

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI MEDICINA VETERINARIA

CORSO DI LAUREA IN

SICUREZZA IGIENICO-SANITARIA DEGLI ALIMENTI

TESI DI LAUREA

LE GELATINE ANIMALI: TECNOLOGIA DI

PRODUZIONE E CARATTERISTICHE

IGIENICO-SANITARIE

Relatore: **VALERIO GIACCONE**

Laureanda: **MARTA TAMBURIN**

Anno Accademico 2008-2009

Ringraziamenti

Ringrazio innanzitutto il Dottor Valerio Giaccone del Dipartimento di Sanità pubblica, Patologia comparata e Igiene veterinaria dell'Università di Padova, in qualità di mio relatore, per la disponibilità e la cordialità che mi ha dedicato, nonché per il sostegno e la fiducia che mi ha prestato durante tutto il periodo di stesura della tesi.

Voglio inoltre esprimere la mia riconoscenza alla mia famiglia, agli amici e a tutte le persone a me care che mi hanno sostenuto nella scelta di questo Corso di Laurea e che in questi ultimi mesi hanno saputo incoraggiarmi e darmi il loro supporto morale in momenti non sempre facili.

Ringrazio in particolar modo mia sorella Elena per i preziosi consigli che da sempre ricevo nei momenti belli e, soprattutto, in quelli più difficoltosi, e il mio ragazzo Fabio per aver sempre creduto in me fin dall'inizio, per avermi supportata (supportata) in questo mio percorso formativo, e per essere rimasto il mio punto di riferimento sempre presente.

Indice

1. Introduzione	1
2. Storia	5
3. Consumi	11
4. Composizione della gelatina	13
4.1 Proteine.....	15
4.2 Tenore in ceneri.....	17
4.3 Umidità.....	18
5. Il collagene.....	19
6. Struttura chimica della gelatina	23
6.1 Meccanismo di gelificazione.....	25
7. Produzione della gelatina	29
7.1 Fasi del processo produttivo.....	30
7.1.1 Pretrattamento.....	31
7.1.2 Estrazione	35
7.1.3 Depurazione.....	36
7.1.4 Addensamento	37
7.1.5 Essiccazione	37
8. Proprietà della gelatina	39
8.1 Proprietà chimiche	39

8.1.1 pH e punto isoelettrico.....	39
8.1.2 Peso molecolare e sua distribuzione	40
8.1.3 Densità di carica superficiale.....	42
8.2 Proprietà fisiche.....	43
8.2.1 Solidità.....	43
8.2.2 Punto di fusione e termo reversibilità.....	46
8.2.3 Solubilità.....	48
8.2.4 Viscosità	49
8.2.5 Colore e limpidezza	51
8.2.6 Granulometria	51
8.3 Proprietà funzionali nell'industria alimentare	52
8.3.1 Gli idrocolloidi.....	54
8.3.2 Proprietà funzionali della gelatina negli alimenti.....	56
9. Usi della gelatina	61
9.1 Impieghi principali	61
9.2 Impieghi minori	67
10. Forme di utilizzo delle gelatine alimentari	69
11. Qualità e sicurezza delle gelatine animali	71
11.1 Il caso BSE	71
11.1.1 Agente eziologico, patogenesi dell'infezione e anatomia Patologica	72
11.1.2 Opinioni scientifiche: il rischio di contaminazione da BSE è pari a zero	74
11.2 La Normativa vigente	77
11.2.1 Requisiti per le materie prime.....	78
11.2.2 Requisiti per la produzione di gelatina	82

11.3 Normativa sui requisiti microbiologici e aspetti di conservabilità.....	84
11.4 La gelatina non è un additivo	86
12. Surrogati a confronto	89
12.1 La gelatina e gli altri idrocolloidi	89
12.2 La gelatina di pesce come alternativa	92
13. Delineare il futuro	97
14. Conclusioni	99
Appendici	103
Riferimenti bibliografici	105

Sommario

Questa tesi presenta la trattazione completa di un particolare gruppo proteico: le gelatine animali, una componente preziosa per la nostra alimentazione derivata dalla parziale idrolisi dei tessuti collagene animali.

Le diverse fonti delle materie prime utilizzate e il processo di lavorazione adottato, permettono di ottenere gelatine diverse dal punto di vista chimico-fisico, ma tutte caratterizzate da numerose proprietà reologiche che le rendono indispensabili in numerosi settori industriali.

In questa tesi ho approfondito maggiormente le gelatine ad uso alimentare, articolando il lavoro in 14 capitoli volti a fornire ottime conoscenze sui vari aspetti igienico-sanitari e tecnologici che caratterizzano le gelatine animali.

Nella parte iniziale vengono trattati i punti salienti della storia delle gelatine e il vasto consumo che se ne fa attualmente in tutto il mondo. Vengono poi illustrate composizione e struttura delle gelatine, comprensive di una nota riguardante il collagene e il meccanismo di gelificazione. Ampio spazio viene in seguito dedicato alle fasi del processo produttivo, e altrettanto alle proprietà chimiche, fisiche e funzionali di questa speciale proteina, alle varie forme con cui si presenta una volta giunta a prodotto finito e agli impieghi industriali nei quali viene utilizzata.

Si passa poi in rassegna agli aspetti di qualità e sicurezza. Viene anzitutto trattato il caso della BSE, che negli anni recenti ha colpito il mercato delle carni bovine, intaccando anche quello delle gelatine; successivamente viene riportata la normativa vigente concernente le materie prime e la produzione, i requisiti microbiologici e una particolare nota che definisce la gelatina come un vero e proprio genere alimentare e assolutamente non come additivo.

In seguito viene proposto un confronto delle gelatine animali con i possibili surrogati di origine vegetale e con le gelatine che si possono ricavare dai tessuti connettivi

delle specie ittiche. Questo lavoro termina, poi, con l'esposizione di potenziali usi che si potranno fare delle gelatine in un prossimo futuro.

1. INTRODUZIONE

Le gelatine animali costituiscono un ingrediente prezioso in molti settori industriali, primo fra tutti quello alimentare. Ogni giorno senza accorgercene consumiamo questo prodotto con la nostra dieta: grazie alle sue numerose proprietà funzionali, esso è diventato un ingrediente indispensabile per i produttori di molti alimenti, così, seppur in quantità esigue, lo ritroviamo in molti cibi e bevande.

L'idea di questa tesi nasce da un sentito desiderio di approfondire gli aspetti tecnologici e igienico-sanitari delle gelatine animali ad uso alimentare, verso le quali si ha generalmente una scarsa conoscenza.

Ciò è dovuto alla limitata diffusione delle gelatine sul territorio nazionale (in Italia disponiamo solamente di due stabilimenti che producono gelatine animali) e alla minima dose che si impiega generalmente negli alimenti.

Lo scopo di questo lavoro è dunque quello di far conoscere maggiormente questa realtà produttiva, in tutti i suoi aspetti che la caratterizzano, le criticità ad essa correlate e le prospettive che si possono delineare per il futuro.

La gelatina è una pregiata proteina che deriva **dalla parziale idrolisi del collagene dei tessuti connettivi, principalmente di suini e bovini, mediante un trattamento acido o alcalino seguito da estrazioni in soluzione acquosa a caldo.**

Il processo di produzione prevede inoltre una delicata fase di depurazione, addensamento ed essiccazione, fino all'ottenimento di un prodotto finito dalla forma e dalle caratteristiche desiderate.

Tra le proprietà chimiche ho largamente discusso parametri quali il pH, il punto isoelettrico, la distribuzione del peso molecolare e la densità di carica superficiale. Per quanto riguarda le proprietà fisiche, spicca fra tutte la termoreversibilità del gel, principio caratterizzante che sta alla base del meccanismo di gelificazione: la gelatina è una sostanza liquida a caldo e solida a freddo.

Di certo non meno importante è il grado di solidità del gel ottenuto dopo il raffreddamento: si tratta del cosiddetto valore Bloom, il quale costituisce un importante criterio per determinare la qualità della gelatina in funzione dell'impiego che se ne intenderà fare. Altre proprietà fisiche che ho inserito in questo lavoro sono solubilità, viscosità, colore, limpidezza e granulometria.

La gelatina costituisce un alimento naturale e sano, ha un notevole valore nutrizionale e apporta numerosi benefici al nostro organismo, basti pensare che contiene ben 9 dei 10 amminoacidi essenziali di cui quotidianamente il nostro corpo necessita. Costituisce un alimento ipocalorico, privo di grassi e di zuccheri, è facilmente digeribile e non possiede alcun potenziale allergizzante.

E' oltretutto dotata di innumerevoli proprietà funzionali che la rendono un prodotto altamente versatile e ormai divenuto insostituibile per la preparazione di numerosi cibi e bevande. La gelatina si comporta da agente addensante, stabilizzante, emulsionante, schiumogeno, legante e chiarificante, per cui dona a molti piatti un aspetto più invitante e una perfetta sensazione gustativa.

Nonostante tutte queste capacità, tipiche dei cosiddetti "idrocolloidi", qual è la gelatina, essa non viene identificata come additivo alimentare, bensì come un vero e proprio ingrediente, non comportando quindi alcuna limitazione.

Oltre all'impiego nel settore alimentare, in forma di fogli, idrolizzati o come gelatina istantanea, le gelatine sono largamente utilizzate anche in campo farmaceutico (in capsule e pastiglie), medico (come spugne antiemorragiche ed espansori di plasma) e fotografico (nei vari supporti per lo sviluppo delle foto). Gli impieghi di minore importanza sono tra i più svariati, dai detersivi ai concimi, dalla produzione di fiammiferi all'industria cartaria, per citarne alcuni, e vanno sotto il nome di "gelatine tecniche".

In ambito della sicurezza e della qualità delle gelatine animali, ho voluto soffermarmi sul clamoroso caso della BSE (*Bovine Spongiform Encephalopathy*), scoppiato in Gran Bretagna nel 1986, che colpì in maniera devastante il settore delle carni bovine.

Per quanto riguarda le gelatine, tuttavia, la *Gelatine Manufacture of Europe* (GME), associazione che tutela i produttori e i consumatori di questo alimento, dimostrò, grazie a numerose ricerche, che il processo di produzione era sufficiente a garantire l'eliminazione dell'agente eziologico. Il Comitato di Coordinamento Scientifico (SSC) europeo, una volta analizzati e rivalutati gli esiti delle ricerche condotte dalla GME, confermò che il rischio di trasmissione del patogeno attraverso il consumo di gelatine bovine è quasi nullo.

L'industria delle gelatine alimentari, secondo quanto sancito dal Reg. (CE) n. 853/2004, è un'impresa che opera nel settore alimentare e deve quindi osservare quanto previsto dai Regolamenti che costituiscono il cosiddetto "Pacchetto Igiene", la nuova normativa comunitaria entrata in vigore dall'1 gennaio 2006.

L'Operatore del Settore Alimentare (OSA) è responsabile di ciò che produce nella sua azienda ed ha pertanto l'obbligo di far rispettare quanto previsto dai Reg. (CE) n. 853/2004 e n. 853/2004. Deve inoltre avvalersi di un'efficace programma HACCP (*Hazard Analysis Critical Control Point*), seguire il più opportuno sistema di autocontrollo interno e adottare il criterio relativo ai requisiti microbiologici previsto dal Reg. (CE) n. 2073/2005 sulla sicurezza alimentare, specifico per l'alimento che produce.

Non tutti i consumatori, però, possono permettersi di mangiare alimenti contenenti gelatina animale: musulmani ed ebrei, ad esempio, nella rigorosa osservanza delle loro credenze religiose, non mangiano assolutamente la carne di suino, e tantomeno i suoi derivati (le gelatine). A questi, si aggiungono anche coloro che seguono una dieta vegetariana e vegana, i quali, invece, sulla base di considerazioni etiche, ambientali e salutistiche, non si limitano al divieto di consumare carne suina, ma escludono dalla loro alimentazione qualsiasi prodotto di origine animale, trasformato e non.

Per questi particolari consumatori, il mercato ha dovuto individuare altre soluzioni gastronomiche: come surrogato della gelatina si può optare infatti per diverse

sostanze di origine vegetale, come l'agar, le pectine, il carragene, gli amidi e gli amidi modificati. Queste sostanze sono anche esse degli idrocolloidi ed hanno pertanto proprietà simili alla gelatina animale, ma purtroppo non raggiungono i suoi stessi livelli qualitativi. Un'altra alternativa potrebbe essere l'uso dei tessuti connettivi del pesce come fonte di materia prima: il gel che si ottiene ha anch'esso proprietà affini alla gelatina, ma alcuni parametri fondamentali, come il punto di fusione, la solidità del gel e la viscosità, sono qualitativamente più scadenti e necessitano pertanto di ulteriori sviluppi tecnologici per poter competere con le gelatine animali.

Le gelatine costituiscono dunque una ricca fonte nutrizionale per il nostro organismo e rappresentano per i produttori che operano nel settore alimentare, e non solo, un eccezionale ingrediente che dispiega le sue innumerevoli proprietà salutari e stabilizzanti, permettendo così di realizzare prodotti maggiormente apprezzati dai consumatori, i quali al giorno d'oggi sono ben informati e non sanno rinunciare alla qualità e al benessere. La gelatina offre tutto questo.

2. STORIA

Nell'antichità, la gelatina era conosciuta come un “adesivo biologico”, poi con il passare del tempo le sono state riconosciute numerose altre proprietà che l'hanno resa un elemento indispensabile in innumerevoli applicazioni ed ha raggiunto così livelli di produzione industriale (Schrieber e Gareis, 2007).

Non esiste una data precisa alla quale si può far risalire la scoperta della gelatina, ma molto probabilmente la si può mettere in relazione con la scoperta che bollendo parti di pelli e ossa di animali, cacciati e uccisi per sostentamento, si produceva una sostanza liquida nel momento in cui era calda, e solida quando si raffreddava.

Come si è visto da diversi reperti nelle grotte di Lascaux in Francia, si può ritenere con buona probabilità che già durante la preistoria l'uomo di Neanderthal conoscesse i collanti naturali, che impiegava sulle pittografie rupestri in modo da fissarne meglio i colori. Anche gli antichi Egizi del 1000 a.C. preparavano unguenti e collanti facendo bollire le pelli dei bovini (Giaccone *et al.*, 2007). Alcuni testi ritrovati nelle piramidi indicano, inoltre, che essi usavano le ossa nella preparazione di vari brodi e zuppe; le stesse testimonianze si hanno per l'antica Babilonia. Persino i Pellirose producevano una colla naturale utilizzando le pelli dei bisonti che a quel tempo abbondavano, mentre durante tutta l'epoca medievale la fonte principale per la produzione di questi collanti era la cute di bovino.

Secondo alcune fonti, i convivi dei secoli passati venivano accompagnati da squisiti piatti a base di gelatina: alla corte di Enrico VIII d'Inghilterra, intorno alla prima metà del '500, venivano servite squisite pietanze di “*glittering calves'-foot jelly*”, ovvero una gustosa gelatina ottenuta bollendo zampe di vitello, che all'epoca era nel menù di ogni banchetto.

Per centinaia d'anni fu utilizzata per preparare stravaganti piatti da presentare alle corti e alle ville degli aristocratici, ma fu solo nel XVII secolo che gli scienziati

iniziarono a indagare sulle sue qualità nutrizionali e fisiologiche portando questo prezioso elemento al successo che tutt'oggi gli si attribuisce.

Nel 1682 il matematico francese Denis Papin riferì di un processo gastronomico nel quale tentò di produrre una massa gelatinosa tramite la lenta cottura di tessuti ossei: egli progettò una particolare pentola a pressione da lui chiamata “digestore” per rendere possibile la cottura delle ossa fino a quando, diventando morbide, generavano gelatina, e raccomandò di usare questo prodotto per la preparazione di zuppe (Schrieber e Gareis, 2007).

La prima produzione di gelatina ad entrare in commercio si ebbe in Olanda nel 1685, seguita non molto tempo dopo nel 1700 dall'Inghilterra e dagli Stati Uniti, in Massachusetts, nel 1808 (http://www.gelatin-gmia.com/html/gelatine_history.html). In Italia disponiamo oggi solamente di due stabilimenti: la Italgelatine SpA fondata nel 1969 a Santa Vittoria d'Alba (Cuneo) e la Gelco Srl operante dal 1980 a Castellalto in provincia di Teramo.

Solo nel 1700 si giunse, nell'area linguistica europea, alla coniazione del termine “gelatina”, termine che deriva dal latino “*gelatus*” e significa solido, congelato, a descriverne appunto il comportamento di questo collante, che è liquido a caldo e solido a freddo. Nel 1754 fu brevettato in Inghilterra il primo collante da destinarsi a falegnamerie nel settore dei prodotti adesivi. Successivamente, nell'800, la gelatina raggiunse livelli di produzione industriali, col sorgere di numerosi piccoli laboratori adibiti a tale scopo (Giaccone *et al.*, 2007).

In quest'epoca, inoltre, si utilizzò questo prezioso materiale nel campo della farmacia, della medicina e della fotografia, dove la gelatina costituisce tutt'ora un elemento indispensabile tanto vero che molte delle cose che si producono in questi ambiti sarebbero impensabili senza di essa.

Tra '800 e '900, oltre ad un intensificarsi di stabilimenti che producevano gelatine, avanzarono anche diversi studi in merito all'aspetto nutrizionale di questa particolare sostanza.

Il fisiologo francese Francois Magendie nel 1815 fu chiamato a presiedere alla “*Gelatin Commission*” per deliberare se la gelatina animale potesse essere servita come alimento. Magendie allora annunciò che “*chiunque abbia familiarità con il brodo sa che le sue proprietà nutrizionali sono dovute principalmente, se non interamente, alla gelatina*”. Qualche decennio più tardi fece però alcune osservazioni: alimentò dei cani con una dieta priva di proteine e vide che questi stavano per morire di inedia. Quando aggiunse della gelatina alla dieta, i cani si sentirono subito meglio, ma secondo il fisiologo francese fu l’implemento di altre proteine (sostanze albuminee) a permettere agli animali di sopravvivere. Questo provò che le proteine sono necessarie (anche se non sufficienti da sole) per sostenere la vita, ma che non tutte hanno lo stesso valore.

Lo stesso condivise il biochimico britannico Hopkins agli inizi del 1900: egli fu uno dei più importanti pionieri nello studio degli amminoacidi, e in particolare isolò il triptofano stabilendo che si tratta di un amminoacido essenziale e che questo nella gelatina è assente. Pertanto definì quest’ultima, in accordo con Magendie, un alimento proteico con un valore biologico non assoluto (Gratzer, 2005).

Negli anni più recenti, però, si sono rese note le molteplici proprietà benefiche che la gelatina apporta al nostro organismo: dall’effetto positivo sulla struttura ossea e sulle articolazioni, a un valido rinforzo ai tessuti connettivi, alla pelle, ai capelli e alle unghie. Vanno aggiunti inoltre i vantaggi che la gelatina apporta a molti piatti: dalle sue innumerevoli proprietà che consentono di gelatinizzare, addensare, schiumare e emulsionare gli ingredienti a seconda delle necessità del produttore, alla realizzazione di una più piacevole sensazione sia visiva che gustativa nel consumatore.

Nel secolo scorso possiamo dire che molti dei prodotti a base di gelatina erano letteralmente nella bocca di ognuno: nel 1930 vennero introdotti i ben noti orsetti di gelatina e nel 1950 si ebbe un nuovo boom con la produzione dei famosi “*marshmallows*” negli Stati Uniti (Schrieber e Gareis, 2007).

Il '900 ha visto una considerevole evoluzione dal punto di vista tecnologico nell'industria della gelatina, la quale ha raggiunto lo standard qualitativo ancora oggi apprezzato nella produzione odierna.

Le quantità prodotte, invece, sono rimaste piuttosto costanti fino allo scoppio nel 1986 di una nuova malattia a carattere epidemico, la BSE (*Bovine Spongiform Encephalopathy*), che vide il suo primo focolaio in Gran Bretagna. La BSE procurò un nuovo scandalo alimentare, bloccò il commercio delle carni bovine e fece perdere nei consumatori la fiducia sulla salubrità dei prodotti che acquistavano. La Commissione Europea, grazie alle numerose ricerche svolte tempestivamente dall'FDA (*Food and Drug Administration*) e ai pareri scientifici richiesti all'EFSA (*European Food Safety Authority*), subito adottò le opportune misure per debellare la malattia, riavviare il commercio delle carni bovine e ristabilire la serenità nei consumatori (McNulty, 1997).

Ma un nuovo scandalo scoppiò nel 1996: il settore produttivo delle carni vide un'altra profonda crisi che bloccò nuovamente la produzione successivamente a indagini in merito all'uso degli scarti di macellazione e una nuova imminente crisi BSE.

Queste crisi ebbero un impatto disastroso in diversi settori della società con costi di enormi proporzioni, e coinvolsero anche le industrie alimentari che utilizzavano gelatine.

La crisi della BSE ha rappresentato un momento di drammatica difficoltà, soprattutto per quanto riguarda la comunicazione del rischio e l'impatto sociale che ne consegue. Questa malattia, cosiddetta "emergente", fu superata con la promulgazione di una rigida normativa e l'attuazione di un intenso programma di profilassi epidemiologica. La produzione delle gelatine animali, venne ulteriormente salvaguardata con l'assunzione di severe norme interne imposte dalla GME (*Gelatine Manufacturers of Europe*), l'associazione fondata nel 1974 dai produttori europei di gelatine per tutelare i propri interessi e quelli dei consumatori.

Anche negli Stati Uniti, la *Food and Drug Administration* fu tenuta a revisionare il proprio parere originario in merito, ma dichiarò che i processi produttivi delle gelatine garantivano l'emissione di prodotti sufficientemente salubri, anche nel caso di una possibile positività per BSE.

Questa crisi sembra oggi essere felicemente superata: i media hanno cessato gli allarmi e i consumatori hanno riacquisito fiducia nel consumo delle carni bovine e di tutti quegli alimenti per i quali è previsto l'utilizzo di parti di bovino, come nella gelatina (Giaccone *et al.*, 2007). Nel 2008 l'industria di gelatina ha contato ben 90 stabilimenti attivi in ben 30 paesi (Schrieber e Gareis, 2007).

3. CONSUMI

La gelatina è una sostanza sana e naturale, un prodotto che gode di molteplici proprietà e che conferisce diversi benefici al nostro organismo. Ciò fa della gelatina una sostanza unica e indispensabile, non solo nel campo alimentare, ma anche in quello farmaceutico, fotografico e in altri impieghi minori. Essa è pertanto una sostanza fortemente richiesta dalle aziende che lavorano in questi ambiti, senza la quale i loro prodotti non potrebbero altrimenti raggiungere gli standard di produzione oggi apprezzati.

Nel 2001 in tutto il mondo, 110.400 tonnellate di pelle di suino sono state trasformate in gelatina. Sono state usate anche 77.200 tonnellate di pelli bovine, 80.800 tonnellate di ossa e 1.000 tonnellate di altre parti di animali per produrre gelatina edibile e farmaceutica. Le vendite di questo prodotto in tutto il mondo hanno creato un giro d'affari di 1,2 miliardi di dollari.

L'Europa occidentale consuma 117.000 tonnellate, l'Europa orientale 5.000 tonnellate, il Nord America 60.500 e il Sud America 39.500 tonnellate di gelatina all'anno. In Europa, i più grandi consumatori di questo prodotto sono la Germania, la Francia e il Belgio, mentre la Svizzera ne consuma solamente circa 300 tonnellate all'anno.

I dati sopra riportati risalgono al 2001 e allora si stimava che le vendite di gelatina nel commercio mondiale sarebbero cresciute del 2-3% all'anno (Kalman, 2004), previsione poi regolarmente confermata. Secondo le più recenti indagini si dimostra che annualmente le uscite, a livello mondiale, di gelatina sono di circa 326.000 tonnellate; di queste un 46% deriva dalla pelle di suino; seguito dal 29,4% di pelli bovine, dal 23,1% di ossa, e da 1,5% di altre fonti.

Sebbene la gelatina sia utilizzabile in un'ampia gamma di applicazioni, alcuni consumatori persistono a mantenere un certo riguardo in merito all'uso di questo ingrediente secondo diversi aspetti e credenze.

La quota di potenziali consumatori che insistono nel non mangiare cibi con contenuto anche minimo di gelatine animali sono principalmente i credenti di fede ebraica o musulmana, che non permettono il consumo di prodotti derivati da maiale, mentre religioni come l'indusismo vietano invece il consumo di prodotti che derivano da bovini.

Si aggiungono a questi i vegetariani e i vegani, distribuiti un po' in tutto il mondo, che osservano un comportamento alimentare consono alle loro convinzioni etiche, ambientali e salutistiche vietanti il consumo di qualsiasi alimento di origine animale.

Alcuni ricercatori, inoltre, avvertono una crescente preoccupazione per quanto riguarda la possibilità che il consumo di prodotti derivati da tessuti animali sia capace di trasmettere vettori patogeni come ad esempio prioni. Nel caso della BSE, numerosi studi condotti da diverse autorità di esperti a livello mondiale, hanno dimostrato che il processo che porta alla produzione della gelatina determina una effettiva devitalizzazione dei prioni che innescano questa patologia. Il Comitato di Coordinamento Scientifico (SSC) europeo ha pertanto dichiarato, nell'incontro del marzo del 2003, che "il rischio è quasi zero".

Sia l'episodio della BSE che talune credenze religiose, il vegetarianismo e la cucina vegana, hanno condotto a un'intensa ricerca, specialmente in Europa, per individuare fonti alternative di gelatine non derivanti da mammiferi (suini e bovini), orientandosi ad esempio verso le specie ittiche o il pollame o verso altri gel di origine vegetale (Karim e Bhat, 2008).

4. COMPOSIZIONE

La gelatina contiene l'84 – 90% di proteine, l'1 – 2% di sali minerali, mentre il rimanente è acqua. Non contiene né grassi né carboidrati, pertanto ha un valore calorico piuttosto basso, intorno a 3,6 Calorie/grammo (Kalman, 2004).

Tabella 1. Valore percentuale dei singoli componenti che costituiscono i macroelementi di una gelatina animale

Esame	Categoria	Componente	Valore medio
Esami merceologici	Macro componenti	Acqua (g/100g)	10
	Proteine	Proteine totali (g/100g)	88,3
		Proteine - animali (g/100g)	88,3
	Carboidrati	Glucidi disponibili totali(g/100g)	0
		Glucidi - solubili (g/100g)	0
		Fibra alimentare (g/100g)	0
	Lipidi	Lipidi totali (g/100g)	0,1
		Lipidi - animali (g/100g)	0,1
		Colesterolo (mg/100g)	0
	(Acidi grassi)	Saturi totali (g/100g)	0,04
		Acido oleico (g/100g)	0,04
		Monoinsaturi totali (g/100g)	0,05
		Acido linoleico (g/100g)	0
		Acido linolenico (g/100g)	0
		Polinsaturi (altri) (g/100g)	0
		Polinsaturi totali (g/100g)	0
	Vitamine	Tiamina (mg/100g)	0

Esame	Categoria	Componente	Valore medio
		Riboflavina (mg/100g)	0
		Niacina (mg/100g)	0
		Vitamina C (mg/100g)	0
		Vitamina B6 (mg/100g)	0
		Acido folico (µg/100g)	0
		Retinolo eq. (µg/100g)	0
		Retinolo eq. - Retinolo (µg/100g)	0
		Retinolo eq. - beta carotene eq. (µg/100g)	0
		Vitamina E (mg/100g)	0
		Vitamina D (µg/100g)	0
	Minerali	Ferro (mg/100g)	2,1
		Calcio (mg/100g)	250
		Sodio (mg/100g)	100
		Potassio (mg/100g)	10
		Fosforo (mg/100g)	32
		Zinco (mg/100g)	0,2
	Parametri metabolici	Energia (kcal/100g)	354
		Energia (kj/100g)	1.481

(Fonte: Istituto Europeo di Oncologia (Milano). Banca dati di composizione degli alimenti per studi epidemiologici in Italia).

4.1 Proteine

Le proteine sono un elemento necessario nella nostra dieta poiché senza di esse il corpo umano non avrebbe le condizioni minime per vivere. A differenza delle proteine, i lipidi e i carboidrati possono invece sostituirsi l'uno con l'altro nel metabolismo umano anche per lunghi lassi di tempo. Ma l'organismo umano necessita quotidianamente di proteine e la gelatina assume in questo un valore inestimabile.

Ciò di cui si compongono le proteine sono gli amminoacidi, a partire dai quali il corpo umano è in grado di sintetizzare tutte le proteine necessarie. Tuttavia esistono 10 amminoacidi che il corpo umano non riesce a comporre e che devono quindi essere assimilate regolarmente con l'alimentazione. Sono i cosiddetti “amminoacidi essenziali” (<http://www.gelatine.org/it/gelatine/overview/121.htm>).

Nutrizionalmente, pur essendo di alto valore biologico, la gelatina non è una proteina completa: essa si compone complessivamente di 18 diversi amminoacidi, ma tra questi sono presenti solo 9 dei 10 amminoacidi essenziali (manca infatti il triptofano). Gli amminoacidi presenti maggiormente sono invece glicina e prolina/idrossiprolina, a seguire alanina, l'acido glutamico, l'arginina e l'acido aspartico; è importante poi notare che non contiene cisteina, mentre istidina e metionina sono presenti solo in tracce.

La seguente tabella illustra un tipico profilo amminoacidico ottenuto tramite idrolisi di 100 g di campione di gelatina (alcune percentuali possono però essere alterate a causa del tipo di materia prima utilizzata e dalle fasi di processo adottate in produzione, pertanto verranno riferiti gli intervalli percentuali all'interno dei quali rientra ogni singolo amminoacido) (Poppe, 1999).

Tabella 2. Composizione amminoacidica della gelatina (Valori espressi in %)

amminoacidi	%
Glicina	26-31
Prolina	15-18
Idrossiprolina	13-15
Acido glutammico	11-12
Alanina	8-11
Arginina *	8-9
Acido aspartico	6-7
Lisina *	4-5
Serina	2,9-4,2
Leucina *	3-3,5
Valina *	2,6-3,4
Fenilalanina *	2-3
Treonina *	2,2-2,4
Isoleucina *	1,4-2
Idrossilisina	0,8-1,2
Istidina *	0,7-1
Metionina *	0,7-1
Tirosina	0,2-1
Cisteina	-
Triptofano *	-

(* aa essenziali)

(J. Poppe, *Gelatin*, in *Thickening and gelling agents for food*, di Alan Imeson. Pubblicato da Springer, 1999).

4.2 Tenore in ceneri

La determinazione delle ceneri totali è un parametro molto importante dal momento che adeguati livelli sono indicativi delle proprietà funzionali di molti cibi (Pomeranz e Meloan, 2000).

Si determina in un crogiuolo di platino a temperatura non superiore a 600 °C fino a peso costante (Villavecchia e Eigenmann, 1976).

Il tenore in ceneri, secondo la *United States Pharmacopeia* (USP) è tollerato per un livello massimo del 2%; ma generalmente gelatine di alta qualità presentano livelli dello 0,5% di ceneri. I fattori che influiscono maggiormente su questo parametro sono il tipo di materiale grezzo estratto (la cotenna di maiale contiene piccole quantità di cloruri e solfati, l'osseina contiene calcio fosfato, le pelli di bovino contengono calcio solfato) e il processo adottato in produzione (Ockerman e Hansen, 1991).

A seconda dell'utilizzo che se ne intende fare, si può diminuire il contenuto in ceneri tramite metodi specifici. In campo farmaceutico, per le gelatine derivanti da processo alcalino si ha generalmente un tenore in ceneri pari al 2%, ma spesso a seconda del farmaco viene specificato un preciso livello, inferiore a quello più comune. Per diminuirlo si procede con la deionizzazione della gelatina, che oltre ad abbassare il contenuto delle ceneri, contribuisce nell'eliminazione di una potenziale contaminazione da BSE, e proprio per questo motivo la deionizzazione è stata resa una fase standard nel processo di produzione delle gelatine.

Con il trattamento acido le gelatine vedono un aumento del pH dopo la fase di estrazione che fa anche aumentare le ceneri, per cui spesso si ricorre allo scambio di ioni per aumentare il pH senza aumentare le ceneri, che rimangono così a livelli intorno allo 0,1%.

Per le applicazioni in campo fotografico invece è auspicabile ridurre questo parametro a 0,2%, in genere tramite elettroforesi (Podczek e Jones, 2004).

Per i limiti dei residui consentiti dalla normativa vigente, si veda la relativa tabella riportata al punto 11.4.2. Come regola generale si ha comunque che le gelatine di alta qualità presentano valori molto bassi o nulli.

4.3 Umidità

Per determinare questo parametro si fa rigonfiare una quantità nota di gelatina con acqua distillata, si fonde e si suddivide il sol, in modo uniforme, sul fondo di un piatto di alluminio; poi si fa evaporare la maggior parte dell'acqua, si essicca per 10-12 ore in stufa a 100-105 °C e si ripesa dopo essicamento.

In condizioni normali di temperatura ed umidità dell'ambiente circostante, contiene il 9-12% di umidità, in ogni caso la gelatina alimentare non deve superare il 18% (Villavecchia e Eigenmann, 1973).

Tale parametro può variare in base alla durata della fase di essicamento in produzione, per l'umidità con cui il prodotto viene a contatto in fase di immagazzinaggio e per il grado di permeabilità della confezione (Ockerman e Hansen, 1991).

5. COLLAGENE

La gelatina è unica e di alto valore, ma essa non è presente in natura come tale, bensì come collagene.

Il collagene è la proteina maggiormente presente nella struttura organica e fisica dei vertebrati, quali uccelli, rettili e mammiferi, inclusi gli esseri umani.

Questa proteina sta alla base della struttura di pelle, tendini, ossa, membrane e tessuti connettivi del nostro corpo. Corrisponde a ciò che è per noi e gli altri animali, quello che è la cellulosa per le piante; in queste infatti non è presente alcuna traccia di collagene.

La gelatina deriva dal collagene, e da ciò segue che non esistono fonti di gelatina nelle piante; pertanto non esiste alcuna relazione chimica tra la gelatina e altri prodotti menzionati come “gelatine vegetali”, quali estratti di alghe o gomme come il carragene o il guar (http://www.gmap-gelatin.com/about_gelatin_coll.html).

Essa viene prodotta dalla semplice cottura della carne, in particolare utilizzando tagli di basso pregio ma con un alto contenuto di collagene, come le pelli, le ossa e i tendini (Foegeding *et al.*, 1996). Il collagene maggiormente utilizzato è ottenuto dalla macellazione principalmente di bovini e suini (Boehme, 1982). Nella lavorazione di questa preziosa sostanza sono richieste diverse e specifiche operazioni per poter ottenere gelatine con un sapore neutro, di una certa consistenza, viscosità e capacità di assorbimento perché possano mettere in atto le funzionalità desiderate (Choi e Regenstein, 2000).

Dal momento che tutte le gelatine derivano dal collagene, è pertinente descrivere ora la struttura di questa macromolecola per poter meglio comprendere struttura e composizione della gelatina, nonché le dinamiche del processo di gelificazione.

Il collagene non è un'unica sostanza uniforme, bensì una famiglia di proteine. Oggi conosciamo 27 tipi differenti di collagene che si distinguono in due categorie, fibrillare e non fibrillare. Dal punto di vista biochimico il più importante è quello

fibrillare, ed è proprio quello che si usa per produrre gelatina. Le tipologie principali di collagene fibrillare sono le seguenti: quello di tipo I è il più diffuso, in particolare lo si riscontra ampiamente nei tessuti connettivi come pelle, ossa, tendini, cornee, polmoni e sistema vascolare; il collagene di tipo II invece è localizzato esclusivamente nei tessuti cartilaginei; il collagene di tipo III si trova soprattutto nei tessuti elastici come nei polmoni e nei vasi sanguigni, e si riduce fortemente col progredire dell'età dell'animale. Gli altri tipi di collagene sono presenti solo in piccole quantità e sono maggiormente organo-specifici.

Il tipo di collagene utilizzato per la produzione di gelatina è quello presente in maggior quantità, ovvero quello di tipo I. Il collagene fibrillare è costituita appunto da un insieme di fibrille e ogni fibrilla è formata da filamenti di tropocollagene, l'unità strutturale del collagene. Si presenta composto da tre catene polipeptidiche con andamento sinistroso che si associano a formare una tripla elica destrosa.

La sua struttura primaria comprende circa 1014 amminoacidi uniti tra loro a formare una catena, detta α , con un peso di circa $100.000 \text{ g/mol}^{-1}$. In tutto si hanno tre catene α , due delle quali sono identiche (α_1) mentre una è leggermente differente (α_2). La struttura secondaria prevede, invece, che ogni catena α si avvolga in un'ellisse verso sinistra coinvolgendo circa tre amminoacidi per giro. Nella struttura terziaria le tre catene α subiscono una torsione l'una attorno all'altra a formare una super-ellisse verso destra che assomiglia ad una rigida corda o treccia (Schrieber e Gareis, 2007).

La graduale rotazione verso destra di ogni catena permette ai gruppi laterali degli amminoacidi, di varia lunghezza, di entrare a far parte della struttura della molecola finale (Djabourov, 1988).

Ogni tripla elica ha una lunghezza di circa 300 nm e un diametro di 1,5 nm. Questa struttura compie infine un'ultima rotazione di circa un quarto della sua lunghezza, giungendo così alla struttura quaternaria.

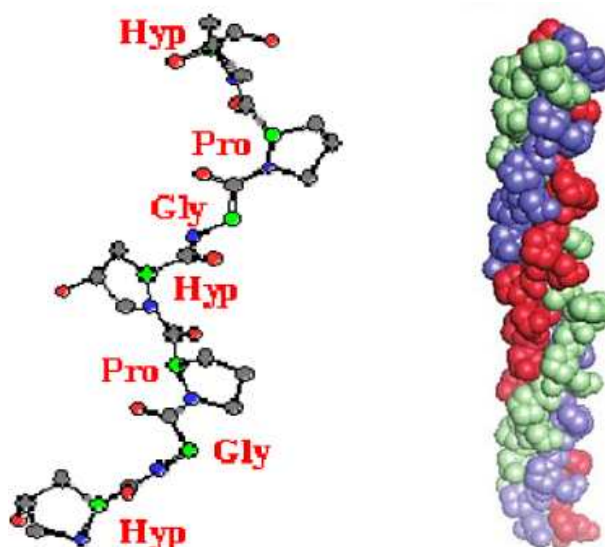


Figura 1. Rappresentazione della sequenza “Gli-X-Y” nella struttura primaria e dell’andamento destroso dell’elica del collagene. (Hulmes D. J. S., 2008. *Collagen diversity, synthesis and assembly*, in *Collagen: structure and mechanics*, di Fratzl P. Ed. 2. Pubbl. da Springer).

Ogni catena α comprende 334 unità ripetitive della sequenza “Glicina-X-Y”, dove X e Y possono essere qualsiasi amminoacido. La glicina da sola costituisce il 33% degli amminoacidi, mentre prolina e idrossiprolina insieme costituiscono il 22%, e queste ultime due si pongono sovente relativamente nella posizione X e Y, conferendo stabilità e rigidità alla catena. Il rimanente 45% si distribuisce attorno a queste due posizioni con posizioni che dipendono per lo più da ragioni steriche ed elettrostatiche (Schrieber e Gareis, 2007).

E’ importante sottolineare che il collagene si distingue per quanto riguarda il profilo amminoacidico rispetto alle altre proteine dell’organismo, in quanto è caratterizzato da un alto contenuto degli amminoacidi prolina e idrossiprolina. L’intera struttura è stabilizzata e rinforzata da legami crociati in forma di legami idrogeno e covalenti, posti sia all’interno che tra le singole molecole di collagene e resi possibili grazie alla presenza di glicina e dalle modifiche post-traduzionali di lisina ad idrossilisina e prolina ad idrossiprolina.

Essendo la sequenza di base “Glicina-X-Y”, si ha come regola generale la presenza di una glicina ogni tre residui. La glicina rappresenta l’amminoacido più piccolo in quanto il suo gruppo laterale presenta un solo atomo di idrogeno, a differenza di prolina e idrossiprolina che lateralmente hanno rigidi anelli di piroolidina, la quale assume un ruolo fondamentale nella formazione della trama della gelatina (Karim e Bhat, 2008).

6. STRUTTURA CHIMICA DELLA GELATINA

Nella gelatina gli amminoacidi si legano l'uno all'altro per mezzo di legami peptidici. La tipica sequenza nella gelatina è come per il collagene “Glicina-X-Y”, dove X corrisponde maggiormente alla prolina e Y all'idrossiprolina. Si può osservare questa struttura in figura 2.

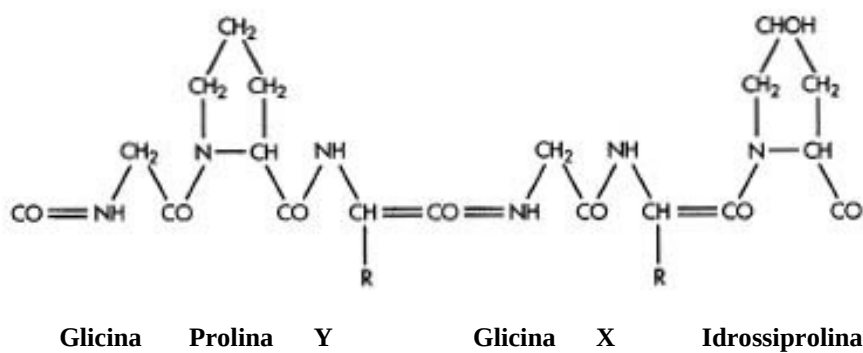


Figura 2. Configurazione chimica della gelatina. (J. Poppe, 1999. *Gelatin*, in *Thickening and gelling agents for food* di A. Imeson. Ed. 2. Pubbl. da Springer).

I diversi legami peptidici risultano posizionati in una configurazione spaziale che si può comparare alla configurazione amminoacidica tipica del collagene. Infatti non si ha alcun sostanziale riarrangiamento chimico durante la trasformazione del collagene in gelatina. Analisi condotte tramite la diffrazione dei raggi X sul collagene hanno dimostrato che alcune strutture fibrillari sono simili a quelle che troviamo nella gelatina. Tuttavia questa struttura non può essere comparata a una trama così ben ordinata com'è quella del collagene.

La gelatina viene prodotta dalla parziale idrolisi del collagene nativo. La sua fabbricazione prevede che il materiale grezzo sia trattato con acidi o alcali diluiti

determinando la parziale scissione dei legami idrogeno e quindi la perdita della conformazione a tripla elica (Poppe, 1999).

Dopo la denaturazione, a partire dai semplici amminoacidi si arriva alla formazione della gelatina, in quanto proteina, attraverso quattro livelli di riarrangiamento della struttura organizzativa della molecola.

Nella struttura primaria si può semplicemente descrivere il tipo, il numero e la successione sequenziale degli amminoacidi, che legandosi tra loro costituiscono una catena polipeptidica di circa 1000 amminoacidi.

La struttura secondaria, invece, rivela la tridimensionalità delle catene polipeptidiche che formano la molecola proteica e si ha, infatti, quando diversi gruppi funzionali esposti sulla superficie più esterna di tre catene interagiscono tra loro formando legami idrogeno causando il rotolamento del peptide in una configurazione a spirale verso sinistra chiamata α -elica. In questo stadio si inizia a conferire un certo grado di stabilità alla molecola (Pushkar, 2005). Le gelatine industriali sono un misto di diverse catene: catene α (la catena è fatta da un solo polimero), catene β (due catene α sono unite covalentemente), catene γ (tre catene α sono unite covalentemente) (Karim e Bhat, 2008).

Si procede alla struttura terziaria quando la proteina secondaria effettua una torsione dovuta all'aggiungersi di altri legami tra i gruppi funzionali: la spirale si avvolge su se stessa ripiegandosi verso destra in una disposizione a tripla elica. La struttura terziaria risulta ancora più stabile della secondaria e rende la molecola più compatta.

Con la struttura quaternaria, infine, si ottiene la molecola proteica grazie per lo più a forze elettrostatiche che uniscono più subunità distinte, conferendo proprietà d'azione alla proteina stessa. A questo punto si può venire a conoscenza dell'orientamento specifico delle catene polipeptidiche e della natura delle interazioni che stabiliscono questo orientamento (Pushkar, 2005). Il risultato finale è una molecola di forma bastoncellare che prende il nome di protofibrilla (Giaccone *et al.*, 2007).

La composizione amminoacidica della gelatina è molto simile a quella del collagene, ma il trattamento che quest'ultimo subisce in fase di lavorazione, comporta delle sottili modifiche. La gelatina tende ad avere percentuali leggermente maggiori degli amminoacidi glicina e prolina, che sono comunque quelli presenti maggiormente sia nella gelatina che nel collagene. Quest'ultimo tende invece ad avere una prevalenza, rispetto alla gelatina, di tirosina, leucina e fenilalanina. Questa minima differenza viene spiegata dalla possibile presenza di impurità proteiche nel collagene in lavorazione, che poi non risultano presenti, se non in piccole proporzioni, nella gelatina finale. Ciò porta a considerare che la gelatina rappresenti un collagene altamente purificato nella sua composizione amminoacidica. In particolare, si ha questo risultato per il collagene trattato con soluzione alcalina, la quale rimuove mucopolisaccaridi e altri costituenti muco-proteici (Eastoe, 1955).

6.1 Meccanismo di gelificazione

Il processo che sta alla base del meccanismo di gelificazione è un processo che è stato ampiamente investigato nel passato in virtù delle numerose e importanti applicazioni che rendono la gelatina un elemento indispensabile in molti campi industriali.

La gelatina è un biopolimero proteico che si ricava con la denaturazione del collagene. Comprendere il fenomeno della gelificazione di questa sostanza è un qualcosa di piuttosto semplice ma delicato, poiché molti sono i fattori coinvolti in questo processo (la forza ionica, il pH della soluzione, il peso molecolare, la concentrazione, l'origine del collagene stesso) che vanno ad influenzare poi le proprietà del gel. Ad ogni modo, il sistema su cui si basa il meccanismo della gelificazione può essere ricondotto ad un unico parametro termodinamico: la temperatura.

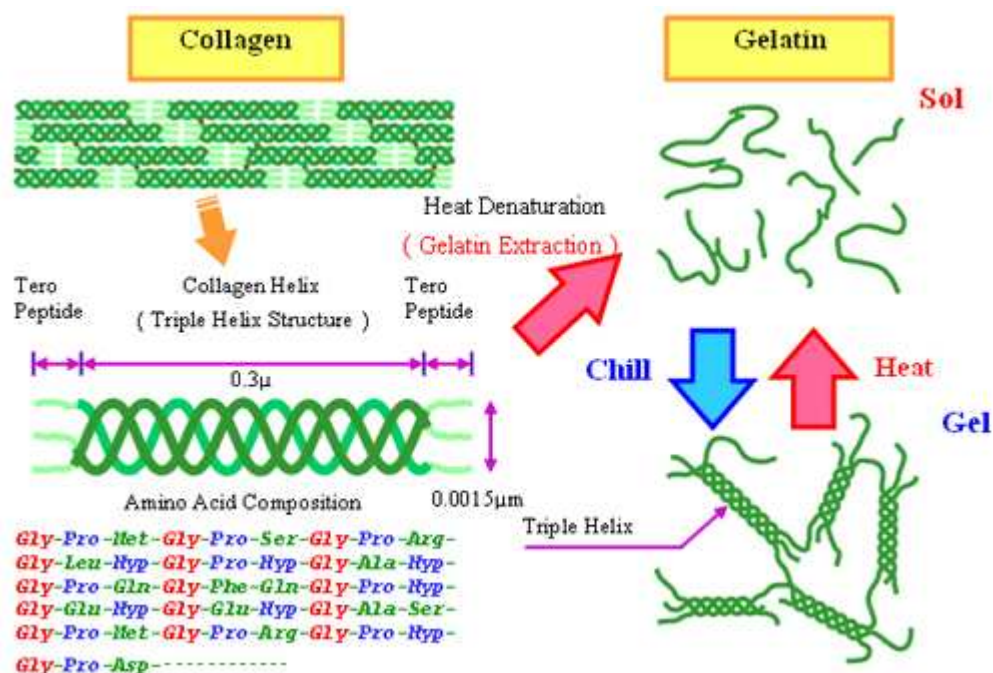


Figura 3. Rappresentazione schematica del meccanismo di gelificazione. (http://www.gelatin.in/kcpl_gel.html).

La gelatina deriva dal collagene tramite un processo di degradazione idrolitica. Nei processi industriali si impiegano trattamenti chimici con acidi o alcali che rompono i legami crociati tra i filamenti e inducono questi ultimi a frammentarsi tramite idrolisi. Si ottiene così una varia distribuzione del peso molecolare per formare gelatina. Tramite poi il processo di estrazione in acqua calda, ad una temperatura variabile di 40-50-60 °C, la gelatina si dissolve facilmente e si ottiene così una soluzione acquosa. A questo punto, le catene non si trovano più secondo la struttura a tripla elica come nel collagene, ma assumono una conformazione a spirale disordinata (Boedker e Doty, 1954).

I domini termicamente labili sono i residui deficienti in idrossiprolina localizzati vicino ai terminali carbossilici della molecola, e sono proprio loro a dare l'avvio allo srotolamento della tripla elica del tropocollagene. La denaturazione coinvolge solamente la rottura dei legami idrogeno e di quelli idrofobici che aiutano la molecola a rimanere stabile (Podcizek e Jones, 2004).

La gelatina neo-formata è però in una continua ricerca di ricostituire la forma nativa del collagene da cui deriva, cerca cioè di ritrovare la stabilità persa. Con il diminuire della temperatura sotto il punto di fusione, le regioni ricche in pirolidina agiscono come siti di nucleazione per formare potenziali zone di giunzione. Queste regioni, situate lateralmente rispetto agli amminoacidi prolina e idrossiprolina, stanno dunque alla base della riformazione dei legami crociati tra le catene della molecola di gelatina e permettono di costituire la trama del gel, simile a quella del collagene, ma molto più sregolata (Ziegler e Foegeding, 1990).

Qualora la temperatura aumenti nuovamente, si avrà di nuovo lo scioglimento del gel e si tornerà alla fase acquosa con le molecole disposte a spirale disordinata.

7. PRODUZIONE DELLA GELATINA

Il principio generale che sta alla base del processo di estrazione della gelatina consiste nella conversione del collagene insolubile in gelatina solubile (Lorient e Rosengarten, 1999).

Per garantire la sicurezza e la qualità della gelatina che si produce, le aziende danno molta importanza a un'attenta e scrupolosa scelta delle materie prime da utilizzare. I produttori impiegano unicamente parti di bestiame sano, proveniente da aziende di macellazione regolarmente autorizzate, che è stato analizzato e che ha conseguito l'approvazione da parte di medici veterinari.

Vigono oggi importanti regolamentazioni europee che normano la macellazione, i controlli e i criteri per l'approvazione e l'ammissione da parte delle istituzioni statali.

Secondo la Sezione XIV dell'Allegato III del Regolamento 853/2004, la gelatina si può estrarre da ossa, pelli di ruminanti d'allevamento, pelli di suini e pollame, tendini e legamenti, pelle di selvaggina selvatica, pelle e spine di pesce. Tuttavia, secondo studi statistici condotti dalla GME, i tessuti utilizzati maggiormente sono principalmente cotenna di maiale (che in Europa costituisce l'80% della materia prima utilizzata) e pelli bovine (15%), mentre ossa di bovino e suino e altre fonti, quali pesce e pollame, sono usate in quantità minori (5%).

Contrariamente all'opinione popolare, invece, zoccoli, corna, peli, penne e gusci d'uovo scartati non vengono impiegati per ricavare gelatina (Ockerman *et al.*, 1991).

E' importante precisare che, per quanto riguarda la pelle di bovino, si deve far riferimento alla cosiddetta "spaccatura" o "bifido", ovvero quello strato sottile posto tra la pelle e l'ipoderma del bovino, ricchissimo in collagene (Giaccone *et al.*, 2007).

7.1 Fasi del processo di produzione

La gelatina è un prodotto puro e unico che deriva dalla parziale idrolisi del collagene animale. Esistono diverse varietà di gelatina: la composizione dipende dalla fonte di collagene e dal trattamento idrolitico utilizzato (Kalman, 2004).

Così il prodotto estratto finale può variare non solo tra gelatine differenti, ma anche tra gelatine uguali ma da fonti diverse, e anche gelatine uguali da fonti uguali possono variare tra loro di giorno in giorno (Ockerman *et al.*, 1991).

Per la produzione della gelatina è prevista tutta una serie di fasi che, secondo la GME (*Gelatine Manufacturers of Europe*), si possono raggruppare in 5 passaggi fondamentali: pretrattamento, estrazione, depurazione, addensamento, essiccazione.

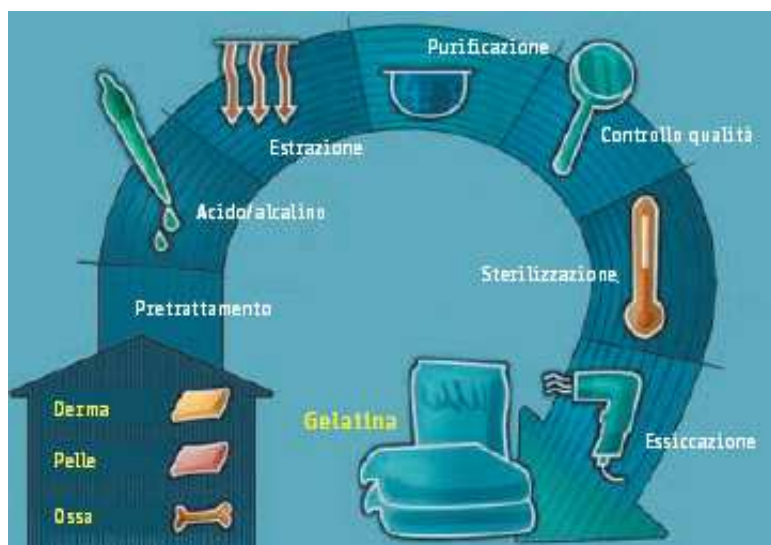


Figura 4. Schema raffigurante le varie fasi del processo produttivo, a partire dalle materie prime più utilizzate fino al prodotto finale. (<http://www.gelatine.org/en/gelatine/production/138.htm>).

7.1.1. Pretrattamento

Per prima cosa si effettua una sostanziale pulitura e lo sgrassamento delle materie prime giunte allo stabilimento di lavorazione. Le parti dell'animale passano attraverso getti d'acqua ad alta pressione per rimuovere lo sporco; sono poi sgrassate immergendole in acqua calda per ridurre il contenuto di grasso al 2%. Queste vengono poi sottoposte all'azione triturante di macchine che le riducono in piccoli pezzi di circa 12,7 cm di diametro. Le fasi successive variano a seconda della materia prima e del tipo di gelatina che si desidera ottenere. Successivamente si prosegue con la demineralizzazione che viene effettuata tramite o un processo alcalino o un processo acido, che oltre a diminuire il contenuto di minerali, contribuiscono anche a rimuovere i batteri e a facilitare l'estrazione del collagene (McNulty, 1997). L'applicazione di un trattamento acido condurrà alla cosiddetta gelatina di "tipo A", un trattamento alcalino produrrà invece una gelatina cosiddetta di "tipo B" (Lorient *et al.*, 1999).

Se si utilizzano come materia prima le ossa, nella fase del pretrattamento vanno inseriti anche altri passaggi preliminari. Secondo Grobbsen (*et al.*, 2002) lo sgrassamento delle ossa viene effettuato in acqua calda a 70-90 °C; le ossa una volta frantumate producono una farina d'ossa che viene demineralizzata con dosi crescenti di HCl (pH<1,5) per 4 giorni; infine eventualmente essicata in aria riscaldata a 119 °C per 40 minuti.

Gli acidi rimuovono la frazione minerale delle ossa, che è costituita principalmente da fosfati di calcio: i fosfati passano in soluzione e precipitano in presenza di calce in forma di fosfato bicalcico; quindi rimossi, lavati, asciugati e commercializzati per alimenti da destinarsi agli animali.

Il materiale che residua dopo il lavaggio acido è più flessibile: è questa l'osseina o collagene delle ossa, dal quale si estrarrà la gelatina attraverso il classico procedimento alcalino che si usa per le pelli (Lorient e Rosengarten, 1999).

Una volta lavate, sgrassate e frantumate le materie prime, si applica:

- un **processo alcalino** se si utilizzano tessuti connettivi bovini o di animali macellati in età avanzata, in quanto sono intensamente reticolati e pertanto è più idoneo un trattamento con una soluzione satura di calce (pH 12,5) a temperatura ambiente, che si protrae anche per parecchie settimane (secondo Villavecchia e Eigenman (1973) da 5 a 12 settimane). Ne consegue che la struttura del collagene risulta già parzialmente modificata: è infatti ora solubile in acqua calda, e si ha quindi la possibilità di separarlo dal resto della materia prima (McKenna *et al.*, 2003). Il processo alcalino causa la trasformazione del materiale non collagene (cheratina, globuline, mucopolisaccaridi, elastina, mucina, albumine e talvolta muco) in una sostanza più solubile, e alcuni dei grassi rimasti sono convertiti nello stato polare cosicché possono essere facilmente rimossi con i lavaggi che seguiranno. Il processo alcalino determina sì alterazioni idrolitiche nel collagene, ma un'apprezzabile solubilizzazione sarà resa possibile solo tramite i successivi trattamenti termici che romperanno le forze deboli che mantengono la struttura fibrillare del collagene. Dopo questo trattamento alcalino si avrà semplicemente che la coesione interna tra ogni fibra si sarà ridotta a causa della sottrazione di certi legami peptidici e all'introduzione di nuovi gruppi ionici nella molecola. E' sostanzialmente una reazione di depolimerizzazione, per cui la rottura di catene peptidiche di specifiche regioni determina il passaggio da una molecola altamente polimerizzata (il collagene) a un prodotto in cui esistono solo i legami intramolecolari più deboli. Questi ultimi verranno anch'essi scissi quando l'elica del collagene verrà sciolta con il passaggio in acqua calda.

E' possibile diminuire il periodo di immersione nella soluzione alcalina aggiungendo uno 0,3 % di sodio idrossido (NH_3) o uno 0,5 % di sodio carbonato (Na_2CO_3). Durante questo processo, il punto isoelettrico del collagene diminuisce con un pH che va da 6 nel primo giorno a 4,8 nel 44° giorno. Ciò è dovuto probabilmente al

frazionamento della componente azotata, alla formazione di gruppi carbossilici liberi e al rilascio di gruppi basici liberi. Oltre a questo si denota anche un aumento nella razione di gelatina estraibile che è del 6% al primo giorno e arriva generalmente al 37% nel 43° giorno (estrazione per un'ora a 80 °C). Anche la solidità del gel, espressa in gradi Bloom (vedi punto 8.2.1), aumenta da 86 nel primo giorno a 182 al 43° giorno.

E' comunque importante definir bene tutti i parametri (durata, temperatura, pH) del processo alcalino in quanto il collagene, se sottoposto a questo processo eccessivamente, si degrada a un punto tale che la gelatina non può più essere recuperata. Non ci sono test precisi per determinare il completamento del processo alcalino, ci si basa piuttosto sull'esperienza e sulle proprietà che si desiderano per il prodotto finito.

Quando l'alcalinizzazione è completata, si elimina la calce tramite un lavaggio in acqua calda che richiede circa 1-2 giorni. La sostanza prodotta ha però ancora un pH piuttosto basso e quindi verrà neutralizzata tramite trattamento acido, generalmente con HCl, per portarla ad un pH tra 5 e 8 (Ockerman *et al.*, 1991).

- un **processo acido** se si adoperano cotenna di maiale o tessuti connettivi collagene giovani, in quanto non sono così reticolati come quelli di bovino.

Il trattamento si effettua a temperatura ambiente tramite immersione in soluzione acida diluita, generalmente contenente acido cloridrico 4% con un pH inferiore a 1,5 (McNulty, 1997). La durata è generalmente di 1-3 giorni, dopodichè si procede con la neutralizzazione tramite lavaggio intensivo con acqua per eliminarne i sali.

Entrando più nel dettaglio, il bagno acido ha una durata che varia dalle 10 alle 72 ore in base alla materia prima utilizzata, ed è spesso ricambiato con una nuova soluzione acida dopo almeno 24 ore. Un bagno acido continuo incrementa la resa produttiva ma può determinare un abbassamento della durezza e della viscosità del gel. L'acido viene poi eliminato e il collagene viene lavato con acqua per risalire ad un pH di

circa 4-6. Continui lavaggi inoltre rimuovono i sali che si sono formati. Molte delle proteine non-collagene hanno un punto isoelettrico di pH 4-5, sono solubili e rapidamente coagulano durante l'estrazione. Il processo acido sembra causare solo minimi cambiamenti idrolitici alla struttura fisica del collagene nativo, aumentando i gruppi aminoacidici primari e i gruppi carbossilici liberi (Ockerman *et al.*, 1991).

Processo enzimatico come metodo alternativo

Il collagene resiste all'attacco delle proteinasi, ma è stato isolato un certo numero di collagenasi in grado di scindere questa molecola proteica (Cole, 2000). Così sono stati sviluppati diversi processi per produrre gelatina ricorrendo all'uso di questi enzimi naturali (Vernon *et al.*, 1939).

Enzimi proteolitici come pepsina e pronasi sono spesso usati in ausilio al trattamento chimico per aumentare l'efficienza e ridurre il tempo richiesto per il processo acido che conduce alla produzione della gelatina di tipo A (Hinterwaldner, 1977).

Un primo approccio per la trasformazione del collagene in gelatina senza l'uso di acidi o basi comportò la sterilizzazione di pelli di maiale con perossido di idrogeno, seguita da l'introduzione di una coltura di lievito insieme ad uno zucchero come fonte di energia (Keil, 1956). Il lievito produce enzimi che digeriscono il collagene, e convertono il substrato in gelatina dopo la sua denaturazione. E' stato in seguito brevettato un approccio più raffinato, rispetto la fermentazione tramite lieviti, che utilizza enzimi proteolitici prodotti da batteri non patogeni (Petersen e Yates, 1977).

I metodi enzimatici per la produzione di gelatina sono in continua evoluzione e sono stati fatti progressi nella demineralizzazione del collagene per ottenere osseina con una migliore prevedibilità di qualità e rendimento del prodotto finale (Rowlands and Burrows, 2000).

7.1.2. Estrazione

Dopo il pretrattamento, le materie prime vengono immerse in acqua potabile bollente e in più fasi si estrae il collagene. L'acqua calda digerisce il collagene e si ottiene così la sua idrolisi. La temperatura dell'acqua che si usa è un parametro che assume una certa importanza in quanto influisce sulla stabilità del gel: quanto più è bassa la temperatura, tanto più solido sarà il gel della gelatina al termine del processo di lavorazione (<http://www.gelatine.org/en/gelatine/production/138.htm>).

Il pH, il tempo, la temperatura e il numero delle estrazioni varia in base alle necessità del prodotto, al tipo di impianto di cui è dotato lo stabilimento e alla durata delle operazioni. Le procedure di estrazione sono rigorosamente controllate in entrambi i tipi di gelatina (A e B) poiché ne influenzano sia la qualità che la quantità. Le estrazioni sono in genere effettuate su recipienti di acciaio inossidabile con opportuni apparecchi per il riscaldamento e il controllo della temperatura. Il numero delle estrazioni è variabile, ma generalmente sono tra 3 e 6 (Kalman, 2004), a temperature progressive tra 50 e 60 °C, per una durata di 3-5 ore ciascuna (<http://www.gelatin-gmia.com/html/rawmaterials.htm/>).

Da ogni estrazione, che avviene separatamente, si ricava l'1-5% di gelatina (Ockerman *et al.*, 1991).

Con le prime estrazioni si ottengono soluzioni con peso molecolare maggiore, maggior viscosità e forza del gel, ma il minimo colore; con le estrazioni successive invece, essendo fatte a temperature sempre più alte, diminuisce il peso molecolare, la forza del gel, e aumenta il colore (<http://www.gelatin-gmia.com/html/rawmaterials.htm/>).

7.1.3. Depurazione

Si procede con la rimozione dei residui di grasso e delle microfibre dalla soluzione estratta per mezzo di appositi precipitatori. Questi ultimi sono ad alto rendimento cosicchè si possono filtrare anche le più fini impurità e chiarificare in maniera ottimale la soluzione che si sta lavorando (<http://www.gelatine.org/en/gelatine/production/138.htm>).

A volte si usa anche centrifugare, ma questo tende a produrre schiuma. La gelatina è una soluzione difficile da filtrare in quanto tende ad intasare i pori filtranti, quindi si applicano particolari accorgimenti in questi punti in modo da rimuovere le piccole particelle depositate nei pori. Per chiarificare la gelatina, in alcune ricerche (ma attualmente nelle industrie non si usa) si è provato anche ad utilizzare del carbonio attivo in quantità del 5% aggiunto a 55-60 °C per 4-6 ore, poi eliminato per filtrazione o per centrifugazione. Sempre per chiarificare, sono state usate anche proteine che coagulano col calore, come le albumine dell'uovo, e il solfato di alluminio.

La deionizzazione della gelatina è altrettanto necessaria se è richiesto nel prodotto finale un contenuto in minerali inferiore allo 0,5%. La soluzione viene dunque fatta passare alternativamente attraverso una resina che scambia cationi e una resina che scambia ioni, che è specifica per selezionare solo le particelle di una certa dimensione. Spesso si usa anche la tecnologia dell'ultrafiltrazione tramite una membrana che elimina le particelle con peso molecolare di $25.000 \text{ g/mol}^{-1}$ (McNulty, 1997).

7.1.4. Addensamento

La soluzione risultante viene fatta concentrare all'interno di impianti di vaporizzazione che lavorano sottovuoto in modo tale da addensarla e ottenere una massa con consistenza simile al miele.

L'evaporazione dell'acqua in eccesso è una fase critica poiché se fatta con una temperatura eccessiva si può abbassare la qualità del gel, e se protratta per troppo tempo si favorisce la crescita batterica, che va anche a diminuire la durezza del gel. Gli evaporatori sotto vuoto di solito addensano la gelatina del 20-25%, ma si può raggiungere anche una concentrazione del 30-40%, ciò dipende dalle materie prime e dal prodotto estratto. La soluzione concentrata viene successivamente sterilizzata a 138-140°C per 4 secondi per prevenire il rischio di contaminazioni microbiche (*Mary McNulty, 1997*).

7.1.5. Essiccazione

Una volta raffreddata, la gelatina concentrata si presenta come un gel solido e viene posta su delle reti e trasportata in tunnel di essiccazione. L'aria che entra in questi tunnel è precedentemente lavata, filtrata ed essicata. Essa entra nel tunnel secondo un andamento a controcorrente rispetto la direzione della gelatina, e la temperatura viene gradualmente alzata. In 8-12 ore al 10% di umidità, si ottiene alla fine un foglio di gelatina molto sottile, fragile e trasparente (*Ockerman et al., 1991*).

(In appendice n.1 è possibile vedere un diagramma di flusso riassuntivo del processo di produzione delle gelatine animali).

Dopo l'essiccamento, si dona alla gelatina la forma desiderata: in fogli o in nastri sottili, in fiocchi, in polvere, ecc. in base all'uso che se ne intende fare (Ockerman *et al.*, 1991).

Se la gelatina è destinata ad ulteriori lavorazioni nell'industria alimentare, in questo punto del processo di lavorazione si possono aggiungere dolcificanti, aromatizzanti e coloranti. Successivamente si procederà con la fase di *packaging*: si tratta in questo caso di un processo automatico, in cui determinati carichi di gelatina sono posti in tunnel che fanno cadere il prodotto in sacchetti composti da polipropilene o da molteplici strati di carta. I singoli sacchetti sono poi sigillati sottovuoto (McNulty, 1997).

8. PROPRIETÀ DELLA GELATINA

8.1 Proprietà chimiche della gelatina

8.1.1 pH e punto isoelettrico

Il valore del pH della gelatina finale dipende dal tipo di trattamento cui la materia prima è stata sottoposta nel processo di lavorazione: gelatine di tipo A (trattamento acido) hanno un pH finale compreso tra 4,5 e 6, mentre gelatine di tipo B (trattamento alcalino) hanno un pH tra 5 e 7 (US FDA, 1997).

Questo parametro può esser determinato con il metodo potenziometrico, con elettrodo di vetro o con elettrodo chinidone-calomelano, in una soluzione all'1% (Villavecchia e Eigenmann, 1973).

La gelatina è una proteina anfotera (Budavari, 1996), e come tale si comporta sia come acido che come base a seconda del pH della soluzione in cui si trova: in soluzione acida si carica positivamente, mentre in soluzione alcalina si carica negativamente. Il punto intermedio è il valore di pH in cui la proteina non reca alcuna carica elettrica netta, ed è noto come punto isoelettrico (pI). A questo valore i gruppi acidi e basici si dissociano in ugual misura rendendo neutra la molecola.

In base al tipo di gelatina si possono riscontrare diversi punti isoelettrici e ciò dipende dal grado di dissociazione dei gruppi carbossilici e amminici liberi delle molecole proteiche (Poppe, 1999).

La carica totale della molecola è funzione di questi gruppi che ne condizionano infatti il comportamento in ambiente acido o alcalino. Il collagene è una proteina acida poiché prevale la dissociazione dei gruppi carbossilici (acidi) e il suo punto isoelettrico è stato calcolato tra 8 e 9.

Con il trattamento acido (a $\text{pH} < 1,5$), il collagene si trova in un ambiente in cui $\text{pI} > \text{pH}$, quindi la gelatina di tipo A in seguito all'idrolisi avrà un punto isoelettrico simile a quello del collagene (8-9).

Il trattamento alcalino (a $\text{pH} = 12,5$), invece, darà luogo alla relazione $\text{pI} < \text{pH}$ e la gelatina di tipo B avrà un punto isoelettrico compreso tra 4 e 5 (Ofner III e Klech-Gelotte, 2007).

Le gelatine derivanti da un processo acido hanno un punto isoelettrico più alto poiché questo processo grava meno sulla struttura molecolare e mantiene, quindi, un valore più prossimo a quello del collagene. Il processo alcalino, invece, condiziona maggiormente il punto isoelettrico della gelatina finale in quanto ha una durata superiore al trattamento acido e riduce il quantitativo dei gruppi amminici (basici) elevando quello dei gruppi carbossilici (acidi) (Poppe, 1999).

8.1.2 Peso molecolare e sua distribuzione

Con la conversione da collagene a gelatina, la combinazione trattamento chimico con acidi o alcali e calore determina la frammentazione delle catene α del collagene in varie misure, dando origine così a un misto di subunità di diverso peso molecolare.

I produttori di gelatine devono essere in grado di controllare le delicate fasi che portano a idrolisi il collagene per ottenere il peso molecolare ideale ai loro scopi. Ad esempio il grado di viscosità e di gelatinizzazione di una soluzione di gelatina è strettamente correlato con la presenza di molecole ad alto peso molecolare (Schrieber e Gareis, 2007).

Le gelatine che hanno un valore Bloom piuttosto alto, normalmente contengono un'ampia proporzione (30-50%) di molecole che hanno la stessa dimensione in forma di catene α e β (Rose, 1987).

Generalmente la distribuzione del peso molecolare inizia da un valore inferiore a $10.000 \text{ g/mol}^{-1}$ e arriva fino a $400.000 \text{ g/mol}^{-1}$. Le frazioni che hanno un alto peso molecolare vengo anche chiamate *micro-gels*.

Questo parametro è determinato dal tipo e dall'intensità della procedura di idrolisi condotta sul collagene nativo. Nel caso di gelatine di tipo B ad alto valore Bloom, la maggior parte del peso molecolare ha un valore di $100.000 \text{ g/mol}^{-1}$ e corrisponde alle catene α ; le gelatine di tipo A, invece, non presentano un picco così pronunciato, ma hanno una distribuzione del peso molecolare più estesa (Schrieber e Gareis, 2007).

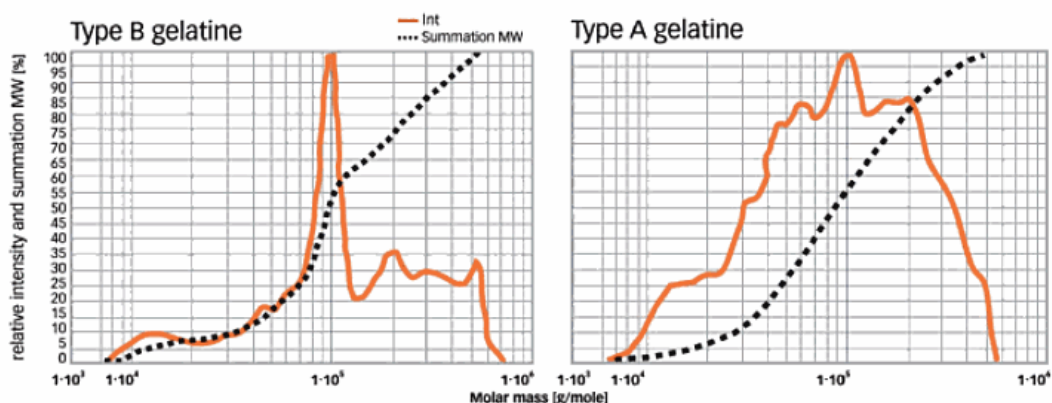


Figura 5. Tipica distribuzione del peso molecolare in gelatine di tipo A e B di alta qualità. (Schrieber R., Gareis H., 2007. *Gelatine Handbook: theory and industrial practice*. Pubbl. da Wiley).

La distribuzione del peso molecolare della gelatina può esser determinato tramite cromatografia per gel-filtrazione, elettroforesi su gel di poliacrilammide e HPLC. Il metodo più utilizzato è quello della cromatografia per gel-filtrazione: questa tecnica consiste nel separare le diverse frazioni che compongono la gelatina in funzione delle loro dimensioni o, secondo il termine specifico, del loro ingombro sterico. Il gel presenta dei pori che intrappolano le molecole più piccole, mentre quelle più grandi li attraversano; ne consegue che queste ultime usciranno dalla colonna per prime, le più piccole per ultime. Questo metodo presenta però uno svantaggio: le dimensioni

della molecola oltre che dipendere dal proprio peso molecolare, dipendono anche dalla struttura secondaria e terziaria, per cui, a parità di peso molecolare, una proteina di tipo globulare per la colonna si comporterà come una grossa molecola, mentre una proteina in forma lineare (la gelatina) si comporterà al contrario come una molecola di piccole dimensioni.

Talvolta nelle analisi si utilizzano alcuni solventi (come l'SDS = sodio dodecil solfato-NaCl), che distruggono la struttura secondaria e terziaria di una proteina. Quindi, se si fa un'analisi sulla base del peso molecolare, è necessario sapere con quale metodo esso è stato determinato.

Generalmente i test non consentono di evidenziare se il campione di gelatina deriva da una mescolanza di più gelatine a diverso grado di idrolisi: se l'unione consiste in una gelatina fortemente idrolizzata con una poco idrolizzata, si otterrà un prodotto dalle caratteristiche intermedie; ad ogni modo l'efficacia di tale miscela non sarà uguale ad una gelatina omogenea in termini di peso molecolare (http://www.enotrading.com/admin_soci/files/LA%20CHIARIFICA%20CON%20GELATINA.pdf).

8.1.3 Densità di carica superficiale

La densità di carica è un fattore molto legato al grado di idrolisi per cui più la gelatina è idrolizzata minore è la sua carica superficiale. Questo parametro però non è costante ma varia a seconda del pH del mezzo in cui la gelatina si trova: all'aumentare del pH, diminuisce la densità di carica, e ciò avviene tanto più rapidamente quanto più la gelatina è idrolizzata. Per la misurazione di questo parametro si utilizza un particolare dispositivo chiamato "PCD 02" che sta per *Particle Charge Detector*. Si tratta di un contenitore cilindrico di politetrafluoroetilene (PTFE) con un pistone di PTFE all'interno. Tra le pareti del

contenitore e il pistone c'è un piccolo spazio cilindrico di 0,5 mm. Muovendo il pistone verticalmente a una frequenza di diversi hertz si genera un flusso, ossia lo scorrimento della gelatina all'interno di questo stretto spazio. Le macromolecole e le particelle solide presenti nella gelatina, essendo dotate di carica, vengono assorbite dalla superficie interna del contenitore e del pistone. Ciò rivela, alle estremità del contenitore, il potenziale di streaming del campione, fornendo così informazioni sulle cariche presenti (Meeren *et al.*, 2004).

I vantaggi di questo metodo sono la velocità e la facilità con cui viene condotta la misurazione, e la scarsa influenza che può subire dall'ambiente (Taylor, 1999).

8.2 Proprietà fisiche

8.2.1 Solidità

Sebbene le gelatine abbiano una storia ormai secolare, solo negli anni più recenti sono stati sviluppati vari metodi per eseguire test comparativi su questi prodotti.

Tra le varie proprietà fisiche, inizialmente venne dedicato maggior interesse alla forza dei gel di gelatina ottenuti sotto condizioni standard di produzione. In seguito, si prestò attenzione anche ad altre proprietà fisiche (viscosità, solubilità...) promuovendo lo sviluppo di altrettanti metodi per la misura di questi parametri. Nonostante ciò, la forza del gel rimane la proprietà principale sulla quale si basa il valore commerciale della gelatina e viene indicata come valore "Bloom" (Ledward, 2000).

Il valore Bloom è un parametro che indica essenzialmente il grado di solidità della gelatina ed è definito come il peso in grammi richiesto da uno specifico pistone per

deprimere la superficie di un gel fino ad una profondità prestabilita, in condizioni standard (Schrieber e Gareis, 2007).

Questo tipo di misurazione venne sviluppato e brevettato nel 1925 dallo scienziato americano Oscar T. Bloom, da cui il nome del metodo.

Entrando maggiormente nel dettaglio di questa procedura, il potere gelatinizzante si determina con uno strumento a pistone cilindrico del diametro di 12,7 mm, chiamato *Bloom Gelometer*, che misura il peso (espresso in grammi) richiesto per deprimere la superficie della gelatina di 4 mm.

Il gel deve avere una concentrazione del 6,67% e lo si prepara sciogliendo 7,5 g di campione in 105 g di acqua distillata; le due fasi vengono continuamente mescolate attendendo che la gelatina aumenti completamente di volume. Successivamente si riscalda la miscela in un bagno d'acqua ad una temperatura di 60 °C in presenza di una turbina, che mescola lentamente la gelatina fino a formare una soluzione omogenea. I campioni vengono poi mantenuti a temperatura ambiente per 15 minuti, e infine immersi nuovamente in un bagno d'acqua a 10 °C per 16-18 ore.

Il test Bloom condotto sulle gelatine darebbe scarsi risultati in quanto a ripetibilità e riproducibilità se non ci fosse un rigoroso controllo per il mantenimento di tutti i parametri richiesti nelle varie fasi di preparazione del campione da testare, e proprio per questo motivo il metodo che determina la forza del gel della gelatina è stato standardizzato.

Per ottenere risultati riproducibili è necessario rispettare i seguenti parametri:

- la temperatura del bagno finale deve essere di 10 °C tollerando una variazione massima di $\pm 0,02$ °C;
- la capacità del contenitore in cui è immerso il campione di gelatina deve essere sufficiente per ridurre la temperatura dell'acqua a 10 °C entro 1 ora;
- il contenitore va posto su una piattaforma con superficie perfettamente piatta e orizzontale;

- il livello dell'acqua deve essere di almeno 1 cm al di sopra del gel;
- il punzone deve essere standardizzato e non deve presentare alcuna scheggia sui margini; è necessario inoltre che sia adeguatamente riscaldato e calibrato prima del suo utilizzo;
- i contenitori hanno forma, area di superficie, profondità e materiale di costruzione standard; sono muniti di tappo di gomma con diversi fori di piccolo diametro per permettere all'aria di espandersi durante il riscaldamento del campione e per minimizzare le perdite dovute all'evaporazione;
- nella sequenza dei campioni di gelatina da testare vanno inclusi campioni a valore Bloom noto per poter eventualmente considerare possibili errori di preparazione o errori strumentali riscontrabili durante procedura del test (Ledward, 2000).

La misurazione del grado Bloom viene effettuata per mezzo di specifici strumenti da laboratorio forniti da aziende specializzate nel settore della meccanica di precisione. Questi macchinari, anche se reperibili in maniera piuttosto semplice e ad un prezzo modico, non sono in realtà molto diffusi; simili strumenti interessano infatti esclusivamente le aziende produttrici di gelatina che devono misurare il grado Bloom prima di immettere in commercio il proprio prodotto.

Il valore del grado Bloom varia tra 30 e 300, tuttavia le gelatine solitamente disponibili a livello commerciale hanno un grado Bloom compreso tra 80 (la più molle, o più correttamente, la meno densa) e 280 (la più dura, quindi, la più densa) (<http://www.grurifrasca.net/Sito/balistica/BalisticaTerminale/matrice.html>).

Le più richieste dal mercato rimangono comunque quelle con valore tra 250 e 260 (Holzer, 1996).

Anche solo minime variazioni del contenuto di umidità del campione di gelatina determinano apprezzabili influenze sulla forza Bloom. Le gelatine commerciali devono avere un contenuto di umidità tra 7-15%, per cui la determinazione del

contenuto d'acqua al momento in cui si va a testare la forza del gel è un fattore molto importante.

La forza del gel, di qualunque tipo, diminuisce quando il pH è inferiore a 5 e superiore a 9, mentre nell'intervallo di pH 5-9 rimane quasi costante, anche se sono state notate alcune variazioni, benchè minime, in relazione al tipo di processo (acido o alcalino) che le gelatine hanno subito. La determinazione della forza Bloom si esegue solitamente al valore di pH del campione, che può variare tra 4,6 e 7 (Ledward, 2000).

8.2.2 Punto di fusione e termoreversibilità

L'abilità di una gelatina di sciogliersi alla temperatura corporea assume un importante significato dal punto di vista fisico del prodotto e delle proprietà funzionali che la gelatina esprime poi nei vari usi che se ne intende fare.

Una volta sciolta, a temperature inferiori del punto di fusione incomincia a rapprendere e torna nuovamente solida. E' questa la proprietà fondamentale dei gel di gelatina, la termoreversibilità. Per comprendere questo effetto termico è necessario riferirsi al meccanismo di gelificazione del gel.

Il collagene è una proteina che si presenta con una struttura a tripla elica detta tropocollagene, la quale per applicazione di agenti chimici e calore viene distrutta (Flory e Weaver, 1960) dando come risultato la conversione in gelatina.

Questa denaturazione termica si ha generalmente a 40 °C, ma varia in base alla fonte di collagene, al pH e alla forza ionica; essa coinvolge solo la rottura dei legami idrogeno più deboli e di quei legami idrofobici che aiutano l'elica del collagene a rimanere stabile.

Il prodotto della denaturazione è quindi una nuova struttura molecolare in cui le catene dell'originario tropocollagene sono frammentate in componenti più piccole, di

varia lunghezza e peso molecolare, in una configurazione a spirale disordinata, che dopo raffreddamento acquista una certa rigidità e proprietà differenti da quelle del nativo collagene.

Il punto di fusione della gelatina è un fattore che dipende da diversi parametri tra cui la concentrazione, il peso molecolare, il pH, le temperature adottate in produzione ed eventuali additivi aggiunti. Proprio per l'influenza di tutti questi parametri è difficile definire con precisione quale sia il punto di fusione di una generica gelatina (Podczek e Jones, 2004).

In particolare, esiste un rapporto di proporzionalità diretta tra punto di fusione e valore del grado Bloom: più il grado Bloom è elevato, maggiore sarà la temperatura di fusione (<http://www.guarifrasca.net/Sito/balistica/BalisticaTerminale/matrice.html>).

Ad ogni modo, quando viene riscaldata a temperature comprese tra 35 e 40 °C, la sua rigidità diminuisce progressivamente e in maniera piuttosto rapida fino a scomparire, e la rotazione ottica si sposta verso valori più negativi.

Ma la trama del gel è sempre in continua riorganizzazione: non appena la temperatura scende sotto il suo punto di fusione, c'è una continua creazione di zone di legame per cercare di dare una maggiore stabilità termica alla gelatina, o in altre parole, essa persevera nell'intento di ricostituire una struttura molecolare che abbia una stabilità quanto più prossima a quella del genitore collagene.

Quando una soluzione acquosa di gelatina, generalmente con una concentrazione di circa 0,5%, viene raffreddata a temperature inferiori a 35-40 °C, essa comincia a formare nuovi legami idrogeno tra le catene e ad aumentare la viscosità fino a originare nuovamente la trama del gel. Maggiori sono i legami idrogeno formati, maggiore sarà la forza che il gel assume (Fakirov, 2007).

8.2.3 Solubilità

La gelatina è un prodotto insolubile in acqua fredda, nella quale si rigonfia progressivamente assorbendone da 5 a 10 volte il suo peso; al contrario, in acqua calda si idrata facilmente, ed è quindi solubile. Oltre che in acqua calda, si solubilizza anche in acido acetico e negli alcoli poliidrici come il glicerolo, il glicole propilenico, il sorbitolo e il mannitolo, meglio se in presenza di acqua.

E' praticamente insolubile, invece, anche in acetone, alcool, tetracloruro di carbonio, benzene, etere di petrolio ed altri solventi organici. In particolari condizioni è possibile ottenere una parziale solubilità in miscela di acetone-acqua e alcool-acqua (Villavecchia e Eigenmann, 1976).

Generalmente le soluzioni di gelatina liquide, dopo evaporazione a secco, lasciano però un residuo che in acqua fredda, invece di rapprendersi, si scioglie. Ciò si verifica ancora meglio se le gelatine sono state trattate con acido solforoso o con acqua ossigenata. Si tratta delle cosiddette "gelatine istantanee", che hanno una struttura amorfa che non gelatinizza, ma che consente loro di sciogliersi rapidamente in acqua fredda.

Di solito la gelatina viene insolubilizzata con tannini, bicromato di potassio e aldeidi, tra le quali principalmente l'aldeide formica. Con piccole dosi di aldeide formica rimane ancora solubile, ma si può notare un aumento in tenacità. Una soluzione di gelatina al 5% con 0,72% di formaldeide del prodotto secco acquista una buona tenacità e conserva la proprietà di liquefarsi col calore dopo essersi rappresa, mentre con 1,5% di formaldeide rimane allo stato gelatinoso anche quando viene riscaldata. Per rendere insolubile una gelatina si può ricorrere anche a fenolo, chinone-solfato di sodio, allume di cromo e allume comune. Fatta eccezione per il fenolo e l'allume comune, queste sostanze apportano una colorazione rossastra alla gelatina (Turco, 1990a).

L'uso delle gelatine insolubili trova un largo impiego soprattutto nel settore dell'edilizia per la preparazione ad esempio di forme, stampi o matrici in gesso (Turco, 1990b), oppure in molte carterie che utilizzano appunto gelatine insolubili per ridurre la penetrazione dei liquidi nei fogli di carta (Mansour, 2001).

La gelatina insolubile viene impiegata anche in ambito farmaceutico per la preparazione di film utili all'incapsulazione dei farmaci, e in ambito medico nella preparazione di spugne di gelatina (Block e Beale, 2004).

8.2.4 Viscosità

Normalmente la viscosità della gelatina si misura mediante il cosiddetto "*flow time*", ovvero osservando il tempo che una soluzione di gelatina impiega per attraversare uno specifico strumento (Imeson, 1999).

Si possono utilizzare pipette standard, generalmente da 100 ml, calibrate appositamente per misurare la viscosità, oppure un tubo a "U" anch'esso viscosimetrico (Ockerman e Hansen, 1991).

Il metodo più usato in Europa prevede l'uso di una soluzione di gelatina al 6,67%, preparata secondo le stesse dosi previste per il test Bloom (7,5 g di gelatina e 105 ml di acqua). La misurazione si effettua ad una temperatura di 60 °C e si ottengono soprattutto gelatine da 1,5 a 7,5 mPas (millipoise), l'unità di misura della viscosità (Poppe, 1999).

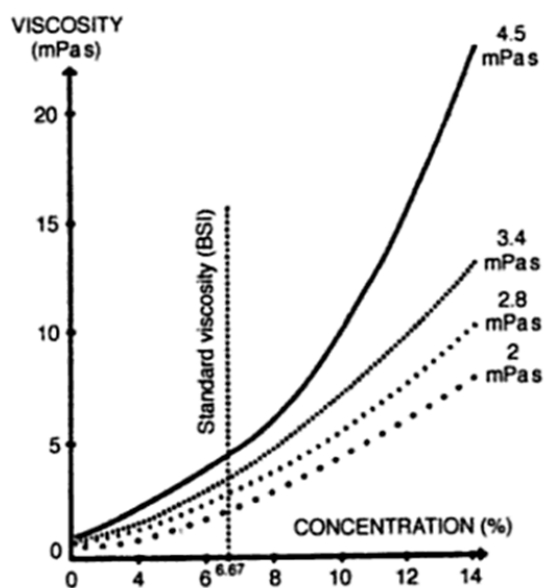


Figura 6. Viscosità della gelatina in funzione della concentrazione. (Poppe J., 1999. *Gelatin*, in *Thickening and gelling agents for food*, Imeson A. Ed. 2. Pubbl. da Springer.).

Secondo Stainby (1977) la viscosità è un parametro che dipende dai tre fattori concentrazione, temperatura e pH in quanto:

- la viscosità di una soluzione concentrata di gelatina è determinata soprattutto dalle interazioni idrodinamiche tra le molecole; all'aumentare della concentrazione, infatti, influisce sempre meno il contributo dato dal solvente e dalle singole molecole di gelatina;
- superati i 40 °C la viscosità diminuisce esponenzialmente all'aumentare della temperatura;
- la viscosità è minima al punto isoelettrico.

8.2.5 Colore e limpidezza

Una gelatina in soluzione diluita può presentarsi da incolore a un'ambra chiaro o a un giallo debole; aumentando la concentrazione giunge a colori arancio-marroni (Ockerman e Hansen, 1991).

Colore e limpidezza si determinano in una soluzione di gelatina al 12,5% per mezzo di colorimetri o di nefelometri (Villavecchia e Eigenmann, 1976).

Gelatine di alta qualità sono chiare e lucenti, ed eventualmente contengono solo tracce di materiali estranei sedimentati. Il colore della gelatina dipende anzitutto dalla materia prima usata per l'estrazione, ad esempio, rispetto alle ossa, la cotenna di maiale dà gelatine più chiare. Dipende anche dal numero di estrazioni che si effettuano: il colore della seconda o terza gelatina estratta sarà diverso dalla prima. Ad ogni modo il colore è generalmente un parametro secondario ai fini dell'uso che si può fare della gelatina, in quanto non influisce sulle proprietà funzionali di quest'ultima.

La torbidità è solitamente associata a gelatine poco trasformate o di basso grado. E' causata da materiali insolubili o estranei che si presentano in forma di emulsione o in dispersione, fino a un massimo di 2%. Ad ogni modo, se il colore è importante per il prodotto, allora risulterà necessario per il produttore effettuare la decolorazione della materia prima, spesso ricorrendo all'uso di agenti decoloranti come il carbone attivo (Ockerman e Hansen, 1991).

8.2.6 Granulometria

Con questo termine si indica il parametro in grado di individuare la dimensione delle particelle di gelatina una volta giunti al termine del processo produttivo. Normalmente i granuli di gelatina sono disponibili in quattro formati diversi:

- molto fini (0,1 mm)
- fini (0,5 mm)
- normali (0,8 mm)
- molto grezzi (10 mm)

Di solito, quando si parla di granulometria, si parla anche di grado “*mesh*”. Per fare un esempio, una gelatina con particelle da 140 gradi mesh è una gelatina con particelle da 0,1mm (quindi molto fine), mentre una da 35 gradi mesh corrisponde a particelle da 0,5 mm (fine).

Comunque sia, la dimensione delle particelle non influenza minimamente le proprietà della gelatina, si tratta semplicemente di un aspetto commerciale o di una scelta del produttore fatta in base alle sue necessità (<http://www.grurifrasca.net/Sito/balistica/BalisticaTerminale/matrice.html>).

8.3 Proprietà funzionali della gelatina nell’industria alimentare

Grazie alla sua versatilità la gelatina si afferma da tempo come una sostanza multifunzionale che, oltre ad apportare un’eccellente azione salutare, si qualifica anche come ingrediente in grado di conferire agli alimenti importanti caratteristiche oggi richieste dai consumatori.

La gelatina è largamente usata nell’industria alimentare per le sue proprietà reologiche che la rendono un ingrediente unico e indispensabile (Clark and Ross-Murphy, 1987). Essa deriva dalla proteina ubiquitaria che è il collagene, il principale costituente del tessuto connettivo che sta alla base di molte strutture del corpo animale (principalmente pelli, ossa e tendini). Tramite idrolisi acida o alcalina viene

distrutta la struttura quaternaria, terziaria e secondaria del collagene ad ottenere un gel che si rivela detentore di molteplici proprietà.

Il comportamento fisico-chimico della gelatina è determinato principalmente dalla materia prima utilizzata, nonché dal trattamento che si adotta per la produzione, dalla sua sequenza amminoacidica, dalla struttura spaziale e dalla distribuzione del peso molecolare che ne risultano. Dipende anche da altre diverse condizioni quali il pH, la forza ionica e le reazioni che possono avvenire con gli altri componenti dell'alimento (Schrieber e Gareis, 2007).

Le proteine hanno diverse proprietà funzionali nei cibi, ovvero esplicano in essi un ruolo o una funzione specifica, ma spesso queste proprietà sono molteplici e la gelatina è certamente un prodotto versatile per cui viene impiegata in innumerevoli applicazioni (Vaclavik e Christian, 2007).

In quanto proteina, essa è anzitutto un idrocolloide e già questo termine la dice lunga sulla sua multifunzionalità poiché si intende quell'insieme di sostanze che una volta incluse in un alimento agiscono in esso per migliorarne i vari aspetti reologici.

Viene impiegata in svariati prodotti nella moderna produzione di generi alimentari e il motivo principale sta nella sua eccezionale proprietà di reazione al calore.

Essa si rigonfia quando idratata in acqua fredda, mentre si dissolve se la temperatura raggiunge o supera il suo punto di fusione. Durante la cottura, essa forma un gel chiaro, trasparente e altamente elastico, ma soprattutto termoreversibile. Il punto di fusione varia tra 27 e 34 °C, temperature vicine a quella corporea; ciò sta a significare che quando si introduce in bocca un alimento che contiene gelatina, questa comincia a sciogliersi donando al consumatore una piacevole sensazione gustativa (Schröder, 2003).

Si presenta quasi insapore e inodore (Food Chemicals Codex, 1996), ed è utilizzabile in diverse forme, come in fogli, in fiocchi o in polvere, a seconda delle necessità (Budavari, 1996).

Come sostiene la GME (*Gelatine Manufacturers of Europe*), è importante sottolineare il fatto che è un alimento ipocalorico, a basso contenuto di colesterolo e privo di zuccheri, e non possiede alcun potenziale allergizzante; inoltre, non viene classificata come additivo (Schröder, 2003) ma come un genere alimentare, per cui il suo uso è libero, senza limitazioni e non richiede un codice “E” per essere identificata.

8.3.1 Gli idrocolloidi

Negli ultimi anni si è evidenziato un interesse sempre maggiore per quanto riguarda le proprietà reologiche e organolettiche degli ingredienti usati negli alimenti, il che ha determinato una maggiore attenzione da parte delle aziende produttrici nel settore alimentare nell’innovare la loro tecnologia di produzione in modo tale da ottenere cibi, oltre che quanto più salutari, con una miglior tessitura, forma, aspetto e gusto, così da soddisfare milioni di consumatori (Williams e Phillips, 2000).

E’ oggi, infatti, risaputo che questi aspetti sono importanti fattori nel momento in cui il consumatore seleziona un particolare cibo o una particolare bevanda (Nishinari e Doi, 1993).

Senza la loro abilità di raggiungere un controllo scientifico dell’acqua non sarebbe stato possibile migliorare il corpo, la tessitura e la palatabilità di molti alimenti, privandoli così di importanti proprietà.

L’insieme delle sostanze che rende possibile l’ottenimento di tali benefici prende il nome di “idrocolloidi”, e la gelatina fa certamente parte di questo grande gruppo. Queste sostanze sono un insieme di polisaccaridi e proteine che si ricavano da una grande varietà di fonti quali alberi, piante, semi, alghe, animali e batteri, e che si trovano in uno stato colloidale, ovvero formato da acqua come fase disperdente e da un soluto (la sostanza stessa) come fase dispersa.

Nella tabella 3 sono riportati gli idrocolloidi più importanti dal punto di vista commerciale e le loro relative origini (Williams e Phillips, 2000).

Tabella 3. Fonti degli idrocolloidi più importanti sotto l'aspetto commerciale

Origine vegetale	Cellulosa, gomme (arabica, di guar, karaya, ghatti, tragacanth, di fagiolo di locusta, di tara e di tamarindo), amido, pectina, konjac mannan
Origine da alghe	Agar e carragenani (da alghe rosse), alginati (da alghe marroni)
Origine microbica	Gomma di xanthan, gomma curdlan, destrani, gomma gellan, cellulosa
Origine animale	Gelatina, caseinato, proteine del siero di latte, chitosano

(Williams P. A., Phillips G. O., 2000. *Introduction to food hydrocolloids*, in *Handbook of hydrocolloids*, Williams P. A. Pubbl. da Woodhead Publishing).

Essi sono largamente usati in molti settori industriali, apportando i loro benefici sia nel campo dell'alimentazione, che dell'agricoltura, degli adesivi, delle biotecnologie, delle ceramiche, dei farmaci, dei cosmetici, degli esplosivi, della carta, dei tessuti, e molti altri ancora (Nussinovitch, 1997).

Nel settore alimentare principalmente si impiegano con i seguenti scopi:

- controllo reologico e della tessitura
- stabilizzare le emulsioni, prevenendo la coagulazione e la flocculazione
- prevenire la sedimentazione
- controllare le proprietà organolettiche
- inibire la crescita di cristalli di ghiaccio e di zucchero

L'industria alimentare, in particolare, ha visto un largo incremento nell'uso di questi materiali negli anni recenti. Sebbene essi sono spesso presenti solo in concentrazioni inferiori all'1%, hanno una significativa influenza nella tessitura e nelle proprietà organolettiche dei prodotti alimentari. Alcuni tipici esempi di cibi contenenti idrocolloidi sono i dolci e le salse agrodolci nei quali si usa la gomma di guar per addensare, i succhi di frutta contengono amidi modificati, lo yoghurt incorpora gelatina come addensante, le maionesi light contengono gomma di guar e gomma xantano come sostituti dei grassi in modo da migliorarne la viscosità (Williams, 2006).

8.3.2 Proprietà funzionali della gelatina negli alimenti

La gelatina viene usata nei vari generi alimentari a concentrazioni relativamente basse, in acqua o in alcol poliidrici per la produzione in particolare di dolci, *marshmallows*, e una gran varietà di dessert.

Essa viene così ampiamente utilizzata in quanto:

- procura gel di alta qualità che donano ai prodotti un'ottima struttura;
- si scioglie in bocca rendendo più succulenti i cibi;
- è un agente emulsionante e schiumogeno, ma soprattutto è dotato di un alto potere stabilizzante le emulsioni e le schiume;
- determina la flocculazione delle particelle sospese in molte bevande, eliminandone quindi la torbidità (Ledward, 2000).

La gelatina è anzitutto un agente addensante in quanto è un idrocolloide idrofilico che forma, anche in basse concentrazioni, componenti altamente viscosi, sospensioni, soluzioni colloidali e gel in soluzioni acquose (Spreer e Mixa, 1998).

La gelatina aumenta la viscosità di un liquido in quanto in esso si rigonfia e assorbe l'acqua di 5-10 volte il suo peso, formando un gel a temperature tra 30-35 °C (Food Chemicals Codex, 1996).

Tale gel si ottiene quando le molecole della proteina formano una rete tridimensionale per associazione di legami idrogeno, che si rompono con il calore sciogliendo il gel, e si riformano previo raffreddamento ricostituendo il gel solido (Vaclavik e Christian, 2003).

Questa alternanza di stato può essere riprodotta più volte, ma non in un numero indefinito, poiché sottoponendo il prodotto a consecutivi sbalzi estremi di temperatura, si distrugge parzialmente l'abilità addensante della gelatina.

Il potere di dare stabilità agli alimenti si basa sulla proprietà della gelatina di legare l'acqua e dipende dalle proporzioni gelatina-liquido che si uniscono, dalla temperatura della miscela e dalla presenza o meno di altri ingredienti aggiunti. Lo zucchero in eccesso ad esempio inibisce la gelificazione, e frutti come l'ananas fresco contengono un enzima che ritarda l'addensamento (Hillman, 2003).

Le proteine sono anfifiliche, cioè contengono sia una sezione idrofilica che una sezione idrofobica nella stessa molecola. Questo permette loro di esistere come un'interfaccia tra due fasi tra loro immiscibili come l'olio e l'acqua o l'aria e l'acqua. Nell'interfaccia, grazie al loro potere adsorbente, si associano a formare un film stabile che rende possibile appunto la coesistenza tali miscele.

Molti cibi tra i più comuni, come dessert, carni, latti, margarine e burro, sono esempi di emulsioni poiché contengono olio disperso in acqua o viceversa. Questi liquidi normalmente miscelati si presenterebbero in due strati ben separati se non ci fosse l'aggiunta di agenti emulsionanti. Lo stesso vale per le schiume, che sono simili alle emulsioni, ma che invece di contenere olio presentano un gas (generalmente aria o diossido di carbonio) dispersi in un liquido. Ci sono poi cibi, come ad esempio gelati

e creme montate, che sono sia emulsioni che schiume e che presentano quindi una struttura ancora più complessa.

Molte proteine sono eccellenti agenti emulsionanti e schiumogeni, ma ciascuna agisce in maniera più o meno efficace. La gelatina è una molecola proteica anfifilica, ma presenta maggiormente caratteristiche idrofiliche per cui forma anch'essa emulsioni e schiume, ma di carattere più povero (Dalglish, 2001).

E' invece un eccellente fattore stabilizzante grazie alle sue proprietà addensanti che aumentano la viscosità del sistema colloidale, rallentandone i movimenti e quindi riducendo il numero di collisioni tra le goccioline della soluzione. Questo rallentamento previene appunto la separazione delle emulsioni e delle schiume (Vaclavik e Christian, 2003).

Secondo Zayas (1996) alcuni studi vennero condotti per migliorare la funzionalità delle gelatine altamente idrofiliche unendovi covalentemente un gruppo altamente idrofobico come un estere di L-leucina n-alchile. Si ottenne così una gelatina modificata per via enzimatica con una struttura maggiormente anfifilica che mostrava proprietà emulsionanti notevoli.

La gelatina interagisce con i componenti del sapore dei cibi: esiste un rapporto lineare tra la concentrazione della gelatina in una soluzione liquida e la diffusione dei componenti aromatici. Ciò non è dovuto al legame degli aromi alla gelatina, ma ai differenti stadi di rottura del gel in bocca. Tra tutti gli idrocolloidi, la gelatina assume una posizione davvero unica nell'esaltare la succulenza degli alimenti: essa si scioglie a temperatura corporea e in bocca rilascia i sapori più velocemente rispetto ai gel di altri polisaccaridi (Preininger, 2006).

Un'altra particolare proprietà delle gelatine è quella di chiarificare prodotti quali bevande alcoliche e succhi di frutta. La lavorazione di questi ultimi porta inevitabilmente alla formazione di liquidi torbidi in cui particelle indesiderate

rimangono in sospensione. L'operazione della chiarificazione consiste nell'incorporare una sostanza nel vino o succo di frutta in modo da flocculare e far sedimentare le particelle sospese. Spesso questa sostanza è proprio la gelatina, altre volte si usano albumine o caseine.

Una corretta chiarificazione prevede l'utilizzo di sostanze pure in basse dosi: 7-15 grammi per ettolitro di vino, 20-120 grammi per ettolitro di succo di frutta. Generalmente le gelatine utilizzate sono in forma di idrolizzati e hanno un valore Bloom piuttosto basso (75-125 gradi Bloom) (Poppe, 1999).

In particolare, la gelatina risulta essenziale soprattutto nei vini dal momento che il mercato dispone di vini sempre più pregiati, lavorati con particolari attenzioni in funzione di ottenere prodotti di alta qualità e tipicità.

Per questo le gelatine devono:

- illimpidire efficacemente;
- facilitare la filtrazione;
- stabilizzare la componente colloidale del vino;
- migliorare le caratteristiche organolettiche del vino grazie all'azione esercitata sui tannini che porta ad una diminuzione dell'astringente e dell'amaro

(http://www.enotrading.com/admin_soci/files/LA%20CHIARIFICA%20CON%20GELATINA.pdf).

9. USI DELLA GELATINA

La gelatina conta innumerevoli applicazioni nei più svariati campi industriali. Gli impieghi principali hanno luogo principalmente in ambito alimentare, medico/farmaceutico e fotografico, mentre altri usi minori, si possono riunire sotto il nome di “gelatine tecniche”.

9.1 Impieghi principali

L'**industria alimentare** vede l'impiego più tradizionale delle gelatine animali.

Le quantità di gelatina incorporate negli alimenti sono comunque piuttosto basse, nei più comuni dessert si conta solo una percentuale dell'1-2,5% (Ockerman e Hansen, 1999). Ciononostante, contribuiscono in maniera del tutto formidabile ed eccezionale a rendere più appetitosi, oltre che più salutari, molti piatti che oggi consumiamo quotidianamente.

Secondo Poppe (1999) gli usi della gelatina sono molteplici e si possono classificare in base alla funzione che essa svolge:

- agente gelatinizzante: in confetture gelatinizzate e aspic
- agente montante: in confetture e dessert con schiume
- agente stabilizzante: in gelati e glasse
- agente emulsionante: in creme e salse
- agente addensante: in yoghurt, sciroppi aromatizzanti e minestre preconfezionate
- agente adesivo: nelle confezioni, ad esempio, di liquerizie di vario tipo
- agente legante: in paste di zucchero
- agente illimpidente: in vini e succhi di frutta

Entrando maggiormente nel dettaglio, per quanto riguarda la fabbricazione di dolci, le gelatine vengono largamente impiegate nelle più vaste gamme di prodotti: dagli orsacchiotti di gomma, alle caramelle morbide, wafer, liquirizie, meringhe di cioccolato e altre squisitezze. La gelatina dona a questi prodotti elasticità, la consistenza desiderata al momento della masticazione e una lunga durata.

Si impiegano maggiormente in gelati e creme da congelare, dove si utilizzano gelatine concentrate tra lo 0,25-0,5% e di 250 gradi Bloom, in modo da inibire la cristallizzazione del ghiaccio e dello zucchero (Ledward, 2000).

Oltre ai gelati, le gelatine vengono utilizzate anche per produrre altre varietà di prodotti “areati”, come le mousse. Utilizzando la gelatina assieme ad altri idrocolloidi, si facilita la schiumazione e si dona un’eccellente stabilità alle emulsioni, evitando la separazione degli ingredienti (Poppe, 1999).

I *marshmallows* sono uno dei prodotti più caratteristici a base di gelatina: quest’ultima in concentrazioni dell’1-2% trasforma uno sciroppo di zucchero in una soluzione altamente viscosa che può essere montata incorporando molta aria, successivamente unita a dell’amido e tagliata in diverse forme solide che si sciolgono piacevolmente in bocca (Ockerman e Hansen, 1999).

Le torte sarebbero quasi impensabili senza la gelatina: essa stabilizza la crema e le farciture di panna, rende soda la torta al taglio e le permette di essere congelata e scongelata senza problemi.

La gelatina viene utilizzata anche per produrre creme a basso contenuto calorico, un mercato che si sta espandendo rapidamente. La preparazione di emulsioni stabili richiede la presenza appunto di stabilizzanti ed emulsionanti. La gelatina assicura un buon legame dell’acqua, migliorando struttura, consistenza e cremosità del prodotto finito. Una crema con una buona solidità viene ottenuta impiegando gelatine di alto valore Bloom, aggiunte in dosi dell’1-3.

Per ottimizzare ancora di più la proprietà di legare l’acqua, si possono aggiungere anche altri idrocolloidi, come ad esempio pectine, carragenani e xantani.

Straordinario risulta anche l'impiego della gelatina nei prodotti derivati del latte, in particolare in quelli che subiscono il trattamento termico di pastorizzazione, che ne destabilizza la struttura. La gelatina viene aggiunta al latte prima della fermentazione e con la sua azione addensante e stabilizzante e il suo basso punto di fusione dà al prodotto finale la caratteristica tessitura e sensazione di scioglievolezza al palato.

Principalmente viene impiegata nello yoghurt, dove le caratteristiche finali della sua struttura dipendono molto dalle quantità di gelatina presente. Oltretutto essa è importante nel prevenire il fenomeno di "sineresi", l'essudazione del siero di latte che si può verificare durante la manipolazione e l'immagazzinaggio (Poppe, 1999).

Per quanto riguarda il settore delle carni essa viene impiegata nei patè e negli aspic, garantendo loro un aspetto molto appetitoso. La gelatina diviene anche parte integrante del budello di salsicce e salami, preservandoli perfettamente dall'essiccazione. Nei prodotti di pesce si utilizzano film di gelatina per proteggere i prodotti dalla luce e dall'ossigeno, migliorandone anche in questo caso l'aspetto (<http://www.gelatine.org/en/gelatine/applications/132.htm>).

Generalmente il suo uso nelle carni è compreso tra concentrazioni dell'1-5%, e, oltre alle funzioni sopra riportate, ha anche lo scopo di assorbire i succhi che fuoriescono dalla carne durante la cottura. Inoltre riempie gli spazi cosicchè, ad esempio, si può stendere della gelatina nella cavità che rimane dopo il disossamento dei prosciutti in modo da unire le porzioni di carne.

La gelatina ha anche un largo impiego in qualità di agente chiarificante nelle bevande, come vini e succhi di frutta. Essa reagisce con i tannini, le pectine, e altre sostanze simili, in presenza di un catalizzatore, determinandone la flocculazione; infine per filtrazione o centrifugazione queste sostanze vengono eliminate illimpidendo così il prodotto finale (Ockerman e Hansen, 1999).

Tabella 4. Principali usi alimentari delle gelatine animali

SETTORE INDUSTRIALE	VALORE BLOOM	VISCOSITA'			CONCENTRAZIONE (%)
		ALTA	MEDIA	BASSA	
Chewing gum	100-150		+		0,5-2,5
Caramelle e toffee	100-150		+		0,2-1
Meringue	75-125		+		2-5
Prodotti estrusi aerati	100-125	+			3-7
Dessert con crema	150-250		+		0,2-1
Yogurt e latti fermentati	150-250		+		0,2-2
Gelati e sorbetti	150-200		+		0,2-1
Prosciutti	150-250	+	+		1-2

(Lorient D., Rosengarten M., 1999. *New ingredients in food processing: biochemistry and agriculture*. Pubbl. da Woodhead Publishing).

Nell'**industria farmaceutica** il maggior impiego delle gelatine è previsto per la fabbricazione delle capsule contenenti i medicinali.

Le capsule di tipo duro costituiscono una forma di dosaggio del farmaco in un'unica unità solida. Consistono in due pezzi, un corpo e una testa, a forma di cilindri chiusi su un'estremità, che si adattano perfettamente l'uno sull'altro racchiudendo tra di essi il farmaco con i suoi principi attivi. Vengono prodotti immergendo uno stampo di metallo freddo in una soluzione calda di gelatina. La gelatina formerà su questo stampo un gel continuo, che verrà poi essicato, rimosso dallo stampo, tagliato su misura ottenendo i due pezzi che si uniranno perfettamente tra loro.

Essi sono fabbricati da un esiguo numero di aziende specializzate che forniscono queste capsule alle industrie farmaceutiche, dove sono poi colmate dei principi attivi richiesti, secondo i dosaggi prescritti.

Per le capsule dure le pareti devono essere forti e abbastanza rigide, per questo motivo è necessario l'uso di gelatine di alto grado Bloom. La viscosità è un importante parametro per il controllo della loro compattezza, infatti, la quantità di

gelatina trattenuta dallo stampo dipende dalla viscosità della soluzione: maggiore è la viscosità del gel, maggiore sarà la compattezza delle pareti della capsula.

Le capsule morbide, invece, necessitano di valori Bloom più bassi, e nelle fasi finali di produzione viene incorporata nella formulazione anche una sostanza plasticizzante, generalmente glicerolo.

La capsula di gelatina è diventata un costituente fondamentale dei farmaci in capsula dal momento che evita al consumatore il contatto diretto delle papille gustative con l'eventuale componente amara del farmaco, facilita il dosaggio del farmaco stesso e ne previene il suo deperimento poiché la capsula costituisce una barriera fisica che protegge il contenuto da dannosi influssi, quali ossigeno atmosferico e luce (Ledward, 2000).

Gelatine glicerinate sono usate anche come base per la preparazione di pastiglie, in particolare di “pasticche per la tosse” le quali svolgono il loro medicamento nella bocca e nella gola.

Le gelatine vengono inoltre addizionate nelle emulsioni, come in certi sciroppi, cosicché prima dell'uso, con una singola agitazione sotto-sopra del prodotto, si ripristina l'emulsione alle sue condizioni originali.

Sono inoltre ampiamente utilizzate in cosmetica per produrre lozioni dove la capacità strutturante e la possibilità di impiegare la gelatina come arricchitore amminoacidico sono le caratteristiche più importanti in questo settore (Ockerman e Hansen, 1999).

In **ambito medico** la gelatina è spesso usata come componente base di spugne da adoperarsi per arrestare il sanguinamento durante un'operazione chirurgica o un trattamento dentistico. Questo contributo anti-emorragico è dato dall'elevata proprietà assorbente della gelatina e dalla sua ottima compatibilità con i tessuti umani, nei quali infatti non innesca reazioni allergiche e viene facilmente assimilata.

Le gelatine si utilizzano anche negli ambulatori di pronto soccorso in qualità di surrogati di volume sanguigno. Esse agiscono come espansori di plasma giacendo nel

flusso sanguigno per un periodo ottimale tale da permettere a questo di ripristinarsi nel proprio volume normale, dopodichè la gelatina si decomporrà totalmente.

Le soluzioni utilizzate sono prodotte in modo tale da avere una viscosità quanto più simile a quella del sangue; ovviamente è essenziale che queste gelatine siano altamente pure (Ledward, 2000).

Un altro particolare uso riguarda le paste di gelatine (gelatina glicerinata e ossido di zinco), le quali hanno uno spiccato potere collante e per questo vengono usate come adesivi per trattenere bende o sistemare gli indumenti durante un'operazione medicamentosa, in modo tale da proteggere zone ipersensitive (Ockerman e Hansen, 1999).

Nell'**industria fotografica** le gelatine rivestono un ruolo fondamentale. Il suo utilizzo nasce grazie alle scoperte di Richard Leach Maddox, nel 1871, che con le sue scoperte comportò una vera e propria rivoluzione nel campo della fotografia.

La gelatina viene utilizzata in emulsione con diversi sali, generalmente bromuro d'argento, ma anche ioduro e cloruro. Lo sviluppo di una fotografia su un supporto rivestito da tale emulsione consente di ottenere un'ottima immagine in termini di tono, luce e visibilità.

Rispetto alle epoche precedenti, lo svantaggio della lentezza dell'impressione viene superato e, finalmente, il fotografo non deve più portarsi appresso la camera oscura e l'attrezzatura di sviluppo (Recine, 2006).

Il dosaggio di gelatina da impiegare nelle emulsioni deve essere tale da creare soluzioni che colino facilmente sul supporto fotografico, che può essere vetro, triacetato di cellulosa, di poliestere o di carta. Sono pertanto importanti le valutazioni dei diversi parametri chimico-fisici che caratterizzano le gelatine: le aziende produttrici effettuano la cosiddetta "prova fotografica" per determinare le caratteristiche sensitometriche dell'emulsione prodotta.

Ancora oggi non sono stati trovati dei validi sostituti di gelatina fotografica, le ricerche condotte su altri materiali hanno dato infatti risultati inefficienti (Villavecchia e Eigenmann, 1973).

9.2 Impieghi minori

Secondo quanto affermato da Villavecchia e Eigenmann (1973) e dall'autorevole associazione GME (*Gelatine Manufacture of Europe*), le **gelatine tecniche** vengono impiegate nelle industrie e nelle arti più diverse:

- nel settore dei detersivi e dei detergenti, dove oltretutto la gelatina in qualità di proteina tensioattiva è completamente compatibile con il derma e protettiva delle fibre come la lana, la seta e altri tessuti altrettanto delicati;
- nei laboratori di analisi microbiologica come terreno nutritivo per le colture;
- nella fabbricazione di adesivi;
- nell'industria degli abrasivi per la preparazione di carte speciali per lucidare;
- nell'industria di materiali incombustibili per preparare superfici d'attrito, sostanze pirotecniche e capocchie per fiammiferi, le proprietà leganti della gelatina sono infatti ottime per le testine di questi ultimi;
- nell'industria del legno per tutte le operazioni di incollaggio;
- nell'industria cartiera, la gelatina migliora la resistenza all'umidità e la stabilità della carta; viene utilizzata anche per rilegare libri e restaurare quelli più antichi;
- nell'industria tessile per bozzime ed appretti;
- nella fabbricazione di ovatte per imbottiture;
- per la preparazione di masse ectografiche e per la laminatura;
- nelle opere di restauro degli edifici dove viene impiegata come collante elastico;
- per preparare capsule per bottiglie;

- per produrre rulli per inchiostri;
- nella produzione di concimi per foglie.

10. FORME DI UTILIZZO DELLE GELATINE ALIMENTARI

La gelatina in commercio si presenta in diversi formati, infatti a seconda delle necessità il mercato ha ampliato la gamma di vendita di questi prodotti, rendendoli così sempre più pratici e idonei agli utilizzi che se ne intende fare. Le principali tipologie sono le seguenti:

- **gelatina in fogli**: questo tipo è quello maggiormente utilizzato nell'uso domestico, in gastronomia, nei panifici, pasticcerie e macellerie. La gelatina in fogli è particolarmente facile da usare dal momento che è tagliata in quadretti di peso uniforme e standardizzato, generalmente da 1,7 a 3 grammi (Gisslen, 2004).

- **idrolizzati di gelatina**: è un tipo di gelatina che, una volta idrolizzata, perde il suo potere gelatinizzante, diventando utile in svariati impieghi.

Alcuni idrolizzati sono preparati secondo un'idrolisi enzimatica controllata della gelatina, seguita da sterilizzazione, concentrazione e infine essiccazione tramite spray. Diversamente da altre proteine idrolizzate, gli idrolizzati di gelatina non hanno un gusto amaro, così può essere utilizzata in molti prodotti alimentari.

Trova impiego in particolare nei prodotti "*light*": le gelatine con valore Bloom 0 non gelificano, e sono usate nei dolci come sostituti dei carboidrati, fonte proteica, agenti montanti e leganti nelle barrette di cereali.

Una tipica gomma da masticare senza zucchero può contenere circa il 20% di gelatina idrolizzata e un 7% di gelatina convenzionale.

Nei prodotti derivati del latte è usata principalmente come agente montante, infatti, in concentrazioni dell'1-3% permette la produzione di creme soffici e con un certo volume. Nei prodotti a base di carne si usa per ridurre la gelatinizzazione e le perdite di cottura, per migliorarne il taglio e prevenire l'ossidazione nelle carni congelate grazie alla formazione di film edibili (Ledward, 2000).

- **gelatina istantanea:** ha anch'essa una struttura amorfa che non gelatinizza, ma che le consente di sciogliersi rapidamente in acqua fredda. In termini reologici, le gelatine istantanee si possono comparare con quelle che si formano dissolvendosi in acqua calda, solo che nelle istantanee non è necessario il riscaldamento, diventando così in certi casi più pratiche all'uso.

Queste gelatine sono utilizzate soprattutto per produrre formulazioni che stabilizzano e facilitano la produzione di dessert, come creme e mousse, oppure per preparare bevande istantanee fredde (Ledward, 2000).

11. QUALITÀ E SICUREZZA DELLE GELATINE ANIMALI

11.1 Il caso BSE

L'anno 1986 segnò una profonda crisi del settore alimentare che commercia carni derivanti da specie bovine in seguito allo scoppio di una nuova epidemia: l'Encefalopatia Spongiforme Bovina o BSE, meglio conosciuta come "morbo della mucca pazza".

Da allora si intensificarono gli studi che riguardano il processo di produzione delle carni bovine, e ovviamente vennero coinvolte anche le gelatine.

Nel 1989 la United States Food and Drug Administration (FDA) bandì l'importazione di bovini secondo una lista del Dipartimento dell'Agricoltura che elencava i paesi designatori di questa epidemia.

Venne permessa poi nel 1994, secondo una decisione dell'FDA, l'importazione di ossa e pelli di bovino destinato esclusivamente ad uso farmaceutico. Tre anni dopo, però, l'FDA tenne delle audizioni con lo scopo di rivalutare le proprie decisioni.

Dopo aver condotto diversi studi volti ad indagare ogni singola fase del processo produttivo delle gelatine bovine, si concluse che esse non erano implicate nella diffusione della BSE poiché il processo di lavorazione del collagene inibiva l'agente eziologico. Nonostante fosse stata affermata questa positiva dichiarazione, gli organi ufficiali ancora non si convinsero. Gli anni di esperienza svolti in questo settore e le indagini effettuate mettevano comunque tutti d'accordo sul fatto che le materie prime bovine sono portatrici di maggiori rischi rispetto alle carni suine, che le ossa comportano maggiori rischi del pellame, e che il processo di estrazione di tipo alcalino è più efficiente di quello acido (McNulty, 1997).

L'allarme BSE rimaneva però incombente e i più autorevoli organi, sia europei che internazionali, continuarono le loro indagini per poter far maggior luce su questo

problema, così da poter adottare le misure di sicurezza più opportune per salvaguardare la salute dei consumatori e risollevare il mercato delle carni bovine.

11.1.1 Agente eziologico, patogenesi dell'infezione e anatomia patologica

Si presume che la BSE abbia origini dall'alimentazione di capi bovini nutriti con mangimi contenenti farine derivate da frattaglie e ossa di ovini affetti da Scrapie (Wilesmith et al. 1991).

La Scrapie è una malattia cronica neurodegenerativa tipica delle pecore e delle capre, appartenente al gruppo delle TSE (*Transmissible Spongiform Encephalopathies*), causata da un prione che è il risultato della modificazione di una proteina prodotta normalmente dall'animale (PrP^C) in una proteina patologica (PrP^{Sc} – Prion Proteina, Scrapie).

La Scrapie non colpisce tutti gli ovini allo stesso modo, tra di essi si distinguono infatti soggetti maggiormente suscettibili e soggetti più resistenti. Se il genotipo di una pecora è predisposto a quest'infezione, esso comincerà a codificare amminoacidi con il prione all'interno della sequenza.

Come tutte le TSE, la Scrapie ha un lungo periodo di incubazione e solo dopo 24-60 mesi si possono notare i primi sintomi clinici. Il prione si accumula e si diffonde nel sistema nervoso centrale, causando lesioni degenerative vacuolari (Barr e Zee, 2004). Il prione si trasmette per via orizzontale da animale malato ad animale sano, sia per diretto contatto con le pecore infette sia a causa di contaminazioni dell'ambiente; per il momento comunque la Scrapie non è risultata essere una zoonosi, lo è invece la BSE che si esprime nell'uomo come nvCJD, una nuova variante della *Creutzfeldt-Jakob Disease* (CJD) classica, avente però, a differenza di questa, lo stesso agente infettivo della BSE (Vascellari et al., 2007).

Il primo focolaio di BSE fu osservato nel Regno Unito nel 1985, ma fu ufficialmente diagnosticato nel 1986 determinando l'avvio di un'epidemia che raggiunse il picco nell'anno 1992; successivamente le drastiche misure adottate dai Governi hanno condotto ad un rapido calo della malattia.

Dal 1986 a oggi sono stati registrati circa 180.000 casi di BSE e si stima che di questi circa 750.000 capi infetti siano stati introdotti nella catena alimentare umana (Pauluzzi, 2007).

Il periodo di incubazione nei bovini varia intorno ai 5 anni; i sintomi clinici comprendono cambiamenti comportamentali (nervosismo e aggressione), incoordinazione, difficoltà a rimanere in una postura stabile, eccessive leccate, movimenti ripetitivi, un calo nella resa di latte, perdita di peso corporeo e continuo appetito.

Il nome comune “mucca pazza” deriva appunto dall'anormale controllo del sistema nervoso e dal comportamento aggressivo. Questa patologia trova conferma negli esami *post mortem*, dove sezioni di cervello appaiono vacuolate, spugnose e infiltrate da placche amiloidi (Davis *et al.*, 1991).

Lo stesso prione della BSE è patogeno anche per l'uomo e prende il nome di nuova variante CJD (nvCJD), da non confondere con la classica CJD, ossia una forma di TSE, ereditata o acquisita, a carattere sporadico, morbosissimo, che colpisce gli anziani ma che non è legata al consumo di carne bovina contaminata dal prione della BSE (Cott e Brenner, 2004).

Tra il 1994 e il 2005 si identificarono ben 183 casi di CJD di cui 159 in Inghilterra, che presentavano però anomalie cliniche e istopatologiche che portarono all'identificazione della “nuova variante” di CJD (nvCJD) epidemiologicamente connessa con la BSE.

Nella nvCJD i soggetti colpiti sono generalmente giovani, con età intorno ai 28 anni; il quadro sintomatico è caratterizzato da disturbi comportamentali, persistenti parestesie e disestesie, sviluppo di atassia cerebellare. Questa malattia può rimanere

latente anche per 10-15 anni, mentre dall'evidenziazione dei segni clinici il paziente rimane in stato patologico per circa 14 mesi, dopodichè muore (Pauluzzi, 2007).

Il rischio per gli uomini di infettarsi è difficile da individuare: il prione della BSE non è presente nei muscoli, ma si localizza nei tessuti nervosi e negli organi contenenti linfonodi; tuttavia le modalità di uccisione dei capi di bestiame e la lavorazione dei vari tagli anatomici spesso porta ad includere queste parti nelle carni (Nelson, 2006).

11.1.2 Opinioni scientifiche: il rischio di contaminazione da BSE è pari a zero

Gli studi epidemiologici indicano che l'origine della BSE va ricercata in mangimi per bovini preparati utilizzando tessuti animali, come cervello e midollo spinale, contaminati dal prione della BSE.

Questa malattia causò l'instaurarsi di una rigida barriera al commercio di carni, prodotti a base di carne e dei mangimi stessi esportati dal Regno Unito negli altri Paesi. Nonostante il sentito allarme che questa epidemia lanciò, l'OIE - Office International des Epizooties (World Organization for Animal Health), un codice zoosanitario internazionale fondato nel 1924 a Parigi, classificò la BSE nella lista B delle malattie infettive, considerandola dunque tra quelle malattie trasmissibili, ma non altamente contagiose, di importanza socio-economica all'interno di ciascun Paese, con conseguenze negli scambi anche internazionali (Wilson *et al.*, 2000).

Secondo la Decisione presa dalla Commissione (89/469/CEE) del 28 luglio 1989, il Regno Unito vietò tutte le esportazioni di bovini vivi nati prima del 18 luglio 1988 o nati da bovine con BSE sospetta o già confermata.

In seguito, con la Decisione della Commissione del 9 aprile 1990 (90/200/CEE) nell'articolo 1 si dichiarava che tutti i bovini che alla visita *ante mortem* destavano sospetti di BSE, dovevano essere isolati e macellati separatamente; i loro cervelli

dovevano essere esaminati istologicamente, e nel caso fosse confermata un'infezione da BSE la loro carcassa e le frattaglie dovevano essere distrutte.

Il Regno Unito, inoltre, non poteva esportare negli Stati Membri nessuna delle seguenti parti destinate al consumo alimentare umano: cervello, midollo spinale, timo, tonsille, milza e intestini.

Sin da 1997 l'FDA (*Food and Drug Administration*) statunitense, con il suo Comitato consultivo TSE, controllò il potenziale rischio che i prodotti di origine animale potevano recare e indagò su tutto ciò che si poteva correlare con questo tipo di patologia.

Il 5 settembre 2002 venne steso un rapporto dalla Commissione Europea per quanto riguarda il rischio di infettività delle gelatine prodotte con materie prime contaminate da TSE. Qui di seguito sono esposte alcune delle ricerche svolte e i relativi risultati.

Il 21 gennaio del 2000, la SSC (*Scientific Steering Committee*) valutò un classico esempio di processo produttivo delle gelatine: le ossa vengono finemente frantumate e sgrassate con acqua calda, poi trattate con acido cloridrico diluito (con concentrazione massima al 4% e $\text{pH} < 1,5$) per una durata di almeno due giorni, segue poi un trattamento alcalino in soluzione di calce satura ($\text{pH} > 12,5$) per un periodo che va da 20 a 50 giorni con sterilizzazione finale a 138-140 °C per 4 secondi.

Questo tipo di procedimento consentiva di eliminare l'infettività da TSE di un fattore approssimativo di 2,84 log. Per ridurre maggiormente il rischio, la Commissione approvò come variante del trattamento alcalino, un processo con NaOH 0,25-0,30 M della durata di 5-7 giorni a 15 °C $\pm$ 2, ad un pH tra 13,4-13,5. Questo trattamento risultava di 2 log più efficiente.

Nel 1999 l'Associazione Europea, sull'egida della Commissione Europea, nell'ambito del suo programma di ricerche BSE, diede l'incarico di effettuare una completa ricerca sulla gelatina, in tre istituti famosi a livello internazionale, al fine di capire se l'agente eziologico, aggiunto intenzionalmente in alcuni campioni, si

poteva devitalizzare per mezzo del trattamento con acidi o alcali durante il processo di produzione.

Nel 2001 furono pronti i risultati delle ricerche condotte dai tre istituti di ricerca sopra menzionati: gli esiti furono soddisfacenti, anche i metodi di misura più sensibili non evidenziavano residui contagiosi, dimostrando così che i processi di produzione delle gelatine sono molto efficaci e che il consumo da parte dell'uomo non comporta ad esso nessun rischio. Gli esperimenti vennero condotti contaminando appositamente le ossa bovine con il cervello di una cavia infetta.

Il trattamento acido, dopo sgrassamento e demineralizzazione, dava una rimozione totale dell'agente infettivo di 2,6 log. Ultimando il processo con filtrazione, ionizzazione e sterilizzazione UHT l'infettività si riduceva sotto il livello di guardia ed era stimato essere di almeno 4,8 log.

Un completo processo alcalino, inclusa filtrazione, ionizzazione e sterilizzazione UHT, dava invece una riduzione del livello di infettività di 4,9 log.

Venne confermata la variante del trattamento alcalino con NaOH sopra esposta, secondo la quale il rischio di infezione si riduceva di 4,82 log dopo 5 giorni e di ben 5,25 log dopo 7 giorni, con filtrazione, ionizzazione e sterilizzazione UHT esclusi.

In seguito a questi nuovi risvolti, venne inoltre introdotto come parte integrante del procedimento acido della produzione di gelatine, un breve trattamento con NaOH 0,3 M per due ore a pH 13 e a temperatura ambiente da effettuare dopo la demineralizzazione, seguito da lavaggio e acidificazione a pH 2 con HCl diluito e seguente estrazione in acqua calda.

Venne proposto anche un'ulteriore passaggio: dopo lo sgrassamento e l'essiccazione delle ossa, si poneva la materia prima in autoclave a 133 °C per 20 minuti ad una pressione di 3 bar, seguita poi dalla classica estrazione in acqua calda e dai tipici processi di rifinitura. Questa gelatina venne poi inoculata in alcune caviae per un'incubazione di 607 giorni e nessuna di esse morì. Questo processo evidenziava

una riduzione del livello di infezione di 6,8 log, un dato di molto superiore a quanto si otteneva con i trattamenti acido e alcalino.

Tuttavia, la *Gelatine Manufacture of Europe* (GME) stabilì che, nell'insieme, il trattamento acido o alcalino seguito da una sterilizzazione tra 138-140 °C per 4 secondi era già sufficiente per inattivare l'infettività da Scrapie.

A conclusione di tutte queste ricerche, la produzione di gelatina con trattamento acido o alcalino, incluse filtrazione e sterilizzazione, riportava una riduzione del rischio di almeno $10^{4,5}$ log. Aggiungendovi anche il processo di sterilizzazione a 133 °C per 20 minuti a 3 bar, il rischio diminuiva ulteriormente (oltre 10^6 log).

Le ricerche condotte dalla GME su approvazione della Commissione Europea, vennero poi validate e confermate dalla FDA in occasione dell'incontro del Comitato del 17 luglio 2003, ma prima ancora dal Comitato di coordinamento scientifico (SSC) europeo in data 6-7 marzo dello stesso anno, il quale commentò i risultati sulla gelatina ossea di bovino concludendo che “il rischio è quasi zero”.

La GME è risultata fondamentale, e lo è tuttora, nella gestione del rischio della trasmissione della BSE con il consumo di gelatine animali; attraverso i suoi gruppi di lavoro persegue costantemente il suo obiettivo primario di garantire ai clienti e a tutti i consumatori un prodotto puro, salutare e dagli standard qualitativi sempre elevati.

11.2 La Normativa vigente

L'industria delle gelatine alimentari, secondo quanto sancito dal Reg. (CE) n. 853/2004, è un'impresa che opera nel settore alimentare che sta “a valle della produzione primaria”, e deve quindi perseguire quanto previsto dai Regolamenti che costituiscono la nuova normativa comunitaria in materia di sicurezza alimentare, ossia il cosiddetto “Pacchetto Igiene”, entrato in vigore dall'1 gennaio 2006.

L'Operatore del Settore Alimentare (OSA) è il responsabile di produzione ed ha l'obbligo di far rispettare nella sua azienda quanto previsto dai Reg. (CE) n. 852/2004 e n. 853/2004. Deve pertanto avvalersi di un'efficace programma HACCP (*Hazard Analysis Critical Control Point*) che gli permetta di sviluppare un adeguato sistema di autocontrollo interno. Inoltre, l'OSA deve applicare uno specifico criterio di sicurezza alimentare previsto dal Reg. (CE) n. 2073/2005 concernente i requisiti microbiologici specifici relativi agli alimenti che produce.

11.2.1 Requisiti per le materie prime

Le gelatine animali sono attualmente regolamentate dalla Sezione XIV dell'Allegato III del Reg. (CE) n. 853/2004, il quale stabilisce norme specifiche di igiene per gli alimenti di origine animale, trasformati o meno.

Secondo tale regolamento, le materie prime che si possono utilizzare per estrarre gelatina possono essere:

- ossa
- pelli di ruminanti d'allevamento
- pelli di suini
- pelle di pollame
- tendini e legamenti
- pelli di selvaggina selvatica
- pelle e spine di pesce

Tale Regolamento dichiara però che “è vietato l'uso di pelli se sono state sottoposte a processi di concia, indipendentemente dal fatto che tale processo sia stato o no terminato”. Viene specificato altresì che per “concia” si intende “il processo di

indurimento delle pelli mediante agenti concianti vegetali, sali di cromo o altre sostanze come sali di alluminio, sali di ferro, sali di silicio, aldeidi o chinoni o altri agenti indurenti sintetici”.

Ai sensi del Reg. (CE) n. 852/2004, gli stabilimenti che forniscono le materie prime devono essere registrati o riconosciuti. Inoltre, lo stesso, dichiara che l’Autorità Competente autorizza questi stabilimenti in modo specifico a tale scopo se soddisfano i seguenti requisiti:

- a) devono disporre di locali di deposito con pavimenti in materiale compatto e pareti lisce, facili da pulire e disinfettare e, qualora sia necessario, provvisti di impianti di refrigerazione;
- b) i locali di deposito devono essere tenuti in condizioni soddisfacenti di pulizia e manutenzione, al fine di evitare che le materie prime possano subire contaminazioni;
- c) se in questi locali si depositano o si trasformano materie prime non conformi ai requisiti elencati nel suddetto Regolamento, nelle fasi di ricevimento, magazzinaggio, lavorazione e spedizione esse devono rimanere separate da quelle che invece sono conformi.

Il pellame derivante da bovini non è considerato un rifiuto speciale, ma è un sottoprodotto di macellazione, per cui deve seguire il destino delle carni. Le possibilità sono diverse:

- a) può venire liberamente commercializzato se proviene da animali che hanno superato la visita *ante e post mortem* con esito favorevole;

- b) La commercializzazione può essere di tipo condizionato, qualora l'ispezione *post mortem* dei veterinari abbia dato adito a dubbi o qualora si debbano applicare norme per la prevenzione del rischio da BSE nei casi in cui la legislazione attuale lo preveda.

Per questo secondo caso, le pelli potranno:

1. essere liberamente commercializzate se l'esito *post mortem* è completamente favorevole;
2. essere destinate alla categoria III dei rifiuti speciali se l'esito batteriologico è risultato sfavorevole, e se il soggetto è risultato negativo al test per BSE;
3. essere destinate alla categoria I dei rifiuti speciali se il soggetto è risultato positivo alla BSE.

Nel caso in cui ci sia da attendere più di 24 ore per conseguire l'esito degli accertamenti diagnostici, le pelli vengono messe da parte, in stato di refrigerazione.

Le pelli che escono dallo stabilimento di macellazione sono destinate o a un centro di raccolta o a una conceria. Tuttavia, poichè il Reg. (CE) n. 852/2004 (Capitolo I, art. 1) non si applica "ai centri di raccolta e alle concerie che rientrano nella definizione di impresa del settore alimentare solo perché trattano materie prime per la produzione di gelatine o di collagene", il pellame che dal macello arriva in una di queste due sedi perde completamente la rintracciabilità.

Le pelli giungono comunque ai centri di raccolta o alle concerie accompagnati da idonea documentazione commerciale che ne certifica l'idoneità, in quanto derivanti da animali sani alla visita *ante e post mortem*.

(In appendice 2 del presente lavoro, viene riportato il modello del documento che accompagna la materia prima destinata alla produzione di gelatina secondo l'appendice dell'allegato III del Reg. (CE) n.853/2004, Sez. XIV).

Secondo il Reg. (CE) 853/2004 Sez. IV, Cap. II, “le materie prime devono essere trasportate e conservate allo stato refrigerato o congelato, salvo se vengono lavorate entro 24 ore dalla partenza. Tuttavia, le ossa sgrassate ed essicate o l'osseina, le pelli salate, essicate e calcinate, nonché le pelli trattate con acido o alcali possono essere trasportate e conservate a temperatura ambiente”.

In conceria le pelli vengono “rinverdite” (secondo il termine tecnico), ossia all'interno di grandi contenitori rinvergono mediante un certo numero di lavaggi in acqua fredda e latte di calce. Con questo trattamento le pelli tornano morbide e si favorisce il distacco dei peli, oltre che rigonfiarsi fino ad uno spessore di circa 10 volte quello iniziale.

Quest'ultimo accorgimento rende più facile la separazione meccanica della cute in tre strati:

- il derma o “primo fiore”;
- lo strato intermedio o “spaccatura” o “bifido”;
- l'ipoderma o “crosta”.

Lo strato intermedio è l'unico dei tre che non può essere utilizzato dalla conceria, e per il suo gran contenuto di fibre collagene non può che avere come prossima destinazione uno stabilimento che produce gelatine alimentari. I documenti per la rintracciabilità sono stati persi nel momento in cui all'uscita dal macello è stato diretto alla conceria, quindi giungerà nella nuova azienda semplicemente accompagnato dal documento commerciale (sopra riportato) nel quale verrà inserita la dicitura “pelli provenienti da animali riconosciuti idonei al consumo umano alla visita *ante e post mortem*” (Giaccone *et al.*, 2007).

11.2.2 Requisiti per la produzione di gelatina

Secondo le definizioni date dal Reg. (CE) n. 853/2004, All. I, la gelatina è un prodotto trasformato ed è una “proteina naturale e solubile, gelificata o non, ottenuta per idrolisi parziale del collagene prodotto a partire da ossa, tendini e nervi di animali”.

Lo stesso regolamento, nel capitolo III, dichiara poi quali sono i requisiti minimi per la produzione di gelatina:

1. Il processo di produzione della gelatina deve garantire che:

a) tutto il materiale osseo proveniente da ruminanti nati, allevati o macellati in paesi classificati come aventi una bassa incidenza di BSE, ai sensi della normativa comunitaria, venga sottoposto a trattamento tale da garantire che, dopo essere stato finemente frantumato e sgrassato con acqua calda, esso subisca un trattamento con acido cloridrico diluito (alla concentrazione minima del 4% e a $\text{pH} < 1,5$), di durata non inferiore a due giorni, seguito da un trattamento alcalino con una soluzione satura di calce ($\text{pH} > 12,5$), della durata di almeno 20 giorni e comprendente uno stadio di sterilizzazione a 138-140 °C, della durata di 4 secondi oppure da ogni trattamento equivalente approvato;

b) le altre materie prime siano sottoposte con acido o alcali, seguito da uno o più risciacqui; il pH deve essere quindi adeguatamente regolato; la gelatina deve essere estratta mediante riscaldamento, eventualmente ripetuto più volte, e purificata per filtrazione e sterilizzazione.

2. Se un operatore del settore alimentare che fabbrica gelatina rispetta i requisiti che si applicano alla gelatina destinata al consumo umano, può produrre e immagazzinare la gelatina non destinata al consumo umano nello stesso stabilimento.

Secondo il Reg. (CE) n. 853/2004, Sez. XIV, Cap. IV, l'operatore del settore alimentare (OSA) deve inoltre garantire che la gelatina prodotta rispetti i parametri imposti per quanto riguarda il tenore massimo di residui accettabile:

Residui	Limiti
As	1 ppm
Pb	5 ppm
Cd	0,5 ppm
Hg	0,15 ppm
Cr	10 ppm
Cu	30 ppm
Zn	50 ppm
SO ²	50 ppm
H ₂ O ₂	10 ppm

A prodotto finito, tutte le confezioni e gli imballaggi contenenti gelatina riporteranno un'etichetta con sopra riportata la dicitura “gelatina idonea al consumo umano” e la data di preparazione (Reg. (CE) n. 853/2004, Sez. XIV, Cap. V).

Oltre al rispetto dei requisiti imposti dalla normativa vigente, un'ulteriore garante della sicurezza e della qualità delle gelatine prodotte risiede nella tutela che continuamente la GME (*Gelatin Manufacturers of Europe*) fornisce sia ai produttori che ai consumatori di gelatine animali. Questa associazione risulta essenziale

nell'assicurare che le gelatine vengano prodotte nei più moderni impianti industriali, da imprese certificate ai sensi della normativa internazionale ISO 9002, un efficace e attivo sistema di coordinamento della qualità.

11.3 Normativa sui requisiti microbiologici e aspetti di conservabilità

Per determinare se un alimento è inadatto al consumo umano il Reg. (CE) n. 178/2002, Art. 14, Comma 5, dichiara che è necessario considerare l'inaccettabilità di tale alimento a partire dall'uso per esso previsto e in seguito a contaminazioni dovute a materiale estraneo o a putrefazione, deterioramento o decomposizione.

L'OSA è pertanto tenuto a conoscere a fondo le proprietà chimico-fisiche del suo prodotto e tutti gli aspetti delle varie fasi di lavorazione, in modo da poter garantire la vendita di un prodotto salubre e ottimale dal punto di vista organolettico fino a fine vita commerciale.

Il Reg. (CE) 2073/2005 stabilisce i criteri microbiologici in modo specifico per ciascuna categoria alimentare e i prodotti che ne derivano, e l'OSA provvederà che i prodotti alimentari siano conformi a questi criteri nell'applicazione delle misure d'igiene generali e specifiche di cui all'Art.4 del Reg. (CE) 852/2004. Essi adotteranno pertanto gli adeguati provvedimenti in ogni fase della produzione, lavorazione e distribuzione nell'ambito delle procedure HACCP e GMP da essi stessi stabilite.

Il Reg. (CE) 2073/2005, All. I, Cap.1 sui "Criteri di sicurezza alimentare", stabilisce che il microrganismo *Salmonella* deve risultare assente in 5 unità campionarie da 25 grammi di gelatina ciascuna. Il metodo di campionamento per verificare la presenza del patogeno, prevede il prelievo con spugna abrasiva di un'area di 100 cm² per sito selezionato, con una frequenza settimanale, variando per ogni settimana il giorno in

modo da poterli coprire tutti. Questa frequenza può però essere ridotta a una volta ogni due settimane se i risultati sono soddisfacenti per due settimane consecutive.

Tuttavia, se l'analisi dei rischi lo giustifica, l'Autorità Competente può autorizzare i macelli di piccole dimensioni a essere esenti da tali frequenze di campionamento.

I risultati delle prove sono rappresentativi della qualità microbiologica della partita esaminata e vanno così interpretati:

- soddisfacenti, se tutti i valori osservati indicano l'assenza di Salmonella;
- insoddisfacenti, se si rileva la presenza di Salmonella in una sola delle unità campionarie.

Qualora i risultati delle prove volti a verificare l'idoneità ai criteri imposti dalla normativa siano insoddisfacenti, l'OSA adotterà gli opportuni provvedimenti e le misure correttive necessarie secondo il proprio piano HACCP, nonché, apporterà eventualmente delle modifiche a quest'ultimo e attuerà tutte le azioni indispensabili al fine di tutelare la salute del consumatore.

Dal momento che le gelatine sono molecole caratterizzate da proprietà igroscopiche, ovvero capaci di attirare a sé l'umidità e di assorbirla, è necessaria un'attenta modalità di conservazione per evitare che ciò non accada.

Se il contenuto di umidità raggiunge il 16%, si favorisce lo sviluppo di una microflora fungina. Le gelatine in soluzione rappresentano un substrato eccellente per la crescita di batteri sia alteranti che patogeni, non a caso vengono talvolta utilizzate per preparare i terreni delle piastre di Petri nei laboratori di analisi microbiologica.

La qualità delle gelatine animali dal punto di vista microbiologico è, come in tutti gli alimenti, un fattore molto importante da tenere sotto rigoroso controllo. Ciò è anzitutto necessario ai fini di salvaguardare la salute dei consumatori e per evitare che le performance della gelatina siano danneggiate, ad esempio, da un attacco enzimatico da parte di microrganismi proteolitici (Edwards, 2000).

Molte delle gelatine animali possono contenere fino a 3.000 batteri/grammo, ovviamente non patogeni. La U.S.P. (*United States Pharmacopeia*) tollera un massimo di 1.000 batteri/grammo, e Salmonella ed Escherichia Coli devono essere assenti. Con gelatine aventi pH inferiore a 4 si può tenere sotto controllo la crescita batterica in quanto questa sotto tale valore risulta inibita, ma le muffe e i lieviti continueranno invece a svilupparsi. A pH superiori a 5, contrariamente, si favorisce la crescita batterica e in particolare dei microrganismi proteolitici (Ockerman e Hansen, 1991).

11.4 La gelatina non è un additivo

La gelatina è una sostanza che ci offre molteplici funzionalità: è uno stabilizzante, addensante, emulsionante, schiumogeno, legante, ecc. Ciò può facilmente trarre in inganno e dar modo di affermare che essa sia un additivo alimentare. Addirittura in diversi siti internet la gelatina sembrerebbe un additivo a tutti gli effetti, tant'è vero che le corrisponde il codice E441, ma ciò è puramente fittizio.

Il Decreto Ministeriale del 27 febbraio 1996 n. 209 disciplina l'uso degli additivi alimentari e dei coloranti consentiti nella preparazione di alimenti destinati al consumo umano. Il comma 3 dell'articolo 14 di tale decreto stabilisce che la gelatina alimentare non è considerata un additivo alimentare, e con essa pure il plasma sanguigno, le proteine idrolizzate e i loro sali, le proteine del latte e il glutine.

Dunque la gelatina non è un additivo ma un ingrediente e, anzi, proprio ad essa si possono aggiungere degli additivi alimentari ad effetto antimicrobico:

- acido benzoico e benzoati, fino a un massimo di 1000 mg/kg;
- acido sorbico e sorbati, fino a un massimo di 500 mg/kg;
- anidride solforosa e solfiti, fino a un massimo di 50 mg/kg di SO₂.

Fino a qualche anno fa, il D.M. n.209/1996 consentiva inoltre l'aggiunta alla gelatina di gomma di konjak e di glucomannano di konjak in dosi massime consentite di 10g/kg, singolarmente o in combinazione.

Si tratta di polisaccaridi idrofili ad elevato potere assorbente, estratti dalla radice tuberosa di una pianta (*Amorphophallus konjak*) originaria del Sud-Est Asiatico, coltivata estensivamente in Giappone, ma presente anche in Europa (De Candolle, 2008).

In particolare, l'uso di questi additivi trovavano impiego nelle "coppette di gelatina", ovvero dei dolciumi a base di sostanze gelatinose di consistenza solida racchiusi in capsule (le coppette) semirigide, per i quali è previsto il consumo, oltre che dell'alimento in esse contenuto, anche poi della capsula stessa.

Con la Decisione della Commissione del 27 marzo 2002, è stata sospesa l'immissione sul mercato di dolciumi a base di sostanze gelatinose contenenti l'additivo alimentare konjak, come le coppette di gelatina, ed è stato sospeso anche l'utilizzo di questo additivo.

Secondo segnalazioni pervenute alla Commissione stessa, infatti, l'ingerimento di coppette di gelatina contenenti konjak (E 425), avrebbe causato in diversi paesi, comunitari ed extracomunitari, la morte per soffocamento principalmente di bambini e di alcuni anziani.

12. SURROGATI A CONFRONTO

12.1 La gelatina e gli altri idrocolloidi

Con la crisi BSE il mercato ha dovuto certamente adottare nuove strategie per risollevarsi e riconquistare la fiducia dei consumatori più diffidenti nel consumo di prodotti, come le gelatine, contenenti parti di bovino.

Da allora, è stato aggressivamente commercializzato un vasto assortimento di quelli che possiamo chiamare “surrogati di gelatina”, ulteriori idrocolloidi che ovviamente non derivano da materie prime bovine, ma sono di origine vegetale.

Gli idrocolloidi vengono impiegati in innumerevoli settori industriali per trarre profitto dalle proprietà positive che questi prodotti offrono.

Essi generalmente, come già detto in precedenza, non si limitano a possedere una proprietà specifica ciascuno, bensì ne hanno molte, per cui lo spettro d'applicazione per ognuno di essi è molto vario.

La gelatina è l'idrocolloide per eccellenza: è un'agente addensante, gelatinizzante, stabilizzante, emulsionante, schiumogeno, collante e chiarificante. Non tutti gli idrocolloidi riuniscono in sé tutte queste proprietà.

Secondo la GME (*Gelatine Manufacture of Europe*) infatti:

- il carragene a differenza della gelatina dà un gel più fragile e poco elastico;
- le pectine non hanno alcuna proprietà elastica e di conseguenza nessuna forma stabile;
- gli alginati producono dei gel limpidi ed elastici, ma con un punto di fusione molto più alto rispetto a quello della gelatina, per cui il rilascio degli aromi in bocca è decisamente più lento e il sapore dell'alimento risultante è completamente diverso e meno intenso;

- gli amidi e gli amidi modificati occorrono in genere in grandi quantità e ciò può causare la formazione di sgradevoli granuli.

Molti surrogati della gelatina richiedono, inoltre, un processo di lavorazione piuttosto dispendioso, quindi poi nel mercato hanno prezzi più elevati, senza contare che la qualità è indubbiamente peggiore.

Nella tabella che segue viene riportato un chiaro ed esauriente confronto dei vari aspetti che contraddistinguono le gelatine animali da tutti gli altri idrocolloidi, tra cui quelli sopracitati, con nota particolare per quanto riguarda gli amidi e gli amidi modificati (<http://www.gelatine.org/en/gelatine/overview/128.htm>).

GELATINA ANIMALE	SURROGATI DELLA GELATINA
Possiede proprietà multifunzionali: gelatinizzare addensare, legare l'acqua, emulsionare, formare schiuma e stabilizzare	Nessun altro idrocolloide possiede un'equivalente scelta di funzionalità
Forma un gel termoreversibile che si scioglie a temperatura corporea producendo così un'incomparabile sensazione gustativa nonché un intenso aroma	Nessun altro idrocolloide possiede questa proprietà
È disponibile con diverse gradazioni di potere gelatinizzante, diverse grandezze di particelle e può essere prodotta "su misura" per applicazioni specifiche	Non coprono tutte le gradazioni del potere gelatinizzante, quindi è possibile ottenerle solo miscelando altri ingredienti come lo zucchero o il sale
Per raggiungere una facile solubilità, la grandezza di grana della gelatina può essere flessibilmente adattata secondo le esigenze del processo di produzione	La solubilità è raggiungibile solo tramite la miscelazione con altri ingredienti e/o con una maggiore temperatura
Viene completamente assorbita dal corpo ed è facilmente digeribile	Alcuni idrocolloidi impediscono l'assimilazione degli oligoelementi

È molto facile da usare. La gelatinizzazione avviene entro il normale campo di pH della maggior parte degli alimenti e non richiede l'aggiunta di sale o zucchero	Molto spesso la gelatinizzazione richiede l'aggiunta di sale, acidi alimentari oppure zucchero
---	--

GELATINA ANIMALE	AMIDI E AMIDI MODIFICATI
È un alimento	Gli amidi modificati possiedono codici E
La particolare consistenza e la limpidezza sono sue proprietà naturali	Non offrono una paragonabile consistenza e limpidezza
Ha proprietà del tutto peculiari	L'amido deve essere modificato per poter ottenere alcune delle proprietà della gelatina
Non richiede modifiche chimiche	Sono richieste modifiche chimiche
È priva di sostanze geneticamente modificate (OGM <i>free</i>)	Possono derivare da piante geneticamente modificate (OGM)
La gelatina ed il suo metabolismo sono ben conosciuti	Il metabolismo di amidi chimicamente modificati non è ancora completamente conosciuto
Può essere assunta in quantitativi illimitati	Gli amidi modificati possono essere assunti solo in quantitativi limitati
Può essere consumata giornalmente, senza temere alcuni effetti collaterali dannosi alla salute	In un'assimilazione quotidiana di idrocolloidi modificati gli effetti sulla salute non sono ancora noti

(<http://www.gelatine.org/en/gelatine/overview/128.htm>)

12.2 La gelatina di pesce come alternativa

Negli ultimi anni diverse ricerche sono state condotte per proporre la gelatina di pesce come una possibile e valida alternativa alle gelatine animali, derivanti da mammiferi quali bovini e suini.

In realtà questi studi sulla gelatina di pesce nascono da diverse circostanze cui l'uomo si è trovato a dover far fronte, prima fra tutte il rischio di contaminazioni da encefalopatia spongiforme bovina (BSE). La ricerca di un'alternativa alle gelatine animali nasce anche dalla non approvazione del consumo di carni di animali da parte dei credenti di fede musulmana, o dal consumo di queste carni ma con talune restrizioni per ebrei e induisti. Si aggiungono poi anche coloro che osservano diete vegetariane e vegane, per i quali dunque il pesce rappresenta un'ottima fonte proteica in sostituzione della carne.

L'estrazione si realizza su pelli, spine e anche frattaglie di diverse specie ittiche:

- pesci d'acqua fredda, come merluzzo, nasello, salmone, pollock dell'Alaska;
- pesci d'acqua calda, come tonno, pescegatto, tilapia, pesce persico del Nilo, squalo.

Se non utilizzate, le pelli e le spine di pesce costituirebbero uno scarto, per cui è una buona cosa anche in questo senso il loro utilizzo, soprattutto dal momento che contengono quantità considerevoli di collagene (circa il 50% del corpo).

La produzione di gelatina di pesce non è del tutto una novità, bensì risale agli anni '60: essa veniva ricavata previo estrazione acida, ma veniva poi destinata ad altre applicazioni industriali non alimentari (Karim e Bhat, 2008).

In ogni caso, questo tipo di produzione è ancora nella sua infanzia e contribuisce solo all'1% della produzione annuale di gelatina a livello mondiale (Arnesen e Gildberg, 2006).

Il processo per la fabbricazione della gelatina di pesce è molto simile a quello che conduce alla produzione di gelatina di bovino o di maiale.

Inizialmente si effettua il pretrattamento della materia prima con soluzioni acide o alcaline, si procede con l'estrazione tramite metodi che differiscono in base alla specie ittica, ed infine si effettuano la purificazione e l'essiccazione (de Wolf, 2003). Anche in questo caso, se il trattamento è acido si otterranno gelatine di tipo A (con punto isoelettrico tra 6-9), mentre se il trattamento è alcalino si otterranno gelatine di tipo B (con punto isoelettrico 5) (Stainsby, 1987).

Dal punto di vista delle proprietà chimiche e strutturali si possono notare invece varie diversità.

Generalmente, il collagene di pesce ha un minor contenuto di amminoacidi e questa potrebbe essere una ragione per cui si denatura a basse temperature (Grossman e Bergman, 1992). In particolare risulta deficiente in prolina e idrossiprolina, ma ciò è compensato da alti livelli di serina e treonina (Balian e Bowes, 1977).

Si differenziano poi i pesci d'acqua calda da quelli d'acqua fredda per un maggior contenuto amminoacidico nel collagene dei primi (Eastoe e Leach, 1977).

Dal momento che prolina e idrossiprolina stabilizzano la conformazione della trama del gel della gelatina, una scarsa presenza di questi due amminoacidi non può che determinare un abbassamento delle proprietà di gelatinizzazione e di fusione nella gelatina di pesce (Haug *et al.*, 2004).

Oltre alla composizione amminoacidica, le proprietà funzionali della gelatina sono influenzate anche dalla distribuzione del peso molecolare, dalla struttura e dalla composizione delle subunità.

Le gelatine animali e quelle di pesce hanno una distribuzione del peso molecolare polidispersa che deriva direttamente dalla struttura del collagene e dal tipo di processo di produzione.

Nei pesci il peso molecolare dei vari frammenti delle catene è più basso rispetto alle gelatine animali. Inoltre sono presenti aggregazioni di catene β e γ , se presenti in gran quantità, apportano però influenze negative sulle proprietà della gelatina come

un abbassamento della viscosità, del punto di gelificazione e di fusione (Muyonga *et al.*, 2004).

Dal punto di vista reologico, la forza delle gelatine commerciali di derivazione animale rientrano tra 100 e 300 gradi Bloom, ma le più desiderate stanno tra valori di 250-260 gradi Bloom (Holzer, 1996).

Le gelatine di pesce hanno un tipico valore che va da 0 a 270 gradi Bloom (Karim e Bhat, 2008). Si differenziano poi le specie d'acqua calda, dove alcuni pesci hanno dimostrato di avere valori più alti e quindi più vicini a quelli delle gelatine di suino (Gudmundsson e Hafsteinsson, 1997).

I pesci d'acqua fredda, invece, producono soluzioni di gelatina che possono rimanere liquide alle condizioni standard con cui si effettua il test Bloom (a 10 °C) e raggiungono valori compresi solo tra 70 e 110 (Norland, 1990). Di conseguenza saranno più limitate le applicazioni con le gelatine di questi ultimi.

Arnesen e Gildberg (2007) dichiararono però che la misura della solidità del gel delle gelatine di pesce può dare un'impressione non corretta: è infatti noto che queste durante il periodo di magazzinaggio vedono un aumento nella forza del gel, con dati che superano quelli delle gelatine animali.

La forza di un gel di merluzzo estratta a 65 °C aumenta del 250% durante un magazzinaggio di 6 giorni, mentre una gelatina di maiale aumenta la sua forza solamente del 23%.

Le differenze principali tra le gelatine di pesce e quelle animali rimangono comunque il più basso punto di gelificazione e di fusione, e una maggior viscosità delle prime (Leuenberger, 1991).

I punti di gelificazione e di fusione tipici delle gelatine animali sono compresi rispettivamente tra 20-25 °C e 28-31 °C, mentre per i pesci si hanno intervalli rispettivamente di 8-25 °C e 11-28 °C (Karim e Bhat, 2008).

In particolare, a differenza delle gelatine dei pesci d'acqua calda, quelle dei pesci d'acqua fredda hanno temperature di fusione più basse rispetto alle gelatine animali,

e ciò a causa del minor contenuto in amminoacidi, che si riflette su una minor possibilità di formare legami intermolecolari nell'elica (Gilsenan e Ross-Murphy, 2000).

Passando alle proprietà delle gelatine animali in qualità di agenti emulsionanti e schiumogeni, si ricorda che esse agiscono come tensioattivi, ma generalmente in maniera debole rispetto agli altri idrocolloidi, mentre agiscono meglio come stabilizzanti. Per quanto riguarda i pesci, non sono stati condotti molti studi in merito, ma si può dire che anche le loro gelatine hanno per lo più un carattere stabilizzante le emulsioni e le schiume. Ciò è stato dimostrato tramite emulsioni con gelatine di pesce sia di basso che alto peso molecolare, le quali hanno dato risultati abbastanza stabili quando soggette ad alte concentrazioni di sale (250 mM di cloruro di sodio), trattamenti termici (30-90 °C per 30 minuti), e a diversi valori di pH (pH 3-8) (Karim e Bhat, 2008).

Tutte le gelatine di pesce hanno dato prova di saper formare film con una minor permeabilità all'acqua rispetto alle gelatine di bovino. Ciò può essere spiegato in termini di composizione amminoacidica: le gelatine di pesce hanno una maggior idrofobicità a causa del più esiguo contenuto di idrossiprolina, alla quale è deputata la capacità di formare legami idrogeno con l'acqua (Avena-Bustillos *et al.*, 2006).

In quanto a proprietà organolettiche, i dessert prodotti con gelatine di pesce danno un più lento rilascio dell'aroma rispetto agli stessi dessert prodotti con gelatine animali di uguale valore Bloom. Ciò si spiega con il fatto che le gelatine di pesce hanno una più bassa temperatura di fusione (Choi e Regenstein, 2000). Inoltre, spesso si incontrano difficoltà per quanto concerne l'eliminazione dell'odore sgradevole del pesce. In alcuni casi, quando viene prodotto, il gel non ha alcun odore, ma quando entra nella formulazione di altri alimenti l'odore ritorna, generando sapori poco piacevoli (Karim e Bhat, 2008).

Tirando le somme dei vari aspetti sopracitati, il mercato delle gelatine di pesce rispetto a quello delle gelatine animali, riscontra più di una difficoltà nell'inserirsi in

rapporti economici stabili: innanzitutto ha proprietà reologiche inferiori e le materie prime sono insufficienti, risulta infatti difficoltoso recuperare grandi quantità di uno stesso tipo di pesce, per cui spesso si creano le più svariate commistioni.

Anche dal punto di vista del prezzo c'è da fare una nota. Sono poche le industrie a livello mondiale coinvolte nella produzione di gelatina di pesce, e in molti casi le quantità prodotte sono pure piuttosto esigue. Per questi motivi la si può considerare un prodotto di nicchia. Ha un prezzo molto vario nel mercato, ma tende ad essere costosa, addirittura 4-5 volte maggiore rispetto al prezzo delle gelatine animali (Karim e Bhat, 2008).

Ad ogni modo, le gelatine di pesce necessitano sicuramente di raggiungere un maggior sviluppo tecnologico per poter competere con le gelatine animali.

Per minimizzare alcuni dei problemi associati con le proprietà inferiori della gelatina di pesce, si è cercato di ottimizzare punto di fusione, forza del gel e viscosità.

Si cerca di raggiungere ciò, ad esempio, unendo delle transglutaminasi, ovvero degli enzimi che ne aumentano il numero dei legami intermolecolari (Yi *et al.*, 2006); sono state inoltre create delle miscele di gelatine di pesce con gelatine animali a diverso valore Bloom (Gilsenan e Ross-Murphy, 2000) o addirittura con altri idrocolloidi (Pranoto Lee e Park, 2007).

13. DELINEARE IL FUTURO

Secondo la GME (*Gelatin Manufacture of Europe*) la gelatina è un prodotto del tutto naturale e sano, dalle innumerevoli proprietà e applicazioni in svariati campi industriali. Ma le conoscenze di questo speciale prodotto sono in continuo aggiornamento e quotidianamente i ricercatori in materia cercano di intraprendere nuovi percorsi per offrire maggior benessere e migliorare la qualità della vita.

Ecco alcuni esempi di potenziali funzioni future della gelatina (<http://www.gelatine.org/en/gelatine/overview/130.htm>):

- **Cibi più salutari**

Al giorno d'oggi i consumatori sono molto più informati in materia alimentare e si orientano così verso cibi più sani e naturali. I generi alimentari a base di gelatina costituiscono sempre una fonte proteica ottimale, contengono elevate concentrazioni degli amminoacidi glicina e prolina e pertanto hanno un influsso positivo sulla struttura ossea e delle articolazioni. Oltretutto la gelatina è priva di grasso e carboidrati, e ha un basso potere calorico, per cui diventa un importante ingrediente per i cibi dietetici. Inoltre, rinforza i tessuti connettivi, restituisce lucentezza ai capelli e rafforza le unghie; migliora l'idratazione della pelle e previene la formazione delle rughe.

- **La terapia cellulare staminale**

Il trapianto di cellule staminali nel corpo umano è oggi tra le materie di studio e sperimentazione più all'avanguardia e in rapida crescita nel campo biomedico e della chirurgia. Esso rappresenta la possibilità a chi soffre di una malattia di eliminarne le cause e poter conservare la propria salute. Le colture di cellule staminali necessitano

di superfici sulle quali aderire, ma quelle usate finora sono generalmente sintetiche, ma queste ultime, non essendo decomponibili nel nostro corpo danno facilmente effetti collaterali non voluti. La gelatina, invece, è ottimamente compatibile con il nostro organismo e completamente smaltibile. Ci sono già riscontrati degli esiti positivi nella cura di pazienti colpiti dal morbo di Parkinson.

• **Risanare edifici inquinati dall'amianto**

Nell'edilizia, l'impiego dell'amianto in modo inadeguato genera diversi milioni di fibre cancerogene nell'ambiente circostante. Un valido intervento per prevenire ciò è l'aspersione di una soluzione a base di gelatina nelle aree a rischio. Con questa azione si produce una rete elastica che non permette alle fibre di amianto di liberarsi dopo l'asportazione. La massa di amianto che si lega alla gelatina può così essere unita al cemento e amalgamata, creando una massa solida tale da garantire un legame duraturo delle fibre di amianto, che posso anche essere interrate.

• **Arginare catastrofi petrolifere**

Il concetto che sta alla base di questa possibile applicazione futura è il seguente: l'olio e l'acqua sono tra loro immiscibili, ma aggiungendo un tensioattivo si realizza la sospensione di minutissime goccioline d'olio sull'acqua; se poi si aggiunge della gelatina, la soluzione una volta raffreddata si trasforma in gel. Si produce così una massa solida che può essere tagliata e conservata per lungo tempo. Qualora in futuro si verificasse un incidente ad una petroliera, si potrebbe evitare una catastrofe ambientale grazie all'impiego di gelatina solidificando l'olio fuoriuscito. Purtroppo però in alto mare è piuttosto difficile formare un tale gel, per cui al momento tali ricerche sono state svolte solamente in sistemi chiusi. I moderni centri di ricerca sulla gelatina, tuttavia, stanno studiando intensamente questa nuova possibile prospettiva.

14. CONCLUSIONI

Con lo studio di questo particolare, quanto diffusissimo, prodotto, si evince che le gelatine animali risultano un alimento davvero unico ed eccellente.

Non sappiamo esattamente chi sia stato il fautore della loro scoperta, ma la storia della gelatina ha visto un lungo millenario percorso, durante il quale ha conseguito numerosi sviluppi che l'hanno nobilitata e contraddistinta, fino a farla divenire una sostanza pregiata e indispensabile, prodotta a livello industriale.

La gelatina vanta la capacità di saper svolgere numerose funzioni grazie alle sue proprietà chimico-fisiche davvero singolari, per questo motivo viene impiegata nei più svariati settori industriali. Oggi viene usata praticamente ovunque, per cui non trovarla è davvero raro.

La ritroviamo in molti dolci, a partire dai ben noti “orsetti di gomma” e nei “marshmallows”, ma anche in budini, creme, toffee, mousse, canditi, preparati per gelateria e pasticceria, ciò proprio grazie alla consistenza morbida e densa che dona ai prodotti in cui viene utilizzata.

Anche l'industria casearia si avvale della gelatina per conferire una maggior cremosità a yoghurt, formaggi e margarine. L'attitudine strutturante della gelatina rappresenta il fulcro su cui si basano tutte queste applicazioni. Nello yoghurt, ad esempio, la gelatina evita il fenomeno di sineresi e addensa il prodotto. Anche nei piatti a base di carne e in tutto il settore gastronomico la gelatina risulta essenziale, oltre che per strutturare, anche per brillantare e guarnire cibi quali tartine, involtini e piatti freddi, per citarne alcuni. Nelle bevande, come i vini e i succhi di frutta, viene inoltre impiegata come agente chiarificante e illimpidente.

Ma il suo impiego non si limita solamente al settore alimentare, spazia anche nell'industria farmaceutica e cosmetica per la preparazione di capsule e lozioni, nel campo fotografico dove è essenziale allo sviluppo delle fotografie su qualsiasi tipo di

supporto, e in altri numerosi settori di minor importanza, per i quali risulta altrettanto necessaria.

Il caso della BSE, Encefalopatia Spongiforme Bovina, meglio noto come “morbo della mucca pazza”, è stato l’unico ostacolo a provocare un intoppo nel commercio di questo prodotto, bloccando il mercato delle carni bovine e allontanando molti consumatori che avevano perso la fiducia nei confronti della sicurezza di questi prodotti. Le Autorità, in seguito allo scoppio di questa grave circostanza, hanno però saputo provare che le gelatine bovine, grazie alle varie fasi di lavorazione, subiscono una trasformazione tale da inibire l’agente eziologico che trasmette la malattia, asserendo che il rischio di contagio attraverso il consumo delle gelatine è assolutamente al di sotto del livello di guardia.

La gelatina rappresenta un alimento sano e sicuro, viene infatti prodotta in stabilimenti che osservano rigorosamente la normativa vigente per il settore alimentare, avvalendosi di un efficace sistema di HACCP e di un valido programma per l’autocontrollo interno. Tali stabilimenti garantiscono pertanto l’emissione sul mercato di prodotti idonei al consumo umano.

Tornando al caso della mucca pazza, nonostante ci siano numerosi e severi controlli, che non lasciano adito ad alcun pericolo di contaminazione da BSE, i consumatori più scettici preferirebbero comunque consumare gelatina di origine non bovina. Si aggiungono a questi anche altri individui: i vegetariani e i vegani, che non mangiano assolutamente carne e derivati carnei di alcun animale, e i credenti di talune religioni medio-orientali, che non possono consumare carne suina, quindi anche la gelatina prodotta a partire dal maiale. Il mercato ha allora optato per nuove soluzioni che possano andare incontro sia ai consumatori che ai produttori: l’utilizzo di surrogati vegetali e di gelatine ricavate da pelle e lische di pesce.

E’ stato constatato però, secondo diversi studi condotti in merito, che entrambe queste alternative producono sostanze che offrono una resa qualitativa minore, per cui il loro impiego va ponderato per utilizzi più limitati e risulta necessario lasciar

modo alla ricerca di fornire ulteriori sviluppi tecnologici, che rendano più competitivi i gel vegetali e le gelatine di pesce.

Ad ogni modo, come ho già detto precedentemente, le molecole dei surrogati vegetali hanno comunque proprietà simili alle gelatine animali e sicuramente hanno il potere di assorbire l'acqua formando un gel. Così nel linguaggio più comune, generalmente, vengono anch'esse menzionate come "gelatine". Ciò genera, però, un po' di confusione poiché la loro composizione differisce nettamente dalla gelatina animale, e, di conseguenza, diverse sono anche le proprietà chimiche e fisiche che presentano. Secondo il mio personale parere, parlerei di "gelatine" solo per quelle che derivano dai tessuti connettivi di animali, quali il suino e il bovino, così da fissare il concetto che le molteplici proprietà attribuite alle gelatine sono proprio caratteristiche di quelle derivanti dai tessuti connettivi e non dai vegetali.

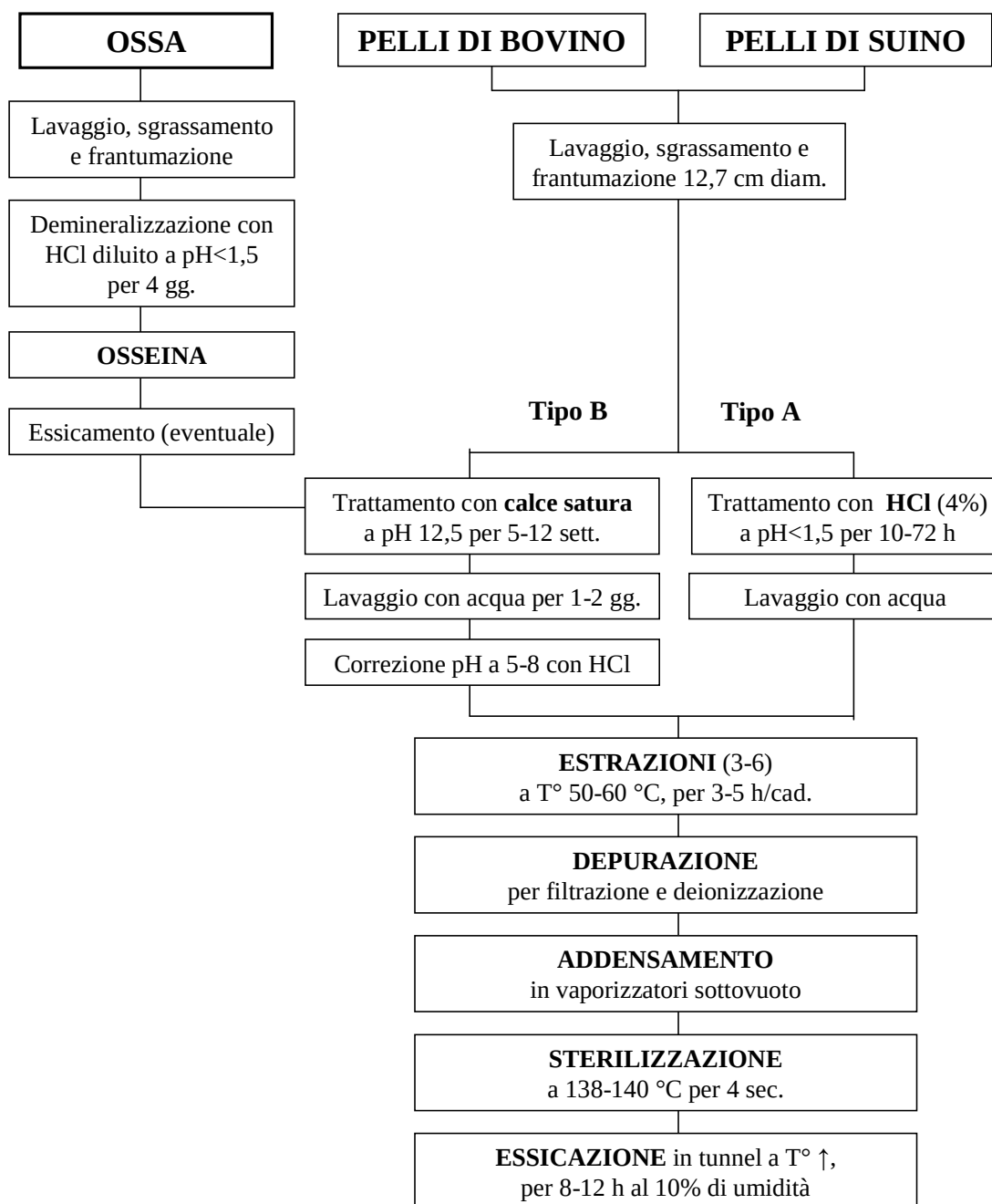
Per il futuro, rimangono aperti gli studi che diversi ricercatori stanno svolgendo con tenacia per provvedere l'inserimento delle gelatine animali in ulteriori ambiti volti a proteggere la salute dell'uomo (come la creazione di cibi innovativi ad alto valore nutrizionale, l'uso della gelatina nella terapia staminale ed evitare che l'amianto si disperda tra le mura degli edifici) e a difendere l'ambiente (come nel caso delle catastrofi petrolifere).

La ricerca che ho condotto mi ha dato modo di approfondire in maniera dettagliata questa realtà produttiva, verso la quale prima avevo conoscenze davvero scarse, e devo ammettere che più di una volta sono rimasta sorpresa e colpita dalla multifunzionalità delle gelatine animali e dal benessere che queste preziose proteine apportano all'uomo e all'ambiente che lo circonda.

Appendici

• Appendice 1.

Diagramma di flusso delle varie fasi di produzione delle gelatine animali.



• **Appendice 2.**

Modello del documento che accompagna la materia prima destinata alla produzione di gelatina (appendice dell'allegato III del Reg. (CE) n.853/2004, Sez. XIV).

I. Identificazione della materia prima

Tipo di prodotti:

Data di fabbricazione:

Tipo di imballaggio:

Numero di colli:

Periodo di conservazione garantito:

Peso netto (kg):

II. Origine della materia prima

Indirizzo e numero di registrazione dello o degli stabilimenti di produzione riconosciuti:

III. Destinazione della materia prima

La materia prima è inviata:

da:
(luogo di carico)

a:
(paese e luogo di destinazione)

con il seguente mezzo di trasporto:

Nome e indirizzo del mittente:

Nome e indirizzo del destinatario:

Riferimenti bibliografici

- Arnesen, J. A., Gildberg A., 2006. *Extraction of muscle proteins and gelatin from cod head*, in *Process Biochemistry*. 41, pp. 697–700.
- Arnesen J. A., Gildberg A., 2007. *Extraction and characterisation of gelatine from Atlantic salmon (Salmo salar) skin*, in *Bioresource Technology*. 98, pp. 53–57.
- Avena-Bustillos R. J., Olsen C. W., Chiou B., Yee E., Bechtel P. J., McHugh T. H., 2006. *Water vapor permeability of mammalian and fish gelatin films*, in *Journal of Food Science*. 71, E202-E207.
- Balian G., Bowes J. H., 1977. *The structure and properties of collagen*, in *The science and technology of gelatin*, Ward A. G., Courts A. London: Academic Press, pp. 1-31.
- Barr B. C., Zee Y. C., 2004. *Transmissible Spongiform Encephalopathies*, in *Veterinary microbiology*, Hirsh D. C., MacLachlan N. J., Walker R. L. Ed. 2. Pubbl. da Wiley-Blackwell. 66, pp. 427-428.
- Block J. H., Beale J. M., 2004. *Proteins enzymes and peptide hormones*, in *Wilson and Gisvold's textbook of organic medicinal and pharmaceutical chemistry*, Wilson C. O. Pubbl. da Lippincott Williams & Wilkins. 25, pp. 834-835.
- Boedker K., Doty P. J., 1954. *The journal of physical chemistry*. Vol. 58, p. 968.

- Boehme W. R., 1982. *Protein products of the rendering industry*, in *CRC Handbook of Processing and Utilization in Agriculture*, Wolff I. A. Publ. CRC Press. Vol. 1, pp. 173-188.

- Budavari S., 1996. *Merck Index*. Ed. 12. Whitehouse Station, NJ: Merck.

- Choi S. S., Regenstein J. M., 2000. *Physicochemical and sensory characteristics of fish gelatin*, in *Journal of Food Science* 65, pp.194-199.

- Clark A.H., Ross-Murphy S.B., 1987. *Structural and mechanical properties of biopolymer gels*, in *Advances in Polymer Science*. 83, 57-192.

- Cole B., 2000. *Gelatin*, in *Encyclopedia of Food Science and Technology*, Francis F. J. Publ. da John Wiley & Sons. Ed. 2, pp. 1183-1188.

- Commission Decision (89/469/EEC) of 28 July 1989 concerning certain protection measures relating to bovine spongiform encephalopathy in the United Kingdom (OJ L 225 , 3.2.1989, P. 51).

- Commission Decision (90/200/EEC) of 9 April 1990 concerning additional requirements for some tissues and organs with respect to Bovine Spongiform Encephalopathy (BSE) (OJ L 105, 25.4.1990, p. 24).

- van Cott S. C., Brenner R. P., 2004. *EEG and dementia*, in *Electroencephalography: basic principles, clinical applications, and related fields*, Niedermeyer E., Lopes da Silva F. H. Publ. da Lippincott Williams & Wilkins. 18, p. 368.

- Dalgleish D. G., 2001. *Food emulsions*, in Encyclopedic handbook of emulsion technology, Sjoblom J. Pubbl. da CRC Press. 9, p. 210.

- Davis A. J., Jenny A. L., Miller L. D., 1991. Diagnostic characteristics of bovine spongiform encephalopathy, in J. Vet. Diagn. Invest. 3, pp. 266-271.

- De Candolle A., 2008. *Origin Of Cultivated Plants*. Pubbl. da Read Books. 1 (parte 2), p. 76.

- Decisione della Commissione (2002/47/CE) del 27 marzo 2002.

- Decreto Ministeriale del 27 febbraio 1996 n. 209. Art. 14, comma 3.

- Djabourov M., Leblond J., Papon P., 1988. *Gelation of aqueous gelatin solutions*, in *Journal de physique*. 10, n°2, feb, pp. 319-332.

- Djabourov M., 1989. *A review on gelatin gelation: recent experiments and modern concepts*. Photogr. Gelatin Proc. 5th IAG Conf. (56 TEAA), pp. 133-146.

- Eastoe J. E., 1955. *The amino acid composition of mammalian collagen and gelatin*, in *Biochemical Journal*, Dicembre. Vol.61 (4), p. 597.

- Eastoe J. E., Leach A. A., 1977. *Chemical constitution of gelatin*, in *The science and technology of gelatin*, Ward A. G., Courts A. New York: Academic Press, pp. 73-107.

- Edwards W. P., 2000. *The science of sugar confectionery*. Pubbl. da Royal Society of Chemistry, Great Britain. 3, p.43.

- Fakirov S., 2007. *Gelatin and gelatine-based biodegradable composites: manufacturing, properties and biodegradation behaviour*, in *Engineering Biopolymers: Homopolymers, Blends, and Composites*, Fakirov S., Bhattacharya D. Pubbl. da Hanser Verlag. 14, p. 423.

- Flory P. J., Weaver E. S., 1960. *Helix coil transition in dilute aqueous collagen solutions*, in *Journal of the American Chemical Society*. 82, pp. 4518-4525.

- Foegeding E. A., Lanier T. C., Hultin H. O. 1996. *Characteristics of edible muscle tissue*, in *Food Chemistry*, Fennema O. R. Pubbl. da CRC Press. Ed. 3. 15, pp 879-942.

- *Food Chemicals Codex*, 1996. *Food and Nutrition Board, National Academy of Sciences*. Pubbl. da National Academy Press, Washington. Ed. 4.

- Giaccone V., Miotti Scapin R., Vercellotti L., Franchino M., Piumatti M., Cacciatore A., 2007. *Produzione di gelatine e controllo del pellame: un'attività veterinaria di nicchia*, in *Il progresso veterinario*, n° 10/15, ottobre, pp. 441-446.

- Gilsenan P. M., Ross-Murphy S. B., 2000. *Viscoelasticity of thermoreversible gelatin gels from mammalian and piscine collagen*, in *Journal of Rheology*. 44, pp. 871-882.

- Gisslen W., Griffin M. E., Le Cordon Bleu, 2004. *Professional Baking*. Ed. 4. Pubbl. da John Wiley and Sons. 3, pp. 53.

- Gratzer W. B., 2005. *Terror of the table: the curious history of nutrition*. Pubbl. da Oxford University Press. 5, pp. 73-74. 9, pp. 168-169.

- Grobбен A. H, Schreuder B. E. C., Somerville R. A., Steele P. J., Taylor D. M., 2002. *Report inactivation/removal of TSE infectivity by the manufacturing processes of gelatine*. Status report on 13 June 2002 provided to the secretariat of the SSC.

- Grossman S., Bergman M., 1992. *Process for the production of gelatin from fish skins*. US patent 5,093,474.

- Gudmundsson M., Hafsteinsson H., 1997. *Gelatin from cod skins as affected by chemical treatments*, in *Journal of Food Science*. 62, pp. 37–47.

- Haug I. J., Draget K. I., Smidsrød O., 2004. *Physical and rheological properties of fish gelatin compared to mammalian gelatin*, in *Food Hydrocolloids*. 18, pp. 203–213.

- Hillman H., 2003. *The new kitchen science: a guide to knowing the hows and whys for fun and success in the kitchen*. Pubbl. da Houghton Mifflin Harcourt. 8, pp. 171-174.

- Hinterwaldner, R. 1977. *Technology of Gelatin Manufacture*, in *The Science and Technology of Gelatin*, Ward A. G., Courts A. pp. 315-364.

- Holzer D., 1996. *Gelatin production*. US patent 5,484,888.

- Hulmes D. J. S., 2008. *Collagen diversity, synthesis and assembly*, in *Collagen: structure and mechanics*, di Fratzl P. Ed. 2. Pubbl. da Springer. 2, p. 16.

- Kalman D. S., 2004. *Gelatin*, in *Nutritional ergogenic aids*, Wolinsky I. e Driskell J. A. Pubbl. da CRC Press. 7, pp. 105-108.

- Istituto Europeo di Oncologia (Milano). Banca dati di composizione degli alimenti per studi epidemiologici in Italia.

- Karim A. A., Bhat R., 2008. *Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins*, in *Food Hydrocolloids*. Luglio, pp. 563-576.

- Keil H., 1956. *Method of preparing gelatin or glue*. US Patent assigned to Armour.

- Ledward D. A., 2000. *Gelatin*, University of Reading. In *Handbook of hydrocolloids*, Williams P. A.. Pubbl. da Woodhead Publishing. 4, pp. 67-85.

- Leuenberger B. H., 1991. *Investigation of viscosity and gelation properties of different mammalian and fish gelatins*, in *Food Hydrocolloids*. 5, 353–361.

- Lorient D., Rosengarten M., 1999. *New ingredients in food processing: biochemistry and agriculture*. Pubbl. da Woodhead Publishing. 9, pp. 204-213.

- Mansour O. Y., Sefain M. Z., Ibrahim M. M., El-Zawawy W. K., 2001. *Coating of paper sheet with insoluble gelatin*, in *Journal of scientific & industrial research*. Editore Council of Scientific & Industrial Research, New Delhi. Vol. 60/9, pp. 748-752.

- McNulty M., 1997. *Gelatin*, in *How products are made: an illustrated guide to product manufacturing*, Longe J. L., Schlager N. Ed. 5. Pubbl. da Gale Research Inc. Vol. 5.

- van der Meeren P., Cocquit J., Vanderdeelen J., 2004. *Surface charge analysis*, in *Handbook of food analysis*, Nollet L. M. Pubbl. da CRC Press. Ed. 2. Vol. 3. 47, p. 1830.

- Muyonga J. H., Cole C. G. B., Duodu K. G., 2004. *Extraction and physico-chemical characterisation of Nile perch (*Lates niloticus*) skin and bone gelatin*, in *Food Hydrocolloids*. 18, pp. 581-592.

- Nelson K. F., 2006. *Emerging and new infectious disease*, in *Infectious disease epidemiology: theory and practice*, Nelson K. E., Masters Williams C. Ed. 2. Pubbl. da Jones & Bartlett Publishers. 13, pp. 472, 474.

- Nishinari K., Doi E., 1993. *Food hydrocolloids: structures, properties, and functions*. Pubblicato da Springer. Pref. iii

- Norland R. E., 1990. *Fish gelatin*, in *Advances in fisheries technology and biotechnology for increased profitability*, Voight M. N., Botta J. K. Lancaster. Pubbl. da Technomic Publishing Co., pp. 325-333.

- Nussinovitch A., 1997. *Hydrocolloids applications: gum technology in the food and other industries*. Pubbl. da Springer. Pref. XV.

- Ockerman H. W., Hansen C. L., 1991. *Animal by-product processing & utilization*. Pubbl. da CRC Press. 5, pp. 183-216.

- Ofner III C. M., Klech-Gelotte C. M., 2007. *Gels and Jellies*, in *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*, Swarbrick J. Ed. 3. Pubbl. da Informa Health Care. Vol.3, p. 1883.

- Pauluzzi S., 2007. *Malattie da prioni*, in *Malattie infettive*, Carosi G., Pauluzzi S. Pubbl. da Piccin. 38, pp. 663.

- Petersen B. R., Yates J. R., 1977. *Gelatin extraction*. US Patent assigned to Novo.

- Podczeck F., Jones B. E., 2004. *Pharmaceutical capsules*. Pubbl. da Pharmaceutical Press. Ed. 2. 2, pp. 25-26.

- Pomeranz Y., Meloan C. E., 2000. *Food Analysis: Theory and Practice*. Ed. 3. Pubbl. da Springer, p. 604.

- Poppe J., 1999. *Gelatin*, in *Thickening and gelling agents for food*, Imeson A. Pubbl. da Springer. Ed. 2. 7, pp. 150-167.

- Pranoto Lee C. M., Park, H. J., 2007. *Characterizations of fish gelatin films added with gellan and k-carrageenan*. LWT, 40, pp. 766-774.

- Preininger M., 2006. *Interaction of flavour components in foods*, in *Ingredients interactions: effects on food quality*, Gaonkar A. G., McPherson A. Ed. 2. Pubbl. da CRC Press. 14, p. 518.

- Pushkar K., 2005. *Structure and classification of protein*, in *Competition Science Vision*. Editore Jain M. Pubbl. da Pratiyogita Darpan. Vol.7/84, febbraio, pp. 1648-1650.

- Recine F., 2006. *La documentazione fotografica dell'arte in italia dagli albori all'epoca moderna*. Collana di manuali e monografie del dipartimento di storia dell'arte de "La Sapienza". Pubbl. da Civis. Napoli, p. 80.

- Reg. (CE) n. 178/2002. Art. 14, comma 5.

- Reg. (CE) n. 852/2004. Capo I, art. 1. Cap. II. Art. 4.

- Reg. (CE) n. 853/2004. All. 1. All. 3, sez. IV, cap. I-V.

- Reg (CE) n. 2073/2005 All. 1, cap. 1.

- Rose P. I., 1987. *Gelatin*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Ed. 2, pp. 488-513.

- Rowlands A. G., Burrows D. J., 2000. *Enzyme method of manufacturing gelatin*. US Patent. Assigned to Eastman Kodak.

- Schrieber R., Gareis H., 2007. *Gelatine handbook: theory and industrial practice*. Pubbl. da Wiley. 1, pp. 1-3, 10-11, 43. 2, pp. 45-53.

- Schröder M. J. A., 2003. *Food quality and consumer value: delivering food that satisfies*. Pubbl. da Springer. 6, pp 170.

- Spreer E., Mixa A., 1998. *Milk and dairy product technology*. Pubbl. da CE RC Press. 5, p. 184.

- SSC, 2002. *Report on the current state of knowledge on the TSE infectivity clearance capacity of various gelatine production processes*. Finalised by TSE/BSE ad hoc group at its meeting of 5 September 2002.

- Stainby G., 1977. *Chemistry of gelatin in solution*, in *The Science and Technology of Gelatin*. Ward A. G., Courts A. Pubbl. da Academic Press, London, pp. 109-135.

- Stainsby G., 1987. *Gelatin gels*, in *Collagen as food. Advances in meat research*, Pearson A. M., Dutson T. R., Bailey A. J. New York: Van Nostrand Reinhold Company. Vol. 4, pp. 209-222.

- Taylor D. M., 1999. *Elettrostatics 1999: proceeding of the 10th international conference*. Cambridge, 28-31 march 1999. Pubbl. da CRC Press, p. 287.

- Turco A., 1990a. *Nuovissimo ricettario chimico*. Pubbl. da Hoepli Editore. Ed. 3, p. 597-598.

- Turco A., 1990b. *Il gesso: lavorazione, trasformazione, impieghi*. Pubbl. da Hoepli Editore. Ed. 2. 7, pp. 223-277.

- US FDA 1997. *FDA Center of Biologics Evaluation and Research, Transmissible Spongiform Encephalopathies Advisory Committees*. Transcript of Meeting April 23.

- Vaclavik V., Christian E. W., 2003. *Essentials of Food Science*. Ed. 2. Pubbl. da Springer. 8, pp. 142-143. 13, pp. 278-287.

- Vaclavik V. A., Christian E. W., 2007. *Essentials of Food Science*. Pubbl. da Springer. Ed. 3. 8, p. 156.

- Vascellari M., Mutinelli F., Bigolaro M., Melchiotti E. (I.Z.S. delle Venezie); Nonno R., Di Bari M. A., Marcon S., d'Agostino C., Vaccari G., Conte M., Agrimi U. (Istituto Superiore di Sanità); De Grossi L., Rosone F., Giordani F. (I.Z.S. del

Lazio e della Toscana), 2007. *Prioni nelle ghiandole salivari di ovini malati di scrapie*, in *Il progresso veterinario*, n° 8/15, agosto, p. 348.

- Vernon J., Glass S., Weaver S., 1939. *Manufacture of gelatin*. US Patent assigned to Imperial Chemical Industries.

- Villavecchia G. V., Eigenmann G., 1973. *Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata*. Pubbl. da Hoepli Editore. Vol.4, pp. 1622-1627.

- Wilesmith J. W., Ryan J. B. M., Atkinson M. J., 1991. *Bovine spongiform encephalopathy : epidemiological studies on the origin*, in *Vet. Rec.* 127, pp. 199-203.

- Williams P. A., 2006. *An overview of the structure – function relationships of hydrocolloids*, North East Wales Institute of Higher Education. In *Gums and stabilisers for the food industry*, Williams P. A., Phillips G.O. Pubbl. da Royal Society of Chemistry. Ed. 13, p. 15

- Williams P. A., Phillips G. O., 2000. *Introduction to food hydrocolloids*, North East Wales Institute, Wrexham. In *Handbook of hydrocolloids*, Williams P. A.. Pubbl. da Woodhead Publishing. 1, p. 1.

- Williams P. A., Phillips G. O., 2003. *The use of hydrocolloids to improve food texture*, in *Texture in Food: Volume 1: Semi-solid Foods*, McKenna B. M., Kilcast D. Pubbl. da Woodhead Publishing. 11, p. 270.

- Wilson T. M., Logan-Henfrey L., Weller R., Kellman B., 2000. *Emerging Diseases of Animals*, Brown C., Bolin C. A. Pubbl. da ASM Press. 3, p. 36.

- de Wolf F. A., 2003. *Collagen and gelatin*, in *Progress in biotechnology*. Pubbl. da Elsevier Science B. V. Vol. 23, pp. 133-218.

- Yi J. B., Kim Y. T., Bae H. J., Whiteside W. S., Park H. J., 2006. *Influence of transglutaminase-induced cross-linking on properties of fish gelatin films*, in *Journal of Food Science*. 71, E376-E383.

- Zayas J. F., 1996. *Functionality of proteins in food*. Pubbl. da Springer. 3, p. 157.

- Ziegler G.R., Foegeding A., 1990. *Advances in Food and Nutrition Research*, Kinsella J. E. Pubbl. da Academic Press, p. 222.

Siti internet visitati

- http://www.gelatin-gmia.com/html/gelatine_history.html
(ultima consultazione: 19/01/2009)

- <http://www.gelatine.org/en/gelatine/overview/121.htm>
(ultima consultazione: 03/02/2009)

- <http://www.gelatin-gmia.com/html/rawmaterials.htm>
(ultima consultazione: 06/02/2009)

- http://www.gmap-gelatin.com/about_gelatin_coll.html
(ultima consultazione: 11/02/2009)

- http://www.gelatin.in/kcpl_gel.html

(ultima consultazione: 16/02/2009)

- <http://www.gelatine.org/en/gelatine/production/138.htm>

(ultima consultazione: 25/02/2009)

- <http://www.grurifrasca.net/Sito/balistica/BalisticaTerminale/matrice.html> (ultima consultazione: 12/03/2009)

-

http://www.enotrading.com/admin_soci/files/LA%20CHIARIFICA%20CON%20GELATINA.pdf

(ultima consultazione: 14/03/2009)

- <http://www.gelatine.org/en/gelatine/applications/132.htm>

(ultima consultazione: 20/03/2009)

- <http://www.gelatine.org/en/gelatine/overview/128.htm>

(ultima consultazione: 04/04/2009)

- <http://www.gelatine.org/en/gelatine/overview/130.htm>

(ultima consultazione: 06/04/2009)