

QUESITO DI ESAME TRASVERSALE**Alterazione di un pesto confezionato**

Traccia d'esame, soluzione ragionata, reazioni e griglia di valutazione

Ambiti integrati: grassi alimentari; alimenti vegetali; acqua e attività dell'acqua; ossidazione; antiossidanti; colore e qualità sensoriale; conservazione; packaging.

PARTE I - TRACCIA PER LO STUDENTE**Caso**

Un'azienda alimentare rileva che alcuni lotti di pesto confezionato, prima del termine minimo di conservazione, presentano imbrunimento prevalentemente localizzato nello strato superficiale, attenuazione del colore verde, perdita dell'aroma fresco caratteristico e comparsa di un odore rancido. Il difetto è più intenso nei prodotti confezionati in contenitori trasparenti ed esposti alla luce, mentre risulta meno evidente nelle confezioni conservate al buio. La formulazione comprende basilico, olio extravergine di oliva, frutta a guscio, formaggio, aglio e sale.

Domanda generale

Compito: In qualità di responsabile del controllo qualità, formulate un'ipotesi integrata sulle cause delle alterazioni osservate, individuate i componenti e i fenomeni chimici maggiormente coinvolti e proponete un piano di verifica e di intervento per migliorare la stabilità del prodotto.

1. **Struttura e componenti critici.** Descrivete il pesto come sistema alimentare multifasico. Distinguate frazione lipidica, componente vegetale e fase acquosa; individuate substrati ossidabili, pigmenti, aromi, enzimi e componenti minori con attività antiossidante o pro-ossidante.
2. **Alterazione della frazione lipidica.** Stabilite quale forma di irrancidimento sia più coerente con le osservazioni. Descrivete il meccanismo dai prodotti primari ai prodotti secondari e discutete grado di insaturazione, ossigeno, luce, temperatura, metalli ed enzimi. Spiegate perché l'irrancidimento idrolitico appare meno direttamente collegato al caso.
3. **Ruolo della luce e dei pigmenti.** Spiegate perché il confronto tra confezioni trasparenti e conservazione al buio orienta verso la foto-ossidazione. Discutete il duplice ruolo della clorofilla come pigmento e fotosensibilizzatore.
4. **Componente vegetale e imbrunimento.** Collegate la perdita del verde alle trasformazioni delle clorofille e l'imbrunimento all'eventuale ossidazione enzimatica dei fenoli. Indicate le condizioni di processo o conservazione che favoriscono i due fenomeni e distingueteli dall'imbrunimento di Maillard.
5. **Antiossidanti.** Discutete il ruolo di fenoli, tocoferoli, carotenoidi e acido ascorbico; spiegate perché la protezione può esaurirsi e perché, in un sistema multifasico, conta la localizzazione dell'antiossidante.
6. **Acqua e conservabilità.** Definite l'attività dell'acqua, distinguetela dal contenuto totale di acqua e discutete congiuntamente aw, pH, trattamento termico, temperatura, sale, igiene, integrità della confezione e disponibilità di ossigeno.
7. **Qualità sensoriale.** Collegate le trasformazioni chimiche a colore, odore, aroma e flavor, considerando anche l'effetto delle informazioni visive sulle aspettative e sulla percezione del consumatore.
8. **Verifica sperimentale.** Proponete confronti e determinazioni analitiche utili a verificare le ipotesi. Per ogni misura indicate che cosa rivela e quale risultato vi attendereste.
9. **Azioni correttive.** Proponete almeno tre interventi su formulazione, processo, confezionamento o conservazione. Motivateli chimicamente ed evidenziate eventuali compromessi tra sicurezza, colore, aroma e stabilità ossidativa.

PARTE II - SOLUZIONE RAGIONATA PER IL DOCENTE

1. Diagnosi integrata del caso

Il quadro è spiegato in modo convincente dalla coesistenza di fenomeni diversi ma accoppiati: foto-ossidazione e successiva autossidazione dei lipidi, degradazione delle clorofille, possibile imbrunimento enzimatico dei fenoli e perdita o trasformazione dei composti volatili del basilico. La superficie è la regione più esposta all'ossigeno dello spazio di testa e alla radiazione luminosa; la maggiore incidenza nelle confezioni trasparenti è quindi un'evidenza discriminante, non una semplice correlazione accessoria.

Nesso causale essenziale: confezione trasparente + luce + clorofille + O₂ -> specie eccitate/ossigeno singoletto -> idroperossidi lipidici -> prodotti volatili secondari -> rancido e perdita dell'aroma; parallelamente, degradazione delle clorofille e ossidazione dei fenoli -> perdita del verde e imbrunimento.

2. Il pesto come sistema multifasico

Frazione componente /	Principali costituenti	Ruolo nell'alterazione
Fase lipidica	Olio extravergine di oliva; lipidi della frutta a guscio e del formaggio	Acidi grassi insaturi ossidabili; sede di pigmenti e antiossidanti lipofili; dissoluzione di molti aromi.
Fase acquosa	Acqua dei tessuti del basilico e del formaggio; sale e soluti disciolti	Mobilità di reagenti e metalli; attività enzimatica e microbica; ripartizione degli antiossidanti idrofili.
Componente vegetale	Clorofille, carotenoidi, fenoli, composti volatili; PPO e LOX eventualmente residue	Colore e aroma; fotosensibilizzazione; quenching di $1O_2$; imbrunimento enzimatico; formazione enzimatica di idroperossidi.
Interfacce	Superficie olio/acqua e prodotto/spazio di testa	Zone di incontro tra lipidi, ossigeno, metalli e antiossidanti; la localizzazione controlla la velocità effettiva.
Componenti pro-ossidanti	Tracce di Fe/Cu, ossigeno, clorofille illuminate	Inizio o accelerazione dell'ossidazione; decomposizione degli idroperossidi.

3. Irrancidimento lipidico: reazioni e discussione

3.1 Autossidazione radicalica

Gli idrogeni bis-allilici degli acidi grassi polinsaturi sono più facilmente astratti. L'ossidazione procede come reazione autocatalitica a catena. LH indica un lipide insaturo; X• un radicale iniziatore.

Iniziazione: $LH + X\bullet \rightarrow L\bullet + XH$

Addizione di O₂: $L\bullet + O_2 \rightarrow LOO\bullet$

Propagazione: $LOO\bullet + LH \rightarrow LOOH + L\bullet$

Terminazione: $L\bullet + L\bullet \rightarrow L-L$ | $L\bullet + LOO\bullet \rightarrow LOOL$ | $LOO\bullet + LOO\bullet \rightarrow$ prodotti non radicalici

Gli idroperossidi LOOH sono prodotti primari non volatili, relativamente instabili e spesso sensorialmente poco evidenti. La loro concentrazione cresce durante l'induction period, poi può diminuire quando la decomposizione supera la formazione. Per questo un numero di perossidi basso non dimostra da solo che il prodotto non sia ossidato.

3.2 Decomposizione dei prodotti primari

$LOOH \xrightarrow{\text{calore / Fe}^{2+} / \text{Cu}^{+}} LO\bullet + OH^-$ (oppure $LOO\bullet$ e altre specie radicaliche)

$LO\bullet \xrightarrow{\text{beta-scissione}} \text{aldeidi} + \text{chetoni} + \text{idrocarburi} + \text{nuovi radicali}$

Aldeidi insature e sature, chetoni, acidi e idrocarburi costituiscono i prodotti secondari. La loro elevata volatilità e le basse soglie olfattive spiegano la comparsa dell'odore rancido. L'esempio del 9- e 13-idroperossido di derivati linoleici mostra come la posizione dell'idroperossido condizioni lo spettro dei volatili; l'esaneale è un possibile indicatore dell'ossidazione di acidi grassi n-6, ma non va assunto come unico marcatore universale.

3.3 Foto-ossidazione

La clorofilla e altri cromofori assorbono luce e raggiungono stati eccitati. Nel meccanismo di tipo II il sensibilizzatore trasferisce energia all'ossigeno tripletto, producendo ossigeno singoletto, molto più reattivo verso i doppi legami.



La foto-ossidazione genera idroperossidi con distribuzioni diverse rispetto all'autossidazione. I prodotti formati possono poi decomporsi e innescare o alimentare la catena radicalica. Nel pesto la clorofilla crea quindi un paradosso tecnologico: è il pigmento verde desiderato, ma alla luce può diventare il promotore della perdita di qualità.

3.4 Catalisi metallica e contributo enzimatico



Tracce di ferro o rame possono accelerare l'iniziazione e soprattutto la decomposizione dei perossidi. La lipossigenasi, se non inattivata, abbassa la barriera energetica e ossida preferenzialmente substrati con struttura 1-Z,4-Z-pentadienica. Il suo contributo va verificato sperimentalmente e non dedotto dalla sola presenza di basilico.

3.5 Perché non è principalmente irrancidimento idrolitico



L'idrolisi può verificarsi in una matrice umida in presenza di lipasi native o microbiche e libera acidi grassi. Tuttavia non spiega la marcata dipendenza da luce e trasparenza. La diagnosi più parsimoniosa è quindi irrancidimento ossidativo, con possibile contributo idrolitico secondario da valutare mediante acidità libera.

4. Antiossidanti: meccanismi, sinergie e limiti

4.1 Fenoli e tocoferoli: chain breaking



Il radicale fenossile o tocoferossile è stabilizzato per delocalizzazione e propaga la catena molto meno efficacemente. In condizioni ideali una molecola di tocoferolo può intercettare due radicali perossilici. L'efficacia, tuttavia, dipende da concentrazione, temperatura, stato ossidativo iniziale e localizzazione nella matrice.

4.2 Carotenoidi e ossigeno singoletto



Nel quenching fisico il carotenoide dissipa l'energia senza essere consumato in modo stechiometrico. Può inoltre disattivare la clorofilla nello stato tripletto. In presenza di ossigeno, luce intensa o condizioni non favorevoli, anche i carotenoidi possono degradarsi e perdere efficacia e colore.

4.3 Sinergia tocoferolo-ascorbato



L'ascorbato, presente nella fase acquosa, può rigenerare il tocoferolo all'interfaccia. La medesima molecola, però, in presenza di metalli di transizione può ridurre Fe^{3+} a Fe^{2+} e favorire cicli pro-ossidanti. La semplice aggiunta di un antiossidante non garantisce quindi stabilità: è necessario valutarne dose, compartimentazione e interazioni.

4.4 Sistema multifasico e paradosso polare

L'ossidazione delle emulsioni è spesso localizzata all'interfaccia olio-acqua, dove si incontrano lipidi, ossigeno, specie metalliche e radicali. Dimensione delle gocce, area interfacciale, carica, spessore e permeabilità dello strato interfacciale modificano la cinetica. Un antiossidante abbondante ma lontano dal sito di reazione può risultare meno efficace di uno presente in concentrazione minore ma correttamente localizzato.

5. Perdita del verde e imbrunimento

5.1 Trasformazioni della clorofilla

Clorofilla-Mg + 2 H⁺ → feofitina + Mg²⁺

Clorofilla → clorofillasi / idrolisi → clorofillide + fitolo

L'espulsione del Mg²⁺ dal tetrapirrolo produce feofitine verde oliva-brune. È favorita da acidità e calore; luce e ossigeno promuovono inoltre foto-ossidazione e degradazione del sistema coniugato. La perdita del verde può quindi avvenire senza formazione di pigmenti melaninici.

5.2 Imbrunimento enzimatico dei fenoli

o-difenolo + O₂ → polifenolossidasi (PPO) → o-chinone + H₂O

o-chinoni + nucleofili / altri fenoli → oligomeri e pigmenti bruni

La triturazione rompe la compartimentazione cellulare e mette in contatto PPO, substrati fenolici e ossigeno. La localizzazione superficiale è coerente con la maggiore disponibilità di O₂. Un trattamento termico può inattivare la PPO, ma deve essere calibrato per non danneggiare aroma e clorofilla.

5.3 Perché la Maillard non è l'ipotesi prioritaria

zucchero riducente + R-NH₂ → base di Schiff → prodotto di Amadori/Heyns → dicarbonili → melanoidine

Il pesto contiene zuccheri riducenti e gruppi amminici, ma la Maillard è favorita soprattutto da temperatura elevata, tempi lunghi e specifici intervalli di attività dell'acqua. La dipendenza dalla luce e la localizzazione superficiale rendono più plausibili degradazione della clorofilla e ossidazione enzimatica. La Maillard può essere discussa come fenomeno non prioritario, non esclusa in assoluto in caso di trattamenti termici severi.

6. Acqua, aw e conservabilità

$aw = p_a / p_0 = ERH(\%) / 100$

p_a è la pressione di vapore dell'acqua sopra l'alimento all'equilibrio; p_0 quella dell'acqua pura alla stessa temperatura. L'attività dell'acqua descrive la disponibilità termodinamica dell'acqua, non la quantità totale. Il contenuto di umidità e aw sono correlati tramite l'isoterma di adsorbimento, ma non sono intercambiabili e dipendono da composizione e temperatura.

La stabilità microbiologica richiede un approccio a ostacoli: aw , pH, trattamento termico, refrigerazione, sale o altri soluti, conservanti eventualmente ammessi, carica iniziale, igiene, tenuta della confezione e atmosfera. La riduzione dell'ossigeno limita ossidazione e microrganismi aerobi, ma non costituisce da sola una garanzia di sicurezza e richiede una validazione specifica della shelf-life.

Compromesso da riconoscere: l'acidificazione può rafforzare la sicurezza microbiologica e ridurre alcune attività enzimatiche, ma può accelerare la sostituzione del Mg²⁺ della clorofilla e la formazione di feofitina, peggiorando il colore.

7. Collegamento con la qualità sensoriale

Trasformazione	Segnale sensoriale	Interpretazione
Degradazione delle clorofille	Verde meno vivo; tonalità oliva/bruna	Perdita di freschezza visiva.
Ossidazione enzimatica dei fenoli	Imbrunimento soprattutto superficiale	Formazione di chinoni e polimeri bruni in presenza di O ₂ .
Decomposizione degli idroperossidi	Odore rancido, erbaceo alterato, cartonato o vernice	Aldeidi, chetoni, acidi e altri volatili secondari.
Ossidazione/perdita degli aromi del basilico	Riduzione delle note fresche e identitarie	Evaporazione, ripartizione nello spazio di testa e trasformazioni ossidative.

Trasformazione	Segnale sensoriale	Interpretazione
Incongruenza colore-aroma	Giudizio globale più negativo	Il colore modula aspettativa, identificazione e intensità percepita del flavor.

8. Piano sperimentale di verifica

Il piano deve separare gli effetti di luce, ossigeno, temperatura e tempo. È utile un disegno fattoriale minimo: confezione trasparente/opaca x luce/buio, con temperatura e lotto controllati; quando possibile si aggiunge il confronto tra aria e ridotto ossigeno residuo. I campioni vanno analizzati al tempo zero e a più tempi di conservazione.

Misura / confronto	Ipotesi verificata	Risultato atteso se l'ipotesi è corretta
Trasparente vs opaco; luce vs buio	Foto-ossidazione	Peggioramento più rapido con luce e materiale trasparente; interazione luce x confezione.
O ₂ nello spazio di testa e O ₂ disciolto	Disponibilità del reagente	Associazione tra O ₂ residuo/ingressivo e velocità di alterazione.
Numero di perossidi (PV)	Prodotti primari	Aumento iniziale; possibile calo negli stadi avanzati.
Volatili di ossidazione / profilo HS-GC	Prodotti secondari e perdita di aroma	Crescita di aldeidi/chetoni da ossidazione e riduzione o sbilanciamento dei volatili freschi.
Acidità libera	Eventuale lipolisi	Aumento se contribuisce irrancidimento idrolitico.
Clorofille, feofitine e colore CIELAB	Degradazione dei pigmenti	Diminuzione delle clorofille, aumento relativo dei derivati; calo di a* negativo e aumento di DeltaE*.
PPO/LOX residue	Contributo enzimatico	Maggiore velocità nei campioni con attività residua; riduzione dopo trattamento adeguato.
pH e aw	Barriere di conservazione	Valori coerenti con il processo; eventuali deviazioni di lotto correlate alla shelf-life.
Microbiologia e tenuta confezione	Sicurezza e integrità	Conformità per tutta la shelf-life; assenza di associazione tra difetto chimico e perdita di tenuta non dimostrata.

8.1 Formule analitiche utili

$$PV \text{ (meq O}_2\text{/kg)} = [(V - V_0) \times N \times 1000] / m$$

V e V₀ sono i volumi di titolante per campione e bianco, N la normalità e m la massa di campione in grammi. Il PV quantifica i perossidi ma deve essere interpretato insieme ai prodotti secondari.

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

DeltaE* quantifica la variazione complessiva di colore rispetto al tempo zero; i singoli parametri L*, a* e b* aiutano a interpretare perdita del verde e imbrunimento.

$$k = A \exp[-E_a/(RT)]$$

La relazione di Arrhenius descrive l'effetto della temperatura sulla costante di velocità. Può sostenere studi accelerati solo dopo aver verificato che il meccanismo di deterioramento non cambi nell'intervallo considerato.

$$\text{Ingresso O}_2 \approx \text{OTR} \times \text{area} \times \text{tempo} \times \Delta p \text{ O}_2$$

È una relazione operativa semplificata: l'OTR del materiale, l'area esposta, la durata e il gradiente di pressione parziale determinano l'ingresso di ossigeno. L'OTR va riferito alle condizioni dichiarate di temperatura e umidità.

9. Azioni correttive e loro razionale

Intervento	Bersaglio chimico/tecnologico	Limiti o compromessi da verificare
Confezione opaca o barriera UV-vis	Riduce eccitazione delle clorofille e formazione di 1O ₂ .	Visibilità del prodotto, riciclabilità e accettazione commerciale.

Intervento	Bersaglio chimico/tecnologico	Limiti o compromessi da verificare
Materiale ad alta barriera a O ₂ e chiusura ottimizzata	Riduce permeazione e disponibilità di ossigeno.	Prestazioni reali a T/UR di conservazione; tenuta della chiusura.
Deaerazione, minimo spazio di testa, gas inerte/MAP	Riduce O ₂ disciolto e nello spazio di testa.	Validazione microbiologica; controllo del riempimento e dell'O ₂ residuo.
Oxygen scavenger / active packaging	Rimuove O ₂ residuo o permeato.	Compatibilità MOCA, capacità e cinetica dello scavenger, comunicazione al consumatore.
Conservazione refrigerata e al buio	Rallenta reazioni chimiche, enzimi e crescita microbica.	Continuità della catena del freddo e comportamento dopo apertura.
Trattamento moderato del basilico o del prodotto	Inattiva PPO/LOX e riduce carica microbica.	Perdita di volatili freschi, feofitinizzazione e modifica della texture.
Sistema antiossidante/chelante ottimizzato	Interrompe catene radicaliche, spegne 1O ₂ o limita catalisi metallica.	Dose, autorizzazione, etichetta, gusto, localizzazione interfacciale ed eventuale pro-ossidazione.
Controllo di materie prime e contatto con metalli	Riduce perossidi iniziali, lipasi e contaminanti Fe/Cu.	Variabilità naturale e costi di qualifica dei fornitori.

10. Risposta modello sintetica

L'alterazione è attribuibile principalmente a foto-ossidazione e autossidazione della frazione lipidica insatura. Nelle confezioni trasparenti la clorofilla assorbe luce e può trasferire energia all'O₂ formando 1O₂, che produce rapidamente idroperossidi. Questi si decompongono, anche con catalisi di Fe/Cu, in aldeidi, chetoni e altri volatili responsabili del rancido. La superficie è più colpita perché più esposta a luce e O₂. La perdita del verde deriva dalla degradazione ossidativa della clorofilla e dalla sua conversione in feofitina, favorita da acidità e calore; l'imbrunimento può essere aggravato dalla PPO, resa operativa dalla rottura dei tessuti e dal contatto con O₂. Fenoli, tocoferoli e carotenoidi rallentano le reazioni, ma si consumano o risultano inefficaci se non localizzati all'interfaccia. L'aw, e non il solo contenuto d'acqua, deve essere valutata con pH, temperatura, trattamento e igiene. Le priorità correttive sono schermare la luce, ridurre ingresso e residuo di O₂, controllare temperatura e attività enzimatica e ottimizzare il sistema antiossidante senza compromettere colore, aroma e sicurezza.

PARTE III - CRITERI DI CORREZIONE**11. Griglia analitica in trentesimi**

Area	Punti	Indicatori di prestazione piena
Diagnosi integrata	4	Usa superficie, luce e trasparenza come evidenze; collega foto-ossidazione, autossidazione, pigmenti e aroma.
Sistema multifasico	3	Distingue fasi e interfacce; individua substrati, enzimi, antiossidanti e pro-ossidanti.
Ossidazione lipidica	6	Descrive iniziazione, propagazione, LOOH, prodotti secondari, 1O ₂ e ruolo di metalli/LOX; esclude motivatamente la lipolisi come causa primaria.
Pigmenti e imbrunimento	4	Distingue feofitinizzazione, degradazione ossidativa e PPO; non attribuisce automaticamente il fenomeno alla Maillard.
Antiossidanti	4	Spiega chain breaking, quenching, sinergie e importanza della localizzazione interfacciale.
aw e conservabilità	3	Definisce aw e ragiona per ostacoli senza identificare assenza di O ₂ con sicurezza.
Qualità sensoriale	2	Collega prodotti chimici a colore, odore, aroma e aspettative crossmodali.
Piano analitico e correzioni	4	Propone confronti discriminanti, interpreta i risultati e motiva interventi con relativi compromessi.

12. Livelli di prestazione

Livello	Caratteristiche
Eccellente (27-30)	Costruisce una sequenza causale; usa correttamente le reazioni; distingue ipotesi, evidenze e verifiche; riconosce interfacce e compromessi.
Buono (23-26)	Individua i fenomeni principali e propone interventi coerenti, con qualche omissione nei meccanismi o nella verifica.
Sufficiente (18-22)	Riconosce ossidazione, pigmenti e aw, ma procede per elenchi e collega solo parzialmente causa, misura e azione.
Insufficiente (<18)	Confusione tra irrancidimenti; attribuzione generica dell'imbrunimento; identificazione tra umidità e aw; interventi non motivati o incompatibili con sicurezza/qualità.