

7.0 IGROSCOPICITA' DEI PRODOTTI ALIMENTARI

La conoscenza delle relazioni fra l'acqua ed i prodotti alimentari è essenziale di alcuni processi di trasformazione che di quelli di conservazione.

Dal contenuto e dal grado di disponibilità dell'acqua dipendono infatti le struttura e consistenza dei prodotti, la possibilità che si svolgano reazioni enzimatiche di deterioramento e che il prodotto sia sede dello sviluppo di Dal livello di umidità dipende anche l'andamento di fenomeni cristallizzazione degli zuccheri, il rigonfiamento dei sistemi colloidali, la p materiali cristallizzabili, che provocano importanti e spesso indesiderate materiali alimentari.

È un dato dell'esperienza di tutti che l'eliminazione di acqua renda conservazione i materiali biologici e alimentari. Su questa constatazione processi di disidratazione messi a punto fin dagli albori della st classificabili in diversi gruppi, a seconda del meccanismo alla base tecnologico.

- per stadi di equilibrio,
- per ebollizione,
- per trascinarsi in corrente d'aria,
- per sublimazione,
- per aggiunta di prodotti osmoticamente attivi.

Ogni diverso meccanismo di essiccamento produce risultati diversi struttura, le caratteristiche sensoriali ed il valore nutritivo dei prodotti, stato dell'acqua e sulle loro caratteristiche di conservabilità.

È anche un dato altrettanto evidente dell'esperienza di tutti che un prodotto tende a riassorbire umidità dall'ambiente, spesso deteriorandosi rapidamente. Questo fatto tocca i complessi fenomeni non-stazionari di scambio ambiente e coinvolge problemi di confezionamento, permeabilità e condizionamento degli ambienti di stoccaggio, ecc.

In questo capitolo diamo alcuni elementi che consentono di approfondire delle reazioni acqua-alimenti e dei loro effetti sulla qualità e conservabilità.

7.1 ATTIVITA' DELL'ACQUA

Il primo concetto da recepire come base di tutta la discussione che segue è che esiste per l'acqua una misura del livello di disponibilità che sta al contenuto globale di umidità come il concetto di temperatura sta a quello di quantità di calore. Esiste per ogni prodotto una caratteristica fisica - l'igroscopicità - che ha lo stesso significato della capacità termica.

L'esperienza tradizionale di un analista di prodotti alimentari ignora spesso questo concetto, poiché si limita a definire il contenuto d'acqua del prodotto senza prenderne in considerazione la disponibilità termodinamica o, come si dice più comunemente, l'attività. Ora è evidente che, come tutti i fenomeni di scambio termico dipendono non dal calore totale di un corpo, ma dalla sua temperatura, così tutti i fenomeni che coinvolgono il trasferimento di umidità dipendono dall'attività dell'acqua e non dal contenuto globale di umidità.

Un metodo ovvio per misurare la disponibilità dell'acqua è misurarne la pressione di vapore: essa è la pressione che esercitano le molecole d'acqua che si liberano in fase vapore dal prodotto. Maggiore è l'affinità dell'acqua con i costituenti del prodotto, minore è la pressione di vapore, poiché minore è il numero di molecole che si liberano. La pressione di vapore dell'acqua in un prodotto varia da zero, quando il legame acqua-prodotto è talmente forte che nessuna molecola di acqua si libera in fase vapore (ad esempio l'acqua di cristallizzazione) fino ad un massimo che corrisponde alla pressione di vapore dell'acqua libera, non legata in alcun modo con il prodotto.

L'esprimere la disponibilità dell'acqua in termini di pressione di vapore ha il difetto di richiedere una scala diversa di valori per ogni temperatura, poiché la pressione di vapore dell'acqua dipende dalla temperatura. Sicché, molto opportunamente, si è convenuto di esprimere la disponibilità dell'acqua come pressione parziale di vapore, cioè come rapporto adimensionale fra la pressione di vapore dell'acqua nel prodotto (p) e la pressione di vapore dell'acqua pura alla stessa temperatura (p'):

$$a_w = \frac{p}{p'} \quad [7-1]$$

Questo rapporto, che varia assai meno con il variare della temperatura, è **dell'acqua** (a_w) o **Umidità Relativa** (UR) ed è spesso espresso in valore

$$a_w = UR = \frac{p}{p'} \cdot 100$$

Il valore di p' si ricava dalla tabella del vapore (tab. 7 dell'appendice I) della temperatura.

Il valore di p dipende dall'affinità del prodotto per l'acqua, dal suo conte dalla temperatura.

7.2 RELAZIONE TRA ATTIVITA' DELL'ACQUA E CONSERVAE PRODOTTI ALIMENTARI

La dipendenza della velocità relativa delle varie reazioni di degradazione dall'attività dell'acqua è riassunta qualitativamente in un noto diagramma (fig. 7.1)

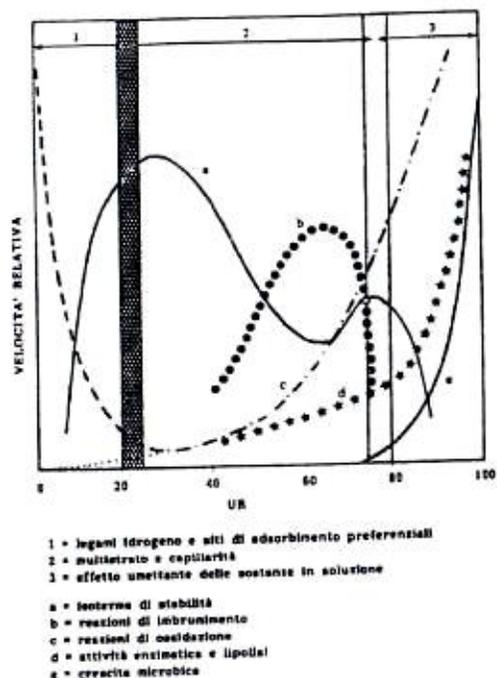


Figura 7.1: Velocità relativa di alcune reazioni di degradazione in funzione dell'attività dell'acqua.

7.2.1 Sviluppo microbico

Poiché le alterazioni di natura microbica sono quelle che più rapidamente incidono sulla conservazione di un prodotto alimentare e poiché l'obiettivo primario dell'essiccamento è, fin dall'inizio di questa pratica millenaria, quello di inibire lo sviluppo e l'attività microbica, questo argomento è, di gran lunga, quello che ha ricevuto le maggiori attenzioni sperimentali.

Il primo effetto che consegue alla disidratazione di un prodotto alimentare è da rallentamento e poi, al di sotto di umidità relative del 60-70%, una totale inibizione dello sviluppo microbico.

Su questo fatto si fonda la conservazione di un gran numero di prodotti alimentari ad umidità intermedia (IMF: Intermediate Moisture Foods) nei quali l'attività dell'acqua è stata ridotta o per parziale disidratazione o per aggiunta di sostanze osmoticamente attive come lo zucchero o il sale.

La tabella 7.2 riporta delle indicazioni dei limiti di sviluppo, in termini di umidità, di vari gruppi microbici.

Tabella 7.2: Attività dell'acqua e sviluppo microbico

Intervallo di a_w (%)	Microrganismi inibiti al livello più basso dell'intervallo	Prodotti alimentari
100-95	Batteri Gram-negativi, spore batteriche, alcuni lieviti	Prodotti al 4% saccarosio o al 7% insaccati o stagionati
95-91	Cocchi, Lattobacilli, alcune muffe	Prodotti al 5% saccarosio o al 12% formaggi a stagionatura
91-87	La maggior parte dei lieviti	Prodotti al 6% saccarosio o al 1% salami, formaggi stagionati
87-80	La maggior parte delle muffe, <i>Staphylococcus aureus</i>	Farine, riso, concentrato zuccherato
80-75	Batteri alofili	Soluzione saturata di sale, alcuni insaccati, formaggi stagionati
75-65	Muffe xerofile	Prodotti amidacei, formaggi stagionati, acqua
65-60	Lieviti osmofili	Frutta essiccata, marmellate, caramelle, di acqua, caramelle di acqua
60-0	Nessun possibile sviluppo microbico	

La tabella 7.3 riporta un elenco dei principali prodotti alimentari ad umidità intermedia nei quali l'attività dell'acqua è stata ridotta o per parziale disidratazione o per aggiunta di sostanze osmoticamente attive come lo zucchero o il sale.

Tabella 7.3. Prodotti alimentari ad umidità intermedia

Prodotti	Esempi	a_w
Frutta essiccata	uva, prugne, fichi, ecc.	0.4 - 0.85
Frutta candita		0.5 - 0.75
Conserven vegetali	confetture, marmellate, gelatine succhi concentrati, sciroppi, ortaggi salati	0.8 - 0.94 0.8 - 0.85 0.7 - 0.95
Derivati dei cereali	pane, pasta, prodotti da forno	0.7 - 0.95
Salse pronte		0.8 - 0.90
Conserven di carne	prosciutto, mortadella, ecc.	0.8 - 0.95
Derivati del pesce	prodotti salati, prodotti marinati	0.7 - 0.95
Derivati del latte	latte condensato, formaggi a pasta dura	0.7 - 0.85 0.6 - 0.75
Miele		

E' necessario sottolineare che le indicazioni della tabella 7.3 sono del tutto generali e che notevoli variazioni del comportamento sono attribuibili alle diverse specie e ai diversi ceppi microbici, come pure a differenze nella composizione del mezzo e delle condizioni ambientali di conservazione (pH, temperatura, pressione parziale d'ossigeno, ecc.).

Inoltre, negli alimenti di struttura eterogenea, l'attività dell'acqua può essere differente nelle varie parti, cosicché lo sviluppo microbico può avere inizio dove si verificano condizioni favorevoli e propagarsi poi alle altre zone. E' rassicurante constatare che i microrganismi patogeni e tossinogeni sono generalmente molto sensibili alla disidratazione e non si moltiplicano più a umidità relative inferiori a 85-90%. In ogni caso i prodotti ad umidità intermedia devono essere considerati come relativamente instabili e la loro conservabilità deve essere garantita da una combinazione di fattori come ad esempio, oltre alla diminuzione di umidità relativa, la riduzione del pH, la refrigerazione, la conservazione sotto vuoto, ecc.

7.2.2 Reazioni enzimatiche

Le reazioni enzimatiche sono inibite a livelli di umidità pari o inferiori allo strato monomolecolare, ai quali l'acqua non può esercitare il suo ruolo di solvente. Tuttavia, se

è disponibile una fase fluida non acquosa che può funzionare da mezzo, ad olio, si possono avere attività enzimatiche, sia pure ridotte, anche al di sotto monomolecolare. Ciò avviene particolarmente con le lipasi che agiscono in acqua-lipidi e possono diffondere nella stessa fase lipidica.

E' comunque evidente che le attività enzimatiche sono progressivamente dall'aumento di attività dell'acqua, finché non prevale l'effetto di diluizione.

Anche per gli enzimi, come per i microrganismi, la resistenza termica diminuisce dell'attività dell'acqua.

7.2.3 Reazioni chimiche

Numerose e complesse sono le reazioni chimiche che provocano il deterioramento dei prodotti alimentari ai bassi livelli di umidità:

- ossidazione dei lipidi,
- degradazione di carotenoidi,
- ossidazione della mioglobina con decolorazione della carne,
- imbrunimento non enzimatico,
- ossidazione dell'acido ascorbico.

L'ossidazione dei lipidi è l'alterazione più grave e dipende fortemente dall'attività dell'acqua dei prodotti.

Molti autori hanno constatato che l'ossidazione dei lipidi tocca il suo livello corrispondente all'incirca al valore dello strato monomolecolare. L'eliminazione spinta oltre questo livello favorisce l'alterazione.

Secondo Karel questo effetto protettivo dell'acqua sarebbe spiegabile con i seguenti meccanismi:

1. L'acqua si legherebbe con legami idrogeno ai radicali liberi che si formano nelle reazioni di ossidazione, riducendone la concentrazione e l'attività.
2. L'acqua idraterebbe i metalli presenti in tracce e agenti come catalizzatori di ossidazione, anche in questo caso riducendone la reattività.
3. Alcuni catalizzatori metallici reagirebbero con l'acqua producendo idrossidi non reattivi.

L'acqua promuoverebbe la reazione dei radicali liberi con altri costituenti riducendo così l'incidenza della reazione a carico dei lipidi.

Accanto a questa azione di protezione dall'ossidazione è tuttavia ovvio considerare che l'acqua possa agire, come per tutte le altre reazioni, nel senso di favorire la reazione:

- come solvente, promuovendo la dissoluzione di catalizzatori di ossidazione,
- come mezzo, riducendo la viscosità e promuovendo la mobilità delle specie reagenti;
- come elemento di struttura, favorendo il rigonfiamento dei gel ed esponendo alla reazione nuove superfici di catalisi.

Il progressivo prevalere di questi meccanismi diventerebbe responsabile, oltre il valore dello strato monomolecolare, dell'aumento della velocità di irrancidimento con l'aumento dell'attività dell'acqua. Fino a che, ai più alti livelli di umidità, non finisce per prevalere l'effetto diluente e la reazione viene di nuovo rallentata dall'aumento del contenuto dell'acqua.

E' chiaro, poiché l'ossigeno è una delle specie reagenti in questa alterazione, che, insieme al livello di a_w , un altro fattore di stabilità è la pressione parziale di ossigeno. E, inoltre un altro agente di alterazione, come per ogni altra reazione, la temperatura.

Le condizioni di massima stabilità si ottengono confezionando il prodotto all'umidità dello strato monomolecolare, sotto vuoto o sotto gas inerte. Il confezionamento sotto gas inerte è evidentemente molto opportuno per i prodotti a umidità molto bassa, come i liofilizzati, che si trovano nella zona di a_w di massima incidenza di queste reazioni.

Le reazioni di imbrunimento non enzimatico (reazioni di Maillard) sono responsabili dell'alterazione di molti prodotti alimentari sottoposti a trattamento termico, provocando una diminuzione del loro valore nutritivo e variazioni indesiderabili delle caratteristiche sensoriali. L'alterazione comprende inizialmente la condensazione di zuccheri riducenti con gli aminogruppi di aminoacidi e proteine e prosegue con formazione di acidi glicosilamminici e composti insaturi, come il 3-deossialosio, fortemente reattivi, capaci di combinarsi rapidamente con altri gruppi aminici e di dare per condensazione polimeri di colore bruno.

E' interessante notare che in diversi punti del complesso delle reazioni di imbrunimento non enzimatico si ha eliminazione di acqua; ciò certamente significa che la disidratazione favorisce tali reazioni. In realtà molti Autori hanno trovato che le reazioni di

imbrunimento non enzimatico hanno la massima velocità ad attività dell'acqua a seconda dei prodotti, tra 0.3 e 0.7.

Ad elevate attività dell'acqua la diminuzione della velocità di imbrunimento è all'effetto di diluizione dell'acqua che alla sua diretta influenza sull'equilibrio di La diminuzione della velocità di reazione alle basse attività dell'acqua è invece alla progressiva diminuzione della mobilità delle specie reagenti. Da tutto ciò che le reazioni di imbrunimento non enzimatico sono soprattutto da temere è ad umidità intermedia. In questi occorre spesso ricorrere all'uso di specifici solfidi ad esempio sono efficaci anche a bassissime concentrazioni, inattivando intermedi più reattivi della catena delle reazioni di imbrunimento.

7.2.4 Il fenomeno di "presa in massa"

Tra i fenomeni che più frequentemente intervengono ad alterare un prodotto a livelli assai bassi di attività dell'acqua è la cristallizzazione degli zuccheri inizialmente presenti in forma amorfa. Ciò comporta profonde variazioni di disponibilità dell'acqua poiché questi costituenti hanno, nelle diverse forme, caratteristiche molto diverse.

Per esempio zuccheri e sali sono molto più igroscopici nello stato amorfo che in quello cristallino, ciò è dovuto al fatto che l'area interna disponibile all'adsorbimento nei materiali amorfi è molto maggiore che in quelli cristallini e che è molto più facile per l'acqua penetrarne la struttura che è meno compatta e regolare.

Se un prodotto contenente zuccheri in forma amorfa viene esposto ad un ambiente a umidità crescente si innesca con intensità progressivamente crescente il fenomeno di adsorbimento dell'acqua che crea le condizioni per la dissoluzione degli zuccheri e favorisce perciò la cristallizzazione. In conseguenza della cristallizzazione le molecole di zucchero si riorganizzano in una struttura più ordinata e compatta e libera l'acqua che tenevano legata allo stato amorfo. Il fenomeno perciò, una volta iniziato, procede con un meccanismo autocatalitico che è ovviamente tanto più rapido quanto più elevate sono l'umidità relativa e la temperatura dell'ambiente di stoccaggio.

Nella figura 7.4 è riportata l'isoterma di adsorbimento di saccarosio inizialmente in forma amorfa, come si ottiene disidratando ad esempio una soluzione per spray-

liofilizzazione. Si vede che, ai bassi livelli di attività dell'acqua, lo zucchero amorfo si comporta come un prodotto molto igroscopico e assorbe forti quantità di acqua. Poi, ad attività dell'acqua fra il 15 e 30%, esso tende a cristallizzare in tempi che sono tanto più lunghi quanto più bassa è attività dell'acqua trasformandosi in un prodotto poco igroscopico.

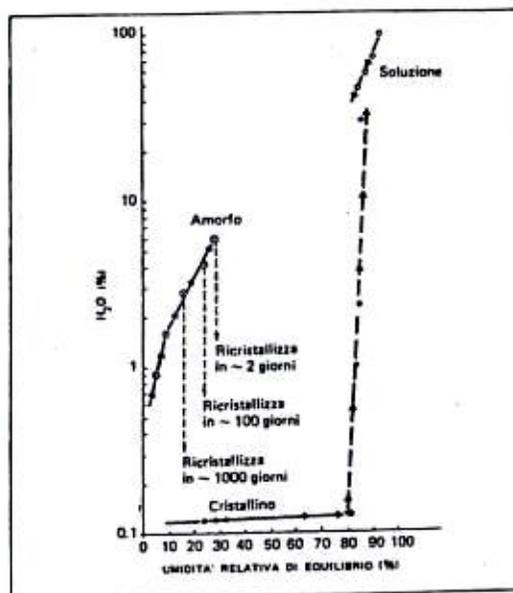


Figura 7.4: Isoterma di adsorbimento del saccarosio

Infine, ad attività dell'acqua superiori all'80% si è in presenza di una soluzione saccarosio si comporta, come tutti i mono e disaccaridi, come un composto igroscopico. Quando si traccia l'isoterma di adsorbimento di un alimento disidratato che contiene zuccheri o sali in forma amorfa, si osserva dunque una tipica discontinuità dell'umidità alla quale, nel tempo corrispondente all'esperienza di cristallizzazione.

La figura 7.5 mostra questo andamento in isoterme di adsorbimento di latte ottenuto per spray-drying, in questo caso la discontinuità delle isoterme è alla cristallizzazione del lattosio.

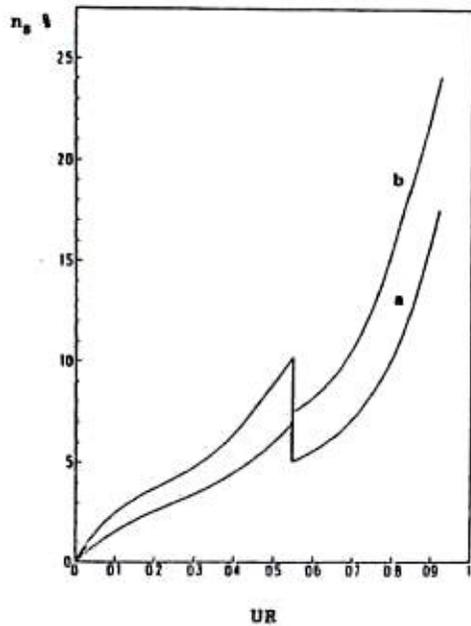
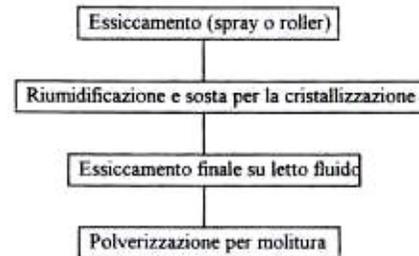


Figura 7.5. Isotherme di adsorbimento di latte intero in polvere (a) e di latte scremato in polvere (b).

Il passaggio degli zuccheri dalla forma amorfa a quella cristallina è da temere determina in pratica un aumento dell'umidità relativa fino a livelli pericolosi per la conservazione del prodotto e produce in genere il fenomeno di "presa in n" 'caking', per cui da un prodotto in polvere "fluida", facilmente manipolabile, si fa un contenitore un unico blocco, cementato dai costituenti che si sono disciolti e liberati dalla cristallizzazione e successivamente evaporata. Questo inconveniente può essere evitato con due diverse tecnologie: o l'aggiunta di un volano di igroscopi prima della cristallizzazione degli zuccheri prima dell'essiccamento.

Nel primo caso si aggiunge al prodotto da essiccare una piccola proporzione di sostanze avente una elevata capacità di adsorbimento dell'acqua ai bassi livelli di umidità: amidi, miscele di amidi e destrine, preparati di gel di silice ad alta specificità o, più semplicemente, farine ad elevato contenuto di biopolimeri. Queste sostanze sono in grado di assorbire l'umidità che si libera nella cristallizzazione degli zuccheri, rallentandone fortemente la velocità e contribuendo comunque a mantenere la struttura polverulenta e fluida, anche in presenza di intensi fenomeni di cristallizzazione. Il secondo sistema consiste nel portare all'essiccamento un prodotto in cui gli zuccheri sono già, almeno in parte, cristallizzati.

Più spesso l'essiccamento si realizza in due stadi, con una fase intermedia di riumidificazione e cristallizzazione secondo lo schema:



Interazioni fra i diversi meccanismi di degradazione

Le indicazioni precedenti suggeriscono i criteri da tenere presenti caso per caso per la migliore conservazione in funzione della diversa composizione dei prodotti. Ad esempio, un prodotto contenente lipidi insaturi, nel quale è l'irrancidimento l'alterazione da temere principalmente, a parità di tutte le altre condizioni, l'umidità relativa di stoccaggio dovrà essere scelta intorno al valore dello strato monomolecolare e non a livelli molto bassi.

Un prodotto contenente invece lipidi saturi ma con una notevole proporzione di acidi grassi a corta catena ed in un prodotto contenente proteine e zuccheri riducenti in cui sono soprattutto da evitare reazioni di lipolisi e di imbrunimento non enzimatico, l'umidità relativa ottimale è la più bassa possibile, al di sotto dello strato monomolecolare.

Queste osservazioni sono tuttavia di ben scarso interesse pratico poiché molti prodotti alimentari sono così complessi da poter subire contemporaneamente diverse di queste reazioni di degradazione. Il quadro è reso poi ancor più complesso dal fatto che i prodotti delle varie reazioni interagiscono fra loro determinando degli effetti di inibizione o accelerazione molto difficili da prevedere e controllare.

Ad esempio:

l'imbrunimento non enzimatico e la cristallizzazione degli zuccheri in forma amorfa generano acqua come prodotto di reazione peggiorando la stabilità del prodotto.

Tuttavia mentre la produzione di acqua ha effetto autocatalitico sulla cristallizzazione degli zuccheri, ha invece effetto inibente sull'imbrunimento che viene perciò frenato.

La lipolisi richiede acqua e perciò lo svolgimento di questa alterazione tende ad autoimibirsi. D'altro canto gli acidi grassi e i mono e digliceridi che si liberano in questa alterazione accelerano grandemente i fenomeni di irrancidimento.

I prodotti finali dell'irrancidimento, di tipo carbonilico, entrano facilmente nella catena delle reazioni di imbrunimento non enzimatico, accelerandone e moltiplicandone gli effetti. Ma, d'altro canto, i prodotti bruni finali di queste reazioni hanno proprietà antiossidante e tendono perciò ad inibire l'irrancidimento dei grassi.

Questi pochi esempi indicano chiaramente la complessità del problema e sconsigliano qualunque presunzione di prevedere le condizioni di massima stabilità di prodotti complessi.

Il problema è inoltre complicato dal ruolo di diversi fattori concomitanti: l'umidità relativa, la temperatura, la pressione parziale di ossigeno e le condizioni di trasporto stazionario fra prodotto e ambiente, che sono a loro volta dipendenti dalle caratteristiche di permeabilità dei materiali di imballaggio.

Tutto ciò suggerisce la necessità di raccogliere dati sperimentali in ciascun caso e mette in guardia contro la diffusa tendenza a definire un unico valore di umidità ottimale per tutti i prodotti. Tuttavia, in attesa che si conoscano i risultati di una tale sperimentazione, necessariamente lunga e complessa, lo studio delle reazioni fra acqua e prodotto è in grado di fornire in brevi tempi, indicazioni utili ad una soluzione dei problemi di stoccaggio ed è certamente la base più seria per una qualunque sperimentazione di shelf-life di prodotti disidratati.

7.3 RELAZIONE TRA L'ATTIVITÀ DELL'ACQUA E IL CONTENUTO D'ACQUA DEI PRODOTTI ALIMENTARI

L'attività dell'acqua è dunque il parametro che esprime il livello di disponibilità dell'acqua nel prodotto. Essa regola i fenomeni di trasporto di materia che avvengono durante l'essiccamento e regola le reazioni enzimatiche e non, lo sviluppo di microorganismi e i fenomeni di trasporto di materia che avvengono in un prodotto durante la conservazione ('shelf-life').

È pertanto decisivo conoscere quale è la disponibilità dell'acqua presente nel prodotto, cioè la relazione fra umidità relativa e contenuto d'acqua. Questa relazione si esprime generalmente in un grafico che è detto **isoterma di adsorbimento-desorbimento** a seconda che sia stato costruito idratando progressivamente il prodotto inizialmente secco o disidratando il prodotto umido.

1.1 Isoterme di adsorbimento

figura 7.6 riporta le isoterme di adsorbimento di alcuni prodotti alimentari. Le terme sono rappresentate portando l'umidità assoluta del prodotto (n_s) in funzione dell'attività dell'acqua (a_w o UR).

è evidente che ogni prodotto ha una sua tipica isoterma di adsorbimento, e che questa è molto diversa per l'acqua dei vari prodotti. In generale si può dire che a bassi livelli di attività dell'acqua i prodotti contenenti biopolimeri, come l'amido e le proteine, appaiono i più igroscopici. Mentre invece ad attività dell'acqua più elevate appaiono nettamente più igroscopici i prodotti che hanno elevati contenuti di sali e zuccheri a basso peso molecolare.

Le isoterme possono essere divise in tre zone (fig. 7.7):

- Zona delle umidità relative più basse (0-20%) nella quale l'acqua è fortemente legata (forte riduzione della pressione di vapore) ed ha una elevata energia di adsorbimento.

- Una zona di umidità relative intermedie (20-65%) in cui l'acqua è ancora abbastanza fortemente legata e le singole molecole sono ordinatamente orientate in strati sovrapposti. In generale fino a questo livello di umidità l'acqua è incongelabile e viene comunemente indicata come acqua legata.

- Una zona di umidità relative elevate (65-100%) in cui le molecole d'acqua non sono legate al prodotto da forze di natura fisico-chimica, ma sono libere e disposte disordinatamente. In questa zona l'acqua è libera di condensare e la diminuzione della sua pressione di vapore è dovuta in genere a forze di capillarità, tanto più intense quanto è più piccolo il diametro dei capillari. Ai più alti livelli di umidità alcuni costituenti si disciolgono e la riduzione di attività dell'acqua è dovuta all'attività osmotica dei soluti.

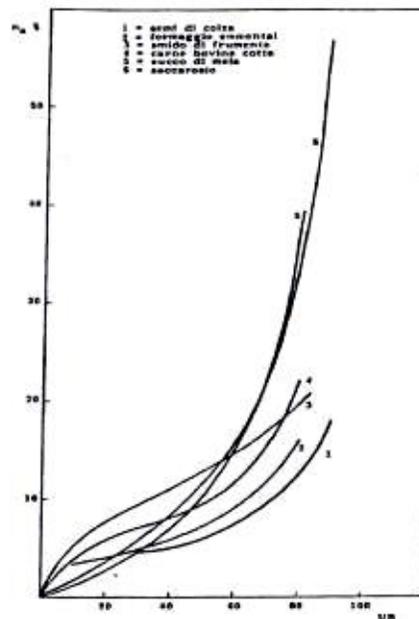


Figura 7.6. Isoterme di adsorbimento di prodotti a diversa igroscopicità.

7.3.2 Isteresi

Un fatto notato da diversi autori è che l'isoterma tracciata in adsorbimento non è talora con quella tracciata in desorbimento: il fenomeno è molto frequente nei prodotti alimentari ed è detto isteresi. In generale il prodotto appare più igroscopico in adsorbimento, come risulta ad esempio dalla figura 7.7.

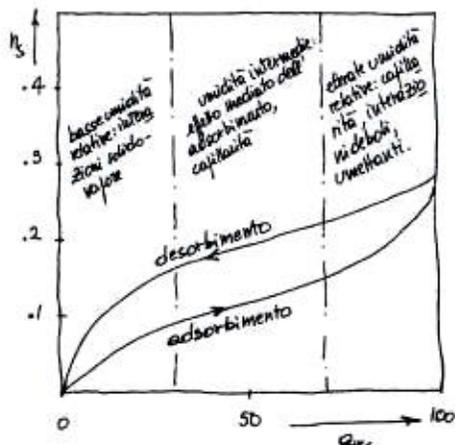


Figura 7.7. Isteresi delle curve di adsorbimento e desorbimento di glutine di frumento.

A tutt'oggi non è stata fornita alcuna spiegazione convincente del fenomeno: occorre considerare la curva di desorbimento come una situazione di non-equilibrio, tuttavia reale ed importante nel giudicare la stabilità di conservazione di un prodotto alimentare disidratato.

7.3.3. Studio delle isoterme

Lo studio delle isoterme fa parte di un approccio scientifico fondamentale delle relazioni fra prodotto ed acqua.

I problemi che si pongono al ricercatore ed al tecnico sono:

quali sono i meccanismi che determinano nei prodotti la riduzione della pressione di vapore dell'acqua?

Quali forze di legame garantiscono la permanenza dell'acqua in prodotti effetti essenziali per la loro struttura e consistenza?

A quale livello di umidità l'acqua è così fortemente legata da non svolgere ruolo di solvente, condizione per l'arresto di ogni attività biologica quindi per la stabilità del prodotto?

La letteratura è ricchissima di riferimenti su questi temi, dai quali è di indicazioni semplici e coerenti. Vengono qui di seguito riferite alcune notizie generali, rinviando per i dettagli ai lavori specializzati.

7.3.3.1 Acqua legata

La più comune espressione delle relazioni acqua-prodotto distingue le frazioni: l'acqua libera e l'acqua legata. Distinzione accettata da operatori e sostanzialmente falsa poiché in realtà, e le isoterme lo dimostrano, non esiste passaggio fra l'acqua libera e l'acqua legata, bensì tutta una gamma decrescente alle quali i legami fra prodotto ed acqua sono progressivamente forti.

Dunque il concetto di acqua legata è indefinito e corrisponde a diversi livelli seconda dei metodi sperimentali con i quali viene determinata. Secondo un esempio, è "legata" l'acqua che forma sistemi colloidali stabili con colloidi proteici e carboidrati. In realtà si tratta di acqua che, pur costituendo prodotto fresco e partecipando alla formazione della sua struttura, dal punto di vista termodinamico è equivalente ad acqua libera. Certamente questo concetto dell'acqua nei tessuti e del loro turgore è importante per la valutazione di proprietà meccaniche, ma non offre alcuna indicazione sui limiti di umidità dell'acqua e sui problemi connessi di stabilità del prodotto.

Un altro metodo frequentemente usato per la valutazione dell'acqua legata è quello del congelamento: viene definita come acqua legata l'acqua che non congela secondo alcuni, oppure a -40°C o a -70°C , secondo altri.

La tabella 7.8 riporta una serie di valori per l'acqua non congelabile in di alimenti.

Tabella 7.8: Acqua non congelabile in diversi prodotti alimentari, determinata per calorimetria.

Prodotto	Temperatura di congelamento	Umidità assoluta
Albume d'uovo	-20°C	0.31 - 0.38
Gelatina	-70°C	0.45
Carni	-20°C	0.53
Caseina	--	0.24 - 0.30
Proteine di siero	--	0.45 - 0.52
Solidi dializzabili del siero	--	1.17-1.86
Fagiolini	-20°C	0.11
Fragole	-20°C	0.43
Pesce	-70°C	0.38
Valore medio per carni e pesce	-70°C	0.4 g di acqua per g di proteina

E' evidente dall'osservazione della tabella che non solo vi sono indeterminanze ed approssimazioni derivanti dai metodi analitici e dalle condizioni di misura, ma anche che il valore dell'acqua legata ottenuto con questo metodo è relativamente alto, corrispondente ad umidità relative del 70-80%. A questi livelli molte alterazioni sono possibili, comprese quelle di natura microbica. L'acqua non congelabile non è dunque una misura adatta ad offrire indicazioni sulla stabilità del prodotto.

Un terzo sistema definisce come "legata" l'acqua che non svolge funzioni di solvente. Questo concetto sembra chiaramente correlato alla stabilità dei prodotti, poiché le reazioni di deterioramento non possono avvenire se le specie reagenti non vengono in contatto nel mezzo acquoso. Purtroppo i diversi metodi per la determinazione dell'acqua non solvente danno risultati sostanzialmente diversi. Il metodo più riproducibile sembra quello dell'RMN, basato sul fatto che i soluti contenenti protoni, come gli zuccheri, danno in soluzione un segnale RMN diverso da quello che danno allo stato solido. Purtroppo anche questo metodo offre risultati di modesto interesse pratico poiché il livello di umidità che corrisponde al limite solvente-non solvente è più elevato del livello che corrisponde alla massima stabilità del prodotto. Diversi autori hanno infatti dimostrato che i soluti sono in grado di reagire ben al di sotto del valore dell'acqua non solvente, determinato con questi metodi sperimentali.

7.3.3.2 Modellazione delle isoterme

L'informazione più interessante dal punto di vista pratico viene dalla modellazione delle isoterme di adsorbimento e di desorbimento. In letteratura sono disponibili molti modelli, di questi qui di seguito si riportano i più usati.

• Modello di Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T)

Si basa sulle seguenti ipotesi:

- nella regione delle più basse pressioni relative uno strato monomolecolare di vapore è adsorbito con forze di Van der Waals, che sono forze fisiche elettromagnetiche che risultano dallo squilibrio elettronico delle molecole del solido.
- Un numero limitato di strati si sovrappone al primo.
- Soltanto il primo strato subisce l'attrazione del solido: le altre molecole sono attratte da quelle già adsorbite.
- Il calore di adsorbimento è

$$\text{per il primo strato } \Delta H = \Delta H_a + A$$

$$\text{per gli altri strati } \Delta H = A$$

in cui ΔH_a è l'energia dovuta alle forze di Van der Waals e A è il calore di condensazione.

L'equazione di B.E.T. è valida per valori di umidità relativa del prodotto. Essa è così espressa:

$$n_s = \frac{n_{sm} C a_w}{1 + (C-2)a_w + (C-1)a_w^2}$$

dove:

n_{sm} è l'umidità assoluta corrispondente allo strato monomolecolare, cioè quella l'acqua è fortemente legata e quindi non reattiva;

C è una costante adimensionale in relazione al calore di adsorbimento nel prodotto e dipende dalla temperatura secondo l'equazione.