



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

TITOLO DELLA TESI

La Chimica del Formaggio:
Relazione Struttura-Proprietà Funzionali

Relatore: Prof. Saverio Santi

Laureando/a: Paolo Vianello
2008947

Anno Accademico 2022/2023

Sommario

1. INTRODUZIONE	4
1.1. La Storia	4
1.2. Evoluzione tecnologica	5
1.3. La produzione	6
1.4. Composizione del formaggio	8
1.4.1.Frazione Proteica	8
1.4.2.Frazione Lipidica	10
1.4.3.Frazione Glucidica	12
2. STRUTTURA DEL FORMAGGIO	13
2.1 Interazioni elettrostatiche	13
2.2 Interazioni idrofobiche	14
2.3 Ponti idrogeno	14
2.4 Ponti disolfuro	15
3. PROPRIETÀ FUNZIONALI DEL FORMAGGIO	16
3.1. Il sapore	16
3.2. Formaggio non fuso	18
3.3. Formaggio fuso	20
4. ELEMENTI STRUTTURALI E LA LORO FUNZIONALITA'	24
4.1. Fase Proteica	24
4.1.1.pH	24
4.1.2.Temperatura	26
4.1.3. Concentrazione di Sali minerali	27
4.1.4.Maturazione	28
4.2. Fase Lipidica	30
4.2.1. Composizione degli Acidi Grassi	31
4.2.2. Dimensione dei globuli di grasso	32
4.2.3. Interazione tra Globuli di grasso e Matrice Proteica	33
4.3. Fase acquosa/Siero	34
4.3.1. Acqua	34

4.3.2. Componenti soluzione acquosa	36
5. ESEMPI	37
5.1. Grana	37
5.2. Camembert	38
5.3. Gorgonzola	39
6. CONCLUSIONI	41
Bibliografia	42
Indice delle Tabelle	45
Indice delle Immagini	45

1. INTRODUZIONE

1.1. La Storia

Il formaggio è un prodotto caseario per eccellenza, oltre ad essere un alimento che racchiude una lunghissima storia e contiene una vasta complessità chimica.

La sua storia ha origine nell'antichità (III millennio a. C.), dove per errore venne scoperto del latte già cagliato negli stomaci dei capretti (tradizione ancora utilizzata nel Callu de Crabettu) (1), ma la sua popolarità crebbe nel Medioevo, quando da cibo povero diventò un piatto nobile.

La vera origine si perde in una leggenda che vede come protagonista un mercante arabo. Egli dovendo attraversare il deserto, come alimento, portò con sé del latte fresco contenuto in una bisaccia di stomaco di pecora. Il caldo, il movimento, e gli enzimi presenti sulla parete dello stomaco della pecora, riattivati dal calore, acidificarono e coagularono il latte trasformandolo in "formaggio". (2).

Inoltre, si narra dell'utilizzo del Gorgonzola da parte di Carlo Magno (3), oppure del Parmigiano che veniva servito nelle mense dei papi e nelle tavole dei nobili, oltre a diventare merce di scambio e tariffa di pedaggio nelle strade italiane.

Per esempio, a partire dal XII secolo nelle Abbazie di Moggio Udinese, Chiaravalle, San Lorenzo di Capua, nacquero: il Montasio, il Grana e la Mozzarella di bufala (2).

Ritornando all'antichità, i greci furono una delle prime popolazioni a sperimentare con il latte; difatti l'odierno vocabolo "formaggio" è una derivazione della parola "formos": con questa gli antichi greci solevano indicare il panierino di vimini nel quale era d'uso riporre il latte cagliato per dargli forma. Il "formos" greco divenne poi la "forma" dei romani, che a sua volta si trasformò nell'antico francese "informare" per arrivare infine ad assumere le moderne versioni nelle varie lingue (4).

Anche i Romani erano produttori e consumatori di formaggio; oltre al latte degli ovini, cominciarono ad adoperare anche quello di vacca e appresero come stagionare il formaggio.

Gli Etruschi perfezionarono l'uso di coagulanti di tipo vegetale, come il fiore di cardo e il latte di fico, e le loro tecniche di applicazione; tuttavia risale al 58 d.C. il primo formaggio prodotto in Svizzera, come riferito da Plinio il Vecchio, riferendosi alla tribù degli Elvetici;

Come indicato in precedenza, l'evoluzione produttiva più importante risale al Medioevo nei monasteri e, successivamente, i formaggi cominciarono ad essere apprezzati e a comparire sulle tavole nobiliari dell'Italia.

La mitologia, invece, fa risalire l'origine del formaggio ad Aristeo, figlio di Apollo e della ninfa Cirene, quest'ultima avrebbe insegnato agli uomini l'arte casearia, oltre a quella della pastorizia e dell'apicoltura (5).

Il formaggio divenne molto famoso anche grazie alla sua capacità di conservazione nel tempo, decisamente più lunga rispetto a quella del latte, ed avendo grande densità nutrizionale (specialmente proteine, lipidi e vitamine), si trasformò in un alimento molto versatile; sta di fatto che ancora adesso è una delle fondamenta delle cucine di alto livello, oltre ad essere abbastanza economico e presente nelle tavole di tutti i giorni.

Oggi, con un giro d'affari enorme ed un consumo pro-capite medio di circa 13kg/anno (6), il formaggio deve fare i conti con l'evoluzione tecnologica e sociale, dove i consumatori richiedono sempre di più proprietà chimico-fisiche e nutrizionali specifiche.

Tutto deriva dalla consapevolezza degli utenti finali relativa al ruolo della dieta sana e della ricerca di una ricca esperienza sensoriale, mantenendo contenuto il prezzo di acquisto finale.

1.2. Evoluzione tecnologica

Una delle nuove evoluzioni tecnologiche nella preparazione del formaggio è l'utilizzo di tecniche come la HPP (High Pressure Processing), dove l'utilizzo di alte pressioni porta dei grandi vantaggi. Tradizionalmente, per la lavorazione del formaggio, il latte viene pastorizzato a caldo. Sebbene il calore sia altamente efficace nel raggiungere la sicurezza microbiologica, il processo può portare a una perdita di qualità nutrizionale, nonché effetti negativi sulle caratteristiche organolettiche e fisico-chimiche del prodotto. Per questo motivo, l'HPP diventa un'alternativa promettente: questo metodo di conservazione degli alimenti non solo inattiva i microrganismi patogeni e deterioranti, ma mantiene anche gli attributi di qualità nutrizionali e sensoriali a un livello superiore.

Esistono già diversi studi che hanno dimostrato l'efficacia dell'HPP per l'eliminazione dei patogeni potenzialmente presenti nei latticini. Le specie patogene di Enterobacteriaceae e Staphylococcus sono in grado di svilupparsi rapidamente nella cagliata durante le prime ore di lavorazione del formaggio. I conteggi di E. coli e S. aureus nei formaggi modello sono diminuiti drasticamente dopo HPP a 500 MPa per 10 min.

È interessante notare che l'HPP può modificare la struttura 3D di alcune macromolecole, come le proteine, con una possibile alterazione delle proprietà funzionali e tecnologiche del prodotto. Tuttavia, poiché i legami covalenti (come i legami peptidici) non sono interessati, l'HPP non esercita effetti negativi sul sapore o sul valore nutrizionale. Pertanto, l'applicazione dell'HPP è di grande interesse nella produzione di prodotti lattiero-caseari tradizionali.

In linea con quanto sopra, la denaturazione indotta dalla pressione delle proteine del siero e la loro successiva interazione con la caseina, ne aumenta la ritenzione all'interno della matrice proteica del

formaggio. Ne consegue un miglioramento della resa in peso e delle proprietà di coagulazione del caglio. È noto che l'applicazione di HPP aumenta la dimensione e il numero delle micelle di caseina (poiché esse si dissociano in sottomicelle a causa dell'indebolimento delle interazioni idrofobiche ed elettrostatiche, e queste sottomicelle si aggregano ulteriormente per formare un grande ammasso). Questo fenomeno contribuisce a ridurre i tempi di coagulazione del caglio.

Un altro grande vantaggio dell'HPP nella produzione del formaggio è il suo potenziale per accelerare il processo di maturazione. Questa è la fase finale nella produzione di più varietà di formaggio e coinvolge reazioni proteolitiche, lipolitiche e glicolitiche che sono responsabili della consistenza finale, nonché dello sviluppo del sapore.

Tuttavia, è un processo lungo e costoso che richiede grandi impianti di stoccaggio, refrigerazione e controlli di umidità e qualità dell'aria.

Pertanto, l'interesse dei produttori alimentari per la maturazione accelerata del formaggio è in aumento (7).

1.3. La produzione

Dopo svariati studi, è stato riconosciuto il ruolo fondamentale della *struttura* del formaggio nella determinazione delle sue caratteristiche; per esempio, il diverso comportamento meccanico del formaggio scaldato o meno, il diverso metodo di espressione del sapore durante la masticazione o la formazione degli "occhi" nei formaggi, soprattutto, ma non solo, di tipo svizzero come l'Emmentaler e di tipo olandese come il Gouda e il Maasdam. In particolare, l'occhiatura è la caratteristica peculiare di molti formaggi anche italiani (ad esempio il Caciovallo e il Cacio Bucato), ovvero i cosiddetti 'buchi' (detti alveoli) che si formano nella fase di stagionatura grazie all'azione di alcuni microrganismi presenti nel latte che fermentano e rilasciano anidride carbonica. Grazie ad essa si possono distinguere i formaggi a latte crudo (tipo formaggi d'alpeggio, con profumi ed aromi particolari) da quelli a latte pastorizzato (la maggior parte).

Inoltre, la matrice del formaggio, oltre ad ospitare gli svariati nutrienti, può essere utilizzata come vettore per l'introduzione di sostanze biologicamente attive o microorganismi benevoli per l'organismo direttamente nella dieta.

La produzione del formaggio è un processo antico, molto lungo ed elaborato:

- a) **Raccolta del latte:** la produzione del formaggio inizia con la raccolta del latte di vacca, pecora, capra o bufala. Proprio la diversa scelta di questo porta alla formazione di formaggi con caratteristiche diverse (ad esempio la quantità/qualità dei trigliceridi e delle proteine). Il

latte viene analizzato per garantirne la qualità e la sicurezza, e poi viene trasportato in caseificio.

- b) **Trattamento termico:** garantisce la sua sicurezza microbiologica; si possono definire i seguenti carichi termici, anche in relazione alla loro durata:.,: *crudo* (< 40°C), *termizzato* (57-65°C per 15 s); *pastorizzato* HTST (High Temperature Short Time, 72°C, 15-20 s); *altamente pastorizzato* (85°C, > 5 s); *extended shelf life* ESL (microfiltrazione o bactofugazione seguita da pastorizzazione, 127°C per 3 s o 123-125°C per 2 s), UHT (135°C per 1 s), sterilizzato (121°C, > 3 min sotto pressione in un'autoclave)
- c) **Coagulazione:** il latte viene riscaldato a 30-37°C e quindi si aggiunge un coagulante (di solito caglio animale/vegetale o un acido specifico) che favorisce la formazione di una massa solida chiamata cagliata. Questa aggiunta diventa estremamente specifica nella determinazione del prodotto finale.
- d) **Rottura della cagliata:** la cagliata si rompe in piccoli pezzi con l'uso di coltelli o utensili appositi per liberare il siero. Questa fase è fondamentale perché determina il tipo di formaggio che si otterrà.
- e) **Riscaldamento e pressatura:** la cagliata, una volta rotta, viene riscaldata lentamente e quindi pressata per rimuovere ulteriore siero. Anche questo passaggio è importante per lo sviluppo del formaggio desiderato.
- f) **Salatura:** Il formaggio può essere salato immergendo le forme in salamoia o spargendo il sale sulla superficie esterna. Esso conferisce sapore al formaggio e lo aiuta alla conservazione.
- g) **Maturazione:** Dopo la salatura, il formaggio viene lasciato a maturare per un periodo di tempo variabile a seconda del tipo di formaggio. Durante questo periodo, il formaggio sviluppa il suo sapore, aroma e struttura caratteristici.



Figura 1: Immagine rappresentante la rottura della cagliata, dove si può ben notare la separazione tra il formaggio appena cagliato e il siero.

Nell'ambito di questa tesi, dopo aver introdotto la composizione chimica in dettaglio del formaggio, verrà discussa la relazione tra la struttura e le funzionalità del prodotto e la loro dipendenza dai parametri ambientali.

1.4. Composizione del formaggio

La composizione del formaggio può essere distinta in tre principali frazioni:

1. Frazione proteica
2. Frazione lipidica
3. Frazione glucidica

1.4.1. Frazione Proteica

La frazione proteica del formaggio si aggira intorno al 25% del peso totale (valore altamente variabile tra il 12% ed il 35% in base alla tipologia/derivazione del latte e tipo di maturazione utilizzato).

Per dare un termine di paragone, va detto che il formaggio presenta una quantità di proteine più elevata della carne, oltre che avere un valore nutrizionale molto elevato, secondo solo all'uovo.

1.4.1.1. Caseine

Le caseine sono le proteine strutturali più importanti contenute nel formaggio e costituiscono oltre l'80% delle proteine totali del latte (8). Sono prodotte dalle ghiandole mammarie delle femmine dei ruminanti ed hanno la capacità di **non coagulare** con il calore (ovvero diventare del gel reversibile o

irreversibile); per questo motivo non si verificano delle perdite significative durante i processi di pastorizzazione o sterilizzazione (9).

Esistono diversi tipi di caseine, in base alla loro struttura primaria e alla loro funzione:

- a) **α -caseine**: sono fosfoproteine che costituiscono circa il 30-35% delle proteine del latte. Hanno una struttura particolare che contribuisce alla formazione di micelle di caseina nel latte, che sono responsabili della sua solubilità e stabilità colloidale.
- b) **β -caseine**: rappresenta circa il 25-30% delle proteine totali, che, come le α -caseine, contengono gruppi fosfato (sotto forma di amminoacidi Ser e Thr fosforilati) che assieme agli ioni calcio, permettono la loro struttura micellare.
- c) **κ -caseine**: l'unica caseina idrofila, che per questo richiede un'elevata quantità di calcio per precipitare, costituisce circa il 10-12% delle proteine del latte ed è responsabile della stabilizzazione delle altre caseine, una capacità dovuta alla parte glucidica -COOH terminale, che la rende idrofilica mantenendo le micelle in soluzione; la sua idrolisi porta alla precipitazione (coagulazione) della caseina.

Esse sono organizzate in micelle del diametro di circa 30-600nm, e sono mantenute assieme grazie ai ponti ionici del calcio: le cariche negative presenti sulle fosfoserine (amminoacido serina fosforilato) delle catene polipeptidiche interagiscono con le cariche positive dello ione Ca^{2+} (sotto forma di calcio fosfato colloidale con formula $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$) formando un legame elettrostatico.

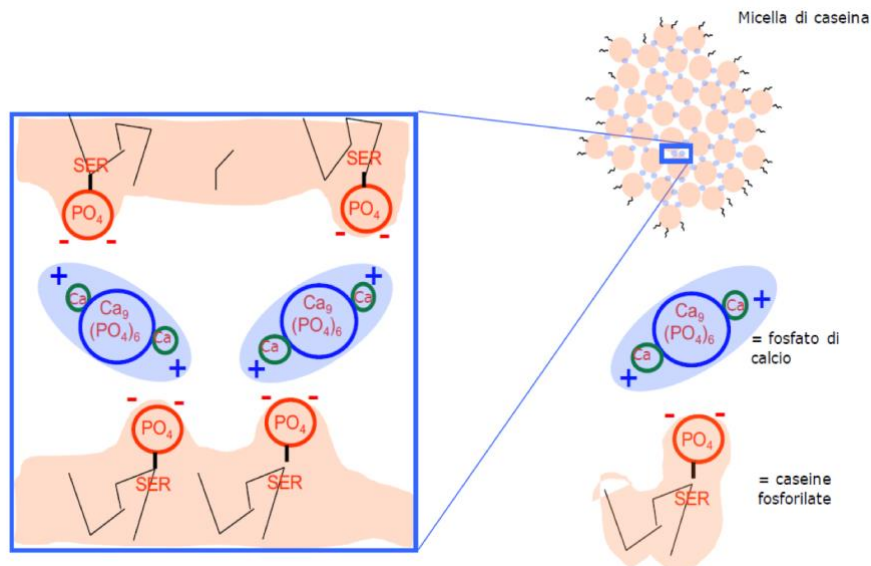


Figura 2: Rappresentazione grafica delle caseine micellari e del legame che le mantiene assieme, ovvero tra calcio colloidale e fosfoserine

La **coagulazione** (o meglio “cagliata”) avviene per l’azione di alcuni enzimi proteolitici oppure per acidificazione; nel primo caso, gli enzimi determinano l’idrolisi della parte idrofilica delle k-caseine, favorendo l’aggregazione, mentre nel secondo la riduzione del pH protona gli acidi carbossilici delle catene laterali degli amminoacidi Asp e Glu, di conseguenza eliminando la carica negativa delle micelle e quindi indebolendo le forze elettrostatiche di repulsione.

1.4.1.2. Proteine del siero (Sieroproteine)

Le proteine del siero sono la parte proteica idrofilica delle proteine del latte, ed al contrario delle caseine, sono instabili al calore e coagulano grazie ad esso; non subiscono invece alcuna modifica strutturale a causa di enzimi proteolitici o acidi.

Hanno un alto valore biologico poiché contengono praticamente tutti gli amminoacidi essenziali, e ne esistono di diverse tipologie:

- a) **β -lattoglobulina**, proteina più abbondante tra le sieroproteine;
- b) **α -lattoalbumina**, possiede proprietà antinfiammatorie e antiossidanti;
- c) **sieroglobuline**, svolgono un ruolo importante nella difesa del corpo contro infezioni e malattie;
- d) **immunoglobuline**, derivano dal plasma dell’animale e costituiscono gli anticorpi fondamentali per combattere la presenza di batteri o virus.

Sostanzialmente, assieme all’acqua, sono il prodotto di scarto della produzione del formaggio, ma vengono nominate lo stesso poiché nel processo di coagulazione del formaggio, una parte di queste rimane intrappolata all’interno della matrice, rendendole effettivamente parte del prodotto finale.

1.4.2. Frazione Lipidica

Il formaggio è ricco di grassi (circa un 25% del peso complessivo) sotto forma di globuli del diametro tra i 0.1 ai 10 μm dispersi come emulsione o sol nel siero.

La parte lipidica è molto complessa, e a temperatura ambiente può essere liquida (oli), semi-solida e solido (grassi).

La varietà di lunghezza delle catene degli acidi grassi, il grado di insaturazione di esse e la loro distribuzione stereospecifica sono la causa del particolare comportamento nella fusione dei formaggi, diverso per ogni tipologia.

1.4.2.1. Trigliceridi

I principali lipidi del latte sono i trigliceridi, che rappresentano fino al 98% del totale. Essi sono gli esteri del glicerolo, formati da tre catene di acidi grassi posizionate in maniera non random. La

posizione degli acidi grassi nello scheletro del glicerolo è caratteristica della tipologia di latte che si utilizza, e la varietà determina anche le proprietà chimico-fisiche diverse. Per esempio, la presenza di insaturazioni nelle catene degli acidi grassi diminuisce il punto di fusione, oppure la lunghezza delle catene anch'essa influisce sul punto di fusione creando più o meno legami intermolecolari (10).

Triglycerides

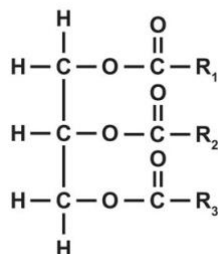


Figura 3: Rappresentazione chimica dei trigliceridi – A sinistra si nota lo scheletro del glicerolo, esterificato con delle catene di acidi grassi

1.4.2.2. Fosfolipidi

I fosfolipidi rappresentano meno dell'1% dei lipidi, ma hanno un ruolo fondamentale per la stabilizzazione dei globuli di grasso. Essenzialmente, sono dei trigliceridi sostituiti con un gruppo fosforico al posto di una catena di acido grasso, come rappresentato in Figura 3. Essi fanno parte della membrana lipoproteica, e grazie alla loro dualità idrofila (gruppo fosfato) /idrofobica (catene laterali), sono degli ottimi emulsionanti e permettono ai globuli di trovare dimora nella soluzione acquosa (10).

I principali fosfolipidi sono:

- a) Fosfatil-dicolina
- b) Fosfatil-etanolamina
- c) Sfingomieline

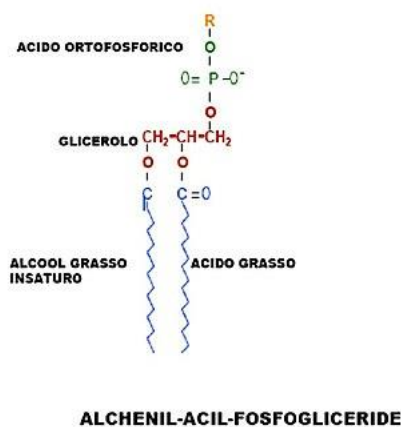


Figura 4: Rappresentazione schematica dei fosfolipidi

1.4.3. Frazione Glucidica

1.4.3.1. Lattosio

Lo zucchero principale del latte, e di conseguenza nel formaggio, è il lattosio, formato da una molecola di glucosio e una di galattosio unite da un legame glicosidico β (1-4) (11). Come per i lipidi, una parte di questo rimane intrappolata all'interno della matrice proteica durante la coagulazione (frazione variabile: dai 0 ai 3 g/100g di formaggio).

Difatti, la maggior parte rimane nel siero e quello intrappolato viene scisso dall'enzima lattasi presente all'interno del formaggio; di conseguenza, molti di questi hanno quantità ridotte di lattosio rispetto al latte e alcuni, come parmigiano, pecorino o cheddar stagionati a lungo, o gli erborinati come il gorgonzola, possono addirittura essere praticamente privi di lattosio.

Uno studio sul Gorgonzola D.O.P., dopo solo 10 giorni di maturazione, presentava una concentrazione di lattosio inferiore a 0.1g/100g grazie alla flora batterica presente naturalmente all'interno di esso, rendendolo un formaggio "naturally lactose free" (12).

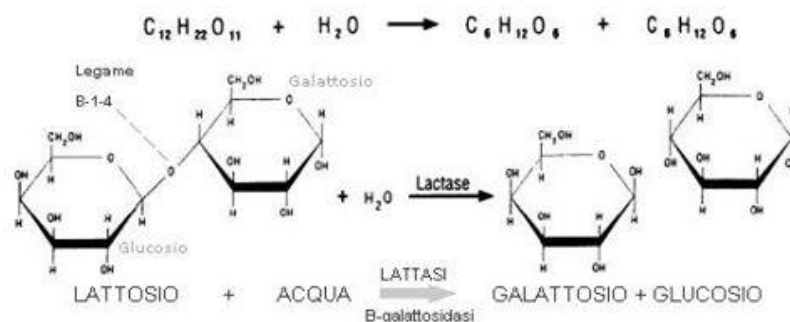


Figura 5: Reazione di idrolisi del lattosio tramite enzima lattasi e formazione di glucosio e galattosio

2. STRUTTURA DEL FORMAGGIO

Varie forze molecolari e interazioni che agiscono tra i componenti del formaggio sono considerati importanti in quanto possono influenzare la funzionalità del formaggio.

Per esempio, l'equilibrio tra forze elettrostatiche delle cariche presenti sulle caseine gioca un ruolo fondamentale nel comportamento del formaggio allo stato fuso; oppure l'interazione tra la struttura del formaggio e i suoi composti aromatici (che danno aroma) dirige il rilascio di questi ultimi durante la masticazione e la digestione, che può modificare la percezione sensoriale e nutrizionale complessiva del formaggio.

Alcuni studi hanno caratterizzato le forze interattive nelle cagliate del formaggio utilizzando diversi agenti dissocianti come urea, SDS (tensioattivo) e EDTA (agente chelante).

Questi agenti dissocianti sono noti per interrompere specifici tipi di legame; per esempio, le *interazioni idrofobiche* e i *legami idrogeno* possono essere spezzati da SDS o urea, rispettivamente, mentre i *legami ionici*, che coinvolgono i sali di calcio, sono inibiti dagli effetti chelanti di EDTA.

Nei formaggi formati previa coagulazione dal caglio animale/vegetale, vengono riconosciute fondamentali le interazioni elettrostatiche del calcio colloidale e le interazioni idrofobiche per la stabilizzazione della struttura.

Invece per quelli cagliati tramite acido, le interazioni idrofobiche e ponti idrogeno sono le principali, mentre quelle del calcio colloidale hanno meno presenza data la scarsa solubilità di questo a pH acidi.

2.1 Interazioni elettrostatiche

Il formaggio è un sistema complesso, e molti componenti presenti nella sua matrice sono noti avere una carica o dipolo elettrico. Ad esempio, la caseina contiene diversi residui AA con gruppi ionizzabili lungo le loro catene polipeptidiche, inclusi residui di fosfoserine, ovvero l'amminoacido serina fosforilato.

Le interazioni elettrostatiche agiscono proprio tra due cariche, positive o negative, secondo la legge di coulomb, mentre tra due dipoli abbiamo la cosiddetta Interazione di Keesom.

Le interazioni elettrostatiche variano in corrispondenza all'ambiente esterno, in particolare rispetto al pH e la forza ionica.

Per esempio, la carica presente sulle caseine dipende dalla loro pKa, quindi direttamente influenzata dal pH (concetto alla base della cagliata per acidificazione).

Quindi un aumento dei protoni in soluzione diminuisce le cariche negative presenti, ma dall'altro lato aumenta le cariche positive, alterando di conseguenza le interazioni fra esse.

La forza ionica invece è una misura della concentrazione totale di ioni in soluzione (13). La fase acquosa del formaggio contiene molti ioni, in particolare Na^+ (derivato da NaCl) e Ca^{2+} (derivato dal calcio colloidale).

In questo caso, un aumento della forza ionica risulta in una diminuzione delle interazioni elettrostatiche presenti, per l'effetto di screening elettrostatico, ovvero lo smorzamento dei campi elettrici, e quindi dell'interazione, causato dalla presenza di vettori di carica mobile (gli ioni nel nostro caso) (14).

Come indicato in precedenza, le caseine formano dei legami con il calcio, un altro caso di interazioni elettrostatiche; l'aumento della forza ionica della soluzione andrebbe a diminuire l'intensità di questa forza (molto probabilmente per competizione di legante dovuto all'aumento della concentrazione degli ioni in soluzione).

2.2 Interazioni idrofobiche

Le interazioni idrofobiche sono delle forze attrattive tra gruppi idrofobici delle molecole in soluzione acquosa, che contribuiscono a diminuire i contatti con l'acqua delle sostanze non polari.

Esse originano non tanto a causa di una specifica affinità intrinseca delle molecole non polari quanto perché le molecole d'acqua preferiscono formare interazioni più forti tra loro piuttosto che con molecole non polari (15).

Nel formaggio, le proteine (in particolare le caseine) contengono delle regioni apolari nelle loro catene polipeptidiche, come gli amminoacidi leucina e alanina, e quindi diventa importante lo studio di queste interazioni in funzione di una maggiore conoscenza della loro relazione con le proprietà funzionali.

In particolare, il comportamento del formaggio fuso deriva maggiormente da queste, poiché le interazioni idrofobiche tendono ad aumentare di forza con la temperatura, che può ridurre la dimensione dell'area di contatto tra le caseine (poiché queste singole molecole si contraggono su sé stesse), e il risultato netto è una riduzione complessiva della forza del gel (16).

2.3 Ponti idrogeno

Il legame idrogeno è un tipo speciale di attrazione dipolo-dipolo tra le molecole, non un legame covalente con un atomo di idrogeno. Risulta dalla forza di attrazione tra un atomo di idrogeno legato in modo covalente a un atomo molto elettronegativo (come N, O o F) e un altro atomo molto elettronegativo (17).

Essi danno vita alla struttura secondaria e terziaria delle proteine, oltre che ad essere il mezzo di comunicazione con la soluzione acquosa.

Al contrario delle interazioni idrofobiche, queste forze tendono ad indebolirsi all'aumentare della temperatura (di conseguenza non danno un maggior contributo alle proprietà chimico-fisiche del formaggio fuso).

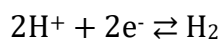
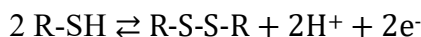
Le proteine, inclusa la caseina, contengono diversi gruppi, come carbonile, ammina, ammidi, e idrossile, che sono in grado di interagire con l'acqua attraverso il legame a idrogeno.

Questo diventa fondamentale poiché le proprietà come la morbidezza, texture e comportamento durante la cottura dipendono strettamente da queste interazioni, come la maggior parte degli alimenti. Per esempio, parecchi studi hanno suggerito che la consistenza e la cottura dei formaggi magri (ovvero tutti quei formaggi che hanno una percentuale di grassi saturi ridotta, non superiore al 20% (18)) può essere parzialmente migliorata aumentando la capacità di legare l'acqua della matrice proteica, interagendo mediante ponti idrogeno.

La modifica di quest'ultimi può avvenire aumentando la forza ionica della soluzione (aumentando la concentrazione di sali disciolti in soluzione, effetto "Salting In") oppure spostando il pH (allontanandolo dal valore del punto isoelettrico della proteina, favorendo la presenza di una carica positiva/negativa); di conseguenza aumenterà la solubilità, e quindi la quantità di molecole d'acqua nell'intorno chimico (19).

2.4 Ponti disolfuro

I ponti disolfuro sono dei legami covalenti formati tra due gruppi tiolici (-SH), la maggior parte delle volte per ossidazione dello stesso gruppo, dove lo zolfo passa dallo stato di ox. -1 a 0, mentre l'idrogeno si riduce ad H₂.



Sempre nelle catene polipeptidiche troviamo dei gruppi tiolici, per esempio negli AA metionina e cisteina, che vengono esposti durante i trattamenti ad alta temperatura del latte, permettendogli di interagire.

Il gel formato da ponti disolfuro viene definito irreversibile, data la forza del legame S-S (circa 60Kcal/mol) e lo possiamo trovare per esempio anche nell'albume cotto o nel Tofu (gel della soia).

Questo tipo di interazione viene influenzato dai potenziali redox, ma degli studi approfonditi non sono ancora stati fatti.

3. PROPRIETÀ FUNZIONALI DEL FORMAGGIO

Il formaggio, come descritto prima, è un ingrediente che viene utilizzato in moltissimi ambiti e in ancor di più nelle pietanze; per questo motivo troviamo delle caratteristiche funzionali fondamentali per il suo utilizzo estensivo, ovvero il sapore (l'insieme delle sensazioni trasmesse dal gusto e dall'olfatto), le proprietà fisiche del formaggio "crudo" (come la texture) e cotto (per esempio elasticità, morbidezza).

Queste tre caratteristiche sono specifiche per ogni tipo di preparazione; per esempio, il formaggio che utilizziamo nella pizza deve sciogliersi ad una certa temperatura e mantenere un livello di estensibilità prima della rottura.

Al contrario, se deve mantenere una forma in particolare quando viene utilizzato come assaggio oppure in abbinamento con degli altri ingredienti (ad es. marmellate, confetture e frutta secca).

Quindi in generale le proprietà chimico-fisiche del formaggio dipendono e vengono indirizzate verso l'utilizzo finale.

3.1. Il sapore

La caratteristica forse più importante del formaggio, e più in generale del cibo, è il sapore, ovvero l'interazione dei recettori del gusto e dell'olfatto con le specie chimiche contenute all'interno di esso, trasformate in sensazioni dal cervello.

La maggior parte di queste specie deriva da complesse reazioni di proteolisi, lipolisi e glicolisi che avvengono durante la maturazione del formaggio a carico di batteri o enzimi già presenti nel latte, oppure inseriti apposta nella ricerca di un sapore in particolare.

Per esempio, nel formaggio Limburger (tipico formaggio morbido della regione di Limburg, Olanda) viene applicata una salamoia composta da sale e da *B. Linens* (un batterio) sulla superficie, formando la crosta grazie ad un'elevata lipolisi.

La successiva formazione di acidi carbossilici (acido butanoico, 3-metilbutanoico ed esanoico) dona l'odore caratteristico di "piedi sudati" al formaggio, data la stretta somiglianza con i batteri che trasformano i lipidi presenti sulla nostra pelle, in particolare nei piedi, formando gli stessi composti odorosi.

Da questa particolare caratteristica, il Limburger (figura 6) viene utilizzato anche come esca per zanzare, che vengono attratte proprio da questi acidi carbossilici (20).



Figura 6: formaggio Limburger, si nota la crosta derivata dalla fermentazione batterica e l'interno morbido

Anche le modalità di rilascio e diffusione delle molecole odorose sono delle caratteristiche da non sottovalutare, poiché possono influire sul sapore finale.

Durante la consumazione, questi composti vengono rilasciati dalla matrice del formaggio e vengono miscelati con la saliva, che funge da trasportatore per arrivare ai recettori interessati.

Il giusto compenso tra concentrazione, velocità di trasporto e metodologia di diffusione viene ricercato per ottenere un certo sapore.

Diversi studi su gel puri (ad es. gel proteici, gel di carragenina), gel misti (ad es. proteine del siero di latte-polisaccaridi), gel riempiti di emulsione (dove le goccioline di emulsione sono incorporate all'interno di una matrice di gel) o alimenti colloidali solidi lipoproteici, hanno dimostrato che la struttura del gel influisce sui composti volatili e sul profilo di rilascio gustativo.

In particolare, strutture deboli presentano porosità più elevate che permettono il rilascio più veloce degli elementi che danno sapore, quindi un'intensità superiore durante la masticazione.

Sapendo che la proteolisi va ad indebolire la struttura proteica del formaggio, si può dedurre che formaggi molto stagionati presentino un profilo di sapore molto intenso ed immediato.

Altri fattori, come le proprietà chimico-fisiche dei composti aromatici (ad esempio, volatilità, solubilità e affinità alla struttura del formaggio) e il comportamento di elaborazione orale del soggetto (ad es. masticazione, velocità del flusso di saliva e velocità del flusso d'aria attraverso la bocca ed il

naso), possono influenzare il rilascio di composti aromatici dalla matrice proteica durante la masticazione.

3.2. Formaggio non fuso

In tutte le applicazioni, sia come prodotto da consumare sia come ingrediente, il formaggio è sottoposto ad operazioni di riduzione delle dimensioni, coinvolgendo una combinazione di taglio, compressioni e sollecitazioni che provocano fratture. Il formaggio può essere porzionato (es. per confezioni da supermercato), affettato, sbriciolato (es. Feta, Stilton), a pezzetti (es. panini, pizza), a cubetti (insalate) o grattugiato (es. parmigiano reggiano), sminuzzato (ad esempio, nella preparazione di salse) o compresso e tritato durante la masticazione e il consumo. Il comportamento del formaggio sottoposto a diversi metodi di riduzione dimensionale costituisce un gruppo di importanti proprietà funzionali, che sono riassunte in tabella 1:

Tabella 1: *Esempi proprietà funzionali del formaggio “crudo”*

Proprietà	Definizione	Esempio
Triturabilità	La capacità di essere lavorato in piccole strisce uniformi, senza fratture o agglomerazioni	Cheddar, Gouda, Provolone
Affettabilità	La capacità di essere tagliato a fette senza fratture	Mozzarella, Provolone
Spalmabilità	La capacità di spalmarsi facilmente quando sottoposto a uno sforzo di taglio	Camembert, Formaggio fresco
Friabilità	La capacità di sgretolarsi in piccoli pezzi irregolari durante lo sfregamento	Feta, Cheshire (21)

Quindi, il comportamento del formaggio durante l'elaborazione orale, come il metodo di sfaldamento e la durata dell'interazione con le superfici orali svolge un ruolo importante nella percezione della texture, e la struttura assieme alla composizione chimica del cibo possono influenzare il loro comportamento durante questo processo.

Per esempio, la texture del Cheddar deriva dal rilascio, l'assorbimento e interazione con i recettori dei grassi presenti all'interno della nostra bocca, oppure la grande concentrazione di sapore nei

formaggi stagionati deriva dalla facilità del collasso della struttura proteica indebolita dall'azione idrolitica degli enzimi.

Correlate alle proprietà funzionali, troviamo delle proprietà reologiche che hanno grande influenza sull'utilizzo dei vari formaggi come ingredienti, per esempio:

1. **Elasticità:** tendenza a mantenere/ritornare alla forma originale anche dopo l'applicazione di forze deformanti (es. Emmental, Mozzarella a basso tenore di umidità)
2. **Fragilità:** tendenza a fratturarsi molto semplicemente (Parmigiano Reggiano, Pecorino Romano)
3. **Durezza:** grande resistenza alle deformazioni (Cheddar, Parmigiano, Gouda)
4. **Morbidezza:** piccola resistenza alle deformazioni (Camembert, Brie, Gorgonzola)
5. **Adesività:** tendenza ad aderire ad altro materiale con il quale viene a contatto (Camembert, formaggi erborinati)
6. **Friabilità:** tendenza a rompersi in piccoli pezzi di forma irregolare quando strofinati (Feta, Stilton, Cheshire)

Per esempio, è difficile porzionare formaggi a pasta dura, che hanno una tensione di frattura relativamente bassa (parmigiano) o che si fratturano in modo frastagliato (es. Cheddar, Cheshire), a causa della tendenza a rompersi nei bordi. Allo stesso modo, questi formaggi non sono adatti in applicazioni in cui è richiesto formaggio a scaglie (es. pizza) a causa della loro suscettibilità alla frattura/frantumazione e alla conseguente formazione in grandi quantità di cagliata fine/polvere, che sono esteticamente poco attraenti. Anche i formaggi semi morbidi e adesivi (es. Raclette, Camembert o Brie stagionati) non sono adatti in applicazioni che richiedono formaggio a cubetti a causa della loro tendenza ad aderire all'attrezzatura e alla tendenza del formaggio a formare palline e grumi. Tuttavia, la capacità di questi formaggi di subire fratture plastiche e scorrere sotto taglio (cioè diffusione) li rende ideali per la miscelazione con altri materiali nella preparazione di fondute e salse.

La fragilità e la tendenza alla frattura elastica dei formaggi a pasta dura come il Parmigiano Reggiano ed il Pecorino Romano, con bassi livelli di umidità e grasso, conferisce loro un'ottima gradevolezza e sono perfetti come condimento da aggiungere nei primi piatti. Il formaggio svizzero (es. Emmental) può essere affettato abbastanza sottilmente rendendolo adatto all'uso nei panini. La mozzarella a bassa umidità e parzialmente scremata si sminuzza particolarmente bene per dare pezzi di dimensioni uniformi che sono relativamente non adesivi; queste proprietà ne facilitano la distribuzione sulla base della pizza.

Altre varietà (in particolare Feta, Cheshire e Caerphilly) sono molto friabili e vengono utilizzate principalmente nelle insalatone.

3.3. Formaggio fuso

Il formaggio è ampiamente utilizzato in cucina, per esempio nelle cotture al forno, grigliate, fritte e nella cottura al microonde. Un aspetto chiave delle prestazioni di cottura del formaggio è la sua funzionalità indotta dal calore, che è un insieme di diversi attributi, tra cui rammollimento (scioglimento), elasticità, fluidità, viscosità apparente e tendenza all'imbrunimento. I diversi attributi funzionali sono riportati in tabella 2:

Tabella 2: Proprietà funzionali formaggio fuso

Proprietà	Definizione	Esempio
Scioglimento	Abilità di trasformarsi in uno stato fuso previo riscaldamento	Maggior parte dei formaggi un minimo stagionati
Fluidità	Abilità del formaggio fuso di fluire nelle diverse direzioni	Maggior parte dei formaggi un minimo stagionati
Elasticità (come per formaggi non fusi)	Capacità del formaggio fuso di formare fibre coesive, striscie o fogli quando viene esteso	Mozzarella a basso tenore di umidità, Kashkaval
Lubrificazione	Capacità del formaggio di rilasciare olio libero al riscaldamento	Maggior parte dei formaggi naturali
Aspetto Superficiale	Capacità di raggiungere una determinata lucentezza con la presenza di punti più scuri	Maggior parte dei formaggi stagionati

Il flusso indotto dal calore (diffusione) e l'elasticità comportano la deformazione degli strati adiacenti della matrice proteica. I fattori che contribuiscono allo stress includono la liquefazione dei globuli di grasso racchiusi all'interno della matrice proteica e un cambiamento nelle interazioni tra le molecole proteiche.

A temperature maggiori di 40°C, la liquefazione della fase grassa determina la coalescenza del grasso libero e il rammollimento del formaggio; la maggior parte del grasso (55-70% del totale) è solido a temperature più basse (4-10°C) e contribuisce alla rigidità della matrice. Con un ulteriore riscaldamento fino a 60-70°C, si verifica un'alterazione dell'equilibrio localizzato delle interazioni

idrofobiche ed elettrostatiche tra le molecole di caseina che formano la matrice, con un aumento delle prime. Questi cambiamenti si traducono in un maggiore contatto tra i polimeri della caseina, una contrazione nella matrice proteica e un ammorbidimento complessivo della massa di formaggio, che risulta in un flusso limitato. Quando la temperatura viene ulteriormente aumentata a 90–100°C (tipico per la maggior parte delle applicazioni di cottura), si verifica un aumento della repulsione elettrostatica e un indebolimento delle interazioni idrofobiche con conseguente parziale solvatazione della fase proteica e un certo rilascio di olio libero. Questi cambiamenti portano ad un maggior grado di fluidità e scorrevolezza del formaggio fuso.

Ulteriore deformazione può avvenire sotto forma di fili o fogli quando la massa di formaggio fuso viene tirata ed estesa durante il consumo, come nel caso del formaggio fuso sulla pizza appena cotta. Il grado di allungamento del formaggio quando viene sottoposto a forze di trazione sembra essere controllato dagli stessi fattori che influenzano la fluidità.

L'entità dei cambiamenti qui sopra descritti e quindi le proprietà di fusione sono controllate da molte caratteristiche del formaggio non riscaldato, compreso il grado di idratazione della caseina, il tipo di formaggio, che influisce sulla composizione proteica (ad esempio, la presenza di k-caseina intatta nel formaggio cagliato tramite acido rispetto alla para-k-caseina nei formaggi a cagliata presamica), la presenza di proteine del siero di latte nel formaggio (che si associano o interagiscono con le caseine formando complessi che ne impediscono il flusso), la composizione del formaggio (es. pH, livelli di umidità e calcio, rapporto proteine/grassi, rapporto tra calcio solubile e calcio colloidale) e il grado di grasso libero nel formaggio (influenzato ad esempio da processi come l'omogeneizzazione del latte e il trattamento secondario alla cagliata).

L'utilizzo di diverse elaborazioni, modifiche del latte o direttamente del formaggio sulle proprietà descritte in precedenza vengono rappresentati in tabella 3:

Tabella 3: Modifiche delle proprietà funzionali derivate da elaborazioni del latte/formaggio

Parametro	Fluidità	Elasticità	Lubrificazione	Causa
Omogenizzazione latte (*)	--	--	--	Assenza di grasso globulare e libero
Ultrafiltrazione (**)	--	n/a	n/a	Interazione tra proteine del siero e caseine

Aumento trattazione termica del latte	--	n/a	n/a	Interazione tra proteine del siero e caseine
Aumento proteolisi	++	Dipende dalla maturazione	++	Aumento dell'idratazione proteica
Aumento presenza di caseine intatte	--	Dipende dalla maturazione	n/a	Aumento dell'aggregazione delle caseine
Aumento dei grassi	++	Dipende dalla maturazione	++	Aumento del grasso globulare e libero
Aumento del contenuto di Calcio	--	--	n/a	Diminuzione dell'idratazione proteica (Salting- out)

**L'omogeneizzazione è un procedimento quasi universalmente utilizzato dalle centrali di trattamento in particolare per ridurre ed omogeneizzare le dimensioni dei globuli di grasso, aumentando la stabilità dell'emulsione ed evitando/rallentando l'affioramento del grasso del latte alimentare (22).*

*** L'ultrafiltrazione è un processo di filtrazione a membrana mediante la quale è possibile effettuare la separazione, la purificazione e la concentrazione di sostanze organiche ad alto peso molecolare (colloidi, proteine, polimeri, virus) (22).*

La funzionalità della maggior parte dei formaggi a cagliata presamica cambia notevolmente durante la stagionatura.

Questi cambiamenti sono mediati da varie reazioni biochimiche come l'aumento dell'idrolisi e dell'idratazione della caseina, assieme al livello di grasso libero.

L'aumento dell'idratazione della caseina e del grasso libero riducono il livello di perdita di umidità durante il riscaldamento e quindi riducono al minimo i difetti associati a un'eccessiva disidratazione, ad esempio formazione di croste, scolorimento superficiale, bassa fluidità, allungamento e mancanza di lucentezza superficiale.

Al contrario, l'abbassamento del contenuto di grassi compromette notevolmente le funzionalità meccaniche, effetto attribuibile al concomitante aumento della concentrazione di caseina integra e al minor livello di idratazione della caseina.

La presenza di proteine del siero generalmente compromette la scorrevolezza, a causa dell'aggregazione e/o gelificazione indotte dal calore delle stesse denaturate o dei complessi con la caseina durante il riscaldamento del prodotto caseario.

Pertanto, la resistenza allo scorrimento nel formaggio è generalmente conferita dall'aggiunta di proteine del siero di latte, che possono essere incluse mediante

- aggiunta diretta di polveri di siero di latte (ad es. concentrati e isolati) al latte
- la denaturazione in situ delle proteine del siero di latte nel latte mediante trattamento ad alta temperatura, come nei formaggi coagulati ad acido, ad esempio Queso-blanco e Paneer;
- ultrafiltrazione ad alta concentrazione del latte.

4. ELEMENTI STRUTTURALI E LA LORO FUNZIONALITA'

4.1. Fase Proteica

Nella formazione del formaggio, la destabilizzazione e la conseguente riorganizzazione delle proteine è un passaggio chiave, che vede la costruzione di un gel tridimensionale.

Questo può essere influenzato dalle condizioni alla quale avviene la cagliata, come la concentrazione di caseina, le proprietà delle micelle (ad es. grandezza, tipologia) oppure i parametri ambientali (pH, temperatura, concentrazione del caglio).

4.1.1. pH

Prendendo in considerazione il **pH**, un recente studio sul noto formaggio inglese Cheddar ha dimostrato la differenza nella struttura al variare di questo parametro (25).

Riassumendo, quattro diversi formaggi Cheddar sono stati prodotti aggiungendo caglio al latte pre-acidificato a pH 6,7, pH 6,5, pH 6,3 o pH 6,1 (figura 7).

Il gel cagliato a pH 6,1 ha mostrato una fitta rete proteica quando osservato utilizzando la microscopia confocale a scansione laser e la microscopia elettronica a scansione criogenica. Tale struttura risultava più compatta dopo la cottura, formando una matrice irregolare e grossolana con porosità inferiore rispetto ad altri trattamenti. Si è verificata una perdita di grasso inferiore nel siero durante lo scarico della cagliata dopo la cottura e una perdita maggiore di grasso nel siero durante la pressatura nei campioni ottenuti da latte cagliato a un pH inferiore.

La consistenza del formaggio Cheddar prodotto utilizzando caglio di latte a pH 6,1 era alterata, con masticabilità, gommosità, coesione ed elasticità inferiori rispetto al formaggio prodotto utilizzando caglio di latte a pH 6,7 o pH 6,5. La resa in sostanza secca del formaggio cagliato a pH 6,1 o pH 6,3 era superiore dell'11-13% rispetto al formaggio cagliato a pH 6,7.

Inoltre, a pH bassi, la solubilizzazione del CCP (calcio fosfato colloidale) aumenta, assieme ad una accelerata attività del caglio e una minore repulsione tra micelle proteiche, con una velocità ed estensione dell'aggregazione superiore, come descritto nella figura a seguire.

Questi risultati indicano che il pH del latte durante la cagliatura è una variabile di processo che può essere utilizzata per aumentare la resa e alterare la consistenza del formaggio Cheddar.

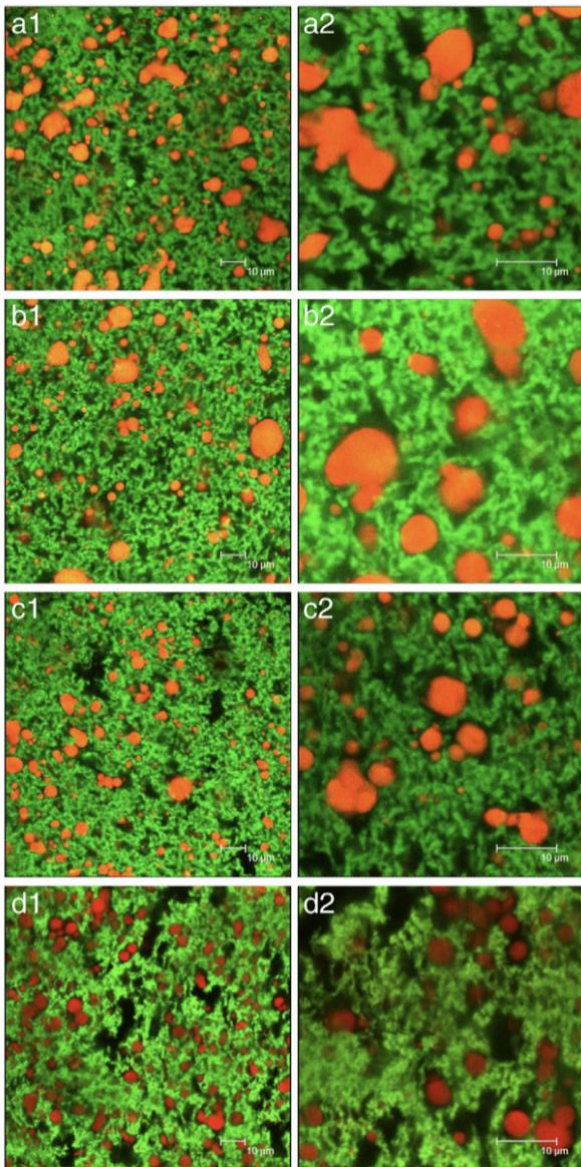


Figura 7: CLSM (microscopia confocale a scansione laser) di campioni di cagliata cotta a pH 6,7 (a1, a2), pH 6,5 (b1, b2), pH 6,3 (c1, c2) e pH 6,1 (d1, d2). Le parti in rosso rappresentano i globuli di grasso, quelle in verde la matrice proteica.

La forma dei pori (zone di colorazione nera, che corrispondono alla fase acquosa o a sacche d'aria) all'interno della cagliata formata a pH 6,1 era irregolare (Fig. 7d). Anche la dimensione dei globuli di grasso all'interno appariva più piccola rispetto ai globuli di grasso osservati nei campioni cagliati a un pH più elevato, probabilmente a causa del periodo di cottura più breve, che riduce la possibilità che il grasso coalesca.

La formazione più rapida della rete proteica nei campioni con un pH più basso durante la cagliatura ha inoltre limitato il movimento dei globuli di grasso e quindi ridotto la coalescenza degli stessi (25).

Un altro studio relativo al **pH**, leggermente diverso dal primo, ci spiega come variano le funzionalità del formaggio Cheddar al variare del parametro tramite aggiunta di acido dopo il processo di coagulazione (26).

L'iniezione di acidificante ha influenzato significativamente la durezza del formaggio e, dopo varie iniezioni (pH 4,7), esso è diventato più friabile e ha ridotto la durezza. Anche la coesione del formaggio è stata significativamente influenzata dall'iniezione di acido. Al contrario, il pH non ha avuto alcun effetto sull'adesività del formaggio.

Durante il test di fusione, la velocità iniziale del flusso del formaggio è stata significativamente influenzata dal parametro. Dopo tre iniezioni (pH 5,0), la diminuzione del pH ha favorito il flusso del formaggio a una velocità maggiore. Tuttavia, dopo cinque iniezioni (pH 4,7), la velocità iniziale del flusso del formaggio era più lenta rispetto al formaggio a pH 5,0 o pH 5,3.

Allo stesso modo anche la mozzarella parzialmente scremata e a bassa umidità perdeva la capacità di scorrere e sciogliersi quando il pH era inferiore a 5,0.

4.1.2. Temperatura

Concentrandosi sulla **temperatura**, invece, nello stesso studio sono stati condotti degli esperimenti su del Cheddar coagulato a temperature diverse (Figura 8). Per esempio, la microstruttura del gel formatosi a 27 °C era costituita da un ordinato strato proteico interconnesso rispetto ad una grossolana, irregolare e più discontinua matrice nel gel formato a 36 °C. Ad una temperatura di coagulazione più elevata (36 °C), la dimensione degli aggregati micellari di caseina nei filamenti proteici aumentava quando osservati utilizzando la microscopia confocale a scansione laser, probabilmente a causa dell'aumento delle interazioni idrofobiche e ioniche, assieme al riarrangiamento delle micelle di caseina.

Questa caratteristica microstruttura osservata nel gel è stata mantenuta nella cagliata raccolta prima del drenaggio del siero e può essere responsabile della maggiore perdita di grassi in esso.

La concentrazione di grasso nella sostanza secca nel formaggio preparato con latte cagliato coagulato a 27 e 30 °C era significativamente più alta rispetto al formaggio prodotto con latte coagulato a 33 e 36 °C, probabilmente a causa delle differenze osservate nella microstruttura e per effetto diretto della temperatura sulle proprietà fisiche delle micelle di grasso e di caseina (rispettivamente temperatura di fusione e denaturazione). L'effetto della temperatura, quindi, influisce sulla microstruttura proteica e anche sul contenuto finale di grasso nel formaggio. Ad esempio, nel formaggio Cheddar industriale si possono perdere complessivamente 85 g kg⁻¹ di grasso del latte nel siero, dove circa il 76% di questo viene perso nel processo di rottura della cagliata (27).

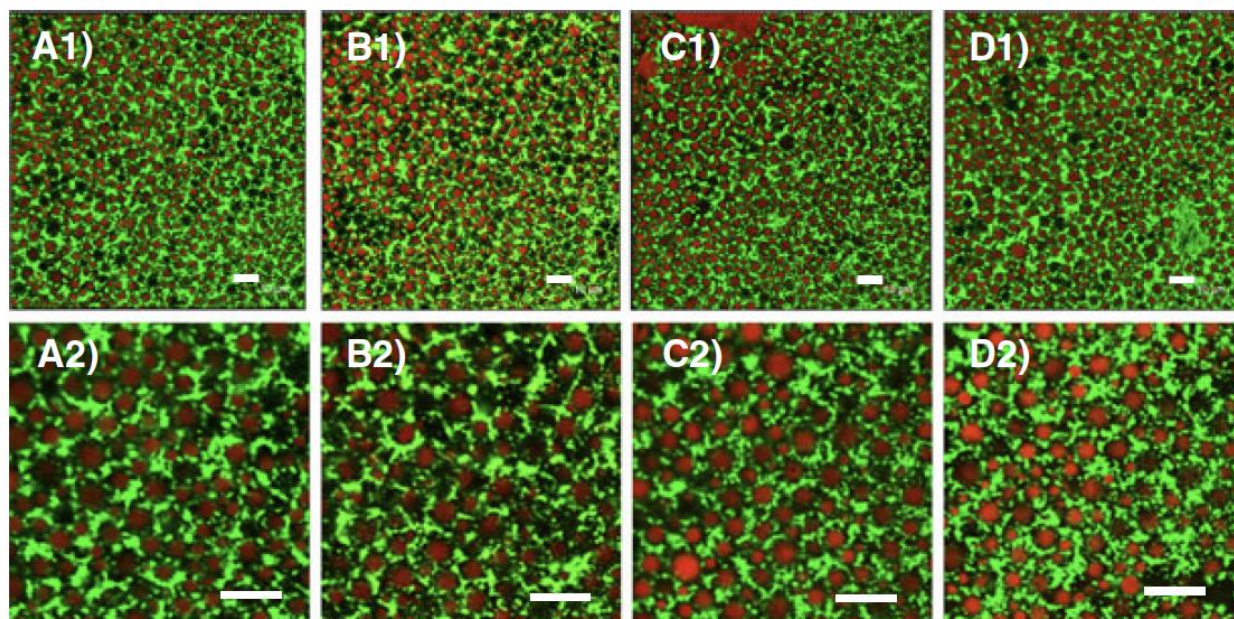


Figura 8: La microstruttura e l'analisi dell'immagine di campioni di gel coagulati a diverse temperature (A-D). Microstruttura di campioni di gel preparati utilizzando latte di formaggio coagulato a 27 °C (A), 30 °C (B), 33 °C (C) e 36 °C (D) osservati dal CLSM.

Qualitativamente, non si riesce a notare una distinzione chiara tra la microstruttura dei gel coagulati a 27, 30 o 33 °C. Tuttavia, i cluster di caseine micellari aggregati apparivano più grandi e compatti nel gel formatosi a 36 °C, probabilmente a causa dell'aumento delle interazioni idrofobiche e del riarrangiamento delle caseine micellari particelle durante la coagulazione.

Effettivamente, le interazioni idrofobiche, che influenzano l'aggregazione delle particelle di caseina, sono favorite a temperature più elevate, come descritto in precedenza.

Inoltre, la compattezza degli aggregati di caseine micellari osservata qualitativamente si rifletteva quantitativamente nella frazione di volume dei pori significativamente inferiore misurata per i gel formati a 36 °C, rispetto a quelli formati a 27 o 30 °C.

La frazione di volume di grasso e la dimensione dei globuli di grasso nei campioni di gel non erano significativamente influenzati dai trattamenti termici.

4.1.3. Concentrazione di Sali minerali

Anche le **interazioni dei minerali** presenti nel formaggio hanno grande importanza, soprattutto il calcio fosfato, quello presente in maggiore quantità.

Esso si trova in soluzione disciolto e, come indicato precedentemente, sotto forma di calcio fosfato colloidale (CCP); la concentrazione nei formaggi ha un range molto ampio, che parte da meno di 5

mg/g di proteine nei formaggi come la feta e la ricotta, fino a circa 25 mg/g di proteine nel Gouda e nell'Emmental.

La modulazione dei livelli di CCP diviene un metodo per modificare le proprietà funzionali del formaggio; per esempio, la diminuzione del livello di CCP è stata collegata ad un aumento della morbidezza del formaggio (28).

Riportando i dati sperimentali, troviamo che l'indice di rigidità a 70 °C aumentava significativamente con l'aumento delle concentrazioni di CCP, ma la tendenza opposta era evidente a 20 °C. Inoltre, l'indice di fondibilità/scorrevolezza diminuiva significativamente con l'aumento della concentrazione di CCP e non vi era alcun effetto significativo della temperatura alla quale si verificava (da 68 a 70°C). Questo comportamento viene ipotizzato derivare dalla ridotta interazione tra caseine tramite il ponte minerale, indebolendo la struttura complessiva. In questo ambito, il pH diventa un buon alleato nella modifica delle concentrazioni di calcio presente all'interno dei formaggi, poiché la diminuzione del pH provoca la dissociazione dei minerali, dal fosfato di calcio colloidale in ioni e complessi solubili. Di conseguenza, il contenuto di calcio solubile nel formaggio aumenta quando il pH si abbassa.

Ritornando la precedente esperimento, è stata osservata una relazione inversamente proporzionale tra pH e contenuto di calcio solubile, con la proporzione di calcio in forma solubile che aumenta dal 45% a pH 5,3 al 75% a pH 4,7. Pertanto, dopo tre iniezioni (pH 5,0), la quantità di calcio legato è diminuita da 17 a 14 mg/g di proteine. L'abbassamento del pH del formaggio da 5,0 a 4,7 ha ridotto ulteriormente la quantità di calcio legato, da 14 a 6 mg/g di proteine, e la quantità di calcio totale è leggermente diminuita, presumibilmente a causa della sineresi, ovvero la perdita di calcio solubile nel siero espulso.

4.1.4. Maturazione

Infine, il parametro **temporale**, riferito al periodo di maturazione del formaggio, porta a dei cambiamenti nella matrice proteica, come la proteolisi oppure la demineralizzazione e idratazione del network della caseina.

Per esempio, l'utilizzo di diversi tipi di caglio influisce pesantemente sull'estensione della proteolisi; Uno studio su due diversi tipi di chimosina (enzima idrolitico presente nel caglio) (29) ha caratterizzato attività diverse in relazione all'origine. La chimosina bovina è l'enzima preferito, poiché combina una forte attività coagulante con una bassa attività proteolitica generale.

È stato dimostrato che la chimosina del cammello ha caratteristiche diverse rispetto alla chimosina bovina. Essa mostra un'attività di coagulazione superiore del 70% e possiede solo il 20% dell'attività proteasica aspecifica rispetto alla chimosina bovina (figura 9). Ciò si traduce in un rapporto sette volte

più elevato tra coagulazione e attività proteolitica generale. Inoltre, l'enzima del cammello è più termostabile della chimosina bovina.

Esperimenti su Formaggi Cheddar realizzati utilizzando la chimosina di cammello ricombinante erano generalmente risultati essere più duri con sapori meno amari e brodosi, e con livelli di proteolisi inferiori rispetto ai formaggi prodotti da caglio microbico.

Rimanendo sullo stesso studio, si è dimostrato anche che l'uso della chimosina di cammello sia in grado di prolungare la durata di conservazione dei formaggi, in particolare la mozzarella, poiché dopo la cottura è stato verificato che sono state mantenute le proprietà funzionali, come la quantità di bolle, lo spessore del filo, la durezza e la masticabilità, sulle pizze cotte per un tempo di conservazione più lungo rispetto ai formaggi prodotti con chimosina di vitello bovino (30).

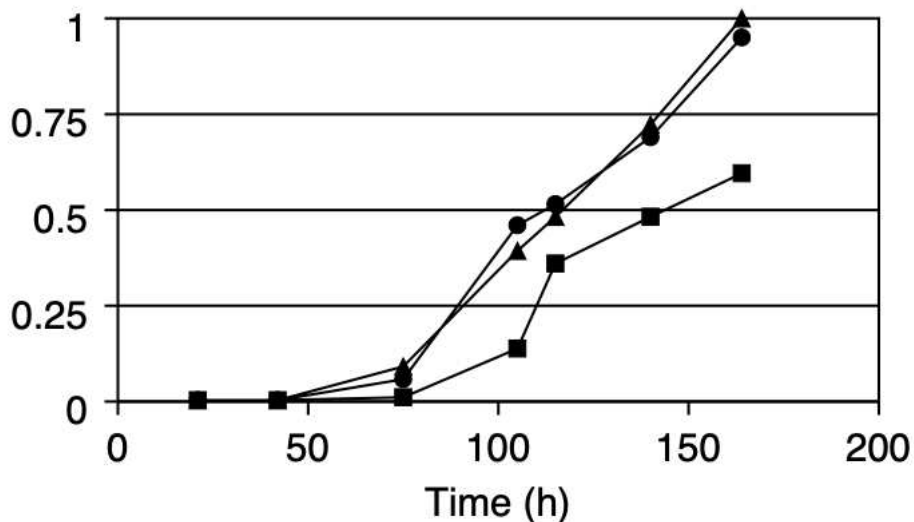


Figura 9: Nel grafico possiamo notare la differenza di attività tra i due tipi di chimosina (cammello rappresentato da ▲ e ●, mentre bovino da ■). In ordinata si trova l'attività relativa.

4.2. Fase Lipidica

Durante la produzione del formaggio, i globuli di grasso rimangono intrappolati nella matrice proteica, e i processi di lavorazione del prodotto possono modificarle strutturalmente.

Nella matrice del formaggio (figura 10), i globuli di grasso possono esistere come intatti (globuli di grasso sferici ricoperti con materiali di membrana nativi), aggregati (grumi di globuli di grasso circolari), coalizzati (sferici ma più grandi dei tipici globuli di grasso del latte), allungati (soprattutto nei formaggi a pasta filata), o anche forme non globulari (31).

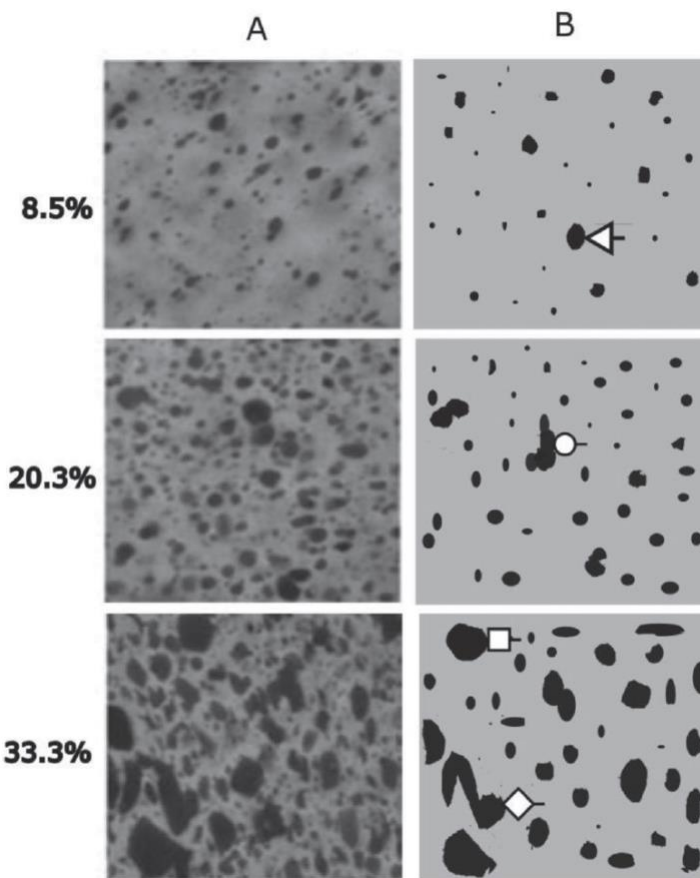


Figura 10: La colonna di sinistra mostra la microscopia confocale a scansione laser del formaggio Cheddar con 3 diversi livelli di grasso (8,5, 20,3 e 33,3%). La colonna di destra invece è lo schema della microstruttura del formaggio Cheddar, con globuli di grasso intatti, aggregati, coalizzati e non globulari.

Diversi fattori, come la composizione degli acidi grassi, la dimensione dei globuli di grasso del latte (NMFG), livello di grasso e proprietà dei materiali della membrana dei globuli di grasso, possono influenzare varie proprietà del formaggio.

4.2.1. Composizione degli Acidi Grassi

La composizione degli acidi grassi di grasso del latte, che è influenzata da fattori come stadio di lattazione, razza vaccina, genetica e composizione della dieta, può alterare la reologia e le proprietà strutturali del formaggio (32).

Un esperimento condotto in due pascoli di vacche da latte differenti, una molto diversificata (varie specie di mucche Holstein e Montbéliarde) mentre l'altro debolmente diversificata, assieme ad alimentazioni differenti, ha condotto ad una serie di risultati:

Le concentrazioni di acidi grassi saturi totali e di acidi grassi monoinsaturi erano rispettivamente più alte e più basse nel latte rispetto ad un pascolo normale. Le concentrazioni di trans-11-C18:1 (acido vaccenico) e cis-9-C18:1 (acido oleico) e di FA polinsaturi, così come il colore giallo, sono diminuite durante la stagione nel latte a pascolo continuo (C), ma sono rimaste costanti nel latte del pascolo a rotazione (R), attraverso un effetto combinato dell'erba fase di sviluppo e selezione al pascolo delle vacche.

Il formaggio delle vacche mantenute in stalla (I) era mediamente più duro, meno cremoso, meno elastico e meno giallo dei formaggi delle vacche che pascolavano. Tendenze decrescenti e crescenti nella consistenza durante la stagione sono state osservate rispettivamente per i formaggi C e R. La crosta del formaggio vaccino allevato al pascolo presentava meno macchie, di colore meno intenso e meno prominenti rispetto a quella dei formaggi I.

Questa differenza era probabilmente dovuta alla maggiore migrazione del grasso sulla crosta durante la pressatura, a causa del punto di fusione del grasso più basso dei formaggi di vacca alimentati al pascolo, che avevano un contenuto di acidi grassi insaturi più elevato.

La maggiore quantità di grasso depositato sulla crosta dei formaggi bovini alimentati al pascolo potrebbe aver parzialmente inibito l'attività microbica responsabile dell'aspetto della crosta.

Questo studio sottolinea anche l'importanza degli effetti della gestione del pascolo associata al tipo di vegetazione sulle caratteristiche del latte e del formaggio (33).

Un altro esperimento ha osservato una diminuzione di circa il 30% nella durezza del formaggio raclette quando il rapporto tra C18:1 e C16:0 nel latte formaggio è aumentato da 0,8 a 1,0. Nel caso del formaggio da raclette, la maggiore durezza aumenta il rischio di formazione di crepe, che influisce in modo significativo la qualità del formaggio.

4.2.2. Dimensione dei globuli di grasso

Degli studi hanno dimostrato che il formaggio prodotto con latte con le diverse dimensioni dei globuli di grasso differiscono dal punto di vista compositivo e strutturale. La dimensione dei globuli di grasso varia da 0,2 a 15 μm , con un diametro medio di $\sim 4 \mu\text{m}$.

Ad esempio, il formaggio Camembert e l'Emmental prodotto con latte con piccoli globuli di grasso ($\sim 3 \mu\text{m}$), ottenendo questa dimensione mediante microfiltrazione, avevano valori più elevati di umidità, consistenza più morbida e ha subito una maggiore proteolisi durante la maturazione rispetto al formaggio a base di latte con globuli di grasso più grandi ($\sim 6 \mu\text{m}$) (34).

In accordo con lo studio precedente, un altro gruppo di ricercatori ha riferito che il formaggio Cheddar prodotto con latte contenente globuli piccoli (SFG) ($\sim 2,7 \mu\text{m}$) era meno consistente nelle prime fasi di maturazione, ed era meno coeso, meno gommoso e meno elastico durante tutta la stagionatura rispetto al formaggio Cheddar a base di latte con globuli più grandi (LFG) ($\sim 5 \mu\text{m}$) (35).

Confrontando dei globuli di dimensioni naturali (CFG) con dei globuli più piccoli (SFG) ottenuti tramite microfiltrazione, troviamo delle differenze funzionali all'interno del formaggio Emmental.

I formaggi SFG erano più umidi e presentavano una consistenza e longevità inferiori rispetto ai formaggi CFG. L'indice del colore giallo era maggiore per i formaggi SFG rispetto ai formaggi CFG, mentre il coefficiente di fusione e la forza di estrusione erano simili.

I formaggi SFG hanno mostrato caratteristiche sensoriali migliorate; l'aumento del coefficiente di allungamento ed elasticità è stato sempre maggiore per i formaggi SFG rispetto ai corrispondenti formaggi CFG; inoltre, gli occhi erano sempre più piccoli nei formaggi SFG.

Le micrografie confocali hanno rivelato inclusioni più grandi di grasso non globulare nei formaggi CFG; c'erano più globuli e aggregati di grasso nei formaggi SFG.

L'ultrastruttura del grasso del latte ha avuto un ruolo nelle proprietà funzionali e sensoriali del formaggio Emmental e si può arrivare alla conclusione che l'uso di globuli nativi più piccoli può essere vantaggioso (36).

Inoltre, la dimensione dei globuli di grasso può alterare la formazione di filamenti di caseina durante la coagulazione indotta dal caglio; questo potrebbe essere un altro motivo per giustificare le differenze osservate nelle proprietà tra i formaggi prodotti dal latte con globuli di grasso piccoli (SFG) e grandi (LFG).

In relazione alla dimensione dell'NMFG e dalla dimensione dei pori del network proteico, l'NMFG può agire come un "riempitore inerte" o "inibitore strutturale".

4.2.3. Interazione tra Globuli di grasso e Matrice Proteica

Le interazioni tra i globuli di grasso del latte e la matrice proteica del formaggio dipendono in gran parte dalla composizione della membrana dei globuli di grasso.

In generale, viene accettato che la membrana globulare, composta principalmente da proteine e fosfolipidi specifici, non interagisce chimicamente con l'ambiente proteico.

La ricerca nella modifica della superficie, però, ha portato delle scoperte in merito alla natura di queste interazioni, che possono essere utilizzate per alterare la struttura del formaggio, e a loro volta possono influenzare le proprietà meccaniche, reologiche e sensoriali del prodotto finito.

È stato studiato l'effetto del rivestimento della struttura dei globuli di grasso sulla formazione di olio libero e sulla reologia del formaggio per determinare se il rivestimento dei globuli influenzasse la struttura fisica del formaggio (37).

Il formaggio Cheddar è stato prodotto con latte contenente globuli di grasso rivestiti con α 1-CN (caseina), α 2-CN, β -CN, κ -CN, α -lattoalbumina o β -lattoglobulina.

I globuli di grasso erano allungati e raggruppati nel formaggio senza modifiche e, in quello dove i globuli erano rivestiti con α 2-CN, erano più circolari e distinti di tutti gli altri (figura 11).

Il formaggio contenente globuli rivestiti con α 2-CN era più semplice da frantumare con una deformazione e stress inferiore rispetto ad altri formaggi sperimentali, portando alla conclusione che proteine anfipatiche (proteine contenenti gruppi idrofilici ed idrofobici) e fosforilate all'interfaccia del globulo, come nell'esempio citato, impediscono lo sviluppo di una forte struttura proteica nella maturazione del formaggio.

Quindi la presenza di interazioni idrofobiche derivate dalla superficie dei globuli del grasso "naturali" diventa fondamentale qual ora si voglia ottenere un formaggio con una struttura più dura e resistente.

Non è stata riscontrata alcuna correlazione tra la quantità di olio libero e la sfericità dei globuli di grasso, sebbene questo sarebbe prevedibile se il meno circolare (e più grande) grasso globulare avrebbe una maggiore propensione a perdere olio nella matrice circostante.

Inoltre, l'aroma del formaggio Cheddar non era evidentemente modificato nei formaggi sperimentali.

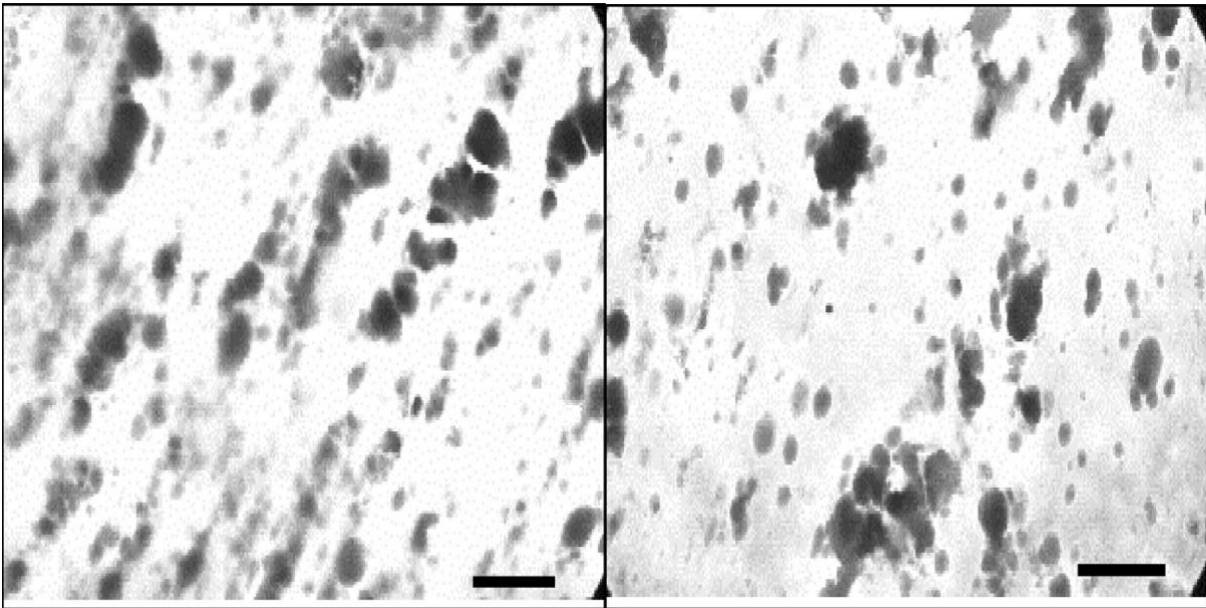


Figura 11: nell'immagine di destra il Cheddar naturale, mentre a sinistra il Cheddar modificato con Caseine-as2.

4.3. Fase acquosa/Siero

4.3.1. Acqua

L'acqua nel formaggio può essere ampiamente classificata come acqua legata, immobilizzata o libera. L'acqua legata è fortemente associata tramite ponti idrogeno con i derivati idrofilici carichi (ad es. gruppi carbossilato, amminici...) delle proteine e altri componenti del formaggio; quest'acqua è praticamente di struttura poichè non è disponibile come solvente, non ha tensione di vapore e può essere congelata a temperature inferiori di $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

L'acqua immobilizzata, invece, risente di interazioni intermolecolari più deboli, e al contrario di quella legata, può essere eliminata per riscaldamento ed è disponibile per eventuali reazioni con le proteine.

La maggior parte dell'acqua (fino al 96%) invece è libera (bulk) e può essere presente all'interno dei canali circostanti il grasso ed agisce come solvente (19).

Il formaggio generalmente diventa più morbido man mano che aumenta il livello di umidità. Sono state trovate due ragioni principali per l'effetto ammorbidente dell'acqua:

1. l'acqua presente nella matrice del formaggio svolge il ruolo di plastificante (lubrificante a bassa viscosità), migliorando la fluidità, quindi morbidezza, del prodotto finale;

2. l'aumento dei livelli di umidità si traduce in una corrispondente diminuzione dei livelli di caseina, che è il principale componente strutturale.

La fondibilità/ del formaggio, invece, dipende non tanto dal livello di umidità, ma dall'interazione acqua-caseina, che dipende da altri parametri come pH e forza ionica.

Uno studio sulla mozzarella magra ha trovato come la riduzione del livello di ioni calcio (quindi forza ionica) ha comportato un maggiore indice di fusione del formaggio, un corpo più morbido e una microstruttura più omogenea in tutto il formaggio, indipendentemente dal livello totale di acqua (38).

In questo caso anche il pH entra in gioco, poiché variando questo parametro varia anche la solubilizzazione del calcio, modificandone i livelli in soluzione.

Tali differenze nella funzionalità del formaggio possono essere spiegate dalle differenze nella microstruttura della matrice proteica.

All'aumentare del contenuto di calcio (figura 12), i fasci proteici diventano più grandi e più densi con un corrispondente aumento delle tasche di siero poiché l'acqua viene esclusa dalla matrice della rete proteica (effetto Salting-out). La riduzione del calcio aumenta l'idratazione della matrice proteica e indebolisce le interazioni fra di loro, con conseguente ammorbidimento del formaggio e miglioramento della fondibilità/ quando il formaggio viene riscaldato.

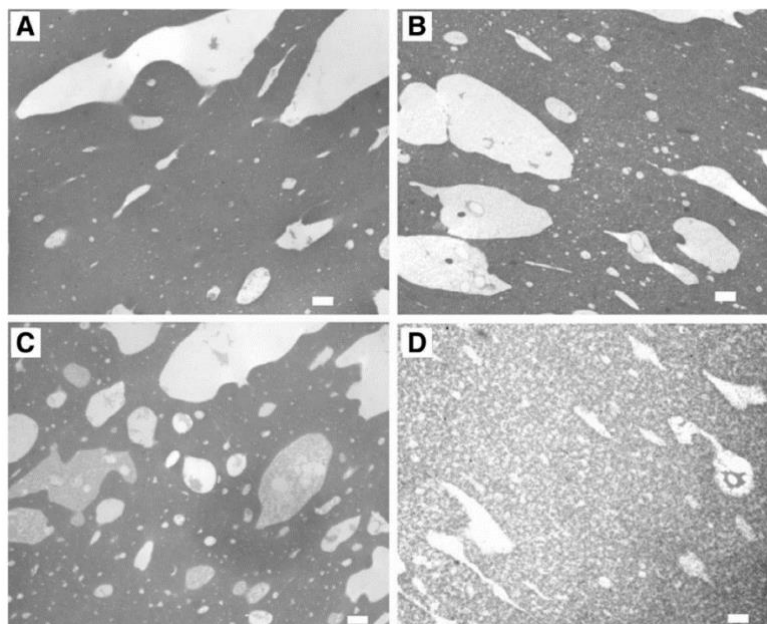


Figura 12: I formaggi contenenti lo 0,6% di calcio (A, B e C aventi pH diversi) presentavano numerose sacche di siero disperse in una struttura a rete proteica più densa. Il formaggio contenente solo lo 0,3% di calcio (D) mostrava una struttura a rete proteica più aperta con poche sacche di siero.

4.3.2. Componenti soluzione acquosa

I componenti presenti nella fase acquosa, come la frazioni di azoto (proteine idrosolubili, enzimi, peptidi o AA liberi), minerali, carboidrati (lattosio, galattosio e glucosio) e acidi organici, e loro il livello influenza l'ambiente, principalmente pH, l'attività dell'acqua e forza ionica, del formaggio.

Ciò può a sua volta influenzare la struttura della fase proteica del formaggio e quindi sulla consistenza, proprietà reologiche e di cottura, come discusso in precedenza.

Componenti come peptidi idrofobici, lattosio, il lattato e l'AA libero sono risultati positivamente associati al sapore amaro, dolce, acido e umami, rispettivamente.

Il sale da cucina (NaCl) ha un effetto maggiore sulla forza ionica, avendo concentrazioni molto variabili in base alla tipologia di formaggio.

I livelli di sale variano da ~0,7% (w/w) nel tipo svizzero a ~6% (w/w) nel Domiati, un formaggio salato bianco a pasta molle prodotto principalmente in Egitto. Il sale ha tre funzioni principali nel formaggio: agisce come conservante, contribuisce direttamente al sapore ed è una fonte di sodio alimentare (39).

Insieme al pH desiderato, all'attività dell'acqua e al potenziale redox, il sale contribuisce alla conservazione del formaggio riducendo al minimo il deterioramento e prevenendo la crescita di agenti patogeni. L'assunzione di sodio nella dieta occidentale moderna è generalmente eccessiva, essendo due o tre volte il livello raccomandato per una funzione fisiologica desiderabile (2,4 g di Na o circa 6 g di NaCl al giorno). Tuttavia, il formaggio generalmente fornisce un contributo relativamente piccolo all'assunzione di sodio nella dieta, tranne nel caso in cui vengano consumate elevate quantità di formaggi ad alto contenuto di sale come Domiati e feta.

Oltre a queste funzioni, il livello di sale ha un effetto importante sulla composizione del formaggio, sulla crescita microbica, sulle attività enzimatiche e sui cambiamenti biochimici, come la glicolisi, la proteolisi, la lipolisi e l'idratazione della para-caseina, che si verificano durante la maturazione.

Per esempio, per effetto Salting-in, la matrice proteica del formaggio riesce a contenere una quantità superiore di acqua all'aumentare della concentrazione di sale, poiché aumentano le interazioni proteina-acqua; ciò causa un effetto di rigonfiamento a discapito delle sacche di siero, assieme ad una matrice più omogenea e una più elevata morbidezza.

Di conseguenza, il livello di sale influenza notevolmente il sapore e l'aroma del formaggio, le proprietà reologiche e strutturali, le prestazioni di cottura e, quindi, la qualità complessiva.

5. ESEMPI

5.1. Grana

Il grana (figura 13) è un formaggio a lunga stagionatura, a pasta dura e cotta e, come suggerisce il termine, granulosa, ottenuto dal latte bovino quanto la cagliata subisce una rottura in pezzi più piccoli con dimensioni di chicco di grano (o riso), tipico dell'Italia ed in particolare della Pianura Padana (40).



Figura 13: Struttura a grani del Grana Padano

Questa classe di formaggi possiede proprietà nutrizionali importanti poiché contengono sostanze con particolari attività biologiche, derivate dal lungo processo di maturazione, che può variare da 9 fino a 120 mesi. In questo periodo, le componenti nutrizionali, come carboidrati, proteine, vitamine e lipidi, vengono trasformati in molecole bioattive o biodisponibili.

Per esempio, le proteine vengono scisse in peptidi o AA liberi bioattivi, grazie all'azione dei batteri lattici, che possiedono delle proprietà funzionali importanti nel corpo umano.

Essi stimolano la secrezione gastrica, aumentando ulteriormente la digestione delle proteine, e vengono definiti proprio come “ormoni del cibo”; inoltre certi hanno anche funzione di immunoregulatori, che significa avere la capacità di agire sulla risposta e sulle funzioni delle cellule del sistema immunitario.

Più in particolare, i fosfopeptidi derivati dalla degradazione delle caseine nello stomaco, sono in grado di aumentare l'assorbimento e la disponibilità di calcio, ferro e zinco, oltre a prevenire la carie dentale. Passando alla Diabetologia, si è dimostrato che le proteine contenute nel formaggio grana hanno la capacità di aumentare la produzione e secrezione di insulina per un breve periodo, diventando un'arma per controllare il livello glicemico nel sangue.

La particolarità del grana sta nella struttura, formata da tanti “grani” di diverse dimensioni, oltre ad avere delle parti cristalline e delle “macchie” bianche, che conferiscono la tipica fragilità del Parmigiano Reggiano DOP o del Grana Padano DOP.

Le ultime due, rispettivamente, si presentano generalmente come cristalli sferici con un diametro compreso tra 1,0 e 2,0 mm, e come piccole aree di materiale amorfo bianco e morbido con un diametro compreso tra 5,0 e 6,0 mm sulla superficie delle fette di formaggio (41).

I cristalli sono formati principalmente da tirosina (>80% dopo un periodo di maturazione superiore di 18 mesi), che aumentando di dimensioni in relazione all’età del formaggio.

Essi presentano anche un contenuto non trascurabile di grassi (circa 30%), che rimangono intrappolati nella struttura cristallina e nel tempo ne favoriscono l’aumento delle dimensioni (42).

Le macchie, invece, hanno una composizione particolare, essendo formate solo da amminoacidi liberi, in particolare ricchi di leucina, iso-leucina, acido glutammico e metionina;

Esse compaiono solo dopo un periodo di maturazione di almeno 16-18 mesi, ed attorno hanno una concentrazione di microorganismi molto più elevata della matrice principale.

5.2. Camembert

Il formaggio Camembert (figura 14) è un formaggio francese a pasta molle prodotto in Normandia, che segue un processo di maturazione che varia da 30 a 35 giorni (mai inferiore a 21 giorni), con la caratteristica di avere una crosta molle formata da un batterio specifico (43).



Figura 14: il formaggio Camembert de Normandie DOP

La maturazione del formaggio Camembert è complessa e coinvolge la coltura iniziale, assieme alla muffa “*Penicillium camemberti*” come coltura secondaria, che metabolizza il lattato e produce ammoniaca mediante proteolisi, generando un gradiente di pH dalla superficie al nucleo del formaggio. Ciò è responsabile dell'ammorbidimento del formaggio e i cambiamenti nel pH del formaggio influenzano in modo significativo la consistenza del formaggio finale.

Difatti l'innalzamento del pH da 4,7 a 7 crea un ambiente in cui il calcio fosfato non è più solubile, e precipita verso la superficie dove forma la peculiare crosta.

Uno studio riporta l'effetto dell'utilizzo del trattamento ad alta pressione del latte prima della manifattura del camembert: l'utilizzo di latte trattato a 500 MPa ha prodotto una composizione alterata e un'idrolisi accelerata della caseina- α 1 nel formaggio (44).

Inoltre, la valutazione sensoriale ha rivelato un'elevata somiglianza tra il formaggio Camembert prodotto con latte crudo e trattato con le alte pressioni.

5.3. Gorgonzola

Il gorgonzola (figura 15) è uno dei primi formaggi erborinati, datato al 879 d.C., prodotto in Italia in provincia di Milano.

L'erborinatura consiste nello sviluppo di muffe nella pasta del formaggio con la conseguente comparsa di caratteristiche venature e chiazze blu-verdi. Questa deriva dalla formazione dei miceli colorati di funghi del genere *Penicillium* (ad esempio *Penicillium glaucum* per la produzione di Gorgonzola o *Penicillium roqueforti* per la produzione di Roquefort) che si sviluppano durante la maturazione del formaggio.



Figura 15: le tipiche venature blu del Gorgonzola DOP

Il gorgonzola, come la maggior parte dei formaggi erborinati, presenta un odore pungente e sapore leggermente piccante, derivati dai processi di ossidazione dei trigliceridi a chetoni/acidi carbossilici delle muffe presenti all'interno, come il eptan-2-one o enan-2-one (presenti in parte anche nel camembert). Per favorire questo processo, la tradizione usa il metodo che consiste nel bucare le forme con spessi aghi di ferro durante il periodo della stagionatura, permettendo alle muffe di avere ossigeno sufficiente in grado di avanzare il processo.

Dovendo sopportare degli ambienti in cui la promozione di batteri/muffe è favorita, la presenza di patogeni nel Gorgonzola diventa un problema non semplice da gestire.

Per esempio, la presenza di *Listeria monocytogenes* (batterio patogeno che causa la listeriosi) sulla crosta del Gorgonzola è difficile da evitare. Questa contaminazione può facilmente verificarsi come conseguenza dei vari processi di gestione durante la maturazione.

Il trattamento ad alta pressione diventa molto utile nell'eliminazione di patogeni come questo: una serie di ricerche è arrivata alla conclusione che le forme di Gorgonzola trattate con un apparato HPP in condizioni di pressione e tempo variabili (da 400 a 700 MPa da 1 a 15 min) hanno ridotto *L. monocytogenes* di oltre il 99% senza riscontrare delle modifiche nel sapore e odore rilevanti (45).

6. CONCLUSIONI

Abbiamo dunque appreso, come una conoscenza fondamentale del metodo con il quale la struttura del formaggio influenza le varie proprietà funzionali, diventa necessaria per lo sviluppo di prodotti con determinate proprietà chimico-fisiche, nutrizionali e sensoriali.

Questa diventa utile per modificare il sapore e la texture, per esempio, dei formaggi a basso contenuto di grassi, molto importanti per la dietistica, rendendoli più vicini possibile ad un formaggio “normale” poiché essi vengono considerati di cattivo gusto e, più in generale, di bassa qualità.

Lo stesso principio si può applicare ai formaggi con poco sale, molto utili per chi soffre di determinate malattie/condizioni cardio-vascolari (ad es. pressione alta), seppur mantenendo lo stesso livello di sapidità conferita dal sale stesso e le stesse proprietà di conservazione.

Un altro esempio può essere l'utilizzo del formaggio come cellula di trasporto per farmaci/bioattivi grazie alla loro grande forza tampone e alla microstruttura altamente modulabile; in questo caso una conoscenza approfondita della struttura proteica diventa fondamentale per la ricerca e lo sviluppo in questo campo.

In conclusione, un'adeguata conoscenza della relazione tra struttura-funzione è fondamentale per la progettazione dei futuri tipi di formaggio con funzionalità ed applicazioni specifiche.

Bibliografia

1. Storia del Formaggio nell'antichità. formaggio.it. [Online] 2023.
2. LA STORIA. formaggio.it.
3. Curiosità sul Gorgonzola. [Online] <https://www.igorgorgonzola.com/curiosita-sul-gorgonzola.php>.
4. Storia origine dei formaggi. Cutini, Alex Revelli Sorini e Susanna.
5. Origini della produzione del formaggio dall'antichità ai tempi moderni. Amirante, Paolo.
6. Boom dei formaggi: nella dieta e sui social è la tendenza del momento. [Online] <https://www.cavigar.it/it/notizie/7-news/1494-boom-dei-formaggi-nella-dieta-e-sui-social-tendenza-del-momento>.
7. Commercial application of high-pressure processing for increasing starter-free fresh cheese shelf-life. K. Evert-Arriagada, M.M. Hernández-Herrero, B. Guamis, A.J. Trujillo.
8. Samuele, Precoma. Gli effetti del consumo di latte vaccino sulla salute umana. Analisi, confronto e contestualizzazione delle nozioni comunemente riportate dai mass-media con la letteratura scientifica.
9. Caseine e Proteine del Siero del Latte. [Online] <https://www.my-personaltrainer.it/nutrizione/latte1.html>.
10. Lysozyme and free fatty acid catabolism in cheese: a review of current knowledge. Yvonne F. Collins, Paul, L.H. McSweeney, Martin G. Wilkinson. s.l. : International Dairy Journal, 2003.
11. Lattosio. Treccani. [Online] <https://www.treccani.it/enciclopedia/lattosio>.
12. Study on the sugar content of blue-veined "Gorgonzola" PDO cheese. Lucia Monti, Valeria Pelizzola, Milena Povolo, Stefano Fontana, Giovanna Contarini. s.l. : International Dairy Journal, 2019.
13. Glossary of terms in quantities and units in Clinical Chemistry. H. P. Lehmann, X. Fuentes-Arderiu and L. F. Bertello.
14. [Online] https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Electric_field_screening.html#:~:text=Screening%20is%20the%20damping%20of,and%20conduction%20electrons%20in%20metals..
15. Voet, Donald Voet e Judith G. Biochimica. s.l. : Zanichelli, 1993.
16. Invited Review: Perspectives on the Basis of the Rheology and Texture Properties of Cheese. J. A. Lucey, * M. E. Johnson,† and D. S. Horne‡.
17. [Online] <https://www.chem.purdue.edu/gchelp/liquids/hbond.html#:~:text=Hydrogen%20bonding%20is%20a%20special,and%20another%20very%20electronegative%20atom..>
18. legge 19 febbraio 1992, n. 142. Italiana, Gazzetta ufficiale della Repubblica. 5 marzo 1992.

19. Schievano, Elisabetta. Proteine ed Amminoacidi.
20. Cotton, Simon. Really cheesy chemistry.
21. Guinee, T. P. Cheese as a food ingredient.
22. Schievano, Elisabetta. Il Latte.
23. [Online] <https://sacrachimicablog.wordpress.com/2017/03/09/omogeneizzazione-del-latte/>.
24. [Online] <https://www.sordi.com/it/prodotti/latte-e-derivati/impianti-di-ultrafiltrazione>.
25. The effect of pH at renneting on the microstructure, composition and texture of Cheddar cheese. Ong., Lydia.
26. Microstructure of milk gel and cheese curd observed using cryo scanning electron microscopy and confocal microscopy. Ong., Lydia.
27. Coagulation temperature affects the microstructure and composition of full fat Cheddar cheese. Ong, Raymond Dagastine, Mark Auty, Sandra Kentish, Sally Gras.
28. A Model System for Studying the Effects of Colloidal Calcium Phosphate Concentration on the Rheological Properties of Cheddar Cheese. O'Mahony, J.A.
29. A review of prorennin and rennin. Foltmann, B.
30. Characterization of recombinant camel chymosin reveals superior properties for the coagulation of bovine and camel milk. Kappeler, Stefan R.
31. The size of native milk fat globules affects physico-chemical and sensory properties of Camembert cheese. Michalski, M.-C.
32. Fatty acids in bovine milk fat. Månsson, H. L.
33. Milk fatty acid composition and cheese texture and appearance from cows fed hay or different grazing systems on upland pastures. Coppa, M.
34. The size of native milk fat globules affects physico-chemical and functional properties of Emmental cheese. Michalski, M.-C.
35. Milk fat globule size affects Cheddar cheese properties. Logan, A.
36. Functionality of smaller vs control native milk fat globules in Emmental cheeses manufactured with adapted technologies. Michalski, Marie-Caroline.
37. Free Oil and Rheology of Cheddar Cheese Containing Fat Globules Stabilized with Different Proteins. D.W. Everett, N.F. Olson.
38. Influence of Calcium, pH, and Moisture on Protein Matrix Structure and Functionality in Direct-Acidified Nonfat Mozzarella Cheese . McMahon, D. J.
39. Salting and the role of salt in cheese. GUINEE, T P.
40. Alimenti “super food” funzionali: il “grana”. Santi, Saverio.

41. Amino Acid Composition of Granules and Spots in Grana Padano Cheeses. A. Bianchi, G. Beretta, G. Caserio, G. Giolitti.
42. Bottazzi V., Battistotto B., Bianchi F. The microscopic crystalline inclusions in Grana cheese and their x-ray microanalysis.
43. CAMEMBERT DE NORMANDIE D.O.P. formaggio.it. [Online]
<http://www.formaggio.it/formaggio-estero/camembert-de-normandie-d-o-p/>.
44. Effect of high-pressure treatment of milk prior to manufacture on ripening of Camembert cheese. Daniela D. Voigt, Margaret F. Patterson, Mark Linton, Alan L. Kelly.
45. High-Pressure Processing of Gorgonzola Cheese: Influence on *Listeria monocytogenes* Inactivation and on Sensory Characteristics. D. Carminati, M. Gatti, B. Bonvini, E. Neviani, G. Mucchetti.
46. The effect of pH at renneting on the microstructure, composition and texture of Cheddar cheese. Lydia Ong, Raymond R. Dagastine, Sandra E. Kentish, Sally L. Gras a,b,*.

Indice delle Tabelle

Tabella 1: <i>Esempi proprietà funzionali del formaggio “crudo”</i>	18
Tabella 2: <i>Proprietà funzionali formaggio fuso</i>	20
Tabella 3: <i>Modifiche dei proprietà funzionali derivate da elaborazioni del latte/formaggio</i>	21

Indice delle Immagini

Figura 1: Immagine rappresentante la rottura della cagliata, dove si può ben notare la separazione tra il formaggio appena cagliato e il siero.	8
Figura 2: Rappresentazione grafica delle caseine micellari e del legame che le mantiene assieme, ovvero tra calcio colloidale e fosfoserine	9
Figura 3: Rappresentazione chimica dei trigliceridi – A sinistra si nota lo scheletro del glicerolo, esterificato con delle catene di acidi grassi	11
Figura 4: Rappresentazione schematica dei fosfolipidi	11
Figura 5: Reazione di idrolisi del lattosio tramite enzima lattasi	12
Figura 6: formaggio Limburger, si nota la crosta derivata dalla fermentazione batterica e l'interno morbido	17
Figura 7: CLSM (microscopia confocale a scansione laser) di campioni di cagliata cotta a pH 6,7 (a1, a2), pH 6,5 (b1, b2), pH 6,3 (c1, c2) e pH 6,1 (d1, d2). Le parti in rosso rappresentano i globuli di grasso, quelle in verde la matrice proteica.	25
Figura 8: La microstruttura e l'analisi dell'immagine di campioni di gel coagulati a diverse temperature (A-D). Microstruttura di campioni di gel preparati utilizzando latte di formaggio coagulato a 27 °C (A), 30°C (B), 33 °C (C) e 36 °C (D) osservati dal CLSM.....	27
Figura 9: Nel grafico possiamo notare la differenza di attività tra i due tipi di chimosina (cammello rappresentato da ▲ e ●, mentre bovino da ■). In ordinata si trova l'attività relativa.....	29
Figura 10: La colonna di sinistra mostra la microscopia confocale a scansione laser del formaggio Cheddar con 3 diversi livelli di grasso (8,5, 20,3 e 33,3%). La colonna di destra invece è lo schema della microstruttura del formaggio Cheddar, con globuli di grasso intatti, aggregati, coalizzati e non globulari.	30
Figura 11: nell'immagine di destra il Cheddar naturale, mentre a sinistra il Cheddar modificato con Caseine- <i>as2</i>	34
Figura 12: I formaggi contenenti lo 0,6% di calcio (A, B e C aventi pH diversi) presentavano numerose sacche di siero disperse in una struttura a rete proteica più densa. Il formaggio contenente solo lo 0,3% di calcio (D) mostrava una struttura a rete proteica più aperta con poche sacche di siero.	35

Figura 13: Struttura a grani del Grana Padano.....	37
Figura 14: il formaggio Camembert de Normandie DOP.....	38
Figura 15: le tipiche venature blu del Gorgonzola DOP.....	39