relativo alle frazioni studiate ed il rispettivo contenuto in palmitato di sitosterolo, si può conclu-

dere che le variazioni della resa di macinazione entro limiti normali non hanno significativa influenza sul contenuto in palmitato.

* * *

La rivelazione ed il dosaggio del T. *aestivum* nella farina o semola e nella pasta si sono dimostrati di notevole interesse sia per il controllo della qualità che per quello del mercato.

Eccezion fatta per il contenuto in palmitato di sitosterolo, non sussiste alcuna differenza fisica o chimica tra il T. *aestivum* e quello *durum*.

Già nel 1836 Rittenhausen (1) trovò nel glutine di grano una sostanza simile al colesterolo. Ball (2) riportò una sostanza analoga nella farina di grano. Walde e Mangels (3) notarono che quando l'estratto acetico del T. *aestivum* veniva portato a 0°C si formava un precipitato, contrariamente a quanto avveniva per il T. *durum*. Questi studiosi pensarono che il precipitato fosse un estere di uno sterolo ed in conclusione Spielman (4) lo i-

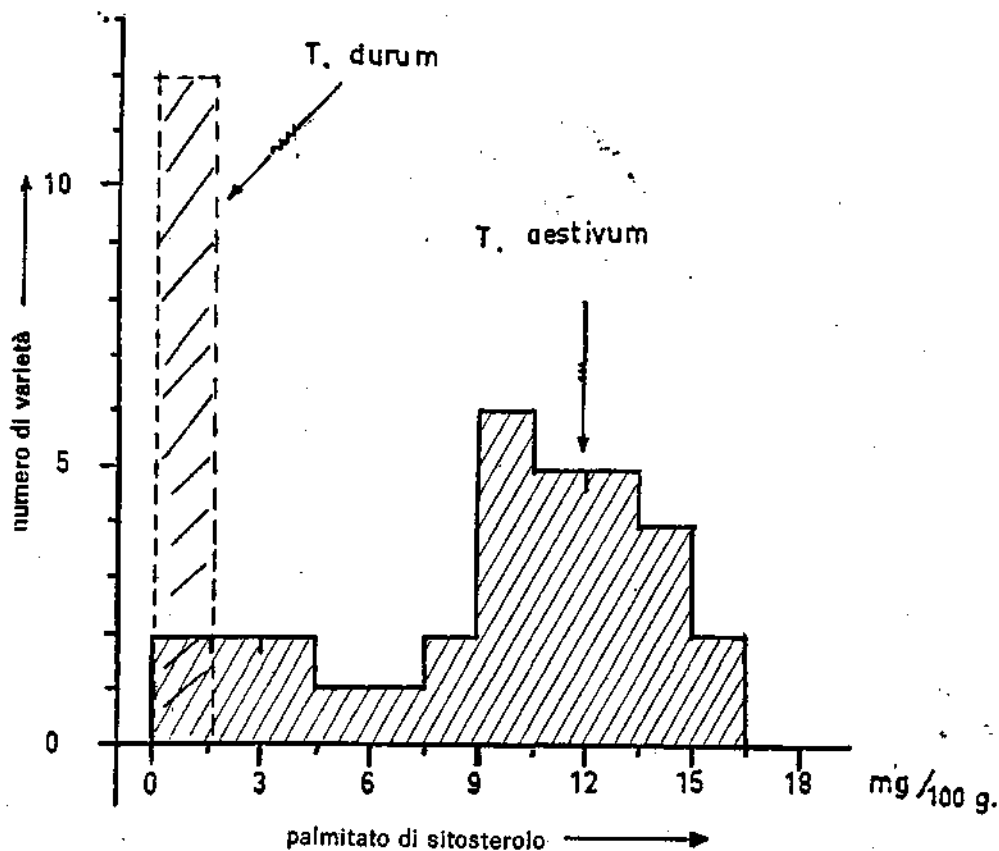


Fig. 1a - Distribuzione del palmitato di sitosterolo nel *T. durum* e sul *T. aestivum*.

identificò come una miscela di palmitato di sterolo.

Matweef (5), sulle tracce di Walde e Mangels, trovò che in alcune varietà di *T. aestivum* e *T. durum* era presente del palmitato di sitosterolo e ne propose la determinazione gravimetrica e colorimetrica come mezzo di identificazione del *T. aestivum* nella pasta. Diversi autori hanno suggerito alcune modifiche al metodo di Matweef: Gilles e Young (6) hanno proposto la determinazione del palmitato per mezzo della cromatografia su strato sottile.

Nel nostro laboratorio sono stati sviluppati due metodi per la determinazione del palmitato di sitosterolo: a) una modifica del processo Matweef basata sull'utilizzazione di un reagente stabile onde permettere una determinazione colorimetrica più efficace (7) e b) un metodo basato sulla separazione del palmitato di sitosterolo mediante cromatografia su strato sottile con supporto impregnato di nitrato di ar-

gento, seguita da una determinazione colorimetrica più sensibile (8).

Determinazione di piccole quantità di *Triticum aestivum*

Il primo metodo (7) è stato adottato per ricerche su varietà di grano spagnolo, mentre col secondo metodo si sono ottenuti dati più precisi per tutte le varietà di grano spagnole ed anche per qualche varietà americana. L'immediata conclusione offerta dai risultati è che quantità di palmitato di sitosterolo superiori a 1,5 mg/100 g sono sicuro indizio della presenza di *Triticum aestivum* nella pasta. Poiché esistono tre varietà di *Triticum aestivum* con un tenore in palmitato di sitosterolo compreso tra 0 e 1,5 mg/100 g, valori inferiori a 1,5 mg non possono garantire la purezza del prodotto. Per una data quantità di palmitato di sitosterolo si può calcolare una percentuale minima di *T. aestivum* nella pasta

riferendosi al massimo tenore trovato per le varietà di *T. aestivum*. Naturalmente questo metodo non è l'ideale, per differenze biochimiche, ma si deve tener presente che la scoperta di altre differenze biochimiche dello stesso genere di quelle riguardanti il diverso contenuto in palmitato di sitosterolo, potrebbe presumibilmente risolvere il problema, ed è in questa direzione che si sono orientate le nostre ricerche con risultati soddisfacenti.

Distribuzione del palmitato di sitosterolo nelle frazioni macinate

Aumentando la resa di macinazione, vengono incorporate nella farina una maggior quantità di particelle provenienti dalle altre parti dell'endosperma e dalla crusca. Poiché la composizione di queste altre parti, crusca compresa, è diversa da quella dell'endosperma puro, è chiaro che la durata di macinazione influenza la composizione della farina.

Di seguito vengono riportate la distribuzione del palmitato di sitosterolo nelle frazioni macinate, sia del *Triticum durum* che di quello *aestivum*, e la relazione tra la durata di macinazione ed il contenuto in palmitato.

Nelle tab. I, II e III si riportano le percentuali di ogni frazione macinata, il loro contenuto in ceneri, grassi e palmitato di sitosterolo presentate dalle varietà studiate: Magdalena e Aragon 03 (*Triticum aestivum*) e Hibrido-D (*Triticum durum*). Il comportamento alla macinazione delle due varietà di *Triticum aestivum* è pressoché lo stesso, ma diverso da quello della varietà di *Triticum durum*, per la formazione di più grosse particelle di endosperma.

Il contenuto in palmitato di sitosterolo diminuisce poco dalla prima alla terza rottura ed anche dalla prima alla terza rimacina in tutti i campioni, eccezion fatta per l'Aragon 03, per il quale non si osservano significative diminuzioni tra la seconda e la terza rimacina. La farina rimacinata ha un contenuto in palmitato di sitosterolo più elevato delle frazioni iniziali e della farina ottenuta dall'Hibrido-D, ed un poco più basso di quello contenuto nel Magdalena e nell'Aragon 03. Il contenuto in crusca è notevolmente inferiore e quello in fari-naccio è due o tre volte più piccolo.

Il contenuto in ceneri diminuisce passando dalla prima alla terza rottura dell'Aragon 03 e dell'Hibrido-D, ma aumenta nella Magdalena. Detto

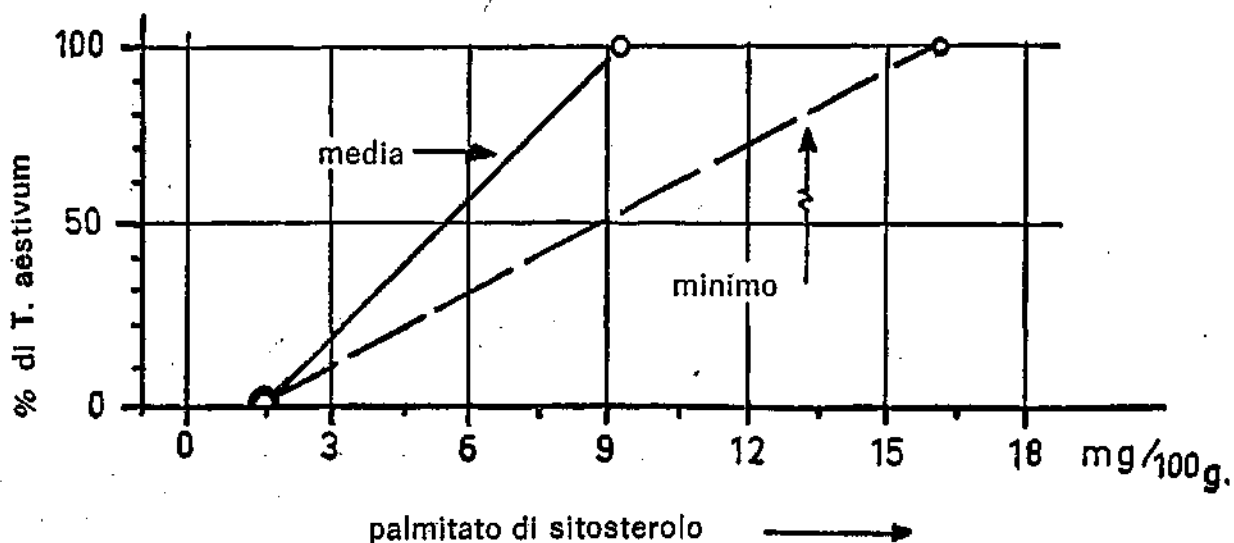


Fig. 1b - Percentuale di *T. durum* e *T. aestivum* in miscele.

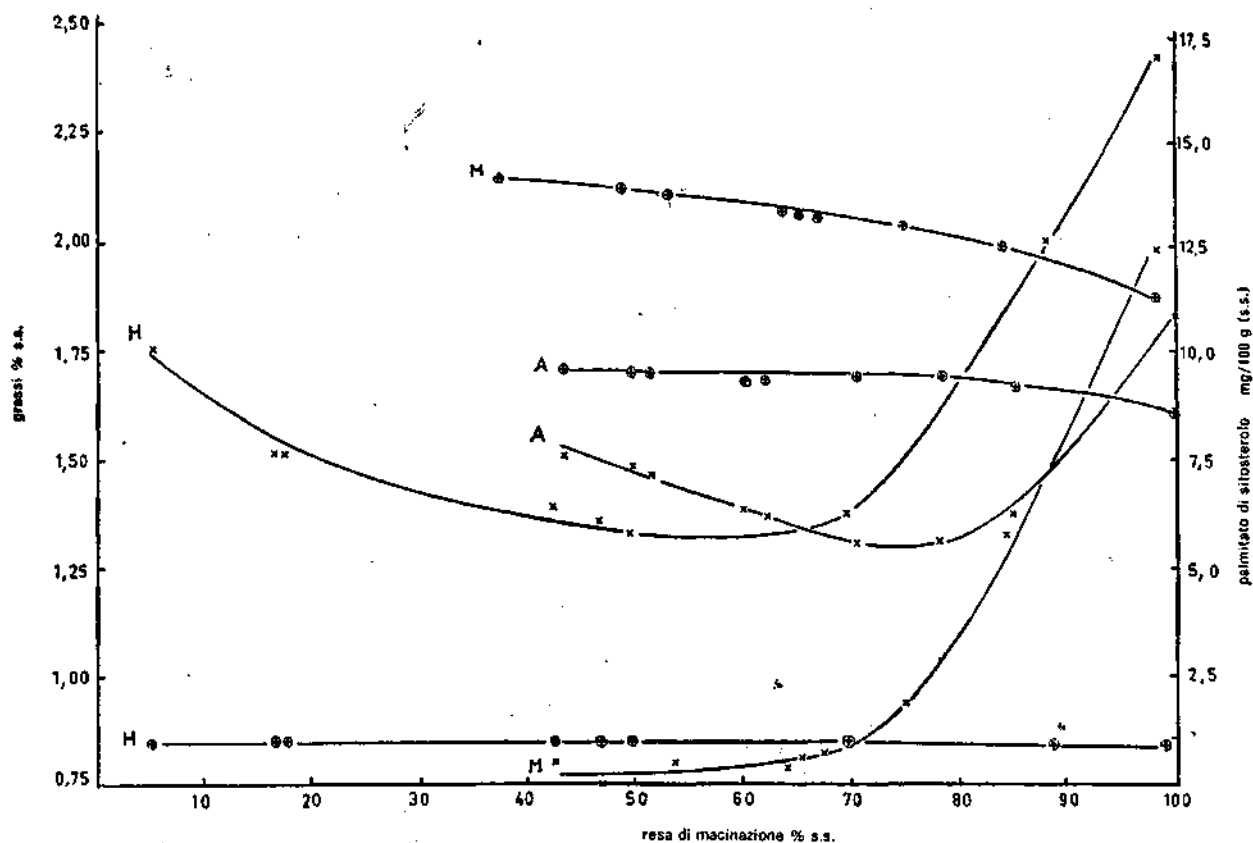


Fig. 2 - M - Magdalena — A - Aragon-03 — H - Hibrido-D.

valore aumenta dalla prima alla terza rimacina nella Magdalena e nell'Aragon 03, mentre diminuisce nell'Hibrido-D.

Il contenuto in grassi aumenta dalla prima alla terza rottura in tutte e tre le varietà considerate, dalla prima alla terza rimacina nell'Hibrido-D e nella Magdalena, ma non nell'Aragon 03. Grassi e ceneri aumentano nella farina rimacinata diminuendo la quantità finale di crusca in tutte e tre le varietà.

In fig. 2, sono disposte le frazioni macinate secondo il loro contenuto in ceneri, partendo dal valore più basso verso l'alto, e sono riportati i valori normali in ceneri e in palmitato di sitosterolo nelle frazioni ottenute successivamente, rispetto alla resa di macinazione.

Analogamente, nella fig. 3 sono riportati il contenuto in palmitato di sitosterolo e in grassi per alcune frazioni.

Per le tre varietà si ottengono le

curve caratteristiche delle ceneri (fig. 2): quelle dell'Aragon 03 e del Magdalena sono praticamente sovrapposte, mentre quella per l'Hibrido-D ha valori più alti.

Gli intervalli massimi del contenuto in palmitato di sitosterolo sono del 21% in farina ottenuta da Magdalene, 12% per farina da Aragon 03 e 10% per quella da Hibrido-D. Queste variazioni per grani della stessa varietà sono minori delle variazioni tra i gruppi del *Triticum durum* e di *triticum aestivum* a basso ed alto contenuto in palmitato.

Un aumento del rendimento di macinazione dal 75 all'80%, che comporta un rapido aumento del contenuto in ceneri, non influenza in modo significativo il contenuto in palmitato di sitosterolo.

I risultati riportati in fig. 3 indicano come il contenuto in palmitato di sitosterolo non cambia con l'aumento del rendimento di macinazione e contemporaneamente con quello di so-

TABELLA I - Magdalena (dati relativi a s.s.).

Frazioni di macinazione	Proporzione delle frazioni %	Ceneri %	Grassi %	Palmitato di sitosterolo mg/100 g
B-1	11,0	0,54	0,55	13,0
B-2	10,5	0,59	0,75	11,5
B-3	1,8	0,75	1,15	10,8
C-1	38,5	0,52	1,20	13,9
C-2	4,9	0,58	1,45	11,7
C-3	1,3	0,64	1,80	11,2
Farina	68,0	0,55	1,05	13,1
Farina rimacinata	7,9	1,14	1,85	11,3
Farinaccio	9,0	3,16	4,60	8,2
Crusca	14,4	6,41	5,90	4,1
Grano completo	99,4	1,68	2,08	11,1

TABELLA II - Aragon-03 (dati relativi a s.s.).

Frazioni di macinazione	Proporzione delle frazioni %	Ceneri %	Grassi %	Palmitato di sitosterolo mg/100 g
B-1	8,5	0,70	0,75	10,2
B-2	8,6	0,61	0,90	9,0
B-3	1,9	0,62	1,05	7,3
C-1	43,1	0,54	1,40	9,5
C-2	6,1	0,55	1,35	8,6
C-3	1,7	0,58	0,95	8,9
Farina	69,9	0,57	1,23	9,4
Farina rimacinata	8,0	1,01	1,45	9,1
Farinaccio	8,6	2,88	2,90	6,9
Crusca	13,3	6,94	4,15	4,7
Grano completo	99,8	1,65	1,78	8,5

TABELLA III - Ibrido-D (dati relativi a s.s.).

Frazioni di macinazione	Proporzione delle frazioni %	Ceneri %	Grassi %	Palmitato di sitosterolo mg/100 g
B-1	2,9	0,88	0,85	1,1
B-2	4,2	0,83	1,05	0,8
B-3	1,1	0,74	1,60	0,6
C-1	24,9	0,75	1,30	1,0
C-2	11,4	0,63	1,40	0,9
C-3	5,1	0,57	1,75	0,8
Farina	49,6	0,72	1,33	0,9
Farina rimacinata	20,2	1,12	1,45	1,0
Farinaccio	18,5	3,60	4,60	0,5
Crusca	10,8	5,59	5,80	0,5
Grano completo	99,1	1,87	2,45	0,8

stanza grassa. Non si nota un comportamento uniforme per la variazione dei grassi nelle tre varietà: nell'Aragon 03 si può misurare una iniziale diminuzione che non è significativa nel caso del Magdalena. Poiché il contenuto in grassi dipende molto dal rendimento di macinazione, non è opportuno riportare il contenuto in palmitato di sitosterolo alla materia grassa.

Sono stati analizzati il germe puro ed il seme degerminato a mano. Sebbene il germe contenga una quantità di palmitato di sitosterolo maggiore che nel resto del seme, ciò non è sufficiente per influire in modo significativo sul contenuto di questa sostanza nella crusca e nel farinaccio, essendo il germe un componente minore.

PARTE SPERIMENTALE

Campioni di farina — In questo studio sono state usate due varietà di *Triticum aestivum* a differente contenuto di palmitato di sitosterolo: Mag-

dalena (11,1 mg/100 g) ed Aragon 03 (8,5 mg/100 g) ed una varietà di *Triticum durum*: Hibrido-D (0,8 mg/100 g).

I campioni, ciascuno da due kg, sono stati macinati in un molino sperimentale Buhler ottenendo tre tipi di farine granulose ed altri tre più fini, nonché crusca e farinaccio. Si sono poi unite la crusca e il cruschello e rimacinati nel molino fino ad ottenere tre frazioni rimacinate: farina, crusca e farinaccio.

Metodi — Il contenuto in palmitato di sitosterolo è stato determinato con il metodo precedentemente descritto (8): il grasso estratto al Soxhlet è stato sottoposto a cromatografia su strato sottile con supporto di gel di silice impregnato di nitrato di argento, usando come eluente tetracloruro di carbonio. Il palmitato di sitosterolo separatosi, venne estratto con cloroformio e determinato con la reazione colorimetrica di Tchugaeff. Il grasso è stato e-

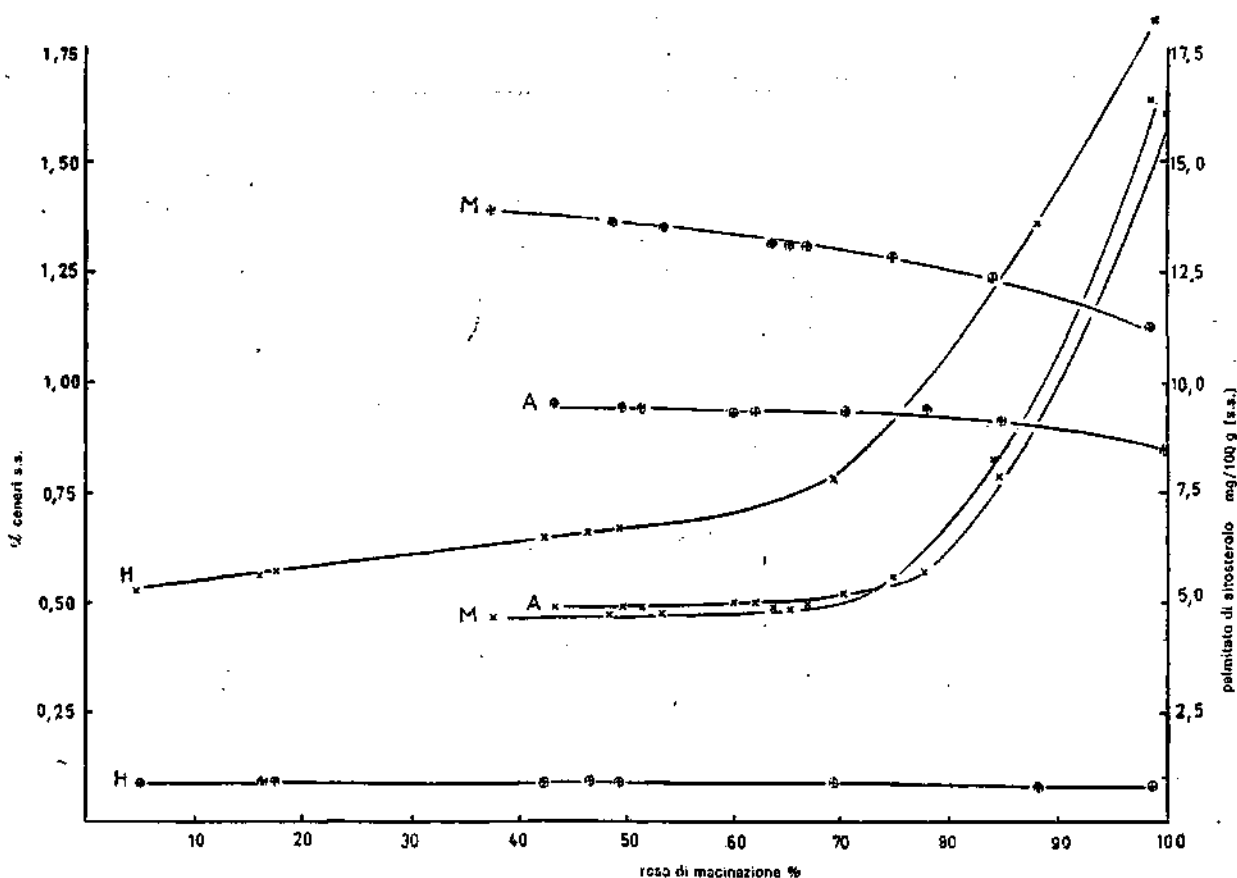


Fig. 3 - M - Magdalena — A - Aragon-03 — H - Hibrido-D.

stratto da un grammo di farina delle varietà di *Triticum aestivum* e da tre grammi della farina di *Triticum durum*.

In tutte le frazioni studiate le ceneri sono state determinate col metodo ICC (9) e i grassi col metodo AACC (10).

CONCLUSIONI

Sulla base di ricerche su 37 tipi di *T. aestivum* e 12 di *Triticum durum* si è stabilito che la minima quantità di *Triticum aestivum* in una miscela è funzione del contenuto in palmitato di sitosterolo.

Uno studio della distribuzione di queste sostanze nelle frazioni macinate ha condotto alle seguenti conclusioni: sia nella varietà di *Triticum aestivum* che in quella di *Triticum durum*, il contenuto in palmitato di sitosterolo è maggiore di due o tre volte nell'endosperma che nel rivestimento esterno. I germi degerminati a mano hanno un contenuto più elevato del resto del seme.

Il contenuto più elevato in palmitato di sitosterolo del *Triticum aestivum* rispetto a quello *durum* si è riscontrato sia nella farina che nella crusca.

Il contenuto in palmitato nella farina rimacinata e nelle altre frazioni mostrano una gradualità di distribuzione dall'interno verso l'esterno dell'endosperma. Pertanto, considerando le proporzioni relative di ogni frazione macinata ed il loro contenuto in palmitato di sitosterolo, si può dire che la variazione del rendimento di macinazione entro limiti normali non ha alcuna conseguenza sui valori in palmitato. In ogni caso le variazioni nel contenuto in palmitato di sitosterolo che si notano variando al massimo il

rendimento di macinazione, sono inferiori a quelle che si riscontrano per differente costituzione interna delle diverse varietà di grano.

**R. Garcia Faure - F. Garcia Olmedo
J.M. Vallejo-Acevedo**

Laboratorio Tecnológico de Cereales
Madrid
(Relazione presentata al 3° Convegno
Int. sulla chimica e lavorazione del
cereali - Potsdam 1967)

BIBLIOGRAFIA CITATA:

- 1) Rittenhausen, H. - Über die Zusammensetzung des Pflanzzeleimes. Cholesterin im Fette des weizens. J. Prakt. Chem. Voll. 88, 145 (1863).
- 2) Ball, C.D. - A study of wheat oil. Cereal Chem. 3: 19-39 (1926).
- 3) Walde, A.W.; Mangels, C.E. - Variation in properties of acetone extracts of common and durum wheat flours. A preliminary report. Cereal Chem. 7: 480-486 (1930).
- 4) Spielman, M.A. - The sitosterol esters in wheat flour oil. Cereal Chem. 10: 239-242 (1933).
- 5) Matweef, M. - Détection des farines de blé tendre dans le semoules et pâtes alimentaires. C.R.Ac. Agr. de France 39: 658-662 (1952).
- 6) Gilles, K.A.; Youngs, V.L. - Evaluation of Durum wheat and Durum products. II. Separation and identification of the sitosteryl esters of semolina. Cereal Chem. 41 (6) 502 (1964).
- 7) Garcia Faure, R.; Garcia Olmedo, F.; Sotelo Aboy, I.; Salto Andreu M., - Identificación de productos de *Triticum aestivum* en las pastas alimenticias. II. Determinación colorimétrica del palmitato de sitosterol. Bol. I.N.I.A. 379: 395-408 (1965).
- 8) Garcia Olmedo, F. - III. Determinación del palmitato de sitosterol por cromatografía en capa fina y su posible utilización como índice de interacción genómica. Bol. I.N.I.A. 379: 409-416 (1965).
- 9) Procedure for the Ash Determination of flour. ICC Methods, June (1960).
- 10) Crude fat in flour, bread, and baked cereal products. Cereal Laboratory Methods AACC 7th ed. (1962).