UNIVERSITÀ DEGLI STUDI
DI MILANO
University of Milan

# SHELF LIFE DEGLI ALIMENTI E CONTROLLI NON DISTRUTTIVI.

## GARANZIA DELLA QUALITÀ DEI PRODOTTI CONFEZIONATI IN ATMOSFERA MODIFICATA

*Luciano Piergiovanni*

PackLAB
UNIMI Food Packaging Laboratory

DEFENS
DEPARTMENT OF FOOD, ENVIRONMENTAL AND NUTRITIONAL SCIENCES

Ordine dei Tecnologi Alimentari dell'Emilia Romagna, Toscana, Marche ed Umbria
www.otaeragg.it

FTSYSTEM
control & inspection

*Bologna, 18 maggio 2019*

# GARANZIA DELLA QUALITÀ DEI PRODOTTI IN «MAP»

## Un sommario:

- Storia, basi scientifiche e peculiarità della tecnologia del Confezionamento in Atmosfera Modificata (MAP)
- Cenni di normativa cogente e volontaria
- Gli effetti dei gas sugli alimenti. Aspetti chimici, fisici e microbiologici
- Basi di previsione della Shelf Life di un alimento in atmosfera modificata
- Requisiti di packaging. Problematiche di permeabilità dei gas. Evoluzione delle atmosfere nel tempo
- Case histories di MAP, discussione e "Question Time"

# GARANZIA DELLA QUALITÀ DEI PRODOTTI IN «MAP»

## Un sommario:

- **Storia, basi scientifiche e peculiarità della tecnologia del Confezionamento in Atmosfera Modificata (MAP).**
- Cenni di normativa cogente e volontaria
- Gli effetti dei gas sugli alimenti. Aspetti chimici, fisici e microbiologici
- Basi di previsione della Shelf Life di un alimento in atmosfera modificata
- Requisiti di packaging. Problematiche di permeabilità dei gas. Evoluzione delle atmosfere nel tempo
- Case histories di MAP, discussione e "Question Time"

# Confezionamento in atmosfera modificata

*La tecnologia di confezionamento che prevede la **sostituzione**, parziale o integrale, dell'aria a contatto con gli alimenti con una miscela gassosa di composizione nota (UNI).*

# IL FINE

L'impiego di atmosfere modificate **non deve essere considerato** come un **sistema di risanamento o di miglioramento qualitativo** di un prodotto alimentare di modesta qualità ma, piuttosto, come **un'operazione** di supporto ad altri interventi (quali la refrigerazione, il controllo igienico, ecc) per raggiungere gli effetti desiderati di **estensione della shelf life e di migliore presentazione**

# LA PECULIARITA'

Ciò che rende questa tecnologia **peculiare** è il ruolo "**attivo**" che l'operazione di confezionamento assume nel controllare i fenomeni di deperimento. Un ruolo attivo, delicato e **selettivo**.

Non una **semplice protezione** dagli agenti della degradazione come avviene nel confezionamento tradizionale, né il ruolo "**passivo**" dell'evacuazione dell'aria dalla confezione, bensì la possibilità di intervenire nel controllare alcuni fenomeni degradativi **attraverso la scelta e il controllo dei gas**.

# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*

## Per il successo della MAP è necessario conoscere:

✓PRODOTTO ALIMENTARE: -struttura (solido,liquido,polveroso)
-natura (origine animale, vegetale..)
-composizione chimica
-carica microbica
-principali cause di deterioramento

✓AMBIENTE:-temperatura
-umidità

✓CONFEZIONE:- permeabilità del materiale
- ermeticità della confezione
- operazione di confezionamento

✓GAS:-effetti dei gas
-interazione gas-alimento
-reale composizione della miscela

# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*

| VANTAGGI | SVANTAGGI |
|---|---|
| Incremento di shelf life del 50-400% | ***Aumento di costo per gas,*** |
| Tutti i vantaggi collegati all'incremento di shelf life | ***Aumento di costo per packaging barriera*** |
| Migliore qualità sensoriale percepita | ***Aumento di costo per attrezzature*** |
| Migliore separazione dei prodotti affettati | ***Aumento di costo per controlli*** |
| Riduzione o eliminazione degli additivi | ***Aumento di volume delle confezioni*** |
| Confezioni barriera | ***Dissoluzione della CO2 nel prodotto*** |

MASSEY UNIVERSITY
UNIVERSITY OF NEW ZEALAND

# Confezionamento in atmosfera modificata

*Una tecnologia ancora oggi considerata innovativa, pur se la sua storia è già abbastanza lunga*

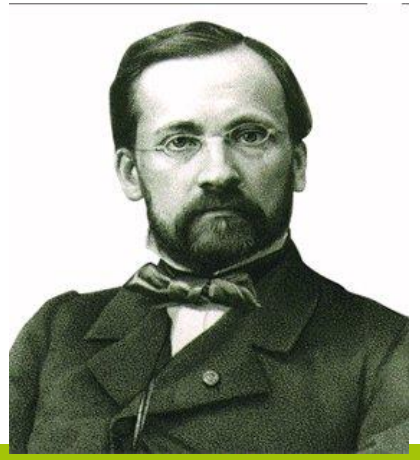
# THE MAP HISTORY

- 1927-1930 Kidd and West studied a storage technique under gas (gas storage), the conservation in a **controlled atmosphere**

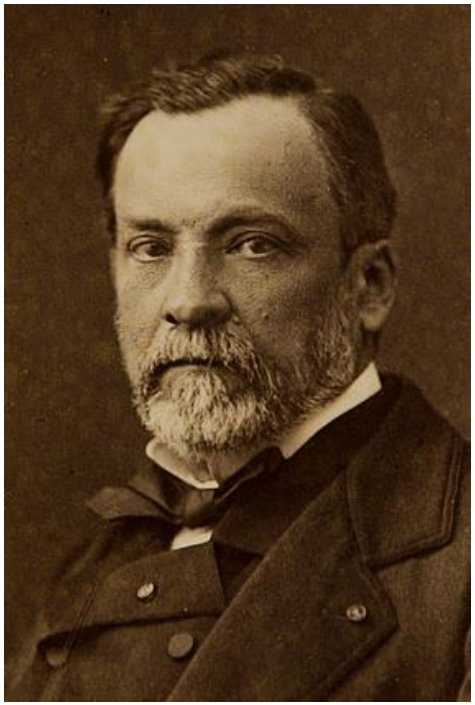
*(Kidd, F., West, C., & Kidd, M. N. (1927). Gas Storage of Fruit. (30) Dept. of Scientific & Indust. Res. Food Investigation Spec. Rep..*
*Kidd, F., & West, C. (1930). The Gas Storage of Fruit.: II. Optimum Temperatures and Atmospheres. Journal of Pomology and Horticultural Science, 8(1), 67-77.)*

- 1866-1878 Pasteur's studies on the effects of $CO_2$ on yeasts and grapes

*(Pasteur, L. (1873). Études sur le vin: ses maladies, causes qui les provoquent, procédés nouveaux pour le conserver et pour le vieillir. Simon Raçou et Comp.)*



# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*



Louis Pasteur (1822 – 1895) Francia

Siamo in debito con Pasteur per molti risultati, anche molto diversi, della sua opera

- **New words**
- **New ideas/theories**
- **New procedures**
- **New cures/remedies**
- **New processes**

*Microbiology instead of the term Bacteriology proposed and used by German scientists (Heinrich Hermann Robert Koch, 1843 -1910)*

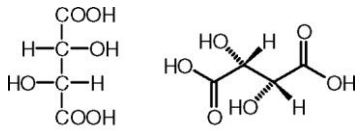
# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*

Louis Pasteur (1822 – 1895) Francia

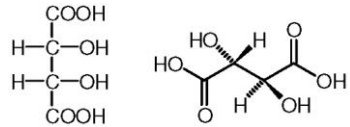
Siamo in debito con Pasteur per molti risultati, anche molto diversi, della sua opera

- **New words**
- **New ideas/theories**
- **New procedures**
- **New cures/remedies**
- **New processes**

***Pasteur's doctoral thesis*** *on crystallography demonstrated for the first time the existance of chiral molecules.*




L-form




*meso*-form

# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*

Louis Pasteur (1822 – 1895) Francia

Siamo in debito con Pasteur per molti risultati, anche molto diversi, della sua opera

- **New words**
- **New ideas/theories**
- **New procedures**
- **New cures/remedies**
- **New processes**

# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*

Louis Pasteur (1822 – 1895) Francia

Siamo in debito con Pasteur per molti risultati, anche molto diversi, della sua opera

- **New words**
- **New ideas/theories**
- **New procedures**
- **New cures/remedies**
- **New processes**

***For animals and humans: Chicken colera, Rabies, Puerperal fever, Antrax***

# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*

Louis Pasteur (1822 – 1895) Francia

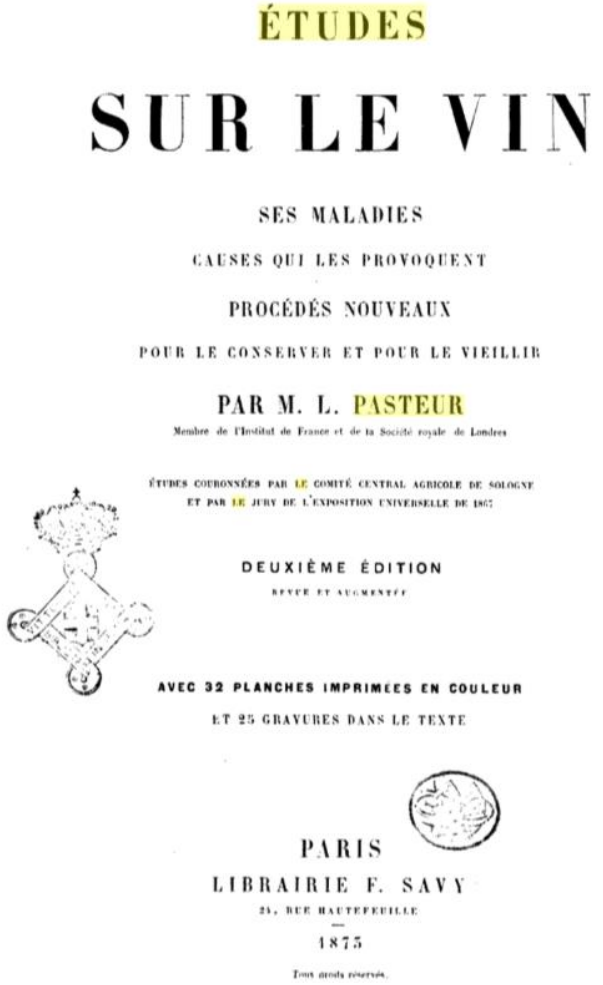
Siamo in debito con Pasteur per molti risultati, anche molto diversi, della sua opera

- **New words**
- **New ideas/theories**
- **New procedures**
- **New cures/remedies**
- **New processes**

"*Etudes sur le Vin*", (1866);
"*Etudes sur le Vinaigre*" (1868);
"*Etudes sur la Bière*" (1876);
"*Les Microbes organisés, leur rôle dans la Fermentation, la Putréfaction et la Contagion*'" *(1878);*

*Carbonic maceration is a winemaking technique, in which whole grapes are fermented in a carbon dioxide rich environment prior to crushing. During carbonic maceration, an anaerobic environment is created by pumping carbon dioxide into a sealed container filled with whole grape*

# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*


ÉTUDES

SUR LE VIN

SES MALADIES

CAUSES QUI LES PROVOQUENT

PROCÉDÉS NOUVEAUX

POUR LE CONSERVER ET POUR LE VIEILLIR

PAR M. L. PASTEUR

Membre de l'Institut de France et de la Société royale de Londres

ÉTUDES COURONNÉES PAR LE COMITÉ CENTRAL AGRICOLE DE SOLOGNE ET PAR LE JURY DE L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1867

DEUXIÈME ÉDITION

REVUE ET AUGMENTÉE

AVEC 32 PLANCHES IMPRIMÉES EN COULEUR

ET 25 GRAVURES DANS LE TEXTE

PARIS

LIBRAIRIE F. SAVY

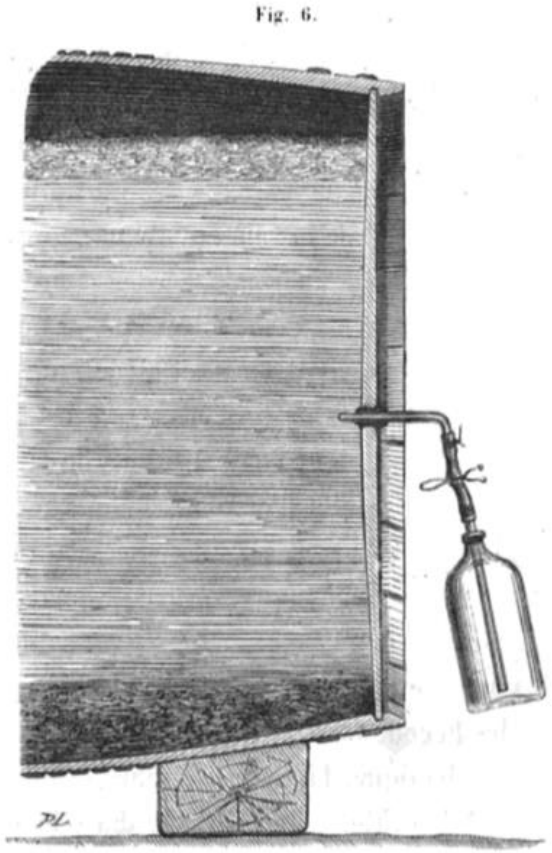
24, RUE HAUTEFEUILLE

1875

Tous droits réservés.

"*Etudes sur le Vin*", (1866);
"*Etudes sur le Vinaigre*" (1868);
"*Etudes sur la Bière*" (1876);
"*Les Microbes organisés, leur rôle dans la Fermentation, la Putréfaction et la Contagion*'" *(1878);*

# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*




Wine making barrel
with CO2 feeding

Microscopic observations
on the wine microorganisms

# GARANZIA DELLA QUALITÀ DEI PRODOTTI IN «MAP»

## Un sommario:

- Storia, basi scientifiche e peculiarità della tecnologia del Confezionamento in Atmosfera Modificata (MAP).
- **Cenni di normativa cogente e volontaria**
- Gli effetti dei gas sugli alimenti. Aspetti chimici, fisici e microbiologici
- Basi di previsione della Shelf Life di un alimento in atmosfera modificata
- Requisiti di packaging. Problematiche di permeabilità dei gas. Evoluzione delle atmosfere nel tempo
- Case histories di MAP, discussione e "Question Time"

# Confezionamento in atmosfera modificata

*La tecnologia di confezionamento che prevede la **sostituzione**, parziale o integrale, dell'aria a contatto con gli alimenti con una miscela gassosa di composizione nota (UNI).*

**U59.0B.148.0 Norma Italiana UNI - CAB n° 10534 Dicembre 1994**

**Condizionamento alimentare - Linee guida per il confezionamento in atmosfera modificata**

# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*

| ANNO | DENOMINAZIONE autorizzata |
|---|---|
| 1984 | PRODOTTO CONFEZIONATO IN ATMOSFERA ***CONTROLLATA*** |
| 1988 | PRODOTTO CONFEZIONATO IN ATMOSFERA ***MODIFICATA*** |
| 1994 | PRODOTTO CONFEZIONATO IN ATMOSFERA ***PROTETTIVA*** |

# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*

| ANNO | ALIMENTI autorizzati |
|---|---|
| 1984 | Paste speciali fresche all'uovo, paste speciali farcite, prodotti da forno, di panetteria, di pizzeria, prodotti di salumeria ***(Lista positiva)*** |
| 1988 | Carni fresche refrigerate, da macellazione non anteriore a 7 giorni |
| 1994 | TUTTI GLI ALIMENTI **tranne** formaggi a pasta molle con meno di 75 giorni di stagionatura ed i prodotti della pesca ***(Lista negativa)*** |
| 1995 | Formaggi molli |
| 1996 | TUTTI GLI ALIMENTI – Gas di imballaggio |

# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*

| ANNO | GAS autorizzati |
|---|---|
| 1984 | $N_2$, $CO_2$ |
| 1988 | $N_2$,$CO_2$,$O_2$ (per le carni fresche) |
| 1994 | $N_2$, $CO_2$, $O_2$ (vietate le miscele EtOH/$CO_2$) |
| 1994 | Ar, He, $N_2$ (per gli alimenti per lattanti) |
| 1996 | $N_2$, $CO_2$, $O_2$, Ar, He, $N_2O$ **(EU)** |
| 2011 | $N_2$, $CO_2$, $O_2$, Ar, He, $N_2O$, $H_2$ **(EU)** |

# GARANZIA DELLA QUALITÀ DEI PRODOTTI IN «MAP»

## Un sommario:

- Storia, basi scientifiche e peculiarità della tecnologia del Confezionamento in Atmosfera Modificata (MAP).
- Cenni di normativa cogente e volontaria
- **Gli effetti dei gas sugli alimenti. Aspetti chimici, fisici e microbiologici**
- Basi di previsione della Shelf Life di un alimento in atmosfera modificata
- Requisiti di packaging. Problematiche di permeabilità dei gas. Evoluzione delle atmosfere nel tempo
- Case histories di MAP, discussione e "Question Time"

# Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive

**ADDITIVI ALIMENTARI AUTORIZZATI E CONDIZIONI DEL LORO USO NELLE CATEGORIE ALIMENTARI**

| Numero della categoria | Numero E | Denominazione | Livello massimo (mg/l o mg/kg, a seconda dei casi) | Note | Restrizioni/eccezioni |
|---|---|---|---|---|---|
| 0. | **Additivi alimentari consentiti in tutte le categorie di alimenti** | | | | |
| | E 290 | Anidride carbonica | *quantum satis* | | |
| | E 938 | Argon | *quantum satis* | | |
| | E 939 | Elio | *quantum satis* | | |
| | E 941 | Azoto | *quantum satis* | | |
| | E 942 | Protossido di azoto | *quantum satis* | | |
| | E 948 | Ossigeno | *quantum satis* | | |
| | E 949 | Idrogeno | *quantum satis* | | |

**Regolamento (UE) n. 1129/2011 della Commissione, dell' 11 novembre 2011 , che modifica l'allegato II del regolamento (CE) n. 1333/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio istituendo un elenco dell'Unione di additivi alimentari**

# Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive

| GAS | SOLUBILITY[a] | MOLECULAR WEIGHT (g/mol) | DENSITY ($kg/m^3$) [b] | N°CEE |
|---|---|---|---|---|
| Ar | 0.034 | 39.55 | 1.64 | E938 |
| $N_2$ | 0.016 | 28.01 | 1.15 | E941 |
| $N_2O$ | 0.665 | 44.01 | 1.82 | E942 |
| He | 0.009 | 4.00 | 0.16 | E939 |
| $H_2$ | 0.018 | 1.00 | 0.089 | E949 |
| $O_2$ | 0.031 | 32.00 | 1.31 | E948 |
| $CO_2$ | 0.870 | 44.01 | 1.81 | E290 |

*[a] Bunsen coefficient: cm3 (S.T.P.) of gas per cm3 of water, partial pressure of the gas = 1bar, temperature = 20 ° C b pressure = 1bar, temperature = 15 ° C*

# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*

## PROTOSSIDO DI AZOTO

- Nessun effetto biochimico rilevante
- Più solubile di $N_2$ e $CO_2$
- Impiegato come propellente per l'erogazione di prodotti fluidi (panna montata)

## ELIO

- Nessun effetto biochimico rilevante
- Piccole dimensioni, assente (tracce) in atmosfera
- Impiegato nelle atmosfere come tracciante per la rilevazione di difetti di integrità della confezione.

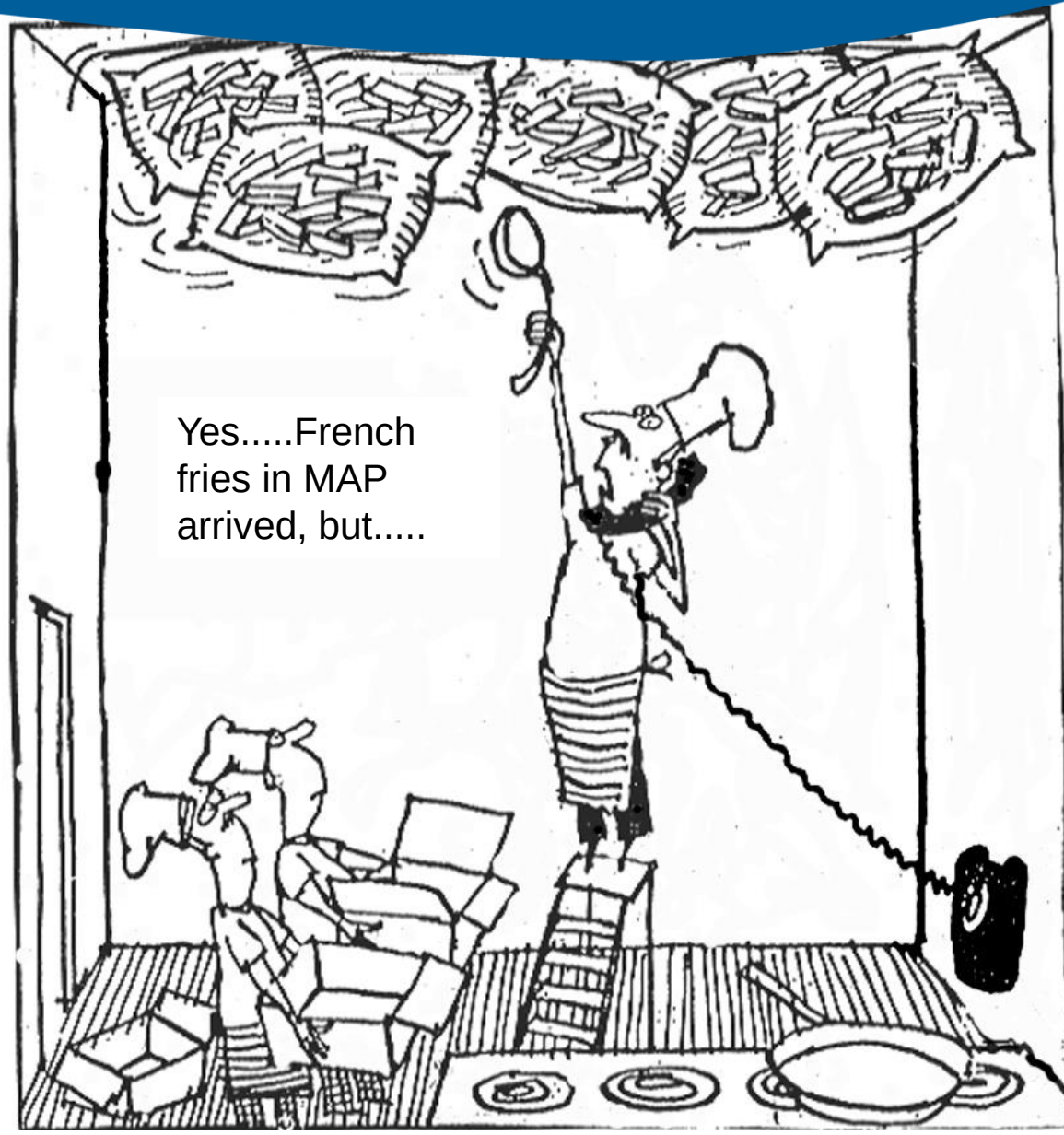
# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*

## Il gas esilarante

# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*

## Elio (o Idrogeno)

**Sono utilizzati come traccianti, per rilevare difetti di ermeticità**

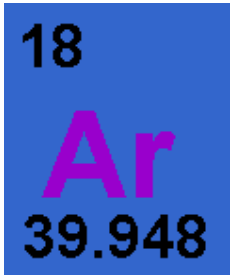


# Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive

## AZOTO

- Inibisce alcune proteasi (???)
- Inibisce alcune lipasi (???)
- Inibisce alcune decarbossilasi (???)
- Preserva la nitrosomioglobina (pigmento rosa della conserva di carne)
- CONSENTE DI PORTARE ALLA CONCENTRAZIONE DESIDERATA OSSIGENO E ANIDRIDE CARBONICA (DILUENTE)

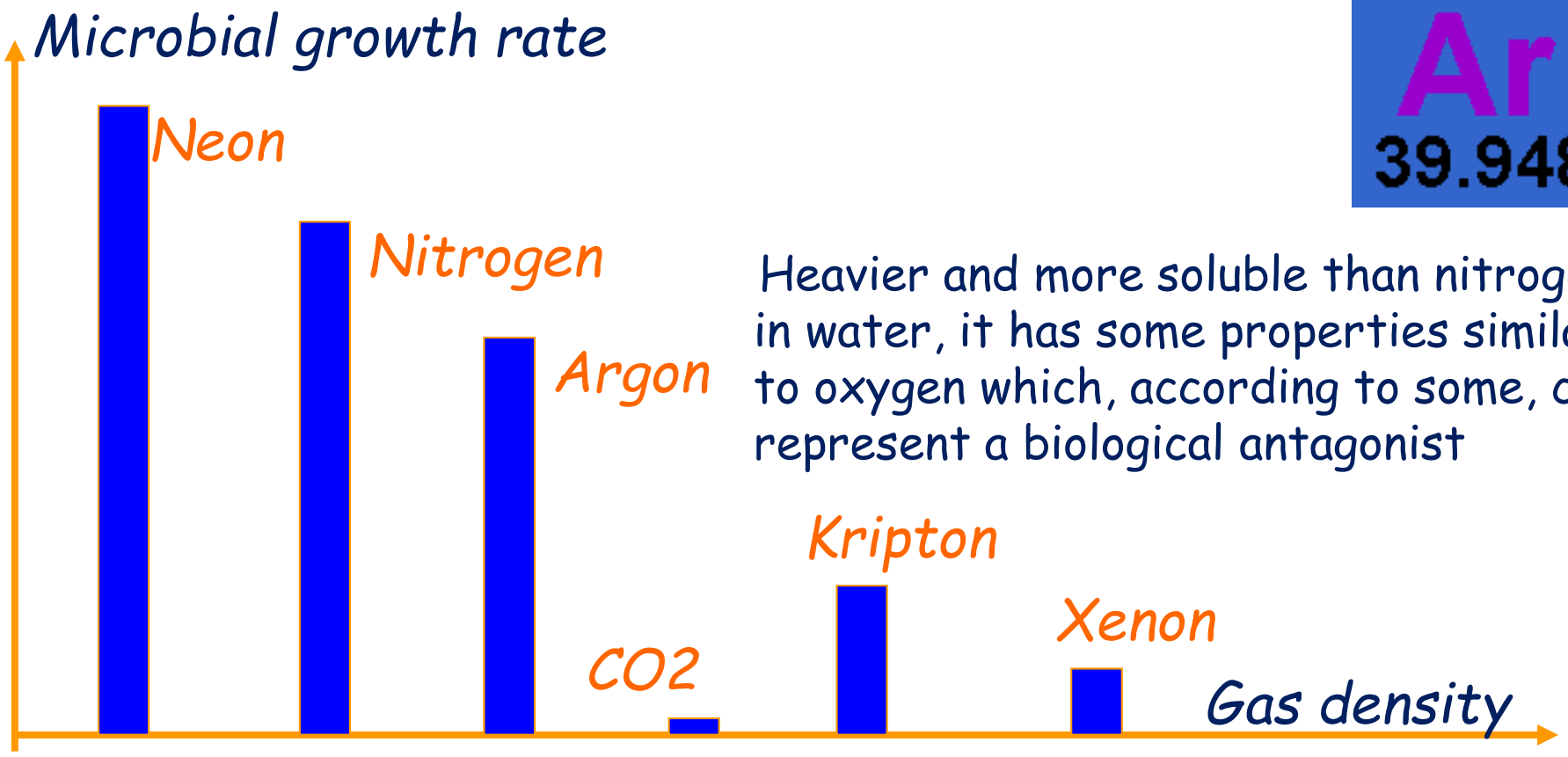
## ARGON




- Rallentamento della crescita microbica (???)
- Si ipotizza una sua competizione con l'$O_2$ a livello chimico ed enzimatico
- PIU' PESANTE DELL'AZOTO RIMUOVE MEGLIO L'OSSIGENO

# Shelf Life extension of food in protective atmospheres

18
Ar
39.948

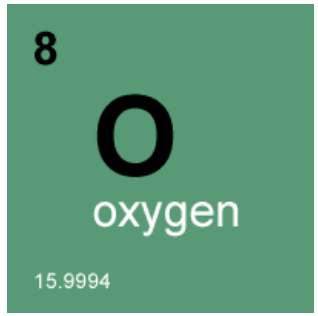



Heavier and more soluble than nitrogen in water, it has some properties similar to oxygen which, according to some, can represent a biological antagonist

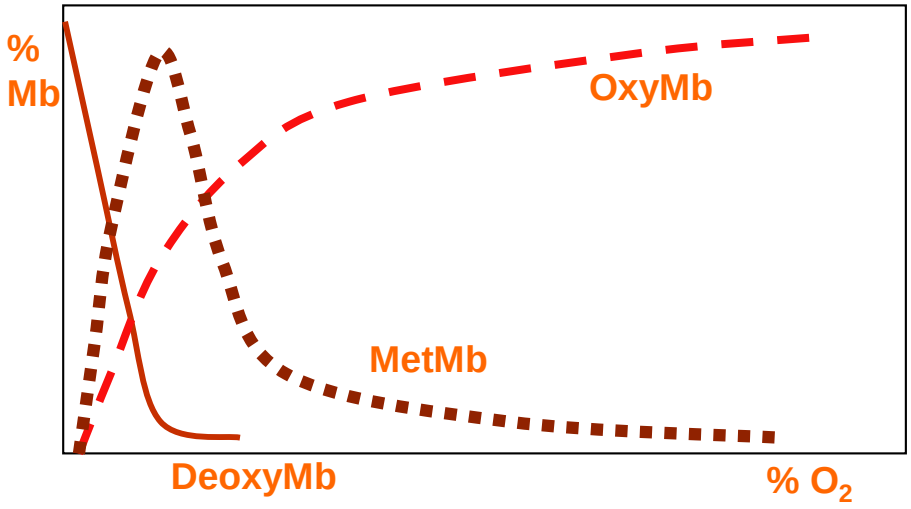
# Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive

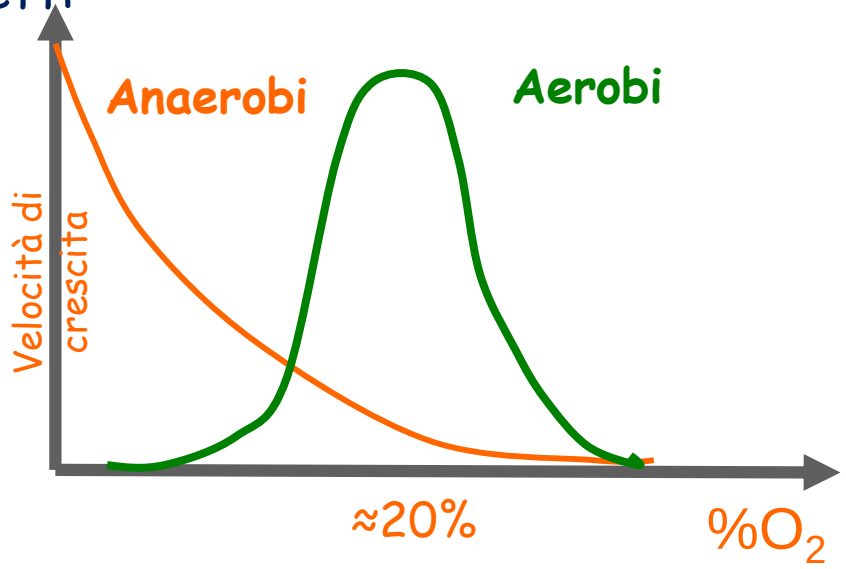
## OSSIGENO

- Ossigena la mioglobina (pigmento rosso della carne fresca)
- Attiva le ossidazioni enzimatiche e chimiche
- Attiva l'ossidazione del beta-carotene
- E' il substrato della respirazione di cellule vegetali e microbiche
- Inibisce i microrganismi anaerobi stretti



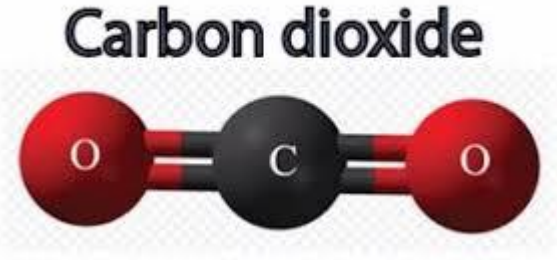

Ossidazione favorita alle basse pressioni parziali di ossigeno



# Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive

## ANIDRIDE CARBONICA



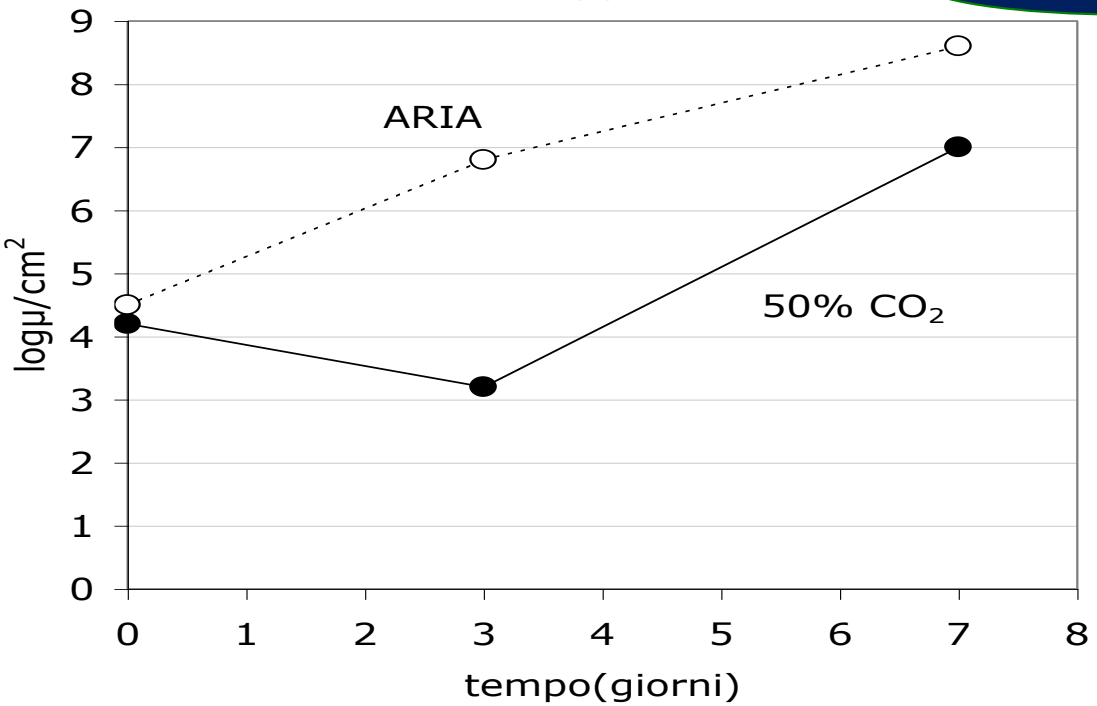

- Inibisce la respirazione dei vegetali
- Acidifica i liquidi tissutali
- Può denaturare alcune proteine
- Inibisce gli ormoni vegetali della crescita
- Inibisce l'idrolisi delle pectine (evitando la fluidificazione)
- Rallenta la maturazione dei vegetali
- Riduce i danni da freddo dei tessuti vegetali
- Inibisce la crescita microbica
- Inibisce la degradazione della clorofilla
- Rallenta la retrogradazione dell'amido e del raffermimento (???)

# Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive

## ANIDRIDE CARBONICA

- E' PESANTE (rimuove l'ossigeno)
- SI SCIOGLIE (in tutti i sistemi)
- ACIDIFICA (il 2% si trova in forma di ac. carbonico)
- SI LEGA (con i gruppi amminici)

**EFFETTO RESIDUO**



# Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive

## ANIDRIDE CARBONICA

| GRAM NEGATIVI | Nessuna Effetto | Inibizione della crescita | Parziale inibiz. della crescita | Stimolazione della crescita |
|---|---|---|---|---|
| Acinetobacter | | X | | |
| Aermonas hydrophila | | X | X | |
| Alteromonas spp. | | X | X | |
| Campylobacter jejuni | | X | X | |
| Enterobacter spp. | X | X | | |
| Escherichia coli | | X | X | |
| Moraxella | | X | | |
| Proteus spp. | | X | | |
| Pseudomonas spp. | | X | X | |
| Salmonella spp. | | X | X | X |
| Vibrio spp. | | X | | |
| Yersinia enterocolitica | | X | | |

# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*

| GRAM POSITIVI | Nessuna Effetto | Inibizione della crescita | Parziale inibiz. della crescita | Stimolazione della crescita |
|---|---|---|---|---|
| Bacillus spp. | | X | X | |
| Brochotrix thermosphacta | | X | X | |
| Clostridium botulinum | X | | X | X |
| Cl. perfringes | | X | | X |
| Enterococci | | X | X | |
| Corynabacterium spp. | | X | | |
| Lactobacillus spp. | X | | X | X |
| Leuconostoc spp. | | X | | |
| Listeria monocytogenes | X | X | | |
| Staphylococcus aureus | | X | X | |
| Streptococcus spp. | X | | | |
| MUFFE | | X | | |
| LIEVITI | X | | X | |

ANIDRIDE CARBONICA

# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*

Globalmente si parla di un effetto "anestetico" della $CO_2$ in quanto l'azione del gas è di tipo inibente/batteriostatica e non sterilizzante. L'effetto più evidente è l'allungamento della *fase di ritardo (lag phase)*. E' stato proposto un parametro di misura dell'effetto batteriostatico della $CO_2$, definito effetto inibitorio relativo ed indicato con RI che vale:

$$RI = (V^r - V^{CO2}) \times \frac{100}{V^r}$$

dove:

$V^r$ = velocità di crescita di una coltura di controllo in assenza di anidride carbonica;

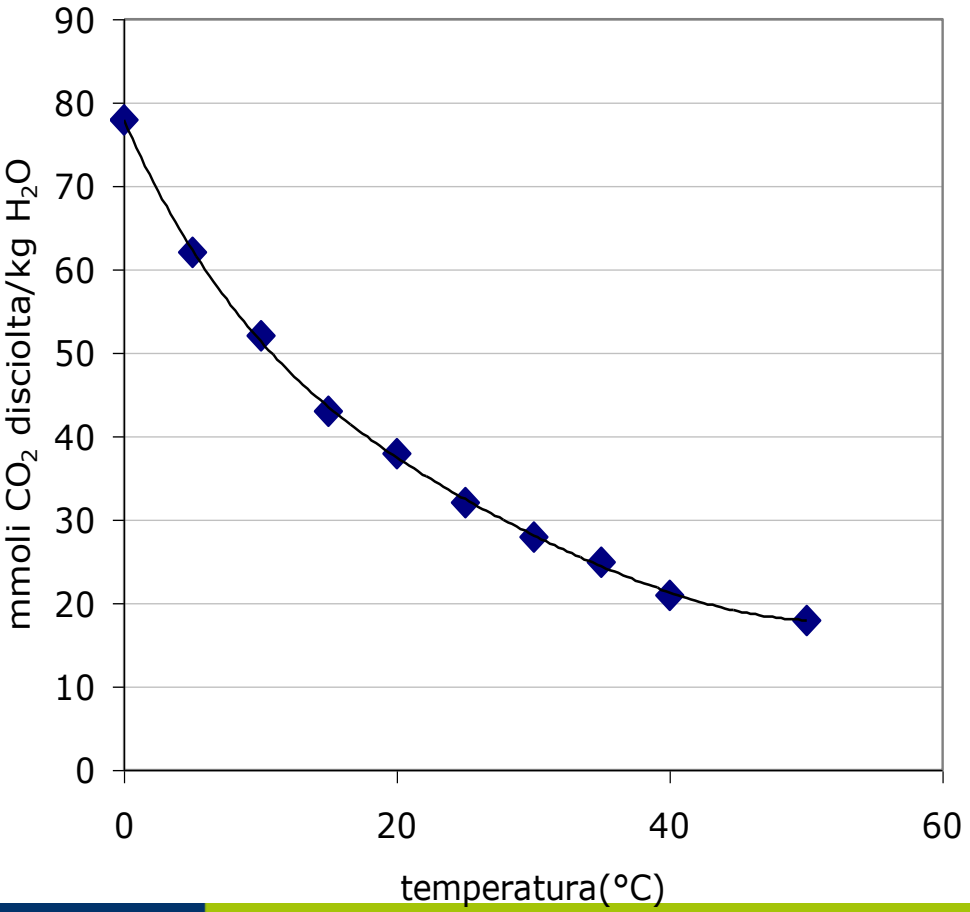
$V^{CO2}$= velocità di crescita della stessa coltura in anidride carbonica.

***Bacillus cereus, Brocotrix termosphacta e Aeromonas hydrophila* hanno RI > 75%;**

***Escherichia coli, Streptococcus termophilus Lactobacillus spp* hanno RI di 30-50%.**

# Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive

## SOLUBILITA' DELLA $CO_2$ in FUNZIONE DELLA TEMPERATURA



# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*

## SOLUBILITA' a 7° C DELLA $CO_2$ in ALCUNI ALIMENTI

| PRODOTTO | SOLUBILITA'(cm3/[g bar]) |
|---|---|
| Carne di manzo | 0.767 |
| Carne di pollo | 0.981 |
| Crescenza | 0.756 |
| Gorgonzola | 1.262 |
| Grana grattugiato | 0.114 |
| Emmental | 0.636 |
| Prosciutto cotto | 1.285 |
| Salame | 0.654 |
| Lasagne | 0.622 |
| Gnocchi | 0.852 |

# Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive

## SOLUBILITA' DELLA $CO_2$ in ALCUNI ALIMENTI

Una porzione di carne avicola (375 g) viene confezionata in un'atmosfera protettiva CO2/N2 35/65. Dopo 30 minuti a 5° C il volume dello spazio di testa (HS, UFV) collassa da un'iniziale 1000 mL a 871.25. Calcolare la solubilità della anidride carbonica (mL $g^{-1}$ $bar^{-1}$) nel prodotto a quella temperatura e la composizione dell'atmosfera che si determina.

CO2 disciolta = 1000 – 871.25 = 128.75 mL

CO2 disciolta/g = (128.75 / 375) = 0.34 3 [mL/g]……

Solubilità CO2 = 0.34 3 [mL/g] / 0.35 [bar] = 0.981 [mL/g bar]

CO2 residua = 350 – 128.75 = 221.25 mL

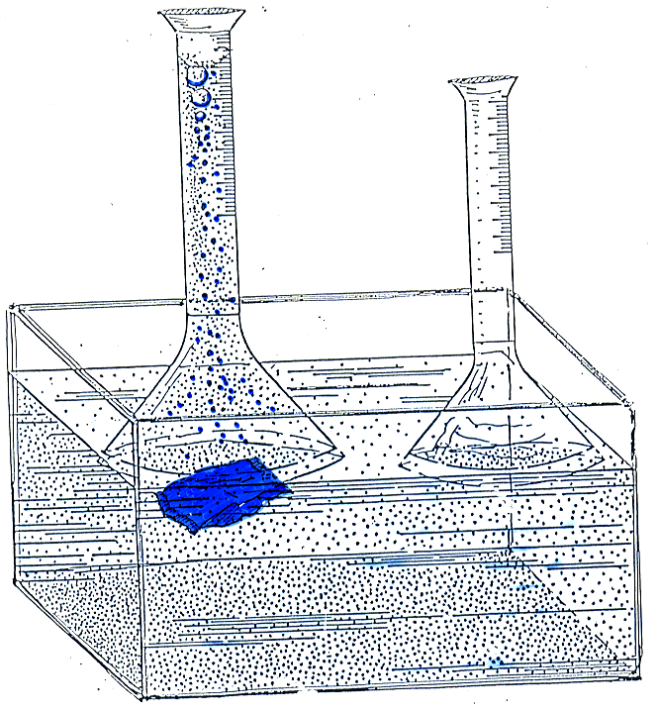
New CO2 %= 221.25 x 100 / 871.25 = 25.39 %

New N2 %= 100 - 25.39 = 74.61 %

# Lo spazio di testa (UFV o HS)

## una variabile importante nella progettazione del packaging

### *Metodo distruttivo*

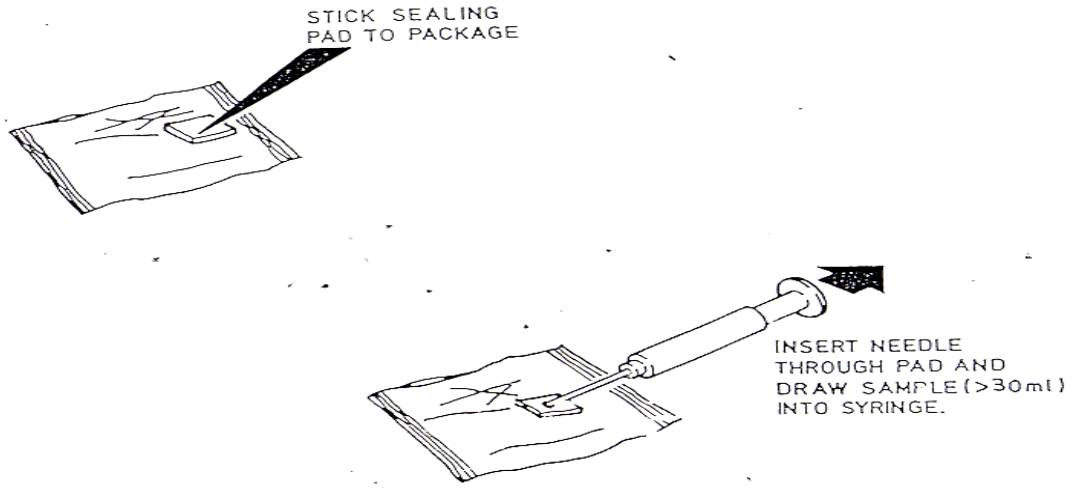


*Misura diretta dell'atmosfera che fuoriesce dalla confezione; metodo accurato, di riferimento*

# Lo spazio di testa (UFV o HS)

## una variabile importante nella progettazione del packaging

### *Metodo quasi-distruttivo o «della diluizione»*

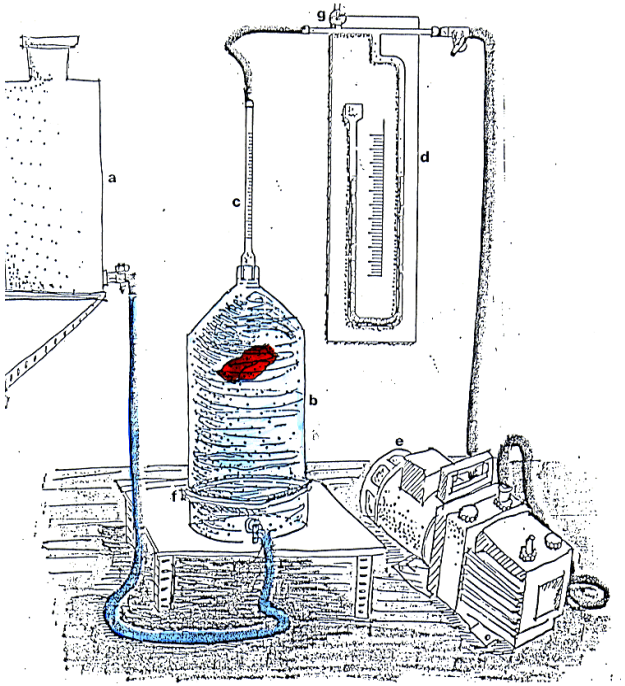



*Un gas non presente nell'atmosfera, viene introdotto nella confezione in quantità nota: la sua concentrazione, misurata sperimentalmente, consente di determinare l'UFV (volume inj : % misurata = UVF : 100)*

# Lo spazio di testa (UFV o HS)

## una variabile importante nella progettazione del packaging

### Metodo non distruttivo




Si basa sulla legge di Boyle (PV = K) e richiede l'applicazione di diversi livelli di depressione (P1, P2), realizzati in una campana ripiena di acqua e contenente la confezione di cui misurare l'UFV. L'espansione dell'atmosfera contenuta si traduce nell'innalzamento di una colonna d'acqua (DV1, DV2) all'interno di una buretta graduata innestata sulla campana

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

ma $V_2 = DV_2 + V_1$, per cui

$$P_1V_1 = P_2(DV_2 + V_1); P_1V_1 = P_2DV_2 + P_2V_1$$

$$P_1V_1 - P_2V_1 = P_2DV_2; V_1(P_1 - P_2) = P_2DV_2$$

$$V_1 = P_2DV_2/(P_1 - P_2)$$

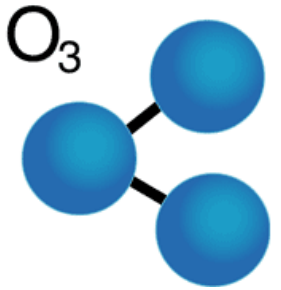
ma $V_1 = DV_1 + UFV$, per cui

$$DV_1 + UFV = P_2DV_2/(P_1 - P_2)$$

per cui si può scrivere:

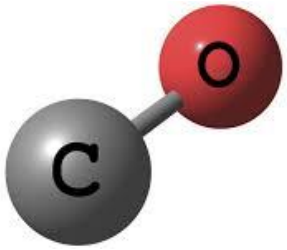
$$UFV = \frac{(P_2DV_2)}{(P_1 - P_2)} - DV_1$$

# I gas NON di imballaggio




**OZONO**

- Attivo nei confronti di batteri, spore, lieviti, muffe
- Danneggia la respirazione cellulare
- Ossida i lipidi insaturi della parete cellulare



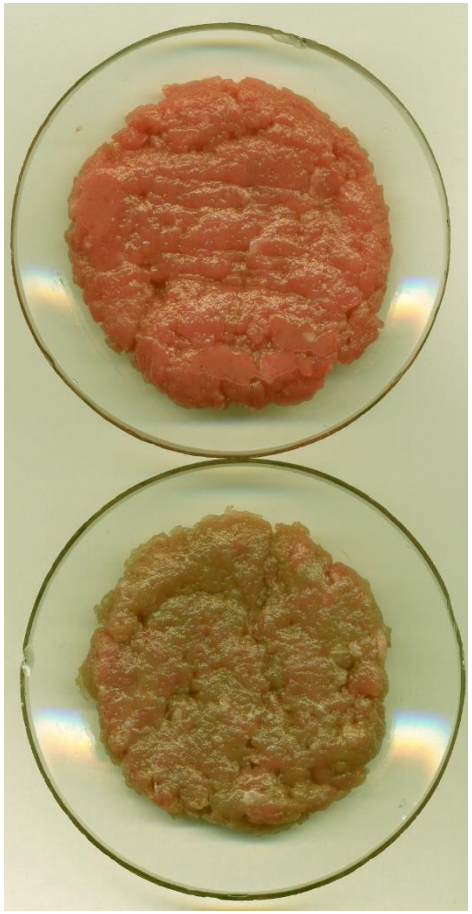

**MONOSSIDO di CARBONIO (CO)**

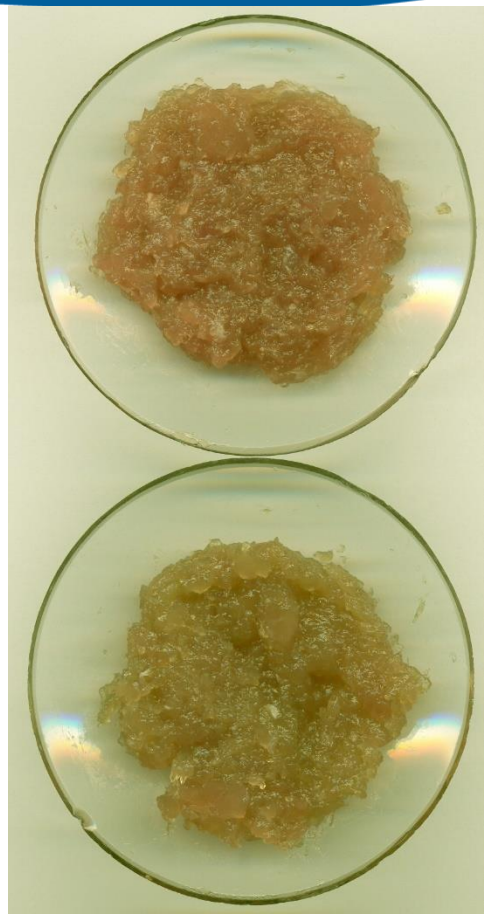
- Ha spiccata reattività chimica (ossigeno, metanolo,…)
- Ha spiccata reattività biochimica (bio-componenti,…)
- Nei confronti dei microrganismi esercita un effetto inibitorio modesto e selettivo per basse concentrazioni (< 5.0%)
- è un gas incolore, inodore, insapore e fortemente tossico

# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*

**+ CO**

**In aria**





Equino Bovino Tonno

***Effetto del monossido di carbonio sul colore del muscolo***

# Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive

## Prodotti sul mercato nel 2003, analisi di atmosfera

| Prodotto | $CO_2$ (%) | $O_2$ (%) | $N_2$ (%) | CO (%) |
|---|---|---|---|---|
| Controfiletto equino | 30.91 | 1.53 | 61.56 | **5.99** |
| Trito equino | 28.39 | 0.56 | 69.09 | **1.96** |
| Salsiccia equina | 16.06 | 2.08 | 78.19 | **3.68** |
| Hamburger equino | 30.79 | n.r. | 67.31 | **1.88** |
| Fettina scelta equina | 38.36 | n.r. | 56.72 | **4.53** |

# *Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive*

| PRODUCT | SHELF LIFE IN AIR (days) | SHELF LIFE IN MAP (days) |
|---|---|---|
| Fresh pasta (not pasteurized) | < 15 | 20-30 |
| Fried Snacks | < 15 | 21 |
| Pizza | < 28 | 40 |
| Wurstel | < 20 | > 30 |
| Fresh red meat | 2 -4 | 5-8 |
| Poultry | 4-7 | 10-21 |
| Fish | 2-3 | 4-6 |
| Bakery products | 4-14 | 30-90 |
| Cheeses | 1-7 | 14-90 |
| Dried products | 120-240 | 300-600 |

# GARANZIA DELLA QUALITÀ DEI PRODOTTI IN «MAP»

## Un sommario:

- Storia, basi scientifiche e peculiarità della tecnologia del Confezionamento in Atmosfera Modificata (MAP).
- Cenni di normativa cogente e volontaria
- Gli effetti dei gas sugli alimenti. Aspetti chimici, fisici e microbiologici
- **Basi di previsione della Shelf Life di un alimento in atmosfera modificata**
- Requisiti di packaging. Problematiche di permeabilità dei gas. Evoluzione delle atmosfere nel tempo
- Case histories di MAP, discussione e "Question Time"

# Shelf-life e atmosfere modificate

E' ragionevole **considerare garantita** la conservabilità dell'alimento fin tanto che **resta tale, o varia in misura accettabile**, la composizione dell'atmosfera introdotta a fini protettivi al momento del confezionamento.

**SHELF LIFE dell'alimento =**

**= SHELF LIFE dell'atmosfera**

# Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive

## LA COMPOSIZIONE DELL'ATMOSFERA VARIA PER:

### FENOMENI DI INTERAZIONE DEI GAS CON L'ALIMENTO

***Utilizzo/consumo*** di ossigeno o anidride carbonica
***Dissoluzione*** nella fase liquida o solida degli alimenti
***Produzione*** di anidride carbonica, metano o altre specie gassose
***Adsorbimento*** superficiale di gas da parte della fase solida degli alimenti o del materiale di confezionamento

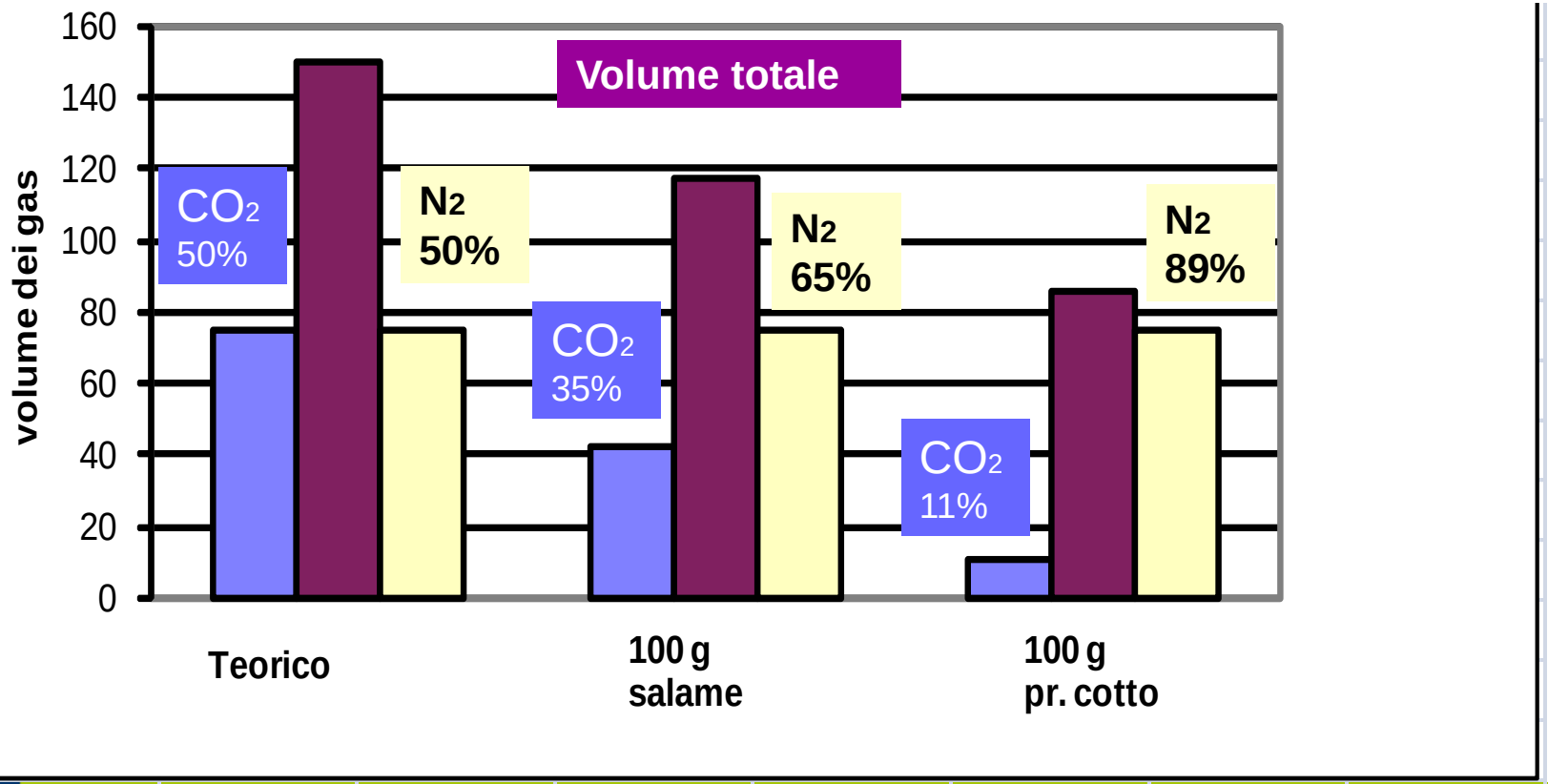
### FENOMENI DI TRASMISSIONE ATTRAVERSO LA CONFEZIONE

***Permeabilità*** attraverso le pareti integre di materia plastica

***Trasmissione*** indifferenziata attraverso discontinuità e difetti di ermeticità della confezione

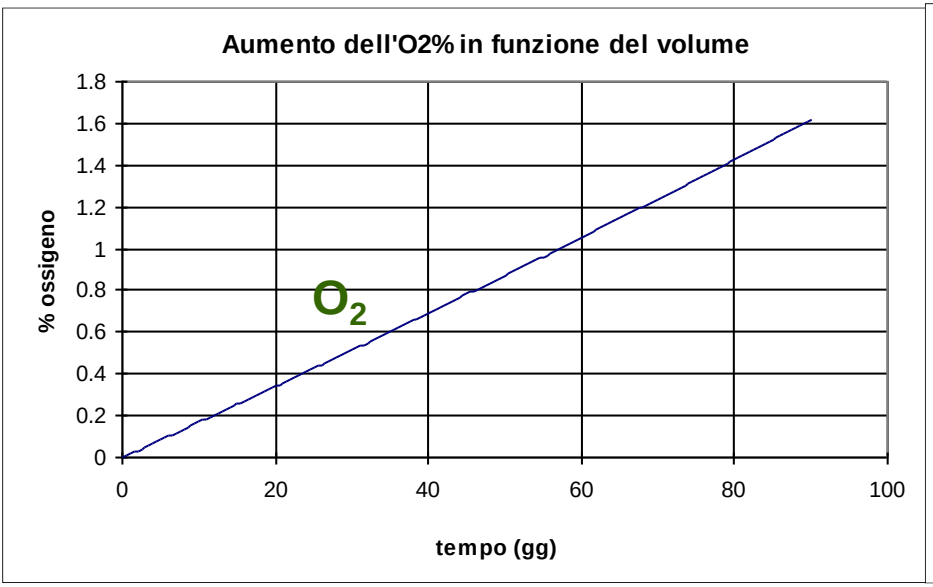
# Modified Atmosphere Packaging

## EFFETTO DELLA SOLUBILIZZAZIONE DELLA CO2 SULLE VARIAZIONI DI ATMOSFERA

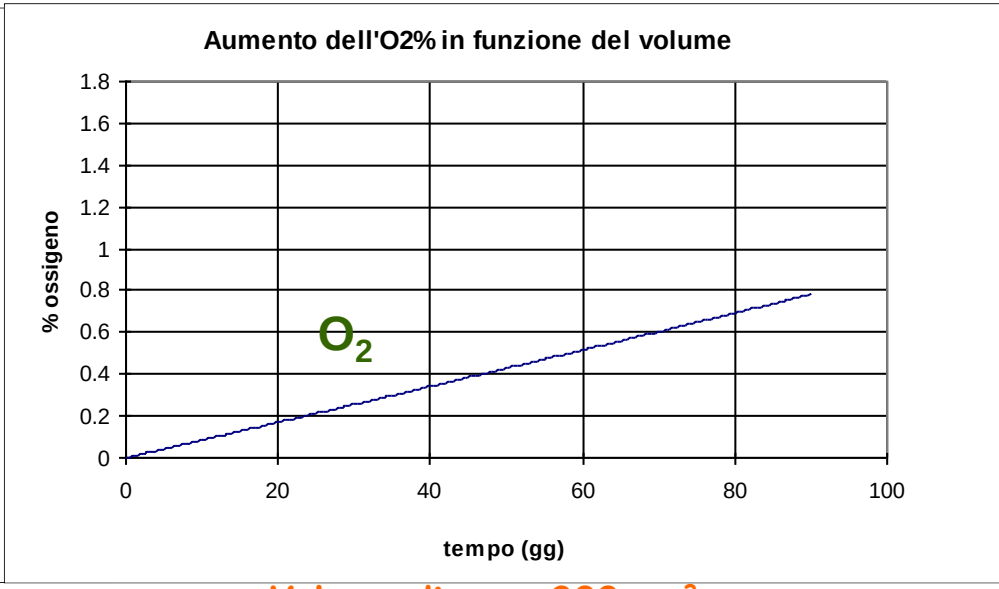


# Modified Atmosphere Packaging

## EFFETTO DEL VOLUME DI GAS (HS) SULLE VARIAZIONI DI ATMOSFERA

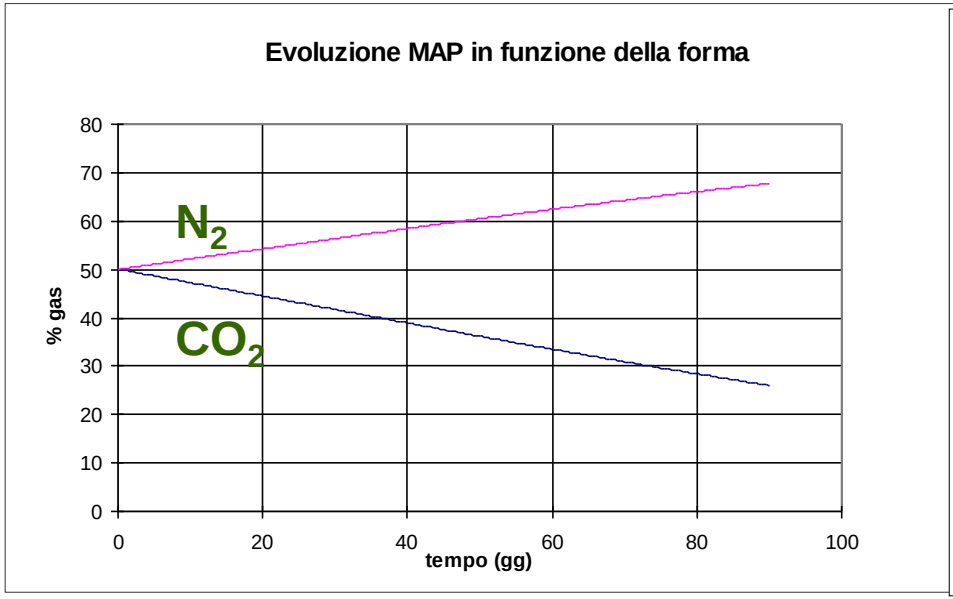



Volume di gas: 150 $cm^3$
$CO_2/N_2$ 50/50
*superficie = 600 $cm^2$*
KPO2 50 $cm^3$ µm $m^{-2}$ $24h^{-1}$ $bar^{-1}$

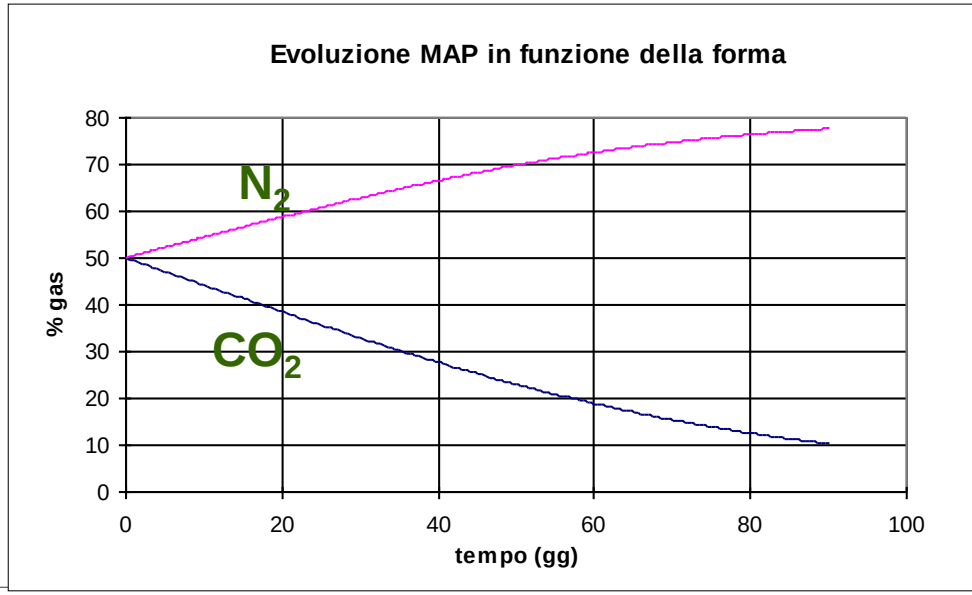



Volume di gas: 300 $cm^3$
$CO_2/N_2$ 50/50
*superficie = 600 $cm^2$*
KPO2 50 $cm^3$ µm $m^{-2}$ $24h^{-1}$ $bar^{-1}$

# EFFETTO DELLA FORMA SULLE VARIAZIONI DI ATMOSFERA

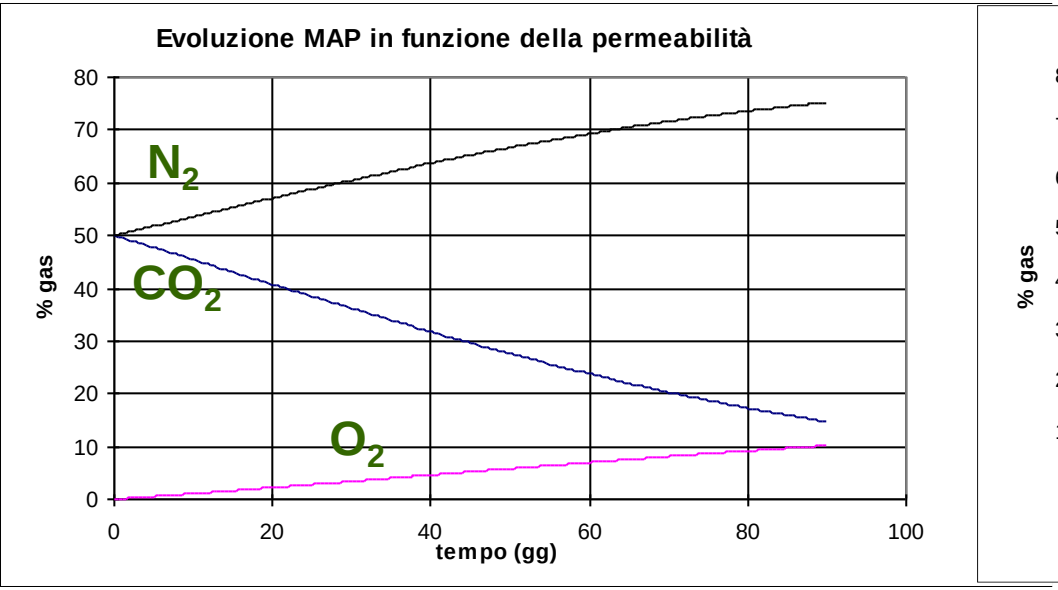



Forma simmetrica,
Cubo 10x10x10 cm
superficie = 600 cm2
volume = 1000 cm3

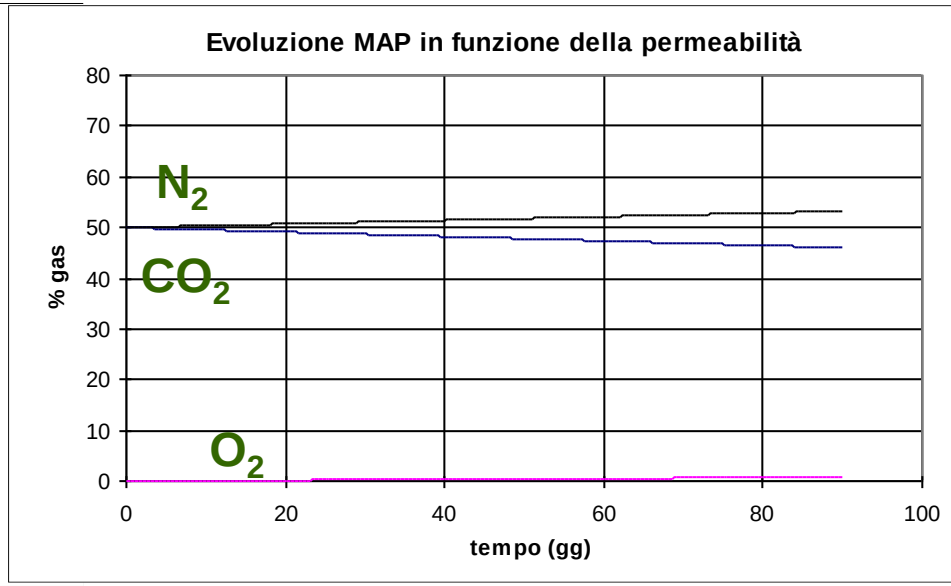



Forma asimmetrica.
Parallelepipedo
2x10x50 cm
superficie = 1240 cm2
volume = 1000 cm3

# EFFETTO DELLA PERMEABILITA' SULLE VARIAZIONI DI ATMOSFERA




Volume di gas: 150 $cm^3$
$CO_2/N_2$ 50/50
*superficie = 600 $cm^2$*
KPO2 625 $cm^3$ $\mu m$ $m^{-2}$ $24h^{-1}$ $bar^{-1}$




Volume di gas: 150 $cm^3$
$CO_2/N_2$ 50/50
*superficie = 600 $cm^2$*
KPO2 50 $cm^3$ $\mu m$ $m^{-2}$ $24h^{-1}$ $bar^{-1}$

# GARANZIA DELLA QUALITÀ DEI PRODOTTI IN «MAP»

## Un sommario:

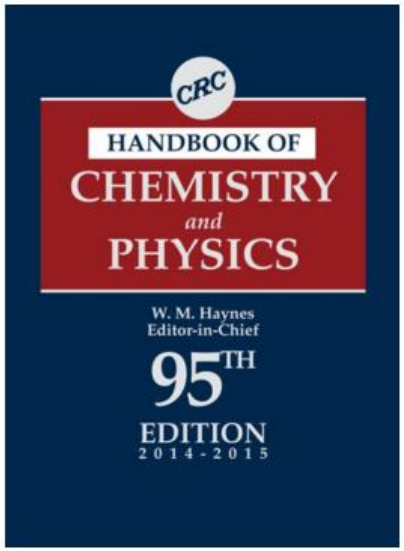
- Storia, basi scientifiche e peculiarità della tecnologia del Confezionamento in Atmosfera Modificata (MAP).
- Cenni di normativa cogente e volontaria
- Gli effetti dei gas sugli alimenti. Aspetti chimici, fisici e microbiologici
- Basi di previsione della Shelf Life di un alimento in atmosfera modificata
- **Requisiti di packaging. Problematiche di permeabilità dei gas. Evoluzione delle atmosfere nel tempo**
- Case histories di MAP, discussione e "Question Time"

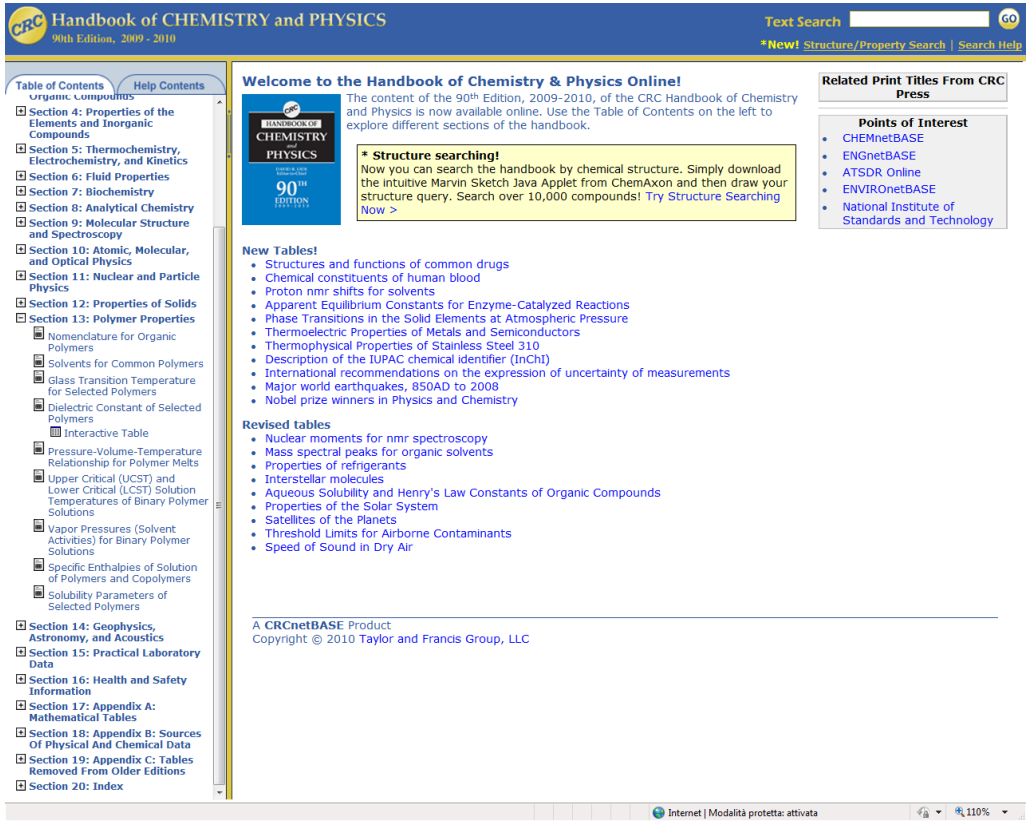
# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

L'ingresso di ossigeno, la fuoriuscita di atmosfere protettive, la perdita di profumi, gli scambi di vapor d'acqua o l'ingresso di volatili indesiderati sono tutti fenomeni che possono condizionare la qualità di un alimento confezionato e dipendono dalla diffusione di aeriformi

# Shelf Life degli alimenti in atmosfere protettive

Nessuna informazione circa la permeabilità degli aeriformi attraverso i materiali polimerici nell'Handbook of Chemistry and Physics (…since 1913)



# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

L'ingresso di ossigeno, la fuoriuscita di atmosfere protettive, la perdita di profumi, gli scambi di vapor d'acqua o l'ingresso di volatili indesiderati sono tutti fenomeni che possono condizionare la qualità di un alimento confezionato e dipendono dalla diffusione di aeriformi

….uno dei più importanti fenomeni che regolano la SHELF LIFE degli alimenti confezionati in imballaggi flessibili…

# LA TRASMISSIONE di GAS e VAPORI

Il passaggio di aeriformi può avvenire solo attraverso delle discontinuità della materia.

Nella struttura dei materiali si possono distinguere diversi tipi diversi di discontinuità:

*fessure e/o rotture* conseguenza di abrasioni o rotture; qualsiasi tipo di flusso gassoso può interessare questo tipo di discontinuità ma anche il passaggio di liquidi o, addirittura, di microorganismi;

*fori e canali* conseguenza di perforazioni o di una distribuzione non uniforme di cariche, pigmenti di difetti delle saldature;

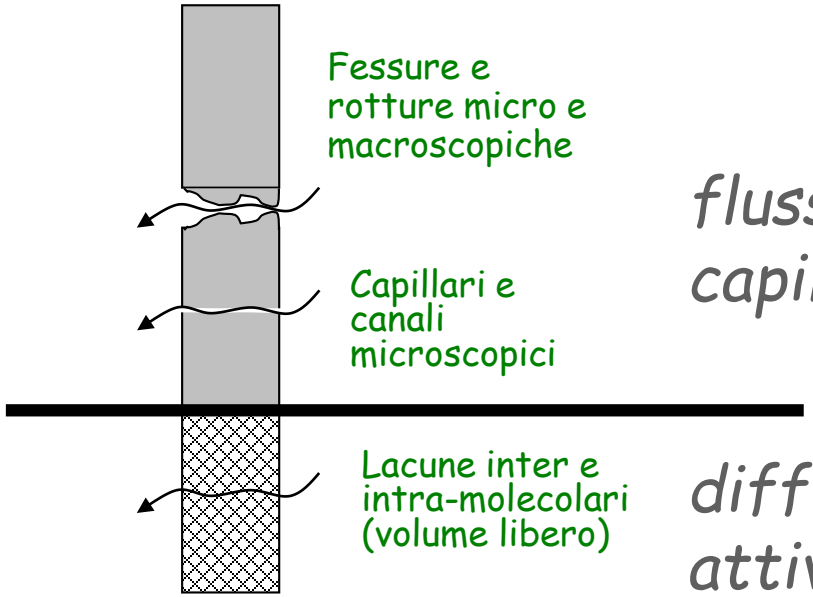
Nella struttura dei polimeri (macromolecole),inoltre, si possono distinguere due tipi diversi di "lacune" :

*lacune inter molecolari* queste lacune della materia sono conseguenza della natura e della morfologia del polimero, hanno dimensioni non costanti perché soggette ai moti molecolari;

*lacune intra molecolari:* in molecole di grandi dimensioni è possibile che vi sia spazio sufficiente per il passaggio di sostanze gassose o di vapori; anche queste discontinuità possono variare la loro dimensione per effetto di moti termici.

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## LA TRASMISSIONE di GAS e VAPORI




*flussi capillari*

*diffusione attivata*

$C_{int.} \ll C_{est.}$

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## Classificazione di porosità

Micropori: fino a 2 nm (zeolti)

Mesopori: fino a 50 nm (carboni attivi)

Macropori: fino a 100 nm = 0.1 µm (capillari)

Capacità di adsorbimento di un materiale Micro-meso-macro poroso (carbone attivo)

Antonio Licciulli **Scienza e tecnologia dei materiali**

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

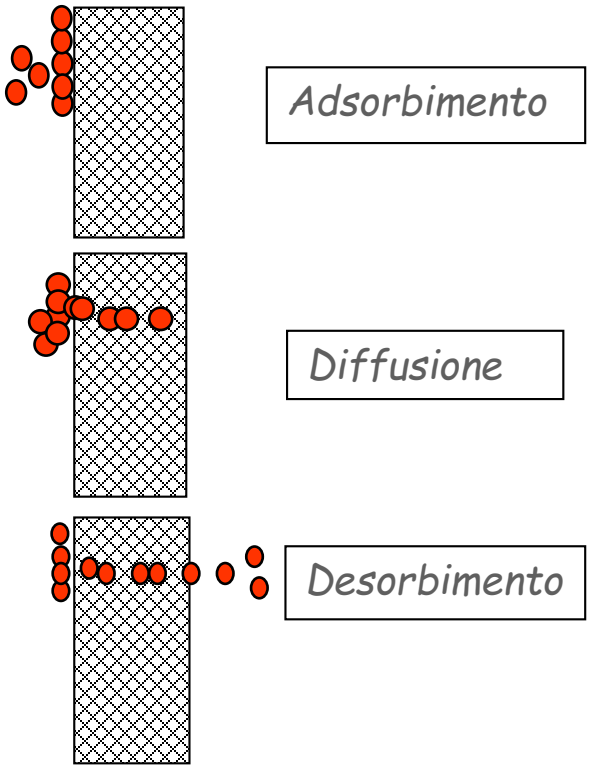
## LA TRASMISSIONE di GAS e VAPORI

La rappresentazione delle lacune inter ed infra molecolari, non deve far pensare alla permeabilità come ad un fenomeno di setacciamento; il meccanismo di permeazione, definito anche "diffusione attivata", è più complesso:

è condizionato dall'interazione tra specie permeante e matrice permeata ed avviene sotto l'effetto di una forza motrice determinata dalla differenza di concentrazione, di pressione totale o di temperatura tra le due facce del materiale.

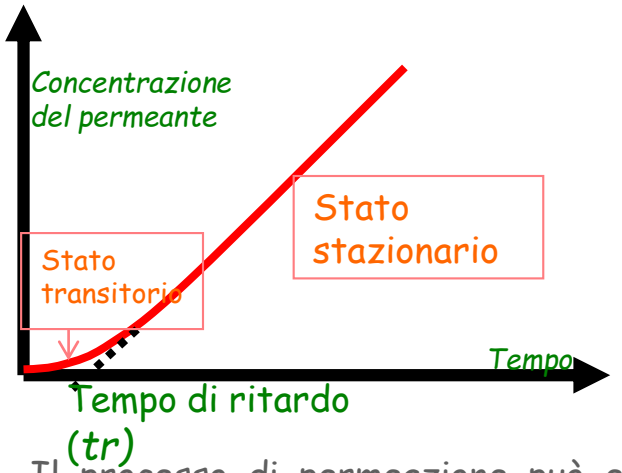
# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## LA TRASMISSIONE di GAS e VAPORI




*La temperatura, la pressione totale, le interazioni tra permeante e matrice, influenzano in modo diverso i tre stadi della permeazione*

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI




Ammettendo una forza motrice costante (delta P uguale nel tempo e temperatura costante) lo stato stazionario è raggiunto quando i fenomeni di adsorbimento, diffusione e desorbimento sono a regime

Il processo di permeazione può essere descritto quantitativamente dalle leggi di Fick della diffusione. La prima consente di calcolare il flusso di permeante nello stato stazionario nel seguente modo:

$$F = -D\left(\frac{dc}{dx}\right)$$

Che mostra che il flusso *F* è in funzione di una forza motrice rappresentata dalla differenza di concentrazione tra due punti (*dc/dx*) attraverso un fattore di proporzionalità rappresentato dal coefficiente di diffusione *D* ($cm^2\ s^{-1}$):

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

Nello stato stazionario della permeazione, integrando la prima legge di Fick per lo spessore totale ed il delta di concentrazione, la quantità di gas (*Q*) che attraversa il materiale risulta direttamente proporzionale alla superficie interessata (*A*), al tempo (*t*), alla differenza di concentrazione tra le due facce ($c_1$-$c_2$), al coefficiente di diffusione (*D*, $cm^2\ s^{-1}$) ed inversamente proporzionale allo spessore (*l*).

$$Q = \frac{A \cdot t \cdot D \cdot (c_1 - c_2)}{l}$$

Assumendo valida la legge di Henry, la concentrazione risulta:

$$c = S \cdot p$$

*E' dunque possibile convertire la differenza di concentrazioni in delta di pressioni parziali (p1-p2) conoscendo il coefficiente di solubilità (S, $g\ g^{-1}\ bar^{-1}$):*

$$Q = \frac{A \cdot t \cdot D \cdot S \cdot (p_1 - p_2)}{l}$$

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

Il prodotto *DS*, come prodotto di due costanti, è a sua volta una costante ed è definita "coefficiente di permeabilità" ed indicata come *KP*:

$$KP = D \cdot S$$

$$KP = \frac{l \cdot Q}{A \cdot t \cdot (p_1 - p_2)}$$

*KP* è una grandezza complessa riferita ad una specie permeante in uno specifico mezzo permeabile, ad una data temperatura ed è definibile come

*la quantità di permeante che attraversa uno spessore unitario, di una superficie unitaria, nell'unità di tempo, per effetto di una differenza unitaria di pressione parziale.*

Le unità di misura più frequentemente utilizzate per la *KP* sono: $cm^3\ \mu m\ m^{-2}\ 24h^{-1}\ bar^{-1}$ ma ogni grandezza può essere espressa con unità differenti e con modalità diverse creando a volte incertezze di calcolo; persino il simbolo della costante non è univocamente indicato.

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## IL COEFFICIENTE di PERMEABILITA'

Unità di misura del SI

$KP = cm^3\ \mu m\ m^{-2}\ 24h^{-1}\ bar^{-1}$ ……secondo il SI

$KP = moli\ m\ m^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$ $N\ m^{-2} = Pa$

$KP = moli\ m\ m^{-2}\ s^{-1}\ N^{-1}\ m^2$

$KP = moli\ m\ s^{-1}\ N^{-1}$ secondo il SI

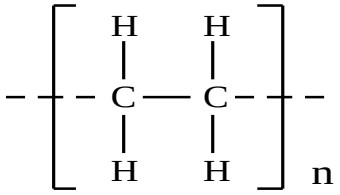
$KP = 10^{-10} cm^3\ cm\ cm^{-2}\ s^{-1}\ cmHg^{-1}$ BARRER …secondo ASTM

$cm^3\ \mu m\ m^{-2}\ 24h^{-1}\ bar^{-1}$ la forma più corretta per esprimere il volume di un gas: $cm^3_{(STP)}$ 1bar, 0° C

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## Le variabili che influenzano la permeabilità;
### la natura chimica del polimero

| Sostituente | $KPO_2$ (relativa) |
|---|---|
| -OH | 1 |
| -CN | 4 |
| -Cl | 800 |
| -F | 1 500 |
| - Acrilico | 1 700 |
| - $CH_3$ | 15 000 |
| - Fenile | 42 000 |
| - H | 48 000 |




Effetto della presenza di differenti gruppi funzionali sulla catena di un polimero.

Fatto convenzionalmente pari a 1 il coefficiente di permeabilità all'ossigeno del materiale meno permeabile…

..Valori teorici di KPO2 per strutture polimeriche ipotetiche

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## Le variabili che influenzano la permeabilità; (T)

la temperatura influenza sempre e notevolmente la trasmissione di qualsiasi aeriforme attraverso qualunque materiale. I fondamentali meccanismi che regolano la permeabilità (adsorbimento/desorbimento, solubilità e diffusione dei gas) sono tutti strettamente dipendenti dalla temperatura

Le relazioni che legano i coefficienti di diffusione e di solubilità (*D* e *S*) alla temperatura, sono di natura esponenziale e seguono la legge di Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{R \cdot T}\right) \qquad S = S_0 \exp\left(-\frac{E_s}{R \cdot T}\right)$$

*Do*, *So* = pre esponenziali, frazione dei coefficienti di diffusione e solubilizzazione indipendenti dalla temperatura (hanno le stesse unità di misura di *D* e *S*); *R* = costante universale dei gas (J mole$^{-1}$ K$^{-1}$); *T* = temperatura assoluta (K): Ed, Es = energie di attivazione dei fenomeni (J mole$^{-1}$ )

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## L'influenza della temperatura

l'energia di attivazione della diffusione(*Ed*) è positiva ed alta, quindi un aumento di temperatura fa aumentare esponenzialmente la diffusione; l'energia di attivazione della solubilità (calore di dissoluzione, (*Es*) è positiva per i gas permanenti ma bassa e negativa per i gas condensabili alle temperature ambientali. Per questi, pertanto, la solubilità tende a diminuire al crescere della temperatura.

In generale l'energia di attivazione apparente del processo di permeabilità, che è la somma delle precedenti

$$E_p = E_d + E_s$$

è positiva e piuttosto alta per l'effetto prevalente dell'energia di attivazione della diffusione e un innalzamento termico corrisponde ad un aumento consistente della velocità di trasmissione gassosa:

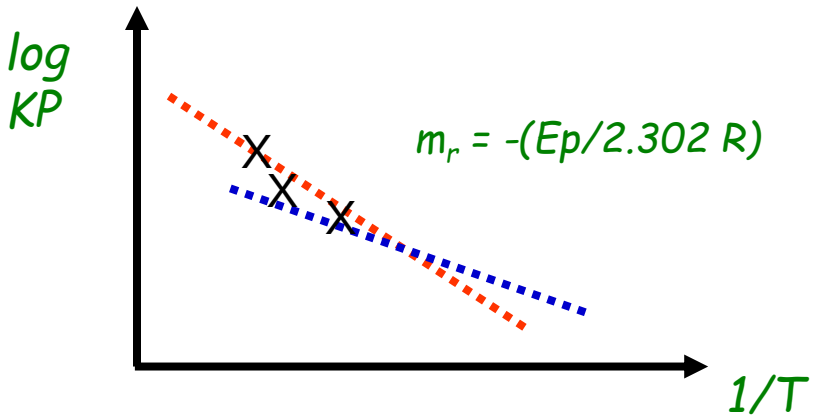
$$KP = KP_0 \exp\left(-\frac{E_p}{R \cdot T}\right)$$

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## L'influenza della temperatura

le misure della permeabilità vengono svolte a temperature standardizzate (di solito 23 o 38 ° C) che poco o niente hanno a che vedere con le temperature di impiego. E' dunque spesso necessario conoscere il comportamento dei materiali alle diverse temperature per adottare le migliori soluzioni di packaging; in altre parole fornire insieme al valore di permeabilità una grandezza che esprima la sensibilità termica di questo processo: *l'energia di attivazione* del fenomeno (*Ep*) che si può ricavare agevolmente convertendo in forma logaritmica l'equazione di Arrhenius e misurando sperimentalmente la *KP* a diverse temperature:

$$log_n KP = log_n KP_0 - \left(\frac{Ep}{RT}\right) \qquad logKP = logKP_o - \left(\frac{Ep}{2.302\ RT}\right)$$



# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

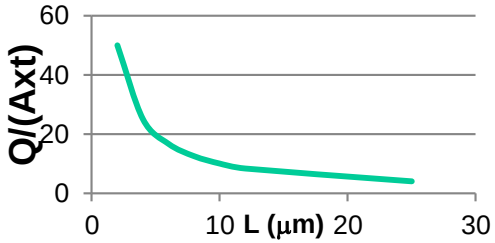
## I parametri di misura della permeabilità

(ASTM 1434-82)

$$KP = \frac{l \cdot Q}{A \cdot t \cdot (p_1 - p_2)};$$

Dalla espressione della KP, risulta evidente che il trasferimento dell'aeriforme [Q/(txA)] è inversamente proporzionale allo spessore del materiale; infatti:

$$Q/(t \cdot A) = (KP \cdot \Delta P) / l$$




A volte, però, derivando la costante di permeabilità da misure fatte su spessori diversi dello stesso materiale non si ottiene il medesimo valore. La proporzionalità inversa non è sempre rispettata. Ne consegue che si preferisce non rapportare lo spessore all'unità di misura e definire un'altra grandezza che rappresenta:

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## I parametri di misura della permeabilità

(ASTM 1434-82)

*…la quantità di aeriforme che attraversa una superficie unitaria, di dato spessore, sotto una differenza di pressione parziale unitaria, nell'unità di tempo*

A questa grandezza, viene attribuito il termine di Permeabilità o Permeazione e viene indicata con una lettera *P* in stampatello maiuscolo. Le unità di misura di *P* saranno dunque: $cm^3\ m^{-2}\ 24h^{-1}\ 100kPa^{-1}$ *(o $bar^{-1}$)*

$$P = \frac{KP}{l}$$

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

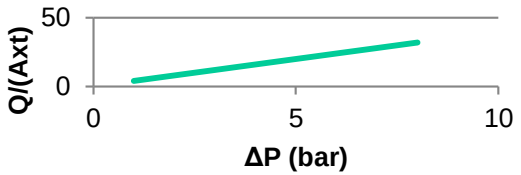
## I parametri di misura della permeabilità

(ASTM 1434-88; D3985-02)

$$KP = \frac{l \cdot Q}{A \cdot t \cdot (p_1 - p_2)};$$

Dalla espressione della KP, risulta anche evidente che la trasmissione dell'aeriforme è direttamente proporzionale alla differenza di pressione parziale tra le due facce del materiale; infatti:

$$Q \cdot l /(t \cdot A) = (KP \cdot \Delta P)$$




Tuttavia, derivando la *P* (Permeabilità) da misure condotte sotto diverse forze motrici possono ottenersi valori differenti, cioè non è sempre rispettata la proporzionalità diretta tra trasmissione e $\Delta P$. Per questo motivo è invalso l'uso di non rapportare la differenza di pressione all'unità di misura ma di indicarla come una condizione della misura e definire un'altra grandezza che rappresenta:

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## I parametri di misura della permeabilità

(ASTM 1434-88; D3985-02)

*…la quantità di aeriforme che attraversa una superficie unitaria, di dato spessore e sotto una data differenza di pressione parziale , nell'unità di tempo*

A questa grandezza, viene attribuito il termine di Velocità di trasmissione – *transmission rate* ($O_2$TR, $N_2$TR, $CO_2$TR, WVTR). Le unità di misura della GTR saranno dunque: $cm^3\ m^{-2}\ 24h^{-1}$

$$GTR = P \cdot (p_1 - p_2) = \frac{KP}{l}(p_1 - p_2)$$

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## I parametri di misura della permeabilità

(ASTM 1434-88; D3985-02)

*Coefficiente di Permeabilità (KP): la quantità di permeante che attraversa uno spessore unitario, di una superficie unitaria, nell'unità di tempo, per effetto di una differenza unitaria di pressione parziale*
$cm^3\ \mu m\ m^{-2}\ 24h^{-1}\ 100kPa^{-1}$ .

$$KP = \frac{l \cdot Q}{A \cdot t \cdot (p_1 - p_2)};$$

*Permeabilità (P): la quantità di permeante che attraversa una superficie unitaria, di dato spessore, nell'unità di tempo, per effetto di una differenza unitaria di pressione parziale*
$cm^3\ m^{-2}\ 24h^{-1}\ 100kPa^{-1}$ .

$$P = \frac{KP}{l}$$

*Velocità di trasmissione (GTR): la quantità di permeante che attraversa una superficie unitaria, di dato spessore, nell'unità di tempo, per effetto di una data differenza di pressione parziale tra le due facce.*
$cm^3\ m^{-2}\ 24h^{-1}$.

$$GTR = P \cdot (p_1 - p_2)$$

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## $PO_2$ vs WVTR

La permeabilità all' ossigeno e la velocità di tramissione del vapor d'acqua sono, di fatto, le proprietà diffusionali più frequentemente misurate per i materiali flessibili di packaging.
Gli scambi di ossigeno e vapor d'acqua tra il microambiente (interno alla confezione) e quello esterno all'imballaggio sono sicuramente i fenomeni che più frequentemente corrispondono al deterioramento qualitativo.

Non vi è alcuna relazione tra la permeabilità all'ossigeno e quella al vapor d'acqua dei materiali: esistono materiali (le poliolefine) buone barrriere al vapor d'acqua ma con altissime peremabilità all'ossigeno; altri (le poliammidi) che, alcontrario, hanno buone barriere ai gas ma valori di permeabilità molto alti al vapor d'acqua.

Esiste invece una relazione quasi costante tra la permeabilità all'ossigeno e quella degli altri gas per tutti i materiali polimerici noti. Questa relazione è indicata con il termine di SELETTIVITA' e si misura come rapporto di permeabilità

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## Stime di Permeabilità – SELETTIVITA'

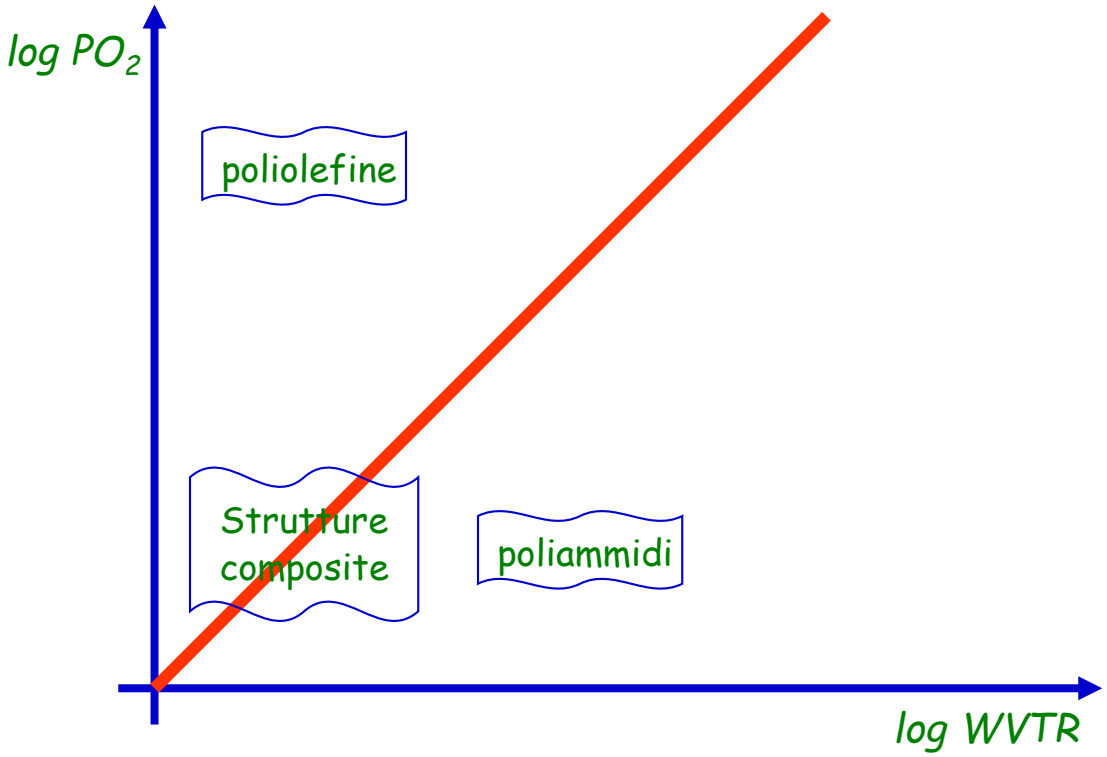
In generale i rapporti di permeabilità dei gas più importanti, sono piuttosto costanti in tutti i polimeri plastici utilizzati per il confezionamento, nonostante le ampie differenze di valore assoluto delle permeabilità. La selettività è estremamente utile in quanto consente di stimare, con sufficiente approssimazione, la permeabilità di un gas avendo misurato quella di un altro.

**Tabella 4.5** Rapporti di permeabilità (selettività) per alcuni polimeri

| *Materiale* | $O_2/N_2$ | $CO_2/N_2$ | $CO_2/O_2$ |
|---|---|---|---|
| Poliestere tereftalato | 4,4 | 31 | 7 |
| Poliammide | 3,8 | 16 | 14,2 |
| Polivinilcloruro non plastificato | 3 | 25 | 8,3 |
| Polietilene a bassa densità | 2,9 | 19 | 6,5 |
| Polietilene ad alta densità | 3,9 | 13 | 3,3 |
| Polistirene | 3,8 | 30 | 7,9 |
| Polipropilene orientato | 4,6 | 12 | 2,7 |

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## $PO_2$ vs WVTR



# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## Permeabilità delle strutture composite (in parallelo)

Struttura composita in parallelo

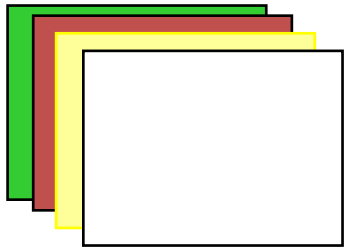
$$P_{pack} = (A_1 P_1) + (A_2 P_2) + (A_3 P3)$$

($P_{pack}$) ($cm^3$ pack $^{-1}$ $bar^{-1}$ $24h^{-1}$) =contributo di permeabilità di ciascuna superficie ($cm^3$ $bar^{-1}$ $24h^{-1}$)

# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## Permeabilità delle strutture composite

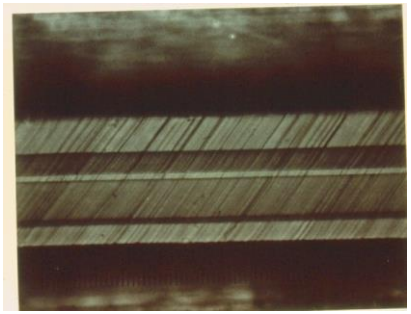
(in serie)



Struttura composita in serie

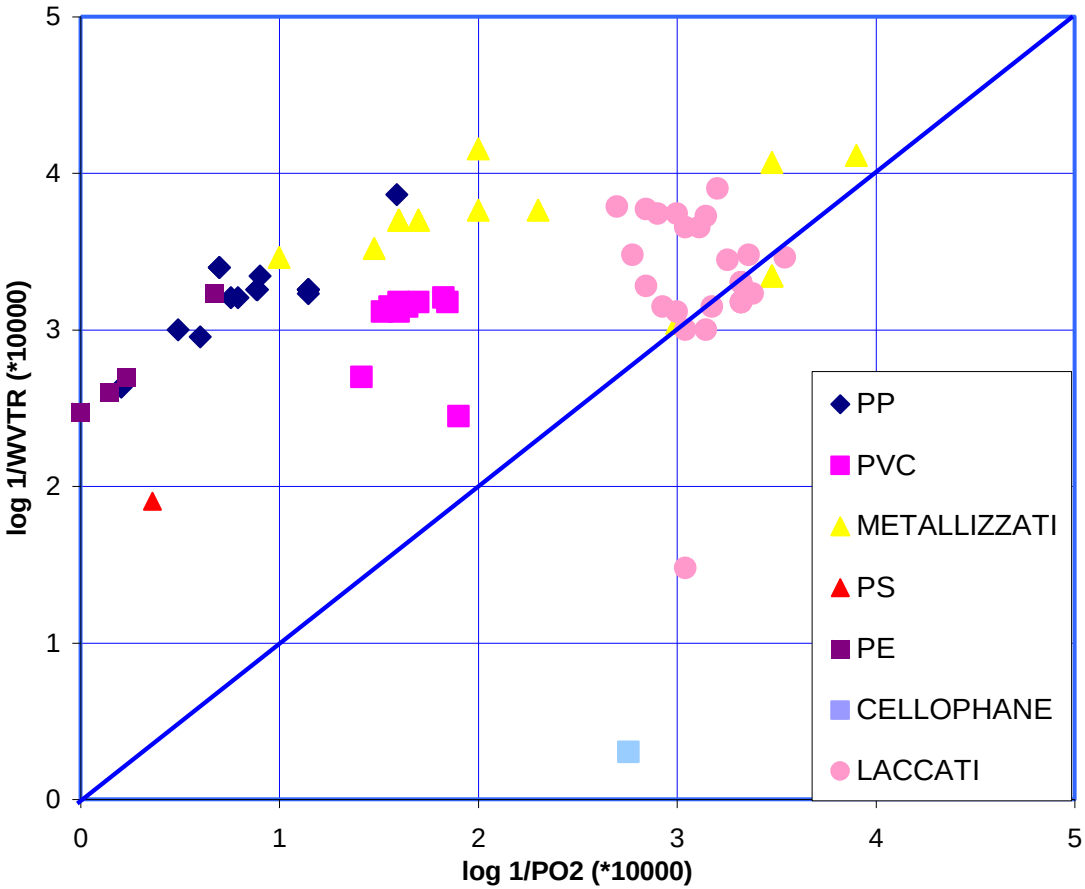
$$1/P_{tot} = 1/P_1 + 1/P_2 + 1/P_3$$

$$1/P_{tot} = L_1/KP_1 + L_2/KP_2 + L_3/KP_3$$



# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## Il concetto di Resistenza



# LA PERMEABILITA' degli AERIFORMI

## Il concetto di Barriera (UNI 10534 12/94)

| BARRIERA | P/WVTR |
|---|---|
| Molto alta | < 0.5 |
| Alta | 0.5 - 3.0 |
| Media | 3.1 - 30 |
| Bassa | 31 - 150 |
| Molto bassa | > 150 |

$cm^3\ m^{-2}\ 24h^{-1}\ bar^{-1}$ a 23° C e 0% UR (per i gas)

$g\ m^{-2}\ 24h^{-1}$ a 38° C e 90% di $\Delta$UR (per il vapor d'acqua)

La relazione additiva tra le "*resistenze*" (*reciproco delle permeabilità*) nelle strutture composite in serie e l'ambiguità del concetto di barriera, suggerisce di considerare con maggiore attenzione quello di resistenza alla permeabilità e di applicarne più estesamente l'uso nel Food Packaging

In a pouch 25x20 cm, made with 50 μm thick PP film, packed under 100% CO2, 12 h after the filling 0.12 $cm^3$ of Oxygen and 0.48 $cm^3$ of Nitrogen were found by a GC analysis. Estimate the $KPO_2$ and $KPN_2$ of the PP film

Which is the best package for an oxygen sensitive product,
the pouch A or the tray B ?

A) is a pouch 15x20 cm under vacuum (residual pressure 200 mbar), made by a laminate PA/LDPE (15/45μm), LDPE $KPO_2$ is 150 000 $cm^3$ μm $m^{-2}$ $day^{-1}$ $bar^{-1}$ PA $KPO_2$ is 750. On one side of the pouch, an heavy metalized label is applied (4x4 cm).

B) is a tray in MAP (80% $N_2$, 20% $CO_2$). The tray oxygen permeability is 10$cm^3$ $pack^{-1}$ $day^{-1}$ $bar^{-1}$. The lid's PO2 (15 x 20 cm) is 25 $cm^3$ $m^{-2}$ $day^{-1}$ $bar^{-1}$ The same label is applied on the tray's lid

Three portions of the same food are packaged in the same aluminum cups 100 µm thick (permeability is negligible), sealed by a 35 µm thick film, whose surface area is equal to 250 $cm^2$ and $KPO_2$ is :3500 $cm^3$ µm $m^{-2}$ $24h^{-1}$ bar $^{-1}$. One cup is closed in Air, the second one in a modified atmosphere (80/20 $N_2/CO_2$), the third one is under vacuum (residual total pressure: 100mbar). Which packaging solution will lead to the largest inlet of oxygen during the first 3 hours after the packaging ?

In a flexible pouch which has:
Permeable surface area: 600 cm2; Thickness: 50 μm
Initial Modified Atmosphere: 65% N2, 30% CO2, 5% O2
2 days after the packaging, 1.68 cm3 of oxygen were found entered in the package. Estimate (approximately) the permeability coefficients for oxygen and carbon dioxide of the packaging material used and how much CO2 will be lost in that time.

# GARANZIA DELLA QUALITÀ DEI PRODOTTI IN «MAP»

## Un sommario:

- Storia, basi scientifiche e peculiarità della tecnologia del Confezionamento in Atmosfera Modificata (MAP).
- Cenni di normativa cogente e volontaria
- Gli effetti dei gas sugli alimenti. Aspetti chimici, fisici e microbiologici
- Basi di previsione della Shelf Life di un alimento in atmosfera modificata
- Requisiti di packaging. Problematiche di permeabilità dei gas. Evoluzione delle atmosfere nel tempo
- **Case histories di MAP, discussione e "Question Time"**

# *Case-history : MAP innovation for dairy products*

| FOOD INDUSTRY | PUBLIC RESEARCH |
| --- | --- |
| At the end of 60s, a young businessman transformed the family dairy company (a cheese factory founded in 1823) into a modern company with a new mission: to produce and select the best cheeses of the dairy tradition and pack them in adequate consumption units.<br><br>In 1985 he decided to start the commercialization of grated cheese | |

**Therefore, we started to collaborate under a research contract and through some sponsorships**

# *Case-history : MAP innovation for dairy products*

Grating cheese on the pasta dish is a tradition of Italian gastronomy.

Grated cheese, due to the reduction in size, has a very high specific surface (risk of oxidation) and a potentially high microbial load.

Thus, shelf life is short

# *Case-history : MAP innovation for dairy products*

## The tasks were:

Selection of the best modified atmosphere able to extend the shelf life, without altering the sensory properties.

Selection of the best gas barrier performance of the packaging materials.

Assessment of the best modified atmosphere volume.

Shelf life assessment

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
DIPARTIMENTO DI SCIENZE PER GLI ALIMENTI, LA NUTRIZIONE E L'AMBIENTE

PackLAB
UNIMI Food Packaging Laboratory

Il controllo della composizione gassosa dei microambienti delle confezioni alimentari è un importante strumento di garanzia della qualità e della sicurezza alimentare.

Il controllo della composizione gassosa nelle confezioni alimentari si può realizzare solo attraverso la conoscenza approfondita dei fenomeni di interazione dei gas con i costituenti degli alimenti e con i materiali di packaging e con adeguata strumentazione.

**Grazie per l'attenzione !!**

Naples, Italy | June 17 - 20th 2019 | Congress center Federico II | Contact us: segreteria@gsica.net

SLIM 2019 — 9° Shelf Life International Meeting
Naples, Italy
June 17 - 20th 2019
Congress Center Federico II
SHELF LIFE INTERNATIONAL MEETING

HOME | SCIENTIFIC ISSUE | REGISTRATION & ABSTRACT | VENUE

http://www.slim2019.org/

# SLIM 2019 - 9° Shelf Life International Meeting

Naples, Italy, June 17 - 20th 2019 , Congress center Federico II

GSICA
GRUPPO SCIENTIFICO ITALIANO DI CONFEZIONAMENTO ALIMENTARE

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II

IPCB ISTITUTO PER I POLIMERI COMPOSITI E BIOMATERIALI
Consiglio Nazionale delle Ricerche

Naples, Italy

June 17 – 20th 2019

Congress center Federico II

**« our knowledge gets wider every time we get in touch with someone else's knowledge»**

# Modified Atmosphere Packaging

DIPARTIMENTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE ALIMENTARI
E MICROBIOLOGICHE DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI
MILANO - SETTEMBRE 1986

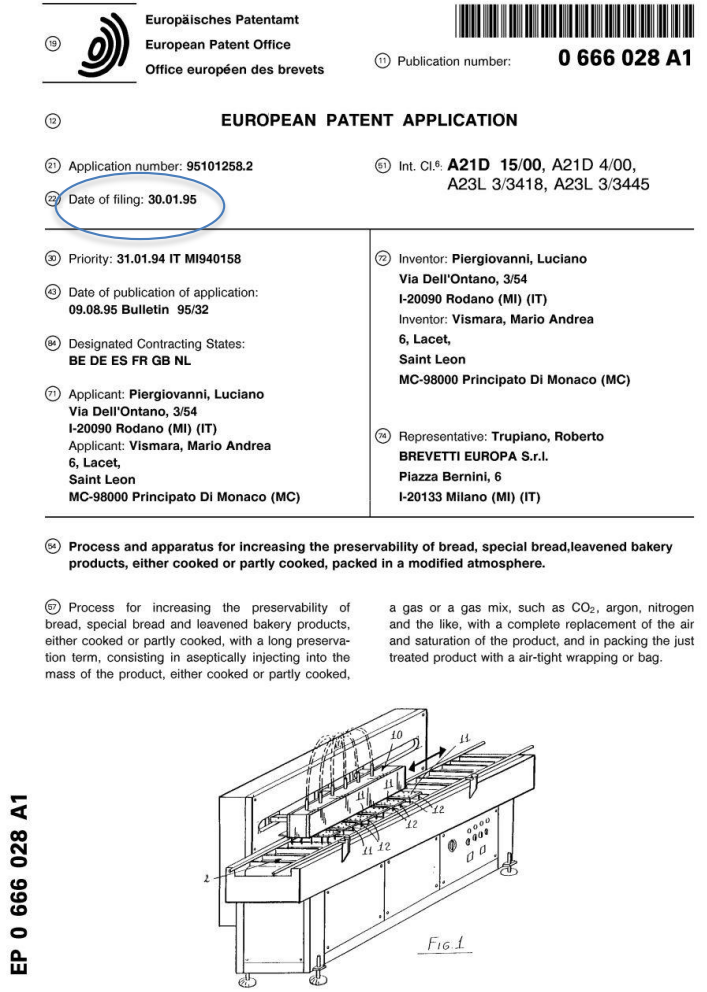
Pubblicato con il contributo del CNR, nell'ambito del Progetto Speciale
"Nuovi orientamenti dei consumi e delle produzioni alimentari"

Il confezionamento alimentare in atmosfera modificata

un rapporto sulle conoscenze, le esperienze e le tecniche

A cura di
Luciano PIERGIOVANNI, Patrizia FAVA

ARTI POLIGRAFICHE EUROPEE - MILANO



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Publication number: **0 666 028 A1**

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(21) Application number: **95101258.2**

(22) Date of filing: **30.01.95**

(51) Int. Cl.6: **A21D 15/00**, A21D 4/00, A23L 3/3418, A23L 3/3445

(30) Priority: **31.01.94 IT MI940158**

(43) Date of publication of application:
**09.08.95 Bulletin 95/32**

(84) Designated Contracting States:
**BE DE ES FR GB NL**

(71) Applicant: **Piergiovanni, Luciano**
**Via Dell'Ontano, 3/54**
**I-20090 Rodano (MI) (IT)**
Applicant: **Vismara, Mario Andrea**
**6, Lacet,**
**Saint Leon**
**MC-98000 Principato Di Monaco (MC)**

(72) Inventor: **Piergiovanni, Luciano**
**Via Dell'Ontano, 3/54**
**I-20090 Rodano (MI) (IT)**
Inventor: **Vismara, Mario Andrea**
**6, Lacet,**
**Saint Leon**
**MC-98000 Principato Di Monaco (MC)**

(74) Representative: **Trupiano, Roberto**
**BREVETTI EUROPA S.r.l.**
**Piazza Bernini, 6**
**I-20133 Milano (MI) (IT)**

(54) **Process and apparatus for increasing the preservability of bread, special bread,leavened bakery products, either cooked or partly cooked, packed in a modified atmosphere.**

(57) Process for increasing the preservability of bread, special bread and leavened bakery products, either cooked or partly cooked, with a long preservation term, consisting in aseptically injecting into the mass of the product, either cooked or partly cooked, a gas or a gas mix, such as $CO_2$, argon, nitrogen and the like, with a complete replacement of the air and saturation of the product, and in packing the just treated product with a air-tight wrapping or bag.

EP 0 666 028 A1