

CONSERVAZIONE DEGLI ALIMENTI

Effetti dell'alginato e dei tannini nella conservazione delle specie ittiche a polpa colorata



¹ALFONSO PISCOPO, ²ILARIA DOMENICA PISCOPO

¹Dirigente Veterinario Asp Agrigento, Medico Veterinario del Servizio Sanitario Nazionale

²Studentessa di Medicina e Chirurgia, Università degli Studi di Palermo

La conservazione del pesce è uno dei processi di fondamentale importanza a cui guarda con attenzione l'industria ittica. Lo scopo primario è quello di preservare l'edibilità e il valore nutritivo del pescato, proteggendone le alterazioni accidentali, e limitandone l'entità delle trasformazioni inevitabili che lo stesso subisce con il passare del tempo. Nel campo delle tecnologie applicate, la tecnica ittico-conserviera adotta i più sofisticati ambiti di ingegneria conservativa, con lo scopo di fare perdurare nel tempo le caratteristiche organolettiche, mantenendo integre le proprietà intrinseche del prodotto fresco e altamente deperibile. I prodotti altamente deperibili (non solo pesce, ma anche carne e latte), se freschi, non necessitano di alcuna trasformazione, ma con il passare del tempo le proprietà intrinseche via via tendono a degradarsi con alterazioni

microbiche, tali da rendere il prodotto non più fresco, a causa dell'incremento della carica microbica patogena. L'applicazione della tecnologia conservativa mette in campo tecniche di ingegnerizzazione dei materiali (antiossidanti - antimicrobici), tali da preservare l'edibilità del pesce fresco anche a più giorni di distanza dal normale processo naturale di conservazione. Oltre ai metodi tradizionali storicamente conosciuti per conservare il pesce, quali in primis il raffreddamento, in supporto, si affiancano specie durante la produzione e immediatamente dopo la raccolta, processi più moderni e sofisticati, che garantiscono il prodotto durante le fasi di trasporto, stoccaggio e conservazione. È noto che data la sua deperibilità, il pesce ha un limite di conservazione abbastanza breve, rispetto al prodotto surgelato. Il deterioramento è causato dall'ossidazione

lipidica, dall'attività enzimatica e dalle attività metaboliche dei microrganismi che si sviluppano nelle carni [2]. Le specie ittiche ricche di omega 3, EPA e DHA sono più facilmente deteriorabili per effetto dell'ossidazione dei lipidi [11] che determina modifiche nelle caratteristiche organolettiche del prodotto, e quindi una diminuzione del valore nutrizionale e conseguente perdita economica [1]. La temperatura risulta essere uno dei parametri determinanti nella preservazione dei prodotti ittici. Tuttavia, la perdita della qualità anche durante lo stoccaggio refrigerato risulta inevitabile, fattore questo, determinante per il corretto consumo del prodotto. Recentemente l'impiego di antiossidanti e antimicrobici naturali, hanno mostrato una certa efficacia nel conservare il pesce refrigerato, mantenendo inalterate le caratteristiche organolettiche dei prodotti. L'uso di antiossidanti è uno dei più efficaci mezzi per aumentare la *shelf-life* e preservare la qualità del pescato [13]. Gli antiossidanti sono sostanze che possono ritardare o prevenire l'ossidazione causata da ossigeno atmosferico nei grassi e negli oli [3]. Essi possono rallentare l'ossidazione e l'insorgere dell'irrancidimento reagendo con radicali liberi e idroperossidi stabilizzanti [3]. Tra questi, ad esempio, gli acidi organici come l'acido citrico e l'acido ascorbico sono ben noti per il loro ruolo di chelanti e acidificanti [6, 7] e per avere attività antimicrobica. Quest'ultima, nel caso dell'acido citrico è dovuta alla sua forma non dissociata che può superare la membrana cellulare in modo semplice e acidificare il citoplasma [4]. Trattamenti con acido ascorbico hanno prodotto risultati migliori rispetto a quelli ottenuti esclusivamente con l'uso di acido citrico, mentre l'impiego di entrambi gli acidi combinanti ha dimostrato nella fase di pre-congelamento, una maggiore efficacia nel prevenire l'ossidazione dei lipidi nel pesce una volta congelato e opportunamente confezionato sottovuoto [9].

Riferimenti normativi

Additivi e coadiuvanti

Acido L-ascorbico (E300), acido citrico (E330) e prodotti illegali
Gli antiossidanti sono sostanze che prolungano il periodo di conservazione dei prodotti alimentari, proteggendoli dal deterioramento provocato da reazioni chimiche che causano l'irrancidimento dei grassi e le variazioni di colore. Queste sostanze fanno parte degli additivi alimentari inclusi negli alimenti cioè: di qualsiasi sostanza abitualmente non consumata come alimento in sé e non utilizzata come ingrediente caratteristico di alimenti, con o senza valore nutritivo, la cui aggiunta intenzionale ad alimenti per uno scopo tecnologico nella fabbricazione, nella trasformazione, nella preparazione, nel trattamento, nell'imballaggio, nel trasporto o nel magazzinaggio degli stessi, abbia o possa presumibilmente avere per effetto che la sostanza o i suoi sottoprodotti diventino, direttamente o indirettamente componenti di tali alimenti. Da distinguersi dai coadiuvanti tecnologici e cioè: di qualsiasi sostanza che non è consumata

come un alimento in sé; e intenzionalmente utilizzata nella trasformazione di materie prime, alimenti o loro ingredienti, per esercitare una determinata funzione tecnologica nella lavorazione o nella trasformazione; e può dar luogo alla presenza, non intenzionale ma tecnicamente inevitabile, di residui di tale sostanza o di suoi derivati nel prodotto finito, a condizione che questi residui non costituiscano un rischio per la salute e non abbiano effetti tecnologici sul prodotto finito. La differenza tra le due tipologie di sostanze utilizzate negli alimenti risulta essere dovuto in particolare all'effetto funzionale sul prodotto alimentare:

- l'additivo continua a persistere anche nel prodotto finito;
- mentre il coadiuvante tecnologico scompare al termine del processo produttivo.

In buona sostanza l'antiossidante è conservante e persistente nel prodotto finito, anche se non viene segnalata alcuna tossicità, il coadiuvante è assente a fine trattamento, o può rinvenirsi in tracce.

Mentre il Regolamento CE 1333/2008 relativo agli additivi alimentari, dà la definizione di alimento non trasformato: è un alimento che non ha subito alcun trattamento che abbia determinato un mutamento sostanziale del suo stato iniziale; non sono determinanti a riguardo, le operazioni di divisione, separazione, scissione, disossamento, tritatura, scuoiatura, sbucciatura, pelatura, frantumazione, taglio, pulitura, decorazione, surgelazione, congelazione, refrigerazione, macinatura, sguscatura, imballaggio o disimballaggio.

Il Regolamento 853/2004 del pacchetto igiene definisce:

- prodotti della pesca freschi: i prodotti della pesca non trasformati, interi o preparati, compresi prodotti imballati sottovuoto in atmosfera modificata che, ai fini della conservazione, non hanno subito alcun trattamento diverso dalla refrigerazione, inteso a garantire la conservazione;

Riquadro 1.

Normativa di riferimento

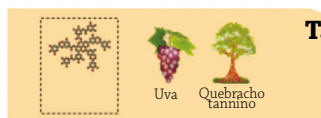
- Regolamento (CE) n° 1333/2008 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2008 relativo agli additivi alimentari.
- Decreto Ministeriale 27-2-96 n° 209 Concernente la disciplina degli additivi alimentari consentiti nella preparazione delle sostanze alimentari in attuazione alle direttive n° 94/34/CE, n° 94/35/CE, n° 94/36/CE, n° 95/2/CE e n° 95/31/CE.
- Decreto Ministeriale 27-2-2008 Aggiornamento del decreto 27-2-1996 n° 209, concernete la disciplina degli additivi alimentari consentiti nella preparazione, e per la conservazione delle sostanze alimentari in attuazione della direttiva n° 2006/52/CE.
- Regolamento CE n° 1333/2008 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2008 relativo agli additivi alimentari.
- Regolamento (CE) 853/2004 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 29 aprile 2004 che stabilisce norme specifiche in materia di igiene per gli alimenti di origine animale.

RIVESTIMENTO DI ALGINATO E TANNINI

Rivestimento



Alginato



Tannini



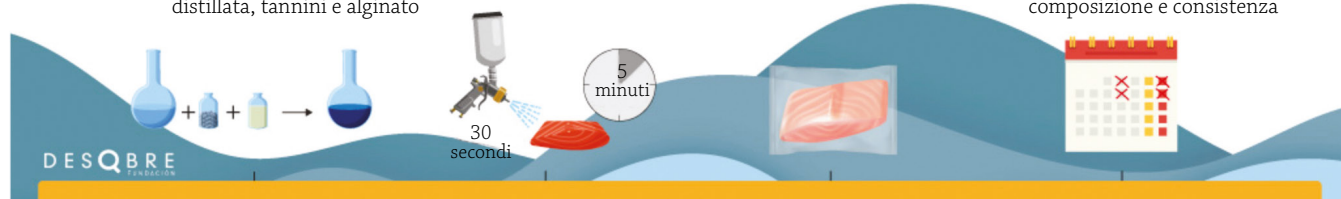
Trota arcobaleno (*Oncorhynchus mykiss*)

Benefici

- L'alginate aumenta la luminosità e previene il deterioramento del pesce
- I tannini controllano la moltiplicazione microbica ed esercitano un effetto antiossidante
- Il rivestimento diminuisce la degradazione durante il periodo di stoccaggio senza utilizzare additivi chimici

FASI

- 1 Preparazione del rivestimento con acqua distillata, tannini e alginato
- 2 La miscela si polverizza su entrambi i lati del filetto
- 3 Si impaccettano in sacchetti sterilizzati
- 4 Si prelevano periodicamente campioni. Se ne analizza composizione e consistenza



• prodotti della pesca preparati: i prodotti della pesca non trasformati sottoposti a una operazione che ne abbia modificato l'integrità anatomica, quali l'eviscerazione, la decapitazione, l'affettatura, la sfilettatura e la tritatura.

Nei pesci, crostacei e molluschi non trasformati, anche congelati e surgelati è ammesso l'uso dei seguenti antiossidanti segnalati ognuno in codice: E 300, E 301, E 302, E 330, E 331, E 332, E 333, (ascorbati e citrati).

Uno per tutti, prendiamo ad esempio l'acido L - ascorbico (sigla E 300), che risulta essere il più utilizzato dall'industria ittica, grazie alle proprietà antiossidanti, le quali permettono di contrastare l'azione dell'ossigeno una volta a contatto con il prodotto. Il pesce mantiene la caratteristica freschezza, e ne viene prolungata la *shelf life*. Tuttavia, questo antiossidante ha una vita di conservazione molto breve, e comincia a perdere le caratteristiche qualitative con il passare di pochissimi giorni, perdendo di efficacia e conservabilità. Da tempo i ricercatori e l'industria sono alla ricerca di un succedaneo di qualità superiore all'E 300, che conservi meglio un alimento delicato e facilmente deperibile come il pesce fresco. A creare problemi in particolare sono gli acidi grassi polinsaturi a lunga catena che si alterano facilmente nel pesce fresco post-raccolta.

Estratto naturale di alginato e tannini per il prolungamento della *shelf life* del pesce fresco

Una nuova sostanza derivante da estratti naturali si è rivelata molto utile come rivestimento per la conservabilità del pesce

fresco. L'ha messa a punto un gruppo di ricercatori spagnoli dell'università di Almería. La curiosità che ha attratto i ricercatori è data dalla combinazione di uno strato protettivo costituito da un agente antiossidante e un agente antimicrobico. Secondo gli stessi ricercatori, la congiuntura dei due agenti, agevolerebbe notevolmente il prolungamento della vita utile del prodotto fresco e potrebbe sostituirsi all'E300 come conservante/antiossidante e preservare i parametri oggettivi di qualità del pesce fresco, per un periodo più lungo. Dagli esperimenti effettuati, si è visto che la congiuntura di questi materiali (ingegneria dei materiali), può essere adattata al pesce fresco in generale, ma si presta bene alla conservazione di specie ittiche a carne e polpa colorata. Infatti, per lo studio i ricercatori hanno utilizzato la trota iridea (*Oncorhynchus mykiss*), un pesce molto ricco di omega 3. A causa dell'alto contenuto degli acidi grassi nel muscolo, la trota iridea è ideale nel testare sostanze antiossidanti.

Trota iridea (*Oncorhynchus mykiss*) detta anche trota arcobaleno

In natura la trota iridea si ciba di insetti, molluschi, uova di pesce, piccoli pesci e crostacei, tra i quali il gambero di fiume. Quest'ultimo contiene un pigmento carotenoidale responsabile della colorazione arancione-rosata della carne delle trote che vengono definite "salmonate". Per questa caratteristica le trote e i salmonidi in generale sono molto graditi dal consumatore, e nell'allevamento tale colorazione viene ottenuta aggiungendo

nella dieta dei pesci, due pigmenti di origine sintetica, l'astaxantina e la cantaxantina (foto 1).

Per conservare questo pesce sono stati utilizzati agenti antiossidanti di origine naturale detti tannini, che sono sostanze ricche di polifenoli, e che possono essere rinvenute in molte piante. Le sue caratteristiche sono molteplici, da un lato hanno un effetto antiossidante, paragonabile a quello dell'E 300, e dall'altro si tratta di un prodotto naturale che potrebbe soddisfare le esigenze dell'industria e dei consumatori. Oltre ai tannini i ricercatori hanno sfruttato l'ingegneria dei materiali, costituiti da un rivestimento fatto di tannini, un biopolimero che si trova nelle pareti cellulari delle alghe. Le trote sono state sfilettate, lavate, essiccate e quindi refrigerate. Parte di esse sono state trattate con acido ascorbico, acido tannico e/o tannino proveniente dal quebracho, un albero del Sud America. Solo una metà è stata rivestita anche con alginato. Queste miscele venivano spruzzate sul corpo dei filetti dei pesci. Nei giorni a seguire venivano analizzati i campioni prelevati dai pesci stessi, con risultati sorprendenti per quelli che venivano preservati con lo strato di alginato più i tannini. Questo trattamento consente una diminuzione del dosaggio delle sostanze antiossidanti e prolunga il loro effetto nel tempo.

Effetti del rivestimento di alginato arricchito con tannini sulla durata di conservazione dei filetti di trota iridea coltivata. Questo studio valuta il potenziale di due tannini, acido tannico (TAN) e quebracho tannino (QUE), per preservare parametri di qualità oggettivi dei filetti di trota iridea durante un periodo di conservazione a freddo di 15 giorni, applicati da soli o in combinazione con rivestimento di alginato. Sono stati inclusi anche filetti non trattati (C) e una serie di filetti trattati con acido ascorbico (ASC). Tutti gli additivi hanno ridotto la carica microbica e l'ossidazione lipidica dei filetti, essendo gli effetti di TAN e QUE almeno paragonabili a quelli dell'ASC, l'antiossidante più utilizzato per il pesce fresco. I risultati indicano anche che l'alginato di per sé ha ridotto l'ossidazione dei lipidi nelle fasi finali del periodo di conservazione e ha anche aumentato la leggerezza del filetto (L^*), ma ha causato scarsi effetti su altri parametri coinvolti nel deterioramento del filetto. Tuttavia, l'alginato e gli additivi applicati insieme hanno potenziato gli effetti dei soli additivi, in particolare per quanto riguarda i parametri ossidativi microbici e lipidici, consentendo una durata di conservazione prolungata dei filetti. Queste preziose proprietà dei tannini commerciali, insieme alla loro origine naturale e disponibilità su larga scala,

Foto 1. Trota iridea (*Oncorhynchus mykiss*).



62

potrebbero consentire un'ulteriore applicabilità di queste sostanze alla conservazione dei filetti di pesce, anche per quanto riguarda le specie colorate, come la trota iridea. I tannini controllavano efficacemente la carica microbica e l'ossidazione lipidica dei filetti (figura 1). In sintesi:

- l'alginato aumenta la leggerezza e previene l'ossidazione tardiva dei lipidi durante la conservazione;
- gli effetti degli additivi sono stati prolungati quando inclusi nei rivestimenti di alginato;
- i tannini sono particolarmente interessanti come additivi nelle specie ittiche a polpa colorata.

Conclusioni

Come ricordato all'inizio, la conservazione del pesce è uno dei processi di fondamentale importanza a cui guarda con attenzione l'industria ittica. In particolare, l'impiego di additivi e coadiuvanti ha sempre attratto i produttori in quanto il loro utilizzo influenza notevolmente la freschezza, la durata e la conservabilità del pescato. Partendo da questa, premessa si è visto come in commercio esistono prodotti utilizzati come additivi/coadiuvanti legalmente consentiti per la conservazione del pesce fresco non trasformato. Tra i più richiesti l'industria si è avvalsa dell'uso dell'acido ascorbico E 300 e dell'acido citrico E330, con risultati soddisfacenti sulla conservabilità del pescato. Tuttavia, a conclusione del presente lavoro bisogna dire che risulta alquanto complesso gestire le riserve aliutiche e gli stock ittici, relativamente alla qualità e conservabilità del pescato fresco e non trasformato, anche dal punto di vista dei controlli ufficiali. Il punto nodale non è da correlarsi per antinomia a *mislabeling in claim/disclaimer*. I prodotti consentiti nell'impiego del pescato fresco hanno una vita di conservazione molto breve con perdita di efficacia e conservabilità, al di là del fatto che si tratti di additivi e/o coadiuvanti. Non si ha nemmeno il tempo di reperirli nel prodotto fresco, anche se hanno una certa efficacia sulla conservabilità, mantenendo inalterate le caratteristiche organolettiche. Una precisazione va fatta su questi prodotti che di per sé non manifestano tossicità.

Altro problema riguarda l'utilizzo di sostanze vietate simil additivi/coadiuvanti nei prodotti della pesca. Tra i più usati negli spacci di pesce all'ingrosso o nei punti di distribuzione si annoverano:

- il cafodos, un additivo utilizzato illegalmente da solo o con acqua ossigenata per conservare i caratteri di freschezza del pesce. Tale additivo risulta difficile da reperire nel prodotto fresco e trattato, poiché a contatto con l'acqua e il ghiaccio, si fonde e si perde traccia [8] (foto 2);
- l'acqua ossigenata o perossido di idrogeno, utilizzata come additivo e/o coadiuvante tecnologico. Il suo ruolo è quello di sbiancare, cioè di mettere a lucido o ravvivare il pesce in modo da renderlo fresco. Il perossido di idrogeno

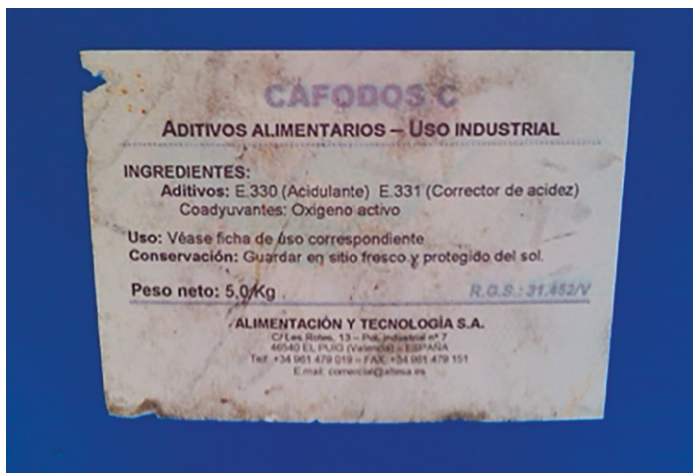


Foto 2. Additivo Cafodos.

non è pericoloso sull'alimento in quanto tale ma, al pari dei cafodos, rappresenta una frode commerciale. In passato molti prodotti della pesca (totani, seppie e calamari) soggetti ad accertamenti e verifiche sono stati sequestrati perché trattati con acqua ossigenata. Ad esempio, si è scoperto pesce di origine selvatica (provenienza Oceano Pacifico) che, dopo lo scongelamento, veniva trattato con acqua ossigenata per conferirgli il classico aspetto vivo lucente e brillante. Successivamente veniva lavorato, ricongelato e messo in commercio nei punti vendita della grande distribuzione. Il pesce arrivava così al punto vendita e veniva acquistato dai consumatori con *mislabelling* riportante in etichetta la dicitura "pesce trattato in aggiunta di coadiuvante tecnologico". La frode commerciale riguarda i seguenti aspetti: viene mitigata la scarsa qualità del prodotto (camuffandone i caratteri di freschezza); il pesce di varia importazione viene prima scongelato, trattato con H_2O_2 , lavorato e poi ricongelato; viene specificato impropriamente in etichetta l'utilizzo come additivo e/o coadiuvante tecnologico allo scopo di eludere il consumatore. A chiarimento il Ministero della Salute ha emanato una nota chiarificatrice sul divieto di utilizzo del perossido di idrogeno (nota n. 13093 del 29 aprile 2010) [8];

- il cloro, illegale nei prodotti ittici anche se figura nell'elenco degli additivi consentiti [8].

La situazione si è ulteriormente complicata con la nascita degli "additivi di nuova generazione" dei quali si ignorano spesso l'origine che il metodo di fabbricazione e che non sempre sono dichiarati o sono dichiarati erroneamente in etichetta poiché non sono consentiti per legge. Tutto ciò comporta oltre che un problema di salute pubblica, certamente una frode commerciale con *mislabelling- claim/disclaimer*, lesive dei diritti dei consumatori. Ben vengano dunque nuovi e interessanti studi, alla ricerca di nuovi ritrovati di ingegneria dei materiali, per la conservazione del pesce fresco non trasformato, come l'alginato e i tannini estratti naturali che preservano l'edibilità del pescato per un periodo abbastanza lungo. Ne gioverà di certo l'industria ittica e sarà gradito ai consumatori.

Bibliografia

1. Amanatidou, A., Schluter, O., Lemkau, K., Gorris, L.G.M., Smid, E.J., Knorr, D. (2000). Effect of combined application of high pressure treatment and modified atmospheres on the shelf life of fresh Atlantic salmon. *J. Innov Food Sci & Emerg Tech.*, 1, 87-98.
2. Arashisara, S., Hisara, O., Kayab, M., Yanik, T. (2004). Effects of modified atmosphere and vacuum packaging on microbiological and chemical properties of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillets. *International Journal of Food Microbiology*, 97, 209-214.
3. Benjakul, S., Visessanguan, W., Phongkanpai, V., Tanaka, M. (2005). Antioxidative activity of caramelisation products and their preventive effect on lipid oxidation in fish mince. *Journal of Food Chemistry*, 90, 231-239.
4. Brul, S., & Coote, P. (1999). Preservative agents in foods – Mode of action and microbial resistance mechanisms. *International Journal of Food Microbiology*, 50, 1-17.
5. Gramza, A., Khokhar, S., Yoko, S., Gliszczynska-Swigli, A., Hes, M., Korczak, J. (2006). Antioxidant activity of tea extracts in lipids and correlation with polyphenol content. *J. Food Sci. & Tech.*, 108, 351-362.
6. Kim, S., Lee, K., Park, J., Lee, H., Hwang, I. (2006). Effect of natural antioxidants on stored freeze-dried food product formulated using horse mackerel (*Trachurus trachurus*). *Journal of Science and Technology*, 41: 90-95.
7. Oktar, G. L., Sinci, V., Kalaycioglu, S., Soncul, H., Gokgoz, L., Halit, V., Ersoz, A. (2001). Biochemical and hemodynamic effects of ascorbic acid and alpha-tocopherol in coronary artery surgery. *Scandinavian journal of clinical and laboratory investigation*, 61:621-630.
8. Piscopo A. (2010). Additivi e coadiuvanti. Utilizzo di cafodos, perossido di idrogeno, e di cloro nei prodotti della pesca. *Il Pesce*, 6-2010.
9. Rostamzad, H., Shabanpour, B., Kashaninejad, M., Shabani, A. (2011). Antioxidative activity of citric and ascorbic acids and their preventive effect on lipid oxidation in frozen persian sturgeon fillets. *Latin American Applied Research*, 41:135-140.
10. Sáez, M.I.; Suárez, M.D.; Martínez, T.F. (2020). Effects of alginate coating enriched with tannins on shelf life of cultured rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillets. *LWT*, 118.
11. Sánchez-Alonso, I., Borderias A. (2008). Technological effect of red grape antioxidant dietary fibre added to minced fish muscle. *J. Food Sci. & Tech.*, 43, 1009-1018.
12. Sarkardei, S., Howell, N. (2008). Effect of natural antioxidants on stored freeze-dried food product formulated using horse mackerel (*trachurus trachurus*). *Journal of Food Science and Technology*, 43: 309-315.
13. Serdaroglu, M., Felekoglu, E. (2005). Effects of using rosemary extract and onion juice on oxidative stability of sardine (*Sardina pilchardus*) mince. *Journal of Food Quality*, 28:109-120.