

ACQUA NEGLI ALIMENTI

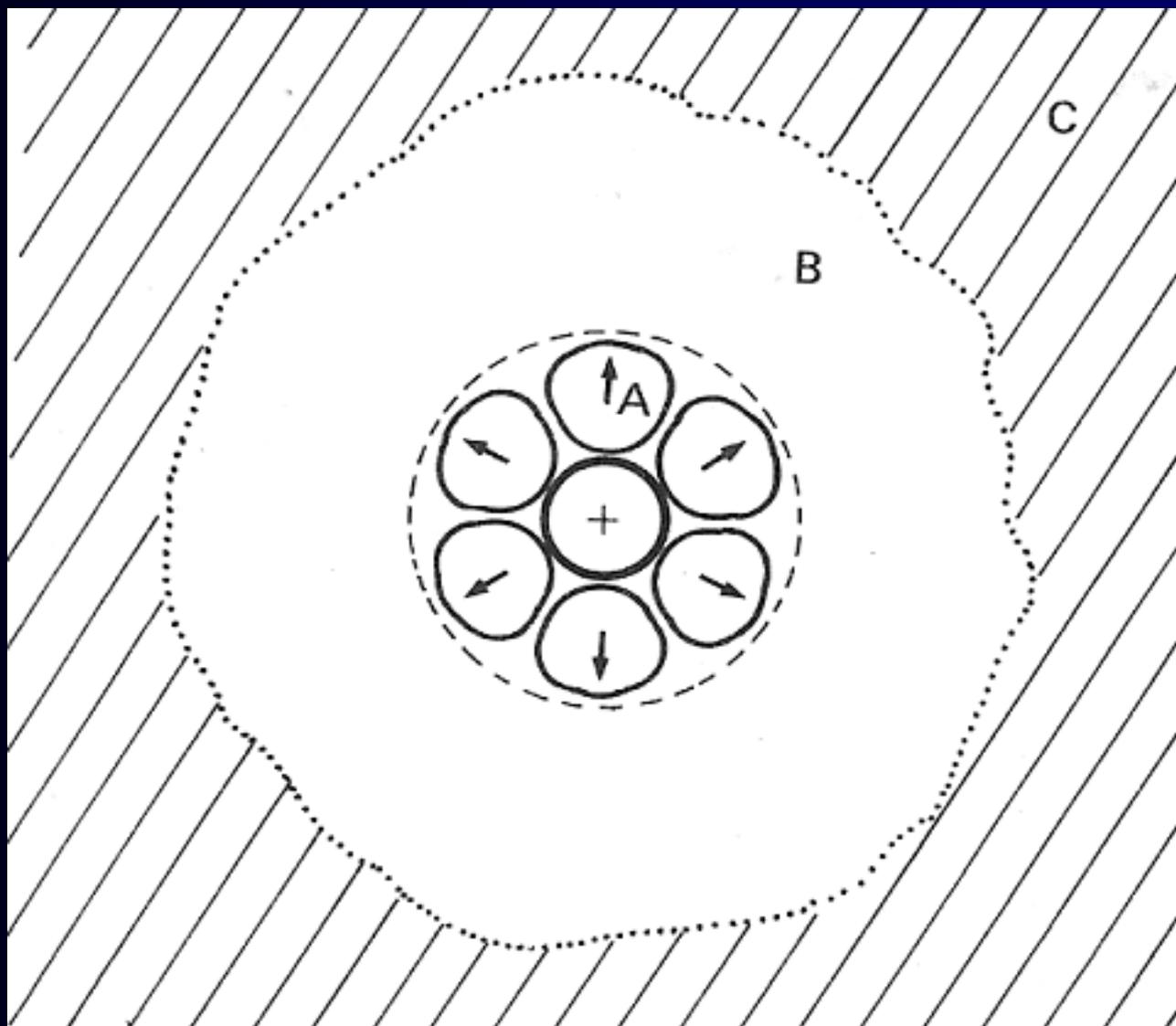
- sviluppo microbico
- reazioni chimiche e biochimiche (NEB, ossidazione lipidica, reazioni enzimatiche, denaturazione delle proteine, gelatinizzazione dell'amido, e retrogradazione di amido, degradazione vitamine)
- Proprietà fisiche (texture)
- stabilità complessiva (shelf life)
- proprietà organolettiche e caratteristiche sensoriali
- Processi fisici

INTERAZIONI ACQUA - SOLUTI

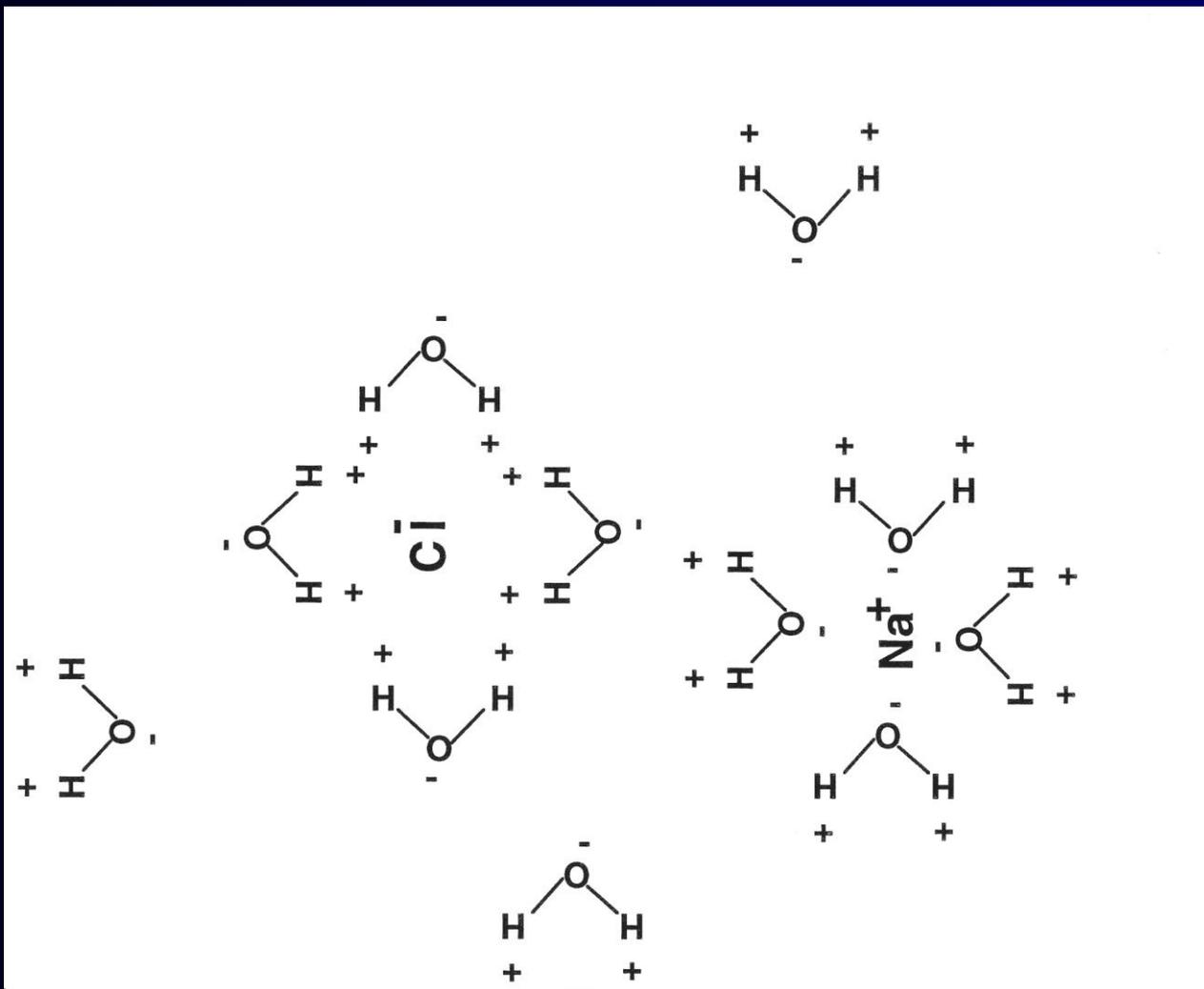
L'aggiunta di diverse sostanze all'acqua provoca modificazioni nelle proprietà delle sostanze aggiunte e nell'acqua stessa.

1. Elettroliti
 2. Polari non ionizzati
 3. apolari
 4. Macromolecole polifunzionali
- le sostanze **idrofile** : interagiscono con elevata intensità provocando profondi cambiamenti nella struttura e mobilità dell'acqua
 - I gruppi **idrofobi** interagiscono solo debolmente con l'acqua

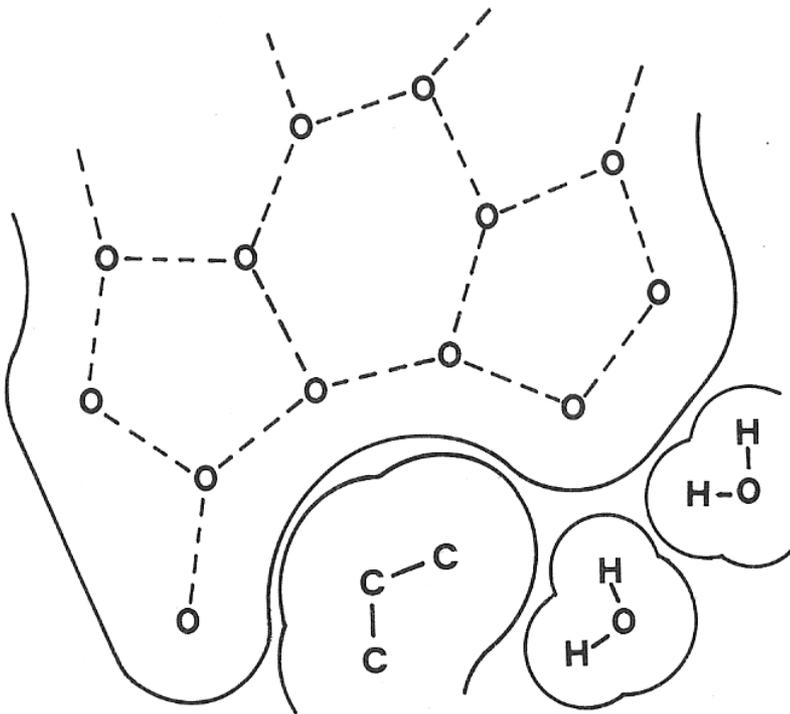
ELETTROLITI



Acqua salata



Le molecole di soluto vanno ad occupare gli spazi vuoti prossimi ai grappoli d'acqua formando con essa legami del tipo di Van der Waals. Si ha in questo modo una stabilizzazione della struttura e formazione di nuovi legami idrogeno tra le molecole d'acqua (incremento di ordine).

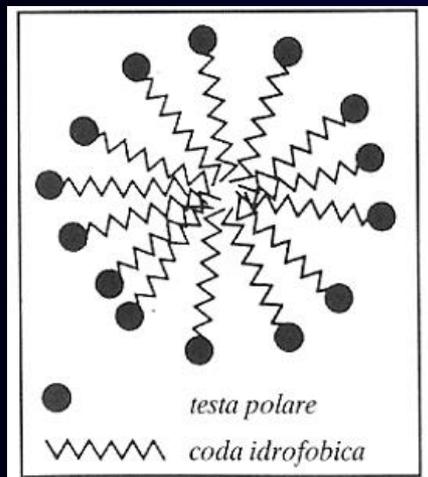


SOLUTI APOLARI

Modesta diminuzione dell'entropia del sistema; per la scarsa solubilità poche molecole d'acqua risentono dell'effetto.

SOLUTI POLIFUNZIONALI

- Molti composti di interesse biochimico presentano gruppi funzionali diversi (soluti polifunzionali) ed il loro comportamento nei confronti dell'acqua va interpretato come la risultante degli effetti indotti da ogni singolo gruppo.
- Macromolecole costituite da una parte polare ed una apolare tenderà ad avvilupparsi così da “nascondere” i gruppi apolari alle molecole d'acqua. Al di sopra di una certa concentrazione critica



micelle

Associazione
molecole di soluto

SOLUBILITÀ DELLE PROTEINE IN ACQUA

Proteina → Legami intermolecolari deboli* → Dispersione in soluzione colloidale

Proteina → Legami intermolecolari forti* → Insolubilità, rigonfiamento dovuto ad acqua di imbibizione

*rispetto all'interazione dei gruppi polari con l'acqua

WATER BINDING CAPACITY

(capacità dell'acqua di legarsi)

Hydration (idratazione)



capacità dell'acqua ad associarsi alle molecole idrofiliche.

L'intensità di questa associazione dipende da :

- natura dei costituenti non acquosi ;
- pH ;
- temperatura.

BOUND WATER

(acqua legata o costretta)



frazione di acqua * che si trova in prossimità di soluti e di altri costituenti non acquosi



mostra ridotta mobilità molecolare, minore tensione di vapore, non congela a -40°C .

In ogni alimento, una parte dell'acqua di costituzione è fortemente legata a siti specifici propri dei vari costituenti (gruppi idrossilici di polisaccaridi, gruppi carbonilici e amminici di proteine, etc.) (legami idrogeno, legami ione-dipolo,...), un' altra parte è invece legata in maniera più debole ma continua a non essere disponibile (solvente per componenti idrosolubili).

WATER HOLDING CAPACITY

(capacità di trattenere acqua)



Abilità di un gruppo di macromolecole di **intrappolare** grandi quantità di acqua e di impedirne il suo rilascio in condizioni normali (gel di pectine ed amidi, tessuti animali e vegetali)

L'acqua così intrappolata :

- non fluisce liberamente anche in presenza di interventi meccanici (es. il taglio)
- si comporta quasi come acqua pura durante le varie operazioni tecnologiche sugli alimenti (es. facilmente rimossa durante l'essiccamento);
- è facilmente bloccata sotto forma di ghiaccio durante il congelamento

ATTIVITA' DELL'ACQUA - a_w -

Da lungo tempo che si conosce la relazione che esiste tra contenuto di acqua di un alimento e la sua deperibilità. E' stato però osservato che :



diversi alimenti con stesso contenuto in acqua differiscono significativamente nella velocità ed intensità con le quali deperiscono

☞ Queste diversità possono essere attribuite alle varie forme ed intensità con le quali l'acqua è legata ai soluti



essendo l'acqua impegnata in legami di vario genere e forza, non risulta essere disponibile per reazioni degradative microbiologiche, chimiche o fisiche

☞ Il termine **attività dell'acqua (a_w)** è stato sviluppato tenendo conto di questi fattori

L'attività dell'acqua viene definita come :

$$a_w = p/p^\circ$$

p = pressione parziale dell'acqua presente nell'alimento in equilibrio con l'ambiente ;

p° = pressione di vapore dell'acqua pura alla stessa temperatura

☞ l'attività dell'acqua può essere relazionata **all'umidità relativa di equilibrio (ERH)**, mediante la seguente espressione:

$$a_w = ERH/100.$$

Important notes

- ◆ a_w definition from thermodynamics
- ◆ a_w usually from 0 to 1 can be higher
- ◆ a_w is not a measure of free vs bound water i.e. an $a_w = 0.8$ does not mean 80% free and 20% bound. It just means the vapor pressure is lower than that of pure water due to some interactions
- ◆ a_w is not a measure of available water for microbes to grow
- ◆ Don't use A_w

tpilabuzza © 2003

a_w is a colligative property

- ◆ As a_w decreases (adding solutes) raises boiling point
- ◆ As a_w decreases (adding solutes) lowers freezing point (salting highways in winter storms)
- ◆ Measure of solutes interaction in solution

tpilabuzza © 2003

ISOTERME

- Riportando in grafico il contenuto in acqua di un alimento (espresso come grammi di acqua/100 grammi di sostanza secca) in funzione della sua attività dell'acqua, si ottiene una curva dal particolare andamento (sigmoide) detta **isoterma di adsorbimento o di desorbimento**.
- Queste curve si costruiscono per **aggiunte successive** di acqua (raggiungimento equilibrio in ambienti ad umidità controllata) ad un prodotto secco (adsorbimento), o per **disidratazione** del prodotto fresco (desorbimento).

Isoterma idealizzata.

zona I

acqua fortemente adsorbita ed immobile nell'alimento



Si trova a contatto con siti polari mediante interazione acqua-ione o acqua-dipolo.



Il limite della zona I corrisponde ad un monostrato di acqua, nel quale comunque coesistono acqua costituzionale e vicinale.

zona II

comprende strati multipli di acqua, associata alle molecole idrofile con legami del tipo idrogeno in forma acqua-acqua e acqua-soluto.

zona III

frazione di acqua meno legata(da un punto di vista chimico) e si può dire che in questa zona, l'acqua risulti "intrappolata" nelle strutture biologiche e quindi più facilmente asportabile.

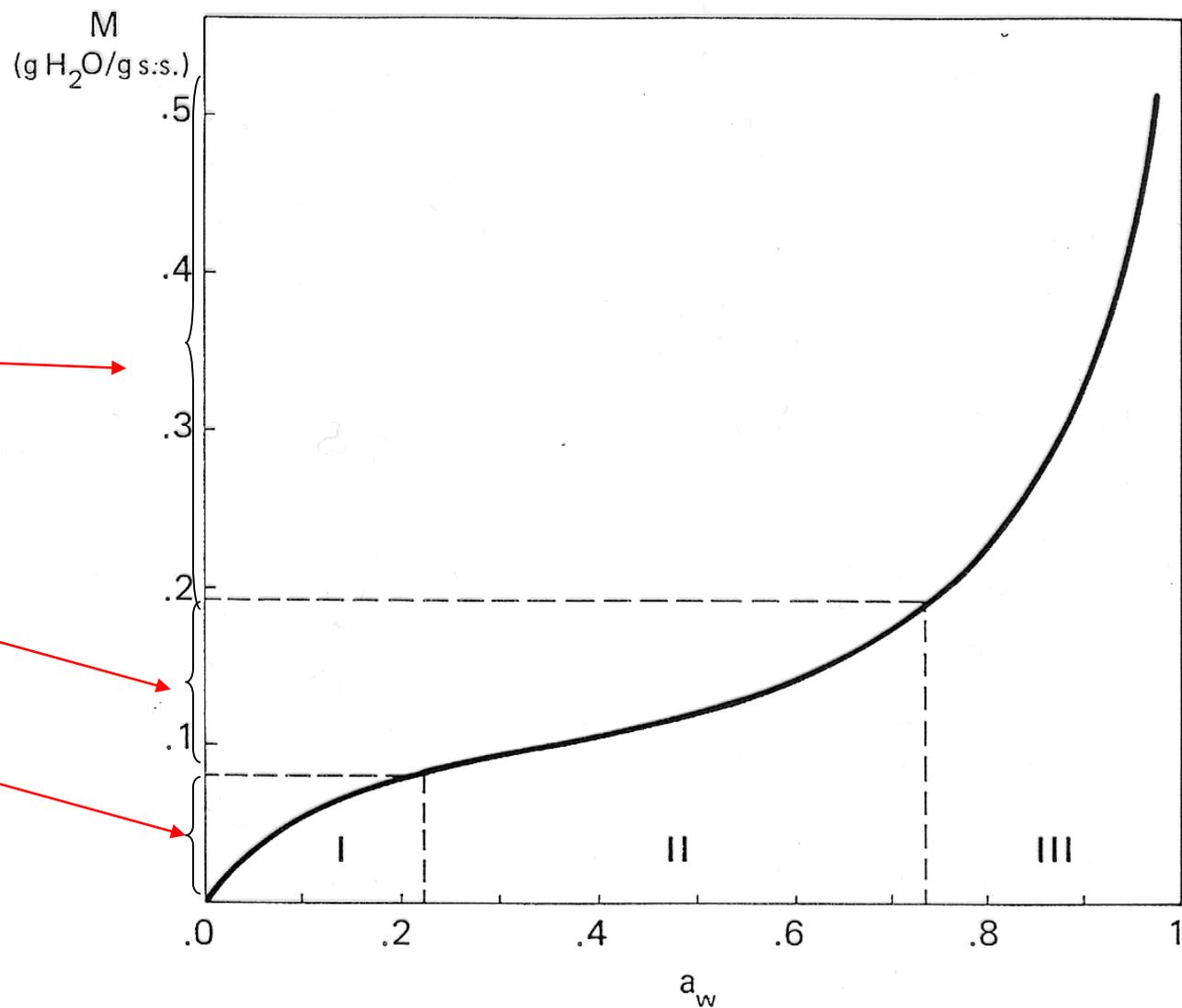


l'acqua presente in questa ultima zona presenta caratteristiche e comportamenti molto simili a quelle dell'acqua in soluzioni diluite di sali.

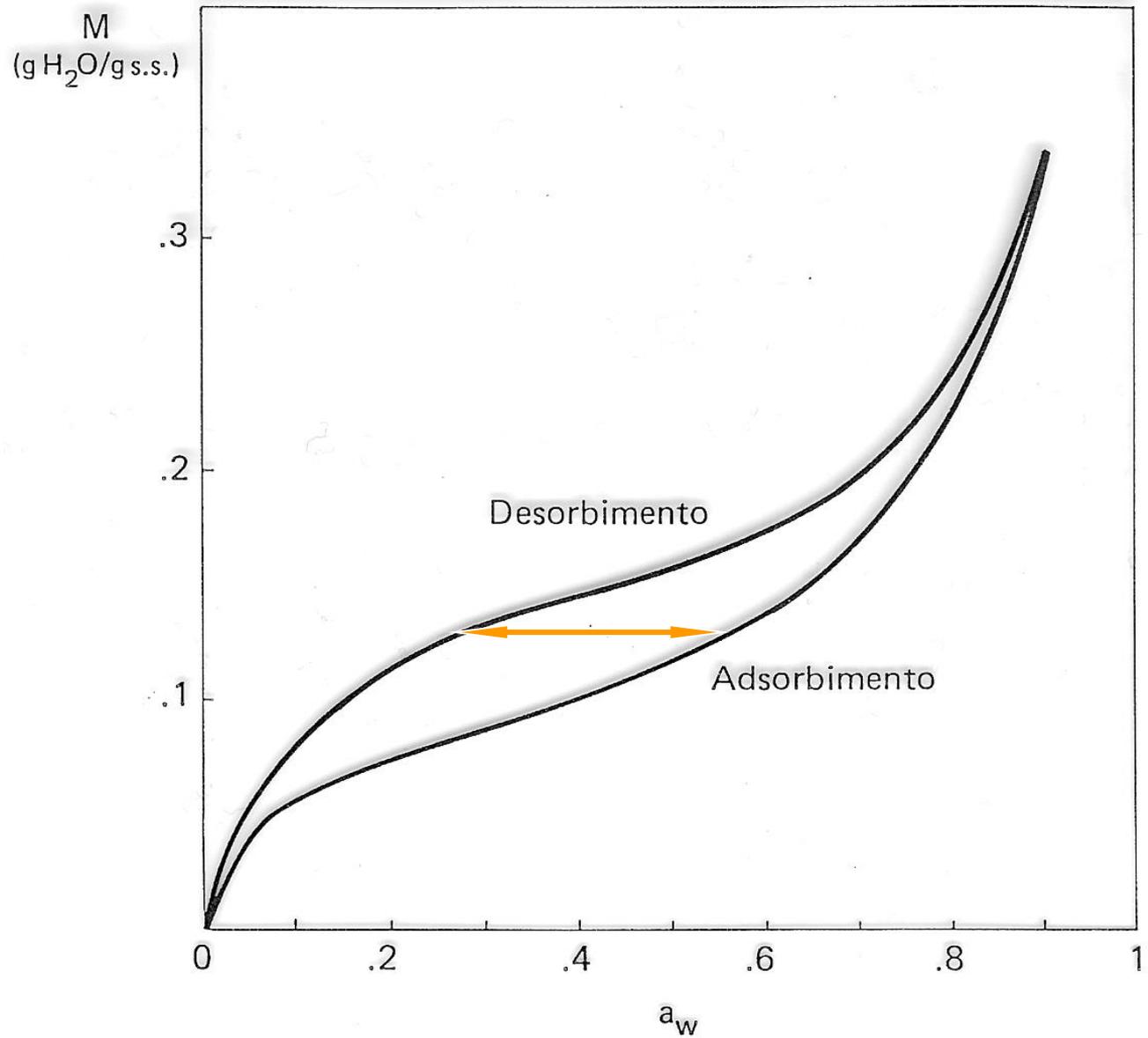
Acqua trattenuta
fisicamente

Acqua
debolmente legata

Acqua fortemente
legata



Isoterma di adsorbimento (idealizzata).



Isoterma di adsorbimento e di desorbimento (esempio).

Costruzione isoterma di adsorbimento

Prodotto Anidro

(misura peso, a_w e contenuto in acqua iniziale)

Inserimento dello stesso prodotto in 7/10 contenitori ermetici contenenti ognuno una soluzione satura ad a_w diversa



Controllo del peso dei campioni di prodotto di tutti i contenitori ad intervalli regolari fino a rilevamento del peso costante

(peso costante = raggiungimento dell'equilibrio)



inserimento nel grafico dei valori di a_w (quelli delle soluzioni sature) e contenuto in acqua (calcolati attraverso i Δ peso) rilevati

Costruzione isoterma di desorbimento

Prodotto fresco

(misura peso, a_w e contenuto in acqua iniziale)

Riduzione dimensione

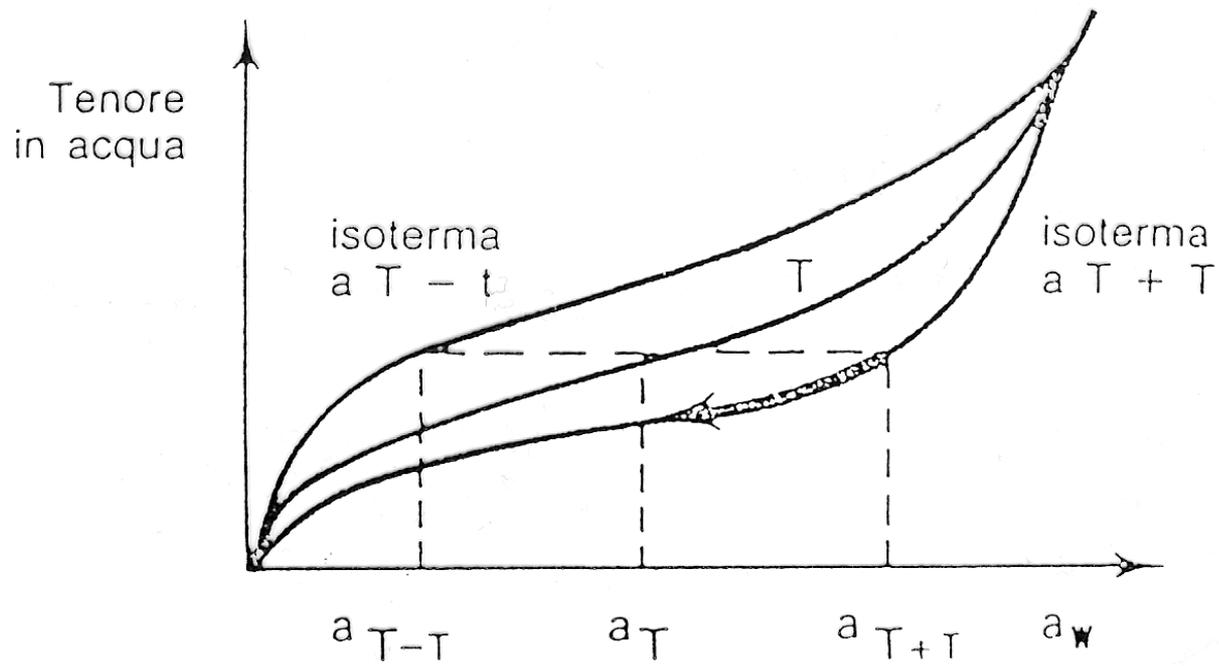


Disidratazione a T°C costante

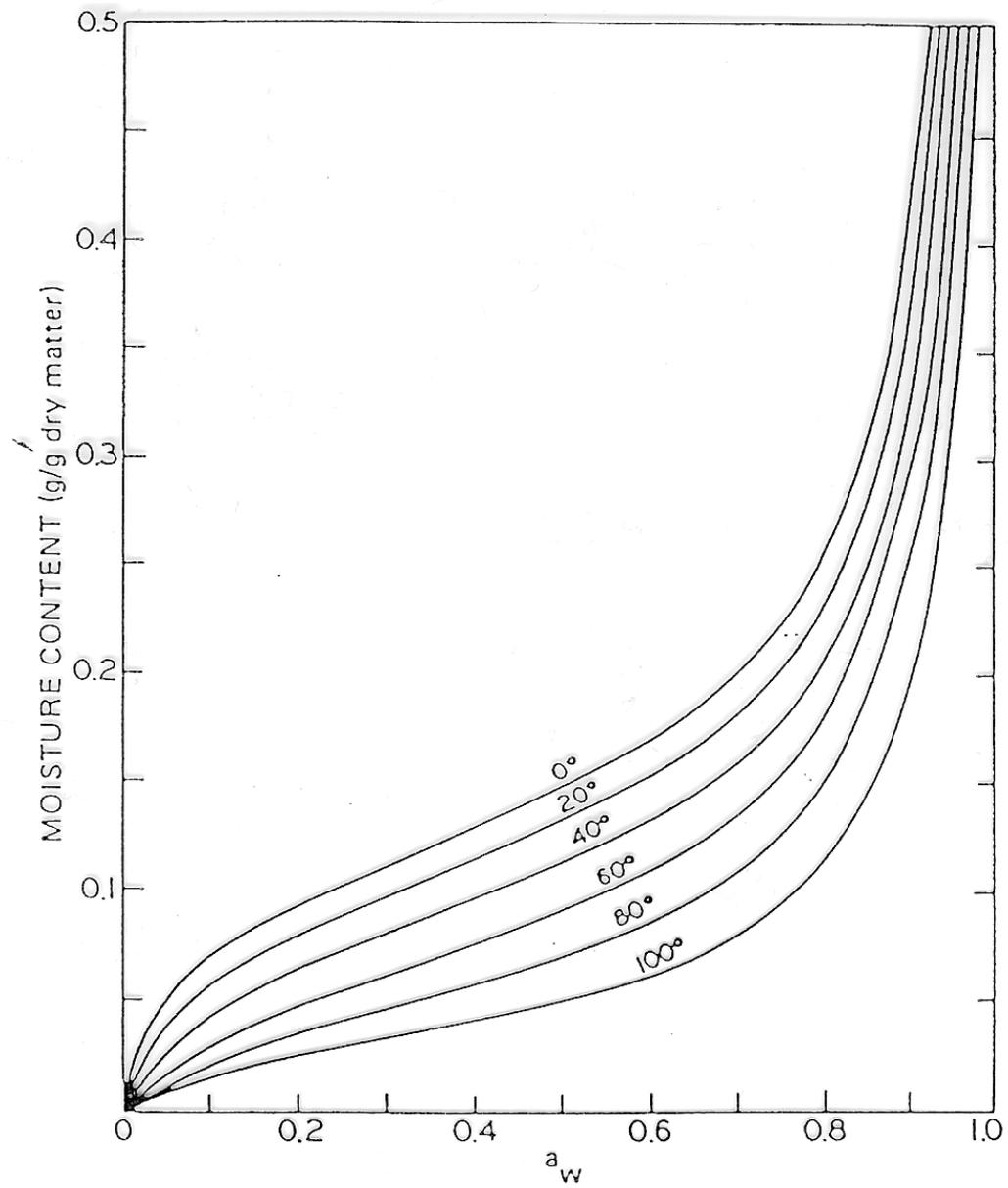
(rilevamento peso e a_w in tempi diversi durante disidratazione – almeno 7/10 controlli)



inserimento nel grafico dei valori di a_w e contenuto in acqua (calcolato attraverso il Δ peso rilevati) rilevati

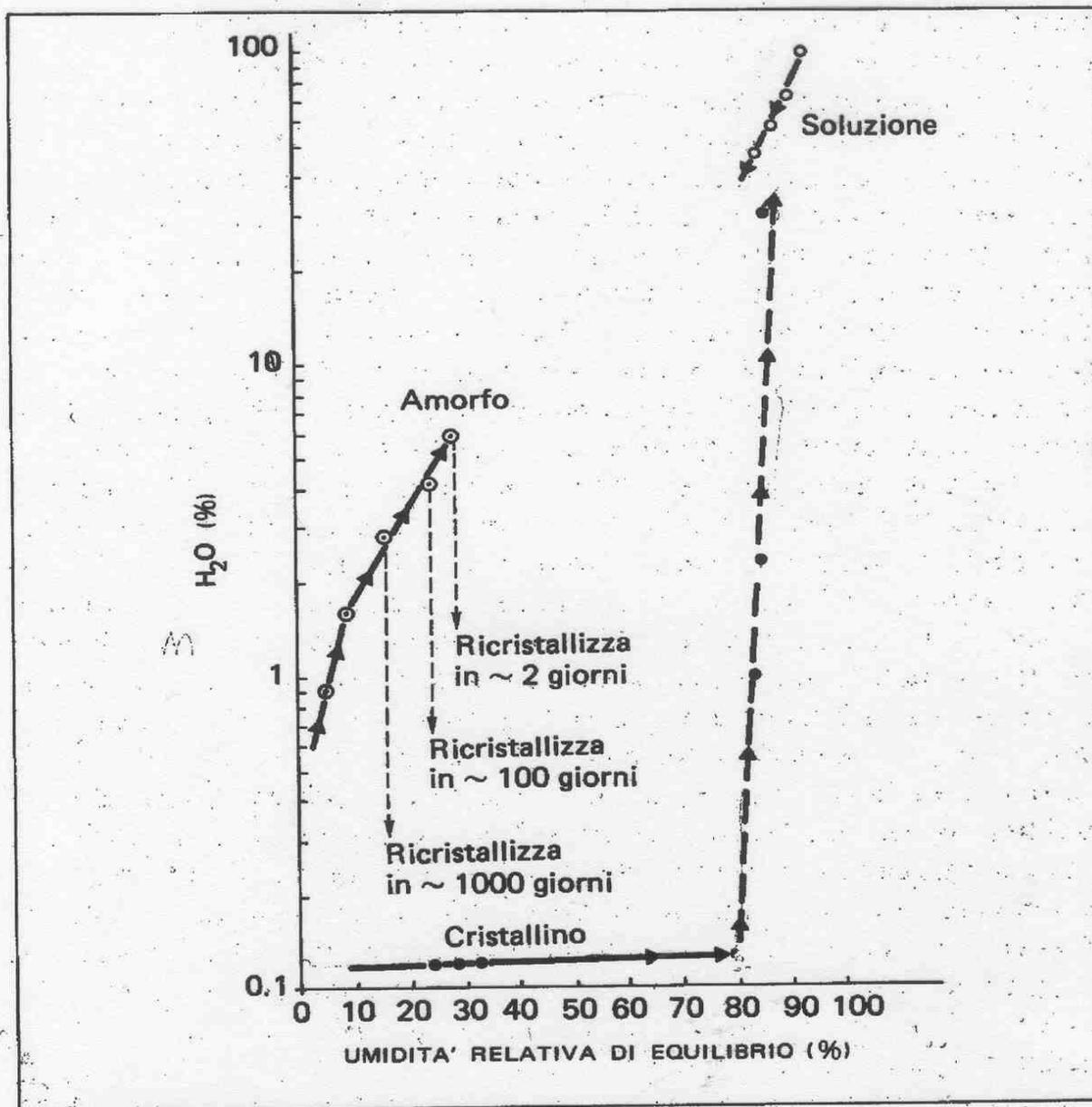


Influenza della temperatura sull'isoterma di adsorbimento dell'acqua.



Temperature Dependence of Water Activity

Sample	10°C	20°C	30°C	40°C
6m NaCl Standard	0.760	0.760	0.760	0.760
Distilled Water	1.000	1.000	1.000	1.000
Soup Mix	0.191	0.239	0.292	0.302
Toasted Oats	0.220	0.242	0.289	0.272
Peanut Butter Cup	0.297	0.292	0.289	0.272
Cookie	0.524	0.529	0.546	0.555
Dog Food	0.762	0.769	0.789	0.817
Coconut Cake	0.761	0.764	0.764	0.770
Beef Jerky	0.694	0.697	0.693	0.698
Chocolate Syrup	0.866	0.866	0.858	0.868
Sausage	0.942	0.943	0.944	0.938



Adsorbimento di acqua da parte del saccarosio (da Karel, 45).

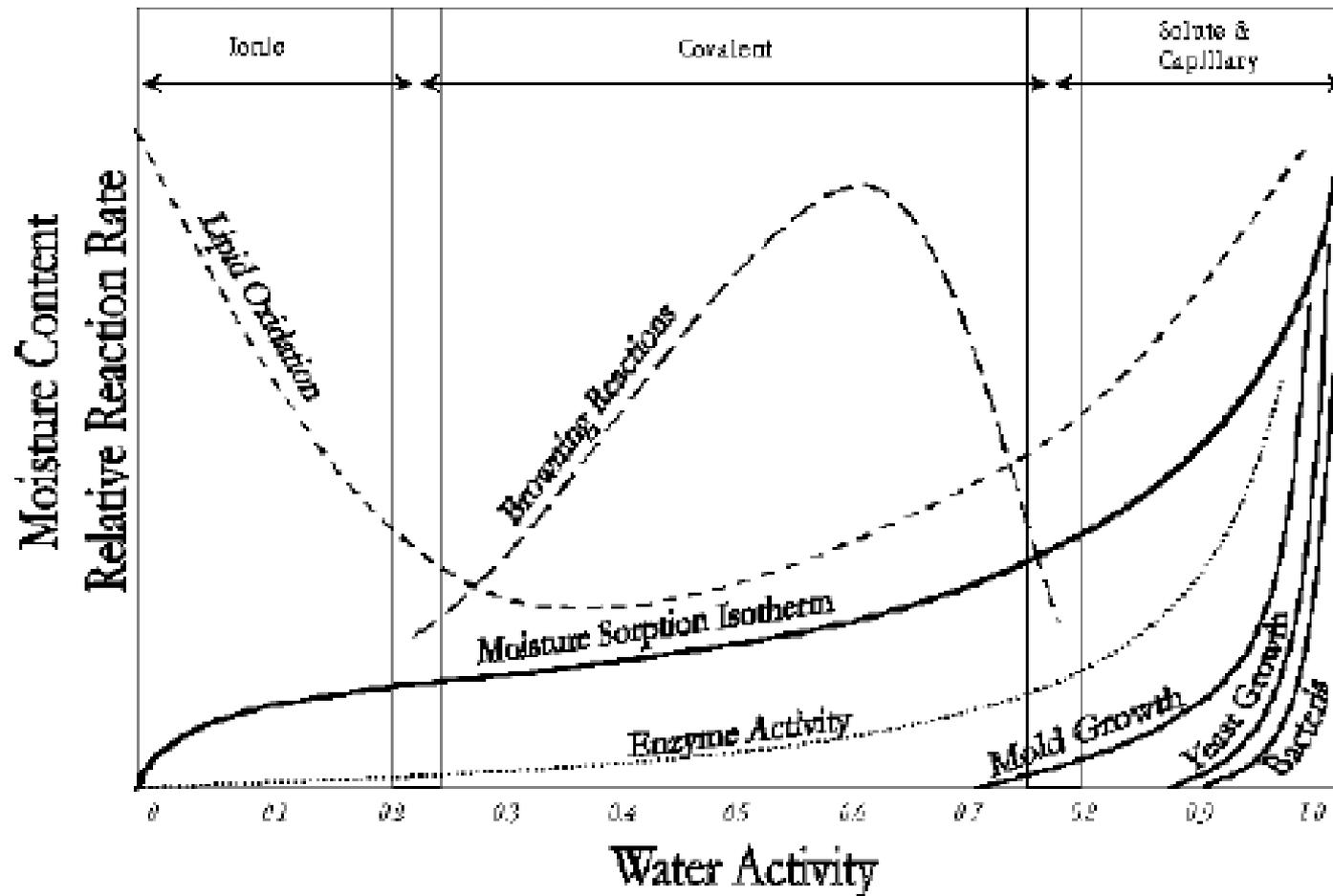
CRISTALLIZZAZIONE DI ZUCCHERI AMORFI

Gli zuccheri allo stato amorfo sono in una forma “metastabile” dal punto di vista termodinamico

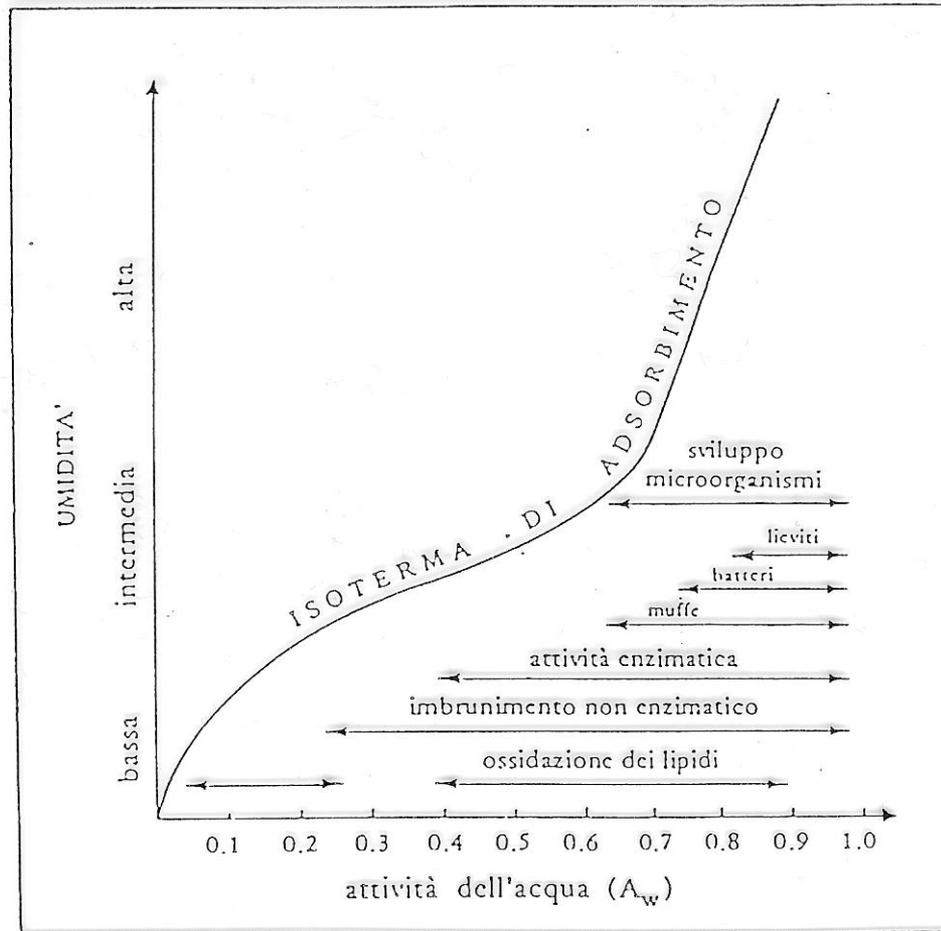


- ☞ Gli zuccheri amorfi in substrati ad elevata viscosità non sono in grado di cristallizzare
- ☞ Se il contenuto di umidità aumenta o aumenta la temperatura la cristallizzazione procede a velocità più elevata

WATER ACTIVITY - STABILITY DIAGRAM



Water Activity - Stability Map (adapted from Labuza)



Intervalli approssimativi di attività dell'acqua in corrispondenza dei quali si sviluppano i processi degradativi (Ierici, 1979)

Table 1. Water Activity and Growth of Microorganisms in Food*

Range of a_w	Microorganisms Generally Inhibited by Lowest a_w in This Range	Foods Generally within This Range
1.00 – 0.95	<i>Pseudomonas</i> , <i>Escherichia</i> , <i>Proteus</i> , <i>Shigella</i> , <i>Klebsiella</i> , <i>Bacillus</i> , <i>Clostridium perfringens</i> , some yeasts	Highly perishable (fresh) foods and canned fruits, vegetables, meat, fish, and milk; cooked sausages and breads; foods containing up to approximately 40% (w/w) sucrose or 7% sodium chloride
0.95 – 0.91	<i>Salmonella</i> , <i>Vibrio parahaemolyticus</i> , <i>C. botulinum</i> , <i>Serratia</i> , <i>Lactobacillus</i> , <i>Pediococcus</i> , some molds, yeasts (<i>Rhodotorula</i> , <i>Pichia</i>)	Some cheeses (Cheddar, Swiss, Muenster, Provolone), cured meat (ham), some fruit juice concentrates; foods containing 55% (w/w) sucrose or 12% sodium chloride
0.91 – 0.87	Many yeasts (<i>Candida</i> , <i>Torulopsis</i> , <i>Hansenula</i>), <i>Micrococcus</i>	Fermented sausage (salami), sponge cakes, dry cheeses, margarine; foods containing 65% (w/w) sucrose (saturated) or 15% sodium chloride
0.87 – 0.80	Most molds (mycotoxigenic penicillia), <i>Staphylococcus aureus</i> , most <i>Saccharomyces</i> (<i>bailii</i>) spp., <i>Debaryomyces</i>	Most fruit juice concentrates, sweetened condensed milk, chocolate syrup, maple and fruit syrups; flour, rice, pulses containing 15-17% moisture; fruit cake; country-style ham, fondants, high-ratio cakes
0.80 – 0.75	Most halophilic bacteria, mycotoxigenic aspergilli	Jam, marmalade, marzipan, glacé fruits, some marshmallows
0.75 – 0.65	Xerophilic molds (<i>Aspergillus chevalieri</i> , <i>A. candidus</i> , <i>Wallemia sebi</i>), <i>Saccharomyces bisporus</i>	Rolled oats containing approximately 10% moisture, grained nougats, fudge, marshmallows, jelly, molasses, raw cane sugar, some dried fruits, nuts
0.65 – 0.60	Osmophilic yeasts (<i>Saccharomyces rouxii</i>), few molds (<i>Aspergillus echinulatus</i> , <i>Monascus bisporus</i>)	Dried fruits containing 15-20% moisture; some toffees and caramels; honey
0.50	No microbial proliferation	Pasta containing approximately 12% moisture; spices containing approximately 10% moisture
0.40	No microbial proliferation	Whole egg powder containing approximately 5% moisture
0.30	No microbial proliferation	Cookies, crackers, bread crusts, etc. containing 3-5% moisture
0.20	No microbial proliferation	Whole milk powder containing 2-3% moisture; dried vegetables containing approximately 5% moisture; corn flakes containing approximately 5% moisture; fruit cake; country-style cookies, crackers

* Adapted from Beuchat (1981).

VALORI DI a_w DEGLI ALIMENTI E LORO FLORA MICROBICA

a_w	ALIMENTI	FLORA MICROBICA
> 0.98	Carne fresca	
	Pesce fresco	
	Frutta fresca	(<i>C. perfringens</i>)
	Vegetali freschi	<i>Salmonella</i>)
	Conserven vegetali in acqua e sale	
	Conserven di frutta in sciroppo leggero (< 3,5% sale, 26% zucchero)	(<i>Pseudomonas</i>)
0.93-0.98	Salsicce fermentate	(<i>B. cereus</i> ,
	Formaggio stagionato	<i>C. botulinum</i> ,
	Pane	<i>Salmonella</i>)
	Latte evaporato	lattobacilli,
	Conserva di pomodoro (10% sale, 50% zucchero)	bacilli e micrococchi

a_w

ALIMENTI

FLORA MICROBICA

0.85-0.93 Salsicce essiccate e fermentate
Prosciutto crudo (17% sale,
saturato con saccarosio)

S. aureus
Muffe che producono
micotossine; lieviti alteranti
e muffe

Frutta secca

Farina

Funghi xerofili

0.6-0,85

Cereali

Pesce sotto sale

Alofili

Nocciole

Lieviti osmofili

Dolciumi

< 0.6

Miele

Uova e latte in polvere

Nessuna crescita ma
rimane vitale

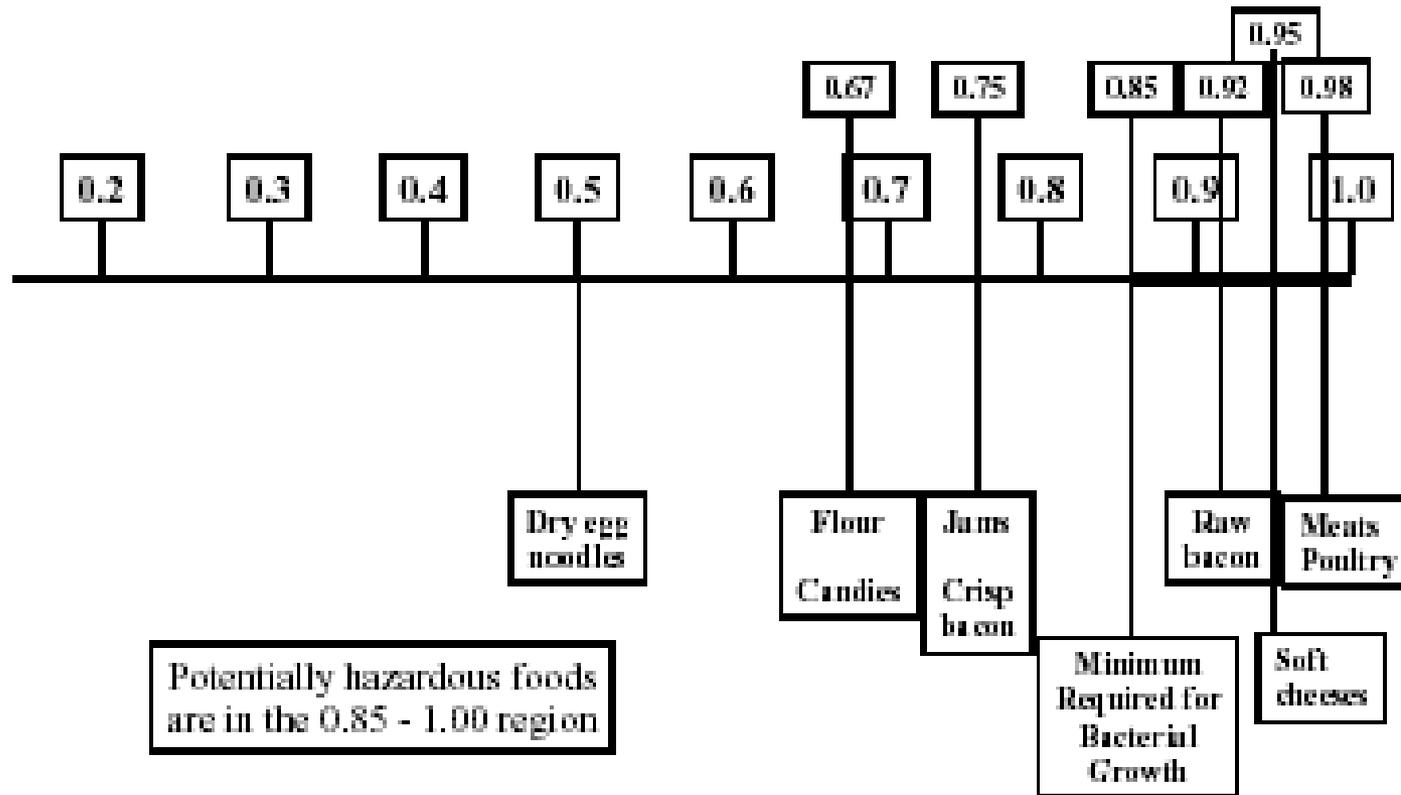
Tagliatelle



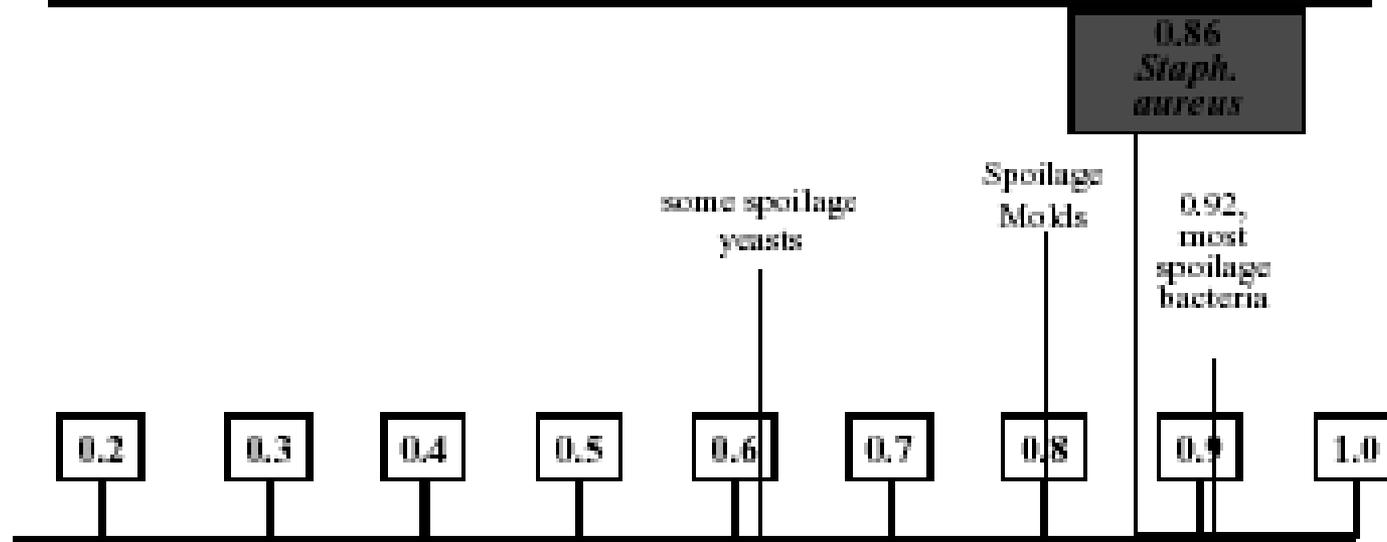
Water activity of foods

- Fruits/Vegetables - 0.97-1.00
- Meats - 0.95-1.00
- Bread - 0.95-1.00
- Cheese - 0.68-1.00
- Jams/Jellies - 0.75-0.94
- Honey - 0.54-0.75

Moisture Water Activity of Foods



Water Activity and Microbial Growth



Esistono due tipologie di analisi dell'acqua. La prima, **il contenuto in acqua**, è un'analisi quantitativa o volumetrica che serve a determinare la quantità totale di acqua presente in un alimento, la seconda misura l'attività dell'acqua, **a_w** , ed indica quanto l'acqua è strettamente legata chimicamente o fisicamente al prodotto alimentare.

METODI DI MISURA DELL'ATTIVITA' DELL'ACQUA.

☞ **Manometro a pressione di vapore** **(Vapour Pressure Manometer, VPM)**

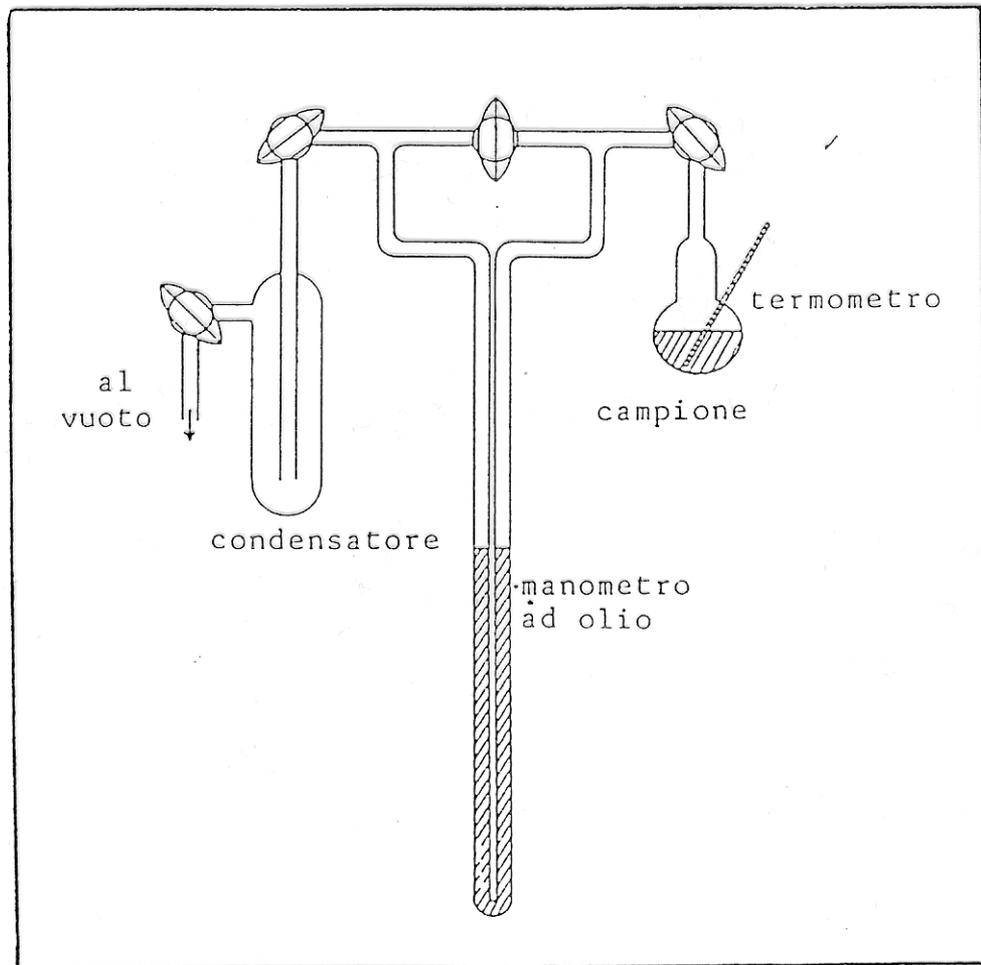
Principio: contenuto di umidità di un alimento è correlato alla pressione di vapore a temperatura costante



pressione può essere misurata accuratamente mediante procedura manometrica

Procedura :

1. campione introdotto in apposito contenitore di vetro collegato mediante valvola ad un manometro ad olio
2. si crea il vuoto
3. durante questo tempo la camera del campione viene mantenuta a circa -80°C .
4. campione lasciato riscaldare a temperatura ambiente, mentre una parte di manometro è mantenuta in condizioni di vuoto spinto.
5. Il livello del fluido manometrico nel braccio contenente il campione si abbassa, sospinto dalla pressione creata dalla tensione di vapore del campione.



Schema di manometro a pressione di vapore (VPM).

☞ Igrometri elettrici

Principio: misura della conducibilità o della resistenza di un sale in equilibrio con l'ambiente atmosferico



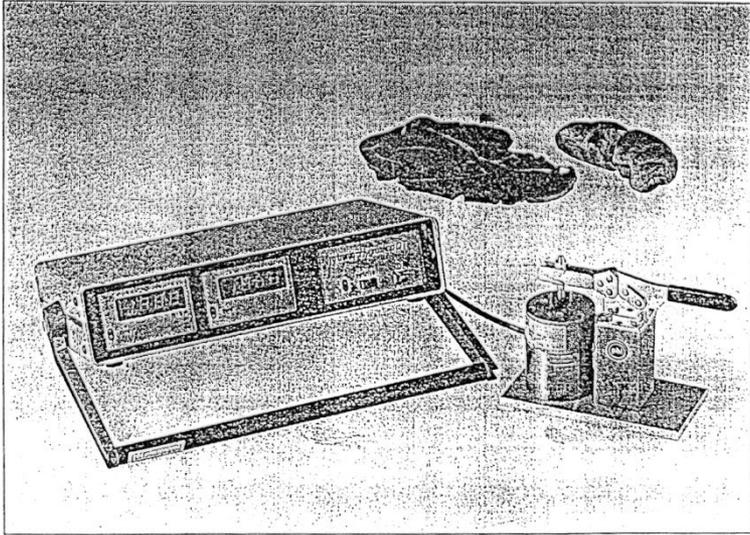
In funzione dell'assorbimento o desorbimento di umidità il sale varia la sua conducibilità



Questa viene misurata e tradotta in segnale elettrico che a sua volta fornisce un valore numerico.

Tempo di analisi : > 2 ore.

la buona precisione e la facilità d'uso, fanno sì che gli igrometri elettrici trovino grande applicazione nell'industria e nei laboratori



☞ **Abbassamento del punto crioscopico**
(Freezing point depression, FPD).

Principio : si basa sulla legge di Raoult.



L'abbassamento del punto di congelamento di una soluzione è direttamente correlato all'abbassamento della tensione di vapore in equilibrio con la soluzione rispetto a quella dell'acqua pura alle stesse condizioni di temperatura e pressione.

- applicato soltanto a sistemi liquidi consente di misurare l' a_w anche in sistemi contenenti grosse quantità di sostanze volatili
- Il tempo necessario per la misura è di circa 15-30 minuti, mentre la precisione può variare da 0,1 a 0,002 unità di a_w .

☞ Metodo del punto di rugiada (Dew point method)

Consiste nel determinare l'esatta temperatura alla quale avviene la condensazione del vapor d'acqua (punto di rugiada).

Principio : l'aria può essere raffreddata senza un cambiamento nel contenuto in acqua fino al raggiungimento della temperatura di saturazione. Tale temperatura può essere determinata osservando la condensazione su una superficie fredda.

Procedura :

1. un gas con pressione di vapore dell'acqua ignota ed in equilibrio col campione viene esposto ad uno specchio raffreddato
2. un fascio di luce è diretto verso lo specchio e riflesso ad una fotocellula
3. la condensa altera le capacità riflettente dello specchio e la fotocellula istantaneamente induce la misurazione della temperatura alla superficie dello specchio
4. Questo valore di temperatura viene quindi messo in relazione all'umidità relativa o alla pressione di vapore del gas.

Metodo del punto di rugiada (Dew point metod)

Carta psicrometrica

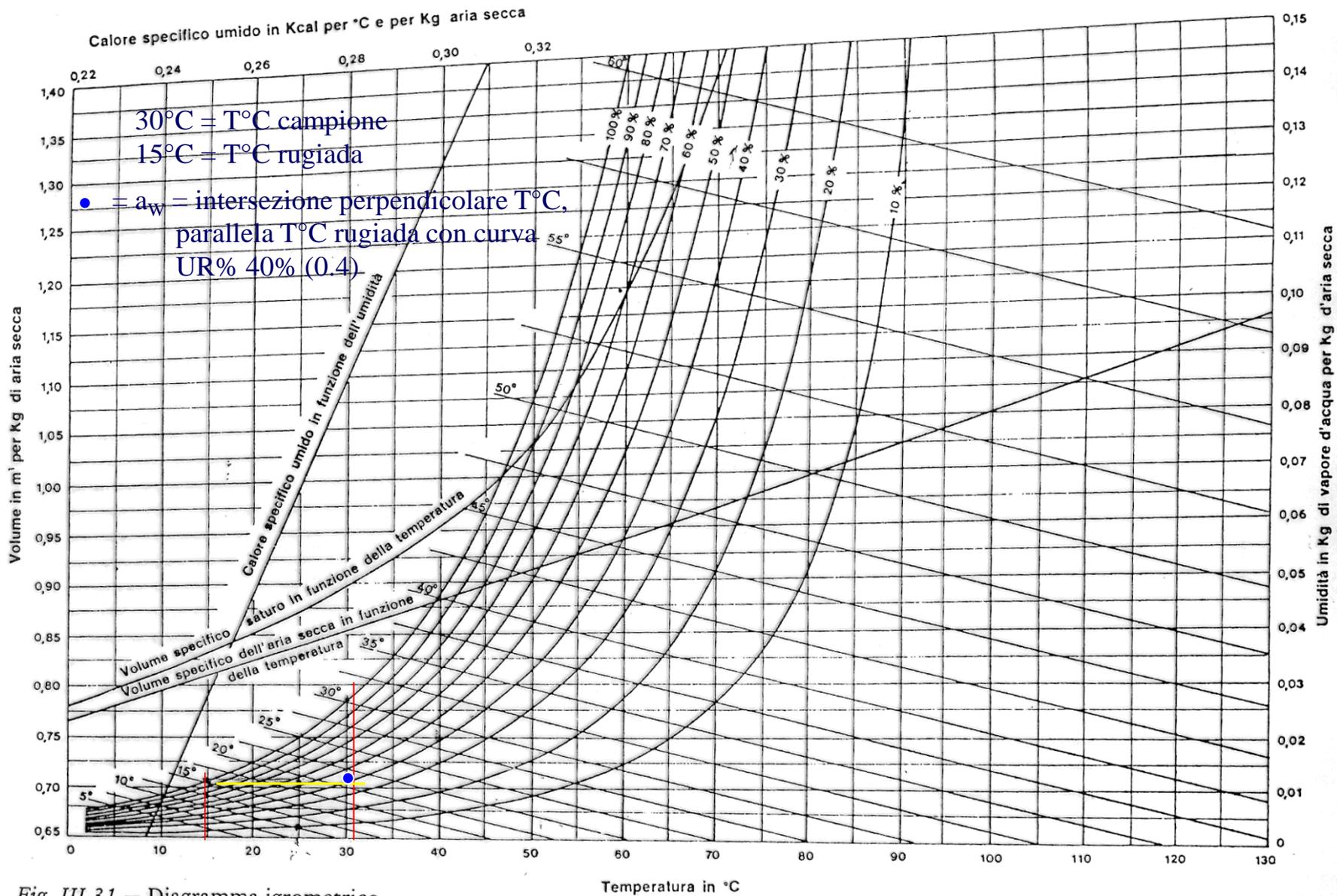


Fig. III.31 – Diagramma igrometrico.

