

Capitolo 13

Tecnologie di packaging per la qualità degli alimenti

13.1 Introduzione

Secondo un'opinione comune, gli interventi tecnologici che possono avere un significativo impatto sulla qualità degli alimenti e sulla sua conservazione nel tempo sono quelli che riguardano la loro formulazione (attraverso l'aggiunta di ingredienti e additivi o la sottrazione di componenti), le operazioni di stabilizzazione, pastorizzazione, sterilizzazione e concentrazione (operazioni quasi sempre di natura termica) e, infine, le misure di accorta prassi igienica nella manipolazione e lavorazione. Ugualmente molto comune è l'opinione secondo la quale il packaging è fondamentalmente uno strumento di promozione delle vendite (*packaging, the silent seller*), un contenitore inerte, di cui è soprattutto importante ridurre il costo e la massa.

Se la prima opinione è assolutamente corretta, sebbene non esaustiva, la seconda è profondamente errata e non considera la grande evoluzione che materiali e tecniche di packaging hanno registrato negli ultimi decenni. Di fatto i moderni materiali di confezionamento, le operazioni di riempimento e altre operazioni strettamente connesse a quella di confezionamento hanno oggi – e avranno sempre più nel futuro – un ruolo molto importante nel preservare la qualità degli alimenti nel tempo e nello spazio percorso nei moderni cicli distributivi.

A differenza di alcune operazioni delle tecnologie alimentari, il packaging non può migliorare la qualità di un alimento e, se mal condotto, può sicuramente contribuire a peggiorarla, ma se invece è ottimizzato per il prodotto e per il suo ciclo distributivo, può realmente fare molto per garantire la preservazione di elevati livelli di qualità e di sicurezza. Questo capitolo ha per oggetto il ruolo funzionale che l'imballaggio e le tecnologie di confezionamento possono avere in tal senso, cioè il valore aggiunto che i materiali e alcune operazioni di packaging conferiscono al processo, attraverso le loro caratteristiche, proprietà e funzioni.

Nei primi paragrafi, in particolare, si esamina il ruolo delle specifiche proprietà dei materiali in alcune tecnologie ben note, descritte in genere con pochi o nessun riferimento alle pur importanti peculiarità del packaging (riempimento a caldo, condizionamento asettico, alte pressioni). La seconda parte è invece dedicata alle tecnologie (sottovuoto, confezionamento in atmosfera protettiva, imballaggio funzionale) che si sono affermate o sono state proposte con un definito e riconosciuto ruolo dei materiali e delle operazioni collegate, direttamente o indirettamente, al riempimento e al confezionamento.

In sintesi in questo capitolo si intende sottolineare l'importanza dell'uso consapevole di materiali, forme e tecniche di confezionamento per raggiungere un obiettivo di qualità e per svolgere una determinata funzione.

13.2 Sanitizzazione dei materiali e dei contenitori

Una questione preliminare, di notevole importanza benché poco conosciuta e indagata, è certamente il grado di contaminazione biologica dei materiali di confezionamento. Anche se è generalmente riconosciuto che la contaminazione microbica è influenzata soprattutto dalla frequenza delle manipolazioni e dall'esposizione all'aria, va sottolineato che i materiali non si contaminano tutti allo stesso modo, ma mostrano anzi diversa attitudine alla proliferazione microbica e, soprattutto, ciascuno di essi può essere sanificato in modo differente.

13.2.1 *Rischio di contaminazione*

Le fasi produttive dei diversi materiali di confezionamento possono essere estremamente diverse, con occasioni di contaminazione – ma anche con possibilità di decontaminazione – che determinano rischi assai differenti a seconda dei materiali. Le materie prime, le operazioni meccaniche e soprattutto le temperature in gioco nella fabbricazione dei metalli, del vetro e delle materie plastiche sono incompatibili con la presenza e la sopravvivenza di qualsiasi forma microbica. Completamente diversa è la situazione per i materiali cellulósici. In questo caso le materie prime fibrose possono essere contaminate all'origine, molte fasi della lavorazione avvengono in mezzo umido che favorisce la proliferazione microbica e, infine, le temperature che si raggiungono sono compatibili con la sopravvivenza delle forme microbiche più resistenti. Nella produzione di carte e cartoni, infatti, sono da sempre utilizzati agenti biocidi che saranno trattati più avanti.

In ogni caso, e per tutti i materiali, esiste sempre il problema di una possibile contaminazione nelle fasi successive alla produzione. La manipolazione da parte degli addetti, le correnti di aria non sterile, la presenza di insetti e il contatto con macchine e utensili sono tutte occasioni di contaminazione di materiali e imballaggi. Un valore inferiore a 10^4 cellule m^{-2} è ritenuto indice di condizioni igieniche accettabili, mentre valori uguali o superiori a 10^7 indicano condizioni igieniche non soddisfacenti.

13.2.2 *Possibilità di proliferazione*

Le possibilità di crescita dei microrganismi sui materiali di confezionamento sono legate a diversi fattori, riconducibili alla presenza di sostanze nutritive e di umidità, ma anche alla possibilità di un ancoraggio fisico delle cellule microbiche alla superficie (biofilm). Materiali molto lisci e poco idrofilici (che non tendono a idratarsi), la cui superficie mostri bassa bagnabilità (alti valori di angolo di contatto) e scarsa attitudine ad attrarre polvere (basse cariche elettrostatiche, eventualmente per la presenza di additivi antistatici) presentano proprietà che ostacolano l'insediamento e la proliferazione microbica. Queste caratteristiche si ritrovano in tutti i vetri, in alcuni metalli e nelle materie plastiche che più frequentemente entrano in contatto con gli alimenti negli imballaggi flessibili, vale a dire le poliolefine. Ciononostante, non è possibile escludere che un imbrattamento, occasionale o sistematico, conduca a contaminazioni pericolose anche materiali che hanno in teoria un modesto rischio di contaminazione e di proliferazione microbica.

13.2.3 *Decontaminazione*

Sulla base dei dati di contaminazione corrente sopra citati, si ritiene che un trattamento in grado di ridurre di 5 cicli logaritmici la carica presente sia un efficace sistema di decontami-

nazione della superficie di un materiale di packaging. Per realizzare una sanitizzazione di questo tipo sono in uso molti metodi diversi, che possono essere classificati, per praticità, in sistemi termici, chimici e fisici.

13.2.3.1 Sistemi termici

Come si è detto, per molti materiali il calore di produzione è considerato sufficiente per garantirne l'asetticità. In particolare, per quanto riguarda le materie plastiche va osservato che il calore generato durante l'estrusione, lo stampaggio a iniezione, il soffiaggio o la calandratura (tecniche di produzione di film e oggetti) è sufficiente per una completa sterilizzazione, mentre il calore della termoformatura non è sempre sufficiente per considerare sterile la superficie di una vaschetta o di un vassoio. Ciò può suggerire, per esempio, di mantenere un flacone o una bottiglia chiusi fino al momento del riempimento o di delaminare parzialmente una struttura multistrato per esporre al contatto con l'alimento, in una zona aseptica dell'impianto, una superficie certamente sterile (figura 13.1). A 2 bar il vapore saturo raggiunge temperature poco superiori a 120 °C ed è utilizzato per sanitizzare corpi scatola metallici e *lid* di alluminio. Se erogato a pressioni di almeno 6 bar, la temperatura sale oltre 160 °C (fino a 200 °C); è quindi evidente che solo materiali e oggetti che non si deformano o distorcono a tali temperature possono essere sanificati con questi mezzi. L'aria surriscaldata è impiegata per la sterilizzazione di vasi di vetro e scatole metalliche; in teoria, sebbene costosi, potrebbero essere impiegati come agenti decontaminanti altri gas privi di ossigeno, come azoto, elio, argon e anidride carbonica, che potrebbero evitare indesiderati fenomeni ossidativi.

13.2.3.2 Sistemi chimici

Sono molto numerose le sostanze chimiche utilizzate per risanare imballaggi e materiali di confezionamento, per ciascuno dei quali deve essere preventivamente saggiata la resistenza e la stabilità all'agente prescelto. L'acqua ossigenata viene utilizzata immergendo o spruzzando il contenitore con H_2O_2 al 15-35%; gli effetti sono però modesti a temperatura ambiente ed è necessario un agente tensioattivo per favorire il contatto se la superficie da trattare è di plastica o comunque poco bagnabile; abbinando l'irraggiamento UV al germicida

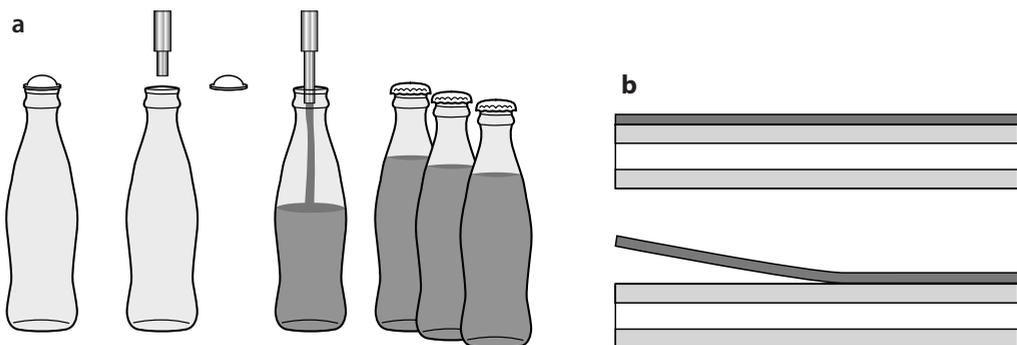


Figura 13.1 Il flacone, sterile grazie alle temperature di produzione e sigillato, viene aperto e riempito in una zona sterile dell'impianto (a). Una struttura multistrato viene delaminata in una zona sterile dell'impianto per esporre al contatto con l'alimento una superficie sterile (b).

chimico si ottiene un effetto sinergico, che consente di utilizzare l'acqua ossigenata a concentrazioni nettamente inferiori. L'aggiunta di acido peracetico ($\text{CH}_3\text{CO OOH}$) allo 0,1% ad acqua ossigenata al 20-30% consente un effetto sporicida anche a temperature inferiori a 65 °C. L'alcol aumenta l'efficacia dell'acido peracetico e l'effetto cresce all'aumentare della lunghezza della catena alifatica dell'alcol. Molte altre sostanze chimiche sono utilizzate per casi specifici o sono state proposte solo sperimentalmente, come alcuni iodofori (ioduri alcalini in soluzione, con agenti tensioattivi), ossido di etilene, alcoli, ozono, cloro e diossido di cloro (ClO_2). Nella produzione di paste per carte, per esempio, l'elevato rischio di presenza di muffe e funghi ad azione cellulolitica è contrastato con l'impiego di sostanze antimicotiche quali benzotiazolo, pentaclorofenolo, diclorofene, ditiocarbammato di sodio e molti altri. Da tempo desta molto interesse l'ozono (O_3), una molecola estremamente reattiva che può comportare ossidazioni superficiali su molti materiali plastici. L'ozono si decompone velocemente liberando ossigeno atomico. È un gas fortemente ossidante e trova numerosi diversi usi industriali, tra i quali la disinfezione di superfici destinate al contatto con gli alimenti. È stato sperimentalmente utilizzato per sanitzare laminati plastici e imballaggi di acciaio inossidabile.

13.2.3.3 Sistemi fisici

In questa categoria si riuniscono i trattamenti che utilizzano diverse forme di radiazioni elettromagnetiche. L'effetto delle radiazioni UV è in genere modesto e viene facilmente attenuato da fenomeni di riflessione o assorbimento sul materiale da trattate. Trattamenti con UV trovano comunque una certa applicazione e la loro azione è legata allo specifico assorbimento manifestato intorno a 250 nm dagli acidi nucleici che, denaturandosi parzialmente, portano alla morte le cellule microbiche, in particolare per formazione di dimeri della timina del DNA microbico che risulta letale per molte specie. Gli UV vengono utilizzati per una sanificazione superficiale, spesso in combinazione con decontaminanti chimici. Le radiazioni ionizzanti trovano largo impiego per sterilizzare imballaggi flessibili chiusi, di grandi dimensioni, destinati al riempimento asettico. Sono dette ionizzanti perché, per la loro elevata energia, l'impatto con i materiali produce in questi un certo grado di ionizzazione. Si utilizzano soprattutto radiazioni "gamma", che vengono emesse da isotopi instabili attraverso il decadimento radioattivo. Attraversando il materiale, le radiazioni cedono una quantità di energia che rappresenta la cosiddetta "dose assorbita", la cui unità di misura è il Gray (Gy) corrispondente a 1 J kg^{-1} . Il cobalto 60 (^{60}Co) è il radioisotopo gamma emettitore più largamente utilizzato nei processi industriali di irraggiamento e deriva dal bombardamento neutronico del ^{59}Co esistente in natura. Dosi di 60 kGy sono normalmente usate per sterilizzare bags di materiale multistrato e di grandi dimensioni. In questo caso l'effetto sterilizzante è dovuto – oltre alla denaturazione di biomolecole essenziali (quali enzimi e acidi nucleici) – alla tossicità di alcuni prodotti della radiolisi dell'acqua. L'irraggiamento con radiazioni ionizzanti richiede impianti complessi e costosi e molte precauzioni nell'utilizzo, ma non lascia residui sul materiale e non altera quelli più termosensibili.

13.3 Operazioni di risanamento termico di alimenti confezionati

Pur determinando indesiderati effetti secondari dal punto di vista sensoriale e nutrizionale di molti alimenti e bevande, il calore è sicuramente il mezzo di risanamento più largamente utilizzato in campo alimentare per estendere la conservazione e garantire standard di sicurezza

igienica. Temperature e modalità di erogazione del calore consentono di modulare gli effetti desiderati, potendosi ottenere solo un'inattivazione enzimatica, una distruzione delle specie patogene (pastorizzazione) o una pressoché completa inattivazione sia di tutte le forme microbiche vegetative sia delle loro forme di resistenza (sterilizzazione commerciale). Le più comuni operazioni termiche possono essere definite "post trattamenti", in quanto fanno seguito all'operazione di confezionamento e determinano contemporaneamente effetti di risanamento sull'imballaggio e sul suo contenuto; non meno importanti, tuttavia, sono operazio-

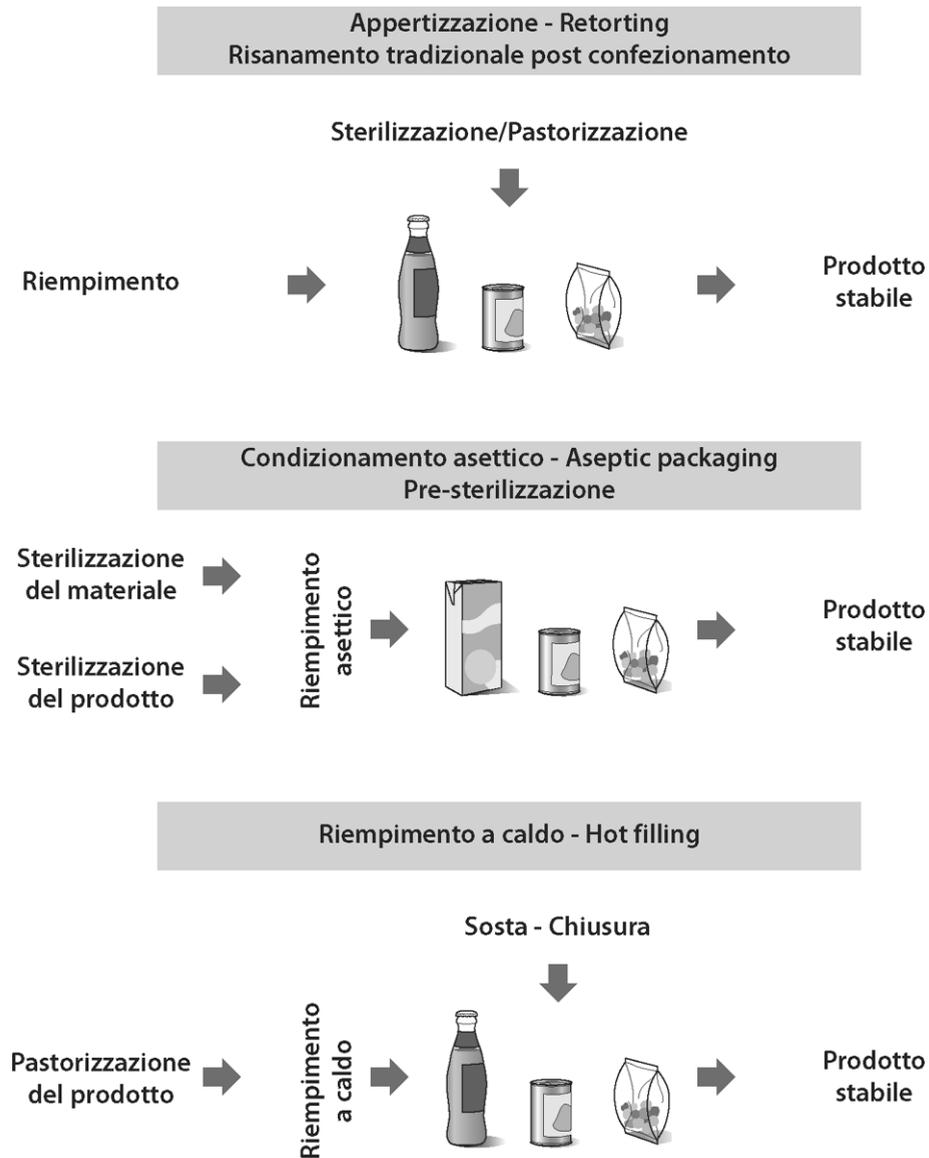


Figura 13.2 Diverse modalità di risanamento termico dei prodotti confezionati.

ni come il riempimento a caldo o il condizionamento asettico, dove il risanamento del packaging e quello dell'alimento risultano di fatto separati e indipendenti (figura 13.2).

13.3.1 Riempimento a caldo

Con questa tecnica il prodotto viene portato a una temperatura di almeno 80-85 °C (quindi pastorizzato in modo indipendente dal contenitore), introdotto nell'imballaggio, chiuso ermeticamente con un parziale vuoto o con un getto di vapore sterile e raffreddato dopo qualche minuto. Se l'alimento è acido ($\text{pH} < 4,5$) o leggermente alcolico, queste condizioni sono sufficienti per inattivare le forme microbiche più sensibili al calore, presenti sia nell'alimento sia sulla superficie dell'imballaggio. Un movimento rotatorio o il capovolgimento dell'imballaggio può servire per garantire che tutti punti del contenitore e della chiusura, siano sanificati. Per poter essere sanificati con questa tecnica – largamente usata per succhi di frutta, salse e marmellate – gli imballaggi e gli accessori di chiusura devono avere precise caratteristiche di resistenza termica, indeformabilità meccanica ed ermeticità a caldo. Per le modalità di riempimento e di chiusura, quando si raffredda la confezione si trova in condizioni ipobariche: un parziale vuoto determinato dalla contrazione e dalla condensazione degli aeriformi presenti che erano stati dilatati dal calore; la chiusura e le pareti dell'imballaggio devono quindi garantire che questa condizione di ridotta concentrazione o assenza di ossigeno persista nel tempo. Flaconi di vetro e chiusure metalliche sono normalmente utilizzati per il riempimento a caldo, che può comunque essere applicato a imballaggi semirigidi costruiti con polimeri che sopportano agevolmente le temperature in gioco (come PP, PET, HDPE e PC), sempre che la permeabilità delle pareti lo permetta.

13.3.2 Pastorizzazione e sterilizzazione termica di alimenti confezionati

Il modo più classico e tradizionale di rendere stabili a temperature refrigerate (semiconservate) e a temperatura ambiente (conservate) gli alimenti è applicare un trattamento termico dopo il confezionamento, attraverso sistemi che possono essere discontinui (autoclavi) o continui (tunnel). Queste post-pastorizzazioni o post-sterilizzazioni, di fatto, applicano il principio della cosiddetta "appertizzazione", dal nome di Nicolas Appert (1749-1841), cuoco francese al servizio di Napoleone che, si racconta, per primo utilizzò il calore per rendere stabili alimenti chiusi in imballaggi di vetro, grazie a capsule sigillate con stagno fuso. Anche in quel caso, probabilmente, più che l'uso del calore, fu innovativo e determinante la scelta accorta di materiali e tecniche di riempimento. Oggi quel principio si applica, oltre che ai contenitori di vetro e di metallo, anche a packaging flessibili, multistrato e performanti, al punto da essere definiti imballaggi sterilizzabili o *retortable pouches/retortable trays/retortable cartons*. La tabella 13.1 presenta le strutture e le principali caratteristiche dei più classici imballaggi sterilizzabili. In estrema sintesi le fasi dei processi di pastorizzazione e sterilizzazione di alimenti già confezionati prevedono: il riempimento, l'eliminazione dell'aria, la chiusura ermetica, il trattamento termico alla temperatura e per il tempo necessari al fine stabilito, il raffreddamento, l'ispezione, l'etichettatura e le ulteriori operazioni di confezionamento secondario. In quasi tutte queste fasi le caratteristiche costruttive e le proprietà del packaging risultano determinanti per il conseguimento dell'obiettivo.

Sia in fase di raggiungimento della massima temperatura di trattamento del prodotto sia nella successiva di raffreddamento, è in genere richiesta la più alta velocità possibile di scambio termico. Tale velocità è influenzata – oltre che dalle caratteristiche del fluido riscaldante e dell'impianto e dalla capacità termica del prodotto – anche dalle proprietà del mate-

Tabella 13.1 Principali caratteristiche degli imballaggi sterilizzabili

	Barattoli metallici	Vasi di vetro	Buste/vassoi flessibili	Contenitori in cartoncino poliaccoppiato
Materiali	Banda stagnata, alluminio	Vetro di classe A o B	PET/Al/PP PET/PA/Al/PP PET/PA/PP PA/PP PET/PVDC/PP PET/EVOH/PP SiO _x PET/PA/PP PP/PVDC/PP PP/EVOH/PP	PP/carta/PP/Al/PP PP/carta/PP/EVOH/PP
Sistema di chiusura	Aggraffatura	Accessorio di chiusura	Termosaldata	Termosaldata
Barriera ai gas	Eccellente	Eccellente	Variabile	Variabile
Peso	Medio	Pesante	Modesto	Modesto
Velocità di produzione	Veloce	Medio	Lento	Lento
Penetrazione del calore	Lento	Lento	Veloce	Veloce
Imballaggio secondario	Non necessario	Non necessario	Necessario	Non necessario
Comodità d'uso	Non eccellente	Buona	Eccellente	Eccellente
Riciclo	Buono	Ottimo	Variabile	Variabile
Logistica	Non eccellente	Non eccellente	Eccellente	Eccellente

riale di confezionamento utilizzato. In particolare, oltre allo spessore, alla forma e alla conducibilità termica, che influenzano la dinamica delle variazioni di temperatura, è necessario prestare attenzione alla resistenza meccanica alle variazioni termiche, che può suggerire – in particolare per gli imballaggi di vetro – di rallentare la velocità di riscaldamento/raffreddamento per evitare rotture o perdite di ermeticità. Ciò che solitamente viene registrato come profilo del trattamento termico è la differenza (ΔT) tra la temperatura del prodotto e quella del fluido riscaldante o raffreddante rispetto al tempo, così come proposto nella figura 13.3, dove ΔT è riportato in scala logaritmica. Le curve ottenute sono caratterizzate da un tempo di ritardo (j , nella figura) seguito da un tratto ad andamento rettilineo. La pendenza di queste curve (f , nella figura) è da mettere in relazione con le caratteristiche del sistema utilizzato: prodotto, imballaggio, sistema di riscaldamento/raffreddamento; il tempo di ritardo, invece, dipende dal punto in cui viene misurata la temperatura, quindi dalla forma del contenitore, e i formati degli imballaggi flessibili sterilizzabili consentono, in genere, di ridurre al massimo questo tempo.

In relazione alle caratteristiche del packaging, anche le variazioni di pressione assumono particolare importanza in queste operazioni di sanitizzazione. Ovviamente al crescere della temperatura aumenta anche la pressione degli aeriformi all'interno dell'imballaggio e ciò può determinare conseguenze negative sull'ermeticità e sull'integrità di quest'ultimo. La pressione totale all'interno di un package sottoposto a riscaldamento è determinata dall'aria

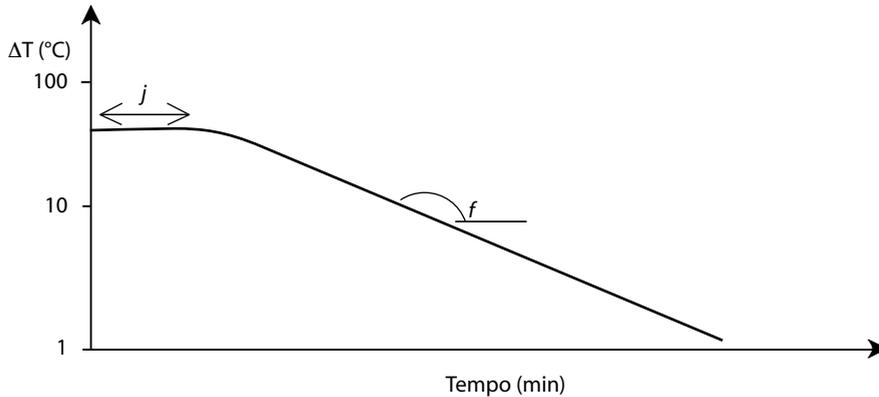


Figura 13.3 Profilo termico caratteristico di un processo di riscaldamento/raffreddamento di un alimento confezionato

o dai gas in esso contenuti, come pure dal vapor d'acqua presente. Secondo la legge di Dalton, in ogni istante la pressione totale (P_{tot}) sarà data dalla somma delle pressioni parziali degli aeriformi presenti:

$$P_{tot} = P_{pg} + WVP \quad (13.1)$$

dove:

P_{pg} è la pressione parziale dei gas presenti;

WVP è la tensione del vapor d'acqua, quindi la pressione parziale del vapore;

La P_{pg} può essere stimata alla temperatura $T(K)$ dalla legge dei gas perfetti:

$$P_{pg} = \frac{P_{p_{gi}} UFV_i T}{T_i [UFV - \beta V_a (T - T_i)]} \quad (13.2)$$

dove:

$P_{p_{gi}}$ è la pressione parziale dei gas presenti, alla temperatura iniziale;

UFV e UFV_i sono i volumi non occupati dall'alimento (spazio di testa), rispettivamente alla temperatura finale e a quella iniziale;

V_a è il volume iniziale dell'alimento;

T e T_i sono rispettivamente la temperatura finale e quella iniziale;

β è il coefficiente di espansione termica volumica dell'alimento.

La WVP può essere ricavata da tabelle che riportano il valore della pressione del vapore alle diverse temperature (come la tabella 4.9 di p. 88) o calcolata con la legge di Clausius-Clapeyron (equazione 4.18).

Quando si impiegano imballaggi fragili (come quelli di vetro) o flessibili (come quelli di plastica), per evitare rotture e danneggiamenti è indispensabile contrastare questa pressione, eguagliandola con una contropressione di aria o di aria e vapore, sia nelle fasi di riscalda-

mento sia in quelle di raffreddamento. Nel caso di imballaggi rigidi (di vetro o metallo) un modesto spazio di testa (UFV, unfilled volume) conduce a pressioni interne molto alte, che possono essere comunque pericolose per l'integrità del contenitore. Per questo, per garantire un sufficiente volume anche in seguito all'espansione termica del prodotto, si suggerisce di mantenere uno spazio libero superiore al 7%. Il problema è meno sentito per gli imballaggi flessibili, per l'espansione che questi possono avere unitamente a quella del prodotto.

13.3.3 Condizionamento asettico (aseptic packaging)

Consiste nel risanare il materiale o il contenitore in un'operazione diversa da quella di pastorizzazione o sterilizzazione dell'alimento, operando successivamente il riempimento e la chiusura in un ambiente sterile. Il risanamento del prodotto alimentare e quello dell'imballaggio, di fatto, avvengono prima dell'operazione di riempimento e in modo indipendente, al contrario di ciò che avviene in quanto descritto finora. Introdotto inizialmente per prodotti liquidi, il condizionamento asettico è oggi molto diffuso anche per prodotti viscosi e per liquidi contenenti particolati. Separando l'operazione di risanamento dell'alimento da quella della confezione è possibile decontaminare il materiale o l'imballaggio con mezzi specifici e diversi dal calore, contenere il costo energetico, ridurre i tempi dell'operazione e utilizzare imballaggi leggeri ed economici. Per lo stesso motivo e operando su prodotti "free flowing" è possibile adottare diagrammi termici HTST (high temperature, short time) e anche raffreddare molto rapidamente il prodotto, ottenendo una migliore preservazione delle qualità nutrizionali e sensoriali dei prodotti, rispetto ai processi che prevedono trattamenti termici post confezionamento.

I processi adottati per risanare gli alimenti nel condizionamento asettico sono tutti continui; per lo più termici, sia diretti (insufflazione di vapore nel prodotto) sia indiretti (riscaldamento mediante uno scambiatore di calore), portano il prodotto a temperature tra 130 e 145 °C per pochi secondi, per poi raffreddarlo molto rapidamente, prima del confezionamento. Recentemente però sono stati proposti, destando notevole interesse, sistemi fisici di risanamento diversi: filtrazione amicrobica, riscaldamento ohmico (che sfrutta il riscaldamento prodotto dalla resistenza al passaggio di corrente elettrica) e sistemi che sfruttano campi elettrici pulsati. L'obiettivo è ridurre il costo energetico e aumentare la selettività del trattamento, riducendo i danni sensoriali connessi al trattamento termico tradizionale. I diagrammi termici adottati in combinazione con il condizionamento asettico, tuttavia, sono già molto più vantaggiosi di quelli adottati nei sistemi tradizionali: come risulta evidente dalla figura 13.4, i tempi di esposizione al calore sono assai inferiori poiché le temperature usate sono molto più elevate. La trattazione delle peculiarità dei diagrammi HTST esula dagli scopi di questo testo, ma è utile ricordare che i fenomeni di distruzione dei microrganismi hanno energie di attivazione molto più alte di quelle delle principali reazioni di decadimento sensoriale; pertanto un aumento della temperatura accelera molto più i primi che le seconde, conducendo a prodotti stabili e meno degradati.

Le tecniche adottate per sterilizzare il packaging sono più diversificate di quelle impiegate per sanitzare gli alimenti e le bevande. Oltre alla sterilizzazione del materiale flessibile mediante bagno in acqua ossigenata al 35% (sistema comunemente adottato per gli imballaggi in cartoncino poliaccoppiato), sono impiegati molti dei sistemi di risanamento dei materiali descritti nel paragrafo 13.2.3. Molto utilizzate sono le radiazioni UV, in associazione con alcoli e altri prodotti chimici, e le radiazioni ionizzanti. La scelta del mezzo di risanamento, comunque, è strettamente legata al tipo di materiale o di contenitore: alla sua forma, alle sue caratteristiche di bagnabilità, alla sua resistenza alle sostanze chimiche utilizzabili e

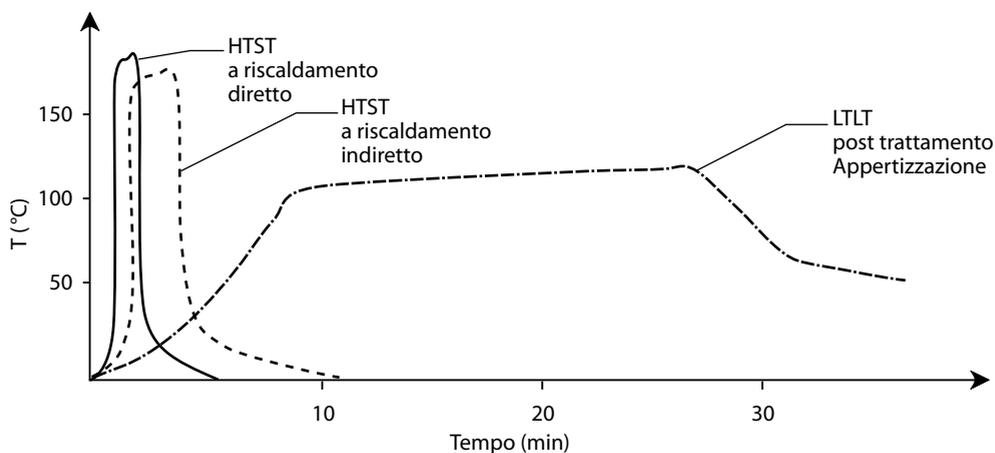


Figura 13.4 Diagrammi termici impiegati nel condizionamento aseptico (HTST) a confronto con una sterilizzazione tradizionale (LTLT), trattamento post confezionamento per una conserva.

Tabella 13.2 Principali sistemi di condizionamento aseptico in uso o proposti per diversi sistemi di confezionamento

Sistemi commerciali	Packaging	Sterilizzante	Prodotto
Gasti, Metal Box, Tetra Pak, Combibloc, International Paper, LiquiPak	Contenitore di cartoncino poliaccoppiato, preformato e FFS	H ₂ O ₂ spray, bagno di H ₂ O ₂ , UV associati a sostanze chimiche	Numerosi prodotti lattieri liquidi, succhi di frutta, vini
Prepac, Bosch, Thimmonier	Buste di varie strutture composite	Bagno di H ₂ O ₂	Numerosi prodotti lattieri liquidi, succhi di frutta, derivati del pomodoro
Bosch, Connofast, Freshfill, Gasti, Serac, Continental Erca	Corpi cavi e vassoi termoformati	Calore di formatura, bagno di H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ spray	Creme, budini, molti prodotti lattieri liquidi
Benco, Rommel, Serac, Siedel, Remy, Stork, Shibuya, Ampack	Bottiglie, flaconi, corpi cavi soffiati in plastica	Calore di formatura, H ₂ O ₂ immersione, H ₂ O ₂ spray	Yoghurt, dessert, succhi, farmaceutici, latte, creme
Scholle, Liqui-Box, FranRica	Bag in box	Radiazioni gamma, vapore saturo	Prodotti acidi, puree di frutta, derivati del pomodoro
Dole, Rheem, FranRica, Cherry-Burrel	Barattoli, fusti metallici, bombole per aerosol	Vapore saturo, calore secco	Numerosi prodotti liquidi, concentrati e puree vegetali
Seac, Remy	Bottiglie e vasi di vetro	Vapore saturo, calore secco	Latte, succhi

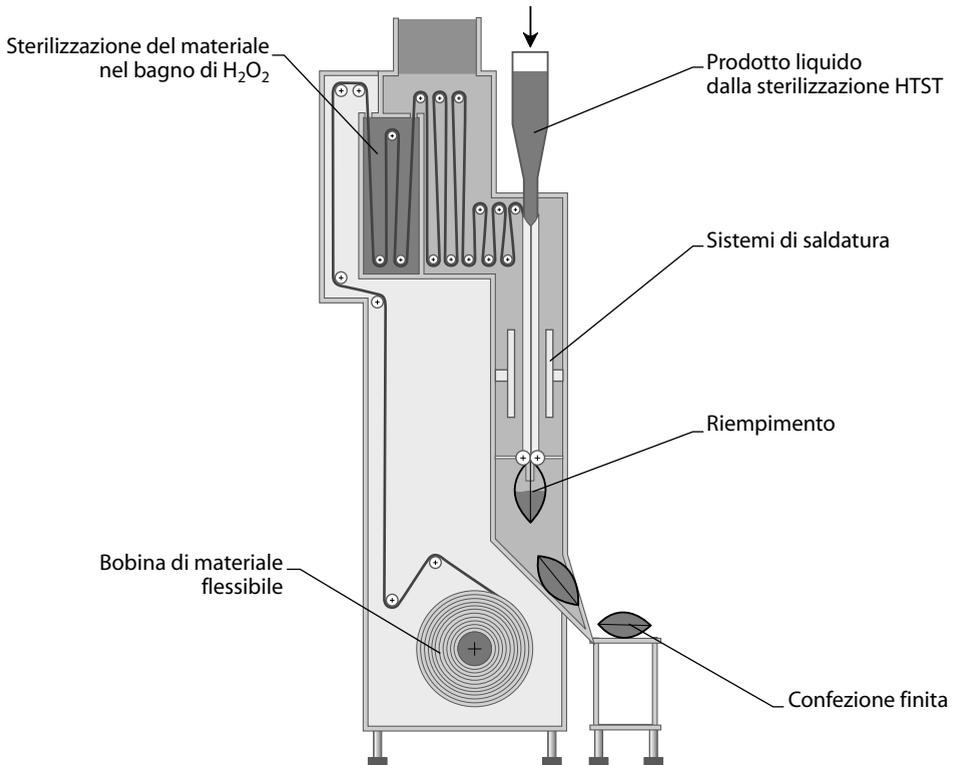


Figura 13.5 Sistema per il condizionamento aseptico in form fill seal di un liquido alimentare in una busta flessibile.

alla temperatura. Effettivamente, numerosi materiali e contenitori differenti vengono oggi riempiti in asettico; la tabella 13.2 riporta un quadro generale dei sistemi proposti o già in uso commercialmente. Come risulta dalla tabella, nella maggior parte dei casi i sistemi di condizionamento aseptico utilizzano imballaggi flessibili. Impiegando film plastici e strutture multistrato, è possibile sterilizzare il materiale molto efficacemente ed economicamente con mezzi chimici e, soprattutto, la possibilità di formare il contenitore all'atto del riempimento (form fill seal, vedi la figura 13.5) aggiunge efficienza, velocità e unicità di controlli all'intero processo.

Particolarmente problematico, in ogni caso, è mantenere l'asepsi durante il riempimento e in ogni punto dell'impianto di condizionamento aseptico. Al contrario dei sistemi di post sterilizzazione – per i quali è in qualche modo sufficiente garantire il raggiungimento delle temperature efficaci in tutti i punti del prodotto, controllando il flusso termico, e il mantenimento dell'ermeticità –, nel condizionamento aseptico le fonti di possibile contaminazione sono numerose e differenti e molti punti dell'impianto devono essere sottoposti a controlli accurati. Per tale ragione, gli impianti di condizionamento aseptico sono assai complessi e sofisticati e la scelta del materiale e del contenitore è fondamentale. Prima che l'impianto possa produrre in sicurezza è necessario che tutte le superfici e i punti critici delle attrezzature

siano sterilizzati e ciò si realizza in genere mediante circolazione di acqua bollente o di vapore saturo per non meno di 30 minuti a temperature tra 120 e 140 °C.

Ogni valvola, ogni rubinetto, ogni tubo deve essere trattato e controllato. La zona asettica e le zone di connessione con l'esterno e con le altre parti dell'impianto devono essere mantenute sterili durante l'intero ciclo di produzione; ciò si ottiene anche facendo ricorso ad aria sterile, o gas inerte sterile, che mantiene sotto pressione positiva le parti a rischio dell'impianto e, eventualmente, i contenitori prima del riempimento, per evitare una ricontaminazione dall'esterno. I controlli di sterilità sono una parte importante della gestione di questi impianti; vengono condotti, per lo più, collocando nei punti critici dell'impianto strip di materiale inoculato con appositi microrganismi, per verificare su di essi l'efficacia dei trattamenti di sterilizzazione adottati.

Rispetto ai tradizionali sistemi di post sterilizzazione, il successo delle operazioni di riempimento asettico dipende maggiormente dai programmi di assicurazione della qualità, dal controllo dei punti critici (HACCP) e dalle caratteristiche degli imballaggi. Quando si tratta, come nella stragrande maggioranza dei casi, di imballaggi flessibili, la shelf life dei prodotti dipende largamente dalla permeabilità all'ossigeno dei materiali e degli imballaggi finiti.

13.4 Operazioni di risanamento non convenzionale di alimenti confezionati

L'obiettivo di disporre di alimenti stabili, con lunghe shelf life, ma con caratteristiche nutrizionali e sensoriali paragonabili a quelle degli alimenti freschi ha, da tempo, orientato la ricerca e la sperimentazione delle tecnologie alimentari verso soluzioni meno tradizionali, più attente agli effetti indesiderati di quelle convenzionali e spesso combinate tra loro per ottenere il migliore risultato con il minimo intervento. Il concetto di "azioni combinate" nella stabilizzazione dei prodotti alimentari è stato proposto alla fine degli anni Settanta ed è generalmente conosciuto come *hurdle effect*: una serie di ostacoli alla proliferazione microbica (riduzione del pH, controllo dell'attività dell'acqua, atmosfere protettive, potenziale redox, temperatura, blandi trattamenti termici ecc.), nessuno dei quali è applicato a livelli eccessivamente alti e tali da danneggiare l'alimento, ma che nel loro insieme di *azioni combinate* conducono allo stesso risultato di un drastico trattamento termico, con minore dispendio energetico e miglior conservazione della qualità globale. Del resto, nessuna operazione delle tecnologie alimentari risponde alla definizione di ostacolo – *hurdle* – come quella di confezionamento. L'imballaggio è, per definizione, un ostacolo: una barriera che si oppone al passaggio della luce, alla contaminazione, all'ingresso di gas e vapori. Il packaging è, prima di ogni altra cosa, un ostacolo al decadimento qualitativo degli alimenti e ha nello sviluppo di queste tecnologie delicate ma efficaci un ruolo importante, che risulterà più evidente nella parte del capitolo dedicata alle atmosfere protettive e all'imballaggio attivo.

La conseguenza più nota della maggiore attenzione per la preservazione delle caratteristiche sensoriali e nutrizionali degli alimenti conservati è, però, la proposizione di alternative al trattamento termico tradizionale, spesso complessivamente indicate come tecnologie emergenti di trattamenti non termici (*nonthermal food processing technologies*). In questa definizione rientrano le applicazioni di alte pressioni, campi elettrici pulsati, ultrasuoni, radiazioni UV e ionizzanti, campi magnetici oscillanti, luce pulsata, microonde e radiofrequenze. Nessuna di queste *emerging technologies* è ancora divenuta una realtà commerciale, ma su di esse sono riposte molte speranze. Delle principali si tratta nei prossimi paragrafi, con specifico riferimento al ruolo del packaging.

13.4.1 Distruzione microbica mediante microonde e radiofrequenze

Sia le microonde (MW: 300 MHz-300 GHz) sia le radiofrequenze (RF: 3 kHz-300 MHz) possono essere impiegate per generare calore in materiali dielettrici attraverso i fenomeni di rotazione dei dipoli o di polarizzazione ionica (vedi par. 3.4.4). Per le loro frequenze inferiori, le RF hanno una penetrazione maggiore delle MW e potrebbero, in teoria, trovare maggiori applicazioni in campo industriale, specie per prodotti di grandi dimensioni. Assumendo che si propagano alla velocità della luce, le lunghezze d'onda associate a queste frequenze sono comprese tra 100 e 0,1 cm per le MW e tra 100 km e 1 m per le RF; tuttavia negli alimenti e nei materiali di packaging le radiazioni elettromagnetiche sono fortemente rallentate e anche le lunghezze d'onda risultano inferiori, inoltre solo alcune frequenze, tra le molte possibili, trovano reali applicazioni. Le radiazioni vengono generate in un dispositivo elettronico sottovuoto (*magnetron*) separato dal resto dell'impianto e devono essere indirizzate verso il prodotto o la confezione da trattare; in ogni caso sia l'aria, sia il packaging, sia le pareti dell'impianto, per ragioni diverse (per effetto della trasmissione l'aria e il packaging e per fenomeni di riflessione le pareti), non subiscono apprezzabili variazioni di temperatura e solo il prodotto si riscalda.

Negli ultimi cinquant'anni sono state condotte numerose ricerche e sperimentazioni sull'uso di microonde e radiofrequenze per la pastorizzazione e la sterilizzazione, ma le applicazioni industriali sono ancora pochissime. Tuttavia, insieme ad altre modalità non convenzionali di riscaldamento (come il riscaldamento ohmico, a induzione magnetica e i campi elettrici pulsati), continuano a essere di grande interesse, in particolare perché potrebbero ridurre notevolmente il tempo di trattamento e migliorare la qualità sensoriale di molti prodotti complessi già confezionati, come i prodotti pronti di gastronomia.

Per quanto attiene alla possibile sterilizzazione di alimenti confezionati mediante MW, è noto da tempo che le cinetiche di inattivazione microbica prodotte dalle microonde sono sostanzialmente le stesse di un processo termico convenzionale e che gli effetti non termici sulla distruzione microbica, pur noti e documentati, devono essere considerati un valore aggiunto rispetto alle considerazioni sull'efficacia letale del trattamento. Le frequenze delle MW realmente in uso per scopi di risanamento e di riscaldamento corrispondono, per lo più, a 2450 e a 915 MHz: quest'ultima, più efficiente in termini energetici, è la più utilizzata in campo alimentare.

Ancora meno sviluppate delle MW sono le tecnologie che utilizzano le radiofrequenze per sterilizzare o pastorizzare alimenti confezionati. A livello sperimentale, negli Stati Uniti è stato proposto per le razioni militari un sistema a radiofrequenze (27 MHz) in grado di risanare confezioni di grandi dimensioni, fino a 6 libbre di peso o fino a 10 vassoi di grandi dimensioni contemporaneamente. In ogni caso, la ricerca in questo campo ha dimostrato che le RF sono in grado di inattivare le spore microbiche presenti in alimenti già confezionati e risultano efficaci anche se le confezioni sono costituite da laminati con fogli sottili di alluminio. Come le microonde, anche le RF riducono significativamente i tempi di riscaldamento e questo vantaggio è tanto più grande quanto maggiore è lo spessore del prodotto trattato.

Per entrambe queste tecnologie, la scelta dei materiali di confezionamento – che in generale devono essere trasparenti alle lunghezze d'onda utilizzate e possedere basse proprietà dielettriche – è un aspetto molto critico e si ritiene che sia ancora necessario un importante sforzo di ricerca e di conoscenza in questo campo. Per esempio, per molto tempo si è ritenuto pericoloso utilizzare imballaggi di alluminio nelle applicazioni con microonde perché il metallo può dare luogo a fenomeni di archi elettrici, capaci di danneggiare il magnetron e persino gli operatori. In realtà un accurato studio condotto nel 2006, dal Fraunhofer Institute

per conto dell'European Aluminium Foil, ha dimostrato che con semplici precauzioni le microonde possono essere impiegate senza pericolo su vassoi e vaschette di alluminio.

Tra gli aspetti critici del packaging non vi è però solo la trasparenza alle radiazioni. Per esempio, un materiale come il polietilene a bassa densità, che possiede un'elevata trasparenza alle MW e alle RF, ha anche una modesta temperatura di distorsione e l'inevitabile riscaldamento che subisce per conduzione durante il trattamento può deformare l'imballaggio e/o aumentare i fenomeni diffusionali. Per questi sistemi non convenzionali di riscaldamento anche la forma dell'imballaggio, infine, è molto importante per garantire uniformità di riscaldamento e per evitare che angoli o spigoli del prodotto risultino danneggiati da un'esposizione eccessiva al calore generato.

13.4.2 Distruzione microbica mediante radiazioni ionizzanti e UV

L'alta energia e la capacità di penetrazione delle radiazioni ionizzanti (raggi γ e X) e UV possono essere sfruttate per distruggere, dopo il confezionamento, i microrganismi presenti nel prodotto e nell'imballaggio. Come già sottolineato (13.2.3), l'effetto battericida in questo caso non è legato a una variazione di temperatura, ma alla capacità di queste radiazioni di interagire con gli acidi nucleici o con gli enzimi. L'obiettivo è sempre quello di dare stabilità al prodotto, risanando il prodotto stesso e la sua confezione molto rapidamente e senza riscaldarli, quindi senza danneggiare i componenti termolabili. Quando si usano le radiazioni ionizzanti, inoltre, l'effetto risanante è praticamente assoluto ma molto poco selettivo, e insieme agli acidi nucleici si danneggiano anche sostanze (lipidi, proteine) essenziali per la struttura e le caratteristiche sensoriali del prodotto. L'energia di queste radiazioni è elevatissima (1-10 MeV) e per fermarle occorrono schermi di almeno 1 cm di piombo o 6 cm di cemento. Gli impianti sono discontinui e molto complessi, occorrendo una fonte di radiazioni ionizzanti e sistemi adeguati di protezione per gli operatori ed espressamente autorizzati dall'autorità comunitaria. Attualmente in Europa il trattamento con radiazioni ionizzanti è disciplinato dalla Direttiva quadro 1999/2/CE e dalla Direttiva 1999/3/CE, recepite nel nostro Paese con il DLgs 30 gennaio 2001, n. 94. Tali direttive stabiliscono, tra l'altro, che tutto ciò che viene trattato (alimenti o ingredienti) deve riportare in etichetta la dicitura "irradiato" o "trattato con radiazioni ionizzanti". Solo pochi alimenti sono oggi autorizzati in Italia (alcune spezie, tuberi, erbe aromatiche essiccate e condimenti vegetali) e alcuni di questi non per ragioni igieniche ma per ritardarne la maturazione o la germogliazione. In alcuni casi, l'irradiazione potrebbe validamente sostituirsi alla fumigazione chimica che si attua su alcuni alimenti (come il cacao, il caffè e le spezie) fornendo un'alternativa sicura che permette di eliminare la formazione di residui; in alcuni Paesi, infatti, questo trattamento viene applicato anche ai prodotti a base di carne di pollo per eliminare i batteri patogeni. Negli Stati Uniti l'irradiazione è largamente utilizzata per ridurre la contaminazione delle carni macinate. La dose assorbita è limitata a 10 kGy (si prevede un aumento a 45 kGy). Nonostante l'approvazione di enti internazionali autorevoli, come l'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO) e l'Organizzazione per l'Alimentazione e l'Agricoltura (FAO), la tecnica dell'irradiazione alimentare stenta a essere accettata, in particolare in Europa.

Per ciò che riguarda l'uso delle radiazioni UV, molte ricerche sperimentali hanno dimostrato l'efficacia delle lunghezze d'onda della regione ultravioletta nella distruzione dei microrganismi che contaminano la superficie degli alimenti e dei materiali di confezionamento, senza effetti negativi sulla qualità sensoriale degli alimenti. Il limite di questa tecnologia è legato soprattutto alla modesta penetrazione delle radiazioni (enormemente inferiore alle radiazioni ionizzanti) e agli inevitabili effetti di riflessione e assorbimento che ne riducono l'energia.

I sistemi convenzionali producono luce UV in modo continuo e con un grande consumo energetico (tra 100 e 1000 W), mentre i sistemi a luce UV pulsata rappresentano una tecnologia emergente di un certo interesse. La luce generata da questi particolari impianti è un largo spettro di radiazioni, dalle UV (sotto i 400 nm) fino agli IR. Le emissioni UV sono pulsate per brevi periodi, tra 100 ns e 2 ms, ripetutamente in ogni secondo, fornendo un elevato grado di penetrazione a radiazioni che sono fino a 20000 volte più energetiche di quelle della luce solare. Gli impulsi prevengono il riscaldamento e non attenuano l'effetto germicida.

Anche per queste tecnologie le conoscenze disponibili sulle caratteristiche utili degli imballaggi non possono dirsi adeguate e soddisfacenti. Il materiale deve risultare trasparente alle radiazioni e resistente all'irraggiamento, ma è necessario anche comprendere l'effetto di queste energetiche irradiazioni su altre prestazioni dei materiali e degli imballaggi (diffusionali e meccaniche, di saldatura per esempio) e studiare con maggiore dettaglio i fenomeni di trasmissione e riflessione, valutando con particolare attenzione la frazione di luce trasmessa ma deviata per fenomeni di scattering che potrebbe significativamente ridurre l'efficacia delle radiazioni impiegate.

13.4.3 Distruzione microbica mediante alte pressioni

Sottoponendo un prodotto alimentare già confezionato a pressioni comprese tra 2000 e 6000 bar si possono ottenere utili effetti di denaturazione enzimatica e di distruzione dei microrganismi, con minimi danni termici sull'alimento. L'uso delle alte pressioni (HPP, high pressure processing), sviluppato da tempo in campi ben lontani da quello delle tecnologie alimentari, quali la produzione di diamanti sintetici, si sta lentamente affermando come tecnica innovativa molto interessante che consente non solo di pastorizzare alimenti già confezionati, ma spesso anche di ottenere effetti utili per la loro trasformazione (gelificazione degli amidi, coagulazione proteica) o per migliorarne il potere nutrizionale (aumento della digeribilità). Molte trasformazioni chimiche e chimico-fisiche, infatti, sono accompagnate da una diminuzione del volume libero e sono quindi favorite dall'innalzamento della pressione. In base a questo principio si spiegano sia gli effetti di distruzione microbica sia alcune utili trasformazioni di struttura (tabella 13.3). I valori di pressione indicati non sono comunque mai in grado di rompere i legami covalenti; pertanto, le loro conseguenze sulle caratteristiche sensoriali sono sempre modestissime. È noto inoltre che all'aumentare della pressione corrisponde un innalzamento termico, che è in generale tanto maggiore quanto più alta è la temperatura iniziale. L'acqua, per esempio, aumenta di 2,8 °C ogni 1000 bar (100 MPa) a 20 °C

Tabella 13.3 Principali effetti dei trattamenti con alte pressioni

<i>Pressione</i>		<i>Effetto prevalente</i>
<i>bar</i>	<i>MPa</i>	
2.000	200	Modifica delle cinetiche enzimatiche, rottura delle membrane cellulari
3.000	300	Inattivazione reversibile di enzimi, distruzione delle forme vegetative dei microrganismi
4.000	400	Gelificazione degli amidi, denaturazione delle proteine
5.000	500	Inattivazione degli enzimi
6.000-8.000	600-800	Distruzione delle spore, se ad adeguata temperatura

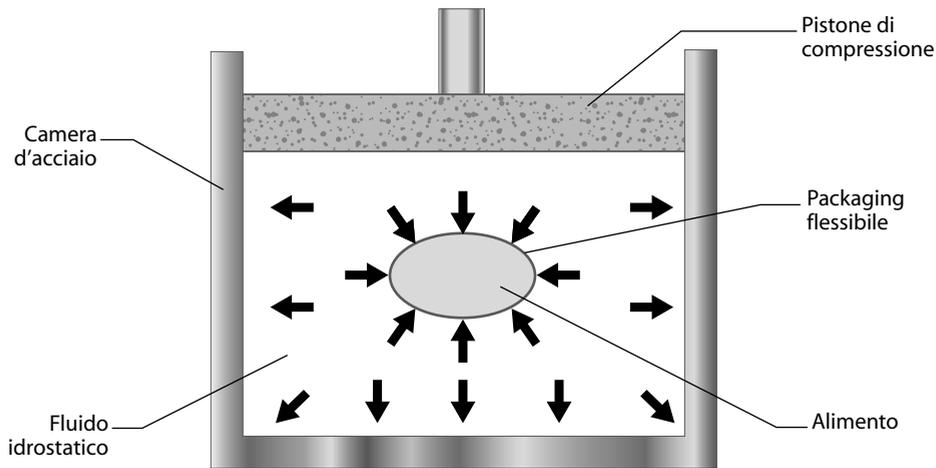


Figura 13.6 Rappresentazione schematica di un sistema per il trattamento con alte pressioni.

e di 4,4 °C a 80 °C. Per gli alimenti questo aumento di temperatura può essere anche maggiore: per il latte intero a 20 °C può essere di quasi 9 °C ogni 1000 bar. Il trattamento ad alte pressioni, inoltre, è indipendente dal volume e la pressione risulta distribuita uniformemente sia alla superficie sia all'interno del prodotto (figura 13.6); di conseguenza i trattamenti sono indipendenti dalla forma e dalla dimensione degli alimenti. Gli effetti della pressione su sistemi complessi come gli alimenti o i microrganismi sono in ogni caso numerosi e diversi, ma una loro trattazione esauriente esula dagli scopi di questo capitolo.

I sistemi oggi conosciuti (discontinui o semicontinui) sono costituiti da camere nelle quali la pressione, generata da un circuito meccanico e idraulico, viene trasmessa al prodotto confezionato dall'acqua (addizionata di agenti anticorrosivi) che riempie la camera (figura 13.6). I trattamenti HPP sono considerati una valida alternativa alla pastorizzazione di prodotti confezionati e, in combinazione con un moderato riscaldamento, appaiono molto promettenti anche come sistemi per produrre conserve stabili a temperatura ambiente. Attualmente sono note applicazioni industriali per prodotti sia liquidi (quali succhi di frutta e salse) sia solidi (prodotti ittici, prosciutto e altri affettati, carni in piccoli pezzi) e pastosi (puree di frutta, in particolare di avocado). Alcuni di questi impianti, dotati di almeno due camere idrostatiche, possono arrivare a produzioni di 10 000 tonnellate all'anno. Una vera sterilizzazione, con distruzione delle spore e dei microrganismi più termoresistenti, si ottiene solo combinando pressioni di almeno 6000-8000 bar a temperature di 90-120 °C. Questa tecnologia, detta *high pressure thermal sterilization* (HPTS), è stata approvata nel 2006 dalla FDA, come efficace sistema di sterilizzazione. Il vantaggio, rispetto a sterilizzazioni di tipo convenzionale, è fondamentalmente legato ai bassi tempi richiesti per raggiungere le temperature efficaci.

Quasi tutti i processi HPP iniziano con il confezionamento del prodotto non trattato in un imballaggio flessibile – o contenente una rilevante parte flessibile nella sua struttura – al quale è affidato il trasferimento al contenuto della pressione esercitata dall'impianto; ciò ovviamente non potrebbe accadere se l'imballaggio fosse totalmente rigido e non deformabile, poiché il prodotto in esso contenuto risulterebbe completamente isolato e non influenzato

dalla pressione esterna all’imballaggio. La scelta del materiale di confezionamento è sicuramente uno step critico di questa tecnologia, per il quale non sono ancora disponibili sufficienti evidenze sperimentali. È possibile che l’effetto combinato di pressione e temperatura si traduca in una variazione delle caratteristiche di permeabilità, ma potrebbero anche manifestarsi difetti di delaminazione, cioè di distacco dei diversi strati del materiale.

I prodotti confezionati vengono successivamente immersi nell’acqua contenuta nella camera; questa viene quindi chiusa e si forza altra acqua al suo interno per aumentare la pressione. Una volta raggiunto, il valore stabilito viene mantenuto per qualche minuto, quindi la pressione viene rilasciata e la camera riaperta.

13.5 Modificazioni di atmosfera

Con l’espressione “modificazioni di atmosfera” può intendersi qualsiasi intervento realizzato in fase di confezionamento (o di conservazione) che altera, qualitativamente e/o quantitativamente, l’atmosfera circostante il prodotto. Fondamentalmente, la modificazione può riguardare il valore della pressione totale (che può essere ridotta o aumentata rispetto a quella atmosferica) o i valori delle pressioni parziali (concentrazioni) dei componenti l’atmosfera, con o senza una variazione della pressione totale. La figura 13.7 sintetizza le diverse modalità possibili per realizzare le modificazioni di atmosfera e le relative denominazioni.

Per quanto riguarda le modificazioni delle pressioni parziali, l’espressione “atmosfera controllate”, spesso ancora impiegata erroneamente, dovrebbe essere utilizzata solo nei casi

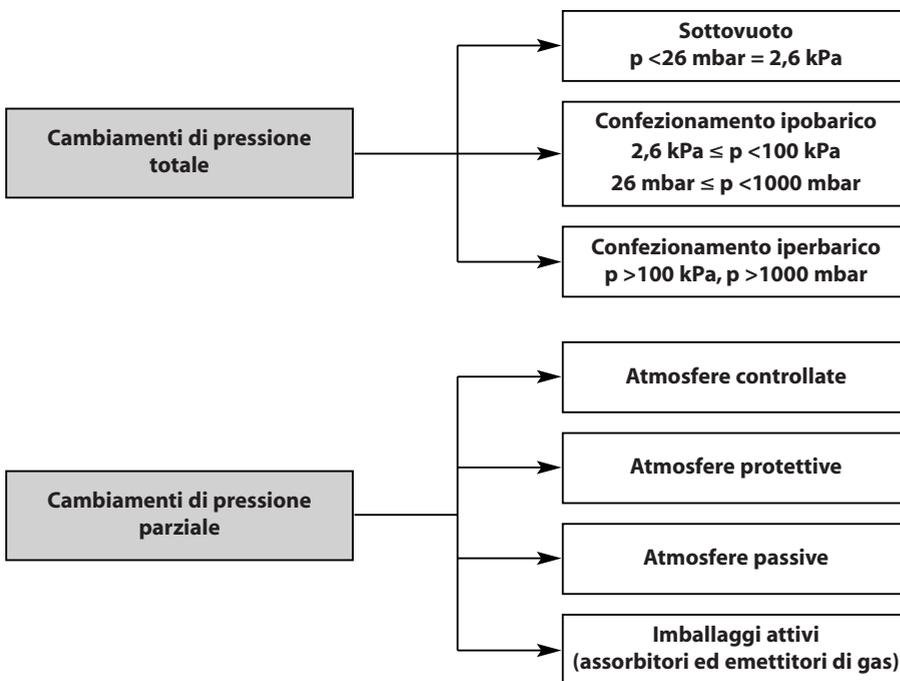


Figura 13.7 Le diverse modalità di modificazione dell’atmosfera.

in cui sia possibile esercitare un reale controllo sulla composizione dell'atmosfera che circonda il prodotto, quindi non per i prodotti confezionati ma per quelli conservati in magazzini convenientemente attrezzati per la conservazione o la maturazione di derrate vegetali o animali, dotati di dispositivi di controllo e correzione della composizione atmosferica. La definizione "atmosfera passive" si riferisce alle modificazioni di atmosfera conseguenti ai metabolismi propri del prodotto (per esempio, la respirazione) e ai fenomeni di trasmissione dei gas attraverso l'imballaggio (permeazione) e non a una volontaria e controllata sostituzione dell'aria con una miscela gassosa di definita composizione. "Atmosfere protettive", come risulterà chiaro più avanti, è sinonimo di "atmosfera modificate", da alcuni anche indicate come "atmosfera attive"; un'espressione non utilizzata in questo testo, che vuole enfatizzare la possibilità di modificare le concentrazioni dei gas all'interno della confezione, con soluzioni di imballaggio attivo.

Per quanto riguarda le variazioni di pressione totale, la differenza tra il confezionamento sottovuoto e quello ipobarico è solo di tipo quantitativo: si suggerisce infatti di utilizzare il termine sottovuoto solo quando il valore della pressione residua è inferiore a 26 mbar. L'espressione "confezionamento iperbarico", infine, è utilizzabile ogni qualvolta il valore della pressione totale interna alla confezione è superiore a quella atmosferica, come accade per tutte le bevande carbonatate.

13.5.1 Principi e funzioni del confezionamento sottovuoto

Il confezionamento sottovuoto consiste nell'estrarre l'aria dalla confezione del prodotto prima di chiuderla in modo ermetico, stabilendo un valore di pressione totale inferiore a quella atmosferica. Il valore di pressione residua raggiunto, come si è detto, discrimina tra confezionamento ipobarico e sottovuoto.

Occorre sottolineare che il valore di pressione totale residua che è possibile raggiungere in una confezione dipende anche dalla natura dell'alimento (figura 13.8); infatti, se l'alimento è umido (cioè contiene una discreta quantità di acqua libera), non sarà mai possibile scendere al di sotto del valore stabilito dalla pressione che esercita il vapor d'acqua a quella temperatura. Per esempio, a temperatura ambiente (20-25 °C) la tensione del vapor d'acqua è di 23-30 mbar e non permetterà di raggiungere valori inferiori. La presenza di umidità ha con-

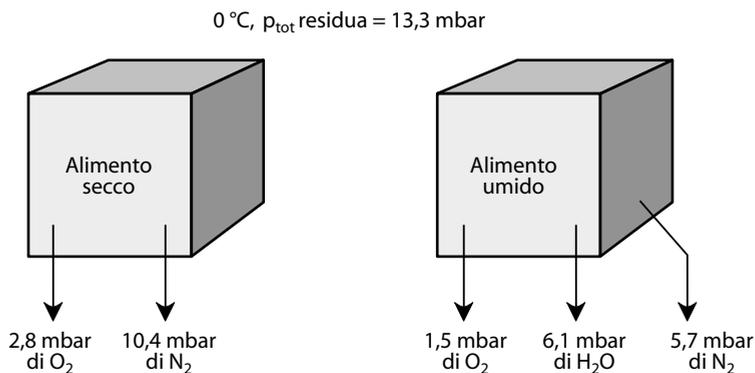


Figura 13.8 Effetto dell'umidità sulla composizione gassosa dell'atmosfera residua.

seguenze anche sulla composizione gassosa dell'atmosfera residua. Se, per esempio, in una confezione contenente un alimento secco si stabilisce una pressione totale di 13,3 mbar a 0 °C, il 21% di tale valore (pari a 2,8 mbar) corrisponderà alla pressione parziale di ossigeno, mentre il 78% (pari a 10,4 mbar) a quella dell'azoto. Nel caso invece di un alimento con una larga quantità di acqua libera, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione totale residua, 6,1 mbar sono da ascrivere alla tensione del vapore d'acqua e 7,2 mbar all'aria. L'ossigeno, pertanto, rappresenterà il 21% di questo valore, cioè 1,5 mbar. In conclusione, un alimento umido posto sottovuoto sarà circondato da una pressione parziale di ossigeno inferiore a quella di un alimento secco nelle stesse condizioni.

13.5.1.1 Effetti della sottrazione d'aria sugli alimenti

Sono state raccolte numerose prove dell'efficacia di questo sistema di conservazione; schematicamente gli effetti positivi sulla conservazione degli alimenti della rimozione dell'aria dalla loro confezione possono essere classificati in:

- effetti principali, relativi alla riduzione/eliminazione dell'ossigeno, un gas presente nell'aria in proporzione pressoché costante in ogni clima e condizione;
- effetti collaterali, legati alla riduzione/eliminazione del vapor d'acqua e di possibili contaminanti di natura biologica e/o chimica dispersi nell'aria.

Effettuando un confezionamento sottovuoto, quindi estraendo l'aria da una confezione, si ottengono sempre tutti i positivi effetti sulla conservazione degli alimenti che sono connessi all'eliminazione dell'ossigeno (effetti principali). Le reazioni che coinvolgono l'ossigeno possono essere di tipo sia chimico sia enzimatico, ed entrambe le tipologie sono importanti per la qualità e la conservabilità degli alimenti (tabella 13.4).

L'estrazione dell'atmosfera comporta però anche un generale effetto degassante, che è caratteristico del condizionamento sottovuoto e ha conseguenze sia positive sia negative sull'alimento. Un'atmosfera umida e calda può arrivare a contenere fino a 50 mg L⁻¹ di acqua;

Tabella 13.4 Effetti dell'ossigeno su sistemi enzimatici e chimici

Sistema enzimatico	Effetti
Catena respiratoria	Proliferazione di muffe Proliferazione di batteri aerobi
Lipasi	Irrancidimento della frazione lipidica degli alimenti
Polifenolossidasi	Imbrunimento di vegetali
Laccasi	Modificazione di colore delle bevande
Reazione chimica	Effetti
Ossidazione fotochimica dei lipidi	Irrancidimento della frazione lipidica degli alimenti
Ossidazione di sostanze aromatiche	Alterazione delle caratteristiche organolettiche (aroma, sapore)
Ossidazione di pigmenti naturali	Degradazione e modificazione del colore (vegetali verdi, carni rosse, bevande ecc.)

un'umidità che, in seguito a una riduzione di temperatura, può condensare nel contenitore chiuso e creare seri problemi di conservazione, specialmente dei prodotti secchi, sia perché può modificare la loro consistenza, sia perché può creare condizioni favorevoli allo sviluppo microbico. L'acqua, inoltre, rappresenta uno dei prodotti terminali della respirazione aerobica e di altri metabolismi, perciò una riduzione di umidità dell'ambiente circostante un alimento, per esempio, influenzerà questi fenomeni per la legge di azione di massa; analoghe considerazioni possono essere fatte per la CO₂ che viene estratta dal prodotto durante il confezionamento. Ma anche altri gas o sostanze volatili, che possono avere un ruolo significativo sulla shelf life del prodotto e sul suo apprezzamento sensoriale, sono influenzati dal trattamento di estrazione dell'atmosfera. La loro distribuzione tra prodotto e atmosfera, per quanto ridotta possa questa essere a seguito dell'evacuazione, può variare influenzando significativamente il gradimento e la conservabilità dell'alimento. La velocità con cui avviene questo passaggio è funzione di almeno tre variabili:

- differenza di concentrazione nell'alimento e nello spazio non occupato dall'alimento (spazio di testa), le cui dimensioni sono quindi particolarmente importanti;
- superficie totale dei pori disponibili per lo scambio gassoso;
- mobilità del gas, ossia la sua diffusività, che in un ambiente rarefatto sarà certamente maggiore che in condizioni normali.

Queste variabili sono di difficile valutazione e, soprattutto, specifiche per ogni alimento considerato. Accanto all'effetto degassante, la rimozione dell'aria che si realizza nei sistemi di confezionamento sottovuoto o ipobarici determina altri effetti, che possono essere definiti disinfestanti e igienizzanti, in quanto corrispondono all'eliminazione di contaminanti entomologici (uova di insetti, larve e persino piccoli insetti adulti), biologici (spore, batteri e muffe) e chimici (sostanze organiche volatili) occasionalmente presenti nello spazio di testa.

L'estrazione dell'aria, in definitiva, ha dunque come effetto positivo e indiretto anche quello di abbassare o annullare la contaminazione complessiva.

13.5.1.2 Sistemi di confezionamento sottovuoto

Esistono diverse modalità per realizzare il "vuoto" in una confezione o in un contenitore. Il sistema detto a "estrazione d'aria" o "vuoto a ugello" prevede che la parte aperta della confezione (l'imboccatura di un vaso o di una bottiglia, o i lembi aperti di una busta o di un sacchetto) sia collegata a un dispositivo di aspirazione (una pompa da vuoto) (figura 13.9).

I livelli di vuoto raggiungibili con tale sistema non sono molto spinti e sono quindi adatti ai prodotti delicati, come i formaggi semiduri caratterizzati dalla presenza di occhiature caratteristiche che potrebbero subire deformazioni esteticamente non accettabili se sottoposti ad alto vuoto.

Il sistema di confezionamento sottovuoto più diffuso è detto "a campana" per la forma convessa della camera in cui viene posta la confezione che deve essere messa sottovuoto (figura 13.10). La confezione viene posta aperta dentro una camera nella quale viene creata la depressione ed effettuata la chiusura finale, generalmente realizzata mediante termosaldatura. Regolando la macchina confezionatrice, il sistema a campana consente di raggiungere differenti livelli di vuoto, in funzione delle caratteristiche del prodotto da confezionare, sino ad arrivare alla pressoché completa estrazione dell'aria. Alti livelli di vuoto, dell'ordine di 3-10 mbar, sono utilizzati per tutti i prodotti poco sensibili agli effetti del vuoto: per esempio, formaggi a pasta dura, carni processate ecc. Alcuni sistemi a campana consentono di lavorare anche

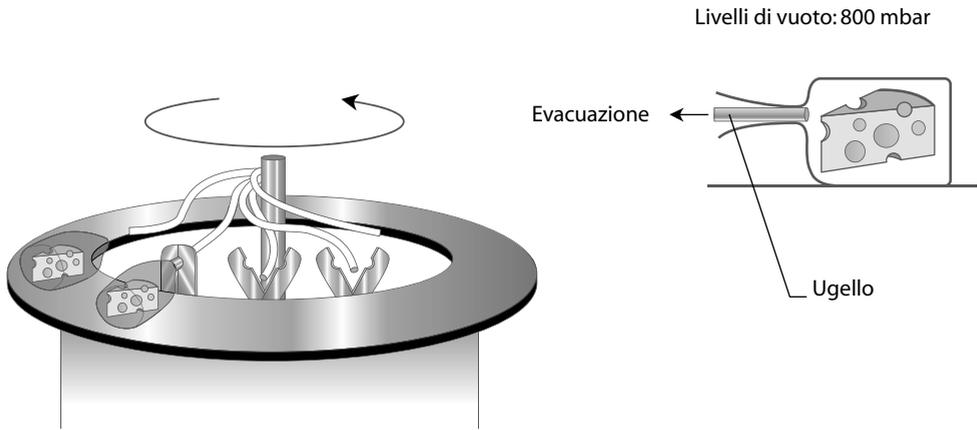


Figura 13.9 Sistema di confezionamento sottovuoto a ugello o a "estrazione d'aria".

prodotti strutturalmente delicati, raggiungendo livelli di vuoto dell'ordine di 400-800 mbar, grazie a evacuazioni meno spinte. Generalmente, questo sistema di condizionamento prevede la chiusura della confezione per termosaldatura o attraverso speciali clip metalliche quando il livello di vuoto richiesto non è molto spinto. I sistemi di confezionamento sottovuoto a campana sono quelli utilizzati prevalentemente nelle linee di confezionamento industriali, garantiscono i valori di pressione residua più bassi e determinano minori inconvenienti nel condizionamento di prodotti liquidi. Benché l'obiettivo del condizionamento sottovuoto/ipobarico sia fondamentalmente quello di rimuovere l'aria per conferire stabilità al prodotto, operando una riduzione della pressione totale si ottiene di fatto anche una riduzione dell'ingombro della confezione, con un guadagno logistico importante.

La forma, la natura e la consistenza dei prodotti alimentari possono, talvolta, essere un problema per le operazioni di confezionamento sottovuoto. È il caso soprattutto dei prodotti granulari o porosi che, a causa della loro struttura, contengono e trattengono una discreta

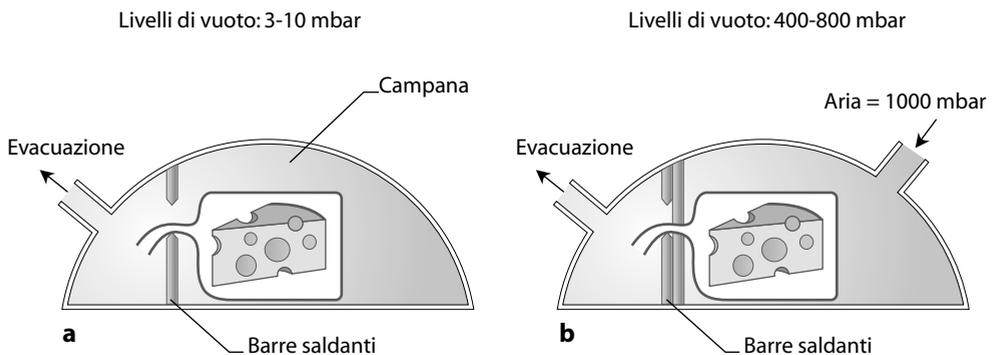


Figura 13.10 Confezionamento a campana in alto vuoto (a) e in basso vuoto (b).

quantità d'aria tra una particella e l'altra o all'interno dei loro pori. Per evacuare in modo efficace l'aria dalle confezioni, può essere necessario prolungare il tempo di confezionamento o preparare il prodotto in modo tale da facilitare l'estrazione dell'aria. Inoltre, durante l'evacuazione dell'aria alcune particelle polverose possono essere veicolate dall'aria in uscita dalla confezione creando problemi nella fase di saldatura del materiale o perfino riducendo la funzionalità delle pompe sottovuoto. In questo caso la soluzione può essere trovata utilizzando piani inclinati su cui porre la confezione, regolando il livello di riempimento o ponendo speciali filtri per polveri prima della pompa da vuoto.

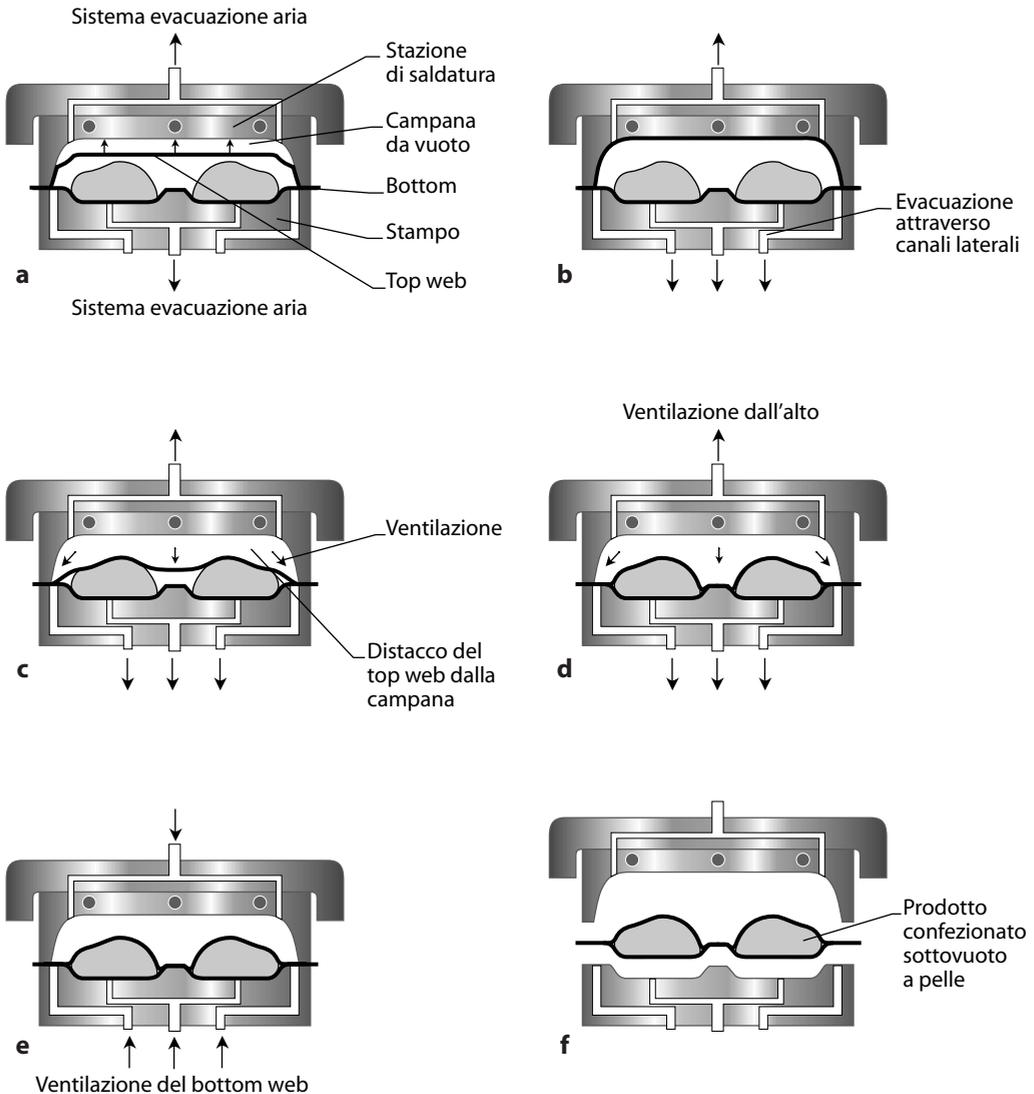


Figura 13.11 Tecnologia di confezionamento a pelle sottovuoto (sistema Darfresh, Cryovac).

Un altro sistema di confezionamento sottovuoto ampiamente utilizzato è detto “a pelle sottovuoto” (VSP, vacuum skin packaging): consiste nell’evacuazione perfetta dell’aria intorno a un prodotto posto su un vassoio, che viene avvolto da un film di materiale plastico in grado di aderire perfettamente al prodotto stesso, senza formare grinze ed eccedenze. Tale materiale, in fase di confezionamento, viene termosaldato al vassoio; deve pertanto possedere buone caratteristiche termiche, meccaniche nonché di trasparenza e di brillantezza per rendere visibile e accattivante il prodotto.

Un sistema a pelle sottovuoto ampiamente utilizzato nell’industria alimentare e sviluppato da Cryovac Sealed Air (sistema Darfresh) consiste nella formatura in linea di laminati rigidi o flessibili con proprietà barriera che andranno a costituire il vassoio (o *bottom*). Una volta posizionato il prodotto sopra il bottom, si procede alla sigillatura con un laminato barriera, flessibile, che si conforma sul prodotto con un effetto seconda pelle. I passaggi salienti di questo sistema sono rappresentati in figura 13.11. Nella figura 13.11a è rappresentato il momento in cui la stazione di saldatura è chiusa. In questa fase viene praticato il vuoto aspirando l’aria dalla parte superiore della campana del vuoto e dalla parte sottostante lo stampo. In questo modo il film che andrà a rivestire il prodotto (*top web*) andrà ad aderire alle pareti superiori della campana da vuoto, richiamato dall’evacuazione dell’aria. Il top web viene scaldato a temperature intorno a 200 °C, mentre l’aria viene evacuata lateralmente dalla confezione attraverso canali laterali (*shits*) (figura 13.11b). Terminata l’evacuazione dell’aria, dalla parte superiore della campana, una lieve ventilazione dall’alto causa il distacco del top web dalla campana (figura 13.11c). A questo punto una piena ventilazione dall’alto permette la termoformatura del top web sul prodotto e la sua saldatura tutto intorno al prodotto stesso. In seguito alla stabilizzazione del vassoio nello stampo raffreddato (figura 13.11d) viene realizzata la ventilazione del *bottom web* (figura 13.11e) e la successiva apertura della stazione di saldatura (figura 13.11f).

13.5.1.3 Scelta del materiale per il confezionamento sottovuoto

Gli aspetti positivi del confezionamento sottovuoto possono essere resi nulli da una scelta inadeguata del materiale da confezionamento. Le materie plastiche sono tutte, in gradi differenti, permeabili ai gas e il vuoto presente nella confezione crea una forza motrice che favorisce il rientro dell’aria ambiente. Per lunghi tempi di conservazione in sottovuoto sono dunque necessari materiali “barriera” in grado di impedire l’ingresso dell’ossigeno per il tempo di conservazione richiesto.

I materiali destinati al confezionamento sottovuoto, inoltre, devono possedere caratteristiche meccaniche tali da sopportare le sollecitazioni tensili indotte dal vuoto e quelle dovute alla durezza di alcuni prodotti alimentari. Generalmente si tratta di materiali coestrusi a base di poliolefine (quali LDPE, EVA e ionomeri) saldanti e di un polimero barriera che può essere EVOH, PA o PVDC. Nel caso di confezionamenti a pelle si deve valutare anche la caratteristica di termoretraibilità dei materiali che, dopo un rapido riscaldamento, si devono ritirare eliminando le pieghe e le grinze determinate dal sottovuoto e ispessendo in alcuni punti il materiale.

13.5.1.4 Comuni applicazioni della conservazione sottovuoto

Il confezionamento sottovuoto è adatto alla conservazione di numerosi prodotti, sia deperibili dal punto di vista microbiologico, ossidativo o enzimatico, sia stabili a temperatura ambiente. Come già accennato, la possibilità di eliminare l’aria (e quindi l’ossigeno) dal con-

tatto con l'alimento contribuisce a inibire la crescita di microrganismi aerobi alteranti, a rallentare le reazioni ossidative oppure lo sviluppo di parassiti infestanti. È tuttavia importante sottolineare che questa tecnologia non deve essere considerata un sistema per prolungare la shelf life di alimenti qualitativamente scadenti, quanto piuttosto un sistema per mantenere inalterate il più possibile le caratteristiche peculiari di un alimento, anche grazie, in alcuni casi, alla combinazione con la catena del freddo o a operazioni quali il congelamento o il surgelamento del prodotto. A tale proposito è bene ricordare che gli alimenti conservati sottovuoto non subiscono il cosiddetto *freezer burning*, ovvero quel fenomeno molto frequente nella congelazione domestica dovuto alla sublimazione dell'acqua superficiale (passaggio dell'acqua dallo stato solido a quello di gas), che porta a conseguenze diverse, quali disidratazione, penetrazione dell'ossigeno negli spazi lasciati vuoti dall'acqua evaporata, nonché alterazioni del gusto e del colore a causa dell'ossidazione provocata dall'ossigeno. Numerosi prodotti alimentari vengono confezionati sottovuoto: carni, formaggi, pesce, verdure, piatti pronti ecc. In questo paragrafo sono prese in considerazione solo alcune categorie, rimanendo per gli approfondimenti a letture specializzate.

Carne e prodotti carnei

Numerose tipologie di carne (manzo, maiale, vitello, pollame ecc.) si prestano al confezionamento sottovuoto. Dal punto di vista microbiologico, l'azione del sottovuoto sulla microbiologia dei prodotti carnei può essere tradotta in una generale azione inibitrice e in una più specifica azione selettiva. L'assenza di ossigeno, infatti, determina un'inibizione anche accentuata sui microrganismi aerobi, con aumento della fase di latenza e riduzione della velocità di crescita. Le condizioni di anaerobiosi provocano una soppressione quasi totale di *Pseudomonas*, mentre si osserva una prevalenza di batteri lattici (in modo specifico di lattobacilli), che inibiscono le Enterobacteriaceae. I microrganismi patogeni, come *Salmonella* e *Clostridium botulinum* sono invece totalmente inibiti se vengono rispettate le condizioni di refrigerazione.

Per quanto riguarda l'aspetto sensoriale, la carne sottovuoto presenta un colore rosso cupo per la presenza di deossimioglobina, che si converte facilmente in ossimioglobina all'apertura della confezione. In alcuni casi, il confezionamento sottovuoto precede il confezionamento in atmosfera protettiva: è noto, infatti, che la frollatura sottovuoto della carne di manzo per almeno 8 giorni influenza positivamente la tenerezza e il sapore della carne, che può essere successivamente lavorata per un confezionamento in atmosfera protettiva.

Anche la carne processata (per esempio, salumi, carne essiccata e affumicata) si presta a tale sistema di condizionamento. Infatti, le caratteristiche più importanti di questi prodotti sono il colore (rosa o rosso) e l'aroma tipico. Queste peculiarità sono fortemente condizionate dall'ossigeno, che determina variazioni di colore (per esempio inverdimento) e crescita di muffe e di microrganismi putrefattivi. Di conseguenza, il confezionamento sottovuoto può contribuire al mantenimento della qualità iniziale dei prodotti. Per i salumi affettati la tendenza attuale è per una preferenza del confezionamento in atmosfera protettiva, sebbene il sottovuoto trovi ampi spazi soprattutto nei reparti di gastronomia della grande distribuzione organizzata.

Formaggi

I formaggi, sia a pasta dura sia a pasta morbida, sono soggetti a contaminazioni da parte di muffe (nei formaggi duri e semiduri) e lieviti (nei formaggi morbidi), che tendono a proliferare sulla superficie del prodotto a causa dell'elevato valore di attività dell'acqua che caratterizza questi prodotti. Anche in questo caso, il confezionamento sottovuoto permette di evita-

re tale inconveniente, che può danneggiare l'aspetto e l'aroma, attraverso l'eliminazione dell'ossigeno indispensabile per la crescita della microflora aerobia. Il confezionamento sottovuoto, inoltre, può impedire l'essiccamento della superficie del formaggio e le reazioni ossidative che possono compromettere il profilo sensoriale. Sebbene l'eliminazione dell'ossigeno sia, nella maggior parte dei casi, indispensabile per una buona conservazione del prodotto, per i formaggi a crosta fiorita è necessario garantire dei livelli di ossigeno adeguati al mantenimento delle croste in buone condizioni. Infine, nel corso della conservazione è possibile la formazione di rigonfiamenti dovuti alla produzione di CO_2 da parte dei formaggi stessi.

I formaggi possono essere confezionati in forme intere o porzionate; a seconda del tipo di formaggio è anche necessario applicare livelli di vuoto differenti. Un vuoto spinto è di solito utilizzato per formaggi a pasta dura, mentre livelli di vuoto più bassi (*soft vacuum*) sono preferibili per formaggi a pasta morbida, spugnosi, con cavità e vacuolature che non resisterebbero alle condizioni di vuoto spinto. La conservazione dei formaggi a temperatura di refrigerazione consente di prolungarne la conservazione, favorendo la distribuzione.

Per alcune tipologie di formaggio, la tecnologia del confezionamento sottovuoto si presta alla realizzazione della cosiddetta "stagionatura nel sacco", ampiamente utilizzata in Europa per formaggi come cheddar, edam, gouda, emmental, pecorino ecc. Questa tecnica prevede il confezionamento sottovuoto delle forme in sacchi termoretraibili a permeabilità controllata in uno stadio precoce della stagionatura, per proseguire la stessa durante la conservazione. In questo modo si ottengono prodotti con alte rese (annullando o minimizzando il calo peso ed evitando la formazione della crosta) e minimi problemi di "toelettatura" nella fase di stagionatura.

Affinché si possa realizzare, è necessario disporre di materiale di confezionamento con adeguate caratteristiche di permeabilità, in funzione della tipologia di formaggio e delle modalità di stagionatura. In particolare è necessario un ben bilanciato rapporto di permeabilità tra ossigeno e anidride carbonica per limitare l'accesso di ossigeno, permettere la fuoriuscita dell'anidride carbonica formatasi per azione di microrganismi ed enzimi ed evitare gonfiore. Il livello di permeabilità è scelto in funzione del tipo di formaggio (microflora, tendenza a formare gas) e delle condizioni di produzione/stagionatura (tempi, temperature).

Sono state proposte numerose strutture differenti per realizzare sacchi anche termoretraibili nei quali fare avvenire la stagionatura dei formaggi. I valori di permeabilità all'ossigeno e all'anidride carbonica di questi materiali variano tra 25 e 1000 e tra 85 e 3700 $\text{cm}^3 \text{m}^{-2} 24\text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$, rispettivamente. La grande variabilità di queste caratteristiche è dovuta, come si è detto, dalle differenti esigenze dei singoli formaggi.

Alimenti confezionati e cotti sottovuoto

Alcuni prodotti alimentari (prodotti carnei, verdure, piatti pronti ecc.) si prestano al sistema di confezionamento e cottura sottovuoto. Utilizzando opportuni materiali di confezionamento è possibile realizzare le seguenti due tipologie di cottura sottovuoto.

- *Cook in-strip off*: prevede la cottura in un involucro sottovuoto, seguita dall'apertura della confezione, per eliminare i liquidi persi (calo di peso), e dal confezionamento nell'imballaggio definitivo.
- *Cook in-ship in*: dopo la cottura nell'involucro sottovuoto il prodotto viene inviato allo stoccaggio o alla commercializzazione.

Nella cottura sottovuoto l'acqua bolle a una temperatura inferiore a 100°C e i componenti alimentari più termolabili e importanti dal punto di vista nutrizionale e organolettico (quali vitamine, proteine e grassi, oltre alle sostanze aromatiche) sono preservati. Per alimenti

come la carne e i prodotti derivati, questa tecnica sfrutta l'assenza o quasi d'aria nell'alimento per eliminare i difetti più comuni dei prodotti cotti legati alla presenza di buchi e fessurazioni. Si migliora anche la tenuta della fetta e la resa, che si traduce in un miglioramento della morbidezza del prodotto rispetto alla cottura tradizionale.

La cottura avviene a temperature comprese tra 70 e 100 °C, per tempi variabili in funzione delle dimensioni del prodotto, utilizzando forni a vapore, a microonde o a bagnomaria.

Generalmente, le strutture utilizzate per i sistemi "cook in" sono multistrato e possono essere ricondotte a due tipologie generali:

- strato saldante (a contatto con l'alimento)/strato barriera/strato esterno;
- strato saldante (a contatto con l'alimento)/strato termoretraibile/strato barriera/strato esterno.

La prima tipologia riguarda soprattutto i prodotti carnei macinati o in pasta, per i quali il film non necessita di particolari caratteristiche di termoretrazione per aderire perfettamente al prodotto, ma è quest'ultimo che, possedendo una certa fluidità, può essere inserito in quantità tali da riempire completamente la confezione ed esercitare una certa pressione sul film plastico. La seconda tipologia è stata invece sviluppata per prodotti carnei interi, il cui confezionamento richiede che la struttura sia termoretraibile durante la cottura per poter aderire perfettamente alla superficie del prodotto. Inoltre, soprattutto nel caso dei prodotti carnei, lo strato a contatto con l'alimento deve permettere, durante la cottura, una vera e propria adesione alla superficie del prodotto confezionato, in modo da prevenire il riversamento degli esudati e dei grassi. Tale fenomeno, conosciuto come *cook-out*, può portare, oltre che a un peggioramento estetico a causa della formazione di bolle tra prodotto e materiale di confezionamento, anche a crescite microbiche indesiderate e a modificazioni di sapore e di consistenza.

13.5.2 Principi e funzioni del confezionamento in atmosfera protettiva

La tecnologia di confezionamento in atmosfera protettiva corrisponde al confezionamento di prodotti alimentari in atmosfere diverse da quella naturale e costituite da miscele di gas in differenti proporzioni: principalmente ossigeno, azoto e anidride carbonica ma, potenzialmente, anche argon, elio e protossido di azoto, tutti definiti "gas d'imballaggio" dalla direttiva europea sugli additivi, recepita in Italia con Decreto del Ministero della Sanità 27.2.1996 n. 209, dopo un lungo periodo di autorizzazioni parziali (tabella 13.5).

Lo stesso decreto consente l'utilizzo di questa tecnica per tutti i prodotti alimentari, senza alcuna restrizione. La tabella 13.6 riassume le principali tappe per il raggiungimento della situazione attuale nel confezionamento in atmosfera protettiva dei prodotti alimentari.

La Direttiva 94/54/CE, che riguardava l'etichettatura dei prodotti alimentari, ha introdotto l'espressione atmosfera protettiva, che deve essere obbligatoriamente indicata in etichetta

Tabella 13.5 Gas autorizzati per il confezionamento in atmosfera protettiva

Anno	Gas autorizzati
1984	Azoto, anidride carbonica
1988	Azoto, anidride carbonica, ossigeno (per le carni fresche)
1994	Azoto, anidride carbonica, ossigeno. Vietate le miscele etanolo/anidride carbonica
1994	Argon, elio e azoto per gli alimenti per lattanti e proseguimento
1996	Azoto, anidride carbonica, ossigeno, argon, elio, protossido di azoto

Tabella 13.6 Alimenti autorizzati per il confezionamento in atmosfera protettiva nel corso degli anni

Anno	Alimenti autorizzati
1984	Paste speciali fresche all'uovo, paste speciali farcite, prodotti da forno, di panetteria, di pasticceria, affettato di prosciutto, di insaccati e di altri prodotti di salumeria (Lista positiva)
1988	Paste speciali fresche all'uovo, paste speciali farcite, prodotti da forno, di panetteria, di pasticceria, affettato di prosciutto, di insaccati e di altri prodotti di salumeria. Carni fresche refrigerate, da macellazione non anteriore a 7 giorni (Lista positiva)
1994	Tutti gli alimenti tranne i formaggi a pasta molle con meno di 75 giorni di stagionatura e i prodotti della pesca (Lista negativa)
1995	Deroga al precedente Regolamento e autorizzazione per i formaggi a pasta molle
1996	Abrogazione di ogni limitazione: tutti gli alimenti

Tabella 13.7 Indicazioni obbligatorie di etichettatura

Anno	Indicazioni
1984	"Prodotto confezionato in atmosfera controllata"
1988	"Prodotto confezionato in atmosfera modificata"
1994	"Confezionamento in atmosfera protettiva"

quando la durata del prodotto è stata prolungata grazie ai gas di imballaggio. Tale denominazione è stata confermata dalle successive direttive, che hanno prima integrato e poi sostituito (Direttiva 2008/5/CE) quella del 1994 (tabella 13.7). Il produttore di alimenti così condizionati ha dunque l'obbligo di riportare in etichetta la dicitura "alimento confezionato in atmosfera protettiva", mentre per le quantità dei gas impiegate e per i relativi effetti svolti, la menzione in etichetta non si ritiene obbligatoria. Sebbene a livello legislativo si debba esplicitamente fare riferimento al termine "atmosfera protettiva", nel linguaggio tecnico-scientifico tale termine è spesso sostituito con "atmosfera modificata" proveniente dalla corrispondente espressione inglese "modified atmosphere packaging", dalla quale deriva l'acronimo MAP.

Attualmente, quindi, si può condizionare in atmosfera protettiva qualunque tipo di prodotto alimentare, senza alcuna limitazione se non quelle di tipo tecnico connesse al singolo alimento. L'industria, infatti, adotta questa tecnologia di confezionamento per prolungare la vita commerciale di carni di tutti i tipi (sia fresche sia trasformate), formaggi freschi e stagionati, prodotti della pesca, caffè, pizze e altri prodotti da forno, paste con ripieno (tortellini, ravioli e simili), ortaggi di vario tipo e frutta, olive, sottaceti e tutta la gamma dei prodotti di gastronomia.

13.5.2.1 Peculiarità del confezionamento in atmosfera protettiva

L'aria che respiriamo è normalmente costituita in media dal 21% di ossigeno e dal 78% di azoto. Come mostra la tabella 13.8, sono inoltre presenti gas minori (come argon e anidride carbonica), umidità in quantità variabile e contaminanti di vario genere (quali spore fungine, cellule microbiche, idrocarburi, prodotti della combustione e inquinanti della più diversa origine e natura). Le atmosfere protettive sono miscele gassose a elevata purezza, prive di ger-

Tabella 13.8 Composizione dell'aria atmosferica

Azoto	78,08% vol
Ossigeno	20,95% vol
Argon	0,934% vol
Anidride Carbonica	0,033% vol
Neon	18,2 ppm
Elio	5,12 ppm
Metano	2,0 ppm
Krypton	1,1 ppm
Idrogeno	0,5 ppm
Biossido di azoto	0,5 ppm
Xenon	0,09 ppm
Acqua	Variabile a seconda dell'umidità
Microrganismi	Variabile
Contaminanti ambientali	Variabile

mi, di umidità e di contaminanti chimici. Sono selezionate e assortite in modo da esercitare effetti positivi sulla conservabilità degli alimenti.

A differenza del confezionamento sottovuoto, che prevede l'allontanamento dell'aria a contatto con il prodotto, la possibilità di ottimizzare quali-quantitativamente la miscela gassosa – per rispondere in modo selettivo alle esigenze di conservazione di specifici alimenti – rende le atmosfere protettive una soluzione di confezionamento estremamente versatile. In altre parole, ciò che rende questa tecnologia peculiare è il ruolo “attivo” che l'operazione di confezionamento assume nel controllare i fenomeni alterativi. Non si tratta, dunque, di una semplice protezione dagli agenti della degradazione, come avviene nel confezionamento tradizionale, né del ruolo “passivo” dell'evacuazione dell'aria dalla confezione, bensì della possibilità di intervenire nel controllo di alcuni fenomeni degradativi.

Lo scopo principale del confezionamento in atmosfera protettiva è preservare nel tempo i livelli iniziali di qualità igienica e sensoriale dei prodotti alimentari più deperibili, al fine di prolungarne la conservazione. Tuttavia, anche nei casi in cui il confezionamento in atmosfera protettiva non garantisca una significativa estensione della conservazione, la tecnica può consentire una presentazione migliore, rispetto al confezionamento sottovuoto. Per esempio una porzione di carne fresca può apparire di un colore più apprezzato, un prodotto caseario presentarsi meno unto in superficie e i salumi offrire fette ben staccate le une dalle altre.

Tabella 13.9 Effetti del confezionamento in atmosfera protettiva sulla shelf life di alcuni prodotti alimentari

Prodotto	Shelf life (settimane)	
	in aria	in atmosfera
Pasta fresca non pastorizzata	<2	3-4
Patatine fritte	<2	3
Pizza	<4	5
Hamburger	<2	4-5
Würstel	<3	>4

L'uso di atmosfere protettive, in tutti i casi, non deve essere considerato come un mezzo di risanamento o di miglioramento qualitativo di un prodotto alimentare scadente ma, piuttosto, come un'operazione tecnologica di supporto che solo unitamente ad altri interventi (il controllo igienico, la refrigerazione, ecc) può raggiungere gli effetti desiderati, estendendo la conservabilità di prodotti deperibili, in altre parole prolungando la shelf life in modo significativo, arrivando a raddoppiare il tempo di conservazione (tabella 13.9).

Nella descrizione delle peculiarità di questo sistema di confezionamento non si può trascurare l'incidenza del costo. Rispetto a un confezionamento tradizionale, generalmente, le atmosfere protettive incidono maggiormente sul costo finale del prodotto; ciò è dovuto a molteplici motivi:

- costo del gas che costituisce l'atmosfera;
- costo del materiale di confezionamento;
- volume dell'imballaggio accresciuto per contenere l'atmosfera necessaria e, quindi, necessità di spazi maggiori per il trasporto e il magazzinaggio;
- controlli da effettuare sulla composizione dell'atmosfera e sull'aria residua attraverso strumentazioni specifiche (analizzatori di gas, gascromatografi ecc.);
- macchine e linee di confezionamento più costose e più sofisticate.

13.5.2.2 Gas di imballaggio e loro effetti sugli alimenti

Come accennato, i gas utilizzati nella formulazione delle miscele per la realizzazione delle atmosfere protettive sono da considerarsi additivi alimentari. Per tale ragione a ciascuno di questi gas è stato assegnato un numero CEE di riconoscimento (contraddistinto dalla lettera E seguita da un numero di tre cifre), così come indicato nel DM 27.2.1996 n. 209.

Nella tabella 13.10 vengono riportate alcune caratteristiche specifiche (solubilità, peso molecolare e densità), che è bene conoscere prima di impiegare il gas per la formulazione dell'atmosfera protettiva in quanto, come si vedrà, possono influenzare anche in modo significativo la riuscita del confezionamento.

L'approvvigionamento dei gas necessari per condizionare in atmosfera protettiva un prodotto alimentare non rappresenta più un problema da tempo. Tutti i principali produttori di gas tecnici forniscono prodotti di qualità (a elevata purezza), spesso in contenitori dedicati all'uso specifico. Le forme di stoccaggio sono diverse a seconda dei volumi richiesti e la scelta del sistema di approvvigionamento (gas compresso o liquefatto) varia in funzione dei consumi e della logistica dell'azienda utilizzatrice. Dai contenitori, che devono per legge es-

Tabella 13.10 Alcune caratteristiche dei gas di imballaggio

Gas	Solubilità *	Peso molecolare (g mol⁻¹)	Densità (kg m⁻³) **	Numero CEE
Ar	0,034	39,55	1,64	E938
CO ₂	0,870	44,01	1,81	E290
He	0,009	4,00	0,16	E939
N ₂	0,016	28,01	1,15	E941
N ₂ O	0,665	44,01	1,82	E942
O ₂	0,031	32,00	1,31	E948

* Espressa come cm³ di gas per cm³ di acqua, a 20 °C e alla pressione parziale di 1 bar (coefficiente di Bunsen)

** A 15 °C e alla pressione di 1 bar

sere collocati all'esterno del fabbricato nel quale è posta la macchina confezionatrice, i gas raggiungono le linee di confezionamento attraverso tubazioni e raccordi, corredati di rubinetti e dispositivi di misura. Nel caso si impieghi gas liquefatto, l'impianto deve essere dotato di un sistema di riscaldamento (detto riscaldatore di utilizzazione o evaporatore o vaporizzatore) che permetta l'evaporazione del gas liquefatto e l'erogazione in rete alla temperatura più idonea.

Per quanto riguarda la CO₂ compressa, è sempre necessario anteporre ai riduttori di pressione un sistema di preriscaldamento per evitare che l'espansione del gas, e il conseguente raffreddamento, provochi la rottura dei manometri. Occorre prestare molta attenzione alle caratteristiche e alla manutenzione delle tubazioni e dei relativi accessori per evitare costose perdite di gas e possibili contaminazioni e danneggiamenti degli alimenti confezionati.

Tabella 13.11 Principali effetti dei gas d'imballaggio

Gas	Effetti principali
Azoto	<ul style="list-style-type: none"> - Nessun effetto biochimico rilevante - Poco solubile - Evita il collassamento del materiale sul prodotto alimentare - Usato in sostituzione dell'ossigeno - Consente di dosare esattamente le concentrazioni di CO₂ o O₂
Argon	<ul style="list-style-type: none"> - È più denso dell'azoto - È più solubile dell'azoto - Compete con l'ossigeno a livello chimico ed enzimatico - Può controllare la respirazione microbica
Protossido di azoto	<ul style="list-style-type: none"> - Nessun effetto biochimico rilevante - Impiegato come propellente per l'erogazione di prodotti liquidi
Elio	<ul style="list-style-type: none"> - Nessun effetto biochimico rilevante - Impiegato nelle atmosfere come traccianti per la rilevazione di difetti di integrità della confezione
Ossigeno	<ul style="list-style-type: none"> - Ossigena la mioglobina (pigmento rosso della carne fresca) migliorando il colore - Attiva le ossidazioni enzimatiche e chimiche - Attiva la degradazione del beta-carotene - È il substrato della respirazione di cellule vegetali e microbiche - Inibisce gli anaerobi stretti
Anidride carbonica	<ul style="list-style-type: none"> - Inibisce la crescita microbica, in particolare dei Gram- - Inibisce la respirazione dei vegetali - Acidifica i liquidi tissutali - Può denaturare alcune proteine - Inibisce gli ormoni vegetali della crescita - Inibisce l'idrolisi delle pectine (evitando la fluidificazione) - Rallenta la maturazione dei vegetali - Riduce i danni da freddo dei tessuti vegetali - Inibisce la degradazione della clorofilla

Il primo obiettivo delle atmosfere protettive impiegate per il confezionamento degli alimenti è, tranne qualche eccezione, l'eliminazione dell'ossigeno dal contatto con l'alimento. La rimozione dell'ossigeno, tuttavia, non è sempre sufficiente per prolungare la conservabilità; in questi casi gli effetti micostatici, batteriostatici e protettivi sui costituenti sensibili e le azioni denaturanti sui sistemi enzimatici indesiderati possono essere ottenuti impiegando anidride carbonica in percentuali differenti. Tutti questi effetti sono, in realtà, proporzionali alla concentrazione dei gas presenti. È quindi indispensabile, per l'ottimizzazione del confezionamento in atmosfera protettiva, conoscere bene gli effetti dei diversi gas sui costituenti degli alimenti e sui microrganismi (tabella 13.11).

Azoto

È un gas quasi del tutto inerte, inodore e insapore, e non altera le caratteristiche sensoriali degli alimenti. Viene utilizzato essenzialmente perché contribuisce al mantenimento del volume della confezione, evitando il collasso che si verifica frequentemente quando si impiegano elevate percentuali di CO₂, che può dissolversi nel substrato. Proprio per le sue caratteristiche di inerzia chimica, l'azoto è inoltre usato per sostituire l'ossigeno, allo scopo di prevenire fenomeni di irrancidimento e inibire la crescita dei microrganismi aerobi, e per diluire alla percentuale voluta la CO₂. L'impiego diffuso di questo gas nella preparazione di atmosfere protettive è giustificato anche dalla sua scarsa solubilità nei prodotti alimentari e dalla sua bassa velocità di permeazione attraverso i materiali di imballaggio, che consentono il mantenimento dell'atmosfera protettiva prescelta nel corso della shelf life.

Argon

L'argon non ha mai trovato larghe applicazioni nell'ambito delle atmosfere protettive sebbene, negli ultimi anni, il suo ruolo appaia ampiamente rivalutato. Il suo principale impiego è come sostituto dell'azoto: infatti, poiché è circa 1,43 volte più denso dell'azoto, può essere fatto scorrere in aria con un regime laminare (come un liquido), senza che vengano a crearsi turbolenze. Al contrario l'azoto, la cui densità è simile a quella dell'aria, determina nell'aria turbolenze e mescolamenti. Pertanto, se non viene applicata un'elevata pressione alla massa di azoto, si viene a creare una miscelazione casuale che porta a una sostituzione non efficace dell'ossigeno presente nell'aria. È stato infatti stimato che un volume di azoto si miscela completamente con un pari volume di aria: inserendo 1 litro di azoto in un vassoio contenente 1 litro di aria, la concentrazione di ossigeno passerà quindi da 20,9 a 10,4%; l'inserimento di un secondo litro di azoto farà cadere la concentrazione di ossigeno residuo al 5,2% e così via. In altre parole, in queste condizioni, sarebbero necessari 8 litri di azoto per portare la concentrazione di ossigeno all'interno della confezione a valori prossimi allo zero.

Avendo maggiore densità, l'argon può essere introdotto a livello del fondo del vassoio, spostando progressivamente verso l'alto la colonna di aria. Se applicato con una modesta pressione, il riempimento è accompagnato da minime turbolenze e miscelazioni con l'aria e un volume di argon può sostituire completamente un volume di aria, riuscendo così a portare a zero il livello di ossigeno. Nei processi di riempimento, l'argon è quindi otto volte più efficiente dell'azoto e, nonostante sia quattro o cinque volte più costoso, il suo impiego è pienamente giustificato.

L'argon è, come l'azoto, un gas inerte, ma è più solubile in acqua e in olio e penetra, dunque, più facilmente nella struttura dell'alimento, portando così a una più rapida sostituzione dell'ossigeno e a una conseguente riduzione delle reazioni di ossidazione. Inoltre, sembra che l'argon competa con l'ossigeno a livello chimico ed enzimatico, poiché i due gas hanno

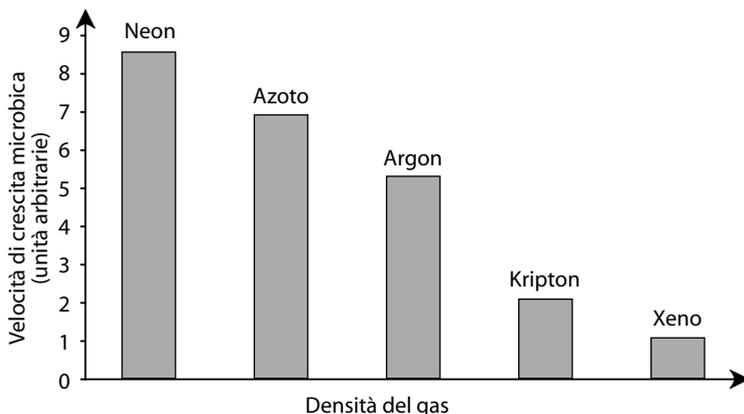


Figura 13.12 Velocità di crescita microbica in funzione della densità del gas.

solubilità e dimensioni molecolari molto simili. Alcuni studi hanno evidenziato, in particolare, che l'argon è un inibitore competitivo degli enzimi respiratori e delle ossidasi e che l'azione è proporzionale alla sua concentrazione molare. Sembra, inoltre, che a differenza dell'azoto, l'argon possa inibire le ossidasi anche in presenza di ossigeno. Ciò si traduce nella possibilità di controllare con maggior efficacia la respirazione post-raccolta dei vegetali e anche la respirazione microbica. A tale proposito, la riduzione dell'attività batterica è in genere fortemente legata alla densità dei gas di confezionamento posti a contatto con l'alimento: all'aumentare della densità, aumenta il loro potere batteriostatico. Il grafico della figura 13.12 presenta la velocità di crescita di una colonia di lievito in atmosfere di diversi gas: si può osservare una proporzionalità inversa tra velocità di crescita e densità dei gas e come in presenza di argon la velocità diminuisca sensibilmente, rispetto all'azoto. Per questi motivi, gli alimenti confezionati con argon richiedono un minor utilizzo di CO_2 .

Altre proprietà atomiche dell'argon contribuiscono ai suoi effetti biologici. Rispetto all'azoto, l'argon presenta, infatti, una polarizzabilità e un potenziale di ionizzazione più elevati; inoltre ha una costante di van der Waals più vicina a quella dell'ossigeno e possiede, come detto, dimensioni simili a quest'ultimo. Tali caratteristiche influenzano la capacità di questo gas di legarsi ai siti attivi per l'ossigeno e di penetrare le membrane.

Le caratteristiche dell'argon impongono, tuttavia, alcune modifiche agli impianti destinati al confezionamento. Essendo infatti più pesante dell'azoto, devono essere usate tubature e linee di pressione con diametro più elevato per ridurre perdite di pressione dovute a resistenze di tipo frizionale e per assicurare, quindi, adeguate pressioni di esercizio.

Protossido di azoto

Il protossido di azoto è un gas più solubile e denso dell'azoto e dell'argon. Non possiede effetti chimici e biochimici rilevanti, ma trova grande impiego come propellente per l'erogazione di prodotti fluidi, come la panna montata e i suoi sucedanei.

Elio

L'elio è il gas con le minori dimensioni e, come il protossido di azoto, non possiede rilevanti effetti biochimici. Di conseguenza non viene impiegato per prolungare la conservabilità,

ma può essere utile nelle atmosfere come tracciante, per sfruttare la sensibilità di alcuni sistemi di rilevazione dei difetti di integrità. L'elio, infatti, è presente nell'aria in concentrazione bassissima (circa 5 ppm) e una sua presenza intorno alla confezione può evidenziare microfori negli imballaggi confezionati con miscele gassose che lo contengano in percentuali anche minima.

Ossigeno

Al contrario dell'azoto, l'ossigeno è indispensabile per la vita di numerosi microrganismi; è molto reattivo e la sua rimozione dalle confezioni può, con efficacia, rallentare il decadimento qualitativo di molti alimenti. Tuttavia, la concentrazione di ossigeno da realizzare nel confezionamento dipende fortemente dalla tipologia di prodotto. La frutta e la verdura fresca, anche minimamente lavorate, richiedono determinati livelli di ossigeno per mantenere attiva la respirazione, che è indispensabile per garantire la corretta attività cellulare e quindi la freschezza del prodotto.

Nel caso delle carni confezionate, l'impiego dell'ossigeno è principalmente legato alla stabilizzazione del colore dovuto al suo legame con la mioglobina (Mb), una proteina emica che conferisce la colorazione alle carni. Il colore delle carni fresche è infatti determinato qualitativamente dalle concentrazioni relative delle tre forme che la Mb può assumere: una forma ridotta (con Fe^{2+}) detta deossimioglobina (Mb) di colore rosso porpora, una forma ridotta ma ossigenata (ossimioglobina, MbO_2) di colore rosso vivo (quello più apprezzato dal consumatore) e una forma ossidata (con Fe^{3+}) dal colore più scuro e meno gradito, la metamioglobina (MetMb) (figura 13.13). Può quindi risultare utile l'impiego dell'ossigeno per mantenere la colorazione rossa della carne, evitando l'incurimento del prodotto per formazione di metamioglobina.

L'azione dell'ossigeno nei confronti dei microrganismi varia in funzione del loro metabolismo. L'ossigeno, infatti, ha un'azione inibente sullo sviluppo dei microrganismi anaerobi stretti (per esempio, clostridi), mentre rallenta in modo diverso lo sviluppo degli anaerobi facoltativi (quali batteri lattici ed enterobatteri). I microrganismi aerobi (come *Pseudomonas* spp.) vengono invece fortemente stimolati dalla presenza di ossigeno. Negli ultimi anni, tuttavia, è stata rivalutata la funzione dell'ossigeno a contatto con gli alimenti e si è diffuso

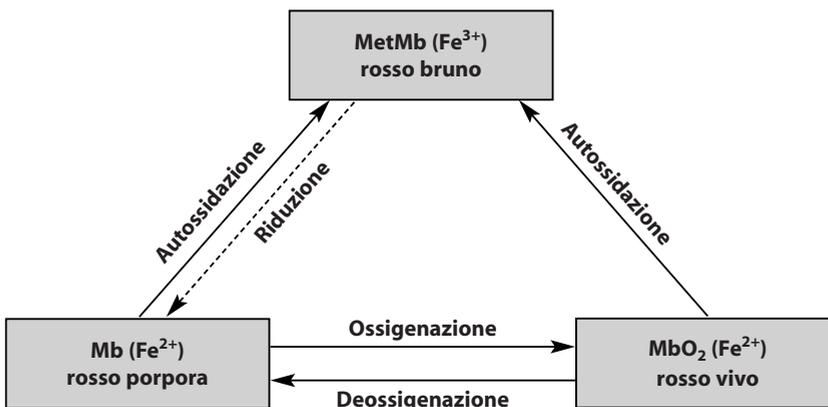


Figura 13.13 Conversione delle diverse forme di mioglobina.

l'impiego di miscele gassose a elevato contenuto di questo gas non solo per le carni rosse ma anche per il confezionamento di alcune tipologie di frutta e verdura, per alcuni prodotti ittici e per prodotti di gastronomia. Il rischio microbiologico associato all'impiego dell'ossigeno è quello di favorire un eccessivo sviluppo delle specie batteriche aerobie (*Pseudomonas* e *Alteromonas*, muffe e lieviti), responsabili del rapido decadimento delle caratteristiche sensoriali del prodotto. Elevate concentrazioni di ossigeno possono però risultare tossiche per tutte le cellule viventi e la teoria più comunemente accettata per spiegare tale fenomeno è quella della formazione di radicali perossidi, sottoprodotti delle reazioni catalizzate dalle ossidasi. Molti microrganismi hanno sviluppato vari gradi di protezione nei confronti di questi sottoprodotti e l'attività della perossidodismutasi ne è un esempio; tuttavia solo poche specie microbiche possiedono tale enzima, e per quelle che ne sono prive l'ossigeno risulta particolarmente tossico anche a concentrazioni molto basse. In definitiva, l'ipotesi che supporta l'uso di elevate concentrazioni di ossigeno è che a livelli del 60-80% questo gas possa inibire in misura pressoché totale ogni forma microbica, come risulta dalla figura 13.14: se alle basse concentrazioni vi è inibizione delle forme aerobiche, ma non di quelle anaerobiche, alle alte potrebbe esservi un'inattivazione globale.

Come si è detto, nel caso dei prodotti di origine animale, il vantaggio delle alte pressioni di ossigeno è da ricercarsi nel suo legame con la mioglobina e quindi nel mantenimento del colore rosso delle carni nel corso della shelf life. Impiegando miscele a elevato contenuto di ossigeno, però, è possibile accelerare i fenomeni di ossidazione.

Nell'ambito dei prodotti ortofrutticoli l'applicazione di alte concentrazioni di ossigeno (superiori al 70%) sembra particolarmente efficace nell'inibizione di reazioni enzimatiche che causano decolorazioni a carico di pigmenti naturali, nella prevenzione della fermentazione anaerobica e nell'inibizione della crescita microbica grazie al prolungamento della fase di latenza. Alcuni lavori sperimentali in questo settore hanno, inoltre, evidenziato che miscele ricche di ossigeno sembrano causare un'inibizione da substrato delle polifenolossidasi coinvolte nelle reazioni di imbrunimento enzimatico.

L'impiego di atmosfere a elevate concentrazioni di ossigeno deve comunque essere compatibile con gli impianti di confezionamento, che richiedono speciali accorgimenti per rendere sicuro l'utilizzo di tali miscele. Concentrazioni di ossigeno superiori a quelle dell'aria presentano un rischio potenziale, poiché l'ossigeno è un comburente che favorisce la com-

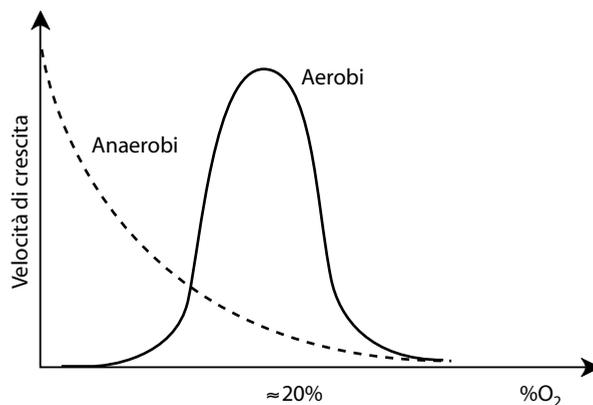


Figura 13.14 Relazione tra concentrazione di ossigeno e velocità di crescita dei microrganismi.

bustione di molti materiali. Pertanto, materiali che normalmente richiedono una temperatura elevata per bruciare, possono rapidamente prendere fuoco in presenza di quantità elevate di ossigeno a partire dalla più piccola fonte di ignizione.

Anidride carbonica

L'anidride carbonica è il gas che ha il maggior numero di effetti positivi e può, per questo, essere considerato il vero elemento attivo delle atmosfere protettive: è il componente più reattivo, anche se non l'unico dotato di specifiche azioni. Molti degli effetti chimici e biochimici segnalati corrispondono a un'efficace azione batteriostatica e/o battericida, a seconda della sua concentrazione e della flora microbica su cui è chiamata ad agire.

Prendendo in considerazione l'azione della CO₂ sull'attività microbica, si osserva il suo duplice effetto: quando i microrganismi si trovano in ambienti sfavorevoli alla loro crescita, basse concentrazioni sono necessarie affinché avvengano le reazioni di rifornimento di intermedi metabolici (reazioni anaplerotiche); alte pressioni parziali di CO₂, invece, sono inibenti per molte specie batteriche. Da numerosi lavori sperimentali risulta che questo gas inibisce in modo particolare i microrganismi Gram negativi; per esempio batteri aerobi appartenenti al genere *Pseudomonas* sono di norma inibiti da livelli di CO₂ del 10-20%.

L'anidride carbonica esplica, invece, un'azione minore sulla crescita dei Gram positivi, che – essendo in gran parte anaerobi o microaerofili – non risentono di una bassa pressione parziale di ossigeno. La crescita di numerosi batteri lattici e di microrganismi patogeni quali *C. perfringens*, *C. botulinum* e *L. monocytogenes* può essere addirittura stimolata dalla presenza di CO₂. Tuttavia, in condizioni particolari, anche i microrganismi anaerobi possono essere inibiti dalla presenza di CO₂. Nelle tabelle 13.12 e 13.13 sono riportati gli effetti della CO₂ sui microrganismi Gram negativi e Gram positivi.

Una delle possibili ipotesi circa l'azione antimicrobica dell'anidride carbonica è legata alla sua solubilità nei liquidi extra e intracellulari; solubilità che, negli alimenti acquosi, aumenta all'aumentare del contenuto umido e al diminuire della temperatura. Pertanto, al diminuire della temperatura, la CO₂ penetra nelle cellule batteriche abbassandone il pH e provocando modificazioni dell'equilibrio enzimatico, che si traducono in un rallentamento del-

Tabella 13.12 Effetti della CO₂ su alcuni microrganismi Gram negativi

Gram negativi	Nessun effetto	Inibizione della crescita	Parziale inibizione della crescita	Stimolazione della crescita
<i>Acinetobacter</i> spp.		X		
<i>Aeromonas hydrophila</i>		X	X	
<i>Alteromonas</i> spp.		X	X	
<i>Campylobacter jejuni</i>		X	X	
<i>Enterobacter</i> spp.	X	X		
<i>Escherichia coli</i>		X	X	
<i>Moraxella</i> spp.		X		
<i>Proteus</i> spp.		X		
<i>Pseudomonas</i> spp.		X	X	
<i>Salmonella</i> spp.		X	X	X
<i>Vibrio</i> spp.		X		
<i>Yersinia enterocolitica</i>		X		

Tabella 13.13 Effetti della CO₂ su alcuni microrganismi Gram positivi

Gram positivi	Nessun effetto	Inibizione della crescita	Parziale inibizione della crescita	Stimolazione della crescita
<i>Bacillus</i> spp.		X	X	
<i>Brochothrix thermosphacta</i>		X	X	
<i>Clostridium botulinum</i>	X		X	X
<i>Clostridium perfringens</i>		X		X
Enterococchi		X	X	
<i>Corynebacterium</i> spp.		X		
<i>Lactobacillus</i> spp.	X		X	X
<i>Leuconostoc</i> spp.		X		
<i>Listeria monocytogenes</i>	X	X		
<i>Staphylococcus aureus</i>		X	X	
<i>Streptococcus</i> spp.	X			
Muffe		X		
Lieviti	X		X	

le funzioni vitali dei microrganismi, la cui fase “lag” (periodo di latenza che precede la fase esponenziale nella curva di crescita) viene enormemente allungata. Una seconda ipotesi si riferisce all’inibizione diretta di alcuni sistemi enzimatici: per esempio l’isocitratodeidrogenasi e la malatodeidrogenasi di *P. aeruginosa* vengono attivamente inibite dalla CO₂. Secondo una terza ipotesi, la CO₂ modificherebbe le proprietà di membrana dei batteri. Dissolvendosi nelle membrane verrebbe a trovarsi tra i due strati di lipidi polari e, interagendo con le catene polari degli acidi grassi, impedirebbe il controllo dell’ingresso e dell’uscita dei soluti dalla cellula. Ciò comporterebbe l’inibizione dei meccanismi metabolici vitali. Tale ipotesi non è completamente accettata, in quanto i microrganismi risentono dell’azione della CO₂ solamente nella fase di latenza, mentre una modificazione del trasporto di membrana influenzerebbe tutte le fasi della crescita.

Globalmente, nelle applicazioni di atmosfere protettive si parla di “effetto anestetico” della CO₂ in quanto l’azione del gas è di tipo inibente/batteriostatica e non sterilizzante. L’effetto più evidente è l’allungamento della fase di ritardo nella crescita dei microrganismi. È stato proposto un parametro per la misura dell’effetto batteriostatico dell’anidride carbonica, detto effetto inibitorio relativo e indicato con RI, che vale:

$$RI = \frac{V_r - V_{CO_2}}{V_r} 100$$

dove:

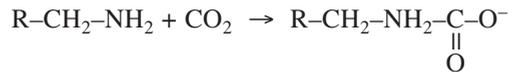
V_r = velocità di crescita di una coltura di controllo in assenza di CO₂

V_{CO_2} = velocità di crescita della stessa coltura in presenza di CO₂

A titolo di esempio:

- *Bacillus cereus*, *Brochothrix thermosphacta* e *Aeromonas hydrophila* hanno un valore di RI pari a 75%;
- *Escherichia coli*, *Streptococcus thermophilus* e *Lactobacillus* spp. hanno un valore di RI pari a 30-50%.

L'anidride carbonica esplica anche un effetto che viene definito "residuo", per cui l'inibizione dello sviluppo microbico persiste per un certo tempo dopo l'apertura delle confezioni e l'esposizione del prodotto all'aria. Questo effetto può essere spiegato dall'assorbimento del gas da parte dei tessuti: quando si introduce un alimento in un'atmosfera contenente alte percentuali di CO₂, la massima parte di questa rimane allo stato libero nello spazio di testa, una parte si dissolve nei liquidi a dare acido carbonico, ione bicarbonato e ioni idrogeno e una parte si lega ai gruppi amminici delle proteine secondo la reazione:



Tale reazione è reversibile, ma molto lentamente a basse temperature. Si crea così una "riserva" di CO₂ ed è probabile che l'effetto residuo sia dovuto proprio al lento desorbimento del gas. A titolo d'esempio viene riportato l'effetto residuo esplicito dalla CO₂ sulla crescita microbica dopo l'apertura di confezioni contenenti carne di maiale (figura 13.15).

Sebbene l'azione dell'anidride carbonica sia considerata proporzionale alla sua concentrazione, in realtà essa dipende anche dal numero e dallo stato dei microrganismi presenti (se lo sviluppo microbico è già in fase esponenziale, l'effetto è molto ridotto) e dalla temperatura. Oltre agli effetti esercitati sui microrganismi, si deve tenere conto dell'effetto della CO₂ sui fenomeni biochimici ed enzimatici degli alimenti. La modificazione dell'atmosfera influenza direttamente il quoziente respiratorio di un tessuto, sia esso animale o vegetale; quando nella miscela è contenuta un'elevata concentrazione di CO₂ e questa si solubilizza all'interno delle cellule, le reazioni di decarbossilazione del sistema respiratorio non possono avere luogo. La succinatodeidrogenasi è l'enzima respiratorio che può risentire di alte percentuali di CO₂. Ciò comporta una modificazione delle concentrazioni dei composti che entrano direttamente nel ciclo di Krebs o che sono a esso correlati. Il blocco del ciclo di Krebs determina l'attivazione della respirazione anaerobia; di conseguenza il metabolismo energetico predominante di-

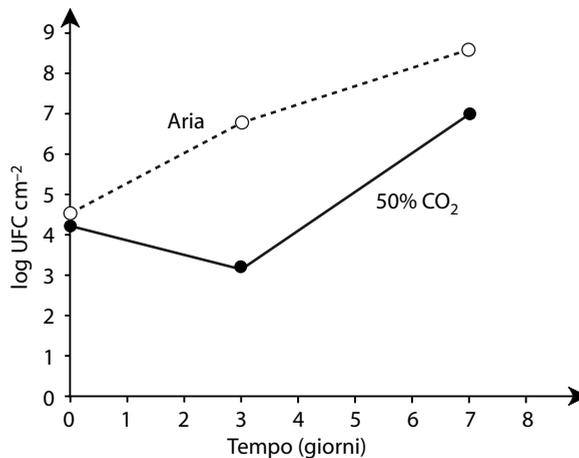


Figura 13.15 Effetto residuo esplicito dalla CO₂ sulla crescita microbica dopo l'apertura di confezioni contenenti carne di maiale.

Tabella 13.14 Coefficienti di solubilità* dei gas in alcuni liquidi a 25 °C e 1 atm

Liquido	CO₂	N₂	O₂
Acqua	0,83	0,016	0,029
Acido acetico	4,68	0,120	–
Alcol etilico	2,70	0,140	8,26**
Olio di oliva	1,34	–	–
Glicerolo	0,83	–	–
Acetone	6,29	0,150	7,42**
Alcol metilico	3,84	0,140	8,23**
Saccarosio (1 M)	–	–	0,58**

* Valori espressi come volumi di gas/volumi di solvente

** Misurati a 20 °C

venta la glicolisi: l'acido piruvico non viene più ossidato, ma decarbossilato a dare acetaldeide ed etanolo, che possono arrecare ai prodotti un notevole danno sensoriale.

La produzione di etilene da parte dei vegetali è correlata alla loro respirazione: questo idrocarburo influenza il processo di maturazione della frutta e, oltre ad attivare la scissione delle pectine, provoca la perdita del colore verde. Impedendo la respirazione, viene inibita anche la produzione di etilene e i processi di cui esso è responsabile.

La concentrazione di auxine e gibberelline diminuisce rapidamente in atmosfere arricchite di CO₂ e ciò comporta un ritardo nella crescita e nello sviluppo dei vegetali.

Tra i gas utilizzati nelle modificazioni di atmosfera, la CO₂ è l'unico ad avere valori di solubilità rilevanti, fondamentali per l'esplicazione dell'effetto antimicrobico, ma spesso tali da causare alcuni inconvenienti. La tabella 13.14 evidenzia una sostanziale differenza tra la CO₂ e gli altri gas e mostra che le problematiche legate alla solubilità delle atmosfere di confezionamento negli alimenti sono unicamente imputabili alla CO₂; si può infatti osservare che la CO₂ è largamente solubile in acqua ma anche negli alcol e nei grassi.

Come già segnalato, la solubilità dell'anidride carbonica è largamente influenzata dalla temperatura e cresce esponenzialmente al diminuire di questa (figura 13.16). Ciò sottolinea l'importanza di mantenere la catena del freddo nelle applicazioni di atmosfera modificata per i prodotti umidi, in quanto la CO₂ esplicherà i suoi effetti antimicrobici più efficacemente alle basse temperature, alle quali mostra la più alta solubilità.

Sebbene l'inibizione della crescita microbica in alimenti confezionati in atmosfera protettiva sia strettamente funzione della concentrazione di CO₂ disciolta, occorre comunque ricordare che la CO₂ disciolta dipende direttamente dalla quantità di CO₂ gassosa, presente nello spazio di testa della confezione, secondo la legge di Henry:

$$C_{CO_2} = k_{CO_2} P_{CO_2}$$

dove:

C_{CO_2} = concentrazione di anidride carbonica disciolta nella fase acquosa (mg mL⁻¹);

P_{CO_2} = pressione parziale di CO₂ nello spazio di testa (bar);

k_{CO_2} = costante di Henry (mg mL⁻¹ bar⁻¹).

La k_{CO_2} per l'acqua è dipendente dalla temperatura, dalla pressione parziale di CO₂ e dall'ossigeno disciolto secondo la relazione:

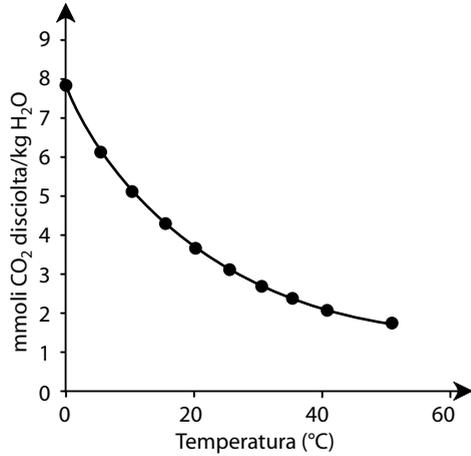


Figura 13.16 Influenza della temperatura sulla solubilità dell’anidride carbonica in acqua a 1 bar di pressione parziale.

$$k_{CO_2} = 3,36764 + 0,07 (1 - C_{CO_2}) - (0,014 - 0,00044 C_{O_2}) P_{CO_2} - 0,12723 T + 2,8256 \times 10^{-3} T^2 - 3,3597 \times 10^{-5} T^3 + 1,5933 \times 10^{-7} T^4$$

dove:

T = temperatura (°C);

C_{O_2} = concentrazione di O_2 disciolto nella fase acquosa ($mg L^{-1}$).

Proprio in virtù di queste caratteristiche chimiche, la solubilità della CO_2 differisce da prodotto a prodotto, come risulta dalla tabella 13.15, che riporta i valori di solubilità a 7 °C dell’anidride carbonica in alcuni alimenti. Quando viene introdotta in una confezione, la CO_2 si dissolve parzialmente nella fase acquosa e nella fase grassa dell’alimento in essa contenuta. Nella fase acquosa, il raggiungimento dell’equilibrio porta a una distribuzione delle diverse forme di CO_2 nel prodotto, secondo le seguenti reazioni:



Le frazioni di anidride carbonica, acido carbonico, bicarbonato e carbonato in soluzione variano in funzione del pH, come rappresentato in figura 13.17. Dal grafico è evidente che a

Tabella 13.15 Solubilità a 7 °C della CO_2 in alcuni alimenti

Prodotto	Solubilità ($cm^3 g^{-1} bar^{-1}$)	Prodotto	Solubilità ($cm^3 g^{-1} bar^{-1}$)
Carne di manzo	0,767	Emmental	0,636
Carne di pollo	0,981	Prosciutto cotto	1,285
Crescenza	0,756	Salame	0,654
Gorgonzola	1,262	Lasagne	0,622
Grana grattugiato	0,114	Gnocchi	0,852

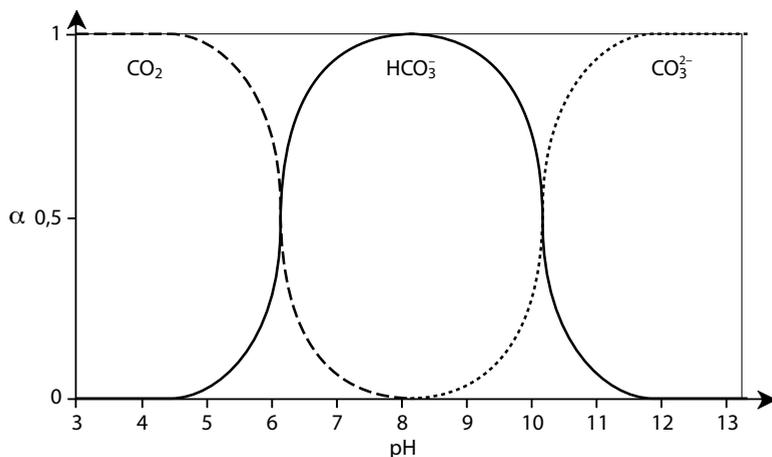


Figura 13.17 Variazione delle specie CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{2-} in un sistema acquoso in funzione del pH.

pH 8 la specie maggiormente presente è HCO_3^- e che al diminuire del pH aumenta la frazione di CO_2 dissolta; in particolare, a pH 3-5 più del 99% dell'anidride carbonica in soluzione è nella forma di CO_2 dissolta e meno dell'1% è presente come H_2CO_3 e HCO_3^- .

13.5.2.3 L'impiego del monossido di carbonio nelle atmosfere protettive

Il monossido di carbonio è un gas combustibile incolore, inodore, insapore e fortemente tossico. I valori di fondo della sua concentrazione nell'aria sono stimati dall'OMS intorno a $0,01-0,09 \text{ mg m}^{-3}$. Negli Stati Uniti e in Europa l'impiego del monossido di carbonio (CO) come gas di imballaggio è espressamente vietato. Nel confezionamento in atmosfera protettiva è possibile utilizzare esclusivamente i gas riconosciuti come additivi dalle direttive europee e tra questi non è contemplato il monossido di carbonio. Sebbene non faccia parte dell'Unione Europea, la Norvegia si sta allineando alle leggi della UE, e dopo aver temporaneamente ammesso l'uso di CO lo ha sospeso anche dopo un'esplicita presa di posizione del Scientific Committee on Food del dicembre 2001. Negli Stati Uniti la situazione è differente: non è permesso il confezionamento in presenza di CO, ma il trattamento con monossido di prodotti alimentari prima della messa in commercio, con l'eliminazione del monossido prima del confezionamento finale, ha ottenuto dalla FDA la qualifica di GRAS (*generally recognized as safe*) ed è stato autorizzato per i prodotti carni dalla USDA. Anche in Europa, da tempo e da più parti, se ne sostiene l'utilità nel confezionamento di vegetali e di prodotti carni, ma ai vantaggi per la conservazione di elevati standard di qualità sensoriale, nell'Unione Europea si contrappongono le preoccupazioni legate alla sua tossicità anche a bassissime concentrazioni.

Oltre a una spiccata reattività chimica verso l'ossigeno (è infatti un combustibile), il CO ha un'elevata reattività biochimica, ed è nota da molto tempo la sua capacità di reagire con enzimi e con molecole di interesse biologico e, di conseguenza, di interferire con lo sviluppo microbico. È un noto inibitore di diverse ossidasi, in particolare quelle contenenti rame, sulle quali agisce probabilmente chelando il metallo; l'ossidasi più importante e studiata è la

tirosinasi, responsabile dell'orto-idrossilazione di monofenoli a catecoli (attività monofenolastica) e della successiva ossidazione dei catecoli a chinoni (attività difenolastica) che, attraverso una serie di reazioni non catalizzate dall'enzima, polimerizzano a dare molecole di tipo polifenolico.

L'enzima tirosinasi, ampiamente diffuso in natura (in funghi, piante, animali e batteri), è particolarmente importante perché coinvolto nell'imbrunimento dei vegetali. In presenza di CO l'attività della tirosinasi si azzerava; per questo motivo il monossido è considerato un potenziale ausilio per inibire l'imbrunimento dei vegetali sensibili, in particolare dei funghi; il suo effetto è comunque reversibile e l'attività enzimatica può essere ripristinata velocemente allontanandolo e ventilando il prodotto. Molto indagata è anche l'azione antimicrobica del monossido di carbonio: alcuni studi hanno dimostrato che inibisce direttamente e selettivamente la crescita di alcuni batteri psicotrofi, estendendo la fase lag e rallentando la fase di crescita esponenziale. Particolarmente importante, per le conseguenze sulla qualità dei prodotti carnei, è l'effetto inibitorio del CO su *Brochothrix thermosphacta*; nel complesso, tuttavia, a concentrazioni inferiori all'1% l'inibizione microbica del monossido è scarsa e, in pratica, generalmente oscurata dagli effetti della CO₂.

Dal punto di vista del confezionamento, è la capacità del CO di legarsi alla mioglobina e di stabilizzare il colore delle carni che ha sempre attratto l'interesse del settore. La mioglobina ha il compito di immagazzinare O₂ a livello delle cellule muscolari e può formare un solo legame con l'ossigeno. Questa proteina è un pigmento rosso, i cui colori e tonalità, come si è visto, derivano dalle interazioni con l'ossigeno (figura 13.13). Il CO ha un'affinità verso la mioglobina da 220 a 250 volte maggiore rispetto all'ossigeno e ne stabilizza la colorazione rosso viva attraverso la formazione di carbossimioglobina (COMb). Concentrazioni di CO tra lo 0,1 e il 2% aumentano la riduzione della metamioglobina, anche in presenza di aria, ristabilendo un colore apprezzabile delle carni. La COMb è ossidata meno velocemente della MbO₂ per il forte legame che si instaura tra CO e il sito ferroporfirinic della mioglobina. Questi utili effetti sul colore dei prodotti carnei permangono, in parte, anche dopo la cottura. Per esempio, la permanenza dopo la cottura del monossido legato è stata accertata per la mortadella, per la quale è stata sperimentalmente dimostrata la stabilizzazione del colore.

L'industria delle carni norvegesi ha impiegato atmosfere protettive contenenti il 60-70% di CO₂, il 30-40% di N₂ e lo 0,3-0,5% di CO per molti anni, e le carni così trattate hanno raggiunto quote di mercato interno del 50-60%. A titolo esemplificativo, nel resto d'Europa la quota di carne confezionata in atmosfere protettive ricche di ossigeno raggiunge solo livelli tra il 10 e il 40% del mercato totale. Tempi di esposizione e concentrazione di CO determinano la profondità di penetrazione del monossido, che può giungere fino a 15 mm; molti autori hanno dimostrato un'aumentata stabilità del colore durante la conservazione e la commercializzazione di confezioni contenenti dallo 0,1 all'1% di CO in presenza di varie proporzioni di O₂, CO₂ e N₂ e di prodotti confezionati sottovuoto dopo un trattamento con monossido.

Al di là dei possibili vantaggi sensoriali legati all'uso del monossido di carbonio, resta da accertare la sua potenziale tossicità anche a livelli molto bassi. Gli effetti tossici del monossido di carbonio, letale per concentrazioni intorno a 150-200 ppm, sono legati al tempo di esposizione e allo stato di salute dei soggetti. L'assorbimento del CO avviene quasi esclusivamente per via polmonare, mentre quello per via gastrointestinale è modesto. In conseguenza di ciò, diversi autori norvegesi hanno sostenuto che il pericolo del monossido di carbonio quale gas di imballaggio è stato sopravvalutato, dimostrando che le concentrazioni di carbossimioglobina nel sangue dei consumatori di carne trattata con monossido risultano assolutamente trascurabili.

13.5.2.4 Macchine e tecniche di confezionamento

Per ottenere un'atmosfera che permetta di prolungare la shelf life di un alimento è importante utilizzare macchine di confezionamento adeguate alle specifiche esigenze. Le macchine utilizzate per realizzare la modificazione dell'atmosfera sono, fondamentalmente, di quattro tipologie. Le prime due corrispondono alle classiche macchine "form fill seal" (FFS) rispettivamente orizzontale e verticale, già descritte nel capitolo 11 ma modificate per l'introduzione dell'atmosfera (figura 13.18); le altre due tipologie riguardano macchine che accoppiano all'immissione di atmosfera un'evacuazione delle confezioni (sottovuoto compensato).

Confezionatrici form fill seal (FFS) orizzontali e verticali

Per queste macchine si usa spesso l'espressione *gas flushing*, in quanto una lancia di alimentazione entra nel tubolare formato dal film che si svolge dalla bobina e introduce l'atmosfera selezionata, che va a sostituire l'aria presente.

Con queste macchine si realizza una progressiva diluizione dell'aria nell'atmosfera protettiva, ma talvolta la rimozione dell'aria incorporata nel prodotto è molto difficile. È questo il caso degli alimenti granulari o porosi che, data la loro struttura, contengono e trattengono

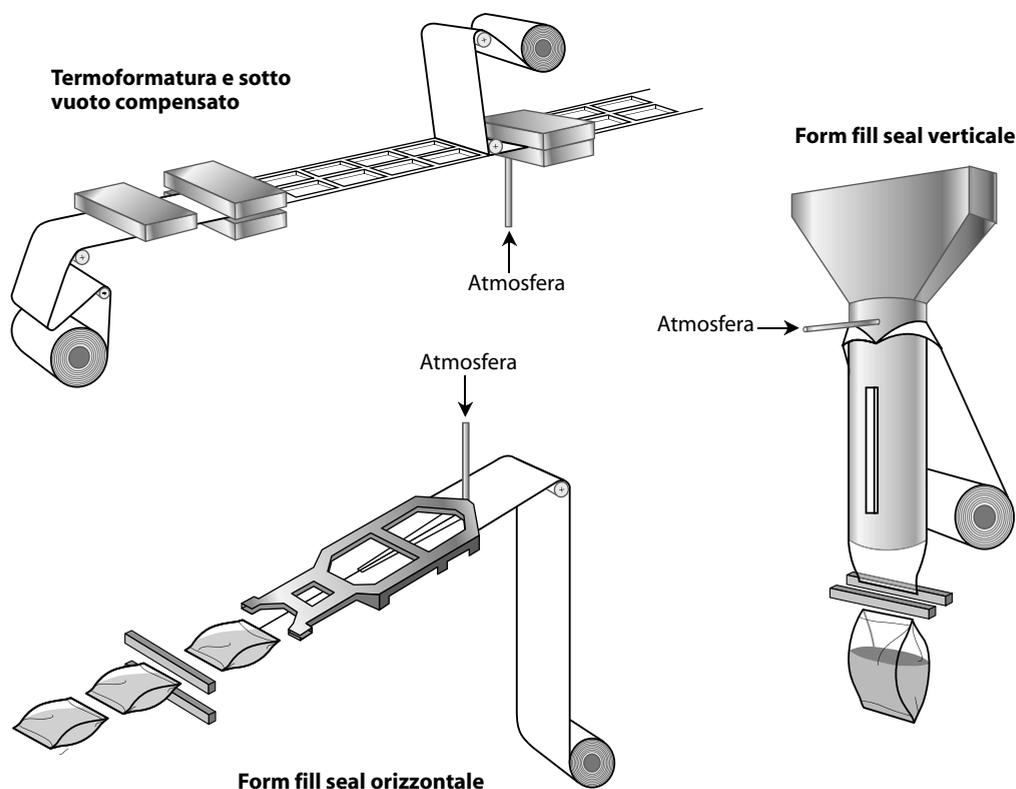


Figura 13.18 Impianti per il confezionamento in atmosfera protettiva: termoformatura e sottovuoto compensato (a sinistra); form fill seal orizzontale (al centro); form fill seal verticale (a destra).

una discreta quantità d'aria tra una particella e l'altra o all'interno dei loro pori. Ciò comporta una rimozione non completa dell'ossigeno atmosferico e all'interno delle confezioni si possono quindi ritrovare quantità residue di questo gas anche del 4-5%, riducendo così gli effetti desiderati della modificazione dell'atmosfera. Queste macchine possono prevedere modifiche al sistema saldante per ottenere un tempo di saldatura più lungo e garantire, quindi, una maggiore sicurezza di ermeticità.

Confezionatrici sottovuoto compensato

A questa categoria di confezionatrici appartengono sia macchine definite "a campana" sia macchine "termoformatrici".

Le prime sono generalmente utilizzate per la preparazione di buste e sacchetti: la confezione viene posta sottovuoto e poi riempita con l'atmosfera selezionata; il ciclo può essere ripetuto più volte per una maggiore garanzia.

Le seconde, invece, sono macchine termoformatrici sottovuoto, modificate per l'introduzione dei gas. Da una foglia di laminato plastico di sufficiente spessore si forma una vaschetta che verrà riempita con il prodotto alimentare; successivamente, sulla stessa macchina ma all'interno di un'apposita stazione, la vaschetta viene evacuata e riportata a pressione atmosferica per introduzione dell'atmosfera protettiva. Per una maggior sicurezza della riuscita della modificazione dell'atmosfera è meglio ripetere più volte il ciclo di evacuazione dell'aria e di immissione della miscela prima di effettuare la chiusura ermetica della confezione. Anche con questa tecnologia di confezionamento, in presenza di prodotti alimentari granulari o polverosi, vi è il rischio di una rimozione non completa dell'aria (seppure con residui di minore entità rispetto alle FFS); per evacuare completamente la confezione contenente questa tipologia di prodotti, può essere necessario prolungare il tempo di confezionamento o preparare il prodotto in modo da facilitare l'estrazione dell'aria.

È comunque indispensabile che queste macchine siano munite di dispositivi di controllo (noti come *no-gas*, *no-run*) per evitare che la mancanza di gas nella linea porti a confezioni con composizione della miscela diversa da quella prefissata, pregiudicando così il prolungamento della shelf life dell'alimento. Per evitare costose perdite e possibili contaminazioni o danneggiamenti agli alimenti confezionati, è necessario prestare molta attenzione alle caratteristiche e alla manutenzione degli impianti di distribuzione dei gas. Un'attenzione ancora maggiore va riservata alla definizione della miscela e, soprattutto, al suo controllo costante nel tempo di impiego. Attualmente vi è un'offerta molto ampia di piccoli e grandi dispositivi per controllare la composizione dell'atmosfera erogata dall'impianto (tabella 13.16), ma non è fuori luogo raccomandarne l'utilizzo e la continua manutenzione, in quanto la garan-

Tabella 13.16 Principali caratteristiche di alcuni sistemi per la valutazione della composizione atmosferica

Analizzatore	Gas analizzati	Precisione	Tempi di analisi	Volume da prelevare	Competenze richieste
Paramagnetico	O ₂	Buona	<30 s	5 cm ³	Scarse
Conduktivimetrico	O ₂ , CO ₂	Buona	<30 s	3 cm ³	Scarse
Elettrochimico	O ₂	Buona	<30 s	5 cm ³	Scarse
Gascromatografico	O ₂ , CO ₂ , N ₂	Ottima	<10 min	0,05 cm ³	Elevate
Ottico	O ₂	Ottima	<30 s	Non previsto	Medie

zia della shelf life è subordinata alla costanza di composizione dell'atmosfera. Essendo quest'ultima diversa a seconda dell'alimento, il controllo della corretta composizione va sicuramente considerato un punto critico nel confezionamento in atmosfera protettiva. La scelta dell'atmosfera più idonea deve essere condotta non solo in riferimento alle esigenze di protezione dell'alimento, ma anche in funzione della stabilità dell'atmosfera che si vuole garantire nel tempo.

13.5.2.5 Applicazione delle atmosfere protettive agli alimenti

Disponendo quindi di sei gas autorizzati per il confezionamento in atmosfere protettive, è possibile in teoria realizzare una grande varietà di atmosfere per le diverse tipologie di prodotti alimentari. Sebbene gli alimenti presentino esigenze di conservazione specifiche e talvolta uniche (e, di conseguenza, le proporzioni dei gas di imballaggio possano essere differenti), è utile raggrupparli in due macrocategorie, che si differenziano per le modificazioni cui l'atmosfera protettiva va incontro nel corso della shelf life. In generale è, infatti, possibile distinguere i prodotti che non respirano (carni, pesci, prodotti da forno, gran parte dei formaggi, prodotti secchi ecc.) da quelli che respirano (quali frutta e verdura intere o minimamente trattate e formaggi erborinati o a crosta fiorita).

Prodotti che non respirano

Si tratta di prodotti relativamente statici in termini di produzione di CO₂ e consumo di O₂. Ciò non significa che questi alimenti non interagiscano con lo spazio di testa delle confezioni e, quindi, con il gas introdotto. Una certa quantità di CO₂, infatti, può essere disciolta nei tessuti di carni e di prodotti ittici quando vengono utilizzate atmosfere a elevato contenuto di CO₂. In molti di questi prodotti, inoltre, spesso si registra un consumo di ossigeno e una produzione di CO₂ dovuti alla flora microbica presente o al corredo enzimatico costitutivo. Tuttavia, sono considerati comunemente prodotti che non respirano per gli insignificanti livelli di CO₂ che producono quando vengono conservati a basse temperature per tempi limitati. A titolo d'esempio, in tabella 13.17 sono riportate le atmosfere indicative per alcuni alimenti di questa categoria.

Le atmosfere protettive utilizzate per il confezionamento di prodotti che non respirano prevedono, nel caso di alimenti altamente deperibili dal punto di vista microbiologico, l'impiego di adeguate concentrazioni di CO₂ oltre che di opportune quantità di ossigeno (nel caso di carni rosse e di alcuni prodotti ittici). Per i prodotti microbiologicamente più stabili e che vengono conservati a temperatura ambiente (quali i prodotti secchi) non è invece previsto l'uso di CO₂ ma solo quello di N₂: in questo caso, infatti, il vantaggio apportato dalle atmosfere protettive consiste prevalentemente nell'allontanamento dell'ossigeno dalla confezione per evitare fenomeni di irrancidimento.

Per mantenere il più a lungo possibile la miscela introdotta all'atto del confezionamento, sono in genere consigliati valori di permeabilità all'O₂ e alla CO₂ inferiori a 50 cm³ m⁻² 24h⁻¹ bar⁻¹. I materiali plastici più utilizzati per il confezionamento di questi prodotti prevedono strutture coestruse o laminate costituite da poliammidi (PA), polietilentereftalato (PET), cloruro di polivinilidene (PVDC) ed etilenvinil alcol (EVOH).

Un aspetto importante legato al confezionamento in MAP di prodotti molto deperibili è la quantità di CO₂ utilizzata. Dal momento che l'efficacia della CO₂ dipende essenzialmente dal volume di gas che si discioglie, un ridotto spazio di testa della confezione potrebbe portare a bassi livelli di CO₂ disciolta, con un minor effetto batteriostatico. Inoltre, un'elevata

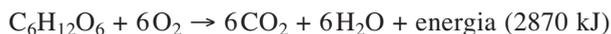
Tabella 13.17 Atmosfere indicative per alcune tipologie di alimenti

Prodotto	O₂ (%)	N₂ (%)	CO₂ (%)
Pane a cassetta	–	20-0	80-100
Pizza	–	70-60	30-40
Pasta fresca	–	90-70	10-30
Pesci bianchi	30	30	40
Pesci grassi o affumicati	–	40	60
Salmone	25	15	60
Carni rosse	80-65	0-10	20-25
Carni bianche	0-65	50-10	50-25
Affettati	–	50-70	50-30
Salsicce	–	70	30
Formaggi	–	0-80	100-20
Panna	–	100	–
Latte in polvere	–	100	–
Caffè in grani e macinato	–	0-100	100-0
Cibi precotti (pasti pronti)	–	70	30
Snack, biscotti	–	100	–
Vino, olio	–	100	–

solubilità della CO₂ in presenza di uno spazio di testa ridotto potrebbe portare al collassamento del materiale sul prodotto con conseguenze estetiche indesiderate. Pertanto, per ottenere l'effetto voluto, dovranno essere introdotti opportuni volumi di CO₂ nella confezione.

Prodotti che respirano

Questi prodotti necessitano di una particolare selezione dell'atmosfera da utilizzare in funzione delle specifiche caratteristiche metaboliche; sono, infatti, caratterizzati da attività respiratoria anche intensa nelle fasi della distribuzione. La respirazione aerobica prevede, come è noto, reazioni in cui composti organici sono ossidati a CO₂ con produzione di energia e H₂O. Se si considera il substrato più comune, ossia il glucosio, la reazione complessiva della respirazione aerobica può essere così schematizzata:



Il rapporto molare tra la CO₂ prodotta e l'O₂ consumato è detto quoziente respiratorio (QR) ed è idealmente pari a 1 per il glucosio, ma può variare da 0,7 a 1,3 in funzione del substrato metabolizzato. Dell'energia che si forma per ossidazione di una mole di glucosio, circa il 40% è in forma chimica (36 moli di ATP), mentre il restante 60% è convertito in calore. L'acqua prodotta dalla respirazione è convertita in vapore proprio dal calore prodotto nel corso della stessa respirazione, andando così ad aumentare il tasso di umidità all'interno della confezione.

Oltre al fenomeno respiratorio e a una serie di modificazioni chimiche ed enzimatiche, in molti prodotti vegetali si osserva la produzione di elevate quantità di etilene anche dopo la raccolta. La presenza di etilene promuove l'attivazione di reazioni enzimatiche degradative

all'interno dei tessuti, con conseguenze negative quali rammollimento, decolorazione e punteggiatura rossa. L'etilene è, inoltre, in grado di promuovere la propria sintesi ed è quindi importante rimuoverlo per evitare che il processo diventi autocatalitico.

Il confezionamento in atmosfera protettiva di tali prodotti è attualmente assai diffuso, poiché contribuisce al mantenimento della loro freschezza. In genere, atmosfere protettive composte da concentrazioni basse di O₂ ed elevate di CO₂ riducono la respirazione, la produzione di etilene e il rammollimento dei tessuti, contribuendo al prolungamento della shelf life. L'individuazione della migliore miscela gassosa per questi prodotti non è però semplice: infatti, nel corso della conservazione è opportuno che nella confezione si mantengano adeguati livelli di ossigeno, il cui rapido consumo porterebbe a fenomeni di anossia con conseguente formazione di sostanze volatili indesiderate, quali alcoli e aldeidi, oltre che a livelli di CO₂ superiori al limite di tolleranza (specifico per ogni prodotto) che provocherebbero disordini fisiologici come la rottura dei tessuti. In tabella 13.18 sono riportate le atmosfere indicative per alcuni tipi di vegetali.

Tabella 13.18 Atmosfere indicative per alcune tipologie di vegetali

Prodotto	T (°C)	UR (%)	Gas di imballaggio (%)	
			O ₂	CO ₂
Frutta				
Mela	0-5	90	1-3	1-3
Albicocca	0-5	90	2-3	2-3
Avocado	5-13	90-95	2-5	3-10
Banana	13-15	90-95	2-5	2-5
Mirtillo	0-5	90-95	5-10	15-20
Arancia	3-9	90-95	5-10	0-5
Pesca	0-5	90-95	1-2	3-5
Pera	0-5	90-95	2-3	0-1
Fragola	0-5	90-95	4-10	15-20
Verdura				
Asparagi	0-5	95-100	20	5-10
Broccoli	0-5	95-100	1-2	5-10
Cavolfiore	0-5	95-98	2-5	2-5
Lattuga	0-5	95-100	1-5	0
Funghi	0-5	95-98	1-3	10-15
Peperoni	8-12	90-95	3-5	2-8
Spinaci	0-5	95-98	7-10	5-10
Prodotti ortofrutticoli minimamente processati				
Mela a fette	0-5	95-98	<1	-
Melone a cubetti	0-5	95-100	3-5	6-15
Pesca a fette	0-5	95-100	1-2	5-12
Fragola a fette	0-5	95-100	1-2	5-10
Pera a fette	0-5	95-98	0.5	<10
Lattuga	0-5	95-98	<1	10
Spinaci	0-5	95-98	7-10	5-10
Carote	0-5	95-98	3-10	<5

È quindi evidente che numerose variabili – come varietà ortofrutticola, temperatura, condizioni di crescita e condizioni di lavorazione – possono influenzare la composizione dell'atmosfera ottimale per il prolungamento della shelf life di tali prodotti. In realtà, una volta avvenuto il confezionamento, l'atmosfera all'interno della confezione tende a modificarsi in seguito a complesse interazioni indotte dalla respirazione del prodotto e dalla contemporanea permeazione del materiale (figura 13.19), già definite nel paragrafo 13.5 come modificazioni passive di atmosfera.

In situazioni comuni di confezionamento in atmosfera protettiva, la CO_2 tende a permeare al di fuori della confezione mentre l'ossigeno entra all'interno grazie al gradiente di concentrazione che si forma tra i due lati del materiale. L'etilene, che viene prodotto da molte specie vegetali, tende ad accumularsi all'interno: per evitare gli inconvenienti indotti da questo ormone è dunque opportuno disporre di materiali permeabili che ne favoriscano la rimozione dallo spazio di testa della confezione. Inoltre, il vapore acqueo che si forma all'interno della confezione tende a permeare all'esterno, anche se il suo gradiente, nelle normali condizioni di conservazione, non è così elevato da favorirne il passaggio. È invece più probabile che, in seguito a sbalzi di temperatura, il vapore acqueo condensi all'interno della confezione, formando antiestetiche goccioline sul lato interno del materiale. Ovviamente tutti questi scambi di aeriformi possono essere rallentati o accelerati a seconda delle caratteristiche di permeabilità del materiale selezionato.

Da queste considerazioni si può dedurre l'importanza delle proprietà diffusionali all'ossigeno, all'anidride carbonica e al vapor d'acqua del materiale di confezionamento nel determinare l'instaurarsi di un'atmosfera interna che può rallentare o accelerare il normale processo di deperimento del prodotto vegetale. L'esigenza principale, dunque, è consentire un adeguato apporto di ossigeno e un'adeguata rimozione di anidride carbonica. Ciò, in pratica, si traduce nella disponibilità di materiali che abbiano elevati valori di permeabilità ma anche selettività di permeazione vicina al quoziente respiratorio dei vegetali, ed energia di attivazione della permeazione prossima a quella della respirazione. In questo modo, una variazione di temperatura e quindi del metabolismo respiratorio non avrebbe influenza sul mantenimento dell'atmosfera interna più consona al prodotto. Se il film plastico non è adeguato alle caratteristiche del prodotto, i rischi e le conseguenze negative cui si va incontro sono molti; per esempio se la permeabilità ai gas è troppo bassa si arriva a condizioni anaerobiche; se,

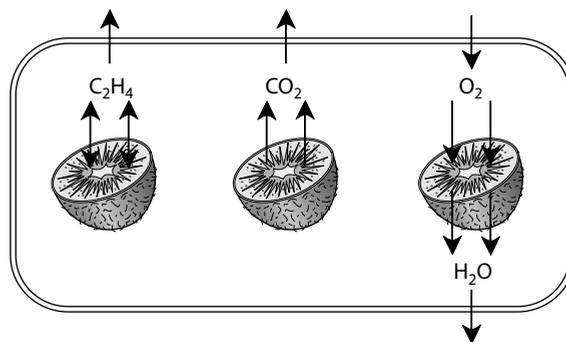


Figura 13.19 Rappresentazione schematica degli scambi gassosi tra un prodotto vegetale e l'atmosfera che lo circonda in una confezione permeabile.

al contrario, la permeabilità all'ossigeno è troppo alta si favoriscono reazioni ossidative, con scadimento qualitativo del prodotto.

Benché presentino buone prestazioni generali, i materiali plastici attualmente disponibili non rispondono in modo adeguato alle esigenze specifiche di protezione di questi prodotti, soprattutto se caratterizzati da elevate velocità di respirazione.

13.6 Packaging funzionale

La storia dell'imballaggio, specie di quello alimentare, è sicuramente molto lunga perché è plausibile ritenere che l'uomo abbia imparato a nascondere gli alimenti che raccoglieva nel territorio che abitava, prima di imparare a trasformarli. Molto probabilmente prima ancora di imparare ad accendere un fuoco, l'uomo primitivo sapeva come nascondere ai predatori e ai suoi simili le cose per lui più preziose e indispensabili. Il nascondiglio è, verosimilmente, l'archetipo dell'imballaggio e la prima funzione assegnata a un oggetto di contenimento. In effetti, in una certa misura, l'imballaggio moderno continua a rappresentare un modo per nascondere gli alimenti agli insetti, alla luce del sole e all'ossigeno dell'aria ma, come tutti sanno, nel corso del tempo le funzioni e le responsabilità assegnate agli imballaggi sono notevolmente accresciute.

Funzioni di protezione, di comunicazione, edonistiche, vessillifere, di servizio e di convenienza d'uso si sommano in moltissime, anche semplici forme di confezionamento. Le funzioni implementate più recentemente nel più moderno food packaging sono totalmente nuove, come quelle tipiche del cosiddetto *active packaging*, o rivisitazioni e ammodernamenti delle classiche funzioni di comunicazione e di servizio. Con questi criteri di classificazione vengono proposte nei paragrafi che seguono alcune delle innovazioni di food packaging più originali e interessanti: quelle che possono essere indicate con le espressioni inglesi *active*, *intelligent* e *smart packaging*.

13.6.1 Active packaging

Il Regolamento CE 1935/2004 ha fornito una convincente definizione di *active packaging*: “per materiali e oggetti attivi destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari s'intendono materiali e oggetti destinati a prolungare la conservabilità o mantenere o migliorare le condizioni dei prodotti alimentari imballati. Essi sono concepiti in modo da incorporare deliberatamente componenti che rilascino sostanze nel prodotto alimentare imballato o nel suo ambiente, o le assorbano dagli stessi”.

L'aspetto più rilevante e quasi rivoluzionario di questo regolamento europeo, tuttavia, è aver ammesso che gli imballaggi alimentari possano interagire utilmente con il prodotto che contengono. È caduta, dopo un lunghissimo periodo, la concezione che vedeva nella massima inerzia possibile del packaging una sorta di prerequisito indispensabile e vincolante, l'idea di un packaging passivo che agisce esclusivamente come una barriera di separazione tra il prodotto e l'ambiente esterno. Si è ammessa, invece, un'idea di packaging interattivo e performante, che però non è totalmente nuova in quanto si era già affermata in altre aree del mondo, in particolare Giappone, Stati Uniti e Australia.

Le prime soluzioni assimilabili a concetti di *active packaging* risalgono infatti a molto tempo fa; paradossalmente – in considerazione del ritardo poi accumulato – i primi brevetti di sistemi in grado di sequestrare ossigeno (una delle soluzioni di *active packaging* più fortunate e convincenti) sono europei e vecchi di oltre mezzo secolo (1938 in Finlandia e 1943

nel Regno Unito). Inoltre, in modo inconsapevole, utili interazioni tra materiali di packaging e prodotti alimentari sono in essere da moltissimo tempo: per esempio, le botti di legno pregiato cedono ai vini e ai distillati sostanze polifenoliche che ne migliorano nel tempo il colore, l'odore e il sapore; i barattoli di banda stagnata non rivestita (vedi par. 6.2) possono cedere ioni stannosi, che in alcune conserve vegetali agiscono come veri e propri sequestratori di ossigeno e protettori dei pigmenti clorofilliani.

Tuttavia, nonostante questi dati di fatto, per varie ragioni è lecito parlare ancora di vera innovazione per le applicazioni di active packaging. Solo recentemente (maggio 2009), la Commissione Europea ha emanato un regolamento che definisce norme specifiche per i materiali e gli oggetti attivi e intelligenti, in aggiunta alle norme generali stabilite dal Regolamento CE 1935/2004 per garantirne l'impiego in condizioni di sicurezza. Di conseguenza le applicazioni commerciali sono ancora molto limitate, sebbene il panorama sia in continuo ampliamento con la registrazione di nuovi brevetti e la pubblicazione di nuove ricerche.

Sono, di fatto, numerose e diverse le forme di active packaging oggi proposte e conviene presentarle facendo riferimento alla classificazione, proposta anche dal Regolamento CE 1935/2004, che le distingue in soluzioni di packaging che cedono sostanze utili all'alimento e soluzioni che, da questo o dall'ambiente circostante, sequestrano sostanze indesiderate.

13.6.1.1 Eliminazione di sostanze indesiderate

La funzione può essere esplicitata in modi diversi: incorporando nel materiale di packaging un componente in grado di svolgerla in modo efficace e selettivo, introducendo nell'imballaggio un accessorio (in genere un sacchetto, un assorbente o un'etichetta adesiva) in grado di assorbire le sostanze indesiderate, oppure rendendo il materiale stesso capace di effettuare l'azione utile. L'obiettivo può essere raggiunto mediante un assorbimento/adsorbimento di tipo fisico o chimico-fisico oppure un sequestro da parte di sostanze in grado di reagire chimicamente con il composto indesiderato, dando luogo a un prodotto innocuo. In questa direzione sono state sperimentate anche diverse soluzioni di immobilizzazione nel packaging di enzimi in grado di eliminare sostanze indesiderate.

Esistono brevetti che descrivono l'incorporazione di naringinasi, per ridurre il sapore amaro nei succhi di agrumi, di lattasi, per abbassare la concentrazione di lattosio (in prodotti destinati a soggetti intolleranti), e di colesterolo riduttasi, per trasformare il colesterolo in un derivato non assorbibile a livello intestinale. Nessuna di queste soluzioni è però mai stata applicata commercialmente. Le sostanze che si riescono ad assorbire o sequestrare efficacemente appartengono a classi diverse di prodotti chimici e originano da situazioni ben differenti; sono per lo più aeriformi e vengono rimosse dallo spazio di testa della confezione.

Umidità

Sono numerose e ben conosciute le sostanze che possono assorbire l'umidità presente o che può permeare dall'esterno, per ritardare indesiderate variazioni di consistenza ma anche inibire la proliferazione di muffe e batteri e, persino, interagire con fenomeni complessi come la respirazione aerobica di vegetali e microrganismi. Gel di silice, cloruro di calcio e ossido di calcio sono esempi di sostanze impiegate e sperimentate nel packaging e che agiscono per adsorbimento (gel di silice e cloruro di calcio) o per reazione chimica (ossido di calcio). Queste soluzioni di active packaging possono presentarsi come sacchetti contenenti gli assorbenti o come materiali multistrato contenenti ingredienti igroscopici. Nella figura 13.20 è rappresentata, a titolo d'esempio, la struttura di un prodotto giapponese (Pitchit film) costituito da due strati di film di PVOH, quindi molto permeabili al vapor d'acqua, che delimita-

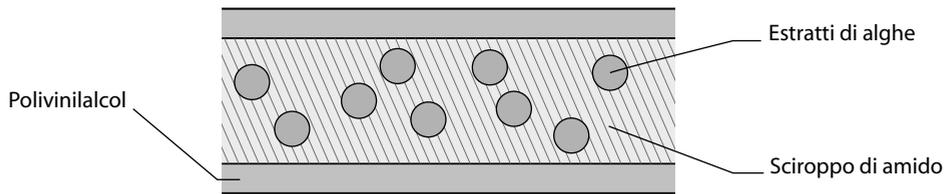


Figura 13.20 Rappresentazione schematica della struttura di un film in grado di assorbire umidità.

no uno strato centrale di ingredienti in grado di assorbire e legare l'umidità presente. Oltre all'assorbimento di acqua in fase vapore, sono ben conosciute e largamente impiegate anche forme di assorbimento di acqua, di siero e di essudati. Anche queste soluzioni assai familiari di packaging funzionale possono, di fatto, rientrare nella categoria delle soluzioni attive. Per realizzarle sono adottati materiali detti "superassorbenti", capaci cioè di assorbire una quantità di acqua molto superiore alla loro massa, con i quali si realizzano *pads* (pannolini assorbenti) che vengono posizionati sul fondo di vaschette destinate a prodotti per lo più carni. Ancora più interessanti sono forse le soluzioni che prevedono di creare nella struttura di un polimero espanso delle cavità accessibili per raccogliere il liquido eventualmente separatosi dall'alimento. L'accessibilità può essere raggiunta non solo attraverso l'apertura di opportuni spazi sulla superficie e nella struttura della vaschetta di espanso, ma anche variando, con opportuni additivi, l'idrofobicità e l'energia superficiale del polimero per favorire l'ingresso della fase acquosa, come mostra la figura 13.21.

Etilene

Come si è detto, l'etilene è un ormone vegetale che influenza fortemente la respirazione aerobica e la maturazione di molti frutti e fiori. Rallentare la sovraturazione e l'appassimento di questi prodotti è possibile sequestrando l'etilene prodotto dalle stesse cellule vegetali.

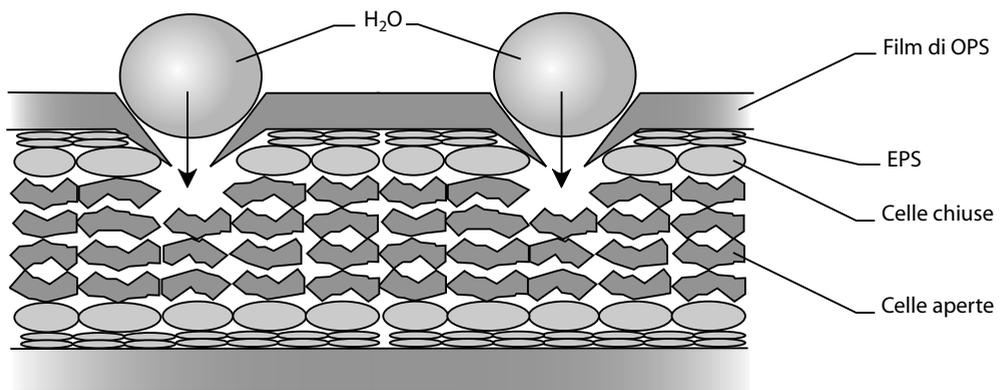


Figura 13.21 Rappresentazione schematica della struttura delle vaschette di EPS in grado di tratteneere liquidi. (Da Sirap-Gema SpA, modificata)

Questa azione di sequestro, normalmente condotta nei magazzini di conservazione dei prodotti ortofrutticoli, è stata sperimentalmente implementata negli imballaggi e nei materiali di confezionamento. Diverse sostanze, come carbone attivo, gel di silice e alcune zeoliti modificate, si sono rivelate in grado di assorbire rapidamente ed estesamente l'etilene. La loro incorporazione nei film plastici è resa molto semplice dalla resistenza termica di questi componenti, ma dà luogo a una parziale disattivazione dell'assorbente. La possibilità di sfruttare l'ossidazione dell'etilene da parte del bicromato o del permanganato di potassio, contenuti in una bustina inclusa nella confezione, è stata proposta in passato ma mai messa in pratica per l'elevata tossicità di questi sali.

Anidride carbonica

La CO_2 è il prodotto gassoso della respirazione aerobica di vegetali e microrganismi, ma può accumularsi nelle confezioni anche per fenomeni diversi, come nel caso dei prodotti tostati o torrefatti. Per evitare il rigonfiamento indesiderato delle confezioni in questi ultimi casi o per ridurre la concentrazione di anidride carbonica che potrebbe indurre i vegetali a un metabolismo anaerobico, sono stati proposti e sperimentati diversi assorbenti/sequestranti; il più comune è l'idrossido di calcio, che reagendo con la CO_2 si trasforma in carbonato e acqua. Anche sostanze quali gel di silice, carbone attivo e zeoliti sono in grado di assorbire l'anidride carbonica, ma non in presenza di umidità. Esistono infine alcuni brevetti di active packaging, in grado di assorbire CO_2 e rilasciare contemporaneamente ossigeno, che potrebbero rivelarsi utili per garantire il colore dei prodotti carnei.

Composti organici volatili rilasciati dal packaging

Diverse sostanze volatili, con odori sgradevoli o indesiderabili, originano dai materiali di confezionamento. Possono corrispondere a prodotti di ossidazione o di termodegradazione dei polimeri, ma anche a residui dei processi di lavorazione, come quelli di stampa e di accoppiamento con adesivi in solventi. Anche per queste situazioni sono state sperimentate soluzioni di active packaging, rappresentate da adsorbenti inorganici inclusi nei materiali di confezionamento.

Sostanze volatili derivanti dalla degradazione degli alimenti

Molti meccanismi della degradazione proteica e lipidica degli alimenti conducono a sostanze volatili maleodoranti ed è quindi evidente il vantaggio di disporre di sistemi per ridurre l'accumulo nel corso della shelf life.

L'ossidazione dei lipidi insaturi (grassi e oli vegetali), per esempio, porta all'accumulo di aldeidi volatili e maleodoranti, quali esanale, nonanale e altre. Per la soglia di percezione olfattiva assai bassa di queste sostanze che possono accumularsi in imballaggi barriera e con piccoli spazi di testa, molti prodotti risultano sensorialmente inaccettabili anche prima che l'ossidazione abbia raggiunto livelli realmente importanti. Per risolvere questi problemi, ritardando la percezione dell'aroma di rancido in alcuni prodotti molto sensibili, sono state proposte diverse soluzioni, tra le quali la sintesi di copolimeri poliolefinici che contengono nella catena dei gruppi etileniminici in grado di reagire prontamente con queste aldeidi, sequestrandole dall'atmosfera circostante il prodotto e inglobandole nella catena polimerica.

L'idrogeno solforato e altre sostanze volatili solforate (mercaptani) possono rappresentare i prodotti terminali di reazioni di degradazione proteica. Anche per queste sostanze, di rilevante interesse per prodotti a base di uova o carne, sono stati proposti assorbenti specifici o aspecifici (setacci molecolari), da includere nel materiale di packaging.

Nei prodotti della pesca, com'è noto, le modificazioni biochimiche e la proliferazione di alcune specie microbiche portano all'accumulo di ammine volatili e in particolare di trimetilammina. È stato recentemente dimostrato che l'incorporazione nei polimeri plastici di ossido di alluminio o di altri assorbenti inorganici consente di ridurre fortemente l'impatto sensoriale di queste ammine.

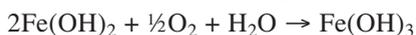
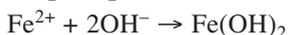
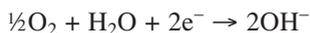
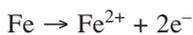
Queste soluzioni di active packaging, tuttavia, sono state fortemente messe in discussione per il rischio che possano mascherare difetti più gravi sul piano igienico-sanitario dei prodotti confezionati. In alcuni casi, effettivamente, non si può escludere che un prodotto alterato possa venir consumato perché sensorialmente accettabile; in altre parole, esiste il rischio che queste soluzioni di active packaging facciano venir meno quei segnali olfattivi che tradizionalmente consentono di escludere dal consumo prodotti alterati.

Ossigeno

Come si è già più volte sottolineato nella parte riservata alle atmosfere protettive e al sottovuoto, l'eliminazione dell'ossigeno dall'atmosfera circostante i prodotti alimentari consente di estendere la conservazione di molti prodotti deperibili e una possibile modalità per ottenere tale risultato è impiegare specifici assorbitori. L'ossigeno è coinvolto nelle reazioni di ossidazione, sia chimica sia enzimatica, nella degradazione di pigmenti e aromi, nella respirazione aerobica e nella proliferazione di batteri aerobi, muffe e lieviti. Per tutte queste reazioni e questi metabolismi, la concentrazione di ossigeno è proporzionale alla velocità del fenomeno e ogni sistema in grado di ridurre l'apparecchio appropriato per un'estensione della shelf life. Di conseguenza, gli assorbitori di ossigeno, o *oxygen scavengers* (OS), sono tra le soluzioni di active packaging più studiate e quelle più affermate. L'elevata reattività dell'ossigeno consente di realizzare numerosi sistemi diversi di OS nei quali, comunque, è sempre una reazione chimica (non un adsorbimento) a garantirne la riduzione della concentrazione. Una modesta diffusione hanno avuto assorbitori inorganici, la cui azione si basa sulla capacità dei solfiti di ossidarsi a solfati:



poiché tale reazione è favorita dalle alte temperature, questi assorbitori sono stati proposti per contrastare l'ossidazione che può intervenire durante i trattamenti termici di pastorizzazione e offerti inclusi nelle guarnizioni poste sotto i tappi corona destinati a bevande sensibili. Il sistema reattivo più diffuso è tuttavia quello basato sulla reazione tra ferro e ossigeno:



Come mostra lo schema di reazioni, l'ossidazione del ferro necessita, per avvenire, acqua e l'attivazione dell'ossigeno. La formulazione di questi assorbitori, di conseguenza, non è semplice. Se destinati ad alimenti secchi, per esempio, è indispensabile che contengano anche una fonte di umidità, rappresentata normalmente da un ingrediente inorganico idratato. A volte sono contenuti anche pro ossidanti o catalizzatori che promuovono e accelerano le reazioni del ferro. Esistono da tempo molte forme diverse di assorbitori di ossigeno, disponibili come bustine permeabili all'ossigeno di scavenger in polvere da inserire nella confezione

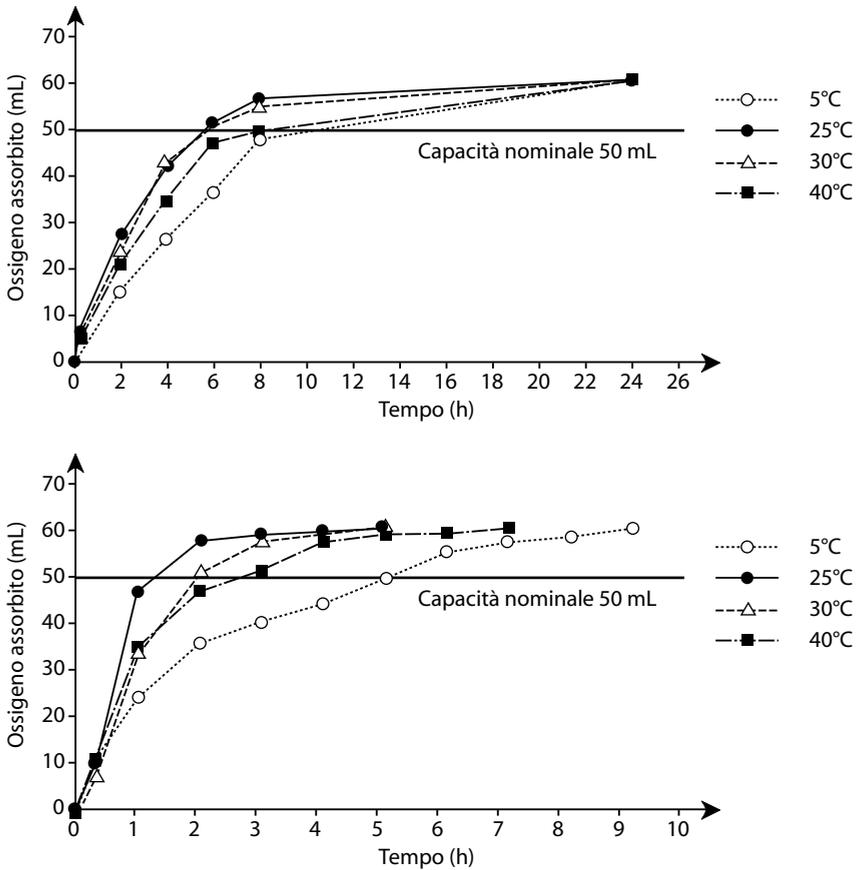


Figura 13.22 Velocità di assorbimento dell'ossigeno di due differenti OS a varie temperature.

o come additivo da includere nel materiale di confezionamento, negli accessori di chiusura o nelle etichette. Ogni tipologia è poi disponibile con diverse forme di attivazione e differenti capacità di assorbimento. In termini generali, 1 grammo di ferro può sequestrare rapidamente fino a 300 cm³ di ossigeno a temperatura ambiente e in aria, ma la velocità del fenomeno può essere molto diversa a seconda del tipo di assorbitore, come mostra la figura 13.22.

La velocità di reazione di alcuni di questi assorbitori può persino rappresentare una difficoltà applicativa, conducendo a una parziale disattivazione dell'OS prima di ultimare il confezionamento. Altri problemi nell'utilizzo degli assorbitori di ossigeno a base di ferro sono legati alla possibile attivazione dei metal detector sulle linee di confezionamento e al rischio remoto che il consumatore possa ingerire il contenuto delle bustine che trova nella confezione. Entrambi questi problemi possono trovare soluzione in un'accorta informazione degli utilizzatori e dei consumatori, ma hanno fortemente motivato la ricerca di soluzioni alternative.

Una di queste è l'uso di enzimi ossidasici (glucosio ossidasi, etanolo ossidasi) in combinazione con catalasi per idrolizzare l'acqua ossigenata che si forma per azione delle ossidasu di un substrato (S), come nello schema di reazioni riprodotto.

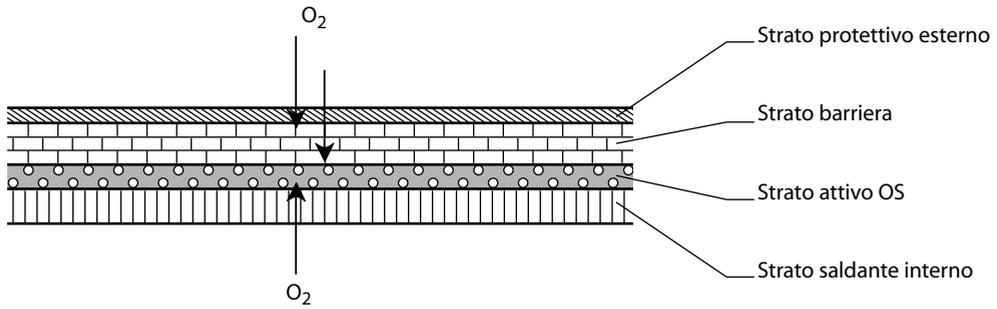
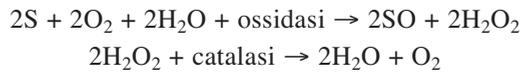


Figura 13.23 Schema di struttura composita flessibile con uno strato di *oxygen scavenger*.



Anche questi OS sono disponibili in bustine di materiale molto permeabile all'ossigeno contenenti il substrato e attivate dalla presenza di umidità; tutti gli ingredienti di questo active packaging sono edibili e non pongono problemi di sicurezza, tuttavia non risultano applicazioni commerciali che li impieghino. Quelli enzimatici non sono gli unici assorbitori di tipo organico, essendo stati proposti anche assorbitori a base di acido ascorbico, catecolo e acidi grassi polinsaturi, tutte sostanze in grado di reagire prontamente con l'ossigeno, ma con diversa affinità per i materiali di confezionamento e differente resistenza termica.

Tutti questi sistemi possono essere utilizzati per sequestrare l'ossigeno presente in un confezionamento tradizionale o, più spesso, come ausilio al confezionamento in atmosfera protettiva, per rimuovere l'ossigeno residuo dopo il confezionamento o sequestrare quello che può permeare dall'esterno.

Un discorso a parte meritano gli OS realizzati modificando una resina sintetica, attraverso l'introduzione di gruppi funzionali polinsaturi lungo la catena e di un sistema di catalisi (a base di metalli di transizione o di pigmenti fotosensibili), per conferirle la capacità di reagire con l'ossigeno. I polimeri così modificati sono utilizzati per produrre film e strutture composite flessibili che si configurano come barriere attive, con aumentata resistenza al passaggio dell'ossigeno (figura 13.23), ottenuta anche con il meccanismo dell'assorbimento. Questi OS non hanno i limiti e le problematiche viste in precedenza, non sono distinguibili da film convenzionali e vengono per lo più attivati irraggiandoli con una specifica radiazione UV.

13.6.1.2 Rilascio di sostanze utili

Sostanze utili dal punto vista sensoriale, come gli aromatizzanti, o della conservazione del prodotto, come gli antiossidanti e gli antimicrobici, possono essere incorporati nel packaging affinché vengano rilasciati al prodotto, anziché essere aggiunte in massa nell'alimento sotto forma di ingredienti o additivi. Il vantaggio è piuttosto evidente: in teoria è infatti possibile rilasciare le sostanze utili nelle quantità più adatte, con continuità nel tempo e nei punti dove sono più necessarie. Esperimenti condotti con vari antimicrobici, per esempio, hanno dimostrato che un rilascio modulato e continuato è più efficace di un'additivazione (figura 13.24)

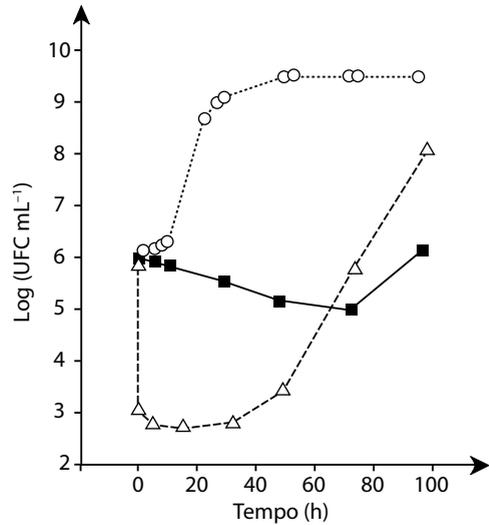


Figura 13.24 Effetto comparato dell'aggiunta istantanea e del rilascio controllato di nisina sulla crescita di *L. monocytogenes*. ○ Senza nisina; ■ rilascio controllato; △ aggiunta unica di nisina. (Da Zhang et al., 2004)

perché evita fenomeni di adattamento dei microrganismi. Analogamente, sembra più logico rilasciare un antiossidante solo sulla superficie, piuttosto che aggiungerlo a tutto l'alimento, posto che la sua azione deve svolgersi all'interfaccia più che in profondità. Sulla base di questi presupposti, sono state progettate e sviluppate numerose soluzioni di active packaging finalizzate al rilascio controllato di sostanze efficaci, dette *controlled release packaging*. Queste sostanze possono essere sia solubili sia volatili; ovviamente, le tecniche di incorporazione e, soprattutto, la dinamica del rilascio sono differenti.

A livello sperimentale sono stati investigati sistemi capaci di cedere etilene, per indurre la maturazione di prodotti ortofrutticoli, ma anche 1-metilciclopropene, una sostanza gassosa in grado di inibire i recettori di etilene e, quindi, contribuire a ridurne la concentrazione intorno al frutto. Sempre a titolo sperimentale sono stati proposti sistemi in grado di rilasciare sostanze coloranti per simulare gli effetti del processo di affumicatura; sono relativamente diffusi anche sistemi per far emettere dal packaging sostanze odorose e aromatizzanti e aumentare l'attrattiva dei prodotti.

Antiossidanti

Notevole interesse rivestono gli active packaging che si propongono di rilasciare sostanze antiossidanti, anche se l'obiettivo perseguito potrebbe apparire lo stesso di un oxygen scavenger o di un'atmosfera modificata ed effettivamente molte delle sostanze proposte come OS sono state testate per un rilascio controllato di antiossidanti destinati agli alimenti. Lo stesso antiossidante normalmente impiegato per proteggere dall'ossidazione le poliolefine (il BHT, ammesso anche come additivo alimentare) può proteggere prodotti molto sensibili, come alcuni cereali per la prima colazione, attraverso una migrazione modesta e controllata. Ancor più degli antiossidanti sintetici, sono indagati come potenziali ingredienti di active packaging gli antiossidanti naturali e, in particolare l' α -tocoferolo. Il tocoferolo mostra un'elevata resistenza termica e può essere convenientemente estruso nella produzione di film di poliolefine, che – nella maggior parte delle confezioni flessibili – viene posto a contatto con l'alimento. Secondo alcuni recenti studi condotti in Europa, l'antiossidante naturale migra abbastanza

agevolmente dal polietilene a bassa densità negli alimenti a contatto, ma rimane attivo come sequestratore di ossigeno dallo spazio di testa anche nella quota che non migra.

Antimicrobici

In diverse ricerche gli antiossidanti sono stati combinati con sostanze ad attività antimicrobica nella formulazione di active packaging per un rilascio controllato di sostanze utili: per esempio nisina con α -tocoferolo e ioni argento con acido ascorbico. Sicuramente le maggiori prospettive e anche le maggiori attese sono legate alle soluzioni in grado di emettere o rilasciare antimicrobici, specie se di origine naturale. Il controllo della proliferazione microbica condotto a partire dalla superficie dell'alimento, la parte più soggetta a contaminazione, sembra il modo migliore per ridurre al massimo l'additivazione di alimenti e bevande e per contrastare più efficacemente la proliferazione di muffe e microrganismi aerobi. L'uso di antimicrobici naturali, inoltre, è in genere ritenuto più sicuro ed è più favorevolmente accettato dal consumatore, rispetto all'impiego di sostanze di sintesi.

Gli antimicrobici naturali provengono da varie fonti, sia vegetali sia animali sia microbiche; la tabella 13.19 presenta un ampio elenco con le principali proprietà di quelli che sono stati proposti e/o indagati per un possibile impiego nell'active packaging. Come si può osservare, queste sostanze possiedono caratteristiche molto diverse di solubilità e volatilità e ciò, ovviamente, vale anche per gli antimicrobici di sintesi; pertanto sono necessarie diverse tecnologie di inclusione nei materiali di packaging e sono da ipotizzare diverse cinetiche di rilascio in funzione anche dell'attività della sostanza prescelta. In termini generali, l'azione dell'antimicrobico, naturale o di sintesi, incluso nel materiale di packaging può corrispondere, come mostra la figura 13.25, a una migrazione controllata dal coefficiente di diffusione e dalla solubilità nella fase a contatto. Un secondo meccanismo, nel caso di sostanze volatili, corrisponde a un trasferimento regolato sia dalla diffusione nel mezzo che le contiene sia dalla temperatura e, in molti casi, anche dalla tensione del vapor d'acqua presente. Si ritiene, infi-

Tabella 13.19 Antimicrobici naturali di possibile impiego come active packaging

Antimicrobico	Annotazioni
Citrale	Aldeidi derivate dall'olio essenziale di agrumi, efficace contro <i>Salmonella</i> e <i>Listeria</i> ; autorizzato come aromatizzante negli alimenti; solubile in acqua
Carvacrolo	5-Isopropil-2-metilfenolo estratto dall'origano, volatile; efficace contro <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>P. islandicum</i>
Cinnamaldeide	3-fenilpropen-2-enal dall'estratto di cannella, liquido a temperatura ambiente, bolle a 251 °C; efficace contro <i>E. faecalis</i> , <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> , <i>Salmonella</i> e <i>Vibrio</i>
Timolo	Dall'olio essenziale del timo; flavonoide volatile; insolubile in acqua; efficace contro <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>Salmonella</i> ; autorizzato come aromatizzante negli alimenti
Mentolo	Sostanza cerosa e cristallina ottenuta dalle foglie o dall'O.E. di menta; efficace contro <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>Salmonella</i> ; autorizzato come aromatizzante negli alimenti

segue

Tabella 13.19 segue

Antimicrobico	Annotazioni
LAE	Etil estere del lauril arginato; sostanza GRAS in USA; efficace contro Gram+, Gram-, muffe e lieviti
Acido acetico	Prodotto da <i>Acetobacter aceti</i> e <i>Gluconobacter suboxydans</i> ; odore pungente; efficace contro <i>E. coli</i> O157:H7, <i>L. monocytogenes</i> , <i>Salmonella</i>
Acido lattico	Prodotto da molti Gram+; bolle a 122 °C a 0,016 atm; efficace contro <i>Y. enterocolitica</i> ; meno efficace dell'acido acetico
Acido citrico	Da molte fonti vegetali: efficace contro <i>Y. enterocolitica</i>
Lisozima	Proteina globulare dell'albume d'uovo, solubile in acqua, stabile a pH tra 6 e 9; efficace contro Gram+, Gram-, <i>E. coli</i> , <i>L. innocua</i> , <i>P. fluorescens</i> , <i>S. aureus</i> ; autorizzato come additivo negli alimenti
Lattoferrina	Glicoproteina capace di sequestrare il ferro; ottenuta dal siero di latte, stabile tra pH 6 e 8; sensibile a pH <3; solubile in acqua; efficace contro <i>Listeria</i> spp., <i>Streptococcus</i> spp., <i>Pseudomonas</i> spp.
Estratto di Senape	Contiene il principio attivo volatile isosolfocianato di allile
Estratto di Wasabi	Contiene il principio attivo volatile isosolfocianato di allile
Estratto di Vaccinium vitis-idea	Ricco di polifenoli attivi; solubile in acqua; efficace per la riduzione della conta totale in carni fresche
Estratto di aglio	Contiene il principio attivo alicina; termolabile ma resistente a pH acidi e basici; solubile in acqua e insolubile in solvente; efficace contro <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> e <i>Salmonella</i>
Estratto di aloe	Estratto da <i>Aloe</i> spp.; ingrediente di bevande; solubile in alcol; efficace contro <i>Enterobacter</i> spp. e <i>Enterococcus</i> spp.
O.E. di cannella	Ricco di sostanze volatili; insolubile in acqua; stabile tra pH 3 e 10; efficace contro <i>B. cereus</i> , <i>C. albicans</i> ; autorizzato come additivo negli alimenti
Tè verde	Ricco di catechine e altri fenoli antiossidanti; solubile in acqua; efficace contro <i>S. aureus</i> , <i>Salmonella</i> , <i>Listeria</i> spp.
O.E. di origano	Ricco di sostanze volatili; insolubile in acqua; stabile tra pH 3 e 10; efficace contro <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>
Propoli	Estratto decerato e idrodispersibile di propoli; stabile a 100 °C per 30 minuti; autorizzato come additivo negli alimenti; efficace contro <i>S. aureus</i>
O.E di basilico	Eugenolo è il principio attivo più importante; contiene anche metileugenolo, metilcinnamato e linalolo; autorizzato come aromatizzante negli alimenti; efficace contro <i>A. hydrophila</i> , <i>P. fluorescens</i> , <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>Salmonella</i>
Nisina A	Batteriocina prodotta da <i>Lactococcus lactis</i> ; autorizzato come additivo negli alimenti; efficace contro Gram+ ed endospore; cationica e anfoterica; stabile per 15 minuti a 121 °C; optimum di attività a pH 3; solubile a pH acidi
Pediocina	Batteriocina prodotta da <i>P. acidilactici</i> e <i>P. pentosaceus</i> ; efficace contro Gram+, <i>E. coli</i> , <i>L. monocytogenes</i> , <i>Pseudomonas</i> spp. e <i>S. typhimurium</i>
O.E. di chiodi di garofano	Contiene il principio attivo eugenolo; stabile a 100 °C per 30 minuti, insolubile in acqua; autorizzato come additivo negli alimenti e come sostanza di base per i polimeri; efficace contro <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>Salmonella</i> , <i>Listeria</i> spp.
Sakacina	Batteriocina prodotta da <i>Lactobacillus sakei</i> ; stabile per 30 minuti a 121 °C; efficace contro Enterobacteriaceae, <i>L. monocytogenes</i> , <i>S. aureus</i>

O.E. = olio essenziale

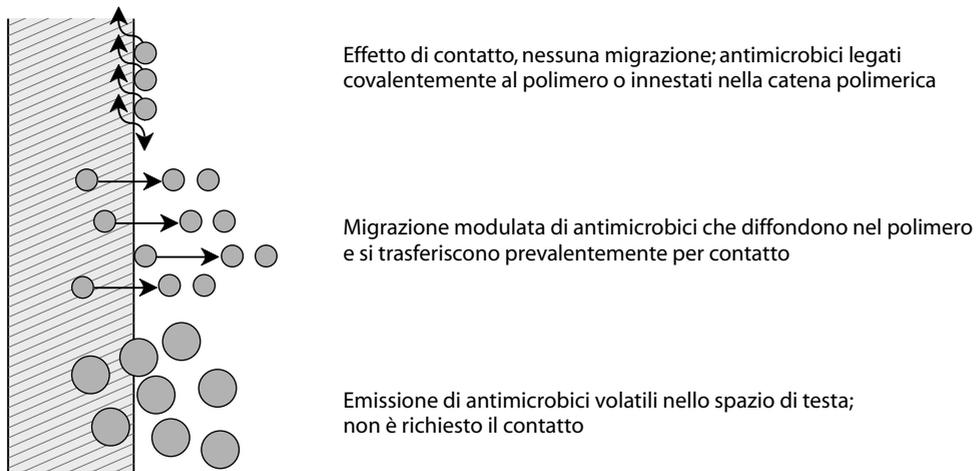


Figura 13.25 Modalità d'azione di un antimicrobico incluso nel materiale di packaging mediante tecniche diverse.

ne, che un'azione efficace possa essere esercitata da molecole legate covalentemente al polimero e non rilasciate a contatto. In questo caso è ipotizzabile che l'azione sui microrganismi corrisponda all'inibizione della possibilità di aggregarsi nelle strutture elementari che favoriscono la proliferazione (biofilm), per ragioni di carica elettrica o di energia superficiale.

Se le sostanze sono destinate a una migrazione controllata, possono essere aggiunte al polimero in fase di estrusione come tali, oppure (come si fa per i pigmenti e per numerosi additivi) in forma di *master batch*: granuli di polimero a elevata concentrazione dell'ingrediente attivo, che migliorano la distribuzione e consentono di dosare meglio la sostanza. In alternativa, e soprattutto per gli antimicrobici termolabili, l'ingrediente attivo può essere disperso in una lacca che viene applicata sulla superficie del film che andrà a contatto con l'alimento. Nel caso di antimicrobici volatili, vengono frequentemente fatti adsorbire su un supporto solido, che – contenuto in bustine di materiale microforato o molto permeabile – rappresenterà il mezzo di emissione all'interno dell'imballaggio. Per sostanze volatili o facilmente degradabili si è anche sperimentata la tecnica della microincapsulazione: capsule di ciclodestrine o di resine sintetiche, che danno luogo a estesi legami crociati, vengono realizzate racchiudendo al loro interno l'opportuna quantità di principio attivo e poi aggiunte al polimero in fase di produzione o depositate per laccatura sulla superficie del film.

Va infine ricordato che ogni antimicrobico, naturale o di sintesi, mostra in genere una specificità d'azione nei confronti di varie specie microbiche e tale specificità deve essere conosciuta e valutata attentamente per decidere l'applicazione finale. In definitiva, la progettazione di un packaging attivo dotato di caratteristiche antimicrobiche è un processo complesso e articolato, come testimoniano le numerose ricerche ed esperienze che sono state condotte in questo specifico campo.

Tra le sostanze di natura peptidica, è stato ipotizzato e sperimentato l'uso di batteriocine, come nisina, pediocina e sakacina, e di enzimi, come lisina, lattoperossidasi e lattoferrina, anche in combinazione tra loro; si tratta di molecole idrosolubili con diversa resistenza termica e attività. Molte sostanze pure di origine vegetale – come mentolo, cinnamaldeide (dal-

la cannella), allicina (dall'aglio) e isosolfocianato di allile (dalla senape o dall'estratto di Wasabi) – o prodotte per sintesi da sostanze naturali, come l'estere etilico del lauril arginato, sono sotto indagine quali potenziali antimicrobici da inserire in materiali attivi; alcune di queste sostanze possono essere sciolte in solventi, altre sono prevalentemente volatili. Tra queste ultime, oltre ai diversi oli essenziali già citati in tabella 13.18, meritano particolare attenzione l'etanolo, l'anidride solforosa e il diossido di cloro.

L'etanolo, adsorbito su gel di silice poi confezionato in bustine permeabili, rappresenta una soluzione di active packaging antimicrobico già in commercio in molti paesi stranieri (Ethicap); l'odore dell'alcol, che potrebbe rappresentare un problema per il consumatore, può essere mascherato da altri aromi. L'anidride solforosa viene liberata dal bisolfito incorporato in materiali cellulosici per effetto dell'umidità ambientale e si è rivelata utile nel controllare l'ammuffimento di uva e altri frutti. Anche il diossido di cloro (ClO_2) viene generato da precursori (un acido e un sale) per effetto dell'umidità e della temperatura; l'interesse per questa sostanza è legata al fatto che ha un'azione poco specifica ed è attiva su microrganismi patogeni.

Come la precedente soluzione, anche il rilascio di ioni di argento da sistemi immobilizzati (zeoliti, anche in forma di nanoparticelle) si è rivelato molto efficace e su largo spettro, trovando, tuttavia, applicazioni commerciali non di largo consumo né di interesse prevalentemente alimentare. L'attività antimicrobica degli acidi sorbico, propionico e benzoico (tutti additivi alimentari ammessi) è stata sfruttata in sistemi di active packaging che prevedono l'incorporazione delle rispettivi anidridi, più idrofobiche degli acidi e più affini alle poliolefine, che possono essere trasformate in acidi e rilasciate per contatto dall'umidità del prodotto. Un'ultima opzione molto investigata è sfruttare le proprietà intrinsecamente antimicrobiche di polimeri, naturali o sintetici, che possono essere trasformati in film o in oggetti; in questa direzione vanno gli studi condotti sul chitosano (derivato della chitina di varia origine animale, vedi anche par. 9.1.1.3), su poliammidi trattate con radiazioni UV e su poliesteri e cellulose trattati con plasmi freddi.

13.6.2 Intelligent packaging

L'espressione *intelligent packaging* è stata a lungo utilizzata con significati ambigui e vaghi. Secondo il Regolamento CE 1935/2004: "per materiali e oggetti intelligenti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari s'intendono materiali e oggetti che controllano le condizioni del prodotto alimentare imballato o del suo ambiente". Una definizione senz'altro più ampia ed esaustiva è quella proposta recentemente da Yam e collaboratori, che hanno definito intelligent packaging un sistema di packaging in grado di svolgere funzioni intelligenti – quali la rilevazione, l'avvertimento, la registrazione, la tracciabilità, la comunicazione ecc. – al fine di prendere più facilmente decisioni che possono contribuire al prolungamento della shelf life, aumentare la sicurezza, migliorare la qualità, fornire informazioni e avvertire in merito a possibili problemi.

Secondo quest'ultima definizione, e altre diffuse in ambito scientifico, l'esclusività del packaging intelligente è la sua capacità di comunicare: dal momento che la confezione e l'alimento si muovono costantemente insieme all'interno del ciclo di produzione e distribuzione, la confezione è nella migliore posizione per comunicare le condizioni o, più in generale, le informazioni che possono arrivare dall'alimento. Una confezione è, dunque, intelligente se ha la capacità di seguire il movimento di un alimento, se è in grado di rilevare le condizioni dell'ambiente interno o esterno alla confezione, se riesce a monitorare la qualità o la sicurezza di un prodotto alimentare e, soprattutto, se provvede in tempo reale ad avver-

Tabella 13.20 Principali funzioni dell'intelligent packaging

-
- Monitoraggio e indicazione delle condizioni di conservazione
 - Informazione remota sull'identificazione del prodotto
 - Informazioni sull'origine e sulla filiera produttiva
 - Informazioni sull'uso del prodotto
 - Evidenziazione di compromissione della confezione
 - Ausilio promozionale e di marketing
 - Assistenza per la corretta movimentazione del prodotto nella catena commerciale
 - Scambio di informazioni con altre tecnologie intelligenti finalizzato ad assicurare l'uso appropriato del prodotto
-

tire il consumatore, il distributore o il produttore dello stato di conservazione del prodotto stesso. In situazioni appropriate, le funzioni specifiche dell'imballaggio intelligente, di quello attivo e di quello tradizionale possono operare insieme per fornire la migliore e più globale soluzione di confezionamento.

L'imballaggio intelligente gioca un ruolo importante nel facilitare il flusso di materiali e di informazioni nel ciclo di distribuzione alimentare; alcune delle sue principali funzioni sono riportate nella tabella 13.20. Qualunque sia la forma (packaging primario, secondario o terziario), il packaging può anche facilitare il flusso di informazioni tra i diversi attori protagonisti della catena produttiva e distributiva: in ogni fase può, infatti, trasportare informazioni specifiche a prescindere dalla modalità di trasporto (via treno, nave, autocarro ecc.) oppure può trasmettere informazioni relative all'identità o alla qualità del prodotto visivamente (per esempio grazie all'uso di un indicatore) o elettronicamente (per esempio attraverso un codice a barre o via Internet).

13.6.2.1 Dispositivi di intelligent packaging

I dispositivi di intelligent packaging cui si fa riferimento sono, nella maggior parte dei casi, piccole etichette o tag (cioè piccoli dispositivi elettronici in forma di etichetta) applicati sull'imballaggio per facilitare la comunicazione attraverso la catena di distribuzione, al fine di prendere provvedimenti adeguati al raggiungimento dei benefici desiderati, ossia del miglioramento della qualità e della sicurezza alimentare. In tabella 13.21 sono riportate le principali tipologie di tali dispositivi che possono essere suddivise in due principali categorie: dispositivi che contengono e sono in grado di veicolare un certo numero di informazioni legate all'identità del prodotto (noti come *data carriers*) e dispositivi che sono utilizzati per monitorare alcune caratteristiche del prodotto e/o dell'ambiente esterno o interno alla confezione e, qualora necessario, per avvertire il distributore o il consumatore di un potenziale pericolo (quali, per esempio, gli indicatori e gli integratori tempo-temperatura, i biosensori e gli indicatori di gas).

È importante sottolineare che i dispositivi di intelligent packaging differiscono gli uni dagli altri non solo in relazione alla struttura fisica, ma anche e soprattutto per la quantità e la tipologia di dati che sono in grado di contenere e per la modalità con cui questi dati sono raccolti, conservati e distribuiti. Proprio per queste peculiarità, in un sistema di imballaggio intelligente possono essere impiegati dispositivi con proprietà differenti ma complementari a livello dei principali punti strategici della catena di produzione e di distribuzione.

Tabella 13.21 Principali tipologie di dispositivi di intelligent packaging

Tipologia	Posizionamento rispetto alla confezione	Funzione
Indicatori di temperature limite	Esterno	Monitorare e indicare le temperature di esposizione
Integratori tempo-temperatura (TTI)	Esterno	Monitorare le condizioni di conservazione e la qualità del prodotto
Indicatori di gas	Interno/Esterno	Monitorare la qualità dell'alimento segnalando la presenza di un gas (O ₂)
Indicatori di difetti di integrità	Interno/Esterno	Indicare la presenza di microfori o di difetti di saldatura
Indicatori di freschezza	Interno/Esterno	Monitorare uno o più attributi di qualità dell'alimento
Codici a barre	Esterno	Definire l'identità per un controllo logistico
Tag di identificazione elettronica	Esterno	Antifurto, protezione del marchio, controllo logistico, localizzazione, flusso di informazioni, anti-manomissione

Indicatori e integratori tempo-temperatura (TTI)

Gli indicatori di temperatura sono in genere costituiti da etichette autoadesive che vengono posizionate sull'imballaggio di trasporto o sulla singola unità di vendita. Attualmente sono disponibili in commercio almeno tre tipologie di dispositivi in grado di monitorare la temperatura: gli indicatori di temperature critiche, gli indicatori di storia termica parziale e gli indicatori di storia termica totale.

I primi indicano solo se la confezione contenente il prodotto è stata esposta a una temperatura esterna all'intervallo di valori permesso: alcuni indicatori cambiano irreversibilmente colore se mantenuti al di sopra di un intervallo critico, altri, più recenti, si basano su inchiostri termocromici o termosensibili in grado di segnalare l'abuso di temperatura con un cambiamento di colore di una stampa.

Gli indicatori di storia termica parziale rispondono ed elaborano l'effetto della temperatura solo al di sopra o al di sotto di determinate temperature critiche.

Gli integratori di storia termica completa rispondono in modo continuo alle variazioni e fluttuazioni di temperatura e integrano la risposta per mostrarne l'effetto cumulativo nel tempo sulla qualità.

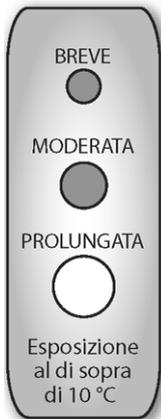
Generalmente le risposte di tali etichette sono di tipo visivo e si basano su reazioni enzimatiche, reazioni di diffusione confinata o reazioni di polimerizzazione, che si traducono in variazioni progressive e irreversibili dell'intensità di colore di specifici coloranti in specifiche posizioni nell'etichetta (figura 13.26). In particolare, il meccanismo generale di funzionamento degli indicatori TTI si basa sulla velocità di una reazione chimica, enzimatica o chimico-fisica che è responsabile del cambiamento di colore. In pratica la variazione di colore dell'indicatore avviene, a tutte le temperature, con la stessa velocità della perdita di "freschezza" dell'alimento e tale cambiamento di colore informa il consumatore e gli utenti della catena di commercializzazione del corretto mantenimento delle condizioni di conservazione del prodotto confezionato (vedi cap. 16).

Esempio di TTI



Indicazione di utilizzo

Non utilizzare se il cerchio interno è più scuro di quello esterno



La comparsa della colorazione nelle tre finestrelle indica che il dispositivo è stato esposto a una temperatura di 2 °C superiore alla temperatura di risposta

Figura 13.26 Esempi di funzionamento di due tipologie di TTI.

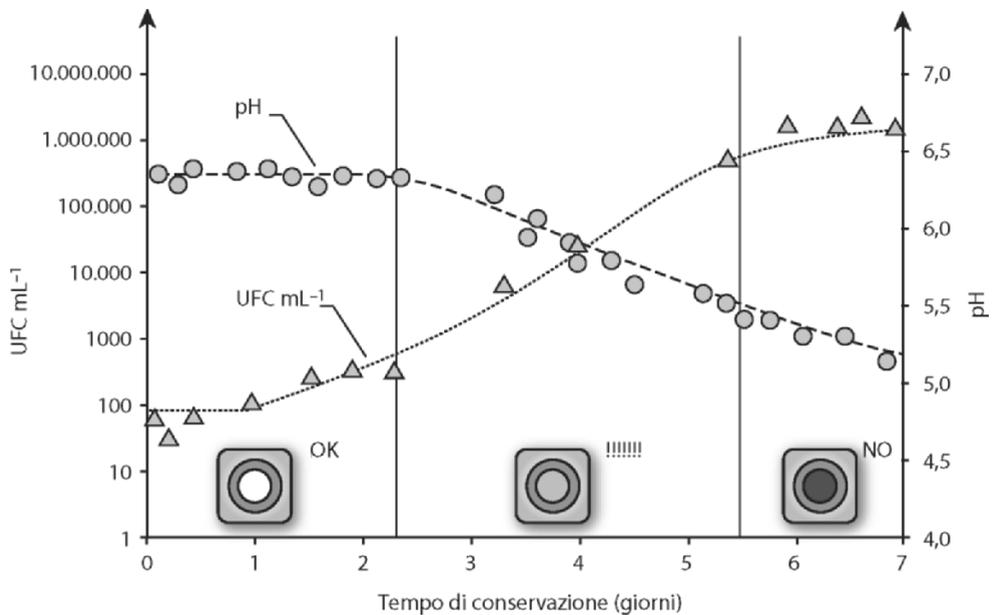


Figura 13.27 Esempio di risposta di un indicatore TTI applicato a confezioni di latte fresco. (Modificato da Riva, 2008)

In figura 13.27 è riportato a titolo d'esempio il comportamento di latte intero pastorizzato sottoposto a regimi casuali di esposizione termica. Le confezioni di latte sono state "etichettate" con indicatori TTI e conservate per differenti periodi in regimi casuali e variabili di temperatura, anche oltre la loro data di "scadenza". Risulta evidente come all'esaurimento del potenziale di risposta dell'indicatore, i parametri di pH e di CBT delle confezioni raggiungano valori indicativi dell'esaurimento del potenziale di qualità e di sicurezza del prodotto: la CBT arriva a circa 10^6 UFC mL⁻¹ e il pH scende di un punto e mezzo.

Sono disponibili in commercio quattro tipologie di TTI: un indicatore basato su composti polimerici, che cambiano colore in seguito alla polimerizzazione di monomeri diacetenici la cui velocità di reazione è dipendente dalla temperatura; uno costituito da un pad di carta assorbente (contenente sostanze colorate con uno specifico punto di fusione) separata da un percorso confinato attraverso un film di poliestere, la cui rimozione rende funzionante l'indicatore (per effetto della temperatura, le sostanze fuse diffondono attraverso il percorso confinato rendendo visibile la variazione di colore); un indicatore basato sull'idrolisi enzimatica di un substrato lipidico che, in funzione della temperatura, causa un decremento del pH e produce un cambiamento di colore; un indicatore, infine, basato sul cambiamento di colore di un cristallo organico fotosensibile, che viene attivato da radiazioni UV.

Indicatori di freschezza

Con l'espressione "indicatori di freschezza" si intendono quei dispositivi in grado di indicare direttamente la qualità dell'alimento confezionato in funzione, soprattutto, della crescita microbica e del metabolismo proprio del prodotto. Questi indicatori sono basati sulla reazione con uno specifico metabolita, che può essere messo in relazione con la qualità microbiologica dell'alimento. Ovviamente deve essere dimostrata una stretta correlazione tra questi metaboliti e la variazione degli attributi di qualità primari di un determinato alimento. Le molecole target di maggiore interesse per tali dispositivi sono rappresentate da glucosio, acido lattico, acido acetico, etanolo, composti organici azotati (come ammoniaca, dietilammina e trimetilammina), ammine biogene (come istamina), composti gassosi come l'anidride carbonica, prodotti di degradazione dell'ATP e composti solforati (come H₂S). L'incremento o la diminuzione di tali composti può essere utilizzato come indicatore di freschezza.

La maggior parte degli indicatori di freschezza disponibili in commercio utilizza una reazione cromatica indotta dall'accumulo del metabolita nello spazio di testa delle confezioni, risultando, per questo, molto simili concettualmente agli indicatori di gas descritti di seguito. I dispositivi più comuni (in forma di etichetta) sono basati sul cambiamento di colore di sostanze che modificano la propria colorazione in funzione del pH.

Indicatori di H₂S possono essere utilizzati per determinare la qualità dell'atmosfera interna di confezioni contenenti prodotti carnei (pollame, in particolare). Sono basati sulla rilevazione del cambiamento di colore della mioglobina, impiegata come pigmento indicatore: durante la shelf life, infatti, l'H₂S viene rilasciato dalla carne e reagisce con la mioglobina dell'indicatore, la cui variazione di colore può essere associata al decadimento qualitativo dell'alimento.

Alcuni dispositivi innovativi sono capaci di rilevare la crescita di microrganismi patogeni per via immunochimica. Si tratta di etichette polimeriche o di inchiostri che modificano il proprio colore in risposta alla presenza di batteri o tossine. Un esempio commercialmente disponibile è costituito da materiali a base poliolefinica nei quali sono immobilizzati anticorpi in grado di riconoscere batteri patogeni (*Salmonella*, *E. coli* O157:H7, *Listeria*). Alcuni di questi biosensori possono essere implementati negli inchiostri utilizzati per la stampa dei co-

dici a barre; in questi sistemi, la presenza di batteri contaminanti causerà sul codice la formazione di una barra scura rendendolo illeggibile dai comuni sistemi a scanner.

Indicatori di gas e di discontinuità

La composizione gassosa all'interno di una confezione può frequentemente essere soggetta a modificazioni nel corso della shelf life per effetto delle caratteristiche del prodotto, della natura e delle prestazioni della confezione e delle condizioni ambientali. Per esempio, la respirazione di un vegetale, la produzione di gas in seguito a metabolismi microbici o la trasmissione di gas attraverso la confezione o attraverso discontinuità del materiale e delle saldature possono causare variazioni anche importanti della composizione atmosferica interna alla confezione.

Gli indicatori di gas sono generalmente posizionati all'interno della confezione per monitorare le variazioni più significative che avvengono nel corso della conservazione. La forma più comune di tali indicatori è rappresentata da etichette, o da compresse, in grado di segnalare con una variazione di colore i cambiamenti nella composizione gassosa. I più comuni e utilizzati sono gli indicatori di ossigeno, che possono rilevare perdite nella confezione, saldature non performanti e variazioni dell'atmosfera modificata e, quindi, prevenire il consumo di prodotti alterati. Molti di questi indicatori si basano su reazioni cromatiche di comuni coloranti redox (per esempio, blu di metilene) che si ossidano in presenza di ossigeno modificando il proprio colore. Gli indicatori di anidride carbonica sono utilizzati nelle confezioni in cui si desidera mantenere elevate concentrazioni di tale gas. In base a reazioni cromatiche sono in grado di mostrare l'esatto range di concentrazione di CO₂ all'interno della confezione: ciò permette, già a livello aziendale, di eliminare dalla catena distributiva quelle confezioni che non contengono il livello corretto di gas, riducendo il tempo necessario per i controlli distruttivi.

Lo svantaggio di molti indicatori di ossigeno e di anidride carbonica è legato alla reversibilità della variazione cromatica, che può causare false letture. Sono però disponibili in commercio anche indicatori di gas la cui reazione cromatica è irreversibile, ma variabile in funzione delle differenti concentrazioni di gas, specialmente di anidride carbonica.

Nell'ambito di questa categoria di indicatori vanno menzionati anche i dispositivi in grado di restituire informazioni in seguito a manomissioni delle confezioni o a danneggiamenti dovuti a shock meccanici accidentali durante le fasi di commercializzazione. Un prodotto sviluppato in Australia, e destinato all'imballaggio flessibile, si basa sulla formazione di un ampio cerchio colorato sulla confezione in corrispondenza della manomissione. Perfino un microforo può essere evidenziato con questo sistema, in modo da allertare il consumatore in merito ai potenziali rischi associati all'uso di quel prodotto confezionato. Altri indicatori sono in grado di informare quando la confezione ha subito shock meccanici inaccettabili durante le fasi di movimentazione: si tratta di laminati contenenti cristalli liquidi o polimeri cristallini che cambiano la loro capacità riflettente in risposta a cariche elettriche o stress meccanici. Possono quindi essere impiegati anche per la prevenzione delle manomissioni.

Tag di identificazione elettronica

Possono essere considerati dispositivi di "intelligent packaging" i tags di sorveglianza elettronica (EAS), di identificazione elettromagnetica (EMID) e i sistemi di identificazione a radiofrequenza (RFID). Questi dispositivi si distinguono più per l'uso che se ne fa, che per la tecnologia che impiegano, basata comunque sulla trasmissione di informazioni mediante opportune frequenze elettromagnetiche.

Un dispositivo per la sorveglianza elettronica (EAS) identifica la presenza dell'oggetto al quale è associato in una specifica area di lettura per proteggere l'oggetto stesso da furti. Sebbene un elevato numero di dispositivi EAS sia disponibile e utilizzato soprattutto per la protezione di beni durevoli nei negozi, le loro applicazioni nel packaging alimentare sono attualmente molto limitate. I sistemi EMID sono costituiti da tag magneticamente neutri, che possono essere facilmente codificati con un numero di identità sicuro, unico e inalterabile che può essere letto a una distanza di 20 mm da uno scanner manuale o da lettori automatici montati su nastri trasportatori. Il codice può essere scaricato o inviato direttamente a processori per la sua analisi e archiviazione; di fatto svolge la stessa funzione di un codice a barre, ma in modo più sicuro e agevole. Un tag RFID, nella sua versione di base, è costituito da un microchip contenente un codice di identificazione (EPC, electronic product code) che rimanda a migliaia di informazioni, molte di più di quelle situabili su un codice a barre, da una miniantenna connessa al microchip (circuito di trasmissione del segnale) e, eventualmente, da una batteria. Il microchip (delle dimensioni di pochi millimetri) è la parte "intelligente" costituita da una memoria non volatile contenente le informazioni, che, grazie all'antenna, vengono trasmesse all'apparato lettore che controllerà i dati ricevuti. Il tag RFID può essere posizionato sia esternamente alla confezione primaria sia, più frequentemente, all'imballaggio secondario o terziario. I sistemi RFID sono stati a lungo disponibili per il trasporto di beni costosi e per il trasferimento di bestiame e solo negli ultimi anni è cresciuto l'interesse verso l'applicazione di tali dispositivi nel settore del packaging e della distribuzione. Alcune stime prevedono che il costo dei tag RFID si porterà in breve tempo nello stesso range dei codici a barre, stimolandone quindi l'utilizzo e l'applicazione.

I tag RFID possono essere classificati in due tipologie: *passivi*, privi di batteria e caricati dall'energia fornita dal lettore, e *attivi*, dotati invece di batteria per fornire energia al circuito del microchip e il segnale radio che arriva al lettore. I tag attivi più costosi hanno un range di lettura di oltre 30 metri, mentre quelli meno costosi arrivano fino a 4,5 metri. Quelli attivi possono essere integrati con un indicatore tempo-temperatura, o un biosensore, per raccogliere informazioni relative alla storia termica o a dati microbiologici. A differenza dei tradizionali TTI, i sistemi TTI/RFID usano un microchip per rilevare e integrare la temperatura nel tempo al fine di determinare la shelf life del prodotto. Lo sviluppo di inchiostri intelligenti e delle tecnologie di stampa consentirà probabilmente ai tag elettronici di essere stampati come circuiti integrati e posti sull'etichetta: il materiale polimerico dissolto in appropriati solventi può, infatti, essere stampato come inchiostro elettronico per formare la struttura necessaria.

La tecnologia RFID è ancora molto giovane; allo stato attuale le sue potenzialità sono rivolte verso problematiche come l'identificazione del prodotto e la sua localizzazione, ma enormi vantaggi potrebbero derivare dalle sue applicazioni nell'ambito del packaging alimentare, dove potrebbero assumere un ruolo fondamentale nel supportare le decisioni riguardanti la sicurezza e la qualità del prodotto in una catena distributiva in continua evoluzione.

13.6.3 Smart packaging

Per l'espressione *smart packaging*, decisamente meno comune delle precedenti, non esiste una chiara definizione come per *active* e *intelligent packaging*. Effettivamente negli anni Ottanta, specie negli Stati Uniti, le parole "smart packaging" sono state per un certo tempo impiegate come sinonimo sia di *active* sia di *intelligent packaging*. Più recentemente le due espressioni *active packaging* e *intelligent packaging* sono state compiutamente definite; dapprima da un progetto di ricerca europeo condotto alla fine degli anni Novanta, poi, come si



Figura 13.28 Uno degli esempi più noti di *smart packaging*: contenitore munito di tappo macina che consente di macinare il pepe al momento.

è visto, dal Regolamento CE 1935/2004. E sono proprio le due precise definizioni proposte dal legislatore europeo che rendono utile il ricorso a questa terza espressione, poiché di fatto esse escludono una serie di nuove invenzioni di packaging che a pieno diritto possono essere definite funzionali, ma che non possono riferirsi né all'imballaggio attivo né a quello intelligente. Ci si riferisce a quelle soluzioni di packaging che forniscono condizioni nuove, migliori e/o più semplici, per la fruizione del prodotto confezionato. Nessuna forma particolare di comunicazione, nessun rilascio o emissione, ma la possibilità di usare il prodotto in una maniera nuova e più funzionale grazie al packaging. La parola inglese *smart* può essere tradotta con significati diversi, quali bravo, intelligente o furbo, che sembrano gli attributi migliori per indicare gli imballaggi autoriscaldanti o autorefrigeranti, quelli per forni a microonde e molti altri ancora, già da tempo presenti sugli scaffali.

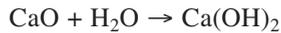
Praticità d'uso

Numerose di queste soluzioni innovative di packaging hanno il fine di migliorare la cosiddetta *convenience* del consumatore finale: compaiono di conseguenza nuove aperture facilitate o comode richiusure di confezioni flessibili o rigide; gli imballaggi si integrano con accessori di consumo, come il cucchiaino che accompagna il budino o il tappo che consente di macinare la spezia (figura 13.28), oppure le varie forme di dispenser per bevande, specie quelle destinate agli sportivi. Tutte queste soluzioni si realizzano grazie a interventi sui materiali e sulle forme del packaging, fornendo nuove funzioni, sebbene finalizzate ad aspetti edonistici, che non hanno nulla a che fare con la qualità igienica o nutrizionale del prodotto confezionato.

Autoriscaldanti e autorefrigeranti

Si tratta di packaging pensati per particolari occasioni di consumo (in barca, allo stadio, in campeggio), quindi per mercati di nicchia, ma comunque estremamente interessanti per le soluzioni tecniche che mettono in campo. Per riscaldare il prodotto contenuto all'interno dell'imballaggio si sfrutta una reazione esoergonica, che avviene cioè con produzione di calo-

re; la più comune è la dissoluzione in acqua di ossido di calcio con formazione di idrossido, che produce a 25 °C 65,2 kJ per ogni mole di ossido idratato.



Tipicamente, un prodotto liquido (caffè, tè, liquore ecc.) può raggiungere la temperatura di circa 60 °C in una decina di minuti. I problemi costruttivi di un packaging autoriscaldante di questo tipo sono quelli di mantenere separati i due reattivi in scomparti diversi dell'imballaggio fino al momento dell'uso – quando una rotazione del fondo o un altro sistema di innescò, metterà in contatto i due scompartimenti – e di garantire la distribuzione del calore in tutte le parti del prodotto. È inoltre possibile regolare la velocità di riscaldamento e la temperatura finale mescolando l'ossido di calcio con altri minerali (CaO-MgO, MgO, MgSO₄, MgCl₂), che possiedono diversi valori di calori di idratazione. In teoria è possibile formulare un vassoio o un contenitore multiscoperto e portare alla temperatura più indicata porzioni alimentari diverse, anche solide, a costituire un pasto completo.

Meno diffuse sono le soluzioni di packaging autorefrigeranti, che sfruttano reazioni endoergoniche quali la dissoluzione di nitrato di ammonio anidro, cloruro di ammonio o sodio tiosolfato. Sono anche state proposte soluzioni più efficaci – ma molto più costose – che prevedono una sottrazione di calore determinata dal passaggio di anidride carbonica dallo stato liquido a quello gassoso.

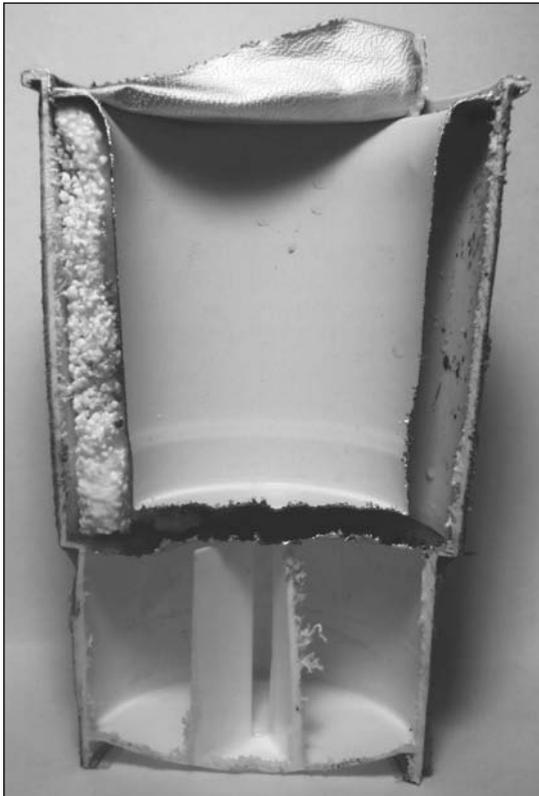


Figura 13.29 Sezione verticale di un contenitore autoriscaldante: sono visibili gli scomparti contenenti i reattivi responsabili della generazione di calore.



Figura 13.30 Sacchetto per preparare i pop corn nel forno a microonde: un sottile strato di materiale suscettore consente di generare nella confezione la temperatura necessaria per far scoppiare il mais.

Packaging per microonde

La diffusione dell'uso del forno a microonde, sia a livello domestico sia nei bar e nelle mense, ha determinato lo sviluppo di una serie di soluzioni di packaging che permettono di sfruttare al meglio i vantaggi delle microonde. Per la cottura o anche solo per il riscaldamento a vapore di prodotti confezionati, sono state sviluppate vaschette dotate di un fondo contenente una riserva di acqua (libera o adsorbita) in grado comunque di generare la pressione di vapore necessaria allo scopo. Alcune tipologie di queste confezioni sono anche dotate di valvole che si aprono quando la pressione del vapore supera un valore inadeguato per il prodotto o che potrebbe provocare la lacerazione dell'imballaggio.

Le soluzioni più originali pensate per il forno a microonde sono forse quelle dei materiali suscettori (vedi par. 3.4.4). Diversi prodotti possono essere convenientemente preparati in forni a microonde, quasi come in quelli convenzionali, grazie a particolari imballaggi contenenti all'interno materiali suscettori. La soluzione più fortunata in questo campo è probabilmente il sacchetto di carta per preparare i pop corn: una leggera metallizzazione presente sul fondo consente, attraverso il fenomeno della suscettività dielettrica, di generare la temperatura richiesta per far scoppiare il mais contenuto al suo interno (figura 13.30).

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 529

Bibliografia

- Autori Vari (2007) Special Issue on Antimicrobial Packaging and Non-traditional Processing Methods for Low Impact Food Preservation. *Packaging Technology and Science*, 20 (4): 231-273.
- Balasubramaniam VM, Farkas D (2008) High-pressure Food Processing. *Food Sci Techn Int*, 14(5): 413-418.
- Chi-Zhang Y, Yam KL, Chikindas ML (2004) Effective control of *Lysteria monocytogenes* by combination of nisin formulated and slowly released into a broth system. *Int J Food Microbiol*, 90(1): 15-22.
- Demirci A, Panico I (2008) Pulsed Ultraviolet Light. *Food Sci Techn Int*, 14(5): 443-446.

- Direttiva 94/54/CE della Commissione, del 18 novembre 1994, relativa alla specificazione sull'etichetta di alcuni prodotti alimentari di altre indicazioni obbligatorie oltre a quelle previste dalla direttiva 79/112/CEE del Consiglio. GU L 300 del 23.11.1994.
- DM 27 febbraio 1996, n. 209. Regolamento concernente la disciplina degli additivi alimentari consentiti nella preparazione e per la conservazione delle sostanze alimentari in attuazione delle direttive n. 94/34/CE, n. 94/35/CE, n. 94/36/CE, n. 95/2/CE e n. 95/31/CE. GU n. 096 Suppl. Ord. del 24.04.1996.
- Farber JM, Dodds KL (1995) *Principles of Modified-Atmosphere and Sous Vide Product Packaging*. Technomic Publishing, Lancaster, PA.
- Franzetti L, Martinoli S, Piergiovanni L, Galli A (2001) Influence of active packaging on the shelflife of minimally processed fish products in a modified atmosphere. *Packag Technol Sci*, 14(6): 267-274.
- Han JH, Ho CHL, Rodrigues ET (2005) Intelligent packaging. In: Han JH (Ed) *Innovations in food packaging*. Elsevier Academic Press, Amsterdam, pp. 138-153.
- Khadre MA, Yousef AE (2001) Decontamination of a multilaminated aseptic food packaging material and stainless steel by ozone. *J Food Safety*, 21(1): 1-13.
- Lee DS, Yam KL, Piergiovanni L (2008) *Food Packaging Science and Technology*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 384-386; 397-424; 445-478.
- Leistner L (1985) Hurdle effect and Energy saving. In: Downey WK (ed) *Food Quality and Nutrition*. Applied Science, London, pp. 17-28.
- Ooraikul B, Stiles ME (1991) *Modified Atmosphere Packaging of Food*. Chapman & Hall, London.
- Parry RT (1993) *Principles and Applications of Modified Atmosphere Packaging of Foods*. Blackie Academic & Professional, Glasgow.
- Penso G (1991) *Sterilizzazione, disinfezione, preservazione. Tecnologia e controlli*. OEMF, Milano.
- Pfeiffer T (2006) *Study on Microwaveability of Aluminium Foil Packages*. European Aluminium Foil Association (EAFA), Düsseldorf.
- Piergiovanni L (1992) Il Packaging: un ostacolo per definizione. In: Dalla Rosa M, Sensidoni A, Stecchini M (eds) *Azioni combinate nella stabilizzazione dei prodotti alimentari*. RAISA-CNR, Udine.
- Piergiovanni L, Limbo S, Fracchiolla MR (2005) L'impiego del monossido di carbonio nelle atmosfere protettive per i prodotti carnei. In: Porretta S (ed) *Ricerche e Innovazioni nell'industria alimentare*, vol. VII, Chiriotti Editori, Torino.
- Piergiovanni L, Squarzone M, Limbo S (2002) *Linee guida al confezionamento in atmosfera protettiva*. Istituto Italiano Imballaggio, Milano.
- Ramaswamy H, Tang J (2008) Microwave and Radio Frequency Heating. *Food Sci Techn Int*, 14(5): 423-427.
- Ranno JP, Lemaire D (1995) Aseptic packaging. In: Bureau G, Multon J-L (eds) *Food Packaging Technology*, vol. 2. Wiley-VCH, New York, pp. 35-50.
- Regolamento CE 1935/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio del 27 ottobre 2004 riguardante i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari e che abroga le direttive 80/590/CEE e 89/109/CEE. GU L 338 del 13.11.2004.
- Regolamento CE 450/2009 della Commissione del 29 maggio 2009 concernente i materiali attivi e intelligenti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari. GU L 135 del 30.5.2009.
- Riva M (2008) Imballaggio attivo e intelligente: quando il packaging migliora le prestazioni di un prodotto alimentare o informa il consumatore. Atti del Convegno *Etichettatura: aspetti tecnici*. AITA, Verona, 10 Giugno 2008.
- Rodriguez ET, Han JH (2003) Intelligent packaging. In: Heldman DR (ed) *Encyclopedia of agricultural, food, and biological engineering*. Taylor & Francis, pp 528- 535.
- Rooney ML (1995) *Active Food Packaging*. Blackie Academic & Professional, London.
- Scientific Committee on Food (2001) *Opinion of the Scientific Committee on Food on the use of carbon monoxide as component of packaging gases in modified atmosphere packaging for fresh meat* (adopted on 13 December 2001). European Commission Health & Consumer Protection Directorate.
- Sorheim O, Aune T, Nesbakken T (1997) Technological hygienic and toxicological aspects of carbon monoxide used in modified atmosphere packaging of meat. *Trends Food Sci Techn*, 8: 307-312.

- Spencer KC (2005) Modified atmosphere packaging of ready-to-eat foods. In Han JH (ed) *Innovations in food packaging*. Elsevier Academic Press, Amsterdam, pp. 185-201.
- Tewari G, Jayas DS, Holley RA (1999) High Pressure Processing of Foods: An Overview. *Science des Aliments*, 19: 619-661.
- World Health Organization (1999) *High-Dose Irradiation: Wholesomeness of food irradiated with doses above 10 kGy*. Technical Report Series No. 890. WHO, Geneva.
- Yam KL, Takhistov PT, Miltz J (2005) Intelligent packaging: concepts and applications. *J Food Sci*, 70: R1-10.