

I tessuti alimentari sono sistemi multi-componente caratterizzati da spazi intra ed extra cellulari.

La cristallizzazione del ghiaccio può causare notevoli modificazioni microstrutturali nei tessuti alimentari, influenzate dalla localizzazione dei cristalli di ghiaccio.

La localizzazione dei cristalli nei tessuti è determinata dalla velocità di congelamento, dalla temperatura finale raggiunta e dalla natura stessa del prodotto.

Un **congelamento lento** di tessuti vegetali o di sospensioni cellulari generalmente provoca la formazione di cristalli di ghiaccio in posizione **extracellulare**.

Ernestina Casiraghi

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
Università degli Studi di Milano*



Il congelamento lento determina, unitamente alla formazione di cristalli di elevate dimensioni, lo spostamento di acqua dalle posizioni originarie e la compressione delle cellule allo stato congelato con parziale disidratazione.

L'osmolalità della matrice che circonda le cellule continua ad aumentare per effetto della crio-concentrazione, richiamando quindi acqua dalla cellula.

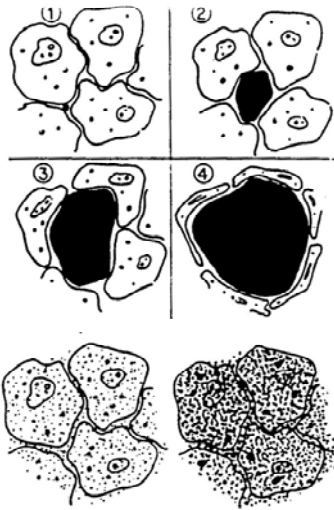


Perdita di turgidità dei tessuti ed loro rammollimento con perdita di liquidi tissutali durante la fase di scongelamento del prodotto. In queste condizioni, in cui il trasferimento osmotico di acqua è elevato, le pareti cellulari possono lacerarsi e deformarsi, mentre le membrane possono rompersi.

Ernestina Casiraghi

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
Università degli Studi di Milano*





Formazione di cristalli di ghiaccio nei tessuti.  
 Sopra: raffreddamento lento.  
 Sotto: raffreddamento rapido

Ernestina Casiraghi

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
 Università degli Studi di Milano*



**Congelamento extracellulare:** se durante un congelamento lento, i cristalli di ghiaccio si formano nelle regioni extracellulari, la concentrazione dei soluti nella fase non congelata aumenta progressivamente; questo fatto determina una diminuzione della tensione di vapore. Poiché i cristalli di ghiaccio non possono penetrare nelle cellule, il fluido intracellulare (ancora completamente liquido) si trova in condizioni di sottoraffreddamento (ad una temperatura inferiore a quella del punto crioscopico) con una tensione di vapore superiore a quella del fluido extracellulare e dei cristalli di ghiaccio in esso presenti.

La differenza di tensione di vapore determina una diffusione dell'acqua dalle cellule nel liquido extracellulare, con conseguente disidratazione cellulare ed ingrossamento dei cristalli di ghiaccio extracellulari. Il congelamento lento determina quindi una contrazione e disidratazione delle cellule e la formazione di cristalli di grosse dimensioni nello spazio extracellulare: infatti le pareti e le membrane cellulari non sono efficaci barriere alla migrazione dell'acqua.

Ernestina Casiraghi

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
 Università degli Studi di Milano*

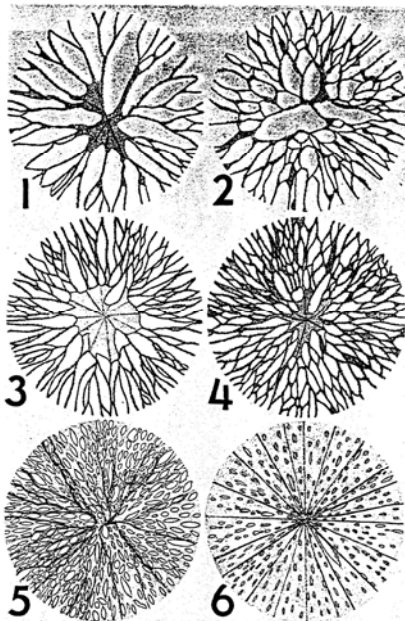


Una **velocità di congelamento elevata** promuove una cristallizzazione uniforme dell'intero tessuto (sia nella matrice intra- che extra-cellulare), determinando la formazione di **numerosi cristalli di piccole dimensioni**, uno spostamento minimo di acqua dalla sua localizzazione originaria e un aspetto del prodotto congelato simile a quello del prodotto fresco. Si ottiene così un prodotto di qualità superiore.

Tutti i tipi di tessuti e le sospensioni cellulari, senza alcuna eccezione, mostrano una distribuzione uniforme dei cristalli di ghiaccio (sia intracellulari che extracellulari) quando vengono congelati rapidamente a basse temperature.

Ernestina Casiraghi

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
Università degli Studi di Milano*



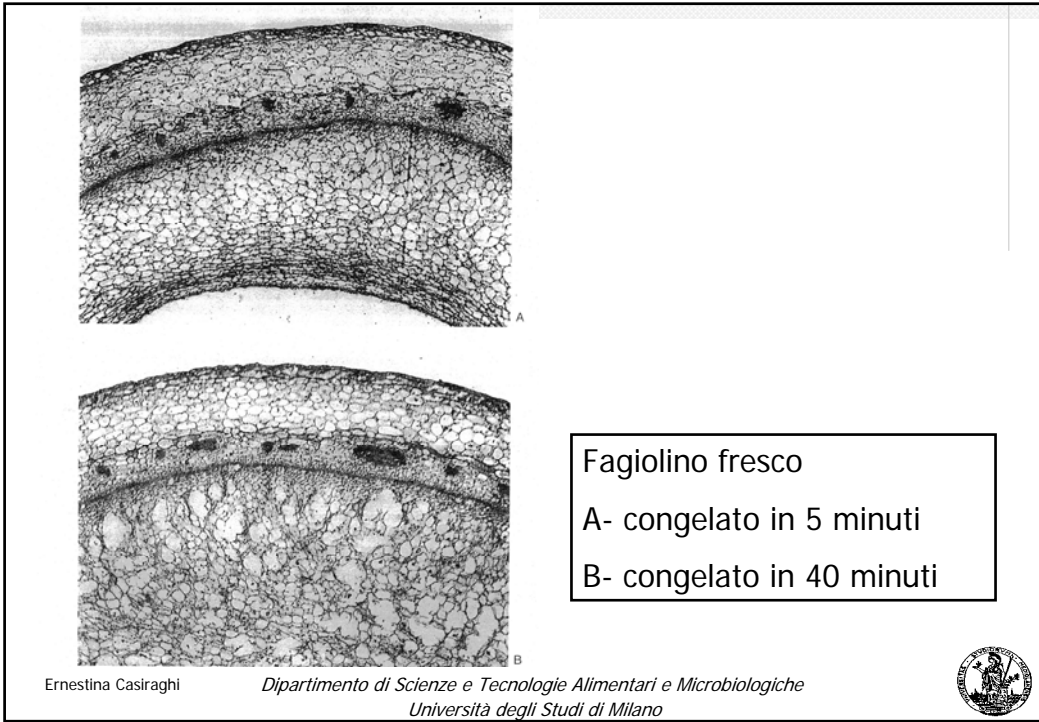
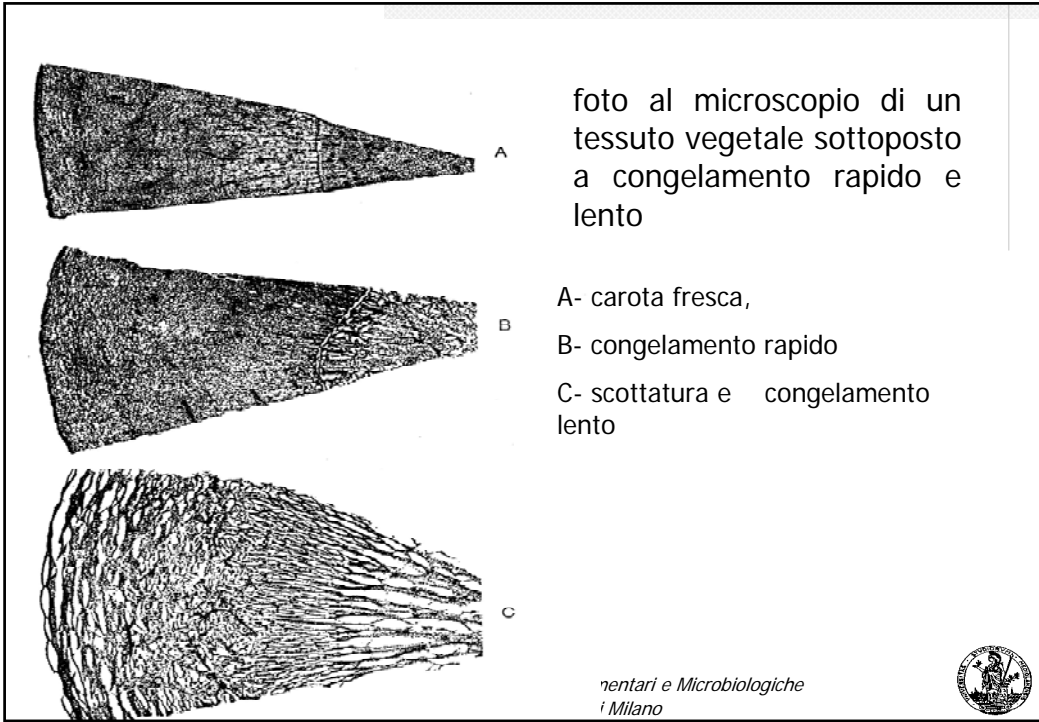
dimensione e disposizione dei cristalli di ghiaccio in un prodotto congelato con diversi sistemi e quindi a diverse velocità

- 1- aria ventilata a  $-2^{\circ}\text{C}$
- 2- aria ventilata a  $-18^{\circ}\text{C}$
- 3- piastre a  $-18^{\circ}\text{C}$
- 4- confezionato, piastre  $-40^{\circ}\text{C}$
- 5- immersione in sciroppo zuccherino  $-18^{\circ}\text{C}$
- 6- contatto diretto con  $\text{CO}_2$  solida

Ernestina Casiraghi

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
Università degli Studi di Milano*





La cristallizzazione fine ed omogenea si ottiene in tessuti molto poco permeabili, poiché l'acqua all'interno delle cellule può raggiungere livelli critici di sottoraffreddamento, che inducono la formazione di ghiaccio intracellulare. Tuttavia, se l'attitudine a permeare è elevata, la cellula può disidratarsi indipendentemente dalla velocità di congelamento.

Nelle cellule vegetali la **cristallizzazione tendenzialmente inizia nelle zone extracellulari** (fluidi con inferiore concentrazione osmotica) indipendentemente dalla velocità di congelamento realizzata.

Ernestina Casiraghi

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
Università degli Studi di Milano*



## TESSUTI ANIMALI

Nelle cellule animali la membrana è meno efficace contro la propagazione dei cristalli e quindi la formazione di ghiaccio intracellulare è prevalente.

In generale, la struttura della carne è meno influenzata dal congelamento rispetto alle strutture vegetali, grazie anche alla natura flessibile delle fibre in confronto alla natura semirigida delle cellule vegetali.


Ernestina Casiraghi

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
Università degli Studi di Milano*



**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 sempre maggiore.

Ernestina Casiraghi *Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
Università degli Studi di Milano*



### **FENOMENI ASSOCIATI ALLA FORMAZIONE DEI CRISTALLI DI GHIACCIO**

- Modificazione del volume
- Cambiamento delle proprietà termiche

<b>PRODOTTO</b>	<b>AUMENTO VOLUME (%)</b>
Succo di mela	8.3
Soluzione di saccarosio (20%)	8.2
Carne di bue	8.0
Fragole intere	3.0
Fragole macinate	8.2
Lamponi interi	4.0
Lamponi macinati	6.3

Ernestina Casiraghi

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
Università degli Studi di Milano*



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).

Nonostante ciò alcuni prodotti subiscono **fratture superficiali da congelamento (freeze-cracking)** se sottoposti a temperature molto basse o a velocità di raffreddamento elevate.

Durante le fasi iniziali del congelamento si forma uno strato congelato che impedisce, come se fosse uno scudo rigido, la successiva espansione di volume dovuta al passaggio di fase dell'acqua nella porzione interna del prodotto.

Ernestina Casiraghi

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
Università degli Studi di Milano*



## Reazioni chimiche ed enzimatiche

Durante il congelamento di un prodotto i costituenti (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).

Alla temperatura abituale di conservazione degli alimenti surgelati (-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 titolabile**, la **forza ionica**, il **punto di congelamento** (e le altre proprietà relative), la **tensione interfacciale e superficiale**, il **potenziale ossido-riduttivo** e la **viscosità**.

Ernestina Casiraghi

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
Università degli Studi di Milano*



## Reazioni chimiche ed enzimatiche

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

Le più comuni modificazioni chimiche che hanno luogo durante il congelamento e la conservazione allo stato congelato sono:

- l'ossidazione dei lipidi,
- l'imbrunimento enzimatico,
- il deterioramento dell'aroma,
- la denaturazione delle proteine;
- la degradazione di pigmenti e vitamine.



## Ossidazione dei lipidi

L'ossidazione dei lipidi è un processo complesso, che può aver origine da reazioni enzimatiche e non enzimatiche. Uno degli enzimi principali coinvolti in questa reazione è la lipossigenasi, presente nella maggior parte delle piante e degli animali. Se questi enzimi non vengono inattivati mediante trattamento termico (*blanching*), possono provocare la formazione di *off-flavours* e la perdita di pigmenti colorati.

La rancidità si sviluppa sia nei prodotti animali che in quelli vegetali. Tuttavia nei prodotti carnei congelati si identifica maggiormente, poiché sui vegetali, prima del congelamento, viene normalmente effettuato un trattamento di *blanching*.



### ***Ossidazione dei lipidi***

I metalli di transizione ossidoriducibili (ferro) sono tra i maggiori catalizzanti dell'ossidazione lipidica nei sistemi biologici.

L'ossidazione lipidica nei prodotti congelati provoca un decadimento della qualità in termini di *flavour*, aspetto, valore nutrizionale e funzionalità proteica.

La decomposizione degli idroperossidi degli acidi grassi ad aldeidi e chetoni è responsabile delle caratteristiche note di rancidità.

La degradazione dei pigmenti ed il deterioramento del colore sono correlati all'ossidazione lipidica. Lo scolorimento dei pigmenti eme della carne rossa e dei carotenoidi dei salmonidi sono soggetti a degradazione ossidativa durante la conservazione.

Ernestina Casiraghi

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
Università degli Studi di Milano*



### ***Denaturazione proteica***

Il congelamento induce denaturazione proteica con conseguente modificazione delle proprietà funzionali.

Viene comunemente osservata in pesce, carne, pollame, prodotti d'uovo e impasti per prodotti da forno.

L'effetto più importante è la riduzione della capacità di trattenere acqua da parte del tessuto muscolare durante lo scongelamento. Tale riduzione si verifica durante il congelamento perché le associazioni acqua-proteina vengono sostituite da interazioni proteina-proteina o di altro tipo. Anche le reazioni ossidative sono coinvolte nel deterioramento delle proprietà funzionali delle proteine del muscolo congelato durante la conservazione.

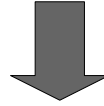
Ernestina Casiraghi

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
Università degli Studi di Milano*



## 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.

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

Si osservano zone superficiali opache e disidratate.

Il ghiaccio alla superficie del tessuto sublima.

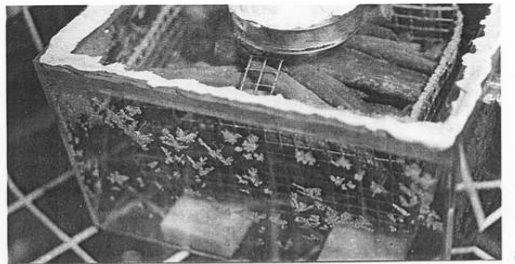
Si verifica quando la pressione di vapore del ghiaccio è superiore alla pressione di vapore dell'ambiente.

Ernestina Casiraghi

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
Università degli Studi di Milano*



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

formazione di brina sulla superficie interna della confezione (A) e sul prodotto (B) dovuta alla fluttuazione della temperatura.



Cicli di raffreddamento-riscaldamento portano una migrazione di umidità dalla parte centrale alla superficie del prodotto o all'involucro. La migrazione di umidità può essere minimizzata riducendo le fluttuazioni di temperatura e i gradienti di temperatura all'interno della confezione.

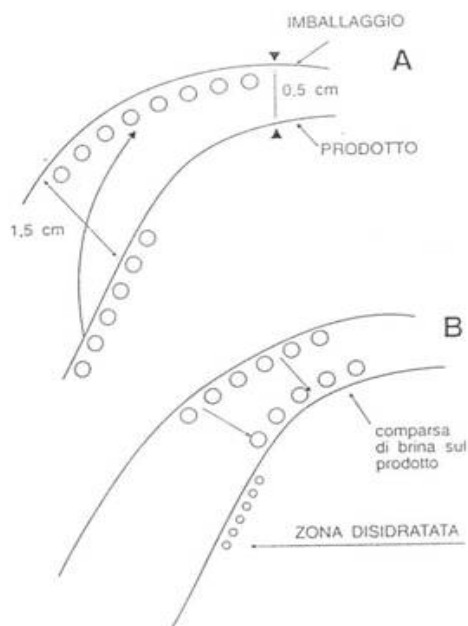
**meccanismo della  
sublimazione-  
diffusione-  
condensazione**

T ambiente si riduce, l'acqua all'interno del prodotto sublima e diffonde verso l'imballaggio dove condensa originando brina;

T ambiente aumenta, il ghiaccio sulla superficie interna dell'imballaggio tende a diffondersi verso la superficie del prodotto.

Ernestina Casiraghi

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
Università degli Studi di Milano



*migrazione di umidità  
dovuta a fluttuazioni di  
temperatura*



La migrazione di umidità provoca perdita di peso:

- durante la conservazione allo stato congelato,
- durante il congelamento.

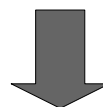
Durante la conservazione le perdite di peso sono ridotte se l'imballo è un film a bassa permeabilità al vapor d'acqua.

Nella carne è stata stimata una perdita di peso dell'1-2% durante il raffreddamento, dell'1% durante il congelamento e dello 0.5-1% per ogni mese di stoccaggio allo stato congelato.



### **FENOMENI DI RICRISTALLIZZAZIONE**

Sono i 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 è 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).



***La ricristallizzazione si verifica perché il sistema tende verso uno stato di equilibrio in cui l'energia libera è minimizzata ed il potenziale chimico è equalizzato tra tutte le fasi (strutture di dimensioni infinite e perfette).***

- Ricristallizzazione migratoria
- Ricristallizzazione di accrescimento
- Ricristallizzazione indotta dalla pressione
- Ricristallizzazione a parità di massa



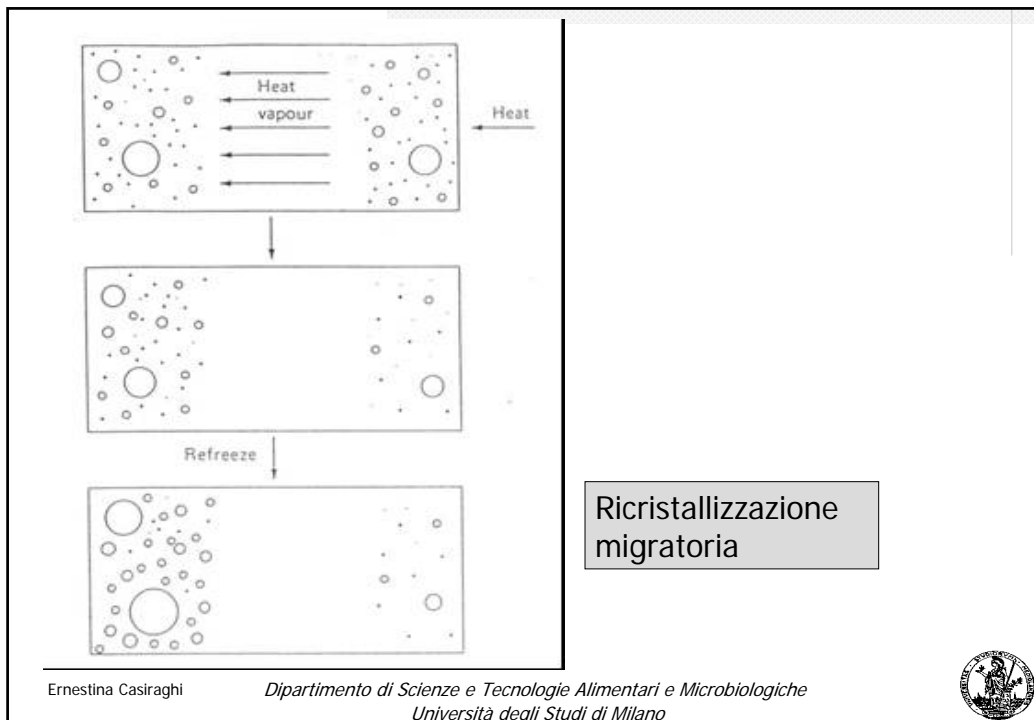
**Ricristallizzazione migratoria:** tendenza dei cristalli di grosse dimensioni a crescere a spese dei cristalli più piccoli.



- 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 è 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).**





Temperature fluttuanti e gradienti di pressione determinano l'intensificarsi della ricristallizzazione migratoria; a T e P costanti il fenomeno ha luogo solo in presenza di cristalli di diametro  $< 2 \mu\text{m}$ .

**meccanismo della fusione-diffusione-ricongelamento**

In un prodotto congelato sottoposto ad un innalzamento della temperatura, si verificherà in superficie lo scioglimento di cristalli di ghiaccio di piccole dimensioni, l'acqua tenderà a migrare (per un aumento della tensione di vapore) verso la zona più fredda (minor tensione di vapore) con parziale disidratazione delle zone di prodotto più vicine alla sorgente di calore. Quando la temperatura diminuisce si ha il fenomeno inverso; le molecole d'acqua non provocano la formazione di nuovi nuclei di cristallizzazione ma tendono ad aggregarsi a cristalli già esistenti.

Ernestina Casiraghi      Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
Università degli Studi di Milano



## LO SCONGELAMENTO

A parità di gradiente di temperatura applicato lo scongelamento è più lento del congelamento.

Frequentemente i gradienti applicati sono inferiori.

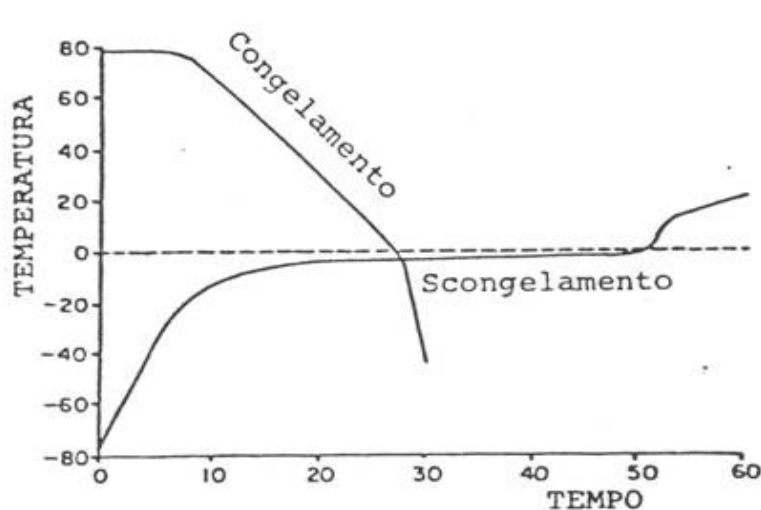
Gli alimenti sono soggetti a modificazioni di natura chimica, fisica e microbiologica (queste ultime sono trascurabili se lo scongelamento è effettuato in maniera appropriata).

Ernestina Casiraghi

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
Università degli Studi di Milano*



Curve di congelamento e scongelamento: temperatura al centro geometrico del campione in funzione del tempo



Ernestina Casiraghi

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche  
Università degli Studi di Milano*



lo **scongelamento** richiede:

(1) l'apporto di calore latente di fusione attraverso uno strato di acqua non diffusibile (i prodotti sono frequentemente tessuti o materiali viscosi) che aumenta di spessore nel tempo;

(2) calore sensibile per elevare la temperatura del prodotto.

Poiché l'acqua presenta un'elevata resistenza termica (bassa conduttività termica paragonata al ghiaccio), lo scongelamento avviene più lentamente del congelamento.

Lo scongelamento è in genere più lento del congelamento quando l'energia è sostanzialmente trasmessa per conduzione.



Le velocità di congelamento e scongelamento differiscono meno, a parità delle altre condizioni, se il campione contiene una quantità di acqua moderatamente bassa, come ad esempio nella carne, o un'elevata quantità di aria, come nei frutti o nei vegetali.

Le caratteristiche qualitative degli alimenti si danneggiano a velocità significativa durante lo scongelamento, ma il tempo impiegato è breve se paragonato ad un normale periodo di conservazione allo stato congelato; di conseguenza sulla qualità finale del prodotto incide in genere maggiormente il periodo di stoccaggio allo stato congelato.

Molti prodotti sono scongelati, a livello domestico, immergendo direttamente il prodotto in acqua bollente o in olio caldo o ponendo il prodotto in padella ancora congelato. La pratica suggerita dal produttore è in genere quella che meglio salvaguarda la qualità, inoltre evita possibili proliferazioni microbiche.

Se lo scongelamento viene realizzato mediante microonde risulta più veloce del congelamento



## scongelamento mediante microonde

Se l'alimento presenta struttura omogenea, il riscaldamento con onde radio (microonde) è più rapido e più uniforme del riscaldamento per conduzione. Molto spesso però gli alimenti congelati non sono molto omogenei: presentano ad esempio una distribuzione non uniforme dei lipidi. Questi ultimi differiscono notevolmente nella loro capacità di assorbire energia da onde radio determinando aree localizzate a differente temperatura.

Le variabili che è possibile controllare per rendere uniforme lo scongelamento sono: dimensione, forma e orientamento del prodotto, modalità di presentazione del prodotto al campo di onde radio, frequenza, potenza o pulsazione della fonte di energia; forma e localizzazione degli elettrodi.

