

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DEL MOLISE



**TESI PRESENTATA PER IL CONSEGUIMENTO
DEL DOTTORATO DI RICERCA IN
BIOTECNOLOGIA DEGLI ALIMENTI
XXIII Ciclo
SSD AGR/15**



**“INNOVAZIONE DI PROCESSO E DI PRODOTTO
IN FORMAGGI A PASTA FILATA”**

Tutor:

Chiar.mo Prof. Gianfranco Panfili

Dottoranda:

Dott.ssa Serena Niro

Co-tutor:

Dott.ssa Alessandra Fratianni

Anno Accademico 2009/2010



**TESI PRESENTATA PER IL CONSEGUIMENTO
DEL DOTTORATO DI RICERCA IN
BIOTECNOLOGIA DEGLI ALIMENTI
XXIII Ciclo
SSD AGR/15**

**“INNOVAZIONE DI PROCESSO E DI PRODOTTO
IN FORMAGGI A PASTA FILATA”**

Tutor:

Chiar.mo Prof. Gianfranco Panfili

Dottoranda:

Dott.ssa Serena Niro
Laureata in Scienze e Tecnologie
Alimentari Ottobre 2006

Co-tutor:

Dott.ssa Alessandra Fratianni

Commissione nominata
Prof. Aldo Di Luccia
Prof. Giovanni Salzano
Prof. Luciano Cinquanta

Anno Accademico 2009/2010

INDICE

	Pag.
<i>Riassunto</i>	1
SEZIONE I	
INNOVAZIONE DI PROCESSO IN FORMAGGI A PASTA FILATA	4
<i>Introduzione</i>	5
1 Il formaggio	6
1.1 <i>Generalità</i>	6
1.2 <i>Tecnologia di produzione</i>	8
2 Le paste filate	10
2.1 <i>Generalità</i>	10
2.2 <i>Origine delle paste filate</i>	11
2.3 <i>Principi tecnologici delle paste filate</i>	12
2.4 <i>Acidificazione della cagliata</i>	14
2.5 <i>La filatura-formatura</i>	15
2.6 <i>La salatura</i>	17
2.7 <i>La scamorza</i>	18
2.8 <i>Il caciocavallo</i>	21
3 La fase di asciugatura delle paste filate	23
3.1 <i>Generalità</i>	23
3.2 <i>Influenza della temperatura e dell'umidità sull'evoluzione del calo peso e sulla formazione della crosta</i>	25
3.3 <i>L'asciugatura e la stagionatura tradizionale</i>	28
3.4 <i>Scelta dei valori igrometrici delle celle di asciugatura e/o stagionatura</i>	29
4 Scopo della tesi	31
5 Materiali e metodi	32
5.1 <i>Materiali</i>	32
5.1.1 <i>Impianto di asciugatura</i>	32
5.1.2 <i>Prove di asciugatura su scamorze passite</i>	34
5.1.3 <i>Prove di asciugatura su caciocavalli</i>	37
5.2 <i>Metodi</i>	39

5.2.1	<i>Analisi chimico-fisiche</i>	39
5.2.2	<i>Analisi sensoriale</i>	44
5.2.3	<i>Analisi del colore</i>	45
5.2.4	<i>Analisi reologiche</i>	46
5.2.5	<i>Analisi microbiologiche</i>	47
5.2.6	<i>Analisi statistica</i>	48
6	<i>Risultati e discussione</i>	49
6.1	<i>Prova di asciugatura sulla scamorza</i>	49
6.2	<i>Prova di asciugatura sul caciocavallo</i>	62
7	<i>Conclusioni</i>	70
	<i>Bibliografia</i>	72
SEZIONE II		
INNOVAZIONE DI PRODOTTO IN FORMAGGI A PASTA FILATA		
	<i>Introduzione</i>	76
1	<i>Utilizzo del latte ovino</i>	80
2	<i>Utilizzo del latte caprino</i>	84
3	<i>Le paste filate miste</i>	91
4	<i>La maturazione del formaggio</i>	93
4.1	<i>Significato</i>	93
4.2	<i>Le fermentazioni lattiche</i>	96
4.3	<i>I processi lipolitici</i>	98
4.4	<i>I processi proteolitici</i>	101
4.5	<i>Valutazione della proteolisi nel formaggio</i>	106
5	<i>Gli amminoacidi liberi nel formaggio</i>	109
5.1	<i>Amminoacidi liberi e maturazione</i>	111
5.2	<i>Amminoacidi liberi sapore e aroma</i>	114
6	<i>Scopo della tesi</i>	116
7	<i>Materiali e metodi</i>	118
7.1	<i>Materiali</i>	119

7.1.1	<i>Prove di caseificazione</i>	119
7.1.2	<i>Caseificazione di scamorze passite</i>	119
7.1.3	<i>Caseificazione di caciocavalli</i>	122
7.2	<i>Metodi</i>	127
7.2.1	<i>Analisi chimico-fisiche</i>	127
7.2.2	<i>Analisi sensoriale</i>	137
7.2.3	<i>Analisi statistica</i>	137
8	<i>Risultati e discussioni</i>	139
8.1	<i>Caseificazione di scamorze</i>	139
8.2	<i>Caseificazione di caciocavalli</i>	146
8.3	<i>Evoluzione della maturazione nella caseificazione di caciocavalli</i>	153
8.3.1	<i>Evoluzione della proteolisi</i>	153
8.3.2	<i>Evoluzione della lipolisi</i>	165
9	<i>Ipotesi di etichettatura dei prodotti misti</i>	166
10	<i>Conclusioni</i>	170
	<i>Bibliografia</i>	173

RIASSUNTO

In Italia nonostante la vasta gamma di prodotti caseari, i prodotti che assumono una reale importanza sul mercato sono pochi e spesso limitati a prodotti tipici o prodotti freschi. Inoltre le produzioni innovative sono spesso gestite da grandi produttori nazionali, e sono oggetto di diversi lavori di ricerca. Per tali motivi l'acquisizione di fette di mercato da parte di piccole realtà produttive quali quelle esistenti in una piccola regione come il Molise, deve necessariamente puntare su produzioni ad elevato contenuto innovativo di processo e di prodotto e sull'azione sinergica con le produzioni tradizionali.

Gli obiettivi del presente lavoro di dottorato hanno visto la realizzazione di formaggi a pasta filata a breve e media stagionatura con un'innovazione di processo e prodotto in modo da soddisfare la presente domanda del mercato, nel rispetto della tradizionalità del prodotto finito.

L'innovazione di processo ha riguardato la standardizzazione e la razionalizzazione di un impianto di asciugatura/stagionatura per prodotti lattiero caseari nel rispetto della tipicità e tradizionalità del prodotto finito. L'impianto, dotato di un sistema di deumidificazione dell'aria a basse temperature, è stato testato su prodotti a pasta filata a breve stagionatura come le scamorze passite e su prodotti a media stagionatura come i caciocavalli. L'impianto ha permesso la standardizzazione e il miglioramento della qualità dei prodotti riducendone al contempo i tempi di asciugatura. Infine ha mostrato facilità d'uso, minimo ingombro e quindi immediata applicabilità anche in piccole realtà produttive.

L'innovazione di prodotto ha invece riguardato l'ottenimento di prodotti a pasta filata a breve e media stagionatura derivanti da latte vaccino miscelato con latte ovino e caprino.

La realizzazione di prodotti caseari a pasta filata innovati nelle formulazioni se è una realtà già consolidata in Italia per i formaggi bufalini, evidenzia, per i prodotti realizzati con latte vaccino/ovino e vaccino/caprino, pochissimi casi in Europa, soprattutto in virtù della

differente composizione del latte di partenza che ne condiziona la tecnologia di produzione e la resa. Essendo inoltre il solo latte vaccino vincolato alla produzione dalle quote latte, l'obiettivo di sviluppare la filiera a partire da diverse tipologie di latte potrebbe avere ricadute particolarmente positive sul territorio. I prodotti ottenuti hanno mostrato buone caratteristiche chimico-fisiche e organolettiche evidenziando inoltre caratteristiche distintive positive e peculiari che possono permettere una diversificazione di prodotto.

Parole chiave: pasta filata, asciugatura dei formaggi, latte ovino e caprino, stagionatura.

ABSTRACT

In Italy, despite the wide range of dairy products, the products having a real importance on the market are few and often limited to the local or fresh products. In addition, innovative products are often realized by large national brewers, after different research studies. For these reasons, the acquisition of market by smaller companies such as those existing in a small region such as Molise, have to necessarily focus on highly innovative production processes and product and on synergistic action with the traditional productions.

The aim of this PhD project is the realization of pasta filata cheeses at short and medium ripening, innovated both in technologies and in formulations so as to satisfy present market demands, with respect of traditionality of finished products.

The process innovation focus on the standardization and rationalization of innovated ripening methods of traditional pasta filata cheeses with respect to the typical, traditional, and microbiological aspects of finished product. The drying plant used was equipped with an air dehumidification system operating a low temperature. Cheeses at short (scamorza passita) and long ripening (caciocavallo) were dried. The innovative drying led to time saving and allowed

to standardize the process. Moreover the tested plant could be used in small dairies for its small size and facility of use.

Product innovation focused on the production of short-and medium-ripened pasta filata cheeses obtained from cow's milk mixed with ewe or goat milk. The realization of pasta filata products innovated in formulation is a strong reality in Italy for buffalo cheese. Instead for cow/ewe cheeses and for cow/goat cheeses few production are found in Europe, since milk composition influences technology and yield. The “quota latte” limits the cow milk production, therefore products realized with different milk may have different positive effects on territory. The obtained products showed good physical-chemical and organoleptic characteristics, having distinctive and positive characteristics that can allow a product diversification.

Key words: pasta filata cheese, cheese drying, goat and ewe milk, ripening.

SEZIONE I

INNOVAZIONE DI PROCESSO IN FORMAGGI A PASTA

FILATA

INTRODUZIONE

L'asciugatura e la stagionatura dei prodotti caseari a pasta filata rappresentano le fasi più importanti, delicate e costose dell'intero processo di produzione. A differenza di alcuni anni fa, oggi non è più permesso di effettuare operazioni di asciugatura e/o stagionatura all'aperto esponendo il prodotto al sole estivo, ma queste operazioni devono avvenire in ambienti chiusi in modo da salvaguardare la qualità dei prodotti e nel contempo la salute del consumatore. Il sistema tradizionale di asciugatura e stagionatura per i formaggi a pasta filata, utilizzato in piccole realtà produttive, prevede però ancora condizioni poco standardizzate.

Spesso infatti i prodotti sono posti ad asciugare, in una prima fase, in locali in cui le condizioni di umidità e temperatura riflettono quelle ambientali e successivamente stagionati in celle refrigerate.

L'esposizione del prodotto alle condizioni ambientali comporta, da una parte lo sviluppo di una microflora locale specifica nonché lo sviluppo indesiderato di muffe superficiali, dall'altro la realizzazione di prodotti caratterizzati da rendimenti discontinui con caratteristiche sensoriali e reologiche fortemente variabili.

A tal fine l'industria casearia si è cimentata, negli ultimi decenni, nell'individuazione di tecniche di conservazione/stagionatura innovative in grado di migliorare la conservabilità dei prodotti.

Su tali premesse la presente ricerca è stata indirizzata all'individuazione e quindi alla standardizzazione di metodi di stagionatura innovativi di formaggi tradizionali a pasta filata nel rispetto della tradizionalità, della tipicità e della sicurezza igienico-sanitaria e microbiologica del prodotto finito.

1. IL FORMAGGIO

1.1 Generalità

Il formaggio rappresenta il più antico e valido metodo conosciuto dall'uomo per concentrare e preservare nel tempo il valore nutritivo del latte. Il formaggio è il prodotto di una serie complessa di operazioni che, dal latte originario, attraverso la formazione di una cagliata, la sua maturazione e lo spurgo del siero, cioè della parte acquosa del latte, arrivano alla formazione di un nuovo prodotto, il formaggio.

Secondo la definizione dettata dal Codex Alimentarius il formaggio è *“il prodotto fresco o stagionato, solido o semisolido ottenuto per coagulazione di latte, latte scremato, latte parzialmente scremato, crema, crema di siero o di latticello, soli o in combinazione tra loro, e per cessione parziale del siero che si separa da detta coagulazione”* (Corradini, 1995).

Il termine formaggio deriva dal tardo latino *formaticum*, mentre *“cacio”* deriva dal latino *caseus*. Il formaggio ha infatti origini che possono risalire a 10000-18000 anni fa, con reperti archeologici che permettono di ipotizzare una sua fabbricazione da parte dei pastori della Mesopotamia. La leggenda narra che fu ottenuto per la prima volta da un mercante arabo che aveva conservato del latte, durante una traversata nel deserto, in un contenitore ottenuto dallo stomaco di una pecora. Il riscaldamento da parte del sole e la rennina presente nello stomaco fecero coagulare il latte che si separò in siero e cagliata. Tra i diversi tipi di formaggio attualmente prodotti, ve ne sono alcuni risalenti a molti secoli fa, altri di origine più recente; le modifiche avvenute nel tempo sono dovute alla fantasia e ai gusti dei produttori e consumatori delle varie epoche; in Europa quasi tutti i formaggi prodotti attualmente ebbero origine tra il XIV e il XVI secolo. Nel XX secolo le principali modifiche sono dovute all'introduzione di impianti industriali di produzione e di nuove tecnologie in grado di ottimizzare la resa di produzione.

Attualmente la produzione di formaggi nel mondo è principalmente concentrata in Europa (Francia, Germania, Italia) e negli USA.

In Italia la produzione casearia ha un ruolo preminente nell'economia assorbendo circa tre quarti del latte disponibile in Italia. Questo segmento è trainato dai più importanti formaggi a Denominazione di Origine Protetta (DOP) (Parmigiano Reggiano, Grana Padano, Pecorino Romano) e da quelli più legati alla tradizione (Mozzarella, Crescenza, Mascarpone, Italice).

La grande tradizione casearia italiana è testimoniata anche dagli elevati consumi che si attestano intorno a circa 20 kg/pro capite l'anno, occupando il quarto posto nel mondo, preceduti da Grecia (27,5 kg/pro capite), Francia (25,8 kg/pro capite) e Germania (21,8 kg/pro capite) (Dati ISTAT, 2010).

La classificazione dei formaggi, anche in virtù della grande abbondanza di varietà (circa 2000 in tutto il mondo), può essere fatta in base a:

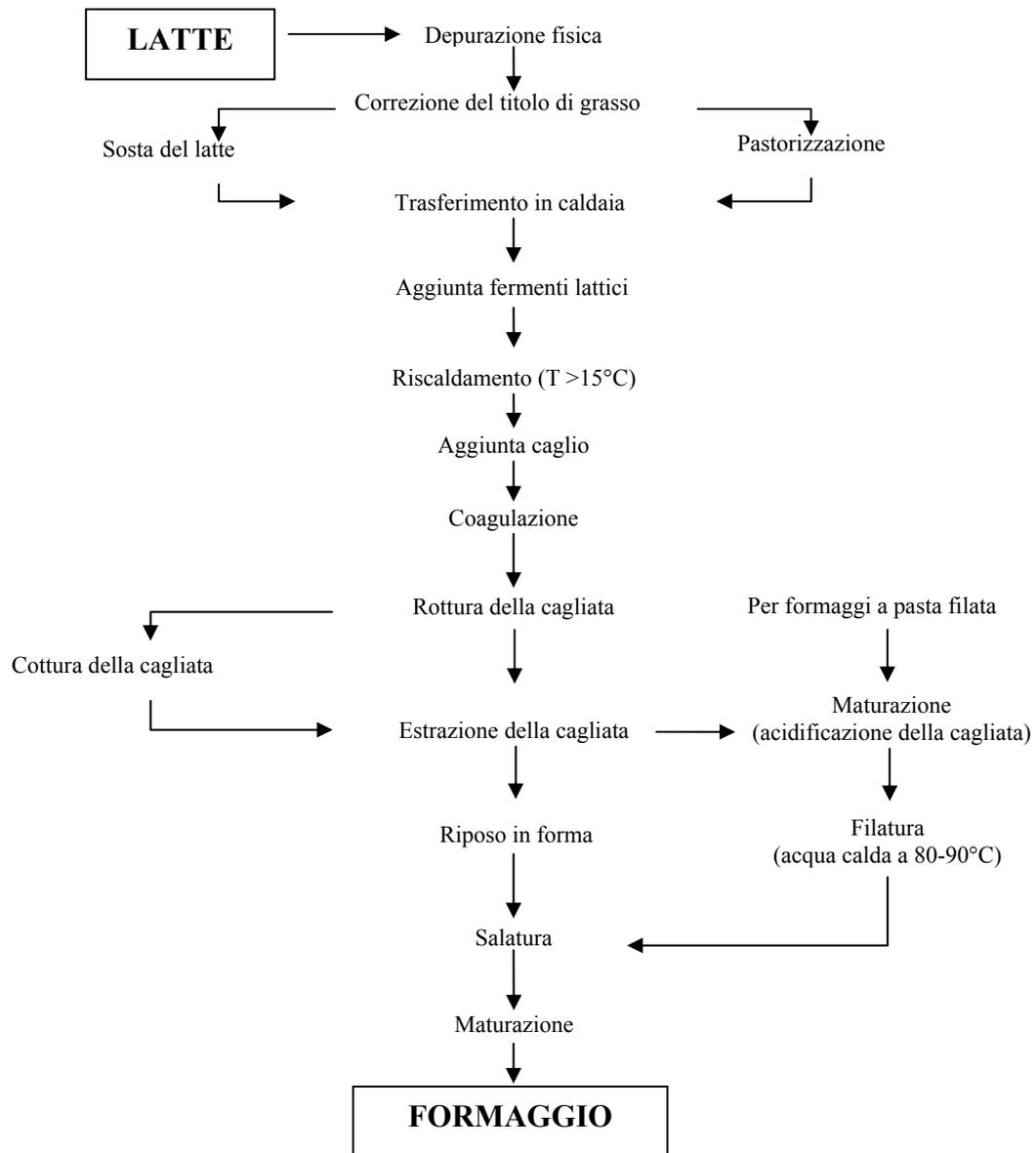
- la specie del latte usato (caprini, ovini, vaccini, bufalini ecc.);
- le modalità di coagulazione della cagliata (coagulazione acida, presamica o entrambe);
- l'acidità (naturale o di fermentazione);
- la consistenza della pasta o il contenuto in acqua (freschi, molli, semiduri, duri, molto duri o da grattugia);
- la temperatura di cottura della cagliata (crudi a temperatura <38°C, semicotti tra 38-48°C; cotti >48°C);
- il tempo di maturazione: formaggi freschi a maturazione extra-rapida (entro 2-3 giorni), o rapida (entro 15 giorni), formaggi a breve stagionatura (entro 30 giorni), formaggi a media stagionatura (entro i sei mesi), formaggi a lunga stagionatura (lenta entro un anno o lentissima oltre un anno);
- il contenuto in materia grassa (magri, semigrassi, grassi, doppia crema) (Cabras and Martelli, 2004).

1.2 Tecnologia di produzione

Il punto focale del processo di produzione del formaggio è costituito dalla coagulazione del latte, momento in cui micelle e submicelle caseiniche si aggregano tra loro in una struttura proteica costituita da un coagulo denominato cagliata. Questa cagliata, separandosi dal siero, trattiene nelle maglie del reticolo proteico, oltre al grasso e a frazioni dello stesso siero, tutti i fattori indispensabili per trasformare durante la stagionatura la cagliata stessa nel formaggio desiderato. La produzione del formaggio può essere brevemente descritta suddividendola in tre fasi principali (Figura 1):

1. preparazione e trattamento del latte;
2. trasformazione del latte in cagliata;
3. maturazione del prodotto finito.

Figura 1: Schema generale di produzione di un formaggio



2. LE PASTE FILATE

2.1 Generalità

Le paste filate rappresentano il maggior contributo che l'Italia abbia dato all'industria casearia mondiale negli ultimi anni.

Il successo internazionale delle paste filate come specialità casearie ha prodotto un vero boom di produzione e di imitazione; all'estero, in Europa ed in America, infatti, il consumo e la produzione delle paste filate, importate o prodotte in loco, ha superato per tendenza lo sviluppo di ogni altro tipo di formaggio, grazie anche alla diffusione di un tipico piatto italiano: la pizza.

Caratteristica peculiare delle paste filate è l'originalità della tecnologia, che non ha riscontro in nessun altro formaggio al mondo.

Tale originalità, comune a tutte le paste filate, consiste nella duplice lavorazione: la caseificazione vera e propria e la filatura, ossia un trattamento su una cagliata già pronta.

La filatura è la proprietà in virtù della quale la cagliata, portata ad elevata temperatura, diventa plastica e può essere tirata in filamenti continui di lunghezza superiore al metro senza perdere eccessivo grasso ed umidità, passando da una struttura granulare discontinua ad una fibrosa e continua.

Le paste filate raggruppano sotto questa denominazione, diversi tipi di formaggi: molli e freschi, (Mozzarelle, Scamorze e Burrate), semiduri freschi o stagionati (Caciocavalli), duri a media o lunga stagionatura (Provolone e Ragusano).

2.2 L'origine delle paste filate

Storicamente le paste filate originano nel Mezzogiorno d'Italia, dove le condizioni primitive della produzione del latte e dei trasporti, facevano sì che il latte giungesse ai luoghi di lavorazione già molto inacidito, determinando le proprietà plastiche della cagliata.

Poco si sa sulle lontane origini delle paste filate, ma pare, secondo dati riportati dall'enciclopedia agraria di Gaetano Cantoni (I edizione 1880) che i Romani producessero tipi di formaggi a pasta filata foggianti a mo' di "*testa di cavallo*" da cui forse il nome *Caciocavallo*.

La prima descrizione certa della tecnologia delle paste filate viene riportata da Ottolini nel 1787, secondo cui il Caciocavallo deriverebbe dall'usanza di appendere due formaggi, caci, legati tra loro da una fettuccina di rafia, passando la stringa a cavallo delle travi del soffitto della stanza ove era il camino, per asciugarli ed affumarli, da cui il nome "*cacio a cavallo*".

Il nome *Mozzarella* deriverebbe invece dal verbo "mozzare" o troncare che, in dialetto campano, si riferisce all'operazione manuale di strozzatura della matassa di pasta filata a mano per ottenere gli ovuli caratteristici di questo formaggio.

Secondo invece altri Autori il nome deriverebbe dal "*mazzoni*" o "*mozzoni*" che anticamente designava i luoghi di allevamento delle bufale e i pastori di bufale nell'agro campano al tempo stesso, e che a sua volta deriverebbe da "*maison*", di epoca franco-angioina.

Tuttavia lo stesso Autore pensa che il termine *Mozzarella* potrebbe derivare dal verbo greco "*muzao*" che significa mungere, da cui mucca.

Il termine "*prova*" o "*provatura*", da cui *Provole* e *Provolone*, origina invece dalla prova di filatura, su piccoli quantitativi di cagliata scaldata, che il casaro compiva per determinare le caratteristiche di filatura della pasta (Salvatori del Prato, 1998).

2.3 Principi tecnologici delle paste filate

La tecnologia di preparazione è comune per tutti i formaggi a pasta filata. La differenza dei vari tipi di prodotti riguarda la pezzatura, la forma conferita ed il tempo di maturazione (Zambonelli *et al.*, 2001).

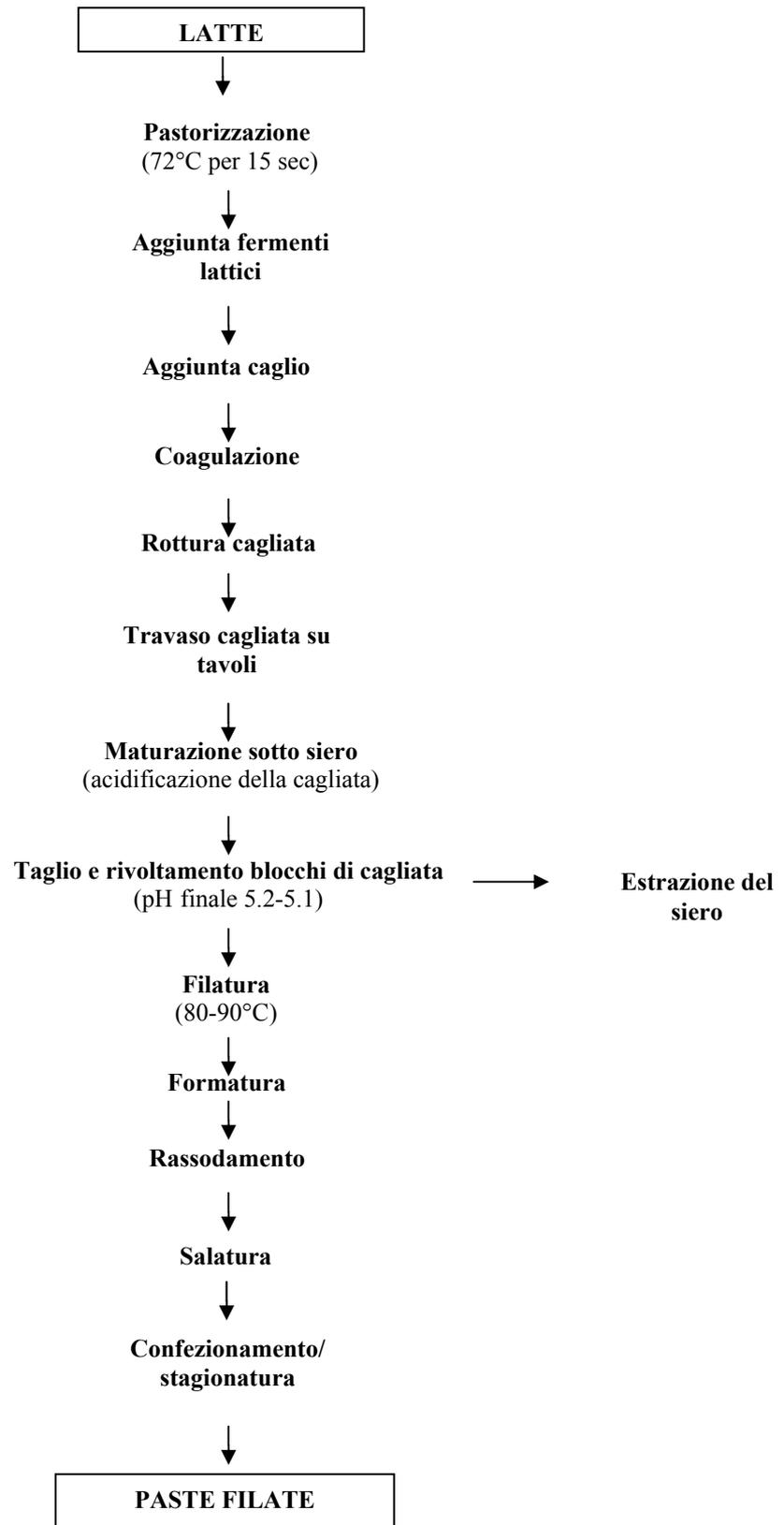
Lo schema tradizionale di lavorazione delle paste filate si può articolare in due fasi: nella prima si realizza la coagulazione della cagliata e la successiva maturazione sotto siero fino a raggiungere una sufficiente acidità per essere sottoposta alla filatura; nella seconda fase la cagliata acidificata viene filata perché assuma la caratteristica struttura filamentosa.

Formatura, salatura e confezionamento o stagionatura completano il ciclo di lavorazione (Figura 2).

La tecnologia di base di questi prodotti si basa sui seguenti capisaldi:

- acidificazione abbastanza spinta del latte in caldaia, per via fermentativa o chimica;
- spurgo ed acidificazione della cagliata fino a pH dell'ordine di 4.9-5.3;
- filatura, cioè trazione meccanica della cagliata inacidita riscaldata, fino ad ottenere una massa fibrosa e plastica;
- raffreddamento della pasta filata dopo aver impartito ad essa, durante la filatura, la forma voluta.

Figura 2: Schema di lavorazione delle paste filate



2.4 Acidificazione della cagliata

Le basi chimiche che regolano le caratteristiche di filatura della pasta, derivano dalla possibilità dell'acido, sviluppatosi durante l'acidimento del latte e della cagliata, di innescare una serie di reazioni. Il paracaseinato monocalcico possiede delle proprietà peculiari: quando è riscaldato a 54°C o più, diventa morbido, fibroso, estensibile, pur ritenendo nella sua rete il grasso inglobato durante la coagulazione del latte.

La struttura della cagliata delle paste filate in funzione delle sue proprietà plastiche, è stata studiata da diversi autori con l'ausilio del microscopio elettronico evidenziando una struttura dapprima granulosa della cagliata e, successivamente alla fase di filatura, fibrosa, orientata parallelamente contenente aggregati di globuli di grasso.

La struttura fibrosa della cagliata non appare fino a quando non si raggiunge un pH pari a 5.8 o meno. L'aumento graduale nella forza e nel numero di legami produce una concentrazione della rete filamentosa della caseina e l'espulsione del siero interstiziale.

Le forze contrattive della cagliata sono contrastate da altri fattori quali il tasso di acidificazione e la contemporanea diminuzione del calcio fosfato colloidale da parte della rete caseinica che agisce in senso opposto.

Il residuo di acqua nella rete capillare è una caratteristica specifica della natura della cagliata ottenuta (Salvatori del Prato, 1998).

I metodi impiegati per ottenere l'acidificazione della cagliata differiscono secondo le seguenti tecnologie:

- acidificazione operata dalla microflora naturale del latte crudo;
- acidificazione operata da fermenti lattici selezionati aggiunti al latte in caldaia come starter;
- acidificazione operata da fermenti lattici selezionati aggiunti al latte in caldaia per insembramento diretto (DVI);

- acidificazione chimica per aggiunta al latte di acido citrico;
- sistemi di acidificazione misti, chimici e biologici.

Il primo metodo, adottato nelle lavorazioni artigianali, fornisce prodotti non uniformi e con scarse caratteristiche igieniche, dipendendo molto dalla qualità del latte di partenza, ma ha il vantaggio di permettere lo sviluppo di sostanze aromatiche da parte della microflora mesofila naturale del latte.

I metodi basati sull'impiego di colture lattiche selezionate, invece, garantiscono una acidità controllata e tempi ridotti di lavorazione, insieme ad un sapore uniforme; queste tecnologie sono molto usate anche a livello industriale.

I batteri lattici utilizzabili per l'acidificazione delle paste filate sono di tipo termofilo (nella maggioranza dei casi) o mesofilo (mozzarella), purchè il loro numero, secondo alcuni autori, non sia inferiore nella cagliata in acidificazione a $4 \cdot 10^5$ ufc/g e comunque tale da permettere una buona acidificazione della cagliata (Salvatori del Prato, 1998).

2.5 La Filatura-formatura

La filatura è la fase della lavorazione che influisce maggiormente sulla consistenza del prodotto finito e sulla resa di lavorazione.

La filatura è la proprietà in virtù della quale una piccola quantità di cagliata, portata a temperature elevate, diventa plastica e può essere tirata in filamenti continui della lunghezza superiore al metro senza perdere eccessivamente grasso ed umidità; quindi rappresenta il passaggio da una struttura granulare discontinua ad una fibrosa e continua.

Le proprietà di filatura della cagliata sono correlate al suo pH di acidificazione.

Nel caso della mozzarella ottenuta da latte vaccino l'allungamento ottimale si ha con un pH di ca. 5.2-5.0, se il valore del pH è inferiore a 4.8 l'eccessiva demineralizzazione della rete di cagliata ne compromette la resistenza e l'elasticità diventa scarsa.

Nelle cagliate prodotte con acidificazione chimica, il pH ottimale è 5.6-5.8, tuttavia le buone proprietà funzionali e plastiche della cagliata si realizzano egualmente, presumibilmente a causa dell'aumento di demineralizzazione, soprattutto se si usa un potente chelante del calcio, come l'acido citrico (Salvatori del Prato, 1998).

Alla filatura segue la formatura che industrialmente è ottenuta grazie ad una macchina formatrice a rulli atta a modellare e ad operare una pezzatura costante del prodotto.

Nella tecnologia tradizionale la formatura avviene manualmente ad opera di due operatori: uno stacca, ovvero mozza, pezzi di pasta filata da una massa di 3-4 Kg, sostenuta dall'altro operatore, conferendo alla pasta forma sferoidale, a treccia o a nodo.

La fase della filatura della pasta, anticamente effettuata a mano, viene oggi lavorata mediante speciali macchine chiamate filatrici, che operano sul principio delle viti senza fine giustapposte e controrotanti, le quali agendo in un bagno di acqua calda, stirano la cagliata, ammorbidita dal calore dell'acqua, trasformandola in una pasta fibrosa e plastica.

I modelli attualmente utilizzati sono diversi: le principali macchine filatrici sono a coclee inclinate e a coclee orizzontali.

Entrambe lavorano bene ma il modello che permette una filatura più spinta della pasta è quello a coclee inclinate (favorito dalla forza di gravità); nel modello a coclee orizzontali invece la pasta fila meno a fondo, tuttavia consente un risparmio di acqua e temperature di filatura più basse, oltre ad una salatura, se questa viene effettuata in filatura, più uniforme e soprattutto, permette di filare paste anche molto acide.

Altri tipi di filatrici, dette a braccia tuffanti, agiscono sul modello delle impastatrici, con bracci meccanici governati da rotismi epicicloidali, che si muovono in contro direzione intersecandosi e pescando sul fondo di un recipiente pieno di acqua calda e cagliata ammorbidita, impastandola e tirandola.

Le filatrici combinate a coclee e braccia tuffanti si prestano bene per le paste filate semidure tipo Caciocavallo, ma possono dare problemi con la Mozzarella se questa deriva da una pasta troppo tenera o acida (rottura della treccia filata). Sono invece adatte a filare Mozzarelle a pasta consistente presamica, permettendo di conservare una elevata umidità.

La filatrice non deve mai essere troppo piena di cagliata, né troppo vuota, né l'acqua in essa contenuta (salata con aggiunta di sale all'acqua di filatura) deve avere una densità tale da fare affiorare la cagliata.

L'acqua di filatura infatti è misurata normalmente circa in due-tre volte il volume della pasta da filare (2-3 q di acqua per q di pasta), ma è importante che non venga riciclata troppo a lungo, specie se la pasta tende a perdere grasso.

Nei sistemi di filatura e produzione meccanizzati, alla filatrice segue una seconda macchina detta "formatrice", consistente ancora in coclee contro giranti e giustapposte che prendono la cagliata filata e la spingono, forzandola entro contenitori foggiate a cilindro o a cono.

Una volta riempiti, questi contenitori si svuotano automaticamente, lasciando cadere la cagliata, formata sul modello del contenitore, entro recipienti di acqua fredda che aiutano a conservare la forma acquistata.

A questi seguono spesso vasche di salamoia dove i formaggi vengono salati.

2.6 La salatura

La salatura è una fase fondamentale del processo di produzione dei formaggi. Questi vengono salati infatti per diverse ragioni:

- aiutare per osmosi la rimozione del siero ancora da spurgare,
- condensare la cagliata,
- rallentare lo sviluppo acido,
- conservare il formaggio rallentando ogni sviluppo batterico,

- indurre una leggera solubilizzazione delle proteine,
- impartire al formaggio il gusto desiderato,
- aumentare il valore nutritivo del formaggio apportando un elemento essenziale all'alimentazione.

Il sale ha un notevole effetto di spurgo sulla cagliate che è tanto più accentuato quanto più il livello ed il tempo di salatura sono elevati.

In genere vi è una relazione inversa tra il contenuto di sale di un formaggio e il suo contenuto in umidità: più un formaggio è salato e meno, a parità di condizioni, è umido (Salvatori del Prato, 1998).

Il sale per diffusione passa dalla soluzione al prodotto con una velocità dipendente dalla concentrazione della salamoia, dalla temperatura e dalle dimensioni del formaggio.

Per i formaggi a pasta filata, la salatura dei prodotti freschi di piccola pezzatura viene realizzata anche addizionando il sale alla paste prima della lavorazione o utilizzando acqua salata a 90°C nella fase di filatura.

La durata della fase di salatura varia in funzione del prodotto ed è compresa tra 2-3 ore fino ad 1 mese per alcune tipologie di prodotti stagionati.

2.7 La scamorza

Il nome di Scamorza deriva quasi sicuramente dal verbo “scamozzare” che significa capitozzare e cioè togliere una piccola porzione nella parte superiore, infatti la forma ricorda appunto quella di un formaggio decapitato.

Il formaggio ha infatti una forma a pera, con una lieve strozzatura nella parte superiore in modo da formare una protuberanza denominata “testa” dalla quale a sua volta sporgono due o più protuberanze, dette “orecchie”.

È un formaggio di piccolo peso, oscillante tra i 200 ed i 500 grammi.

La Scamorza ha pasta bianca, compatta burrosa, senza occhiature, molto più morbida di quella del provolone e del caciocavallo, senza raggiungere la tenerezza della mozzarella. Il sapore è delicato e fresco o, nel caso il formaggio sia stato affumicato, più marcato con aroma e sapore lievemente acre ed acidulo, gradevole.

La tecnologia è simile a quella del provolone, tendente però ad una lavorazione più dolce, con pasta più tenera.

Per la preparazione della scamorza, si ricorre normalmente a latte intero. Il latte viene coagulato a 35° C ca. in 20-30 minuti impiegando caglio liquido a titolo 1:10.000 alla dose di 20-25 ml per hl di latte.

La cagliata, a consistenza ottimale, viene rotta, usando dapprima la spannarola per rivoltare le grosse fette superficiali e poi con la rotella sino a ridurre la massa caseosa in granuli delle dimensioni di una nocciola. A rottura ultimata si lascia depositare il coagulo per alcuni minuti, procedendo quindi all'estrazione di una parte del siero. La cottura avviene aggiungendo siero riscaldato, a temperatura ed in quantità tale da conferire alla massa una temperatura finale non superiore ai 40-42° C.

Nel caso della scamorza la cottura è, a volte, omessa, limitandosi a conservare alla cagliata in maturazione una temperatura intorno ai 35° C, per il periodo necessario. Terminata la cottura, la cagliata viene estratta dalla caldaia, e lasciata a maturare fino a che la pasta, provata con acqua calda a 80-90° C, si lascia filare.

La filatura avviene secondo le modalità in uso per le altre paste filate, mentre la formatura viene di norma effettuata da esperti operai che modellano la pasta con le mani, facendo pressione con i pollici in modo da conferire una forma a sfera.

Infine l'operaio "strozza" la massa nella parte superiore per ottenere il "collo" della forma.

La porzione terminale viene chiusa, modellando con il pollice e l'indice della mano, due o più orecchiette, oppure una piccola palla superiore. Le forme modellate vengono raffreddate in

acqua fredda corrente per almeno ½ ora, poi passano in salamoia concentrata fredda per periodi variabili da 1 a più ore, secondo le dimensioni.

Le forme asciugate si legano a due a due con fibre di giunco o con rafia o altro materiale e, dopo breve stagionatura, sono destinate al consumo.

Il rendimento di questi formaggi è dell'ordine del 12-15% sul prodotto fresco, ma è soggetto a forti cali in stagionatura.

Si può consumare allo stato fresco o entro 30 giorni.

La composizione chimica della Scamorza, è molto variabile in funzione della zona di produzione, del latte impiegato, della tecnologia e dell'invecchiamento dei formaggi in tabella 1 è riportata la composizione media (Salvadori del Prato, 2005).

Tabella 1. Composizione media della scamorza.

Umidità %	Grasso %	Proteine %	Sale %	Ceneri %
43-48	25-30	23-28	4-5	5-7

2.8 Il caciocavallo

Il Caciocavallo è un formaggio crudo, con coagulo per acidità di fermentazione, simile al Provolone, ma a maturazione media, pasta normalmente più tenera e gusto meno piccante.

Prodotto in tre differenti aree: Balcani, Russia e Italia. In Italia il Caciocavallo era un tempo produzione esclusiva delle regioni meridionali, ma, dalla fine del secolo scorso, come del resto per le altre paste filate, la sua produzione si è estesa in tutta l'Italia dove è oggi prodotto con prevalenza nella pianura padana.

Il Caciocavallo si presenta in varie forme, tradizionali e diverse per ogni regione di origine, ma tutte contraddistinte da una forma base, più o meno piriforme, con un ingrossamento a foglia di palla nella parte inferiore, collegato tramite un collo ad una più piccola palla superiore. Al collo vengono normalmente applicate le funi per sospendere il prodotto durante la stagionatura. Con la forma varia anche il peso del formaggio che generalmente oscilla tra 1.5 e 3 kg, anche se non è raro trovare caciocavalli con peso al di fuori di questi limiti. La tecnologia è simile a quella precedentemente descritta per la scamorza.

Di solito la stagionatura si effettua a 15-18°C con umidità relativa dell'80-85% per 15 giorni e successivamente a 12-16°C con umidità relativa dell'85%. L'invecchiamento medio del Caciocavallo è dell'ordine di 1-2 mesi, anche se può raggiungere i 6 mesi - 1 anno (Fox *et al.*, 2004).

Il formaggio maturo si presenta esteriormente con una crosta sottile, liscia, uniforme, consistente, priva di vaiolature e ripiegature. Il colore va dal paglierino al giallo dorato, sino ad un lieve riflesso marroncino per i tipi affumicati. La pasta è compatta, unita, burrosa, priva di occhiatura, di colore bianco o paglierino e di sapore dolce, delicato, raramente piccante nei formaggi giovani. In quelli vecchi tende a divenire più dura ed asciutta, ingiallendo ed assumendo un sapore vagamente piccante e stuzzichevole.

In tabella 2 è riportata la composizione centesimale del Caciocavallo secondo diversi autori.

Tabella 2. Composizione chimica percentuale del Caciocavallo.

Caciocavallo	Acqua (%)	Grasso (%)	Proteine (%)	Ceneri (%)	Grasso s.s. (%)
Albonico e Cerutti	28-39	30-36	30-38	4-7	42-46
Delforno (1985)	38,50	28,60	25,55	4,25	44,30
CNR (Silano)	46,70	23,60	23,13	6,91	41,58

Fonte Salvatori Del Prato, 1998.

3. LA FASE DI ASCIUGATURA DELLE PASTE FILATE

3.1 Generalità

La stagionatura è il periodo che intercorre tra l'uscita della salamoia e il momento in cui un formaggio è pronto per il consumo, avendo acquisito i caratteri sensoriali suoi propri mediante i processi della maturazione.

La maturazione dei formaggi è, infatti, un insieme di complesse reazioni chimico-fisiche ed enzimatiche che trasformano i componenti della cagliata in sostanze caratterizzanti il gusto, l'aroma, il colore, l'aspetto e la struttura della pasta (Corradini, 1995).

I fattori che determinano la maturazione dei formaggi si possono distinguere in endogeni ed esogeni.

I fattori endogeni (residui di coagulante, enzimi del latte e enzimi microbici) si sono configurati nel corso del processo di caseificazione e sono caratteri intrinseci e tipici di ogni formaggio.

I fattori esogeni (temperatura, umidità relativa, velocità di flusso dell'aria, composizione atmosferica) sono rappresentati dalle condizioni ambientali nelle quali i formaggi sono posti a maturare che, a loro volta, condizionano l'azione dei fattori endogeni.

Questi cambiamenti biochimici, (proteolisi, lipolisi, modificazioni del lattosio, dell'acido lattico, del metabolismo del citrato) sono dovuti a diversi tipi di enzimi che sono inizialmente presenti nel latte o sintetizzati da microrganismi coinvolti nel processo di maturazione del formaggio.

La crescita di questi microrganismi dipende da molti fattori, specialmente quelli relativi alla composizione del formaggio (pH, potenziale redox, attività dell'acqua) e alle condizioni

ambientali (temperatura, umidità relativa, velocità di flusso dell'aria, composizione atmosferica) (Ramet, 1997).

Variazioni delle condizioni di maturazione determinano necessariamente variazioni delle caratteristiche del prodotto finito e del tempo necessario alla sua maturazione.

Alcuni tipi di formaggi come fase immediatamente successiva alla tecnologia di produzione, prima di essere sottoposti alla stagionatura vera e propria, richiedono una fase di asciugatura detta anche stufatura al fine di far ispessire la parte superficiale del prodotto.

La fase di asciugatura inoltre favorisce uno spurgo secondario del siero aiutato dal calore. Si compie infatti in locali dove la temperatura e l'umidità rimangono costanti, a livelli richiesti per ogni singola tipologia di formaggio.

La temperatura di asciugatura in genere oscilla tra 22°C e 30°C, senza sbalzi, mentre l'UR è mantenuta elevata intorno all'90%.

L'alta temperatura esalta lo spurgo della cagliata, contribuisce a chiudere la pasta e favorisce la formazione iniziale della crosta, oltre naturalmente a favorire una relativamente rapida e graduale acidificazione.

L'umidità contribuisce a mantenere morbida la superficie evitando la formazione eccessiva di crosta, regola il calo peso e impedisce la screpolatura della superficie.

L'asciugatura può avere una durata variabile secondo i tipi di formaggio, in funzione dell'acidità della cagliata all'inizio dell'asciugatura, del tipo e consistenza della pasta, dell'attività dei fermenti lattici.

Un'asciugatura troppo breve perde il suo effetto, una troppo lunga produce paste gombose, asciutte, iperacide (Salvatori del Prato, 1998).

3.2 Influenza della temperatura e dell'umidità sull'evoluzione del calo peso e sulla formazione della crosta

Le condizioni di temperatura, di umidità relativa, di ventilazione e la durata stessa della stagionatura regolano l'evaporazione, definiscono le caratteristiche organolettiche dei formaggi, modulano le fermentazioni secondarie e i processi di maturazione, interagiscono con lo sviluppo della microflora superficiale dei formaggi.

La temperatura è un fattore chiave, che agisce direttamente sulla velocità delle reazioni enzimatiche e sulla crescita e lo sviluppo dei microrganismi desiderati e non. Infatti aumentare la temperatura è uno dei metodi più semplici ed economici per accelerare la stagionatura; allo stesso tempo è però difficile definire l'incremento senza rischio di modificare significativamente la qualità del formaggio (Law, 2001). La temperatura infatti può influire sulla viscosità e sulle proprietà funzionali dei formaggi a pasta filata (Guinee and Feneey, 2001).

Di conseguenza il profilo della temperatura durante il processo di asciugatura e stagionatura è di solito stabilito e tale profilo varia in accordo con il tipo di formaggio.

Insieme alla temperatura, l'umidità ambientale è il secondo fattore più influente sui processi di maturazione, infatti, umidità elevate della pasta e dell'ambiente tendono a promuovere una maturazione più rapida, ma anche un maggiore inquinamento superficiale dei formaggi e una loro minore serbevolezza. Umidità troppo basse causano invece spaccature e difetti gravi.

La temperatura, insieme all'umidità ambientale, è fondamentale per lo sviluppo della crosta e nel calo peso dei formaggi, infatti, rendendo la superficie dei prodotti sempre più impermeabile all'acqua e quindi meno sensibile all'evaporazione, concorre a mantenere condizioni particolari di attività dell'acqua (a_w) all'interno della pasta e quindi a determinare l'evoluzione della maturazione (Salvadori del Prato, 1998).

La crosta presenta infatti una duplice funzione: costituisce una struttura di sostegno della forma e rappresenta una struttura di separazione, come una barriera, tra l'ambiente esterno e la pasta interna del formaggio; inoltre limita o impedisce la perdita di umidità e dei prodotti gassosi e/o volatili originati durante la maturazione.

Pur presentando spessori variabili secondo i formaggi e le età di questi, la crosta dovrebbe essere sottile e ben differenziata, consistente, dura, elastica e priva di sottocrosta evidente. Nei formaggi con difetti di spurgo o mal governati si possono avere problemi nella formazione della crosta. Le anomalie possono derivare sia da insufficienza, sia da eccesso di asciugatura. Nel primo caso la crosta stenta a formarsi o non si forma affatto e viene facilmente invasa da microflora superficiali; nel secondo caso, invece, la crosta assume uno spessore eccessivo, presenta un'evidente sottocrosta e diviene anelastica. Si forma insomma quella che viene comunemente detta "unghia" (Salvadori del Prato, 1998).

Nel formaggio l'acqua è trasferita dalla superficie bagnata all'aria per evaporazione. Questo fenomeno è governato dalla differenza tra la pressione di vapore della superficie del formaggio e la pressione di vapore dell'aria che circonda la superficie del formaggio. Essa dipende dall'umidità relativa dell'aria e dall' a_w della superficie del formaggio (Simal *et al.*, 2001).

Generalmente, per una data temperatura, l' a_w dipende dalla concentrazione di cloruro di sodio che si trasferisce principalmente per trasporto molecolare, perciò è richiesto un certo tempo (6-7 giorni) per ottenere un'uniforme concentrazione di sale nel formaggio.

Di conseguenza l' a_w della superficie del formaggio non è costante durante i primi giorni di maturazione (Riahi *et al.*, 2007).

Occorre tener presente inoltre che l'umidità rappresenta un elemento di grande importanza sul processo di maturazione, anche dal punto di vista economico: più l'umidità ambientale è bassa, più è alta la perdita di peso.

Nelle celle di stagionatura di solito l'umidità relativa (UR) è controllata in accordo con il tipo di formaggio. L'umidità relativa ha effetto sulla attività dell'acqua della crosta e la perdita di acqua. Un decremento di UR dal 98 al 95% ha mostrato un incremento di perdita di acqua di 2.5 volte. Anche la portata d'aria nelle celle ha un effetto sull'evaporazione dell'acqua. La perdita di peso incrementa di 6 volte quando la velocità dell'aria cambia da 0 a 0.5 m/s. La portata d'aria cambia anche la composizione atmosferica, che agisce sul fenomeno della maturazione. Comunque pochi dati sono stati pubblicati su questo argomento, spiegando, in parte perché la regolazione della composizione atmosferica nelle celle di stagionatura resta empirica (Picque *et al.*, 2006).

Durante la maturazione la massa d'acqua diminuisce a causa dell'evaporazione di acqua; contemporaneamente a questo fenomeno si assiste anche ad una graduale diminuzione della massa secca dovuta alla trasformazione del carbonio in CO₂ e acqua.

Uno studio di Riahi *et al.*, del 2007 mostra che la perdita di peso durante la stagionatura dipende molto di più dall'umidità relativa e non dalla temperatura.

Questo fenomeno è dovuto al fatto che l'UR agisce direttamente sul tasso di evaporazione dell'acqua, invece la temperatura influenza maggiormente la cinetica della reazione enzimatica riguardante il rilascio di CO₂, acqua e metaboliti.

La perdita di peso dei formaggi è inoltre una variabile integrativa che influenza l'evoluzione della stagionatura stessa (Baudrit *et al.*, 2009).

Appare pertanto evidente che le condizioni di umidità e di temperatura, adottate in fase di stagionatura, influenzano sia la qualità del prodotto finito sia i livelli di rendimento.

Questi ultimi per i formaggi a pasta filata variano da una tipologia all'altra, a seconda della durata della stagionatura.

Per il caciocavallo la resa a 24 ore si aggira sull'11-12%, ma è soggetta a forti cali in stagionatura; rese simili si ottengono per le scamorze e per gli altri tipi di pasta filata dura.

3.3 L'asciugatura e la stagionatura tradizionale

A differenza di alcuni anni fa, oggi non è più permesso di effettuare operazioni di asciugatura e/o stagionatura all'aperto esponendo il prodotto al sole estivo, ma queste operazioni devono avvenire in ambienti chiusi in modo da salvaguardare la qualità dei prodotti e nel contempo la salute del consumatore. Il sistema tradizionale di asciugatura e stagionatura per i formaggi a pasta filata, utilizzato nella realtà produttiva regionale, prevede però ancora condizioni poco standardizzate.

Spesso infatti i prodotti sono posti ad asciugare, in una prima fase, in locali in cui le condizioni di umidità e temperatura riflettono quelle ambientali e successivamente stagionati in celle refrigerate.

Il metodo tradizionale è quello di collocare il prodotto in un locale ad una temperatura massima di 25-30°C fino a che la superficie del prodotto non si presenti asciutta e ispessita, il prodotto deve quindi formare la crosta. La stagionatura continua poi in celle refrigerate o magazzini asciutti con un umidità relativa del 75-80% ed una temperatura di 6-10 °C (Rossi, 1993).

L'umidità ambientale rappresenta però un problema indipendentemente dalle condizioni meteorologiche e dalla località geografica, per tutti i produttori di formaggio.

L'esposizione del prodotto alle condizioni ambientali comporta, da una parte lo sviluppo di una microflora locale specifica nonché lo sviluppo indesiderato di muffe superficiali, dall'altro la realizzazione di prodotti caratterizzati da rendimenti discontinui con caratteristiche sensoriali e reologiche fortemente variabili.

Inoltre la fase di ispessimento superficiale del prodotto richiede da 3 a 6 giorni e causa una sensibile perdita di peso del prodotto stesso (5-7%).

Tutto ciò limita fortemente l'accesso a mercati diversi da quello locale, i prodotti inoltre necessitano di operazioni di magazzinaggio (lavaggi, spazzolature) volte alla lotta contro le muffe che facilmente attaccano la superficie degli stessi.

Per questi motivi diventa importante poter controllare l'igrometria dei locali durante le fasi di asciugatura e stagionatura. Diverse sono le soluzioni adottate dalle aziende ma la maggior parte di queste oggi fa uso di celle di stagionatura le quali vengono regolate in una prima fase per asciugare il prodotto e successivamente per stagionare. Tali celle lavorano a ventilazione forzata rimuovendo il calore e l'umidità generata dal formaggio, e creando le condizioni di T e UR più idonee in funzione del formaggio da asciugare/stagionare.

3.4 Scelta dei valori igrometrici delle celle di asciugatura e/o stagionatura

In pratica la maturazione si realizza sempre ad umidità inferiori ai valori di saturazione.

Il formaggio perde umidità in modo continuato e progressivo fino a raggiungere l'equilibrio di a_w della sua superficie con l'ambiente.

Questa perdita è funzione:

- del tenore di umidità totale della pasta: più il formaggio è umido, più tenderà a perdere umidità;
- del rapporto superficie/volume del formaggio: maggiore è il rapporto, maggiore sarà la perdita per evaporazione;
- del tenore di a_w : solo l'acqua libera può evaporare;
- dello strato superficiale dei formaggi: croste dure e asciutte prevengono forti evaporazioni

La scelta dei valori igrometrici dei locali di maturazione deve inoltre tenere conto della sensibilità ai valori di a_w delle categorie di microrganismi la cui crescita sulla superficie dei formaggi conviene eventualmente favorire, o contenere.

In letteratura non ci sono informazioni precise sulle interrelazioni tra valori igrometrici dei locali e la qualità dei formaggi, tuttavia gli autori raccomandano una circolazione dell'aria omogenea, senza perturbazioni violente o forti correnti che, asciugando eccessivamente solo una faccia del formaggio, possano provocare inconvenienti (spaccature del formaggio nei magazzini troppo areati) (Salvadori del Prato, 1998; Mirade *et al.*, 2006).

Infatti i pochi studi pubblicati riguardanti la stagionatura dei formaggi in camere di maturazione chiuse, hanno evidenziato un'alta eterogeneità delle condizioni climatiche e, conseguentemente, hanno evidenziato danni per i formaggi in corso di maturazione.

In un suo studio, Pajonk (2001) ha osservato infatti, nel corso della stagionatura di formaggi Emmenthal in una camera di maturazione, danni alla crosta, attribuendo questo fenomeno alla differenza di oltre il 10% di UR nei vari punti della camera di maturazione.

Di conseguenza la difficoltà nell'ottenere una distribuzione omogenea delle condizioni climatiche nelle celle di maturazione comporta un continuo spostamento dei prodotti da parte degli operatori, affinché essi possano perdere uniformemente l'acqua su tutta la loro superficie, evitando in questo modo che le correnti di aria possano colpire e quindi asciugare solo una superficie dei formaggi (Mirade and Daudin 2006).

4. SCOPO

Il processo di asciugatura e stagionatura dei formaggi rappresenta per molte specialità casearie la fase più lunga, delicata e costosa dell'intero procedimento di produzione.

Ancora oggi le piccole medie aziende casearie impiegano condizioni di asciugatura e stagionatura non standardizzate con ottenimento di prodotti dalle caratteristiche fortemente variabili e contraddistinti dallo sviluppo di una microflora incostante e spesso indesiderata.

Di qui l'esigenza dell'industria casearia di trovare un metodo innovativo che permetta di stagionare i prodotti in tempi più brevi, in modo da minimizzare i costi, di tenere costantemente sotto controllo i parametri ambientali quali umidità relativa e temperatura dell'aria, producendo un prodotto costante nel tempo e preservandone le qualità igienico-sanitarie.

Sulla scorta di tali premesse la finalità di questo progetto di dottorato è stata la standardizzazione e la razionalizzazione di impianti e di metodi di asciugatura innovativi di formaggi tradizionali a pasta filata rispettando nel contempo la tipicità, la tradizionalità, la sicurezza igienico-sanitaria e microbiologica del prodotto finito.

A tale scopo sono state effettuate delle prove di asciugatura innovativa utilizzando un impianto dotato di un sistema di deumidificazione dell'aria a bassa temperatura.

Nella scelta di tale impianto si è tenuto conto delle esistenze di piccole realtà produttive locali e si è quindi preferito un sistema compatto di facile applicazione anche in piccoli caseifici.

5. MATERIALI E METODI

5.1 Materiali

5.1.1 Impianto di asciugatura

Nella scelta dell'impianto di asciugatura si è tenuto conto delle esigenze delle industrie casearie locali caratterizzate nella maggior parte da dimensioni piccole o medio piccole, è stato quindi preferito un impianto facilmente utilizzabile da tali aziende, di contenute dimensioni, con un costo non eccessivo ammortizzabile in tempi brevi, con bassi costi di gestione e, non da ultimo, di facile utilizzo. Inoltre si è ritenuto opportuno utilizzare un prototipo realizzato da un'azienda locale (TRED Technology s.r.l. Campobasso, Italy).

L'impianto di asciugatura prescelto, di cui si riportano le foto (Foto 1) e le specifiche tecniche (Tabella 3), consta di un monoblocco preassemblato e carrellato dotata di un sistema di movimentazione dell'aria la quale viene deumidificata, operando a basse temperature (5-20°C), e inviata nella camera di trattamento del prodotto. Il processo di deumidificazione è continuo, con espulsione dell'aria umida all'esterno.

L'aria immessa asciuga l'acqua esterna e nel primo tratto dello spessore superiore del prodotto, senza indurirlo; permette all'acqua libera presente nel prodotto di passare dallo strato interno a quello esterno, in modo da ottenere una asciugatura più veloce dei prodotti in essa contenuti.

La macchina è inoltre dotata di un quadro comando dal quale è possibile controllare:

- la temperatura di lavoro;
- il gruppo refrigerante ed evaporante;
- la movimentazione automatica dei cestelli e la loro velocità di rotazione;
- l'aspiratore centrifugo e le resistenze elettriche per il riscaldamento dell'aria.

Il carrello è composto da un albero centrale con delle razze su cui appendere i prodotti, inoltre un sistema di lavaggio semiautomatico provvede a sanificare la camera di asciugatura dopo l'utilizzo.

Foto 1. Impianto di asciugatura per prodotti caseari



Tabella 3. Specifiche tecniche dell'impianto di asciugatura

Specifiche tecniche	
Capacità di carico	150-200 Kg
Dimensioni e peso	2500*1500*2000mm - 500 Kg
Temperatura dell'aria	Variabile da 5°C a 20°C
Flusso d'aria	2000mc/h
Filtrazione dell'aria	Filtri in fibra di vetro
Scarico aria	Esterno
Distribuzione del flusso d'aria	Omogeneità oltre il 90%

Relativamente alle tipologie di formaggi da utilizzare si è scelto di testare inizialmente la macchina con prodotti a breve stagionatura, nello specifico scamorze passite di latte vaccino.

La macchina è stata poi testata su prodotti a media stagionatura (caciocavalli). Tutti i prodotti sono stati realizzati da un'azienda molisana (Caseificio Barone srl, Vinchiaturo (CB)).

Al fine di mettere a punto e validare i protocolli di asciugatura sono state effettuate diverse prove sperimentali in cui sono stati variati i parametri di processo della macchina e i tempi di permanenza del prodotto nella macchina. Verranno nella presente trattazione riportate solo le prove che tecnologicamente hanno dato risultati migliori.

5.1.2 Prove di asciugatura su scamorze passite

Sulla produzione di scamorze passite sono stati testati tre diversi tempi di asciugatura. Le scamorze prodotte sono state pertanto divise in quattro tesi: la prima tesi, il controllo (CONT), è stato lasciato ad asciugare in un locale del caseificio per 18 ore (a temperatura e umidità ambientali) e successivamente conservato in cella a 4°C. Le rimanenti tesi: INN A, INN B, INN C sono state trattate nell'impianto di asciugatura con aria deumidificata alle condizioni operative riportate nella tabella 4.

Dopo asciugatura anche le scamorze innovative sono state conservate in cella frigorifera a 4°C per un tempo massimo di 28 giorni.

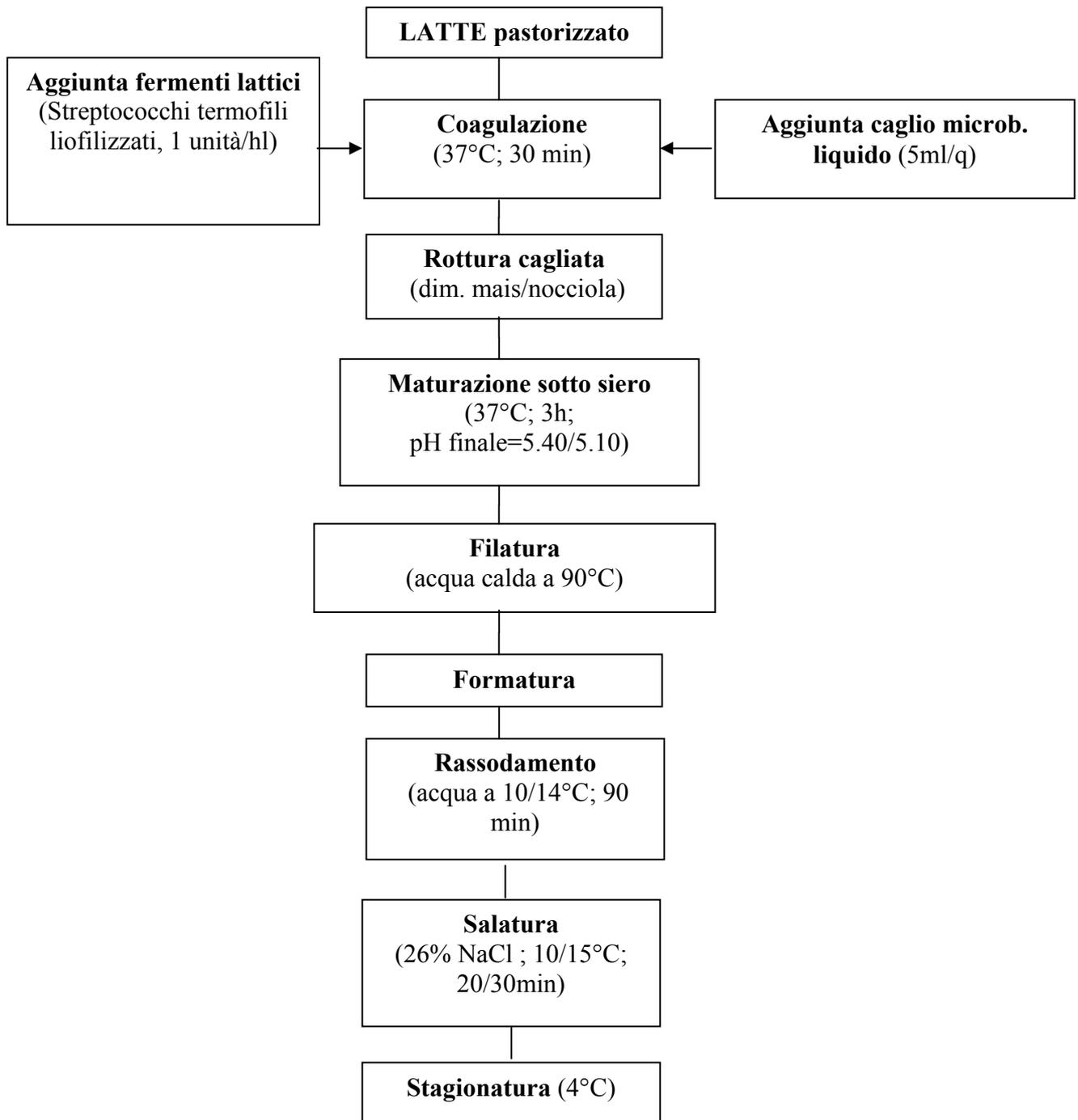
Il diagramma di flusso della lavorazione delle scamorze è riportato in figura 3.

Per tutte le tesi ad intervalli di 18 ore, 2, 7, 14, 21 e 28 giorni sono stati effettuati prelievi di campioni per le analisi chimico-fisiche e microbiologiche.

Tabella 4. Condizioni operative utilizzate nell'asciugatura della scamorze passite.

Tesi	Tempo di asciugatura	Temperatura dell'aria in ingresso (°C)	Umidità relativa dell'aria in ingresso (%)	Flusso d'aria (m³ h⁻¹)
INN A	30 minuti	15	50	2000
INN B	60 minuti	15	50	2000
INN C	90 minuti	15	50	2000

Figura 3. Schema di produzione delle scamorze passite



5.1.3 Prove di asciugatura su caciocavalli

Dopo aver validato i protocolli di asciugatura su prodotti a breve stagionatura, si è provveduto a testare l'impianto sui caciocavalli.

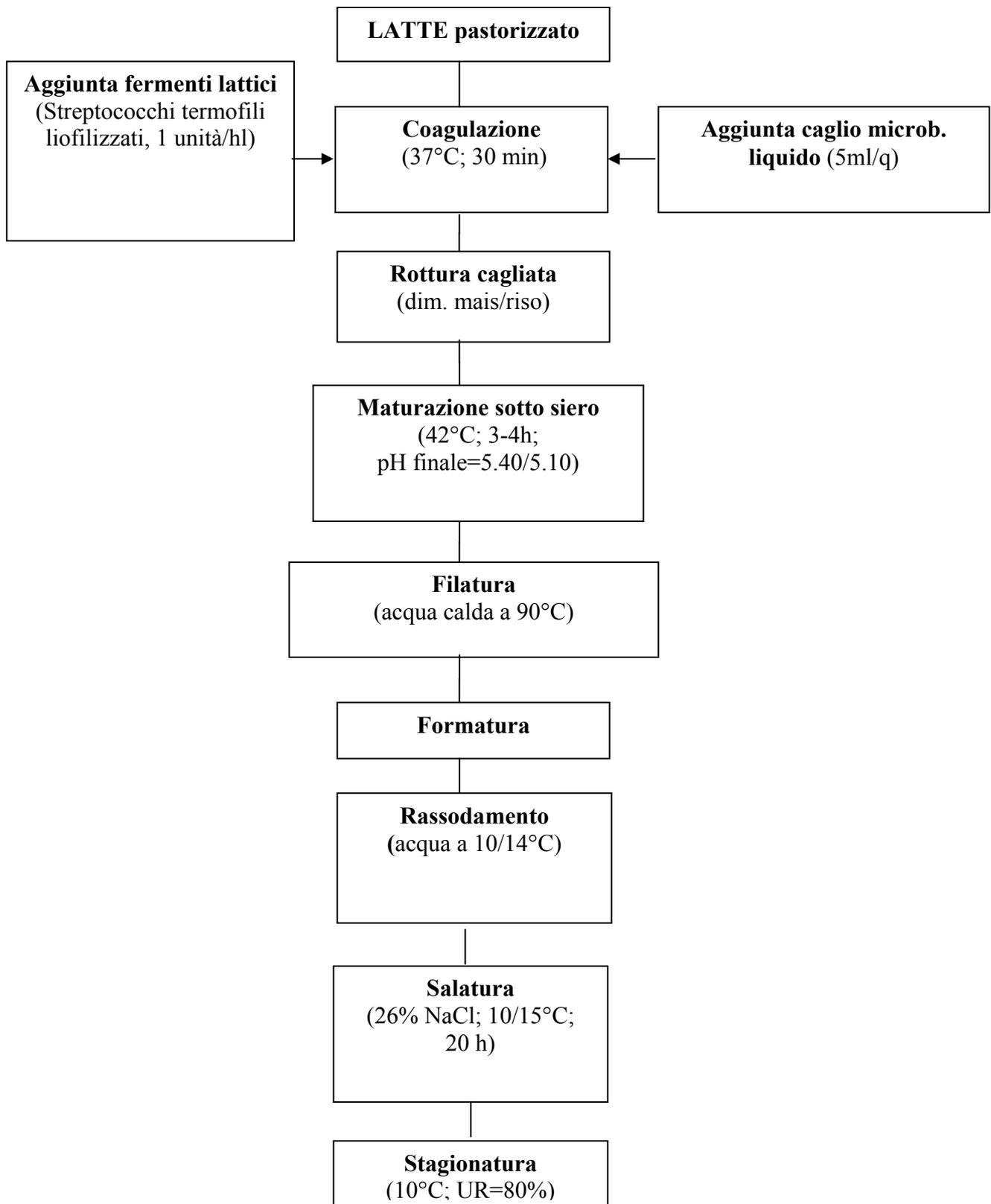
I caciocavalli sono stati prodotti seguendo il diagramma di flusso riportato in figura 4. I campioni sono stati divisi in 4 tesi: 3 tesi innovative sottoposte ad asciugatura nell'impianto pilota per 3, 7 e 10 ore (INN 3, INN 7, INN 10) alle condizioni operative riportate nella tabella 5 e una tesi controllo denominata CACI. Nella pratica di piccoli caseifici i caciocavalli dalla pezzatura di circa 2 Kg vengono lasciati per un determinato tempo a temperatura ambiente fino a quando la superficie non si presenta asciutta e ispessita, questo tempo, variabile in base alle condizioni ambientali dei locali, è di circa 5-7 gg, considerando però che in alcuni casi e, soprattutto nei mesi estivi, la qualità del prodotto potrebbe essere fortemente compromessa si è deciso di lasciare il controllo esposto alle condizioni ambientali per lo stesso tempo dell'asciugatura innovativa (in media 7 ore) e poi posto direttamente in cella di stagionatura. Tutte le tesi quindi dopo asciugatura sono state poste in cella frigorifera a 10°C con un'umidità relativa dell'80% fino 60 giorni di stagionatura.

Per tutte le tesi ad intervalli di 7 ore, 15, 30, 45 e 60 giorni sono state effettuati prelievi di campioni per le analisi chimico-fisiche e microbiologiche.

Tabella 5. Condizioni operative utilizzate nell'asciugatura dei caciocavalli.

Tesi	Tempo di asciugatura	Temperatura dell'aria in ingresso (°C)	Umidità relativa dell'aria in ingresso (%)	Flusso d'aria (m³ h⁻¹)
INN 3	3 ore	15	50	2000
INN 7	7 ore	15	50	2000
INN 10	10 ore	15	50	2000

Figura 4. Schema di produzione dei caciocavalli



5.2 Metodi

I campioni ottenuti a tempo zero e durante la conservazione sono stati sottoposti alle seguenti analisi:

5.2.1 Analisi chimico-fisiche

Determinazione del calo peso

Al fine di valutare le differenze di calo peso tra i prodotti sottoposti ad asciugatura innovativa e i prodotti stagionati tradizionalmente, i campioni sono stati pesati lungo tutto il periodo di stagionatura. Il calo peso è stato calcolato secondo la formula:

$$\text{Calo peso} = 100 - \frac{P_f \times 100}{P_i}$$

dove:

Pf = Peso finale

Pi = Peso iniziale

Determinazione del pH

La determinazione del pH viene eseguita per via potenziometrica, mediante l'utilizzo di un pHmetro.

Per la determinazione del pH nel latte il pHmetro viene immerso nel campione tal quale (Tateo, 1978).

Per quanto riguarda il formaggio 10 g di campione vengono sospesi in 100 ml di acqua distillata. Successivamente si centrifuga la sospensione, si separa per decantazione il surnatante e si filtra. Sul filtrato si misura il pH (G. U. n. 229 del 2 ottobre 1986).

Determinazione dell'acidità

Per acidità del latte s'intende il risultato di una titolazione e il suo valore è espresso dai millilitri di una soluzione alcalina a titolo noto necessari a portare il pH di una determinata quantità di latte al pH di viraggio dell'indicatore fenolftaleina; questo vira dall'incolore al rosa a pH 8.4. L'acidità espressa come grado Soxhlet-Henkel (°SH): equivale ai ml di NaOH N/4 per titolare 100 ml di latte (Corradini, 1995).

L'acidità del formaggio è anch'essa il risultato di una titolazione e il suo valore è espresso dai mL di NaOH 0.1N necessari per portare una soluzione di 10g di campione al viraggio della fenolftaleina. Si pesano circa 10 g di campione; si aggiungono 50 ml di acqua distillata, bollita di recente, e si porta alla temperatura di circa 40°C. Si omogeneizza per 5 minuti. Si trasferisce la sospensione in un matraccio tarato da 100 ml; portando a volume con acqua distillata, bollita di recente, e si filtra su carta da filtro a filtrazione rapida.

Si prelevano 25 ml del filtrato, si aggiungono 5 gocce di fenolftaleina al 2% in etanolo e si titola fino al viraggio con NaOH 0.1 N. Per i calcoli si considera che 1 mL di NaOH 0.1N corrisponde a 0.009g di acido lattico, pertanto

Acidità espressa in g di acido lattico per 100 g di prodotto = $(V * 0.9)/p$

Acidità espressa in meq per 100 g di prodotto = $(V * 0.1/p) * 100$

(G. U. n. 229 del 2 ottobre 1986).

Determinazione della materia secca

Il campione viene sottoposto ad essiccamento in stufa a $102 \pm 2^\circ\text{C}$. La quantità percentuale di materia secca (s.s.) è una misura gravimetrica data dalla differenza di peso del campione prima e dopo l'essiccamento, in seguito all'eliminazione di acqua e sostanze volatili.

Procedura per la determinazione dell'umidità nel latte: G.U. n. 407 del 31 dicembre 1992.

Procedura per la determinazione dell'umidità nel formaggio: G. U. n. 229 del 2 ottobre 1986.

Determinazione delle ceneri

Il contenuto in ceneri di un campione rappresenta la quantità di minerali che residuano dopo la carbonizzazione e la calcinazione di una matrice alimentare.

Il campione subisce una carbonizzazione e successiva calcinazione in muffola a 525°C per almeno 6 ore, fino ad ottenere un residuo bianco.

Procedura per la determinazione delle ceneri nel latte: A.O.A.C.-16.035, 1984.

Procedura per la determinazione delle ceneri nel formaggio: G. U. n. 229 del 2 ottobre 1986.

Determinazione delle proteine

La determinazione dell'azoto totale viene eseguita con il metodo Kjeldhal che prevede tre fasi di analisi: mineralizzazione del campione in presenza di H_2SO_4 , distillazione in corrente di vapore in presenza di NaOH e successiva titolazione con H_2SO_4 a concentrazione nota. Il contenuto in proteine è calcolato moltiplicando il contenuto in azoto totale per il fattore di conversione per latte e derivati (6.38).

Procedura per la determinazione delle proteine nel latte: G.U. n. 407 del 31 dicembre 1992.

Procedura per la determinazione delle proteine nel formaggio: G. U. n. 229 del 2 ottobre 1986.

Determinazione dell'azoto non caseinico nel formaggio

La quantità di azoto non caseinico (NCN) è determinata sul filtrato, ottenuto a seguito della precipitazione di tutte le caseine presenti nel campione. Il campione viene trattato con citrato di sodio 0.5 M, omogeneizzato e portato a pH 4,6 mediante aggiunta di acido cloridrico. È sul filtrato, quindi, che viene effettuata l'analisi secondo Kjeldahl, per la determinazione dell'azoto residuo dopo precipitazione (G. U. n. 229 del 2 ottobre 1986).

Determinazione dell'azoto solubile in acqua nel formaggio

Il prodotto viene omogenizzato in acqua e filtrato dopo circa 12 ore di riposo. La quantità di azoto solubile (NS) è determinata sul filtrato dosando l'azoto secondo Kjeldahl (G. U. n. 229 del 2 ottobre 1986).

Determinazione dell'azoto non proteico nel formaggio (Resmini et al., 1985)

La quantità di azoto non proteico (NPN) è determinata sul filtrato, ottenuto a seguito della precipitazione di tutte le proteine presenti nel campione, mediante aggiunta di TCA (acido tricloroacetico) al 20%. È sul filtrato, quindi, che viene effettuata l'analisi secondo Kjeldahl, per la determinazione dell'azoto residuo dopo precipitazione.

Determinazione della materia grassa

Il tenore in materia grassa è determinato gravimetricamente previa idrolisi del prodotto con soluzione ammoniacale (per la matrice latte) o con acido cloridrico (per la matrice formaggio) addizionato ad alcool etilico e successiva estrazione della materia grassa dalla soluzione con etere etilico e etere di petrolio, evaporazione dei solventi e pesata del residuo.

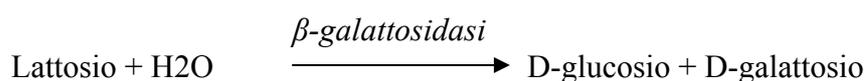
Procedura per la determinazione della materia grassa nel latte: G.U. n. 407 del 31 dicembre 1992.

Procedura per la determinazione della materia grassa nel formaggio: G. U. n. 229 del 2 ottobre 1986.

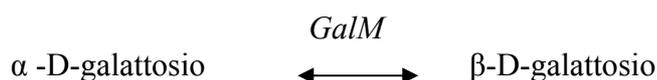
Determinazione del lattosio

Il lattosio è determinato spettrofotometricamente con Kit enzimatico Megazyme K-LACGAR 02/05.

Il lattosio è idrolizzato a D-glucosio e D-galattosio a pH 4.5, mediante l'attività dell'enzima β -galattosidasi ed in presenza di acqua.



L'interconversione delle forme anomeriche α e β del D-galattosio è catalizzata dall'enzima Galattosio-mutarotase (GalM).



Il β -Galattosio è ossidato a pH 8.6 in presenza di nicotinammide-adenin-dinucleotide (NAD^+) ad acido D-galattosico mediante l'attività dell'enzima β -Galattosio Deidrogenasi (Gal-DH).



La concentrazione di NADH, che si forma in questa reazione, è stechiometrica alla quantità di lattosio e D-galattosio, rispettivamente.

La quantità di NADH è determinata dall'incremento in assorbanza a 340 nm.

Per la determinazione del lattosio 1 g di campione è diluito con 60 ml di acqua distillata.

La soluzione così ottenuta è posta a 50°C per 15 min sotto agitazione occasionale. Sono aggiunti 2 ml di Carrez I (3.6 g di $K_4[Fe(CN_6)]3H_2O$ in 100 ml di acqua distillata) e 2 ml di Carrez II (7.2 di $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ in 100 ml di acqua distillata).

Si agita e si aggiungono 4 ml di NaOH 100 mM. Si porta a volume con acqua distillata e si filtra un'aliquota della soluzione con filtro Whatman No 1.

0.1 ml del filtrato è utilizzato per il dosaggio.

(G.U. n.229 del 02/10/1986).

5.2.2 Analisi sensoriale (Regolamento per il settore latte e latticini (B.U. n.12 DD. 07/03/1978 – B.U. n.24 DD. 21/05/1996))

L'analisi sensoriale è stata effettuata da un panel di assaggiatori esperto utilizzando la scheda allegata (Tabella 6) in cui sono riportati una serie di descrittori quali, sapore, odore, aspetto interno e aspetto esterno, con un punteggio variabile da 0 a 3, o da 0 a 8, per ciascun descrittore (Tabella 7).

Tabella 6. Scheda di valutazione

Descrittori	A				B				C				D			
Aspetto Esterno	3	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1	0
Aspetto Interno	3	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1	0
Odore	3	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1	0
Sapore	8	7	6	5-0	8	7	6	5-0	8	7	6	5-0	8	7	6	5-0

Tabella 7. Descrittori e punteggi

Esterno	Interno	Odore	Sapore
3 pt caratteristico	3 pt caratteristico	3 pt caratteristico	8 pt caratteristico
2 pt difetti leggeri	2 pt difetti leggeri	2 pt difetti leggeri	7 pt difetti leggeri
1 pt difetti marcati	1 pt difetti marcati	1 pt difetti marcati	6 pt difetti marcati
0 pt difetti gravi	0 pt difetti gravi	0 pt difetti gravi	5-0 pt difetti gravi

5.2.3 Analisi del colore

La determinazione colorimetrica è avvenuta attraverso la misurazione di tre parametri:

L*, indice di luminosità, (100= bianco; 0= nero);

a*, coordinata colore (+= rosso; -= verde);

b*, coordinata colore (+= giallo; -= blu);

mediante un colorimetro tristimolo (CR300 Chroma-meter, Minolta, Osaka, Japan).

L'apparecchio è stato calibrato con una piastra standard di ceramica bianca (Y= 93,00; X= 0,3160; y= 0,3319).

Il colore è stato misurato mediante il sistema CIELab, utilizzando un illuminante D65 ed un osservatore standard 10°.

Il sistema CIELab misura il colore di un oggetto e deriva da un processo di normalizzazione matematica dello spazio tridimensionale, che trasforma i valori tristimolo X, Y, Z nelle funzioni L*, a*, b*.

Nello spazio colorimetrico L* è rappresentato sull'asse centrale, come mostrato nella figura 5 ed indica la luminosità, mentre a* e b* sono le coordinate di aromaticità ed appaiono sul piano orizzontale.

In particolare nel diagramma di aromaticità, a^* e b^* indicano rispettivamente il grado di rosso/verde e quello di giallo/blu.

L'asse a^* va da sinistra verso destra, quindi $+a^*$ è la direzione del rosso, $-a^*$ è la direzione del verde.

Per quanto riguarda l'asse b^* , invece, uno spostamento verso la direzione $+b^*$ indica un avvicinamento al giallo, mentre la direzione $-b^*$ indica un avvicinamento al blu.

Il centro è acromatico; quando entrambi i valori aumentano, ed il punto si sposta dal centro, la saturazione del colore aumenta (Bisconti, 2001).

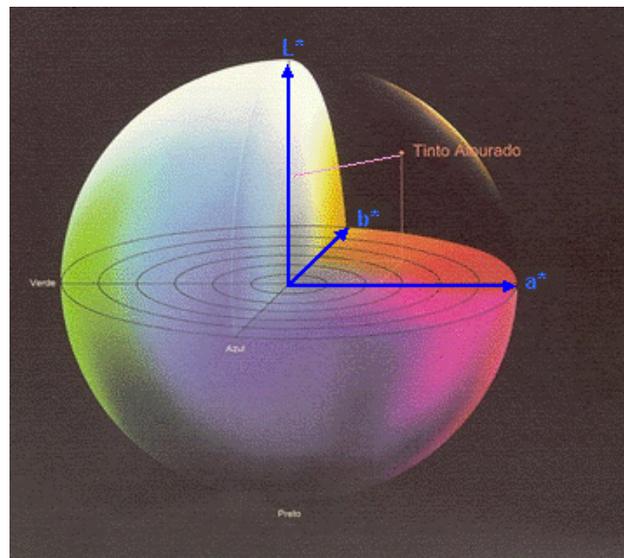


Figura 5. Rappresentazione del solido del colore per lo spazio colorimetrico L^* , a^* , b^*

5.2.4 Analisi reologiche

Determinazione dello spessore della crosta

Lo spessore della crosta è stato valutato dopo scansione di una fetta di scamorza dello spessore di 2-3 mm, e successiva misurazione dello strato più esterno a colorazione più scura con l'ausilio di un programma informatico (*Microsoft Photo Editor*). Lo spessore è stato

misurato in pixel mediando aritmeticamente 3 diversi punti per ogni fetta. Si consideri che 1 millimetro equivale a circa 40 pixel.

Determinazione della durezza

Per le prove di texture è stato utilizzato un analizzatore di struttura Texture Analyzer TA-XT2 Stable Micro Systems. La durezza del campione è stata determinata sull'intero campione misurando la forza di una probe cilindrica da 5 mm di diametro (P-5) che comprime il campione fino ad una determinata distanza. La durezza (hardness) è determinata dalla forza massima espressa in grammi esercitata dalla sonda cilindrica durante un ciclo di compressione.

5.2.5 Analisi microbiologiche

Determinazione delle cariche microbiche

I gruppi microbici ricercati, i substrati utilizzati e le modalità di incubazione sono riportati in tabella 8.

Tabella 8. Gruppi microbici ricercati e relativi terreni, temperature e tempi di incubazione

Gruppo microbico ricercato	Substrato	Temperature e tempi di incubazione
Lattobacilli mesofili	MRS anaerobiosi*	28°C 48h
Lattobacilli termofili		37°C 48h
Eumiceti	YPD	28°C 72h
<i>Enterobacteriaceae</i>	VRBGA	37°C 48h
Coliformi totali	VRBLA	37°C 48h
Coliformi fecali		44°C 24h
Carica mesofila totale	PCA	28°C 48h

*atmosfera modificata (ANAEROGEN, OXOID)

Una quantità pari a 1mL di campione liquido, prelevata asetticamente, è stata diluita con 9mL di soluzione fisiologica (9g/L di NaCl) e sono state allestite le diluizioni decimali impiegate per inoculare in doppio le piastre utilizzate per i conteggi microbici.

Le analisi microbiologiche sono state effettuate campionando il centro del formaggio e la parte esterna (crosta).

5.2.6 Analisi statistica

Sui risultati ottenuti è stata applicata un'analisi della varianza con il test Student-Newman-Keuls ($p < 0.05$) al fine di valutare la significatività dei dati.

6. RISULTATI E DISCUSSIONI

6.1 Prova di asciugatura sulla scamorza

La figura 6 mostra l'andamento del calo peso nei campioni CONT (asciugato tradizionalmente a temperatura ambiente), INN A (sottoposto ad asciugatura innovativa per 30 minuti), INN B (sottoposto ad asciugatura innovativa per 60 minuti) e INN C (sottoposto ad asciugatura innovativa per 90 minuti) nelle prime 18 ore di asciugatura. Il campione controllo mostra un calo peso minore dei campioni innovativi durante il trattamento di asciugatura, tale andamento si inverte dopo circa 10 ore di stagionatura quando il controllo inizia a mostrare un calo peso maggiore dei campioni innovativi. A 18 ore il controllo mostra un calo peso pari a 4.49 % rispetto ad una media di 3.19 % dei tre campioni innovativi.

La figura 7 e la tabella 9 evidenziano l'andamento del calo peso durante la stagionatura negli stessi campioni, per comodità i dati sono riportati esprimendo i tempi di asciugatura e stagionatura in ore.

Il campione innovativo asciugato per 30 minuti (INN A) non mostra differenze nel calo peso rispetto al campione controllo ($p > 0.05$); i campioni che hanno subito un trattamento di 60 minuti (INN B) e di 90 minuti (INN C), pur presentando un andamento leggermente difforme, mostrano una significativa riduzione del calo peso rispetto al controllo durante l'intero ciclo di stagionatura.

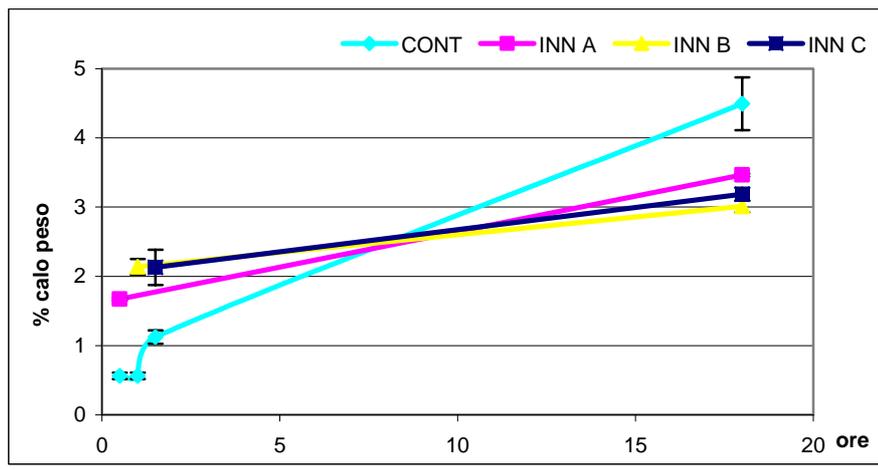
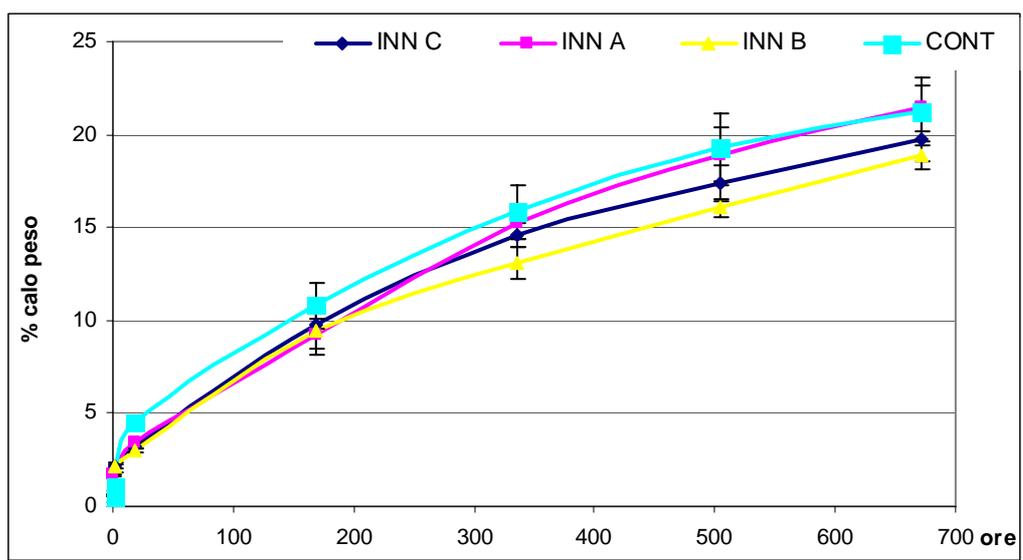


Figura 6. Calo peso delle scamorze durante le prime 18 ore di asciugatura.



7 gg = 168 ore; 14 gg = 336 ore; 21 gg = 504 ore; 28 gg = 672ore

Figura 7. Calo peso delle scamorze durante la stagionatura.

Tabella 9. Andamento del calo peso delle scamorze durante la stagionatura.

Tempo (h)	CONT	INN A	INN B	INN C
0.5	0.6 ± 0.05 ^a	1.7 ± 0.02 ^b		
1	0.6 ± 0.05 ^a		2.1 ± 0.11 ^b	
1.5	1.1 ± 0.10 ^a			2.1 ± 0.25 ^b
18	4.5 ± 0.38 ^a	3.5 ± 0.02 ^a	3.0 ± 0.08 ^b	3.2 ± 0.09 ^b
168	10.8 ± 1.25 ^a	9.3 ± 1.15 ^a	9.5 ± 1.02 ^b	9.8 ± 0.28 ^b
336	15.8 ± 1.43 ^a	15.3 ± 0.85 ^a	13.1 ± 0.86 ^b	14.6 ± 0.64 ^b
504	19.3 ± 1.82 ^a	18.9 ± 1.56 ^a	16.0 ± 0.52 ^b	17.4 ± 0.94 ^b
672	21.2 ± 1.85 ^a	21.4 ± 1.21 ^a	18.9 ± 0.77 ^b	19.7 ± 1.19 ^b

^{a, b}:differenti lettere nella stessa riga indicano differenze significative.

L'andamento del calo peso è ulteriormente confermato dalla variazione di umidità dei campioni nel tempo, dati che evidenziano un contenuto di acqua residua superiore in tutti e tre i campioni innovativi rispetto al controllo (tabella 10).

Tabella 10. Valori di umidità, pH, acidità, lattosio e galattosio a 0, 7 e 21 giorni.

	Umidità (g/100g)	pH	Acidità (g ac. lattico/100g s.s.)	Lattosio (g/100g s.s.)	Galattosio (g/100g s.s.)
Tempo 0	50.2 ± 0.06	5.94 ± 0.010	0.28± 0.020	0.38 ± 0.057	0.79 ± 0.031
CONT 7 gg	42.9 ± 0.19	5.97 ± 0.000	0.27± 0.050	0.04 ± 0.006	1.05 ± 0.016
CONT 21gg	39.0 ± 0.20	5.70 ± 0.100	0.25± 0.070	0.00	0.91 ± 0.012
INN A 7 gg	45.3 ± 0.49	5.98 ± 0.100	0.33± 0.020	0.15 ± 0.052	1.04± 0.016
INN A 21 gg	39.6 ± 0.40	5.72 ± 0.100	0.25± 0.020	0.02± 0.023	1.01 ± 0.047
INN B 7 gg	43.2 ± 0.23	6.00 ± 0.000	0.28± 0.030	0.23± 0.050	1.02 ± 0.015
INN B 21 gg	40.1 ± 0.34	5.75 ± 0.000	0.25± 0.050	0.00	1.04 ± 0.012
INN C 7 gg	43.4 ± 0.28	5.94 ± 0.000	0.31± 0.015	0.19 ± 0.100	1.08 ± 0.025
INN C 21 gg	39.2 ± 0.23	5.89 ± 0.020	0.23± 0.010	0.14 ± 0.012	1.01 ± 0.002

Nella tabella 10, inoltre, sono riportati i valori di pH, acidità (espressa come g di acido lattico su 100g di sostanza secca), lattosio e galattosio a tempo zero e dopo 7 e 21 giorni di stagionatura a 10°C. I valori di pH e acidità ottenuti non mostrano variazioni significative tra i

diversi lotti. I dati del lattosio dei diversi campioni a 7 giorni mostrano valori differenti, il controllo infatti registra valori più bassi rispetto ai tre lotti innovativi, dimostrando un'iniziale maggiore attività enzimatico-microbiologica.

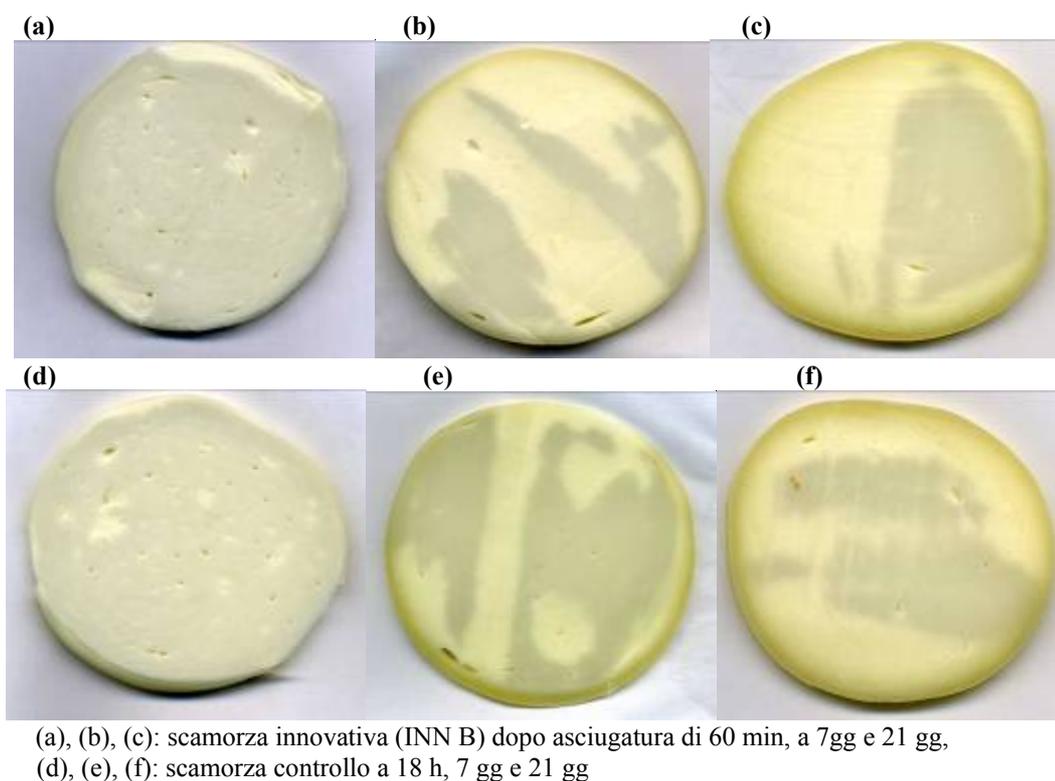
A 21 giorni tutti i campioni arrivano a valori pari a zero di lattosio eccetto per il campione INN C.

I dati del calo peso e dell'umidità (Figura 6 e 7 e Tabella 9 e 10) sono spiegabili se si suppone che l'operazione di asciugatura condotta nell'impianto pilota per i campioni innovativi porti alla formazione di una crosta più dura e definita che trattiene l'acqua all'interno del prodotto impedendone l'evaporazione.

Al fine di verificare tale ipotesi si è valutato l'andamento del processo misurando lo spessore della crosta delle scamorze durante la stagionatura.

A scopo di esempio, nella figura 10, si riportano le scansioni della scamorza innovativa B dopo 60 minuti di asciugatura (a) e dopo 7 (b) e 21 (c) giorni di conservazione refrigerata, messe a confronto con la scamorza controllo dopo 18 ore (d) di asciugatura a temperatura ambiente, dopo 7 (e) e 21 (f) giorni di conservazione refrigerata.

Figura 10. Scansioni di una fetta di scamorza.



I dati di misurazione dello spessore della crosta durante le prime 18 ore di asciugatura sono riportati in figura 11.

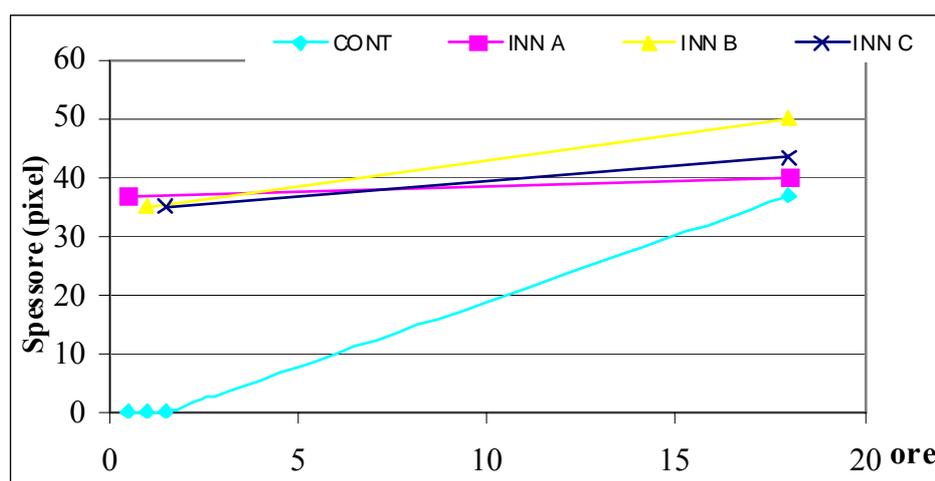
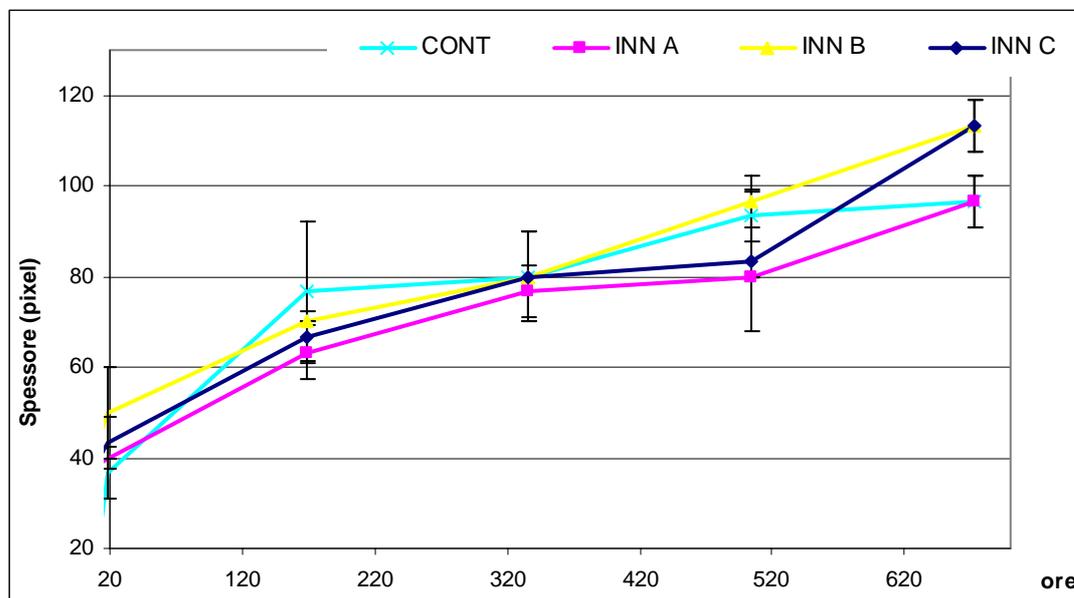


Figura 11. Spessore della crosta durante le prime 18 ore di asciugatura.

Dopo il trattamento di asciugatura a 30, 60 e 90 minuti i prodotti innovativi hanno uno spessore della crosta pari a quello registrato a 18 ore per il campione controllo. Il trattamento di asciugatura innovativo produce lo stesso effetto dell'asciugatura tradizionale (ispessimento

della crosta) in un tempo minore. L'andamento dello spessore della crosta dopo le prime 18 ore di asciugatura è riportato in figura 12.



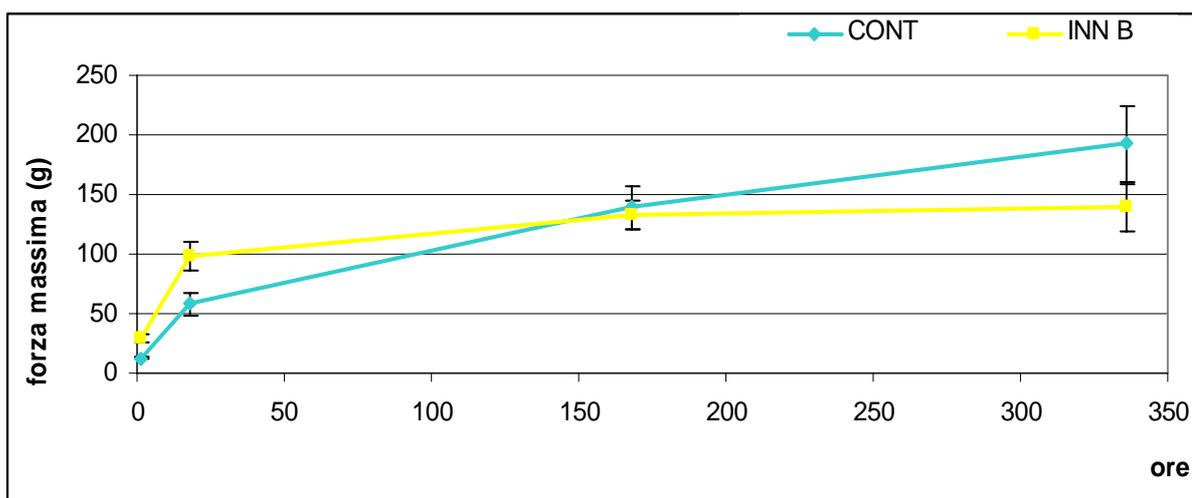
7 gg = 168 ore; 14 gg = 336 ore; 21 gg = 504 ore; 28 gg = 672 ore

Figura 12. Spessore della crosta durante la stagionatura.

Successivamente alle 18 ore di stagionatura gli spessori della crosta tendono ad uniformarsi per poi presentare differenze significative a 28 giorni (672 ore) per i campioni INN B e INN C i quali mostrano uno spessore maggiore del controllo.

Sulla base dei risultati prima discussi e dalle osservazioni visive della superficie delle scamorze, il tempo ottimale di asciugatura innovativa è risultato di 60 minuti (INN B). Infatti 60 minuti di trattamento permettono la formazione di una crosta omogenea e definita che, oltre a dare un aspetto esterno caratteristico al prodotto, è in grado di determinare un minore calo peso rispetto al controllo.

Sui campioni asciugati per tale tempo è stata quindi valutata la durezza della crosta con analizzatore di struttura dotato di una sonda a cilindro come descritto in materiali e metodi (Figura 13).



7 gg = 168 ore; 14 gg = 336 ore

Figura 13. Durezza della crosta

La prova mostra nella prima fase di asciugatura una maggiore durezza del campione INN B rispetto al controllo, ciò è visibile soprattutto nelle prime 18 ore. Dopo circa 100 ore fino al termine della stagionatura il valore si equipara a quello del campione controllo.

Sulla scamorza controllo e il campione innovativo INN B è stato eseguito, dopo 7 giorni di conservazione, un panel test al fine di verificarne le caratteristiche organolettiche (tabella 11).

I parametri presi in considerazione per valutare le caratteristiche sensoriali delle scamorze sono stati: aspetto esterno, aspetto interno, odore e sapore.

Dall'analisi dei risultati ottenuti (figura 14 e tabella 11) la scamorza innovativa ha riportato punteggi più elevati per tutti i descrittori, in particolare il sapore è stato particolarmente apprezzato perché più cremoso. La maggiore cremosità è probabilmente da attribuire in parte al contenuto maggiore in acqua nella parte intera nella scamorza.

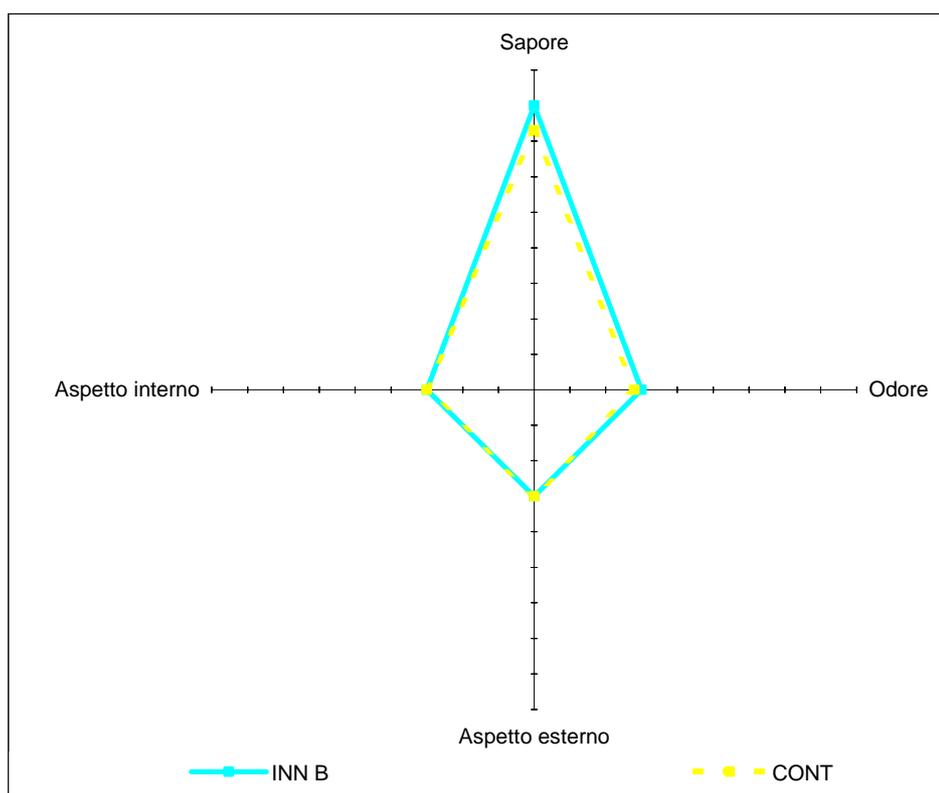


Figura 14 . Confronto tra scamorza tradizionale e innovativa a 7 giorni di conservazione.

Tabella 11. Valutazione parametri sensoriali.

	Sapore	Odore	Aspetto esterno	Aspetto interno
INN	Caratteristico	Caratteristico	Caratteristico	Caratteristico
CONT	Caratteristico	Caratteristico	Caratteristico	Caratteristico

Parallelamente alle analisi chimico-fisiche è stato valutato nel tempo l'andamento del colore, riportato nelle foto 2, 3, 4 e 5 e nelle figure 15, 16 e 17. Nelle figure 15, 16 e 17 i valori di INN A, INN B, e INN C riportati a tempo zero si riferiscono ai campioni trattati rispettivamente a 30, 60 e 90 minuti.

L'indice di luminosità (L^*) diminuisce durante la conservazione per tutti i campioni, la coordinata colore rosso/verde (a^*) resta invece negativa durante i 28 giorni e la coordinata colore giallo/blu (b^*) aumenta nel tempo.

Non si osservano particolari differenze tra le diverse tesi ad eccezione della coordinata colore giallo/blu (b^*) che presenta un'elevata deviazione standard soprattutto nella scamorza asciugata per 30 minuti (INN A) durante i primi 7 giorni di conservazione. Tale andamento può essere spiegato dalla disomogeneità di colore della superficie esterna dopo il trattamento di asciugatura come evidente dalle foto 3, non riscontrabile negli altri campioni.

Dopo tale tempo l'aspetto esterno delle scamorze tende ad uniformarsi. La disomogeneità di colore del campione INN A conferma quanto evidenziato dallo studio di altri parametri oggetto di tale trattazione, cioè che 30 minuti non sono sufficienti alla formazione di una crosta definita e omogenea e che sono quindi necessari tempi più lunghi di trattamento di asciugatura nelle condizioni sperimentali utilizzate

L'aspetto interno dei medesimi campioni di scamorza evidenzia un indice di luminosità (L^*), e le coordinate colore a^* e b^* costanti in tutti i lotti senza evidenti cambiamenti nell'arco dei 28 giorni di asciugatura (dati non mostrati).

Foto 2. CONT 7 gg.



Foto 3. INN A (30 min) 7 gg.



Foto 4. INN B (60 min) 7 gg.



Foto 5. INN C (90 min) 7 gg.

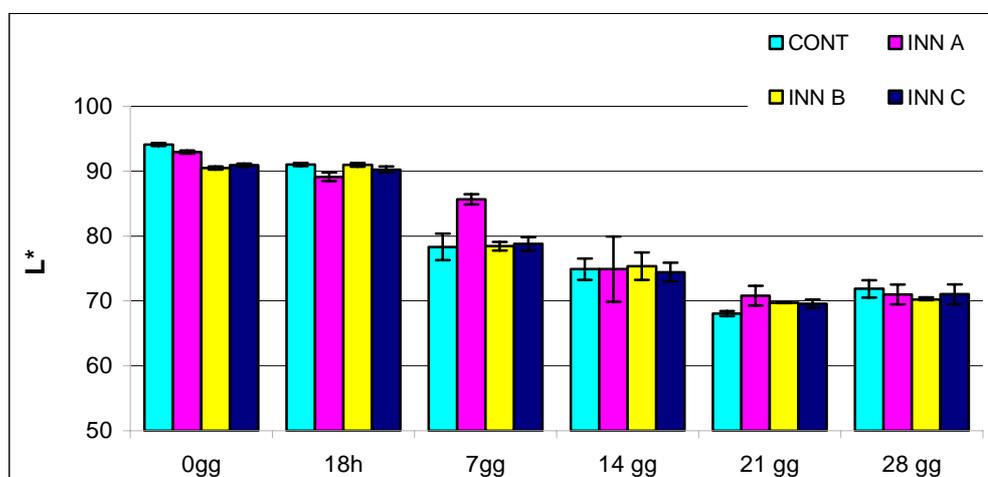


Figura 15. Indice di luminosità (L^*) esterno.

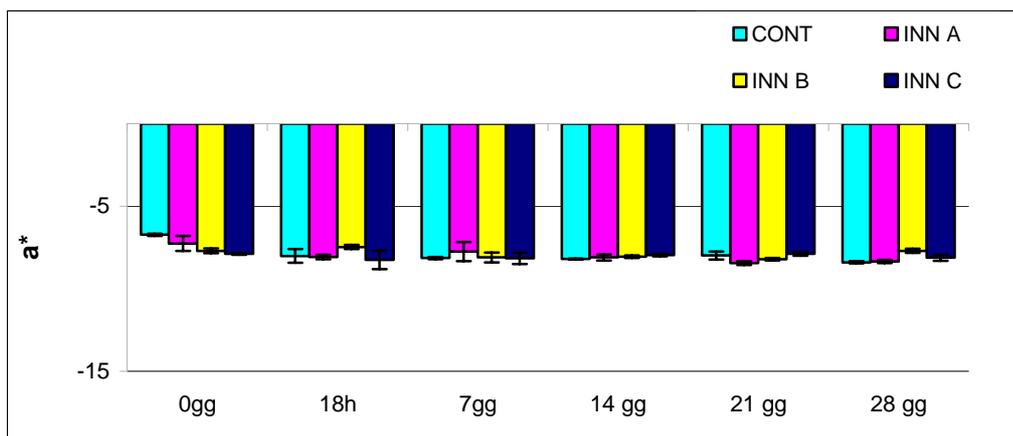


Figura 16. Coordinata colore rosso/verde (a*) esterno.

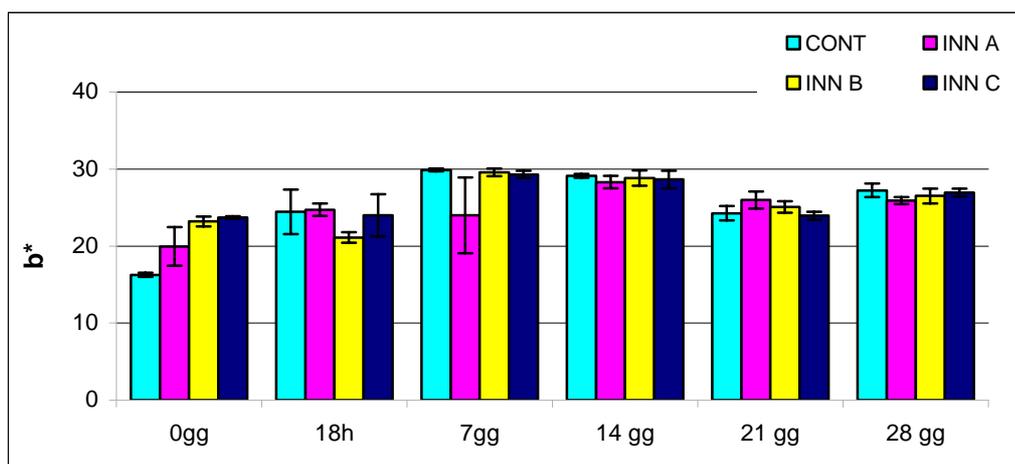


Figura 17. Coordinata colore giallo/blu (b*) esterno.

I dati relativi alle analisi microbiologiche evidenziano una notevole presenza di batteri lattici. Le forme lattiche mesofile (tabella 12) raggiungono livelli di cariche costantemente superiori a 6 log UFC/g. Livelli ancora più ragguardevoli sono relativi alle forme lattiche termofile (tabella 13) con cariche superiori a 7 log UFC/g. Relativamente a tali microrganismi non sono emerse sostanziali differenze tra i campioni provenienti dalle differenti tesi sperimentali.

Tabella 12. Presenza di batteri lattici mesofili sulla superficie (s) e al centro (c) di campioni di scamorze provenienti dal lotto del controllo (CONT), dai lotti sottoposti ad asciugatura innovativa per 30 minuti (INN A), 60 minuti (INN B) e 90 minuti (INN C).

tempo	CONT		INN A		INN B		INN C	
	s	c	s	c	s	c	s	c
tempo 0	6.1 ± 0.32	6.9 ± 0.30	6.4 ± 0.21	6.8 ± 0.35	6.1 ± 0.18	6.1 ± 0.23	6.3 ± 0.04	6.0 ± 0.14
18 ore	6.1 ± 0.29	6.6 ± 0.15	6.4 ± 0.40	6.7 ± 0.41	6.6 ± 0.26	6.3 ± 0.40	6.3 ± 0.13	6.2 ± 0.16
7gg	6.6 ± 0.17	6.2 ± 0.10	6.6 ± 0.32	6.9 ± 0.20	6.8 ± 0.28	6.5 ± 0.32	6.3 ± 0.21	6.3 ± 0.43
14gg	6.6 ± 0.37	6.9 ± 0.31	6.4 ± 0.26	7.0 ± 0.28	7.0 ± 0.21	7.0 ± 0.24	6.3 ± 0.34	6.8 ± 0.26
21gg	6.6 ± 0.35	7.3 ± 0.27	7.1 ± 0.10	7.5 ± 0.33	7.0 ± 0.30	7.1 ± 0.35	6.9 ± 0.17	7.1 ± 0.31
28gg	6.2 ± 0.25	7.1 ± 0.23	7.3 ± 0.28	7.4 ± 0.24	7.6 ± 0.42	7.2 ± 0.23	7.6 ± 0.27	7.3 ± 0.23
<i>dati espressi in log UFC/g</i>								

Tabella 13. Presenza di batteri lattici termofili sulla superficie (s) e al centro (c) di campioni di scamorze provenienti dal lotto del controllo (CONT), dai lotti sottoposti ad asciugatura innovativa per 30 minuti (INN A), 60 minuti (INN B) e 90 minuti (INN C).

tempo	CONT		INN A		INN B		INN C	
	s	c	s	c	s	c	s	c
0	7.3 ± 0.45	7.3 ± 0.27	7.6 ± 0.19	8.0 ± 0.16	7.7 ± 0.29	7.5 ± 0.32	7.5 ± 0.23	7.7 ± 0.12
18 ore	7.6 ± 0.21	7.4 ± 0.17	8.0 ± 0.33	8.0 ± 0.40	7.9 ± 0.13	7.7 ± 0.38	7.6 ± 0.42	7.8 ± 0.32
7 gg	7.9 ± 0.09	7.7 ± 0.08	8.9 ± 0.29	8.8 ± 0.27	8.8 ± 0.19	8.5 ± 0.28	8.9 ± 0.20	8.8 ± 0.19
14	8.3 ± 0.32	8.3 ± 0.28	8.5 ± 0.38	8.9 ± 0.31	8.7 ± 0.35	8.5 ± 0.21	8.5 ± 0.27	8.7 ± 0.28
21	8.4 ± 0.25	8.5 ± 0.17	8.6 ± 0.27	8.6 ± 0.23	8.4 ± 0.29	8.7 ± 0.43	8.6 ± 0.12	8.4 ± 0.18
28	8.2 ± 0.31	8.4 ± 0.20	8.2 ± 0.10	8.7 ± 0.11	8.9 ± 0.40	9.0 ± 0.40	9.4 ± 0.18	8.2 ± 0.38
<i>dati espressi in log UFC/g</i>								

La popolazione microbica indesiderata appare piuttosto contenuta in tutti i campioni, tuttavia alcune differenze sono emerse tra le diverse tesi. Tutti i campioni mostrano una presenza di enterobatteri compresa tra 0 e 1 log UFC/g durante l'intero periodo di conservazione. I coliformi

sono assenti in tutti i campioni. I dati che descrivono la presenza degli eumiceti hanno fatto emergere differenze tra i campioni. In particolari i campioni che prevedono il trattamento di asciugatura innovativa per 60 e 90 minuti (tesi INN B e INN C) hanno evidenziato un contenimento delle cariche di circa due cicli logaritmici rispetto a quelle riscontrate nei campioni controllo (figura 18).

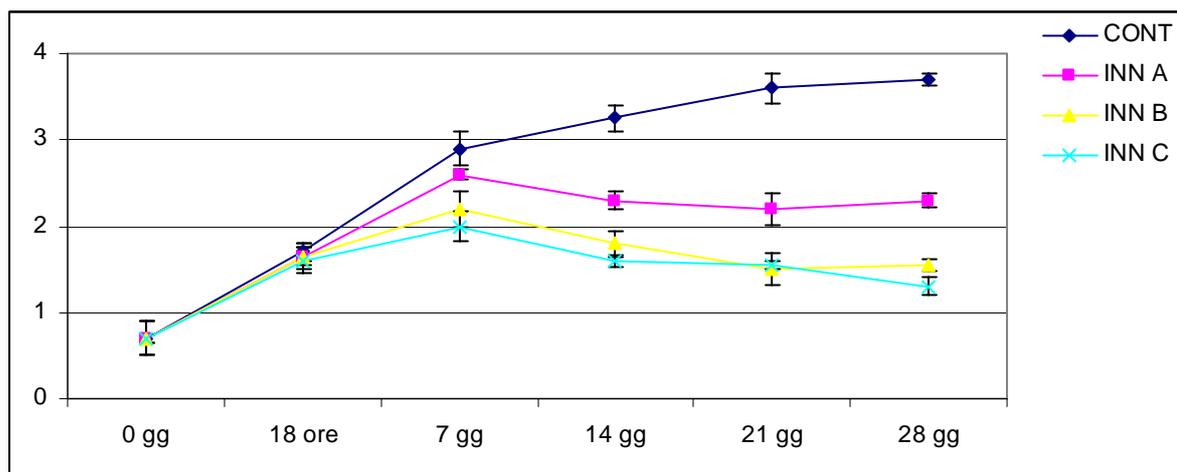


Figura 18. Andamento degli eumiceti sulla superficie nelle scamorze durante la conservazione.

Sulla base di tali risultati microbiologici è pertanto possibile affermare che il sistema di asciugatura condotto per 60 e 90 minuti consente il mantenimento dell'equilibrio della popolazione lattica e nel contempo determina una importante riduzione delle cariche degli eumiceti sulla superficie dei campioni, cosa che può determinare una maggiore shelf-life e sicurezza delle scamorze innovative.

6.2 Prova di asciugatura sul caciocavallo

L'impianto di asciugatura è stato successivamente testato su campioni di peso maggiore e a più lunga stagionatura quali i caciocavalli. Anche in questo caso sono state effettuate preliminarmente delle prove variando i tempi di permanenza del prodotto nell'impianto di asciugatura e precisamente sono state effettuate prove a 3, 7 e 10 ore di asciugatura (INN 3, INN 7 e INN 10 rispettivamente). La figura 19 mostra il calo peso registrato dalle 3 prove innovative confrontato con il calo peso del campione controllo (CACI) asciugato tradizionalmente in un locale le cui condizioni di temperatura e umidità relativa rispecchiavano quelle ambientali.

Il calo peso del campione INN 3 risulta significativamente simile a quello riportato dal controllo ($p > 0.05$), mentre quello riportato dal campione INN 7 risulta più alto almeno nei primi 30 giorni ($p < 0.05$). Il calo peso del campione INN 10 non mostra aumenti apprezzabili rispetto al campione trattato per 7 ore. Risulta quindi che 7 ore di asciugatura sono sufficienti ad asciugare il prodotto superficialmente senza provocare un eccessivo calo peso. Per questo motivo è stato considerato come tempo ottimale di asciugatura 7 ore. Il trattamento di asciugatura è stato quindi ripetuto in una nuova caseificazione e tutte le successive valutazioni e analisi sono state effettuate solo sui campioni a questo tempo di asciugatura.

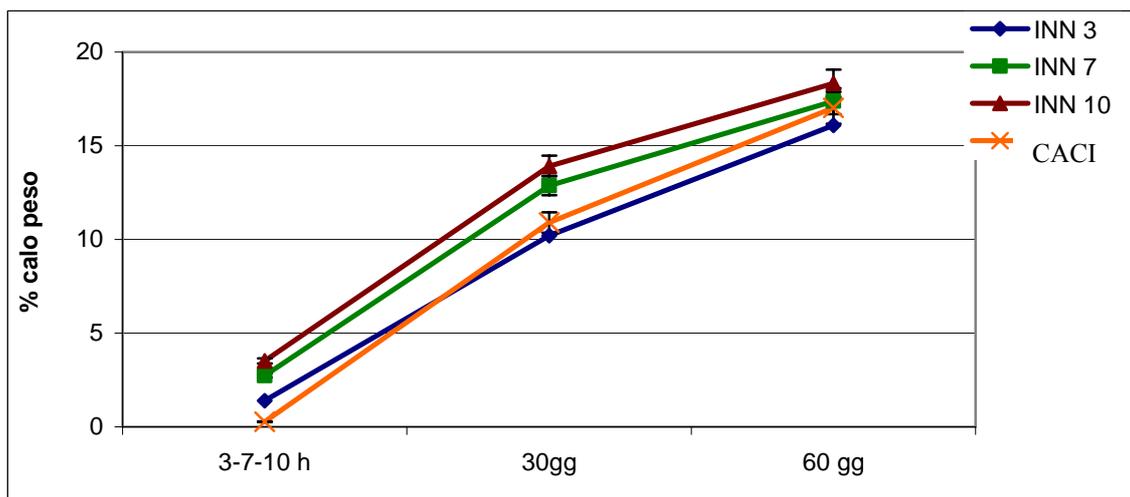
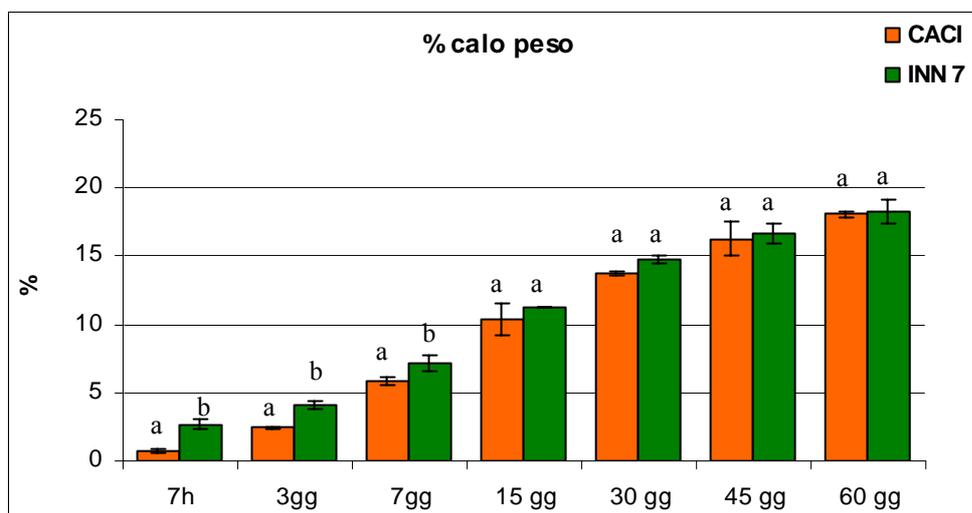


Figura 19. Calo peso dei caciocavalli dopo diversi trattamenti di asciugatura



a, b: differenti lettere nello stesso tempo di stagionatura corrispondono a differenze significative

Figura 20. Calo peso dei caciocavalli durante la stagionatura

La figura 20 mostra l'andamento del calo peso del campione controllo rispetto al calo peso del campione innovativo sottoposto a 7 ore di asciugatura. A conferma di quanto visto nelle prove preliminari il calo peso dei caciocavalli innovativi INN 7 risulta maggiore del campione controllo CACI. Durante i 60 giorni di conservazione a 10°C, in contrasto con quanto visto per la produzione di scamorze passite, il calo peso si mantiene nettamente maggiore fino a 7

giorni, dopo tale tempo tende ad uniformarsi con il campione controllo. Questo è ulteriormente confermato dai valori di umidità (Tabella 14).

Tabella 14. Valori di umidità, pH, acidità, lattosio e galattosio a tempo 0, 30 e 60 giorni.

	Umidità (g/100g)	pH	Acidità (g ac. lattico/100g s.s.)	Lattosio (g/100g s.s.)	Galattosio (g/100g s.s.)
Tempo 0	45.4 ± 0.35	5.67 ± 0.004	0.30 ± 0.005	0.23 ± 0.076	0.63 ± 0.100
CACI 30 gg	39.3 ± 0.11	5.62 ± 0.021	0.25 ± 0.001	0.11 ± 0.081	0.34 ± 0.040
CACI 60 gg	36.4 ± 0.18	5.47 ± 0.018	0.32 ± 0.036	0.10 ± 0.033	0.00
INN 7 30 gg	38.3 ± 0.03	5.65 ± 0.018	0.26 ± 0.002	0.16 ± 0.012	0.34 ± 0.030
INN 7 60 gg	33.5 ± 0.28	5.52 ± 0.012	0.31 ± 0.000	0.08 ± 0.000	0.00

La tabella 14 mostra inoltre i valori di pH, acidità, lattosio e galattosio a zero, 30 e 60 giorni di stagionatura per le tesi controllo (CACI) e innovativo (INN 7). I valori non mostrano differenze di andamenti tra le due tesi. In particolare lattosio e galattosio decrescono in modo simile in entrambi i campioni.

Lo spessore della crosta del campione innovativo dopo 7 ore di asciugatura risulta pari a quello registrato per il campione controllo dopo 7 giorni di stagionatura (Figura 21). Anche i caciocavalli sottoposti ad asciugatura innovativa, così come le scamorze, a fine stagionatura hanno mostrato uno spessore della crosta più elevato rispetto al controllo.

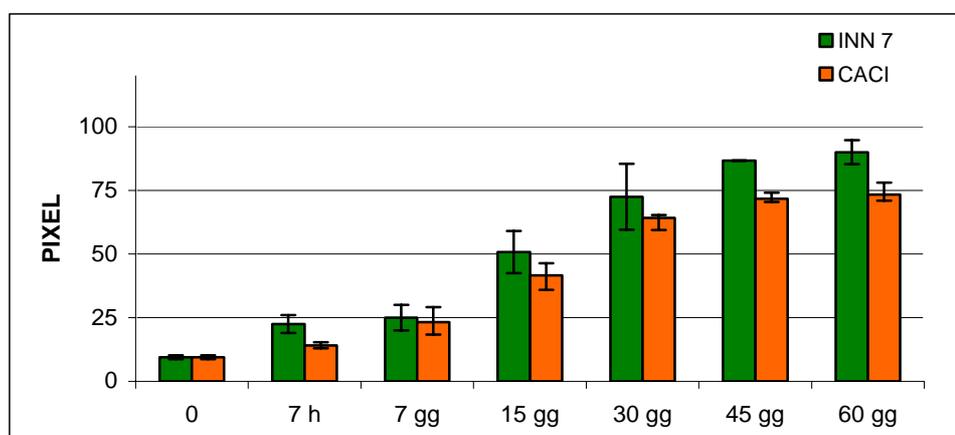


Figura 21. Spessore della crosta

La figura 22 mostra la durezza della crosta espressa come forza massima (g) di compressione di una sonda cilindrica. Il maggiore spessore della crosta del campione innovativo determina una maggiore durezza della stessa e a 30 giorni risulta doppia rispetto al campione controllo. Tale differenza tende ad attenuarsi con il prosieguo della stagionatura.

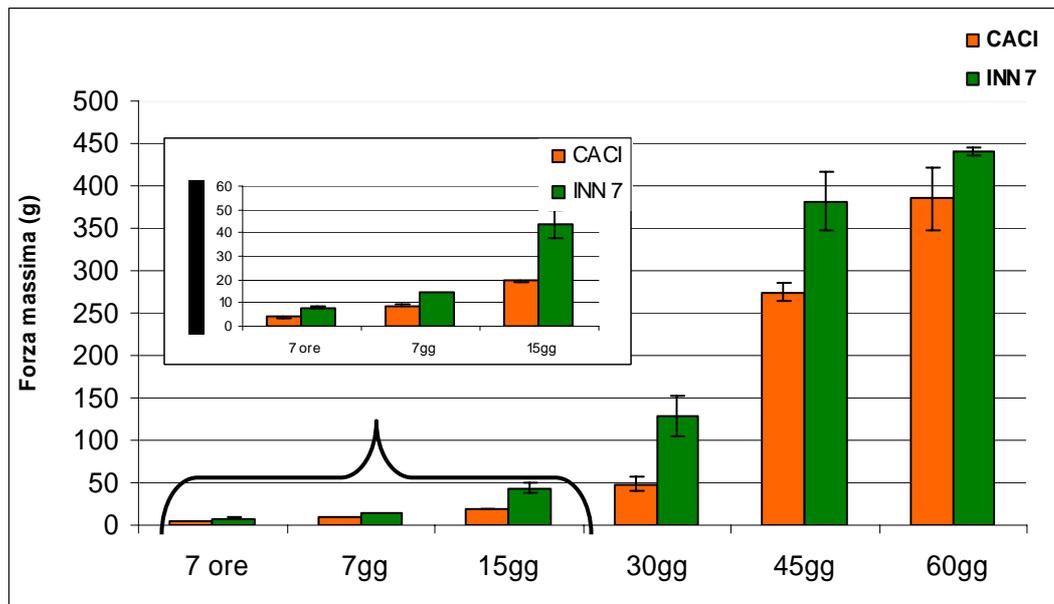


Figura 22. Durezza della crosta.

I dati ottenuti dall'analisi del colore non mostrano variazioni significative (Foto 6 e 7, Figure 23, 24 e 25); da segnalare, anche in questo caso come per le produzioni di scamorze, la disomogeneità di colore della crosta, visibile dalla foto 7, dopo le 7 ore di asciugatura, tale differenza permane fino a 7 giorni di conservazione per poi uniformarsi.

Foto 6. CACI dopo 7 ore di stagionatura tradizionale



Foto 7. INN 7 dopo 7 ore di trattamento di asciugatura innovativa

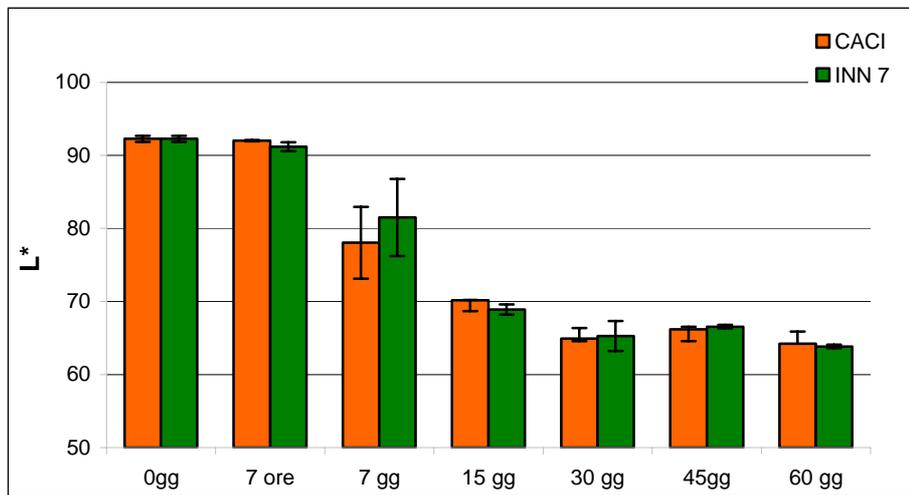


Figura 23. Indice di luminosità (L^*) esterno

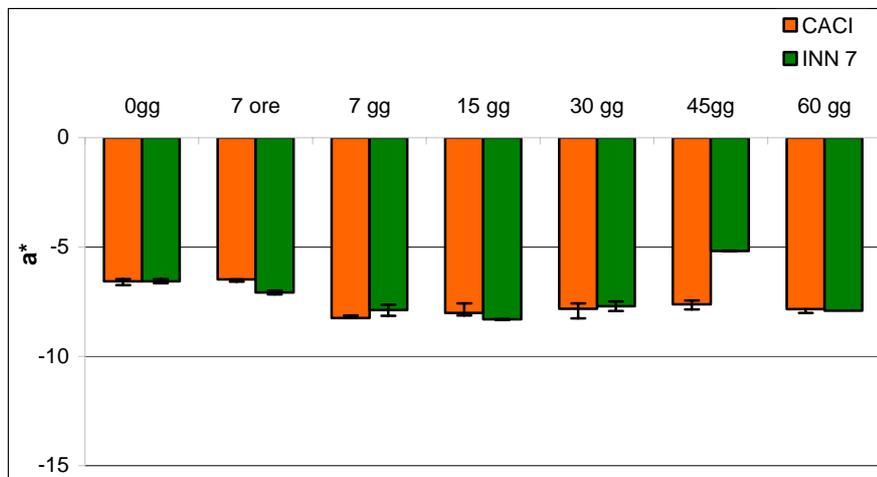


Figura 24. Coordinata colore rosso/verde (a^*) esterno

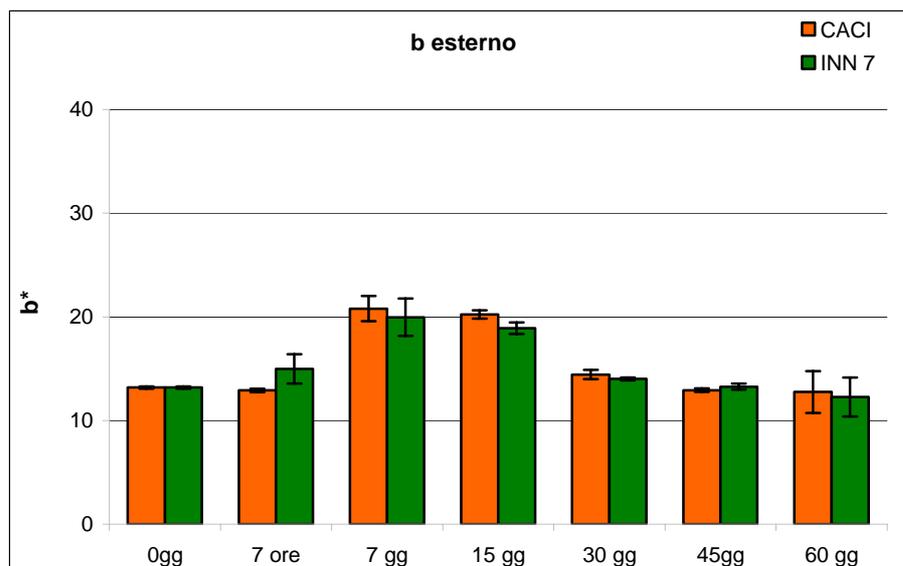


Figura 25. Coordinata colore giallo/blu (b*) esterno

Al fine di verificare se il processo di stagionatura influenzasse l'andamento della proteolisi durante la stagionatura dei caciocavalli è stato studiato l'andamento delle diverse frazioni azotate. La figura 26 riporta l'indice di maturazione espresso come il rapporto percentuale tra l'azoto non proteico e l'azoto totale (NPN/NT). L'indice di maturazione mostra come l'asciugatura non influenzi in maniera significativa l'evoluzione della proteolisi lasciando quindi inalterato lo sviluppo di composti caratteristici secondari.

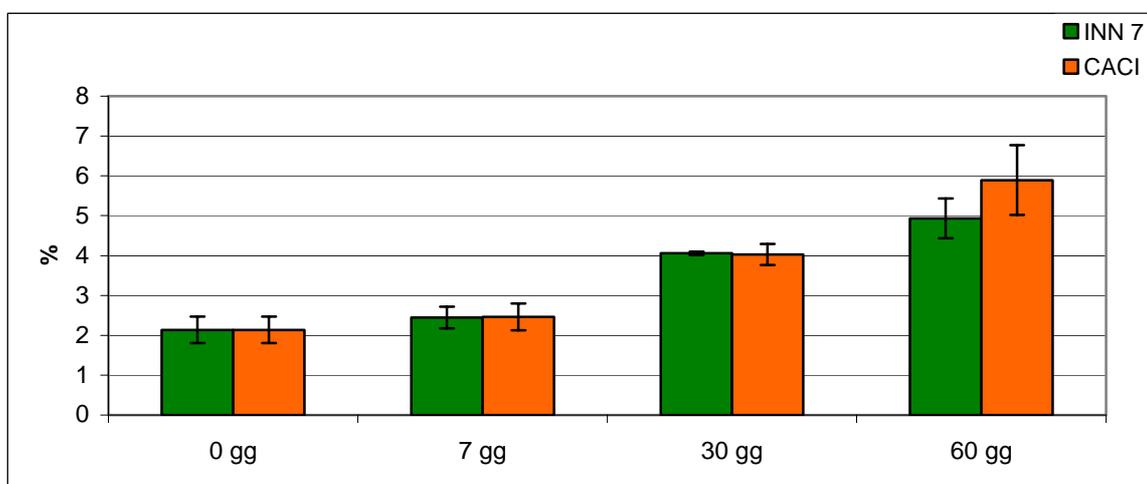


Figura 26. Indice di maturazione % NPN/NT

Dopo 60 giorni di conservazione su entrambi i campioni è stato eseguito un panel test al fine di verificarne le caratteristiche organolettiche. La scheda di preferenza utilizzata è la stessa impiegata per la valutazione delle scamorze. Dall'analisi dei risultati ottenuti a fine maturazione (Figura 27 e Tabella 15) il caciocavallo innovativo risulta migliore per sapore, odore, mentre non presenta differenze significative per quanto riguarda l'aspetto esterno e interno. I panelisti hanno infatti attribuiti un valore maggiore ai descrittori di sapore e odore. In particolare il campione innovativo risultava più dolce e caratterizzato da un odore meno pungente rispetto al controllo.

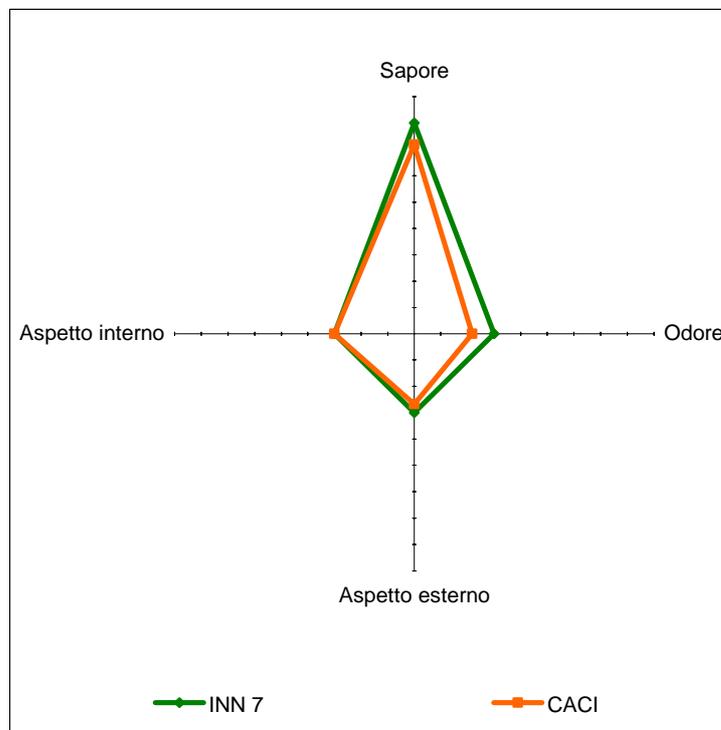


Figura 27. Confronto caciocavallo innovativo e tradizionale dopo 60 gg di stagionatura

Tabella 15. Valutazione parametri sensoriali.

	Sapore	Odore	Aspetto esterno	Aspetto interno
INN 7	Caratteristico	Caratteristico	Caratteristico	Caratteristico
CACI	Difetti leggeri	Difetti leggeri	Caratteristico	Caratteristico

La popolazione lattica dei campioni di caciocavalli provenienti sia dal lotto controllo sia da quello innovativo è apparsa decisamente predominante. La componente lattica sia mesofila sia termofila ha fatto apprezzare livelli di carica superiori a 6 log UFC/g durante l'intero periodo di maturazione. Tale dato evidenzia, ancora una volta non solo l'importante contributo espresso dai batteri lattici nella stagionatura di tale tipologia di prodotto, ma sottolinea in maniera chiara che l'innovativo trattamento di asciugatura non compromette in alcun modo la presenza della popolazione lattica.

La buona qualità microbiologica dei prodotti è evidenziata dai microrganismi indesiderati che hanno fatto apprezzare livelli particolarmente contenuti in tutti i campioni (enterobatteri < 1,0 log UFC/g per l'intero periodo di stagionatura). I coliformi sono risultati assenti in tutti i campioni. Più marcata è la presenza di lieviti e muffe che ancora una volta fanno emergere differenze tra il campione controllo e innovativo. Infatti quest'ultimo è caratterizzato da un livello di cariche di eumiceti sulla superficie costantemente inferiore (Figura 28).

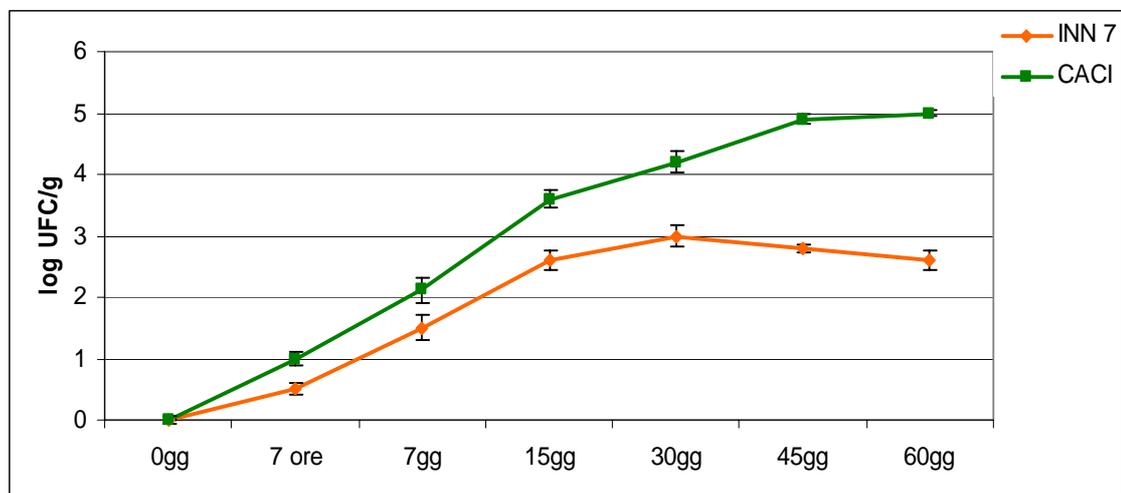


Figura 28. Andamento degli eumiceti durante la stagionatura sulla superficie del prodotto.

7. CONCLUSIONI

La presente ricerca ha previsto la standardizzazione e la razionalizzazione di un impianto di asciugatura dotato di un sistema di deumidificazione dell'aria. Le prove hanno permesso di mettere a punto programmi di asciugatura per prodotti a pasta filata a breve stagionatura come le scamorze passite e programmi per prodotti a media stagionatura come i caciocavalli. Su tutti i prodotti ottenuti non sono state riscontrate differenze chimico fisiche significative sia all'inizio che a fine conservazione. Dal punto di vista organolettico i prodotti innovativi ottenuti hanno evidenziato apprezzate caratteristiche sensoriali, simili a quelle dei campioni controllo. L'impianto testato ha permesso quindi la standardizzazione della qualità dei prodotti, lasciando inalterate le caratteristiche chimico-fisiche e sensoriali.

Ha permesso inoltre di ridurre e standardizzare i tempi di asciugatura dei prodotti, in particolare per i prodotti di piccola pezzatura come le scamorze passite il tempo di asciugatura ottimale è risultato di 1 ora a fronte di un tempo tradizionale di circa 18 ore. Per quanto riguarda i prodotti a pezzatura maggiore come i caciocavalli il tempo di asciugatura ottimale è risultato di 7 ore a fronte di un tempo tradizionale pari a circa 6-7 giorni. La permanenza dei sopra citati prodotti nell'impianto di asciugatura permette quindi la formazione di una crosta omogenea e definita in tempi molto più brevi rispetto al metodo tradizionale donando un aspetto esterno caratteristico al prodotto. In aggiunta l'ispessimento della crosta avviene a temperatura e umidità controllata e refrigerata preservando le caratteristiche qualitative delle produzioni. I prodotti a breve stagionatura possono essere quindi immessi prima sul mercato con un indubbio risparmio di tempo e con immediato recupero di liquidità monetaria.

Dal punto di vista microbiologico il metodo innovativo non ha influenzato la microflora utile, tuttavia al contempo ha permesso la riduzione delle cariche di eumiceti sulla superficie del prodotto migliorandone le caratteristiche igienico-sanitarie e di shelf-life.

Infine l'impianto testato ha mostrato facilità d'uso, minimo ingombro, costi di investimento e di esercizio limitati e quindi di immediata applicabilità anche a piccole realtà produttive.

BIBLIOGRAFIA

- **Association of Official Analytical Chemists XIV edizione, 1984.** Official Methods of Analysis-16.035. Edited by Association of Official Analytical Chemists, Virginia USA.
- **Baudrit C., Hélias A., Perrot N. 2009.** *Joint treatment of imprecision and variability in food engineering: Application to cheese mass loss during ripening.* Journal of Food Engineering **93**: 284-292.
- **Bisconti R., Pasi C., Carra P. 2001.** *Il colore: aspetti teorici e strumentali.* Minolta Italia Spa, 14-26.
- **Bon J., Clemente G., Carcel J. A., Mulet A. 2005.** *Management and optimization of curing chambers.* Journal of Food Engineering **68**: 33-41.
- **Bonaïti C., Leclercq-Perlat M.-N., Latrille E., Corrieu G. 2004.** *Deacidification by *Debaryomyces hansenii* of smear soft cheeses ripened under controller conditions: relative humidity and temperature influences.* Journal Dairy Science **87**: 3976-3988.
- **Cabras P., Martelli A. 2004.** *Chimica degli alimenti.* Piccin
- **Corradini C. 1995.** *Chimica e tecnologia del latte.* Tecniche nuove.
- **Folkertsma B., Fox F. P., McSweeney P. L. H. 1996.** *Accelerated ripening of cheddar cheese at elevated temperature.* International Dairy Journal **6**: 1117-1134.
- **Fox F. P., McSweeney P. L. H., Cogan T. M., Guinee T. P. 2004.** *Cheese: chemistry, physics and microbiology. Third Edition Vol. I General aspects.* Elsevier Academic Press.
- **Fox F. P., McSweeney P. L. H., Cogan T. M., Guinee T. P. 2004.** *Cheese: chemistry, physics and microbiology. Third Edition Vol. II Major cheese groups.* Elsevier Academic Press.

- **Gazzetta Ufficiale n. 407 del 31 Dicembre 1992.** Metodi di analisi e di prova del latte trattato termicamente, destinato al consumo umano diretto.
- **Gazzetta Ufficiale n. 229 del 2 ottobre 1986, supplemento ordinario n. 88.** Approvazione dei metodi ufficiali di analisi per i formaggi.
- **Guinee, T. P., Feeney E. P. 2001.** *Effect of ripening temperature on the quality of low moisture Mozzarella cheese: 2. Texture and functionality.* Lait **81**: 475-485
- **Hélias A., Mirade P.-S., Corrieu G. 2007.** *Modelling of Camembert-type cheese mass loss in a ripening chamber: main biological and physical phenomena.* Journal Dairy Science **90**: 5324-5333.
- **Law B. A. 2001.** *Controlled accelerated cheese ripening: the research base for new technologies.* International Dairy Journal **11**: 383-398.
- **Mirade P.-S., Rougier T., Daudin J.-D. 2006.** *Computational fluid dynamics prediction and validation of gas circulation in a cheese-ripening room.* International Dairy Journal **16**: 920-930.
- **Mirade P.-S., Rougier T., Daudin J.-D., Picque D., Corrieu G. 2006.** *Effect of design of blowing duct on ventilation homogeneity around cheeses in a ripening chamber.* Journal of Food Engineering **75**: 59-70.
- **Picque D., Guillemin H., Mirade P.S., Didienne R., Lavigne R., Perret B., Montel M.C., Corrieu G. 2009.** *Effect of sequential ventilation on cheese ripening and Energy consumption in pilot ripening rooms.* International Dairy Journal **19**: 489-497.
- **Picque D., Leclercq-Perlat M. N., Corrieu G. 2006.** *Effects of atmospheric composition on respiratory behaviour, weight loss, and appearance of camembert-type cheeses during chamber ripening.* Journal Dairy Science **89**: 3250-3259.
- **Ramet, J.P. 1997.** *Tecnologie compare de l'affinage de different types de fromage.* In Le Fromage. A. Eck and C. Gillis, ed. Tec Doc Lavoisier, Paris, France p. 447-474.

- **Regolamento per il settore latte e latticini** (Bollettino Ufficiale n.12 DD. 07/03/1978 Bollettino Ufficiale n.24 DD. 21/05/1996).
- **Riahi M.H., Trelea I. C., Leclercq-Perlat M.-N., Picque D., Corrieu G. 2007.** *Model of changes in weight and dry matter during the ripening of a smear soft cheese under controller temperature and relative humidity.* International Dairy Journal **17**: 946-953.
- **Rossi G. 1993.** *Manuale di tecnologia casearia.* Ed. Agricole.
- **Salvadori Del Prato O. 1998.** *Trattato di tecnologia casearia.* Ed. Agricole, Bologna.
- **Salvadori Del Prato O. 2005.** *I minicaseifici aziendali.* Ed. Agricole, Bologna.
- **Simal S., Sánchez E. S., Bon J., Femenia A., Rossellò C. 2001.** *Water and salt diffusion cheese ripening : effect of the external and internal resistances to mass transfer.* Journal of Food Engineering **48**: 269-275.
- **Zambonelli C., Tini V., Giudici P., Grazia L. 2001.** *Microbiologia degli alimenti fermentati.* Ed. Agricole, Bologna.

Siti internet:

- www.tredtechnology.com data di accesso 14 novembre 2007.

SEZIONE II

INNOVAZIONE DI PRODOTTO IN FORMAGGI A PASTA

FILATA

INTRODUZIONE

Il nostro Paese sta attraversando un momento di transizione per la sua economia e per quella agroalimentare in particolare. In questo panorama l'unico comparto in via di sviluppo è quello dei prodotti alimentari "tradizionali". Questi prodotti essendo ancorati alle zone di origine e persino alle aziende di produzione, svolgono un importante ruolo sociale concorrendo a mantenere vive e stabili localmente, non solo le tradizioni ma anche le aziende agricole e la popolazione rurale che sono, soprattutto nelle zone marginali e montane, l'unico baluardo contro il dissesto totale del paesaggio e dell'ambiente.

Rivalutare e promuovere le produzioni di latte, come quelle caprine, ovine e bufaline che non sono soggette alle quote latte e che pur nella loro antichità, permettono di fabbricare prodotti tradizionali ma estremamente moderni agli occhi del consumatore, diventa molto importante.

I formaggi a pasta filata sono prodotti prevalentemente con latte di vacca, tuttavia possono essere utilizzati latti di diversa origine quali ovini, caprini e bufalini in purezza o misti delle diverse specie.

In questa attività è stato valutato il panorama produttivo nazionale e internazionale soprattutto relativamente ai prodotti caseari a pasta filata prodotti con latti misti di diversa origine (pecora e capra) al fine di verificare la possibilità di modificare alcune produzioni tipiche del settore caseario molisano, formulando da tali latti prodotti caseari tradizionali innovati a corta o media stagionatura, utili ad ampliare la gamma di produzioni classiche nel territorio molisano e fornire una maggiore capacità di penetrazione nel mercato locale e nazionale.

Da fonti ISTAT nel 2008 in Italia il latte totale (di vacca, pecora, capra e bufala) raccolto e destinato alla trasformazione casearia ammonta a 111.818.647 quintali.

Il latte di vacca rappresenta la quantità maggiore, pari a 104.893.811 quintali (93.8% del complesso raccolto). La distribuzione territoriale assegna alle imprese del Nord l'83% del latte vaccino, il Centro raggiunge il 6.9% e il Mezzogiorno il 10%.

Il latte di pecora con 4.792.432 quintali (4.3% del totale nazionale) rappresenta la seconda specie raccolta. Nel Nord si raccolgono appena lo 0.9% del latte ovino, il Centro il 25.3%, mentre la raccolta maggiore è concentrata nel Mezzogiorno con il 73.9%.

Il latte di bufala ammonta a 1.905.320 quintali (1.7% del raccolto totale) ed è concentrato nel Mezzogiorno cui spetta l'81.1%; segue il Centro, con il 15.8%, e il Nord con appena il 3%. Infine il latte di capra rappresenta una quota minima del complesso raccolto (0.2%), raggiungendo solo 227.084 quintali. Il Mezzogiorno ha un ruolo preminente nella raccolta di latte caprino (115.731 quintali pari al 51%) seguito dal Nord (39.8%) e dal Centro (9.3%) (Fonte ISTAT 2008).

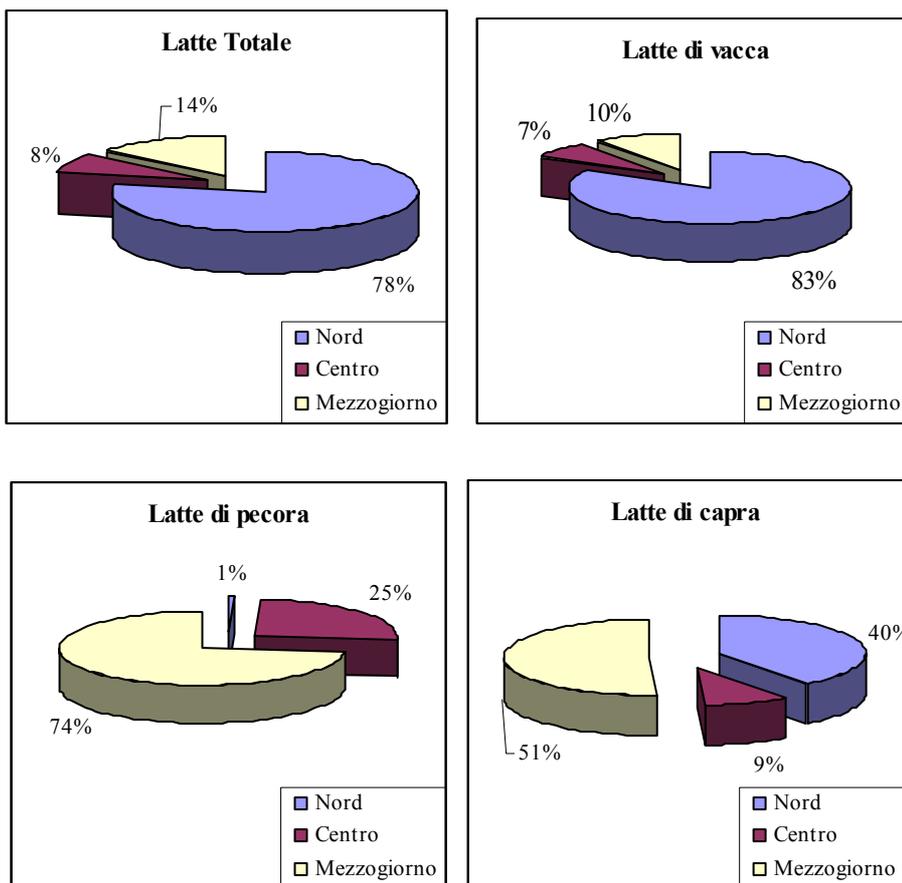
I piccoli ruminanti (ovini e caprini) sono presenti in tutto il mondo. Questi si adattano bene a povere lande marginali, e per tale motivo, sono spesso considerati con interesse per allevamenti in piccola scala in paesi in via di sviluppo e nelle aree meno favorite.

In Italia l'importanza di questo settore è determinante in quanto dà produzioni uniche e non eccedentarie a livello comunitario, una valorizzazione di questo comparto produttivo porterebbe quindi innegabili vantaggi non solo economici, ma anche sociali, considerata l'ubicazione meridionale della produzione. Nonostante la validità economica, però il settore delle produzioni ovi-caprine in Italia si dibatte con difficoltà. Le ragioni sono diverse:

- stagionalità della produzione latte;
- polverizzazione delle unità produttive;
- qualità microbiologica del latte ancora insufficiente;
- arretratezza tecnologica delle produzioni.

L'allevamento degli ovi-caprini è legato al pascolo, e di conseguenza i cicli riproduttivi degli

animali, che determinano la secrezione lattea, sono pure legati a vicende stagionali. Ne consegue che i periodi di lattazione sono necessariamente brevi, limitandosi a circa 6 mesi all'anno tra dicembre e luglio. Questo porta come conseguenza, primo l'impossibilità di produzioni fresche continue, relegando il caseificio a prodotti duri, destinati alla stagionatura, secondo l'impossibilità di gestire grandi e moderni caseifici che dovrebbero lavorare 6 mesi l'anno ma costerebbero per 12. Questa situazione, insieme alla polverizzazione delle produzioni, relega il caseificio ovi-caprino ad una fase prevalentemente artigianale e di difficile sviluppo. La possibilità di miscelare tali latti al latte vaccino avvicinerrebbe questi prodotti a caseifici moderni e a moderne tecnologie.



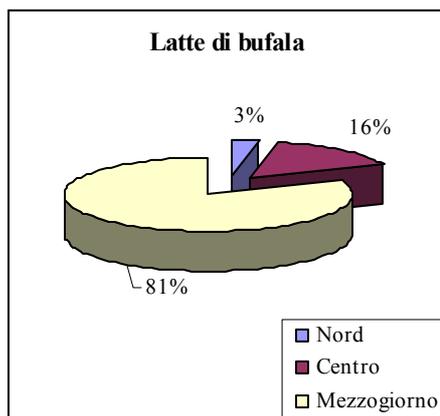


Figura 1. Latte raccolto per specie di produzione e ripartizione geografica. – ISTAT Anno 2008

1. UTILIZZO DEL LATTE OVINO

In Europa gli allevamenti ovini si concentrano nell'area del Mediterraneo, in particolare Francia, Grecia, Italia e Spagna. In queste regioni la produzione di latte ovino è concentrata in aree ben definite. In Italia il 48% della produzione totale è in Sardegna con la razza Sarda. In Spagna le aree più importanti sono Castilla e León (70% del totale) con le razze Assaf e Churra, mentre in Francia la regione Roquefort (82%) con la razza Lacaune. La Grecia è uno dei più importanti produttori mondiali di latte ovino e caprino. Questo settore è tenuto in maniera molto tradizionale con piccole greggi di razze locali (ad esempio Chios, Argos), ma composto anche di molti allevamenti intensivi con razze importate (Lacaune, Awassi) sotto l'impulso di investitori industriali. Il latte ovino è quasi esclusivamente utilizzato per la produzione di formaggi, del totale prodotto in Grecia, Spagna, Francia e Italia, il 25% è destinato alla realizzazione di prodotti DOP, la maggior parte di questi è rappresentata dal Pecorino Romano, dal Roquefort e dal Pecorino Sardo, mentre le altre denominazioni contano insieme meno del 10%. Il prezzo è generalmente più alto del latte vaccino, benché in alcune aree di produzione questo non sia specificamente sfruttato, si usa miscelare, infatti, questo latte con quello vaccino ottenendo formaggi misti (Pirisi *et al.*, 2007).

Il latte ovino si differenzia dal latte di vacca per alcune sue caratteristiche chimico-fisiche di composizione che ne condizionano la tecnologia.

Il latte di questa specie ha una composizione diversa da quello di vacca per quanto riguarda soprattutto la percentuale di grasso e di caseina: più grasso e più ricco di caseina quello di pecora, come evidenziato nella Tabella 1.

Dai dati compositivi della tabella 1, risulta evidente che il latte di pecora ha mediamente più del doppio in grasso e proteine di quello di vacca, il che, ai fini della caseificazione, configura un latte particolarmente ricco. Nel latte di pecora il rapporto tra proteine totali e caseina è abbastanza costante: tra l'82% e l'83%; la quota caseificabile è quindi sempre molto elevata.

Tabella 1. Composizione del latte vaccino a confronto con latte ovino.

	VACCA	PECORA
Acqua %	87.5	81.3
Grasso %	3.6-4.5	4.5-7.5
Proteine %	2.8-3.3	4.6-6.0
Caseina %	2.6-3.0	4.5
Albumine %	0.7-0.8	1.5
pH	6.6-6.7	6.5-6.8
Acidità Titolabile (°SH/50 ml)	3.3-3.5	4.0-4.5
Densità (15°C)	1.028-1.035	1.034-1.040
Viscosità (Cp)	2.0	3.0
Lattosio %	4.9	4.1
Ceneri %	0.90	1.10
β-Carotene	+	-

Salvadori Del Prato, 1998.

Le ricerche di Richardson e Creamer hanno appurato che le micelle di caseina del latte ovino hanno una struttura simile a quella del latte vaccino, ma con diametro medio delle micelle minore (media 80 nm contro ca. 180-300 nm). Le proporzioni di α_{s1} e α_{s2} caseina sono lievemente minori nel latte pecorino rispetto a quello bovino e la β -caseina è anche presente in percentuale relativa minore rispetto al latte vaccino. La k-caseina è invece contenuta in proporzione relativa maggiore che nel latte bovino (11.8% della caseina totale nel latte ovino, contro 8.5% della caseina totale nel latte bovino). I suddetti autori hanno evidenziato delle differenze nella struttura primaria delle β -caseine ovine e bovine che influenzano la coagulabilità enzimatica del latte e la sineresi della cagliata: il latte di pecora coagula circa 1.5 volte più rapidamente del latte vaccino e la fermezza del gel, a parità di tempo, è circa doppia di quella del gel da latte bovino. Il latte ovino richiede di solito minori dosi di caglio a parità di tempo di coagulazione. A seguito dell'azione del caglio sulla k-caseina, nel latte ovino si

genera una porzione di casein-glicopeptide maggiore che nel latte bovino: 1.94% della caseina totale nel latte bovino contro 2.95% della caseina totale nel latte ovino (Salvadori Del Prato, 1998; Park, 2007).

Il latte di pecora è particolarmente resistente alla crescita dei microrganismi nelle ore dopo la mungitura, a causa del maggior contenuto e della maggiore attività delle immuno-proteine in esso contenute.

Per quanto riguarda il grasso, i latti ovini si caratterizzano per la presenza di globuli di grasso particolarmente piccoli, difficili da separare, ma dotati di una fragile membrana protettiva, che può essere facilmente distrutta da azioni meccaniche violente provocando l'irrancidimento dei grassi. Il grasso del latte di pecora contiene poi percentuali superiori di acidi grassi, quali l'acido caproico, caprilico e capronico, che danno ai loro prodotti il caratteristico sapore di "ircino". La caratteristica è correlata alla composizione dei lipidi che, nel latte ovino, sono particolarmente ricchi in acidi grassi da C6 a C12. I trigliceridi ed i fosfolipidi rappresentano rispettivamente il 98% e lo 0.8% dei lipidi nel grasso di latte ovino. Rispetto al grasso del latte bovino, nel grasso del latte ovino:

- i trigliceridi sono per la maggior parte costituiti da acidi grassi a catena corta;
- è presente circa il doppio di acidi grassi saturi da C6 a C12, specialmente C6 a C8 ;
- è contenuto poco o nulla β -carotene;
- i globuli di grasso, essendo molto più piccoli che nel latte vaccino, possono sfuggire più facilmente dalla maglie del reticolo caseoso della cagliata, dando cagliate che, facilmente, "slattano" in lavorazione.

Nella maturazione dei formaggi da latte ovino, la lipolisi, con rilascio di acidi grassi liberi, ha un'influenza notevole, maggiore rispetto ai formaggi ottenuti da latte vaccino, sullo sviluppo dell'aroma e del sapore dei prodotti.

Infine, il latte ovino è più ricco del latte bovino in componenti minerali. Il latte ovino, portato

all'ebollizione e raffreddato a temperatura ambiente, riacquista le proprietà proteasiche: trattato con caglio coagula, al contrario del latte di vacca. Il latte ovino richiede maggiori dosi di caglio del latte bovino, ma produce una cagliata più consistente.

Il pH del latte ovino fresco è simile a quello del latte vaccino (pH 6.6-6.7), non così l'acidità titolabile che è normalmente superiore mostrando valori di: 4.0-4.5°SH/50 ml. A causa dell'elevato contenuto minerale il latte ovino ha una capacità tampone superiore a quella del latte bovino.

Considerata la composizione, molto ricca del latte ovino rispetto a quello vaccino (con un rapporto proteine totali/proteine coagulabili nel latte ovino vicino all'80%), le rese in formaggio del primo sono molto più elevate di quelle del secondo. Considerate quindi queste profonde differenze, è chiaro che la tecnologia applicabile alla fabbricazione dei formaggi ottenuti da latte ovino o da latti misti deve necessariamente essere diversa da quella tipica per i prodotti da latte vaccino (Salvadori Del Prato, 1998).

2. UTILIZZO DEL LATTE CAPRINO

Le capre producono approssimativamente il 2% del totale di latte annuo nel mondo.

In Europa gli allevamenti caprini si concentrano nell'area del Mediterraneo, in particolare Francia, Grecia, Italia e Spagna. Area di grande produzione è la Francia, le cui maggiori razze sono l'Alpina e la Saanen. In Spagna l'Andalusia, Castilla-La Mancha, le Isole Canarie e Murcia sono le regioni più importanti con le razze Murciano-Granadina, Malaguena and Majorera. In Italia la produzione di latte caprino è particolarmente sviluppata in Calabria, Sardegna e Campania con le razze Sarda, Garganica e Maltese.

In Europa il settore dei prodotti derivati caprini è inoltre sviluppato in Olanda e Norvegia. Nonostante ciò in molti paesi come in Italia, Portogallo e Grecia un'importante parte della produzione viene lavorata a livello artigianale o in piccole imprese. In USA, un certo interesse per i prodotti caprini iniziò durante il 1960–1970, e nel 1980 il settore iniziò ad essere considerato una vera attività con una produzione annuale di circa 50 milioni di litri di latte. Una situazione simile si osserva in Canada. In altri paesi il settore caprino è piccolo ma ben organizzato come in Nuova Zelanda, dove una larga parte dei 14 milioni di litri prodotti sono trasformati in latte UHT o in polvere ed esportati.

Il latte caprino è quasi esclusivamente utilizzato per la produzione di formaggi e solo in piccola parte trasformato in latte UHT e yogurt.

Il prezzo, come accade per il latte ovino, è generalmente più alto del latte vaccino, di solito inoltre anche questo latte viene miscelato con quello vaccino ottenendo formaggi misti a causa della sua composizione e del limitato periodo di lattazione (Pirisi *et al.*, 2007; Thomann *et al.*, 2007).

Il contributo del latte caprino dal punto di vista nutrizionale ed economico è enorme in molte parti del mondo inclusi i paesi tropicali e in via di sviluppo. Tale latte è più digeribile del latte

umano e di vacca, con alcalinità distinta, capacità tampone più alta, e capacità terapeutiche valutate in medicina e nutrizione umana (Park, 2000; Bilancia *et al.*, 2005).

La produzione di latte di capra ha subito, negli ultimi anni, un costante e progressivo aumento grazie alla sempre maggiore attenzione rivolta ai prodotti caseari caprini da parte di intenditori e consumatori attenti all'utilizzazione di alimenti di tipo salutistico. Il latte di capra, oltre ad alimentare una sempre più fiorente industria di trasformazione, è anche utilizzato come latte alimentare in sostituzione di quello vaccino. Negli ultimi anni infatti a causa del crescente aumento di casi di allergia al latte vaccino, il latte di capra ha rappresentato una valida alternativa.

Una delle peculiari caratteristiche nutrizionali possedute dal latte di capra è l'elevato contenuto in taurina, un amminoacido solfonato derivante dal metabolismo degli amminoacidi contenenti zolfo, quali metionina e cisteina. La taurina è implicata in molte funzioni biologiche, tra le quali anche lo sviluppo cerebrale dei neonati. Per queste ragioni, e in considerazione anche del fatto che i neonati hanno una limitata capacità di sintetizzare tale molecola, la taurina è spesso inserita nella formulazione di alimenti per l'infanzia o di integratori alimentari (Caponio *et al.*, 2003). Inoltre la sua concentrazione nel latte di capra, paragonabile a quella del latte umano, costituisce un ulteriore motivo per incoraggiare il consumo del latte di capra e dei suoi derivati (Bilancia *et al.*, 2005).

Secondo Tripaldi *et al.*, 1998 la taurina è l'amminoacido libero più rappresentativo nel latte di capra seguito da glicina, glutammina e acido glutammico.

Il latte caprino si differenzia dal latte di vacca per alcune sue caratteristiche chimico-fisiche che ne condizionano la tecnologia (Corradini, 1995). In tabella 2 è riportata la composizione media centesimale del latte di razze caprine mediterranee.

Tabella 2. Composizione media centesimale del latte di razze caprine mediterranee.

Acqua	86-87%
Grasso	3.7-4.5%
Caseina	2.3-2.7%
Albuminoidi	1.2-1.4%
Lattosio	4.3-4.4%
Ceneri	0.9-1.0%

(Salvadori Del Prato, 2004)

Tabella 3. Caratteristiche fisico-chimiche del latte di capra comparate al latte di vacca.

		Valori Medi	
		Latte di capra	Latte di vacca
Proteine	Proteine totali (g/l)	27.2	32.0
	Caseina (g/l)	21.1	27.0
	NPN (% N totale)	6.3	4.5
	Caseina α_{s1} (% caseina totale)	5.6	38.0
	Caseina α_{s2}	19.2	12.0
	Caseina β	54.8	36.0
	Caseina κ	2.4	14.0
	Rapporto α lattoglobulina/ β lattoglobulina	0.6	0.4
Sali	Calcio totale (g/l)	1.12	1.20
	Calcio colloidale (% Calcio totale)	68	65
	Calcio ionico (g/l)	0.13	0.12
	Fosforo inorganico totale (g/l)	0.64	0.65
	Fosforo colloidale (% fosforo inorganico tot.)	50	50
Micelle	Caseina non centrifugabile (% del totale)	8.7	5.7
	Diametro medio micelle (nm)	260	180
	Idratazione delle micelle (g acqua/gMS)	1.77	1.90
	Mineralizzazione micelle (g/Ca/100 Caseina)	3.6	2.9
Grasso	Grasso totale (g/l)	40-44	34-38
	Composizione acidi grassi (% tot. Ac. Grassi)		
	C4	3.3-4.8	2.5-6.2
	C6	1.7-3.0	1.5-3.8
	C8	1.5-3.6	1.0-1.9
	C10	6.4-9.1	2.1-4.0
	C12	2.5-5.5	2.3-4.7
	C16	25.1-38.4	24.0-33.3
C18	15.6-28.2	19.7-31.2	
Densità	Peso specifico medio	1.027-1.034	1.028-1.035

(Salvadori Del Prato, 2004)

Il latte di questa specie ha una composizione diversa da quello vaccino per quanto riguarda soprattutto la percentuale di caseina e grasso.

Come è possibile osservare dai dati riportati in tabella 3 la proporzione relativa tra le proteine maggiori (caseina e siero proteine) è molto differente da quella di latte bovino. Il latte caprino è relativamente povero di caseina (che è la principale sostanza coinvolta nella formazione del coagulo e del formaggio) e, di contro, relativamente ricco in sieroproteine. E' poi possibile osservare che la proporzione relativa tra le caseine maggiori è molto differente dal latte bovino, con un più alto tasso di k-caseina e un più basso livello di α_{s1} - caseina. Esiste una considerevole variabilità nel contenuto in α_{s1} - caseina nel latte prodotto dalle diverse popolazioni caprine, correlato al polimorfismo genetico: alcuni animali producono un latte senza α_{s1} - caseina, mentre in altri questa rappresenta il 25% della caseina totale. Ad ogni modo il contenuto di α_{s1} - caseina è sempre inferiore a quello presente nel latte di vacca con conseguenze negative sulla coagulabilità del latte caprino. Il latte caprino è dunque povero in caseina, che è la principale sostanza coinvolta nel processo di formazione del coagulo. Il livello di mineralizzazione delle micelle caseiniche nel latte caprino è maggiore che nel latte bovino, ma il livello di idratazione è minore. Questo fa sì che, comparato ad un coagulo di latte vaccino, il coagulo di latte di capra è molto più fragile e delicato, anche se richiede meno caglio per realizzarsi. La limitata capacità di caseificazione del latte di capra è infatti largamente attribuibile al basso contenuto in caseina, e alle specifiche proprietà delle micelle caseiniche come alla loro composizione, dimensione e idratazione (Park, 2007; Clark and Sherbon, 2000).

La concentrazione di sieroproteine è simile a quella del latte bovino, ma è distribuita in frazioni differenti: il latte di capra contiene quattro volte meno lattoalbumina, tre volte meno sieralbumina, ma più β -lattoglobulina.

Differenze significative esistono poi nella composizione e nella struttura dei lipidi tra i latti bovini e caprini. I latti caprini, poco più grassi del latte di vacca, si caratterizzano per la presenza di globuli di grasso particolarmente piccoli, difficili da separare, ma dotati di una fragile membrana protettiva, che può essere facilmente distrutta da azioni meccaniche violente provocando l'irrancidimento dei grassi. Il diametro medio dei globuli di grasso del latte caprino è di soli 2 µm, paragonato ad un diametro medio di 3.0-3.5 µm in quello bovino . La piccola dimensione dei globuli fa sì che questi possano sfuggire più facilmente dalle maglie del reticolo caseoso della cagliata, dando cagliate che facilmente “slattano” in lavorazione e perdono più grasso nel siero (Salvadori Del Prato, 1998). La minutezza dei globuli di grasso permette di ottenere, però una migliore dispersione ed una mistura più omogenea del grasso nel latte e nella pasta del formaggio.

Il grasso del latte di capra contiene poi percentuali superiori di alcuni acidi grassi a corta e media catena, quali l'acido caproico, caprico, caprilico, capronico, che danno ai suoi prodotti odori e sapori caratteristici (Tabella 4).

Tabella 4. Percentuali di acidi grassi dei latti caprino e vaccino (% grassi totali).

Acidi grassi	Latte caprino	Latte vaccino
Caproico (C6:0)	2.39	1.6
Caprilico (C8:0)	2.73	1.3
Caprico (C10:0)	9.97	3.0
Laurico (C12:0)	4.99	3.1

(Park *et al.*, 2007)

Un'altra caratteristica peculiare del grasso del latte caprino è la spiccata sensibilità alla lipolisi che viene prontamente evidenziata nei suoi prodotti dalla bassa soglia di percezione degli acidi grassi liberi a corta catena, e cioè dal forte odore e sapore sviluppato rapidamente dai

formaggi. In contrasto con il latte bovino, nel latte di capra l'attività lipolitica è significativamente correlata alla lipolisi spontanea dei grassi e gioca un ruolo maggiore nella comparsa di difetti di sapore e odore, specie nel latte conservato a basse temperature.

Per quanto riguarda il contenuto in lattosio del latte caprino, esso è circa 0.2-0.5% in meno che nel latte vaccino (Park *et al.*, 2007).

La concentrazione di cloruri (0.18% come Cl⁻) e potassio (0.188%) sono maggiori nel latte caprino che in quello vaccino, ma la concentrazione di calcio solubile e citrati è minore. Il latte di capra ha un maggior contenuto di Vitamina A rispetto al latte di vacca. Questo perché la capra converte tutto il β -carotene contenuto nel latte in Vitamina A; conseguenza di questo è il colore più bianco del latte caprino rispetto a quello vaccino (Park *et al.*, 2007).

Il latte caprino è anche caratterizzato, rispetto al latte vaccino, da una minore attività enzimatica di alcuni enzimi, come per esempio la ribonucleasi, la fosfatasi alcalina, la lipasi e la xantina-ossidasi.

Il pH del latte caprino fresco è simile a quello del latte vaccino (pH 6.6-6.7), non così l'acidità titolabile, che è normalmente inferiore: 3.15-3.40 °SH/50 ml. Il latte di capra è più povero in sali di calcio solubili del latte vaccino, ma più ricco in fosfati, questo rende il rapporto Ca-solubile/Ca-colloidale, sfavorevole per la caseificazione.

Queste differenze di composizione portano a delle differenze tecnologiche fondamentali tra i due latti:

- i coaguli di latte di capra sono generalmente meno consistenti;
- il coagulo si forma più rapidamente, ma i tempi di rassodamento sono superiori e lo spurgo è rallentato;
- la cagliata ha quindi una debole consistenza, è più delicata e meno consistente ai trattamenti meccanici;
- il latte caprino richiede minori dosi di caglio;

- lo sgrondo del siero dalla cagliata di latte di capra è più rapido di quello delle cagliate da latte vaccino;
- la cagliata non sopporta alti riscaldamenti o azioni meccaniche violente;
- le rese sono inferiori (comparativamente il 10-20% in meno).

Il tempo di coagulazione del latte è parte fondamentale della tecnologia di ogni formaggio. E' pertanto necessario fissare la dose in funzione del tempo di coagulazione. Inoltre occorre tener presente che l'azione del caglio è diversa in funzione della ricchezza, dell'acidità e della specie del latte di provenienza: la stessa dose di caglio avrà un tempo di coagulazione diverso per latti di specie diverse così come descritto nella tabella 5 (Salvadori Del Prato, 2004). Il latte ovino richiede maggiori dosi di caglio rispetto al latte bovino ma produce una cagliata più consistente, di contro il latte caprino richiede minori dosi di caglio ma produce cagliate deboli e fiacche.

Tabella 5. Dosi di caglio, temperature e tempi di coagulazione in diversi latti.

	Dose di caglio	Temperatura	Tempo di coagulazione
Latte vaccino	1 ml di caglio	35°C	5 minuti
Latte ovino	1 ml di caglio	35°C	7 minuti e 30''
Latte caprino	1 ml di caglio	35°C	2minuti e 30''

Considerate quindi queste profonde differenze, è chiaro che la tecnologia applicabile alla fabbricazione dei formaggi ottenuti da latte caprino o da latti misti deve necessariamente essere diversa da quella tipica per i prodotti da latte vaccino. Per finire occorre ricordare l'assenza di adeguate proprietà di filatura nei coaguli caprini. Tale carenza, secondo alcuni autori, rende praticamente inutilizzabile il latte di capra nella produzione di formaggi a pasta filata (Salvadori Del Prato, 1998).

3. LE PASTE FILATE MISTE

I formaggi a pasta filata sono prodotti prevalentemente con latte di vacca, tuttavia possono essere utilizzati latti di diversa origine quali ovini, caprini e bufalini in purezza o misti delle diverse specie. Oggi il panorama italiano e estero delle paste filate vede un'ampia gamma di prodotti noti e meno noti destinati ai diversi usi e consumi.

- Il Kashkaval



Tra i formaggi a pasta filata mista prodotti in Europa, degno di menzione è il *Kashkaval*, derivazione evidente del Caciocavallo nostrano, prodotto in tutta l'Europa orientale ed in Russia, sotto nomi diversi e con tipologie differenti. Il *Kashkaval* è fabbricato particolarmente in Bulgaria e nell'ex

Yugoslavia da latte vaccino, o misto caprino ovino. L'Unione Europea ha recentemente specificato le caratteristiche del *Kashkaval* come quelle di "...un formaggio da latte di pecora, maturato almeno due mesi, con un contenuto minimo di grasso sul secco del 45% ed una sostanza secca minima del 58%, del peso massimo di 10 kg..."), con una tecnologia simile a quella di tutte le paste filate (Salvadori Del Prato, 1998).

- Il Metsovone



Appartenente sempre al panorama europeo delle paste filate miste è il *Metsovone*, formaggio a pasta semi dura. Nasce circa quarant'anni fa nella cittadina di Metsovone

nella zona dei monti del Pindos, Grecia. È prodotto con latte vaccino non pastorizzato o con un misto di latte vaccino, ovino e caprino. Ha una forma cilindrica lunga circa 40 cm. Stagiona in cinque mesi al termine dei quali viene pulito e affumicato e, prima di essere commercializzato, ricoperto di paraffina. Ha un sapore ricco e, ovviamente, affumicato con retrogusto di frutta secca. Viene consumato sia al naturale che cotto su tortine salate o pizze (www.formaggio.it).

- Il Cofanetto



Per quanto riguarda invece, le paste filate miste di origine italiana va menzionato un prodotto di origine siciliana: il *Cofanetto*, formaggio tipico del trapanese a pasta filata, prodotto con latte misto vaccino (70-80%) e ovino (20-30%), di forma rettangolare, da 2 a 10 kg. La sua stagionatura va dai 20 giorni ad un anno. Questo prodotto è tipico della Valle del Belice dove, il latte ovino della razza autoctona (Valle del Belice dal nome del luogo), viene inoltre utilizzato in purezza per produrre la *Vastedda del Belice*, un rarissimo formaggio di latte di pecora a pasta filata che è recentemente divenuto Presidio Slow Food. Originariamente la *Vastedda* veniva prodotta solamente durante i mesi estivi, in cui la scarsa produzione di latte, si combinava alle elevate temperature che favorivano l'insorgere di fenomeni di acidificazione spontanei. Oggi i pochi casari rimasti hanno affinato a tal punto la tecnica da riuscire ad avere produzione durante tutto l'anno sia pure con quantità limitate. Se conservato in ambienti freschi e asciutti può essere consumato anche dopo diversi giorni ma la *Vastedda* rimane un prodotto che va mangiato fresco preferibilmente subito dopo caseificazione (www.formaggio.it; www.cibus.it).

4. LA MATURAZIONE DEL FORMAGGIO

4.1 Significato

Di fondamentale importanza per le caratteristiche finali del formaggio è il processo di **maturazione** che modifica le proprietà organolettiche e reologiche iniziali. La maturazione si può definire come *un insieme di complesse reazioni chimico-fisiche ed enzimatiche che trasformano i componenti della cagliata in sostanze caratterizzanti il gusto, l'aroma, il colore, l'aspetto, la struttura della pasta* (Corradini, 1995).

L'entità di queste trasformazioni dipende, oltre che dalla durata della maturazione, da un insieme di condizioni fisiche e fisico-chimiche che influenzano sia lo sviluppo delle microflora presenti che diverse attività enzimatiche a loro volta dovute ad enzimi sia nativi che di origine microbica. Affinché queste modificazioni avvengano in modo corretto e non si manifestino difetti è necessario che siano presenti tutti i fattori biochimici che creano le condizioni ottimali di pH e catalizzano la giusta sequenza delle lisi enzimatiche e delle reazioni di ossidoriduzione; che l'ambiente ove vengono poste le forme a maturare mantenga le condizioni ideali per lo sviluppo dei processi suddetti; che vengano correttamente effettuate le periodiche operazioni di rivoltamento, pulitura e quant'altro per evitare che nei formaggi i processi di maturazione si sviluppino in modo difforme nelle diverse zone della pasta (Corradini, 1995).

Tra i principali processi biochimici che avvengono durante la maturazione ci sono, innanzitutto, le fermentazioni con cui i microrganismi trasformano il lattosio, portano il pH al livello desiderato e determinano, ove richiesto, l'occhiatura della pasta. Altre modifiche evidenti sono date dalla proteolisi a carico della caseina, con liberazione di composti azotati solubili e a basso peso molecolare e dalla lipolisi a carico dei trigliceridi, che provoca la liberazione degli acidi grassi che determinano, in particolare quelli a corta catena, il caratteristico gusto piccante di alcuni formaggi (Daghetta, 1997).

I diversi agenti di natura enzimatica o chimica che entrano in gioco nel processo di maturazione della pasta del formaggio sono:

- gli enzimi naturali del latte, particolarmente importanti nei formaggi ottenuti da latte crudo;
- il caglio o coagulante residuo nella cagliata;
- gli enzimi rilasciati dalla microflora casearia primaria e secondaria;
- gli enzimi dei batteri occasionali del latte;
- le reazioni chimiche cataboliche degli amminoacidi e degli acidi grassi (Salvadori Del Prato, 1998).

Il processo di maturazione si basa su tre eventi principali, come riportato in figura 2:

- fermentazioni lattiche;
- proteolisi;
- lipolisi.

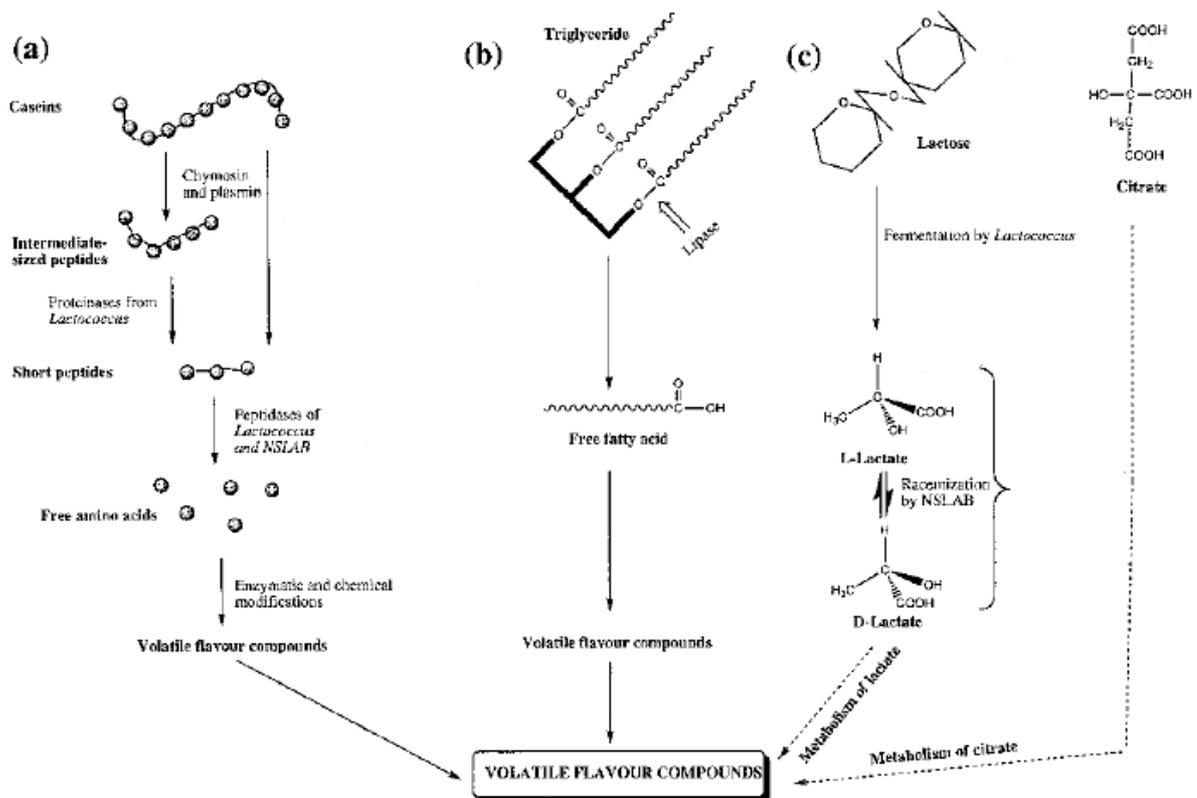


Figura 2: Fenomeni biochimici durante la maturazione: (a) proteolisi, (b) lipolisi, (c) metabolismo del lattosio, lattato e citrato (McSweeney and Sousa, 2000).

4.2 Le fermentazioni lattiche

Una delle modificazioni nella produzione di molti, se non tutti, i formaggi è la fermentazione del lattosio ad acido lattico mediante l'attività dei batteri lattici selezionati oppure della microflora endogena.

Il lattosio viene metabolizzato principalmente nelle prime fasi fermentative dell'evoluzione della cagliata. Sebbene il 95-98% del lattosio venga rimosso con il siero, la cagliata contiene sempre lo 0.8-1.5% di lattosio alla fine del processo di sineresi. Questo è fermentato relativamente in fretta in dipendenza del rapporto sale/umidità del formaggio. Esclusivamente il glucosio del lattosio viene metabolizzato e fermentato dai batteri lattici entro le prime 10-12 ore, successivamente i microrganismi galattosio positivi intervengono a fermentare il galattosio residuo in modo che, normalmente, entro due settimane tutto lo zucchero presente è metabolizzato. La completa e rapida metabolizzazione del lattosio e dei suoi monosaccaridi costituenti nel formaggio in maturazione è essenziale per la produzione di un formaggio di buona qualità poiché la presenza di carboidrati fermentescibili potrebbe portare allo sviluppo di microflora secondaria indesiderata (McSweeney and Fox, 2004).

La produzione di acido abbassa il pH, che può raggiungere valori variabili da 4.6 a 5.4, nei primi giorni della produzione ostacolando lo sviluppo di germi putrefacenti. Il contenuto in acido lattico raggiunge il suo massimo valore a 24-48 ore dalla caseificazione, poi diminuisce perché salifica o viene metabolizzato da muffe o batteri propionici e butirrici. A questo punto il valore di pH si stabilizza o inizia a verificarsi un suo lento incremento dovuto alla proteolisi (Corradini, 1995).

L'acidificazione della cagliata ne favorisce lo spurgo, ma influisce anche sull'aroma e sulla struttura del formaggio, solubilizzando parte dei sali minerali legati alla caseina. Il conseguente abbassamento del pH crea condizioni non favorevoli allo sviluppo di specie microbiche putrefacenti e gasogene, solitamente anticasearie.

Nel corso della maturazione l'acidità della pasta tende a diminuire e la diminuzione è in genere tanto maggiore quanto maggiore era originariamente l'acidità della cagliata: la disacidificazione è modesta o insignificante nei formaggi molto ricchi di calcio, forte in quelli a decalcificazione spinta (Salvadori Del Prato, 1998).

4.3 I processi lipolitici

L'evoluzione del grasso durante la maturazione è influenzata dal grado di dispersione del grasso nella pasta e dai trattamenti tecnologici subiti dal latte, oltre naturalmente, dal livello di enzimi lipolitici presenti o aggiunti in lavorazione (Salvadori del Prato, 1998). La lipolisi consiste essenzialmente nella scissione idrolitica dei trigliceridi con liberazione di acidi grassi, che non solo sono di per sé componenti importanti del gusto e dell'aroma, ma costituiscono i precursori di altre sostanze (alcoli, aldeidi, metilchetoni, δ -lattoni, acidi) che concorrono alla definizione organolettica del formaggio (Figura 3) (Corradini, 1995).

Esso è un processo enzimatico, dovuto principalmente a lipasi di origine microbica termoresistenti, oppure a lipasi aggiunte ad arte nel latte. Infatti, l'azione delle lipasi naturalmente presenti nel latte può non essere sufficiente o comunque è poco efficace, sia per i loro troppo elevati valori di pH (sono molto attive a pH alcalino, massimo di attività a pH 9.0 e sono completamente inattivate al di sotto di pH 6.0) e temperatura, sia per la parziale inattivazione dovuta ai trattamenti termici che può subire il latte. Perciò nella produzione di formaggi nei quali i processi lipolitici rivestono un ruolo importante si ricorre a lipasi di varia origine (Corradini, 1995).

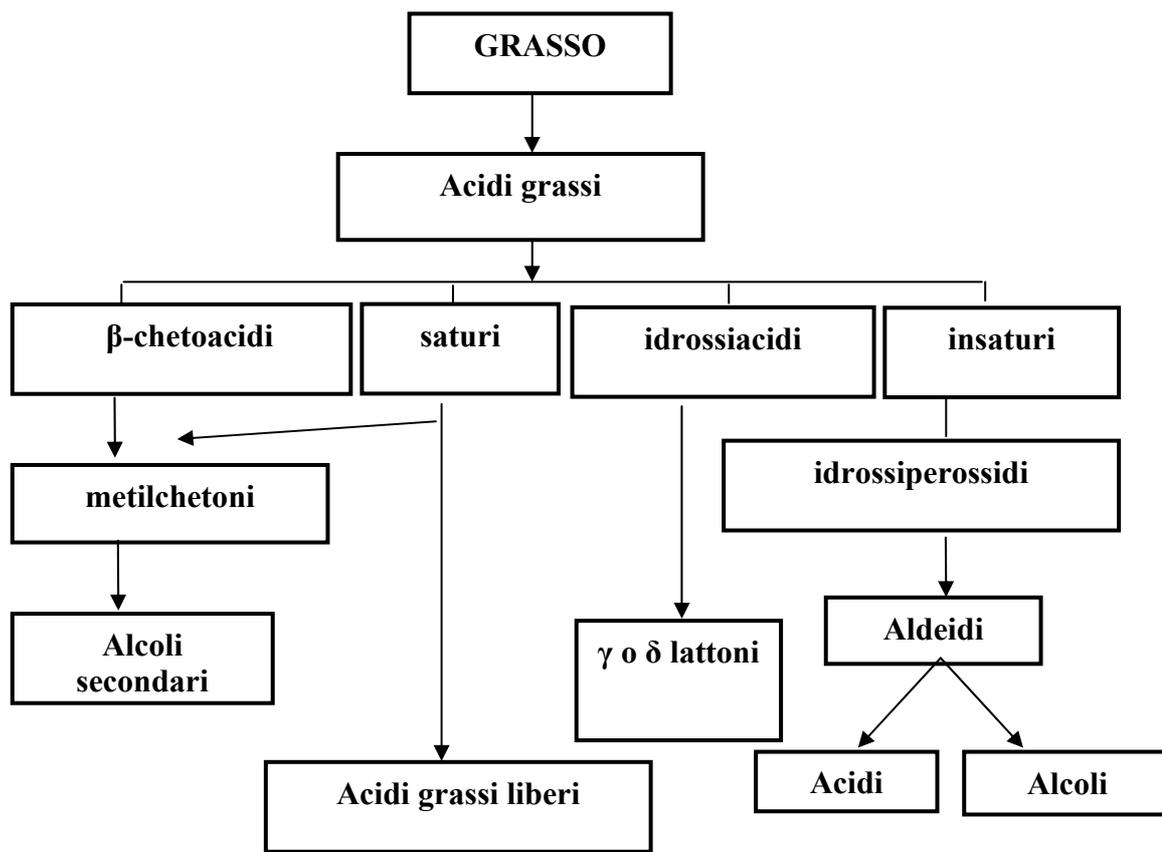


Figura 3. Schema della formazione dei composti dell'aroma in seguito all'idrolisi del grasso

La forma tradizionale con cui le lipasi sono usate in caseificio è quella del caglio in pasta, ottenuto macerando e impastando con sale stomaci e tessuti gastrici di capretti, agnelli e vitelli. Nella produzione del Pecorino Romano e del Provolone piccante è prescritto l'uso del caglio in pasta di agnello e capretto. Per questi formaggi, e per molti altri, è importante la presenza e la proporzione degli acidi grassi liberi a basso peso molecolare, da C2 a C8, che sono particolarmente sapidi ed odorosi, capaci di caratterizzare aroma e gusto dei formaggi.

Altre fonti di lipasi sono i microrganismi come le muffe *Penicillium roqueforti* e *Penicillium camemberti* utilizzate nella produzione dei formaggi erborinati, nei quali è particolarmente importante il metabolismo degradativo-ossidativo dei grassi che porta alla formazione dei metilchetoni, responsabili dell'aroma e del sapore tipici di questi formaggi.

I fermenti lattici, invece, posseggono una modesta attività lipolitica, maggiore comunque negli Streptococchi che nei Lattobacilli (Salvadori Del Prato, 1998).

I lipidi ed il loro catabolismo giocano quindi un ruolo importante nella definizione della qualità del formaggio:

- hanno effetti sulla reologia e sulla texture dei formaggi;
- influenzano il flavour degli stessi:
 - sono una risorsa di acidi grassi che possono essere catabolizzati in altri composti aromatici (metil-chetoni, esteri, tioesteri e lattoni)
 - agiscono come solvente per i composti sapidi prodotti da lipidi o da altri precursori;
- molte reazioni avvengono all'interfaccia grasso-acqua (McSweeney and Fox, 2004).

4.4 I processi proteolitici

La proteolisi costituisce il fenomeno più importante e più complesso del processo di maturazione dei formaggi, maggiormente significativo nella definizione organolettica del prodotto finito. È un processo enzimatico che procede secondo schemi diversi e caratteristici per ogni tipo di formaggio. In generale è meno spinta nei formaggi a pasta semicotta, più pronunciata nei formaggi a pasta molle, ancora più spinta nei formaggi erborinati e in quelli a pasta dura e a lungo invecchiamento.

La proteolisi gioca un ruolo preponderante sulla “tessitura” della pasta dei formaggi: nei formaggi a pasta dura conduce ad una pasta meno dura e più elastica, nei formaggi a pasta molle le modificazioni della tessitura sono molto pronunciate ed una proteolisi spinta conduce in certi casi ad una semifluidizzazione della pasta (Salvadori del Prato, 1998).

I processi proteolitici sono dovuti all’azione di proteasi di varia origine che possono esercitare più o meno la loro azione in funzione del tipo di formaggio e delle varie fasi in cui, in sequenza, la caseina viene ridotta a composti con catena peptidica sempre più corta fino alla liberazione di amminoacidi. Dal catabolismo di questi ultimi (vedi figura 4) si formano molti dei composti che concorrono, assieme ad alcuni peptidi e ai prodotti di degradazione dei lipidi, alla formazione del gusto e dell’aroma tipico di ogni formaggio (Corradini, 1995).

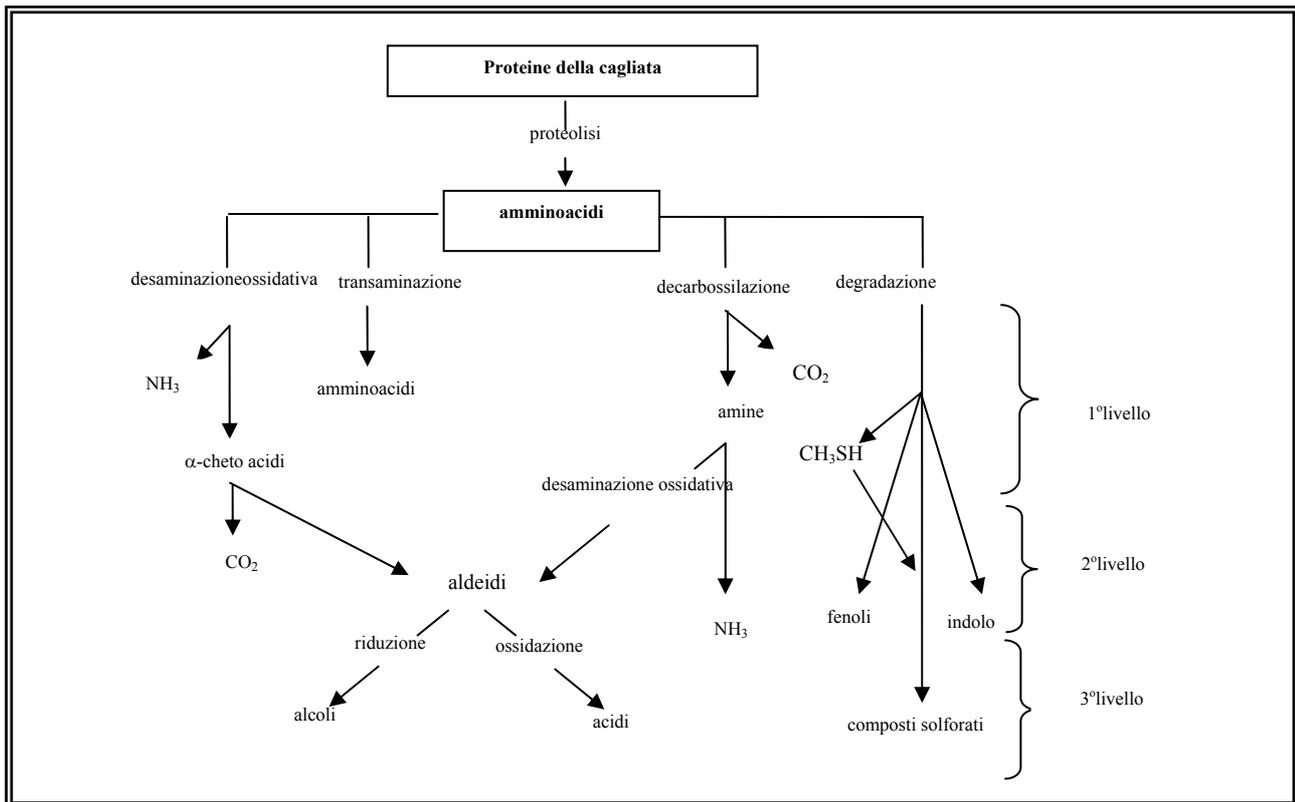


Figura 4. Catabolismo microbico degli amminoacidi durante la maturazione dei formaggi (da Corradini, 1995)

La proteolisi, inoltre, contribuisce alla maturazione in diversi modi:

- agendo sul pH tramite la formazione di composti basici (ammine, ammoniaca, etc.);
- favorendo il rilascio di composti sapidi durante la masticazione (es. glutammati);
- modificando la tessitura della pasta per effetto della demolizione del reticolo caseinico;
- agendo sul valore di a_w e aumentando la capacità di trattenere l'acqua per effetto dei neoformati gruppi amminici e carbonilici.

Il progresso della proteolisi in molti formaggi stagionati può essere così riassunto: iniziale idrolisi della caseina catalizzata primariamente da residui di coagulanti, e dovuta in minore misura alla plasmina o ad altre proteasi delle cellule somatiche, con formazione di lunghi e peptidi intermedi che sono in seguito degradati dagli enzimi della microflora starter e non

starter. La successiva produzione di piccoli peptidi e amminoacidi liberi è il risultato dell'azione di proteinasi e peptidasi batteriche.

Il meccanismo degradativo delle proteine nella maturazione dei formaggi è influenzato da enzimi di origine diversa: gli enzimi del caglio, le proteasi del latte e le proteasi provenienti dalla microflora lattica e secondaria e dalle muffe.

Solo il 3-5% del caglio o coagulante aggiunto al latte è ritenuto nella cagliata e pochissima attività enzimatica sopravvive alle temperature di cottura di alcuni formaggi.

L'azione degli enzimi del caglio gioca un ruolo importante nella degradazione proteica, anche se, come è stato provato, l'azione è differenziata tra i diversi enzimi: la *chimosina* produce (soprattutto nei formaggi con pH > 5.0) con un'azione lenta peptidi ad alto peso molecolare. Assai più spinta è l'azione della *pepsina*, che tende ad accelerare la maturazione. Gli enzimi del caglio comunque non arrivano mai a produrre amminoacidi liberi, liberando piuttosto peptidi a medio peso molecolare. L'attività proteolitica del caglio e dei coagulanti sulle proteine della cagliata è comunque influenzata dal sale: dosi elevate di sale (> 5%) inibiscono l'azione proteolitica del caglio.

La proteolisi iniziale operata dagli enzimi del caglio viene considerata responsabile dell'ammorbidimento iniziale della cagliata, mentre la proteolisi secondaria, a livello delle caseine, è importante per la formazione del sapore del formaggio, in quanto alcuni peptidi liberati del caglio possono avere sapore proprio (in genere amaro), ma costituiscono il substrato per l'ulteriore degradazione proteica operata dagli enzimi batterici (Salvadori Del Prato, 1998).

Infatti le proteasi fungine o di origine microbica in genere sono le responsabili della degradazione dei peptidi ad alto peso molecolare in peptidi di piccole dimensioni fino alla liberazione degli amminoacidi (Corradini, 1995).

Essi posseggono un sistema proteolitico composto da proteinasi e peptidasi, sia di origine dalla parete cellulare (eso-peptidasi), sia interne (endo-peptidasi), queste ultime rilasciate nell'ambiente al momento della lisi cellulare. I batteri lattici, insieme agli altri batteri della pasta, sono quindi responsabili della formazione dei piccoli peptidi e degli amminoacidi liberi che, da soli, o previa combinazione con altri composti, sono alla base del sapore e dell'aroma. In linea generale tutti i fermenti lattici esplicano nel corso del loro sviluppo un'attività proteolitica che decresce con il decrescere del pH.

Le attività proteolitiche maggiori, nel campo caseario sono quelle esercitate dai sistemi enzimatici delle muffe (particolarmente da *Penicillium*, e in tono minore da *Geotrichum* e *Mucor*) e da alcuni lieviti (Salvadori Del Prato, 1998).

Le proteasi del latte danno un contributo lieve, ma interessante alla proteolisi. Tra gli enzimi nativi del latte il più importante per il suo ruolo nella maturazione è la *plasmina*. Essa agisce sulla β -caseina liberando le caseine γ_1 , γ_2 , γ_3 ed alcuni proteosolubili peptoni, ma è anche attiva sulla α -caseina. È una proteasi resistente al calore (la pastorizzazione del latte ne incrementa l'attività probabilmente per distruzione di agenti antagonisti) con un'attività ottimale a pH neutro o lievemente alcalino, dotata di un'alta specificità per i legami peptidici che coinvolgono residui di lisina ed è quasi interamente trattenuta nella cagliata (Ginziger *et al.*, 1998).

Sulla velocità della proteolisi hanno influenza i seguenti fattori:

- la temperatura: in un formaggio a pasta pressata si è dimostrato che la proteolisi a 21°C è due volte più rapida che a 0°C;
- la velocità di lisi della caseina in peptidi solubili, che è maggiore all'inizio che alla fine della stagionatura;
- l'umidità del formaggio, che influenza la proteolisi nel senso che questa è tanto più rapida quanto la prima è elevata;

- il pH che influenza l'azione di molti enzimi. Endopeptidasi, peptidasi e decarbossilasi sono attivi a pH 5-6, le deaminasi a pH più elevato (> 7);
- una rapida azione lipolitica, che può rallentare le lisi proteiche, dato che gli acidi grassi insaturi hanno azione inibente sui batteri proteolitici;
- la quantità di caglio: tanto maggiore è la quantità di caglio impiegata tanto più veloce è la solubilizzazione delle caseine, sempre che il caglio non sia stato denaturato o allontanato durante le operazioni di caseificio;
- un elevato tenore in sale, che rallenta l'azione di alcune proteasi;
- anche il polimorfismo genetico delle caseine potrebbe avere influenza nei processi proteolitici.

La velocità con cui procedono i processi proteolitici svolge un ruolo importante sulla qualità dei formaggi e, poiché i migliori prodotti sono il frutto di un armonico sviluppo di processi diversi, anche se interdipendenti tra loro, non è sempre buona politica accelerare ad ogni costo i processi della maturazione (Corradini, 1995).

4.5 Valutazione della proteolisi nel formaggio/indici di maturazione

Poiché la proteolisi rappresenta uno dei più importanti processi che avvengono durante la maturazione dei formaggi e in particolare di quelli a lunga stagionatura, i lavori scientifici che valutano i parametri idonei a caratterizzarla sono stati rivolti verso quelli che meglio valutano l'intensità e la specificità di tale processo. Lo studio delle diverse forme azotate è uno dei criteri più importanti per poter definire il grado di maturazione di un formaggio. Il frazionamento delle sostanze azotate viene condotto mediante precipitazioni successive: azoto non caseinico (*Non Casein Nitrogen*, NCN) dopo precipitazione della caseina a pH 4.6; azoto non proteico (*Non Protein Nitrogen*, NPN) dopo precipitazione con acido tricloroacetico; azoto solubile in acqua (*Nitrogen Soluble* NS), azoto amminoacidico; azoto ammoniacale. Ognuna di queste frazioni azotate non fa però riferimento a specifici peptidi o sostanze derivanti dall'idrolisi della caseina, quanto piuttosto a classi di prodotti identificabili genericamente in funzione della comune appartenenza a un intervallo di dimensione molecolare (Figura 5). Affinché i valori di tali frazioni assumano appieno il loro significato è necessario rapportarli al contenuto di azoto totale (*Nitrogen Total* NT) (Christensen *et al.*, 1991).

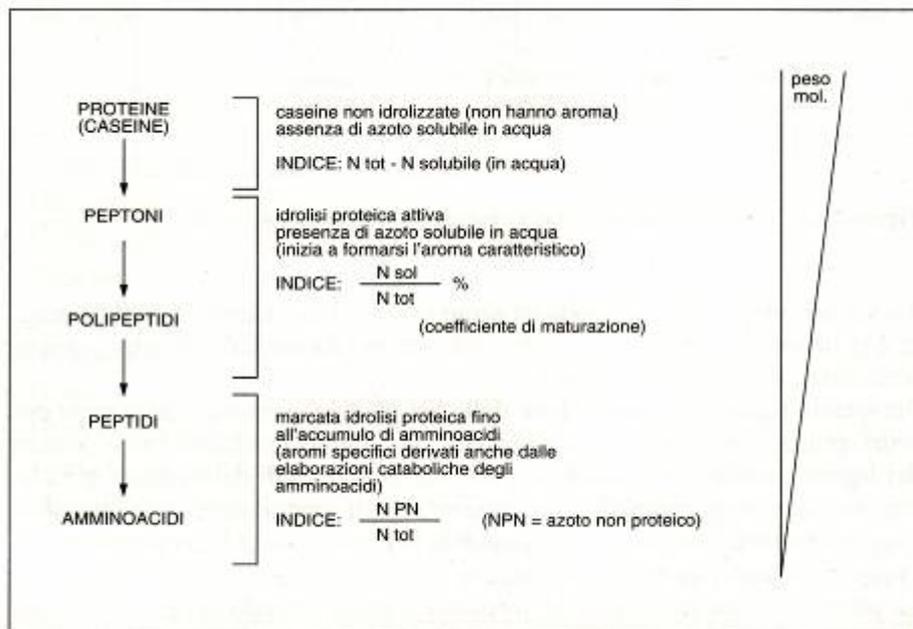


Figura 5. Tappe dell'idrolisi delle proteine del formaggio e relativi indici analitici (Corradini, 1995).

L'analisi del processo proteolitico viene classicamente indicata facendo riferimento al rapporto tra la quantità di azoto solubile in acqua (NS) e la quantità di azoto totale (NT) della pasta, determinati analiticamente con il metodo Kjeldahl. Questo rapporto è stato definito da Duclaux, fin dal secolo scorso, come indice di maturazione.

$$\text{Indice di maturazione} = (NS/NT) \times 100$$

Questo rapporto assume valori diversi secondo i vari tipi di formaggio e la degradazione proteica subita:

- Formaggi molli > 20
- Formaggi semicotti ≤ 18
- Formaggi duri > 30

I rapporti tra azoto non proteico (NPN) sull'azoto totale (NT) e amminoacidi liberi su proteine totali, vengono anch'essi impiegati come indici di maturazione dei formaggi (Salvadori Del Prato, 1998). L'uso dei descrittori NCN, NPN, NS ecc. e dei loro rapporti reciproci o con le

proteine totali permette in generale di descrivere e caratterizzare le principali varietà di formaggio e di correlare il dato alla durata della stagionatura.

A scopo di studio e di classificazione, l'azoto solubile viene a sua volta frazionato in forme corrispondenti alla progressiva degradazione delle frazioni proteiche, fino alla liberazione di amminoacidi ed ammoniaca.

Un altro metodo per valutare il grado di maturazione dei formaggi si basa sui dosaggi spettrofotometrici degli amminoacidi liberi (a.a.l.). L'analisi dei singoli amminoacidi e la loro determinazione quantitativa consentono di caratterizzare con precisione la loro presenza nel formaggio al momento dell'analisi e di "fotografare" l'andamento della proteolisi (Carini *et al.*, 1999). Essendo la liberazione degli a.a. il risultato finale di questi processi, lo studio della composizione in a.a.l. può fornire indicazioni utili per la caratterizzazione di formaggi a standard produttivo sufficientemente definito (Resmini *et al.*, 1993)

L'analisi degli amminoacidi liberi rappresenta un importante strumento per la caratterizzazione del corretto andamento della maturazione stessa e può fornire un mezzo idoneo per definire un vero e proprio "finger-print" che aiuti a tipicizzare il prodotto e a tutelarlo/difenderlo da analoghi merceologicamente assimilabili posti in commercio.

5. GLI AMMINOACIDI LIBERI NEL FORMAGGIO

L'individualità e la tipicità di un formaggio derivano da un armonico equilibrio di processi fermentativi ed enzimatici e la ricerca di idonei parametri chemio metrici per rappresentare tali caratteristiche si può basare sul quadro degli amminoacidi liberi dei prodotti stagionati, dato che gli amminoacidi liberi (a.a.l.) presenti in un formaggio, oltre ad essere l'ultimo passaggio della proteolisi, possono derivare da reazioni cataboliche che possono avvenire o meno in funzione dello sviluppo di alcuni processi non sempre desiderati (Corradini, 1995).

Secondo diversi autori (Pellegrino and Hogenboom, 2007; Pappa and Sotirakoglou, 2008) infatti tutti i tipi di formaggi hanno un loro caratteristico pattern di a.a.l. risultante dalla degradazione enzimatica di peptidi da parte di vari enzimi e dalla interconversione e degradazione degli amminoacidi. La concentrazione degli a.a.l. nei formaggi è relazionata alla tecnologia di produzione (tipo di caglio, addizione di starter, condizioni di maturazione) alla durata della stagionatura e all'estensione e tipo di proteolisi. Inoltre tipo di latte (vaccino, caprino, bufalino, ovino) usato per la produzione di formaggio influisce sull'attività delle colture starter ed ha un effetto diretto sul profilo degli a.a.l. del formaggio.

Dal punto di vista normativo, infatti, la classificazione dei formaggi è tuttora basata su attributi generici (grasso e sostanza secca) che solo in parte ne definiscono la qualità. Risulta pertanto opportuno individuare nuovi parametri che consentano una più accurata caratterizzazione e tipicizzazione dei formaggi; a tale proposito gli a.a.l. possono rappresentare un utile fattore di differenziazione anche per uno stesso prodotto a diverso grado di maturazione (Pisanelli and Lencioni, 2000; Pino *et al.*, 2009).

La liberazione degli a.a.l. è correlata da un lato alla specificità del corredo enzimatico proprio del formaggio ed attivo ai vari momenti della maturazione; dall'altro ai processi biochimici che solitamente precedono la liberazione degli amminoacidi, come la formazione di peptidi, o che la seguono, come il loro successivo catabolismo. Poiché questi fenomeni possono essere

caratteristici e diversi per i vari formaggi, basti pensare alle diverse microflore e quindi alle diverse attività enzimatiche che si susseguono in un formaggio rispetto ad un altro nei vari momenti della sua maturazione, si capisce come una accurata valutazione quali-quantitativa degli a.a.l. e dei loro prodotti di degradazione possa rappresentare un vero e proprio “*finger-print*” tipizzante il prodotto (Resmini *et al.*,1985).

5.1 Amminoacidi liberi e maturazione

Durante la maturazione dei formaggi si assiste, in genere, ad un graduale aumento di tutti gli a.a.l. che raggiungono la massima concentrazione in corrispondenza del punto ottimale di maturazione; con il protrarsi della conservazione si ha poi una loro diminuzione e, parallelamente, uno scadimento di qualità del prodotto. Variazioni quali-quantitative nel contenuto in a.a.l. sono riscontrabili, sia tra formaggi diversi che dello stesso tipo, durante tutta la fase di maturazione (Pisanelli and Lencioni, 2000).

Secondo alcuni autori durante la stagionatura gli a.a.l. aumentano globalmente mentre il loro rapporto rimane essenzialmente costante. Differenze quali-quantitative nel contenuto in a.a.l. sono state riscontrate in formaggi a pasta molle in rapporto al processo di maturazione ed alla microflora che vi partecipa (Resmini *et al.*, 1985). Carini *et al.* (1971) riferiscono che nella Robiola (formaggio a maturazione rapida) la proteolisi è molto accentuata e determina, a maturazione ultimata, un contenuto in a.a.l. totali doppio rispetto al Taleggio (a maturazione lenta); ciò può essere spiegato dalla presenza nella Robiola di una specifica flora microbica.

Uno studio effettuato sull'evoluzione della frazione azotata del Vaccino Ragusano (Nicolosi, 1981) ha evidenziato che nel corso della maturazione si verifica una proteolisi modesta ed il massimo contenuto in a.a.l. si ha al quarto mese; dopo tale data, corrispondente all'optimum di maturazione, si assiste ad una diminuzione degli a.a.l., ad eccezione dell'acido glutammico e dell'arginina che continuano ad aumentare fino al sesto mese. Nei campioni alterati sono state riscontrate profonde modificazioni nella composizione amminoacidica; la più evidente di queste è la formazione di acido γ -amminobutirrico (GABA), assente nei campioni normali, accompagnata da una corrispondente diminuzione di acido glutammico.

I risultati relativi ad un'indagine sul Gorgonzola (Ottogalli *et al.*, 1971) mostrano che gli a.a.l. totali nei primi quarantacinque giorni aumentano in maniera costante per poi regredire significativamente in concomitanza con una accentuata formazione di azoto ammoniacale ed

amminico; dopo il cinquantesimo giorno si ha una ripresa molto intensa nella liberazione degli amminoacidi.

Ricerche analoghe sono state effettuate anche sul Parmigiano Reggiano da Resmini *et al.*, nel 1985 e successivamente riconfermate nel 2007 (Pellegrino and Hogenboom, 2007). Tali autori hanno riscontrato un aumento graduale di amminoacidi nel Parmigiano in parallelo con la maturazione, sebbene tale aumento sia diverso per prodotti da latte di diversa provenienza. In base al contenuto in amminoacidi liberi è possibile accertare l'età del Parmigiano nonché definire la tipicità di un formaggio sulla base dello scostamento del suo pattern amminoacidico dal quello medio del prodotto tipico. Per quanto riguarda l'andamento dei singoli amminoacidi la serina tende sempre ad aumentare nel corso della stagionatura, la glutammina praticamente scompare dopo 12 mesi di maturazione, l'arginina tende a trasformarsi in ornitina; inoltre l'acido γ -amminobutirrico (GABA) è presente solo se si sono verificate fermentazioni gassogene (anomali nel Parmigiano Reggiano), mentre l'istidina tende a diminuire sempre a causa di fenomeni enzimatici anomali. Queste ricerche hanno pertanto permesso di caratterizzare il Parmigiano Reggiano, basandosi sulla determinazione qualitativa e quantitativa degli amminoacidi liberi durante la stagionatura.

Da uno studio condotto da alcuni autori è emerso che la tirosina, al pari di altri amminoacidi, raggiunge la più alta concentrazione quando il formaggio si trova nella fase di maturazione ottimale; il dosaggio di questo amminoacido, pertanto, può rappresentare un utile metodo per valutare il grado di maturazione di alcuni formaggi (Pisanelli and Lencioni, 2000).

Secondo Ottogalli (1971) la diminuzione di arginina per degradazione enzimatica ad ornitina è indice di buona maturazione in quanto la mancata diminuzione di questo amminoacido determinerebbe l'insorgere di un sapore sgradevole o comunque estraneo.

Pochi sono gli studi sulla formazione degli a.a.l. nella maturazione dei formaggi a pasta filata.

Harper and Long riferiscono che, nel Provolone, l'acido glutammico aumenta costantemente durante la stagionatura e che la sua eventuale diminuzione, per trasformazione ad acido γ -amminobutirrico o a citrullina, è da ritenersi indice di una maturazione anomala (Resmini *et al.*, 1988). La Notte *et al.*, nel 1980 studia l'evoluzione degli a.a.l. nel Fior di Latte riscontrando un aumento durante la fermentazione lattica pari a 3, 4 del contenuto iniziale. Durante i nove giorni di maturazione il contenuto in a.a.l. ha mostrato aumenti continui in particolare quantitativi più ragguardevoli si sono registrati per acido glutammico, prolina, alanina e leucina. L'evoluzione degli a.a.l. nel Caciocavallo Pugliese è stata studiata da Morea *et al.*, nel 2007; gli autori riscontrano un incremento di tutti gli a.a. durante la stagionatura con particolare evidenza per metionina, glicina e soprattutto per ornitina. Corsetti *et al.*, nel 2001 hanno riscontrato nel Caciocavallo Silano a fine stagionatura grandi concentrazioni di leucina, lisina e fenilalanina.

5.2 Amminoacidi liberi, sapore e aroma

Da studi recenti è emerso che le proteine insolubili in acqua (proteine libere e peptidi ad alto peso molecolare) sono generalmente prive di sapore, mentre le proteine solubili (piccoli peptidi, amminoacidi, acidi organici) contengono parte dei composti responsabili del sapore e aroma, specie nella frazione volatile. Da tutto questo è possibile affermare che la proteolisi dà un importante contributo alla formazione del sapore dei formaggi, mentre per quanto riguarda l'aroma, il contributo dei diversi componenti è meno chiaro. L'aroma e la formazione degli a.a.l. non possono essere correlati in quanto differenti formaggi con la stessa composizione amminoacidica non posseggono gli stessi aromi, invece il differente catabolismo di ogni a.a. può originare, attraverso differenti pathway, composti responsabili dell'aroma finale (Taborda *et al.*, 2003).

L'aroma dei formaggi infatti è il risultato della presenza di numerosi composti. Se si fa eccezione per i composti di origine fermentativa (diacetile, acetaldeide) si tratta per la maggior parte di composti originati dalla degradazione delle proteine e dei grassi. Il diretto contributo degli a.a.l. è però talvolta limitato, gli a.a. sono infatti associati con la frazione volatile dei formaggi poiché sono precursori di molti composti aromatici volatili (ammine, acidi carbossilici, tioli, esteri, alcoli, aldeidi e tioesteri) (Pappa and Sotirakoglou, 2008).

I formaggi più saporiti (erborinati, formaggi invecchiati) presentano sempre una quantità importante di amminoacidi liberi e di azoto ammoniacale (dal 3 al 10% dell'azoto totale) tanto che sembra possibile stabilire un profilo degli amminoacidi liberi caratteristico di ogni formaggio. Una parte notevole degli amminoacidi liberati rimane sempre come tale nel formaggio maturo e concorre in modo essenziale a configurarne il sapore.

La maggior parte degli amminoacidi presenta infatti sapori caratteristici, che vanno dal dolciastro della glicocola, della serina, della prolina e di altri, al sapore di brodo degli acidi aspartico e glutammico, all'amaro del triptofano, della lisina e di altri. Dalla loro

combinazione può sortire una gamma di sapori molto estesa. Gli amminoacidi possono anche venire deaminati e trasformati in chetoacidi. Questi, come le aldeidi che da essi possono derivare per decarbossilazione, sono sostanze molto sapide (Salvadori Del Prato, 1998).

Sono stati condotti numerosi studi sull'influenza degli amminoacidi liberi sull'aroma. L'intensità dell'aroma non dipende dalla presenza dei singoli a.a.l. bensì dalla loro concentrazione globale e dal rapporto esistente fra loro; la presenza degli a.a.l. è indispensabile per lo sviluppo dell'aroma e, fra tutti, di rilevante importanza è l'acido glutammico. Tra gli amminoacidi acidi e neutri, solo la glicina e la prolina sembrano essere particolarmente interessate allo sviluppo dell'aroma. In campioni privi del caratteristico aroma, infatti, la glicina risultò assente e la prolina in bassa concentrazione; quest'ultima, al contrario, raggiungeva più elevati livelli in formaggi molto aromatici. Va ricordato che il sapore degli amminoacidi cambia sensibilmente a seconda che si trovino in forma D o L (Pisanelli and Lencioni, 2000).

6. SCOPO DELLA TESI

La capacità di innovazione è da tempo identificata come una condizione fondamentale perché l'impresa possa sostenere il proprio vantaggio competitivo e contestualmente contribuire ad innalzare il livello di competitività del sistema industriale/territoriale a cui afferisce. In campo alimentare in Italia le produzioni innovative sono spesso gestite da grandi produttori nazionali, caratterizzati da un'elevata attività di ricerca. Inoltre, nonostante la vasta gamma di prodotti caseari, quelli che assumono una reale importanza sul mercato sono pochi e spesso limitati a prodotti tipici o prodotti freschi. Per tali motivi l'acquisizione di fette di mercato da parte di piccole realtà produttive quali quelle esistenti in un piccola regione come il Molise, deve necessariamente puntare su produzioni ad elevato contenuto innovativo di processo e prodotto e sull'azione sinergica con le produzioni tradizionali.

I prodotti agroalimentari tradizionali infatti si stanno sempre più evolvendo verso nuove proposte di caratterizzazione per andare incontro alle nuove esigenze dei consumatori.

La realizzazione di prodotti caseari a pasta filata innovati nelle formulazioni se è una realtà già consolidata in Italia per i formaggi bufalini, evidenzia, per i prodotti realizzati con latte vaccino:ovino e vaccino:caprino, pochissimi casi in Europa, soprattutto in virtù della differente composizione del latte di partenza che ne condiziona le proprietà chimico fisiche e quindi la tecnologia di produzione e la resa.

Con la presente tesi si vuole determinare l'effetto della parziale sostituzione di latte ovino o caprino al latte vaccino sulle caratteristiche chimico-nutrizionali e sensoriali di formaggio tipici molisani quali scamorze passite e caciocavalli.

Lo scopo è quello di verificare la possibilità di modificare questa produzione tipica del settore caseario molisano, formulando da latti locali prodotti caseari tradizionali innovati utili ad ampliare la gamma di produzioni classiche nel territorio molisano e di fornire una maggiore capacità di penetrazione nel mercato locale e nazionale.

Inoltre poiché il solo latte vaccino è vincolato alla produzione dalle quote latte, l'obiettivo di sviluppare la filiera sul versante di latti diversi potrebbe avere ricadute particolarmente positive sul territorio.

Resta da considerare che il latte di capra è da considerarsi un prodotto di nicchia che, rispetto al latte vaccino, presenta alcuni tratti distintivi che ne rendono interessanti il consumo o la trasformazione in derivati lattiero-caseari. Tra le peculiarità di questo latte va ricordato una maggiore digeribilità, una minore allergenicità, un valore terapeutico in medicina e nella nutrizione umana. In questa ricerca si è inteso dare un valore aggiunto al latte di capra utilizzando in prodotti caseari a pasta filata.

Nei prodotti finiti a lunga stagionatura realizzati è stata determinata la composizione qualitativa in amminoacidi liberi allo scopo di verificare se tale parametro possa rappresentare un elemento caratterizzante così come accertato per altri formaggi a lunga stagionatura (Resmini *et al.*, 1985). La ampia variazione in a.a.l. nei formaggi è, infatti, attribuita alla diversa tecnologia di produzione (caglio, colture starter, condizioni di maturazione), al tempo di stagionatura, ma anche alla differente origine e alle differenze chimico-fisiche del latte di partenza utilizzato. Allo scopo di verificare se questi possano essere utilizzati come fattore di differenziazione per uno stesso prodotto a diverso grado di maturazione, anche per i formaggi misti, viene inoltre indagata l'evoluzione degli amminoacidi liberi durante il processo di maturazione

7. MATERIALI E METODI

7.1 Materiali

7.1.1 Prove di caseificazione

Le prove di caseificazione sono state condotte presso un'azienda molisana utilizzando latte vaccino e ovino e caprino proveniente da allevamenti locali. Sono state effettuate diverse prove di caseificazione ottenendo scamorze passite miste vaccino:ovino e caciocavalli misti vaccino:ovino e vaccino:caprino. Nelle differenti caseificazioni sono state variate le percentuali del latte ovino o caprino al latte vaccino. La maggiore difficoltà è stata riuscire a filare latti caprini e ovini che come è noto dalla letteratura non si prestano a questa operazione a causa delle loro caratteristiche. Le prove preliminari di minicaseificazione, con valutazione sensoriale, si sono basate su dati di letteratura e su prove precedentemente effettuate ed erano volte alla scelta di miscele dei latti ovino o caprino con il latte vaccino, tali da determinare ottimali capacità di coagulazione e di filatura con minimi interventi correttivi nel processo di produzione. Inoltre nella scelta delle miscele si è cercato di mantenere costante la percentuale di sostanza secca in modo da non apportare variazioni eccessive alla composizione del prodotto. Uno dei problemi rilevati è stato l'elevato periodo di attesa per il rassodamento del coagulo nei prodotti ottenuti da latte misto, per tale motivo sono stati variati i tempi di coagulazione prima della rottura e la quantità di caglio utilizzato, adattandolo alle singole miscele di latte sottoposte al processo di caseificazione. Nella presente trattazione vengono quindi riportate le caseificazioni miste le cui formulazioni hanno riportato i risultati migliori da un punto di vista tecnologico e sensoriale e che, hanno reso possibile l'ottenimento dei prodotti finiti in un tempo conveniente per un'azienda casearia e con limitati interventi di modifica al processo tecnologico.

7.1.2 Caseificazioni di scamorze passite

Sono state effettuate caseificazioni di scamorza misto pecora a partire da 2 diverse formulazioni di scamorze miste. Le tesi ottenute sono riportati di seguito:

- Tesi controllo SV ottenuto con latte vaccino
- Tesi misto SP18 ottenuto da latte misto vacca/pecora in rapporto 82:18
- Tesi misto SP25 ottenuto da latte misto vacca/pecora in rapporto 75:25.

Il latte dopo pastorizzazione è stato pompato in caldaia a 38°C nelle varie quantità in modo da avere le proporzioni desiderate di miscela latte vaccino:ovino. La miscela è stata inoculata con uno starter commerciale liofilizzato (con dosaggio standard di 1 unità fermentativa per hL) di *Streptococcus thermophilus*, dopo 40 minuti di maturazione è stata aggiunta caglio liquido di vitello in quantità pari a 3 millilitri per quintale nel caso della tesi controllo e di 5 millilitri per quintale nelle tesi miste.

In figura 6 e 7 sono riportati rispettivamente i diagrammi di produzione delle scamorze. Dopo caseificazione i campioni sono stati sottoposti a stagionatura controllata (6°C, 80% UR) fino ad un massimo di 28 giorni. Ad intervalli di 0, 7, 15, 21, 28 giorni sono stati effettuati prelievi in doppio per le analisi.

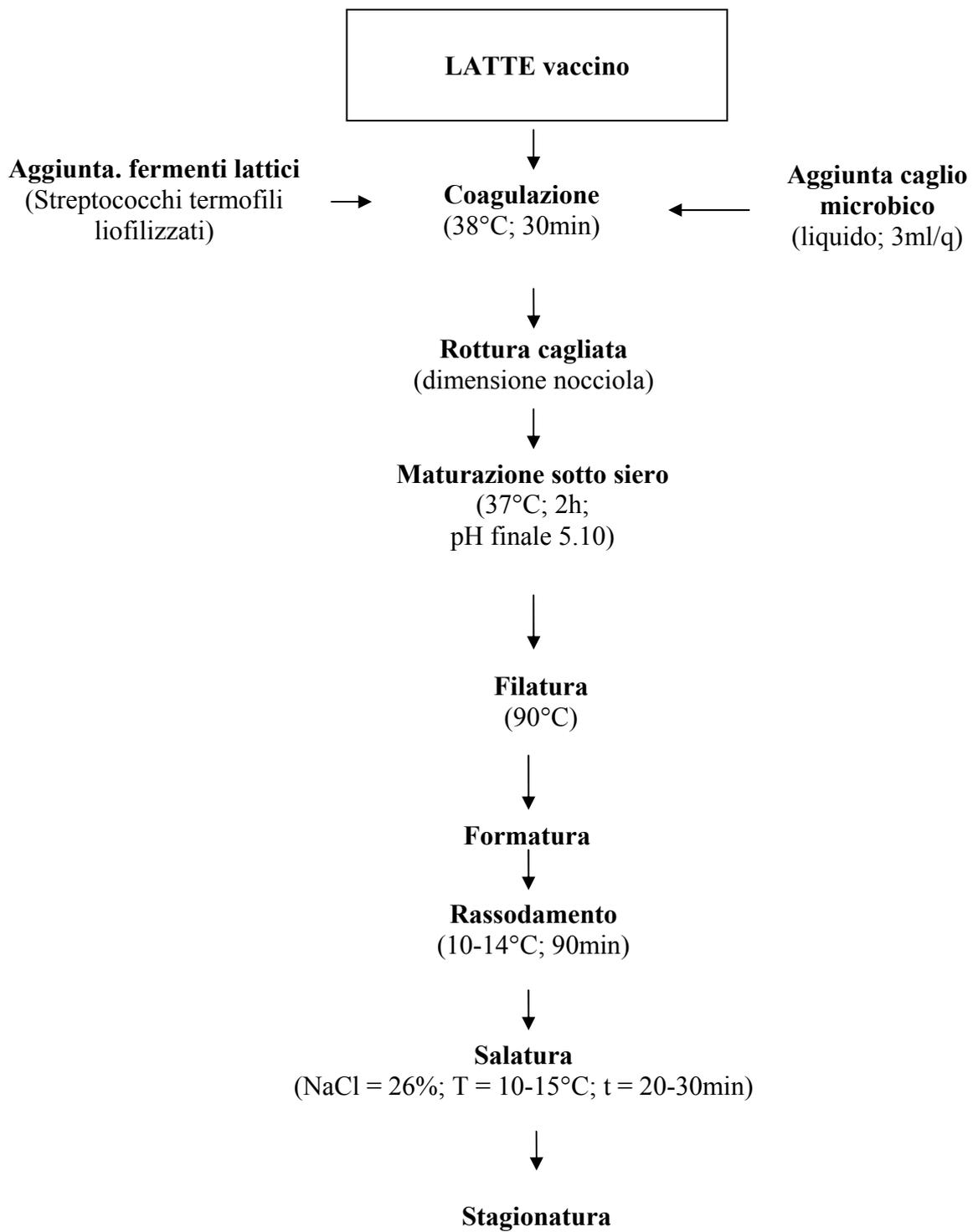


Figura 6: Diagramma di produzione delle scamorze vaccine SV.

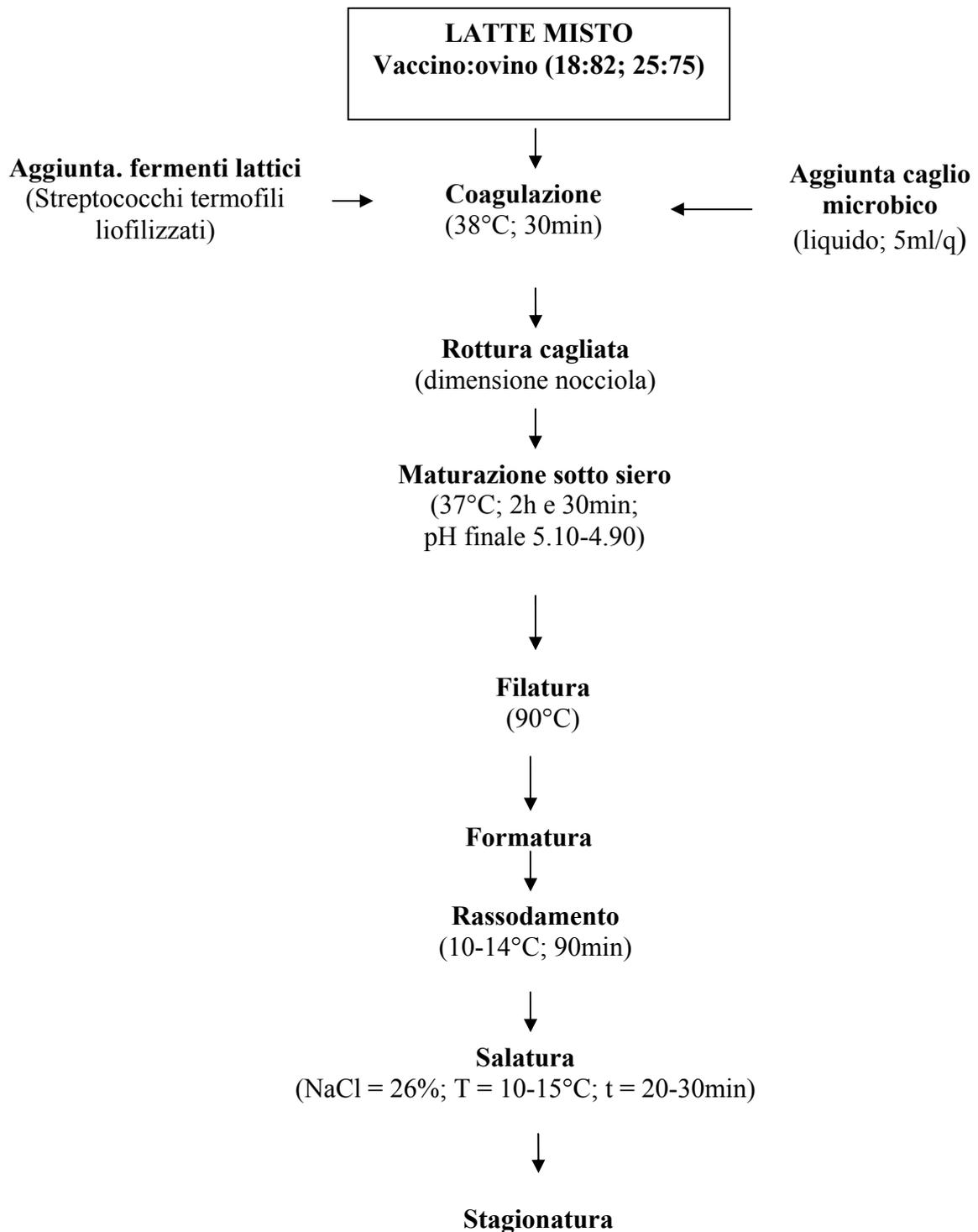


Figura 7: Diagramma di produzione delle scamorze miste SP18 e SP25.

7.1.3 Caseificazione di caciocavalli

La caseificazione di caciocavallo ha visto l'ottenimento delle seguenti tesi:

- tesi controllo CV ottenuto con solo latte vaccino,
- tesi CP18 ottenuto da latte misto vacca:pecora in rapporto 82:18
- tesi CC35 ottenuto da latte misto vacca:capra in rapporto 65:35.

Il latte dopo pastorizzazione è stato pompato in caldaia a 38°C nelle varie quantità in modo da avere le proporzioni desiderate di miscela latte vaccino:ovino o vaccino:caprino. La miscela è stata inoculata con una coltura starter commerciale liofilizzata (con dosaggio standard di 1 unità fermentativa per hL) costituita da *Streptococcus thermophilus*, *Lactococcus lactis* ssp. *lactis* e ssp. *cremoris*, *Lactobacillus helveticus*, *Lb. casei* e *Lb. delbrueckii* ssp. *bulgaricus*. Dopo 50 minuti di maturazione è stata aggiunta caglio liquido di vitello.

- *Caciocavalli vaccino*

Il caglio è stato aggiunto in quantità pari a 3 millilitri per quintale. Dopo 35 minuti è stata effettuata la rottura del coagulo fino alle dimensione di un chicco di mais. Passate 2 ore la cagliata lasciata maturare sotto siero ha raggiunto un pH pari a 4.90 ed è stata quindi filata.

- *Caciocavalli misto pecora*

Il caglio è stato aggiunto in quantità pari a circa 5 millilitri per quintale. Dopo 25 minuti è stata effettuata la rottura del coagulo, fino alle dimensione di un chicco di mais. Per velocizzare lo spurgo del siero, durante la fase di rottura, la cagliata è stata leggermente riscaldata fino a 40°C. Passate 2 ore e mezza la cagliata, lasciata maturare sotto siero, con un pH pari a 5.00 è stata sottoposta a prova di filatura ed è stata quindi filata.

- *Caciocavalli misto capra*

Il caglio è stato aggiunto in quantità pari a circa 5 millilitri per quintale. Dopo 25 minuti è stata effettuata la rottura del coagulo, fino alle dimensione di un chicco di mais. Poiché è risaputo che le cagliate da latte di capra hanno uno spurgo del coagulo molto rallentato

rispetto al coagulo vaccino (Salvadori Del Prato, 2005), anche in questo caso, durante la fase di rottura, la cagliata è stata leggermente riscaldata fino a 40°C in modo da velocizzare lo spurgo. Passate 2 ore e mezza la cagliata, lasciata maturare sotto siero, con un pH pari a 5.00 è stata sottoposta a prova di filatura ed è stata quindi filata.

In figura 8, 9 e 10 sono riportati i diagrammi di produzione delle diverse tesi.

Dopo caseificazione le diverse tesi sono stati sottoposte a stagionatura controllata (10°C, 80% UR) fino ad un massimo di 120 giorni. Ad intervalli di 0, 30, 60, 90, 120 giorni sono stati effettuati prelievi (due formaggi per ogni tesi e per ogni tempo) per le analisi. Ogni forma prelevata è stata analizzata in doppio.

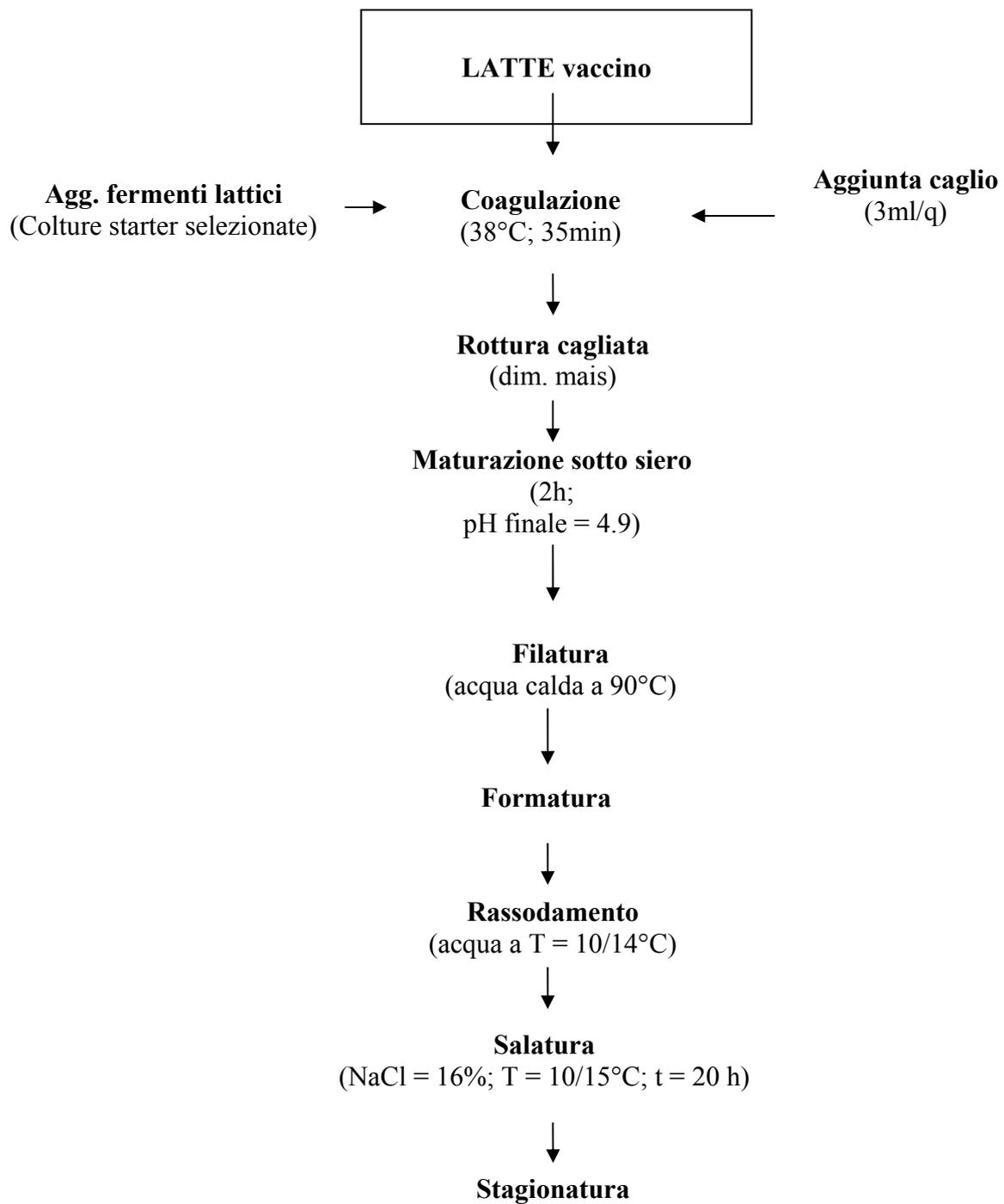


Figura 8: Diagramma di produzione del caciocavallo vaccino.

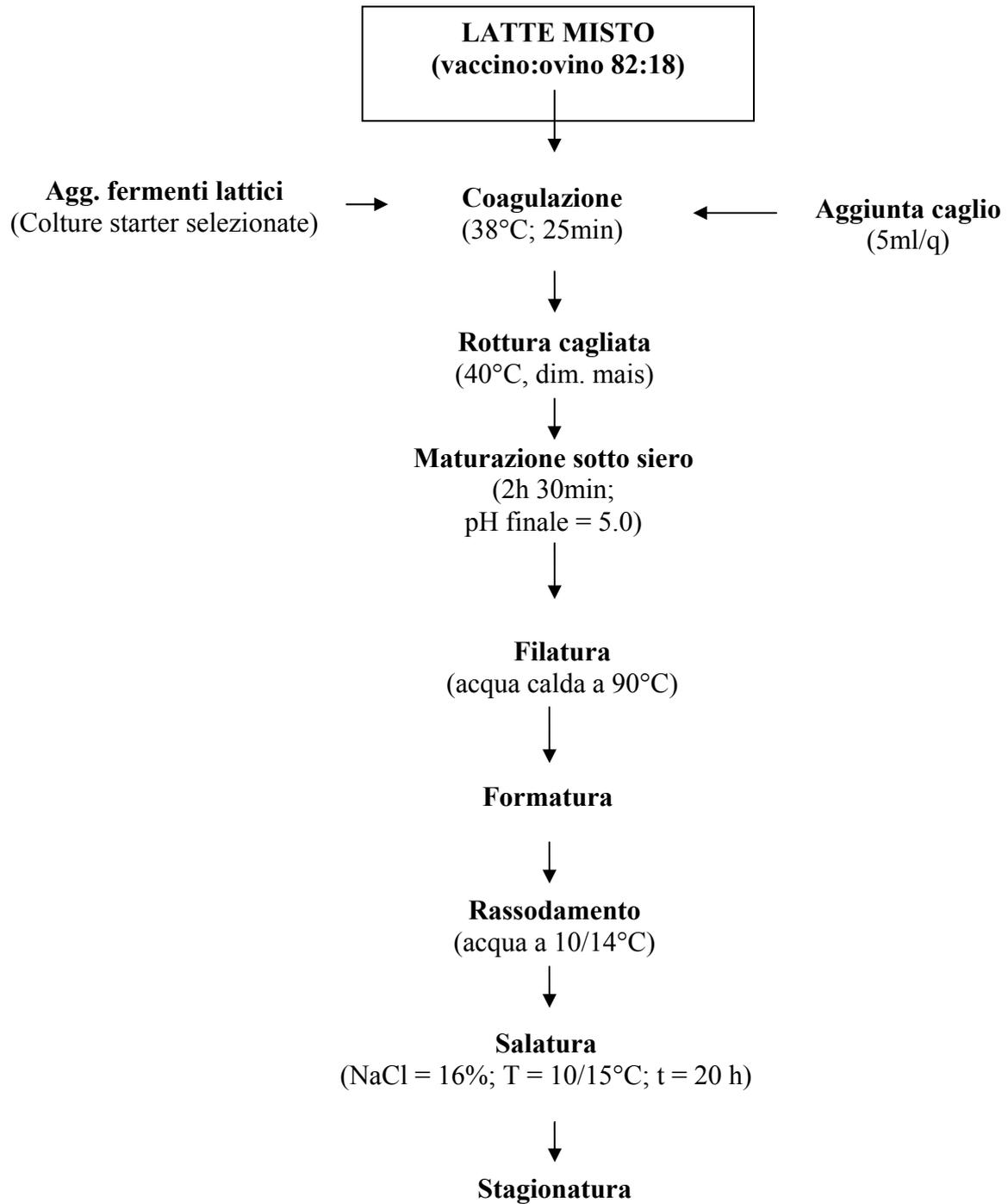


Figura 9: Diagramma di produzione del caciocavallo misto pecora

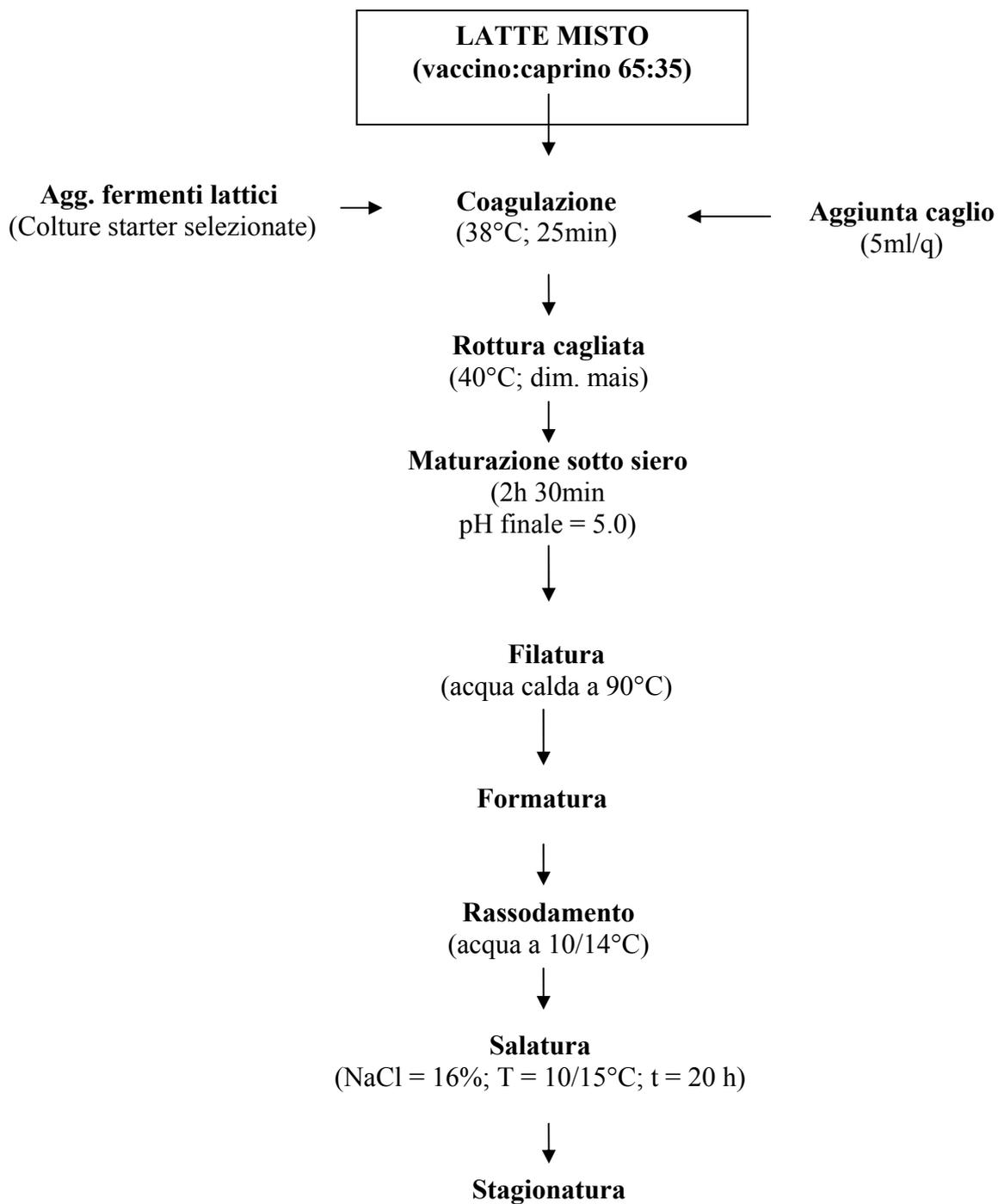


Figura 10: Diagramma di produzione del caciocavallo misto capra.

7.2 Metodi

I campioni ottenuti a tempo zero e durante la conservazione sono stati sottoposti alle seguenti analisi:

7.2.1 Analisi chimico-fisiche

Determinazione del calo peso

Al fine di valutare le differenze di calo peso tra i prodotti realizzati con solo latte vaccino e i prodotti ottenuti da latte misto, i campioni sono stati pesati lungo tutto il periodo di stagionatura. Il calo peso è stato calcolato secondo la formula:

$$\text{Calo peso} = 100 - \frac{P_f \times 100}{P_i}$$

dove:

Pf = Peso finale

Pi = Peso iniziale

Determinazione del pH

La determinazione del pH viene eseguita per via potenziometrica, mediante l'utilizzo di un pHmetro.

10 g di campione vengono sospesi in 100 ml di acqua distillata. Successivamente si centrifuga la sospensione, si separa per decantazione il surnatante e si filtra. Sul filtrato si misura il pH (G. U. n. 229 del 2 ottobre 1986).

Determinazione dell'acidità

L'acidità del formaggio è il risultato di una titolazione e il suo valore è espresso dai mL di NaOH 0.1N necessari per portare una soluzione di 10g di campione al viraggio della fenolftaleina. Si pesano circa 10 g di campione; si aggiungono 50 ml di acqua distillata, bollita di recente, e si porta alla temperatura di circa 40°C. Si omogeneizza per 5 minuti. Si trasferisce la sospensione in un matraccio tarato da 100 ml; portando a volume con acqua distillata, bollita di recente, e si filtra su carta da filtro a filtrazione rapida.

Si prelevano 25 ml del filtrato, si aggiungono 5 gocce di fenolftaleina al 2% in etanolo e si titola fino al viraggio con NaOH 0.1 N. Per i calcoli si consideri che 1 mL di NaOH 0.1N corrisponde a 0.009g di acido lattico, pertanto

Acidità espressa in g di acido lattico per 100 g di prodotto = $(V * 0.9)/p$

Acidità espressa in meq per 100 g di prodotto = $(V * 0.1/p) * 100$

G. U. n. 229 del 2 ottobre 1986.

Determinazione della materia secca

Il campione viene sottoposto ad essiccamento in stufa a $102 \pm 2^\circ\text{C}$. La quantità percentuale di materia secca (s.s.) è una misura gravimetrica data dalla differenza di peso del campione prima e dopo l'essiccamento, in seguito all'eliminazione di acqua e sostanze volatili.

G. U. n. 229 del 2 ottobre 1986.

Determinazione delle ceneri

Il contenuto in ceneri di un campione rappresenta la quantità di minerali che residuano dopo la carbonizzazione e la calcinazione di una matrice alimentare.

Il campione subisce una carbonizzazione e successiva calcinazione in muffola a 525°C per almeno 6 ore, fino ad ottenere un residuo bianco.

G. U. n. 229 del 2 ottobre 1986.

Determinazione delle proteine

La determinazione dell'azoto totale viene eseguita con il metodo Kjeldhal che prevede tre fasi di analisi: mineralizzazione del campione in presenza di H₂SO₄, distillazione in corrente di vapore in presenza di NaOH e successiva titolazione con H₂SO₄ a concentrazione nota. Il contenuto in proteine è calcolato moltiplicando il contenuto in azoto totale per il fattore di conversione per latte e derivati (6.38).

G. U. n. 229 del 2 ottobre 1986.

Determinazione dell'azoto solubile in acqua nel formaggio

Il prodotto viene spappolato in acqua e filtrato dopo circa 12 ore di riposo. La quantità di azoto solubile (NS) è determinata sul filtrato dosando l'azoto secondo Kjeldahl (G. U. n. 229 del 2 ottobre 1986).

Determinazione dell'azoto non proteico nel formaggio (Resmini et al., 1985)

La quantità di azoto non proteico (NPN) è determinata sul filtrato, ottenuto a seguito della precipitazione di tutte le proteine presenti nel campione, mediante aggiunta di TCA (acido tricloroacetico) al 20%. È sul filtrato, quindi, che viene effettuata l'analisi secondo Kjeldahl, per la determinazione dell'azoto residuo dopo precipitazione.

Determinazione degli amminoacidi liberi

Fase di estrazione degli amminoacidi

In un beker si pesano 5 g di formaggio grattugiato e si aggiungono 40 ml di tampone sodio citrato 0,2 N a pH 2,2. Si pone ad agitare per 15 minuti, quindi si filtra su filtro a fascia nera

(S&S 589/1). Si prelevano 10 ml di soluzione e si trasferiscono in un matraccio tarato da 25 ml. Sotto agitazione si aggiungono (goccia a goccia) 10 ml di acido solfo salicilico a pH 1,7-1,8 (preparato a partire dal tampone citrato). Si lascia agitare per 5 minuti e si porta a volume con tampone sodio citrato. Poi si filtra su filtro a fascia azzurra (S&S 589/3). Prima dell'eluizione cromatografica l'estratto viene diluito 1:10 con tampone diluitore (Lithium citrate buffer a pH 2,8) e filtrato su acetato di cellulosa 0,2 μm (Bütikofer and Ardo, 1999).

Analisi cromatografica mediante Amino Analyzer

Gli amminoacidi liberi sono stati identificati con analizzatore automatico Biochrom serie 30 che utilizza una cromatografia a scambio cationico con derivatizzazione post colonna impiegando ninidrina. Il sistema è composto da un analizzatore automatico Biochrom serie 30 (Biochrom Ltd, Cambridge, England), un autocampionatore refrigerato (Midas ver. 1.5), una colonna, completa di impianto per la sua termostatazione, a scambio cationico al Litio (200 mm di lunghezza e 4,6 mm di diametro interno) ed un software di integrazione Clarity (v.2.6.04.402) EZChrom Elite, Scientific Software Inc.

L'estratto contenente la miscela di amminoacidi è iniettato in colonna. Gli eluenti (soluzioni tampone a diverso pH e forza ionica) vengono pompate attraverso la colonna separando i diversi amminoacidi in base alle affinità specifiche che essi hanno con la fase mobile e la fase stazionaria.

La miscela eluenti-campione è fatta reagire con ninidrina, in uno specifico reattore ad alta temperatura (100°C), formando un composto colorato. L'intensità del composto colorato (amminoacido+ninidrina) è direttamente proporzionale alla quantità di amminoacido presente. Dal reattore la miscela è sospinta verso il rivelatore fotometrico, dove ogni composto colorato è quantificato tramite la misurazione della quantità di luce assorbita. L'assorbanza è misurata a due lunghezze d'onda (570 e 440 nm) poiché gli amminoacidi secondari (prolina e

idrossiprolina) legati con la ninidrina assorbono a 440 nm, mentre gli altri assorbono a 570 nm.

Per tutti i campioni analizzati sono stati iniettati 20µl.

In tabella 6 è riportato il programma di eluizione con la descrizione dei vari eluenti..

Tabella 6. Programma di eluizione dell'analizzatore automatico di amminoacidi.

No.	Tempo (min)	Buffer	T colonna (°C)	Flusso (mL/h)	Ninidrina	Command
1	01:00	Lithium citrate buffer A pH 2,8; 0,20M	32	20	OFF	
2	00:00	Lithium citrate buffer A pH 2,8; 0,20M	32	20	OFF	Reset
3	01:00	Lithium citrate buffer A pH 2,8; 0,20M	32	20	OFF	Load
4	04:30	Lithium citrate buffer A pH 2,8; 0,20M	32	20	ON	
5	40:00	Lithium citrate buffer B pH 3,0; 0,30M	32	20	ON	
6	26:00	Lithium citrate buffer CII pH 3,15; 0,50M	39	20	ON	
7	01:00	Lithium citrate buffer CII pH 3,15; 0,50M	50	20	ON	
8	46:00	Lithium citrate buffer DII pH 3,5; 0,90M	57	20	ON	
9	50:00	Lithium citrate buffer pH 3,55; 1,65M	72	20	ON	
10	06:00	Lithium hydroxide solution; 0,30M	72	20	ON	
11	06:00	Lithium citrate buffer A pH 2,8; 0,20M	72	20	ON	
12	02:00	OFF	32	OFF	OFF	

13	35:00	Lithium citrate buffer A pH 2,8; 0,20M	32	25	OFF	
14	06:00	Lithium citrate buffer A pH 2,8; 0,20M	32	20	ON	

La durata della corsa è di 125 minuti, alla fine di ogni corsa l'analizzatore si riporta alle condizioni di partenza rigenerando la colonna per 44 minuti. L'ordine di eluizione degli amminoacidi letti alla lunghezza d'onda di 570 nm è il seguente:

Fosfoserina (Phser);

Taurina (Taur);

Urea (urea);

Acido aspartico (Asp);

Treonina (Thr);

Serina (Ser);

Asparagina (Asn);

Acido glutammico (Glu);

Glutammina (Gln);

Glicina (Gly);

Alanina (Ala);

Valina (Val);

Cisteina (Cys);

Metionina (Met);

Isoleucina (Ile);

Leucina (Leu);

Tirosina (Tyr);

Fenilalanina (Phe);

Omocisteina (Homocys);

Acido gamma-ammino-butirrico (Gaba);

Ammoniaca (Amm);

Idrossilisina (Hyls);

Ornitina (Orn);

Lisina (Lys);

Istidina (His);

Triptofano (Trp);

Arginina (Arg).

L'ordine di eluizione degli amminoacidi letti a 440 nm è il seguente:

Idrossiprolina (Hypro);

Prolina (Pro).

Lo standard utilizzato è una soluzione di riferimento di a.a. (Sigma Chemical Co., St. Luis. Mo., USA) ottenuta miscelando uno standard di a.a. acidi e neutri, con uno standard di a.a. basici e aggiungendo a tale miscela lo standard di glutammina preparato al momento.

La concentrazione finale di tutti gli a.a. è di 10 nmol/20. A titolo di esempio si riporta un tipico cromatogramma di uno standard letto a 570 nm e 440 nm (Figura 11).

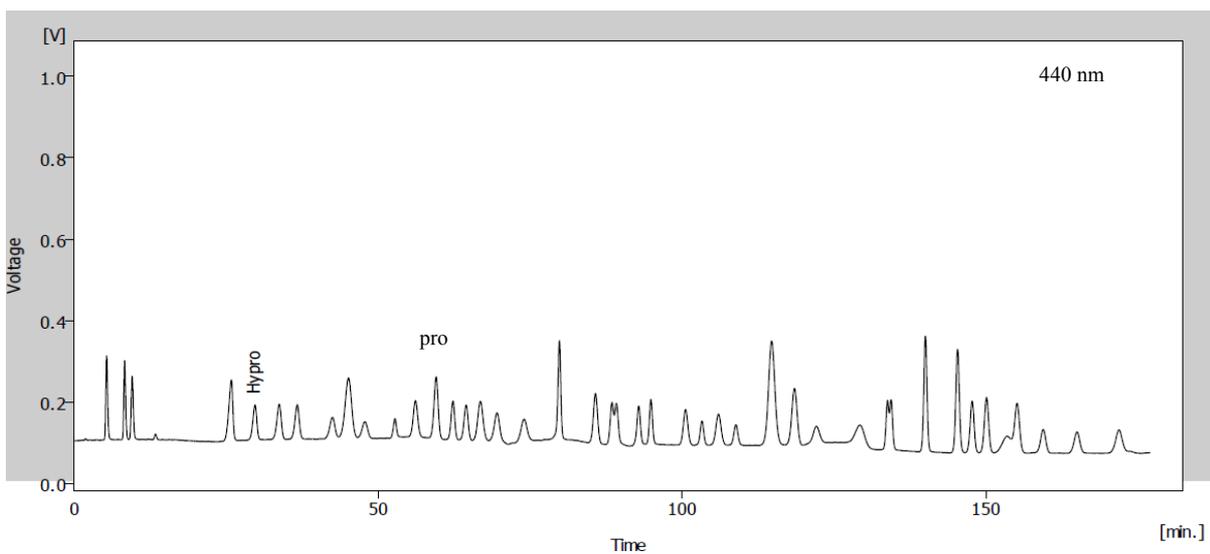
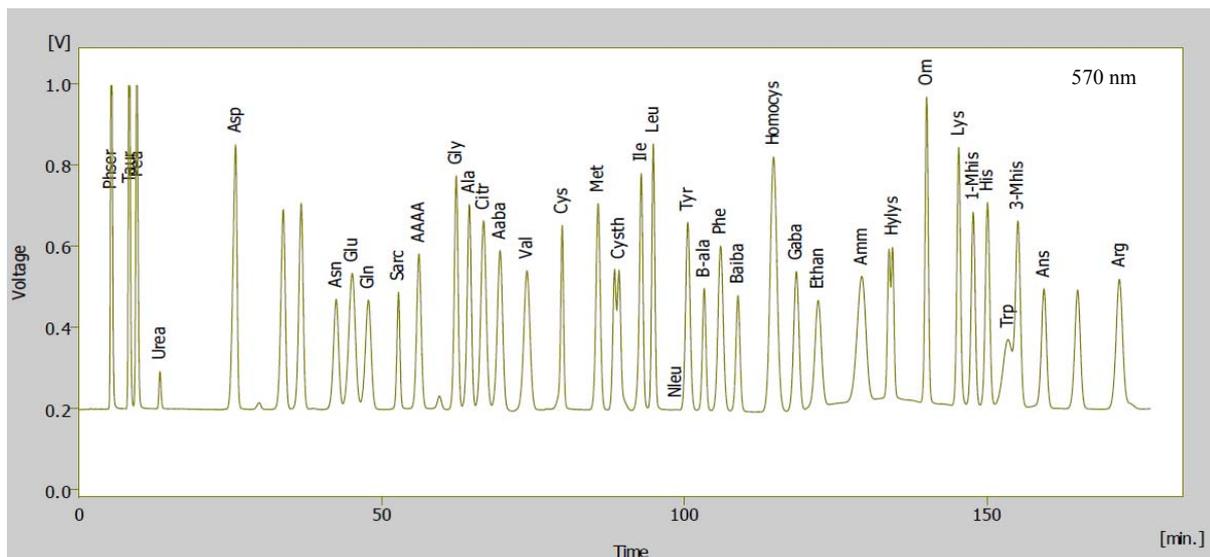


Figura 11. Cromatogramma di una standard di amminoacidi letto a 570nm e 440nm.

Determinazione della materia grassa

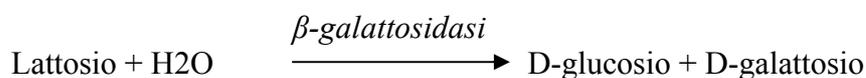
Il tenore in materia grassa è determinato gravimetricamente previa idrolisi del prodotto con acido cloridrico addizionato ad alcool etilico e successiva estrazione della materia grassa dalla soluzione con etere etilico e etere di petrolio, evaporazione dei solventi e pesata del residuo.

Procedura per la determinazione della materia grassa nel formaggio G. U. n. 229 del 2 ottobre 1986.

Determinazione del lattosio

Il lattosio è determinato spettrofotometricamente con Kit enzimatico Megazyme K-LACGAR 02/05.

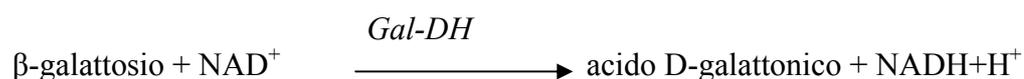
Il lattosio è idrolizzato a D-glucosio e D-galattosio a pH 4.5, mediante l'attività dell'enzima β -galattosidasi ed in presenza di acqua.



L'interconversione delle forme anomeriche α e β del D-galattosio è catalizzata dall'enzima Galattosio-mutarotase (GalM).



Il β -Galattosio è ossidato a pH 8.6 in presenza di nicotinammide-adenin-dinucleotide (NAD^+) ad acido D-galattosico mediante l'attività dell'enzima β -Galattosio Deidrogenasi (Gal-DH).



La concentrazione di NADH, che si forma in questa reazione, è stechiometrica alla quantità di lattosio e D-galattosio, rispettivamente.

La quantità di NADH è determinata dall'incremento in assorbanza a 340 nm.

Per la determinazione del lattosio 1 g di campione è diluito, con 60 ml di acqua distillata.

La soluzione così ottenuta è posta a 50°C per 15 min agitazione occasionale. Sono aggiunti 2 ml di Carrez I (3.6 g di $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]3\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml di acqua distillata) e 2 ml di Carrez II (7.2 g di $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml di acqua distillata).

Si agita e si aggiungono 4 ml di NaOH 100 mM. Si porta a volume con acqua distillata e si filtra un'aliquota della soluzione con filtro Whatman No 1.

0.1 ml del filtrato è utilizzato per il dosaggio.

G.U. n.229 del 02/10/1986.

Determinazione dell'evoluzione della lipolisi (ADV)

Un metodo comune usato per misurare la lipolisi in prodotti lattiero-caseari è il valore di degradazione degli acidi (ADV), come descritto da Deeth and Fitz-Gerald (1976). Il valore di ADV (acid degree value) rappresenta una misura degli acidi grassi liberi dissolti in una certa quantità di grasso ed è correlabile alla qualità sensoriale del prodotto finito.

È determinato con una titolazione degli acidi grassi in un'aliquota di grasso, con alcali. Il grasso è ottenuto con una procedura di demulsificazione che coinvolge il calore in presenza di un detergente.

5 grammi di formaggio vengono miscelati con una soluzione di citrato di sodio al 2% e lasciati in un bagnetto a 55°C per 10-15 min, agitando di tanto in tanto. Vengono aggiunti 10 ml di un reagente BDI (TritonX100, 30g più Calgon, 70g in 1 litro di acqua) ed agitati. Vengono lasciati per 15-20 minuti in un bagno di acqua bollente, agitando ogni 5 min. Dopo centrifuga a 500 giri per 1 minuto viene aggiunta una miscela di metanolo-acqua (1:1) (v/v); tale procedura viene ripetuta due volte. Dal surnatante viene prelevata un'aliquota di grasso (0.2-0.4g), posta in una beutina dove si aggiungono 5 ml di esano:n-propanolo e 5 gocce di fenolftaleina metanolica all'1% (indicatore). La soluzione risultante viene titolata con idrossido di potassio metanolico fino al cambiamento di colore. Il valore di ADV è ottenuto con la seguente formula:

$$ADV = (V * N * 10^2) / W$$

dove:

V = volume di titolante aggiunto in ml;

N = normalità del KOH pari a 0.02N;

W = peso del grasso in g.

Il valore di degradazione degli acidi (ADV: Acid degree value) è definito come il numero di milliequivalenti di alcali richiesti per neutralizzare gli acidi grassi liberi in 100 g di grasso (Collins *et al.*, 2003).

7.2.2 Analisi sensoriale (Regolamento per il settore latte e latticini (B.U. n.12 DD. 07/03/1978, B.U. n.24 DD. 21/05/1996))

L'analisi sensoriale è stata effettuata da un panel di assaggiatori esperto utilizzando la scheda allegata (Tabella 7) in cui sono riportati una serie di descrittori quali, sapore, odore, aspetto interno e aspetto esterno, con un punteggio variabile da 0 a 3, o da 0 a 8, per ciascun descrittore (Tabella 8).

Tabella 7. Scheda di valutazione

Descrittori	A				B				C				D			
Aspetto Esterno	3	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1	0
Aspetto Interno	3	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1	0
Odore	3	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1	0
Sapore	8	7	6	5-0	8	7	6	5-0	8	7	6	5-0	8	7	6	5-0

Tabella 8. Descrittori e punteggi

Esterno	Interno	Odore	Sapore
3 pt caratteristico	3 pt caratteristico	3 pt caratteristico	8 pt caratteristico
2 pt difetti leggeri	2 pt difetti leggeri	2 pt difetti leggeri	7 pt difetti leggeri
1 pt difetti marcati	1 pt difetti marcati	1 pt difetti marcati	6 pt difetti marcati
0 pt difetti gravi	0 pt difetti gravi	0 pt difetti gravi	5-0 pt difetti gravi

7.2.3 Analisi statistica

Sui risultati ottenuti è stata applicata un'analisi della varianza con il test Student-Newman-Keuls ($p < 0.05$) al fine di valutare la significatività dei dati.

8. RISULTATI E DISCUSSIONE

8.1 Caseificazione di scamorze

Nella tabella 9 è riportata la composizione centesimale, pH e acidità dei latti di partenza utilizzati per la scamorza controllo (SV) ottenute da solo latte vaccino e per le due formulazioni miste vacca:pecora 82:18 (SP18) e vacca:pecora (SP25).

Tabella 9. Composizione centesimale, pH e acidità del latte di partenza nella caseificazione di scamorze SV, SP18 e SP25.

	Latte partenza SV	Miscela partenza SP18	Miscela partenza SP25
pH	6.6 ± 0.02	6.6 ± 0.01	6.7 ± 0.01
Acidità Titolabile (°SH/100 mL)	6.7 ± 0.15	7.6 ± 0.10	7.8 ± 0.05
Umidità (%)	88.0 ± 0.04	87.5 ± 0.05	87.1 ± 0.08
Proteine totali (%)	3.3 ± 0.05	3.5 ± 0.03	3.7 ± 0.01
Grassi (%)	3.3 ± 0.01	3.8 ± 0.00	4.4 ± 0.07
Carboidrati (%)*	4.7	4.3	4.1
Ceneri (%)	0.70 ± 0.010	0.77 ± 0.040	0.79 ± 0.050

*calcolato per differenza

Nell'ambito della valutazione della caseificazione di scamorze in tabella 10 è riportata l'evoluzione del pH e dell'acidità (espressa come grammi di acido lattico su 100 grammi di sostanza secca) per il campione controllo SV e per le due tesi misto pecora SP18 e SP25 durante la stagionatura. I valori di pH non subiscono variazioni significative, mentre per quanto riguarda l'acidità si osserva una diminuzione della stessa più marcata in entrambi i campioni misti rispetto al controllo.

Tabella 10. Evoluzione del pH e dell'acidità durante la stagionatura delle scamorze

	pH	Acidità (g acido lattico/100g s.s.)
SV tempo 0	5.42 ± 0.020	0.34 ± 0.067
SV 14 gg	5.51 ± 0.030	0.32 ± 0.028
SV 28 gg	5.53 ± 0.000	0.31 ± 0.026
SP18 tempo 0	5.48 ± 0.010	0.42 ± 0.047
SP18 14 gg	5.49 ± 0.000	0.41 ± 0.007
SP18 28 gg	5.52 ± 0.030	0.34 ± 0.000
SP25 tempo 0	5.52 ± 0.010	0.38 ± 0.008
SP25 14 gg	5.53 ± 0.000	0.34 ± 0.012
SP25 28 gg	5.50 ± 0.010	0.33 ± 0.011

SV: scamorza vaccina;

SP18: scamorza mista vaccino:ovino (82:18);

SP25 scamorza mista vaccino:ovino (75:25)

Tabella 11. Composizione centesimale delle scamorze prodotte (s.s.)

	Proteine (g/100g s.s.)	Grassi (g/100g s.s.)	Ceneri (g/100g s.s.)	Carboidrati (g/100g s.s.)		Umidità (g/100g)
				Lattosio	Galattosio	
SV tempo 0	44.1 ± 0.45	47.1 ± 0.18	4.69 ± 0.050	0.35 ± 0.050	1.00 ± 0.020	48.2 ± 0.35
SV 28 gg	43.5 ± 0.01	48.3 ± 0.24	4.51 ± 0.460	0.23 ± 0.130	0.93 ± 0.020	38.4 ± 0.40
SP18 tempo 0	43.4 ± 0.22	51.1 ± 0.27	4.82 ± 0.020	0.33 ± 0.090	1.05 ± 0.020	48.8 ± 0.42
SP18 28 gg	43.3 ± 0.60	51.8 ± 0.44	4.73 ± 0.130	0.14 ± 0.080	1.06 ± 0.020	35.7 ± 0.23
SP25 tempo 0	48.4 ± 0.61	50.9 ± 0.49	4.82 ± 0.000	0.32 ± 0.090	0.94 ± 0.040	47.6 ± 0.07
SP25 28 gg	46.9 ± 0.44	49.8 ± 0.34	4.84 ± 0.000	0.19 ± 0.010	0.51 ± 0.010	35.5 ± 0.58

SV: scamorza vaccina;

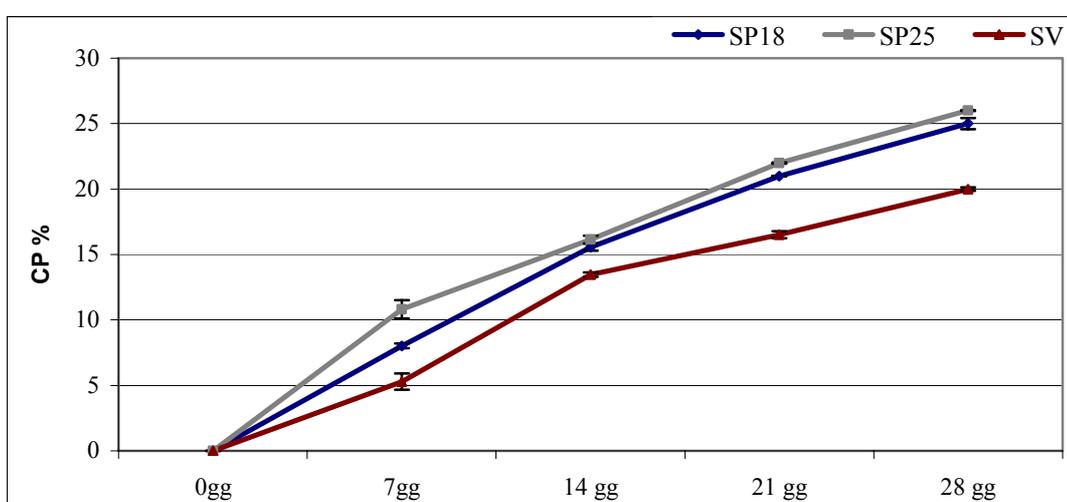
SP18: scamorza mista vaccino:ovino (82:18);

SP25 scamorza mista vaccino:ovino (75:25).

In tabella 11 è riportata la composizione centesimale delle scamorze prodotte. Le scamorze misto pecora ottenute con il 18% di latte ovino (SP18) evidenziano un valore in grasso più elevato rispetto al controllo (SV), mentre quelle prodotte con il 25% (SP25) evidenziano un contenuto grasso e proteine maggiore rispetto al controllo. Le percentuali di aggiunta

utilizzate, quindi, anche se relativamente basse, sono in grado di apportare modifiche sulla composizione centesimale e quindi sul valore energetico dei prodotti finiti.

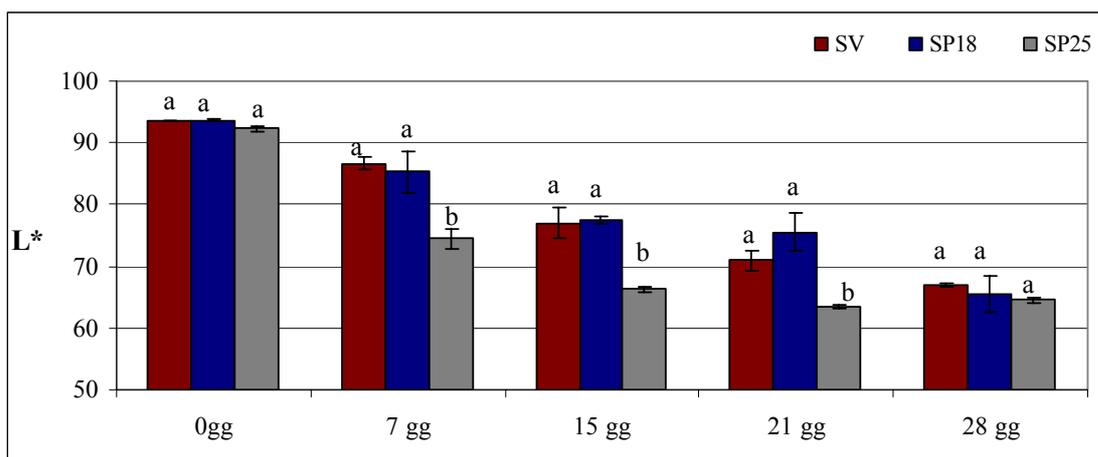
Dato rilevante è il contenuto in umidità che durante i 28 giorni di stagionatura subisce una diminuzione più marcata nei campioni misti dove dal 48% circa giunge al 36% circa, mentre nel campione controllo dal 48% circa scende al 38% circa. Tale dato è confermato dal calo peso riportato in figura 12 dove è evidente una diminuzione maggiore nel campione SV.



SV: scamorza vaccina;
SP18: scamorza mista vaccino:ovino (82:18);
SP25 scamorza mista vaccino:ovino (75:25)

Figura 12. Calo peso relativo alla caseificazione di scamorze

Sugli stessi campioni è stato valutata la variazione di colore nel tempo. Le figure 12, 13 e 14 riportano la variazione dell'indice di luminosità L^* e delle coordinate colore a^* e b^* valutate sulla superficie esterna delle scamorze. Tali dati evidenziano lievi differenze nel corso della maturazione per la tesi SP25, tali differenze tendono ad uniformarsi a fine stagionatura.



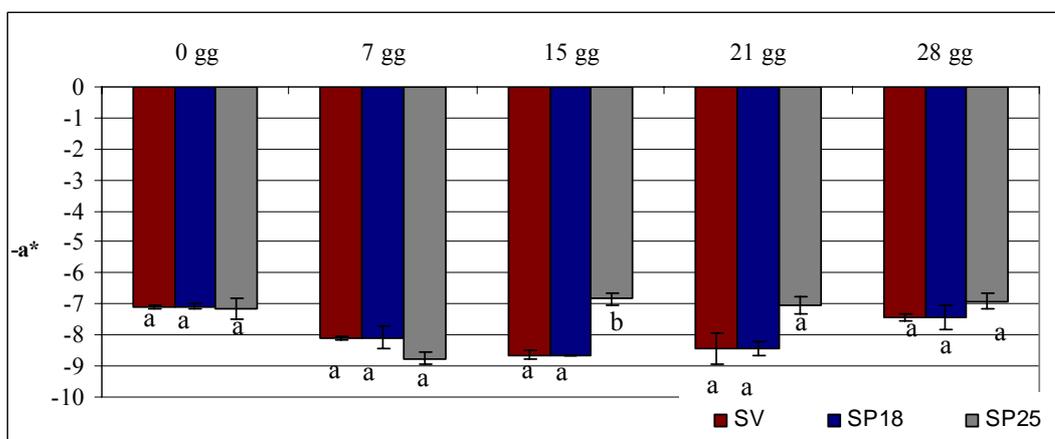
a,b differenti lettere nello stesso tempo di stagionatura indicano differenze significative

SV: scamorza vaccina;

SP18: scamorza mista vaccino:ovino (82:18);

SP25 scamorza mista vaccino:ovino (75:25)

Figura 12. Indice di luminosità (L*) esterno.



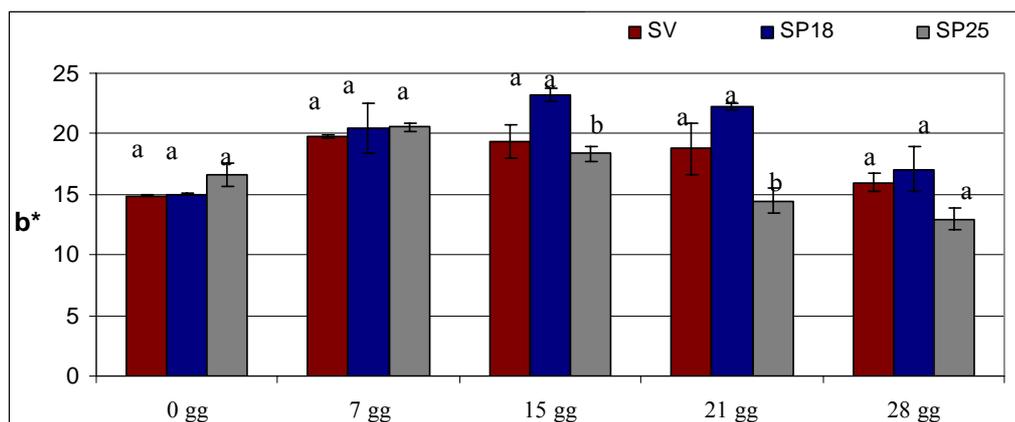
a,b differenti lettere nello stesso tempo di stagionatura indicano differenze significative

SV: scamorza vaccina;

SP18: scamorza mista vaccino:ovino (82:18);

SP25 scamorza mista vaccino:ovino (75:25)

Figura 13. Coordinata colore rosso/verde (a*) esterno.

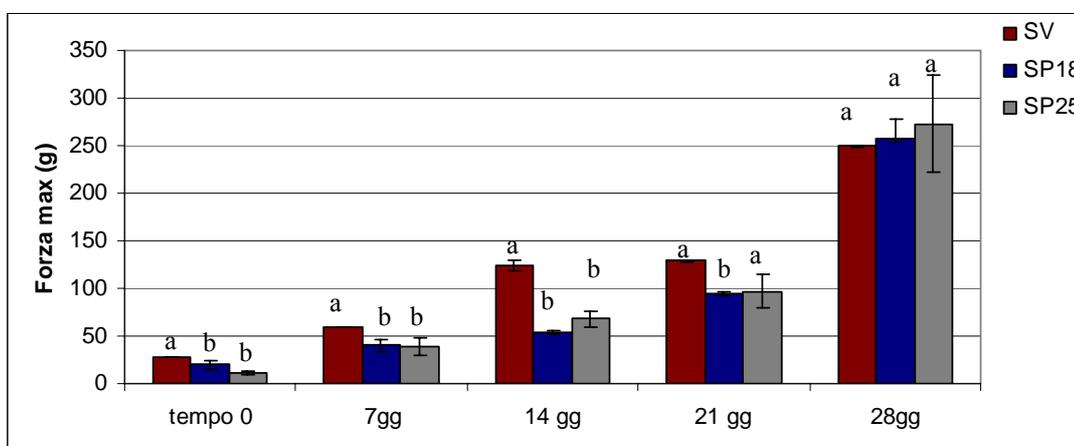


a,b differenti lettere nello stesso tempo di stagionatura indicano differenze significative

SV: scamorza vaccina;
 SP18: scamorza mista vaccino:ovino (82:18);
 SP25 scamorza mista vaccino:ovino (75:25)

Figura 14. Coordinata colore giallo/blu (b*) esterno.

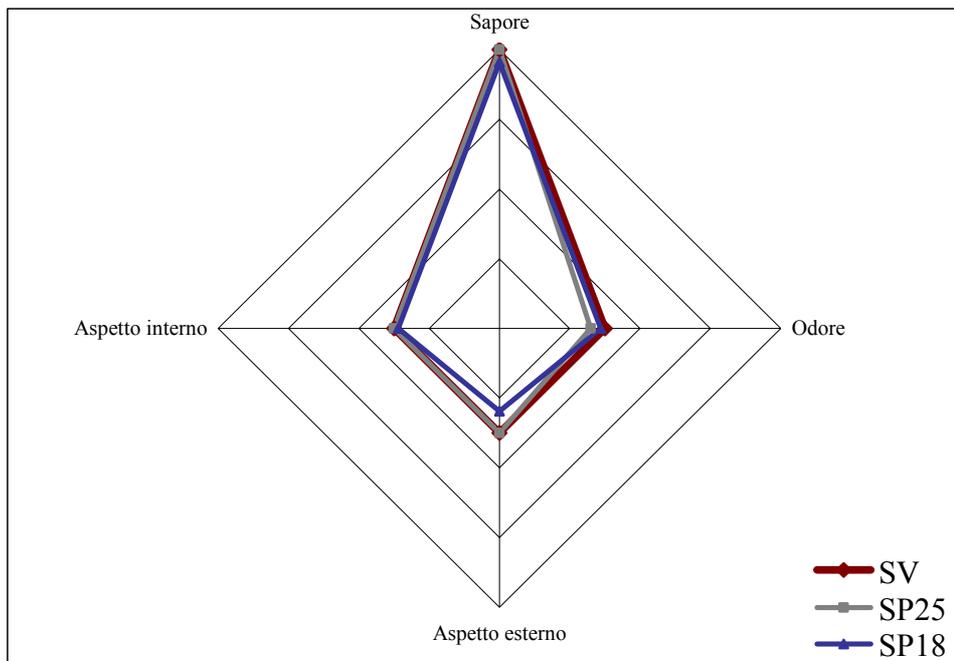
La figura 15 mostra l'evoluzione della durezza delle scamorze durante la stagionatura. Fino a 14 giorni di conservazione è evidente la maggiore durezza del controllo. La differenza di durezza tra i campioni tende poi a ridursi per annullarsi a 28 giorni di maturazione. La minore durezza dei campioni misti può essere in parte dovuta alla differente concentrazione e struttura delle caseine, infatti il latte ovino contiene un più alto contenuto in caseine rispetto al latte vaccino. In un lavoro del 2007 Park, infatti, correla la durezza di alcuni formaggi con il loro contenuto in caseina, in tale lavoro i formaggi da latte ovino risultano meno duri dei formaggi ottenuti da latte vaccino e caprino.



a,b: differenti lettere nello stesso tempo di stagionatura indicano differenze significative

Figura 15. Durezza delle scamorze

I prodotti realizzati dopo 7 giorni di stagionatura sono stati inoltre sottoposti ad analisi sensoriale, i cui risultati sono riportati nella figura 16 e nella tabella 12. Per quanto riguarda l'odore e il sapore i punteggi ottenuti dalle scamorze miste sono stati leggermente più bassi rispetto al controllo poiché più marcati e tipici di un prodotto ottenuto da latte ovino. Il punteggio risulta comunque positivo per tutti i descrittori, ed è da sottolineare che le differenze organolettiche tra il campione controllo e quelle prodotte con latte misto era il principale scopo della sperimentazione. Dall'analisi dei risultati ottenuti la scamorza mista SP18 ha ottenuto un punteggio leggermente più basso per quanto riguarda la valutazione dell'aspetto esterno (foto 1).



SV: scamorza vaccina;
 SP18: scamorza mista vaccino:ovino (82:18);
 SP25 scamorza mista vaccino:ovino (75:25)

Figura 16. Analisi sensoriale delle scamorze prodotte

Tabella 12. Valutazione sensoriale delle scamorze prodotte

	Sapore	Odore	Aspetto esterno	Aspetto interno
SV	caratteristico	caratteristico	caratteristico	caratteristico
SP18	caratteristico	caratteristico	difetti leggeri	caratteristico
SP25	caratteristico	caratteristico	caratteristico	caratteristico



SV: scamorza vaccina;
SP18: scamorza mista vaccino:ovino (82:18);
SP25 scamorza mista vaccino:ovino (75:25)

Foto 1. Aspetto delle scamorze prodotte dopo 7 giorni di stagionatura

8.2 Caseificazione di caciocavalli

Gli incoraggianti e positivi risultati ottenuti dalle caseificazioni di scamorze miste hanno spinto verso la produzione di prodotti misti a più lunga stagionatura quali caciocavalli misto pecora, e alla produzione di caciocavalli misto capra. Nella tabella 13 è riportata la composizione centesimale, pH e acidità dei latti di partenza utilizzati per il caciocavallo controllo (CV) ottenuto da solo latte vaccino e per i due latti misti vacca:pecora 82:18 (CP18) e vacca:capra 65:35 (CC35).

Tabella 13. Composizione centesimale, pH e acidità del latte di partenza nella caseificazione di scamorze controllo CV, CP18 e CC35.

	Latte partenza CV	Latte partenza CP18	Latte partenza CC35
pH	6.6 ± 0.01	6.7 ± 0.00	6.6 ± 0.01
Acidità Titol. (°SH/100 mL)	7.8 ± 0.03	8.1 ± 0.05	8.0 ± 0.02
Umidità (%)	87.2 ± 0.01	86.2 ± 0.04	87.3 ± 0.02
Proteine totali (%)	3.6 ± 0.03	4.0 ± 0.09	3.5 ± 0.06
Grassi (%)	4.4 ± 0.20	4.6 ± 0.10	4.1 ± 0.04
Carboidrati (%)*	4.0	4.3	4.3
Ceneri (%)	0.95 ± 0.020	0.94 ± 0.030	0.85 ± 0.028

* calcolato per differenza

In tabella 14 è riportata l'evoluzione del pH e dell'acidità (espressa in g acido lattico/100 g s.s.) durante i 120 giorni di stagionatura dei caciocavalli. Tutti i campioni mostrano un leggero decremento dei valori di pH con un conseguente aumento di acidità fino a 60 giorni.

Tabella 14. Evoluzione del pH e dell'acidità durante la stagionatura dei caciocavalli

	pH	Acidità (g acido lattico/100g s.s.)
CV tempo 0	5.56 ± 0.028	0.35 ± 0.011
CV 30 gg	5.51 ± 0.032	0.42 ± 0.010
CV 60 gg	5.48 ± 0.035	0.53 ± 0.017
CV 90 gg	5.41 ± 0.007	0.52 ± 0.018
CV 120 gg	5.36 ± 0.007	0.51 ± 0.020
CP18 tempo 0	5.57 ± 0.032	0.37 ± 0.017
CP18 30 gg	5.39 ± 0.081	0.50 ± 0.037
CP18 60 gg	5.36 ± 0.032	0.59 ± 0.015
CP18 90 gg	5.35 ± 0.007	0.57 ± 0.016
CP18 120 gg	5.30 ± 0.014	0.58 ± 0.014
CC35 tempo 0	5.72 ± 0.021	0.37 ± 0.033
CC35 30 gg	5.59 ± 0.004	0.40 ± 0.036
CC35 60 gg	5.62 ± 0.018	0.55 ± 0.018
CC35 90 gg	5.48 ± 0.003	0.64 ± 0.016
CC35 120 gg	5.49 ± 0.007	0.65 ± 0.027

CV: caciocavallo vaccino;

CP18: caciocavallo misto vaccino:ovino (82:18);

CC35: caciocavallo misto vaccino:caprino (65:35).

In tabella 15 è riportata la composizione centesimale dei caciocavalli prodotti a tempo zero e a fine stagionatura (120 gg).

Tabella 15. Composizione centesimale dei caciocavalli prodotti (s.s.)

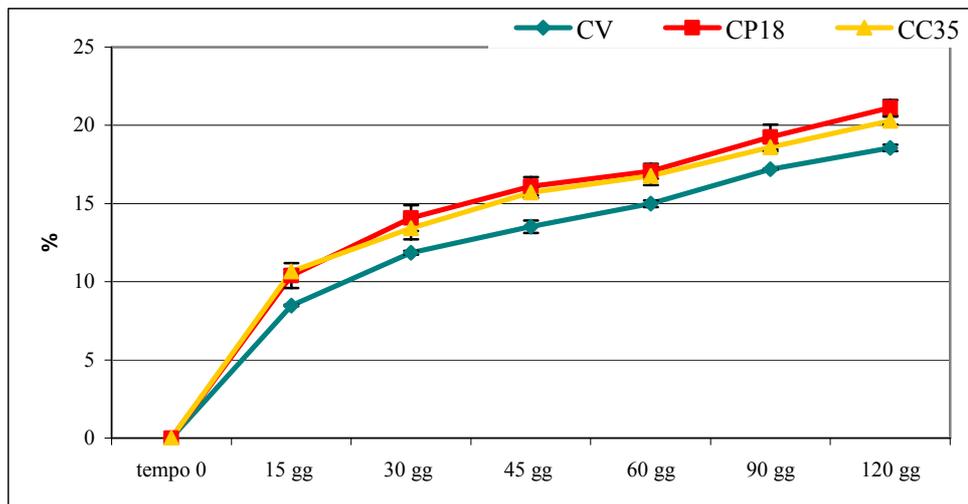
	Proteine	Grassi	Ceneri	Carboidrati (g/100g s.s.)		Umidità
	(g/100g s.s.)	(g/100g s.s.)	(g/100g s.s.)	Lattosio	Galattosio	(g/100g)
CV tempo 0	43.8 ± 0.49	49.9 ± 0.26	6.22 ± 0.250	0.15 ± 0.000	0.70 ± 0.000	46.0 ± 0.42
CV 120 gg	43.3 ± 0.27	49.8 ± 0.38	6.92 ± 0.270	0.00 ± 0.000	0.00 ± 0.000	37.8 ± 0.07
CP18 tempo 0	42.8 ± 0.49	50.3 ± 0.19	6.87 ± 0.038	0.00 ± 0.000	1.04 ± 0.020	45.4 ± 0.21
CP18 120 gg	41.8 ± 0.28	50.0 ± 0.25	6.88 ± 0.200	0.00 ± 0.000	0.00 ± 0.000	36.4 ± 0.07
CC35 tempo 0	44.4 ± 0.29	45.9 ± 0.55	8.14 ± 0.160	0.00 ± 0.000	1.40 ± 0.020	45.3 ± 0.49
CC35 120 gg	44.7 ± 0.17	46.1 ± 0.32	8.16 ± 0.077	0.00 ± 0.000	0.00 ± 0.000	36.0 ± 0.19

CV: caciocavallo vaccino;

CP18: caciocavallo misto vaccino:ovino (82:18);

CC35: caciocavallo misto vaccino:caprino (65:35)

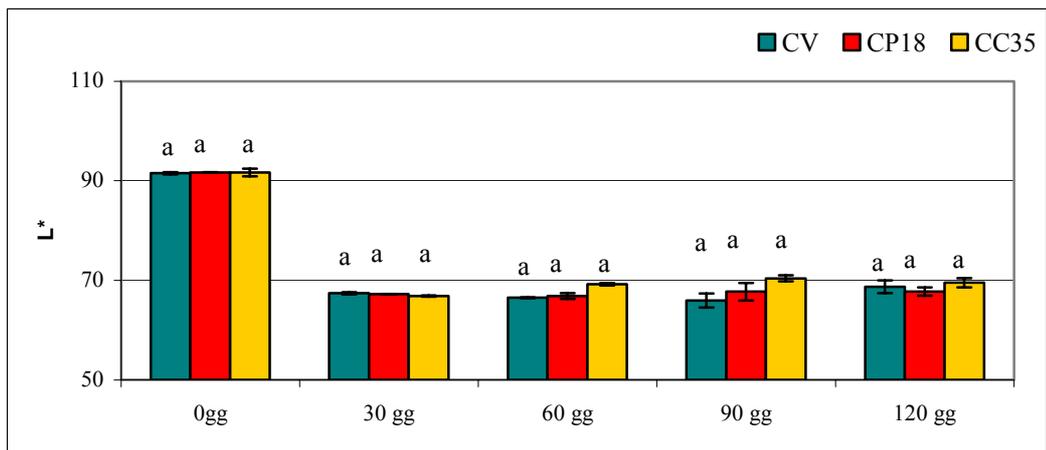
Il caciocavallo misto pecora CP18, confrontato con il controllo CV, non mostra variazioni significative nella composizione centesimale, al contrario il caciocavallo misto capra CC35 mostra un più basso contenuto in grasso. Il minor contenuto in grasso dei caciocavalli misto capra potrebbe essere dovuto in parte da una diversa composizione delle rispettive miscele di partenza (4.4% per CV e 4.1% per CC35), e in parte da una maggiore perdita di grasso nell'acqua di filatura da parte del caciocavallo misto capra, vista la minore dimensione dei globuli di grasso del latte di capra. Considerando l'umidità dei campioni, entrambi i prodotti misti mostrano un calo peso maggiore del controllo come evidente anche dalla figura 17. Ciò conferma quanto già visto nella caseificazione di scamorze miste.



CV: caciocavallo vaccino;
 CP18: caciocavallo misto vaccino:ovino (82:18);
 CC35: caciocavallo misto vaccino:caprino (65:35).

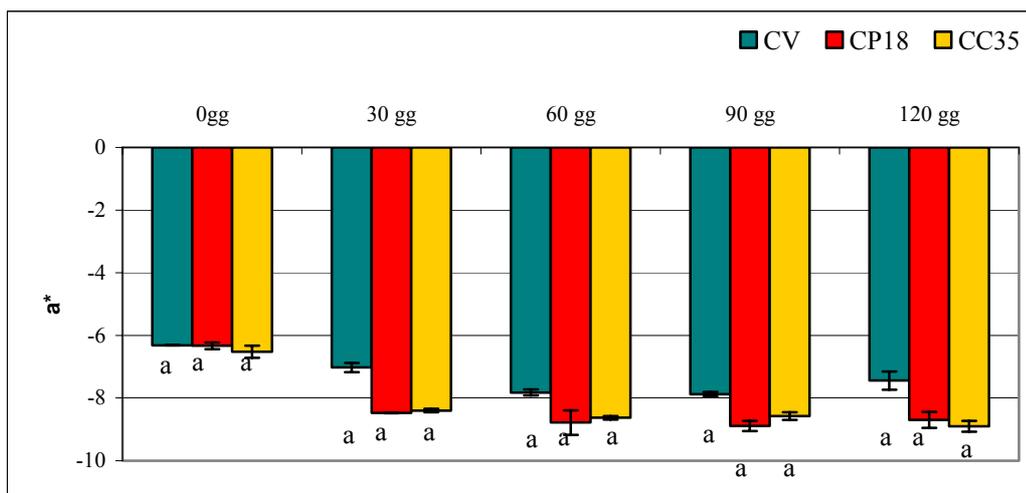
Figura 17. Andamento del calo peso nella produzione di caciocavallo.

Anche sui campioni di caciocavalli è stata valutata l'evoluzione del colore. L'indice di luminosità (L^*) e la coordinata colore rosso/verde (a^*) non mostrano variazioni significative tra le diverse tesi. Per quanto riguarda la coordinata colore giallo/blu (b^*) durante la stagionatura si registrano lievi differenze per la tesi misto pecora (CP18) (Figure 18, 19 e 20).



a, b: differenti lettere nello stesso tempo di stagionatura indicano differenze significative
 CV: caciocavallo vaccino;
 CP18: caciocavallo misto vaccino:ovino (82:18);
 CC35: caciocavallo misto vaccino:caprino (65:35).

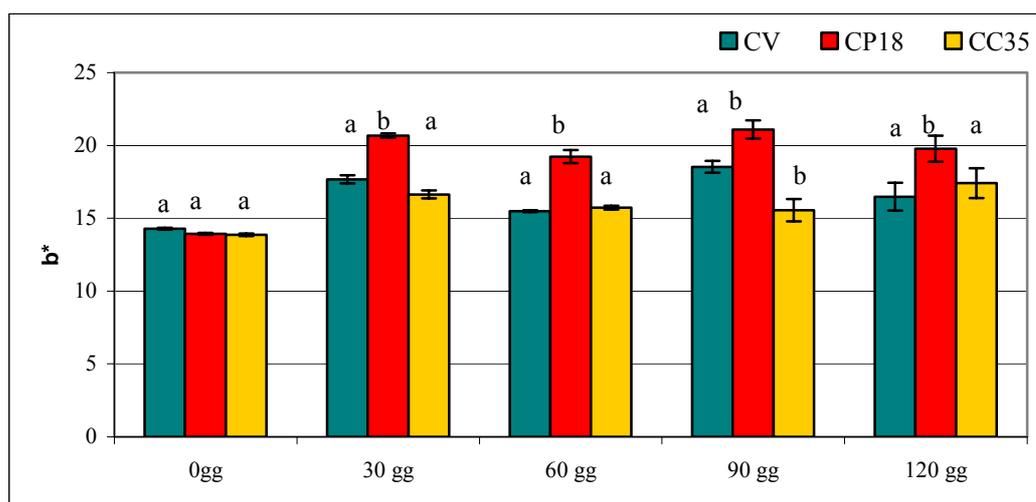
Figura 18. Indice di luminosità (L*) esterno.



a, b: differenti lettere nello stesso tempo di stagionatura indicano differenze significative
 CV: caciocavallo vaccino;
 CP18: caciocavallo misto vaccino:ovino (82:18);
 CC35: caciocavallo misto vaccino:caprino (65:35).

Figura 19. Coordinata colore rosso/verde (a*) esterno.

a, b: differenti lettere nello stesso tempo di stagionatura indicano differenze significative



a, b: differenti lettere nello stesso tempo di stagionatura indicano differenze significative

CV: caciocavallo vaccino;

CP18: caciocavallo misto vaccino:ovino (82:18);

CC35: caciocavallo misto vaccino:caprino (65:35).

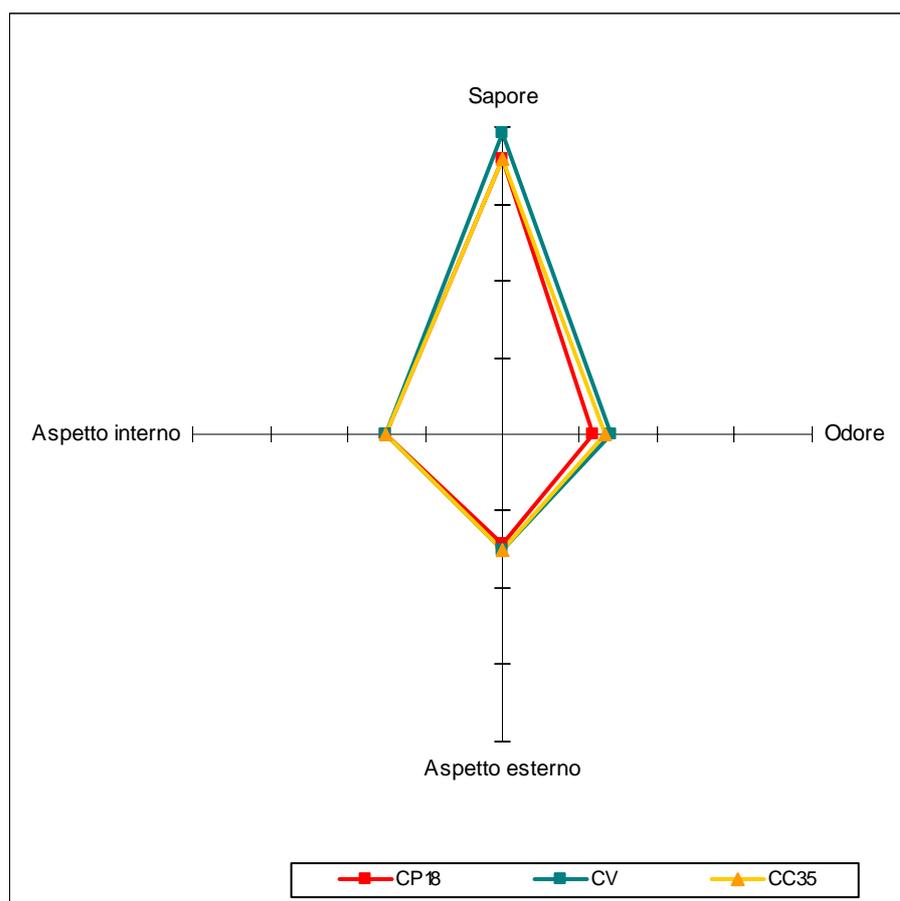
Figura 20. Coordinata colore giallo/blu (b*) esterno.

Analisi sensoriale

Dopo 60 giorni di conservazione i caciocavalli sono stati sottoposti ad un panel test al fine di verificarne le caratteristiche organolettiche.

Dall'analisi dei risultati ottenuti (Figura 21 e Tabella 16) i caciocavalli misti hanno ottenuto un punteggio più basso rispetto al campione controllo per quanto riguarda il sapore e l'odore. Infatti l'aggiunta di latte ovino o caprino dà al prodotto un sapore più deciso e piccante con una lieve nota di acido. Anche l'odore è quello tipico di un prodotto ottenuto da tali latti. Tale valutazione non è però da considerarsi negativa ma piuttosto rende tali prodotti più adatti ad una determinata fetta di consumatori abituati a sapori più marcati, sempre con il fine di ottenere una diversificazione delle produzioni.

L'aspetto esterno (Foto 2) e interno invece non mostrano differenze rispetto al controllo.



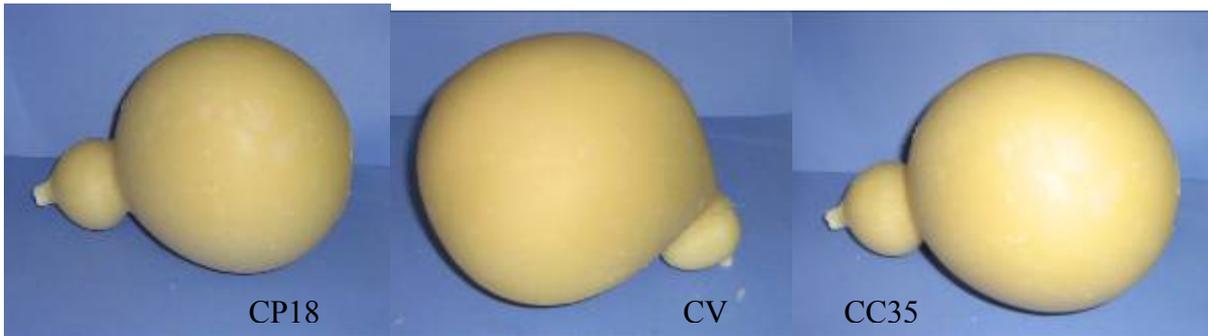
CV: caciocavallo vaccino;
 CP18: caciocavallo misto vaccino:ovino (82:18);
 CC35: caciocavallo misto vaccino:caprino (65:35).

Figura 21. Confronto caciocavalli vaccino e misti dopo 60 gg di stagionatura.

Tabella 16. Valutazione sensoriale dei caciocavalli prodotti

	Sapore	Odore	Aspetto esterno	Aspetto interno
CV	caratteristico	caratteristico	caratteristico	caratteristico
CP18	caratteristico	difetti leggeri	caratteristico	caratteristico
CC35	caratteristico	caratteristico	caratteristico	caratteristico

CV: caciocavallo vaccino;
 CP18: caciocavallo misto vaccino:ovino (82:18);
 CC35: caciocavallo misto vaccino:caprino (65:35).



CV: caciocavallo vaccino;

CP18: caciocavallo misto vaccino:ovino (82:18);

CC35: caciocavallo misto vaccino:caprino (65:35).

Foto 2. Aspetto dei caciocavalli prodotti dopo 30 giorni di stagionatura

8.3 Evoluzione della maturazione nei caciocavalli realizzati

8.3.1 Evoluzione della proteolisi

Al fine di valutare l'andamento della proteolisi e analizzare eventuali differenze durante la maturazione tra i diversi campioni sono state effettuate analisi su indici specifici. I campioni pertanto, sono stati analizzati per il contenuto in frazioni azotate e per il contenuto in amminoacidi liberi.

I dati relativi alle frazioni azotate ai diversi tempi di maturazione sono riassunte in tabella 17. Nelle tabelle per ogni dato, oltre al valore medio del contenuto in azoto totale (NT) espresso come percentuale su tal quale e su sostanza secca, viene anche mostrata l'evoluzione durante la stagionatura sia della frazione di azoto solubile in acqua (NS) sia dell'azoto non proteico (NPN).

Mentre il contenuto in NT rimane pressoché costante durante il periodo di maturazione preso in esame attestandosi su un valore medio pari a 6.8% su sostanza secca, l'NS e l'NPN aumentano progressivamente in tutte le caseificazioni seppure con andamenti diversi. La progressiva degradazione e solubilizzazione della caseina risulta evidente già dopo 30 giorni di stagionatura quando, in tutti i campioni analizzati, sia l'NS che l'NPN mostrano un aumento rispetto al tempo zero. Gli incrementi di NS si arrestano tra i 60 e i 90 giorni di stagionatura in tutti i campioni; a 120 giorni l'NS del campione misto capra raggiunge il contenuto più alto, 1.63%, contro lo 0.66% e lo 0.56% dei campioni CV e CP18 rispettivamente. Gli incrementi di NPN continuano durante l'intera stagionatura nel campione vaccino CV e nel campione misto pecora CP18, mostrando invece un arresto tra 90 e 120 giorni nel solo campione misto capra CC35. In quest'ultimo campione l'NPN raggiunge i valori più bassi pari allo 0.33% contro lo 0.81% nei campioni CV e CP18.

Tabella 17. Contenuto delle frazioni azotate dei caciocavalli nel corso delle stagionatura.

	Azoto totale NT (%)		Azoto solubile	Azoto non proteico
	t.q.	s.s.	NS (%)	NPN (%)
CV tempo 0	3.69 ± 0.04	6.83	0.46 ± 0.00	0.07 ± 0.00
CV 30gg	3.85 ± 0.03	6.58	0.51 ± 0.00	0.25 ± 0.01
CV 60 gg	4.05 ± 0.04	6.75	0.60 ± 0.01	0.48 ± 0.05
CV 90 gg	4.25 ± 0.16	6.92	0.65 ± 0.00	0.75 ± 0.00
CV 120 gg	4.29 ± 0.03	6.78	0.66 ± 0.01	0.81 ± 0.04
CP18 tempo 0	3.64 ± 0.04	6.67	0.41 ± 0.02	0.04 ± 0.01
CP18 30 gg	3.78 ± 0.01	6.50	0.48 ± 0.01	0.06 ± 0.01
CP18 60 gg	3.90 ± 0.03	6.48	0.57 ± 0.00	0.36 ± 0.01
CP18 90 gg	3.92 ± 0.05	6.44	0.54 ± 0.00	0.70 ± 0.02
CP18 120 gg	4.11 ± 0.03	6.53	0.56 ± 0.01	0.81 ± 0.02
CC35 tempo 0	3.84 ± 0.01	6.97	0.63 ± 0.03	0.14 ± 0.00
CC35 30 gg	3.96 ± 0.05	6.85	0.76 ± 0.10	0.24 ± 0.02
CC35 60 gg	4.01 ± 0.02	6.85	1.25 ± 0.01	0.30 ± 0.01
CC35 90 gg	4.29 ± 0.00	7.15	1.67 ± 0.00	0.32 ± 0.04
CC35 120 gg	4.26 ± 0.01	7.05	1.63 ± 0.02	0.33 ± 0.02

CV: caciocavallo vaccino;

CP18: caciocavallo misto vaccino:ovino (82:18);

CC35: caciocavallo misto vaccino:caprino (65:35).

L'andamento del processo di maturazione può essere meglio seguito mediante la valutazione di indici dati dal rapporto tra le diverse frazioni azotate e l'azoto totale (Tabella 18).

Il rapporto tra l'azoto solubile e l'azoto totale (NS/NT) mostra, a fine stagionatura, un valore molto più elevato nel campione misto capra (38.3%) rispetto al campione controllo e misto pecora (15.4% e 13.6% rispettivamente). Il diverso contenuto in NS/NT nel misto capra è dovuto ad una intensa proteolisi che tende a solubilizzare le caseine ma che nel contempo non determina un aumento di NPN, ma anche alla diversa composizione del latte di partenza. Tali dati sono confermati da un lavoro di Molina *et al.*, del 1999 che studia la frazione solubile di formaggi ottenuti con latte di diversa origine. In tale studio i formaggi prodotti con latte di

pecora e capra presentavano le più alte concentrazioni di NS/NT rispetto ai formaggi ottenuti da latte di vacca.

La lisi della caseina in prodotti di minor peso molecolare, a loro volta ridotti in altri a catena sempre più corta fino ad amminoacidi liberi, viene espressa dall'indice di maturazione, NPN/NT, ossia il rapporto tra l'azoto non proteico e l'azoto totale. Questo indicatore del processo proteolitico, incrementa durante la maturazione, raggiungendo a fine stagionatura valori di 18.9%, 19.7% e 7.7% rispettivamente per i campioni CV, CP18 e CC35. Tali andamenti, meglio evidenziati nella figura 22, mostrano una proteolisi poco pronunciata nel misto capra CC35, e una proteolisi invece più spinta nei restanti campioni.

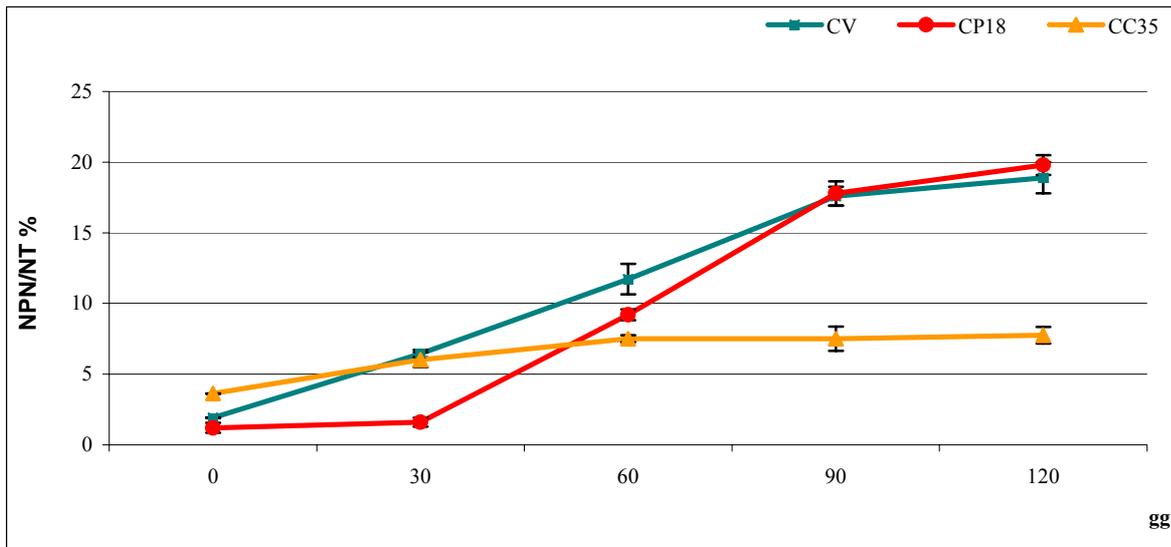
Tabella 18. Variazioni degli indici di maturazione (NS/NT % e NPN/NT %) nei caciocavalli

	NS/NT%	NPN/NT%
CV tempo 0	12.5	1.9
CV 30gg	13.2	6.5
CV 60 gg	14.8	11.8
CV 90 gg	15.3	17.6
CV 120 gg	15.4	18.9
CP18 tempo 0	11.3	1.1
CP18 30 gg	12.7	1.6
CP18 60 gg	14.6	9.2
CP18 90 gg	13.8	17.8
CP18 120 gg	13.6	19.7
CC35 tempo 0	16.4	3.6
CC35 30 gg	19.2	6.1
CC35 60 gg	31.2	7.5
CC35 90 gg	38.9	7.5
CC35 120 gg	38.3	7.7

CV: caciocavallo vaccino;

CP18: caciocavallo misto vaccino:ovino (82:18);

CC35: caciocavallo misto vaccino:caprino (65:35).



CV: caciocavallo vaccino;
 CP18: caciocavallo misto vaccino:ovino (82:18);
 CC35: caciocavallo misto vaccino:caprino (65:35).

Figura 22. Indice di maturazione (% NPN/NT).

Nel valutare il contenuto in aminoacidi liberi e la loro evoluzione nel tempo, questi sono stati identificati in accordo con i loro tempi di ritenzione comparando i cromatogrammi con il cromatogramma di una miscela standard di aminoacidi.

Preliminarmente all'analisi del profilo aminoacidico nei prodotti realizzati il pattern aminoacidico è stato determinato anche nelle miscele di partenza. I risultati hanno evidenziato assenza di alcuni aminoacidi liberi nei campioni di partenza e aspetti distintivi per altri (figura 23 e tabella 19). In tabella 19 sono riportati con il segno + gli a.a.l. presenti nelle varie miscele di partenza mentre con il segno -- quelli assenti. Il latte vaccino è quello che manca di più a.a.l. pur registrando una spiccata proteolisi nel prodotto finito, invece la miscela con la maggior presenza di a.a.l. è quella vaccino/ovino. In tale miscela infatti sono presenti aminoacidi quali asparagina, metionina e istidina assenti negli altri latti ed apportati quindi dal latte ovino. Da segnalare inoltre la presenza di treonina e lisina nelle miscele vaccino-ovino e vaccino-caprino assenti invece nel latte vaccino e la presenza di arginina nella sola miscela vaccino:caprino. Per quanto riguarda i contenuti totali tutte le miscele di

partenza presentano un contenuto simile pari in media a 39 mg/100g PT. I singoli contenuti come evidente nella figura 23 risultano simili ad eccezione degli a.a.l. apportati dall'aggiunta di latte ovino e caprino.

Tabella 19. Presenza (+), assenza (--) di amminoacidi liberi nei latti di partenza.

	Latte partenza CV	Miscela CP18	Miscela CC35
asp	--	--	--
thr	--	+	+
ser	+	+	+
asn	--	+	--
glu	+	+	+
sarc	+	+	+
glm	--	--	--
gly	+	+	+
ala	+	+	+
val	+	+	+
met	--	+	--
ile	--	--	--
leu	+	+	+
tyr	--	--	--
phe	--	--	--
lys	--	+	+
hys	--	+	--
arg	--	--	+

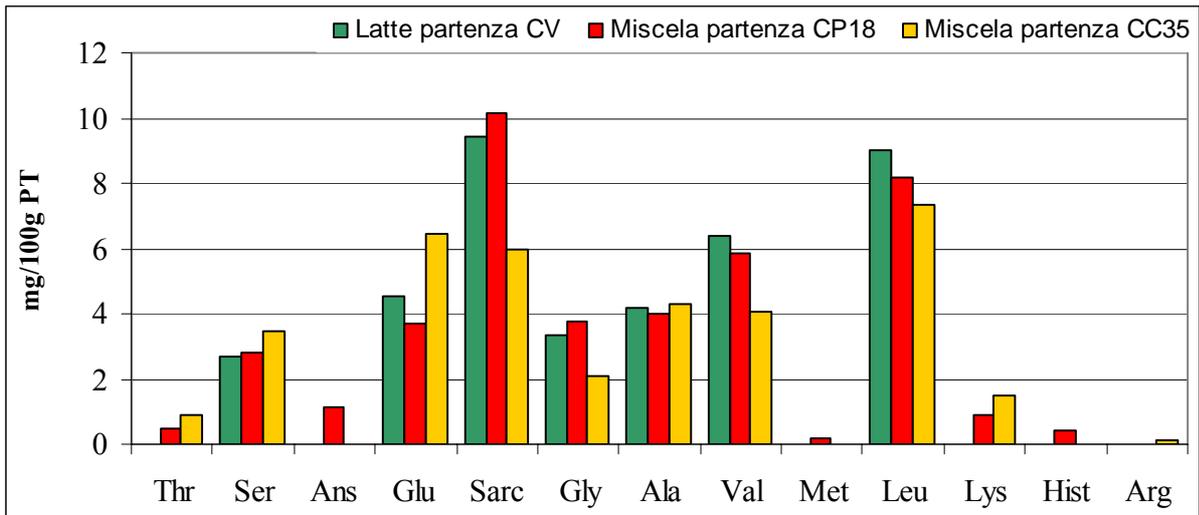


Figura 23. Amminoacidi liberi presenti nelle varie miscele di partenza

In figura 24 sono riportati alcuni esempi di cromatogrammi ottenuti con analizzatore automatico relativi ad un campione di caciocavallo vaccino, un misto pecora e un misto capra a 120 giorni di stagionatura.

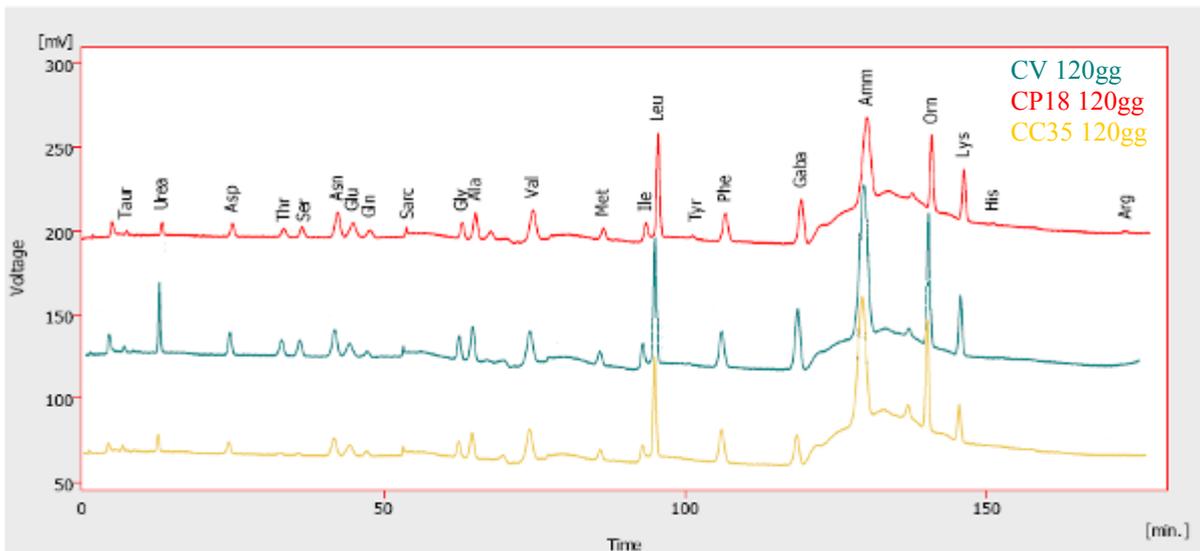


Figura 24. Cromatogramma dei caciocavalli ottenuti a 120gg di stagionatura (letto a 570 nm).

In tabella 20 è riportato il contenuto totale in amminoacidi liberi (mg/100 g PT) per tutte le tesi analizzate e ai diversi tempi di maturazione, i risultati ottenuti risultano in accordo con l'indice di proteolisi (NPN/NT %) evidenziando una proteolisi più spinta nei campioni misto pecora e vaccino. Come meglio evidenziato dalla figura 25 per tutte e tre le produzioni durante la conservazione il contenuto totale di amminoacidi liberi ha mostrato aumenti continui seppure con andamenti diversi. Nella caseificazione effettuata con solo latte vaccino il maggior incremento in amminoacidi liberi si ha tra 60 e 90 giorni di maturazione, mentre nella caseificazione misto pecora il maggior incremento si registra tra 30 e 60 giorni. La caseificazione misto capra mostra un andamento regolare della proteolisi in tutti gli intervalli.

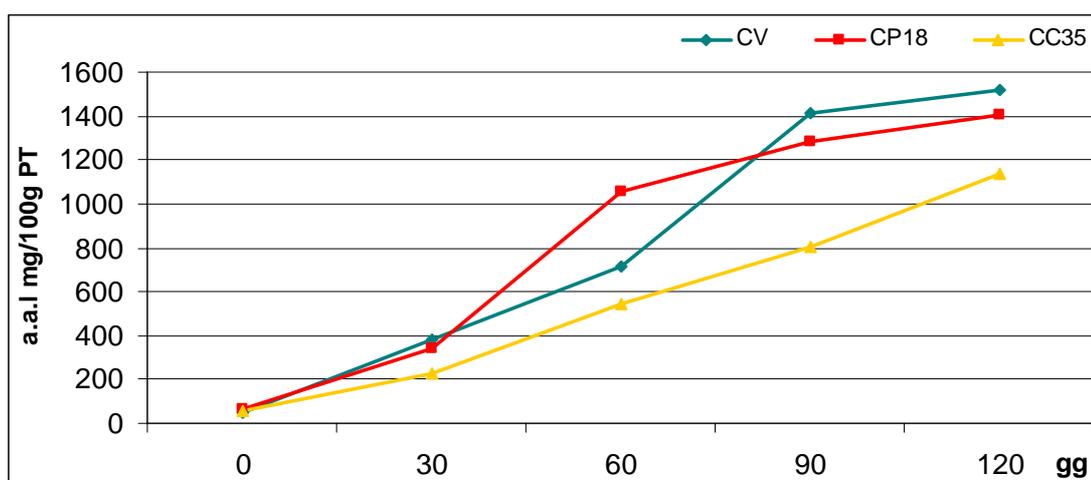
Tabella 20. Contenuto totale in amminoacidi liberi nei diversi campioni

	0gg	30gg	60gg	90gg	120gg
	media ± ds (mg/100 g PT)				
CV	48.0 ± 4.20	380.3 ± 12.83	716.0 ± 27.29	1412.8 ± 32.84	1519.5 ± 17.28
CP18	65.6 ± 3.92	338.4 ± 32.02	1059.4 ± 18.27	1286.6 ± 47.21	1407.5 ± 28.34
CC35	60.5 ± 6.21	225.1 ± 29.82	547.5 ± 0.13	803.5 ± 85.23	1134.0 ± 15.02

CV: caciocavallo vaccino;

CP18: caciocavallo misto vaccino:ovino (82:18);

CC35: caciocavallo misto vaccino:caprino (65:35).



CV: caciocavallo vaccino;

CP18: caciocavallo misto vaccino:ovino (82:18);

CC35: caciocavallo misto vaccino:caprino (65:35).

Figura 25. Evoluzione del contenuto totale in amminoacidi liberi

Nelle tabelle 21, 22 e 23 è riportato l'andamento dei singoli a.a.l. durante la maturazione rispettivamente per CV, CP18 e CC35.

Tabella 21. Contenuto in amminoacidi liberi durante la maturazione nel campione vaccino.

amminoacidi	Caciocavallo vaccino CV				
	0 gg	30 gg	60	90 gg	120gg
	media \pm ds (mg/100 g PT)				
asp	0.0 \pm 0.00	16.1 \pm 3.79	27.6 \pm 7.42	80.3 \pm 0.40	57.0 \pm 3.35
thr	1.7 \pm 0.02	8.8 \pm 0.53	21.0 \pm 2.82	42.4 \pm 2.44	52.4 \pm 2.77
ser	2.7 \pm 0.74	9.5 \pm 0.81	14.3 \pm 2.33	39.1 \pm 0.86	45.7 \pm 0.06
asn	0.0 \pm 0.00	23.12 \pm 0.17	60.3 \pm 3.85	124.4 \pm 3.84	157.4 \pm 3.14
glu	4.9 \pm 0.59	18.2 \pm 1.72	33.6 \pm 12.11	62.5 \pm 2.48	79.0 \pm 2.86
sarc	5.0 \pm 1.33	5.0 \pm 0.32	24.5 \pm 7.78	24.1 \pm 5.03	27.0 \pm 10.88
glm	0.0 \pm 0.00	3.5 \pm 0.84	15.4 \pm 3.83	29.8 \pm 2.08	30.7 \pm 0.00
gly	1.0 \pm 0.32	8.2 \pm 0.91	17.0 \pm 0.38	32.5 \pm 0.39	39.7 \pm 1.57
ala	6.0 \pm 1.26	38.8 \pm 3.21	38.8 \pm 0.28	68.1 \pm 1.24	79.6 \pm 1.16
val	3.3 \pm 0.65	41.8 \pm 2.97	70.0 \pm 2.10	129.5 \pm 1.86	137.8 \pm 27.0
met	0.0 \pm 0.00	9.4 \pm 0.58	25.2 \pm 1.71	67.8 \pm 2.18	54.9 \pm 3.38
ile	2.0 \pm 0.48	15.6 \pm 1.79	37.9 \pm 6.06	69.5 \pm 8.24	83.5 \pm 9.84
leu	4.6 \pm 1.15	73.0 \pm 5.39	147.0 \pm 15.98	295.3 \pm 35.36	323.3 \pm 15.08
tyr	0.0 \pm 0.00	0.0 \pm 0.00	0.0 \pm 0.00	0.0 \pm 0.00	0.0 \pm 0.00
phe	5.5 \pm 0.69	63.1 \pm 1.81	106.8 \pm 14.08	192.1 \pm 17.13	203.6 \pm 0.75
lys	9.3 \pm 0.98	45.0 \pm 1.68	71.2 \pm 0.24	135.2 \pm 4.19	138.5 \pm 0.44
hys	0.0 \pm 0.00	0.0 \pm 0.00	0.0 \pm 0.00	0.0 \pm 0.00	0.0 \pm 0.00
arg	1.8 \pm 0.79	1.1 \pm 0.06	5.3 \pm 3.04	19.9 \pm 1.84	9.3 \pm 7.10

Tabella 22. Contenuto in amminoacidi liberi durante la maturazione nel campione misto pecora.

	Caciocavallo misto pecora CP18				
	0 gg	30 gg	60 gg	90 gg	120 gg
	media ± ds (mg/100 g PT)				
asp	0.7 ± 0.11	6.6 ± 1.69	34.5 ± 5.50	25.3 ± 2.06	35.6 ± 2.72
thr	2.0 ± 0.07	4.5 ± 1.87	23.1 ± 2.64	20.2 ± 3.52	27.3 ± 4.35
ser	2.3 ± 0.05	5.5 ± 0.37	17.1 ± 4.20	34.5 ± 2.42	36.7 ± 0.12
asn	0.0 ± 0.00	25.8 ± 2.90	88.3 ± 12.00	137.6 ± 11.38	143.5 ± 3.23
glu	6.1 ± 1.26	21.1 ± 2.88	68.2 ± 15.69	69.9 ± 6.19	88.0 ± 4.81
sarc	3.5 ± 0.77	7.9 ± 10.91	28.3 ± 1.65	18.3 ± 0.71	24.7 ± 4.74
glm	0.0 ± 0.00	5.5 ± 0.18	25.8 ± 0.82	42.5 ± 1.97	40.4 ± 2.83
gly	1.1 ± 0.03	6.5 ± 0.11	18.7 ± 3.08	22.4 ± 0.57	28.5 ± 0.78
ala	10.6 ± 0.02	24.7 ± 4.11	54.3 ± 8.80	54.2 ± 0.12	62.6 ± 2.71
val	13.5 ± 0.45	35.5 ± 0.40	110.9 ± 19.82	129.6 ± 1.76	145.0 ± 5.95
met	2.4 ± 0.69	13.8 ± 2.16	37.7 ± 5.03	60.0 ± 3.76	48.4 ± 1.96
ile	1.1 ± 0.03	14.5 ± 1.94	57.5 ± 4.75	54.7 ± 4.86	63.9 ± 1.57
leu	6.8 ± 0.81	67.3 ± 3.60	221.0 ± 25.65	251.2 ± 8.59	284.1 ± 9.67
tyr	0.0 ± 0.00	0.0 ± 0.00	16.4 ± 0.03	24.5 ± 4.04	21.5 ± 2.57
phe	7.8 ± 0.59	54.1 ± 1.00	135.7 ± 24.03	179.8 ± 5.08	175.0 ± 7.22
lys	5.8 ± 1.45	35.8 ± 3.65	102.4 ± 19.67	121.5 ± 0.81	153.1 ± 7.37
hys	0.0 ± 0.00	0.0 ± 0.00	0.0 ± 0.00	8.7 ± 1.01	7.9 ± 0.80
arg	1.7 ± 0.61	9.1 ± 0.45	22.5 ± 8.10	31.3 ± 3.38	21.2 ± 0.43

Tabella 23. Contenuto in amminoacidi liberi durante la maturazione nel campione misto capra.

	Caciocavallo misto capra CC35				
	0gg	30 gg	60 gg	90 gg	120g
	media ± ds (mg/100 g PT)				
asp	1.6 ± 0.40	10.1 ± 1.65	14.1 ± 1.12	42.2 ± 4.28	28.3 ± 3.14
thr	1.6 ± 0.02	2.7 ± 0.95	6.3 ± 2.11	11.9 ± 0.14	9.0 ± 1.33
ser	2.2 ± 0.41	3.6 ± 1.08	6.7 ± 0.40	8.9 ± 0.90	6.6 ± 0.26
asn	2.3 ± 0.15	10.0 ± 1.35	30.2 ± 1.89	70.6 ± 6.86	94.6 ± 0.33
glu	6.8 ± 0.63	11.1 ± 1.35	23.2 ± 2.53	38.0 ± 0.70	63.7 ± 3.56
sarc	4.9 ± 0.65	13.4 ± 0.83	21.5 ± 2.4	21.2 ± 5.01	25.6 ± 1.58
glm	0.0 ± 0.00	0.0 ± 0.00	24.6 ± 2.72	17.1 ± 4.00	24.6 ± 1.02
gly	1.4 ± 0.34	3.8 ± 0.45	7.7 ± 0.67	18.02 ± 0.28	25.8 ± 0.51
ala	7.1 ± 1.24	18.2 ± 0.41	24.4 ± 1.67	38.1 ± 1.23	58.6 ± 1.21
val	4.1 ± 0.61	19.5 ± 0.88	69.3 ± 3.67	91.3 ± 3.70	139.7 ± 1.77
met	0.0 ± 0.00	0.0 ± 0.00	21.9 ± 7.49	31.2 ± 2.13	44.8 ± 0.72
ile	2.4 ± 0.46	12.7 ± 1.85	19.5 ± 3.48	36.5 ± 7.97	56.5 ± 3.48
leu	6.2 ± 0.05	60.6 ± 2.80	110.1 ± 6.18	166.4 ± 8.29	265.3 ± 4.64
tyr	0.0 ± 0.00	0.0 ± 0.00	0.0 ± 0.00	0.0 ± 0.00	0.0 ± 0.00
phe	7.3 ± 0.06	40.3 ± 3.40	122.1 ± 1.04	128.1 ± 8.81	182.2 ± 10.62
lys	9.6 ± 0.42	11.8 ± 1.62	34.0 ± 4.34	65.1 ± 4.01	104.7 ± 1.94
hys	0.0 ± 0.00	0.0 ± 0.00	0.0 ± 0.00	0.0 ± 0.00	0.0 ± 0.00
arg	3.0 ± 0.96	7.3 ± 0.04	11.9 ± 0.04	18.7 ± 2.69	4.0 ± 0.39

In tutti i campioni analizzati durante la maturazione si assiste ad un aumento del contenuto dei singoli a.a.l. ad eccezione dell'arginina che a 120 gg registra una diminuzione in tutti i campioni. Gli a.a.l. maggiormente presenti sono per tutti i campioni leucina, fenilalanina, lisina, valina e asparagina. Valina, leucina e fenilalanina e lisina sono stati elencati come i maggiori a.a.l. presenti in diverse varietà di formaggi come ad esempio nell'*Idiazàbal* (Barcina *et al.*, 1995), nel *Picante* (Freitas *et al.*, 1998), nella *Serra da Estrela* (Tavaria *et al.*, 2003), nel *Fiore Sardo* (Mangia *et al.*, 2008), nel *Teleme* (Pappa and Sotirakoglou, 2008), e nel *Caciocavallo Silano* (Corsetti *et al.*, 2001).

Da notare inoltre la presenza di tirosina e istidina nel solo campione misto pecora a metà della maturazione. Infine alcuni amminoacidi risultano assenti a tempo zero: in particolare la glutammina risulta assente a tempo zero in tutti i campioni, mentre la metionina nei campioni CV e CC35 come anche nei latti/miscele di partenza, l'asparagina in CV e CP18 e l'acido aspartico in CV.

Per meglio comprendere i cambiamenti legati agli a.a.l. di seguito è riportata l'evoluzione dei singoli a.a.l. all'inizio e alla fine della maturazione, nelle diverse caseificazioni espresse come % sul totale degli a.a.l. (Figure 26, 27 e 28). Come si può notare si ottengono andamenti molto diversi, infatti per alcuni a.a. la % relativa resta invariata nel tempo per altri questa diminuisce o aumenta. In tutte le caseificazioni acido glutammico, alanina e arginina, diminuiscono percentualmente a fine stagionatura mentre glicina e fenilalanina restano percentualmente costanti. Lisina e valina hanno andamenti diversi nei diversi campioni.

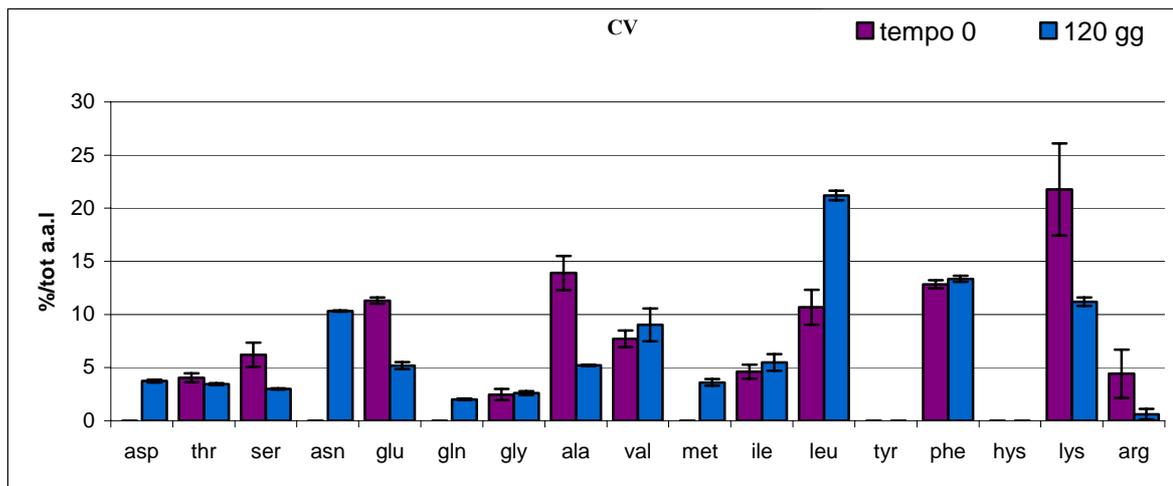


Figura 26. Amminoacidi liberi in CV a inizio e fine stagionatura (%/tot a.a.l.)

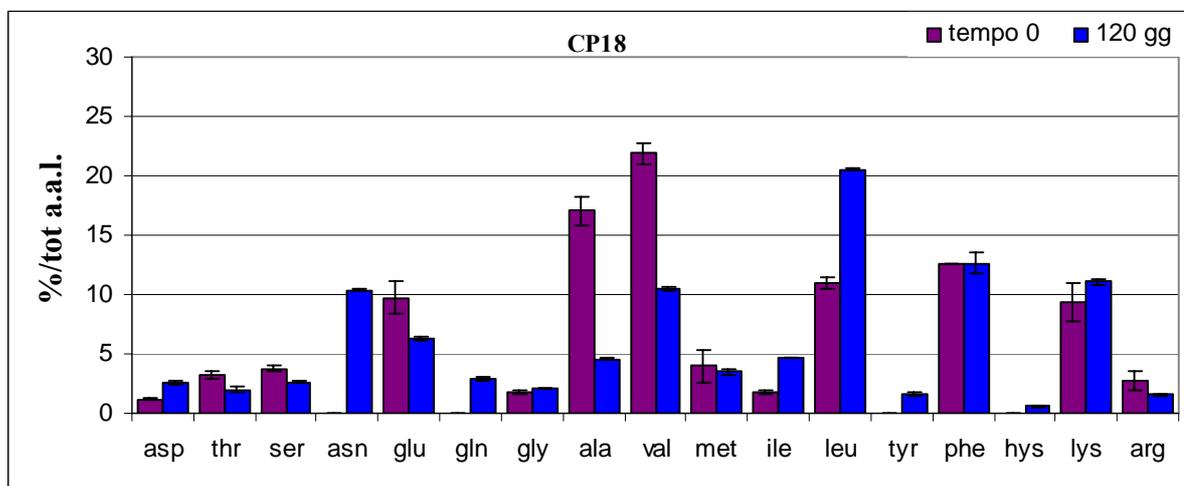


Figura 27. Amminoacidi liberi in CP18 a inizio e fine stagionatura (%/tot a.a.l.)

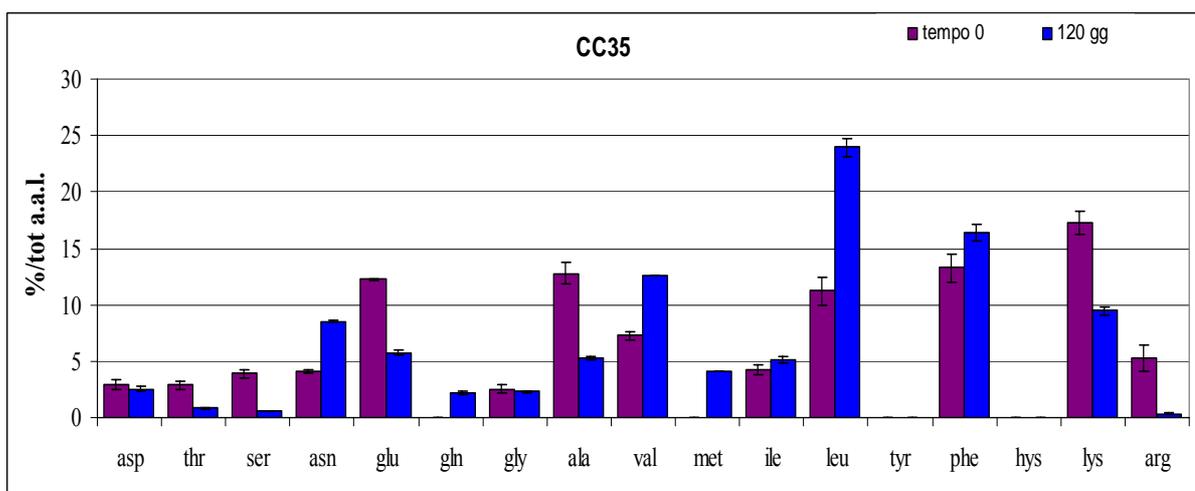


Figura 28. Amminoacidi liberi in CC35 a inizio e fine stagionatura (%/tot a.a.l.)

Variazioni significative si hanno per quelli a.a. che si degradano come l'arginina o per quelli che si formano da fenomeni metabolici secondari come il gaba (acido γ -ammino butirrico) e ornitina (tabella 24).

L'arginina è responsabile di sapori amari o sgradevoli (Barcina *et al.*, 1995; Pisanelli and Lencioni, 2000; Pappa and Sotirakoglou, 2008) pertanto è importante che questo a.a. non incrementi notevolmente durante la stagionatura. In tutti i campioni questo a.a. mostra bassi valori alla fine della stagionatura.

L'ornitina deriva dalla degradazione dell'arginina, di conseguenza incrementa in tutti i campioni raggiungendo valori molto diversi così come il gaba. Quest'ultimo derivante dall'acido glutammico è indice di produzione di gas (Resmini *et al.*, 1988) in particolare di fermentazioni butirriche che, se contenute, sono abbastanza comuni in formaggi come il caciocavallo.

Tabella 24. Contenuto di gaba (acido γ -ammino butirrico) e ornitina durante la maturazione.

	0 gg	30 gg	60 gg	90 gg	120 gg
	Media \pm ds (mg/100g PT)				
CV					
gaba	2.7 \pm 0.90	45.7 \pm 1.77	85.9 \pm 10.51	174.2 \pm 4.17	229.8 \pm 5.25
orn	2.3 \pm 0.80	103.4 \pm 5.49	127.8 \pm 23.36	284.0 \pm 28.01	289.4 \pm 20.45
CP18					
gaba	3.1 \pm 0.20	28.1 \pm 0.70	115.3 \pm 26.8	137.6 \pm 3.21	168.9 \pm 12.53
orn	4.6 \pm 1.20	32.4 \pm 0.89	109.9 \pm 22.04	144.6 \pm 21.70	169.5 \pm 5.53
CC35					
gaba	2.3 \pm 0.36	14.5 \pm 1.50	27.2 \pm 6.80	63.1 \pm 9.33	104.6 \pm 0.76
orn	5.6 \pm 0.19	74.8 \pm 1.11	117.3 \pm 4.8	127.7 \pm 20.4	231.4 \pm 3.61

8.3.2 Lipolisi

Una misura della lipolisi è rappresentata dalla determinazione dell'ADV (acid degree value), tale valore rappresenta una misura del contenuto in acidi grassi liberi dissolto in una certa quantità di grasso ed è correlabile alla qualità sensoriale del prodotto finito. La lipolisi, infatti, consiste essenzialmente nella scissione idrolitica dei trigliceridi con liberazione di acidi grassi, che non solo sono di per sé componenti importanti del gusto e dell'aroma, ma costituiscono i precursori di altre sostanze (alcoli, aldeidi, metilchetoni, δ -lattoni, acidi) che concorrono alla definizione organolettica del formaggio (Corradini, 1995).

La figura 29 mostra l'evoluzione della lipolisi nei campioni di caciocavallo espressa come percentuale di incremento di ADV durante la maturazione. Il campione misto capra CC35 evidenzia evidenti fenomeni lipolitici mentre il campione vaccino e il campione misto pecora mostrano bassi valori di ADV. Formaggi con un'evidente lipolisi si differenziano per sapore e odore molto forti (Fox *et al.*, 2004). Come già noto, infatti nella maturazione dei formaggi da latte caprino e ovino la lipolisi ha un'influenza notevole maggiore rispetto alla maggior parte dei formaggi da latte vaccino, sullo sviluppo dell'aroma e del sapore dei prodotti (Salvatori Del Prato, 1998).

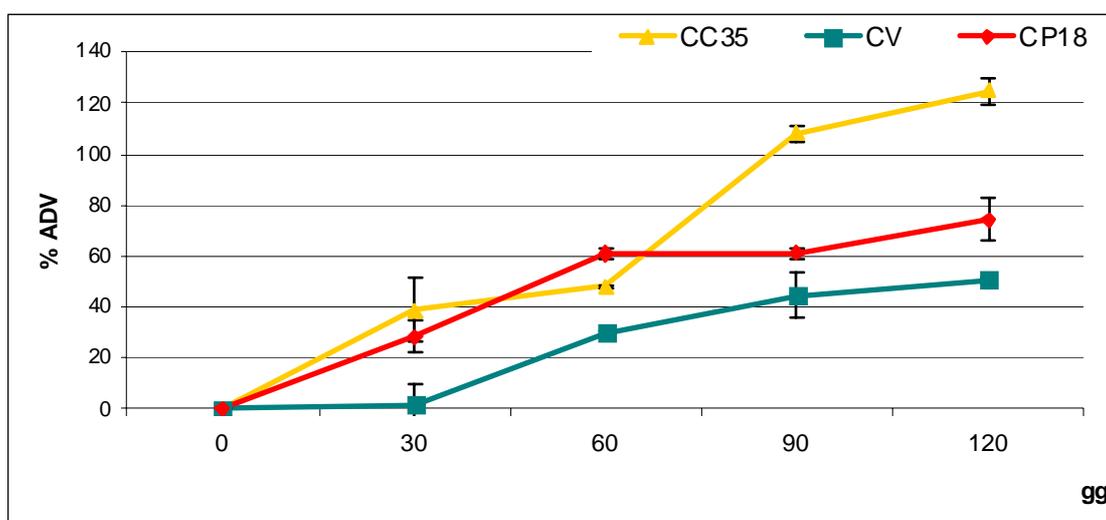


Figura 29. Evoluzione della lipolisi durante la maturazione

9. Ipotesi di etichettatura dei prodotti misti

Dopo aver effettuato la caratterizzazione chimico fisica e sensoriale delle scamorze e dei caciocavalli misti prodotti è stata ipotizzata un'etichetta nutrizionale utilizzabile a scopo commerciale. Considerando che la scamorza passita può essere venduta fresca o minimamente stagionata le informazioni nutrizionali si riferiscono ad una scamorza appena prodotta; per quanto riguarda invece i caciocavalli essendo prodotti stagionati è stata ipotizzata un'etichetta dopo 120 giorni di stagionatura. Le indicazioni riportate in etichetta sono quelle obbligatorie riportate dal Decreto Legislativo n°181 del 2003, mentre le informazioni nutrizionali sono riportate in accordo con il Decreto Legislativo n°77 del 1993 considerando gli opportuni fattori di conversione in kcal di proteine (g x 4), grassi (g x 9) e carboidrati (g x 4).



Da vendersi a peso

SCAMORZA PASSITA MISTO PECORA

Ingredienti: Latte vaccino, latte ovino (18%), sale, caglio, fermenti lattici.

Conservare in frigo a 4°C

Da consumarsi entro: 30 giorni dalla data di produzione

INFORMAZIONI NUTRIZIONALI

Valori medi per 100 g

Valore energetico	327 Kcal
	1359 KJ
Proteine	22.2
Carboidrati	0.7
Grasso	26.2



SCAMORZA PASSITA MISTO PECORA

Ingredienti: Latte vaccino, latte ovino (25%), sale, caglio, fermenti lattici.

Conservare in frigo a 4°C

Da consumarsi entro: 30 giorni dalla data di produzione

Da vendersi a peso

INFORMAZIONI NUTRIZIONALI

Valori medi per 100 g

Valore energetico	344 Kcal
	1430 KJ
Proteine	25.4
Carboidrati	0.7
Grasso	26.7

CACIOCAVALLO MISTO PECORA



Da vendersi a peso

Stagionato per 4 mesi

Ingredienti: Latte vaccino, latte ovino (18%), sale, caglio, fermenti lattici.

Conservare in luogo fresco e asciutto, dopo il taglio conservare in frigo.

Da consumarsi entro 12 mesi dalla data di scadenza

INFORMAZIONI NUTRIZIONALI

Valori medi per 100 g

Valore energetico	392 Kcal
	1625 KJ
Proteine	26.6
Carboidrati	0.0
Grasso	31.7

CACIOCAVALLO MISTO CAPRA

Stagionato per 4 mesi



Ingredienti: Latte vaccino, latte caprino (35%), sale, caglio, fermenti lattici.

Conservare in luogo fresco e asciutto, dopo il taglio conservare in frigo.

Da consumarsi entro 12 mesi dalla data di scadenza

Da vendersi a peso.

INFORMAZIONI NUTRIZIONALI

Valori medi per 100 g

Valore energetico	380 Kcal
	1578 KJ
Proteine	28.6 g
Carboidrati	0.0 g
Grasso	29.5 g

10. CONCLUSIONI

Il problema principale nella produzione di prodotti a pasta filata da latte misto può essere rappresentato dalla difficoltà di filare un latte diverso da quello vaccino; questo inconveniente tuttavia può essere risolto, con opportuni accorgimenti tecnologici e nella scelta delle miscele da sottoporre a caseificazione.

Nel corso della seguente tesi sono stati pertanto realizzati prodotti a pasta filata a partire da latte misto vaccino-ovino e vaccino caprino con buone caratteristiche chimico fisiche e organolettiche. In particolare sono state ottenute scamorze miste vaccino:ovino a due diverse formulazioni: 18:82 e 25:75, caciocavalli misti vaccino:ovino in rapporto pari a 82:18 e caciocavalli misti vaccino:caprino in rapporto pari a 65:35.

Per quanto riguarda le caseificazioni di scamorze le tesi miste esaminate non denotano variazioni significative nelle caratteristiche chimico-fisiche, eccetto per il contenuto in grasso e proteine, rispetto alla tesi controllo.

Per quanto concerne i requisiti organolettici, tutti i campioni misti realizzati hanno evidenziato apprezzate caratteristiche sensoriali, simili a quelle dei campioni controllo, con la sola differenza delle caratteristiche peculiari di odore e sapore effettivamente più marcati e tipici di prodotti derivanti da latte di pecora.

Dato significativo che conferisce una ulteriore proprietà peculiare e positiva ai prodotti realizzati è stato quello della minore durezza dei campioni con il 25% di latte ovino relativamente al primo periodo di conservazione.

In conclusione si può affermare che la scamorza mista più idonea alla produzione su scala industriale, sia dal punto di vista tecnologico che nutrizionale, è quella al 18% di latte ovino, poiché questa % è sufficiente a conferire peculiari e positive caratteristiche al prodotto, apprezzabili da una specifica fascia di consumatori senza però modificare eccessivamente le caratteristiche strutturali e nutrizionali del prodotto.

Per quanto riguarda la caseificazione di caciocavalli misti anche per queste produzioni non ci sono state variazioni significative nelle caratteristiche chimico-fisiche eccetto per il campione misto capra che presenta un contenuto minore in grasso rispetto al caciocavallo vaccino ciò non può che trovare un positivo riscontro da parte di un consumatore particolarmente attento al proprio regime alimentare.

Relativamente all'evoluzione della maturazione i campioni misti mostrano una maggiore attività lipolitica.

In merito alla proteolisi il caciocavallo misto capra è risultato quello caratterizzato da una proteolisi meno intensa, seguito dal misto pecora. La maggiore proteolisi è stata riscontrata nel caciocavallo vaccino. Tali dati sono stati confermati sia dall'indice di maturazione (%NPN/NT) sia dal contenuto totale in amminoacidi liberi.

Il contenuto totale in a.a.l. ha mostrato aumenti continui nel tempo in tutte le caseificazioni anche se con andamenti diversi. Gli a.a.l. presenti in maggiore quantità in tutte le caseificazioni sono stati: leucina, fenilalanina, lisina, valina e asparagina.

Durante la maturazione alcuni a.a. in percentuale sul totale, hanno mostrato comportamenti differenti nelle varie tesi sperimentali. In particolare la tirosina e l'istidina sono risultati peculiari del caciocavallo misto pecora. In tutte le tesi, le maggiori oscillazioni nel contenuto in a.a.l. si sono verificate per quegli a.a. che si degradano (arginina) o che si formano (gaba e ornitina) in seguito a fenomeni metabolici secondari; questi possono pertanto essere indice della presenza di attività enzimatiche diverse nei diversi campioni.

Il contenuto dei singoli a.a.l può fornire indicazioni utili alla caratterizzazione dei formaggi; inoltre l'ampia variazione degli a.a.l. ottenuta nelle diverse caseificazioni può dipendere sia dalla diversa composizione chimico-fisica e microbiologica del latte di partenza sia dalla diversa evoluzione della flora microbica e dalle attività enzimatiche nel corso della maturazione dei prodotti.

Secondo Pappa and Sotirakoglou, (2008) infatti tutti i tipi di formaggi hanno un loro caratteristico pattern di amminoacidi liberi risultante dalla degradazione enzimatica di peptidi da parte di vari enzimi e dalla interconversione e degradazione degli amminoacidi. La concentrazione degli a.a.l. nei formaggi è relazionata alla tecnologia di produzione (tipo di caglio, addizione di starter, condizioni di maturazione) alla durata della stagionatura e all'estensione e tipo di proteolisi. Inoltre anche il tipo di latte usato (vaccino, ovino, bufalino o caprino) per la produzione di formaggio influisce sull'attività delle colture starter ed ha un effetto diretto sul profilo degli a.a.l. del formaggio.

È da sottolineare, infine, la quasi totale assenza sul mercato di formaggi a pasta filata prodotti da misto vacca/pecora e misto vacca/capra e la completa assenza di lavori scientifici nel panorama bibliografico.

In conclusione tutti i prodotti ottenuti sono risultati apprezzati evidenziando caratteristiche distintive positive e peculiari. Essi possono non solo raggiungere un più alto potere contrattuale sul mercato ma anche permettere alle piccole realtà produttive locali di diversificare le proprie produzioni fornendo una maggiore capacità di penetrazione nel mercato locale e nazionale.

Bibliografia

- **Barcina Y., Ibàñez F. C., Ordòñez A. I. 1995.** *Evolution of free amino acids during Idiazàbal cheese ripening.* Food Control **6**: 161-164.
- **Bilancia M. T., Minervini F., Caponio F., Gobbetti M. 2005.** *Prospettive di utilizzo del latte di capra per la produzione di lattici fermentati funzionali.* In atti del VII convegno Congresso Italiano di Scienza e Tecnologia degli Alimenti CISETA Cernobbio (CO), 19-20 Settembre 2005.
- **Bütikofer U., Ardö Y. 1999.** *Quantitative Determination of Free Amino Acids in Cheese – Bulletin of the IDF 337:* 24-32.
- **Caponio F., Pasqualone A., Gomes T., Bilancia M.T., Delcuratolo D. 2003.** *Influenza del trattamento termico del latte di capra sul contenuto di taurina e sulla composizione chimica del cacioricotta e di altri derivati caseari.* In Atti del V Congresso Italiano di Scienza e Tecnologia degli Alimenti CISETA Cernobbio (CO), 18-19 Settembre 2003.
- **Carini S., Mucchetti G. 1999.** *Valutazione dei componenti azotati del formaggio e loro evoluzione.* Istituto Sperimentale Lattiero-caseario, Lodi, 9-15.
- **Cattaneo S., Hogenboom A., Masotti F., Rosi V., Pellegrino L., Resmini P. 2008.** *Grated Grana Padano Cheese: new hints on how to control quality and recognize imitations.* Dairy Science Technologies **88**: 595-605.
- **Clark S., Sherbon J.W. 2000.** *Alpha_{s1}-casein, milk composition and coagulation properties of goat milk.* Small Ruminant Research **38**: 123-134.
- **Collins Y.F., McSweeney P.L.H., Wilkinson M.G. 2003.** *Lipolysis and free fatty acid catabolism in cheese: a review of current knowledge.* International Dairy Journal, **13**: 841-866.

- **Corradini C. 1995.** *Chimica e tecnologia del latte*, Edizione Tecniche Nuove, Milano.
- **Corsetti A., Corbo M.R., Albenzio M., Di Cagno R., Gobetti M., Fox P.F. 2001.** *Microbiology and biochemistry of caciocavallo silano cheese*. Italian Journal Food Science 3: 297-309.
- **Christensen T., Bech A.M., Werner H., 1991.** *Methods for crude fractionation (extraction and precipitation) of nitrogen components in cheese*. Bulletin of the IDF, 261: 4-9.
- **Daghetta A. 1997.** *Gli alimenti – Aspetti tecnologici e nutrizionali*. Istituto Danone.
- **Dati ISTAT 2008.** Tavola L02 - Latte raccolto presso le aziende agricole dall'industria lattiero-casearia per tipo (quantità in quintali). Dettaglio per ripartizione geografica.
- **Decreto Legislativo n. 181 del 23 giugno 2003.** Attuazione delle direttive n. 2000/13/CE concernenti l'etichettatura, la presentazione dei prodotti alimentari nonché la relativa pubblicità.
- **Decreto Legislativo n. 77 del 16 febbraio 1993.** Attuazione della direttiva 90/496/CEE del Consiglio del 24 settembre 1990 relativa all'etichettatura nutrizionale dei prodotti alimentari.
- **Deeth H. C., Fitz-Gerald C. H. 1976.** *Lipolysis in dairy products: a review*. The Australian Journal of Dairy Technology 6: 53-64.
- **Freitas A. C., Fresno J. M., Prieto B., Franco I., Malcata F. X., Carballo J. 1998.** *Influence of milk source and ripening time on free amino acid profile on Picante cheese*. Food Control 9: 187-194.

- **Fox F. P., McSweeney P. L. H., Cogan T. M., Guinee T. P. 2004.** *Cheese: chemistry, physics and microbiology. Third Edition Vol. 1 General aspects.* Elsevier Academic Press.
- **Fox P. F., McSweeney P. L. H. 1996.** *Proteolysis in cheese during ripening.* Food Review International **12:** (4), 457-509.
- **Gazzetta Ufficiale n. 229 del 2 ottobre 1986, supplemento ordinario n. 88.** Approvazione dei metodi ufficiali di analisi per i formaggi.
- **Ginzinger W., Jaros D., Mayer H. K., Riedler-Hellrigl M., Rockenbauer C., Rohm H., Tschager E. 1998.** *Characteristics and description of Vorarlberger Bergkäse. Proteolysis.* Milchwissenschaft **53:** (6), 320-323.
- **ISMEA, 2001.** *Filiera del latte.* Roma, 2001.
- **Jandal J.M. 1996.** *Comparative aspects of goat and sheep milk.* Small Ruminant Research **22:** 177-185.
- **La Notte E., Santoro M., Leone A. M., Vitagliano M. 1980.** *L'evoluzione degli amminoacidi liberi nel corso della maturazione dei formaggi a pasta filata. Nota I - Il Fior di Latte.* Scienza e Tecnica Lattiero Casearia **31:** (1), 19-39.
- **Mangia N. P., Murgia M.A., Garau G., Sanna M. G., Deiana P. 2008.** *Influence of selected lab cultures on the evolution of free amino acids, free fatty acids in Fiore Sardo cheese microflora during the ripening.* Food Microbiology **25:** 366-377.
- **Masotti F., Hogenboom J.A., Rosi V., De Noni I., Pellegrino L. 2010.** *Proteolysis indices related to cheese ripening and typicalness in PDO Grana Padano cheese.* International Dairy Journal **5:** 352-359.
- **McSweeney P.L.H., Sousa M.J. 2000.** *Biochemical pathways for the production of flavour compounds in cheese during ripening: A review.* Le Lait **80:** 293-324.

- **Molina E., Ramos M., Alonso L., Lòpez-Fandino R. 1999.** *Contribution of low molecular weight water soluble compounds to the taste of cheese made of cows', ewes' and goats' milk.* International Dairy Journal **9**: 613-621.
- **Morea M., Matarante A., Di Cagno R., Baruzzi F., Minervini F. 2007.** *Contribution of autochthonous non starter lactobacilli to proteolysis in Caciocavallo Pugliese cheese.* International Dairy Journal **17**: 525-534.
- **Nicolosi A., Cataldi L. M. C., Lanza C. M., Zamorani A. 1981.** *La maturazione del formaggio vaccino Ragusano.* Il latte **6**: 165
- **Ottogalli G., Resmini P., Bianchi B., Galli A., Rondini G., Salvadori P., Saracchi S., Volonterio G. 1971.** *Ricerche sulla maturazione del Gorgonzola sotto il profilo chimico e microbiologico.* Scienza e Tecnica Lattiero-Casearia **45**: 776.
- **Pappa E., Sotirakoglou K. 2008.** *Change of free amino acid content of Teleme cheese made with different types of milk and culture.* Food Chemistry **111**: 606-615.
- **Park Y.W. 2000.** *Comparison of mineral and cholesterol composition of different commercial goat milk product manufactured in USA.* Small Ruminant Research **37**: 115-124.
- **Park Y.W. 2007.** *Rheological characteristics of goat and sheep milk.* Small Ruminant Research **68**: 73-87.
- **Pellegrino L., Hogenboom J. A. 2007.** *Verifica della validità del quadro degli amminoacidi liberi a quindici anni della sua introduzione per la caratterizzazione del Parmigiano Reggiano.* Scienza e Tecnica Lattiero-Casearia **58**: (1), 5-16.
- **Pino A., Prados F., Galàn E., Vivo R., Fernández-Salguero J. 2009.** *Amino acid evolution during ripening of goats' milk cheese manufactured with different coagulants.* International Journal of Food Science & Technology **44**: 2062-2069.

- **Pirisi A., Lauret A., Dubeuf J. P. 2007.** *Basic and incentive payments for goat and sheep milk in relation to quality.* Small Ruminant Research **68**: 167–178.
- **Pisanelli A.M., Lencioni L. 2000.** *Gli amminoacidi liberi nel formaggio.* Scienza e Tecnica Lattiero-Casearia 47-57.
- **Regolamento per il settore latte e latticini** (Bollettino Ufficiale n.12 DD. 07/03/1978 Bollettino Ufficiale n.24 DD. 21/05/1996).
- **Resmini P., Dieci E., Volonterio G., Saracchi S. 1973.** *Studi sulla maturazione del formaggio Parmigiano-Reggiano ottenuto con latte di vacche “Reggiane” e di vacche “Frisone”.* Scienza e Tecnica Lattiero-Casearia **24**: (6), 367-385.
- **Resmini P., Hogenboom J. A., Pazzaglia C., Pellegrino L. 1993.** *Gli amminoacidi liberi nella caratterizzazione analitica del formaggio Grana Padano.* Scienza e Tecnica Lattiero-Casearia **44**: (1), 7-19.
- **Resmini P., Pellegrino L., Hogenboom J. A., Bertuccioli M. 1988.** *Indagine sulla composizione in amminoacidi liberi del formaggio provolone quale possibile elemento caratterizzante.* Scienza e Tecnica Lattiero-Casearia **39**: (2), 81-101.
- **Resmini P., Pellegrino L., Pazzaglia C., Hogenboom J. A. 1985.** *Gli amminoacidi liberi nella tipizzazione del Parmigiano Reggiano ed in particolare del prodotto grattugiato.* Scienza e Tecnica Lattiero-Casearia **36**: (6), 557-592.
- **Salvadori Del Prato O. 1998.** *Trattato di tecnologia casearia.* Edizione agricole.
- **Salvadori Del Prato O. 2004.** *Latte e formaggi caprini.* Tecniche delle produzioni casearie. Il sole 24 ore. Edizioni agricole.
- **Taborda G., Molina E., Martinez-Castro I., Ramos M., Amigo L. 2003.** *Composition of the water soluble fraction of different cheeses.* Journal of Agricultural and Food Chemistry **51**: 270-276.

- **Tavaria F. K., Franco I., Carballo F. J., Malcata F. X. 2003.** *Amino acid and soluble nitrogen evolution throughout ripening of Serra da Estrela cheese.* International Dairy Journal **13**: 537-545.
- **Tripaldi C., Martillotti F., Terramoccia S. 1998.** *Content of taurine and other free amino acids in milk of goats bred in Italy.* Small Ruminant Research **30**: 127-136.

Siti internet:

- www.cibus.it
- www.formaggio.it

Elenco delle pubblicazioni inerenti la tesi:

1. Niro S. (2010). *Physical-Chemical Assessment of Innovative Pasta Filata Cheeses*. Proceedings of 15° Workshop on Developments in the Italian PhD Research on Food Science Technology and Biotechnology. Portici (NA), Italia, 15-17 Settembre 2010, p. 118-122. ISBN: 978-88-95028-62-0
2. Di Criscio T., Fratianni A., Niro S., Tremonte P., Di Renzo T., Sorrentino E., Panfili G. (2009). *Produzione di formaggi tradizionali a pasta filata a partire da latti di diversa origine*. Atti del 9° CISETA Congresso Italiano di Scienza e Tecnologia degli Alimenti. Fiera Milano, Italia, 11-12 Giugno 2009, p. 737-742.
3. Di Renzo T., Grasso M. L., Niro S., Reale A., Tremonte P., Panfili G., Sorrentino E., Coppola R., Succi M. (2009). *Diversity of Caciocavallo cheese produced in different regions of Southern Italy*. Proceedings of: Methods and Issues in Cheese Authenticity Studies: a Workshop. Avellino, Italia, 3-5 Settembre 2009, p. 44.
4. Niro S., Panfili G., Fratianni A., Sorrentino E., Coppola R., Tremonte P. (2009). *Free amino acids in "pasta filata" cheeses made from milk of different origin*. Proceedings of: Methods and Issues in Cheese Authenticity Studies: a Workshop. Avellino, Italia, 3-5 Settembre 2009, p. 56.
5. Niro S. (2009). *Physical-Chemical Assessment of Innovative Pasta Filata Cheeses*. Proceedings of 14° Workshop on Developments in the Italian PhD Research on Food Science Technology and Biotechnology. Oristano, Italia, 16-18 Settembre 2009, p. 331-333.
6. Panfili G., Niro S., Fratianni A., Tremonte P., Sorrentino E., Schiavone M. (2009). *Methods for the evaluation of innovative drying techniques of "pasta filata" cheeses*. Proceedings of: Methods and Issues in Cheese Authenticity Studies: a Workshop. Avellino, Italia, 3-5 Settembre 2009, p. 55.
7. Niro S. (2008). *Evaluation Sensory and Chemical-Analitical of Cheese Productions*.

Proceedings of 13° Workshop on Developments in the Italian PhD Research on Food Science Technology and Biotechnology. Alba (CN), Italia, 10-12 Settembre 2008, p. 548-549.

Ringraziamenti

La presente tesi di dottorato è stata svolta nell'ambito del progetto POR Molise 2000/2006-Misura 3.12-Progetto RE007 "Sicurezza alimentare e innovazione tecnologica dei prodotti caseari freschi a pasta filata" realizzato grazie alla collaborazione di diverse realtà:

- il Parco Scientifico e Tecnologico Moliseinnovazione di Campobasso per la realizzazione delle prove di texture;*
- il Caseificio Barone s.r.l., Vinchiaturò (CB), presso cui sono stati realizzati i prodotti a pasta filata di cui ringrazio in particolare il Dott. Luigi Perrella e il Dott. Mario Perrella per la loro disponibilità;*
- la TRED Technology s.r.l. di Campobasso per la realizzazione dell'impianto di asciugatura per prodotti lattiero-caseari.*

Un particolare ringraziamento alla Dott.ssa Fratianni Alessandra per la guida e l'aiuto offertomi in questi tre anni.