
EVOLUCIÓ BIOQUÍMICA (AIGUA, GREIX, INSAPONIFICABLE I ÀCID CLOROGÈNIC) DURANT LA MADURACIÓ DE LA GARROFA (*Ceratonía siliqua*)

M. Carme Segalés*
Ramon Clotet*

RESUM

Ha estat estudiada l'evolució bioquímica de la matèria seca, greix, àcids grassos, esterols i àcid clorogènic en la garrofa (beina i llavor), des de l'aparició del fruit fins a la recol·lecció.

L'evolució mostra una disminució de la matèria seca en el verol i un increment en la maduració. Hom estudia l'evolució de la fracció greixosa i específicament dels àcids làuric, mirístic, palmític, esteàric, oleic, linoleic i linolènic. En l'insaponificable, no es detecta colesterol ni brassicasterol, i s'hi valora camposterol, estigmasterol, β -sitosterol, α -5-avenasterol, α -7-esigmasterol i α -7-avenasterol. L'àcid clorogènic va disminuint a mesura que va madurant el fruit.

PARAULES CLAU: Garrofa, composició i maduració.

RESUMEN

Se ha estudiado la evolución bioquímica de la materia seca, grasa, ácidos grasos, esteroides i ácido clorogénico en la algarroba (vainas y semilla), desde la aparición del fruto hasta su recogida.

*Escola Superior d'Agricultura. Barcelona.

La evolució mostra una disminució de la matèria seca en el envero de la fracció grasa i específicament de los àcids làuric, mirístic, palmític, esteràric, oleic, linoleic i linolènic. En el insaponificable, no se detecta colesterol ni brassicsterol, i se valoran campostèrol, estigmastèrol, β -sitostèrol, α -5-avenastèrol, α -7-estigmastèrol i α -7-avenastèrol. El àcid clorogènic va desapareixent a mesura que madura el fruit.

PALABRAS CLAVE: Algarroba, composició i maduració.

SUMMARY

The evolution of dry matter, fat content (with fatty acids composition), sterols and chlorogenic acid in carobs beans (pods and seeds) during the growing and maturation have been evaluated.

The dry matter is lowest at the start of the ripening and increase with it. The evolution of fat content and specifically, lauric, myristic, palmitic, stearic, oleic, linoleic and linoleic is described. In the insaponifiable, cholesterol, brassicsterol were not detected. Were found campostèrol, stigmastèrol, β -sitostèrol, α -5-avenastèrol, α -7-estigmastèrol and α -7-avenastèrol. The chlorogenic acid is decreasing from the start just the final point of the maturation.

KEYS WORDS: Carobs, composition and ripening.

1. INTRODUCCIÓ

Les garrofes són el fruit del garrofer (*Ceratonía siliqua*). En els països mediterranis està localitzat a la franja costanera. Espanya és el primer productor de garrofes del món, i a Catalunya és un conreu de secà, dominant a cinc comarques (Baix Ebre, Garraf, Montsià, Tarragonès i Baix Penedès) i ocupant en total unes 15.000 ha. La seva utilització ha estat la d'alimentar el bestiar, per bé que a la Segona Guerra Mundial fou component d'alimentació humana. A Eivissa i Portugal s'elaboren destil·lats i licors de garrofa; els països àrabs l'han utilitzada per a fer confitures, gelats i xarops, com a endolcidor substituït de la mel i com a substituït del cafè.

Les garrofes són constituïdes en un 90% per polpa i en un 10% per pinyol. El component més apreciat del pinyol és l'endosperm, format per monogalactats, que en dissolució aquosa té una alta viscositat. Les gomes obtingudes són molt utilitzades en la indústria alimentària, com a espessidor (goma garroffí, E-410).

Els altres components del pinyol també tenen aprofitament, el germen com a component proteic i el tagument per a obtenir carbó actiu i furfural. L'ús més tradi-

cional de la beina ha estat per a l'alimentació del bestiar; la farina de garrofa torrada té un gran interès com a substitutiu dietètic del cacau.

Fent un estudi dels treballs publicats sobre la garrofa, hom en detecta l'existència d'una sèrie que estudien la composició química i nutricional de la garrofa, dels quals quatre n'han estudiat la composició, només amb mostres recollides en la recollida final: Y. Vardar (10) va comparar tres tipus de varietats de garrofer analitzant-ne humitat, cendres, sucres, proteïnes, greix, insaponificable, índex de refracció, índex de iode i àcids grassos; del fruit; F. S. Calixto (3) en va determinar humitat, cendres, greix, sucres, nitrogen, pectines, cel·lulosa, polifenols i minerals; les anàlisis foren dutes a terme amb beina de garrofa. Aquest mateix autor va fer la determinació del contingut de sucres solubles, tanins, pectines i aminoàcids de la polpa de garrofa. G. Caja (2) va analitzar la composició química d'unes mostres de garrofes de les quals havia separat la llavor; en va determinar la matèria seca, la proteïna, la fibra, el greix i les cendres.

L'evolució del fruit al llarg del procés de formació i maduració, tan sols l'estudien dos autors: W. N. L. Davies (4) va comparar dues varietats de garrofer (barrejant-hi la llavor i la beina) per a determinar sucres, humitat, greix, proteïnes, fibra i cendres. K. Mitrakos (7) va analitzar les substàncies fenòliques i llurs canvis durant la maduració a la llavor de garrofes.

De tots els estudis, tan sols Y. Vardar (10) fa anàlisis per separat de llavor i beina en el punt de la maduració.

A la vista de tot això que hem exposat es troba una manca d'informació en l'estudi de la composició del fruit del garrofer en el seu desenvolupament, maduració i posterior emmagatzematge; sobretot quan s'analitzen aquests paràmetres per separat a la llavor i a la beina. Dins aquesta falta d'informació, no hi ha cap estudi que determini el contingut d'esterols, ni l'evolució de l'àcid clorogènic; sols Y. Vardar (10) va analitzar-ne els àcids grassos en el punt final de la maduració.

2. PLANTEJAMENT

Per tant, veient la manca de dades sistemàtiques sobre el contingut en àcid clorogènic, àcids grassos i esterols al llarg de la formació i maduració del fruit, ens hem plantejat d'estudiar l'evolució dels referits components des de la aparició visible del fruit i al llarg del seu cicle biològic, incloent-hi un cert temps d'emmagatzematge. Des del moment en què és físicament possible, han estat separats beina i llavor, i ha estat seguida l'evolució dels paràmetres en cada cas particular.

3. METODOLOGIA

3.1. Presa de mostres i preparació

Les mostres per a realitzar aquest treball són garrofes originàries d'una finca del terme de Sant Pere de Ribes, a la comarca del Garraf.

La varietat de garrofer (*Ceratonia siliqua*) utilitzada és la «banya de cabra», que pertany a una varietat de flor femenina denominada a Catalunya «catxes». Les mostres foren recollides durant el cicle de creixement del fruit, amb un total de 8 mostres; d'aquestes, la primera fou obtinguda quan va començar a aparèixer el fruit, i després van ésser recollides en els estadis més importants del desenvolupament com és el verol, la maduració, la recol·lecció i la post-maduració; també hom va agafar-ne una altra mostra quan feia 8 mesos que eren al magatzem.

Una vegada recollides les mostres, hom les trenca a trossos petits i a partir de la quarta mostra se separa la llavor de la beina. Es guarden en pots hermètics a la nevera a -20° C fins que hom en rep l'última mostra. Després són dessecades a l'estufa a 37° C perquè perdin la humitat i es puguin triturar bé; una vegada moltes totes les mostres, es col·loquen a l'estufa a 105° C durant unes hores fins a sequedat total. Sobre aquesta matèria seca hom duu a terme les determinacions analítiques.

3.2. Mètodes d'anàlisis

Humitat

«Determinació quantitativa de la humitat i matèries volàtils. Mètode de dessecació per calor», segons la norma UNE 64.015 de pinsos compostos i primeres matèries. (6).

Greix

«Determinació quantitativa del greix brut o extracte eteril», segons la norma UNE 64.021 de pinsos compostos i primeres matèries. (6)

Àcids grassos per cromatografia de gasos

«Determinació d'àcids grassos per cromatografia de gasos», segons norma UNE 55-037-73. (6) La columna utilitzada és del 10% DEGS-chromosorb WAW 80/100 en les condicions de treball descrites per M C. Segalés. (9) La composició dels àcids grassos ha estat deduïda utilitzant patrons interns, que van permetre de fixar amb seguretat els pics corresponents al palmític, l'esteàric i l'oleic.

Insaponificable

«Determinació de l'insaponificable», segons norma UNE 30.305 de substàncies greixoses. (6)

Esterols

«Determinació d'àcids grassos per cromatografia gasosa», segons norma UNE 55.019-73. (6) Ha estat utilitzada una columna de 3% SE-30 superoport 100/120, en les condicions de treball descrites per M. C. Segalés. (9) La composició dels esterols ha estat deduïda per mitjà de patrons interns.

Àcid clorogènic

«Determinació de l'àcid clorogènic per espectrofotometria», segons els mètodes d'anàlisi de l'AOAC. (1)

4. RESULTATS

Els resultats obtinguts referent a l'evolució de matèria seca, greix (sobre m.s.) i àcid clorogènic (sobre m.s.), en el desenvolupament del fruit es poden veure a la Taula I. A partir de la quarta mostra hom pogue separar la llavor de la beina, i els valors analítics són donats per separat.

A la Taula II hom dona l'evolució de la composició de la fracció greixosa saponificable.

A la Taula III hom dona el percentatge d'insaponificable i el contingut d'esterols a les mostres referenciades; tan sols es van poder analitzar tres mostres, a causa del petit contingut de greix, i només fou possible de determinar-ne els esterols a la beina en el verol, i a la llavor i a la beina en l'emmagatzematge.

5. DISCUSSIÓ I CONCLUSIONS

De l'estudi dels resultats obtinguts sobre matèria seca (Taula 1 i Fig. 1), es dedueix que des del moment de l'aparició del fruit fins al verol, hi ha una disminució de la matèria seca, probablement lligada a la construcció del teixit de la mateixa garrofa.

Entre el verol i la maduració, hi ha un creixement significatiu de la matèria seca, fins a arribar a valors habituals de producte acabat. El valor de la matèria seca apareix com un indicador analític clar de maduració; aquest fet ja ha estat recollit, molt recentment, a la Norma ISO 7907. (5)

Davies (4) va fer l'estudi de la humitat de les garrofes, des de l'aparició fins a la maduració, barrejant la llavor i la beina; l'evolució que té la matèria seca en els seus resultats és similar a la que hem trobat.

La diferenciació entre beina i llavor es pot començar a fer a partir dels 100 dies de l'aparició del fruit; hom pot veure que, dels 5 punts al llarg de l'evolució en què s'ha separat la llavor i la beina, sempre la beina té menys matèria seca que la llavor. Aquests resultats estan d'acord amb els que va trobar Vardar (10) en la humitat de tres varietats de garrofes recollides en la maduració, en les quals va analitzar la llavor i la beina per separat. Una possible explicació d'aquest fet és el molt més alt contingut de sucres en la beina, que augmenta la capacitat de retenció d'aigua.

A la Taula 1 i a la Fig. 2 hi ha expressats els resultats referents al contingut de greix sobre matèria seca. L'evolució del contingut en àcids grassos s'incrementa des de l'aparició del fruit fins el verol, i després es redueix significativament en la maduració. En el moment que es pot separar la llavor i la beina, hom comprova que la disminució del contingut de greix a la llavor té lloc en una fase posterior, en la post-maduració. Aquesta etapa de disminució del contingut de greix pot explicar-se per la utilització d'aquest en reaccions biosintètiques involucrades en la maduració. És evident que el contingut de greix és un indicatiu (igual que la matèria seca, però de diferent signe) dels canvis bioquímics que sofreix el fruit del garrofer (*Ceratonia siliqua*) del verol a la maduració.

Les dades de l'evolució bioquímica del greix durant l'emmagatzematge, mostren un augment del contingut de greix tant en la llavor com en la beina. Aquest fet no ha estat descrit per cap autor, però no és una novetat de dir que, durant l'emmagatzematge, algunes organitzacions vegetals poden incrementar el contingut de greixos, a causa de la presència de tot el grup enzimàtic involucrat; un fenomen similar va trovar Mondy (8) en patates de la varietat Pontiac.

El perfil global de l'evolució del contingut en greix que ha estat obtingut està d'acord amb l'estudi de Davies, (4) que va seguir l'evolució de dues varietats de garrofes durant la maduració. Vardar (10) amb el seu estudi separant llavors i beina, confirma les dades trobades; hi ha molt més greix en la llavor que en la beina, sobretot a partir de la maduració.

Dins l'estudi dels greixos ha estat duta a terme l'anàlisi del contingut d'àcids grassos, valors que es troben expressats a la Taula 2. Hom ha estudiat l'evolució de cada àcid individualment durant el creixement del fruit. S'observa que el làuric, el miristic i el linolènic tenen una disminució en el contingut al llarg del temps. El lino-leic, el palmític, i l'esteàric es mantenen per un igual durant tota l'evolució; i, per últim, el contingut d'oleic s'incrementa.

Si estudiem les diferències relatives d'àcids grassos, entre beina i llavor es troben diferències significatives en palmític, esteàric i oleic (vegeu Fig. 3). Cal destacar la situació relativa oposada entre beina i llavor en els àcids esteàric i oleic, tenint en compte que la diferència amb ells és el doble enllaç insaturat, pot suposar un equilibri específic saturació/insaturació per els àcids grassos C₁₈ entre beina i llavor.

A la Taula 3 hi ha reflectits els valors de l'insaponificable i esterols; en aquest cas la manca de dades impedeix de donar-hi una interpretació evolutiva. Cal remarcar, però, l'absència (en els límits de detecció possibles) de colesterol i brassicasterol; el valor màxim d'insaponificable és en el verol, i la diferència és significativa en l'emmagatzematge final entre llavor i beina en tots els components estudiats.

Les dades d'evolució de l'àcid clorogènic expressades a la Taula 1 i a la Fig. 4, ens mostren una disminució total sobre el seu contingut, des de l'aparició del fruit fins a la postmaduració, mentre que es manté constant en l'emmagatzematge. Aquesta evolució de l'àcid clorogènic, estudiada aquí per primera vegada, és coherent amb la bioquímica de la maduració dels fruits, en els quals l'àcid clorogènic és un compost d'estructura polifenòlica que tendeix a desaparèixer durant la maduració.

Mostra	Situació	Dies	Fracció estudiada	% Matèria seca	% Greix (M.S.)	% Ac. Clorogènic (M.S.)
1	Inici fruit	0	Fruit sencer	57,25	0,8156	0,00822
2		53	Fruit sencer	41,33	0,8714	0,00701
3		93	Fruit sencer	22,15	0,8863	0,00579
4	Verol	154	Llavor	38,06	1,3641	0,00297
			Beina	26,88	1,2663	0,00397
5	Maduració	185	Llavor	82,82	1,2734	0,00225
			Beina	81,78	0,5083	0,00253
6	Recol·lecció	216	Llavor	84,68	1,4335	0,00234
			Beina	79,76	0,5653	0,00237
7	Postmaduració	246	Llavor	84,87	0,6467	0,00154
			Beina	82,73	0,4295	0,00180
8	Emmagatzematge	484	Llavor	91,84	1,2236	0,00272
			Beina	89,36	0,5946	0,00201

Taula 1. Evolució de matèria seca, greix (m.s.) i àcid clorogènic (m.s.) en el desenvolupament del fruit de la *Ceratonía siliqua* (garrofer).

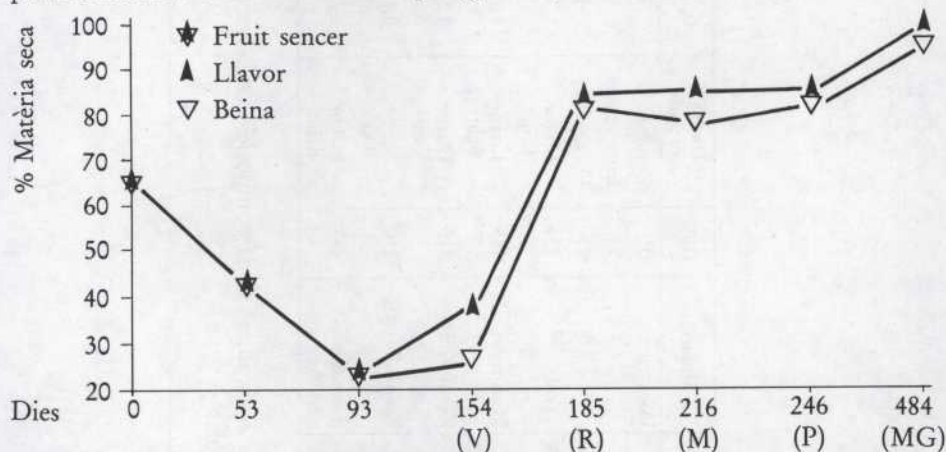


Figura 1. Evolució de la matèria seca de la beina i llavor de la *Ceratonía Siliqua* (garrofer) al llarg del temps de maduració. (V) verol; (M) maduració; (R) recol·lecció; (P) postmaduració; (MG) emmagatzematge.

Mostra	Situació	Dies	Fracció estudiada	% Làuric	% Mirisic	% Palmític	% Esteàric	% Oleic	% Linoleic	% Linolènic
1	Inici fruit	0	Fruit sencer	7,25	4,04	19,85	6,65	13,23	22,47	21,23
2		53	Fruit sencer	5,09	1,86	21,65	4,94	12,56	30,57	19,55
3		93	Fruit sencer	1,71	0,53	18,49	2,63	8,77	45,37	17,44
4	Verol	154	Llavor Beina	0,33 0,36	0,26 0,47	15,70 17,94	2,65 2,57	28,37 39,76	48,57 26,38	1,73 9,76
5	Maduració	185	Llavor Beina	1,19 0,64	0,54 0,69	13,53 12,24	2,42 2,17	28,29 54,73	51,00 18,03	1,13 4,85
6	Recol·lecció	216	Llavor Beina	1,30 0,21	0,50 0,39	27,21 11,86	5,48 2,12	35,48 52,16	8,60 22,07	1,33 3,77
7	Postmaduració	246	Llavor Beina	0,81 0,79	0,61 0,52	23,28 11,66	6,59 2,58	38,95 40,06	21,13 43,16	1,70 no
8	Emmagatzematge	484	Llavor Beina	0,73 2,42	0,41 0,97	12,96 14,24	2,92 2,08	30,62 47,84	48,80 19,84	1,39 2,76

Taula 2. Evolució de la composició de la fracció greixosa saponificable, en el desenvolupament del fruit de la *Ceratonia Siliqua* (garrofer)

MOSTRA	4	8	
SITUACIÓ	Verol	Emmagatzematge	
Dies	154	484	
Fracció estudiada	Beina	Llavor	Beina
% Insaponificable	9,742	4,868	7,538
% Colesterol	no det.	no det.	no det.
% Brassicasterol	no det.	no det.	no det.
% Campesterol	0,27	3,19	0,38
% Estigmasterol	4,43	12,06	4,93
% β -Sitosterol	79,98	84,75	88,37
α -5-Avenasterol			
% α -7-Estigmasterol	15,81	no det.	6,32
α -7-Avenasterol			

Taula 3. Contingut d'insaponificable i d'esterols en diferents punts del desenvolupament del fruit de la *Ceratonia siliqua* (garrofer).

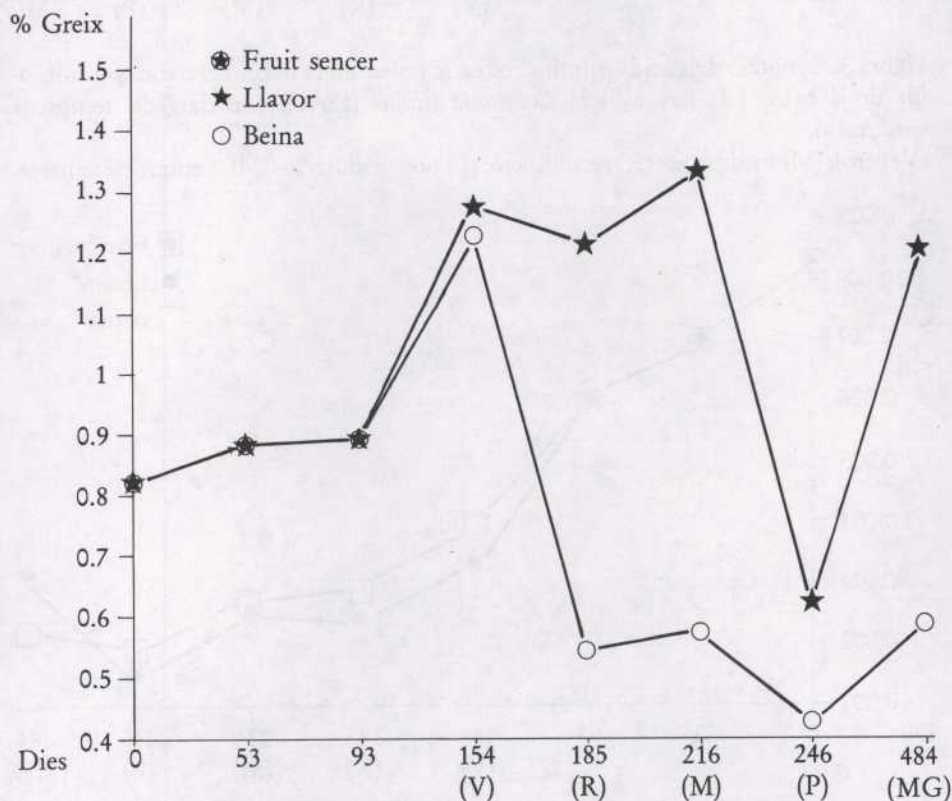


Figura 2. Evolució del greix (m.s.) de la beina i la llavor del fruit de la *Ceratonia Siliqua* (garrofer) al llarg del temps de maduració. (V) verol; (M) maduració; (R) recollida; (P) postmaduració; (MG) emmagatzematge.

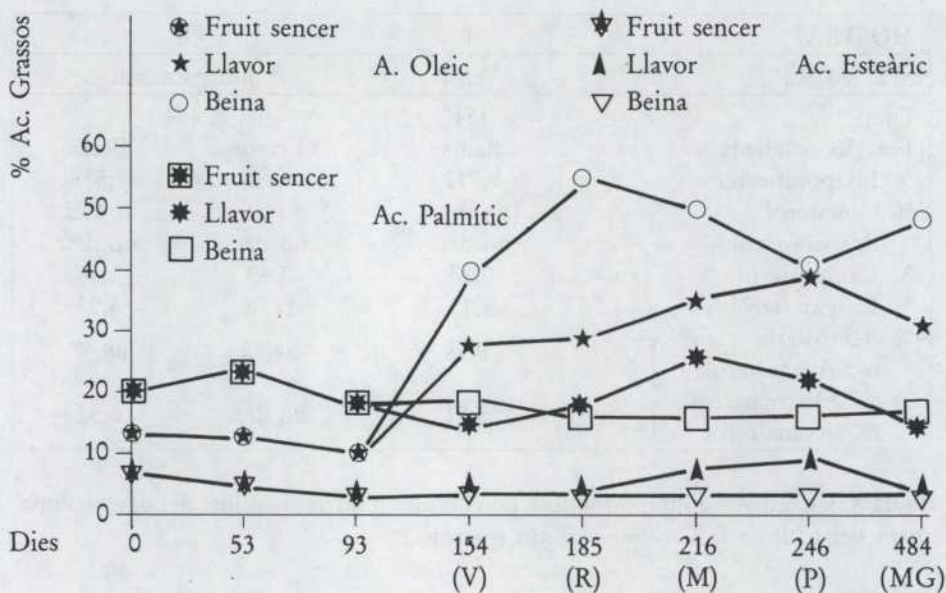


Figura 3. Evolució dels àcids palmític, estèàric i oleic en la fracció greixosa saponificable de la beina i la llavor de la *Ceratonia siliqua* (garrofer) al llarg del temps de maduració.

(V) verol; (M) maduració; (R) recol·lecció; (P) postmaduració; (MG) emmagatzematge.

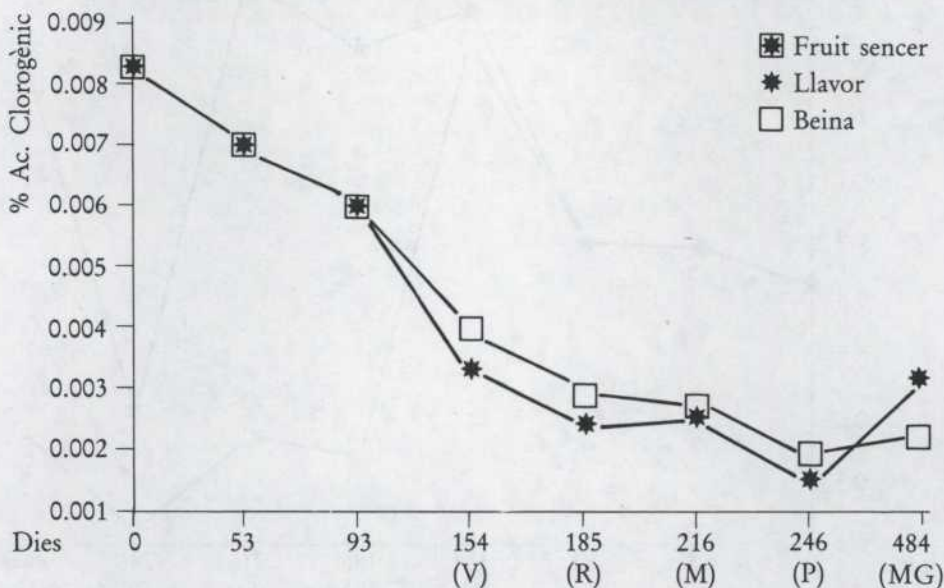


Figura 4. Evolució de l'àcid clorogènic de la beina i la llavor del fruit de la *Ceratonia siliqua* (garrofer) al llarg del temps de la maduració.

(V) verol; (M) maduració; (R) recol·lecció; (P) postmaduració; (MG) emmagatzematge.

AGRAÏMENTS

Al Sr. Enric Bartra Sebastián per la seva col·laboració en el subministrament de les mostres.

BIBLIOGRAFIA

1. A.O.A.C. (1970). *Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. William Horwitz Editor, 8^a Edition.
2. CAJA, G.; ALBARELL, E. i CASANOVA, R. (1987). *Composició química en principis immediats de la pulpa de varietats espanyoles de «garrofa»*. Comunicació «Congreso sobre el algarrobo». València (set. - oct. 1987).
3. CALIXTO, F.S. i CAÑELLAS J. (1982). *Components of nutritional interest in carob pods Ceratonia siliqua*. «J. Sci. Food. Agric.» Vol. 33, 1319-1323.
4. DAVIES W.N.L., ORPHANOS, P.L., i PAPAConstantinou, J. (1971). *Chemical composition of developing carob pods*. Agricultural Research Institut, Nicosia, «J. Sci. Food. Agric.» Vol. 22 Feb.
5. INTERNATIONAL STANDARD ISO. (1987). *Carob Specification, International Organization for Standardization ISO: 7907*, 4 pp.
6. MINISTERIO DE SANIDAD Y CONSUMO. (1985). *Análisis de alimentos. Métodos oficiales y recomendados por el Centro de Investigación y Control de Calidad*. Madrid.
7. MITRAKOS, K., and LAMBARI, M. (1980). *Phenolic compound changes during the ripening of carob beans*. Institute of General Botany, University of Athens. «Portug. Acta Biol.» (A) XVI (1-4) 217-220.
8. MONDY, N.I., MATTICK, L.R. i OWENS E. (1963). *Food storage effects. The effect of storage on the total lipides and the fatty acid composition of potatoes*. «J. Agr. Food Chem.» 11, 328-329.
9. SEGALÉS, M. C. (1988). *Variació de la composició dels greixos de la fracció insaponificable i de l'àcid clorogènic, durant la maduració de les garrofes. (Ceratonia siliqua)*. Treball final de carrera. Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Agrícola. Barcelona.
10. VARDAR, Y., SECREN, O. i AHSEND, M. (1972). *Preliminary results on the chemical composition of the Turkish carob beans*. Botany Departement, Ege University, Turkey. «Qual. Plant. Mates.» XXI 4, 367-369.