

RAFFAELE ROMANO*, ANELLA GIORDANO, LAURA LE GROTTAGLIE,
SALVATORE SPAGNA MUSSO

APPLICAZIONE DELLA GAS-CROMATOGRAFIA AD ALTA RISOLUZIONE (HRGC) ALLO STUDIO DELLA COMPOSIZIONE ACIDICA E TRIGLICERIDICA DEL LATTE DI ASINA

Dipartimento di Scienza degli Alimenti, Università degli Studi di Napoli “Federico II”, Via
Università 100, 80055 Portici, NA, Italia

*email: rafroman@unina.it

INTRODUZIONE

Negli ultimi 5 anni si è assistito al recupero di alcune razze asinine che rischiavano l'estinzione (Coldiretti, 2009). La rivalutazione e la salvaguardia dell'asino, animale dotato di grande rusticità, frugalità, resistenza alle malattie e spirito di adattamento (Chiofalo, 2004), è attribuibile al reinserimento della specie zootecnica in nuovi campi di applicazione di interesse sociale ed economico come quello alimentare. A parte la possibilità di introdurre sul mercato specialità alimentari a base di latte di asina, come biscotti o gelati, la maggiore spinta verso lo sviluppo di allevamenti asinini è stata una necessità dovuta al fatto che in Italia ogni anno nascono circa 15.000 bambini affetti da Allergia alle Proteine del Latte Vaccino (APLV) (Arduin, 2005). Nonostante il grande interesse che si sta manifestando per l'impiego del latte di asina nell'alimentazione umana, con particolare riferimento alla fase neonatale di pazienti affetti da APLV (Carroccio *et al.*, 1999; Chiofalo *et al.*, 2001), ed in quella senilica; ridotti sono gli studi mirati a valutare l'effetto razza sulle caratteristiche della frazione lipidica del latte d'asina. Lo scopo del seguente lavoro, è stato quello di caratterizzare il profilo acidico e trigliceridico del grasso del latte ottenuto da due differenti razze asinine autoctone. Le analisi sono state condotte mediante gas cromatografia ad alta risoluzione (HRGC).

MATERIALI E METODI

La sperimentazione è stata condotta su capi di razza “*Ragusana*” allevati nella provincia di Palermo e su capi di razza toscana “*Miccio Amiatino*”, allevati nella provincia di Napoli. A partire dal 30° giorno di lattazione, 225 mL di latte sono stati munti ogni mattina con una cadenza di 3 giorni, per una durata complessiva della sperimentazione di circa 3 mesi. Il grasso è stato estratto mediante metodica Rose-Gottlieb (AOAC 905.02). La composizione acidica e trigliceridica è stata determinata mediante gas cromatografia ad alta risoluzione (Sewell, 1992). L'influenza della razza sulla composizione in acidi grassi e in trigliceridi è stata statisticamente valutata mediante test della varianza ANOVA.

RISULTATI E DISCUSSIONI

In Tab. 1 viene mostrata la composizione in acidi grassi del latte delle due razze. È stata riscontrata una notevole variabilità tra i valori minimi (m) e massimi (M) degli acidi grassi in quanto è stato analizzato, per ogni razza, il latte proveniente da ogni singolo animale.

Gli acidi grassi saturi (SFA) sono risultati maggiormente presenti nelle due razze. Tra i SFA la concentrazione dell'acido palmitico ($C_{16:0}$), acido grasso prevalente, è risultata pari al 21,55 e 20,68% rispettivamente, mentre tra i SFA a basso peso molecolare rilevante è la presenza dell'acido caprico ($C_{10:0}$) con una concentrazione pari a 8,73 e 9,17% rispettivamente. Tra gli SFA l'acido caprilico ($C_{8:0}$), l'acido laurico ($C_{12:0}$) e l'acido miristico ($C_{14:0}$) hanno evidenziato valori significativamente differenti ($p \leq 0,05$), tra le due razze oggetto della sperimentazione.

Tra gli acidi grassi monoinsaturi (MUFA) rilevati nel latte della "*Ragusana*" e della "*Miccio Amiantino*", l'acido l'oleico ($C_{18:1}$) era in percentuale maggiore con valori pari a 19,91 e 21,91% rispettivamente. Differenze significative ($p \leq 0,05$) sono emerse il latte delle due razze per l'acido palmitoleico ($C_{16:1}$), l'acido oleico ($C_{18:1}$) e l'acido erucico ($C_{22:1}$).

All'interno della famiglia degli acidi grassi polinsaturi (PUFA), è stata rilevata una percentuale elevata di acido linoleico $C_{18:2\ n\ 6}$ pari all'11,33 e al 23,01% rispettivamente ed di acido linolenico $C_{18:3\ n\ 3c}$ paria a 7,94 e 1,98% rispettivamente. La percentuale di acido arachidonico ($C_{20:4\ n\ 6c}$) ed eicosapentanoico ($C_{20:5\ n\ 3c}$) nella razza siciliana è pari allo 0,04 e al 0,22%, rispettivamente mentre nella razza toscana allo 0,09 e allo 0,13% rispettivamente. (Tab. 3). Tra i PUFA identificati, il $C_{18:3\ n\ 3c}$, il $C_{20:5\ n\ 3c}$, il $C_{18:2\ n\ 6c}$ e il $C_{20:4\ n\ 6c}$ risultano significativamente differenti ($p \leq 0,05$) tra le due razze oggetto di analisi.

Tabella 1 - Composizione percentuale degli acidi grassi del latte di lasina.

Acidi grassi	<i>Ragusana</i>			<i>Miccio Amiantino</i>		
	min (± SD)	Max (± SD)	μ (± SD)	min (± SD)	Max (± SD)	μ (± SD)
C4:0	0,13±0,36	0,69±0,03	0,14^a±0,06	0,24±0,03	0,93±0,02	0,10^a±0,01
C6:0	0,29±0,04	1,81±0,03	1,00^a±0,03	0,16±0,01	0,84±0,23	0,35^a±0,06
C8:0	1,63±0,48	3,67±0,60	2,09^a±0,31	1,33±0,39	4,93±0,87	2,51^b±0,38
C10:0	4,85±0,06	13,63±0,89	8,73^a±0,20	3,89±0,58	13,76±0,02	9,17^a±0,02
Σ SCFA	6,9	19,8	11,96	5,62	20,46	12,13
C11:0	0,63±0,14	2,42±0,11	1,40^a±0,48	0,41±0,13	1,67±0,01	1,06^a±0,16
C12:0	6,69±0,34	16,32±0,38	11,74^a±0,16	2,46±0,43	11,04±0,06	7,21^b±0,72
C13:0	0,07±0,00	0,32±0,01	0,20^a±0,23	0,03±0,10	0,25±0,07	0,13^a±0,10
C14:0	4,30±0,19	9,79±0,13	7,12^a±0,53	3,12±0,13	8,23±0,01	5,45^b±0,86
C14:1	0,11±0,03	0,57±0,15	0,30^a±0,08	0,11±0,01	0,30±0,10	0,20^a±0,01
C15:0	0,10±0,01	0,53±0,11	0,33^a±0,07	0,18±0,01	0,72±0,14	0,28^a±0,01
C16:0	15,87±0,00	24,92±0,09	21,55^a±0,24	16,39±0,09	33,25±0,28	20,68^a±0,68
C16:1	1,32±0,19	7,20±0,07	3,15^a±0,43	0,97±0,07	10,05±0,55	3,16^b±0,05
Σ MCFA	30,35	59,07	45,79	23,67	65,51	38,17
C17:0	0,05±0,05	0,89±0,04	0,34^a±0,14	0,07±0,65	0,50±0,05	0,24^a±0,47
C18:0	0,98±0,76	2,44±0,05	1,56^a±0,16	0,25±0,50	7,05±0,09	1,60^a±0,37
C18:1n9c	12,80±0,07	24,53±0,63	19,91^a±0,28	3,03±0,41	32,39±0,23	21,91^b±0,75
C18:2n6c	6,51±0,13	17,16±0,18	11,33^a±0,02	11,81±0,21	29,92±0,33	23,01^b±0,09
C18:3n3c	3,66±0,30	3,02±0,17	7,94^a±0,31	1,33±0,36	3,09±0,17	1,98^b±0,70
C20:2n6	0,14±0,60	0,69±0,47	0,32^a±0,04	0,06±0,80	0,74±0,72	0,41^a±0,79
C20:3n3	0,02±0,00	0,79±0,19	0,17^a±0,85	0,03±0,25	0,44±0,19	0,15^a±0,22
C20:4n6AA	0,01±0,26	0,07±0,08	0,04^a±0,16	0,02±0,04	0,18±0,14	0,09^b±0,08
C20:5n3EPA	0,15±0,11	0,48±0,96	0,22^a±0,11	0,01±0,14	0,22±0,08	0,13^b±0,40
C22:1n9	0,15±0,37	1,01±0,17	0,35^a±0,14	0,01±0,86	0,49±0,06	0,15^b±0,15
C22:6n3	0,01±0,04	0,25±0,73	0,05^a±0,72	0,02±0,28	0,12±0,73	0,02^a±0,18
Σ LCFA	24,48	51,33	42,23	16,64	75,41	49,69

Differenti lettere nella stessa linea corrispondono a differenze statisticamente significative ($p<0,05$); SCFA, acidi grassi a corta catena; MCFA, acidi grassi a media catena; LCFA, acidi grassi a lunga catena; AA, acido arachidonico; EPA, acido eicosapentaenoico.

Il rapporto UFA/SFA (Tab. 2) è risultato essere superiore per il latte della razza “*Miccio Amiantino*” rispetto al latte della razza “*Ragusana*” (1,05 contro 0,78), così come per il rapporto $\omega 6/\omega 3$.

La diversa concentrazione degli acidi grassi della serie $\omega 6$ ed $\omega 3$ nel grasso estratto dal latte di animali di razza “*Ragusana*” e “*Miccio Amiantino*”, ha inciso sul loro rapporto. Considerando che, negli ultimi 100 anni, si è assistito al graduale sbilanciamento del citato rapporto a favore degli acidi grassi $\omega 6$, fenomeno associato tra l’altro alla maggiore manifestazione di malattie cardiovascolari (Lunn & Theobald, 2006); il latte della razza Siciliana sembrerebbe nutrizionalmente più valido.

Tabella 2 - Valori di SFA, MUFA, PUFA ED UFA e relativi rapporti $\omega 6/\omega 3$ nel latte delle due razze.

	Ragusana	M. Amiantino
SFA	56,20	48,78
MUFA	23,71	25,43
PUFA	20,09	25,79
UFA (MUFA + PUFA)	43,80	51,22
Ratio UFA/SFA	0,78	1,05
$\omega 3$	8,39	2,28
$\omega 6$	11,70	23,51
Ratio $\omega 6/\omega 3$	1,39	10,30

In Tabella 3 sono stati riportati i risultati della composizione trigliceridica (TAG), espressi come percentuale dei lipidi totali, e raggruppati in base alla somma del numero di atomi di carbonio degli acidi grassi che li compongono.

Come dimostrato da altri studi (Gastaldi *et al.*, 2010), il trigliceride C_{52} è presente in percentuale maggiore per entrambe le razze asinine pari al 15,50% per la “Ragusana” e al 13,63% per la “Miccio Amiantino”. I trigliceridi costituiti da 26 a 36 atomi di carbonio sono meno concentrati, in entrambe le tipologie di latte. Tale risultato è comprensibile se si considera che il contenuto di acidi grassi a corta catena è minore.

Per tutti i TAG identificati, sono state messe in evidenza delle differenze significative ($p \leq 0,05$) per i due latti.

Tabella 3 - Composizione dei trigliceridi (%) del latte di asina delle due razze.

%	Ragusana			Miccio Amiantino		
	min (Media $\pm$ SD)	Max (Media $\pm$ SD)	μ (Media $\pm$ SD)	min (Media $\pm$ SD)	Max (Media $\pm$ SD)	μ (Media $\pm$ SD)
C_{26}	0,2 $\pm$ 0,56	1,6 $\pm$ 0,38	0,78 ^a $\pm$ 0,42	0,2 $\pm$ 0,49	1,1 $\pm$ 0,30	0,57 ^b $\pm$ 0,22
C_{28}	0,34 $\pm$ 0,58	2,7 $\pm$ 0,27	1,07 ^a $\pm$ 0,18	0,3 $\pm$ 0,18	1,3 $\pm$ 0,54	0,77 ^b $\pm$ 0,26
C_{30}	0,4 $\pm$ 0,24	4,7 $\pm$ 0,20	2,12 ^a $\pm$ 0,30	0,6 $\pm$ 0,25	1,9 $\pm$ 0,19	1,26 ^b $\pm$ 0,35
C_{32}	0,2 $\pm$ 0,49	6,7 $\pm$ 0,16	2,95 ^a $\pm$ 0,33	0,4 $\pm$ 0,44	3,7 $\pm$ 0,36	1,50 ^b $\pm$ 0,07
C_{34}	0,5 $\pm$ 0,19	7,1 $\pm$ 0,41	3,58 ^a $\pm$ 0,32	0,8 $\pm$ 0,70	3,7 $\pm$ 0,04	2,10 ^b $\pm$ 0,21
C_{36}	1,1 $\pm$ 0,32	8,8 $\pm$ 0,42	3,42 ^a $\pm$ 0,33	1,4 $\pm$ 0,32	4,7 $\pm$ 0,37	2,92 ^b $\pm$ 0,18
C_{38}	2,3 $\pm$ 0,74	11,6 $\pm$ 0,84	5,65 ^a $\pm$ 0,33	2,4 $\pm$ 0,68	7,5 $\pm$ 0,58	4,70 ^b $\pm$ 0,86
C_{40}	2,2 $\pm$ 0,15	10,9 $\pm$ 0,94	5,81 ^a $\pm$ 0,37	3,5 $\pm$ 0,18	11,2 $\pm$ 0,74	6,10 ^b $\pm$ 0,76
C_{42}	1,7 $\pm$ 0,69	13,3 $\pm$ 0,26	8,42 ^a $\pm$ 0,58	5,6 $\pm$ 0,03	11,5 $\pm$ 0,16	7,97 ^b $\pm$ 0,61
C_{44}	3,8 $\pm$ 0,38	14,7 $\pm$ 0,19	9,06 ^a $\pm$ 0,86	7,8 $\pm$ 0,17	13 $\pm$ 0,94	10,40 ^b $\pm$ 0,58
C_{46}	3,0 $\pm$ 0,56	15,2 $\pm$ 0,37	9,51 ^a $\pm$ 0,43	7,3 $\pm$ 0,52	15,2 $\pm$ 0,03	11,06 ^b $\pm$ 0,28
C_{48}	2,7 $\pm$ 0,42	13,2 $\pm$ 0,45	8,36 ^a $\pm$ 0,08	6,6 $\pm$ 0,52	14,9 $\pm$ 0,14	8,30 ^a $\pm$ 0,20
C_{50}	3,0 $\pm$ 0,20	13,1 $\pm$ 0,75	8,04 ^a $\pm$ 0,70	6,3 $\pm$ 0,97	18 $\pm$ 0,78	10,89 ^b $\pm$ 0,35
C_{52}	8,7 $\pm$ 0,33	21,0 $\pm$ 0,39	15,50 ^a $\pm$ 0,74	9,3 $\pm$ 0,30	20,4 $\pm$ 0,55	13,63 ^b $\pm$ 0,16
C_{54}	0,7 $\pm$ 0,81	4,8 $\pm$ 0,42	1,99 ^a $\pm$ 0,38	1,2 $\pm$ 0,68	4,8 $\pm$ 0,63	2,97 ^b $\pm$ 0,74

Differenti lettere nella stessa linea corrispondono a differenze statisticamente significative ($p < 0,05$).

CONCLUSIONI

I dati sperimentali hanno mostrato una distribuzione di PUFA nel latte di asina “*Ragusana*” e “*Miccio Amiantino*” significativamente diversa. In particolare, il latte ottenuto dalla razza siciliana “*Ragusana*” è caratterizzato dal possedere un contenuto di acido linolenico maggiore ($C_{18:3\ n3c}$) con un rapporto $\omega 6/\omega 3$ circa pari a 1. Ciò non esclude, quindi, la possibilità che il latte ottenuto da diverse razze dell’equide, possieda attitudini nutrizionali diverse. Il profilo trigliceridico del latte di asina “*Ragusana*” e “*Miccio Amiantino*” anche se confrontabile, mostra delle differenze statisticamente significative ($p \leq 0,05$).

BIBLIOGRAFIA

- Ambiente Coldiretti. In Italia è boom asino con +30% in 5 anni. La mappa degli asini per Regione. Rassegna stampa quotidiana Coldiretti, 508, 1-4; 2009.
- Chiofalo B., Azzara V., Piccolo D., Liotta L., Chiofalo L. Il latte di asina al traguardo della ricerca. Gli acidi grassi nel corso della lattazione. *Large Animals Review*, 1, 39-44; 2004.
- Arduin M. Latte di Asina; Piano di sviluppo rurale Misura 14 b; Regione Veneto; Scheda di Aggiornamento n. 211; 2005.
- Carroccio A., Cavataio F., Iacono G. Cross-reactivity between milk proteins of different animals; *Clinical & Experimental Allergy*; n. 29; pag. 1014-1016; 1999.
- Chiofalo B., Salimei E.; Ass’s milk: exploitation of an alimentary resource; *Riv. Folium*; n. I; pag. 235-241; 2001.
- AOAC, 1975. *Official Methods of Analysis*, 12° Edition. AOAC, Washington, DC.
- Sewell. In *Lipid Analysis: A Practical Approach*. Oxford University Press; 1992.
- Lunn J., Theobald H.E. “The health effects of dietary unsaturated fatty acids”; *Nutrition Bulletin*, n. 31, pag. 178-224; 2006.
- Gastaldi D., Bertino E., Monti G., Baro C., Frabris C., Lezo A., Medana C., Baiocchi C., Mussap M., Galvano F., Conti D. “Donkey’s milk detailed lipid composition”; *Frontiers in Bioscience E2*, n. 1; pag. 537-546; 2010.

RIASSUNTO

Negli ultimi anni l’allevamento asinino sta rivestendo, nell’ambito delle produzioni animali, una notevole importanza economica. Oltre alla componente proteica, la componente lipidica riveste un ruolo di rilievo dal punto di vista tecnologico-nutrizionale. L’indagine sperimentale ha avuto come obiettivo quello di valutare la variabilità della composizione acidica e trigliceridica del latte di asina ottenuto dalla mungitura della razza campana *Miccio Amiantino* e della razza siciliana *Ragusana*, mediante l’applicazione della gascromatografia ad alta risoluzione con rivelatore a ionizzazione di fiamma (HRGC/FID).

In particolare sono stati valutati gli acidi grassi della serie omega-3 e omega-6 e gli acidi grassi minori quali i CLA. I risultati sperimentali hanno messo in evidenza che il rapporto $\omega 6/\omega 3$ è risultato superiore per il latte di asina della razza campana “*Ragusana*” rispetto a quella siciliana “*Miccio Amiantino*”; che i CLA sono assenti in entrambi i tipi di latte e che la composizione trigliceridica è confrontabile.

SUMMARY

TRIACYLGLYCEROL AND FATTY ACID COMPOSITION OF DONKEY'S MILK FAT ANALYSED BY HIGH RESOLUTION GAS CHROMATOGRAPHY (HRGC)

In recent years, the donkey's farm is having a economic role. In addition to the protein component, the lipid component has a technological and nutritional importance. The investigation was aimed to evaluate the triacylglycerol and fatty acid composition of fat extracted from the product milked from two different donkey's races: the Sicilian "Ragusana" and the Tuscan "Miccio Amiantino". High resolution gas chromatography (HRGC) was applied.

Particularly, omega-3 fatty acid, omega-6 fatty acid and coniugated fatty acid (CLA) was investigated. The experimental results showed that the ratio $\omega 6/\omega 3$ was higher for the milk of the "Ragusna" race than the "Miccio Amiantino" race. Than, the CLA was absent in both types of samples and the trygliceride composition is comparable.