



## Novelties about Carbon Monoxide

The adoption of a new technique in food production and preservation by industries, causes certain contrasting reactions in those who must put it into practice among the people of the health authorities who must control and among consumers. On one side we feel the stimulus of the novelty and we can already see the potential advantages the new system could offer; on the other side the relative lack of previous experiences suggests to be careful with the possible consequences the new technology could bring to human health and to the sensory quality of the product.

Research centres, in particular, mainly have the duty to study the "technical" aspects of the problem, by establishing the application procedures of the new system and evaluating the possible consequences (positive and negative) it can produce on the sensory characteristics of the product as well as on the consumers health.

In this case, the preservation technique we are dealing with cannot be defined innovative, while food packaging in protective atmosphere is already a well known system among food industries. All through the years experimental researches in this field have increased and today we have got a rich bibliography which gives us the opportunity to draw a detail picture of the advantages and the problems this system implies for the different groups of food, including fishing products.

At the same time, industries have begun to put on the market several types of machines for food product packaging in protective atmosphere (once called "modified atmosphere").

The European and Italian laws in force have both evolved: Up to some years ago the Decreto Ministeriale n. 266/1994 prohibited packaging in modified atmosphere of fishing products, but with the Decreto Ministeriale n. 209/1996, which has disciplined the use of food dyes and additives, the first three articles of the above mentioned D.M. n.266/1994 have been repealed and consequently it is now possible to pack-

## NOVITÀ NEL CONFEZIONAMENTO IN ATMOSFERA PROTETTIVA

# Uso del CO nei prodotti ittici: quale futuro?

*Il punto su quelle che sono ad oggi le nostre conoscenze sul possibile utilizzo nell'industria alimentare di questo discusso gas.*

L'adozione di una tecnica innovativa di produzione o conservazione degli alimenti da parte delle industrie, suscita sempre reazioni contrastanti in chi la deve applicare, nelle autorità sanitarie di controllo e nei consumatori. Da un lato, si avverte lo stimolo della novità e si iniziano a intravedere i potenziali vantaggi che il nuovo sistema potrebbe offrire; dall'altro, la relativa carenza di esperienze pregresse induce a esser cauti sulle possibili conseguenze che la nuova tecnologia potrebbe avere per la salute umana e per la qualità sensoriale del prodotto. Gli enti di ricerca, in particolare, hanno essenzialmente il

compito di studiare gli aspetti "tecnici" del problema, stabilendo le modalità di applicazione del nuovo sistema e valutando le possibili conseguenze (positive e negative) che esso può avere sulle caratteristiche sensoriali e nutritive del prodotto nonché sulla salute del consumatore.

In questo caso, la tecnica di conservazione di cui stiamo trattando non si può certo definire innovati-

va, visto che il confezionamento degli alimenti in atmosfera protettiva è ormai un sistema ben conosciuto dalle industrie alimentari. Col passare degli anni le ricerche sperimentali in questo settore si sono moltiplicate e oggi disponiamo di una ricca bibliografia che permette di tracciare un quadro abbastanza dettagliato dei vantaggi e degli inconvenienti che questo sistema di condizionamento comporta per i differenti gruppi di alimenti, compresi i prodotti della pesca. Di pari passo, le industrie han-

no cominciato a mettere sul mercato vari tipi di macchine per il confezionamento dei prodotti alimentari in atmosfera protettiva

(quella che un tempo si chiamava "atmosfera modificata"). Le norme di legge vigenti, europee e italiane, si sono parimenti evolute: sino a qualche anno fa il Decreto Ministeriale n. 266 del 1994 vietava il confezionamento in atmosfera modificata dei prodotti ittici, ma con l'emanazione del Decreto Ministeriale n. 209 del

“**Col passare degli anni le ricerche sperimentali si sono moltiplicate**”

*(segue a pag. 27)*



## VARIAZIONI DI COLORE DELLE CARNI

Per "districarsi" meglio in questa selva di termini tecnici, mi sembra utile spendere qualche parola anche per spiegare i meccanismi di modificazione del colore delle carni esposte all'aria, confezionate sotto vuoto o in atmosfera protettiva. Tutto è riconducibile ai differenti stati chimici della mioglobina, la proteina che dà alle carni degli animali il loro colore. La diversa intensità di rosso che caratterizza le masse muscolari di un bovino, di un pollo o di un pesce a carni appena rosate è dovuta alle differenti quantità di mioglobina presenti nei rispettivi muscoli. Le sfumature di colore più o meno scuro che questo rosso assume secondo le diverse modalità di confezionamento delle carni, invece, sono da attribuire essenzialmente a specifiche reazioni chimiche cui va incontro la molecola della mioglobina. Il responsabile di queste modificazioni di colore è il ferro che si trova al centro delle molecole di mioglobina ed emoglobina. Esso è in grado di captare con grande facilità un atomo di ossigeno, ma altrettanto facilmente lo cede alla cellula perché senza  $O_2$  non potrebbero avere luogo le reazioni biochimiche che formano il metabolismo cellulare e che permettono agli organismi animali di vivere. La mioglobina in stato "di riposo" è chiamata deossimioglobina e ha un colore rosso intenso; quanto il ferro capta una molecola di  $O_2$  si forma l'ossimioglobina, di colore rosso brillante, più chiaro del precedente. Quando il ferro cede nuovamente l'ossigeno, la mioglobina torna allo stato di deossimioglobina, e se nell'atmosfera a ridosso della carne la concentrazione dell'ossigeno tende a ridursi, la deossimioglobina inizia a ossidarsi, trasformandosi gradualmente in metamioglobina, che ha un tipico colore rosso scuro, quasi marrone. Quest'ultima è una molecola chimicamente molto più stabile della mioglobina naturale, per cui è molto facile che la mioglobina si ossidi a metamioglobina mentre può essere più difficile il processo inverso, ossia che la metamioglobina si riduca e torni allo stato di deossimioglobina. Ciò è tanto più vero quanto maggiore è il tempo trascorso dalla produzione dell'alimento; in altre parole, quante più ore sono trascorse dalla formazione della metamioglobina, tanto più difficile sarà per la molecola ridursi e tornare al rosso tipico della deossimioglobina. Il monossido di carbonio può intervenire efficacemente anche su questo specifico processo biochimico, come vedremo meglio in seguito.



Tranci di tonno trattato (thunnus albacares) così come arrivano sui nostri mercati all'ingrosso.

*Treated tuna slices (tunnus albacares) as they get on our wholesale markets.*

age in modified atmosphere also fishing products.

In the meantime Italy has received Community instructions which imposed to change the specific definition of the system, so that now the right term to use is "protective atmosphere".

As marginal notes, we must remember that according to Decreto Legislativo 27.1.1992 n. 109 on food labelling, on the food product label, packaged in protective atmosphere, there must be written very clear the sign "packaged in protective atmosphere".

The technique of modifying the atmosphere of food in order to slow down or inhibit the proliferation of altering or pathogenic microbic floras, from time immemorial aims at three gasses (carbon dioxide, oxygen and nitrogen). In these last years some research Scandinavian groups have enlarged the horizon of their researches and have started to get interested in other kind of gasses, such as rare gasses (radon, xenon) and above all carbon monoxide, provoking interest among the Scientific community and worry among communitarian legislative authorities, for the dangerousness of this gas for human health.

In relation to what I have written about at the beginning of this article, I thought it could be useful to trace a short synthetic review to summarize our actual knowledge on the specific problem.

In order to start dealing with the specific problem, it is suitable to recall briefly the action of the three most important gasses traditionally used in protective atmosphere packaging.

Oxygen ( $O_2$ ) helps to stabilize the red colour of meat, contrasting the typical darkening because of methemoglobin formation; it does not have antimicrobial action and it is not absorbed by the tissues.

It is used in variable percentages from 25% to 90%, but we must take into consideration that in very high concentrations it favours lipid oxidation (going rancid) and the multiplication of bacterial aerobic altering floras.

Nitrogen is an inert gas, insoluble in water; it is not absorbed by the food and it has got no anti-microbial effect. It is used essentially to compensate the collapse of packages with carbon dioxide ( $CO_2$ ), which, instead, dissolves

in the food. The CO<sub>2</sub> has got no particular effect on the meat colour, but it is soluble in water and in fats, and after the packaging it immediately starts to dissolve in the substrate (1 kg of meat can absorb about 1 litre of CO<sub>2</sub>). Its greatest advantage is the fact that, in certain conditions, it shows a strong anti-microbial effect: closely examined studies have demonstrated the CO<sub>2</sub> anti-microbial action increases regularly while the concentration reaches the 40%, then remains unchanged. We must emphasize also that the anti-microbial efficacy of the gas does not really depend on its concentration in the atmosphere around the food but instead on the fraction which dissolves in the watery part of the substrate. This fraction of CO<sub>2</sub> is as big as lower is the food temperature.

Micro-organisms found in food are not all equally sensitive to the antibacterial action of carbon dioxide: narrow aerobes (*Pseudomonas*, many moulds) are rapidly devitalized, while anaerobes (*Clostridium*, *Listeria* spp., *Lactic bacteria*) are generally able to survive, even though it costs them a great metabolic commitment and they are forced to slow down a lot their duplication action.

Optional anaerobes such as enterobacteria and ferments are quite resistant to CO<sub>2</sub> antimicrobial effects according to the individual genera taken into account, but generally if we go over 80% first we obtain a good limitation of their proliferation and then their devitalization.

On the same terms of refrigeration, the meats packaged in a protective atmosphere show a great increase in preservation, compared to those kept in the open air.

In the case of fishing products, this increase in preservation is not so great, because of the chemical composition of fish, but it can be traced; on average, a fish product packaged in a protective atmosphere increases from three to five times its average lastingness at refrigeration temperature.

Generally gas mixtures proposed to package fish products are made only of carbon dioxide and nitrogen (in variable percentage from 40% to 60% alternatively) and only the case of fish with very red meat, such as tuna, they

## CARATTERISTICHE E AZIONE DEL MONOSSIDO DI CARBONIO

Il monossido di carbonio (CO) è un gas incolore, inodore e insapore che per lo più si forma nei processi di combustione incompleta. Nell'aria ci sono 0,01-0,9 mg di CO/m<sup>3</sup>, ma nelle aree urbane questa concentrazione può salire fino a 60 mg/m<sup>3</sup>. Analogamente a quanto fanno l'ossigeno e l'anidride carbonica, anche il monossido di carbonio si lega alla mioglobina presente nel tessuto muscolare, formando una molecola molto stabile, la carbossimioglobina, molto più resistente dell'ossimioglobina ai processi chimici di ossidazione.

Il fatto interessante è che bastano concentrazioni molto basse di CO nell'atmosfera a ridosso dell'alimento (0,3-0,5%) perché si formi la carbossimioglobina, e se questi livelli del gas salgono ulteriormente fino a 1-5%, si riesce persino a favorire la riduzione della metamioglobina a deossimioglobina. In altri termini, il monossido di carbonio non solo potrebbe servire a mantenere rosso vivo il colore delle carni, ma in concentrazioni più elevate potrebbe servire a attenuare il loro imbrunimento.

El-Badawi e coll. (1964) hanno dimostrato che con una miscela gassosa formata dal 98% di aria e il 2% di CO si riesce a mantenere stabile il colore rosso vivo di carni bovine per non meno di 15 giorni, contro gli appena 5 giorni delle carni mantenute in semplice aria. Gee e Brown (1978) dimostrano che con un'atmosfera formata dal 50% di CO<sub>2</sub>, dal 49% di aria normale e dall'1% di CO si può mantenere stabile il colore di hamburger di carne bovina per almeno 6 giorni, rispetto ai normali 3 giorni. Clark e coll. (1976), a loro volta, hanno valutato l'efficacia di concentrazioni variabili di monossido di carbonio sulla conservabilità delle carni bovine. Per le loro indagini, gli Autori prima citati hanno approntato varie miscele gassose formate da CO (in concentrazione che andava dallo 0,5% al 10%) e per la restante parte dal azoto (90-99,5% di N<sub>2</sub>). Al termine delle prove di conservabilità, essi hanno potuto dimostrare che erano sufficienti concentrazioni di CO anche di poco superiori allo 0,5% perché le carni mantenessero un bel colore rosso fino al 30° giorno di refrigerazione.

Brewer e coll. (1994) hanno esposto dei campioni di carni bovine a un'atmosfera del 100% di CO prima di confezionarle sotto vuoto, dimostrando che con questo tipo di procedura le carni mantenevano meglio il colore sotto vuoto e anche dopo congelamento. Per citare altri dati, Seidemann e coll. (1979) e Luno e coll. (1996) hanno voluto verificare l'azione di differenti atmosfere gassose per il confezionamento di carni macinate e hamburger di bovino, allestendo miscele composte da 20-50% CO<sub>2</sub>, 9-25% N<sub>2</sub>, 24-70% O<sub>2</sub> e dall'1% CO, dimostrando che il colore delle carni sottoposte ai test si manteneva stabile fino a 22-29 giorni di conservazione. Non bisogna dimenticare che la carbossimioglobina, così come la carbossiemoglobina, conferiscono ai tessuti un colore rosso ciliegia vivo, che potrebbe rivelarsi non del tutto accettabile dal consumatore. I francesi Renner e Labadie (1993), infatti, hanno utilizzato una miscela composta da 78% di azoto, 20% CO<sub>2</sub> e 2% CO per conservare il colore di carni bovine, ma in sede di valutazione delle caratteristiche sensoriali del prodotto, gli esperti hanno giudicato "troppo artificiale" questo colore.

Volendo riassumere i dati bibliografici sin qui esposti, si può dunque concludere che il monossido di carbonio è effettivamente in grado di mantenere un colore rosso vivo alle carni, e che quest'effetto si manifesta già a concentrazioni molto basse (comprese tra lo 0,4% e 1,0%). Il monossido di carbonio si è rivelato valido anche per il confezionamento in atmosfera protettiva delle carni cotte: Aagaard (1993) ha ottenuto ottimi risultati di mantenimento del colore aggiungendo l'1% di CO a una miscela gassosa utilizzata per il confezionamento di mortadella affettata. Altri Autori segnalano, però, la comparsa di colorazioni anomale in carni cotte, se confezionate con CO, sotto forma di sfumature rosate o rosse in pollame e carni suine cotte. Si ritiene che simili problemi siano attribuibili all'uso di nitriti nei prodotti a base di carne e dal contatto delle carni con CO<sub>2</sub> in fase di cottura in forno. Inoltre, si è notato che il difetto rosa compare nelle carni cotte di polli che avevano respirato molto gas di scappamento incombusti prima di arrivare al macello e che, quindi, avevano inalato e accumulato nei loro muscoli quantità di CO decisamente maggiori di quelle consuete.



a) Tranci di tonno fresco (*thunnus albacares*), b) trancio di tonno trattato (*thunnus albacares*) di provenienza indopacifica. La differenza di colorazione tra i due è notevole. Il trancio b ha carni rosso ciliegia vivo che potrebbero rivelarsi non del tutto accettabili dal consumatore.

a) Fresh tuna slices (*thunnus albacares*), b) treated tuna slice (*thunnus albacares*) of Indo-Pacific origin. The colour difference between the two is remarkable. b slice has got brilliant cherry-red meats which could not easily be accepted by the consumer.

Pur essendo molto simile chimicamente all'anidride carbonica, il monossido di carbonio non sembra dotato della spiccata azione antimicrobica di quest'ultima. Alcuni Autori segnalano un blando effetto batteriostatico del CO contro le pseudomonadacee e gli enterobatteri. In altre parole, se il monossido di carbonio troverà impiego nella conservazione delle carni e dei prodotti ittici in atmosfera protettiva, lo dovrà essenzialmente al suo forte effetto stabilizzante sul colore rosso.

suggest to use high percentages of oxygen, but always keeping in mind the danger of an oxidation of fats in fish with higher quantity of lipids. Carbon monoxide seems to be a valid help to the stabilization of the red colour of dark meat fish and the researches they have been done up to now aim at verifying this effect.

### Colour variations of meat

In order to "extricate" ourselves from this jungle of technical terms, we think it's useful to spend some words also to explain the modification mechanisms of the meat colour exposed to the air, vacuum packaged or in protective atmosphere.

Everything is related to the different chemical levels of myoglobin, the protein which gives the colour to animal meat. The different intensity of red colour characterizing the muscular masses of a bovine, a chicken or a fish with pinkish meat is related to the different quantity of myoglobin we find in each muscle.

The more or less dark shadings this red colour assumes according to the different meat packaging modalities, instead, must be ascribed essentially to specific chemical reactions involving the myoglobin molecule. Iron is responsible for these colour modifications and we can find it in the middle of the myoglobin and haemoglobin molecules.

It can pick up very easily an oxygen atom, but with as much easyness it yields it to the cell because without O<sub>2</sub> the biochemical reactions, which form the cellular metabolism and allow animal organisms to live, could not take place.

Myoglobin in a "rest" state is called deoxymyoglobin and it has got an intense red colour; when iron picks up an O<sub>2</sub> molecule there is oxymyoglobin formation, of brilliant red colour, brighter than the previous one.

When iron yields the oxygen again, myoglobin goes back to deoxymyoglobin, and, if in the atmosphere around the meat the oxygen concentration tends to reduction, deoxymyoglobin starts to oxidize, and gradually transforms itself into metamyoglobin, which has got a typical dark red colour, almost brown.

This one is a molecule chemically much steadier than the natural myoglobin, consequently it is very easy for the myoglobin to oxidize into metamyoglobin while the inverse process could be a lot more difficult, that is the myoglobin would reduce and go back to the deoxymyoglobin state.

The truer this is the greater is the time passed since food is produced; in other words, the more time has passed from the metamyoglobin formation, the more difficult it will be for the molecule to reduce and go back to the metamyoglobin typical red colour.

Carbon monoxide can easily act also on this specific biochemical process, as we will see better later on.

### Characteristics and action of carbon monoxide

Carbon monoxide (CO) is a colourless, odourless and tasteless gas which above all develops in imperfect combustion processes. In the air there are 0.01-0.9 mg CO/m, but in the town areas this concentration can go up to 60 mg/m. The same action of oxygen and carbon dioxide is also done by carbon monoxide, which ties up with the myoglobin found in the muscular tissue, and forms a very stable molecule, carboxymyoglobin, a lot more resistant than oxymyoglobin to chemical processes of oxidation.

The interesting point is that very low concentrations of CO in the atmosphere around the food (0.3-0.5%) are sufficient to form carboxymyoglobin, and if these gas levels rise up to 1-5%, they favour also the reduction of metamyoglobin into deoxymyoglobin. In other words, carbon monoxide could be useful not only to keep the bright red colour of meat, but in bigger concentrations could also be useful to mitigate its darkening.

El-Badawi and coll. (1964) have demonstrated that with gaseous mixture made of 98% of air and 2% of CO we can keep steady the bright red colour of bovine meat for no less than 15 days, compared to the 5 days of the meat kept in simple air.

Gee and Brown (1978) demonstrate that with an atmosphere made of 50% of CO<sub>2</sub>, 49% of normal air and 1% of CO they can keep steady the hamburger colour of bovine meat for at least 6

### EFFETTI TOSSICI SULL'UOMO

Inalato dai polmoni, il CO passa nel sangue e si lega all'emoglobina formando carbossiemoglobina (COHb), così come l'ossigeno che forma ossiemoglobina, ma con la differenza che il CO ha per l'emoglobina un'affinità che è circa 240 volte superiore a quella posseduta dall'O<sub>2</sub>. Uno degli aspetti negativi che sono maggiormente imputati al monossido di carbonio, è proprio quello di formare con l'emoglobina un legame molto stabile, tale da "sequestrare" definitivamente la molecola ed escluderla dalle sue normali funzioni ematiche (catturare alternativamente ossigeno e anidride carbonica). In realtà, prove sperimentali hanno dimostrato che anche la carbossiemoglobina è una molecola relativamente poco stabile: se la persona è lasciata a riposo, il legame emoglobina/CO si risolve nel giro di 4-5 ore e l'emoglobina può riprendere le sue normali funzioni. Preciso questo aspetto, non si può negare che il monossido di carbonio inalato in quantità eccessive dall'uomo può provocare danni anche molto seri alla sua salute e persino portarlo a morte; in particolare, l'intossicazione da CO nell'uomo lede le funzioni dell'apparato cardiocircolatorio e nervoso; nella donna in gravidanza, il gas può recare danni anche al feto in utero.

La gravità dei sintomi che si manifestano nell'uomo, tuttavia, varia in rapporto alla concentrazione di carbossiemoglobina che si accumula nel sangue e nei tessuti. A sua volta, la percentuale di COHb nel sangue dipende dalla concentrazione di CO nell'aria, dal tempo di esposizione del singolo soggetto colpito e dal livello di attività fisica che egli stava svolgendo mentre inalava l'aria contenente il monossido. I trattati di clinica umana segnalano che negli umani adulti sani, non si segnalano particolari problemi fino a quando nel sangue non si raggiungono livelli di carbossiemoglobina superiori al 5%. Nelle persone più sensibili, tuttavia, è sufficiente un tenore ematico di COHb del 2,5% perché compaiono di primi disturbi di circolo e una sensazione di dolore al petto. Tenuto conto che ciascuno di noi inspira di continuo tracce di CO che si forma dai processi di combustione, si stima che nei soggetti non fumatori il tasso di COHb nel sangue si aggira normalmente intorno all'1,2-1,5%; nelle persone che fumano, invece, questo livello ematico può arrivare fino al 3-4%.

**Tempo di esposizione a CO.** L'organismo umano assorbe lentamente il monossido di carbonio, per cui l'esposizione a livelli anche molto alti di CO nell'aria per tempi brevi non produce aumenti significativi di COHb nel sangue, ma è opportuno evitare di superare il 2% CO nell'aria per non creare problemi ai soggetti più sensibili. Occorre che la percentuale di CO nell'aria che respiriamo salga oltre il 10% perché si manifestino i primi veri sintomi di avvelenamento e si corrono seri pericoli di morte soltanto se il monossido di carbonio supera il 50% nell'aria che inaliamo.

Per quanto riguarda i possibili pericoli che dovrebbero venire all'uomo per consumo di un alimento trattato o mantenuto in atmosfera contenente del CO, si ammette che siano estremamente limitati. Conservando per 3 giorni una carne in atmosfera protettiva contenente l'1% di CO, si induce un accumulo di circa 0,1 mg CO/kg di carne e non va dimenticato che nell'uomo (come del resto in tutti gli animali) l'assorbimento per via enterica è molto meno efficace di quello per via respiratoria. Queste considerazioni hanno portato i ricercatori a concludere che una normale razione di carne, pur se trattata con l'1% di CO/kg non porterebbe ad alcun significativo aumento del valore ematico di COHb.



1996, che ha disciplinato l'impiego negli alimenti di additivi e coloranti, i primi tre articoli del citato D.M. n. 266/94 sono stati abrogati e di conseguenza è divenuto possibile confezionare in atmosfera modificata anche i prodotti della pesca. Nel frattempo, l'Italia aveva anche recepito una nuova direttiva comunitaria che imponeva di cambiare la definizione specifica del sistema, per cui attualmente il termine corretto da utilizzare è quello di "atmosfera protettiva". A margine, si deve ricordare che in virtù di quanto previsto dal Decreto Legislativo 27.1.1992 n. 109 sull'etichettatura degli alimenti, sull'etichetta dei prodotti alimentari con-

condizionati in atmosfera protettiva deve essere riportata espressamente la dicitura "Confezionato in atmosfera protettiva". La tecnica di

modificare l'atmosfera a ridosso degli alimenti al fine di rallentare o inibire la proliferazione di flore microbiche alteranti o patogene, punta da sempre su tre gas (anidride carbonica, ossigeno e azoto). In questi ultimi anni, però, alcuni gruppi di ricerca scandinavi hanno ampliato l'orizzonte delle loro ricerche e hanno

cominciato a interessarsi di altri tipi di gas, come i gas rari (radon, xenon) e soprattutto del monossido di carbonio, suscitando interesse nella comunità scientifica e preoccupazione nelle autorità legislative comunitarie, per la pericolosità di questo gas nei confronti della salute umana. Alla luce di quanto ho scritto in esordio di quest'articolo, mi è sembrato utile, quindi, tracciare una breve rassegna sintetica per riassumere quelle che sono al momento le nostre conoscenze sullo specifico problema. Per entrare nella specifica trattazione, è opportuno richiamare brevemente l'azione dei tre principali gas utilizzati tradizionalmente nel con-

“ **Il colore rosso ciliegia vivo potrebbe rivelarsi non del tutto accettabile** ”

fezionamento in atmosfera protettiva. L'ossigeno (O<sub>2</sub>) serve a stabilizzare il colore rosso delle carni, impedendo il tipico imbrunimento per formazione di metamioglobina; non ha azione antimicrobica e non è assorbito dai tessuti. È utilizzato in percentuali variabili dal 25% al 90%, ma bisogna tenere presente che in concentrazioni molto elevate favorisce l'ossidazione dei lipidi (irrancimento) e la moltiplicazione di flore batteriche aerobiche alteranti. L'a-

## EFFICACIA DEL CO NELLA CONSERVAZIONE DEI PRODOTTI ITTICI

Al momento, in bibliografia non sono ancora presenti studi che documentino in modo scientifico l'efficacia del CO nel mantenere stabile il colore rosso delle masse muscolari di prodotti ittici. Tenuto conto del fatto che nei pesci il colore delle carni tende quasi sempre al rosato e che soltanto in alcune specie le masse muscolari si presentano di colore rosso scuro, sembra evidente che il CO possa trovare impiego, in futuro, essenzialmente nel confezionamento in atmosfera protettiva di questi ultimi.

Negli ultimi anni i ricercatori norvegesi e danesi hanno portato a termine alcune prove sperimentali per valutare i possibili vantaggi del monossido di carbonio nella conservazione di pesci quali il tonno, ma si tratta ancora di dati piuttosto limitati. A ciò va aggiunto che al momento attuale, le autorità sanitarie europee non hanno ancora preso una posizione netta sulla questione se il monossido di carbonio possa essere impiegato nelle industrie alimentari oppure se debba essere vietato. È evidente che i problemi connessi all'impiego di questo gas non riguardano soltanto gli effetti del CO sugli alimenti in sé, quanto piuttosto i pericoli che potrebbero concretizzarsi per chi è chiamato a operare nelle industrie a stretto contatto con le macchine confezionatrici; in altre parole, è evidente che si configurino problemi per la sicurezza del personale sul lavoro.

Sotto il profilo igienico-sanitario degli alimenti in sé, alla luce dei risultati a nostra disposizione al momento si può concludere che è altamente improbabile che il consumo di carni o pesci conservati in atmosfere protettive contenenti anche CO comporti evidenti e diretti pericoli per la salute del consumatore.

days, compared to the normal 3 days. Also Clark and coll. (1976) have evaluated the efficacy of variable concentrations of carbon monoxide on the preservation of bovine meat.

For their investigations, the above mentioned Authors have prepared various gaseous mixtures made of CO (in concentration from 0,5% to 10%) and the rest of nitrogen (90-99.5% of N<sub>2</sub>).

At the end of the preservation tests, they have had the opportunity to demonstrate that concentrations of CO even a little greater than 0.5% were sufficient to keep a good red colour up to the 30th day of refrigeration.

Brewer and coll. (1994) have exposed some samples of bovine meat at an 100% atmosphere of CO before vacuum packaging them, and demonstrated that with this kind of procedure the meat could keep better the vacuum colour even after freezing them.

Just to mention more data, Seidemann and coll. (1979), Luno and coll. (1996) decided to verify the action of different gaseous atmospheres for the packaging of mincemeat and bovine hamburgers; they prepared mixtures made of 20-50% of CO<sub>2</sub>, 9-25% of N<sub>2</sub>, 24-70% O<sub>2</sub> and 1% of CO and demonstrated the tested meat colour stayed steady up to 22-29 days of preservation.

We should not forget the carboxymyoglobin and also the carboxyhaemoglobin give the tissues a vivid cherry-red colour, which the consumer could not accept. In fact the French Renner and Labadic (1993) have used a mixture made of 78% of nitrogen, 20% of CO<sub>2</sub> and 2% of CO to preserve the colour of bovine meat, but during the evaluation of the sensorial characteristics of the product, the experts have judged this colour "too artificial". If we want to sum up the bibliographic data exposed up to now, we can come to a conclusion that carbon monoxide is really capable of keeping a vivid red colour with the meat, and this effect is already visible with very low concentrations (from 0.4% to 1.0%). Carbon monoxide is proved to be valid also for the packaging of cooked meat in protective atmosphere: Aasgaard (1993) has obtained great results in maintaining the colour by adding 1% of CO to a gaseous mixture used for the packag-

ing of sliced mortadella. Some other Authors report, instead, the appearance of anomalous colouring in cooked meat, if packaged with CO, in the form of red or pinkish shades on poultry and on cooked pig-meat.

They think such problems depend on the use of nitrites in meat products and on the contact of meat with CO<sub>2</sub> during the cooking in the oven. Moreover, it has been noticed that the pink-defect appears in cooked chicken meat which had inhaled and accumulated in their muscles quantities of CO<sub>2</sub> a lot greater than the usual ones.

Even if it is chemically similar to carbon dioxide, carbon monoxide doesn't seem to have its particular anti-microbial action. Some Authors notice a slight bacteriostatic effect of CO against pseudomonads and enterobacteria.

In other words, if carbon monoxide can be employed in the packaging of meat and fish products in protective atmosphere, essentially it is due to its strong stabilizing effect on red colour.

## Toxic effect on man

From lungs, CO passes through blood, combines with haemoglobin and forms carboxyhaemoglobin (COHb), in the same way oxygen forms oxyhaemoglobin, but with the difference that CO has an affinity with the haemoglobin about 240 times higher than the O<sub>2</sub> one.

One of the negative aspects of carbon monoxide is that it forms such a very steady bond with the haemoglobin it definitely "kidnaps" the molecule and excludes it from its normal haematic functions (capture alternately oxygen and carbon dioxide).

Really, some experimental tests have demonstrated also carboxyhaemoglobin is a molecule relatively unsteady: if the person is left resting, the haemoglobin/CO bond dissolves in 4-5 hours time and the haemoglobin can start again its normal functions.

But we cannot deny that if carbon monoxide is inhaled in excessive quantities by men it can cause also very serious damages to their health and they can even die; in particular, CO poisoning in men damages cardiovascular and nervous system functions; in a pregnant woman the gas can cause damages even to the foetus in the womb.



Esemplari interi di tonno in vendita in un mercato all'ingrosso.

Entire tuna examples on sale in a wholesale market.

zoto (N<sub>2</sub>) è un gas inerte, insolubile in acqua; non è assorbito dall'alimento e non ha alcun effetto antimicrobico. È utilizzato essenzialmente per compensare il collasso delle confezioni in cui è immessa l'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), che invece dissolve nell'alimento. La CO<sub>2</sub> non ha alcun particolare effetto sul colore delle carni, ma è solubile nell'acqua e nei grassi, e dopo il confezionamento inizia a dissolversi subito nel substrato (si calcola che 1 kg di carne sia in grado di assorbire circa 1 litro di CO<sub>2</sub>). Il suo maggiore vantaggio è costituito dal fatto

che, in determinate condizioni, manifesta un forte effetto antimicrobico: approfonditi studi hanno dimostrato che l'azione

antimicrobica della CO<sub>2</sub> aumenta regolarmente man mano che la concentrazione si avvicina al 40%, poi resta invariata. Bisogna sottolineare, inoltre, che l'efficacia antimicrobica del gas non dipende tanto dalla sua concentrazione nell'atmosfera intorno all'alimento, quanto piuttosto dalla frazione che si dissolve nella fase acquosa del substrato.

Questa frazione di CO<sub>2</sub> è tanto maggiore quanto più bassa è la temperatura dell'alimento. I microrganismi presenti negli alimenti non sono tutti ugualmente sensibili all'azione anti-

batterica dell'anidride carbonica: gli aerobi stretti (*Pseudomonas*, molte muffe) sono rapidamente devitalizzati, mentre gli anaerobi (*Clostridium*, *Listeria* spp., batteri lattici) di regola riescono a sopravvivere bene, anche se ciò costa loro un notevole impegno metabolico e sono costretti a rallentare di molto gli atti di duplicazione. Gli anaerobi facoltativi come enterobatteri e lieviti si rivelano piuttosto resistenti agli effetti antimicrobici della CO<sub>2</sub> secondo i singoli generi considerati, ma di norma salendo oltre l'80% si ottiene prima

un valido contenimento della loro proliferazione e poi la loro devitalizzazione.

A parità di condizioni di refrigerazione, le carni

confezionate in atmosfera protettiva fanno segnare un consistente aumento di conservabilità, rispetto a quelle mantenute all'aria: si stima che la *shelf-life* di una carne confezionata in MAP aumenti da cinque a dieci volte rispetto al corrispondente valore di una carne conservata in semplice aria. Nel caso dei prodotti della pesca, questo incremento di conservabilità non è altrettanto spiccato, causa la composizione chimica dei pesci, ma è riscontrabile; mediamente, un prodotto ittico confezionato in atmosfera protettiva aumen-

“ **Ciascuno di noi ispira di continuo tracce di monossido di carbonio** ”

ta da tre a cinque volta la sua durabilità media, a temperatura di refrigerazione.

In genere, le miscele gassose proposte per confezionare i prodotti ittici sono costituite da sola anidride carbonica e azoto (in percentuale variabile dal 40% al 60% alternativamente) e soltanto nel caso dei pesci a carni molto rosse, come il tonno, si ipotizza di utilizzare elevate percentuali di ossigeno, tenendo sempre presente il pericolo di un'ossidazione dei grassi nei pesci a più elevato tenore di lipidi. Il monossido di carbonio sembra costituire un valido ausilio proprio all'azione di stabilizzazione del colore rosso nei pesci a carni scure e le ricerche sinora condotte mirano proprio a verificare questo effetto.

*I riferimenti bibliografici citati si possono chiedere alla casa editrice.*

**Prof. Valerio Giaccone**  
Dipartimento di "Sanità pubblica,  
Patologia comparata e Igiene veterinaria",  
Facoltà di Medicina veterinaria,  
Università degli Studi di Padova,  
Agripolis Legnaro (PD)



Tranci di tonno fresco (*thunnus thynnus*).

Fresh tuna slices (*thunnus thynnus*).

However the seriousness of the symptoms which show in man changes in connection with the carboxyhaemoglobin concentration accumulating in the blood and in the tissues.

In the meantime, the percentage of COHb in the blood depends on CO concentration in the air, the time of exposure of every affected subject and on the level of physical activity he was doing while he inhaled the air containing the monoxide.

Human clinic treaties inform that in healthy human adults there are no particular problems till when the carboxyhaemoglobin levels in the blood reach 5%. In more sensitive people, however, it is sufficient a COHb ematic level of 2,5% to have the first circular disturbs and a chest pain sensation.

While everyone of us continually inhales traces of CO originating from combustion processes, they estimate in non-smoking subjects the COHb level in the blood normally is about 1.2-1.5%; in smokers, instead, this ematic level can reach 3-4%.

#### Exposure time to CO

Human body absorbs carbon monoxide slowly, so even the exposure to very high levels of CO in the air for a short time does not produce significant COHb increases in the blood, but it is advisable not to go beyond 2% of CO in the air in order not to create problems to more sensitive subjects.

When CO percentage in the air goes beyond 10%, then we can find the first real symptoms of poisoning and there is serious danger of death only if carbon monoxide goes beyond 50%.

As far as the possible dangers man could go through, because of treated food or maintained in an atmosphere with CO, we can say they are extremely limited.

If we keep some meat for three days in protective atmosphere with 1% of CO, we obtain an accumulation of 0.1 mg of CO/kg of meat and we must not forget that in men (as in all the other animals) the enteric absorption is a lot less effective than the respiratory one.

Through these considerations researchers have come to the conclusion that a normal quantity of meat, even if it is treated with 1% CO/kg won't give any significant increase of the COHb ematic value.

#### Efficacy of CO in fish product preservation

At the moment, in bibliography we cannot find any studies which can demonstrate scientifically the efficacy of CO to maintain steady the red colour of the muscular masses of fish products.

Taking into account that in fish the flesh colour almost always tends to be rose-coloured and only in some specie muscular masses we can find the dark red colour, it seems evident that CO can be used, in the future, mainly in the protective atmosphere packaging of these last ones.

In the past years some Norwegian and Danish researchers have brought some experimental tests to a conclusion in order to estimate possible advantages of carbon monoxide in the preservation of fish such as tuna, but it is still a matter of very limited data. We can also add that, at this very moment, European Sanitary authorities haven't taken a clear position on the matter, yet, if carbon monoxide could be employed in food industries or should be forbidden.

It is evident that the problems connected to the use of this gas have relation not only with the effects of CO on the food in itself, but mainly the dangers for the people working in the industries in close relation with the packaging machines; in other words, it's obvious there could possibly be certain problems for people working security.

Under the hygienic-sanitary profile of food in itself, in the light of the results at our disposal at the moment we can conclude it is very improbable that the use of meat and fish preserved in protective atmospheres with CO could create evident and direct dangers for the consumer's health.

*People who are interested in the quoted bibliographic references can ask the editor for them.*