

VALUTAZIONI QUALITATIVE IN TRIGLIE (*MULLUS SURMULETUS*, L. 1758) SOTTOPOSTE A SALAGIONE.

QUALITATIVE ASSESSMENT IN SALTED RED MULLET (*MULLUS SURMULETUS*, L. 1758).

¹Conte F.* , ²Verzera A., ²Dima G., ²Tripodi G., ³Ruolo A., ²Conduro C.

¹Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria, Facoltà di Medicina Veterinaria, Viale Annunziata, 98168 Messina; ²Dipartimento di Chimica Organica e Biologica, via Salita Sperone, 98166 Messina;

³Medico Veterinario, libero professionista, Messina

*Corresponding author: Tel. (+39) 90 3503767; fax (+39) 90 3503942. e-mail: fconte@unime.it.
Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria, Facoltà di Medicina Veterinaria Polo Universitario dell'Annunziata, Messina

ABSTRACT

In this study, microbiological and chemical properties of red mullet (*Mullus surmuletus*, L. 1758), treated by dry salting and stored for 120 days at $4 \pm 1^\circ\text{C}$, were investigated. Samples were divided in two lots and put in glass (G) and in glazed crock (C) jars. Microbial load was low at 0 day and during a 120 day period; aerobic mesophilic, psychrophilic and alophilic/alotolerant bacteria counts increased during the first 7 days in both samples; then, a decrease occurred during the whole ripening period; total coliforms and yeast-mould counts were always low. Samples microbial load at 0 day showed a good quality of not processed fishes. pH value at 0 day was 6.65; then it decreased during ripening. Total volatile basic nitrogen and trimethylamine nitrogen values, at 0 day, were low (6,982 mg/100 g; 2,618 mg/100 g, respectively); during ripening the amounts slightly increased in both samples. Overall, a good samples stability during the whole ripening period was considered. Several volatile compounds were identified in all *Mullus surmuletus* specimens by SPME-GC-MS; in all the samples hexanal, heptanal and (Z)-4-heptanal, typical aroma compounds in salted fish, prevailed. Statistically significant ($P < 0,05$) differences between G and C and control sample (0 day) during ripening of salted mullet for chemical aspects were observed. The results, altogether, showed that dry salting process is useful to give stability to *Mullus surmuletus*. The jar material improved the development of typical aroma compounds and it could be proposed for a niche product made for use in a small and specialized, but profitable, market. The glass could be used for industrial production since it provides uniformity for aroma during the maturation.

KEYWORDS

Mullus surmuletus, salt, quality, hygiene, flavor.

INTRODUZIONE

La salagione dei pesci rappresenta un'antica tecnica di conservazione, tradizionalmente diffusa in tutto il mondo. Sviluppata per lo più empiricamente, essa è rimasta quasi immutata da millenni; può essere anche applicata come trattamento preliminare nei processi di affumicamento, essiccazione e marinatura. Com'è comunemente noto, l'uso del cloruro di sodio con-

tribuisce a ridurre il valore dell'attività dell'acqua (a_w) del prodotto, rendendolo meno soggetto all'azione dei microrganismi alteranti e migliorandone le proprietà funzionali, con conseguente prolungamento della shelf life dell'alimento finito.

Il trattamento di alcune specie ittiche con il sale induce varie modificazioni fisico-chimiche della muscolatura, correlate, per lo più, ad attività enzimatiche endogene e microbiche che, entro

un certo lasso di tempo, consentono di ottenere un alimento cosiddetto “maturo”. Il procedimento convenzionale di salagione-maturazione delle acciughe, ad esempio, provoca importanti modificazioni, conseguenti ad attività proteolitiche, lipolitiche e ad ossidazione lipidica; a seguito di ciò, la muscolatura acquisisce maggiore consistenza, rispetto a quella del prodotto non trattato, ha colore rosso-brunastro, aspetto “umido”, con odore e aroma caratteristici.

I più comuni esempi di prodotti salati sono costituiti da acciughe, quali *Engraulis encrasicolus*, nella parte meridionale dell'Europa, *E. anchoita* ed *E. ringens*, nei paesi dell'America Latina. Le aringhe salate (*Clupea harengus*), invece, sono tipicamente prodotte in Russia, Scozia, Norvegia, Islanda e Germania, ma sono diffuse anche in Italia; infine, si ricordano le acciughe scandinave, usualmente ottenute da spratti (*Clupea sprattus*) e aringhe (*C. harengus*) (Czerner *et al.*, 2011).

Rispetto all'acciuga e ad alcuni prodotti della pesca, la triglia comune (*Mullus surmuletus*, L. 1758) (*Ms*) non vanta una tradizione connessa alla conservazione con sale.

Ms, unitamente a *Mullus barbatus*, o triglia di fango, appartiene alla famiglia dei Mullidae; è denominata anche triglia di scoglio o triglia maggiore

(<http://www.summagallicana.it/lessico/t/triglia.htm>). E' una specie ittica demersale, attivamente pescata in tutto il bacino del Mediterraneo e nel Mar

Nero

(<http://www.summagallicana.it/lessico/t/triglia.htm>; Costa, 2004), *sebbene possa* anche includersi la zona contigua dell'Atlantico, dal mare del Nord al Senegal ([http://wildlife-archipelago.gr/wordpress/fish/stripped-red-](http://wildlife-archipelago.gr/wordpress/fish/stripped-red-mullet/)

[mullet/](http://wildlife-archipelago.gr/wordpress/fish/stripped-red-mullet/)). *Ms* possiede un importante interesse commerciale ed ha carni pregiate, di qualità superiore rispetto a quelle di *Mullus barbatus*. E' prevalentemente consumata come prodotto non lavorato e, nella ristorazione collettiva pubblica, come anche in ambito domestico, è inserita pure in alcune preparazioni gastronomiche. Nel territorio nazionale sembra essere presente soltanto un esempio di triglia lavorata, la cosiddetta “trejezzola secca”, ovvero la triglia eviscerata manualmente ed essiccata su panieri di canna o spianatoio

di

legno

(<http://www.prodottitipici.com/prodotto/5130/triglette-essiccate-trejezzole-secche.htm>). Tale peculiare specialità, annoverata tra i prodotti agroalimentari tradizionali della regione Molise (www.politicheagricole.it), si ottiene utilizzando esemplari di piccole dimensioni (5-6 cm), durante il periodo agosto – settembre, nella zona di Termoli e nell'intera costiera molisana ([\[glette-essiccate-trejezzole-secche.htm\]\(http://www.prodottitipici.com/prodotto/5130/triglette-essiccate-trejezzole-secche.htm\)\)\).](http://www.prodottitipici.com/prodotto/5130/tri-</p></div><div data-bbox=)

Le richieste del mercato, in genere, rappresentano la conseguenza delle dinamiche del consumo dei prodotti ittici, caratterizzate da continui mutamenti nella domanda di tali alimenti, sia freschi quanto lavorati. Pertanto, uno degli obiettivi prioritari dell'industria ittica nazionale è quello di dare riscontro alle attuali esigenze dei consumatori, che sempre più spesso privilegiano prodotti caratterizzati da elevato valore nutrizionale, tipicità, qualità e sicurezza d'uso. Il raggiungimento di detti obiettivi delinea un panorama commerciale nel quale si ritiene necessario, se non indispensabile, il continuo inserimento sul mercato di prodotti ittici innovativi; ciò contribuisce alla crescita esponenziale di alcuni settori merceologici che, in tal modo, divengono competitivi.

In detto contesto, obiettivo del presente studio è proporre la triglia di scoglio sottoposta a salagione, quale prodotto ittico innovativo, dal momento che in Italia tale specie è presente solo sul mercato del fresco.

Sarà, quindi, valutata la qualità di esemplari di *Ms* salati a secco, in contenitori di vetro e coccio smaltato, mediante lo studio delle modificazioni dei caratteri microbiologici e fisico – chimici, durante la conservazione, anche in funzione del materiale utilizzato per il procedimento di salagione.

MATERIALI E METODI

I campioni di *Ms* sono stati pescati lungo le coste nord orientali della Sicilia; si trattava di 30 esemplari di lunghezza media pari a circa 14-15 cm e peso medio di 25-30 gr. Dopo il mantenimento in ghiaccio, per almeno 24 dalla cattura, essi sono stati trasportati in laboratorio all'interno di contenitori di polistirene contenenti ghiaccio tritato. Le triglie, quindi, sono state decapitate, eviscerate, lavate ed immerse in una salamoia satura per 50 minuti, a temperatura ambiente di circa +16°C; seguiva la loro rimozione dalla soluzione salina, come tratto dalla tecnica suggerita da Gümüş *et al.* (2008), cui sono state apportate lievi modifiche. Due esemplari, tra questi, erano utilizzati per le prime indagini fisico – chimiche e microbiologiche (giorno 0).

Dai restanti campioni sono stati ottenuti due lotti, costituiti, ciascuno, da 14 soggetti, destinati ad essere inseriti in contenitori di vetro (campione V: diametro cm 17; altezza cm 14) e di coccio smaltato (campione C: diametro cm 18; altezza cm 13). Il numero di triglie immerse in ciascun contenitore differiva di poco, in funzione della dimensione dello stesso. Tale dimensione era pressoché sovrapponibile a quella dei conte-

nitrici, metallici o di vetro, utilizzati per la salagione delle acciughe che vengono immerse sul mercato, sovente, per la vendita frazionata.

Quindi, alla base di ciascuno dei contenitori era posto uno strato di sale di granulometria media; seguiva l'inserimento dei pesci, facendo ricorso alla tecnica "testacoda", con strati alterni di pesci e cloruro di sodio.

Con quest'ultimo, era formato lo strato di copertura delle triglie, sul quale era posto un disco di materiale plastico, per il prodotto in contenitore di vetro; nel caso del secondo recipiente è stato impiegato un coperchio di terracotta. Il rapporto finale fra sale e pesce è stato di 1:1. Su ciascun contenitore era applicato un peso corrispondente ad una pressione di 50 grammi/cm²; i recipienti, quindi, sono stati collocati a temperatura controllata di circa +20°C (Colavita, 2008).

I campioni sono stati esaminati subito dopo il lavaggio in salamoia (giorno 0); a distanza di 7, 15, 30, 60 e 120 giorni dalla salagione erano effettuate le valutazioni microbiologiche e chimiche. Ogni campionamento ha previsto il prelievo di 1 o 2 esemplari, in relazione alle loro dimensioni.

Al termine del periodo di studio, oltre alle indagini descritte di seguito, è stato effettuato un esame delle caratteristiche organolettiche dei prodotti.

Analisi microbiologiche

La preparazione dei campioni utilizzati per le varie analisi ha previsto l'eliminazione del sale dalle triglie e la riduzione di queste in piccoli frammenti, comprendenti la cute, con i quali sono stati costituiti i pool uniformi utilizzati, di volta in volta, per le analisi.

Le indagini batteriologiche hanno comportato la formulazione di un omogenato, costituito da 10 gr. di pool di campioni e acqua peptonata tamponata (rapporto 1:9); sono state, quindi, approntate le diluizioni seriali nello stesso terreno liquido, posto in provette da 9 ml. Era, quindi, predisposta la numerazione dei seguenti gruppi microbici: flora mesofila aerobia (PCA) in Plate Count Agar (Oxoid, Italia), con incubazione a +30°C per 48 h; flora psicofila aerobia totale (PSI) in Plate Count Agar, con incubazione a +7°C per 10 giorni; batteri alofili/alotolleranti (ALOF) in PCA al 3% di NaCl, con incubazione a +30°C per 24-48 h; coliformi totali (COL) in Violet Red Bile Agar (Oxoid, Italia), con incubazione a +35° ± 2°C per 24 - 48 h; muffe e lieviti (ML) in Malt Extract Agar (Oxoid, Italia) ed incubazione a +25°C per 5-7 gg.

Analisi fisico - chimiche

La misurazione del pH (pHmetro 330i/set, WTW, Germania) è stata effettuata dopo omo-

geneizzazione di 10 gr. del campione in 100 ml di acqua distillata.

Le concentrazioni di ABVT e TMA-N erano determinate mediante il metodo della micro diffusione con cella Conway, come descritto da Mahmud *et al.* (2007).

Analisi della frazione volatile

La frazione volatile delle triglie è stata analizzata mediante gascromatografia, accoppiata alla spettrometria di massa (GC-MS); l'estrazione della frazione volatile è stata condotta tramite la tecnica della micro estrazione in fase solida applicata allo spazio di testa del campione (HS-SPME).

In una vial da 40 ml munita di valvola "mininert" (Supelco, Bellefonte, PA; USA) sono stati posti 4,5 g di pesce finemente sminuzzato e 14 ml di una soluzione acquosa satura di NaCl. La vial veniva tenuta in bagnomaria a 35 °C, per 30 min. Per l'estrazione della frazione volatile era utilizzata una fibra DVB/Carboxen/PDMS 50/30µm (Supelco, Bellefonte, PA; USA), esposta allo spazio di testa per 30 min, con simultanea agitazione del campione. Per il desorbimento termico all'interno la fibra veniva tenuta a 260 °C per 3 min all'interno dell'iniettore splitless del gascromatografo. Le analisi sono state eseguite con un gascromatografo Varian 3800 interfacciato con uno spettrometro di massa Varian SATURN 2000 (Milano, Italia), equipaggiato con una colonna capillare in silice fusa CP-Wax, 60 m x 0,25 mm d.i. e con spessore del film di 0,25 µm (Chrompack Italia, Milano), nelle seguenti condizioni sperimentali: iniettore: splitless per 3 min; temperatura 260 °C; temperatura del forno: a 45 °C per 5 min; incremento lineare di 5 °C/min fino a 200 °C e di 3 °C/min fino a 240 °C (2 min); gas di trasporto: elio a pressione costante (10 psi); transfer line: 220 °C; ionizzazione: impatto elettronico; range di acquisizione, 30-400 *m/z*. Libreria, NIST 05 (NIST, USA).

Analisi statistica

I dati chimici sono stati sottoposti all'analisi della varianza (ANOVA) ed all'analisi delle Componenti Principali (PCA). Il test di Duncan è stato applicato ai risultati della determinazione della componente volatile, al fine di definire differenze significative tra i vari campioni analizzati, in relazione ai diversi tempi di stagionatura e ai differenti contenitori. Per le analisi effettuate, il modello era statisticamente significativo con $P < 0,05$.

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Al termine dello studio, l'esame dei caratteri organolettici delle triglie, ha consentito di apprezzare

zare un colore debolmente grigiastro della muscolatura; l'odore gradevole, tipico di un prodotto ittico salato, si è distinto per le note olfattive solo parzialmente paragonabili a quelle di altri prodotti; ciò è stato ricondotto ai differenti caratteri della materia prima. La muscolatura del prodotto finito, peraltro, era di consistenza lievemente maggiore, rispetto a quanto indicato per le acciughe mature. Il gusto delle triglie, era definito di "pesce salato", ma si è contraddistinto per alcune particolari "note di fondo", non raffrontabili con quanto si apprezza in altri prodotti ittici. I caratteri gustativi delle triglie possono avere trovato riscontro negli interessanti risultati dell'esame della componente volatile, che ha fatto emergere modificazioni biochimiche a carico di alcuni composti, quali, ad esempio, gli acidi grassi polinsaturi. Non sono state osservate, infine, differenze sostanziali tra i campioni C e V.

Le caratteristiche descritte sono state assimilate a quelle di un prodotto "maturo"; tale affermazione, pur non essendo suffragata da indicazioni bibliografiche riferite a prodotti sovrapponibili a quelli del presente studio, ha fatto ritenere che il termine di 120 giorni potesse essere idoneo per un prodotto pronto per il consumo.

Il trend della flora microbica dei campioni analizzati è riportato nelle figure 1 e 2. I valori riferibili alla flora microbica, nel prodotto a giorno 0, si sono attestati entro un range abbastanza ristretto, evidenziando una buona qualità della materia prima.

Bassi indici, riferiti a tali microrganismi, hanno caratterizzato i due lotti anche durante la salagione. Per PCA, PSI e ALOF si è verificato un aumento delle cariche batteriche fino al 7° giorno di maturazione, sia per i campioni C che V; detto andamento è stato ricondotto all'effetto della temperatura di mantenimento dei campioni.

A partire da 30 fino a 120 giorni è stata osservata una graduale riduzione di PCA e ALOF, quando i valori si sono riportati vicini a quelli iniziali; dal 60° giorno in V, e solo al 120° giorno in C, è stata verificata una repentina riduzione della carica riferibile a PSI. E' ipotizzabile che tali microrganismi abbiano risentito delle condizioni di semi - anaerobiosi createsi all'interno dei contenitori, specie in vetro, materiale impermeabile all'ossigeno e ad altri gas; com'è noto, infatti, gli psicrofilo prediligono condizioni di aerobiosi.

In tutti i campioni, la carica dei COLIF e di ML si è mantenuta sempre al di sotto del limite di rilevabilità dei rispettivi metodi analitici.

Il profilo microbico delle triglie è stato caratterizzato da indici oltremodo ridotti nel corso dei campionamenti. Ciò è stato ricondotto ad una

corretta gestione delle operazioni di preparazione delle stesse, all'azione antibatterica esercitata dal cloruro di sodio nel corso della maturazione dei campioni, unitamente alle condizioni del loro mantenimento. Nel complesso, detti fattori hanno garantito idonei standard igienico-sanitari del prodotto fino al termine dello studio.

I dati ottenuti si sono posti in accordo con quanto indicato da Hernandez-Herrero *et al.* (1999) in campioni di acciughe sottoposte a salagione, i quali hanno osservato una riduzione apprezzabile della flora psicrofila e dei batteri alofili, durante la maturazione dei prodotti ittici. Anche in campioni di *Sarda sarda*, salati a secco e mantenuti a +4° per 180 giorni, sono stati segnalati valori estremamente contenuti di carica batterica mesofila e psicrofila (Hülya Turan *et al.*, 2006).

L'andamento dei valori di pH, ABVT e TMA-N, nei due tipi di campioni, è illustrato nelle figure 3, 4 e 5. Com'è possibile notare, nel corso della maturazione sotto sale, il pH delle triglie ha subito un decremento, rispetto al valore rilevato a giorno 0 (6.65), fino al 30° giorno in C e fino al 60° giorno in V; la riduzione era seguita da un aumento impercettibile a 60 giorni nel lotto C. Tale incremento è stato più evidente dopo 120 giorni nel campione V.

I valori di pH, determinati in Ms a giorno 0, si sono posti in accordo con quelli riferiti da Gumus *et al.* (2008) nel muscolo di esemplari di *M. barbatus*, eviscerati e trattati con una soluzione di NaCl al 20% (Gümüş *et al.*, 2008). E' stata notata, altresì, un'analogia con gli indici ottenuti da esemplari freschi di Ms in un periodo compreso tra 3 e 9 giorni di conservazione refrigerata (Erkan *et al.*, 2010); infine, essi risultavano di poco inferiori rispetto a quelli determinati da altri ricercatori in campioni di Ms non trattati e mantenuti in ghiaccio (Ozyurt *et al.*, 2009). Ciò ha indotto a ritenere che il lavaggio preliminare con soluzione salina non abbia esercitato un'influenza importante sull'andamento del pH durante la salagione delle triglie, rispetto all'indice misurato a giorno 0. La riduzione del pH fino a 30 giorni di conservazione in sale in C, e fino a 60 giorni in V, è stata imputata al ruolo del glucosio e del lattato, quali substrati soggetti all'attacco di vari gruppi di batteri, in grado di svilupparsi in condizioni di aerobiosi e di anaerobiosi (Koutsoumanism e Nychas, 1999) Il materiale di cui erano composti i contenitori, presumibilmente, ha influito sulla velocità delle reazioni, con una più rapida degradazione aerobica in C, favorita dalla porosità del contenitore; è stato ipotizzato, invece, che tali degradazioni abbiano avuto un decorso più lento per effetto dell'impermeabilità del vetro all'ossigeno.

Le concentrazioni di ABVT e di TMA-N dei due campioni, a giorno 0, sono risultate oltremodo ridotte.

L'ABVT del campione a giorno 0 (6,982 mg/100 g) si è attestato al di sotto dei valori usualmente indicati per la verifica dell'idoneità dei prodotti ittici freschi a muscolatura prevalentemente bianca (12-16 mg/100 g) (Manzoni e Civera, 1993).

Dette concentrazioni erano, inoltre, di gran lunga inferiori a quelle riportate da Gümüş *et al.* (2008) (17.08±0.07 mg/100 g) per esemplari di *Mullus barbatus*, pretrattati in salamoia, dopo 1 giorno di conservazione refrigerata sottovuoto (Gümüş *et al.*, 2008).

Le quote di ABVT tendevano aumentare fino al 7° giorno, con maggiore evidenza del fenomeno in **C**; tale incremento forniva valori pressoché sovrapponibili a 15 giorni per ambedue i lotti, nei quali, a una riduzione fino al 30° giorno, seguiva un aumento delle concentrazioni fino al termine dello studio.

L'aumento del parametro in **C**, dopo 7 giorni di lavorazione, si è posto in contrapposizione con quanto segnalato da Hernández-Herrero *et al.* (1999) in campioni di acciughe, durante lo stesso periodo di maturazione; il fenomeno è stato ricondotto dagli autori ad una diffusione del contenuto di parte dell'ABVT nel sale, unitamente ad altre frazioni azotate (Hernández-Herrero *et al.*, 1999). L'incremento nei campioni di triglia del presente studio è stato, invece, attribuito ad una deaminazione microbica ed autolitica degli aminoacidi (Gümüş *et al.*, 2008). Il successivo trend di tale composto, in **V** e **C**, implicando un aumento dei valori in ambedue i campioni dal 30° giorno, senza giungere a livelli di inaccettabilità, è stato connesso alla predominanza dei fenomeni autolitici più che all'attività enzimatica microbica.

Anche Hülya Turan *et al.* (2006) hanno riportato un aumento della concentrazione di ABVT in campioni di *Sarda sarda* salati a secco, con 11,21 mg/100g, a giorno 0, fino a 19,23 mg/100g, fino a 27,67 a 6 mesi di maturazione, alla temperatura di +4°C; detta quantità è stata inferiore ai livelli ritenuti indicativi di spoilage.

Per ciò che concerne la TMA-N, al decremento della concentrazione in **V**, dopo 7 giorni di maturazione, rispetto al giorno 0, ha fatto riscontro un suo aumento nel campione **C**; in quest'ultimo, dopo la riduzione della quantità fino a 30 giorni è seguito un trend piuttosto irregolare (fig.5); viceversa, in **V** la riduzione si è appalesata fino a 15 giorni, con un successivo, graduale, incremento fino al termine della lavorazione.

In campioni di *Sarda sarda*, salati a secco, sono

stati segnalati livelli di TMA-N pari a 1.19 mg/100 g, a giorno 0, con aumento graduale fino a 4,99 mg/100 g dopo 6 mesi di osservazioni a +4°C (Hülya Turan *et al.*, 2006).

Usualmente la quantità di TMA-N è correlata al numero di batteri del substrato che causa un forte decadimento dei caratteri sensoriali qualora superiori 8-10 mg/100 g; nei pesci a muscolatura bianca, però, valori di 4-5 mg/100 g fanno ipotizzare un incipiente stato di alterazione (Manzoni e Civera, 1993).

Per i campioni di triglie, non è stato agevole porre in relazione l'andamento della TMA-N con il trend dei batteri presenti nei due lotti, in quanto i microrganismi mantenevano valori non elevati durante le fasi di decremento del parametro chimico; detti valori, al contrario, hanno subito un calo repentino nel periodo in cui le concentrazioni di TMA-N tendevano ad aumentare.

Nei due lotti di triglie, il range oltremodo contenuto dei livelli di TMA-N, durante l'intero periodo di maturazione, ha fatto ritenere che la degradazione della frazione azotata non proteica, operata dai batteri, sia stata limitata; l'incremento di tale parametro è stato ricondotto a fatti degradativi endogeni, in assenza di spoilage dei campioni, grazie alle ridotte quote di TMA-N.

Tale considerazione, unitamente al trend di pH, ABVT e flora microbica, indurrebbe a considerare che i prodotti abbiano mantenuto la loro stabilità qualitativa fino al termine del periodo dello studio.

Nella frazione volatile dei campioni di *Mullus surmuletus*, a tempo 0 e a differenti stadi di conservazione sotto sale, in vetro ed in coccio, sono stati identificati numerosi composti (Tab.1), tra i quali aldeidi saturi, e insaturi da C₃ a C₉, alcoli e chetoni, saturi e insaturi da C₂ a C₈, idrocarburi alifatici e aromatici e terpeni.

In tutti i campioni analizzati i composti predominanti quantitativamente erano le aldeidi da C₆ a C₈, saturi ed insaturi, tra le quali esanale, eptanale e (Z)-4-eptanale. Il (Z)-4-eptanale si forma mediante una degradazione retro-aldolica a partire dall' (E,Z)-2,6-nonadienale, che deriva, a sua volta, dagli acidi grassi ω-3 tipici dei pesci. Anche l'esanale e l'eptanale derivano dalla ossidazione degli acidi grassi polinsaturi.

Tra gli alcoli, l'1-penten-3-olo e l'1-otten-3-olo risultavano i composti più rappresentati, sia nei campioni **C** che in **V**. In particolare, l'1-otten-3-olo conferisce odore di funghi e deriva dall'ossidazione degli acidi grassi polinsaturi (Josephson *et al.*, 1984). Tra i chetoni, anch'essi prodotti dalla degradazione ossidativa degli acidi grassi polinsaturi (Josephson *et al.*, 1986),

l'(E,Z)-3,5-ottadien-2-one era il composto quantitativamente più presente nel campione **C** fino a 30 giorni di conservazione. Esso, in **V**, diminuiva durante la conservazione fino a raggiungere valori inferiori al limite di rilevanza; in questo lotto l'isomero (E,E)-3,5-ottadien-2-one non era presente neanche in tracce.

Gli esteri erano quasi del tutto assenti nel campione non sottoposto a salagione ed nei prodotti posti in vetro. Tali composti potrebbero derivare dall'esterificazione di vari alcoli e acidi carbossilici che si formano in seguito alla decomposizione microbica di lipidi e proteine in prodotti ittici fermentati; secondo Lee *et al.* (1986), gli esteri contribuiscono al tipico odore del pesce sotto sale, anche se presenti in piccole quantità.

Dai dati riportati, è stato possibile osservare differenze significative tra il campione a giorno 0 e i pesci sottoposti a salagione e tra **C** e **V**. I primi (**C**) presentavano un maggior numero di composti volatili responsabili dell'aroma. Per questi campioni si sono osservate differenze compositive significative durante la maturazione; in particolare, per la maggior parte delle aldeidi, degli alcoli e dei chetoni, i livelli più elevati risultavano a 30 giorni di conservazione; tali variazioni sono state correlate ai probabili meccanismi ossidativi a carico degli acidi grassi polinsaturi presenti. I risultati relativi ai campioni a 60 e 120 giorni evidenziavano una diminuzione degli stessi composti, giustificabile con una riduzione delle attività ossidative a carico della frazione lipidica e la conversione dei prodotti primari di ossidazione in prodotti secondari (Triqui e Reineccius, 1995). Detti risultati si sono posti in accordo con quanto riferito da altri Autori, i quali hanno documentato un aumento di aldeidi, come eptanale e (Z)-4-eptanale, ai quali è dovuto l'odore tipico del pesce in salamoia (Cha *et al.*, 1997) e di chetoni, come (E,Z)-3,5-ottadien-2-one, ritenuto tra i principali responsabili dell'odore tipico delle acciughe dopo un lungo periodo di salagione (Triqui e Reineccius, 1995).

IN **V**, al contrario, si è osservata, dopo i primi giorni di conservazione, una tendenza alla diminuzione di tutti i composti presenti nella frazione volatile. In particolare, non si è assistito all'aumento delle aldeidi a sette atomi di carbonio; infatti, l'(E,E)-2,4-eptadienale e l'(E,Z)-3,5-ottadien-2-one si attestavano perfino al di sotto del limite di rilevabilità.

I composti volatili sono stati sottoposti, quindi, all'Analisi delle Componenti Principali (PCA); il grafico relativo alla PCA, riportato in figura 6, mostra la proiezione dei campioni nello spazio, ottenuta sulla tre componenti principali PC1, PC2 e PC3. Queste ultime rappresentavano circa l'89.01% della varianza totale (58.79% della va-

rianza totale per la PC1, 20.13% per la PC2 e 10.09% per la PC3). Le variabili che hanno mostrato una maggiore influenza sulla PC1 sono state rappresentate dalla maggior parte delle aldeidi, ed in particolare (E,E)-2,4-eptadienale, 2-nonanone, (E,Z)-3,5-ottadien-2-one, 1-eptanolo, (E)-4-eptenale, eptanale, (E,E)-3,5-ottadien-2-one, (Z)-2-ottanale, 1-ottanolo, (Z)-5-otten-1-olo ed (Z)-2-ottenale, ovvero i composti responsabili dell'aroma tipico del pesce sotto sale, come già indicato in precedenza.

I campioni **C** apparivano ben distinti tra loro sulle tre componenti principali; essi si distinguevano anche da quelli **V** che, al contrario, apparivano raggruppati sulla PC1. I campioni a giorno 0, come sarebbe stato ipotizzabile, erano ben distinti dai restanti, al pari dei campioni a 30 giorni in **C**, che più si distanziavano sulla PC1.

La PCA, applicata ai composti volatili responsabili dell'aroma, ha consentito di distinguere i campioni posti in vetro da quelli in coccio. La PCA ha dimostrato che l'uso del vetro assicura uniformità al prodotto, in termini di mantenimento delle caratteristiche sensoriali; infatti, tutti i campioni dei diversi periodi si sono raggruppati sulle tre componenti principali, tanto da non consentirne una distinzione. D'altra parte, la PCA ha evidenziato che la maturazione ha determinato variazioni significative nel campione **C** e che le variabili più rilevanti erano costituite dai composti volatili responsabili dello sviluppo di caratteristiche olfattive tipiche del pesce sotto sale. E' ipotizzabile, pertanto, che nei campioni in coccio siano state favorite le reazioni ossidative che inducono la formazione di questi composti; tali reazioni sarebbero state facilitate dalla presenza del cloruro di sodio e dell'ossigeno; quest'ultimo era sicuramente presente all'interno dei contenitori in coccio che, per la sua porosità, non costituisce barriera ai gas. Alcuni autori hanno dimostrato che il cloruro di sodio, ad elevate concentrazioni, funge da pro-ossidante. Secondo Kanner *et al.* (1991), l'effetto catalitico del cloruro di sodio è dovuto alla sua capacità di liberare gli ioni ferro legati a macromolecole proteiche, i quali agevolano la perossidazione lipidica; è stato, anche, ipotizzato che gli ioni alogenuri (Cl⁻) attivino complessi sistemi enzimatici associati con l'ossidazione lipidica (Kanner e Kinsella, 1983). In ogni caso, il sale può essere fonte di metalli pesanti che catalizzano le reazioni ossidative. La presenza di ossigeno costituisce un ulteriore fattore che risulta importante ai fini dell'ossidazione lipidica. Marcus e Frederickson (1968) hanno dimostrato che dalla perossidazione lipidica si formano prodotti diversi, in relazione alla disponibilità di ossigeno. Ciò spiegherebbe le differenze ri-

scontrate nel campione in vetro, materiale che costituisce una barriera all'ossigeno limitando, quindi, le reazioni degradative desiderabili della muscolatura durante la maturazione del prodotto.

Nella loro globalità, i risultati ottenuti hanno dimostrato come la semplice salagione/maturazione possa ritenersi adeguata alla conservazione di *Ms* per un discreto periodo di tempo.

A tal proposito, lo studio delle sostanze volatili e le differenze riguardanti i due lotti di prodotto presi in considerazione, hanno consentito una riflessione, riportata di seguito. Il cocchio, quale substrato "dinamico", è in grado di sviluppare caratteristiche olfattive più intense, peculiari del pesce salato; il suo impiego, pertanto, consentirebbe di ritenere le triglie sotto sale come un "prodotto di nicchia" per il quale sarebbe necessario indicare un termine di conservazione in cui si ha lo sviluppo di un più intenso aroma tipico. Il vetro, invece, quale materiale "statico", consente di ottenere un prodotto con una maggiore uniformità sensoriale, divenendo particolarmente indicato per la produzione industriale del prodotto ittico su vasta scala, con una shelf-life abbastanza prolungata.

In tale sede è stata proposta una prima caratterizzazione della triglia di scoglio sottoposta a conservazione mediante salagione a secco. È ipotizzabile che, a seguito di ulteriori approfondimenti, tale prodotto possa essere annoverato tra gli alimenti ittici con valore aggiunto, grazie al quale fare fronte alla crescente domanda, da parte del consumatore, di alimenti innovativi e qualitativamente validi. Ciò, peraltro, si concilierebbe con la necessità di sviluppare metodi di conservazione efficienti ed economici, che permettano di prolungare la shelf-life dei prodotti.

La conservazione con il sale di una materia prima di buona qualità, quale *Ms*, risulterebbe proponibile nella pratica industriale, anche a costi non eccessivamente elevati. Difatti, la salagione, implicando investimenti limitati, consentirebbe l'ammortamento dei costi riconducibili alla materia prima.

BIBLIOGRAFIA

1. Czerner M., Tomas M. C. and Yeannesa I.M. (2011) . Ripening of salted anchovy (*Engraulis anchoita*): development of lipid oxidation, colour and other sensorial characteristics. *J. Sci. Food Agric.*, 91: 609–615
2. <http://www.summagallicana.it/lessico/t/triglia.htm>
3. Costa F. *Atlante dei pesci dei mari italiani*. Mursia, Milano, 2004
4. <http://wildlife-archipelago.gr/wordpress/fish/striped-red-mullet/>
5. <http://www.prodottitipici.com/prodotto/5130/trigliette-essiccate-trejezole-secche.htm>.
6. www.politicheagricole.it
7. Gümüs B., İkiz R., Ünlüsayın M., Gülyavuz H. (2008). Quality Changes of Salted Red Mullet (*Mullus barbatus* L., 1758) during Vacuum Packaged Stored at +4°C. *E.U. Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*, 25, 2, 101–104
8. Colavita G. *Igiene e tecnologie degli alimenti di origine animale*. Le Point Vétérinaire Italie, Milano, 2008
9. Mahmud M. M, Hossain M. A., Jahan I., Banerjee P. And. Rahaman M. A (2007). Effect of delayed icing on the quality characteristics of bagda (*Penaeus monodon* FABRICIUS, 1798). *J. Sust. Crop Prod.*, (2) 5, 24-30
10. Hernández-Herrero M. M., Roig-Sagués A. X., López-Sabater E. I., Rodríguez-Jerez J. J. and Mora-Ventura M.T. (1999). Total Volatile Basic Nitrogen and other physicochemical and microbiological characteristics as related to ripening of salted anchovies . *Journal of Food Science*, 64, 2, 344 - 347
11. Hülya Turan, Yalçın Kaya, İbrahim Erkoyuncu and Güls, Ah Sönmez (2006). Chemical and microbiological qualities of dry-salted (lakerda) bonito (*Sarda sarda*, BLOCH 1793). *Journal of Food Quality*, 29 470–478
12. Erkan N., Uretener G., Alpas H. (2010). Effect of high pressure (HP) on the quality and shelf life of red mullet (*Mullus surmuletus*). *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11, 2, 259-264
13. Ozyurt G, Kuley E., Ozkutuk S., Ozogul F. (2009). Sensory, microbiological and chemical assessment of the freshness of red mullet (*Mullus barbatus*) and goldband goatfish (*Upeneus moluccensis*) during storage in ice. *Food Chemistry*, 114, 505–510
14. Koutsoumanis, K., Nychas, G.-J.E. (1999). Chemical and sensory changes associated with microbial flora of Mediterranean (*Boops boops*) stored aerobically at 0, 3, 7 and 10°C. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 698–706
15. Manzoni P. e Civera T. *Lezioni di Igiene e Controllo dei Prodotti della Pesca*, CLU, Torino, 1993
16. Josephson D.B., Lindsay R.C., Stuibler D.A. (1984). Variations in the occurrences of enzymically derived volatile aroma compounds in salt-and freshwater fish. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 32, 1344-1347

17. Josephson D.B., Lindsay R.C. In Biogenesis of Aromas; T. H. Parliament, R. Croteau, Eds. ACS Symposium Series 317, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1986
18. Lee C.H., Lee E.H., Lim M.H., Kim S.H., Chae S.K., Lee K.W., Koh K.H. (1986). Characteristics of Korean fish fermentation technology. Korean Journal Dietary Culture 1, 3, 267-378
19. Triqui R., Reineccius G.A. (1995). Changes in flavor profiles with ripening of anchovy (*Engraulis encrasicolus*). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 43, 1883-1889
20. Cha Y.J., Lee G.H., Cadwallader K.R. Aroma-active compounds in salt-fermented anchovy. Eds. ACS Symposium Series 674, American Chemical Society, Washington, D.C, 1997
21. Kanner J., Harel S., Jaffe R. (1991). Lipid peroxidation of muscle food as affected by NaCl. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 39,1017-1021
22. Kanner J., Kinsella J.E. (1983). Lipid deterioration initiated by phagocytic cells in muscle foods: β -carotene destruction by a myeloperoxidase-hydrogene peroxide-halide system. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 31, 370-376
23. Marcuse R., Frederickson P.O. (1968). Fat oxidation at low oxygen pressure. I. Kinetic studies on the rate of fat oxidation in emulsions. Journal of the American Oil Chemists' Society, 4, 5, 400-408

Figura 1. Trend della flora microbica del campione V durante la salagione

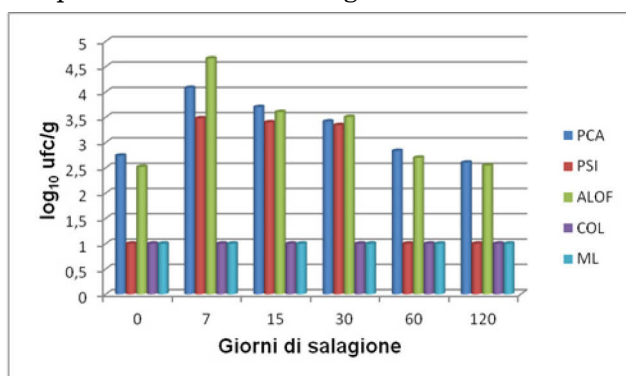


Figura 2. Trend della flora microbica del campione C durante la salagione

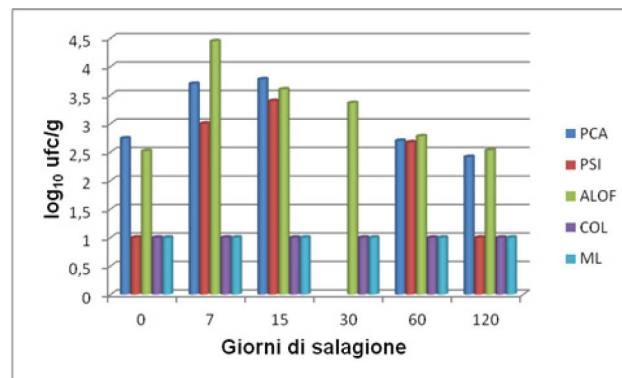


Figura 3. Trend del pH dei campioni V e C durante la salagione

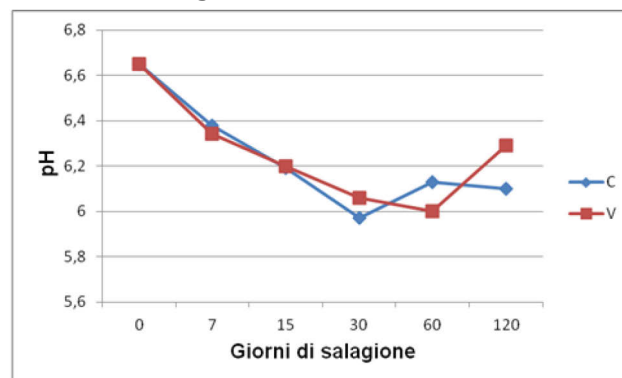


Figura 4. Trend dell'ABVT dei campioni durante la salagione

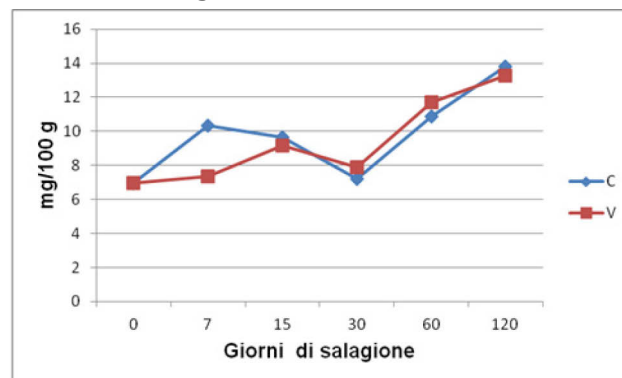


Figura 5. Trend della TMA-N dei campioni durante la salagione

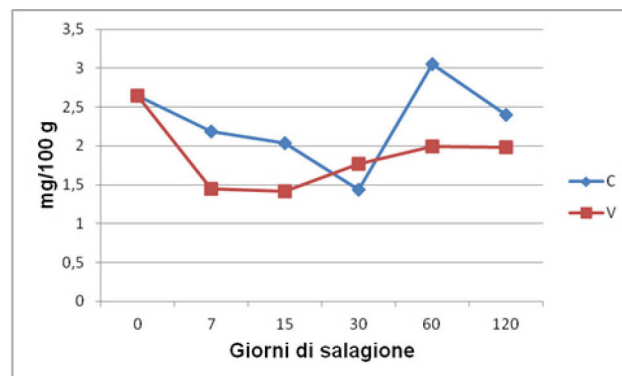


Figura 6. Analisi della componente principale (PCA).

