

ALMA MATER STUDIORUM UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE AGRO-ALIMENTARI
CAMPUS DI CESENA**

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
SCIENZE E TECNOLOGIE ALIMENTARI**

**Formulazione di un prodotto innovativo per la valorizzazione di
scarti e sottoprodotti dell'industria ittica**

Tesi di Laurea in:

Formulazione e Innovazione di Prodotto

Relatore:

Chiar.mo Prof. **Marco Dalla Rosa**

Candidato:

Valerio Marcelli

Correlatori:

Dott.ssa **Virginia Teresa Glicerina**

Dott.ssa **Ana Cristina De Aguiar Saldanha
Pinheiro**

Anno Accademico: 2019/2020

Sessione unica

1. Introduzione

Lo spreco alimentare ha un significativo impatto sulla sicurezza nutrizionale, sulla qualità del cibo, sulle risorse ambientali e sullo sviluppo economico. La presa di coscienza di questa importante tematica ha portato, negli ultimi anni, la comunità scientifica a concentrare i suoi sforzi sulla riduzione, sulla gestione e sulla valorizzazione degli scarti e dei sottoprodotti alimentari (Galanakis, 2015).

Fino alla fine del secolo scorso, le tematiche relative allo smaltimento e allo spreco di cibo non erano considerate problematiche pressanti e l'obiettivo principale dell'industria alimentare era quello di incrementare la produzione senza porre particolare attenzione alla sostenibilità del sistema produttivo. Attualmente, invece, a causa del progressivo esaurimento delle risorse naturali a fronte di un continuo incremento della popolazione mondiale e dunque della domanda di cibo, è sorta l'esigenza di limitare l'utilizzo di energia, ridurre gli scarti e valorizzare i sottoprodotti generati dalle fasi di lavorazione dell'industria alimentare.

1.1. Scarti e Sottoprodotti

Secondo la *Waste Framework Directive* 2008/98/EC, con il termine “**scarto**” (*waste*) si fa riferimento a “qualsiasi sostanza od oggetto di cui il detentore si disfi o abbia l'intenzione o l'obbligo di disfarsi”; mentre il termine “**sottoprodotto**” (*by-product*) è relativo a “una sostanza o un oggetto derivante da un processo di produzione il cui scopo primario non è la produzione di tale articolo”. La generazione di questi scarti e sottoprodotti durante le fasi di lavorazione degli alimenti è piuttosto elevata in tutto il settore alimentare e risulta particolarmente significativa nel settore ittico.

I prodotti ittici (pesci, crostacei e molluschi) sono riconosciuti come un'importante fonte di nutrizione per l'alimentazione umana, in quanto caratterizzati da un elevato contenuto di proteine ad elevato valore biologico e facilmente digeribili. Questo fa sì che tali prodotti rappresentino un'importante componente dell'alimentazione umana e si ritiene che il loro consumo copra circa il 14-16% dell'assunzione di proteine animali da parte dell'uomo (fabbisogno giornaliero) (Suresh & Prabhu, 2013).

La produzione di elevate quantità di scarti e sottoprodotti a partire dai prodotti ittici risulta enfatizzata dal significativo aumento della domanda che si è osservato nel corso dell'ultimo decennio per questa tipologia di prodotti. Aumento dovuto sia alla progressiva diminuzione del consumo di carni rosse, sia all'elevato contenuto di acidi grassi delle serie omega-3 e omega-6, di minerali, di vitamina A, vitamina D e vitamine del gruppo B. Dato che le risorse marine legate alla pesca sono limitate e che si è ormai raggiunto il sovrasfruttamento delle stesse da anni, l'aumento

della domanda di prodotti ittici è stato soddisfatto con un incremento della pratica di acquacoltura che, come riportato nei grafici in alto a sinistra, a livello europeo, nel 2017, ha visto un aumento dell'11% (in termini di volume) rispetto al 2008. In riferimento al salmone, si può osservare come la sua produzione sia passata dall'11% al 15% del totale, con un aumento del consumo apparente del 31,8%. In Italia, nel corso degli ultimi dieci anni si è assistito a un progressivo aumento dell'importazione di specie come salmone, tonno a pinna gialla e polpa (Eumofa, 2019) e il consumo pro-capite stimato è di circa 29kg (nella stima del dato sono comprese anche le parti non edibili), per i quali l'Italia è autosufficiente solo per un terzo (Eumofa, 2019).

Questo marcato incremento della domanda di prodotti ittici, a fronte di un progressivo esaurimento delle risorse naturali e derivanti dalla pratica di acquacoltura, ha spinto le aziende alimentari a ricercare delle soluzioni alternative che consentano di aumentare l'offerta. Tra le possibili soluzioni che consentiranno di aumentare la proposta di prodotti ittici troviamo il recupero degli scarti e dei sottoprodotti generati durante le fasi di trasformazione. Secondo lo studio realizzato da Fuentes e collaboratori (2004), lo scarto generato durante le fasi di lavorazione di pesci a pinna (come il salmone atlantico) può raggiungere valori prossimi al 40-50% del prodotto iniziale.

Focalizzandosi sulle categorie dei pesci a pinna e dei crostacei, nel caso dei primi, scarti e i sottoprodotti sono costituiti prevalentemente dai ritagli, dalla testa e dalle lisce e possono rappresentare anche più del 40% del totale del pesce. Uno dei pesci a pinna maggiormente allevati e consumati in Europa è il salmone atlantico, che ha rappresentato la specie ittica selezionata per la nostra sperimentazione. In riferimento ai crostacei, come gamberi, canocchie o mazzancolle, invece, gli scarti sono rappresentati prevalentemente dai gusci (esoscheletro), dai quali è possibile estrarre un importante biopolimero: la chitina.

1.2. Scopo del lavoro

In questo contesto si inserisce dunque la nostra sperimentazione, che, all'interno del progetto europeo *FutureEUaqua* volto all'ottenimento di prodotti formulati ad alto valore nutrizionale derivanti dall'utilizzo di prodotti e sottoprodotti ittici, si è posta l'obiettivo di realizzare diverse formulazioni di polpette innovative ottenute utilizzando sottoprodotti dell'industria ittica.

In particolare, nella nostra sperimentazione abbiamo cercato di valorizzare i seguenti sottoprodotti: le lisce di salmone e i gusci di canocchia. Le lisce sono state sottoposte a una fase di separazione meccanica con ottenimento di polpa di salmone (recuperando la percentuale di «carne» rimasta adesa alla lisca). Il processo sfrutta delle macchine caratterizzate dalla presenza di un filtro forato attraverso il quale vengono pressate le lisce, andando ad attuare una sorta di processo di estrusione. A partire dai gusci di canocchia, invece, questi sono stati ridotti in frammenti, successivamente sottoposti al processo di estrazione della chitina (che comprende le fasi di

demineralizzazione, deproteinizzazione e decolorazione) che, una volta estratta, è stata deacetilata con ottenimento del chitosano. Il chiosano è un copolimero lineare di elevato interesse in campo alimentare, grazie alle sue proprietà funzionali, quali attività antiossidante e antimicrobica. Il chitosano è un copolimero lineare, ottenuto a partire dalla chitina, caratterizzato da numerose proprietà funzionali, come: attività antimicrobica e antiossidante, capacità di creare film, azione testurizzante e azione legante.

2. Piano sperimentale

Le polpette di salmone sono state formulate mediante l'utilizzo del *mixture design*, ossia un piano fattoriale in cui le variabili indipendenti sono una proporzione di differenti componenti di una miscela. Nel *mixture design* abbiamo dei valori che variano in funzione della riduzione degli altri, oppure abbiamo ingredienti che sono tra loro alternativi. Non essendo le variabili indipendenti tra loro in proporzione non negativa, è necessario tenere conto della variabilità di una in funzione dell'altra. Negli esperimenti di *mixture design*, infatti, le variabili indipendenti sono espresse come frazione di una miscela, questo fa sì che gli ingredienti della miscela (variabili indipendenti) non possano variare in modo indipendente l'uno dall'altro, in quanto la somma dei componenti deve sempre dare il 100% (o 1 nel caso in cui si lavori con delle frazioni).

Nel corso della sperimentazione, siamo partiti da una lista di ingredienti *standard* (polpa di pesce, amido di patata, sale, pepe nero, aglio in polvere, cipolla in polvere, succo di limone, prezzemolo in polvere e noce moscata) e abbiamo successivamente l'effetto di diversi ingredienti e additivi alimentare sulle caratteristiche chimico-fisiche e tecnologiche del prodotto. Tra gli ingredienti che sono stati testati troviamo: fibra di agrumi, fibra di frumento, pangrattato, proteine del siero di latte, siero di latte, gomma di xantano e cloruro di potassio.

La prima fase della sperimentazione ha riguardato un'estesa ricerca bibliografica, al fine di identificare i *range* critici dal punto di vista chimico-fisico, che influenzano la stabilità (in termini di attività dell'acqua e di pH) del prodotto e al fine di ottimizzarne la formulazione. Nella fase successiva, sempre sulla base di ricerche bibliografiche, sono stati individuati alcuni potenziali ingredienti da utilizzare in formulazione in grado di migliorare la stabilità chimico-fisica dei campioni. Parallelamente, tutte le formulazioni realizzate sono state sottoposte ad analisi sensoriale, al fine di valutarne l'accettabilità al consumo. Sulla base di questi parametri, è stata selezionata una formulazione "ottimale", per la quale è stata valutato l'effetto dell'aggiunta di chitosano in forma polverulenta a diverse concentrazioni (0,5% - 1% - 1,5%) e in forma di *coating* edibile. Per la definizione della formulazione delle polpette di salmone sono stati utilizzati i seguenti ingredienti: polpa di salmone, amido di patata, cloruro di sodio, pepe nero, aglio in polvere, cipolla in polvere, succo di limone, prezzemolo in polvere e noce moscata. A questi ingredienti base, la cui

percentuale sul totale dell'impasto è rimasta sempre costante, sono stati addizionati pangrattato, fibra di agrumi, fibra di frumento, proteine del siero di latte (*whey protein*), cloruro di potassio, gomma di xantano e siero di latte. A seguito dell'aggiunta dei diversi ingredienti sono state ottenute 7 formulazioni, utilizzando gli ingredienti: pangrattato, fibra di agrumi, fibra di frumento, *whey protein*, gomma di xantano e siero di latte. Questi ingredienti sono tra loro alternativi e alla loro aggiunta è stata fatta corrispondere una riduzione della percentuale di polpa. In Figura 1 è riportato il piano sperimentale su cui ci siamo basati per la realizzazione delle polpette di salmone.

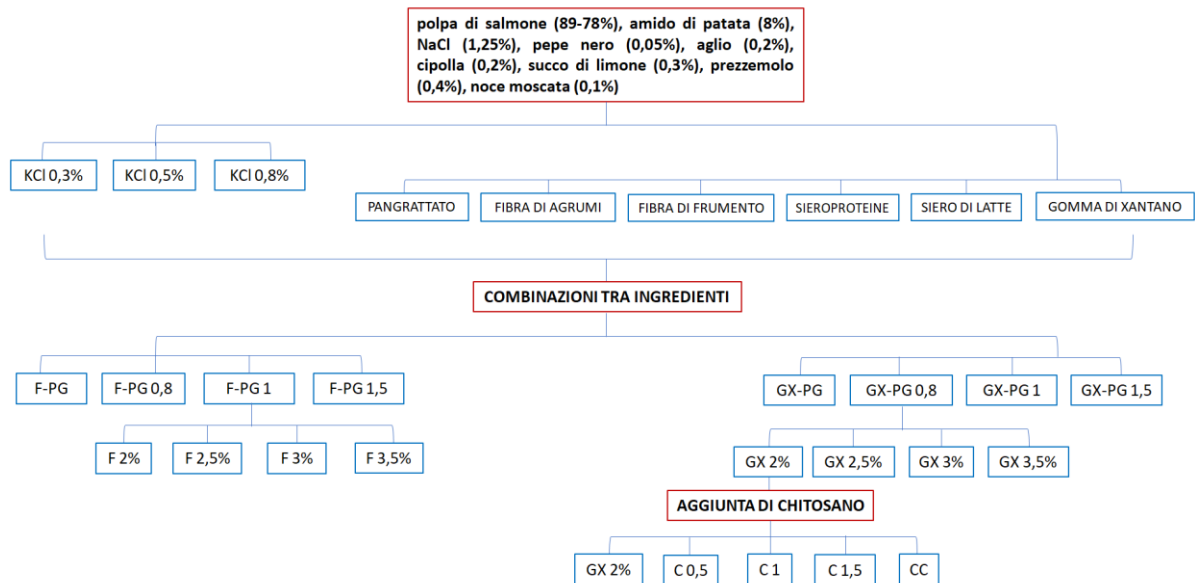


Figura 1: rappresentazione grafica del piano sperimentale

Le polpette di salmone sono state ottenute seguendo il diagramma di flusso riportato in Figura 2: partendo dagli ingredienti questi sono stati impastati mediante l'elettrodomestico Bimby, gli impasti sono stati lasciati 1 ora a +4 gradi centigradi, sono state formate le polpette, lasciate in freezer per 20 minuti e successivamente sono state cotte in forno statico a 180 gradi centigradi per 15 minuti.

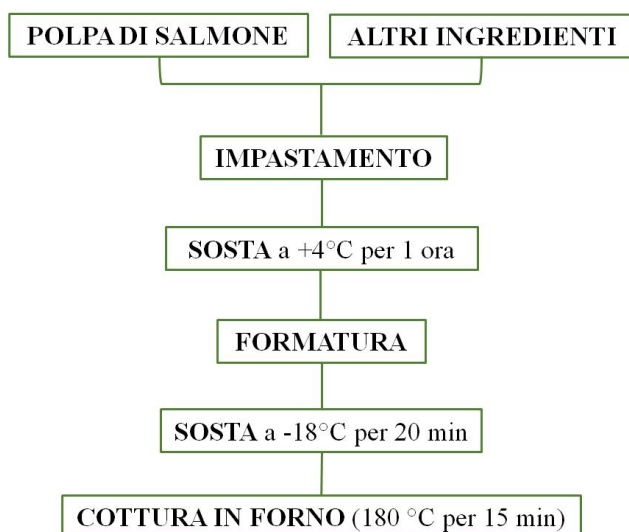


Figura 2: diagramma di flusso del processo produttivo delle polpette di salmone

2.1. Fase preliminare di screening di diversi ingredienti funzionali

In Tabella 1 sono riportate le combinazioni di ingredienti delle diverse formulazioni: “A” (amido di patata 8%), “PG-A” (pangrattato 6,5% – amido di patata 8%), “F-A” (fibra di agrumi 6,5% – amido di patata 8%), “FF-A” (fibra di frumento 6,5% - amido di patata 8%), “WP-A” (proteine del siero di latte (*whey proteins*) 6,5% - amido di patata 8%), “GX-A” (gomma di xantano 6,5% - amido di patata 8%) e “SL-A” (siero di latte 6,5% - amido di patata 8%).

	A	PG-A	F-A	FF-A	WP-A	SL-A	GX-A
polpa di salmone	87,5%	81%	81%	81%	81%	81%	81%
pangrattato	-	6,5%	-	-	-	-	-
fibra di agrumi	-	-	6,5%	-	-	-	-
fibra di frumento	-	-	-	6,5%	-	-	-
<i>whey protein</i>	-	-	-	-	6,5%	-	-
siero di latte	-	-	-	-	-	6,5%	-
gomma di xantano	-	-	-	-	-	-	6,5%
amido di patata	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%
cloruro di sodio	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%
pepe nero	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
aglio in polvere	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
cipolla in polvere	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
succo di limone	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
prezzemolo in polvere	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
noce moscata	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%

Tabella 1: composizione percentuale delle diverse formulazioni realizzate nel corso della fase di screening

La formulazione “A”, ottenuta con la sola aggiunta di amido di patata, è stata considerata come formulazione di controllo e i suoi risultati sono stati confrontati con le diverse formulazione ottenute modificando la percentuale di polpa di salmone (riduzione del 6,5%) e aggiungendo uno degli ingredienti precedentemente indicati in ragione del 6,5%. In questa fase preliminare di *screening* sono dunque state considerate 6 variabili indipendenti (pangrattato, fibra di agrumi, fibra di frumento, proteine del siero di latte, gomma di xantano e siero di latte) facendole variare a 2 livelli di concentrazione (0%- 6,5%). In questo modo è stato possibile valutare l’effetto di ciascun ingrediente sulle proprietà chimico-fisiche reologiche del prodotto. Ognuna delle 7 formulazioni è infatti stata sottoposta alle seguenti analisi: misurazione del pH, misurazione dell’attività dell’acqua, test di penetrazione, test TPA, test di taglio e prove di assaggio.

L’aggiunta dei diversi ingredienti non ha determinato delle differenze per quel che riguarda i valori di pH (prossimi a 6,65). Differenze che sono invece state osservate in riferimento ai valori di

attività dell'acqua che, a seguito dell'aggiunta di ingredienti come pangrattato (0,975), fibra di agrumi (0,976), sieroproteine (0,975) e siero di latte (0,973), hanno assunto valori inferiori al campione di controllo (0,985).

In termini di texture le differenze sono ancora maggiormente marcate: è infatti possibile osservare come a seguito dei test di penetrazione e di taglio siano stati ottenuti valori di forza massima opposta dal campione alla discesa del *probe* piuttosto diversi a seconda del tipo di ingrediente utilizzato. L'aggiunta di fibra di agrumi ha determinato l'ottenimento dei valori più elevati, mentre nei campioni ottenuti tramite l'aggiunta di proteine del siero di latte e di siero di latte sono stato osservati valori inferiori rispetto al campione di controllo.

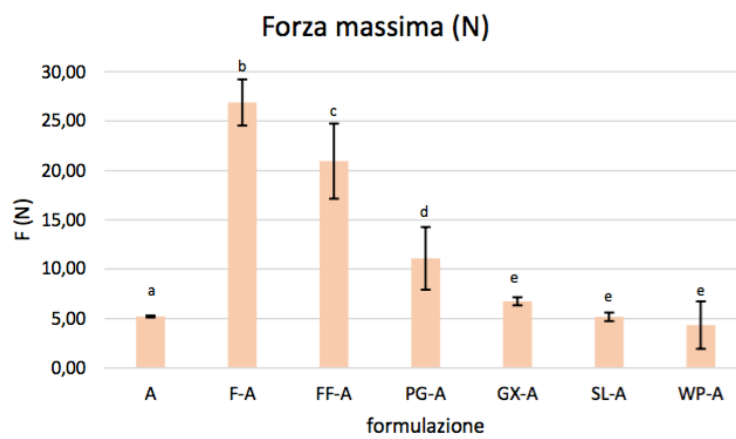


Figura 3: istogramma relativo ai valori di forza massima ottenuti a seguito dell'applicazione del test di penetrazione

Il test TPA ha invece evidenziato come i diversi ingredienti siano in grado di influenzare significativamente e in modo piuttosto diverso i parametri *Hardness*, *Gumminess* e *Chewiness*.

Da un punto di vista sensoriale è risultata particolarmente apprezzata la formulazioni PG-A (pangrattato e amido), sia in termini di *texture*, sia in termini di sapore. Sono state apprezzate anche le formulazioni F-A (fibra di agrumi e amido) e GX-A (gomma di xantano e amido), le quali hanno però determinato una *texture* maggiormente farinosa rispetto a quella ottenuta con la formulazione PG-A. Le altre formulazioni hanno manifestato una perdita di liquida (sineresi) già dopo poche ore dalla formatura e in alcuni casi (SL-A e WP-A) hanno mostrato la presenza di retrogusti sgradevoli da un punto di vista sensoriale. Per queste formulazioni, la perdita di liquida è stata osservata anche durante la fase di cottura condotta a 180°C in forno statico per 15 minuti.

2.2. Combinazione di diversi ingredienti

Sulla base dei risultati ottenuti al termine dello *screening* degli ingredienti, la fase successiva della sperimentazione ha riguardato la combinazione di diversi ingredienti al fine di valutarne l'effetto sulle proprietà chimico-fisiche e reologiche delle polpette. Trattandosi di una miscela, l'aggiunta ingredienti è stata bilanciata da una diminuzione del valore percentuale della polpa di pesce. Sono state realizzate 2 formulazioni ottenute rispettivamente dalla combinazione di pangrattato e fibra di agrumi e dalla combinazione di pangrattato e gomma di xantano. I due ingredienti (fibra di agrumi e gomma di xantano) sono stati aggiunti in ragione del 2% del totale e per ciascuna delle 2 formulazioni è stato valutato l'effetto dell'aggiunta di concentrazioni crescenti (0,8%; 1% e 1,5%) di KCl. Sono state realizzate 8 formulazioni, la cui composizione è riportata in Tabella 2.

	F-PG	F-PG 0,8	F-PG 1	F-PG 1,5	GX- PG	GX- PG 0,8	GX- PG 1	GX- PG 1,5
polpa di salmone	81%	80,2%	80%	79,5%	81%	80,2%	80%	79,5%
pangrattato	6,5%	6,5%	6,5%	6,5%	6,5%	6,5%	6,5%	6,5%
fibra di agrumi	2%	2%	2%	2%	-	-	-	-
gomma di xantano	-	-	-	-	2%	2%	2%	2%
amido di patata	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%
cloruro di sodio	1,25%	1,25%	1,25%	1,25%	1,25%	1,25%	1,25%	1,25%
cloruro di potassio	-	0,8%	1%	1,5%	-	0,8%	1%	1,5%
pepe nero	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%
aglio in polvere	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
cipolla in polvere	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
succo di limone	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%
prezzemolo in polvere	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%
noce moscata	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%

Tabella 2: composizione delle 8 formulazioni realizzate

Da un punto di vista chimico-fisico, i risultati hanno evidenziato un lieve incremento del pH a dell'aumento della concentrazione seguito di KCl (da 6.63 a 6.68). In riferimento all'attività dell'acqua, come previsto, questa ha assunto valori inferiori all'aumentare del contenuto di KCl.

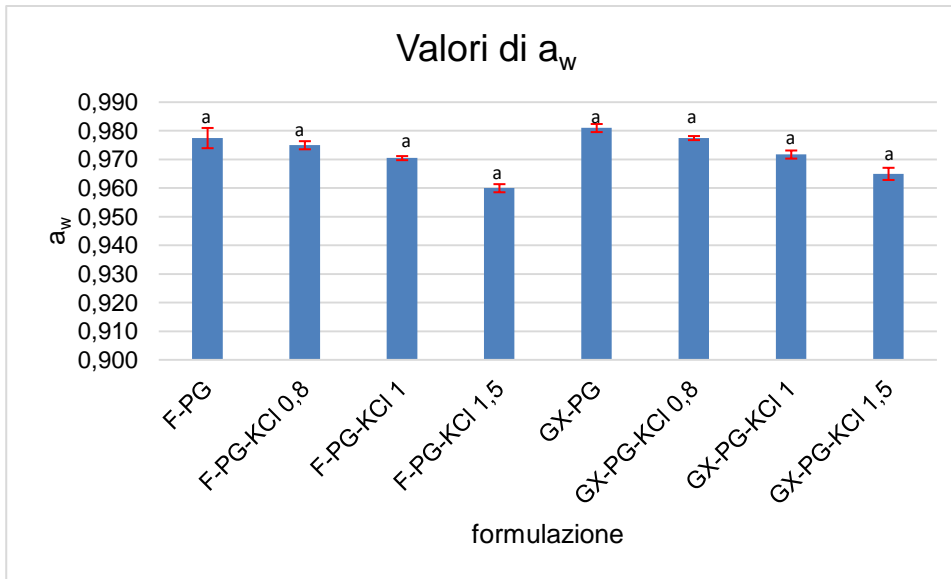


Figura 4: istogramma relativo ai valori di attività dell'acqua delle diverse formulazioni

Per quel che riguarda la *texture*, l'aggiunta di KCl ha determinato un lieve aumento dei valori di forza massima ottenuti a seguito del test di penetrazione e del test di taglio.

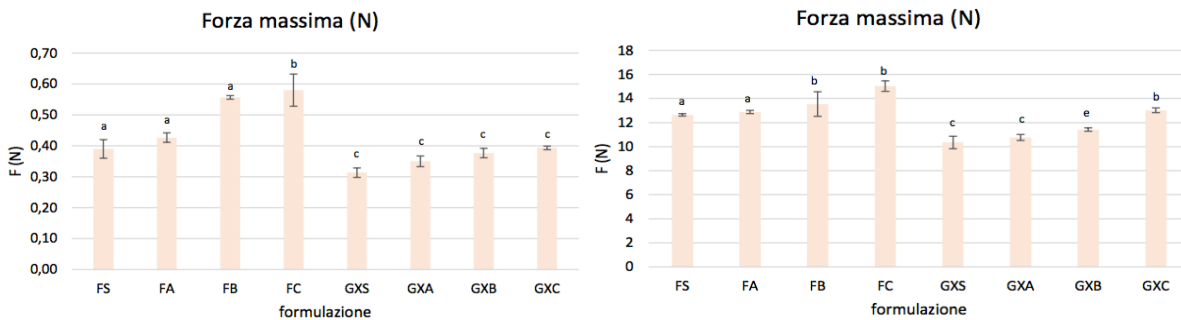


Figura 5: istogrammi relativi ai valori di forza massima ottenuti a seguito dei test di penetrazione e di taglio

È stato osservato anche un aumento dei valori relativi ai parametri di *Hardness*, *Chewiness* e *Gumminess*. Nel caso dell'*Hardness*, l'aumento si è avuto fino a concentrazioni pari all'1% di KCl, mentre per concentrazioni del 1,5% è stata osservata una diminuzione dei valori (Tabella 3)

	<i>Hardness</i> (N)	<i>Springiness</i>	<i>Cohesiviness</i>	<i>Gumminess</i> (N)	<i>Chewiness</i> (N)
F-PG	20,92 ± 2,10 ^a	0,84 ± 0,00 ^a	2,44 ^a ± 0,00 ^a	50,93 ± 2,09 ^a	42,86 ± 2,35 ^a
F-PG 0,8	20,16 ± 1,06 ^a	0,85 ± 0,00 ^a	2,45 ± 0,01 ^a	49,33 ± 1,51 ^a	42,08 ± 1,07 ^a
F-PG 1	24,79 ± 2,22 ^a	0,88 ± 0,01 ^b	2,37 ± 0,00 ^b	54,60 ± 2,25 ^a	47,79 ± 1,82 ^b
F-PG 1,5	17,97 ± 0,34 ^b	0,87 ± 0,01 ^b	2,54 ± 0,00 ^c	45,68 ± 0,56 ^b	39,91 ± 1,16 ^a
GX-PG	15,87 ± 1,03 ^b	0,83 ± 0,02 ^a	2,72 ± 0,04 ^d	31,48 ± 2,01 ^c	28,81 ± 2,92 ^c
GX-PG 0,8	17,91 ± 1,86 ^c	0,85 ± 0,02 ^a	2,15 ± 0,01 ^e	38,81 ± 1,91 ^d	36,96 ± 2,91 ^a
GX-PG 1	18,32 ± 0,49 ^c	0,87 ± 0,01 ^b	2,89 ± 0,00 ^f	44,35 ± 1,85 ^e	39,59 ± 1,62 ^a
GX-PG 1,5	16,57 ± 2,19 ^c	0,86 ± 0,00 ^b	2,34 ± 0,00 ^b	55,75 ± 0,60 ^e	48,43 ± 2,32 ^b

Tabella 3: valori ottenuti a seguito dell'applicazione del test TPA

Sulla base di questi risultati e della valutazione sensoriale, sono state selezionate le formulazioni F-PG 1 (ottenuta con fibra di agrumi e 1% di KCl) e GX-PG 0,8 (ottenuta con gomma di xantano e 0,8% di KCl) per la fase successiva della sperimentazione.

2.3. Effetto dell'aggiunta di concentrazioni crescenti di fibra di agrumi e gomma di xantano

Selezionate queste due formulazioni, abbiamo valutato l'effetto dell'aggiunta di concentrazioni crescenti di fibra di agrumi e gomma di xantano. Partendo da un 2%, la concentrazione è aumentata al 2,5%, 3% e 3,5%, con conseguente riduzione del contenuto di polpa (Tabella 4).

	F-PG	F-PG	F-PG	F-PG	GX-PG	GX-PG	GX-PG	GX-PG
	S	A	B	C	S	A	B	C
polpa di salmone	80%	79,5%	79%	78,5%	80,2%	79,7%	79,2%	78,7%
pangrattato	6,5%	6,5%	6,5%	6,5%	6,5%	6,5%	6,5%	6,5%
fibra di agrumi	2%	2,5%	3%	3,5%	-	-	-	-
gomma di xantano	-	-	-	-	2%	2,5%	3%	3,5%
amido di patata	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%
cloruro di sodio	1,25%	1,25%	1,25%	1,25%	1,25%	1,25%	1,25%	1,25%
cloruro di potassio	1%	1%	1%	1%	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
pepe nero	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%
aglio in polvere	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
cipolla in polvere	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
succo di limone	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%
prezzemolo in polvere	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%
noce moscata	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%

Tabella 4: composizione delle diverse formulazioni

Queste variazioni non hanno determinato delle differenze statisticamente significative in riferimento al pH degli impasti, che ha assunto valori prossimi a 6,64. Differenze sono state invece osservate per quel che riguarda l'attività dell'acqua, i cui valori sono diminuiti a seguito dell'incremento della concentrazione di fibra di agrumi e gomma di xantano.

In termini di *texture*, è stato osservato un aumento della forza massima opposta dal campione alla discesa del *probe* nei test di penetrazione e di taglio.

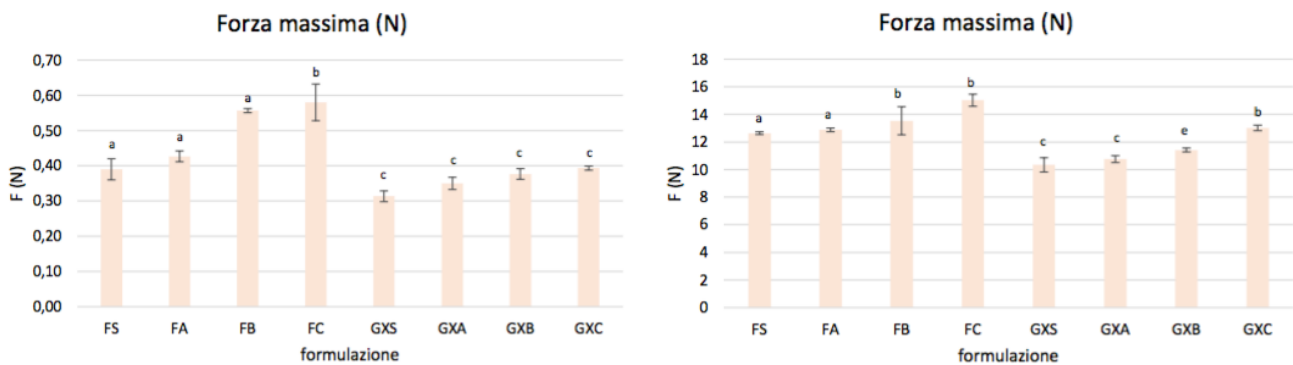


Figura 6: istogrammi relativi ai valori di forza massima ottenuti a seguito dell'applicazione dei test di penetrazione e di taglio. Anche in questo caso è stato riscontrato un aumento dei valori di *Hardness*, *Chewiness* e *Gumminess* correlato all'incremento della concentrazione degli ingredienti.

	<i>Hardness</i> (N)	<i>Springiness</i>	<i>Cohesiviness</i>	<i>Gumminess</i> (N)	<i>Chewiness</i> (N)
F S	20,92 ± 0,80 ^a	0,88 ± 0,00 ^a	2,90 ± 0,04 ^a	48,93 ± 1,09 ^a	42,86 ± 2,05 ^a
F A	22,1 ± 0,99 ^a	0,87 ± 0,01 ^a	2,81 ± 0,06 ^a	52,33 ± 1,36 ^b	46,26 ± 1,98 ^a
F B	24,31 ± 0,67 ^b	0,88 ± 0,00 ^a	2,89 ± 0,08 ^a	53,24 ± 1,32 ^b	48,79 ± 1,88 ^b
F C	26,23 ± 0,57 ^c	0,89 ± 0,00 ^a	2,98 ± 0,07 ^a	55,13 ± 1,80 ^b	50,21 ± 2,16 ^b
G X S	15,36 ± 0,76 ^d	0,86 ± 0,01 ^a	2,95 ± 0,08 ^a	32,48 ± 0,80 ^c	30,81 ± 0,61 ^c
G X A	15,65 ± 0,26 ^d	0,88 ± 0,00 ^a	2,96 ± 0,06 ^a	36,32 ± 1,23 ^d	34,96 ± 2,64 ^d
G X B	16,51 ± 0,72 ^d	0,87 ± 0,00 ^a	2,95 ± 0,08 ^a	39,80 ± 1,04 ^c	39,92 ± 1,84 ^a
G X C	16,89 ± 1,03 ^d	0,89 ± 0,00 ^a	2,97 ± 0,10 ^a	41,75 ± 0,85 ^c	40,56 ± 2,53 ^a

Figura 7: valori relativi ai parametri del test TPA

Per queste formulazioni è stata realizzata anche un'analisi sensoriale condotta da un panel semi-addestrato composto da 30 assaggiatori (età compresa tra 20 e 65 anni) che hanno valutato alcuni attributi su una scala da 1 a 9. In Figura 8 è possibile osservare come le formulazioni ottenute mediante l'aggiunta di gomma di xantano siano state maggiormente apprezzate dai *panelist*, in particolare in termini di gradimento del sapore, succosità, durezza e gradimento complessivo. Nel caso delle formulazioni ottenute con l'aggiunta di fibra è invece stata riscontrata un'eccessiva durezza e una scarsa succosità.

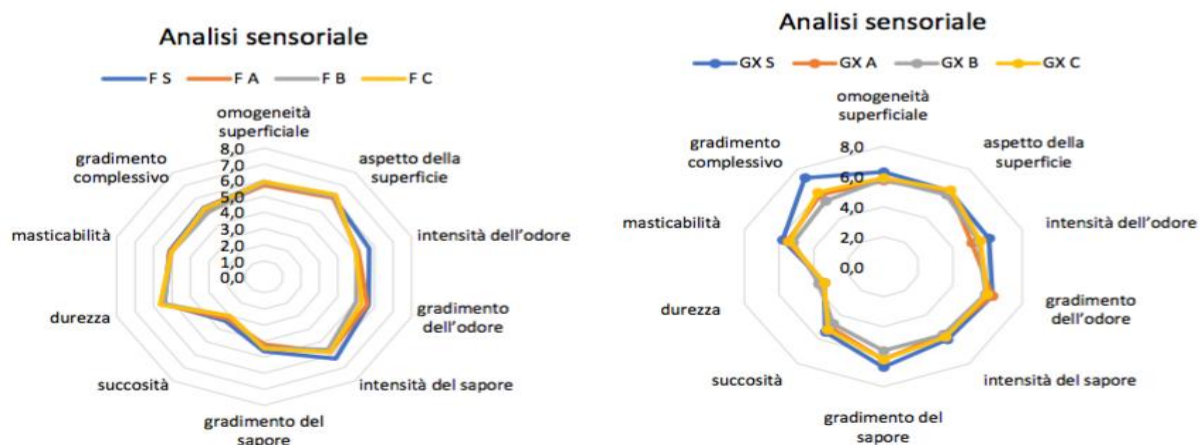


Figura 8: diagrammi di Kiviat relativi alle formulazioni ottenute con l'aggiunta di fibra di agrumi e gomma di xantano

2.4. Valutazione dell'aggiunta di chitosano in forma di polvere e di *coating* edibile

Sulla base dei risultati ottenuti, è stata selezionata la formulazione GX S per essere addizionata di concentrazioni crescenti di chitosano. È stata valutata sia l'aggiunta di chitosano in forma polverulenta, sia l'aggiunta di chitosano in forma di *coating* edibile. Sono state realizzate 5 formulazioni, riportate in **Tabella X**.

	GX S	C 0,5	C 1	C 1,5	CC
polpa di salmone pangrattato	80,2%	79,7%	79,2%	78,5%	80,2%
gomma di xantano	2%	2%	2%	2%	2%
amido di patata	8%	8%	8%	8%	8%
cloruro di sodio	1,25%	1,25%	1,25%	1,25%	1,25%
cloruro di potassio	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
pepe nero	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%
aglio in polvere	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
cipolla in polvere	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
succo di limone	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%
prezzemolo in polvere	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%
noce moscata	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
chitosano	-	0,5%	1%	1,5%	<i>coating</i> 1% (p/v)

Tabella 5: composizione percentuale delle diverse formulazioni realizzate

L'aggiunta di chitosano in forma polverulenta è stata effettuata direttamente in formulazione, in aggiunta agli altri ingredienti utilizzati. Il *coating* a base di chitosano è stato applicato mediante la tecnica del *dipping*: le polpette sono state immerse nella soluzione di chitosano per un tempo di 30 secondi, sono poi state mantenute a temperatura ambiente per altri 30 secondi e poi immerse nuovamente per altri 30 secondi nella soluzione. Dopo essere state rimosse dalla soluzione di chitosano, le polpette sono state lasciate sgocciolare e asciugare a una temperatura di 4°C al fine di consentire la solidificazione e la formazione del *coating*. L'utilizzo del chitosano in forma polverulenta non ha determinato una variazione statisticamente significativa dei valori di pH (valori prossimi a 6,65); mentre l'aggiunta in forma di *coating* edibile ha determinato una lieve

diminuzione del pH nel campione CC, che ha raggiunto valori prossimi a 6,50. Questo effetto di diminuzione del pH dovuto all'utilizzo del chitosano in forma di *coating* è stato osservato anche da Previdi e collaboratori (2018) su filetti di orata, di salmone e su burger di salmone. Gli stessi autori hanno tuttavia constatato come questa diminuzione del pH vi sia solamente nei primi 1-2 giorni di conservazione del prodotto ittico, mentre al procedere della *shelf life* vi sia un aumento del pH rispetto ai campioni di controllo privi di *coating*. Questo andamento è stato osservato anche dallo studio realizzato da Farajzadeh e collaboratori (2016) su gamberetti rivestiti con un *coating* di chitosano. Nessuna variazione è stata osservata per quel che riguarda i valori di attività dell'acqua degli impasti (prossimi a valori di 0,970).

In termini di *texture* non sono state osservate differenze significative per quel che riguarda la forza opposta al test di penetrazione, mentre l'aggiunta di chitosano ha determinato un aumento della forza opposta dai campioni alla discesa della lama nel test di taglio. Per concentrazioni di chitosano crescenti allo 0,5%, queste differenze non risultano tuttavia statisticamente significative.

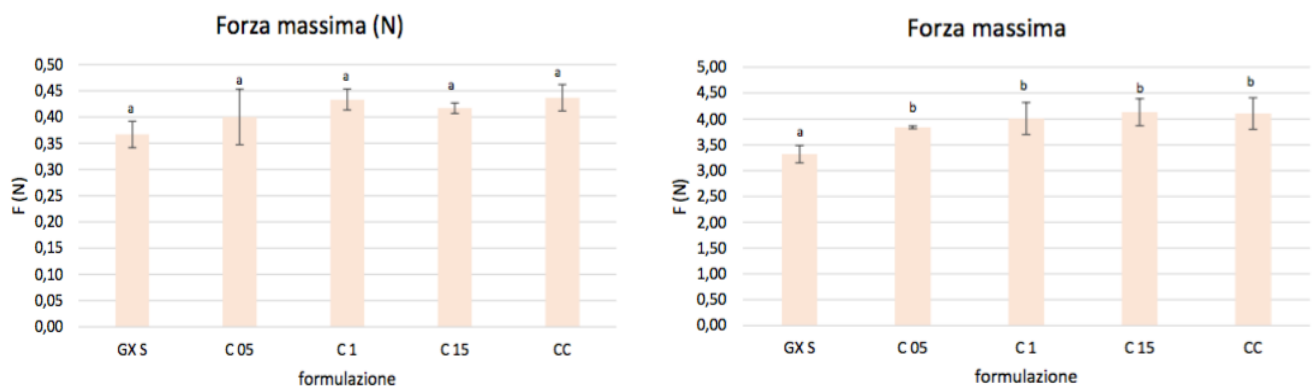


Figura 9: istogrammi relativi ai valori di forza massima ottenuti a seguito dei test di penetrazione e di taglio

Per quel che riguarda i parametri del test TPA, l'aggiunta di chitosano ha influenzato i parametri *Hardness*, *Chewiness* e *Gumminess*, determinandone un aumento dei valori, mentre non sono stati influenzati i parametri *Springiness* e *Cohesiviness*.

	<i>Hardness</i> (N)	<i>Springiness</i>	<i>Cohesiviness</i>	<i>Gumminess</i> (N)	<i>Chewiness</i> (N)
GX S	18,84 ± 0,16 ^a	0,90 ± 0,00 ^a	2,97 ± 0,03 ^a	50,01 ± 0,88 ^a	44,86 ± 2,90 ^a
C 0,5	20,99 ± 0,99 ^b	0,89 ± 0,01 ^a	2,91 ± 0,07 ^a	58,77 ± 2,03 ^b	52,03 ± 2,38 ^b
C 1	20,79 ± 1,02 ^b	0,88 ± 0,00 ^a	2,89 ± 0,06 ^a	57,64 ± 2,32 ^b	50,89 ± 2,88 ^b
C 1,5	20,01 ± 0,62 ^b	0,88 ± 0,01 ^a	2,92 ± 0,04 ^a	55,78 ± 1,04 ^b	49,00 ± 1,11 ^b
CC	20,71 ± 0,73 ^b	0,88 ± 0,01 ^a	2,91 ± 0,01 ^a	57,44 ± 2,09 ^b	50,36 ± 1,89 ^b

Tabella 6: valori relativi ai parametri del test TPA

Per queste formulazioni sono state effettuate anche l'analisi dei TBARS (mg MAD/kg) e del numero di perossidi (meqO₂/kg), al fine di valutare l'attività antiossidante del chitosano aggiunto. Si può osservare come i due parametri mostrino un andamento opposto, che può essere correlabile al fatto che mentre i perossidi rappresentano un indicatore primario dell'ossidazione lipidica, i TBARS rappresentano un indicatore secondario dell'ossidazione lipidica.

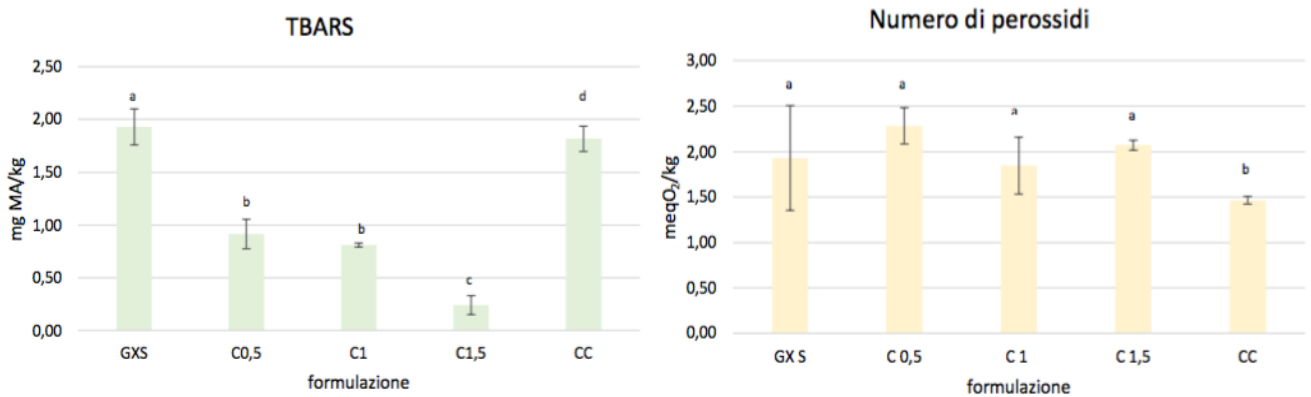


Figura 10: istogrammi relativi ai valori di TBARS e numero di perossidi

Il fatto che una formulazione sia dunque caratterizzata da bassi valori di perossidi, ma da valori di TBARS più elevati può essere indice del superamento della fase primaria dell'ossidazione lipidica e della già avvenuta formazione di prodotti secondari della reazione.

Il profilo opposto può invece essere correlabile a un'elevata suscettibilità lipidica dovuta al fatto che la reazione si trova ancora agli stadi iniziali in cui si ha accumulo di idroperossidi.

Anche in questo caso, le formulazioni sono state sottoposte ad analisi sensoriale condotta da panel non addestrato costituito da 30 assaggiatori. In Figura 11 è riportato il diagramma Kiviat relativo ai valori ottenuti dai diversi attributi sensoriali.

Come nel caso della precedente analisi sensoriale, la formulazione maggiormente apprezzata è stata la formulazione GX S, ottenuta senza l'aggiunta di chitosano. Valori elevati dell'attributo "gradimento complessivo" sono tuttavia stati ottenuti anche dalla formulazione CC ottenuta con l'applicazione di un *coating* di chitosano all'1% (p/v).

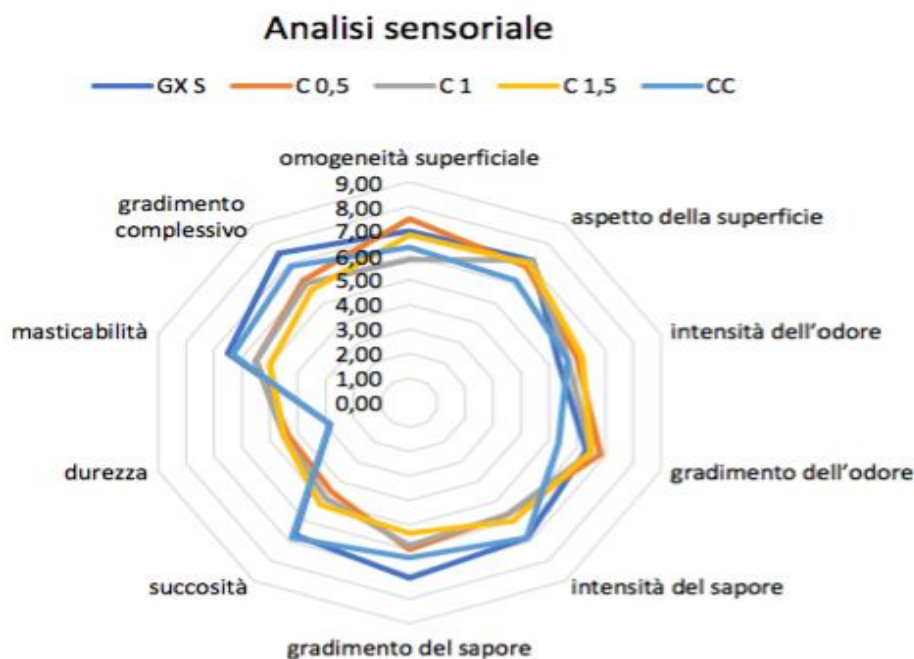


Figura 11: diagramma di Kiviat relativo ai valori assunti dagli attributi sensoriali delle diverse formulazioni

Sulla base dei risultati ottenuti è dunque possibile affermare che la formulazione maggiormente apprezzata da un punto di vista sensoriale è risultata la formulazione GX S, ottenuta mediante l'aggiunta di sola gomma di xantano. L'aggiunta di chitosano in forma polverulenta ha determinato una modificazione della *texture* delle polpette che non è risultata particolarmente apprezzata dai membri del *panel* sensoriale. L'utilizzo del chitosano in forma di *coating* ha invece consentito di ottenere dei valori, in termini di "gradimento complessivo", prossimi a quelli del campione di controllo GX S. I campioni CC hanno inoltre presentato dei valori più elevati per l'attributo "succosità".

3. Conclusioni

Dal complesso delle determinazioni analitiche effettuate, sia di tipo strumentale che sensoriale sui campioni di polpette in esame, si può concludere che la formulazione dei prodotti, così come le percentuali dei vari ingredienti utilizzati, influenzano in maniera significativa le caratteristiche chimico-fisiche e strutturali dei prodotti soprattutto in relazione ai parametri di a_w e *texture* nonché il loro profilo sensoriale.

Nonostante si partisse da una materia prima più volte processata, il prodotto ottenuto è risultato esser caratterizzato da parametri chimico-fisici, reologici e sensoriali simili a quelli di prodotti ottenuti in altri studi e presenti in commercio nonché apprezzabili dal punto di vista sensoriale.

L'aggiunta di chitosano, sia direttamente in formulazione che sotto forma di *coating* ha consentito di limitare il numero di perossidi e dei TBARS al tempo t_0 e il suo effetto antiossidante andrà valutato anche nel corso della *shelf life*, mediante prove di conservazione in regime di refrigerazione. Inoltre, viste le note proprietà antimicrobiche del chitosano, in futuro sarà necessario, valutarne la capacità di ridurre la crescita microbica durante conservazione.

Pertanto, alla luce della presente sperimentazione, è possibile concludere come i risultati ottenuti abbiano dimostrato la potenzialità di poter valorizzare sottoprodotti ottenuti dall'industria ittica, al fine di ottenere prodotti formulati ad alto valore aggiunto e graditi al consumatore.