



## **La maturazione dei formaggi: processo biochimico multifattoriale**

*Note sulle lezioni tenute dai Prof. Fernando Tateo e Monica Bononi (UniMi) presso il BSC nei giorni 17 e 28 settembre 2021.*

Il consumatore non è sempre attento a considerare quanto può essere complesso l'insieme delle reazioni biochimiche implicate nel "fenomeno" della maturazione: non è semplice in effetti immaginare come nel tempo la composizione dei formaggi muti interessando un numero incredibile di fenomeni chimici e biochimici, con conseguente formazione di strutture molecolari caratterizzanti del gusto e del flavour.

Il processo fondamentale può essere considerato quello della "lisi enzimatica" che conduce alla degradazione della frazione proteica e della frazione lipidica, con produzione di catene proteiche di dimensione minore di quella delle caseine da una parte e con liberazione di acidi grassi dalla frazione lipidica dall'altra. In tempi paralleli, anche la frazione glucidica subisce lisi enzimatica producendo acido lattico. Così descritto, il fenomeno della maturazione risulta processo enzimatico relativamente semplice: fatto è che i prodotti fondamentali derivati dalla lisi divengono materia prima per trasformazioni che conducono a loro volta ad una miriade di altri composti fra i quali primeggiano per importanza quelli che sono responsabili della carica aromatica specifica di ogni tipologia di formaggio. Ma i prodotti finali della lisi non sono costituiti soltanto da molecole di struttura tale da conferire caratteri "aromatici" alla matrice: si producono nello stesso tempo modificazioni dei componenti fondamentali che attribuiscono caratteristiche "reologiche" alla struttura di base conferendo caratteri rilevabili attraverso gli apparati masticatorio e linguale, responsabili della palatabilità attinente alle varie tipologie di caseificati.

L'insieme dei fenomeni descritti a partire dalla lisi e che provocano profondi cambiamenti di accettabilità sensoriale nel tempo, ha luogo in corso di maturazione e quindi a temperatura ambiente. pertanto trattasi di reazioni catalizzate dall'attività enzimatica derivata dalla carica microbica che deriva in parte dal latte costituente la massa in maturazione, in parte dagli starter utilizzati, in parte dall'ambiente di caseificazione e di stoccaggio.



Si deduce da quanto detto che la maturazione è fenomeno che deve essere guidato attraverso parametri che in buona parte competono alla matrice originaria (il latte), e che vengono mediati dalle tecnologie di produzione ma in gran parte condizionati dalle condizioni di stoccaggio (umidità relativa, qualità dell'aria confinata, microclima, igiene dell'ambiente). Ciò serve a smitizzare in buona parte l'attribuzione delle caratteristiche di qualità e di accettabilità sensoriale agli starter impiegati in caseificazione.

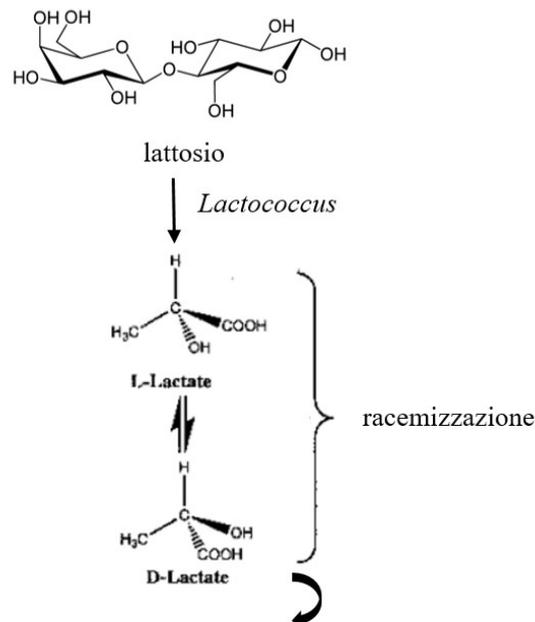
Nella realtà, se è vero che è possibile intervenire tecnologicamente sul fenomeno di maturazione attraverso i parametri di stoccaggio, è pur vero che non sia possibile standardizzare in modo assolutamente "riproducibile" la carica microbica e la vita un impasto caseario. Sì che la cura della gestione della maturazione non può mai essere tale da consentire di standardizzare in toto tutti i caratteri di una stessa produzione, pur se condotta con tecnologie altamente rispettate. Ciò deriva dalla impossibilità pratica di standardizzare in toto la carica microbica essenziale, condizionata dalla qualità e quantità di microrganismi selezionatisi spontaneamente nell'interno di ogni "forma". La fluttuazione dei caratteri sensoriali in definitiva non è da considerare "fenomeno inatteso" ma fenomeno che segue i meccanismi della biodiversità spontanea.

Una delle più importanti vie metaboliche implicate nel processo di maturazione è quella che coinvolge il lattosio residuo e che conduce allo ione lattato ed allo ione citrato. Tale processo spesso viene sommariamente definito come "glicolisi", ed è parallelo a quello della "lipolisi" che corrisponde invece a liberazione di acidi grassi detti FFA con successive reazioni cataboliche degli stessi. Altra reazione catabolica è quella che subiscono le caseine che si degradano in peptoni ed aminoacidi liberi.

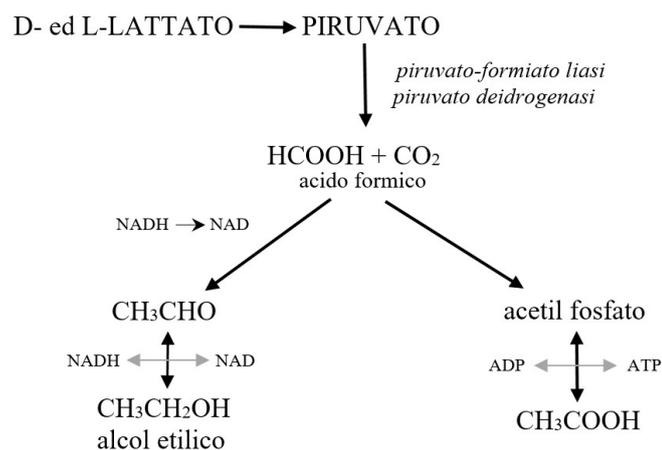
Schemi esemplificativi di alcune delle reazioni implicate nelle lisi e nei metabolismi successivi sono mostrati nelle figure seguenti.

### ***Metabolismo del lattosio***

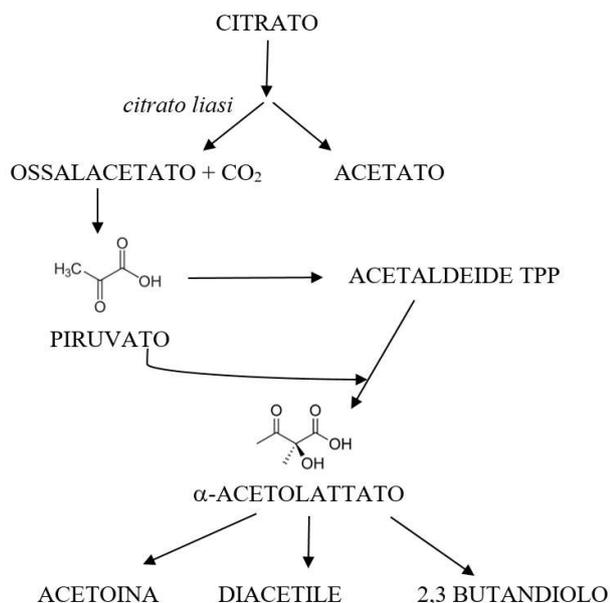
Non v'è tipologia di formaggio che non debba la sua caratterizzazione al metabolismo del lattosio. I fondamentali derivati risultano essere il D-lattato o l'L-lattato (anioni).



L'acidificazione della massa del caseificato costituisce effetto collaterale a quello della aromatizzazione e determina il tamponamento del pH con contemporaneo incremento dell'attività degli enzimi coinvolti nella maturazione. Il lattato è precursore dell'acetato, secondo quanto esemplificato nello schema seguente:



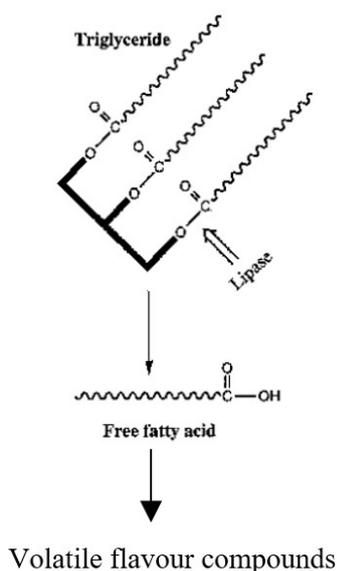
Il latte contiene circa 8 mMol L<sup>-1</sup> di citrato e quindi la bassa concentrazione di questo ione nella cagliata può metabolizzare verso un certo numero di componenti aromatici attraverso Lactococchi o Leuconostoc sp.



### ***Lipolisi e metabolismo degli acidi grassi***

La presenza di grassi del latte è essenziale per lo sviluppo di una frazione del comune aroma dei formaggi durante la maturazione. Lo dimostra la ridotta carica aromatica che si genera nel latte in cui la materia grassa viene sostituita con altri grassi o privata dei grassi stessi.

La frazione grassa può originare degradazioni ossidative o idrolitiche.

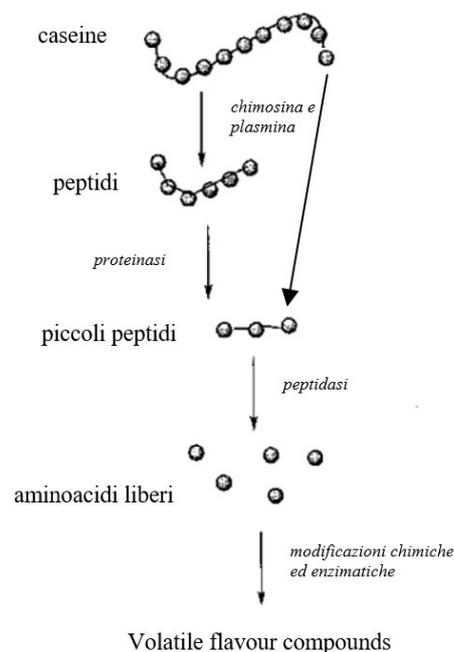


Le lipasi possono originarsi a partire da più fonti: latte, preparazione del caglio, starter aggiunti, lipasi esogene, LPL (lipo-protein lipasi).

La quantità di FFA (acidi grassi liberi) può essere inoltre largamente variabile in funzione della tipologia del formaggio (es: 350 mg kg<sup>-1</sup> nell'Edam, 1028 mg kg<sup>-1</sup> nel Cheddar, 4900 mg kg<sup>-1</sup> nel grana, 6700 mg kg<sup>-1</sup> nel pecorino romano). Gli acidi grassi derivati dai trigliceridi, attraverso la  $\beta$ -ossidazione producono metil-chetoni ed alcoli secondari; per  $\beta$ -ossidazione si producono 4- o 5-idrossiacidi da cui si originano  $\gamma$  o  $\delta$  lattoni. Da acidi grassi insaturi si originano idroperossidi ed aldeidi da cui derivano a loro volta acidi ed alcoli. Tutti questi derivati costituiscono “volatile flavour compounds”.

### ***Proteolisi***

Lo schema seguente mostra diversi gradi di proteolisi, fino alla produzione di aminoacidi liberi, che sono la fonte di produzione di “volatile flavour compounds”. Il raggiungimento di vari gradi di proteolisi si misura proprio attraverso la determinazione degli aminoacidi liberi per HPLC o attraverso la determinazione di peptidi minori per elettroforesi.





La proteolisi da proteinasi del latte, da caglio e da enzimi peptidolitici derivati dalla microflora primaria e secondaria, durante la stagionatura demolisce le proteine del latte fino a raggiungere un profilo aminoacidico caratteristico dei vari tipi di formaggio

L'aroma finale deriva dalla trasformazione catabolica di tali composti azotati.

La proteolisi è quindi il prerequisito per lo sviluppo degli aromi tipici.

Il ruolo determinante dell'attività proteolitica è dimostrato dal continuo mutare degli indici corrispondenti alla frazione azotata, che mutano in stretta correlazione con l'intensità e la qualità del "flavour".

### ***Le condizioni di stoccaggio per la maturazione***

Occorre attribuire il giusto valore alle condizioni intese come:

- standardizzazione della temperatura ambiente;
- stabilizzazione dell'umidità relativa dell'ambiente;
- carica batterica dell'ambiente

Nonostante l'importanza dei «Lactobacillus» sulle proprietà autolitiche, sono ancora limitati gli studi sulla maturazione presieduta da tali specie di microrganismi. Sono del 1995 i lavori di E. Daco (Food Res. Int., 28, 503-509) su tale argomento.

Sono da citare anche i lavori di M.P. Chapot-Chartier (Int. Dairy J., 4, 251-269, 1994), di M.G. Wilkinson (J. Dairy Res., 61, 249-262, 1994) e di A.S. Lepeuple (Int. Dairy J., 8, 667-674, 1998).

Altra specie attiva nella lisi non da starter è quella prodotta da *L. casei* che contribuisce in modo importante allo sviluppo dell'aroma. Questa specie costituisce più del 70% della microflora secondaria nel formaggio del tipo grana. Al *L. casei* si attribuisce la modificazione sensibile del tracciato aminoacidico del formaggio tipo grana stagionato.

Esperienze di addizione di *L. casei* selezionato sono state svolte ed hanno dimostrato rilevante effetto metabolico con conseguente arricchimento della carica aromatica.

Nel 1997 comparvero studi sulla frazione peptidica del formaggio tipo grana, che dimostravano l'attività della plasmina, proteasi presente nel latte nella sua forma inattiva (plasminogeno), nella proteolisi.



La dizione

***«vi è un formaggio per soddisfare ogni singolo gusto  
e vi è un gusto preferenziale per ogni formaggio»***

sintetizza l'innumerabile serie di reazioni che conducono alla formazione di aromi nel corso della maturazione.

Prof. Fernando Tateo

Prof. Monica Bononi