



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

DIPARTIMENTO DI SCIENZE PER GLI
ALIMENTI, LA NUTRIZIONE E L'AMBIENTE

LA TECNOLOGIA DEL FREDDO

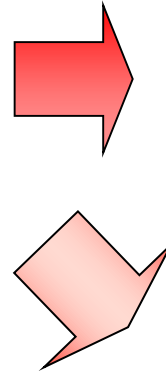
*un metodo che preserva e mantiene la
qualità degli alimenti*

Ernestina Casiraghi

Workshop OTALL
31 marzo 2023

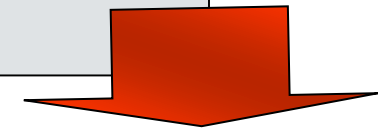
LA TECNOLOGIA DEL FREDDO PER CONSERVARE GLI ALIMENTI

tutti i metodi di conservazione dei prodotti alimentari mirano a sopprimere i microrganismi o a inibirne l'attività e la proliferazione



la refrigerazione rallenta la proliferazione microbica; è necessario porre attenzione ai microrganismi psicrofili, in particolare ad alcuni patogeni

con il congelamento alcuni microrganismi (soprattutto i batteri Gram-negativi) muoiono, mentre la maggior parte resiste anche alle basse temperature



il congelamento ne inibisce lo sviluppo e la proliferazione, ma i microrganismi ritorneranno attivi dopo lo scongelamento



IL CONGELAMENTO

Il congelamento è applicato per assicurare un periodo di conservazione lungo, superiore a quello realizzabile mediante refrigerazione.

E' un'operazione fisica di abbassamento della temperatura che provoca la trasformazione dell'acqua contenuta nell'alimento in cristalli di ghiaccio.

L'effetto principale è il **blocco della crescita e delle attività microbiche** ed un rallentamento delle reazioni enzimatiche.

L'acqua immobilizzata nei cristalli di ghiaccio ha come conseguenza la riduzione della pressione parziale di vapore della soluzione non congelata (A_w dell'alimento).



Le basse temperature non uccidono i batteri

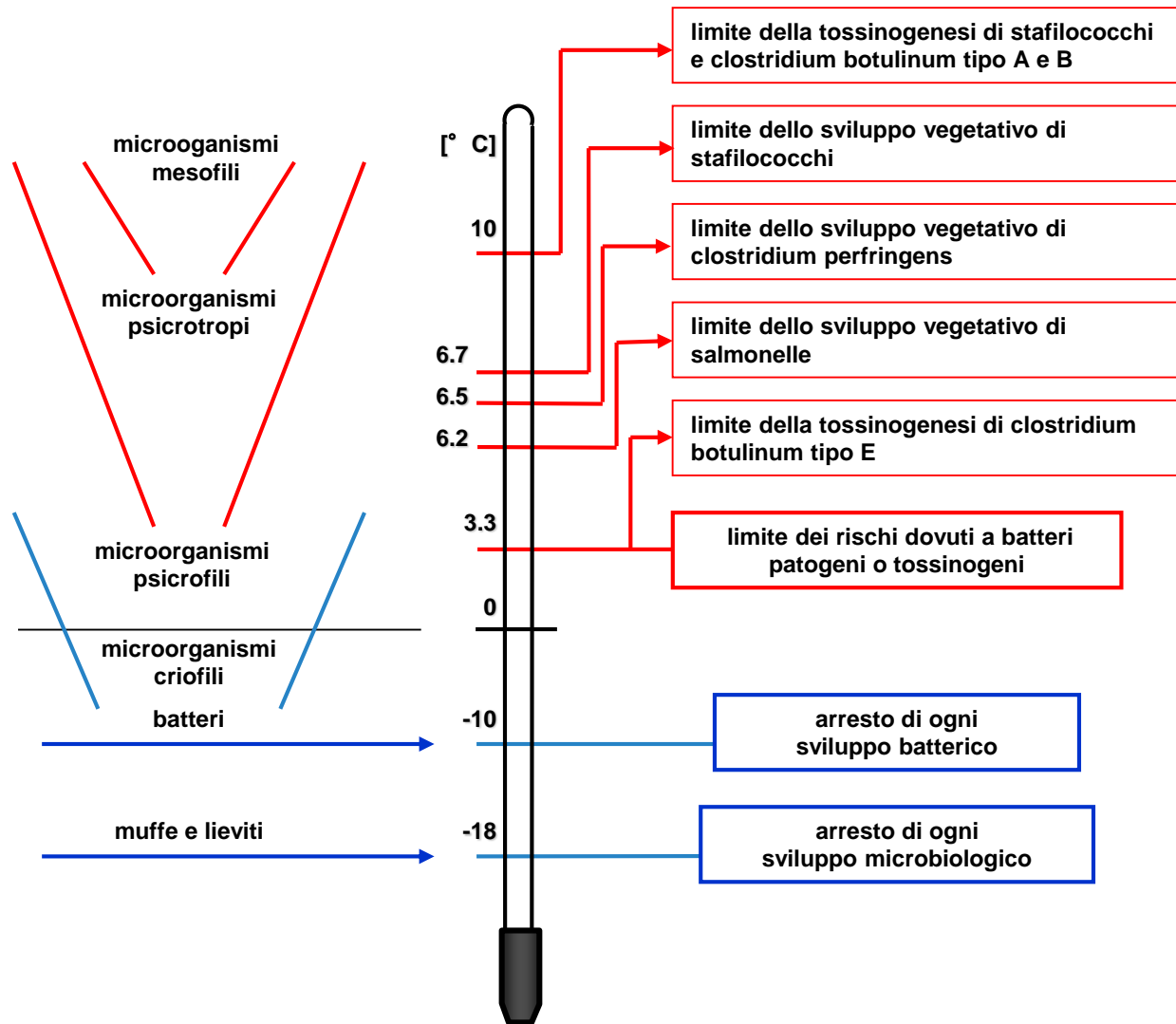
I batteri a temperatura ambiente crescono rapidamente

I batteri a 4° C crescono più lentamente ; alcune specie sono inibite, mentre altre sono favorite nello sviluppo

I batteri a -18° C non crescono; alcuni non sopravvivono, ma la carica microbica sopravvissuta è comunque sufficiente ad una ripresa della crescita quando l'alimento viene riportato a temperature sopra lo zero.

Durante il processo di congelamento-scongelamento si ha una certa riduzione della popolazione microbica.

Le basse temperature non uccidono i batteri



EFFETTO DEL CONGELAMENTO SULLA QUALITA' DEGLI ALIMENTI

la sicurezza igienica

Il congelamento non è un mezzo affidabile per distruggere i microrganismi. Particolarmente resistenti sono le spore e certi virus. Di regola lieviti e muffe sono più resistenti dei batteri.

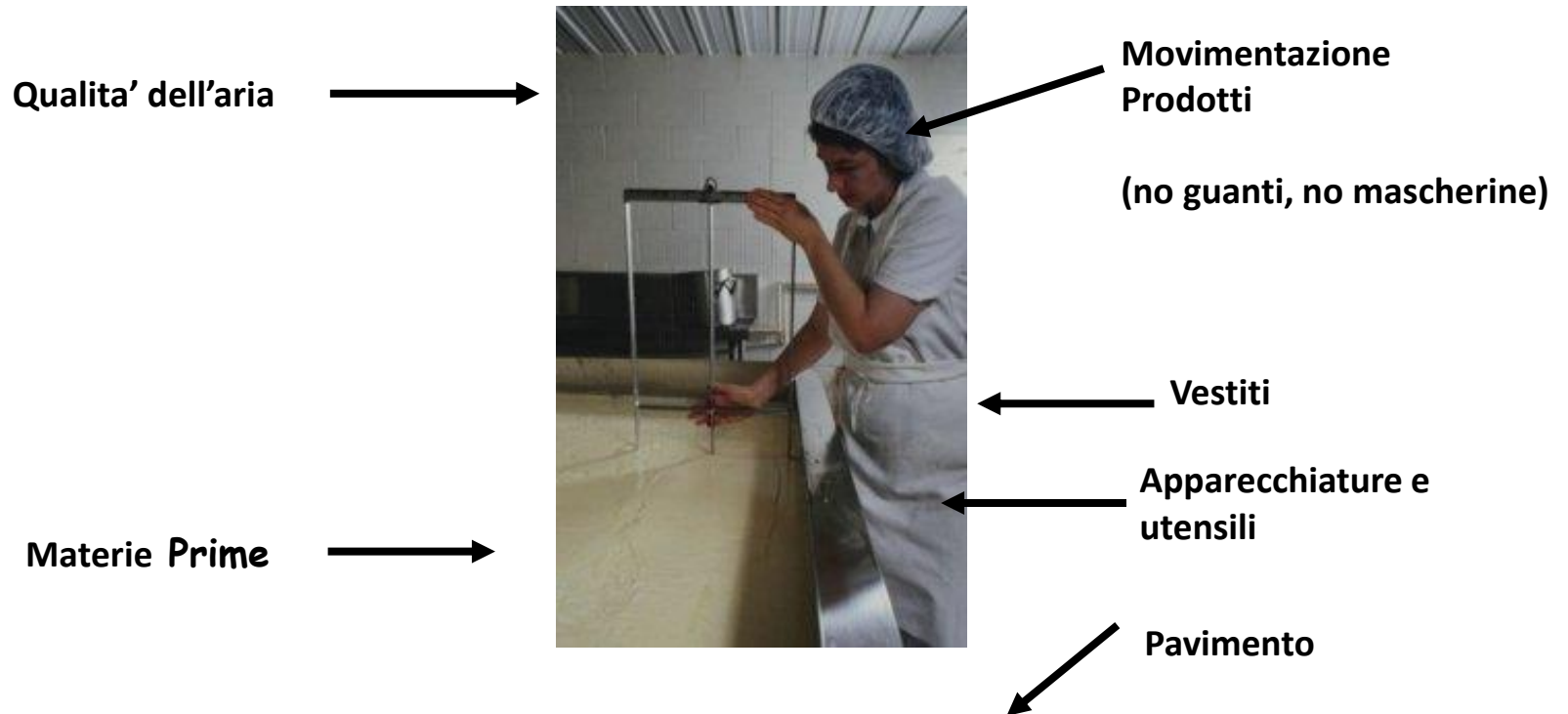
Batteri Gram-positivi (lattici, enterococchi, micrococchi) sono molto più resistenti dei Gram-negativi (pseudomonadi e enterobatteriacee). Il *Clostridium perfringens* muore invece rapidamente già a temperatura di frigorifero.

Al momento del congelamento si ha una rapida riduzione della microflora, segue una riduzione graduale durante lo stoccaggio (fase di selezione, con riduzione dei Gram negativi) ed infine una fase di mantenimento dei sopravvissuti.

**Quando il cibo viene scongelato, i microrganismi, dopo una fase di adattamento, tendono a crescere più velocemente di quanto farebbero se il cibo fosse stato tenuto a temperatura ambiente o refrigerato!
La ragione è legata alla parziale destrutturazione dei tessuti.**



La qualità/sicurezza igienica dell'alimento dipende da molti altri fattori, oltre che dalla temperatura.....



Scarsa qualità igienica delle materie prime e dell'ambiente possono compromettere la qualità igienica di un prodotto congelato che rispetti la catena del freddo.

EFFETTO DEL CONGELAMENTO SULLA QUALITA' DEGLI ALIMENTI

quantità di acqua congelata e velocità di congelamento

La proporzione di acqua allo stato di ghiaccio aumenta con la diminuzione della temperatura; una parte di acqua resta però allo stato liquido a qualsiasi temperatura.

-2 ° C	50%	-13 ° C	5%
-8 ° C	10%	-20 ° C	2%

A parità di qualità della materia prima, la qualità dei prodotti congelati è influenzata dalle **condizioni applicate durante il congelamento** e dalla **lunghezza del periodo di conservazione**.

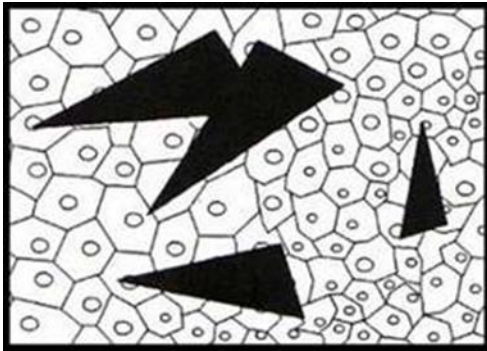
prodotto CONGELATO

prodotto SURGELATO



LA VELOCITA' DI CONGELAMENTO

Lento congelamento



La velocità di congelamento determina la dimensione dei cristalli di ghiaccio

Congelamento veloce



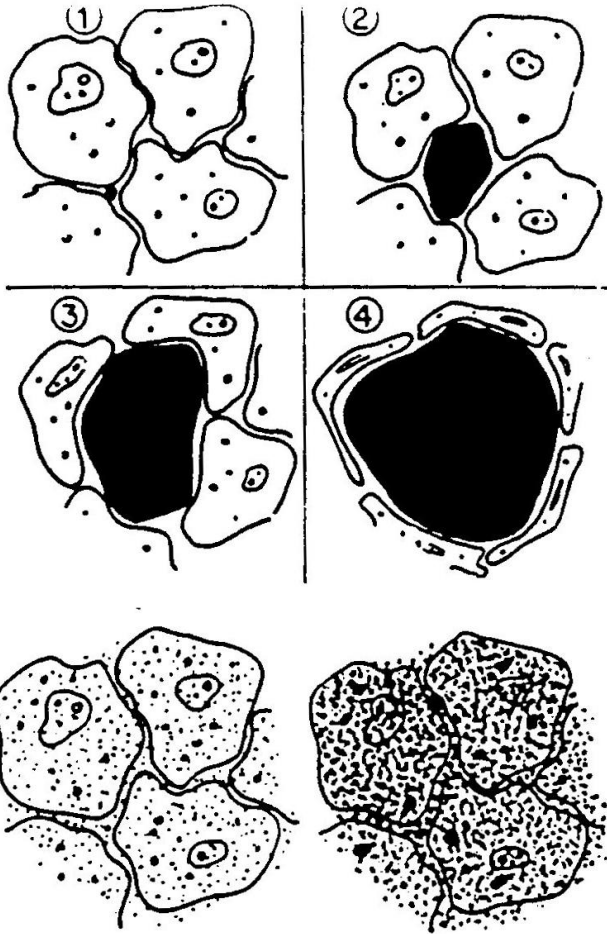
Più veloce è il congelamento, maggiore è la nucleazione



Numero maggiore di cristalli di minori dimensioni



LA VELOCITA' DI CONGELAMENTO



Formazione di cristalli di ghiaccio nei tessuti e loro localizzazione.

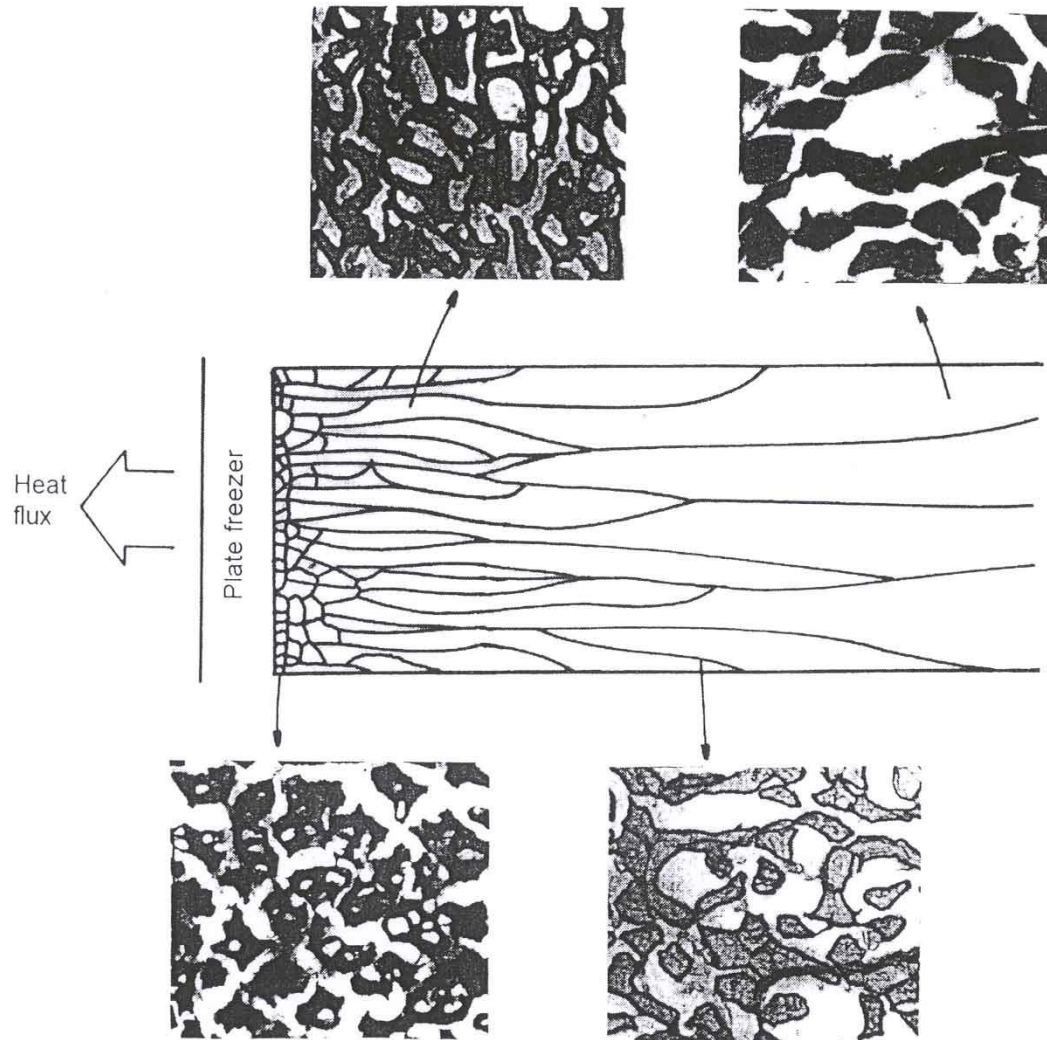
Sopra: raffreddamento lento.

Sotto: raffreddamento rapido

Adattato da. HT Meryman; *Federation Proceedings*,22 (1P1):81, 1963



LA VELOCITA' DI CONGELAMENTO



Microfotografia di tessuto muscolare congelato. La formazione di cristalli intracellulari si osserva solo nelle zone a contatto col mezzo raffreddante dove si realizza una elevata velocità di congelamento. Allontanandosi dalla superficie si osservano cristalli, in posizione extracellulare, di dimensione progressivamente maggiori.



LA VELOCITA' DI CONGELAMENTO

0.2/100 cm/ora

VELOCITÀ CON CUI CAMBIA LA TEMPERATURA

in oggetti molto piccoli il gradiente di temperatura è trascurabile

In sistemi di dimensioni più elevate, la velocità di congelamento dipende dalla posizione e varia all'interno del campione



0.2-0.5 cm/ora

congelamento lento; sistemi statici



0.5-3 cm/ora

surgelazione; sistemi ad aria ventilata e per contatto



5-10 cm/ora

Surgelazione rapida; letto fluido e individual quick freezing



10-100 cm/ora

surgelazione ultra rapida; fluidi criogenici

Handbook of frozen food processing and Packaging, Da-Wen Sun ed., 2006 CRC Press



LA VELOCITA' DI CONGELAMENTO

da cosa dipende?

**TRASFERIMENTO DI CALORE PER
CONVEZIONE**

$$Q/A = h(T_s - T_f)$$

h=coef. liminare di scambio

**TRASFERIMENTO DI CALORE PER
CONDUZIONE**

$$Q/A = k(T - T_s)/X$$

k=conducibilità termica

Differenza di temperatura tra
prodotto e mezzo raffreddante

Modalità di trasmissione del
calore

Coefficiente liminare di scambio
termico

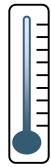
Forma e dimensione del prodotto

Proprietà termofisiche
dell'alimento

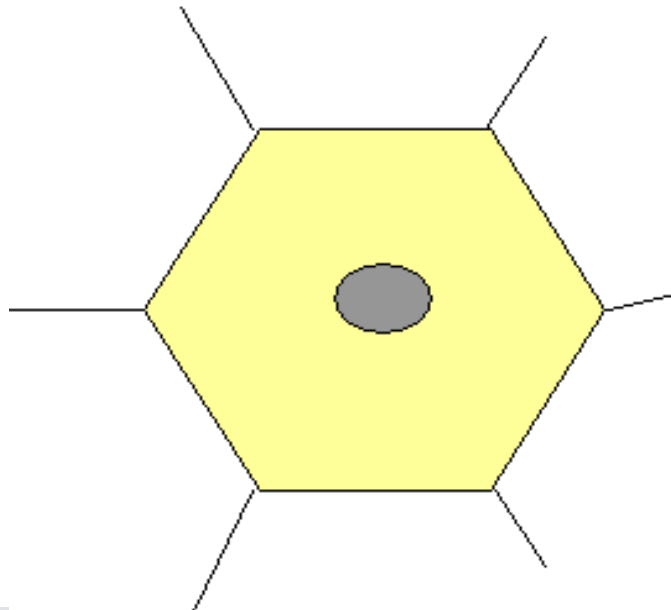


LA VELOCITA' DI CONGELAMENTO

... estremizzando un po'....



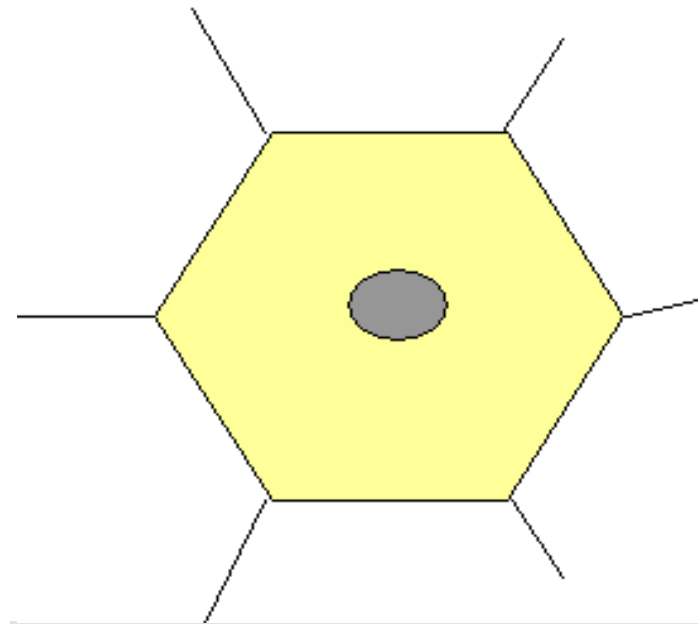
- 115°C



Con Azoto Liquido



- 40°C



Con Surgelazione Meccanica



CONGELAMENTO VELOCE/MOLTO VELOCE



Un congelamento veloce porta alla formazione di piccoli cristalli di ghiaccio, associati ad una migliore qualità del prodotto congelato (**struttura omogenea con modesto danno strutturale e minime perdite di liquido tissutale** durante lo scongelamento).

Un congelamento veloce **minimizza le perdite di peso**, inevitabili quando l'aria fredda colpisce il prodotto durante il raffreddamento del prodotto.

POTENZIALE PROBLEMA: alcuni prodotti subiscono **fratture superficiali da congelamento (freeze-cracking)** se sottoposti a temperature molto basse e/o a velocità di raffreddamento elevate.



CONGELAMENTO E MODIFICAZIONI



I costituenti del prodotto (diversi dall'acqua) risultano concentrati nella fase non congelata. L'effetto è simile a quello di un processo di disidratazione tradizionale (senza effetto della temperatura).

A -18°C una parte non trascurabile dell'acqua congelabile è ancora allo stato liquido (dal 2 al 15%) e possiede proprietà di solvente e di reattivo.

La fase non congelata si modifica in alcune sue proprietà come il **pH**, l'**acidità**, la **forza ionica**, il **punto di congelamento** (e le altre proprietà relative), la **tensione interfacciale e superficiale**, il **potenziale ossido-riduttivo** e la **viscosità**.



CONGELAMENTO E MODIFICAZIONI



La maggiore vicinanza delle molecole in soluzione aumenta la possibilità di interazioni tra i costituenti.

La **temperatura** e la **concentrazione** dei reagenti nella fase non congelata sono i fattori maggiormente responsabili delle modificazioni della velocità di reazione sia delle reazioni enzimatiche che non enzimatiche durante il congelamento.

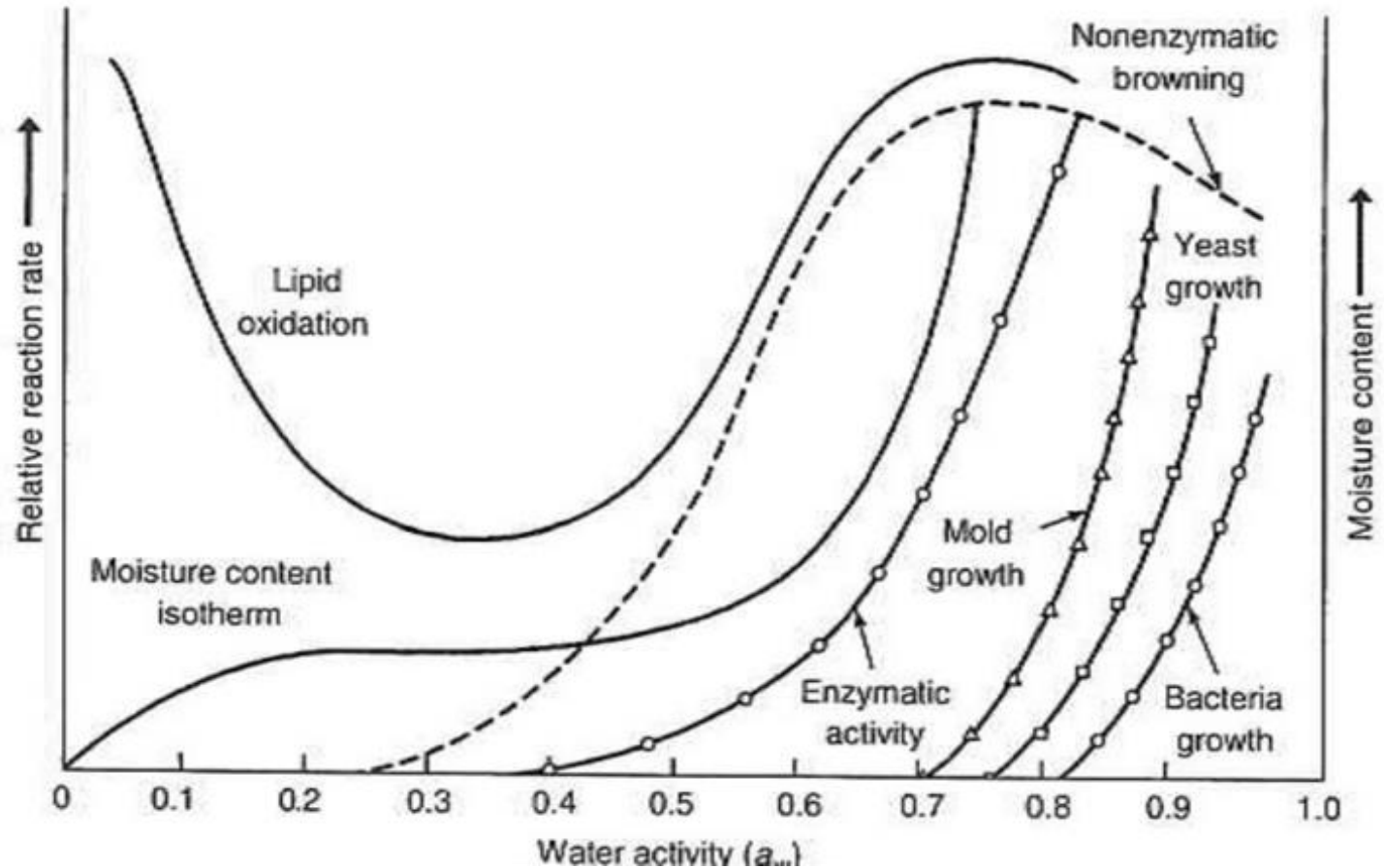


➤ PIU' COMUNI MODIFICAZIONI

- - ossidazione dei lipidi
- - imbrunimento enzimatico
- - deterioramento dell'aroma
- - denaturazione delle proteine
- - degradazione di pigmenti e vitamine



CONGELAMENTO E MODIFICAZIONI velocità di reazione



CONGELAMENTO E MODIFICAZIONI ossidazione



L'ossidazione dei lipidi può essere di **natura enzimatica e/o non enzimatica**.

La lipossigenasi è presente nella maggior parte delle piante e degli animali. Se non inattivata mediante trattamento termico (*come succede per i vegetali*), può provocare la formazione di *off-flavours* e modificazioni del valore nutrizionale.



- La decomposizione degli idroperossidi degli acidi grassi ad aldeidi e chetoni è responsabile delle caratteristiche note di rancidità.
- La **rancidità** si sviluppa sia nei prodotti animali che in quelli vegetali.
- Sono fenomeni ossidativi anche **lo scolorimento dei pigmenti eme** nella carne e dei **carotenoidi** nei salmoni.



CONGELAMENTO E MODIFICAZIONI ossidazione



L'ossidazione dei lipidi durante la conservazione dipende dalla composizione in acidi grassi, è rilevante soprattutto per i prodotti di origine animale ed è legata alle differenze di specie e alle differenze tra tessuti, oltre che ad altri fattori minori.

Stabilità dei lipidi:

Bovino > suino > pollo > pesce



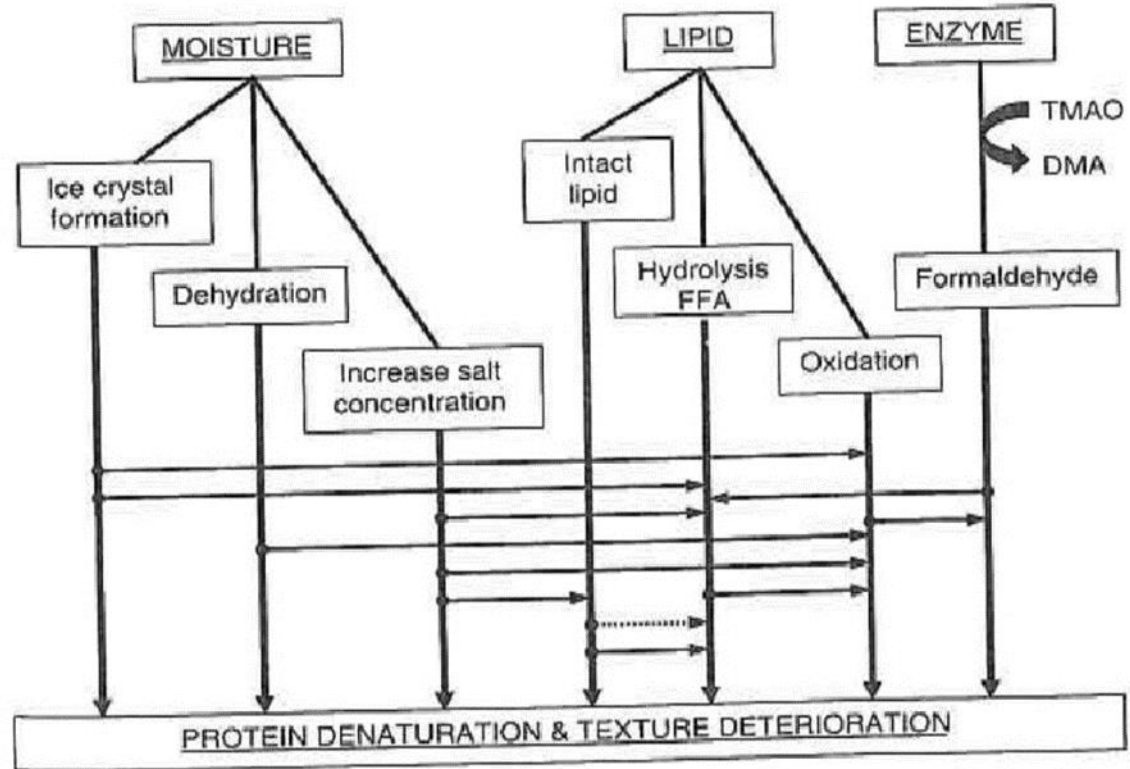
Anche a - 30 °C l'ossidazione lipidica può avvenire o continuare, anche se lentamente, essendo gli enzimi lipolitici ancora attivi alle basse temperature. L'ossidazione procede più velocemente durante la conservazione a temperature più alte.



CONGELAMENTO E MODIFICAZIONI

denaturazione proteica

Fenomeno complesso a carico delle proteine (modifica della struttura secondaria e terziaria)



CONGELAMENTO E MODIFICAZIONI

denaturazione proteica

Fenomeno complesso a carico delle proteine (modifica della struttura secondaria e terziaria)

Un altro fenomeno è la **aggregazione proteica** che ha conseguenze simili sugli alimenti (legami idrogeno, interazioni idrofobiche e ponti disolfuro).



- Nessuna perdita del valore nutrizionale
- Maggior accessibilità/digeribilità
- Modifica delle caratteristiche di struttura (indurimento, perdita di succhi, minor affinità per l'acqua)

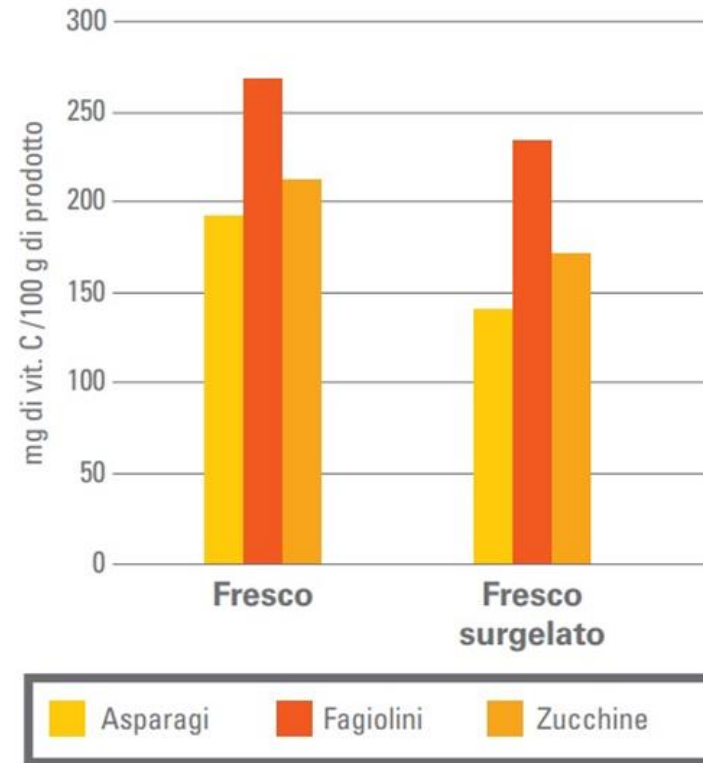


CONGELAMENTO E MODIFICAZIONI perdita di vitamine e micronutrienti



**Figura 1 - La surgelazione non riduce
in modo significativo il contenuto
di vitamina C delle verdure**

Modif. da: Mazzeo et al., Food Research International 75; 2015: 89–97



V. Fogliano, Frutta e verdura: qualità
e varietà garantite per 12 mesi
all'anno. NFI 2016

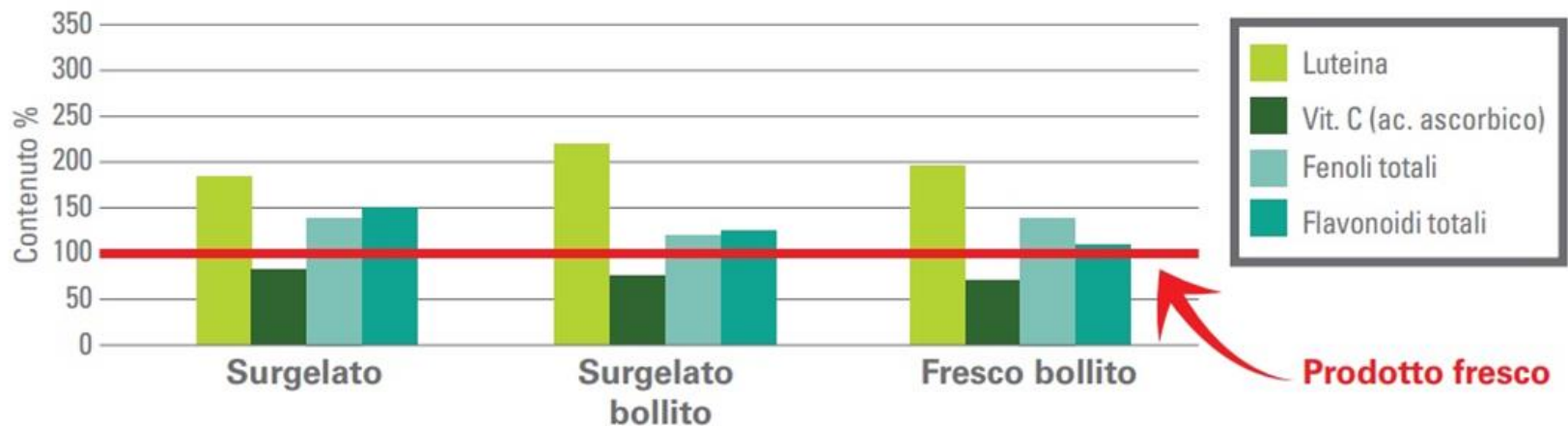


CONGELAMENTO E MODIFICAZIONI perdita di vitamine e micronutrienti



Figura 3 - La surgelazione aumenta la concentrazione di polifenoli e carotenoidi nelle zucchine rispetto al prodotto fresco. La bollitura ne riduce solo parzialmente il contenuto

Modif. da: Palermo M et al. J Sci Food Agric. 2014;94(6):1057-70



V. Fogliano, Frutta e verdura: qualità e varietà garantite per 12 mesi all'anno. NFI 2016



DETERIORAMENTO PRODOTTI CONGELATI

- Rancidità
- Indurimento
- Perdita colore
- Scottature da freddo

- Perdita di nutrienti
- Perdita di consistenza (abuso temperature)
- Perdita di flavour (enzimi)
- Perdita di umidità (brina)
- Perdita colore

Carni, pollame,
prodotti ittici

Frutta e
vegetali

*Handbook of frozen food processing and
Packaging, Da-Wen Sun ed., 2006 CRC Press*



DETERIORAMENTO PRODOTTI CONGELATI

- Rancidità (carne e pesce)
- Sineresi e coagulazione salse
- Perdita colore
- Perdita di flavour

- Perdita di capacità fermentative (impasti)
- Raffermimento
- Perdita di flavour
- Perdita di umidità (brina)

Prodotti pronti all'uso

Prodotti da forno (impasti, pane, croissant)

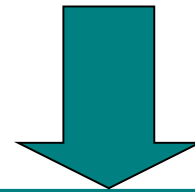
Handbook of frozen food processing and Packaging, Da-Wen Sun ed., 2006 CRC Press



CONSERVAZIONE ALLO STATO CONGELATO

MIGRAZIONE DI UMIDITA'

La forza direttrice della migrazione di umidità è la variazione di temperatura che risulta in una variazione della pressione di vapore



Provoca essiccamento superficiale e scottature da freddo, visibili come zone superficiali opache e disidratate e macchie bianco-grigiastre.

Si verifica quando un prodotto congelato viene stoccato senza una adeguata barriera alla migrazione di umidità.

Il ghiaccio alla superficie del tessuto sublima.

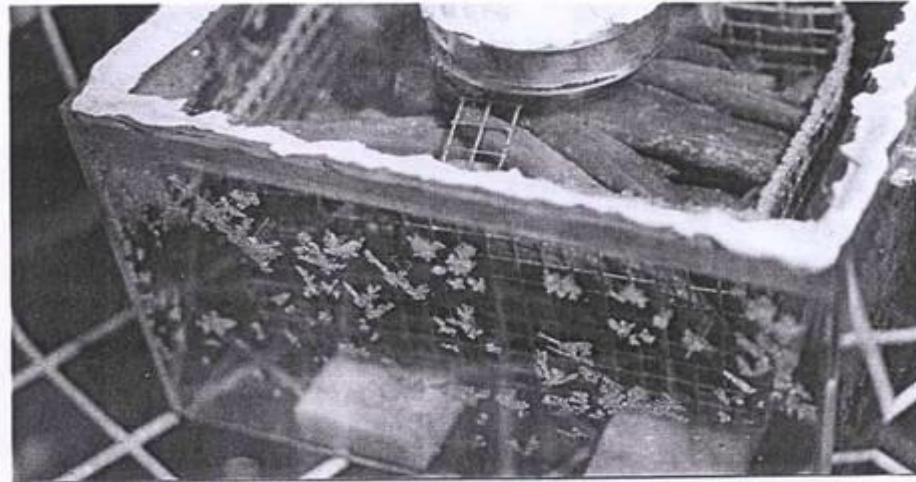
Si verifica quando la pressione di vapore del ghiaccio è superiore alla pressione di vapore dell'ambiente.



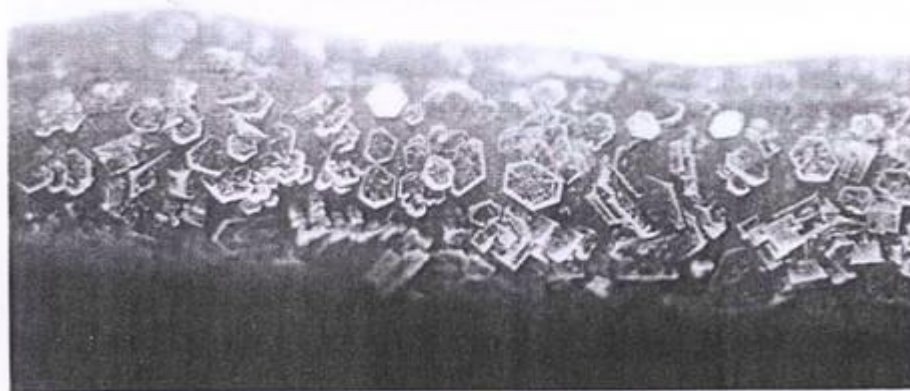
CONSERVAZIONE ALLO STATO CONGELATO

MIGRAZIONE DI UMIDITA'

Durante lo stoccaggio la migrazione di umidità in un prodotto confezionato porta alla formazione di brina all'interno della confezione o alla superficie del prodotto stesso.



A



B



CONSERVAZIONE ALLO STATO CONGELATO

MIGRAZIONE DI UMIDITA'

meccanismo: *sublimazione-diffusione-condensazione*

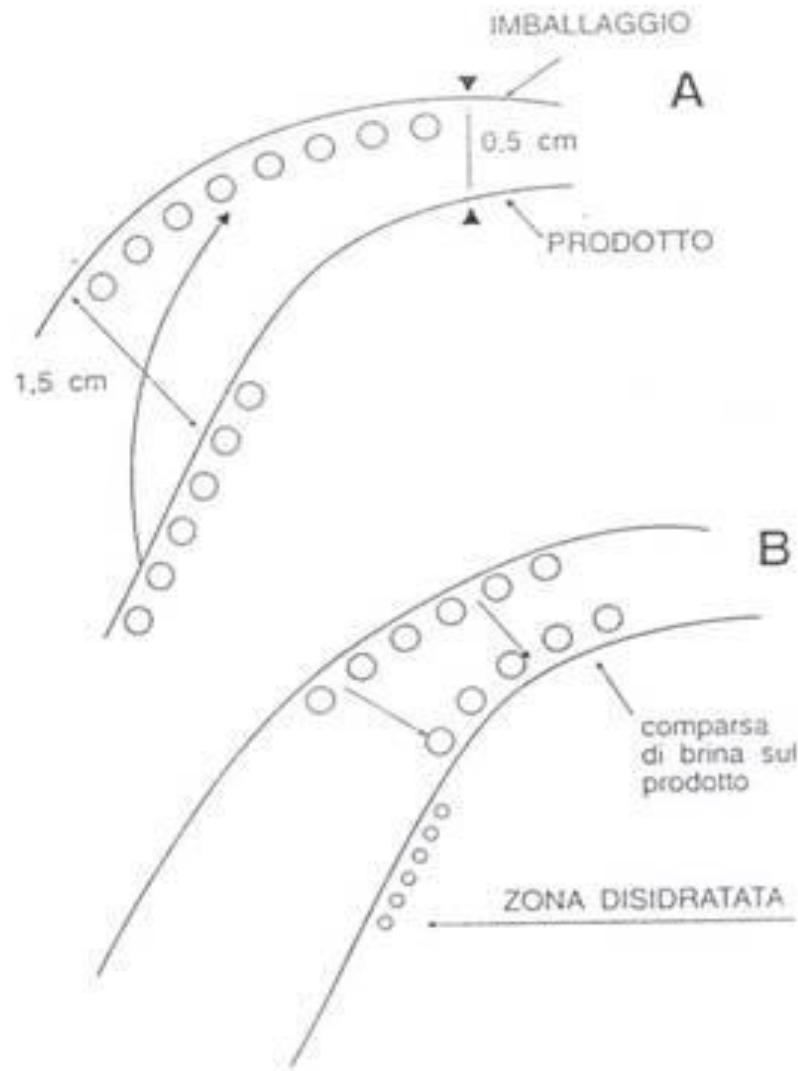
migrazione di umidità dalla parte centrale alla superficie del prodotto, sublimazione e condensazione sulla superficie del prodotto o dell'involucro.

La migrazione di umidità può essere minimizzata riducendo le fluttuazioni di temperatura e i gradienti di temperatura all'interno della confezione.



CONSERVAZIONE ALLO STATO CONGELATO

MIGRAZIONE DI UMIDITA'



*migrazione di umidità
dovuta a fluttuazioni di
temperatura*

CONSERVAZIONE ALLO STATO CONGELATO

FENOMENI DI RICRISTALLIZZAZIONE

Cambiamenti nel numero, nella dimensione, nella forma, nell'orientamento dei cristalli che avvengono dopo la fase di solidificazione finale.



I fenomeni di ricristallizzazione riducono i vantaggi del congelamento veloce, inducendo cambiamenti chimico-fisici che alterano la qualità del prodotto.

La ricristallizzazione é un fenomeno osservato in molte sostanze (tessuti animali e vegetali congelati, ghiaccio puro, il gelato).

La velocità di ricristallizzazione dipende dalla temperatura di conservazione ($< a T$ minore) e dalla natura del campione ($< a \%$ solidi maggiore).



CONSERVAZIONE ALLO STATO CONGELATO

FENOMENI DI RICRISTALLIZZAZIONE

Ricristallizzazione migratoria: tendenza dei cristalli di grosse dimensioni a crescere a spese dei cristalli più piccoli.

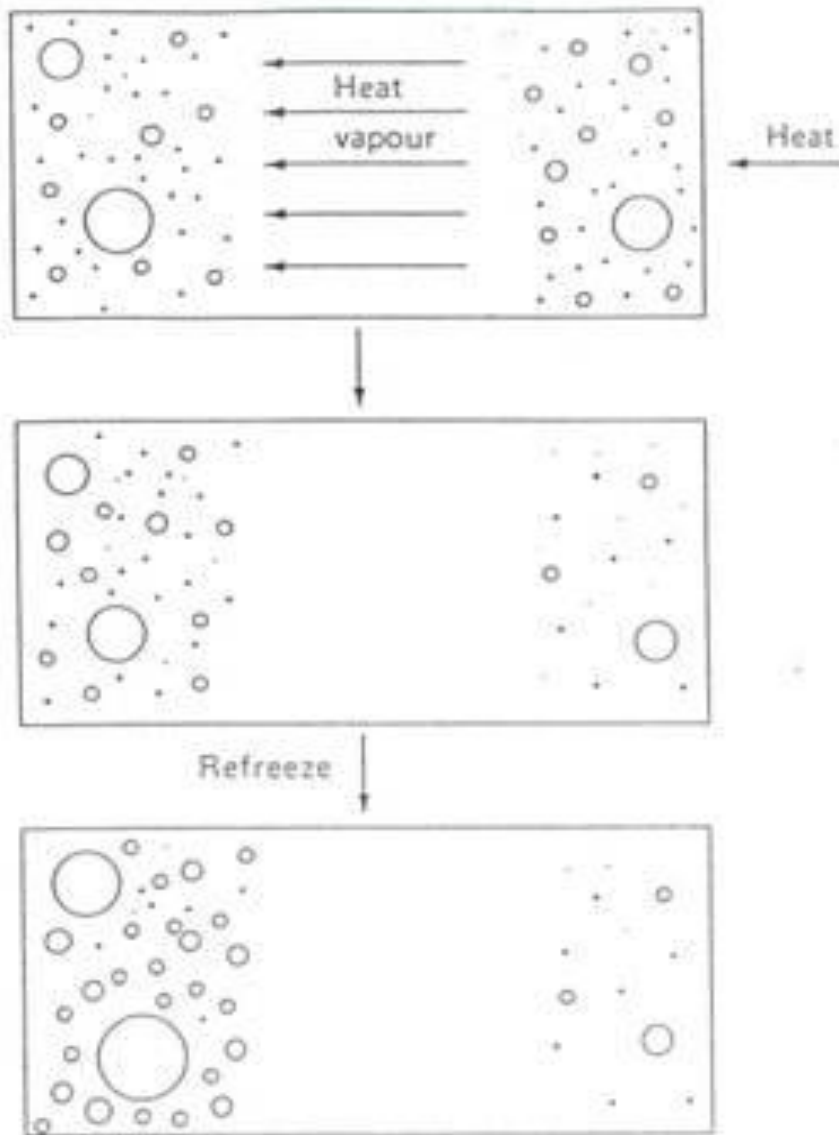
- Aumento della dimensione media dei cristalli;
- diminuzione del loro numero;
- diminuzione dell'energia di superficie dell'intera fase cristallina.



La forma all'equilibrio è rappresentata da un singolo cristallo.

A T e P costanti la ricristallizzazione migratoria é il risultato della differenza dell'energia di superficie dei cristalli piccoli e grandi (i cristalli piccoli, a causa del loro piccolo raggio di curvatura, non possono legare alla loro superficie le molecole d'acqua così strettamente come i cristalli di maggiore dimensione; essi presentano un punto di fusione superiore rispetto ai cristalli più grossi).





Ricristallizzazione
migratoria

meccanismo:
fusione-diffusione-
ricongelamento



TAKE HOME MESSAGES

E' possibile surgelare qualunque prodotto con ottimi risultati qualitativi
La shelf life è piuttosto elevata e dipende dalla natura del prodotto
Come per ogni prodotto alimentare, nel tempo la qualità si riduce

I prodotti surgelati presentano una qualità tanto più elevata quanto più sono congelati rapidamente

La qualità si mantiene al meglio quanto più è rispettata la catena del freddo



Grazie per l'attenzione

Ernestina Casiraghi

