

PROPRIETÀ REOLOGICHE DEI SUCCHI DI ARANCIA SANITIZZATI MEDIANTE L'ALTA PRESSIONE - IMPLICAZIONI STRUTTURALI

M. DI MATTEO - G. DONSI - G. FERRARI

Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare - Università di Salerno - Via Ponte Don Melillo - 84084 Fisciano (Sa) - Italia

G. GRASSO

Facoltà di Agraria - Università di Potenza (professore a contratto)

B. DE CINDIO

Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali - Università della Calabria - Arcavacata di Rende - CS - Italia

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF ORANGE JUICES SANITIZED BY THE HIGH-PRESSURE

SUMMARY

This paper points out, through viscosity measurements, how the high-pressure (range 3,000-5,000 bars) destructure the dispersion weak-network of the orange juices. The n and k rheological parameters of the Ostwald-de Waele equation, which have been calculated at each of the several pressure values of the range, showed good linear correlation with the treatment pressures. This simple linear correlation thus allowed us to quantitatively clarify the cause/effect relations between the treatment pressures and the microstructural parameters of the suspension. Finally the rheological properties which have been observed were also discussed in terms of chemical, thermodynamic and kinetic mechanisms of the transformations induced by the pressure on the polysaccharides, i.e. the macromolecular components of the system.

RIASSUNTO

Il lavoro ha evidenziato, attraverso misure di viscosità, come l'effetto dell'alta pressione sui succhi di frutta (campo 3.000-5.000 bar) sia quello di destrutturarne lo stato di dispersione. I parametri reologici k ed n con cui in base all'equazione di Ostwald-de Waele sono state modellate le curve di flusso sperimentali alle varie pressioni, sono risultati correlabili linearmente con le pressioni di trattamento. Tali relazioni hanno così consentito di chiarire

quantitativamente i rapporti di dipendenza causa-effetto fra le pressioni di trattamento ed i fattori microstrutturali della sospensione. Il comportamento reologico osservato è stato infine discusso in termini di meccanismo chimico, termodinamico e cinetico delle trasformazioni indotte dalla pressione sui polisaccaridi componenti del sistema.

INTRODUZIONE

L'uso dell'alta pressione idrostatica per la riduzione della carica microbica e l'inattivazione enzimatica si presenta come una tecnologia di sanitizzazione promettente in campo alimentare. In un precedente lavoro (1) si sono confrontate le caratteristiche reologiche del succo di arancia fresco con quelle del prodotto trattato con l'alta pressione, in un'autoclave di sterilizzazione, fatta operare a pressioni idrostatiche di $1 \div 5 \times 10^3$ bar. Ciò al fine di poter evidenziare le eventuali variazioni di comportamento reologico risultate dalle misure e poter-

le associare a proprietà funzionali di texture del prodotto.

Nel presente lavoro si è inteso correlare le variazioni di proprietà reologiche osservate con ipotesi strutturali sulle variazioni dello stato di aggregazione dei sospensoidi (solidi insolubili) presenti nella fase continua liquida dei succhi.

Partendo dai dati sperimentali così ottenuti si è sviluppata una trattazione matematica di correlazione fra la pressione, in qualità di variabile di processo, misura diretta dell'intensità del trattamento, e gli effetti strutturali da essa prodotti nel materiale, come modificazioni di struttura concettualizzabili con parametri deducibili dalle misure reologiche.

Successivamente si è inteso approfondire la descrizione del meccanismo chimico-fisico esplicativo delle modificazioni strutturali così evidenziate, nell'ambito di un più ampio disegno di correlazione meccanismi/struttura/proprietà.

L'interesse per le modificazioni microfisiche prodotte dalle elevate pressioni, e fisicamente indotte dalle variazioni dei legami non-covalenti comportate dalla diminuzione del volume specifico dei sistemi, è del resto collegato agli stessi meccanismi degli effetti sterilizzanti e di inattivazione enzimatica.

Questi sono infatti da farsi risalire alle modificazioni delle strutture supermolecolari dei lipidi di membrana e conformazionali delle proteine biologicamente attive.

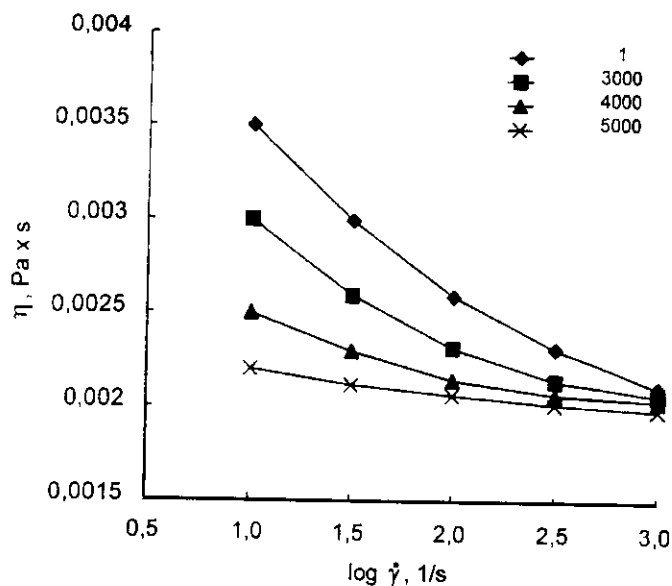


Fig. 1 - Curve di flusso corrette. Viscosità a 25°C contro velocità di scorrimento. In legenda valori delle pressioni di trattamento, in bar.

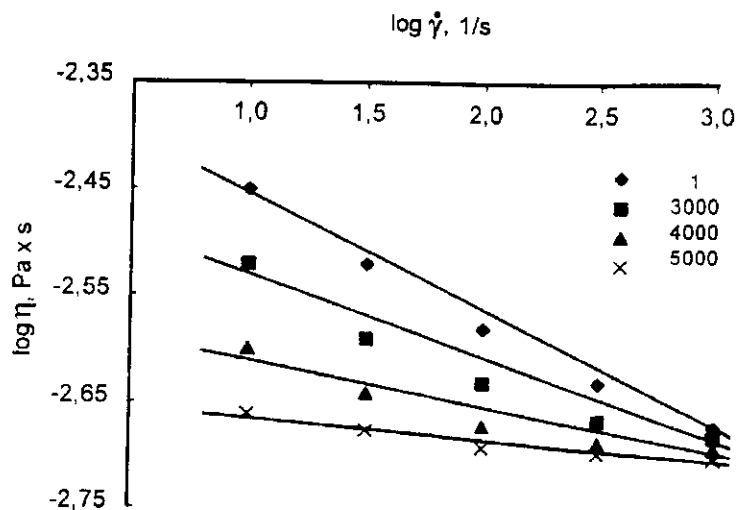


Fig. 2 - Rette $\log \eta - \log \dot{\gamma}$ estrapolate a $\log \dot{\gamma}=0$ per il calcolo di k . In legenda valori delle pressioni di trattamento, in bar.

MATERIALI E METODI

L'impianto di pressurizzazione utilizzato, di dimensioni "pilota" (progetto G. Donsi, G. Ferrari), ha consentito la compressione idraulica in autoclave a temperatura ambiente di adatti campioni confezionati dei succhi, fino ad una pressione sperimentata di 5.000 bar per tempi compresi entro 15 min (2). Il particolare disegno costruttivo dell'impianto determinava la possibilità di istantaneizzare la pressurizzazione del mezzo liquido di trasmissione idropneumatica, operandola al di fuori del comparto d'autoclave per mezzo di una pompa. Ciò ha evitato la compressione meccanica diretta, tramite pistone, dell'intero volume del liquido nell'autoclave, così come negli impianti tradizionali. Tale particolare progettuale è stato realizzato nella prospettiva di un impiego in continuo, al fine di consentire rapide variazioni pressorie e quindi veri e propri cicli di trattamento.

Il succo, ottenuto dalla prematura delle arance, è stato confezionato in

buste di materiale plastico flessibile, successivamente termosigillate, caricate nell'autoclave e quindi pressurizzate a diversi livelli di pressione compresi nell'intervallo $1 \div 5 \times 10^4$ bar per tempi di permanenza di 10 min.

Le misure reologiche sono state eseguite sui campioni sottoposti alle diverse pressioni e lasciati condizionare per due settimane in locale refrigerato, con un viscosimetro rotazionale Rheometrics RFS2 a cilindri coassiali (Couette), gap di cella di 1 mm, termostato a 25°C ed in un campo di velocità di scorrimento di $10 \div 1000 \text{ s}^{-1}$.

RISULTATI

Le curve di flusso ottenute alle varie pressioni (1), che presentano i dati di viscosità (viscosità apparente η) contro la velocità di scorrimento $\dot{\gamma}$, confermano come i succhi esaminati, al pari della maggioranza dei fluidi alimentari, seguano approssimativamente un comportamento reologico

pseudoplastico esprimibile con la legge di Ostwald-de Waele, con valore dell'indice di consistenza k e dell'esponente "flow behaviour index" $n < 1$ caratteristici del sistema considerato:

$$\tau = k \dot{\gamma}^n, \quad \tau = \text{sforzo di taglio} \quad [1]$$

Come era da aspettarsi, i punti sperimentali del tratto iniziale delle curve, dati i bassi valori della velocità di scorrimento a cui sono stati ottenuti ($10 \div 20 \text{ s}^{-1}$), presentano valori dello sforzo misurato τ piuttosto bassi. Questi valori sono quindi vicini ai limiti della sensibilità strumentale del dispositivo di misura utilizzato, per cui presentano un maggior grado di dispersione.

I dati $\tau/\dot{\gamma}$ di viscosità, di conseguenza, sono altrettanto dispersi, per cui le curve di flusso vanno opportunamente corrette nel loro tratto iniziale. Nel caso in esame si è scelto di effettuare un'estrapolazione dai dati ottenuti a velocità maggiore ($20 \div 1000 \text{ s}^{-1}$). Le curve sono state corrette (fig. 1) sulla base di un'interpolazione polinomiale.

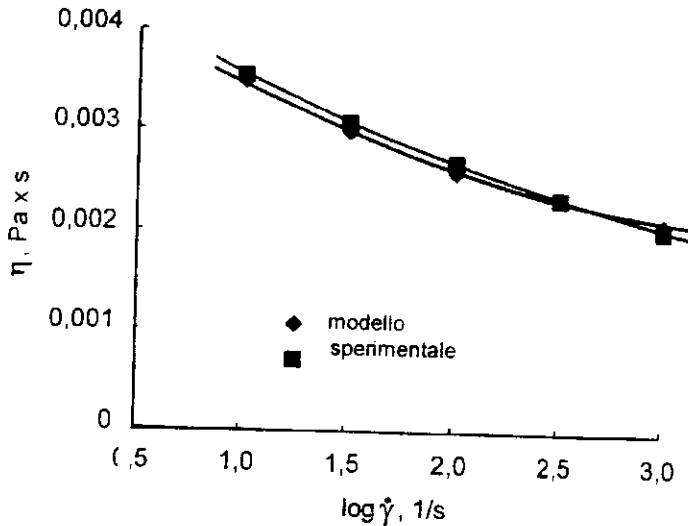


Fig. 3 - Curva di flusso sperimentale e modellata dall'eq. (1'). Campione non trattato (P=1 bar).

le di tipo $y=a + bx + cx^2 + \dots$ nell'intervallo $20 \div 1000 \text{ s}^{-1}$, successivamente utilizzata per l'estrapolazione nell'intervallo $10 \div 20 \text{ s}^{-1}$.

Per semplicità si è scelto di correlare i dati sperimentali con la legge di potenza, pur nella consapevolezza che nella zona di basse velocità se ne rileva un certo discostamento. Dividendo entrambi i membri della [1] per la velocità di scorrimento, si ottiene l'espressione:

$$\eta = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad [1']$$

linearizzabile passando ai logaritmi:

$$\log \eta = \log k + (n-1) \log \dot{\gamma} \quad [1'']$$

Le costanti k ed n in base alla [1''] sono ottenibili dai dati sperimentali di viscosità e di velocità di scorrimento riportati in un diagramma log-log, rispettivamente come valori dell'intercetta a $\log \dot{\gamma}=0$ e della pendenza delle rette di interpolazione (fig. 2). Si ricorda che il parametro k è significativo della consistenza del sistema e, sebbene empirico, ha valore concettuale di parametro strutturale della dispersione.

In tab. 1 si riportano le coppie dei valori di k ed n così calcolati per

trattato (P=1 bar), si sovrappone invece la curva sperimentale corretta per interpolazione polinomiale con quella modellata dalla [1'] sulla base di tali valori. I dati ottenuti dal modello e riportati in fig. 3 ben si accordano con quelli sperimentali, dimostrando la validità dell'equazione proposta. A tal proposito si precisa che la procedura di interpolazione-estrapolazione precedentemente effettuata ha validità nel campo dei valori di $\dot{\gamma}$ considerati ed in cui si sono calcolati i vari n per ciascuna curva. Nei sistemi sospesi eterogenei, infatti, per $\dot{\gamma} > 0$ si attende un plateau a valore costante $\eta = \eta_1$ corrispondente al primo valore limite newtoniano ($n=1$) od un valore $\eta \rightarrow \infty$ corrispondente ad uno sforzo di soglia iniziale τ_0 ($n=0$); mentre per $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ si attende un valore costante $\eta \rightarrow \eta_2$ corrispondente al secondo valore limite newtoniano ($n=1$).

Nel grafico di fig. 4 si riportano i valori di k ottenuti per ciascuna curva in funzione delle pressioni di trattamento P dei rispettivi campioni, che con buona approssimazione sono risultati correlati dalla retta di equazione:

$$k = k_p \cdot - bP \quad [2]$$

Tabella 1 - Valori delle costanti parametro di consistenza e indice di flusso di eq. (1), in funzione della pressione di trattamento.

P, bar	1	3.000	4.000	5.000
k, Pa s ⁿ	0,00468	0,00347	0,00275	0,00224
n, unità adimensionali	0,88	0,927	0,954	0,98

ciascuna curva, come parametri della retta di correlazione ottenuta dall'interpolazione lineare dei dati con il metodo dei minimi quadrati. In fig. 3, a titolo esemplificativo per il solo campione non

dove k_p è il valore approssimativo del parametro strutturale a P=1 (campione non trattato) e b la pendenza della curva.

Anche i valori di n sono risultati approssimabili (fig. 5) da una retta di equazione:

$$n = n_p + cP \quad [3]$$

dove n_p e c hanno significati del tutto analoghi rispettivamente a k_p e b . Si noti dunque come l'aver scelto, sulla base della [1''], un valore di n costante sia solo dovuto al voler mantenere un modello semplice a soli due parametri. In effetti i dati sperimentali mostrerebbero più correttamente un valore di n variabile con $\dot{\gamma}$, il che è indice di una variazione di comportamento del sistema. Comunque nel campo di valori di $\dot{\gamma}$ considerato le variazioni sono ancora sufficientemente contenute da rendere accettabile l'ipotesi semplificativa adottata.

DISCUSSIONE

Dagli andamenti delle curve di fig. 1 si possono più esattamente rilevare i seguenti comportamenti differenziati.

Il campione non trattato (succo fresco, P=1 bar) mostra un netto comportamento pseudoplastico, dovuto alla progressiva diminuzione della viscosità con la velocità di scorrimento ($\eta > \eta_1$ per $\dot{\gamma} > \infty$; $\eta_1 =$ secondo valore limite newtoniano di viscosità) a seguito di un progressivo collassamento strutturale della dispersione in unità reologiche più piccole e/o orientate in direzione del flusso. Tale flusso

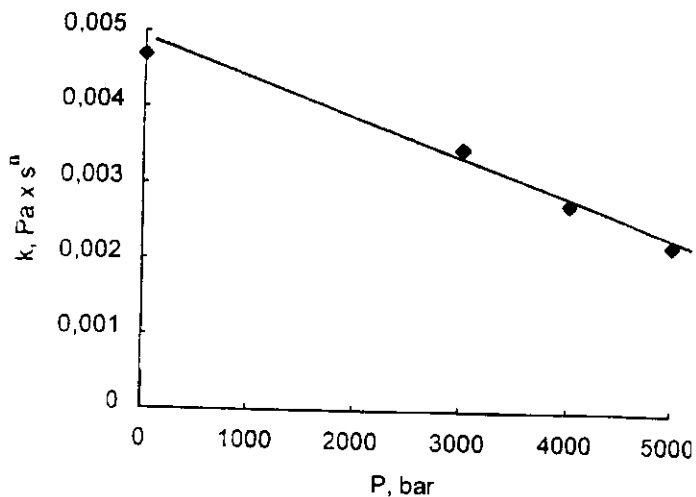


Fig. 4 - Valori di k contro pressione di trattamento.

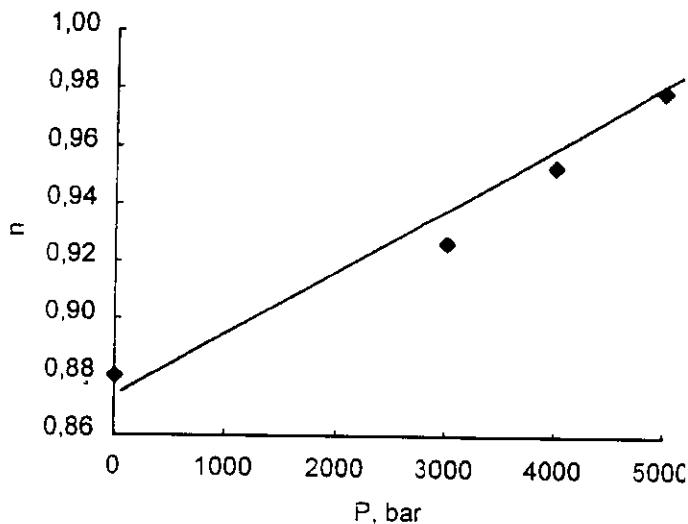


Fig. 5 - Valori di n contro pressione di trattamento.

è tipico delle soluzioni polimeriche, delle sospensioni diluite di particelle a forma di "bacchette rigide" orientabili nella direzione del flusso, delle sospensioni stabilizzate di particelle e dei sistemi debolmente strutturati (weak gels), dotati di struttura interna tridimensionalizzata ma non continua e come tale incapace di produrre uno sforzo di soglia iniziale (yield-stress). In effetti, dall'andamento delle curve bisognerebbe osservare come il comportamento rilevato valga solo nel campo dei valori di $\dot{\gamma}$ investigati, in quanto c'è da attendersi una tendenza a manifestare uno yield per $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, che purtroppo non è stato possibile misurare con le tecniche sperimentali utilizzate.

I campioni trattati (succhi pressurizzati, $P=3 \div 5 \times 10^3$ bar) mostrano ancora comportamento pseudoplastico, sebbene in tono meno marcato. Con l'applicazione della pressione si osserva infatti: 1) la perdita della viscosità strutturale del sistema, come se il collassamento fosse già avvenuto; 2) la tendenza progressiva, all'aumentare della pressione applicata, al comportamento newtoniano di seconda viscosità limite ($\eta \equiv \text{cost} \equiv \eta_s$), tipico dei sistemi con basso contenuto di componenti polimerici o di solidi

insolubili, e dove quindi è più rappresentativo il contributo della fase solvente + sospeso in assenza di aggregati. È il flusso tipico delle sospensioni diluite di particelle a forma di "sfere rigide" e, comunque, con interazioni interparticellari trascurabili.

Il comportamento pseudoplastico è in accordo con la natura di dispersione fibrosa dei succhi. Il progressivo avvicinamento dei valori di n all'unità con l'aumentare della pressione del trattamento (tab. 1) è una misura del progressivo avvicinamento alla newtonianità ($n=1$). La prossimità dei valori di η fra tutte le curve significa che le strutture dei rispettivi sistemi, sottoposte a severe condizioni di flusso a taglio, hanno subito un processo distruttivo pressoché totale. Le viscosità η rappresenterebbero, così, il contributo della fase continua della dispersione.

Si noti pure che la tendenza a presentare un eventuale yield diminuisce drasticamente con la pressione di trattamento, fino ad essere praticamente inesistente alle pressioni più alte.

I valori numerici di k ed n per il prodotto non trattato sono nel range tipico dei valori riscontrabili in letteratura per i succhi di frutta (3). Il param-

etro k , significativo del grado di strutturazione del sistema, risulta inversamente correlabile con la pressione (fig. 4), quantificando l'effetto distruttivo di quest'ultima sulla struttura della dispersione. Le costanti dell'eq. [1] valgono:

$$k_s = 0.0048 \text{ Pa x s}^n$$

$$\text{e } b = 5.0 \times 10^{-7} \text{ Pa x s}^n \times \text{bar}^{-1}$$

Correlazione del tutto analoga mostra anche il parametro n (fig. 5), le cui costanti dell'eq. (3) valgono rispettivamente

$$n_s = -0.87 \text{ e } c = 1,9 \times 10^{-7}$$

Il significato fisico di n è interpretabile in termini di velocità di destrutturazione. Infatti laddove non ci sia più possibilità di modificazione della struttura, il valore di n è unitario; mentre quanto più tale valore è basso, tanto più il sistema è destrutturabile.

L'interpretazione, a livello di struttura delle sospensioni, delle difformità di comportamento reologico fra il campione non trattato ed i campioni trattati osservate in fig. 1 e quantificate in fig. 4, parte dalla considerazione che:

- 1) l'alta pressione comporta una

contrazione di volume del sistema (4), secondo il suo coefficiente di compressibilità [$k = -1/V \cdot (\partial V/\partial P)$], = 0,0046%/bar per l'acqua a $P = 1 \div 10$ bar, progressivamente minore per pressioni maggiori];

2) la costrizione meccanica opera, di riflesso, una modificazione nel numero e nella distribuzione dei legami non-covalenti a carico dei biopolimeri dispersi nella fase acquosa continua: idrogeno, ionici e idrofobici (5).

Per il principio di Le-Chatelier, in un sistema $A \rightleftharpoons B$ all'equilibrio l'aumento della pressione favorisce in pratica il suo spostamento nella direzione a cui sono associate trasformazioni di legami secondari che comportano una contrazione di volume del sistema. Fra queste vi è la reazione di idratazione dei gruppi ionici e polari, che infatti comporta il fenomeno dell'elettrostrizione e la conseguente diminuzione del volume parziale molare dell'acqua, come del resto generalmente osservato nel corso della formazione delle soluzioni saline (6). Il concetto di elettrostrizione dell'acqua muove da considerazioni molecolari geometriche, e cioè l'orientamento "closest packed" delle molecole dipolari d'acqua intorno agli ioni degli elettroliti, sequestrate ai preesistenti cluster "ice-like" della normale struttura dell'acqua liquida e tratteneute con legami a idrogeno più numerosi, più forti e più corti. Cioè nei sistemi di polielettroliti, quali in effetti sono i biopolimeri, l'aumento della pressione favorisce trasformazioni conformazionali e supermolecolari che comportano il passaggio dei gruppi ionici-polari da posizioni interne alle macromolecole (legami polimero-polimero) a posizioni esterne (legami polimero-solvente) in cui possono coordinare acqua solvente in stato di elettrostrizione.

È evidente che le trasformazioni così indotte tenderanno a perdurare più o meno nel tempo in ragione degli stessi meccanismi cinetico-termo-

namici che presiedono agli effetti di più o meno parziale reversibilità o irreversibilità mostrati dai processi denaturativi e rinaturativi a carico delle proteine, che per loro natura sono tipici processi attivati. Nel presente studio, come già specificato, le misure reologiche sono state effettuate a due settimane dalla pressurizzazione.

I sistemi proteici, di proteine sia strutturali che enzimatiche, mostrano chiaramente come la pressione provochi due effetti in cascata, a livello prima intramolecolare e poi intermolecolare (7).

Le proteine sono polimeri semicristallini. Il primo effetto è la rottura dei legami a idrogeno e ionici della struttura secondaria e terziaria della proteina, che determina il passaggio della sua conformazione nativa ripiegata quasi-globulare a quella denaturata "srotolata" (unfolded). Quest'ultima, contrariamente a quanto immaginabile, possiede tuttavia un volume molecolare generalmente inferiore (8) proprio perché maggiormente idratata per la liberazione di nuovi gruppi solvabili polari e ionici già all'interno della struttura. Infatti in essa le molecole d'acqua non vi sono più rigidamente impacchettate come lo erano nella struttura semicristallina nativa, e cioè secondo la struttura "aperta" del ghiaccio (acqua strutturata polimerica) che notoriamente è a minor densità di quella dell'acqua liquida (acqua non-strutturata monomeric), ma possono coordinarsi ai gruppi ionici polari della catena stabilendo, per elettrostrizione, distanze di legame inferiori. Analogo discorso vale anche per gli ingombranti residui di aminoacidi della catena, che nello stato denaturato della macromolecola non sono più rigidamente impacchettati come lo erano nella struttura nativa, e cioè in modo ancora relativamente "aperto" per le costrizioni e gli ingombri imposti dagli angoli e dalle distanze di legame nonché dalla

loro stessa acqua di cristallizzazione. La perdita a seguito della denaturazione sia di acqua che di residui di aminoacidi, entrambi allo stato rigidamente strutturato, causa così un minor ingombro sterico della macromolecola, nella cui nuova e scompaginata struttura i dipoli d'acqua possono più densamente legarsi e con minori distanze intermolecolari ai gruppi solvabili. Gli effetti di denaturazione così descritti sono solitamente osservati in modo reversibile al di sotto delle 3.000 atm e irreversibile al di sopra (5).

Il secondo effetto è la successiva ricostituzione di legami secondari intermolecolari determinati dai gruppi attivi liberati nel corso della denaturazione (passaggio da interazioni polimero-solvente ad interazioni polimero-polimero), con la manifestazione di fenomeni associativi di coagulazione o gelificazione che tendono ad aumentare la viscosità del sistema.

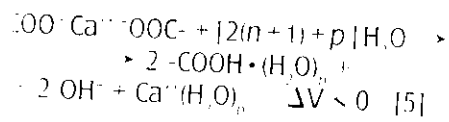
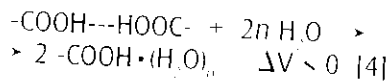
Nel caso di un sistema tipo succo di frutta si ha una situazione ben diversa e ancora poco studiata. Un succo di frutta non è infatti principalmente un sistema proteico, per la prevalente composizione a base pectinico-cellulosica.

Le pectine e le emicellulose sono polimeri amorfi polidispersi, con le proprietà degli idrocolloidi; le prime sono polianioniche acide in ragione del progresso della loro de-metilazione enzimatica, le seconde sono neutre. La cellulosa è un polimero cristallino insolubile. Nei succhi pectine ed emicellulose sono presenti in parte come singoli filamenti più o meno ramificati dispersi in sospensione; in parte sono associate alla cellulosa nelle fibre, fibrille e nei microframmenti più o meno grossolani delle pareti cellulari, di cui costituiscono l'agente cementante, che nei succhi formano la frazione di solidi sospesi macroscopicamente determinabili. Le pectine, per la presenza di gruppi acidi carbossilici, in adatte condizioni

di concentrazione e pH o in presenza di cationi bivalenti, possono anche gelificare; per tale proprietà esse sono gli agenti reticolanti della dispersione.

Dato il comportamento pseudo-plastico osservato, si può ammettere che allo stato nativo (campioni non trattati) tale sistema sia in qualche modo strutturato supermolecolarmente sulla base di un weak network di aggregati pectine-pectine e pectine-fibre (9) e che lo sforzo di taglio prodottosi nello scorrimento ne provochi progressivamente il collassamento fino alla destrutturazione e quindi al comportamento newtoniano (tendenza al secondo valore limite newtoniano η_2). Si può anche supporre che, analogamente alle proteine, la pressione determini la progressiva rottura dei legami non-covalenti polimero-polimero del sistema a favore di legami di idratazione polimero-solvente e ione/solvente e la sua conseguente disgregazione con un effetto, sulla viscosità, analogo a quello di uno sforzo di taglio (effetto di sovrapposizione "pressione-scorrimento").

La rottura di tali legami, nel caso delle pectine di tipo a idrogeno (ponti fra gruppi acidi carbossilici, reazione [4]), o ionici (chelazione del calcio da ioni carbossilici, reazione [5]), per gli effetti di elettrostrizione di cui si è parlato dovrebbe infatti essere associata ad una contrazione di volume:



dove n e p sono le moli d'acqua di elettrostrizione sottratte allo stato di acqua libera in soluzione (acqua "reattante", al primo membro delle equazioni) dalle specie solvate per effetto dello spostamento dell'equilibrio (ac-

qua "prodotto" o "di idratazione", al secondo membro). In particolare i piccoli cationi bivalenti del calcio hanno valori dei volumi parziali molari in acqua a diluizione infinita pari a $v_2(\text{Ca}^{++}) = -26.9 \text{ mL mole}^{-1}$ (10). Si noti per inciso che le reazioni [4] e [5] comportano una diminuzione della densità di reticolazione e quindi sono in pratica alla base, se adeguatamente frequenti nel sistema, delle transizioni gel \rightarrow sol.

A differenza dei sistemi proteici, alla prima disgregazione secondaria e terziaria non fanno tuttavia seguito fenomeni molecolari associativi. Infatti, per le proteine con la denaturazione della struttura si rendono disponibili nuovi gruppi reattivi, capaci di formare eventualmente nuovi legami intermolecolari, mentre i polisaccaridi disperdibili, per loro natura molecolare amorfi filamentosi, hanno già allo stato nativo conformazioni aperte distese, per la cui rottura di legami non-covalenti non si verifica la significativa disponibilità di siti di legami nuovi. In presenza di azioni destrutturanti il sistema tende quindi a trasformare in stato di "sol" la sua parte di stato di "gel" inizialmente posseduta ed a diminuire in viscosità.

L'avvenuta destabilizzazione della dispersione veniva anche indirettamente confermata dal fatto che i campioni pressurizzati mostravano visivamente una più netta tendenza alla sedimentazione rispetto al campione non trattato, con separazione di un surnatante limpido.

L'ipotesi del meccanismo di disgregazione secondaria e terziaria a carico dei polisaccaridi componenti è avvalorata dal fatto che soluzioni di polisaccaridi aventi la stessa concentrazione in peso ma diverso peso molecolare, e quindi in pratica a diverso grado di disaggregazione delle unità reologiche, mostrano serie di curve di flusso con andamenti del tutto analoghi a quelli di fig. 1 (11).

Cioè ogni gruppo di curve a concentrazione costante mostra un graduale avvicinamento al comportamento newtoniano ($n > 1$) in ragione della progressiva diminuzione del peso molecolare medio del polimero, e di conseguenza con la diminuzione della densità degli entanglements fisici nel mezzo disperdente, ragionevolmente prevedibili come stabiliti fra le catene.

L'effetto della pressione sembra così ulteriormente confermarsi come equivalente ad una diminuzione del peso molecolare medio, e cioè ad una destrutturazione del network originario del sistema.

CONCLUSIONI

Le misure reologiche hanno evidenziato differenze di comportamento dovute alla pressurizzazione dei campioni, che un'analisi modellativa ha consentito di trattare quantitativamente sulla base di una correlazione semplificata proprietà-struttura stabilita in modo lineare fra la pressione ed i parametri di consistenza k e di flusso n della dispersione. Di tali differenze è stata avanzata un'ipotesi di interpretazione microstrutturale, nel senso di una progressiva diminuzione del contributo dato dalla fase dispersa, destrutturatasi proprio per effetto della pressione, rispetto alla fase continua. È stato altresì interpretato in termini di effetto di elettrostrizione, sulla base delle differenze chimico-morfologiche delle due classi di biopolimeri, il diverso comportamento mostrato dalle sospensioni dei polisaccaridi rispetto a quello notoriamente osservato per le proteine, sempre per quanto riguarda i campioni sottoposti a pressurizzazione.

Ricorrendo alle tecniche di rielaborazione statistica e di modellazione dei dati reologici descritti, si ritiene quindi di aver legato con sufficiente attendi-

ilità, malgrado le ipotesi semplificate, il meccanismo microfisico della trasformazione ai parametri strutturali descrittivi del sistema e alle variabili tecnologiche del processo.

BIBLIOGRAFIA

Di Matteo M., Donsi G., Ferrari G., Grassano G., Belloni A., Proprietà reologiche dei succhi di arancia sterilizzati mediante l'alta pressione - Implicazioni merceologiche, Atti 4° Convegno di Reologia, S. Donato Milanese, 13-15/09/1995.

- 2) Di Matteo M., Donsi G., Ferrari G., An experimental investigation on the sterilization of orange juice by means of high hydrostatic pressures, inviato a *Int. J. Food Sci.*
- 3) Saravacos G.D., Tube viscosimetry of fruit purées and juices, *Food Technol.* 22, 1585, 1968.
- 4) Hoover D.G., Metrick C., Papineau A.M., Farkas D., Knorr D., Biological effects of high hydrostatic pressure on food microorganisms, *Food Technol.* 43 (3): 99, 1989.
- 5) Hoover D.G., Pressure Effects on Biological systems, *Food Technol.* 47 (6), 150, 1993.
- 6) Millero F.J., Drost-Hansen W., Apparent molal volumes of ammonium chloride and some symmetrical tetraalkylammonium chlorides at various temperatures, *J. Phys. Chem.*, 72, 1758, 1968.
- 7) Suzuchi K., Taniguchi Y., Effects of pressure on biopolymers and model systems, in Sleigh M.A., Macdonald A.G., The effects of pressure on living organisms, Academic Press, New York, 1972.
- 8) Zamyathin A.A., Protein volume in solution, *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, 24, 107, 1972.
- 9) Lapasin R., Pricl S., Rheology of industrial polysaccharides, pp. 83-87, Chapman & Hall, London, 1995.
- 10) Millero F.J., Partial molal volumes, in Horne R.A. (editor), Structure and transport processes in water and aqueous solutions, John-Wiley, New York, 1970.
- 11) Lapasin R., Pricl S., *ibidem*, pp. 328-330, 1995.