Ruolo dell'acqua nel decadimento della qualità degli alimenti

Laura Piazza*

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche, Università di Milano
Via Celoria 2, 20133 Milano*

Società Italiana di Scienze e Tecnologie Alimentari

Riassunto

L'impatto dell'acqua sulla termodinamica e sulla fisica dell'alimento, e quindi sulla sua qualità, è maggiore di ogni altro componente chimico. Applicando principi fondamentali di cinetica chimica, le velocità delle reazioni responsabili del decadimento della qualità possono essere espresse in funzione della composizione e di fattori esterni al prodotto: l'attività dell'acqua o il contenuto in umidità sono stati ampiamente utilizzati per determinare il ruolo dell'acqua nelle reazioni cinetiche di degradazione. Scuole più recenti attribuiscono al concetto di attività dell'acqua alcune limitazioni: il ruolo dell'acqua negli alimenti è discusso in relazione allo stato di non-equilibrio dei prodotti alimentari amorfi nella stabilità degli attributi di qualità. Secondo questo approccio la dinamica dei cambiamenti è descritta in termini cinetici e può essere efficacemente predetta dalla temperatura di transizione vetrosa, più che dall'attività dell'acqua. La transizione vetrosa, transizione di secondo ordine da uno stato vetroso allo stato gommoso dei materiali amorfi, è innanzitutto influenzata dall'acqua quale plasticizzante del sistema che quindi, insieme alla temperatura, determina lo stato fisico delle fasi di sistemi multifase quali sono gli alimenti. Il tema del ruolo dell'acqua nel decadimento della qualità degli alimenti verrà presentato in questo lavoro secondo i principi della scienza dei materiali alimentari.

Parole chiave: acqua, qualità degli alimenti, scienza dei polimeri e dei materiali alimentari.

Summary

THE ROLE OF WATER IN FOOD QUALITY DECAY

The impact of water on food thermodynamics and physics, and therefore on its quality, is more important than any other food chemical component. When fundamentals of chemical kinetics apply, the rates of the reactions that are responsible of food quality decay can be described as a function of food composition and of other external elements interacting with foods. Among them, water activity and water content have been widely used to determine the role of water in the kinetic reactions of deterioration. Recently, researchers have found limitations in using the water activity parameter. According to them, the role of water in foods can be better described by evaluating the role in the stability of the quality attributes of the non-equilibrium states of amorphous food products. Following this approach, the dynamics of the changes are described in kinetics terms and can be efficiently better predicted by the glass transition temperature more than by the water activity. The glass transition, which is a second order transition in amorphous materials from the glassy to the rubbery state, is primarily dependent on water which is a plasticizer and is responsible for the physical state of multiphase systems (as foods are) together with the temperature. The subject of the role of water in the decay of food quality will be presented in this paper according to the principles of food material science.

Key-words: water, food quality, food polymer and material science.

* Autore corrispondente: tel. +39 02 50316635; fax: +39 02 50316632. Indirizzo e-mail: laura.piazza@unimi.it

1. La complessità chimica dell'acqua negli alimenti

La concentrazione dell'acqua nelle matrici alimentari è molto variabile, da frazioni percentuali fino a più dell'98%. L'acqua, costitutiva o aggiunta nel corso del processo produttivo, svolge negli alimenti un ruolo funzionale importante per le caratteristiche e le proprietà dell'alimento: non è un diluente inerte ma è solvente, veicolo, reagente, lubrificante ed agente strutturante e ne influenza sicurezza, stabilità, qualità e proprietà fisiche.

Data la complessità della chimica dell'acqua, l'impatto sulla termodinamica e sulla fisica dell'alimento, e quindi sulla sua qualità, è maggiore di ogni altro componente chimico (Le Meste et al., 2006).

Lo stato dell'acqua nelle matrici alimentari è il risultato della struttura della molecola d'acqua e delle sue interazioni con gli altri costituenti. La configurazione spaziale della molecola d'acqua è ben nota: è stata proposta da Bjerum nel 1951 ed è rappresentata come un tetraedro regolare, con un diametro di Van der Waals pari a 0.282 nm. Le cariche parziali allocate negli angoli del tetraedro portano la molecola ad interagire con le molecole d'acqua circostanti. L'acqua liquida viene descritta come un reticolo transiente di aggregati di molecole d'acqua, nel quale ogni singola molecola è in un ambiente che si rinnova dinamicamente: ogni molecola può partecipare a quattro legami idrogeno con altre molecole d'acqua, coinvolgendo in due legami i suoi atomi di idrogeno e nei rimanenti due gli elettroni dell'atomo di ossigeno. In particolare l'acqua liquida viene descritta come "gel transiente localmente strutturato", quindi come un reticolo connettivo con una vita di legame estremamente corta (dell'ordine di picosecondi). I legami idrogeno possono essere stirati, piegati e soprattutto si possono formare e disfare con estrema facilità a causa di continui processi di protonazione e deprotonazione.

I legami idrogeno e gli effetti idrofobici sono particolarmente rilevanti per le interazioni dell'acqua con gli altri componenti dell'alimento. Entrambe le tipologie di interazione riguardano, in ultima analisi, la struttura del reticolo di legami idrogeno dell'acqua organizzati attorno ai gruppi dissolti. In presenza di soluti, la modificazione della struttura e della dinamica del-

l'acqua è determinata dalla natura del soluto e dalla sua geometria. I legami idrogeno sono legami mediati dall'idrogeno fra due atomi elettronegativi. In soluzione acquosa si crea una competizione fra le tendenze dell'acqua ad essere coinvolta nei legami idrogeno o nei legami sia con altre molecole d'acqua che con atomi elettronegativi dei soluti disciolti. I soluti idrofili (o gruppi idrofili su una macromolecola) sono propensi ad essere solubili in acqua, cioè a respingersi l'un l'altro ed essere in contatto con l'acqua: le molecole in soluzione perturbano l'ordine locale delle molecole d'acqua in quanto la maggior parte delle molecole idrofiliche ha un effetto di disordine, mentre le molecole idrofobiche tendono ad aumentare il grado di ordine delle molecole d'acqua circostanti.

L'effetto degli ioni sulla struttura dell'acqua ha un'importante propagazione: nelle soluzioni saline concentrate, ad esempio, gli ioni inducono una modificazione della struttura tetraedrica dell'acqua equivalente all'applicazione di un'alta pressione ("structure-breaking effect"). Inoltre l'influenza degli ioni sui legami idrogeno intermolecolari del lattice solvente e sulla velocità di scambio delle molecole d'acqua fra la sfera di solvatazione degli ioni e la restante acqua può influenzare la viscosità della soluzione.

Gli effetti sull'acqua sono di solito più evidenti per gli anioni che per i cationi e dipendono dalla dimensione e dalla carica dello ione. Le interazioni dipolo-dipolo, come le interazioni fra acqua e gruppi polari o molecole non cariche (zuccheri, polioli) non sono così forti come le interazioni ione-dipolo. Tuttavia anch'esse influenzano la struttura e le proprietà dinamiche delle molecole d'acqua.

La solvatazione ionica è un importante fattore nel determinare le proprietà di solubilizzazione, la conformazione, la reattività di numerosi biopolimeri. Nelle soluzioni acquose l'influenza degli ioni sulla solubilità degli altri soluti è espressa dai loro effetti "salting-in" e "salting-out". Gli ioni influenzano il parametro di interazione di Flory-Huggins (χ) che è la misura della qualità del solvente per un dato soluto: $\chi < 0.5$ per un buon solvente, $\chi > 0.5$ per un solvente di scarsa qualità, $\chi = 0.5$ per un solvente "theta", in assenza cioè di specifiche interazioni solvente-soluto. Dato che i soluti influenzano l'organizzazione delle molecole d'acqua nelle soluzioni acquose, l'acqua ha effetto sulla

conformazione e organizzazione molecolare dei soluti o dei biopolimeri. Negli alimenti, quindi, la maggior parte delle interazioni fra gruppi o molecole è mediata dall'acqua: ad esempio riducendo il contenuto d'acqua mediante essiccaimento o cambiando la natura del solvente, si possono avere modificazioni delle conformazioni molecolari e della velocità delle fluttuazioni di conformazione dei biopolimeri.

2. Attività dell'acqua e reazioni di decadimento della qualità negli alimenti

Gli alimenti sono sistemi multifase a livello micro, meso o macroscopico. I sistemi multifase sono sistemi dinamici nei quali le singole fase o i singoli componenti perdono o acquistano umidità verso o dal loro intorno per raggiungere un equilibrio termodinamico con i costituenti delle singole fasi o con l'ambiente. La migrazione di acqua nei sistemi multifase è influenzata dall'equilibrio di attività dell'acqua (fattore termodinamico) e da fattori che regolano la velocità dei fenomeni diffusivi (dinamica del trasporto di materia). Negli anni '70, Karel e la sua scuola hanno inquadrato in forma organica le relazioni fra le proprietà, le condizioni ed i principi teorici che governano la sicurezza e l'efficacia delle tecnologie di conservazione degli alimenti nell'ottica dell'ottimizzazione e del mantenimento della qualità (Karel, 1984). Punto focale nel disegno di Karel era la relazione "attività dell'acqua e conservazione degli alimenti" che ha guidato per anni l'attività dei tecnologi alimentari di tutto il mondo.

L'attività dell'acqua, o pressione di vapore relativa dell'acqua in equilibrio con un dato sistema a temperatura costante, è considerato l'indice di disponibilità di acqua in un materiale idratato e, in quanto tale, è considerato un criterio molto utile per modellare e predire il comportamento di prodotti alimentari durante il processo produttivo e lo stoccaggio.

L'attività dell'acqua (a_w) è legata al potenziale chimico dell'acqua ed è definita come la pressione relativa di vapore, cioè come rapporto fra la pressione di vapore dell'acqua nello spazio di testa sopra il campione e la pressione di vapore dell'acqua nello spazio di testa sopra l'acqua alla stessa temperatura.

Il potenziale chimico è la forza motrice per

il trasferimento di energia e di materia a temperatura costante ed è legato esponenzialmente alla attività dell'acqua. Come già discusso, la presenza di soluti induce disordine nella struttura dell'acqua (maggiore entropia), che si traduce in un potenziale chimico inferiore. Se i soluti sono piccoli, la attività dell'acqua è controllata essenzialmente dal numero di molecole di soluto. In presenza di macromolecole o di superfici idrofiliche i bassi valori di potenziale chimico dell'acqua sono attribuiti alle interazioni delle molecole d'acqua con gli elementi strutturati.

La stabilità dei materiali alimentari è influenzata in maniera significativa dalla attività dell'acqua. Le isoterme di adsorbimento dell'acqua indicano la relazione fra l'attività dell'acqua (variabile fra 0 e 1) ed il contenuto in acqua a temperatura costante. Gli studi di modellazione delle proprietà di adsorbimento sono particolarmente importanti nella predizione della shelf-life degli alimenti (Labuza, 1980). Le ben note equazioni di Braunauer-Emmett-Teller (BET) e Guggenheim-Anderson-deBoer (GAB) sono i modelli più utilizzati e consentono il calcolo del monostrato (una volta definita "acqua legata") che si considera rappresentare la quantità di acqua adsorbita sui siti primari per assorbimento. Il monostrato è considerato il contenuto ottimale di acqua per la stabilità di alimenti a umidità bassa o intermedia. L'applicabilità del modello di BET è limitata all'intervallo di attività dell'acqua compreso fra 0,1 e 0,5, quello di GAB è applicabile in intervallo di attività dell'acqua più ampio.

Le relazioni indicate dalle isoterme di adsorbimento descrivono il comportamento del materiale alimentare:

- 1) in relazione alla shelf-life: il monostrato di GAB (m_0) indica massima stabilità per valori di a_w compresi fra 0,2 e 0,3 (dove sono minime le reazioni chimiche che richiedono una fase acquosa); per valori di a_w maggiori della a_w del monostrato la velocità delle reazioni è funzione dell'attività dell'acqua: la velocità aumenta di 2 o 3 volte per ogni aumento di a_w pari a 0,1;
- 2) nei confronti dell'instabilità fisica di matrici solide: per a_w maggiori di 0,5 si osserva la modificazione delle proprietà meccaniche da elasto-plastiche a proprietà fragili-duttili;

per a_w pari circa a 0,3-0,5 si assiste alla perdita di friabilità e croccantezza delle matrici a basso contenuto in umidità;

- 3) nei confronti dell'instabilità fisica delle polveri: per a_w maggiore o uguale a 0,4 si ha "caking" (presa in massa) e "sticking" (aumento di viscosità) delle polveri amorfe;
- 4) per la degradazione chimica e crescita microbica. Per gli IMF (intermediate moisture foods) con a_w compresa fra 0,6 e 0,9 sono state osservate: la massima velocità delle reazioni di degradazione, la potenziale crescita di patogeni, la perdita del valore sensoriale e nutrizionale, l'imbrunimento non enzimatico, l'attività enzimatica (lipasi), l'ossidazione di lipidi, la perdita di nutrienti. La velocità delle reazioni di degradazione in funzione dell'attività dell'acqua è presentata nel noto digramma di Karel. Ad esempio, la reazione di imbrunimento non enzimatico di Maillard (NEB) mostra un picco di velocità ad a_w 0,6-0,7 e poi decresce. Secondo il modello diffusionale che descrive la NEB, a basse a_w la reazione è limitata dalla diffusione, mentre ad a_w maggiori di 0,7 il decremento di velocità è stato giustificato da una diluizione dei reattivi.

Anche la stabilità di sistemi macromolecolari composti, sistemi a due regioni distinte ciascuna a differente contenuto in umidità e differente texture (crosta della pizza e salsa, gelato nel cono, prodotto da forno con ripieno a base di frutta, cioccolatini con ripieno liquido, snack di craker con formaggio), viene descritta in termini di attività dell'acqua: l'acqua si muove da un dominio all'altro date le differenze di a_w fra le due regioni con conseguenze non desiderate: la modificazione del contenuto in umidità porta alla crescita microbica, alla degradazione chimica, a modificazioni della texture, alla modificazione delle caratteristiche organolettiche. La forza motrice della migrazione di acqua in tali sistemi complessi è la differenza di potenziale chimico fra le due fasi. La velocità di questi scambi è controllata dalla diffusività dell'acqua o, eventualmente, dalla presenza di barriere al trasferimento di umidità (Labuza e Hyman, 1998).

A livello molecolare sono state proposte numerose correlazioni fra la struttura chimica dei biopolimeri alimentari ed i parametri dei modelli delle isoterme, come ad esempio il nume-

ro di gruppi polari nelle proteine ed il monostato di GAB. La forma delle isoterme di adsorbimento e desorbimento, tuttavia, è fortemente influenzata dall'effetto plasticizzante dell'acqua, dove il termine plasticizzazione indica un generico incremento della mobilità molecolare. I modelli attuali, quindi, non forniscono informazioni attendibili sulla natura o l'entità delle interazioni solido-acqua dal punto di vista termodinamico.

Il concetto di acqua legata, legato al concetto di attività dell'acqua, ha ricevuto fino agli anni recenti una forte attenzione. Le più moderne vie di indagine, tuttavia, hanno fornito informazioni molto dettagliate sulle interazioni dell'acqua a livello molecolare che hanno portato in disuso il termine "acqua legata". Ad esempio è stato osservato che anche nei prodotti solidi a bassa umidità le molecole d'acqua hanno una libertà di movimento relativamente elevata. Persino nello stato vetroso (basse temperature o in condizioni di umidità ridotta) l'acqua ha un alto grado di mobilità. Anche se l'acqua non è legata risulta impossibile, in pratica, separarla completamente dagli altri componenti della matrice alimentare per disidratazione o trasformazione in ghiaccio. Ciò è dovuto al fatto che essiccamento e congelamento riducono la quantità di acqua plasticizzante e quindi il grado di mobilità molecolare di tutti i componenti del sistema. Il concetto di attività dell'acqua è stato così messo in discussione dal punto di vista teorico a favore di nuovi concetti di mobilità molecolare.

3. Mobilità molecolare e transizione vetrosa

Dalla metà degli anni ottanta è cresciuta l'esigenza di comprendere i meccanismi di decadimento della qualità negli alimenti a livello molecolare, di capire i principi coinvolti nei processi di conservazione e di sviluppare nuovi metodi per controllare il decadimento della qualità negli alimenti. In questa esigenza di nuove conoscenze, il sapere sull'acqua ricopre un ruolo primario. Nel corso di un ventennio si è passati dai concetti di "acqua legata" a nuove relazioni fra le proprietà di struttura/diffusione/termodinamica dell'acqua: l'acqua solvente migra fra le fasi in seguito ad una azione di "osmosi senza membrana", i surfattanti ed i composti

idrofobici sono confinati nelle interfasi e influenzano le proprietà delle interfacce.

È stato riconosciuto che l'acqua ha effetto sulla struttura dei componenti alimentari anche attraverso il suo effetto plasticizzante. Molte operazioni industriali (come ad esempio essiccaimento, liofilizzazione, scongelamento, cottura) portano a prodotti alimentari che sono per la maggior parte amorfi e quindi relativamente instabili. Se questi prodotti sviluppano sufficiente mobilità molecolare attraverso l'idratazione o l'aumento di temperatura, possono aver luogo riorganizzazioni strutturali a lungo raggio (es. cristallizzazione), che possono avere conseguenze deleterie sulla conservabilità dell'alimento.

Nella scienza degli alimenti sono stati quindi introdotti i principi della scienza dei materiali polimerici. I caposcuola sono Slade e Levine (Levine e Slade, 1988; Slade e Levine, 1991) che, applicando i principi della scienza dei materiali polimerici, hanno proposto relazioni di dipendenza della mobilità molecolare dalla temperatura. Slade e Levine guardano alla stabilità degli alimenti secondo questi termini della nuova "Food Polymer Science": la temperatura ed il contenuto in acqua sono le variabili che governano le modificazioni desiderate o non desiderate degli attributi di qualità. Slade Levine enfatizzano le similarità fra le proprietà chimico-fisiche dei biopolimeri alimentari e ed i polimeri sintetici nonché le proprietà di plasticizzante dell'acqua. Lo stato fisico e le proprietà fisico-chimiche dei materiali alimentari determinano il comportamento dei materiali nei processi di trasformazione, nella conservazione, distribuzione e consumo.

I componenti primari degli alimenti, cioè i carboidrati, i lipidi, le proteine e l'acqua sono organizzati in materiali con caratteristiche strutturali e di composizione assai differenti: l'acqua interagisce innanzitutto con i composti idrofili, quali i carboidrati e le proteine oltre che con i lipidi idrofobici; la composizione della frazione di carboidrati negli alimenti varia dagli zuccheri a basso peso molecolare sciolti nell'acqua ai polimeri delle pareti cellulari che possono essere elasticizzati o "ammorbiditi" dall'acqua, ma non possono essere solubili in acqua; la frazione proteica ha una struttura polimerica. Questi materiali possono essere considerati biomateriali compatibili con l'acqua che possono esistere in uno stato molecolare disordinato, lo sta-

to amorfo, tipico della maggior parte di materiali alimentari alla temperatura di consumo.

Secondo i principi della "Food Polymer Science", gli stati amorfi della materia (vetroso o gommoso) sono stati di non-equilibrio con proprietà tempo-dipendenti e l'intervallo di temperatura nel quale avviene il cambiamento di stato da solido vetroso al liquido viscoso o gommoso è fondamentale per la modificazione della stabilità dell'alimento. La maggior parte dei materiali polimerici può essere raffreddata al di sotto della temperatura di fusione senza cristallizzare. Un liquido sottoraffreddato viene trasformato in un vetro solido alla transizione vetrosa. Secondo la teoria del volume libero, la diminuzione del volume specifico con la temperatura nasce dalla diminuzione del volume interstiziale prodotta dai moti browniani di molecole o segmenti di molecole. La T_g è il punto al quale non si osserva più una caduta del volume libero perché i riarrangiamenti molecolari sono stati rallentati dall'abbassamento della temperatura e non possono aver luogo nella scala sperimentale dei tempi di raffreddamento. Un vetro è quindi un materiale solido che una struttura simile a quella di un liquido.

3.1 Effetto plasticizzante dell'acqua

La mobilità molecolare e le proprietà fisico-chimiche cambiano drasticamente nell'intervallo di temperatura della transizione vetrosa. La transizione vetrosa ha le caratteristiche termodinamiche di una transizione di fase del secondo ordine e, nei materiali amorfi, avviene in un intervallo di temperatura, sebbene sia spesso riferita come una temperatura specifica. Nella scienza di materiali polimerici la temperatura di transizione vetrosa, T_g , è riferita come il fattore più importante nel controllare le reazioni cinetiche e stato della matrice alimentare. La mobilità molecolare influenza le proprietà dell'alimento ed il comportamento nei processi di trasformazione e di conservazione e consente il controllo dei cambiamenti desiderati. Il ruolo della mobilità molecolare è tanto maggiore quanto più basso è il contenuto in umidità e quanto più elevata è la concentrazione. La temperatura di transizione vetrosa della matrice (T_g) viene utilizzata come principale indicatore di questa mobilità. Numerosi cambiamenti legati alla mobilità molecolare accompagnano la transizione vetrosa: la transizione vetrosa è un

fenomeno cinetico che dipende dal tipo e dalla concentrazione dei soluti e dalla temperatura. I digrammi di stato descrivono le proprietà fra macrostruttura della matrice alimentare amorfa e la plasticizzazione dell'acqua. I diagrammi di stato sono importanti per capire le proprietà e la stabilità del materiale nei processi e durante la conservazione (Ross, 1995).

L'approccio alla mobilità molecolare:

- 1) enfatizza l'influenza del volume libero e del tempo di rilassamento molecolare della struttura che sono in relazione alla mobilità delle molecole e quindi alla cinetica delle reazioni di decadimento in situazioni dove la mobilità molecolare è il fattore di controllo (diffusione di reagenti o prodotti);
- 2) enfatizza l'effetto dell'acqua come agente plasticizzante dei materiali amorfi. La plasticizzazione dell'acqua può essere osservata dalla depressione della temperatura di transizione vetrosa all'aumentare del contenuto in acqua. La predizione della diminuzione della T_g in seguito alla plasticizzazione dell'acqua è utile nella valutazione degli effetti della composizione degli alimenti sulla T_g poiché le modificazioni legate alla transizione vetrosa influenzano la shelf-life e la qualità. La equazione di Gordon Taylor (Gordon-Taylor, 1952) è riconosciuta essere particolarmente utile nel descrivere i dati sperimentali di T_g in sistemi binari di solidi in acqua;
- 3) sancisce che la velocità dei processi di deterioramento è controllata dalla microviscosità della matrice alimentare: allo stato vetroso la matrice alimentare esibisce una microviscosità estremamente elevata. La microviscosità cambia con la temperatura.

Nello stato vetroso la maggior parte delle modificazioni chimico-fisiche sono trascurabili.

3.2 Tempi di rilassamento e proprietà meccaniche

Le strutture amorphe o parzialmente amorphe tipiche degli alimenti si formano in vari processi quali la cottura in forno, le operazioni di concentrazione, di essiccamento, di liofilizzazione, di estrusione che prevedono tempi sufficientemente corti per rimuovere l'acqua o raffreddare i solidi concentrati. I materiali amorfi si trovano in uno stato di non equilibrio ed esibiscono cambiamenti meccanici o delle proprietà diffusive tempo-dipendenti quando si avvicinano all'equilibrio. La velocità trasporto di materia

fra differenti regioni in una matrice alimentare complessa, la velocità di disidratazione, la velocità di cristallizzazione del ghiaccio, le cinetiche di rilascio e ritenzione di aromi sono controllate dalla diffusività dell'acqua (Ross et al., 1996).

L'introduzione dei principi di scienza dei polimeri nella caratterizzazione dei materiali alimentari ha migliorato la comprensione dei principi fisici che influenzano il tempo di rilassamento delle modificazioni meccaniche negli alimenti, dove per tempo di rilassamento si intende la velocità delle risposte alle sollecitazioni cui sono sottoposti i materiali amorfi. I tempi di rilassamento delle modificazioni strutturali possono essere estremamente lunghi nello stato vetroso, ma decrescono sopra l'intervallo di temperature della transizione vetrosa come risultato della diminuzione di viscosità. Le modificazioni del comportamento meccanico che si verificano in prossimità della T_g sono di estremo interesse pratico. I vetri hanno un elevato modulo elastico e sono rigidi (spesso friabili). Quando la temperatura aumenta, il modulo elastico cade ad una temperatura vicina alla T_g . I materiali polimerici assumono quindi un comportamento viscoelastico tipico di gomme debolmente reticolate o lunghe catene a legame di tipo fisico. Deve essere precisato che la transizione vetrosa ha luogo su un intervallo di temperature che corrisponde alla distribuzione dei tempi di rilassamento.

La T_g può essere determinata sperimentalmente mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC), spettroscopia meccanica o dielettrica.

Le proprietà meccaniche dei materiali alimentari amorfi sono legate alla transizione vetrosa e possono influenzare le caratteristiche di texture. La velocità di cambiamento delle proprietà meccaniche è definita mediante i tempi di rilassamento ed è dipendente dalla temperatura secondo la legge di Arrhenius o secondo la relazione di William-Landel-Ferry (WLF). Nella WLF, il rapporto fra i tempi di rilassamento τ_e e τ_0 dei riarrangiamenti configurazionali alle rispettive temperature T e T_0 riflette la differenze della mobilità indotte dalla temperatura. Questa equazione mette in relazione la viscosità o qualsiasi altra proprietà viscoelastica temperatura dipendente alla T_g .

Altre modificazioni delle caratteristiche

meccaniche includono vari fenomeni che risultano da modificazioni della struttura o del flusso viscoso e che causano modificazioni di viscosità (“stickiness”), presa in massa (“caking”) o perdita di porosità. La maggior causa della “stickiness” è la plasticizzazione delle superfici delle particelle a dare legami interparticellari e formazione di aggregati. Il più comune meccanismo di presa in massa è la plasticizzazione dovuta all'assorbimento di acqua e la conseguente fusione interparticellare. La “stickiness” può essere considerata una proprietà tempo-dipendente delle polveri amorfe. La viscosità allo stato vetroso è estremamente alta ed il contatto fra le particelle richiede tempi molto lunghi per la formazione di ponti. La importante riduzione di viscosità alla T_g riduce il tempo di contatto e causa “stickiness” o “caking”. Il collasso della struttura si riferisce al flusso viscoso e ha come conseguenza la perdita di qualità di alimenti disidratati specialmente liofilizzati.

3.3 Cristallizzazione

Negli alimenti ad alto contenuto in acqua, al di sotto di 0 °C si ha formazione di ghiaccio. La quantità massima di ghiaccio formato dipende dalla temperatura e dalla composizione. La formazione del ghiaccio causa la “concentrazione per congelamento” (“freeze concentration”) dei solidi disciolti ed un decremento della temperatura di congelamento per l'acqua rimanente. La “concentrazione per congelamento” nella maggior parte degli alimenti risulta nella formazione di una fase amorfa concentrata all'interno della fase ghiaccio, che contiene acqua non congelata. A temperature sufficientemente basse, la fase concentrata per congelamento può solidificare allo stato vetroso e la formazione di ghiaccio cessa a causa di restrizioni cinetiche.

Le matrici alimentari congelate esibiscono modificazioni che dipendono dalla temperatura di stoccaggio e dall'entità della concentrazione per congelamento: l'acqua nella fase concentrata non-ghiaccio diventa cineticamente “immobilizzata” e quindi non partecipa o agisce come supporto alle reazioni di degradazione. Se il prodotto è sottoposto ad un processo che lo porta allo stato di massima concentrazione per congelamento, la viscosità della fase concentrata diviene talmente alta da consentire la formazione di un vetro metastabile. La concentrazione del-

la matrice liquida amorfa cresce parallelamente alla separazione del ghiaccio.

Come esempio delle relazioni fra le proprietà fisiche e la stabilità è significativo illustrare l'effetto dei dolcificanti e degli stabilizzanti sulla cristallizzazione del ghiaccio e sulla transizione vetrosa nella tecnologia di produzione del gelato: i dolcificanti abbassano il punto di congelamento, modificano la viscosità della matrice e la T_g e, infine, riducono il volume della fase ghiaccio; i polisaccaridi causano aumento di viscosità della fase non congelata e quindi un decremento delle proprietà diffusive a temperature superiori alla T_g . Ciò spiega il loro effetto stabilizzante.

4. Reazioni cinetiche e stabilità

Negli alimenti a bassa umidità le modificazioni di degradazione tipiche includono: imbrunimento non enzimatico, ossidazioni, reazioni catalizzate dagli enzimi, crescita microbica. La velocità di tali reazioni di degradazione dipende dalla mobilità. Le velocità delle reazioni sono controllate dalla diffusione nelle matrici amorfe. A temperature inferiori alla temperatura di transizione vetrosa, le velocità delle reazioni controllate dalla diffusione sono attese essere estremamente basse. Un aumento significativo nelle velocità di reazione sopra la T_g può essere osservata come risultato di un aumento dei processi diffusivi. Già nel 1985 Karel (Karel, 1985) aveva evidenziato che la mobilità dei componenti degli alimenti ha influenza sulle proprietà fisiche e chimico fisiche del sistema. Karel suggeriva che nella maggior parte dei sistemi polimerici idrofilici la diffusione dell'acqua e di altri piccoli soluti, così come le proprietà termiche e meccaniche, sono dipendenti dal contenuto in acqua al di sopra dello strato monomolecolare di BET. Se la velocità delle reazioni è legata alla diffusione, si può assumere che alla T_g la velocità delle reazioni diventi estremamente bassa. Al di sopra della T_g la diffusività aumenta poiché la viscosità decresce. Per l'imbrunimento non enzimatico, la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura, e quindi dalla mobilità dell'acqua, è stata ampiamente verificata. Altri esempi di reazioni influenzate dalla mobilità molecolare includono l'attività enzimatica e la perdita di nutrienti. È stata os-

servata una diminuzione dell'energia di attivazione all'aumentare dell'attività dell'acqua nella reazione di inversione del saccarosio ad opera delle invertasi: l'acqua garantisce mobilità all'enzima ed ai substrati. La plasticizzazione termica e la plasticizzazione da parte dell'acqua sono state indicate come cause della perdita di vitamine quali la tiamina e la riboflavina nel corso della conservazione di prodotti alimentari. La inattivazione termica di spore batteriche può essere messa in relazione alla T_g e può aumentare al di sopra di questo limite.

Sono comunque necessari nuovi studi per comprendere gli effetti della distribuzione non omogenea di acqua e della separazione di fase sulle velocità delle reazioni.

La stabilità microbiologica è uno dei criteri più importanti per la conservazione degli alimenti. L'attività dell'acqua è limitante per la crescita dei microrganismi. I materiali alimentari, tuttavia, sono spesso sistemi in condizioni di non-equilibrio ed esibiscono cambiamenti tempo-dipendenti. È stata ipotizzata l'influenza, anche se secondaria, della viscosità e della mobilità molecolare sulla crescita dei microrganismi. La questione è ancora controversa: Slade e Levine hanno enfatizzato gli effetti della crescita microbica sulla dinamica dell'acqua, basati su teorie della "Food Polymer Science" ed hanno criticato l'uso del concetto di attività dell'acqua per predire la stabilità microbica. D'altra parte, la scuola di Chirife indica la scarsa influenza dello stato fisico sulla crescita microbica osservata (Chirife e Buera, 1996). Utilizzando come esempio la farina, Chirife ha dimostrato la crescita di microrganismi anche in condizioni che supportano lo stato vetroso.

Queste due interpretazioni devono comunque tener conto che l'attività dell'acqua è una proprietà del sistema acqua-soluto, mentre la transizione vetroso è misurata come il comportamento di solidi plasticizzati dall'acqua.

Ross ha stabilito una relazione lineare fra attività dell'acqua e temperatura di transizione vetroso. Il regime di linearità è valido per a_w comprese fra 0,1 e 0,8, ma la relazione sull'intero intervallo di a_w è sigmoidale. La relazione fra T_g e a_w a temperatura costante costituisce un metodo semplice per la predizione degli effetti dell'umidità relativa durante lo stoccaggio sulla T_g . Questa predizione è utile nella valutazione della stabilità di vari alimenti a bassa umidità

come polveri, cereali a bassa umidità e snacks. La descrizione dell'effetto di plasticizzazione dell'acqua è realizzata dall'uso combinato di modelli di adsorbimento ed della relazione equazione di Gordon-Taylor. Possono così essere identificati i valori critici di a_w e contenuto in acqua definiti come quelli che abbassano la T_g a temperatura ambiente.

5. Conclusioni

Dagli anni Ottanta ad oggi è drasticamente cambiato l'approccio allo studio del ruolo dell'acqua nel decadimento della qualità degli alimenti e, a partire dalle classiche osservazioni macroscopiche, l'interesse scientifico si è spostato al livello molecolare. Il tema viene ora trattato secondo i principi di scienza dei materiali alimentari che riconoscono la centralità degli aspetti di mobilità molecolare, in particolare della mobilità dell'acqua, nel comprendere il comportamento e la stabilità degli alimenti e nello sviluppare metodologie per controllare questo comportamento.

La caratterizzazione dello stato fisico dei materiali alimentari e le applicazioni delle teorie della scienza dei polimeri alla descrizione delle proprietà e di vari fenomeni cinetici hanno contribuito significativamente alla comprensione della stabilità degli alimenti.

Al momento attuale la relazione fra gli effetti combinati di contenuto in acqua e temperatura sulla cinetica delle varie reazioni chimiche di deterioramento non è ancora conclusiva. La descrizione delle modificazioni dipendenti simultaneamente da tempo, temperatura, contenuto in acqua è complessa: lo studio della biofisica e chimica-fisica dei materiali alimentari è la via necessaria per disegnare il ruolo dell'acqua nell'innovazione dei prodotti e dei processi di produzione degli alimenti.

Bibliografia

- Chirife J., Buera M.P. 1996. Water activity, water glass dynamic and control of microbiological growth in foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 36:465-513.
- Gordon M., Taylor J.S. 1952. Ideal copolymers and second order transitions in synthetic rubbers. I. non-crystalline copolymers. *J. Appl. Chem.*, 2:493-500.
- Karel M. 1985. Effects of water activity and water content on mobility in food components and their effect

- of phase transition in food systems. In: D. Simatos e J.L. Multon (eds.): *Properties of water in foods*, 153-169. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Netherlands.
- Labuza T.P. 1980. The effect of water activity on reaction kinetics in food deterioration. *Food Technology*, 34:36-59.
- Labuza T.P., Hyman C.R. 1998. Moisture migration in multi domain foods. *Trends in Food Science and Technology*, 9:47-55.
- Le Meste M., Roudaut G., Champion D., Blond G., Simatos D. 2006. Interaction of water with food components. In: A.G. Gaonkar e A.M. Pherson (eds.): *Ingredient Interactions. Effects on Food Quality*. 2nd ed., 87-138. CRC Press, Boca Raton (USA).
- Levine H., Slade L. 1988. Water as a plasticizer. physico-chemical aspects of low moisture polymeric systems. In: F. Franks (ed.). *Water Science Review*, vol. 3, 79-185. Cambridge University Press.
- Ross Y.H. 1995. Characterization of food polymers using state diagrams. *Jnl. Food Eng.*, 24:229-360.
- Ross Y.H., Karel M., Kokini J.L. 1996. Glass transition in low moisture and frozen foods: effects on shelf life and quality. *Food Technology*, 50:95-108.
- Slade H., Levine H. 1991. Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 30:115-360.