

CAPITOLO 4

STATO DELL'ARTE

4.1 Caratteri generali della fisiologia post-raccolta dei prodotti ortofrutticoli confezionati

Dal momento della raccolta e per un intervallo di tempo variabile a seconda del prodotto e delle condizioni di conservazione, i prodotti vegetali mantengono il loro metabolismo, associando ai fenomeni di catabolismo (fondamentalmente respirazione), un anabolismo pronunciato che può indurre alla sintesi di composti tanto gradevoli che sgradevoli al consumatore.

La parte edule, successivamente al distacco dalla pianta madre, mantiene la prerogativa di sistema biologico vivente caratterizzato da processi di respirazione e traspirazione che comportano la perdita di acqua, substrati (sostanza secca), con produzione di calore, a fronte di prelievo di ossigeno dall'ambiente esterno e rilascio di anidride carbonica.

La differenza sostanziale, rispetto alla condizione pre-raccolta, è la mancanza del supporto trofico dato dai contenuti linfatici, che è parzialmente sopperito dalle riserve e dal contenuto idrico del frutto.

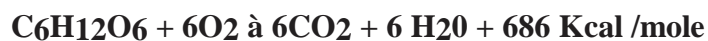
Quindi, la perdita dei substrati respirati e dell'umidità sono, assieme ai microrganismi patogeni e alla perdita di consistenza (*softening*), i principali parametri del decadimento qualitativo. Nel caso specifico dei prodotti di IV gamma la shelf life è molto limitata e variabile dai 5 ai 14 giorni e la principale motivazione risiede in una delle fasi salienti del condizionamento: il taglio.

Tale operazione influenza notevolmente tutto il biochimismo del tessuto, infatti, il prodotto tagliato presenta un'ampia superficie di

contatto con l'ambiente esterno e da ciò deriva il subentrare di attacchi microbici, la disidratazione e altri processi degradativi enzimatici e chimici (ossidativi).

4.2 La respirazione

La respirazione è un processo biochimico che comprende fenomeni del catabolismo di composti organici quali zuccheri, acidi organici, amminoacidi e acidi grassi. Tali sostanze vanno incontro, negli alimenti, ad una degradazione che porta alla sintesi di specie a più basso peso molecolare e alla produzione di energia (ATP o calore) attraverso reazioni enzimatiche di ossido-riduzione.



La respirazione può avvenire in presenza o meno di ossigeno: quella aerobia comprende dei passaggi intermedi che, rilasciando energia, prevedono l'ossidazione a CO_2 di composti organici e la riduzione dell' O_2 a H_2O .

In assenza di ossigeno atmosferico si verificano fenomeni di respirazione anaerobia (fermentazione). Qualora l'alimento sia conservato in tali condizioni saranno prodotti una minore quantità di energia e di CO_2 , e sintetizzati metaboliti come acido lattico, acetaldeide ed etanolo dalla degradazione dell'acido piruvico con comparsa di *off-flavours*.

Il calore di respirazione ed il tasso di respirazione sono due grandezze che possono svolgere un ruolo determinante nel definire la shelf-life di un alimento conservato. Il calore di respirazione è l'energia liberata da parte dei mitocondri che trasferiscono gli elettroni prima ad una flavoproteina, poi ad una ossidasi terminale ed infine all'ossigeno. Toledo *et al.* (1969) hanno misurato il calore di respirazione di prodotti conservati in aria e in atmosfera modificata, ottenendo che, in

presenza di bassi livelli di O₂ ed elevati livelli di CO₂, il calore di respirazione si riduceva del 30% rispetto al valore misurato in aria.

<u>Tasso di Respirazione</u>	<u>Ritmo di Resp.</u> mg CO ₂ /kg/h	<u>PRODOTTO</u>
Basso	5 - 10 mg	Barbabietola da zucchero, aglio, cipolla, anguria, limone.
Moderato	10 - 20 mg	Cavolo, carota, cetriolo, mango, tomato.
Elevato	20 - 40 mg	Avocado, cavolfiore, lattuga, fragola.
Molto elevato	40 - 60 mg	Carciofo, broccoli, spinacio, prezzemolo, mais dolce.

Il tasso respiratorio è un indice delle reazioni cataboliche che avvengono nei prodotti durante la conservazione e può essere considerato come un indicatore della perdita di qualità. Questo viene valutato misurando gli scambi gassosi (assorbimento di O₂ o produzione di CO₂) in un sistema chiuso o aperto e si esprime come ml/Kg h.

È stato dimostrato (*Haard, 1985*) che tale parametro decresce al procedere dei fenomeni maturativi ed aumenta con l'innalzamento della temperatura di conservazione.

4.3 La traspirazione

La consistenza di un prodotto ortofrutticolo dipende dalla coesione e dal turgore cellulare. La coesione cellulare diminuisce quando il frutto matura e giunge al ripenio per la dissoluzione della lamella mediana (pectine, emicellulosa e cellulosa). Il turgore cellulare dipende dalla concentrazione delle sostanze osmoticamente attive, dalla permeabilità del protoplasma e dalla durezza ed elasticità cellulare. La variazione di consistenza è da attribuire alla perdita di acqua dalla cellula per traspirazione, ovvero sotto forma di vapore dalla superficie del prodotto.

Se sono note le caratteristiche della cellula e dell'ambiente, è possibile prevedere in che direzione si sposterà l'acqua. Il potenziale d'acqua o idrico (Ψ) potrà essere utilizzato per tale scopo. L'acqua si muove tra due punti se c'è una differenza di potenziale e tende sempre a muoversi dai punti a potenziale più alto a quelli a potenziale più basso.

Ogni cellula ha un certo Ψ che può essere misurato sperimentalmente. È stato stabilito per convenzione di prendere come $\Psi=0$ quello dell'acqua distillata ad 1 atm.

Se aumenta la pressione l'acqua distillata ha un $\Psi>0$ altrimenti sarà $\Psi<0$.

Se il Ψ dell'acqua della cellula è più negativo di quello esterno la cellula assorbe acqua dall'ambiente e viceversa.

Il Ψ in una cellula è determinato da due fattori:

1. Concentrazione di soluti nel vacuolo;
2. Le proprietà meccaniche della parete.

La presenza di soluti rende negativo il potenziale dell'acqua del vacuolo. Invece la pressione di turgore della parete (che è una pressione meccanica) tende a dare all'acqua nella cellula un potenziale positivo.

Il Ψ d'acqua complessivo sarà:

$$\Psi_{\text{totale}} = \Psi_{\text{osmotico}} + \Psi_{\text{turgore}}$$

$\Psi_{\text{osmotico}} \rightarrow$ sempre negativo ; $\Psi_{\text{turgore}} \rightarrow$ sempre positivo.

Si utilizzano due riferimenti su piante normali e piante stressate:

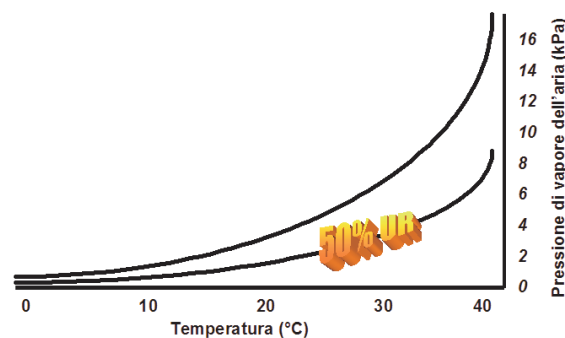
- Piante normali: $\Psi_{\text{totale}} = -0.97$ Mpa ; $\Psi_{\text{osmotico}} = -1.48$ Mpa;
 $\Psi_{\text{turgore}} = 0.51$ Mpa.
- Piante stressate: $\Psi_{\text{totale}} = -1.42$ Mpa ; $\Psi_{\text{osmotico}} = -1.77$ Mpa;
 $\Psi_{\text{turgore}} = 0.35$ Mpa.

La perdita di acqua è fortemente legata alle caratteristiche dell'ambiente. Se l'atmosfera è satura di acqua (100% di umidità relativa, potenziale idrico pari a 0) non si avrà traspirazione, poi mano a mano che diminuisce l'umidità relativa UR il potenziale idrico diventa via via più negativo, e il flusso traspiratorio aumenta. In tali condizioni la pianta riverserà l'acqua nell'ambiente fino a quando non mette in azione i meccanismi di difesa di chiusura stomatica che non esistono laddove i prodotti sono stati tagliati.

UMIDITA' RELATIVA DELL'ARIA %	POTENZIALE IDRICO DELL'ATMOSFERA MPa
100	0
99	-1.4
95	-7.0
50	-93.0

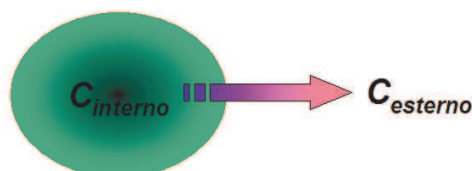
UR=rappporto tra la pressione del vapore acqueo nell'aria e la pressione di saturazione del vapore, possibilmente alla stessa temperatura.

$$UR = (VP/SVP) \times 100$$



L'equazione che descrive l'intensità della perdita di acqua e quindi il flusso di traspirazione è una versione semplificata della legge di Fick sulla diffusione:

$$J = K (C_{\text{interno}} - C_{\text{esterno}})$$



Dove C_i e C_e sono le concentrazioni dell'umidità interna ed esterna.
 Essendo che nella camera sottostomatica si ha una UR del 100%,
 mentre invece nei tessuti è vicino al 100% (97%) si può ritenere che:

$$C_{\text{internal}} = SVT \text{ (100\% di umidità relativa)} ; C_{\text{external}} = VP$$

SVT= pressione di vapore alla saturazione

$$C_{\text{internal}} - C_{\text{external}} = VPD \rightarrow \text{deficit di pressione di vapore}$$

$$J = K \text{ VPD}$$

K è un coefficiente di diffusione è dipende dall'ampiezza e dalla natura della superficie traspirante.

Quindi : $J = (A/C) \times VPD$

Dove A è l'area della superficie e C è una costante che dipende dalle caratteristiche evaporative.

Possiamo dunque scrivere

$$F = \frac{A (C_1 - C_2)}{R}$$

F: flusso di gas attraverso la superficie.

A: area superficiale.

C1 e C2: concentrazioni gassose sulle due facce della superficie.

R: costante dei gas.

I fattori ambientali che incidono dunque sul flusso di traspirazione sono:

- Umidità relativa.
- Temperatura.
- Ventilazione.
- Barriere fisiche.

4.4 L'uso dell'atmosfera modificata nella conservazione delle Cucurbitacee

La fisiologia naturale del frutto e i prodotti metabolici che si formano durante la conservazione cambiano in presenza di una atmosfera

protettiva costituita da gas miscelati tra di loro in differenti proporzioni.

Lo scopo di questa tecnica è quella di prolungare la conservazione della qualità dei prodotti alimentari e quindi estenderne la shelf-life.

L'uso della MAP non va considerato come un mezzo di risanamento o di miglioramento qualitativo di un prodotto alimentare ma, piuttosto come una operazione tecnologica di supporto che solo unitamente ad altri interventi (quali la refrigerazione, il controllo igienico) può raggiungere gli effetti desiderati.

La normale composizione dell'atmosfera è 78% di N₂, il 21% circa di O₂ e per la restante parte abbiamo gas minori tra i quali la CO₂, presente in concentrazione di circa 0.03%.

I fenomeni alterativi, quali ossidazioni, imbrunimento enzimatico, irrancidimento dei grassi e modificazione del colore, sono dovuti, nella maggior parte dei casi alla reazione dei costituenti dell'alimento con l'ossigeno e la quasi totalità dei microrganismi alterativi necessita di O₂ per proliferare.

Il primo obiettivo delle atmosfere protettive, per quanto affermato, risulta essere, quindi, l'eliminazione dell'aria a contatto con l'alimento e la sostituzione di questa atmosfera "ossidante" con una miscela inerte.

L'atmosfera selezionata può alterarsi a seguito di una interazione con i componenti dell'alimento o a causa della trasmissione, attraverso il contenitore, sia dei gas presenti nell'atmosfera protettiva, che diffondono all'esterno, sia dei componenti dell'aria che entrano nella confezione.

Per i prodotti conservati in atmosfera modificata, è possibile dunque ritenere che esiste una sostanziale identità tra la shelf-life dell'alimento e la shelf-life dell'atmosfera inserita nella confezione.

Nell'implementazione di una tecnologia di confezionamento in atmosfera protettiva, è necessario valutare non solo gli effetti sul prodotto ma anche le proprietà dei materiali plastici impiegati per l'imballaggio.

I materiali utilizzati sono sostanze organiche completamente o parzialmente di sintesi formate da composti ad alto peso molecolare (polimeri) uniti per mezzo di legami chimici diversi ma per lo più di natura covalente.

Tra i polimeri di maggiore diffusione abbiamo il PVC (cloruro di polivinile) e il PET (polietilentereftalato).

Il primo presenta una struttura spaziale di tipo casuale ed ha una permeabilità generalmente bassa all'acqua e all'ossigeno, presenta una notevole versatilità, con caratteristiche che variano in funzione della formulazione prescelta, e mostra suscettibilità ad acidi ed alcali.

Il PET, invece, mostra una struttura amorfa o cristallina a seconda delle condizioni di lavorazione. La permeabilità all'acqua e all'ossigeno è molto bassa, di elevata durezza e rigidità, si mostra inoltre resistente ad idrocarburi, grassi, oli, acidi ed alcali diluiti.

Tra i polimeri saldanti ricordiamo l'EVA (Etilenvinil acetato), con elevato coefficiente di frizione e adesività, e l'EVOH (Etilenvinil alcol), sostanza appartenente alla categoria dei polimeri barriera all'ossigeno. All'aumentare della frazione vinilica, aumenta la permeabilità all'acqua e diminuisce quella all'ossigeno. Il contrario avviene se prevale la frazione etilenica.

I primi studi sono stati mirati ad analizzare il comportamento di frutta e ortaggi, interi o affettati, in presenza di bassi livelli di O₂ (1-5%) e elevati livelli di CO₂ (3-20%).

Kader (1986) ha raccolto informazioni sui limiti di tolleranza che possono variare in funzione del tipo di ortaggio, della cultivar e della temperatura di stoccaggio.

Il melone, ad esempio, richiede un livello minimo di O₂ pari al 5% e tollera al massimo una concentrazione di CO₂ del 5% (*Sabatini et al.*1999).

In presenza di concentrazioni d'ossigeno inferiore all'1-2% nello spazio di testa della confezione, la respirazione aerobia cede il passo a quella anaerobia che evolve verso la glicolisi e la decarbossilazione dell'acido piruvico ad acetaldeide, da cui si sintetizza poi l'etanolo.

I composti volatili che si vengono a formare in condizione di anaerobiosi, rendono i prodotti non accettabili a causa dell'intenso sviluppo di off-flavours (Kader,1985; Kader, 1989).

4.4.1 Effetti sulle caratteristiche di texture

Le caratteristiche di texture dei prodotti ortofrutticoli dipendono in modo specifico, oltre che dalle proprietà chimico-fisiche dell'alimento, dalle condizioni di conservazione e dalla composizione dell'atmosfera di confezionamento.

Da un punto di vista chimico-fisico le caratteristiche di texture dell'alimento sono da mettere in relazione alle pectine e alle sostanze di natura polisaccaridica che abbondano nella parete primaria e nella lamella mediana delle cellule vegetali.

I consumatori richiedono che le caratteristiche di "turgidità", di "croccantezza" e di "succosità" dei prodotti vegetali freschi siano preservati il più a lungo possibile ed in relazione a tale esigenza sono state sviluppate delle tecnologie volte a prolungare la shelf-life degli ortofrutticoli.

La maggior parte dei fenomeni degradativi che interessano la texture, durante la conservazione, sono da mettere in relazione con le scissioni, per β -eliminazione, dei polimeri di pectine.

Jacxsens (2001) e Jarvis (1984) hanno condotto alcuni studi sull'effetto che i trattamenti termici di scottatura e congelamento potevano avere sulle caratteristiche di texture di specie di *Cucurbitaceae* tagliate a cubetti.

Le condizioni di processo, nel caso della scottatura come del congelamento, possono produrre sostanzialmente una dissoluzione, una depolimerizzazione e una destrutturazione delle pectine presenti nella parete cellulare. Il risultato è la perdita di solidità e di "firmness" del campione.

Accanto a tali studi sono stati effettuati esperimenti volti ad indicare la validità di metodi quali la tecnologia di confezionamento in atmosfera protettiva. La MAP presenta, in tal senso, interessanti risultati consentendo, infatti, di prolungare la conservazione di prodotti ortofrutticoli freschi e/o trattati. Occorre sempre però individuare la concentrazione ottimale, visto che il superamento dei limiti di tollerabilità comporta una accelerazione del processo di rammollimento dei tessuti.

Le *Cucurbitaceae* tendono, a pochi giorni dalla preparazione, a perdere le caratteristiche di qualità a causa dell'alto tasso di respirazione e dello sviluppo microbico. I fenomeni degradativi quali la perdita di solidità, lo sviluppo di off-flavours e la formazione di sostanze vischiose sono dovute alle lesioni che subiscono durante l'affettatura (Souza Filho *et al.* 1999) attraverso le quali, le pectine precipitano come piccoli polimeri perdendo le associazioni interpolimeriche.

Da tali esperienze è stato rilevato che la durezza dei campioni aumenta lentamente, per tutte le atmosfere analizzate, fino al quarto giorno di conservazione, indi continua ad aumentare o si stabilizza circa all'ottavo giorno. Dopo tale periodo, a causa di fenomeni biochimici e all'azione microbica, la turgidità comincia a ridursi.

Barret *et al.* 2000 e Deshene *et al.* 1991 hanno analizzato le caratteristiche di texture di alcuni prodotti conservati in seguito ad una blanda scottatura.

I campioni lavati e tagliati sono stati sottoposti a cottura per tempi e temperature differenti al fine di individuare quale effetto poteva avere la coppia (t, T) sulla qualità del prodotto. Relativamente alla texture è stato dimostrato che il trattamento di scottatura aumenta la turgidità dei tessuti.

Ciò è, presumibilmente, dovuto all'attivazione della pectinesterasi di natura endogena che idrolizzando i gruppi metilici dalla catena delle pectine aumenterebbe la disponibilità di gruppi carbossilici che possono legare il calcio e quindi la durezza del campione.

4.4.2 Effetti sull'aroma

Relativamente all'aroma è stato dimostrato che durante lo stoccaggio, gli zuccheri possono essere convertiti in amidi ed è possibile individuare la sintesi, a seguito dell'induzione dell'etilene, di composti amari quali l'isocumarina.

Burton (1974) ha indicato che, nelle *Cucurbitaceae*, la sintesi dei composti amari e dell'isocumarina può essere prevenuta se l'ortaggio è conservato in condizioni di atmosfera protettiva (basse concentrazioni di O₂) tali da ridurre la sintesi dell'etilene. La produzione di off-flavours si individua se il prodotto viene conservato in presenza di livelli di O₂ inferiori al 10% e di CO₂ superiori al 15%.

In condizioni di anaerobiosi, l'alterazione dell'aroma aumenta a causa delle degradazioni dei composti zuccherini (Mattheis e Fellman, 2000). Gli off-flavours originano sia per l'accumulo di etanolo e acetaldeide nello spazio di testa della confezione, che dalla sintesi di composti, quali ad esempio gli etil-esteri.

4.4.3 Effetti sul colore

Le variazioni di colore risultano fortemente dipendenti, in particolare per quello che riguarda i fenomeni di ingiallimento, dalle condizioni di conservazione in presenza di atmosfera. Lo stoccaggio di prodotti ortofrutticoli in presenza di concentrazioni elevate di CO₂ e/o basse di O₂ può portare, infatti, ad una riduzione della perdita di clorofilla ed ad un limitato accumulo di pigmenti quali antocianine, xantofille e carotenoidi.

Le operazioni di taglio e pelatura dell'ortaggio determinano lesioni superficiali a carico delle strutture cellulari con il risultato che vengono liberati i composti fenolici e la polifenolossidasi (POD); l'esito di tale fenomeno sono le reazioni di imbrunimento che occorrono in presenza di ossigeno.

Baardseth *et al.* (1988) hanno valutato come varia il colore degli ortaggi crudi tagliati a fette, quando vengono conservati in presenza di atmosfere protettive. Gli ortaggi venivano trattati preventivamente con una miscela antiossidante avente composizione pari allo 0.5% di L-cisteina e 2% di acido citrico.

La cisteina (amminoacido solforato) reagendo con i polifenoli e i chinoni inibisce la formazione di composti volatili, mentre l'acido citrico (acido tricarbossilico), quale agente acidulante e chelante, riducendo il pH e legando i metalli inattiva gli enzimi responsabili dell'imbrunimento.

I risultati ottenuti da questi esperimenti hanno dimostrato come fosse indifferente la scelta dell'atmosfera di confezionamento se erano effettuati trattamenti di anti-imbrunimento sul prodotto: non era possibile infatti indicare differenze significative tra i campioni per quanto riguarda la differenza di colore.

All'aumentare della concentrazione di CO₂, sulla superficie degli ortaggi si creava un essudato che avrebbe potenzialmente favorito lo sviluppo microbico.

4.4.4 Effetti sulle proprietà nutrizionali

La tecnologia di confezionamento in atmosfera protettiva è in grado di determinare variazioni a carico delle proprietà nutrizionali dei prodotti alimentari. Lo sviluppo di condizioni di anaerobiosi nella confezione accelera, invece, i fenomeni di degradazione che avvengono a spese dei componenti nutritivi quali vitamine, acidi grassi essenziali, le proteine, ecc.

Portela *et al.* (1998) ha dimostrato che le perdite di acido ascorbico diminuiscono qualora la maggior parte degli ortofrutticoli sia conservata in presenza di basse concentrazioni di O₂ e a basse temperature.

Nella carota e nel melone, la perdita di β carotene si riduce in presenza di bassi livelli della pressione parziale dell'ossigeno ed aumenta, invece, all'incrementare della CO₂ (Weichmann, 1986).