

CACIOCAVALLO DI BRUNA E DI FRISONA: ANDAMENTO DELLA PROTEOLISI NEL CORSO DELLA MATURAZIONE

Annamaria PERNA^{1*}, Amalia SIMONETTI¹, Carlo COSENTINO¹,
Emilio GAMBACORTA¹

RIASSUNTO - Il Caciocavallo è un formaggio a pasta filata tipico dell'Italia meridionale. Sul caciocavallo ottenuto da latte di Bruna e Frisona è stato studiato l'andamento della proteolisi nel corso della maturazione. In un allevamento intensivo (oltre 350 capi) della Basilicata, dopo opportuna valutazione dei soggetti, distintamente per Tipo Genetico, sono stati formati gruppi omogenei relativi a quattro Stadi di Lattazione: 0-50 d; 51-100 d; 101-190 d; 191-280 d; il latte di massa di ciascun gruppo (4-5 soggetti) è stato trasformato in Caciocavallo (pezzature di ~ 1,5 kg) e destinato a diversa stagionatura: 0, 30, 60, 90 e 150 d. Su ciascun campione, oltre alla composizione chimica, è stata definita la composizione caseinica (α_{s1} -Cn, β -Cn e $\text{para-}\kappa$ -Cn) con elettroforesi IEF. Lo studio della proteolisi è stato valutato con l'Indice di maturazione ($\text{Nsol pH4,6/Ntot} \times 100$) e la degradazione delle frazioni α_{s1} -Cn, β -Cn e $\text{para-}\kappa$ -Cn mediante l'analisi densitometrica su profilo elettroforetico. I risultati hanno evidenziato l'andamento crescente dell'Indice di maturazione per entrambi i TG, anche se il Caciocavallo ottenuto da latte di Bruna presenta una maggiore solubilizzazione della caseina durante la stagionatura. Dall'analisi elettroforetica si rileva una diversa proteolisi delle frazioni caseiniche: la α_{s1} -Cn risulta più sensibile all'attacco degli enzimi proteolitici con una riduzione di circa l'80% nel periodo considerato; la degradazione della β -Cn risulta meno spinta, tanto che la riduzione è di circa il 60%; la $\text{para-}\kappa$ -Cn è la meno degradata, con una perdita che si aggira intorno al 50%.

Parole chiave: Caciocavallo, Tipo Genetico, Stadio di Lattazione, Indice di maturazione, proteolisi

SUMMARY - Caciocavallo cheese of Bruna and Frisona: trend of proteolysis during ripening - The Caciocavallo cheese is a stretched curd cheese typical of southern Italy. On the Caciocavallo cheese made from milk of Frisona and Bruna has been studied the trend of proteolysis during ripening. In the intensive breeding (more than 350 animals) of Basilicata, after appropriate evaluation of the subjects, separately for Genetic Type, homogeneous groups were formed from four Stages of Lactation: 0-50 d, 51-100 d, 101-190 d; 191-280 d; the mass milk of each group (4-5 animals) was transformed in Caciocavallo cheese (size: about 1.5 kg) and destined to different period of ripening: 0, 30, 60, 90 and 150 d. On each sample, in addition to the chemical composition, was defined the composition of casein

* Corrispondenza ed estratti: anna.perna@unibas.it

¹ Dipartimento di Scienze delle Produzioni Animali, Facoltà di Agraria, Università degli Studi della Basilicata
Viale dell'Ateneo Lucano 10, 85100 Potenza

(α -s₁-Cn, beta-Cn and para- κ -Cn) with IEF electrophoresis. The study of proteolysis was assessed by the Index of maturation (Nsol pH4.6/Ntot*100) and degradation of the fractions α -s₁-Cn, beta-Cn and para- κ -Cn by densitometric analysis on electrophoretic profile. The results showed the upward trend of the index of maturation for both genetic type, even though the Caciocavallo cheese from the milk of Bruna has a greater solubilization of casein during ripening. The electrophoretic analysis shows a different proteolysis of casein fractions: the α -s₁-Cn is more sensitive to the proteolytic enzymes with a reduction of about 80% during ripening; the degradation of beta-Cn is lower, in fact the reduction is about 60%, the para- κ -Cn is the least degraded, with a loss of about 50%.

Keywords: Caciocavallo cheese, Genetic Type, Stage of Lactation, Index of maturation, proteolysis

INTRODUZIONE

Il caciocavallo è un formaggio a pasta filata, a media o lunga maturazione di tipo proteolitica-lipolitica, tipico dell'Italia meridionale. La diffusione di questa categoria di formaggi è prevalentemente meridionale anche se la produzione si realizza in tutta Italia ed assorbe una quota considerevole del latte bovino destinato alla caseificazione, preceduta soltanto da quella destinata ai formaggi grana. La produzione dei formaggi freschi a pasta filata: fior di latte e mozzarella, è standardizzata con tecnologie innovative e ad elevata meccanizzazione, mentre quella dei prodotti a media e lunga stagionatura, tende a conservare un carattere ancora artigianale o semi industriale in quanto il legame con il territorio di origine è ancora forte. Le caratteristiche chimico-fisiche, nutrizionali e organolettiche del caciocavallo dipendono fortemente dal latte di partenza, la cui qualità è funzione di numerosi fattori tra cui il *Tipo Genetico* [1-3] e lo *Stadio di Lattazione* [4]. Le caratteristiche del caciocavallo sono, quindi, legate strettamente a tali fattori che condizionano tutti i fenomeni biochimici che si verificano durante la formazione e la maturazione del prodotto [5]. La fase di stagionatura del caciocavallo è caratterizzata soprattutto dal processo di proteolisi a carico delle caseine, attraverso il quale si ottengono vari frammenti di degradazione quali polipeptidi, peptidi, che con il procedere dell'idrolisi e ulteriori trasformazioni metaboliche, si degradano in ammi-

noacidi liberi, ammine, urea, α -chetoacidi, NH₃ e composti solforati, che condizionano altresì la consistenza e il gusto del formaggio [6].

Scopo del presente lavoro è stato quello di valutare l'andamento della proteolisi nel corso della maturazione, in funzione dei fattori *Tipo Genetico* (Bruna e Frisona Italiana) e *Stadio di Lattazione* (0-50 d, 51-100 d, 101-190 d, 191-280 d).

MATERIALI E METODI

a) Campionamento - Per la prova sono stati utilizzati 40 caciocavalli prodotti con latte bovino di due razze: Bruna e Frisona Italiana, allevate in provincia di Potenza, secondo il sistema di allevamento stallino a stabulazione libera. Dopo opportuna valutazione dei soggetti presenti in lattazione, sono stati formati gruppi omogenei, rappresentativi di quattro Stadi di Lattazione: 0-50 d; 51-100 d; 101-190 d; 191-280 d, distintamente per ciascun Tipo Genetico. Distintamente per ciascun gruppo considerato (4-5 soggetti), è stato raccolto tutto il latte della mungitura mattutina per farne un campione di massa unico, da indirizzare alla realizzazione di un quantitativo di massa caseosa sufficiente per la produzione di 5 campioni di formaggio a pasta filata del peso medio di 2,2 kg, da destinare a periodi di stagionatura di diversa durata: 0d, 30d, 60d, 90d, 150d.

b) Analisi chimico-fisiche del latte - Su ciascun campione di latte di massa è stato determinato: SS (sostanza secca), G (grasso), Ntot (azoto totale), ceneri, lattosio, NPN

(azoto non proteico), Ncas (azoto caseinico), Nsol (azoto solubile a pH 4,6), Nsp (azoto sieroproteico), calcio, fosforo e pH, determinate secondo le procedure A.S.P.A. [7]. La resa è stata determinata come rapporto tra g di massa caseosa su kg di latte.

c) Analisi chimico-fisiche formaggio - Su ciascun campione di Caciocavallo è stato determinato: SS, G, Ntot, ceneri, estrattivi inazotati (E.I.), NPN, Ncas, calcio, fosforo e pH, come riportato nei metodi A.S.P.A. [7].

d) Indice di maturazione - Lo studio della proteolisi è stato condotto attraverso l'indice di maturazione, definito come: $Nsol\ pH4,6/Ntot \times 100$.

e) Focalizzazione isoelettrica (IEF) - 8 g di formaggio grattugiato sono stati trattati con 25 mL di urea 9M, la miscela è stata omogeneizzata e successivamente centrifugata, a 6 rpm per 10 min, per favorire la sedimentazione del precipitato proteico e allontanare il grasso. Il precipitato è stato trattato con beta-Mercaptoetanol (0,2% v/v). La focalizzazione isoelettrica dei campioni è stata effettuata su gel di poliaccrilammide nell'intervallo di pH 2,5-10, mediante la procedura riportata da Addeo *et al* [8]. La degradazione delle proteine è stata valutata mediante analisi densitometrica (UltroScan XL) delle bande elettroforetiche, al fine di quantificare in termini %, ciascuna proteina. L'idrolisi delle proteine nel caciocavallo è stata espressa come quantità residua (%) agli intervalli successivi al 1°, distintamente per ciascuna frazione considerata.

f) Analisi statistica - I dati ottenuti sono stati sottoposti all'analisi della varianza (ANOVA) utilizzando un modello GLM trifattoriale che ha considerato l'effetto: del Tipo Genetico, dello Stadio di Lattazione, della Stagionatura, nonché le interazioni di I e II ordine. Prima dell'elaborazione statistica, i valori espressi in termini percentuali sono stati sottoposti a trasformazione angolare. Le differenze tra i livelli dei fattori sono state testate con il *t* test di Student.

vare l'effetto statisticamente significativo sia dei fattori considerati, sia dell'interazione di primo ordine (Tipo Genetico x Stadio di Lattazione), per tutti i parametri considerati (Tab. 1).

La composizione chimica del latte di massa, distintamente per Tipo Genetico, viene riportata nella tabella 2. Dai risultati si evince che il latte di Bruna presenta un contenuto in SS, G, Ntot e Ncas statisticamente superiore a quello di Frisona ($P < 0,05$), in accordo con quanto riportato da altri autori [9-13].

La superiorità casearia del latte di Bruna si è evidenziata nella produzione in caciocavallo. Infatti, la resa in pasta filata per la Bruna è risultata mediamente di 120,9 g/kg di latte, contro 94,83 g/kg del latte di Frisona ($P < 0,001$) (Fig. 1), in accordo con quanto riportato da Negrini [14].

La superiorità casearia del latte di Bruna si esplica nella maggiore capacità di trasferimento delle componenti principali dal latte al formaggio [12, 14, 15]. Il caciocavallo ottenuto, infatti, ingloba una percentuale maggiore di tutti i costituenti del latte di partenza (Tab. 3): il grasso del formaggio rappresenta circa il 72% del grasso presente nel latte, a fronte del 67% (circa) del trasferimento rilevato nel caciocavallo di Frisona; tale superiorità risulta essere statisticamente significativa ($P < 0,001$). Il fenomeno è simile anche per SS, calcio e fosforo. Per ciò che attiene all'Ntot, nel formaggio di Bruna si rileva una quota elevata di proteine proveniente dal latte utilizzato, pari all'82,42%, contro il 75,28% di quella presente nel caciocavallo di Frisona, anche se il fenomeno non risulta suffragato da significatività statistica. I risultati evidenziano, inoltre, una maggiore capacità della massa caseosa ottenuta dal latte di Bruna a trattenere grasso durante l'operazione di filatura. Il Caciocavallo di Bruna presenta una composizione chimica con valori dei parametri inferiori a quelli del prodotto di Frisona ($P < 0,01$; Tab. 4). Tale fenomeno può essere legato alla minore capacità di trattenere l'acqua nella massa

RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati dell'ANOVA hanno fatto rile-

Tabella 1 - Analisi della varianza: quota di devianza spiegata entro ciascun fattore, distintamente per parametro
 Table 1 - Analysis of variance: proportion of deviance explained within each factor, separately for parameter

Parametro Parameter	Tipo Genetico Genetic Type			Stagionatura Ripening			Stadio di Lattazione Stage of Lactation			1x2		2x3		1x3		1x2x3	
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	%	P ¹	%	P ¹	%	P ¹	%	P ¹
Resa (g/kg) Yield (g/kg)	38,30	***	***	42,40	***	***	15,65	***	***	0,55	***	0,28	**	0,97	***	1,22	***
SS (%)	2,06	***	***	83,07	***	***	4,49	***	***	0,16	NS	1,09	NS	2,41	***	2,32	***
Dry Matter (%)																	
Grasso (%) Fat (%)	0,82	***	***	86,19	***	***	5,93	***	***	0,12	*	1,13	***	2,37	***	2,46	***
Ntot (%)																	
Total Nitrogen(%)	0,82	**	***	81,34	***	***	4,57	***	***	0,11	NS	1,01	NS	2,01	***	2,30	*
Ceneri (%) Ash (%)	10,60	***	***	38,07	***	***	5,50	*	*	0,27	NS	0,64	NS	4,47	*	0,87	NS
E.I. (%)																	
Non nitrogenous extractive (%)	39,19	***	***	4,78	***	***	33,73	***	***	0,56	NS	0,61	NS	6,93	***	0,23	NS
NPN (%)																	
Non Protein Nitrogen (%)	0,79	***	***	60,59	***	***	4,71	***	***	0,41	***	1,80	***	23,37	***	7,72	***
Ncas (%)																	
Casein	4,28	***	***	42,09	***	***	3,56	**	**	0,92	NS	3,08	NS	27,56	***	1,60	NS
Nitrogen (%)																	
Calcio (%) Calcium (%)	0,18	**	***	84,38	***	***	6,37	***	***	0,99	***	2,79	***	0,92	***	2,51	***
Fosforo (%) Phosphorus (%)	0,25	***	***	87,45	***	***	1,01	***	***	2,25	***	2,92	***	0,72	***	3,91	***
pH	6,73	***	***	5,95	***	***	59,48	***	***	0,60	*	2,31	***	16,11	***	3,82	***

¹Significatività statistica: *** P< 0,001; ** P< 0,01; * P< 0,05; NS= non significativo
 Significance: *** P< 0,001; ** P< 0,01; * P< 0,05; NS = not significant

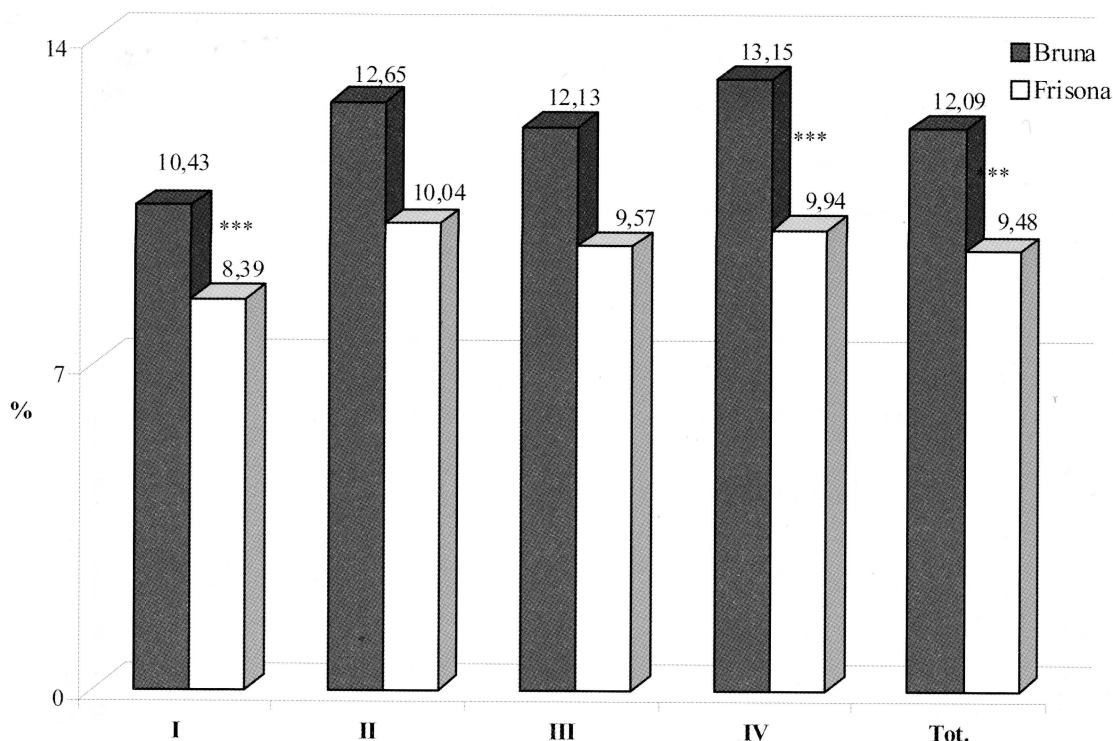
Tabella 2 - Composizione chimica media del latte, entro e indipendentemente dal Tipo Genetico, e significatività dei confronti
 Table 2 - Average chemical composition of milk, within and independently of the Genetic Type, and significance of comparisons

Parametro Parameter	Tipo Genetico Genetic Type				P ²	Totale Total	
	Bruna		Frisona			Media Mean	DS ¹ SD
	Media Mean	DS ¹ SD	Media Mean	DS ¹ SD			
SS (%)							
Dry Matter (%)	13,66	0,46	12,67	0,55	***	13,16	0,71
G (%)							
Fat (%)	4,44	0,15	3,81	0,21	***	4,12	0,36
P (%)							
Total Nitrogen (%)	3,78	0,21	3,37	0,38	*	3,58	0,37
Ceneri (%)							
Ash (%)	0,77	0,03	0,74	0,01	*	0,76	0,03
Lattosio (%)							
Lactose (%)	4,67	0,16	4,74	0,18	NS	4,70	0,17
NPN (%)							
Non Protein Nitrogen (%)	0,47	0,03	0,46	0,06	NS	0,46	0,05
Ncas (%)							
Casein Nitrogen (%)	2,75	0,17	2,36	0,27	***	2,55	0,30
Nsol (%)							
Soluble Nitrogen (%)	1,03	0,06	1,01	0,12	NS	1,02	0,09
Nsp (%)							
Whey Protein Nitrogen (%)	0,57	0,05	0,56	0,09	NS	0,56	0,07
Calcio (%)							
Calcium (%)	0,11	0,01	0,11	0,01	NS	0,11	0,01
Fosforo (%)							
Phosphorus (%)	0,09	0,01	0,09	0,01	NS	0,09	0,01
pH	6,54	0,17	6,48	0,23	NS	6,51	0,20

¹Deviazione standard – Standard deviation

²Significatività statistica: *** P< 0,001; * P< 0,05; NS non significativo
 Significance: *** P< 0,001; * P< 0,05; NS not significant

Figura 1 - Resa in pasta filata entro e indipendentemente dallo Stadio di Lattazione, distintamente per Tipo Genetico
Figure 1 - Yield in the spun paste, within and independently of the Stage of Lactation, separately for Genetic Types



I = 50 d; II = 51 ÷ 100 d; III = 101 ÷ 190 d; IV = 191 ÷ 280 d.

Significatività statistica: *** $P < 0,001$ - Statistical significance: *** $P < 0,001$

caseosa del prodotto ottenuto da latte di Frisona.

Lo Stadio di Lattazione influenza la composizione chimica del caciocavallo (Tab. 5). La resa è risultata superiore per il latte prodotto nel IV Stadio di Lattazione (115,44 g/kg di latte), mentre ha mostrato il valore più basso nel latte del I Stadio di Lattazione (94,12 g/kg di latte) ($P < 0,05$). Il caciocavallo realizzato con latte ottenuto nel I stadio di lattazione è caratterizzato da un più alto contenuto in SS (61,68%), in G (28,57%), in Ntot (27,82%) e in NPN (5,40), rispetto a quello degli altri Stadi di Lattazione ($P < 0,05$).

Nel caciocavallo realizzato da latte otte-

nuto nel I Stadio di Lattazione (Tab. 3) esistono minori quote di tutti i costituenti del latte di partenza: 43,48% di SS, 73,97% di Ntot e 66,10% di grasso. Il miglior risultato, legato alla SS che migra dal latte al formaggio, si rileva nel prodotto del IV stadio di lattazione, che trattiene una maggiore quantità di G (71,08%), di Ntot (81,69%) e di ceneri (65,36%). Questi risultati trovano conferma con quanto riportato da Sapru *et al* [16]. Differenze significative, fra gli Stadi di Lattazione, si sono evidenziate per i parametri SS e G ($P < 0,05$).

L'aspetto esteriore di un formaggio, la consistenza, l'aroma e il sapore che lo carat-

Tabella 3 - Trasferimento dei componenti chimici dal latte al formaggio (%), entro ed indipendentemente dal Tipo Genetico e dallo Stadio di Lattazione, e significatività dei confronti
Table 3 - Transfer of chemical components from milk to cheese (%), within and independently of the Genetic Type and of the Stage of Lactation, and significance of comparisons

Parametro (%) Parameter (%)	Tipo Genetico Genetic Type				p ²	Stadio di Lattazione Stage of Lactation											
	Bruna		Frisona			I			II			III			IV		
	Media Mean	DS ¹ SD	Media Mean	DS ¹ SD		Media Mean	DS ¹ SD	Media Mean	DS ¹ SD	Media Mean	DS ¹ SD	Media Mean	DS ¹ SD	Media Mean	DS ¹ SD		
Sostanza secca Dry Matter	50,29	3,36	44,22	3,60	***	43,47 ^a	4,76	48,88 ^b	4,49	47,78 ^b	2,86	48,90 ^b	4,75				
Grasso Fat	71,75	4,02	67,00	2,27	***	66,10 ^a	2,37	71,58 ^b	4,28	68,74 ^c	1,62	71,08 ^b	4,95				
N totale Total Nitrogen	82,42	5,27	75,28	10,93	NS	73,97	10,95	78,23	8,50	81,50	8,64	81,69	8,42				
Ceneri Ash	68,76	11,47	63,66	10,21	NS	61,28	12,25	73,37	9,70	64,83	9,59	65,36	10,97				
Calcio Calcium	78,09	9,06	59,60	4,73	***	66,70	13,97	73,27	9,81	66,16	9,11	69,23	15,10				
Fosforo Phosphorus	55,09	7,82	46,01	2,95	***	53,54	10,95	49,86	5,60	49,10	4,01	49,70	8,40				

I = 50 d; **II** = 51 ÷ 100 d; **III** = 101 ÷ 190 d; **IV** = 191 ÷ 280 d.

¹Deviazione standard – Standard deviation

²Significatività statistica: *** P < 0,001; NS non significativo

^{a, b, c} P < 0,05

^{a, b, c} Medie nella stessa colonna con uguale lettera non sono statisticamente differenti

^{a, b, c, d} Means within a row sharing the same letter are not significantly different

Tabella 4 - Composizione chimica media del Caciocavallo, distintamente per Tipo Genetico, e significatività dei confronti
Table 4 - Average chemical composition of the Caciocavallo cheese, separately for Genetic Type, and significance of comparisons

Parametro Parameter	Tipo Genetico Genetic Type				P ²
	Bruna		Frisona		
	Media Mean	DS ¹ SD	Media Mean	DS ¹ SD	
Sostanza secca (%) Dry Matter (%)	57,81	7,43	60,02	7,93	***
Grasso (%) Fat (%)	26,79	3,4	27,42	3,59	***
N totale (%) Total Nitrogen (%)	26,23	3,44	26,87	3,6	**
Ceneri (%) Ash (%)	4,25	4,68	4,83	5,3	***
E.I. (%) Non nitrogenous extractive (%)	0,32	0,22	0,66	0,21	***
NPN (%) Non Protein Nitrogen (%)	4,91	2,02	4,53	2,21	***
N caseina (%) Casein Nitrogen (%)	22,34	2,39	21,33	2,43	***
Calcio (%) Calcium (%)	0,69	0,1	0,7	0,11	**
Fosforo (%) Phosphorus (%)	0,44	0,08	0,44	0,06	NS
pH	5,89	0,38	5,7	0,33	***

¹Deviazione standard – Standard deviation

²Significatività statistica: *** P< 0,001; ** P< 0,01; NS= non significativo
Significance: *** P< 0.001; ** P< 0.01; NS= not significant

Tabella 5 - Composizione chimica media del Caciocavallo, entro lo Stadio di Lattazione, indipendentemente dal Tipo Genetico, e significatività dei confronti

Table 5 - Average chemical composition of the Caciocavallo cheese, within the Stage of Lactation and independently of the Genetic Type, and significance of comparisons

Parametro Parameter	Stadio di Lattazione Stage of Lactation							
	I		II		III		IV	
	Media Mean	DS ¹ SD	Media Mean	DS ¹ SD	Media Mean	DS ¹ SD	Media Mean	DS ¹ SD
Resa (g/kg) Yield (g/kg)	94,12 ^a	17,11	113,43 ^b	20,09	108,5 ^c	19,78	115,44 ^d	21,46
Sostanza secca (%) Dry Matter(%)	61,68 ^a	8,54	58,03 ^b	7,47	58,45 ^b	8,08	57,5 ^b	6,35
Grasso (%) Fat (%)	28,57 ^a	3,87	26,51 ^b	3,34	26,77 ^c	3,56	26,58 ^{b,c}	2,88
N totale (%) Total Nitrogen (%)	27,82 ^a	3,91	25,9 ^b	3,37	26,31 ^b	3,61	26,16 ^b	2,97
Ceneri (%) Ash (%)	4,9 ^{a,b}	0,91	5,03 ^a	0,92	4,67 ^{b,c}	1,02	4,47 ^c	0,76
E.I. (%) Non nitrogenous extractive (%)	0,39 ^a	0,22	0,6 ^b	0,23	0,69 ^c	0,21	0,29 ^d	0,24
NPN (%) Non Protein Nitrogen (%)	5,4 ^a	2,53	4,47 ^b	1,86	4,18 ^c	1,66	4,83 ^d	2,21
N caseina (%) Casein Nitrogen (%)	22,42 ^a	2,75	21,43 ^b	2	22,14 ^a	3,04	21,33 ^b	1,72
Calcio (%) Calcium (%)	0,73 ^a	0,12	0,68 ^b	0,09	0,7 ^c	0,1	0,66 ^d	0,1
Fosforo (%) Phosphorus (%)	0,45 ^a	0,06	0,44 ^b	0,08	0,44 ^b	0,07	0,43 ^c	0,08
pH	6 ^a	0,19	5,39 ^b	0,15	5,66 ^c	0,34	6,11 ^d	0,22

I = 50 d; II = 51 ÷ 100 d; III = 101 ÷ 190 d; IV = 191 ÷ 280 d

¹Deviazione standard – Standard deviation

a, b, c, d $P < 0,05$

a, b, c, d Medie nella stessa riga con uguale lettera non sono statisticamente differenti

a, b, c, d Means within a row sharing the same letter are not significantly different

terizzano e lo distinguono da altri prodotti, sono il risultato finale dei processi biochimici che si verificano durante la stagionatura. Tra questi di fondamentale importanza sono quelli relativi alla proteolisi delle caseine. Lo studio della degradazione proteolitica durante la stagionatura è stato valutato sia mediante l'indice di maturazione, che mediante l'analisi densitometrica su profilo elettroforetico delle frazioni caseiniche.

Nella figura 2 viene riportato l'andamento dell'Indice di maturazione dei caciocavalli durante la stagionatura. Tale indice dà indicazione della proporzione di caseina che viene progressivamente solubilizzata ad opera degli enzimi proteolitici. Il grado di solubilizzazione della caseina aumenta in maniera progressiva con la stagionatura; in

particolare, il caciocavallo ottenuto da latte di Bruna presenta una maggiore solubilizzazione della caseina rispetto a quello della Frisona, durante tutto il periodo considerato ($P < 0,05$). Inoltre, nel caciocavallo di Bruna, la solubilizzazione è risultata particolarmente importante tra 0 e 30 d e tra 90 e 150 d, mentre in quello di Frisona, la maggiore degradazione proteolitica si ha tra 30 e 60 d e fra 90 e 150 d (Tab. 6).

Nella figura 3 è riportato l'andamento proteolitico delle frazioni caseiniche del Caciocavallo, durante la stagionatura, distinta per Tipo Genetico; in linea generale si osserva che la frazione proteica che ha subito un maggiore attacco da parte degli enzimi proteolitici, già all'inizio della stagionatura, è l' α_{s1} -Cn, che presenta una quan-

Figura 2 - Andamento dell'Indice di maturazione (Nsol pH4,6/Ntot*100)
Figure 2 - Trend of the Index of ripening (Nsol pH4,6/Ntot*100)

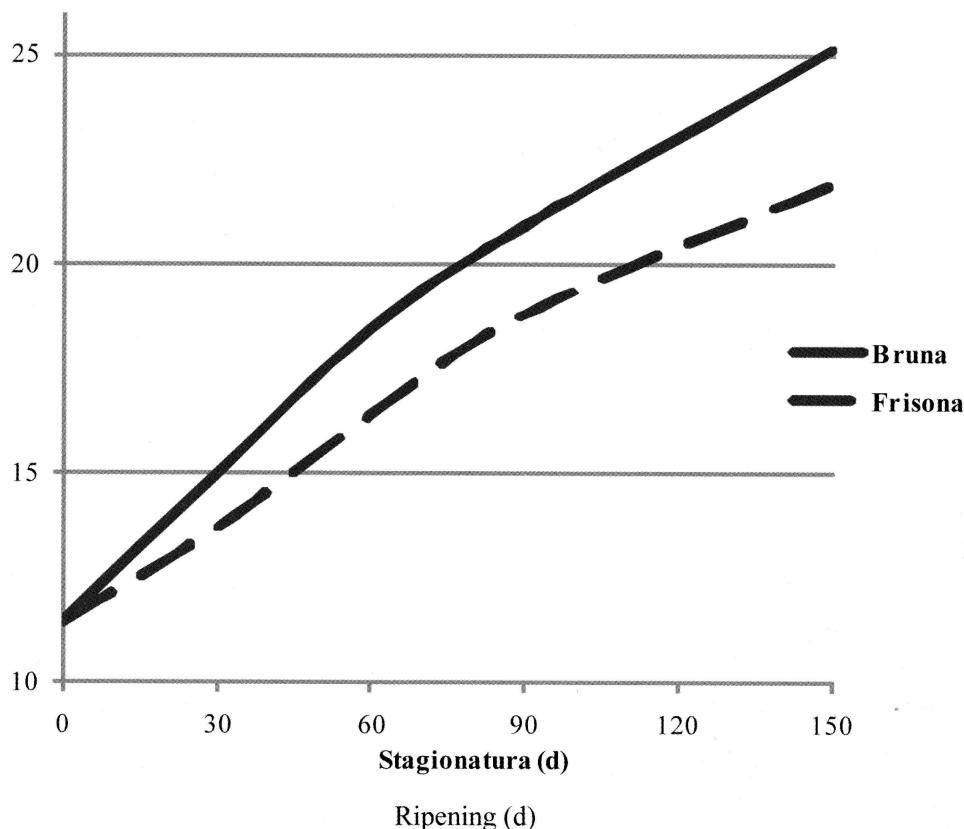


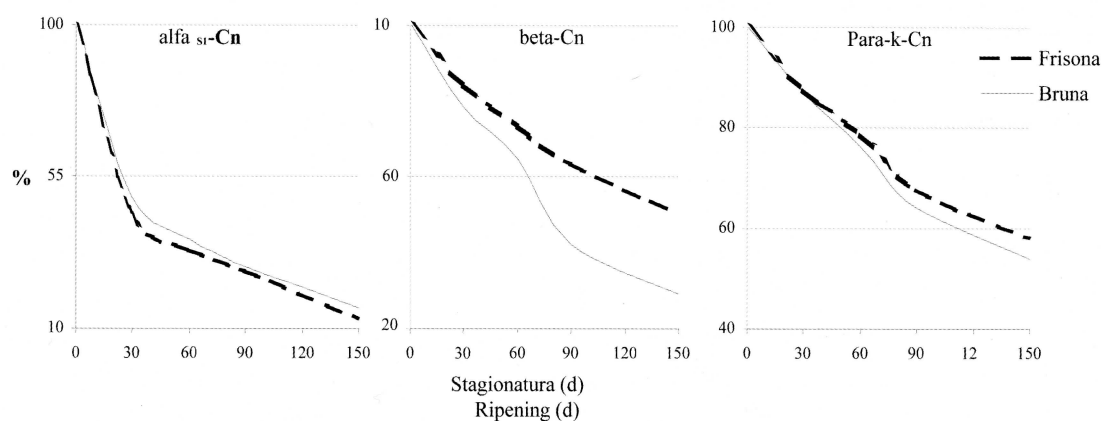
Tabella 6 - Indice di maturazione (Nsol pH4,6/Ntot*100) dei formaggi, distintamente per periodo di stagionatura e variazione della proteolisi, distintamente per intervalli di maturazione.

Table 6 - Index of ripening (Nsol pH4.6/Ntot*100) of the cheeses, separately for period of maturation and change in proteolysis, separately for intervals of ripening

Tipo Genetico Genetic Type	Stagionatura (d) Ripening (d)				
	0	30	60	90	150
Bruna	11,42	14,96 (+3,54)	18,43 (+3,47)	20,89 (+2,46)	25,09 (+4,20)
Frisona	11,43	13,67 (+2,23)	16,38 (+2,71)	18,79 (+2,41)	21,88 (+3,10)

Figura 3 - Andamento della proteolisi (%) delle frazioni proteiche durante la stagionatura, distintamente per Tipo Genetico

Figure 3 - Trend of proteolysis (%) of protein fractions during the ripening, separately for Genetic Type



tità residua dopo 30 giorni pari al 46% e a fine stagionatura pari a circa il 15%, con una degradazione totale di oltre l'80%, risultato, questo, in accordo con quanto riportato da Marcos *et al* [17]. La proteolisi della beta-Cn risulta meno spinta rispetto all'alfa_{s1}-Cn, tanto che a 150 giorni di stagionatura la quantità residua risulta di circa il 40%. Molti studi hanno, infatti, dimostrato che, specialmente in matrici come il formaggio, la beta-Cn è più resistente all'attacco residuo del caglio e degli enzimi dello starter a causa della sua struttura e della tendenza ad aggregarsi [18-20], mentre la degradazione più

intensa dell'alfa_{s1}-Cn è legata all'elevata suscettibilità all'azione residua del caglio [21]. La para-κ-Cn, parte insolubile della κ-Cn, risulta meno degradata, infatti la riduzione di questa proteina, nel corso della maturazione, si attesta su valori inferiori del 50%, presentando una maggiore resistenza all'attacco della chimosina [22]. Nel confronto fra le due razze, la proteolisi della alfa_{s1}-Cn è risultata più spinta nel Caciocavallo di Frisona, mentre in quello di Bruna sono più degradate la beta-Cn e la para-κ-Cn. In particolare, il formaggio di Bruna subisce una maggiore proteolisi a carico della

beta-Cn a partire da 60 giorni fino a fine prova. Per quanto attiene alla para-k-Cn, l'andamento è risultato simile in entrambi i TG, anche se con quantità residua inferiore nel prodotto di Bruna.

Nella tabella 7 viene riportato l'andamento della proteolisi (quantità residua, %) du-

rante la stagionatura, distintamente per Tipo Genetico e Stadio di Lattazione. Per entrambi i TG, il II Stadio di Lattazione caratterizza un prodotto con la minore quantità di alfa_{s1}-Cn residua (9,5%) a fine prova. Il contenuto di beta-Cn, a 150 giorni, risulta maggiore nel prodotto ottenuto nel I e nel II

Tabella 7 - Quota residua (%) delle frazioni proteiche durante la stagionatura, distintamente per Tipo Genetico e Stadio di Lattazione

Table 7 - Residual portion (%) of the protein fractions during the ripening, separately for Genetic Type and Stage of Lactation

Stagionatura (d)	FRISONA			BRUNA		
Ripening (d)	alfa _{s1} -Cn	beta-Cn	para-k-Cn	alfa _{s1} -Cn	beta-Cn	para-k-Cn
0-50 d						
1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
30	44,4	88,1	89,1	42,9	83,8	82,6
60	33,3	82,1	76,2	28,6	75,1	74,6
90	25,9	66,7	67,4	21,4	54,1	62,0
150	14,8	54,7	57,7	14,3	32,3	51,9
51-100 d						
1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
30	42,9	87,9	84,4	41,4	86,3	89,7
60	33,3	78,0	79,5	31,0	72,5	74,1
90	28,6	69,2	67,8	27,6	48,8	61,8
150	9,5	58,8	59,5	13,8	38,8	52,2
101-190 d						
1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
30	42,9	80,1	88,6	58,3	72,7	87,7
60	35,7	71,2	81,2	43,8	53,8	80,4
90	28,6	60,9	64,9	33,3	31,1	68,7
150	14,3	45,5	50,2	18,8	20,5	58,9
191-280 d						
1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
30	43,8	81,7	88,9	52,0	70,7	88,1
60	31,3	62,9	78,6	42,0	56,9	75,7
90	25,0	55,9	70,2	32,0	35,8	63,8
150	12,5	42,5	65,5	18,0	26,0	52,3

Stadio di Lattazione con una quantità relativa maggiore nel prodotto di Frisona rispetto a quello di Bruna (54,7 e 58,8% *vs* 32,3 e 38,8% rispettivamente). Negli ultimi due Stadi di Lattazione (III e IV), la perdita di beta-Cn si attesta su valori di oltre il 55% nel Caciocavallo di Frisona e di oltre il 77% in quello di Bruna. La para- κ -Cn subisce una degradazione meno spinta, facendo rilevare una quantità residua superiore al 50% in tutti i campioni analizzati. Dai risultati ottenuti, inoltre, si è osservato che la velocità di degradazione delle frazioni caseiniche non è risultata omogenea nel tempo (Tab. 7). In entrambi i tipi genetici, la alfa_{s1}-Cn si degrada molto velocemente nei primi 30 giorni di stagionatura (ca. il 50%); l'ulteriore degradazione avviene, invece, più lentamente (ca. 23% della quota residuale) e in modo costante tra 30, 60 e 90 d. Tra 90 e 150 d la velocità di degradazione della alfa_{s1}-Cn aumenta nuovamente, tale da costituire il 42% della quota presente a 90 d. La beta-Cn, nel caciocavallo di Bruna, ha una velocità di degradazione maggiore tra gli intervalli 60, 90 e 150 d (ca. il 30%), mentre nel Caciocavallo di Frisona, la velocità di degradazione della beta-Cn si mantiene costante per tutto il periodo di stagionatura, con una proteolisi di ca. il 15% della quota presente all'inizio di ogni intervallo di tempo considerato. La para- κ -Cn, per entrambi i TG, presenta una velocità di degradazione costante nel tempo con una perdita di caseina che si attesta intorno a ca. il 12% della quota presente all'inizio di ogni intervallo di stagionatura considerato.

CONCLUSIONI

I fattori considerati nella seguente prova, Tipo Genetico e Stadio di Lattazione, condizionano le caratteristiche qualitative del prodotto. In particolare, il Tipo Genetico è un elemento particolarmente determinante sulle caratteristiche del latte, infatti, il prodotto di Bruna si presenta più ricco in SS, G, Ntot, Ncas e la resa in pasta filata risulta maggiore rispetto a quello della Frisona. La superiorità casearia della Bruna si estrinseca

nella capacità di veicolare nella massa caseosa una percentuale maggiore di tutti i costituenti considerati, presenti nel latte di partenza, producendo un formaggio con caratteristiche quali-quantitative migliori. L'indice di maturazione, espressione della solubilizzazione della caseina, è risultato più elevato nel Caciocavallo di Bruna durante l'intero periodo di stagionatura, facendo rilevare una maggiore degradazione della β -Cn e della para- κ -Cn rispetto al prodotto di Frisona, caratterizzato da una maggiore degradazione della alfa_{s1}-Cn. Le caratteristiche qualitative del latte sono influenzate dallo Stadio di Lattazione, infatti, queste migliorano a misura di come aumenta la distanza dal parto. Il formaggio ottenuto da latte al IV Stadio di Lattazione trattiene una maggiore quantità di G e Ntot, tali condizioni portano alla formazione di un prodotto alimentare più ricco in nutrienti. Durante la maturazione, l'idrolisi proteica nel prodotto del II Stadio di Lattazione, ha interessato soprattutto la frazione α _{s1}-Cn, mentre in quelli del III e IV Stadio di Lattazione è stata la frazione β -Cn a subire una maggiore degradazione.

Il processo di maturazione, con gli effetti evidenziati a carico delle proteine [23], può indurre a pensare che è possibile realizzare prodotti con ben definite caratteristiche nutraceutiche e sensoriali. Sia i trasformatori che gli allevatori possono contribuire per fornire al consumatore formaggi con caratteristiche peculiari, ben evidenziate in etichetta per l'opportuna scelta. Di sicuro interesse potrebbe essere la definizione dell'effetto nutraceutico delle frazioni di degradazione delle singole caseine, per individuare la tecnica di conservazione e la durata della stessa, tale da rendere al consumatore l'alimento più idoneo.

Ringraziamenti:

Poster presentato al 2° Congresso Lattiero-Caseario AITeL - Regione Piemonte, Torino 21 settembre 2010 "La ricerca scientifica e la valorizzazione del latte e dei derivati".

BIBLIOGRAFIA

- 1) Mocquot JC (1985) Possibilità e limiti del miglioramento genetico dei componenti chimici del latte: la situazione francese. Atti Conv. "Importanza del contenuto proteico del latte", 71, Reggio Emilia
- 2) Gravert HO (1987) Breeding of dairy cattle. In "Dairy-Cattle Production" (ed. HO Gravert), 35. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, NL
- 3) Chianese L, Di Luccia A, Mauriello R, Ferrara L, Zehender G, Addeo F (1988) Polimorfismo biochimico delle proteine del latte in bovine di razza Podolica. *Zoot Nutr Anim* 14 189-197
- 4) Secchiari P, Mele M, Serra A, Paoletti F (2002) Le frazioni lipidiche del latte e della carne dei ruminanti. Atti Conv. "Giornata di studio su: latte e carne dei ruminanti componente lipidica e salute umana", 7-96, Firenze, 6 marzo
- 5) Quinto M, Sevi A, Di Caterina R, Albenzio M, Muscio A, Rotunno T (2003) Quality of milk and caciocavallo cheese from farms rearing Podolica and Italian Friesan cows. *Ital J Food Sci* 15 485-498
- 6) Sousa MJ, Ardo Y, McSweeney PLH (2001) Advances in the study of proteolysis during cheese ripening. *Int Dairy Journal* 11 327-345
- 7) ASPA (1995) Metodi di analisi del latte delle principali specie di interesse zootecnico. 1-73, Università degli Studi di Perugia
- 8) Addeo F, Anelli G, Stingo C, Chianese L, Petrilli P, Scudiero A (1984) Riconoscimento e dosaggio del latte bovino nel formaggio Pecorino. *Latte* 9 135-142
- 9) Mariani P (1975) Ripartizione delle proteine del latte nelle razze Frisona, Bruna Alpina, Reggiana e Modenese. *Riv Zoot Vet* 3 13-35
- 10) Mariani P, Serventi P, Fossa E (1997) Contenuto di caseina, varianti genetiche ed attitudine tecnologico-casearia del latte delle vacche di razza Bruna nella produzione del formaggio Grana. *La Razza Bruna* 2 8-14
- 11) Matassino D, Barone C, Colatruglio P, Zullo A, Mascia M (2002) Polimorfismo proteico e caratteristiche quanti-qualitative del latte di bovini allevati in Molise. *La Razza Bruna* 2 1-15
- 12) Negrini G (2004) Latte di Bruna: Risultati di alcune prove di caseificazione. 7° Conf Mond "Allevatori Razza Bruna". Verona, 3-7 marzo
- 13) Summer A, Pecorari M, Fossa E, Malacarne M, Formaggioni P, Franceschi P, Mariani P (2004) Frazioni proteiche, caratteristiche di coagulazione presamica e resa in formaggio Parmigiano-Reggiano del latte delle vacche di razza Bruna Italiana. 7° Conf Mond "Allevatori Razza Bruna", 77-82, Verona, 3-7 marzo
- 14) Negrini G (2002) Latte monorazza nella produzione di formaggi a pasta filata. *La Razza Bruna* 4 19-24
- 15) Mariani P, Summer A, Formaggioni P, Malacarne M (2002) La qualità casearia del latte di differenti razze Bovine. *La Razza Bruna* 17 13-26
- 16) Sapru A, Barbano DM, Yun JJ, Klei LK, Oltenacu PA, Bandler DK (1997) Cheddar Cheese: Influence of milking frequency and stage of lactation on composition and yield. *J Dairy Sci* 80 437-446
- 17) Marcos A, Esteban MA, Leòn F, Fernandez-Salguero J (1979) Electrophoretic patterns of European cheese: comparison and quantification. *J Dairy Sci* 62 892-900
- 18) Fox PF (1969) Milk clotting and proteolytic activities of rennet, and bovine pepsin and porcine pepsin. *J Dairy Res* 36 427-433
- 19) Visser FMW, Degroot-Mostert AEA (1977) Contribution of enzymes from rennet, starter bacteria and milk to proteolysis and flavor development in Gouda cheese. *Neth Milk Dairy J* 31 247-264

- 20) Swaisgood HE (1992) Chemistry of milk protein. In "Advances Dairy Chemistry", vol. I, Proteins (ed. PF Fox), 63-110. Elsevier Applied Sci. Ltd, London, UK
- 21) Fox PF, McSweeney PLH (1997) Rennet: Their role in milk coagulation and cheese ripening. In "Microbiology and Biochemistry of Cheese and Fermented Milk", vol. II, 241-249, Chapman & Hall, London, UK
- 22) Green ML, Foster PDM (1974) Comparison of the rates of proteolysis during ripening of Cheddar cheese made with calf rennet and swine pepsin as coagulants. J Dairy Res 41 269-282
- 23) Walther B (2008) Cheese in Nutrition and Health. 5th symposium on cheese ripening, IDF, International Dairy Federation, 9 -13, Bern, Switzerland