



UNIVERSITÀ DI PARMA

Dipartimento di Scienze Medico-Veterinarie

Corso di Laurea Magistrale in Produzioni
Animali Innovative e Sostenibili

Caratterizzazione delle frazioni azotata e minerale nel latte di vacche di razze autoctone della regione Emilia-Romagna

**Characterization of nitrogen and minerals fractions in milk of autochthonous
cattle breeds from Emilia-Romagna region**

Relatore:
Chiar.mo Prof. Massimo Malacarne

Candidato:
Mattia Crovetti
Matricola N°341289

Anno Accademico 2022/2023

INDICE

Riassunto	3
Abstract	3
Introduzione	4
Il latte	4
Frazione proteica	7
Frazione lipidica	10
Frazione glucidica	13
Frazione minerale	15
Frazione vitaminica	17
Processi di caseificazione	22
Razze autoctone della regione Emilia-Romagna	27
Razza Garfagnina	27
Razza Pontremolese	28
Razza Reggiana	30
Razza Ottonese	31
Razza Modenese	33
Scopo della tesi	35
Materiali e metodi	36
Risultati e discussione	42
Conclusioni	48
Bibliografia	50

Riassunto

In questa tesi viene analizzato dal punto di vista quali-quantitativo il latte di diverse razze a limitata diffusione della regione Emilia-Romagna, ovvero Modenese, Reggiana, Ottonese, Pontremolese e Garfagnina, con lo scopo di valutare la fattibilità tecnica ed economica dell'allevamento di capi esclusivamente di queste razze. Viene fatto anche un confronto con il latte di razza Frisona, che rappresenta la razza bovina più diffusa negli allevamenti della regione e più produttiva. Dopo aver analizzato il latte come prodotto dal punto di vista chimico-fisico, la tesi approfondisce gli aspetti dei processi di caseificazione e presenta le schede tecniche delle razze a limitata diffusione della regione Emilia-Romagna. Viene fatto poi un confronto non solo tra i valori delle componenti del latte delle diverse razze tra loro ma anche con i valori presenti in letteratura, per vedere se i risultati ottenuti con questa tesi possono essere significativi in termini generali. Dall'analisi dei 184 campioni raccolti si può constatare come il latte di razza Ottonese abbia i miglior parametri in termini sia di frazione proteica che di frazione minerale, mentre i latti di razza Garfagnina e Pontremolese faticano a raggiungere standard che rendano interessante e remunerativo l'allevamento di queste razze per la produzione di latte e di prodotti lattiero-caseari. La razza Frisona, nonostante la sua elevata produttività, produce un latte di discreta qualità che spesso risulta essere superiore anche dal punto di vista nutrizionale e per la trasformazione in formaggio a quello di alcune razze a limitata diffusione. In conclusione, si può affermare che, ancora al giorno d'oggi, la sostenibilità economica degli allevamenti monorazza con razze a limitata diffusione è una condizione difficile da raggiungere se alla base non ci sono aiuti finanziari o incentivi per gli allevatori e se i prodotti non vengono commercializzati come prodotti di nicchia a prezzi superiori a quelli base che si trovano sul mercato.

Abstract

In this thesis milk from different local breeds of the Emilia-Romagna region has been analyzed from a quantitative and qualitative point of view; these breeds are Modenese, Reggiana, Ottonese, Pontremolese and Garfagnina. The aim is to study the nitrogen (protein) and mineral fractions of milk in order to assess their cheese-making potential. For the purpose of comparison, milk from local breeds was compared to that of Italian Friesian cows, the most widespread dairy cattle breed in Emilia-Romagna. The milk from Ottonese breed has the best values of protein and mineral fraction for cheese processing, and, on the other hand, Garfagnina and Pontremolese breeds showed the worst ones. Friesian cow, despite its high productivity, produces a mid-quality milk, that, in some cases, is superior, from a processing point of view, than local breeds milk. In conclusion, nowadays is still difficult to sustain a local breed cattle farming if there are not financial aids from public authorities and if these products are not sold as high-quality products with a major prize.

Introduzione

Il latte rappresenta uno degli alimenti più consumati dall'uomo al giorno d'oggi in tutto il mondo, sia come latte alimentare tal quale che come base per la sua trasformazione in molti prodotti lattiero-caseari diversi.

Inoltre, l'aumento demografico della popolazione fino al 2050 comporterà una maggiore richiesta di questo prodotto, con un conseguente aumento della produzione sia come massa totale che come litri prodotti per animale (Hayes et al., 2021). Per far fronte a questa richiesta può essere utile andare ad analizzare la produzione e la composizione del latte di alcune razze autoctone della regione, che possono rivelarsi un'alternativa sostenibile e praticabile all'allevamento monorazza di vacca frisona.

Il latte è il liquido secreto dalla ghiandola mammaria delle femmine di mammiferi in seguito al parto e rappresenta un alimento fondamentale per la crescita e lo sviluppo del neonato (Wang et al., 2023). In particolare, il colostro, nelle prime fasi di vita, conferisce al cucciolo un'iniziale immunità passiva che lo proteggerà finché non sarà in grado di sviluppare un proprio sistema immunitario autonomo (Wang et al., 2023). Quando si parla di latte normalmente si pensa a quello vaccino, poiché è quello più diffuso e conosciuto, ma allo stesso tempo esistono molti latti di altre specie che hanno composizioni molto diverse tra loro e che possono essere sfruttati dal punto di vista nutrizionale. Infatti, l'Istituto Superiore di Sanità definisce come latte alimentare “il prodotto ottenuto dalla mungitura regolare, ininterrotta e completa delle mammelle di animali in buono stato di salute e nutrizione” mentre dal punto di vista biologico come “il prodotto della secrezione delle ghiandole mammarie delle femmine di mammiferi, destinato all'alimentazione dei piccoli”, da cui si evince una mancata identificazione di una specie univoca. Questo alimento si è iniziato a consumare circa 10000 anni fa, in Mesopotamia, regione in cui si è dapprima sviluppata l'agricoltura e successivamente l'allevamento (Foroutan et al., 2019). Al giorno d'oggi il latte è un alimento cosmopolita, infatti la sua grande diffusione è dovuta anche alla sua versatilità e alla possibilità di ottenere molti derivati lattiero-caseari, come burro, formaggi, creme, latti fermentati, prodotti disidratati o ancora pre e probiotici. L'allevamento della vacca da latte è un settore molto diffuso in Europa, dove ogni anno vengono prodotte 146 milioni di tonnellate di latte, che poi vengono suddivise per ottenere latte alimentare (30%) e prodotti lattiero-caseari (70%) (EUROSTAT, 2022). L'Italia produce circa l'8,9% del latte europeo, pari a circa 13 milioni di tonnellate all'anno; meno diffuso e produttivo nel nostro Paese, invece, è l'allevamento di altri animali da latte come pecore e capre, che, insieme, arrivano alla produzione di circa 6 milioni di tonnellate di latte all'anno (EUROSTAT, 2022).

Composizione chimica del latte bovino

La composizione del latte bovino può essere definita attraverso dei range standard per ogni componente: 85-87 % di acqua, 3,8-5% di grassi, 2,9-3,5 % di proteine e un 5 % di carboidrati; oltre a vitamine e minerali che, in quantità molto ridotte (meno dell'1 %), vanno a completare la struttura chimica di questo prodotto (Foroutan et al., 2019).

Dal punto di vista chimico-fisico il latte è considerato una miscela complessa poiché i vari nutrienti che lo compongono si trovano al suo interno in diverse fasi: in soluzione acquosa troviamo il lattosio, i minerali e le vitamine idrosolubili, ovvero delle componenti che sono

completamente disciolte in acqua; i grassi e le vitamine liposolubili si trovano in emulsione, in quanto si trovano sottoforma di globuli idrofobi che non si mescolano con la soluzione acquosa; le proteine solubili si trovano in soluzione, mentre quelle non solubili creano delle micelle andando a formare una dispersione colloidale; infine cellule somatiche ed eventuali microrganismi si trovano in sospensione.

Dopo aver dato questi riferimenti, bisogna considerare anche il fatto che molteplici fattori, estrinseci ed intrinseci, possono andare a modificare la composizione del nostro latte e quindi causare cambiamenti organolettici o chimico-fisici durante la lavorazione di questo versatile prodotto.

Come prima variabile possiamo considerare i fattori climatici, ovvero parametri come temperatura, umidità e ventilazione, che sono strettamente collegati alla stagione e alla regione geografica in cui si trovano gli animali. I bovini, nello specifico, soffrono molto il caldo e infatti, oltre i 25°C, vanno in stress da caldo, con conseguenze sia sulla produttività degli animali che sulla composizione del latte (Moore et al., 2023). Nello specifico si è riscontrato come condizioni ambientali sfavorevoli, legate principalmente a temperature e umidità troppo elevate, condensate in un unico indice THI (Temperature Humidity Index), siano state conseguenza di una riduzione della produzione di latte, delle percentuali di grasso e proteina, di una generale diminuzione dello stato di salute della bovina e di un notevole abbassamento dei parametri legati alla fertilità (Moore et al., 2023).

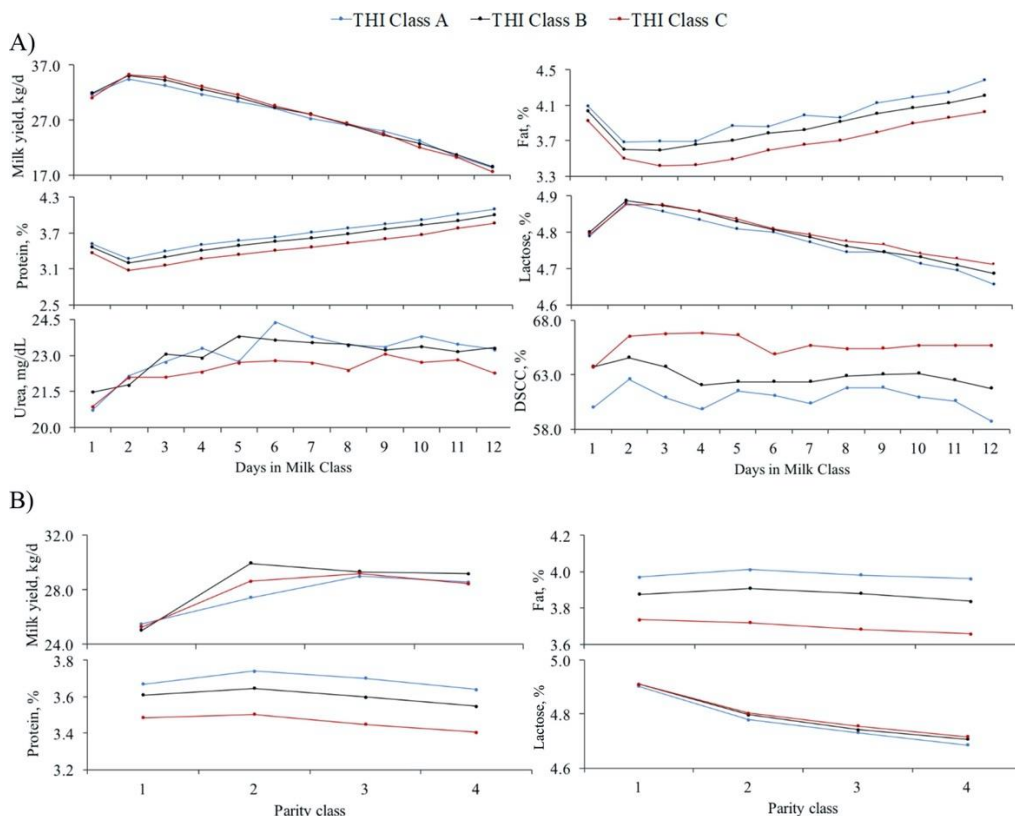


Figura 1. Effetti dei diversi livelli di THI (a: basso; b: termoneutrale; c: alto) sulle componenti del latte (Moore et al., 2023).

In secondo luogo, possiamo prendere in considerazione i fattori intrinseci legati, ad esempio, allo stadio di lattazione della vacca, all'età o alla razza dell'animale, oppure ancora a fattori

genetici specifici di ogni individuo (Foroutan et al., 2019). In quest'ultimo caso è evidente come la ricerca in questo ambito abbia avuto un'enorme crescita negli ultimi 30 anni e come oggi ci siano a nostra disposizione degli strumenti genetici che ci permettono di fare selezione con un'elevata efficienza (Hayes et al., 2009). La vera rivoluzione è iniziata con il sequenziamento del genoma bovino, ovvero quando siamo venuti a conoscenza dell'intera sequenza di geni che formavano il DNA dell'animale, con la successiva analisi dell'effetto di ogni gene sul fenotipo e la conseguente selezione in base agli effetti desiderati (Hayes et al., 2009). Questo ha permesso di ridurre in maniera drastica i costi e i tempi della selezione genetica e ha messo a disposizione degli allevatori degli indici di molti tori e vacche per poter scegliere in autonomia quali parametri degli animali presenti nella propria stalla migliorare. Inoltre, questo enorme sviluppo e la possibilità di fare delle fecondazioni artificiali, ha permesso la nascita di un nuovo commercio internazionale e l'opportunità di stabilire degli schemi di selezione tutti diversi tra loro a seconda delle esigenze del singolo allevatore o dell'associazione di categoria (Hayes et al., 2009).

Anche lo stadio di lattazione della vacca è un parametro molto importante da tenere in considerazione, in quanto va a modificare in maniera sostanziale la composizione del latte; nello specifico possiamo vedere nella Tabella 1 come la produzione di latte aumenti nel primo periodo dopo il parto della bovina per poi successivamente calare in maniera decisa man mano che ci allontaniamo dal picco produttivo. La diminuzione della produzione di latte nei due periodi più lontani dal parto comporta un aumento degli indici, in particolare di grasso e di proteine, in quanto queste componenti vengono diluite in un minor contenuto di latte, anche se in termini assoluti tendono a diminuire anche loro (Gresakova et al., 2021). Più costante invece è il lattosio, che determina l'equilibrio osmotico del prodotto richiamando acqua e quindi influenzando in maniera importante la quantità di latte prodotta dall'animale. Interessante osservare come con l'avanzare della lattazione ci sia una diminuzione della produzione di metano e di anidride carbonica, due dei principali gas ad effetto serra, sia in termini assoluti, che in termini relativi all'ingestione dell'animale (Gresakova et al., 2021). Infine, possiamo notare come lo stadio di lattazione possa influenzare anche il numero di cellule somatiche presenti nel latte, che sono un indice importante correlato alla sanità della mammella e all'igiene dell'ambiente di allevamento.

Items	Lactation stage ¹			Statistics	
	Early	Middle	Late	SEM	P-value
Yield					
Milk, kg/d	50.43 ^a	42.35 ^b	31.31 ^c	1.789	< 0.0001
ECM, ² kg/d	45.69 ^a	40.51 ^a	31.65 ^b	1.438	< 0.0001
Fat, g/d	1720 ^a	1544 ^a	1232 ^b	57.10	< 0.001
Protein, g/d	1483 ^a	1379 ^a	1119 ^b	43.90	< 0.001
Casein, g/d	1170 ^a	1089 ^a	883.5 ^b	34.97	< 0.001
Lactose, g/d	2500 ^a	2084 ^b	1511 ^c	91.36	< 0.0001
Milk composition					
Fat, %	3.425	3.665	3.931	0.5543	0.053
Protein, %	2.943 ^a	3.271 ^b	3.580 ^c	0.0646	< 0.0001
Casein, %	2.322 ^a	2.584 ^b	2.824 ^c	0.0526	< 0.0001
Lactose, %	4.958	9.924	4.819	0.0293	0.130
Dry matter, %	11.97 ^a	12.48 ^{ab}	12.96 ^b	0.1228	< 0.01
Urea, mg/L	225.2 ^a	297.8 ^b	326.6 ^b	10.06	< 0.0001
Somatic cells, 10 ³ /mL	91.5	100.0	126.6	18.61	0.084
Urea/protein ratio	76.63 ^a	91.32 ^b	91.69 ^b	2.339	0.007
Methane emission					
Methane production, ppm	606.9 ^a	507.9 ^b	471.2 ^b	12.87	< 0.0001
Methane yield, ppm/kg DMI ³	20.40 ^a	16.87 ^b	15.84 ^b	0.441	< 0.0001
Methane intensity, ppm/kg ECM	13.45 ^{ab}	12.47 ^a	15.44 ^b	0.457	0.020
CO ₂ production, ppm	5611 ^a	4118 ^b	4447 ^{ab}	251.8	< 0.05

Tabella 1. Variazione delle principali componenti del latte in base allo stadio di lattazione Early = 1-100 giorni di lattazione; Middle = 101-250 giorni di lattazione; Late = oltre 250 giorni di lattazione (Gresakova et al., 2021).

Infine, è giusto considerare anche le variabili legate strettamente al singolo allevamento, che forse sono quelle che vanno ad incidere maggiormente sulla qualità e sulla quantità del latte che noi produciamo. Tra queste possiamo considerare l'alimentazione che somministriamo ai nostri animali; sappiamo al giorno d'oggi quanto studio c'è dietro ad ogni singola razione e quanti alimenti ed integratori diversi vengono utilizzati per riuscire ad ottimizzare le performance dei nostri animali. Allo stesso modo tutte le variabili legate alla conduzione dell'allevamento possono andare ad influire su questi parametri, come il numero e il tipo di mungiture, l'igiene e la pulizia in allevamento, le tipologie di stabulazione o ancora la presenza di impianti di raffrescamento o di ventilazione. Numerosi studi sono stati condotti su ognuna di queste singole variabili ed è sempre bene, nella pratica, tener conto dell'ambiente in cui alleviamo i nostri animali e del livello di benessere che riusciamo a raggiungere per ottenere i massimi risultati sia in termini economici che di qualità del prodotto finale.

Frazione proteica

La componente azotata del latte è considerata la frazione più importante del prodotto, in quanto è fondamentale sia per avere un prodotto di qualità sia per avere un ritorno economico quando il latte viene pagato all'allevatore in base ai titoli di grasso e di proteine. Nel latte bovino possiamo tenere un valore di riferimento pari a 32-35 grammi di proteine per litro di latte intero. La frazione azotata è composta principalmente da proteine (94%) e in piccola parte da azoto non proteico (circa 6%), che è rappresentato principalmente da urea, amminoacidi liberi e ammoniaca (Thomas, 1983). Le proteine vengono sintetizzate principalmente a livello mammario; in alcuni casi derivano direttamente dal sangue e vengono trasportate fino alla ghiandola mammaria grazie a trasportatori specifici. La componente proteica che ritroviamo nel latte può essere divisa in due grandi gruppi: quello delle caseine (α 1-caseina, α 2-caseina, β -caseina, κ -caseina e γ -caseine), che costituiscono circa l'80% delle proteine, e quello delle sieroproteine (β -lattoglobulina, α -lattoalbumina, proteosopeptone e immunoglobuline), che coprono il restante 20% (Thomas, 1983). Questa componente del latte non risente molto delle variazioni legate alla razione data alle bovine, sia come contenuto totale proteico che come qualità e tipo di proteine presenti nel latte, a fronte di cambiamenti sia in termini di quantità di proteina grezza che di tenore energetico totale della razione (Thomas, 1983).

Le caseine rappresentano il gruppo proteico maggiormente presente all'interno del latte e si differenziano dalle sieroproteine in quanto contengono fosforo, minerale essenziale per la stabilità di queste molecole. Le γ -caseine, in particolare, derivano dalla digestione enzimatica da parte della plasmina della β -caseina (Ribadeau-Dumas et al., 1989). La maggior parte delle caseine del latte la troviamo sotto forma di micelle, ovvero delle strutture globulari, con all'interno molecole di α -caseina e β -caseina e sulla circonferenza molecole di κ -caseina che espongono la loro parte idrofila, il casein-macropetide, verso l'esterno stabilizzando la struttura in ambiente acquoso. Un abbassamento del pH del latte fino al punto isoelettrico delle proteine (4,6) o l'aggiunta di prodotti contenenti enzimi proteolitici, come la chimosina e la pepsina del caglio, sono due condizioni che portano alla destabilizzazione delle micelle

Le sieroproteine sono proteine solubili a struttura globulare, rappresentano il 20% delle proteine del latte e possono avere diversi effetti positivi sul prodotto e sulla salute del consumatore.

- β -lattoglobulina: è la proteina più rappresentativa di questa categoria; infatti, corrisponde al 50% di tutte le sieroproteine. Contiene dei gruppi solfidrici liberi che possono formare dei ponti disolfuro con altre proteine o molecole in determinate condizioni. Viene denaturata durante intensi trattamenti termici, mentre è molto resistente agli enzimi proteolitici.
- α -lattoalbumina: rappresenta il 12% delle sieroproteine, contiene due ponti disolfuro. Anche questa proteina viene denaturata con i trattamenti termici e il suo punto isoelettrico è a pH 4,3.
- Immunoglobuline: sono delle proteine ad azione immunitaria che ritroviamo nel sangue e che vengono prodotte quando i linfociti-B vengono attivati da antigeni presenti su microrganismi o su molecole non self che il sistema immunitario riconosce come potenziali pericoli. Nel caso dei bovini sono di fondamentale importanza poiché il vitello neonato è completamente sprovvisto di immunoglobuline e la sua protezione immunitaria nei primi giorni di vita è data da queste proteine presenti nel colostro prodotto dalla madre. Queste proteine passano dal flusso sanguigno alla ghiandola mammaria e quindi nel colostro, una volta assunte dal vitello riescono ad oltrepassare la barriera intestinale dell'animale, che è lassa per le prime 24 ore dopo la nascita, ed arrivare al circolo sanguigno del neonato fornendogli una prima protezione immunitaria passiva (Ribadeau-Dumas et al., 1989).
- Lattoperossidasi: è l'enzima più abbondante nel latte, viene usato come marker per i trattamenti termici in quanto è una molecola che viene inattivata a 78°C per 15 secondi, ovvero a temperature maggiori di quelle dei trattamenti di pastorizzazione.
- Lattoferrina: è una proteina simmetrica che contiene 2 ioni ferrici (Fe^{3+}), è molto abbondante nel colostro. Ha un'azione antibatterica in quanto non rende disponibile il ferro per i microrganismi, che è un nutriente fondamentale per la loro crescita.

Grazie alla presenza delle sieroproteine, il siero diventa un importante sottoprodotto della lavorazione del formaggio da poter sfruttare e valorizzare anche dal punto di vista economico. Oltre al suo impiego come ingrediente per la broda alimentare per i suini, il siero può essere anche utilizzato per la produzione della ricotta, sfruttando la frazione sieroproteica e fosfolipidica che rimane all'interno di questo prodotto. Per quanto riguarda la separazione delle sieroproteine sono disponibili diversi metodi, come la precipitazione a 65°C e a pH 4,6-5,6 o l'ultrafiltrazione, che permette di separare fisicamente le sieroproteine grazie alla loro maggiore dimensione rispetto alle altre componenti del siero (Ribadeau-Dumas et al., 1989). Così, possiamo trovare in commercio sieri in polvere disidratati, concentrati di sieroproteine liquidi o in polvere, latti arricchiti di queste componenti o integratori per sportivi con aggiunta di sieroproteine.

Proteina	Conc. (g/l)	% relativa	PM (kDa)	Nr. AA	Fosforo (%)
<i>Caseine</i>	24-28	80			0.9
α_{s1} -caseina	12-15	34	23.6 ^a	199	1.1
α_{s2} -caseina	3-4	8	25.2 ^b	207	1.4
β -caseina	9-11	25	19 ^c	209	0.2
κ -caseina	3-4	9	24	169	0.6
γ -caseina	1-2	4	12-21		0.1
<i>Proteine del siero</i>	5-7	20			
β -lattoglobulina	2-4	9	18.3	162	
α -lattoalbumina	1-1.5	4	14.2	123	
Proteoso-peptone	0.6-1.8	4	4-41		
Albumina del siero	0.1-0.4	1	66.3		
Immunoglobuline	0.6-1.0	2	80-950		

Tabella 2. Composizione proteica latte bovino (Ribadeau-Dumas et al., 1989).

Frazione lipidica

Il latte bovino contiene un tenore di grassi che varia tra il 3,5 e il 5%, questi sono soprattutto costituiti da trigliceridi (98%) e in misura molto minore da fosfolipidi (0,5-2 %) e steroli (0,2-0,5%); questa leggera variabilità è dovuta ai fattori come razza, stadio di lattazione, alimentazione e altre variabili esterne. L'analisi del contenuto e della qualità del grasso del latte è importante sia dal punto di vista economico, in quanto i titoli di grasso possono essere una variabile contrattuale legata al prezzo del latte, sia dal punto di vista nutrizionale, per poter valutare eventuali effetti benefici o negativi di questo grasso sulla salute del consumatore. Nel latte i grassi si trovano in emulsione, ovvero sottoforma di globuli di grasso con una parete idrofila lipoproteica, intervallata da molecole di colesterolo, che protegge la parte interna idrofoba, formata da trigliceridi, dall'ossidazione e la rende stabile in ambiente acquoso; se non agiscono forze esterne, i globuli di grasso tendono ad affiorare formando la crema in virtù della loro minore densità (Jensen et al., 1991). Trattamenti di omogenizzazione, raffreddamento e congelamento possono andare a modificare o a rompere la membrana lipoproteica dei globuli di grasso con conseguente fuoriuscita del contenuto interno e modificazione delle caratteristiche tecnologiche e organolettiche del prodotto.

I trigliceridi sono la componente maggioritaria del grasso del latte, sono molecole formate da un alcol, ovvero il glicerolo, e da tre acidi grassi a lunga catena che assieme formano la coda idrofoba della molecola. La composizione triglicerica del grasso del latte influenza l'azione degli enzimi lipolitici e alcune caratteristiche del prodotto finale, come il punto di fusione, le proprietà reologiche e la dinamica di cristallizzazione (Jensen et al., 1991). Gli acidi grassi che formano la coda idrofoba dei trigliceridi vengono bioidrogenati a livello del rumine, ovvero i doppi legami presenti in queste catene carboniose vengono idrogenati e trasformati in legami singoli, per questo, per poter andare a modificare la composizione degli acidi grassi del latte attraverso la dieta che diamo ai bovini, bisogna prevedere un sistema di incapsulamento che protegga queste molecole dall'azione del rumine. Come si può osservare

in Tabella 3, il grasso del latte è costituito principalmente da acidi grassi saturi, ovvero senza la presenza di doppi legami; gli acidi grassi saturi più presenti sono lo stearico (18:0), il palmitico (16:0) e il miristico (14:0), mentre per quelli insaturi quello più rappresentato è l'acido oleico (18:1). Nello specifico un tipico latte bovino contiene circa un 70% di acidi grassi saturi, un 25% di acidi grassi monoinsaturi e un 5% di acidi grassi polinsaturi (Grummer, 1991). Gli acidi grassi a corta catena fino a 14 atomi di carbonio possono essere sintetizzati direttamente nell'organismo a partire dalle molecole di acetato e di butirato che si sviluppano con le fermentazioni ruminali, quelli a più lunga catena derivano principalmente dal flusso sanguigno e non c'è una loro sintesi *ex-novo* (Grummer, 1991). Soprattutto nel secondo caso è chiaro il collegamento tra frazione lipidica assunta dall'animale con la razione e composizione delle molecole lipidiche che troviamo nel flusso sanguigno e di conseguenza nel latte. Nello specifico le molecole lipidiche vengono assorbite a livello intestinale tramite chilomicroni, ovvero delle lipoproteine che inglobano trigliceridi, fosfolipidi e steroli e che li trasportano nei tessuti o nei depositi di riserva dell'organismo. Nel rumine gli acidi grassi subiscono un processo di idrogenazione da parte dei microrganismi ruminali che tendono a saturare i doppi legami delle catene carboniose; processo che in parte viene compensato dalla desaturazione degli acidi grassi saturi ad acidi grassi monoinsaturi compiuta dalle desaturasi che si trovano a livello intestinale e di ghiandola mammaria, in modo tale da rendere il grasso del latte abbastanza fluido per essere escreto dalla mammella (Grummer, 1991). La capacità batterica di idrogenare gli acidi grassi insaturi è molto maggiore rispetto all'attività di desaturazione intestinale o mammaria, per questo nel latte troviamo per la stragrande maggioranza acidi grassi saturi. Una possibile soluzione per limitare questo fenomeno è la somministrazione di grassi incapsulati nella razione con dei materiali che possano proteggere il lipide dall'azione batterica nel rumine. Anche la digeribilità degli acidi grassi insaturi è diversa da quella degli acidi grassi saturi e nello specifico è minore, ma, nonostante ciò, l'integrazione della razione con oli vegetali ad alto contenuto di acidi grassi insaturi, come soia, girasole o colza, corrisponde ad un livello più elevato di questi anche nel latte prodotto dalle bovine, anche se spesso accompagnata da una minor digeribilità della frazione lipidica (Grummer, 1991). È stato dimostrato come l'assunzione di acidi grassi saturi possa aumentare il livello di colesterolo nel plasma e come quella di acidi grassi insaturi, soprattutto acido oleico, linoleico e linolenico possano ridurre la presenza di questo componente nel sangue (Jensen et al., 1991). In ogni caso con una dieta bilanciata e con un corretto consumo di prodotti lattiero-caseari il consumatore non corre alcun pericolo, anche se, soprattutto al giorno d'oggi, a livello industriale si sta cercando di ottenere prodotti con un maggior contenuto di acidi grassi polinsaturi per andare incontro alle richieste dei consumatori. Inoltre, si è visto come l'integrazione della dieta delle bovine con oli vegetali o con olio di pesce, in forma protetta, possa aumentare la quantità di acidi grassi insaturi che ritrovavamo nel latte (Palmquist et al., 1993). Per esigenze tecnologiche si può anche aumentare il contenuto di acidi grassi saturi nel latte sempre andando ad agire sulla razione delle bovine, questa operazione viene eseguita soprattutto per aumentare il punto di fusione del grasso nel prodotto finito, in quanto i grassi saturi tendono a fondere a temperature più elevate dei corrispettivi insaturi e questo può essere utile per mantenere la consistenza e l'integrità di certi prodotti come il burro (Palmquist et al., 1993). Un altro problema che si può riscontrare aumentando il tenore di grassi insaturi è il cambiamento delle caratteristiche organolettiche del prodotto, dovuto soprattutto ad un retrogusto di olio di pesce o di oli vegetali che vengono aggiunti alla razione delle bovine. Infine, bisogna tenere in considerazione il fatto che gli acidi grassi insaturi sono più suscettibili all'ossidazione, processo che, tra le altre cose, comporta un

peggioramento delle caratteristiche organolettiche del prodotto a causa della formazione dell'aroma di rancido (Palmquist et al., 1993).

Fatty acid	Pooled milk fat, US ¹ average	Milk fat		
		Australia ²		US ³ 1981
		\bar{X}	SD	
		(wt %)		
C _{4:0}	3.57	4.03	.086	4.84
C _{6:0}	2.22	2.26	.026	2.20
C _{8:0}	1.17	1.24	.016	1.30
C _{10:0}	2.54	2.66	.021	3.07
C _{12:0}	2.81	2.88	.020	3.33
C _{14:0}	10.06	10.10	.086	10.76
C _{15:0}	1.09	1.35	.017	1.26
C _{16:0}	24.97	24.88	.124	26.20
C _{16:1}	2.55	2.65	.025	2.44
C _{17:0}	.91	.95	.033	.77
C _{18:0}	12.07	14.00	.093	10.76
C _{18:1}	27.09	24.91	.125	24.10
C _{18:2}	2.39	2.13	.059	2.37
C _{18:3}	2.06	2.28	.056	1.13
Other	2.42	3.68		5.47

Tabella 3. Composizione degli acidi grassi del latte da tre campionamenti diversi (Jensen et al., 1991).

Molto importanti per la salute umana sono gli acidi linoleici coniugati, ovvero degli acidi grassi che hanno due doppi legami adiacenti e sono intermedi di reazione che si formano a partire dall'acido linoleico (18:2) durante la sua bioidrogenazione e trasformazione in acido stearico (18:0) nel rumine. Nello specifico l'enzima desaturasi agisce sull'acido linoleico modificando la posizione di un doppio legame e formando un acido linoleico coniugato: di questi quello più abbondante nel latte è l'acido rumenico (18:2, cis 9, trans 11); oltre a questo, sono presenti molti altri acidi linoleici coniugati, con i doppi legami in posizioni diverse e con ruoli biologici differenti nell'organismo. Numerosi studi hanno dimostrato come queste molecole possano avere attività anticancerogena, antidiabetica e immunostimolante e come una loro regolare assunzione possa avere effetti benefici sulla salute umana (Lock et al., 2004). Per poter sfruttare a pieno il potenziale di queste molecole, quindi, il rumine dell'animale deve ricevere buone quantità di acido linoleico, questa cosa è possibile solo grazie all'alimentazione in quanto, né il nostro organismo, né l'organismo dei bovini sono in grado di sintetizzarlo, quindi, la dieta risulta essere l'unica fonte d'integrazione. Inoltre, l'acido linoleico e l'acido linolenico sono i precursori dell'acido docosaesapentaenoico (DHA) e dell'acido eicosapentaenoico (EPA) che sono due degli omega-3 più importanti, la cui assunzione ha funzioni benefiche per il nostro organismo, quali riduzione del rischio per malattie cardio-vascolari, diabete, tumori e ipertensione (Lock et al., 2004). Questi derivati dell'acido linoleico li possiamo trovare nel latte se le bovine vengono alimentate con alimenti che contengono già queste sostanze al loro interno, come oli di pesce e alcuni tipi di pesce azzurro, ingredienti che sono molto costosi e che la maggior parte degli allevatori non implementa nella dieta dei propri animali.

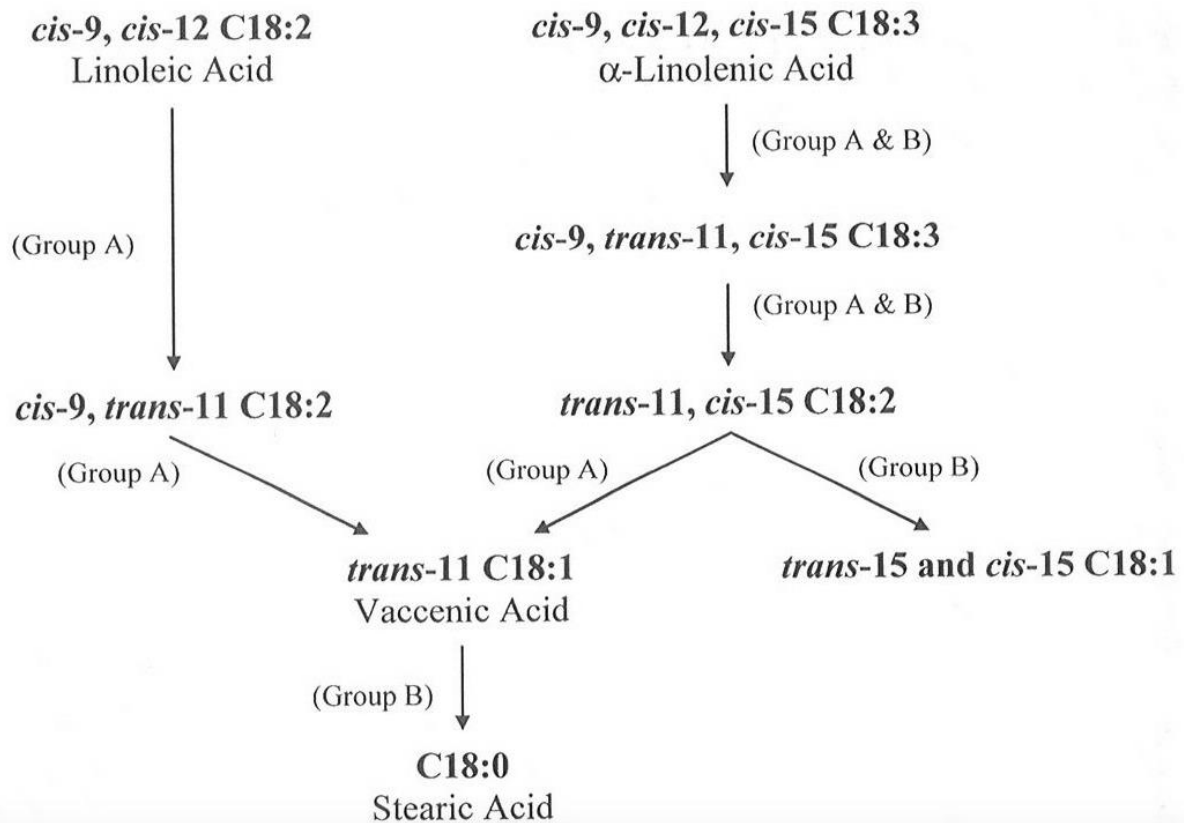


Figura 3. Schema di formazione degli acidi linoleici coniugati (Lock et al., 2004).

I fosfolipidi, prodotti dalla parete della cellula mammaria, sono una componente lipidica minoritaria ma allo stesso tempo molto importante come fonte di acidi grassi polinsaturi a lunga catena. Come i trigliceridi vengono idrolizzati principalmente dalle lipasi gastriche e pancreatiche e, nell'industria alimentare, vengono usati come emulsionanti e stabilizzanti. Per quanto riguarda gli steroli, il colesterolo è il grasso più rappresentativo di questa categoria e il suo contenuto nei prodotti lattiero-caseari può essere ridotto grazie a specifiche operazioni tecnologiche; ci sono inoltre altri steroli minori come i carotenoidi, il cui contenuto è strettamente legato all'alimentazione dell'animale.

Frazione Glucidica

I carboidrati nel latte corrispondono a circa il 5% del prodotto e sono rappresentati principalmente da lattosio, glucosio, galattosio e altri oligosaccaridi minori; la loro concentrazione nel latte è abbastanza stabile, infatti cala solo verso fine lattazione, e i fattori esterni influenzano solo relativamente il loro contenuto poiché questo è strettamente collegato all'equilibrio osmotico del prodotto e, di conseguenza, alla quantità di latte prodotto. Il principale zucchero del latte è il lattosio, ovvero un disaccaride formato dall'unione di glucosio e galattosio tramite un legame beta 1-4 glicosidico; viene sintetizzato a livello della ghiandola mammaria partendo dai componenti che si trovano nel sangue e il suo contenuto è inversamente proporzionale a quello lipidico e caseinico nel latte (Fox et al., 2009). Le funzioni del lattosio sono molteplici tra queste le più importanti sono: la sua funzione

energetica, per questo il suo contenuto è inversamente proporzionale a quello lipidico, la sua partecipazione nella reazione di Maillard, contribuendo al tipico colore e aroma di questo processo, che è favorevole nei prodotti da forno o alla griglia mentre è da evitare per i prodotti lattiero-caseari, le sue proprietà di cristallizzazione, che permettono di separare questo zucchero dal resto della frazione solida del latte, ed infine la sua capacità di essere un ottimo substrato per la crescita e lo sviluppo di alcuni batteri essenziali per ottenere dei prodotti fermentati. Il lattosio ha anche uno scarso potere dolcificante, proprietà che può essere favorevole o sfavorevole a seconda del prodotto che vogliamo ottenere. Al giorno d'oggi diverse ricerche si stanno concentrando sull'andare a modificare il contenuto di lattosio nel latte e soprattutto nella sua riduzione per ottenere un prodotto con meno acqua, che spesso nei processi tecnologici deve essere rimossa, e con più proteine e grassi, che hanno una maggiore rilevanza economica (Fox et al., 2009). La sua totale rimozione, inoltre, è prevista per ottenere dei lattici delattosati, ovvero dei prodotti specifici per le persone intolleranti al lattosio; questa intolleranza è dovuta al fatto che il nostro intestino è in grado di assorbire solo i monosaccaridi e non i disaccaridi come il lattosio. Per scindere il lattosio nei suoi due monosaccaridi componenti serve l'enzima β -galattosidasi, la cui presenza, con l'età e con la diminuzione del consumo di latte, tende a calare fino a scomparire, andando a causare quindi questa intolleranza. I lattici delattosati sono ottenuti rimuovendo fisicamente il lattosio tramite membrane o idrolizzando questo zucchero prima del confezionamento ponendo il latte in reattori dove è presente l'enzima β -galattosidasi. Il lattosio, oltre che nel latte, è presente nel siero residuo dalla lavorazione del formaggio, questo sottoprodotto, oltre che per l'alimentazione dei suini, viene usato per ottenere il siero in polvere o per estrarne le sieroproteine; in questi processi, tramite cristallizzazione e centrifugazione, può essere estratto ed isolato anche il lattosio che oggi viene usato principalmente per la formulazione dei lattici in polvere per neonati, come agglomerante e come diluente per enzimi, pigmenti o aromi (Fox et al., 2009). Inoltre, il lattosio può essere scisso in glucosio e galattosio e ottenere degli sciroppi o dolcificanti a base di questi due monosaccaridi che hanno un potere dolcificante molto più elevato del lattosio. Questo zucchero trova anche impiego nell'industria farmaceutica come dolcificante o come composto energetico, mentre nei prodotti da forno viene usato per favorire la reazione di Maillard. Il lattulosio è un altro derivato di questo zucchero che si può ottenere scambiando la molecola di glucosio presente nel lattosio con una molecola di fruttosio, viene usato come ingrediente negli alimenti funzionali, specialmente come prebiotico, ma ha anche un discreto impiego nell'industria farmaceutica e come dolcificante. Il lattitolo è un altro composto che si può ottenere dal lattosio convertendo lo zucchero in un alcol; è un disaccaride che viene principalmente usato come dolcificante a basso livello calorico, anche perché è un composto molto stabile che non è in grado di dare la reazione di Maillard. Rappresenta un'alternativa al lattulosio per gli alimenti funzionali e viene usato anche nei prodotti per persone diabetiche; può sostituire gli altri alcoli come il sorbitolo o il mannitolo. Nella categoria dei derivati del lattosio possiamo trovare anche l'acido lattobionico, che si ottiene appunto dall'ossidazione del principale zucchero del latte. Questo composto viene impiegato soprattutto nell'industria farmaceutica come cosmetico e come ingrediente per alcuni disinfettanti, recenti studi hanno visto la sua efficacia come fluido di governo per gli organi durante i trapianti e le operazioni chirurgiche. Infine, il tagatosio, ottenuto dall'idrolisi del lattosio, viene usato come dolcificante a ridotto apporto calorico, soprattutto negli alimenti per persone diabetiche. Dall'altra parte il lattosio può creare problemi se vogliamo ottenere dei prodotti lattiero-caseari concentrati, disidratati o congelati: nel caso dei prodotti disidratati può dare problemi

in quanto può innescare la reazione di Maillard, mentre per i prodotti congelati il lattosio può andare in contro ad una diminuzione della sua solubilità andando a formare dei cristalli che danno quella tipica consistenza sabbiosa in bocca, situazione che può essere evitata aggiungendo altri zuccheri o stabilizzanti (Fox et al., 2009).

Oltre ai composti derivati dal lattosio, il latte è ricco anche di altri oligosaccaridi minori, diversi in ogni specie, con molteplici attività funzionali, il cui contenuto varia a seconda di parametri come razza, stadio di lattazione, genetica o alimentazione. Alcuni di questi sembrano avere un ruolo di prebiotici in quanto non vengono digeriti a livello intestinale ma vanno ad occupare dei siti di attacco per vari patogeni intestinali, andando a prevenire il loro ancoraggio alla mucosa e quindi il loro ingresso e moltiplicazione nell'organismo; altri oligosaccaridi, invece, vengono assorbiti a livello intestinale e svolgono una funzione immunitaria direttamente nel flusso sanguigno. Questi composti sono presenti in grandi quantità nel colostro, mentre nel latte bovino il loro contenuto diminuisce, il che rende difficile estrarli e purificarli per poterli usare nell'industria alimentare o farmaceutica, anche se le nuove tecnologie stanno puntando sempre di più verso questa soluzione come impiego finale di questi zuccheri (Fox et al., 2009). La quantità e la diversità di questi composti aumentano nel latte caprino e ovino, che rappresentano dal punto di vista funzionale e biologico due ottimi prodotti per avere una dieta equilibrata e completa; gli oligosaccaridi sono presenti anche nei latti di diverse altre specie di mammiferi e il loro ruolo principale è quello di contribuire alla formazione di una prima protezione immunitaria nel neonato (Fox et al., 2009).

Frazione Minerale

I minerali hanno una funzione strutturale, nutrizionale e biochimica sull'organismo e sulla salute sia umana che animale; per l'uomo venti di questi sono essenziali in quanto il nostro organismo non riesce ad autoprodurseli e quindi l'unica fonte d'integrazione è rappresentata dalla dieta. La frazione minerale del latte ricopre un ruolo fondamentale poiché contiene tutti questi macro e micronutrienti essenziali, fondamentali anche per la crescita, lo sviluppo e la salute del vitello. Anche dal punto di vista tecnologico bisogna prendere in considerazione questa componente in quanto influenza in modo sostanziale gli equilibri tra i nutrienti e può essere sfruttata per far avvenire delle reazioni chimiche o fisiche desiderate durante il processo produttivo. Il contenuto finale di minerali che ritroviamo nel latte dipende principalmente dalla specie e dalla razza, dallo stadio di lattazione, dall'alimentazione degli animali e dai trattamenti tecnologici di processo che il prodotto subisce prima di essere commercializzato (Zamberlin et al., 2012). Nel latte i minerali li possiamo trovare sia in forma solubile, come avviene per potassio, sodio e cloro, o in forma insolubile, detta anche micellare, principalmente a causa del loro legame con le micelle di caseina, come per calcio e magnesio; non ci sono, invece, interazioni importanti con i globuli di grasso o con il lattosio (Gaucheron, 2005). La parte solubile, che si trova in soluzione acquosa, non è formata da ioni completamente liberi, ma anche questi ultimi possono associarsi con altri cationi o anioni andando a formare i corrispettivi sali. Il calcio, che nel latte e nei prodotti lattiero caseari è molto abbondante (Tabella 4) e che si trova per il 99% nelle ossa, lo possiamo trovare sia come ione libero che associato in forme stabili come citrato o fosfato di calcio. Il fosfato di calcio lo troviamo soprattutto legato alle caseine e, in particolare, ai residui di fosfoserina,

che rappresentano il sito di ancoraggio delle caseine per gli ioni; maggiore è il numero di residui di fosfoerina presenti nella caseina maggiore è la sua capacità di legare ioni (Gaucheron, 2005). Il calcio a livello metabolico svolge alcune funzioni molto importanti: formazione e sviluppo osseo, avvio della contrazione muscolare, coagulazione del sangue e trasmissione degli impulsi nervosi. A livello di micella caseinica il calcio è lo ione fondamentale che permette l'equilibrio e la stabilità di questa proteina nella matrice acquosa del latte, tuttavia il cambiamento delle condizioni chimico-fisiche del latte, che spesso avviene durante i trattamenti tecnologici di produzione, può andare a modificare questo equilibrio. Se parliamo di acidificazione si è osservato come una diminuzione del pH del latte a 5,2 comporti una solubilizzazione del calcio fosfato micellare con conseguente destabilizzazione e distruzione delle micelle di caseina che vanno a finire in soluzione (Gaucheron, 2005). Anche la temperatura e la durata dei trattamenti termici possono giocare un ruolo fondamentale sull'equilibrio di questo minerale, in particolare si è visto come il calcio in forma micellare sia abbastanza resistente agli aumenti di temperatura e come fino a 95°C i cambiamenti che avvengono a livello di caseine siano di fatto reversibili una volta che diminuisce la temperatura, viceversa i trattamenti che prevedono alte temperatura e lunghe durate, come i processi di sterilizzazione classica, comportano una parziale idrolisi dei residui di fosfoerina con conseguente alterazione delle micelle di caseina e diminuzione della solubilità del calcio, il che li rende processi irreversibili. I processi di raffreddamento, invece, sono risultati aumentare, in modo reversibile, la solubilità sia del calcio libero che del fosfato di calcio micellare (Gaucheron, 2005). Inoltre, bisogna considerare anche la capacità di assorbimento del calcio da parte del nostro organismo, che dipende principalmente dai livelli di vitamina D e di lattosio, oltre che dall'età e dallo stato di salute della persona (Zamberlin et al., 2012).

Il sodio nel latte è presente in quantità modeste, mentre il suo contenuto aumenta nei prodotti stagionati come i formaggi; questo minerale è fondamentale, insieme al potassio, per mantenere l'equilibrio osmotico e acido-base della cellula, per il potenziale di membrana e per il trasporto selettivo di alcune sostanze (Zamberlin et al., 2012).

Il potassio invece è presente in buone quantità nel latte e regola la trasmissione degli impulsi nervosi, la contrazione muscolare e la pressione sanguigna; un eccesso di potassio o di sodio possono condurre a problemi a livello renale.

Anche per il fosforo, minerale essenziale dal punto di vista biologico per la costituzione di lipidi, proteine, acidi nucleici e per la formazione delle ossa insieme al calcio, il latte e i prodotti lattiero-caseari risultano essere delle ottime fonti. Un eccesso di fosforo, come un ridotto apporto di calcio, possono portare a problemi di osteoporosi.

Magnesio e cloro sono gli altri due macro-componenti che ritroviamo in quantità discrete in questi prodotti.

Per quanto riguarda i microelementi, il latte ne contiene molti, alcuni sono essenziali per il nostro organismo, altri non hanno valore nutrizionale e altri ancora sono tossici, ma la loro concentrazione è minima e quindi non rappresentano un pericolo per la salute del consumatore. Anche in questo caso il loro contenuto dipende dalle variabili citate in precedenza, che in alcuni casi condizionano anche il livello di assorbimento di questi elementi. Il ferro nel latte si trova in tracce e quindi la sua dose giornaliera raccomandata deve essere assunta tramite altri alimenti. Il ferro è molto importante per il trasporto dell'ossigeno in quanto è un componente fondamentale di mioglobina ed emoglobina e come catalizzatore di alcune reazioni.

Lo zinco, invece, regola la crescita corporea, lo sviluppo sessuale, la riproduzione e il sistema immunitario; purtroppo, i prodotti lattiero-caseari non rappresentano una fonte sufficiente di questo minerale (Zamberlin et al., 2012).

Il rame, che nel latte ritroviamo in tracce, è fondamentale perché permette l'assorbimento del ferro ed è un cofattore del metabolismo di alcuni enzimi.

Il selenio è molto importante in quanto agisce come antiossidante, mentre lo iodio, essenziale per la riproduzione e per il metabolismo basale, risulta essere l'unico minerale presente in eccesso nel latte, che può portare ad un non corretto funzionamento della ghiandola tiroide.

Mineral element	Milk			
	Pasteurized skimmed	Dried skimmed	Evaporated	Condensed
Sodium	55	550	180	150
Potassium	150	1590	360	450
Chloride	100	1070	250	300
Calcium	120	1280	290	330
Phosphorus	95	970	260	270
Magnesium	12	130	29	33

Tabella 4. Contenuti medi dei macroelementi nel latte (Zamberlin et al., 2012).

Trace element	Milk			
	Pasteurized skimmed	Powdered skimmed	Evaporated	Condensed
Iron (mg/100 g)	0.05	0.27	0.26	0.23
Copper (mg/100 g)	traces	traces	0.02	traces
Zinc (mg/100 g)	0.4	4.0	0.9	1.0
Manganese (mg/100 g)	traces	traces	traces	traces
Selenium (μ g/100 g)	1.0	11	3.0	3.0
Iodine (μ g/100 g)	15	150	11	74

Tabella 5. Contenuti medi dei microelementi nel latte (Zamberlin et al., 2012).

Frazione Vitaminica

Le vitamine rappresentano un gruppo molto eterogeneo di sostanze che regolano, in minime concentrazioni, molte attività biologiche dell'organismo e che hanno un effetto benefico sulla salute in quanto sono importanti per la prevenzione di determinate malattie croniche o degenerative come tumori, osteoporosi e malattie cardio-vascolari. Sono dei nutrienti essenziali in quanto il nostro organismo e l'organismo di molti animali non sono in grado di

produrle e quindi devono essere introdotte esclusivamente con la dieta. Per comodità le vitamine vengono suddivise in vitamine liposolubili, ovvero affini alla componente lipidica, che sono rispettivamente le vitamine A, D, E e K e in vitamine idrosolubili, solubili in acqua, rappresentate dalle vitamine del gruppo B e dalla vitamina C. Le vitamine liposolubili possono essere accumulate in organi come il fegato e rilasciate in base ai fabbisogni del nostro organismo, quindi, la loro assunzione non deve essere strettamente giornaliera, le vitamine idrosolubili, invece, non possono essere accumulate nell'organismo quindi devono essere assunte con regolarità. Oggi in commercio si possono trovare degli integratori composti esclusivamente da vitamine, che, come dice il termine, possono andare ad integrare carenze dovute a diete squilibrate o a problemi di salute. La possibilità di isolare, estrarre e purificare le vitamine nell'ambito dell'industria farmaceutica ed alimentare ha permesso di curare alcune malattie legate a problemi di alimentazione, e nello specifico a carenze vitaminiche, come lo scorbuto e la pellagra. Di seguito viene riportato l'elenco delle vitamine che si possono ritrovare nel latte bovino con le relative funzioni biologiche.

Vitamina A: per vitamina A si intende principalmente il retinolo, ovvero un alcol, e i suoi derivati (retinoidi e retinale principalmente). Oltre a questi anche i carotenoidi, ed in particolare il β -carotene, vengono considerati in questa categoria in quanto hanno un'attività biologica molto affine a quella della vitamina A. Questa vitamina liposolubile, insieme ai suoi derivati, svolge importanti funzioni per quanto riguarda la vista, lo sviluppo embrionale, la riproduzione e ha un effetto stimolante sul sistema immunitario. I carotenoidi hanno attività antiossidante e anti-mutagenica, andando così a ridurre il rischio di tumori e malattie cardiovascolari. La quantità di vitamina A che ritroviamo nel latte sottoforma di retinolo e di caroteni è strettamente legata all'alimentazione delle bovine, nello specifico il suo contenuto nel latte aumenta quando le bovine sono alimentate con foraggi freschi in stalla o al pascolo rispetto a foraggi essiccati o ad insilati. La riduzione del contenuto di vitamina A e di carotenoidi nel latte è conseguente ad un'ossidazione di questa componente dovuta ad una prolungata esposizione alla luce o ad una sua denaturazione in seguito a trattamenti termici prolungati (Fox et al., 2009). La carenza di questo componente nella dieta comporta principalmente problemi alla vista e all'assorbimento dei lipidi, mentre l'eccesso è tossico e comporta principalmente vomito, anoressia, mal di testa ed atassia.

Vitamina D: questa vitamina è rappresentata principalmente dal calciferolo e dai derivati di questa molecola; viene sintetizzata a livello dell'epidermide quando questa è esposta ai raggi solari ed in particolare ad alcune lunghezze d'onda dei raggi ultravioletti (UVB), la sua carenza, quindi, può manifestarsi in caso di una prolungata non esposizione ai raggi solari del soggetto. Anche questa vitamina è liposolubile, quindi viene trasportata dai chilomicroni e dalle lipoproteine, e il suo ruolo nell'organismo è legato principalmente alla promozione dell'assorbimento del calcio e di altri minerali, quali zinco e fosforo, a livello intestinale. Una carenza di vitamina D comporta principalmente rachitismo e osteoporosi ed inoltre viene a mancare quell'azione di prevenzione verso alcune patologie croniche come diabete, tumori e malattie cardiovascolari. Nel latte bovino la vitamina D è presente anche se in basse concentrazioni e il suo livello in questo prodotto dipende principalmente dalla razione che viene somministrata alle bovine e dall'esposizione degli animali ai raggi solari. In commercio è possibile trovare dei latticini arricchiti con un maggior contenuto di vitamina D grazie alla sua successiva aggiunta durante il processo produttivo (Fox et al., 2009). L'eccesso di vitamina

D, che può essere dato solo dalla dieta e non dall'esposizione ai raggi solari, può comportare ipercalcemia.

Vitamina E: tocoferoli e tocotrienoli sono i principali componenti di questa vitamina liposolubile che è una componente essenziale delle membrane, dove svolge un ruolo di protezione dall'ossidazione; infatti, queste molecole riescono a catturare e a neutralizzare i radicali liberi andando ad interrompere la tipica reazione a catena dell'ossidazione. Questa capacità, come dimostrato da diverse ricerche scientifiche (Fox et al., 2009), è di fondamentale importanza per limitare e prevenire quelle patologie che possono svilupparsi a partire da reazioni infiammatorie come malattie cardiovascolari o tumori. Nel latte la vitamina E è presente in modeste quantità e il suo contenuto è strettamente legato all'alimentazione dell'animale, mentre è elevato il suo contenuto nel colostro, in quanto fornisce una prima difesa al neonato contro lo stress ossidativo aiutando le difese immunitarie. La stabilità di questa vitamina negli alimenti è legata a fattori esterni come luce, temperatura e umidità, fattori che devono essere tenuti sotto controllo per evitare una completa degradazione e scomparsa di questa molecola nel prodotto finale che arriva al consumatore. La carenza di vitamina E è molto rara e si presenta solo nei neonati o in caso di patologie specifiche che ne impediscono l'assorbimento (Fox et al., 2009).

Vitamina K: questa vitamina può essere suddivisa in base alla sua origine in tre composti specifici:

- fillochinone, identificato come vitamina K1, che è di origine vegetale e interviene nei meccanismi di coagulazione del sangue.
- menachinone, vitamina K2, che origina dalla microflora intestinale ed è fondamentale per il benessere delle ossa.
- menadione, vitamina K3, di origine sintetica e che viene utilizzata per farmaci o integratori.

Anche questa è una vitamina liposolubile e il suo trasporto nel sangue avviene grazie alle lipoproteine, il suo assorbimento avviene a livello intestinale ed ha un'efficienza di circa l'80%, l'eccesso viene eliminato tramite la bile o le urine (Fox et al., 2009). Esistono diverse proteine la cui attività, legata principalmente alla coagulazione del sangue e allo sviluppo e alla crescita delle ossa, è strettamente dipendente dalla presenza di vitamina K. La carenza di questa vitamina può rappresentare un serio pericolo in caso di emorragia per i neonati poiché il loro organismo non è ancora in grado di produrla, negli adulti questa carenza può comportare problemi a livello osseo; inoltre, il latte apporta una scarsa quantità di vitamina K, perciò, il suo apporto deve essere regolato, soprattutto nei bambini, con altri alimenti o con integratori specifici.

Vitamina C: rappresentata dall'acido ascorbico, questa vitamina idrosolubile è essenziale per l'uomo in quanto con l'evoluzione il suo organismo ha perso la capacità di produrla, cosa che invece avviene nelle piante e negli organismi vegetali grazie ad alcuni enzimi specifici. L'acido ascorbico è considerato uno dei più potenti antiossidanti presenti in natura e quindi rappresenta la prima linea di difesa contro i radicali liberi che si generano durante i processi di ossidazione, oltre a ciò, è essenziale anche per il funzionamento di alcuni enzimi e per la biosintesi di carnitina. La carenza di ascorbato comporta un indebolimento del collagene, con conseguente dolore alle articolazioni, problemi alle ossa e al tessuto connettivo, oltre ad essere correlato anche ad un maggior rischio di incidenza di patologie croniche (Fox et al., 2009). L'eccesso di vitamina C, invece, è una condizione che si verifica molto raramente e che non

ha grandi effetti negativi sull'organismo. La sua presenza nel latte è molto modesta e inoltre l'esposizione alla luce o la presenza di metalli pesanti sono fattori che ne riducono ulteriormente il contenuto.

Vitamine del gruppo B: di questo gruppo entrano a far parte 8 vitamine diverse che sono rispettivamente: Tiamina (B1), Riboflavina (B2), Niacina (B3), Acido Pantotenico (B5), Piridossina (B6), Biotina (B7), Acido Folico (B9) e Cobalamina (B12). Nei Paesi industrializzati con diete cosmopolite è molto difficile entrare in carenza di queste vitamine ma allo stesso tempo alcune categorie di persone, come donne incinta, bambini e anziani, possono essere a rischio. Sono tutte vitamine idrosolubili e spesso vengono perse in seguito a trattamenti termici prolungati o a reazioni di ossidazione (Fox et al., 2009).

La Tiamina (vitamina B1) è essenziale per la reazione di decarbossilazione ossidativa degli alfa-chetoacidi e per alcune funzioni neurali. Il latte ne contiene una discreta quantità anche se poi la maggior parte di questa viene persa durante i trattamenti tecnologici, la carenza di questa vitamina è una condizione difficile da raggiungere ma che, nei casi più gravi, può portare a problemi cardiaci, neurali e gastrointestinali. Tipica malattia legata alla carenza di tiamina è il beriberi, patologia che si manifesta principalmente nelle popolazioni del sud-est asiatico che si alimentano quasi esclusivamente di riso e pesce crudo; questa patologia ha gravi conseguenze, persino mortali, nei bambini, mentre negli adulti comporta problematiche a livello cardio-vascolare e neurale.

La Riboflavina (vitamina B2) è un componente fondamentale delle flavoproteine, molecole che entrano a far parte di molte reazioni metaboliche, come per la sintesi di glucosio, acidi grassi e amminoacidi. Nel latte è presente in buona quantità, è resistente ai trattamenti termici ma non alla radiazione luminosa, ed in particolare ai raggi gamma che riescono a distruggere fino al 75% di questa vitamina nel latte. La riboflavina risulta essere un nutriente essenziale per l'essere umano e una sua leggera carenza, con lievi sintomi come stanchezza e affaticamento, è abbastanza frequente, mentre la carenza patologica, molto poco consueta e con sintomi più gravi, è legata a fattori che comportano mal assorbimento della vitamina o ad abuso di alcol o droga.

La Niacina (vitamina B3) è una vitamina idrosolubile che entra a far parte della costituzione di due enzimi molto importanti, il nicotinammide dinucleotide (NAD) e la sua forma ridotta (NADH), che sono i principali accettori e donatori di elettroni nelle reazioni della catena respiratoria e della produzione di energia metabolica. La carenza di niacina si manifesta con una malattia molto nota, ovvero la pellagra, anche detta malattia delle tre D, in quanto nei suoi sintomi rientrano demenza, diarrea e dermatite. Questa patologia è diffusa soprattutto nei Paesi più poveri dove le persone sono malnutrite o hanno una dieta estremamente carente in niacina e triptofano. Il suo contenuto nel latte bovino è scarso, mentre è molto abbondante in alcuni formaggi stagionati e nei latti di capra e di pecora (Fox et al., 2009).

L'acido pantotenico (vitamina B5) è una vitamina che spesso si trova legata alle proteine, resiste bene a luce e calore ed è solubile in acqua. Rappresenta una parte della molecola acetyl-CoA (acetyl-coenzima A) che svolge molte funzioni diverse legate al metabolismo della cellula e alla sintesi di molte componenti bioattive; è presente in buone quantità nel latte bovino e soprattutto nei formaggi con un alto indice di proteolisi o in cui ci sono colture batteriche in grado di sintetizzarlo. La carenza comporta lievi sintomi reversibili come fatica, mal di testa e palpitazioni (Fox et al., 2009).

La piridossina (vitamina B6) è una vitamina essenziale idrosolubile sensibile a luce e calore, svolge un ruolo di co-enzima per oltre 100 enzimi che operano nel metabolismo degli

amminoacidi e per questo ha un'importante funzione anche a livello immunitario e nervoso. Anche questa vitamina per la maggior parte rimane nel siero e quindi il suo contenuto nei formaggi è limitato, a parte qualche eccezione per alcuni prodotti stagionati con lieviti o batteri in grado di sintetizzare questa vitamina. La forma glicosilata di questa vitamina sfavorisce il suo assorbimento e può portare ad un non raggiungimento dei suoi fabbisogni giornalieri, il che alla lunga può causare problemi di carattere nervoso, anche se è difficile entrare in una situazione di carenza cronica. L'eccesso risulta essere tossico per l'organismo (Fox et al., 2009).

La biotina (vitamina B7) è una vitamina essenziale per l'uomo e può essere sintetizzata da molti microrganismi della flora intestinale, la sua resistenza ai trattamenti tecnologici è elevata, tale che il suo contenuto nei prodotti finali rimane quasi invariato. Questa vitamina entra nei processi di carbolissilazione e decarbossilazione ed è necessaria per il funzionamento di alcuni enzimi; il suo contenuto nel latte e nei prodotti lattiero-caseari è molto limitato. La carenza di biotina può essere collegata al suo sequestro da parte dell'avidina, sostanza che si trova nell'albume delle uova, e che ne impedisce il corretto assorbimento; la carenza, molto rara, può dare diversi sintomi, tra cui dermatite, letargia e anoressia (Fox et al., 2009).

L'acido folico (vitamina B9) è una molecola molto sensibile ai fattori esterni quali temperatura, attività enzimatica e ossidazione; la sua funzione è quella di co-enzima nelle reazioni di sintesi delle basi azotate, della replicazione cellulare e del ripristino di molecole di DNA o RNA danneggiate. Nel latte è poco presente, mentre il suo contenuto aumenta in certi tipi di formaggi stagionati. Questa vitamina viene somministrata soprattutto alle donne incinta in quanto la sua carenza comporta problemi al neonato, quali ridotto peso alla nascita e parti prematuri; negli adulti una carenza prolungata può portare ad anemia e negli animali un eccesso di vitamina B9 può risultare neurotossico (Fox et al., 2009).

Infine, la cobalamina (vitamina B12) è una vitamina che viene prodotta esclusivamente dai microrganismi e per questo il suo fabbisogno in molti animali è soddisfatto già a livello endogeno, nell'uomo questi batteri sono localizzati nel colon che fisicamente è distante dall'ileo, dove avviene l'assorbimento di questa molecola, perciò la sintesi endogena non è un meccanismo efficace e il fabbisogno può essere soddisfatto solo tramite la dieta. Questa vitamina è presente solo negli alimenti di origine animale, nel latte bovino è presente in tracce, mentre è assente in quelli di origine vegetale; è abbastanza stabile alla luce mentre viene denaturata facilmente con il calore e nell'organismo rappresenta un co-fattore molto importante per la sintesi e il metabolismo degli amminoacidi. La carenza di vitamina B12 è la più frequente tra tutte le vitamine e può essere legata a diversi fattori come una ridotta produzione di fattore intrinseco da parte dell'organismo, gastriti, problemi intestinali o un ridotto apporto di questo composto in diete vegetariane o vegane. La carenza a lungo andare può comportare anemia, mielite funicolare e demenza (Fox et al., 2009).

metabolites	skim milk	1% milk	2% milk	3.25% milk
vitamin A	0.265 ± 0.004	0.65 ± 0.02	0.70 ± 0.01	0.55 ± 0.01
vitamin D ₃	0.015 ± 0.001	0.0147 ± 0.0002	0.019 ± 0.001	0.0435 ± 0.0002
vitamin OH D ₃	0.0004 ± 0.0001	0.0005 ± 0.0002	0.0006 ± 0.0001	0.0007 ± 0.0001
vitamin D ₂	0.0003 ± 0.0001	0.0003 ± 0.0001	0.0003 ± 0.0002	0.0003 ± 0.0001
vitamin E	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.9 ± 0.2
vitamin K	0.002 ± 0.001	0.002 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.0042 ± 0.0004
vitamin B ₁	1.53 ± 0.04	1.6 ± 0.1	1.6 ± 0.1	1.8 ± 0.1
vitamin B ₂	5.8 ± 0.1	6.0 ± 0.1	5.8 ± 0.1	6.3 ± 0.1
vitamin B ₃ -amide	10.3 ± 0.3	10.6 ± 0.2	10.4 ± 0.2	11.3 ± 0.2
vitamin B ₅	20.3 ± 0.2	20.3 ± 0.3	20 ± 1	20 ± 1
vitamin B ₆	2.0 ± 0.1	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.1
vitamin B ₇	0.090 ± 0.002	0.080 ± 0.003	0.097 ± 0.004	0.090 ± 0.003
vitamin B ₉	0.09 ± 0.01	0.087 ± 0.004	0.083 ± 0.001	0.09 ± 0.01
vitamin B ₁₂	0.0046 ± 0.0001	0.0037 ± 0.0001	0.0037 ± 0.0001	0.0037 ± 0.0001
vitamin C	8.2 ± 0.3	34.7 ± 0.2	39 ± 1	34.0 ± 0.3

Tabella 6. Contenuto di vitamine nei vari tipi di latte bovino (Foroutan et al., 2019).

Processi di caseificazione

Il latte rappresenta un ottimo alimento per la nostra dieta dal punto di vista nutrizionale, ma, allo stesso tempo, la sua shelf-life, senza i processi tecnologici di ultima generazione, è molto limitata nel tempo e la sua composizione chimica rappresenta un ottimo substrato di crescita per molti batteri, anche patogeni. Per questi motivi, già in Mesopotamia, circa 8000 anni fa, con l'allevamento del bestiame si è scoperta, presumibilmente in modo accidentale, la possibilità di ottenere dal latte un prodotto che si conservava meglio e in cui la presenza della flora microbica rappresentava un vantaggio e non un pericolo per la salute delle persone. Oggi questo prodotto lo chiamiamo formaggio e sappiamo quante diverse tipologie e tecnologie di produzione esistono per ottenere questo alimento, la sua diffusione è mondiale ed è un alimento cosmopolita che si ritrova nella maggior parte delle diete. Già testimonianze scritte greche e romane parlavano del formaggio come alimento da dare ai soldati in guerra o servito durante i banchetti reali, oltre che della sua tecnica di produzione, ma la scoperta di questo prodotto si pensa che sia avvenuta ancora prima, quando i pastori mediorientali, che

mungevano gli animali, conservavano il latte negli stomaci dei ruminanti macellati, utilizzati come sacca da trasporto, che quindi contenevano ancora il caglio che, grazie alla sua azione proteolitica, andava a formare il coagulo nella sacca separandolo dal siero. Successivamente sono stati scoperti i cagli di origine vegetale e si è iniziato ad aggiungere intenzionalmente questo composto al latte insieme ad altri prodotti come il sale. Inizialmente non c'era un controllo diretto sulla flora microbica, per questo si pensa che i formaggi acidi siano stati i primi ad essere ottenuti. Circa un terzo del latte prodotto a livello mondiale viene usato per la produzione di formaggio e, anche dal punto di vista economico, il 30% del fatturato derivante dai prodotti lattiero-caseari è legato a questo alimento (Farkye, 2004). I formaggi sono una classe di prodotti dinamici dal punto di vista chimico e biologico, in cui piccole variazioni microbiologiche, di ambiente, relative agli ingredienti o alle fasi produttive danno vita a formaggi completamente diversi tra loro (Fox et al., 2009); bisogna però considerare anche il fatto che, soprattutto a livello industriale, si cerca di standardizzare al massimo sia la materia prima, come contenuti di grasso e proteine del latte, che le variabili dei processi di produzione, come tempi, temperature, pH, carica microbica, quantità di sale o di altri ingredienti. Sempre a livello di standardizzazione il Ministero della Sanità definisce come formaggio “il prodotto che si ricava dal latte intero o parzialmente o totalmente scremato, oppure dalla crema, in seguito a coagulazione acida o “presamica”, anche facendo uso di fermenti e cloruro di sodio”. In questa definizione si va a differenziare il tipo di coagulazione che il latte subisce per ottenere il formaggio, ovvero tramite l'aggiunta di acidi che fanno abbassare il pH fino al punto isoelettrico delle caseine o se tramite l'azione di specifici enzimi proteolitici presenti nel caglio che vanno a rompere e a destabilizzare le micelle caseiniche. I formaggi possono essere identificati in categorie a seconda della durezza finale della loro pasta, per questo possiamo riconoscere formaggi a pasta molle, come il Gorgonzola, a pasta semidura, come il Pecorino, o a pasta dura, come il Grana; ognuna di queste categorie ha dei limiti di umidità massima che il formaggio può avere e un minimo per il contenuto di grasso (Farkye, 2004). Un'ulteriore differenziazione può essere fatta in base alla temperatura di cottura della cagliata, andando ad identificare così formaggi a pasta cruda, nei quali la cagliata non viene cotta, formaggi a pasta semicotta, la cui cagliata viene cotta a massimo 48°C, e formaggi a pasta cotta, la cui cagliata viene cotta oltre i 50°C. La diversa temperatura di cottura della cagliata comporta dei cambiamenti nel prodotto finale, infatti il calore, come la rottura del coagulo in frazioni più piccole e l'aggiunta di sale, comporta una maggior spurgo del siero, che alla fine determina un formaggio più duro con meno umidità al suo interno (Fox et al., 2009). Al di fuori di queste categorie troviamo formaggi con metodi di produzione particolari, come la mozzarella o altri formaggi a pasta filata in cui la cagliata oltre che cotta viene anche stirata meccanicamente, oppure i formaggi con aggiunta di particolari muffe o a crosta fiorita, in cui l'aggiunta di queste colture fungine è di fondamentale importanza per dare al formaggio aromi e consistenze ben precise. Generalmente i formaggi ottenuti mediante coagulazione presamica hanno un minor contenuto di umidità e quindi sono più duri, viceversa per quelli in cui viene sfruttata la coagulazione acida. Infine, la stagionatura rappresenta l'ultima fase fondamentale dove si raggiungono i livelli desiderati di aroma, umidità e consistenza del formaggio; la durata di questo periodo è molto variabile, da pochi giorni fino ad anni, e dipende essenzialmente dal risultato finale che il produttore vuole ottenere dal punto di vista organolettico, microbiologico e chimico (Fox et al., 2009). Anche dal punto di vista economico è importante tenere in considerazione tutte queste variabili, in modo tale da vendere il formaggio ad un prezzo congruo che riesca a dare a tutti gli attori della filiera un ritorno economico sufficiente per continuare la loro attività produttiva.

Per ottenere un formaggio di qualità dobbiamo partire da un latte di qualità, il che significa avere una materia prima con i titoli di grasso e di proteine ottimali per la nostra lavorazione, che sia sicura dal punto di vista igienico e microbiologico, ovvero con un basso livello di cellule somatiche e di carica microbica, e che non sia pericolosa per la salute del consumatore, quindi priva di residui di antibiotici, di metalli pesanti o di altre sostanze pericolose (Farkye, 2004). I pretrattamenti del latte, quindi, sono necessari quando la nostra materia prima di partenza non soddisfa i requisiti o quando vogliamo ottenere un'ulteriore garanzia sulla sicurezza del prodotto finale, soprattutto dal punto di vista microbiologico. In questi casi si possono attuare diverse operazioni tecnologiche: la prima è la bactofugazione, ovvero una centrifuga ad elevate velocità che ci permette di separare le cellule microbiche e le spore dalle componenti del latte in virtù della loro maggiore densità, anche se una piccola quota di proteine del latte viene persa durante questo trattamento. In alternativa si può aggiungere nel latte il lisozima, enzima proteolitico che è in grado di andare ad idrolizzare il peptidoglicano della parete dei batteri Gram positivi, causandone la morte; questo enzima è ritenuto un ingrediente del formaggio e quindi deve essere riportato in etichetta ed è utilizzato per la produzione di molti formaggi, tra cui il Grana Padano (Farkye, 2004). Infine, si può attuare anche un processo di microfiltrazione in cui il latte scorre attraverso delle membrane con pori di dimensione tra gli 0,01 e 10 micrometri che sono in grado di trattenere i batteri e lasciar fluire le componenti nutrizionali del latte. L'uso di membrane è anche previsto per i processi di ultrafiltrazione e di osmosi inversa che sono necessari nei casi in cui voglio andare a modificare il contenuto della componente nutrizionale del latte andando a trattenere una sua frazione durante il passaggio del latte attraverso queste membrane. Tuttavia, spesso per ottenere un latte standardizzato si vanno a modificare i contenuti di grasso e di proteine al suo interno per raggiungere il rapporto grasso/proteine ottimale per la nostra produzione; le metodologie più usate in queste situazioni sono la scrematura o l'aggiunta di crema, per rispettivamente ridurre o aumentare il contenuto lipidico, e l'aggiunta di latte in polvere, di proteine del latte o di caseinati in polvere per aumentare il contenuto proteico del prodotto (Farkye, 2004). Queste operazioni vengono fatte per mettere i produttori nelle condizioni di lavorare con un prodotto standard, che quindi facilita le operazioni di processo e allo stesso tempo che sia in grado di ottimizzare, anche dal punto di vista economico, le rese e la qualità di quello che stiamo producendo; per queste ragioni alcuni formaggi vengono prodotti a partire da semilavorati, come le cagliate congelate, e non direttamente dal latte intero, in modo tale da avere una riduzione dei costi e dei tempi riguardanti tutte le operazioni preliminari che, in questo caso, l'azienda non esegue.

In seguito ai trattamenti preliminari, il latte spesso subisce un trattamento termico, che viene attuato per poter raggiungere un determinato livello di sicurezza microbiologica, valutato come presenza di patogeni e carica microbica totale (Farkye, 2004). Nella maggior parte dei casi viene fatto un trattamento di pastorizzazione classica, ovvero un riscaldamento del latte a 72°C per 15 secondi, che è in grado di distruggere i patogeni ma non le spore; in alternativa può essere fatta una pastorizzazione bassa (LTLT, long time low temperature) a 63°C per 30 minuti o una pastorizzazione flash (HTST, high temperature short time) a 80°C per pochi secondi. A parità di effetto sterilizzante, quello che cambia in questi diversi trattamenti è la modifica sulle componenti nutrizionali del latte, infatti lunghi tempi di esercizio tendono a denaturare proteine, vitamine e minerali, che sono i nutrienti più sensibili al calore, per questo oggi si tendono a preferire trattamenti molto brevi anche se a temperature più alte. Oltre alla pastorizzazione possono essere effettuati sul latte crudo altri trattamenti termici, come la termizzazione, ovvero un riscaldamento molto blando del prodotto che viene fatto nel caso in

cui un latte di bassa qualità debba essere risanato dal punto di vista microbiologico, o come i trattamenti UHT (ultra high temperature), a temperature di oltre 100°C per pochi secondi che riescono a distruggere sia i patogeni che le spore conferendo al latte una shelf-life di mesi, a discapito però delle caratteristiche nutrizionali e organolettiche di quest'ultimo. Ovviamente il trattamento termico può essere una fase obbligatoria prevista per legge nel caso di alcune produzioni, tuttavia ci sono molti formaggi che vengono ottenuti direttamente da latte crudo e in cui il trattamento termico che subiscono è solo in fase di coagulazione e di cottura della cagliata, e tra questi troviamo formaggi molto diffusi come il Parmigiano Reggiano e il Grana Padano. In questi casi, come per la vendita di latte crudo direttamente dai distributori automatici, è molto importante la qualità del latte di partenza, e nello specifico il rispetto dei parametri di legge che prevedono per la carica microbica un massimo di 100000 unità formanti colonia per ml di latte e un massimo di 400000 cellule somatiche per ml di latte. A questo punto possono essere aggiunti eventuali ingredienti che vogliamo ritrovare nel formaggio, come per esempio dei coloranti, e gli starter, che possono essere molecole acidificanti che aiutano ad abbassare il pH o degli starter microbici contenenti batteri virtuosi la cui azione si sviluppa durante la stagionatura del formaggio e che hanno effetti favorevoli sulle caratteristiche organolettiche del prodotto finale (Farkye, 2004). In commercio esistono molti tipi di starter diversi, li possiamo trovare liquidi, in polvere o congelati, e ogni attività produttiva ha la sua specifica ricetta con dosi e tipi di starter per ottenere il miglior prodotto possibile, sia dal punto di vista qualitativo che economico. A questo punto vengono aggiunti degli agenti coagulanti, che, a seconda che il formaggio sia ottenuto da coagulazione acida o presamica, possono essere rispettivamente sostanze acidificanti o cagli. I cagli sono essenzialmente delle composizioni di enzimi proteolitici, specialmente chimosina e pepsina, che vanno a scindere le molecole di k-caseina tra l'amminoacido 105 e l'amminoacido 106, formando rispettivamente la para-k-caseina, molecola insolubile che finisce nella cagliata, e il caseinmacropeptide, molecola solubile che rimane nel siero; destabilizzando la k-caseina anche le micelle caseiniche diventano instabili e in presenza di calcio tendono ad aggregarsi, inglobando la frazione lipidica e parte del lattosio, e a precipitare (Farkye, 2004). Le micelle precipitate tendono ad unirsi tra di loro andando a formare la cagliata, mentre il liquido che rimane in caldaia è il cosiddetto siero che contiene principalmente sieroproteine, vitamine, minerali e la maggior parte del lattosio; inoltre, i cagli che vengono utilizzati possono essere di origine animale, vegetale o microbica e possono essere liquidi o in polvere. La stessa reazione avviene anche per la coagulazione acida, in cui le micelle di caseina sono destabilizzate a causa dell'abbassamento del pH e del raggiungimento del punto isoelettrico della k-caseina. Per vedere se la coagulazione è avvenuta correttamente si analizzano i tracciati lattodinamografici del prodotto, calcolando il tempo e la velocità di presa e la forza del coagulo.

Dopo la prima coagulazione la cagliata viene rotta e successivamente cotta, l'intensità e la durata di queste operazioni è direttamente legata alla perdita di siero da parte della cagliata e quindi alla durezza del formaggio, infatti più una cagliata viene rotta e cotta maggiore sarà il siero spurgato e quindi minore l'umidità residua nel formaggio. In questo momento viene aggiunto anche il sale che oltre ad esaltare l'aroma e il sapore del formaggio, serve per rallentare l'attività degli starter, difatti oltre una certa quantità di sale la crescita della stragrande maggioranza dei batteri è inibita (Farkye, 2004). Il sale può essere aggiunto direttamente nella cagliata oppure, dopo la formatura, i formaggi possono essere messi in salamoia per diverse settimane in modo tale da favorire l'ingresso di questo ingrediente dalla crosta fino al centro della forma.

Dopo aver estratto la cagliata dalla caldaia e averla messa in forme o stampi, inizia la fase di stagionatura che può durare da pochi giorni fino ad anni, a seconda della tipologia di formaggio; in questa fase avvengono molte reazioni biochimiche complesse, tra cui proteolisi, lipolisi e fermentazioni, che contribuiranno ad ottenere un prodotto finale con le caratteristiche organolettiche desiderate (Farkye, 2004). Nello specifico, durante la stagionatura, abbiamo una riduzione del contenuto idrico della forma con perdite dal 25% al 60% dell'umidità, a seconda della durata della stagionatura, data principalmente dallo spurgo del siero residuo, e la formazione della crosta superficiale. Per quanto riguarda la lipolisi, nel formaggio abbiamo la scissione dei trigliceridi da parte delle lipasi batteriche in glicerolo e acidi grassi liberi; questi acidi grassi a loro volta possono essere scissi in acidi grassi a catena più corta che sono i responsabili delle caratteristiche aromatiche del formaggio finito. Il lattosio con la stagionatura scompare completamente nel formaggio in quanto viene usato come substrato dai batteri lattici che producono acido lattico che a sua volta può essere trasformato in composti aromatici o in sali di lattato. Se nello starter sono presenti dei batteri propionici, questi sono in grado, a partire dall'acido lattico, di produrre acido acetico, propionico e CO₂, gas che causa le tipiche occhiature nel formaggio, la cui presenza può essere un difetto o un pregio a seconda del tipo di prodotto che vogliamo ottenere. Riguardo alle proteine, le proteasi batteriche vanno a scindere le caseine degradandole in peptidi di diverse dimensioni e in amminoacidi liberi, che contribuiscono all'aroma e al sapore del formaggio. Per valutare l'entità della proteolisi in un formaggio si valuta il rapporto tra azoto solubile e azoto totale, più è elevato questo rapporto, maggiore sarà l'indice di proteolisi del formaggio e quindi la morbidezza della sua pasta. I formaggi con i più alti indici di proteolisi sono quelli molli, tipo stracchino e gorgonzola, in quanto la proteolisi va a rompere la rete proteica che da consistenza al formaggio; anche le muffe hanno attività proteolitica e la loro aggiunta nel formaggio comporta, oltre che ad una pasta più morbida, il rilascio di specifici aromi. Dagli amminoacidi liberi si possono formare anche aldeidi, che danno un aroma molto caratteristico al formaggio, e ammine biogene, come cadaverina, putrescina e istamina, ovvero delle sostanze bioattive che spesso sono correlate a odori e sapori sgradevoli, non desiderati nel prodotto finale (Farkye, 2004). La quantità di ammine biogene viene sempre controllata negli alimenti in quanto queste sostanze sono dei marker della qualità della materia prima, dei processi di lavorazione e dei marker di sicurezza, infatti oltre una certa soglia le ammine hanno un potere tossico che può andare ad impattare sulla salute del consumatore. Durante la stagionatura, per i formaggi salati tramite salamoia, abbiamo anche una penetrazione del sale verso gli strati più interni della forma, che permette di ottenere un prodotto dal gusto omogeneo in ogni sua parte. Tutte queste reazioni avvengono in base anche ai fattori esterni, per questo per ottenere un prodotto finale di qualità è importante tenere controllati alcuni parametri, quali umidità, temperatura e ventilazione dell'ambiente di stagionatura e tenere un rigoroso controllo sanitario lungo tutta la fase produttiva. I principali difetti del formaggio sono difetti di crosta, difetti di struttura della pasta e difetti legati ad odore, sapore e colore; questi difetti possono essere causati da una materia prima non idonea, ovvero se abbiamo un latte di partenza di scarsa qualità con una carica microbica eccessiva o con scarsa attitudine alla coagulazione, o da errori tecnologici durante la fase produttiva, come starter o sieri di bassa qualità, stagionatura in ambienti non idonei o tempi e temperature di processo non corretti.

1	Milk receipt (testing for chemical and microbial quality—fat, pH, antibiotics, somatic cell count, etc.)
2	Pretreatment of milk—bactofugation, vacuum aeration, H ₂ O ₂ /lysozyme treatment, membrane concentration/fractionation
3	Standardization
4	Heat treatment/pasteurization (raw milk may be used)
5	Add calcium chloride (optional)
6	Add colour (optional)
7	Acidification—addition of starter or direct acidification to desired pH
8	Add rennet/milk coagulant
9	Cut curd
10	Cooking, draining, curd manipulation
11	Salting
12	Hooping
13	Pressing

Figura 4. Fasi della trasformazione del latte in formaggio (Farkye, 2004).

Razze autoctone della regione Emilia-Romagna

L'Italia è uno dei Paesi europei più ricchi di biodiversità zootecnica, infatti, grazie all'incredibile varietà e diversità di ambienti e zone climatiche che caratterizzano il nostro Paese, è possibile allevare molte specie e razze diverse e valorizzarle al meglio in base al contesto microclimatico in cui si trovano. A partire dal dopoguerra, però, si sono visti nascere i primi allevamenti intensivi monorazza e la loro diffusione ha iniziato una crescita che ancora oggi persiste; infatti, negli ultimi settant'anni si è riscontrata una progressiva diminuzione dell'allevamento e della popolazione delle razze locali o a plurima attitudine, andando a concentrare sempre di più il numero di animali in specifiche zone. Anche la selezione genetica si è andata a concentrare principalmente sulla produzione, andando quindi a favorire le razze più produttive, come Frisona e Bruna, e tralasciando gran parte del patrimonio genetico e della biodiversità rappresentati dalle razze locali meno produttive (Bigi et al., 2020). Oggi tutte le razze presenti sul territorio italiano sono state censite e, per alcune di queste, sono in atto dei programmi di conservazione della razza, che rendono possibile la tutela del patrimonio genetico apportato da questi animali, in modo da scongiurare la loro estinzione (Bigi et al., 2020). Le razze locali emiliano-romagnole analizzate in questo studio in base alle caratteristiche del loro latte sono: la Garfagnina, la Modenese, la Pontremolese, la Reggiana e l'Ottoneuse.

Razza Garfagnina

La razza bovina Garfagnina è una razza a triplice attitudine che in passato veniva utilizzata soprattutto per i lavori in campo e come vacca da latte per la produzione di formaggio; oggi, con la meccanizzazione dei lavori agricoli, non viene più usata come animale da traino e il latte viene usato solo per lo svezzamento dei vitelli, diventando così una razza principalmente da carne. La sua zona d'origine, la Garfagnana, in provincia di Lucca, conferisce il nome a

questa razza, anche se la sua diffusione, soprattutto in passato, si estendeva all'appennino delle province di Modena e Reggio Emilia (Bonadonna, 1959). Nel dopoguerra la diminuzione della numerosità dei capi di questa razza e delle aziende è stata netta; oggi la Garfagnina conta un patrimonio di circa 200 capi, suddivisi in 13 aziende principalmente in provincia di Lucca. La Garfagnina, inoltre, è stata inserita nel Registro Anagrafico delle popolazioni bovine autoctone a limitata diffusione e sono previsti degli incentivi per gli allevatori che continuano ad allevare questa razza, oltre che la possibilità di vendere i propri prodotti sul mercato come denominazioni di origine controllata o presidi "slow-food". I bovini di questa razza si presentano come animali di taglia medio-piccola con un mantello variegato tra il grigio chiaro e il grigio scuro con musello, parte superiore delle corna e unghielli neri, hanno un'altezza al garrese di 130 centimetri e un peso di 580-650 kg per i tori e di 400-450 kg per le vacche (Bonadonna, 1959). Il suo indirizzo produttivo odierno è quello della carne, infatti molti allevatori allevano questi bovini allo stato semibrado, lasciandoli liberi al pascolo durante l'estate in alpeggio e ristallandoli in locali chiusi d'inverno, macellando i vitelli intorno ai 12-14 mesi per vendere poi la carne tramite marchi locali certificati che aumentano il valore di quest'ultima; in passato questa razza veniva allevata anche per la sua produzione di latte che si aggirava intorno ai 2100 kg di latte per lattazione con buoni titoli di grasso (intorno al 4,5%).



Figura 5. Bovina di razza Garfagnina (Bonadonna, 1959).

Razza Pontremolese

I soggetti di questa razza sono animali a triplice attitudine (lavoro, latte e carne), caratterizzati da un mantello biondo chiaro tendente al rosso per le vacche e biondo scuro per i tori, da corna grandi bianche con punta nera e da una coda sottile con fiocco di crini neri. La sua origine sembra derivare dalla razza Reggiana, tramite incroci con altre razze locali, e si sviluppa principalmente nelle zone collinari della provincia di Reggio Emilia. La sua diffusione poi si va ad estendere anche nelle valli dei fiumi Magra e Vara, rispettivamente nelle province di La Spezia e di Massa Carrara, e in alcuni allevamenti del piacentino. La pontremolese agli inizi del '900 era molto apprezzata come animale da lavoro, infatti le vacche venivano utilizzate per i lavori in campo, mentre i tori per il trasporto del marmo estratto dalle

cave della zona; meno apprezzata come vacca da carne o da latte viste le scarse rese di macellazione, la rusticità e la produzione di 10-15 quintali di latte all'anno (Giulioti ed al., 2005). In generale possiamo affermare che gli animali appartenenti a questa razza sono di media grandezza, con un'altezza al garrese di circa 120 centimetri e un peso in media pari a 400 kg per le vacche e di quasi 500 kg per i tori adulti. L'età alla macellazione è di 4-5 mesi per i vitelli giovani sotto i 200 kg, 15 mesi se vogliamo portarli ad un peso vivo di 250 kg e due anni se li macelliamo oltre i 300 kg, età e peso ai quali sia tori che vacche iniziano ad essere sessualmente attivi (Giulioti ed al., 2005). A partire dal dopoguerra la numerosità di questa razza si è ridotta molto, infatti l'inizio dell'utilizzo delle prime macchine agricole nei campi e la diffusione di razze da latte più produttive, quali la grigio alpina e la bruna, ha comportato un progressivo abbandono di questa razza, conosciuta principalmente per la sua resistenza allo sforzo fisico e per la sua adattabilità agli ambienti montani. Il latte della Pontremolese dal punto di vista chimico-fisico e nutrizionale è abbastanza simile come composizione a quello di Frisona e di Reggiana; nello specifico presenta un 3,42% di proteina, di cui il 78% composto da caseine, e un 3,5% di grasso (Martini et al., 2020). Peculiarità del latte di Pontremolese, è un elevato indice di desaturazione, indice che valuta la capacità dell'organismo di trasformare gli acidi grassi saturi in acidi grassi insaturi, che hanno diversi effetti benefici sulla salute del consumatore; dall'altro lato, però, questa razza produce in media 16 litri di latte al giorno, quantità nettamente inferiore alle medie produttive di Frisona e di Bruna. Nel 1985 questa razza è stata inserita nel Registro Anagrafico delle popolazioni bovine autoctone a limitata diffusione e sono stati pianificati degli interventi di salvaguardia per la conservazione della razza e del suo patrimonio genetico. La FAO (food and agriculture organization) classifica la Pontremolese come una razza a rischio di estinzione critica, infatti dagli oltre 15000 capi nel 1940 si è passati, con l'ultimo censimento nel 2005, ad un totale di 26 capi, numerosità ben al di sotto della soglia critica della FAO corrispondente a 100 femmine riproduttive e almeno 5 maschi riproduttori. Per evitare l'estinzione di questa razza locale, spesso viene raccolto e stoccato tramite congelamento il seme degli ultimi maschi presenti, in modo tale da avere una riserva di fiale di seme disponibili per fecondare artificialmente le femmine; questa soluzione è molto utile sia per poter trasportare il seme in altri allevamenti, anche distanti, senza dover movimentare i tori, sia per tener sotto controllo i livelli di consanguineità potendo scegliere il seme anche dal punto di vista genetico (Giulioti ed al., 2005). La sopravvivenza di questa razza è da preservare, oltre che per il suo patrimonio genetico, storico e culturale, anche per la sua capacità di adattarsi a diversi ambienti e zone climatiche, caratteristica che le razze più produttive non hanno e che potrebbe essere fondamentale in ottica di cambiamento climatico (Martini et al., 2020).



Figura 6. Bovine adulte di razza Pontremolese (Giuliotti ed al., 2005).

Razza Reggiana

La Reggiana è una razza che trova la sua origine tra le provincie di Parma e Reggio Emilia intorno ai primi anni dell'800 in seguito a degli incroci tra le razze autoctone della pianura padana e altri bovini del nord Europa portati dai longobardi. Trova subito impiego come razza a duplice attitudine, e il suo latte in particolare viene impiegato per la produzione del Parmigiano Reggiano; grazie a questa caratteristica la vacca Reggiana inizia a diffondersi molto, infatti negli anni '40 si contano oltre 40000 capi appartenenti a questa specie. Successivamente, però, inizia a farsi strada la razza Frisone, caratterizzata da animali molto più produttivi e performanti, causando una netta diminuzione dei bovini di razza Reggiana, che nel 2000 raggiungono la soglia critica di 850 capi. Questa razza è caratterizzata da bovini con mantello di colore biondo scuro tendente al rosso, con musello depigmentato, unghioni rossi e corna di media dimensione; l'altezza al garrese è in media di 145 centimetri e il peso vivo è intorno ai 650 kg per le vacche e ai 900 kg per i maschi adulti. Oggi la Reggiana la ritroviamo principalmente in allevamenti di vacche da latte in Emilia-Romagna, molto spesso in aziende miste che allevano anche vacche Frisone; questa situazione può essere dettata dal fatto che il latte di vacca Reggiana contiene più k-caseina che determina una miglior attitudine alla caseificazione e una maggiore resa in formaggio (Gandini et al., 2007). Ovviamente la drastica riduzione dei capi di questa razza è dovuta alla minor produzione di latte rispetto alla Frisone, che si attesta sugli oltre 10000 kg di latte per lattazione, rispetto ai 5500 kg della Reggiana; anche gli indici di grasso e di proteina sono molto simili tra le due razze, mentre i tempi di mungitura sono molto più lunghi per la razza locale rispetto a quella cosmopolita, caratteristica dovuta a un minor flusso di latte e una mammella non sviluppata come quella Frisone. Oggi i capi di Reggiana stanno riprendendo a crescere in numero grazie, da una parte, agli incentivi che l'unione europea riserva agli allevatori che allevano questa razza, inserita nel 1985 nel Registro Anagrafico delle popolazioni bovine autoctone a limitata diffusione, e dall'altra alla possibilità di vendita di un Parmigiano Reggiano con certificazione speciale

ottenuto esclusivamente da latte di vacche Reggiane. A parte l'aspetto produttivo, l'allevamento di vacche Reggiane diventa competitivo quando si guardano i parametri relativi alla fertilità, alla longevità e all'adattamento di questa razza a diversi ambienti (Gandini et al., 2007). Per quanto riguarda la fertilità è stato osservato come la durata del periodo di ritorno in calore dopo il parto e il numero di giorni tra il parto e il successivo concepimento fossero minori nella Reggiana rispetto alla Frisona, comportando un diverso indice di costo per l'allevatore in termini riproduttivi (Gandini et al., 2007). Anche la percentuale di successo alla prima fecondazione e il numero di calori rilevati sono risultati maggiori nella Reggiana. Riguardo la longevità, la razza Reggiana è risultata avere in media una vita produttiva e una vita all'interno della mandria maggiori rispetto a quelle della Frisona, risultando avere una longevità maggiore e un tasso di rimpiazzo degli animali minore (Gandini et al., 2007). La maggiore longevità è correlata anche ad una minor incidenza di determinate patologie, soprattutto quelle podali vista la rusticità della razza; tenendo conto di tutti questi fattori è possibile constatare come un allevamento di vacche reggiane al giorno d'oggi sia fattibile, anche da un punto di vista economico, considerando i migliori parametri riproduttivi e morfologici, gli incentivi stabiliti dall'Unione Europea e la possibilità di vendere prodotti di nicchia sul mercato.



Figura 7. Vacca di razza Reggiana (Gandini et al., 2007).

Razza Ottonese

L'Ottonese è una razza bovina a triplice attitudine, le cui origini sono incerte, si pensa che da una parte possa derivare dalla Piemontese e che per questo si sia inizialmente diffusa in Piemonte e Liguria, dall'altra alcuni sostengono che la sua origine sia estera e che sia stata portata in Italia con le invasioni dei longobardi. Nel secolo scorso era una razza molto diffusa nelle province di Alessandria, Pavia, dove prende il nome di Varzese, Genova e Piacenza, dove prende il nome di Ottonese, ed era apprezzata per la sua robustezza, per la resistenza alle diverse condizioni climatiche e orografiche e per la possibilità di allevarla allo stato semi-brado (Bonadonna, 1959); inoltre, sembra che a partire da metà del '900 sia stata frequentemente incrociata con bovini di razza Reggiana. In passato i maschi adulti venivano utilizzati soprattutto per il lavoro nei campi, mentre le vacche venivano munte e, a fine

carriera, macellate; quest'ultime producevano un latte di buona qualità con titoli di grasso fino al 4% ma in scarse quantità che si attestavano intorno ai 1000 kg di latte per lattazione. I bovini di questa razza presentano un mantello biondo, con parti più scure su testa, collo e spalle e parti più chiare nella regione addominale e lungo gli arti; il musello e le labbra hanno un colore più roseo mentre le corna sono di colore ambrato con punta nera. I maschi adulti si attestano sui 150 centimetri di altezza al garrese e 600 kg di peso vivo, mentre le femmine adulte hanno in media un'altezza al garrese di 130 centimetri e il loro peso vivo varia tra i 400 e i 500 kg, risultando quindi come dei bovini di taglia medio-piccola. In provincia di Pavia i bovini tendono ad avere un colore del mantello più rosso e anche le dimensioni degli animali sono leggermente maggiori (Bonadonna, 1959). Durante gli anni '60 questa razza contava oltre 40000 soggetti, successivamente, con la diffusione delle razze più produttive, questo numero si è ridotto a poco meno di 700 soggetti secondo i dati AIA (associazione italiana allevatori) nel 2018. Anche la razza Ottonese rientra nel Registro Anagrafico delle popolazioni bovine autoctone a limitata diffusione e sono previsti incentivi ed aiuti per le aziende che allevano questi bovini; attualmente l'allevamento di razza Ottonese in Emilia-Romagna è presente solo nella provincia di Piacenza.



Figura 8. Esempolari di razza Varzese-Ottonese (Bonadonna, 1959)

Razza Modenese

Questa razza sembra derivare dall'incrocio di diverse razze a mantello rosso presenti nella zona di Carpi, come la Reggiana, con bovini di razza podolica della Romagna, selezionata per la sua produzione di latte e per il suo mantello bianco con sfumature grigie. Nella prima metà dell'900 questa razza conosce un'ampia diffusione e la sua triplice attitudine permette a questi animali di essere adoperati per scopi diversi a seconda delle esigenze degli allevatori; infatti, l'allevamento della Modenese in quegli anni si va ad estendere anche alle province di Bologna, Mantova, Reggio Emilia e Ferrara, in cui la bovina prende anche denominazioni diverse, come Bianca Val Padana. Attualmente i bovini di questa razza sono descritti come animali con mantello bianco con zone grigie intorno a collo e cosce, i vitelli alla nascita presentano ancora un colore tendente al rosso; in generale possono essere considerati dei bovini di taglia media, in quanto presentano un'altezza al garrese di circa 150 centimetri e un peso vivo di 700 kg per le femmine adulte e 900 kg per i tori (Tortorelli, 1983). La popolazione di questa razza nel 1940 contava oltre 120000 individui ed era utilizzata principalmente per il lavoro nei campi e per la produzione di latte (Tortorelli, 1983), oggi il numero di bovini di questa razza si è ridotto a poco più di 1300 capi sparsi principalmente in allevamenti a prevalenza di vacche frisoni. Oltre ad essere stata inserita nel 1985 nel Registro Anagrafico delle popolazioni bovine autoctone a limitata diffusione, sono in vigore numerosi progetti per la tutela e la salvaguardia di questa razza, come la produzione di Parmigiano Reggiano con solo latte di Modenese e un presidio "slow-food" per i prodotti ottenuti con solo carne di Modenese. A partire dagli anni '80 si sono iniziati ad utilizzare anche gli strumenti genetici per la salvaguardia del patrimonio genetico e della biodiversità apportati da questa razza, come la crioconservazione del seme e il controllo della consanguineità per gli accoppiamenti. Oggi la Modenese viene adoperata come razza a duplice attitudine e specialmente per la produzione di latte, infatti le vacche di Modenese riescono a produrre tra i 20 e 35 kg di latte al giorno con buoni titoli di grasso (3,2%) e di proteina (3,4%) per una produzione totale che si avvicina ai 5100 kg di latte per lattazione. Inoltre, il latte di Modenese ha un elevato contenuto di k-caseina e un rapporto grasso/proteine quasi pari a 1, caratteristiche che lo rendono molto adatto al processo di caseificazione, in quanto il latte è più facile da lavorare (Tortorelli, 1983). Per quanto riguarda la resa di macellazione, i bovini di razza Modenese possono raggiungere rese fino al 58-60 % e le carni risultano essere ben mazzate di grasso. Dal punto di vista riproduttivo questa razza presenta numerosi vantaggi rispetto alla Frisona, infatti la Modenese, grazie alla sua rusticità e alla capacità di adattarsi ai diversi ambienti, presenta un intervallo parto-concepimento ridotto e anche la sua permanenza in stalla risulta maggiore a quella delle razze più diffuse; queste caratteristiche rappresentano un incentivo per gli allevatori in quanto risultano in minor costi sanitari e di riproduzione. Come per le altre razze locali, la Modenese può trovare impiego in agriturismo e fattorie didattiche come animale da esposizione o da lavoro, legato ad attività ludiche e ricreative.



Figura 9. Bovina di razza Modenese (Tortorelli, 1983)

Scopo

Questa tesi ha lo scopo di evidenziare le differenze e le similarità relative alla produzione e alla composizione del latte di alcune razze a diffusione limitata dell'Emilia-Romagna: la Reggiana, la Pontremolese, la Garfagnina, l'Ottonelese e la Modenese. Nello specifico, in questa ricerca, si è andati ad analizzare la frazione azotata e la frazione minerale, soprattutto quella associata alle caseine, del latte di queste razze per poter sostenere un confronto con la produzione e la composizione del latte di razze più diffuse, quali Frisona e Bruna. Inoltre, la tesi si pone come obiettivo l'analisi e il confronto del latte di razze diverse con il fine di valorizzare le razze locali e dimostrare che anche al giorno d'oggi per gli allevatori può essere conveniente anche dal punto di vista economico allevare questi animali contribuendo alla tutela della razza e del suo patrimonio genetico.

Materiali e metodi

Lo studio è stato condotto su campioni di latte di massa raccolti in un periodo di 3 anni provenienti dalle 5 razze locali della regione Emilia-Romagna; inoltre sono stati raccolti anche 25 campioni di latte di razza Frisona per poter avere un confronto quali-quantitativo con il latte della razza più diffusa in regione. Nello specifico, sono stati raccolti 184 campioni di latte in un periodo che va dal mese di marzo 2018 al mese di giugno 2021 e i campionamenti sono stati ottenuti per tre giorni consecutivi in quattro periodi diversi per ogni anno, in modo tale da minimizzare l'effetto stagionale e ottenere 12 campioni per razza per anno confrontabili tra di loro. I campioni di latte sono stati analizzati dal punto di vista chimico per ottenere i quantitativi di proteina, caseina, grassi, lattosio e residuo secco, poi sono state eseguite altre analisi per ottenere i valori di pH, di acidità titolabile, di sostanze azotate e minerali, tra cui soprattutto i valori di ceneri, calcio, magnesio e fosforo. I dati ricavati in questo modo sono stati poi analizzati tramite varianza univariata (ANOVA), ovvero un metodo che osserva gli effetti di uno o più fattori di controllo su un'unica variabile; in questo studio l'effetto della razza viene considerato come un fattore fisso di controllo caratterizzato da sei livelli, uno per ogni razza considerata nell'analisi.

Metodi Analitici

Determinazione della frazione azotata

Il metodo Kjeldahl è stato scelto e utilizzato per l'analisi e la determinazione della frazione azotata; questo metodo prevede il trattamento della sostanza organica, in questo caso il latte, con acido solforico (H_2SO_4) concentrato al 96-98% che trasforma l'azoto del latte in azoto inorganico, successivamente viene aggiunto dell'idrossido di sodio (NaOH) che va a tamponare l'azoto inorganico, prodotto durante la reazione, formando ammoniaca. Finita la reazione, tramite titolazione, si calcola la quantità di ammoniaca prodotta, oppure, avendo nota la quantità di idrossido di sodio utilizzata, si può andare a misurare la quantità di acido solforico che rimane a fine reazione, ottenendo, per sottrazione dal totale, la quantità di acido che ha reagito.

Nello specifico questo metodo prevede come prima operazione la preparazione del campione, la cui metodica può variare leggermente a seconda delle diverse frazioni azotate da analizzare. Successivamente si procede alla mineralizzazione e alla digestione del campione in cui la frazione azotata della sostanza organica viene convertita in azoto inorganico ammoniacale grazie all'aggiunta dell'acido solforico; questa operazione viene fatta a temperature di circa $430^{\circ}C$ per tempi lunghi e spesso vengono aggiunti solfato di rame, che è in grado di catalizzare la reazione, e solfato di potassio, che aumenta il punto di ebollizione dell'acido solforico. A questo punto si può procedere con la fase di distillazione in cui viene aggiunto l'idrossido di sodio al 40% che va a liberare azoto sotto forma di ammoniaca (NH_3) tramite la reazione $(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + 2 NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2 NH_3 + 2 H_2O$. A questo punto possiamo andare a titolare l'ammoniaca che si è prodotta durante questa reazione oppure titolare, con ulteriore idrossido di sodio, l'acido solforico in eccesso tramite la reazione $H_2SO_4 + NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$. Quindi, tramite l'ammoniaca o tramite l'acido solforico in eccesso, siamo in grado di ottenere un valore del tenore di azoto presente nel campione; questo valore viene poi moltiplicato per 0,00638, che rappresenta un fattore corrispondente

al 15,67% di azoto nelle proteine, che, in media, rappresenta il tenore di azoto proteico per le proteine del latte; risolvendo questa semplice moltiplicazione riusciamo ad ottenere il valore del contenuto proteico del nostro campione. Di seguito vengono riportati i procedimenti analitici usati in questo studio per la determinazione dell'azoto totale, dell'azoto solubile, dell'azoto non proteico, dei proteoso-peptoni e della frazione minerale.

Determinazione dell'azoto totale (proteina grezza):

- dal nostro campione vengono prelevati 5 grammi di latte che vengono inseriti in una provetta per digestione Kjeldahl.
- a questi 5 grammi di sostanza organica vengono aggiunti 16 millilitri di acido solforico fumante, 0,8 grammi di solfato di rame, che catalizza la reazione, 7 grammi di solfato di potassio, per aumentare il punto di ebollizione dell'acido solforico, e 3-4 millilitri di perossido di idrogeno, che è un agente antischiuma. A questo punto la provetta viene messa in un fornello e scaldata fino a 430°C; a questa temperatura avviene la digestione della sostanza organica da parte dell'acido solforico, reazione che termina quando la soluzione da bruna diventa limpida e si colora di azzurro grazie al solfato di rame;
- in un secondo momento, la soluzione viene raffreddata e si aggiungono 50 millilitri di acqua distillata. Nel frattempo, viene preparata una beuta da 300 millilitri contenente 25 millilitri di acido solforico, 75 millilitri di acqua distillata e alcune gocce di indicatore Merck 5. A questo punto si può procedere con la distillazione che inizia aggiungendo 100 millilitri di idrossido di sodio alla provetta e termina quando nella beuta di distillazione ci sono almeno 250 millilitri di prodotto distillato;
- viene poi titolato l'acido solforico in eccesso che non è stato neutralizzato nella reazione aggiungendo altro idrossido di sodio fino al viraggio di colore dal violetto al verde. A questo punto si può ottenere il valore dell'azoto totale per 100 grammi di prodotto tramite la formula

$$N_{totale} = (25 - (ml \text{ di } NaOH)) * 1,4 * 5 * \frac{20}{\text{peso latte}}$$

- il valore ottenuto poi viene moltiplicato per 0,00638 per trovare il valore totale della frazione proteica di 100 grammi di campione.

Determinazione dell'azoto solubile del siero:

- si parte dall'aggiunta di 40 grammi di siero e 40 millilitri d'acqua distillata in un matraccio da laboratorio che viene scaldato fino a 35°C;
- raggiunta la temperatura vengono aggiunti 4 millilitri di acido acetico al 10%, si agita il composto e poi si lascia riposare. L'acido acetico fa abbassare il pH fino ad un valore di 4,6, che rappresenta il punto isoelettrico delle caseine, che in queste condizioni iniziano a precipitare.

- Vengono poi aggiunti 4 millilitri di acetato di sodio alla soluzione, che viene lasciata riposare e raffreddare per 10 minuti a temperatura ambiente, per poi essere filtrata su carta Whatman n°40. L'acetato di sodio ha un potere tamponante. Successivamente vengono pipettati 20 millilitri di soluzione filtrata in una provetta Kjeldahl e si inizia con lo stesso procedimento realizzato per ottenere la proteina grezza.
- Dopo la digestione con acido solforico, si aggiungono 50 millilitri di acqua distillata nella provetta e si prepara una beuta con 80 millilitri di acqua distillata, 20 millilitri di acido solforico e 100 millilitri di idrossido di sodio al 40% e si procede con la distillazione. In un secondo momento si effettua la titolazione andando a tamponare, con ulteriore idrossido di sodio, l'acido solforico rimasto.
- Il valore dell'azoto solubile per 100 grammi di prodotto si ottiene dalla formula:

$$N_{solubile} = (20 - ml NaOH) * 1,4 * 5 * 0,976 * \frac{100}{peso siero}$$

- Anche in questo caso il valore della formula viene moltiplicato per 0,00638 per ottenere il valore delle proteine solubili;
- si può anche andare a calcolare l'azoto caseinico derivante dalla differenza tra l'azoto totale e l'azoto solubile, e, moltiplicandolo per 0,00638, otteniamo il valore della frazione caseinica delle proteine. Infine, possiamo calcolare anche il valore dell'indice di caseina tramite la formula:

$$\text{Indice di caseina} = N_{caseina} * \frac{100}{N_{totale}}$$

Determinazione dell'azoto non proteico del latte:

- vengono aggiunti 20 grammi di latte in un matraccio insieme ad una quota di acido tricloroacetico al 12%. Il composto poi viene fatto riposare per un'ora circa e successivamente viene filtrato su carta Whatman 40.
- Terminato questo primo processo, si pipettano 40 millilitri di filtrato in una provetta Kjeldahl e si procede alla digestione con lo stesso procedimento effettuato per la determinazione dell'azoto totale e dell'azoto solubile.
- Anche in questo caso il contenuto della provetta viene prima distillato in una beuta con 90 millilitri di acqua distillata, 10 millilitri di acido solforico e 100 millilitri di idrossido di sodio e, successivamente, titolato con un'ulteriore aggiunta di idrossido di sodio.
- Il valore dell'azoto non proteico si può ottenere dalla formula:

$$\text{NPN} = (10 - \text{ml NaOH}) * 1,4 * 2,5 * 0,985 * \frac{100}{\text{peso latte}}$$

- Conoscendo il valore dell'azoto non proteico e sottraendolo al valore dell'azoto solubile, ovvero quello legato alle caseine, possiamo ottenere il valore dell'azoto derivante dalle sieroproteine, e, moltiplicando questo valore per 0,00638, ricavare il valore delle sieroproteine per 100 grammi di campione.

Determinazione dei proteoso-peptoni per riscaldamento del latte:

- vengono prelevati 20 grammi di latte che vengono posti in un palloncino da laboratorio da 100 millilitri; in seguito, il palloncino viene riscaldato in un bagno d'acqua termostatico a 95°C per 30 minuti.
- Il campione viene raffreddato fino a 35°C, per poi aggiungere acido acetico al 10% e lasciando riposare il tutto per 10 minuti.
- Si aggiungono 2 millilitri di acetato di sodio e si porta il campione a temperatura ambiente per poi filtrare il contenuto del palloncino su carta Whatman 40.
- Si prelevano 40 millilitri del filtrato ottenuto nello step precedente e si procede con la classica digestione della frazione proteica con acido solforico in provetta Kjeldahl. A seguire si eseguono i medesimi processi di distillazione e di titolazione con idrossido di sodio.
- Con la seguente formula riusciamo a calcolarci il valore dell'azoto non proteico (NPN) e dell'azoto derivante dai proteoso-peptoni (NPP) per 100 grammi di latte:

$$\text{NPP} + \text{NPN} = (10 - \text{ml NaOH}) * 1,4 * 2,5 * 0,987 * \frac{100}{\text{peso latte}}$$

- Conoscendo il valore dell'azoto non proteico, ottenuto dalla formula precedente, e, tramite una semplice sottrazione dal valore ottenuto con questa formula, riusciamo ad ottenere il valore dell'azoto derivante esclusivamente dai proteoso-peptoni, che moltiplicato per il fattore 0,00638 ci conferisce il valore della frazione proteica dei proteoso-peptoni per 100 grammi di latte.

Determinazione del contenuto di minerali

La spettroscopia di assorbimento atomico è stata la metodologia utilizzata per ottenere i contenuti di calcio e magnesio, sia come quantità totale che come frazione solubile; per il calcio la spettroscopia è stata eseguita direttamente sul latte mentre per il magnesio è stato usato il siero come materia prima. La frazione colloidale di questi due minerali è stata ottenuta per differenza tra il contenuto totale e la quantità di frazione solubile del minerale. Le quantità di fosforo totale e solubile sono, invece, state ottenute attraverso metodo colorimetrico eseguito rispettivamente su latte e su siero, la differenza tra questi due valori ha permesso di

trovare il valore della frazione colloidale del fosforo. Una cella per ultrafiltrazione della Amicon (Model 8200, Millipore Corp., Bedford, MA 1730, USA) e una membrana in poliestere (cut off 30.000 Da) sono state utilizzate per il processo di ultrafiltrazione del latte. Dopo questo processo, è stato possibile risalire ai contenuti totali di calcio, magnesio e fosforo andando a misurare le ceneri rimaste dopo il trattamento di calcinazione a 530°C del latte.

Determinazione del contenuto di calcio

Per determinare il contenuto di calcio si parte dalle ceneri ottenute tramite calcinazione del latte a 530°C, che vengono prima trattate con acido cloridrico e poi aggiunte ad una soluzione di cloruro di lantanio e diluite con acqua. A questo punto si effettua la spettroscopia di assorbimento atomico e nello specifico si va a guardare la lunghezza d'onda pari 422,7 nanometri, che corrisponde alla lunghezza d'onda emessa da questo minerale. Di seguito vengono riportati i passaggi specifici eseguiti in laboratorio per la determinazione del contenuto di calcio.

- Per prima cosa, si pesano 5 grammi di latte in una capsula di quarzo che vengono fatti essiccare prima in stufa a 102°C per fare evaporare tutta l'acqua e poi trasferiti in muffola dove viene applicato un processo di riscaldamento con velocità pari a 50°C all'ora, fino ad una temperatura di 500°C.
- Il campione viene lasciato in muffola a 500°C per 3 ore, in modo tale da riuscire a degradare tutte le componenti organiche del latte al di fuori dei minerali; nel caso in cui le ceneri dopo 3 ore non siano ancora bianche, si possono aggiungere 0,5 millilitri di acqua e 3 gocce di acido nitrico concentrato, rimettendo il campione in muffola per mezz'ora sempre a 500°C.
- Alla fine del trattamento termico vengono aggiunti 0,5 millilitri di acido cloridrico e 0,5 millilitri di acqua per riuscire ad estrarre le ceneri dalla muffola e trasferirle in un matraccio.
- A questo punto le ceneri vengono portate a volume con dell'altra acqua e vengono aggiunti 2 millilitri di cloruro di lantanio al 5%;
- nel frattempo, si prepara lo spettrometro di assorbimento atomico e si accende la fiamma del bruciatore.
- Si preparano poi 5 matracci contenenti rispettivamente 0,0, 0,2, 0,5, 0,8 e 1,2 millilitri di una soluzione contenente calcio in una concentrazione pari a 100 milligrammi su litro e si portano a volume. Questi campioni sono fondamentali per ottenere le rette di taratura da poter confrontare con la retta del nostro campione e, tramite queste, ricavare la quantità di calcio presente nella nostra soluzione. Per sicurezza la misura del campione e la relativa lettura sullo spettrometro viene ripetuta diverse volte.

Determinazione del contenuto di magnesio

Anche per determinare il contenuto di magnesio nel latte viene usata la spettroscopia di assorbimento atomico; il procedimento è analogo a quello per la determinazione del contenuto di calcio, l'unica differenza consiste nel diverso valore di lunghezza d'onda usato per la lettura della spettroscopia, che in questo caso corrisponde a 285,2 nanometri.

Determinazione del contenuto di fosforo

Partendo sempre dalle ceneri ottenute in muffola, il contenuto di fosforo viene ottenuto mediante metodo colorimetrico e, nello specifico, tramite riduzione del fosfomolibdato di ammonio con il diaminofenolo e misurando l'assorbanza della soluzione ottenuta. Di seguito vengono riportati i passaggi specifici di questo procedimento.

- Il campione di latte viene portato a 20°C e mescolato accuratamente per ottenere una dispersione omogenea della materia grassa, se ciò non avviene si scalda il campione a 40°C e poi si raffredda a 20°C.
- Vengono pesati 10 grammi di latte che vengono prima posti in una capsula di quarzo e poi fatti evaporare a secco tramite bagnomaria. Dopo l'evaporazione dell'acqua, si procede con il processo di calcinazione e si trasferisce il composto in muffola dove rimane a 500°C finché non si ottengono le ceneri bianche.
- Successivamente viene fatta raffreddare la capsula e vengono aggiunti 3 millilitri di acido cloridrico alle ceneri, più acqua distillata se necessario. A questo punto le ceneri vengono trasferite in un matraccio, insieme al liquido di lavaggio della capsula, si porta il tutto a volume con acqua distillata, si agita e poi si filtra la soluzione.
- In un secondo matraccio vengono messi 10 millilitri del filtrato ottenuto che vengono portati a volume con acqua distillata; si procede poi ad un'altra diluizione in cui 5 millilitri della soluzione così ottenuta vengono mescolati a 2 millilitri di acido perclorico al 65% e a 2 millilitri di molibdato di ammonio, portando la soluzione ad un totale di 25 millilitri aggiungendo acqua distillata.
- Dopo aver lasciato riposare la soluzione per 25 minuti, si procede con l'analisi dell'assorbanza usando una cella da 10 millimetri alla lunghezza d'onda di 750 nanometri e, mediante una curva di calibrazione, si riesce ad ottenere la quantità di fosforo presente nel campione espressa in microgrammi.

Analisi statistica

I dati raccolti sono stati analizzati per mezzo di analisi della varianza univariata, considerando come fattori fissi la razza (sei livelli, uno per ciascuna razza oggetto della tesi) e il periodo di prelievo (4 livelli, uno per ciascuna stagione).

Risultati

Nelle tabelle 7 e 8 sono riportati i risultati ottenuti in questo studio dopo aver analizzato il latte delle razze a limitata diffusione della regione Emilia-Romagna. Oltre a queste, sono stati inseriti anche i valori relativi al latte di Frisona in modo tale da poter confrontare dal punto di vista qualitativo il latte di una razza molto diffusa rispetto al latte delle razze locali a limitata diffusione. La tabella 7 riguarda i valori della frazione azotata del latte, mentre la tabella 8 mette a confronto i valori della frazione minerale ed in particolare quelli di calcio, magnesio e fosforo.

Partendo dal contenuto di azoto totale del latte, si possono notare alcune differenze: le razze Garfagnina e Pontremolese mostrano i valori più bassi di azoto totale, rispettivamente pari a 529 e 530 mg/100g, mentre Frisona, Modenese e Reggiana si attestano su valori più elevati intorno ai 545-550 mg/100g. L'Ottonese sventa su tutte toccando valori di 583 mg/100g. Il contenuto totale di azoto del latte è un indicatore parziale della qualità del prodotto, in quanto un valore più elevato di questo indicatore non corrisponde sempre ad una maggior quota di proteine nel latte, poiché esso comprende anche l'azoto derivante dalla frazione non proteica del latte. Passando alla seconda voce della tabella, le notevoli differenze riscontrate per l'azoto totale non rimangono così marcate anche per l'azoto solubile: Reggiana a parte, infatti, i valori di azoto solubile nelle varie razze si attestano tutti nell'intervallo tra 118 (Pontremolese) e 122 mg/100g (Frisona). Di notevole rilievo in questo caso è il dato relativo alla razza Frisona, che, nonostante la sua elevata produttività e la selezione degli ultimi anni incentrata più sui parametri funzionali e riproduttivi, presenti il maggior contenuto di azoto solubile nel latte, se confrontato con le altre razze oggetto di questo studio. Analizzando la voce dell'azoto non proteico, i valori relativi a questo parametro sono non differenti tra le diverse razze; l'unica eccezione è rappresentata dalla razza Ottonese il cui latte presenta un valore nettamente inferiore, pari a 18 mg/100g. I valori relativi al contenuto di azoto derivante da proteoso-peptoni hanno un'elevata variabilità, dimostrando come l'effetto della razza sia predominante per questa voce; infatti, Ottonese e Pontremolese presentano valori di 19 mg/100g, 21 mg/100g per la Frisona, 24 mg/100g per Reggiana e Garfagnina fino ad arrivare ai 27 mg/100g per la Modenese. Interessante notare come la razza Ottonese, da una parte presenti il valore maggiore di azoto totale e dall'altra quelli più bassi per i valori di azoto non proteico e azoto derivante dai proteoso-peptoni. Questa differenza indica come il latte di questa razza sia più ricco di proteine e quindi, potenzialmente, adatto alla trasformazione casearia. Infatti, se andiamo a vedere la quantità di proteina totale nelle varie razze, possiamo notare che con 3,72 g/100g il latte di razza Ottonese è quello con il contenuto proteico maggiore, seguito dal latte di Frisona, Modenese e Reggiana con 3,50 g/100g e dal latte di Garfagnina e di Pontremolese con 3,39 g/100g. Andando ad analizzare frazione proteica, i livelli di sieroproteina vera per 100 grammi di latte risultano abbastanza simili nel latte delle varie razze, con valori che oscillano tra 0,60 e 0,65 g/100g; maggiore variabilità è presente per la caseina dove abbiamo valori che vanno dai 2,95 g/100g per il latte della razza Ottonese ai 2,61 g/100g della razza Garfagnina. Il latte di Frisona evidenzia valori pari a 0,65 g/100g di sieroproteine e 2,74 g/100g di caseina, valori superiori a quelli del latte di diverse razze locali prese in considerazione in questo studio, il che risalta la qualità del latte di questi animali, soprattutto a fronte della loro elevata produttività. Nella tabella 7 vengono riportati anche i valori di proteoso-peptoni e di molecole azotate non proteiche, ottenuti tramite la semplice moltiplicazione dei valori di azoto di queste componenti per il fattore di conversione

6,38, con tendenze ovviamente uguali a quelle delle corrispondenti frazioni azotate. Infine, viene riportato l'indice di caseina espresso in percentuale, che rappresenta quanta parte del totale delle frazioni azotate è rappresentata da azoto della caseina. I valori di questo parametro sono significativamente differenti nelle varie razze, anche di alcuni punti percentuali. Nello specifico la percentuale maggiore di indice di caseina appartiene al latte di razza Ottonese, con il 79% di caseina sul totale delle proteine, seguito dal latte delle razze Modenese e Reggiana (circa 78%) e da quello di Frisona, Garfagnina e Pontremolese (77%). Da questa prima analisi si può osservare come in particolare la razza Ottonese presenti dei valori, relativi alla frazione azotata del latte, quasi sempre superiori a quelli delle altre razze, evidenziando l'elevata qualità del suo latte sia in termini di nutrienti che, potenzialmente, in termini di trasformazione casearia, rendendola una razza molto interessante da allevare per ottenere prodotti di nicchia monorazza di elevata qualità. Allo stesso modo, si può constatare come la razza Frisona, nonostante la sua elevata produttività e la sua enorme diffusione negli allevamenti della regione, abbia dei valori relativi alla frazione azotata del latte nella media, il che rende questa razza ottima per la produzione di elevate quantità di latte con una discreta qualità, ma che allo stesso tempo disincentiva gli allevatori a puntare sulle razze a limitata diffusione dell'Emilia-Romagna, soprattutto per quelle con indici di qualità paragonabili a quelli della razza Frisona. A livello europeo sono previsti degli incentivi economici e dei sussidi per aiutare e sostenere gli allevatori che intraprendono un'attività produttiva con solo razze a limitata diffusione, ma questo deve essere sostenuto da dei costi accettabili e da delle opportunità di mercato adeguate, altrimenti, anche al giorno d'oggi, le razze bovine più produttive e diffuse rappresentano la scelta migliore.

Nella Tabella 8 sono mostrati i valori relativi alla frazione minerale del latte delle diverse razze; questa frazione è di fondamentale importanza per la trasformazione casearia del latte, infatti, le frazioni colloidali di calcio, magnesio e fosforo sono costituenti essenziali della micella di caseina e, in rapporto al loro contenuto, ne condizionano la funzionalità rispetto al processo di trasformazione casearia. Come prima voce viene riportata la quantità di sostanza secca in g/100g di latte, ovvero la quantità di materia secca che rimane dopo aver fatto evaporare tutta l'acqua; i valori maggiori derivano dal latte di Ottonese e Pontremolese, con oltre il 13% di sostanza secca, mentre le altre razze si attestano su percentuali tra il 12,6% e il 12,9%. La percentuale di sostanza secca è un buon indice della qualità del latte, infatti, più è alto il suo valore, maggiore è la quantità di nutrienti presenti nel latte. In secondo luogo, viene analizzato il contenuto di ceneri del latte. Benché i valori numerici varino solo di centesimi, andando dai 0,73 g/100g di latte per le razze Garfagnina e Pontremolese ai 0,76 g/100g per la razza Ottonese, le differenze sono risultate statisticamente significative, il che indica una notevole differenza in termini assoluti per le quantità di ceneri nel latte. Le ceneri sono ottenute dopo aver passato la sostanza secca in muffola a 500°C per alcune ore, in modo tale da riuscire ad eliminare completamente gli altri nutrienti e lasciare intatti solo i minerali. Dalle ceneri, tramite spettroscopia ad assorbimento atomico, si possono poi ottenere i valori dei singoli minerali. Per quanto riguarda il calcio, la tabella 8 presenta due voci per questo minerale del latte, ovvero il contenuto di calcio totale e il contenuto di calcio colloidale: per calcio colloidale si intende la quota di questo minerale che nel latte è legata a colloidali, ovvero le caseine. Complementare al calcio colloidale, è il calcio solubile, ovvero la quota di minerale che è libero in soluzione e ritroviamo nel siero. La somma di queste due quote determina la quantità di calcio totale. Interessante notare come le razze con il maggior o il minor contenuto di calcio totale nel latte non abbiano di conseguenza il maggior o il minor contenuto di calcio colloidale; ad esempio, la razza Ottonese, che presenta un valore di calcio totale pari a 124

mg/100g, ha un valore di calcio colloidale nel latte intermedio se confrontato con le altre razze, pari a 86 mg/100g. Il latte di razza Modenese ha 119 mg/100g di calcio totale e ben 88,97 mg/100g di calcio colloidale; mentre, la Garfagnina, con rispettivamente 117 e 84 mg/100g, ha i valori più bassi per quanto riguarda il contenuto di questo minerale nel latte. In confronto, la Frisona presenta valori intermedi, pari a 119 mg/100g di calcio totale e 87 mg/100g di calcio colloidale. Per ottenere la frazione solubile del calcio basta sottrarre dal contenuto totale la frazione colloidale di questo minerale. Passando al fosforo, si può osservare come i livelli di fosforo contenuti nel latte risentano molto dell'effetto della razza; le quote più basse del minerale sono state rilevate nei campioni di latte di Garfagnina e Pontremolese, con valori che si aggirano intorno ai 94-96 mg/100g. Il latte di Ottonese evidenzia valori di fosforo nettamente superiori e pari a 107 mg/100g. Anche per il fosforo è stata analizzata la frazione colloidale, che, in media, ha mostrato gli stessi andamenti del contenuto di fosforo totale; infatti, i campioni di latte delle razze Garfagnina e Pontremolese, anche in questo caso, hanno i valori più bassi di fosforo colloidale, rispettivamente pari a 46,95 e 47,38 mg/100g; mentre, il latte di razza Ottonese si conferma quello più ricco, con un valore di fosforo colloidale pari a 53,11 mg/100g. Come per il calcio, sottraendo dal valore del fosforo totale la quota colloidale, si ottiene la quota solubile di questo minerale. Inoltre, la frazione colloidale del fosforo è stata suddivisa in frazione colloidale organica, ovvero legata covalentemente alle caseine sotto forma di amminoacidi fosforilati, e frazione colloidale inorganica, rappresentata principalmente da fosfato tricalcico. I dati ottenuti mostrano come il latte di razza Modenese sia quello con la maggior quota di fosforo colloidale inorganico, con un valore di oltre 30 mg/100g, seguito da quelli di razza Frisona e Ottonese, che presentano 29 mg/100g; dall'altra parte è il latte di razza Ottonese a presentare i maggiori valori di fosforo colloidale organico (caseinico), pari a 23,52 mg/100g. Il latte di razza Frisona presenta dei valori discreti riguardo a queste due voci, che collocano la razza al di sopra di alcune razze a limitata diffusione per la qualità del latte; infatti, il latte di razza Frisona ha valori di 29,28 mg/100g di fosforo colloidale inorganico e 21,28 mg/100g di fosforo colloidale caseinico. Il fosforo colloidale è presente nelle micelle di caseina e quindi è la quota di questo minerale che possiamo ritrovare nel formaggio, più il latte è ricco di questa componente, maggiore sarà il contenuto di fosforo nel formaggio. Massimizzare il contenuto di fosforo nel latte è un obiettivo molto importante per gli allevatori, in quanto, da una parte, latte e formaggi sono alcuni dei prodotti alimentari con il maggior contenuto di questo nutriente essenziale per l'uomo, e dall'altra, poiché il fosforo che viene utilizzato durante la lattogenesi della bovina, non finisce nelle feci, riducendo l'impatto ambientale dei reflui sui suoli e la possibile contaminazione delle falde acquifere. Per quanto riguarda il magnesio, i livelli, in termini assoluti, sono molto minori rispetto a quelli di fosforo e di calcio e caratterizzati da una bassa variabilità nel latte delle diverse razze. Sul contenuto totale di magnesio l'effetto razza non è molto significativo; infatti, le razze analizzate in questo studio presentano valori molto simili di magnesio totale, di poco superiori ai 10 mg/100g, ad eccezione del latte di Ottonese che presenta un valore di oltre 11 mg/100g. Anche per il magnesio è stata determinata la frazione colloidale e si è visto che i campioni di latte di Garfagnina e Reggiana hanno un contenuto di circa 2,5 mg/100g, vicino ai 2,6 mg/100g di Frisona, Modenese e Pontremolese; il latte di Ottonese spicca ancora una volta e raggiunge valori di 2,77 mg/100g di magnesio colloidale. In questo studio è stato analizzato anche il contenuto di cloruri, ovvero tutte le molecole contenenti almeno un atomo di cloro; nel caso del latte sono principalmente rappresentati da sali di sodio, potassio e calcio. La presenza di cloruri nel latte è legata, oltre che alla concentrazione salina del composto, a patologie

mammarie, quali la mastite, e la loro eccessiva presenza nel latte è sfavorevole dal punto di vista tecnologico per il processo di caseificazione. Si nota come il latte di razza Ottonese abbia il valore più basso - e migliore dal punto di vista caseario - di cloruri, pari a 87,45 mg/100g di latte. I lattini di Frisona, Pontremolese e Reggiana presentano valori tra i 93 e i 95 mg/100g di cloruri, mentre Garfagnina e Pontremolese producono latte con i valori più alti - e peggiori sotto il profilo caseario- di cloruri, fino a 97-98 mg/100g.

Dai dati ottenuti in precedenza, è stato poi possibile calcolare degli indici composti che danno ulteriori informazioni sulla qualità del latte di queste razze; nello specifico sono stati analizzati i contenuti di Ca, P e Mg colloidali per unità di caseina, parametri che indicano, in modo approssimativo, il grado di mineralizzazione della micella di caseina. Per quanto riguarda il calcio e il fosforo sono stati trovati valori simili tra le varie razze, con circa 3,20 g/100g caseina di calcio colloidale e 1,80 grammi g/100g caseina di fosforo colloidale; spicca il latte di razza Modenese che presenta i valori maggiori per entrambi i parametri. Per quanto riguarda il fosforo, è stato possibile determinare il contenuto delle due frazioni che compongono la quota colloidale di questo elemento, ovvero il fosforo della caseina e quello del fosfato colloidale inorganico. Il latte di razza Modenese presenta il valore maggiore, di fosforo inorganico, pari a 1,13 g/100g caseina; il latte delle altre razze si attesta su valori di circa 1,00 g/100g caseina.

Oltre all'analisi e al confronto dei dati ottenuti durante le rilevazioni, è importante paragonare questi valori con quelli presenti nella letteratura più recente. Per quanto riguarda la razza Modenese, sono presenti diversi studi riguardanti la qualità del suo latte e le rese durante la trasformazione casearia, per questo si possono fare dei confronti molto specifici con i dati ottenuti in questa ricerca. Relativamente al contenuto proteico totale, la letteratura sul latte di razza Modenese presenta dei valori tra il 3,28% e il 3,55% di proteine (Mariani et al., 2002), intervallo all'interno del quale si colloca il 3,47% ottenuto in questo studio; anche per il contenuto di caseina la letteratura presenta dei valori che vanno dal 2,59% al 2,78% (Mariani et al., 2002) entro i quali è compreso il 2,71% qui rilevato. Sottraendo la quota caseinica dal totale proteico si ottiene il valore delle sieroproteine, che di conseguenza risultano essere in linea con i valori riportati da Mariani et al. (2002). La letteratura riporta un indice di caseina di circa il 79% (Mariani et al., 2002), mentre in questo caso il valore trovato è stato leggermente inferiore, pari al 78%. Passando alla frazione minerale, la letteratura scientifica presenta valori di calcio totale tra i 117 e i 122 mg/100g e di fosforo totale tra i 97 e 101 mg/100g (Mariani et al., 2002), valori paragonabili a quelli qui rilevati. I valori di fosforo colloidale sono in linea con quelli della letteratura, pari a 51,7 mg/100g (Mariani et al., 2002). Diversamente, è stata riscontrata una netta differenza per i valori di calcio colloidale e magnesio colloidale; infatti, i valori riportati in questo studio sono rispettivamente di 88,97 e 2,61 mg/100g mentre quelli in letteratura sono di 82,20 e 3,3 mg/100g (Mariani et al., 2002). Di conseguenza anche i rapporti delle frazioni colloidali tra di loro e il contenuto di Ca, P e Mg colloidali per unità di caseina risultano avere valori abbastanza diversi. Questo può essere dovuto ai diversi anni in cui sono state fatte le rilevazioni o ad altre variabili casuali legate al numero di animali campionati o alla diversità degli allevamenti. Infine, il contenuto di cloruri trovato nel latte di Modenese in questo studio è stato maggiore di quelli riportati in letteratura, pari a 82 mg/1100g (Mariani et al., 2002). Petrera et al. (2016), riguardo al latte di Modenese, riporta dei valori tra il 3% e il 3,4% per le proteine e tra il 2,3% e il 2,6% per le caseine, con un indice di caseina pari al 77,7%; in generale sono valori leggermente inferiori a quelli riportati da Mariani et al. (2002) e da quelli riscontrati in questo studio. Per la frazione minerale Petrera et al. (2016) propone valori su 100 g di latte di 117 mg per il calcio totale,

96 mg per il fosforo totale e di 9,7 mg per il magnesio totale, che sono in linea con i valori trovati in questo studio. Gli stessi autori, infine, riportano valori di tra 82 e 87 mg di calcio colloidale, tra 46 e 51 mg di fosforo colloidale e tra 2,5 e 2,7 mg di magnesio colloidale su 100 g di latte di razza Modenese. Si tratta di valori molto simili a quelli riscontrati in questo studio.

Passando alla razza Reggiana, in letteratura vengono riportati valori tra 3,16% e 3,46% per la proteina totale e tra 2,53% e 2,68% per la caseina (Mariani et al., 2002). In questo studio i dati sono leggermente maggiori: 3,49% per il contenuto proteico totale e 2,75% per il contenuto di caseina. L'indice di caseina, invece, è molto simile, riportando valori pari al 78%. Passando alla frazione minerale, la letteratura riporta rispettivamente per il contenuto totale di calcio e per il contenuto totale di fosforo, rispettivamente, valori di 117-124 mg/100g e 91-98 mg/100g (Mariani et al., 2002), pienamente in linea con i risultati riportati nella presente ricerca. Alcune differenze si possono riscontrare per le frazioni colloidali di questi minerali, che la letteratura riporta con valori pari a 82 mg/100g per il calcio, 50 mg/100g per il fosforo e 3,3 mg/100g per il magnesio (Mariani et al., 2002), che sono piuttosto differenti rispetto ai dati riportati in tabella 8. Di conseguenza anche il contenuto di Ca, P e Mg per unità di caseina assumono valori leggermente diversi. Il contenuto di cloruri del latte di razza Reggiana riportato in letteratura è pari a 87,6 mg/100g (Mariani et al., 2002), inferiore rispetto al valore di 94,6 mg/100g qui osservato.

Riguardo alle razze Garfagnina, Pontremolese e Ottonese i dati presenti in letteratura sono molto limitati a causa del numero esiguo di questi animali presenti sul territorio nazionale e dalla difficoltà di sostenere studi e ricerche su campioni così limitati. Gli unici dati disponibili sono quelli derivanti da altre tesi di laurea che si sono concentrate sull'analisi del latte di queste razze a limitata diffusione, con lo scopo di valorizzare prodotti lattiero-caseari di nicchia. Pennisi (2019), oltre alle percentuali di grasso, di lattosio, al pH, all'indice di carica microbica e di cellule somatiche e ai parametri relativi alla coagulazione, riporta le percentuali di proteina e di caseina del latte di queste razze, che possono essere confrontate con i risultati di questo studio. Per la razza Garfagnina vengono riportati valori di 3,43% per il contenuto di proteina e di 2,65% per il contenuto di caseina (Pennisi 2019), che sono in linea con i valori di queste due componenti ottenuti in questo studio. Riguardo al latte di razza Pontremolese, Pennisi riporta valori pari a 3,24% per la proteina e a 2,66% per la caseina; il valore della proteina si distacca abbastanza dal valore di 3,38% trovato in questo studio, mentre la percentuale di caseina è in linea con quella ottenuta in questo studio, pari al 2,63%. Infine, per la razza Ottonese, vengono riportati valori di 3,61% per le proteine e di 2,75% per le caseine (Pennisi 2019), che sono nettamente inferiori ai valori ottenuti in questo studio.

Esiste invece un'ampia letteratura riguardante la composizione del latte di razza Frisona, in quanto, essendo la razza bovina più diffusa e produttiva nel nostro Paese, negli anni sono stati condotti vari studi per analizzare il suo latte anche dal punto di vista qualitativo. La letteratura riporta valori in media pari al 3,55% per le proteine e a 2,74%, perfettamente concordi con le percentuali ottenute in questo studio, con un indice di caseina identico, pari al 77,7% (Auldist et al., 2002). Anche il contenuto di sieroproteine risulta essere molto simile, pari a circa lo 0,8% e al 23% sul totale delle proteine. Per quanto riguarda la frazione minerale la letteratura riporta valori di 126,6 mg/100g di calcio, 10,9 mg/100g di magnesio e tra gli 89 e i 91 mg/100g di fosforo (Auldist et al., 2002), valori molto simili a quelli ottenuti in questo studio per calcio e magnesio e leggermente inferiori per il valore del fosforo. Il contenuto di cloruri riportato in letteratura è di 101,4 mg/100g (Mariani et al., 2002), superiore a quello ottenuto in questo studio. Mariani et al. (2002) riporta anche dati pari a 78,5 mg/100g di calcio

colloidale, 48 mg/100g di fosforo colloidale e 3,5 mg/100g di magnesio colloidale, mentre in questo studio sono risultati 87 mg/100g di calcio colloidale, 50 mg/100g di fosforo colloidale e 2,5 mg/100g di magnesio colloidale. Infine, abbastanza simili risultano essere i valori del contenuto di fosforo colloidale inorganico nel latte di Frisona, che in letteratura viene riportato essere leggermente inferiore e pari a 25 mg/100g (Mariani et al., 2002).

n. campioni	Frisona	Garfagnina	Modenese	Otonnese	Pontremolese	Reggiana	P
	25	36	42	39	31	36	
	LSM	LSM	LSM	LSM	LSM	LSM	ES
N totale, mg/100g	551,11b	530,83a	544,57b	583,14c	529,64a	546,77b	2,08 ***
N solubile, mg/100g	122,41c	121,10bc	119,31bc	121,08bc	118,15ab	115,54a	0,50 ***
NPN, mg/100g	20,92b	21,08b	21,49b	18,63a	21,33b	21,87b	0,22 ***
NPP, mg/100g	21,85bc	24,67d	27,03e	19,20a	19,32ab	24,18cd	0,36 ***
Proteina totale, g/100g	3,52b	3,39a	3,47b	3,72c	3,38a	3,49b	0,01 ***
Caseina, g/100g	2,74b	2,61a	2,71b	2,95c	2,63a	2,75b	0,01 ***
Sieroproteina vera, g/100g	0,65c	0,64bc	0,62b	0,65c	0,62ab	0,60a	0,00 ***
NPN x 6,38, g/100g	0,13b	0,13b	0,14b	0,12a	0,14b	0,14b	0,00 ***
Proteoso Peptoni, g/100g	0,14bc	0,16d	0,17e	0,12a	0,12ab	0,15cd	0,00 ***
Indice di caseina, %	77,78bc	77,18a	78,09c	79,22e	77,70b	78,87d	0,05 ***

LSM: media stimata

ES: errore standard

a,b,c,d,e: valori LSM lungo la stessa riga che non hanno lettere in comune differiscono per $P < 0,05$

*** $P < 0,001$

NPN: N non proteico

NPP: azoto dei proteoso peptoni

Tabella 7. Risultati relativi alla frazione azotata del latte delle razze oggetto di questo studio.

n. campioni	Frisona	Garfagnina	Modenese	Otonnese	Pontremolese	Reggiana	P
	25	36	42	39	31	36	
	LSM	LSM	LSM	LSM	LSM	LSM	ES
Sostanza secca, g/100g	12,93ab	12,66a	12,82ab	13,82c	13,22b	12,96ab	0,07 ***
Ceneri, g/100g	0,74bc	0,73a	0,74b	0,76d	0,73ab	0,75c	0,00 ***
Ca totale, mg/100g	119,09b	117,30a	119,23b	124,48d	118,01ab	122,05c	0,20 ***
Ca colloidale, mg/100g	87,28c	84,47a	88,97d	86,38bc	85,30ab	86,87c	0,23 ***
P totale, mg/100g	97,29bc	94,15a	96,39bc	107,93d	96,00ab	97,98c	0,32 ***
P colloidale, mg/100g	50,56c	46,95a	52,08de	53,11e	47,38ab	48,34b	0,19 ***
P colloidale inorganico (Pi), mg/100g	29,28b	26,71a	30,61c	29,59b	27,48a	27,04a	0,14 ***
P caseina, mg/100g	21,28b	20,24a	21,58b	23,52c	19,91a	21,55b	0,13 ***
Mg totale, mg/100g	10,44b	10,14a	10,28ab	11,22c	10,62b	10,15a	0,04 ***
Mg colloidale, mg/100g	2,58ab	2,49ab	2,61b	2,77a	2,62b	2,48a	0,02 ***
Ca colloidale/caseina, g/100g	3,20bc	3,24bc	3,28c	2,95a	3,26c	3,16b	0,01 ***
P colloidale/caseina, g/100g	1,85b	1,80ab	1,92c	1,80ab	1,81b	1,76a	0,01 ***
Pi/caseina, g/100g	1,07d	1,03bc	1,13e	1,00ab	1,05cd	0,98a	0,01 ***
P caseina/caseina, g/100g	0,78	0,78	0,80	0,80	0,76	0,78	0,01 NS
Cloruri, mg/100g	95,43bc	98,97d	97,17cd	87,45a	93,39b	94,67b	0,36 ***

LSM: media stimata

a,b,c,d,e: valori LSM lungo la stessa riga che non hanno lettere in comune differiscono per $P < 0,05$

*** $P < 0,001$

Tabella 8. Risultati relativi alla frazione minerale del latte delle razze oggetto di questo studio

Conclusioni

In conclusione, si può affermare che i latte derivanti dalle diverse razze a limitata diffusione della regione Emilia-Romagna presentano notevoli differenze sia dal punto di vista nutrizionale che dal punto di vista della trasformazione casearia; per questo il latte di ogni singola razza può essere più o meno adatto alla produzione di determinati prodotti in base alle sue caratteristiche intrinseche. Il latte di razza Ottonese risulta essere quello di maggiore qualità, infatti presenta i valori più alti per il contenuto di proteine e di caseina, che garantiscono un'elevata resa casearia. Allo stesso tempo il latte di questa razza presenta anche i contenuti maggiori di calcio, magnesio e fosforo, soprattutto per le frazioni colloidali, ovvero legate alla caseina, che permettono di ottenere dei prodotti lattiero-caseari di elevata qualità, in quanto ricchi di questi minerali. Oltre a ciò, la razza Ottonese produce un latte con bassi livelli di cloruri e di azoto non proteico, frazioni che spesso rendono più difficoltosa la trasformazione casearia e riducono le rese di formaggio. Tutti questi aspetti contribuiscono in maniera sostanziale al riconoscimento dell'elevata qualità del latte di questa razza, rendendolo un prodotto migliore rispetto al latte prodotto dalle altre razze e quindi da valorizzare. Le razze Reggiana e Modenese presentano un latte con caratteristiche nutrizionali abbastanza simili a quelle del latte di Frisona, con alcuni parametri più elevati e altri inferiori a quelli del latte di quest'ultima; ne consegue un latte di media qualità, che però non riesce a compensare la ridotta produttività di queste razze in confronto alla Frisona. Per questo allevamenti monorazza di Modenese e di Reggiana sono economicamente sostenibili solo se i prodotti derivanti da queste attività possono essere venduti sul mercato come prodotti monorazza di elevata qualità a prezzi superiori o se alla base ci sono degli incentivi o dei sussidi per gli allevatori che intendono intraprendere un percorso di questo tipo. Esempio emblematico di questa opportunità di valorizzazione è il prodotto "Parmigiano Reggiano di Vacche Rosse", ovvero un prodotto DOP come il Parmigiano Reggiano ottenuto solo dal latte di vacche di razza Reggiana; questo formaggio viene prodotto da un consorzio specifico in provincia di Reggio Emilia che produce e vende direttamente questo formaggio di elevata qualità, andando a valorizzare una razza a limitata diffusione come la Reggiana, rendendola il valore aggiunto del prodotto. Stessa cosa può essere fatta partendo dalla carne di questi animali, ed in particolar modo dai bovini maschi, che non producendo latte, devono trovare un altro sbocco produttivo. Le razze Garfagnina e Pontremolese, invece, presentano un latte con delle caratteristiche di mediocre qualità; questa peculiarità correlata con la bassa produttività di queste razze rendono difficile il loro impiego come bovini da latte su quali puntare per la produzione e la vendita di latte o di prodotti lattiero-caseari. Inoltre, tra tutte le razze a limitata diffusione dell'Emilia-Romagna, la Garfagnina e la Pontremolese sono quelle con la numerosità di capi più bassa, che, in entrambi i casi, non supera il centinaio di animali; da questo si può capire come sia difficoltoso intraprendere un percorso anche imprenditoriale, oltre che di allevamento, a partire da queste razze e quali siano i problemi che spingono gli allevatori a puntare su razze più diffuse e produttive come Frisona, Bruna o Grigio Alpina. Al giorno d'oggi per il sostentamento economico degli allevamenti monorazza di Garfagnina e Pontremolese sono essenziali i sussidi e gli aiuti economici da parte dello Stato e dell'Unione Europea; gli allevamenti monorazza di Garfagnina e Pontremolese presenti oggi nel territorio italiano sono fondamentalmente legati a progetti di ricerca scientifica e di conservazione e tutela della razza e del suo patrimonio genetico. Infine, nonostante la sua elevata produttività, la razza Frisona riesce a produrre un latte con caratteristiche nutrizionali discrete e, spesso, addirittura migliori di quelle del latte di alcune razze a limitata diffusione,

consentendo all'allevatore di ottenere un prodotto adatto alla trasformazione casearia e in grandi quantità. La selezione genetica che è stata condotta su questa razza a partire dagli anni '90 ha permesso di ottenere bovini molto produttivi ma allo stesso tempo con bassi indici di fertilità, resistenza alle malattie e di adattabilità a climi e ambienti diversi; da questo punto di vista le razze a limitata diffusione possono essere un'interessante alternativa per avere animali più longevi, sani e resistenti. Gli allevatori possono sfruttare queste caratteristiche per allevare in stalla razze differenti oppure per fare selezione tramite incroci, andando ad unire la produttività delle vacche Frisone con i parametri riproduttivi e morfologici di quelle a limitata diffusione. In generale si può concludere dicendo che le razze a limitata diffusione rappresentano un'interessante prospettiva per l'allevamento futuro che andrà incontro a cambiamenti climatici sempre più evidenti e a nuove sfide sanitarie che riguarderanno gli animali; intraprendere un percorso di allevamento di queste razze al giorno d'oggi risulta essere ancora molto complicato, soprattutto dal punto di vista economico, se alla base non ci sono sussidi statali o la possibilità di valorizzare in maniera importante questi prodotti sul mercato. La razza Frisona attualmente rimane la scelta più sicura ed economicamente efficiente per gli allevatori, soprattutto considerando la selezione degli ultimi anni che si sta concentrando sui parametri riproduttivi e morfologici.

Bibliografia

1. Associazione Italiana Allevatori. SCHEDA TECNICA PER L'ISCRIZIONE AL REPERTORIO Bovino Garfagnino RER A022. Registro anagrafico delle popolazioni bovine autoctone e gruppi etnici a limitata diffusione. 9 Aprile 2014.
2. Associazione Italiana Allevatori. SCHEDA TECNICA PER L'ISCRIZIONE AL REPERTORIO Bovino Modenese RER A005. Registro anagrafico delle popolazioni bovine autoctone e gruppi etnici a limitata diffusione. 9 Aprile 2014.
3. Auldism M., Johnston K., White N., Fitzsimons W. and Boland M. A comparison of the composition, coagulation characteristics and cheesemaking capacity of milk from Friesian and Jersey dairy cows. *Journal of Dairy Research*, Volume 71, Issue 1, 2002.
4. Bigi D. e Zanon A. Atlante delle razze autoctone, Pages 2-5, 2020.
5. Bonadonna T. Le razze bovine. Progresso Zootecnico Edizioni, 1959.
6. EUROSTAT. Milk and milk product statistics. Novembre 2022.
7. Farkye Nana. Cheese technology. *International Journal of Dairy Technology*, Volume 57, Issue 2-3, Pages 91-98, 2004.
8. Foroutan A, Guo AC, Vazquez-Fresno R, Lipfert M, Zhang L, Zheng J, et al. Chemical Composition of Commercial Cow's Milk. *J Agric Food Chem*. 1 maggio 2019.
9. Fox PF, McSweeney PLH. *Advanced dairy chemistry*. 3rd ed. New York, N.Y: Springer; 2009. 2 pag.
10. Gandini G., Maltecca C., Pizzi F., Bagnato A., Rizzi R. Comparing Local and Commercial Breeds on Functional Traits and Profitability: The Case of Reggiana Dairy Cattle. *Journal of Dairy Science*, Volume 90, Issue 4, Pages 2004-2011, April 2007.
11. Gaucheron F. The minerals of milk. *Reproduction Nutrition Development*, Volume 45, Number 4, Pages 473-483, 2005.
12. Giuliotti L., Facdouelle I., Goracci J., Benvenuti N. Analisi storica della razza bovina Pontremolese. *Annali facoltà di Medicina Veterinaria Università di Pisa*, 2005.
13. Grešáková Ľ, Holodová M, Szumacher-Strabel M, Huang H, Ślósarz P, Wojtczak J, et al. Mineral status and enteric methane production in dairy cows during different stages of lactation. *BMC Vet Res*. December 2021.
- 13 Grummer R. Effect of feed on the composition of milk fat. *Journal of Dairy Science*, Volume 74, Issue 9, Pages 3244-3257, 1991.

- 14 Hayes BJ, Bowman PJ, Chamberlain AJ, Goddard ME. Invited review: Genomic selection in dairy cattle: Progress and challenges. *Journal of Dairy Science*. Febbraio 2009.
- 15 Hayes E, Wallace D, O'Donnell C, Greene D, Hennessy D, O'Shea N, et al. Trend analysis and prediction of seasonal changes in milk composition from a pasture-based dairy research herd. *Journal of Dairy Science*. Aprile 2021.
- 16 Jensen RG, Ferris AM, Lammi-Keefe CJ. The Composition of Milk Fat. *Journal of Dairy Science*. Settembre 1991.
- 17 Lock A., Bauman D., Perfield J., J. de Veth. New perspectives on lipid digestion and metabolism in ruminants. Department of Animal Science, Cornell University, 2004.
- 18 Mariani P, Summer A., Formaggioni P., Malacarne M. La qualità casearia del latte di differenti razze bovine; la razza bruna 1/2002, pp. 7-13, 2002.
- 19 Martini M., Altomonte I., Gabrielli F., Guastalli A., Salari F. Milk yield and quality characteristics of an endangered Italian cattle breed: the Pontremolese. *Large Animal Review*, Volume 26, Pages 267-272, 2020.
- 20 Moore SS, Costa A, Penasa M, Callegaro S, De Marchi M. How heat stress conditions affect milk yield, composition, and price in Italian Holstein herds. *Journal of Dairy Science*. Giugno 2023.
- 21 Palmquist D., Beaulieu A., Barbano D. Feed and animal factors influencing milk fat composition. *Journal of Dairy Science*, Volume 76, n°6, 1993.
- 22 Pennisi Roberta. Valutazione delle caratteristiche tecnologiche del latte di razze autoctone della regione Emilia-Romagna. *MoReThesis-Unimore*, 2019.
- 23 Petrerà F., Catillo G., Napolitano F., Malacarne M., Franceschi P., Summer A., Abeni F. New insights into the quality characteristics of milk from Modenese breed compared with Italian Friesian. *Italian Journal of Animal Science*, Volume 15, N°4, Pages 559-567, 2016.
- 24 Ribadeau-Dumas B, Grappin R. Milk protein analysis. *Lait*, 1989.
- 25 Thomas PC. Milk protein. *Proc Nutr Soc*. Settembre 1983.
- 26 Tortorelli N. *Zootecnia speciale*. Edagricole, 1983.
- 27 Wang M, Zhang F, Fan J, Yu W, Yuan Q, Hou H, et al. Quantitative phospholipidomics and screening for significantly different phospholipids in human colostrum and milk, and dairy animal colostrum. *International Dairy Journal*, Novembre 2023.

28 Zamberlin S., Havranek J., Samarzija D. Mineral elements in milk and dairy products. *Dairying: a magazine for the improvement of milk production and processing*, Vol. 62 n°2, 2012.