

# SHELF LIFE DI CROSTACEI DECONGELATI TRATTATI CON SOLFITI

## *SHELF LIFE OF THAWED CRUSTACEANS TREATED WITH SULPHITES*

Smaldone G.<sup>1</sup>, Marrone R.<sup>1</sup>, Vollano L.<sup>1</sup>, Chirollo C.<sup>1</sup>, Pellicane A.<sup>2</sup>, Palma G.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze Zootecniche e Ispezione degli Alimenti – Sezione di Ispezione degli Alimenti – Università degli studi di Napoli “Federico II”

<sup>2</sup>Libero Professionista

<sup>3</sup>Direttore del Mercato ittico all'ingrosso di Pozzuoli (NA)

### SUMMARY

The quality of fish and fish products is closely related to their freshness. Aim of this research was to evaluate the shelf life of thawed crustaceans (*Aristeomorpha foliacea* and *Nephrops norvegicus*) which had been treated with sulphites and frozen on board. Organoleptic characteristics and microbiological and chemical parameters were judged favourably up to day 6 and 7 for the shrimps and Norway lobsters, respectively.

### KEYWORDS

shrimp, lobster, shelf life, microbiological and chemical parameters.

### INTRODUZIONE

Il raggiungimento di elevati standard qualitativi rappresenta il principale obiettivo di ogni filiera produttiva in campo alimentare. Nel comparto dei prodotti della pesca la qualità è strettamente connessa allo stato di freschezza ed è correlata principalmente alla valutazione sensoriale dei caratteri organolettici. L'analisi sensoriale è uno strumento che, grazie anche all'utilizzo di specifiche tecniche e procedure, consente di misurare e valutare tutte le caratteristiche di un prodotto alimentare percepite dai 5 sensi.

La sua sistematica applicazione, unita ad analisi chimiche fisiche e microbiologiche, consente di individuare un prodotto di qualità che, incontrando i gusti del consumatore, concorre a determinarne la sorte commerciale.

I crostacei provengono molto spesso da zone di pesca situate a grande distanza dai mercati di vendita per cui sono trattati con additivi per limitare l'insorgenza della melanosi e immediatamente congelati.

In relazione alle richieste dei consumatori essi sono spesso commercializzati allo stato scongelato. Scopo del lavoro è stato quello di valutare la shelf life di crostacei scongelati (Gambero rosso - *Aristaeomorpha foliacea* e Scampo - *Nephrops norvegicus*) precedentemente trattati

con solfiti e congelati a bordo.

### MATERIALI E METODI

I crostacei, immediatamente dopo la pesca nel canale di Sicilia (ZONA FAO 37.2), sono stati sottoposti ad un bagno con una preparazione commerciale a base di solfiti e acido citrico secondo buone pratiche di lavorazione, ed immediatamente congelati a bordo.

Dopo una conservazione a -25°C per due settimane, sono stati scongelati in acqua corrente fino alla temperatura di -5°C, incassettati in box di polistirolo su due strati, alternati con strati di ghiaccio, e trasportati (tempo max 12 ore) con automezzo refrigerato al laboratorio sito nel mercato ittico all'ingrosso di Pozzuoli (NA). All'interno del contenitore isoteramico era stato posto un “DATA LOGGER” per la registrazione della temperatura. Lo strato di ghiaccio è stato rinnovato periodicamente nel corso della sperimentazione.

Al fine di determinare la conservabilità delle specie oggetto della ricerca sono state effettuate indagini sensoriali associate ad indagini batteriologiche e chimiche. Per i test sensoriali è stato utilizzato il Quality Index Method (QIM) proposto da Martinsdóttir & Magnusson (2001) per il *Pandalus borealis*, eseguito da un panel di 5 persone, che hanno seguito costantemente

l'esperimento e che, mediante l'utilizzo della apposita tabella di valutazione, hanno giudicato i campioni attribuendo ad ogni carattere un punteggio corrispondente compreso tra 0 e 3. L'indice finale è uguale alla media aritmetica delle note attribuite ai differenti caratteri osservati sul prodotto.

Gli esami fisico-chimici sono stati effettuati in triplo, ricercando i parametri e seguendo le metodiche di seguito riportate: pH metodo potenziometrico (pH-meter FE20 Mettler Toledo); ABVT (Antonacopoulos & Vincke 1989); TMA (A.O.A.C. 1984); TBA, (Pearson, 1973).

Per le analisi microbiologiche sono stati ricercati i seguenti microrganismi, utilizzando i terreni e le metodiche di seguito riportate:

FPT (Flora Psicofila Totale – PCA - Oxoid a 4°C x 7 gg); FAT (Flora Aerobia Totale – PCA - Oxoid a 32° per 24-48 ore); Enterobatteri (VRBG a 37°C per 24-48 ore); *Pseudomonas spp.* (PSA Base + glicerolo + *Pseudomonas* C-N Supplement a 22° per 48 ore); *Aeromonas spp.* (*Aeromonas* Medium Base+ Ampicilin Supplement a 30°C per 48 ore ); *Brochothrix thermosphacta* (SPAA Agar Base + STAA selective Supplement 22°C 48 ore); *Photobacter phosphoreum / spp.* (Long and Hammer medium a 22°C per 24/48

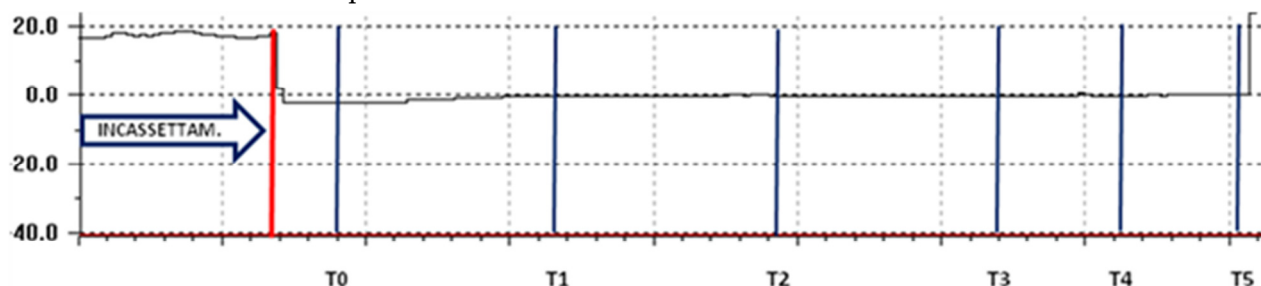
h); *Salmonella spp.* e *Listeria spp.* secondo metodiche validate (ISO e AFNOR). I dati ottenuti sono stati espressi in log ufc/g. Tutti i dati sono stati sottoposti ad analisi della varianza (ANOVA), utilizzando la procedura del sistema SAS. I valori sono stati considerati significativamente differenti a  $P \leq 0,05$ .

Le prove analitiche sono state eseguite il giorno 0 (T0), all'arrivo del prodotto, e successivamente ai giorni 2 (T1), 4 (T2), 6 (T3) e 7 (T4). Per lo scampo è stato previsto un ulteriore intervallo di campionamento al giorno 8 (T5). Le prove microbiologiche sono state eseguite ai tempi T0, T2, T4, T5. Su una aliquota dei campioni, all'inizio della sperimentazione, è stata preventivamente effettuata la ricerca dei solfiti secondo la metodica di Pearson (1971). I risultati hanno confermato il rispetto dei limiti previsti dal D.M. 209/1996 e successive modifiche per queste specie e taglie di crostacei.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

La temperatura dal momento dell'incassetamento fino all'ultimo intervallo di prelievo è riportata nel grafico 1.

**Grafico 1.** Andamento temperatura



### GAMBERO

I risultati relativi al *QIM gambero* sono riportati nella figura 1. Le modificazioni sensoriali rilevate più precocemente e con maggiore intensità sono state relative al parametro "Colorazione scura del cefalotorace".

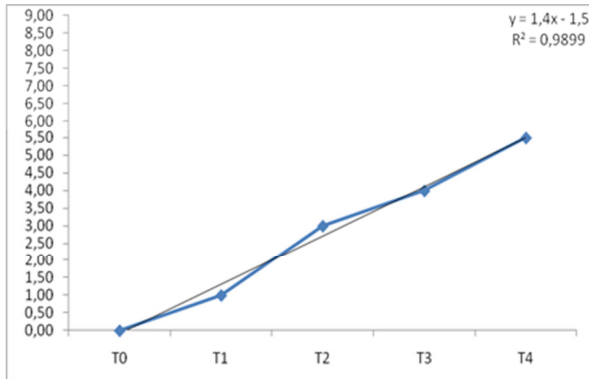
Al 6°-7° giorno dallo scongelamento è stato registrato il superamento della soglia considerata di accettabilità per le caratteristiche sensoriali. In corrispondenza dello stesso giorno la flora psicofila ha mostrato i livelli più elevati (5 log UFC/g), ma in particolare, tra gli SSP, *Photobacterium spp.* ha raggiunto concentrazioni di 4,5 log UFC/g. *Pseudomonas spp.* e *Aeromonas* sono aumentati progressivamente nel corso della conservazione, attestandosi su valori di 5 log UFC/g e 4 log UFC/g nell'ultimo intervallo di campionamento. I LAB hanno mostrato un andamento complessivamente costante, con valori di 3,7 log UFC/g alla fine del periodo di conser-

vabilità (fig. 2 e fig. 3). La flora mesofila ha mostrato un andamento costante durante tutto il periodo di sperimentazione. I microrganismi patogeni non sono mai stati evidenziati. Il pH, da valori di 6,56, è aumentato costantemente fino ad attestarsi a livelli di 7,1 a fine sperimentazione. Tale valore è risultato inferiore a quello riportato in letteratura per gambero rosa congelato nello stesso intervallo di tempo (M. E. López-Caballero et al., 2002).

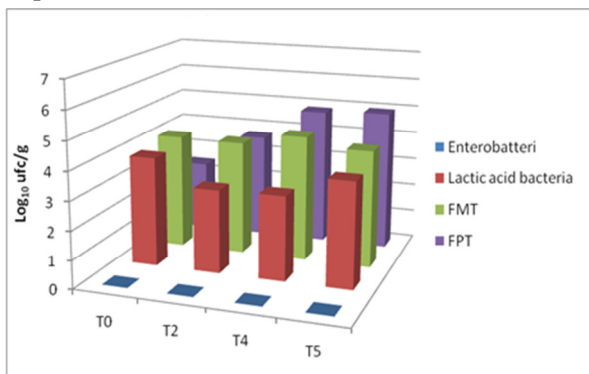
La concentrazione iniziale di ABVT di circa 15 mg/100g non appare particolarmente elevata. Diversi autori hanno infatti ritrovato tali concentrazioni in differenti specie di gamberi e le hanno associate a crostacei di elevata qualità. I valori sono andati progressivamente aumentando, in maniera statisticamente significativa, attestandosi su valori intorno a 37 mg/100g nell'ultimo intervallo di campionamento. La TMA ha mostrato un andamento crescente, analogo all'ABVT, e la concentrazione di

5mg/100g non è mai stata superata (fig.4). Il notevole aumento, negli ultimi controlli, potrebbe essere attribuito alla presenza di alcuni stipiti microbici, *Shewanella putrefaciens* in primis, capaci di ridurre TMAO a TMA (Jorgensen L. V., Huss H. H. 1989). Il TBA, indice di uno stadio più avanzato dei processi ossidativi, ha registrato un progressivo aumento nel corso della sperimentazione (fig. 10).

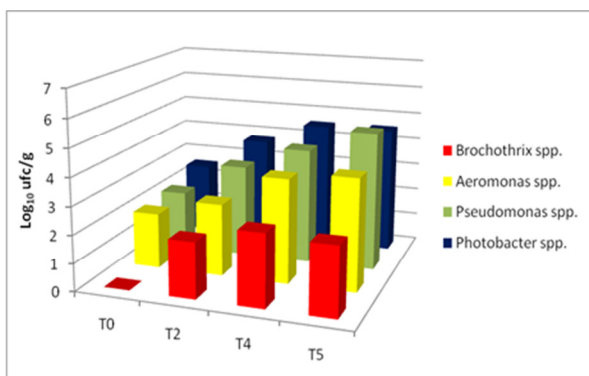
**Figura 1.** Qim Gambero



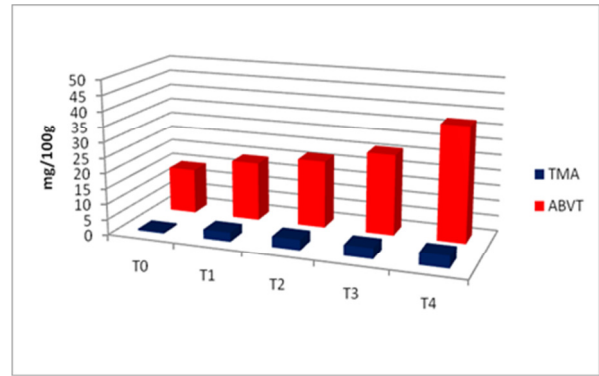
**Figura 2.** Andamento della carica batterica aspecifica del Gambero a 2°C



**Figura 3.** Andamento Specific spoilage bacteria del Gambero a 2°C



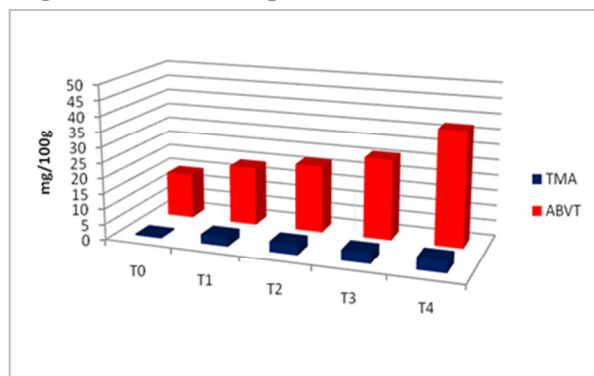
**Figura 4.** ABVT/TMA Gambero



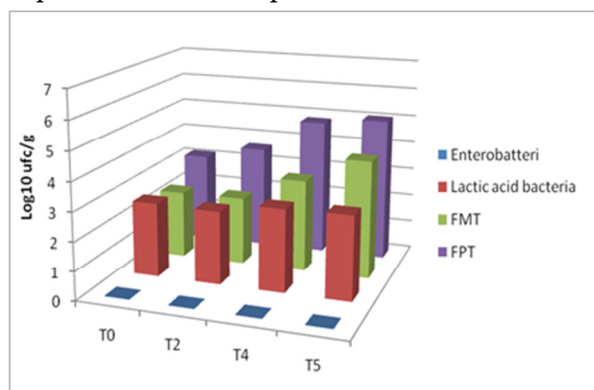
**SCAMPO**

I risultati relativi al *QIM scampo* sono riportati nella figura 5. Le modificazioni sensoriali rilevate più precocemente e con maggiore intensità sono state quelle relative al parametro “*Colorazione scura del cefalotorace e colore*”. In corrispondenza del 7°-8° giorno dallo scongelamento si è registrato il superamento della soglia considerata di accettabilità, anche se il prodotto appariva complessivamente in uno stato di conservazione migliore rispetto a quello del gambero rosso. La flora psicofila ha mostrato un andamento progressivamente crescente attestandosi al 7° giorno a valori di 5 log UFC/g. Tra gli SSP, *Photobacterium spp.* e *Pseudomonas spp.* hanno presentato andamento crescente, fino a valori rispettivamente di 5 log UFC/g e 4,6 log UFC/g al 7° giorno. I LAB hanno presentato un andamento crescente fino al 6° giorno per poi attestarsi su valori di 3 log UFC/g. (fig. 6 e fig. 7). Alla stregua di quanto rilevato nel gambero non sono mai stati evidenziati microrganismi patogeni. Il pH, da valori di 6,09, è aumentato costantemente fino ad attestarsi a livelli di 6,9 a fine sperimentazione (fig. 8). La concentrazione iniziale di ABVT, inizialmente molto contenuta (10 mg/100g), è aumentata progressivamente attestandosi su valori intorno a 20 mg/100g nell'ultimo campionamento. I valori di TMA hanno mostrato un andamento crescente, analogamente all' ABVT, e la concentrazione di 5mg/100g è stata raggiunta solo nell'ultimo giorno di sperimentazione (fig. 9).

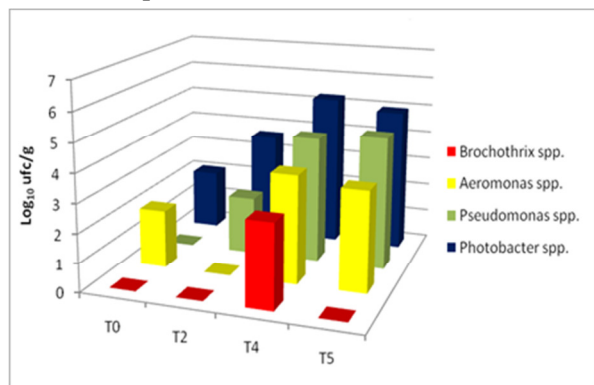
**Figura 5.** Qim Scampo



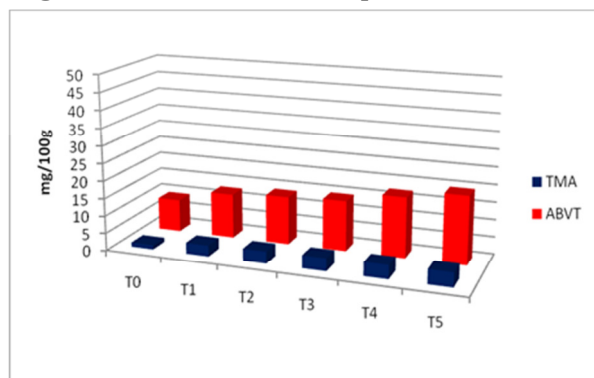
**Figura 6.** Andamento della carica batterica aspecifica dello Scampo a 2°C



**Figura 7.** Andamento Specific spoilage bacteria dello Scampo a 2°C



**Figura 9.** ABVT/TMA Scampo



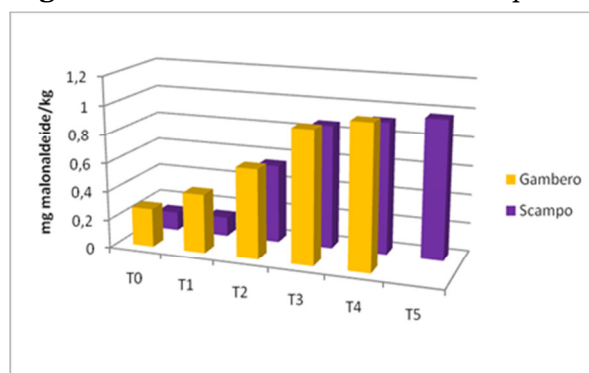
Per il TBA il comportamento ed i valori sono risultati sovrapponibili a quanto evidenziato nel

gambero (fig. 10).

**Figura 8.** pH Gambero e Scampo



**Figura 10.** Valori TBA Gambero e Scampo



## CONCLUSIONI

I caratteri organolettici sono risultati eccellenti ed ineccepibili fino al 6° giorno per il gambero ed al 7° per lo scampo. Gli accertamenti microbiologici hanno mostrato livelli contenuti di microrganismi indicatori di igiene. In particolare, per entrambe le specie di crostacei, *Photobacterium spp.* e *Pseudomonas spp.*, pur presentando un aumento delle concentrazioni collegato al decadimento dei parametri sensoriali, essendo queste due categorie di microrganismi responsabili di spoilage, non hanno presentato nell'ultimo intervallo di campionamento concentrazioni particolarmente elevate, attestandosi su valori comunque inferiori a quelli riportati dall'ICSMF per un prodotto dichiarato ancora idoneo dal punto di vista igienico sanitario (ICSMF 1986). Anche l'innalzamento del pH sembra essere correlato a *Photobacterium spp.* e *Pseudomonas spp.*, essendo queste specie debolmente alcalinizzanti. I risultati microbiologici, oltre ad essere tranquillizzanti dal punto di vista sanitario, in quanto non sono mai state rilevati i microrganismi patogeni ricercati, hanno anche denotato l'igienicità della lavorazione e la buona conservabilità dei crostacei trattati e conservati nelle condizioni descritte.

Per quanto concerne gli indici di degradazione proteica il riscontro, nel gambero rosso, di valori

elevati di ABVT, associati a livelli contenuti di cariche batteriche, indica che, come sottolineato da Finne (1982), nella produzione di basi volatili sono coinvolti fundamentalmente processi autolitici. Il congelamento potrebbe causare la distruzione delle membrane tissutali favorendo l'attività di enzimi endogeni dopo lo scongelamento. Nello scampo i livelli di questo metabolita sono risultati comunque più contenuti e ciò si è evidenziato anche da valori di pH inferiori rispetto ai valori riscontrati nel gambero rosso. Per quanto riguarda la TMA, prodotta dalla riduzione dell'ossido di TMA da parte di batteri produttori di reductasi, i livelli a fine sperimentazione si sono mantenuti intorno a 5 mg TMA/100g, valore proposto da numerosi ricercatori quale valore soglia di accettabilità. Diversi autori hanno suggerito che l'ABVT e la TMA potrebbero essere buoni indicatori di qualità per i crostacei. In Australia e Giappone questi sono abitualmente utilizzati come indici di qualità per i gamberi per i quali, ai fini degli scambi commerciali, il limite di accettabilità è fissato in 30 mg/100 g per ABVT e 5 mg /100g per TMA, valori proposti anche da autori italiani (Cobb et al., 1973). Altri ricercatori hanno inoltre osservato che, in seguito a conservazione protratta sotto ghiaccio, i valori dei suddetti parametri subirebbero delle modifiche in relazione alla lisciviazione dovuta al washing effect consecutivo alla fusione del ghiaccio (Cintra et al., 1999; Martínez-Alvarez et al., 2005). Sulla base delle indagini effettuate si può affermare che i gamberi rossi e gli scampi, decongelati e stoccati sotto ghiaccio nelle condizioni sperimentate, mostrano una conservabilità non inferiore a 7 giorni dallo scongelamento per i gamberi ed a 8 giorni per gli scampi.

## BIBLIOGRAFIA

1. A.O.A.C., (1984); Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemist. 14th ed., Ed. Ass. Off. Analyt. Chemist, Washington;
2. Pearson D. (1973); Laboratory techniques is food analysis. London Butter Worths;
3. Dalgaard P. (1995); Qualitative and quantitative characterization of spoilage bacteria from packed fish. Int. J. Food Microbiol. 26: 319-333;
4. Jorgensen L. V., Huss H. H. (1989); Growth and activity of *Shewanella putrefaciens* isolated from spoiling fish. Int. J. Food Microbiol., 9: 51-62;
5. Martinsdottir, E., Magnusson, H. (2001); Keeping quality of sea-frozen thawed cod fillets on ice. J. Food Sci. 66 (9): 1401-1408;
6. Pearson D. e Wong T.S.A. (1971); J. Food. Technol., 6, 179;
7. Cobb BF, Alaniz I, Thompson Jr CA (1973); biochemical and microbial studies on shrimps: volatile nitrogen and amino nitrogen analysis. J. Food Sci. 38: 431-43;
8. Antonacopoulos, N. & Vyncke, W. (1989); Determination of volatile basic in fish. Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung, 189, 309-316;
9. Finne, G. (1982); Enzymatic ammonia production in Penaeid shrimp held on ice. In: Chemistry & Biochemistry of Marine Food Products (edited by R.E. Martin, G.J. Flick, C.E. Hebard & D.R. Ward). Pp. 323-331. Westport, Connecticut: AVI Publishing Company, Inc.;
10. ICMSF (1986); Microorganisms in Foods 2. Sampling for Microbiological Analysis: Profiles and Specific Applications, 2<sup>nd</sup> ed. University of Toronto Press, Buffalo NY;
11. Ecology of Food Commodities. Blackie Academic and Professional, London;
12. M. E. López-Caballero et al.(2002); Quality of thawed deepwater pink shrimp (*Parapenaeus longirostris*) treated with melanosis-inhibiting formulations during chilled storage; International Journal of Food Science and Technology 2007, 42, 1029-1038;
13. Cintra, I.H.A., Ogawa, N.B.P., Souza, M.R., Diniz, F.M. & Ogawa, M. (1999); Decomposition of trimethylamine oxide related to the use of sulfites in shrimp. Ciencia e Tecnologia de Alimentos, 19, 314-317;
14. Martínez-Alvarez, O., Gómez-Guillén, M.C. & Montero, P. (2005); Role of sulfites and 4-hexylresorcinol on microbial growth and melanosis prevention in shrimps using controlled atmosphere. Journal of Food Protection, 68, 103-110.

Si ringrazia per la collaborazione la Spett.le ditta "Il Satiro Danzante" – Mazara del Vallo (TP)