

Il pesce fresco tra “mito” e “realtà”.

Proposta di un nuovo indice di valutazione del grado di freschezza

Prof **GUGLIELMO BONACCORSI**, associato di Igiene e Medicina Preventiva,

Dipartimento di Sanità Pubblica, Università degli Studi di Firenze

Dr.ssa **CHIARA LORINI**, Dipartimento di Sanità Pubblica, Università degli Studi di Firenze

Dr.ssa **FRANCESCA SANTOMAURO**, Dipartimento di Sanità Pubblica, Università degli Studi di Firenze

Dr.ssa **SILVIA FANCIULLO** Tecnico della Prevenzione nell'Ambiente e nei Luoghi di Lavoro

Il pesce rappresenta da sempre un'importante fonte per l'alimentazione umana, fornendo uno dei più alti contributi proteici. I prodotti ittici sono costituiti principalmente da acqua (66-68%), glucidi (0,3-0,5%), proteine nobili (costituite da aminoacidi essenziali, principi nutritivi che l'organismo deve assumere con gli alimenti perché non è in grado di produrli da sé) (15-24%), sali minerali (0,8-2%) (sodio, potassio, calcio, fosforo, magnesio, ferro) e vitamine (A, D, B1, B2, B12, K ed E). Sono ricchi, inoltre, di acidi grassi insaturi essenziali della categoria degli omega 3 e 6, che rivestono un ruolo molto importante nella prevenzione e protezione da molte malattie in quanto migliorano la circolazione ematica con un'azione antiaggregante piastrinica, contribuiscono alla prevenzione dietetica di alcune malattie cardiocircolatorie come l'infarto e l'aterosclerosi, aiutano a evitare le infiammazioni e, grazie all'effetto benefico che hanno sul tessuto nervoso, anche a mantenere in buono stato il cervello e la vista.

Ed è proprio l'attenzione sempre crescente verso l'aspetto salutistico di questo alimento che ha sostenuto la domanda crescente di pesce.

L'incremento dei consumi di pesce fresco e dei prodotti derivati ha determinato però un progressivo depauperamento delle risorse ittiche dei nostri mari determinando, al contempo, un forte incremento delle importazioni. Dal 1960 al 2007, infatti, il consumo di pe-



sce mondiale è quasi raddoppiato mentre sono fortemente diminuiti gli sbarchi sulle coste europee, passando da 5,4 milioni di tonnellate di pesce catturato nel 2005 a poco più di 4 milioni di tonnellate del 2007 (Fig. 1). Questo ha portato l'Europa a essere sempre più dipendente da prodotti ittici provenienti da acque non europee. Da qui emerge quindi la necessità di sviluppare tecniche per la valutazione della freschezza dei prodotti ittici sempre più accurate, al fine di accertare lo stress determinato da lunghi periodi di trasporto.

LA FRESCHEZZA DEL PESCE

La valutazione del grado di freschezza dei prodotti ittici riveste un ruolo particolarmente importante sia ai fini igienico sanitari che commerciali. Tuttavia

questa ha, da sempre, rappresentato un problema per gli operatori del settore. Questo dipende soprattutto dalle caratteristiche peculiari del pesce che lo rendono altamente deperibile: dal momento in cui viene pescato, questo alimento subisce una serie di trasformazioni che ne modificano le caratteristiche nutrizionali e organolettiche. Caratteristica del pesce, infatti, è quella di possedere un **elevato tenore di acqua** (fino all'80-85% del peso), e uno **scarso contenuto di glicogeno muscolare con un pH dei tessuti post mortem scarsamente acido** che porta ad un notevole sviluppo di microrganismi soprattutto a livello della cute, delle branchie e dell'intestino.

Inoltre, gli acidi grassi insaturi che lo costituiscono possono andare incontro a fenomeni di irrancidimento, sia di tipo aldeidico sia di tipo chetonico, re-

sponsabile di odori e sapori sgradevoli. Un'altra caratteristica dei prodotti ittici è l'elevato tenore in sostanze azotate non proteiche (ossido di trimetilamina -TMAO-, urea, ammoniaca, aminoacidi liberi come creatina, creatinina e triptofano) che vengono trasformate dai microrganismi proteolitici (*Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Shewanella putrefaciens*, *Brochotrix thermosphacta*) prima delle sostanze proteiche, con la formazione finale di metaboliti volatili dall'odore decisamente sgradevole come mercaptani, ammine, ammoniaca, acidi grassi a catena corta ed idrogeno solforato. Altri due fattori intrinseci che contribuiscono a rendere il pesce un prodotto alimentare altamente deperibile sono:

- **l'attività degli enzimi endogeni**, che sono responsabili della maturazione delle carni, ma si associano anche all'azione degli enzimi esogeni e finiscono per partecipare ai processi alterativi del pesce;
- **la percentuale di tessuto connettivo nelle masse muscolari**: minore è la quantità di connettivo presente nelle carni, maggiore è la velocità di azione dei batteri.

VALUTAZIONE DELLO STATO DI FRESCHEZZA DEL PESCE

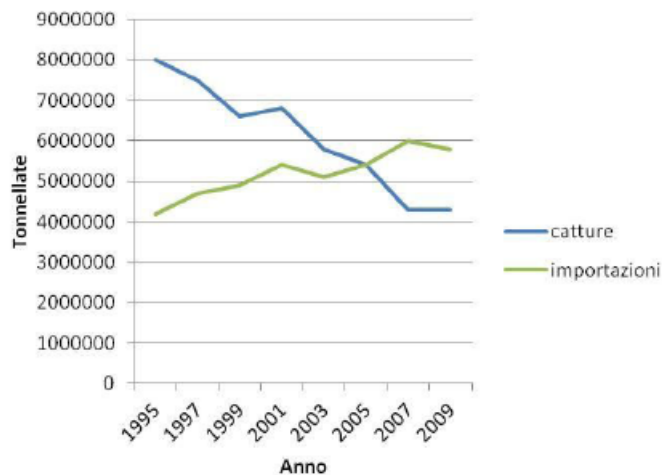
Lo stato di freschezza del pesce è un aspetto che incide notevolmente sulla qualità del prodotto e sul suo valore di mercato, per tale motivo valutare il grado di freschezza è fondamentale ai fini del consumo umano anche per ragioni di carattere economico-commerciale. La valutazione della freschezza e dello stato di conservazione dei prodotti ittici può avvenire attraverso metodi:

- sensoriali
- fisici
- chimici
- microbiologici

METODI SENSORIALI

Tali metodi consentono di valutare tutte le caratteristiche organolettiche del pesce percepite dai 5 sensi umani. Attualmente in Europa il metodo ufficiale per la valutazione sensoriale dello stato di freschezza dei prodotti ittici (applicabile però solo per il pesce bianco, il

Figura 1. Catture e importazioni di pesce dal 1995 al 2009 in UE.



Fonte: Aniol., "Fish Dependence", NEF- Ocean 2012, 2011

pesce azzurro, alcuni crostacei e la seppia) è quello disciplinato dal Regolamento CE 2406/96 che suddivide i prodotti ittici in 4 categorie (Extra, A, B e non idoneo) in base al loro grado di freschezza. Le caratteristiche prese in considerazione per suddividere il pesce nelle diverse categorie sono:

- la rigidità cadaverica o "rigor mortis",
- l'aspetto della pelle, del muco cutaneo, dell'occhio, delle branchie, degli opercoli, della carne, degli organi e del peritoneo;
- lo stato della carne, della colonna vertebrale, del peritoneo;
- l'odore delle branchie, della pelle, della cavità addominale.

Si tratta però di una valutazione troppo generica, influenzata dalla variabilità di specie e dal giudizio talvolta troppo soggettivo.

METODI FISICI

I metodi fisici usati per valutare lo stato di freschezza dei prodotti ittici si basano sulla misurazione della conducibilità e impedenza elettrica muscolare. Man mano che il prodotto fresco deperisce la sua conducibilità elettrica aumenta in quanto l'alterazione produce molecole polari e a basso peso molecolare in grado di abbassare la resistenza elettrica del mezzo. Le apparecchiature utilizzate per misurare tale parametro sono:

- il Fish-Test
- l'Rt Freshmeter
- il GR Torrymeter

Questi strumenti misurano l'integrità cellulare dei tessuti, rilevando i cambiamenti delle proprietà dielettriche che avvengono nel corso della degradazione del muscolo del pesce. Le proprietà dielettriche della pelle e del muscolo, infatti, si alterano all'aumentare del tempo di stoccaggio e sono correlate a variazioni delle caratteristiche sensoriali del pesce. Tali accertamenti presentano il vantaggio di essere rapidi, non distruttivi, obiettivi, in quanto non si basano sul giudizio dell'operatore, al contrario dei metodi sensoriali e possono essere utilizzati anche da personale non specializzato. Necessitano, però, di scale di lettura di riferimento specifiche per ogni specie ittica e possono essere utilizzati solo su prodotti che presentano la cute perfettamente integra, in quanto lacerazioni della cute, traumatismi, parassiti muscolari, quantità di grasso sottocutaneo, alterazioni enzimatiche e modificazioni fisico-chimiche stagionali possono alterare e rendere inattendibili i valori rilevati.

METODI CHIMICI

Le analisi chimiche utilizzate per valutare la freschezza del pesce affiancano ma non sostituiscono le valutazioni sensoriali. Tra queste ricordiamo:

L'INDICE K

Un indicatore di freschezza molto utilizzato che si basa sul contenuto muscolare di ATP e dei prodotti della sua degradazione in relazione alla quantità

totale di ATP attraverso la seguente formula:

$$K = \frac{[HxR] + [Hx]}{[IMP] + [HxR] + [Hx]} \times 100$$

IMP = inosin monofosfato,

HxR = inosina, Hx = ipoxantina

Ad un giorno circa dalla morte del pesce viene raggiunto il picco massimo di IMP che successivamente diminuisce, mentre i valori di inosina e ipoxantina aumentano durante il periodo di conservazione per azione di enzimi autolitici e microbiologici, determinando il deperimento dell'alimento (Fig. 2).

Più è alto il valore dell'indice K e peggiore è lo stato di freschezza del pesce: si passa da valori percentuali prossimi allo zero al momento della cattura (tipici del pesce freschissimo) a valori superiori a 80 nei pesci alterati. Il principale limite di questo metodo è che richiede molto tempo per ottenere il risultato e quest'ultimo può essere influenzato da diversi fattori come il metodo d'abbattimento, la temperatura e la modalità di conservazione.

RICERCA DELL'AZOTO BASICO VOLATILE TOTALE (ABVT)

La ricerca dell'Azoto Basico Volatile Totale, prevista dal Reg. CE 854/2004

in caso di sospetto sulla freschezza del prodotto ittico, rappresenta l'analisi chimica più utilizzata per risalire al reale stato di conservazione del pesce.

Questo metodo si basa sulla determinazione della frazione dell'azoto prodotto da enzimi e batteri che demoliscono le proteine muscolari, durante i processi di deterioramento del prodotto ittico. L'apporto principale all'ABVT è dato dagli aminoacidi ma soprattutto dall'ammoniaca e dalla trimetilamina, responsabili dello sviluppo di odori sgradevoli.

Il Reg. CE 2074/2005 individua le specie ittiche per le quali è fissato un valore limite di ABVT, stabilisce i rispettivi valori limite delle concentrazioni e fornisce indicazioni sui metodi di analisi di riferimento per la determinazione di tali concentrazioni.

Le specie ittiche, indicate nel Regolamento sono suddivise in tre gruppi:

- *Sebastes* spp., *Helicolenus dactylopterus*, *Sebastichthys capensis*;
- Specie appartenenti alla famiglia dei Pleuronettidi (escluso l'Halibut: *Hippoglossus* spp.)
- *Salmo salar*, specie appartenenti alla famiglia dei Merluccidi, specie appartenenti alla famiglia dei Gadidi.

I valori limite di ABVT fissati dal Regolamento per tali specie sono:

- 25 mg di azoto/100 g di carne, per specie del punto 1;
- 30 mg di azoto/100 g di carne, per specie del punto 2;

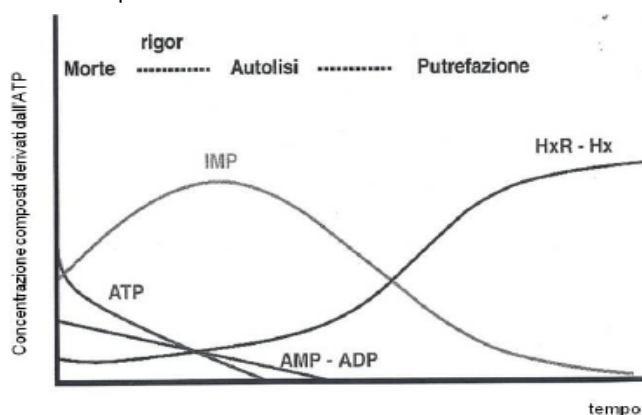
- 35 mg di azoto/100 g di carne, per specie del punto 3;

Essendo pochissime le specie per le quali è stato fissato un valore limite di ABVT, tale metodo mostra un evidente limite di applicabilità e, trattandosi di un indice aspecifico, fornisce indicazioni generiche, spesso influenzate da diversi fattori come lo stress, il tipo di muscolatura, l'uso di ghiaccio e la specie.

LA DETERMINAZIONE DELLA TRIMETILAMINA

La trimetilamina (TMA) è una delle basi azotate volatili che si formano durante i processi alterativi dei prodotti ittici, dopo la loro morte. Praticamente assente nel muscolo dei pesci appena catturati, la TMA viene prodotta per riduzione dell'ossido di trimetilamina (TMAO) ad opera di alcuni batteri o per azione di determinati gruppi enzimatici e aumenta costantemente durante il protrarsi del tempo di conservazione, in relazione alla quantità di TMAO presente nel muscolo del pesce al momento della morte. La TMAO è un composto azotato non proteico presente nelle masse muscolari e nei visceri dei pesci marini che viene sintetizzato per via enzimatica o assunto con l'alimentazione (alghe) e svolge funzioni osmoregolatrici e di detossificazione. In genere ad elevate quantità di TMAO corrisponde sempre un migliore stato di conservazione del prodotto, soprattutto se a tale dato è associata una bassa concentrazione di TMA. Il tenore di TMA, infatti, aumenta nel corso del periodo di conservazione, mentre subisce una graduale diminuzione nella fase di putrefazione del prodotto parallelamente alla riduzione di TMAO (Fig. 3). Bassi valori di TMA si possono rilevare sia nei pesci freschissimi sia in prodotti ittici in avanzato stato di alterazione, con valori di TMAO elevati nei primi e molto bassi nei secondi. Nonostante il Reg. CE 854/2004 consideri la ricerca della TMA un metodo ufficiale per la valutazione del grado di freschezza del pescato, non vengono specificati i relativi valori limite e le metodiche ufficiali di analisi.

Figura 2. Concentrazione nel tempo dei composti derivati dall'ATP nel muscolo del pesce



IMP= Inosina monofosfato
 Hx= Ipoxantina
 HxR= Inosina
 ATP= Adenosin trifosfato
 ADT= Adenosin difosfato
 AMP= Adenosin monofosfato

Fonte: Fazio G. "La freschezza del pesce: come valutarla", Eurofishmarket, Nov.2007.

LA VALUTAZIONE DEL GRADO DI OSSIDAZIONE DEL LIPIDI

L'ossidazione lipidica è la principale causa della diminuzione della qualità e delle caratteristiche organolettiche dei prodotti ittici, modificandone l'aroma, l'odore, il colore, la struttura e il valore nutrizionale. Il pesce, infatti, è ricco di acidi grassi polinsaturi a lunga catena (C20 e C22), molto più suscettibili ai fenomeni di autossidazione rispetto a quelli monoinsaturi e saturi. Il grado di alterazione dei grassi, quindi, permette di conoscere il livello di invecchiamento del pesce. Uno dei prodotti principali della degradazione degli idroperossidi è la malonaldeide (MDA), una sostanza idrosolubile capace di indurre, anche a basse dosi, uno sgradevole sapore amaro pungente.

METODI MICROBIOLOGICI

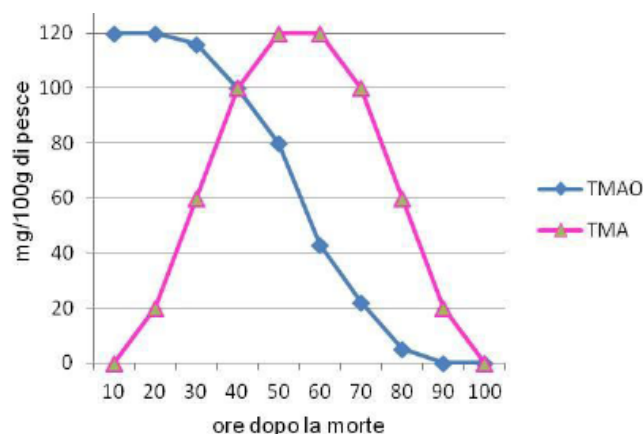
La determinazione della carica batterica psicrotrofa, in associazione all'identificazione di microrganismi specifici del deterioramento, Specific Spoilage Organisms, (SSOs), è utile per determinare il grado di freschezza di un prodotto ittico.

SVILUPPO DI UN NUOVO INDICE DI VALUTAZIONE DEL GRADO DI FRESCHEZZA

Attualmente il controllo ufficiale dei prodotti della pesca è basato sulla valutazione organolettica. Tale metodo manca però di criteri oggettivi e universalmente validi così come i diversi indici di freschezza che sono stati proposti nel corso degli anni. Questi ultimi, infatti, sono dipendenti dalla specie ittica considerata e non superano i limiti dell'analisi sensoriale del Reg. CE 2406/96 e della misura di ABVT proposta dal Reg. CE 2074/05.

Per questo motivo abbiamo sperimentato un nuovo sistema di valutazione della freschezza basato su parametri obiettivi e misurabili da proporre per tutti gli osteitti marini, utilizzando metodi di analisi di facile realizzazione e di massima economicità. La costruzione dell'indice (IF: Indice di Freschezza) si basa sull'utilizzo dei seguenti parametri chimici, collegati alle alterazioni biochimiche delle componenti proteiche e

Figura 3. Concentrazione nel tempo del contenuto di TMAO e TMA dopo la morte del pesce



Fonte: Haouet, M. N., "Conservazione ed alterazioni chimiche dei prodotti ittici" Webzine Sanità Pubblica Veterinaria, Ottobre 2001

lipidiche dell'alimento:

- trimetilamina (TMA) e il suo ossido (TMAO),
- azoto basico volatile totale (ABVT),
- malonaldeide (MDA).

Le componenti proteiche e lipidiche del prodotto ittico, infatti, sono quelle che condizionano maggiormente consistenza, sapore e odore del prodotto, cioè gli aspetti che più interessano dal punto di vista commerciale prima di arrivare a condizioni di inaccettabilità dal punto di vista della sicurezza alimentare.

Dai primi risultati di confronto tra i valori dell'IF calcolati in alcuni esemplari di osteitti marini e la classificazione degli stessi secondo quanto stabilito dalla normativa corrente (valutazione organolettica, Reg.2406/96) emerge che, nonostante sia complesso sviluppare un cut-off valido per tutte le specie di osteitti marini, questo nuovo indice potrebbe essere utilizzato quale elemento valutativo in grado di superare da un lato la mancanza di criteri oggettivi dell'analisi sensoriale e dall'altro il limite di applicabilità caratteristico dell'ABVT. L'indice di freschezza suggerito potrebbe rappresentare, quindi, uno strumento di verifica semplice e oggettivo da poter usare sia nel corso del controllo ufficiale, finalizzato a prevenire i rischi per la salute umana e a tutelare gli interessi e i diritti dei consumatori, che nell'ambito del sistema di autocontrollo, direttamente da chi pesca il pesce, da chi lo trasporta, lo distribuisce fino a chi lo

acquista, attraverso la determinazione di valori misurabili alla stregua di punti critici di controllo, per poter produrre una evidenza documentabile del grado di freschezza del prodotto ittico.

BIBLIOGRAFIA ESSENZIALE

- Aniol E., Crilly R, (2010), "Fish dependence. The increasing reliance of the EU on fish from elsewhere", New Economics Foundation, Ocean2012, Luglio, 4-28
- Cianti L., Bocchetti M., Pelatti E., Cellesi E., Catalano A., Perico A., Bavazzano P., Colzi A., Gravina M.T., Boddi V. (2007), "L'indice di freschezza del pesce: proposta di un nuovo metodo di valutazione", Industrie Alimentari- XLVI
- Fazio G. (2007), "La freschezza del pesce: come valutarla", Eurofishmarket, Novembre, Vol.2, 28-55
- Haouet, M. N., (2001), "Conservazione ed alterazioni chimiche dei prodotti ittici", Webzine Sanità Pubblica Veterinaria, numero 8-9, Ottobre
- REGOLAMENTO (CE) n. 2406/96 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 26/11/1996 che stabilisce norme comuni di commercializzazione per taluni prodotti della pesca
- REGOLAMENTO (CE) n. 2074/05 della commissione del 5 dicembre 2005 recante modalità di attuazione relative a taluni prodotti di cui al regolamento...