



ESTRATTO

42

ISSN 0391-4887

3

luglio-settembre 1996
anno 25
pubblicazione trimestrale

Sped. in abb. post.
Comma 34 - Art. 2
Legge 549/95 - Roma

LA RIVISTA DI
SCIENZA
DELL'
ALIMENTAZIONE

**ORGANO UFFICIALE DELLA
SOCIETÀ ITALIANA DI
SCIENZA DELL'ALIMENTAZIONE
(S.I.S.A.)**



**Variazione di parametri
reologici durante la
conservazione di pesche in
imballaggi con
microatmosfera regolata**

M. Di Matteo, G. Donsi, G. Ferrari, G. Grasso

Variazione di parametri reologici durante la conservazione di pesche in imballaggi con microatmosfera regolata (°)

DI MATTEO M. (*), DONSI G. (*), FERRARI G. (*), GRASSO G. (**)

(* Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare, Università di Salerno)

(**) Facoltà di Agraria, Università di Potenza (professore a contratto)

Il lavoro ha quantificato, attraverso misure meccaniche di compressione, il positivo effetto delle zeoliti sul mantenimento delle caratteristiche di consistenza degli ortofrutti conservati in imballaggi semipermeabili. Dalle curve di carico ottenute sui campioni di pesche nell'arco di 20 giorni di conservazione, sono stati elaborati parametri reologici quali il modulo elastico, il carico massimo, il lavoro al carico massimo ed un parametro-indice della turgidità. I valori ottenuti hanno in particolare evidenziato il mantenimento di caratteristiche meccaniche prossime a quelle del prodotto fresco nell'arco di tempo dei primi 12 giorni di conservazione. In ogni caso i risultati sono stati nettamente migliori di quelli ottenuti per i prodotti conservati sia nei tradizionali imballaggi semipermeabili senza zeoliti che in quelli semiperforati.

Changes of rheological parameters in the storing of peaches packaged under regulated microatmosphere.

This paper quantifies, through mechanical compression measurements, the positive influence of zeolites on the maintenance of the original firmness characteristics of fruits packaged under semipermeable packaging films. From the stress-strain curves of the peaches sampled at 6, 12 and 20 days of storage, were elaborated rheological parameters such as elastic modulus, maximum stress, work at maximum stress and a parameter-index of the plumbness. In particular the values so obtained showed, in the early 12 days interval, the maintenance of mechanical characteristics which were near to the ones of the fresh products. These results were clearly better than those showed by the same products stored as in the conventional semipermeable packages with no zeolites as in the semiperforated ones.

Introduzione

Crescente è l'interesse per gli imballaggi attivi capaci di modificare volutamente le caratteristiche funzionali dei prodotti in essi conservati. I vegetali continuano anche dopo la raccolta a respirare e maturare (1, 2), consumando quindi ossigeno e producendo anidride carbonica, acqua ed altri metaboliti tra i quali il più importante è l'etilene. Il controllo dell'atmosfera che racchiude il prodotto dopo la raccolta diventa pertanto uno strumento importante per rallentare i processi

fisiologici di trasformazione e ritardarne la senescenza.

Questo lavoro ha inteso verificare la possibilità di riscontrare effetti positivi sull'allungamento della vita di scaffale degli ortofrutti. In esso sono stati investigati, mediante misure reologiche di compressione, gli effetti della conservazione di pesche confezionate in imballaggi di film polimerici di diverse caratteristiche di permeabilità ed in presenza di un materiale adsorbente a base di zeoliti quale scambiatore attivo dei componenti gassosi nella microatmosfera delle confezioni

(°) Lavoro presentato al 3° Convegno nazionale di reologia applicata, S. Donato Milanese 13-15 settembre 1995.

(atmosfera regolata). Tali misure hanno consentito di valutare direttamente la variazione nel tempo della consistenza dei frutti imballati nelle confezioni. In particolare si è inteso valutare l'effetto degli imballaggi attivi ottenuti utilizzando il materiale zeolitico quale potenziale regolatore dello stato di:

1) umidità nella confezione, e quindi di turgidità dei prodotti, rappresentativo della loro condizione di apparente freschezza;

2) senescenza catabolica degli ortofrutti, indirettamente regolato dalla presenza di metaboliti gassosi quali anidride carbonica ed ossigeno (respirazione vegetale tissulare) ed etilene (starter di maturazione), anch'essi potenzialmente adsorbibili dalle zeoliti.

La senescenza degli ortofrutti è dovuta tuttavia anche ad un terzo meccanismo, non regolato da componenti gassosi. Col progresso della conservazione, a latere di una perdita di turgidità per la diminuzione del contenuto d'acqua cellulare e microcapillare trattenuta nel frutto, e capace in tale condizione di contrastare più o meno elasticamente una deformazione compressiva, interviene infatti la graduale depolimerizzazione delle pectine con funzione strutturale, fenomeno responsabile della tipica risposta plastico-viscosa della flaccidità.

Il lavoro ha comportato particolare attenzione anche sul significato delle prove meccaniche eseguite, correlandone i risultati alla struttura dei materiali investigati e ai loro supposti meccanismi di deformazione. Si è così cercato di descrivere la proprietà funzionale della turgidità in termini di una opportuna elaborazione dei parametri meccanici ricavabili dalle curve di carico sperimentali, in un'ottica di sviluppo di relazioni struttura/proprietà/funzioni nel caso specifico finalizzate alla correlazione dei meccanismi di deformazione, alle proprietà fisiche meccaniche e alle proprietà funzionali reologiche.

Allestimento e pianificazione della sperimentazione

I frutti di pesca, interi, sono stati confezionati in due serie di imballaggi costituiti da vassoi contenenti 4 frutti ciascuno, protetti da

film plastici del tipo semipermeabile Cryovac MR o semiforato Cryovac SMY, con caratteristiche di permeazione al vapor d'acqua e ai gas atmosferici nel primo caso controllata e nel secondo macroscopicamente consentita e quindi praticamente libera. Una terza serie è stata preparata ancora con film Cryovac MR, ma in presenza di materiale zeolitico come regolatore della composizione gassosa nella microatmosfera della confezione, aggiunto in ragione dello 0,5% in peso sui frutti. Le confezioni di ciascuna delle tre serie sono state trasferite in camera frigorifera a 7°C e progressivamente aperte a distanze regolari di tempo nell'arco complessivo di 20 gg. (dopo 6, 12 e 20 gg. dal confezionamento). I frutti di ognuna, sezionati in provini cilindrici di 1 cm di spessore e 3 di diametro, sono stati quindi sottoposti a misure reologiche di compressione.

Le tre serie, di $3 \times 4 = 12$ campioni di frutti ciascuna, sono state allestite in doppio, per un totale di $2 \times 3 \times 12 = 72$ campioni testati. Comprendendo anche 8 campioni iniziali di frutti freschi (tempo "zero") si arriva ad 80 campioni complessivamente esaminati.

Parametri reologici monitorati e derivati

I provini sezionati dai frutti sono stati sottoposti a prove di compressione monoassiale fra i piatti di una macchina dinamometrica universale INSTRON 4301, secondo le indicazioni generali riportate in letteratura (3). In particolare ad una velocità di schiacciamento controllata e costante di 5 mm/min, valore medio fra quelli citati (4, 5). Per la loro parziale natura di gel di pectine (6), e quindi di rete di catene macromolecolari randomizzate, più o meno ripiegate, lunghe e flessibili, svolgibili sotto sforzo ma nei tempi necessari per poter scorrere reciprocamente, tali provini sono deformabili anche in modo anelastico. Cioè mostrano deformazioni ritardate rispetto all'applicazione (schiacciamento) e alla rimozione (recupero) del carico compressivo.

Per tale natura viscoelastica, la velocità di compressione è un parametro critico per l'esistenza, sotto tensione, di una caratteristica velocità di rottura e riformazione dei lega-

o semipermeabile Cryovac
 Cryovac SMY, con caratteri-
 one al vapor d'acqua e ai
 l primo caso controllata e
 oscopicamente consentita e
 e libera. Una terza serie è
 ora con film Cryovac MR,
 materiale zeolitico come
 omposizione gassosa nella
 la confezione, aggiunto in
 in peso sui frutti. Le confe-
 elle tre serie sono state tra-
 giorifera a 7°C e progressi-
 distanze regolari di tempo
 vo di 20 gg. (dopo 6, 12 e
 onamento). I frutti di ognu-
 ovini cilindrici di 1 cm di
 metro, sono stati quindi sot-
 tologiche di compressione.

x 4 = 12 campioni di frutti
 te allestite in doppio, per
 x 12 = 72 campioni testati.
 che 8 campioni iniziali di
 po "zero") si arriva ad 80
 sivamente esaminati.

Parametri monitorati e derivati

ti dai frutti sono stati sot-
 tocompressione monoassiale
 macchina dinamometrica
 N 4301, secondo le indica-
 rtate in letteratura (3). In
 velocità di schiacciamento
 nte di 5 mm/min, valore
 ati (4, 5). Per la loro par-
 di pectine (6), e quindi di
 romolecolari randomizza-
 iegate, lunghe e flessibili,
 zo ma nei tempi necessari
 reciprocamente, tali provi-
 i anche in modo anelasti-
 o deformazioni ritardate
 zione (schiacciamento) e
 cupero) del carico com-

iscoelastica, la velocità di
 n parametro critico per
 nsione, di una caratteristi-
 ra e riformazione dei lega-

mi labili interni al materiale, secondo un
 meccanismo di scorrimento attivato.
 Quest'ultimo comporta così sia il rilassamen-
 to dello sforzo, sotto deformazione costante
 sia il fatto che, sotto carico crescente, aumen-
 tando la velocità di applicazione del carico
 diminuisce il numero dei legami che hanno
 ceduto, cioè hanno avuto tempo sufficiente a
 rompersi e riformarsi, e quindi aumenta il
 valore del modulo di rigidità riscontrato nel
 materiale così come il carico massimo da
 esso sostenibile. La pendenza, la forma e
 l'estensione della corrispondente curva di
 carico hanno carattere contingente legato alle
 particolari condizioni della prova, e di conse-
 guenza i relativi parametri meccanici su di
 essa valutabili non hanno valore di costanti
 del materiale.

Si è ritenuto più corretto riportare i dati
 dinamometrici strumentali in termini di carico
 e non di sforzo in quanto quest'ultimo avreb-
 be rappresentato il carico applicato/area
 della sezione iniziale e quindi, data la pro-
 gressiva deformazione dimensionale del pro-
 vino nel corso della prova, sarebbe stato uno
 sforzo apparente o nominale. Le prove sono
 state eseguite fino ad una deformazione
 dell'80%, al fine di poter rilevare graficamen-
 te, dalle curve di carico, il punto limite
 dell'elasticità non-lineare e l'andamento com-
 plesso della fratturazione dei provini fino alla
 loro rottura. I parametri monitorati nelle
 prove sono stati:

F : forza applicata (carico), unità kN

ϵ : percentuale di deformazione (= schiacciamento relativo percentuale $\Delta b/b_0 \times 100$), unità % di deformazione.

Le curve carico-deformazione ottenute (fig. 1) mostrano un primo tratto di elasticità lineare con proporzionalità fra F ed ϵ che si prolunga fino al limite di elasticità lineare E , un secondo tratto EM di elasticità non-lineare a deformazione residua permanente ϵ_p ed elastica recuperata ϵ_e , un punto di carico massimo sostenibile M ben definito corrispondente al valore di pendenza nullo ($dF/d\epsilon=0$) e che dà inizio al tratto MF di fratturazione, corrispondente al collassamento

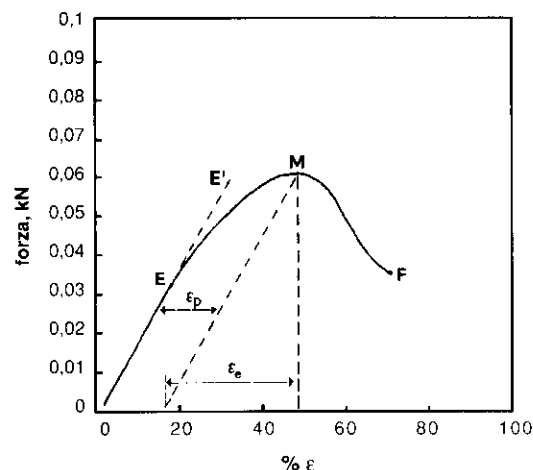


Fig. 1 - Tipica curva carico-deformazione. E = punto limite di elasticità lineare. E' = estrappolazione della retta di elasticità lineare. M = punto di carico massimo. F = punto di frattura. ϵ_p = deformazione permanente residua ottenuta da M . ϵ_e = deformazione elastica.

della struttura del frutto e alla sua frattura macroscopica o rottura fisica F . Da tali curve sono calcolabili i seguenti parametri reologici convenzionali:

E' : modulo elastico a compressione improprio ($=F/\epsilon$), unità kN / 1 % di deformazione

F_{max} : forza massima applicata (carico massimo), unità kN

W : lavoro improprio al carico massimo ($=\int Fd\epsilon$ con limiti di integrazione fra $F=0$ ed $F=F_{max}$), unità kN x 1 % di deformazione

Il parametro E' è stato calcolato dalla pendenza della curva nel suo tratto lineare. Il parametro F_{max} è il carico corrispondente al massimo geometrico M della curva ($F_M = F_{max}$). Il parametro W è stato calcolato dall'area sottesa alla curva, compresa fra il punto iniziale ($F=0$) ed il valore $F=F_{max}$. Un quarto parametro-indice con le stesse dimensioni di E' è stato calcolato dal rapporto fra l'incremento ΔF_{EM} di carico sopportato dal materiale fra i limiti del tratto EM di elasticità non-lineare e la sua corrispondente deformazione percentuale $\Delta\epsilon_{EM}$, somma del contributo plastico permanente ϵ_p ed elastico istanta-

neo ϵ_{cEM} relativo allo specifico tratto considerato:

$$E'' = (F_M - F_E) / (\epsilon_M - \epsilon_E) = (F_M - F_E) / (\epsilon_p + \epsilon_{cEM}),$$

unità kN / 1 % di deformazione.

E'' è uno pseudo-modulo in quanto impropriamente calcolato su una curva di carico (forza F) e non di sforzo (rapporto forza F /sezione trasversale) e quindi non riferito all'unità di superficie cui la forza è applicata. Anche W' è uno pseudo-lavoro, in quanto anch'esso impropriamente calcolato su una curva di carico non espressa in ragione della contrazione Δh effettiva bensì percentuale, e quindi dimensionalmente uguale ad una forza moltiplicata per una deformazione relativa e non per una unità di lunghezza. Tuttavia l'impiego di tali pseudo-parametri si ritiene convenzionalmente giustificato dal fatto che:

1) la natura viscoelastica dei campioni esaminati comporta grosse deformazioni percentuali dei provini accompagnate da un certo grado di ingobbamento e slittamento laterale al contatto col piatto di carico per cedimento degli strati superficiali del materiale, quindi rende impossibile l'individuazione di una loro sezione definita e costante e di conseguenza anche la realizzazione di un effetto di contrazione dimensionale equamente ripartito su tutta l'altezza del campione e come tale dotato di significato fisico dinamometrico;

2) il loro utilizzo è stato in termini comparativi, cioè espressamente finalizzato a riscontrare eventuali differenze di proprietà meccaniche all'interno di serie di provini analoghi dello stesso materiale ma con "storie" tecnologiche diverse.

Il parametro-indice E'' , in quanto relazionato alla deformabilità del materiale nell'intero campo EM delle sue deformazioni non-lineari, quindi oltre il suo comportamento elastico iniziale ma prima dell'inizio del suo collassamento, è più verosimilmente del modulo elastico relazionabile alla sua "turgidità", che è notoriamente apprezzabile sollecitando a compressione il provino proprio ai limiti del suo collassamento strutturale (squeezing out dell'acqua di imbibizione). La valutazione sensoriale della turgidità di un frutto, per compressione fra le dita, è in effetti una

prova quasi distruttiva, al limite della deformazione permanente macroscopica del provino ("ammaccatura"). Quindi è sembrato ragionevole che tale caratteristica fosse misurabile con parametri della curva di carico ottenuti proprio nel campo, in parte distruttivo, delle deformazioni permanenti ma anche parzialmente recuperabili. E'' , così come è stato calcolato, ha dunque il significato di uno pseudo-modulo apparente, cioè relativo al campo EM della curva di carico e calcolato facendo riferimento ai soli punti estremi.

Per quanto precedentemente affermato, essendo nel tratto EM le deformazioni osservate anche parzialmente anelastiche, il parametro E'' , così come la curvatura e l'estensione dello stesso tratto EM, è legato alla velocità di esecuzione della prova. Cionondimeno esso ha valore comparativo fra i provini testati nelle stesse condizioni.

Risultati e discussione

Le curve di carico mostrano concavità verso il basso. È il segno evidente che la resistenza meccanica dei provini viene progressivamente compromessa dallo scorrimento e dalla graduale e irreversibile fratturazione degli elementi strutturali interni al materiale, corrispondente alla rottura dei suoi legami labili che ne riducono ulteriormente la tenacità (7). Tale comportamento è opposto a quello riscontrato, per esempio, nei formaggi duri (8), dove la compressione comporta invece un compattamento degli elementi fratturati ed una struttura più densa e quindi incrudita.

Non è semplice stabilire delle relazioni fra i parametri meccanici considerati e i meccanismi di deformazione del materiale (9,10). Un frutto maturo, infatti, per il suo contenuto d'acqua, per la natura di gel macromolecolare della sua polpa e per la presenza di una intelaiatura cellulare più o meno estesa e con pareti più o meno rigide, è un corpo solido composito con comportamento reologico altrettanto composito.

Il modulo elastico E'' misura la "rigidità" elastica del materiale, cioè l'entità del suo cedimento a seguito del tensionamento dei suoi legami elastici, stabili e quindi reversibilmente

uttiva, al limite della defor-
ente macroscopica del pro-
tura"). Quindi è sembrato
ale caratteristica fosse misu-
etri della curva di carico
nel campo, in parte distrutti-
zioni permanenti ma anche
uperabili. E' , così come è
na dunque il significato di
ulo apparente, cioè relativo
a curva di carico e calcolato
to ai soli punti estremi.

ecedentemente affermato,
o EM le deformazioni osser-
lmente anelastiche, il para-
ne la curvatura e l'estensio-
atto EM, è legato alla velo-
e della prova. Cionondime-
e comparativo fra i provini
condizioni.

ssione

o mostrano concavità verso
o evidente che la resistenza
ovini viene progressivamen-
dallo scorrimento e dalla
ibile fratturazione degli ele-
interni al materiale, corri-
ttura dei suoi legami labili
lteriormente la tenacità (7).
ento è opposto a quello
sempio, nei formaggi duri
pressione comporta invece
o degli elementi fratturati ed
ensa e quindi incrudita.

stabilire delle relazioni fra i
ci considerati e i meccani-
ne del materiale (9,10). Un
atti, per il suo contenuto
ura di gel macromolecola-
e per la presenza di una
re più o meno estesa e con
o rigide, è un corpo solido
comportamento reologico
ito.

o E' misura la "rigidità" ela-
cioè l'entità del suo cedi-
el tensionamento dei suoi
bili e quindi reversibilmen-

te deformabili. Essendo il materiale struttura-
to anche a livello polimerico e supermoleco-
lare, il concetto di legame va per lo più pro-
priamente inteso come riferito alle varie scale
di strutturazione e quindi di deformazione,
comprendendo esso, per esempio, anche i
nodi di reticolazione del gel di polisaccaridi
costituito nel milieu succoso del frutto. La
deformazione del materiale avviene a grado
di connettività costante (=densità dei punti o
nodi di reticolazione) del network delle sue
unità reologiche potenzialmente suscettibili
di scorrimento e il meccanismo di deforma-
zione è quello elastico hookeiano tipico delle
piccole deformazione (elasticità istantanea).

Il carico massimo F_{max} ed il corrispondente
lavoro di deformazione W' misurano invece,
entrambi, la sua "tenacità", di natura sia elasti-
ca che plastico-viscosa, ovvero la sua "durezza".
Nel tratto EM di elasticità non-lineare tali
parametri sono collegati all'energia necessaria
non solo per il tensionamento (elasticità istan-
tanea ϵ_{eEM} lungo il prolungamento EE') ma
anche per la rottura (deformazione permanen-
te ϵ_p) di tutti i legami che impediscono il
collassamento strutturale del materiale, rispet-
tivamente dimostratisi stabili e labili nelle
condizioni della prova. La rottura dei legami di
questo secondo tipo, irreversibilmente spez-
zati nel corso della prova, ha così consentito
lo scorrimento plastico del materiale prima
della sua fratturazione microscopica interna.
La graduale rottura dei nodi di reticolazione
del network costituito nel materiale comporta
il suo progressivo e accelerato cedimento
strutturale e di conseguenza la progressiva
diminuzione del suo modulo secondo un
andamento approssimativamente parabolico
del tipo $E=E_0 [1-f(\epsilon)]$. Lo scarico immediato e
totale della tensione dal punto M comporta,
oltre al recupero elastico istantaneo ϵ_e , la
ritenzione della sua deformazione permanen-
te ϵ_p . Quest'ultima, data la natura viscoelastica
del materiale (solido elasto-viscoso), è tuttavia
parzialmente recuperabile nel tempo per rias-
sistamenti macromolecolari attivati e quindi
più o meno lenti (11), capaci di scaricare le
tensioni residue accumulate nella deforma-
zione (anelasticità, visualizzata macroscopicamen-
te come "elasticità ritardata").
Raggiunto il carico massimo, in MF il mecca-

nismo di deformazione diventa nettamente
plastico-viscoso. Ciò avviene per scorrimento
delle unità reologiche del network costituito
nel materiale, dovuto alla rapida rottura dei
nodi residui, ovvero per accumulo di energia
nelle superfici libere formatesi per la progres-
siva moltiplicazione delle microfrazture dei
suoi elementi strutturali cellulari e tissulari
più rigidi ovvero ancora per la propagazione
delle microfrazture già formate. Il progresso
della rottura dei nodi di reticolo e della
microfratturazione diventa così imponente
che la struttura del materiale non è più in
grado di reggere il carico e, pertanto, il suo
meccanismo di deformazione diventa com-
pletamente plastico fino alla formazione delle
superfici ultime di frattura.

Tutti i parametri considerati sono pertanto
ideali a misurare, pur con riferimento a cate-
gorie diverse di legami deformati e quindi
con "significati reologici" altrettanto diversi, il
progressivo stato di decadimento delle pro-
prietà di "solido" del materiale e quindi lo
stato di "rammollimento" del frutto. Ciò risul-
ta tanto più evidente quando si tenga presen-
te che, come anticipato nella parte introduttiva,
il rammollimento è la conseguenza di una
variazione delle proprietà sia elastiche che
plastico-viscose del materiale e quindi del
numero (= "densità") e intensità dei suoi
legami rispettivamente stabili e labili.

I valori dei parametri reologici derivati, dia-
grammati in funzione del tempo, mostrano
gli andamenti riportati nelle figg. 2-5. Sulla
base del piano di campionamento effettuato,
ogni punto sperimentale riportato in ciascun
grafico è un valore medio \bar{y} su 8 campioni.

Le curve mostrano la sostanziale equivalen-
za di tutti e quattro i parametri considerati nel
descrivere il progresso del rammollimento
dei frutti e, nello specifico, nel mostrare un
decadimento di proprietà meccaniche diffe-
renziato per i campioni diversamente confe-
zionati. Ciò conferma che i parametri consi-
derati, pur legati per loro stessa definizione
alle diverse proprietà elastiche e plastiche del
materiale, sono tutti in grado di misurare il
suo carattere e quindi comportamento "da
solido".

I dati concordano infatti nell'evidenziare
l'effetto positivo delle zeoliti sul manteni-

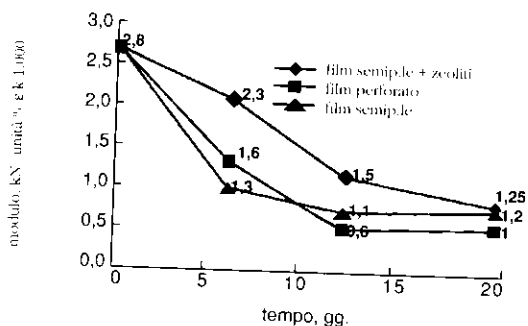


Fig. 2 - Andamento temporale del modulo elastico improprio (tombi = campioni in film semipermeabile con materiale zeolitico; triangoli = campioni in solo film semipermeabile; quadrati = campioni in film perforato). Valori espressi in k/unità % di deformazione e moltiplicati per 1.000.

mento delle caratteristiche di consistenza del prodotto fresco, osservato nell'arco della prima metà del tempo di sperimentazione complessivamente pianificato. Successivamente le caratteristiche dei prodotti conservati nelle tre modalità tendono a livellarsi, senza differenze statisticamente significative tranne che per il parametro-indice E'' . Quest'ultimo continua a mostrare infatti, per i campioni conservati in presenza di zeoliti, una netta differenziazione anche a fine sperimentazione. E'' , rispetto a E' , incorpora per sua definizione l'effetto di una componente plastica chiaramente significativa del rammolimento raggiunto dal prodotto e si presume, quindi, che esso si mantenga tanto più elevato per quei campioni in cui tale componente è tanto minore, come appunto per quelli

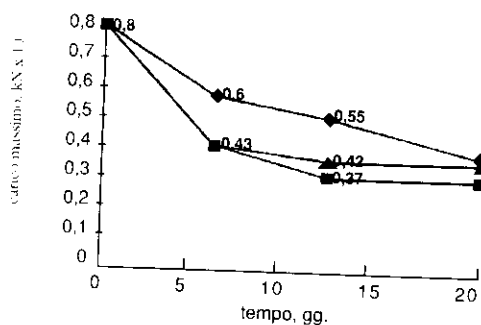


Fig. 3 - Andamento temporale del carico massimo. Valori moltiplicati per 10. Stessa legenda simboli di Fig. 2.

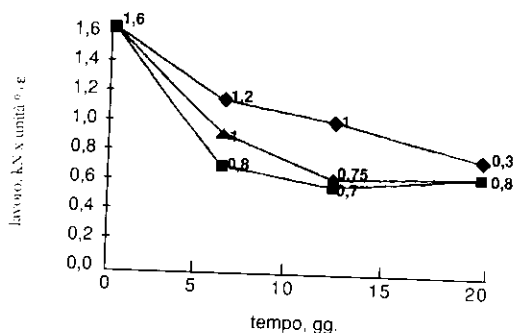


Fig. 4 - Andamento temporale del lavoro di frattura improprio. Valori espressi in kN x unità % di deformazione. Stessa legenda simboli di Fig. 2.

conservati in presenza delle zeoliti. Essendo inoltre E'' , sempre per sua definizione, più verosimilmente degli altri parametri rappresentativo della turgidità e quindi dell'effettivo stato funzionale di idratazione del prodotto, il suo andamento si presta ad evidenziare meglio l'effetto di conservazione del turgore.

I campioni conservati negli imballaggi senza zeoliti presentano curve con andamenti tra loro simili, anche se, come da aspettarsi, appare complessivamente un miglior effetto dei film semipermeabili rispetto a quelli perforati. Nelle condizioni di prova e di numerosità campionaria della sperimentazione eseguita tali campioni, pur graficamente differenziati, non risultano infatti fra loro significativamente distinguibili sulla base di un t test sulle medie al 95% di confidenza, data la relativa vicinanza dei valori medi \bar{y} risultanti per ogni dato tempo e la non trascurabile ampiezza $\pm ts$ delle loro deviazioni

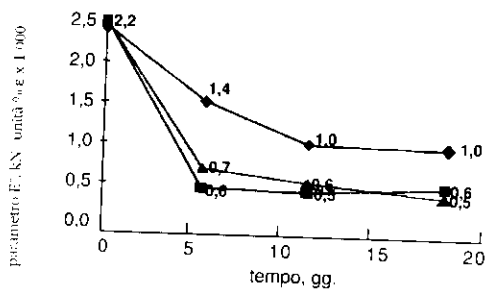


Fig. 5 - Andamento temporale del parametro indice E'' o rapporto incremento di carico non lineare/deformazione corrispondente. Valori espressi in kN/unità % di deformazione e moltiplicati per 1.000. Stessa legenda simboli di Fig. 2.

standard (differenze sperimentali). Sono invece li i campioni Il decadimento per quanto r to descrivibile gg. median ($E_0'' =$ valore mento, $t =$ ten

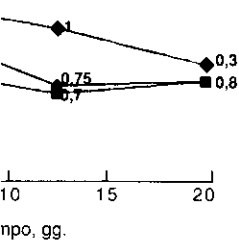
$$E'' = E_0'' e^{-kt} \\ \log(E''/E_0'') =$$

ottenendos zeoliti e per semipermeabi tive costanti dei corrisponde lineare r del tempi di dime

$$k = 0,065 \text{ gg}^{-1} \\ k = 0,120 \text{ gg}^{-1}$$

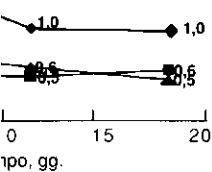
In particolare del campione c tata circa due v Il meccanismo ne, al moment ne, ancora ap ve. Le zeoliti, scambio, posse adsorbitori-des spirazione veg quindi come p di idratazione ballaggi.

Tuttavia le ze tori anche di o rispettivamente metabolismo p vegetale (reazio una seconda ip dell'attività me smo) e quindi d



...ale del lavoro di frattura
kN x unità % di deforma-
di Fig. 2.

delle zeoliti. Essendo
sua definizione, più
altri parametri rappre-
e quindi dell'effettivo
tizzazione del prodotto,
presta ad evidenziare
ervazione del turgore.
ati negli imballaggi
curve con andamen-
ne se, come da aspet-
sivamente un miglior
ermeabili rispetto a
condizioni di prova e
aria della sperimenta-
zioni, pur graficamen-
sultano infatti fra loro
inguibili sulla base di
al 95% di confidenza,
za dei valori medi \bar{y}
o tempo e la non trascu-
delle loro deviazioni



...e del parametro-indice E'' o
o non lineare /deformazio-
spresi in kN/unità % di
per 1.000. Stessa legenda

standard (dati non riportati; t =fattore moltiplicativo di Student, s =deviazione standard). Le differenze grafiche apparenti dei valori medi risultano infatti dello stesso ordine di grandezza delle stesse deviazioni $\pm ts$ dei punti sperimentali di ciascuna curva che sarebbero evidenziabili come barre di errori.

Sono invece significativamente differenziabili i campioni trattati con le zeoliti, a 6 e 12 gg.

Il decadimento delle proprietà meccaniche, per quanto riguarda il parametro E'' , è risultato descrivibile nell'intervallo di tempo 0-12 gg. mediante una cinetica del 1° ordine (E''_0 = valore iniziale, k = costante di decadimento, t = tempo:

$$E'' = E''_0 e^{-kt}$$

$$\log (E''/E''_0) = -kt/2.3$$

ottenendosi, per il campione trattato con le zeoliti e per quello conservato in solo film semipermeabile, i seguenti valori delle rispettive costanti di velocità di degradazione k , dei corrispondenti coefficienti di correlazione lineare r delle rette $\log E''-t$ e dei relativi tempi di dimezzamento $t_{1/2}$:

$$k = 0,065 \text{ gg}^{-1}, r = 0,99, t_{1/2} = 0,69/k = 10,6 \text{ gg.}$$

$$k = 0,120 \text{ gg}^{-1}, r = 0,90, t_{1/2} = 0,69/k = 5,7 \text{ gg.}$$

In particolare, la cinetica di decadimento del campione conservato senza zeoliti è risultata circa due volte maggiore.

Il meccanismo d'azione delle zeoliti rimane, al momento attuale della sperimentazione, ancora aperto alle varie ipotesi esplicative. Le zeoliti, mediante le loro proprietà di scambio, possono probabilmente agire come adsorbitori-desorbitori dell'umidità della traspirazione vegetale ("effetto polmone"), e quindi come potenziali regolatori del grado di idratazione dei frutti all'interno degli imballaggi.

Tuttavia le zeoliti sono potenziali scambiatori anche di ossigeno e di CO_2 , prodotti rispettivamente di ingresso e di uscita del metabolismo post-raccolta di respirazione vegetale (reazione $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$), per cui una seconda ipotesi è anche il rallentamento dell'attività metabolica vegetale (catabolismo) e quindi del processo stesso biochimico

di senescenza dei tessuti. Tale effetto potrebbe, in linea possibilistica, ascrivere ad un meccanismo potenziale attivo di adsorbimento di O_2 , e quindi di sua sottrazione netta all'equilibrio di respirazione.

Una terza ipotesi può infine riguardare la regolazione di adsorbimento dell'etilene, gas di cui sono note le proprietà ormoniche maturative, quindi a seguito di effetto potenziale attivo di adsorbimento di etilene.

Conclusioni

I parametri reologici monitorati - modulo elastico a compressione, carico massimo e corrispondente lavoro di deformazione, parametro-indice di turgidità - hanno concordantemente evidenziato, al di là di ogni verifica di ipotesi esplicative del fenomeno, l'azione positiva delle zeoliti sul mantenimento delle caratteristiche di consistenza dei frutti durante la conservazione, rallentandone il processo di avvizzimento e favorendone la permanenza nello stato di prodotto "fresco". Tali risultati sembrano quindi realisticamente proporre l'utilizzo commerciale di tali adsorbitori come componenti attivi degli imballaggi degli ortofrutti.

Per quanto riguarda il meccanismo d'azione delle zeoliti, sul momento non è possibile confermare alcuna delle ipotesi fatte. Parallelamente alla sperimentazione sulle proprietà meccaniche oggetto di questo studio, è stata eseguita un'indagine sulla variazione di composizione della microatmosfera della confezione e del materiale zeolitico, i cui dati, ancora in corso di elaborazione, saranno oggetto di una comunicazione successiva.

Bibliografia

1. Goodenough P.W., Atkin R.K. - Quality in stored and processed vegetables and fruits, Academic Press, 1981.
2. Pattee H.E. - Evaluation of quality of fruits and vegetables, AVI Publ. Company, Westport, CT, 1985.
3. Sharma P., Sherman P. - Evaluation of some textural properties of foods with the Instron Universal Testing Machine, J. Text. Studies 4, 344, 1973.

4. Peleg M., Calzada F. - Stress-relaxation of deformed fruits and vegetables, *J. Food Sci.* 41, 1325, 1976.
5. Boyde J.U., Sherman P. - A study of force compression conditions associated with hardness evaluation in several foods, *J. Text. Studies* 6, 507, 1975.
6. Castaldo D., Trifirò A., Gherardi S., Zambelli G., Bizzarrini R. - Caratterizzazione reologica di puree di mela trattate con enzimi fluidificanti, *Industria Conserve* 59, 109, 1984.
7. Calzada J.F., Peleg M. - Mechanical interpretation of compressive stress-strain relationship of solid foods, *J. Food Sci.* 43, 1087, 1978.
8. Di Matteo M., Grasso G., De Cindio B., Spagna Musso S. - Studio reologico e strutturale di formaggi caprini di tipo italico, *Atti Meeting Nazionale sulla reologia dei prodotti alimentari, Cetara (SA), 18-20/9/1991*, 334-342.
9. Rha C.K. - Viscoelastic properties of foods as related to micro- and molecular structures, *Food Technol.* 42(10), 71, 1979.
10. Gordon J.E. - Strutture, Cap. 3, Sforzi, deformazioni e sicurezza e Cap. 4, Energia di deformazione e frattura, Mondadori, 1979.
11. Grasso G., de Cindio B. - Aspetti polimerici e colloidali della chimica degli alimenti e loro influenza sulle proprietà dei prodotti, *Rassegna Chimica* 38, 129, 1986.