

Estudio de la fracción lipídica de los quesos azules artesanales del Principado de Asturias

Por L. Alonso, C. Antuña y M.I. Pardo

Instituto de Productos Lácteos de Asturias (CSIC). Carretera de Infiesto, s/n.
33300 Villaviciosa, Asturias, España.

RESUMEN

Estudio de la fracción lipídica de los quesos azules artesanales del Principado de Asturias

En este trabajo se ha abordado un estudio de la fracción lipídica, referente a la composición en ácidos grasos esterificados, cuantificación de los ácidos grasos libres, análisis de los triglicéridos, así como las características de composición de la grasa de los quesos azules artesanales comerciales elaborados en el Principado de Asturias. Se ha empleado la cromatografía de gases equipada con columna capilar de sílice fundida e inyección en splitter para el estudio de los ácidos grasos esterificados y ácidos grasos libres, e inyección en splitter con temperatura programable (PTV) para la determinación de los triglicéridos. Los resultados obtenidos tanto para los ácidos grasos esterificados, ácidos grasos libres y triglicéridos mostraron diferencias entre cada una de las variedades de queso analizadas siendo más acusada para los quesos Cabrales y Gamonedo. Estos cambios encontrados se deben al tipo de leche y cuajo empleado así como al método de elaboración de la cuajada y la actividad metabólica del *Penicillium roqueforti*, la cual se ve influenciada por las condiciones de maduración (temperatura y humedad) de los quesos.

PALABRAS-CLAVE: Asturias — Composición lipídica — Cromatografía de gases — Queso artesanal — Queso azul.

SUMMARY

Study of the lipidic fraction of the artisanal blue cheeses from the Principado de Asturias

A study concerning the lipidic fraction in relation to esterified fatty acids composition, free fatty acids contents, triglyceride analysis and gross composition characteristics from artisanal blue cheeses made in the Principado de Asturias was carried out. Gas chromatography with capilar column and flow splitter was used for the esterified and free fatty acids analysis and flow splitter with programmed temperature vaporation (PTV) for the triglyceridic study. The results obtained for the esterified fatty acids, free fatty acids and triglycerides showed differences in each variety of cheese studied. In Cabrales and Gamonedo cheese were more deepen. Those differences found it could be to the milk and rennet used and the manufacture method of the curd and metabolic activity of the *Penicillium roqueforti* which it influenced by the ripening conditions (temperature and moisture) of the cheeses.

KEY-WORDS: Artisanal cheese — Asturias — Blue cheese — Gas chromatography — Lipidic composition.

1. INTRODUCCIÓN

En el mundo se producen más de 500 variedades de quesos, que puede ser clasificados en unos 20 tipos distintos, dentro de los cuales tenemos a los quesos azules madurados por mohos. Los quesos azules son madurados gracias al crecimiento y actividad metabólica del *Penicillium roqueforti*. Durante la maduración de los que-

sos azules, la grasa sufre una marcada hidrólisis. Este hecho quedará más tarde reflejado en el aroma y sabor de estos quesos, el cual, está dominado por los ácidos grasos libres y metil-cetonas producidas por oxidación de los ácidos grasos liberados (Alonso y Martín-Hernández, 1987).

Dentro de este grupo, hay varios tipos de quesos azules madurados por mohos elaborados en el Principado de Asturias. El más genuino y representativo de las variedades de quesos artesanales es el queso de Cabrales, sin descartar al queso Gamonedo que actualmente está adquiriendo una gran tradición y relevancia. Aspectos bioquímicos y microbiológicos durante la maduración de quesos de Cabrales y Gamonedo han sido estudiado por varios investigadores (Burgos y col., 1971, Núñez, 1978, Núñez y Medina, 1979; Juárez y col., 1983; Alonso y col., 1987a; González de LLano y col., 1993). Estos autores abordaron un estudio completo sobre los cambios en la microflora; evolución de las bacterias lácticas, desarrollo de mohos y levaduras. Así como las modificaciones sufridas por las proteínas y lípidos. Fernández-Salguero y col. (1986); Gómez y col. (1987) y Juárez y col. (1993), aportan datos sobre la composición lipídica de algunos quesos madurados comerciales.

El objetivo de este trabajo fué el abordar un estudio de la fracción lipídica: composición en ácidos grasos esterificados, cuantificación de los ácidos grasos libres individuales, composición de los triglicéridos así como algunas de las características de composición (grasa, humedad e índice de acidez de la grasa) de los quesos artesanales comerciales madurados por mohos, con el propósito de aportar una información más amplia sobre las características de la grasa de los quesos azules artesanales elaborados en el Principado de Asturias.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1. Muestras de quesos

La recogida de muestras de los quesos analizados en este trabajo, se realizó en diversos supermercados del Principado de Asturias, con el fin de obtener los quesos tal y como llegan al consumidor. Se tratan de muestras de quesos azules artesanales o semiartesanales asturianos madurados por mohos y elaborados con diferentes tipos de leches. Los quesos fabricados con leche de vaca

fueron: La Peral, La Cruz de Priede, La Fueya, Azul de Panes, y Gamonedo. El queso de Cabrales se estudió en sus tres variedades de leche de vaca; vaca y cabra; vaca, cabra y oveja. Todos estos quesos se comercializan apartir de los tres meses de maduración.

2.2. Métodos analíticos

a) Composición global

El contenido en materia grasa se ha determinado por el método Gerber, siguiendo el procedimiento descrito en la norma Chimie VII-3B (Md'A, 1974). El contenido en extracto seco se determinó por el procedimiento normalizado (PG, 1977a). La extracción de la grasa se llevó a cabo en medio neutro según la norma FIL (IDF, 1966). El índice de acidez libre de la grasa se determinó por el procedimiento normalizado (PG, 1977b).

b) Determinación de los ácidos grasos esterificados

Los ácidos grasos se obtuvieron mediante preparación de los ésteres metílicos, utilizando hidróxido de tetrametil amonio (HTMA) como catalizador, se siguió el procedimiento descrito por Martín-Hernández y col. (1988). En un matraz de forma cónica, provisto de un cierre hermético, se pesan aproximadamente 100mg de grasa. La muestra se disuelve con 3ml de éter etílico y a continuación se añade 0,2 ml de HTMA al 20%. Después de un periodo de agitación y reposo, la fase superior etérea contiene los ésteres metílicos de los ácidos grasos de los glicéridos. Una parte alícuota de esta fase se inyecta en el cromatógrafo de gases para determinar la composición en ácidos grasos de los triglicéridos. Se ha utilizado un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer modelo Autosistem, equipado con columna capilar de sílice fundida (25m*0,25mm) FFAP-CB (df:0,3 µm) con detector de ionización de llama.

Los parámetros para el análisis cromatográfico fueron los siguientes: temperatura del inyector 300°C, temperatura del detector 250°C. Temperatura inicial del horno 60°C durante 2 min., con un programa de subida de temperatura de 13°C/min., temperatura final 195°C hasta el final de análisis. El gas portador fue nitrógeno con una presión en cabeza de columna de 17,5 psi y un flujo de 1,5 ml/min.

c) Determinación de los ácidos grasos libres

Se siguió el método descrito por Martín-Hernández y col. (1988). Para la extracción de la grasa del queso se partió de 10g de queso, acidificación con ácido sulfúrico utilizando ácido nonanoico como patrón interno. La papilla acidificada se homogeniza con éter etílico en frío y posteriormente se centrifuga. La fase orgánica superior obtenida en la centrifugación se transfiere a un matraz filtrándola previamente con sulfato sódico.

Los ácidos grasos libres se encuentran como jabones de tetrametil amonio en la fase inferior de las dos fases formadas, se separa y se neutraliza a un pH cercano a 9. Una parte alícuota de esta disolución se inyecta en el cromatógrafo de gases, los jabones de tetrametil amonio de los ácidos grasos libres, se pirolizan en el inyector del cromatógrafo transformándose en ésteres metílicos, lo que permite determinar en esta fracción los ácidos grasos libres. Los parámetros cromatográficos y columna empleada fueron los mismos que los empleados en la determinación de los ácidos grasos esterificados.

d) Determinación de los triglicéridos

Los triglicéridos de la fracción lipídica del queso se analizaron por cromatografía de gases mediante inyección directa de la grasa del queso según el método descrito por Alonso (1993). La grasa del queso se extrae con disolvente a sequedad según el procedimiento citado en el apartado de composición global. 0,2µl de una disolución al 0,5% en hexano (P/V) se inyecta en el cromatógrafo de gases para su posterior análisis. Para el análisis de los triglicéridos de la grasa del queso se utilizó un cromatógrafo de gases modelo Perkin-Elmer 8600, equipado con columna capilar de sílice fundida (25*0,25mm) TAP-CB (df: 1,10µm), con detector de ionización de llama, inyección en splitter (1:40) y con temperatura programable (PTV). Los parámetros para el análisis cromatográfico fueron los siguientes: temperatura del inyector 350°C, temperatura del detector 360°C, temperatura inicial del horno 285°C durante 1 minuto, con subida posterior de 3°C por minuto. Temperatura final 360°C hasta el final del análisis. Helio se utilizó como gas portador con una presión en cabeza de columna de 18 psi y un flujo de 1,5 ml/min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Características de composición

La tabla I recoge las características de composición del extracto seco (%), contenidos medios en grasa (%), grasa referida a extracto seco (%), así como el índice de acidez libre de la grasa de los quesos La Peral, La Cruz de Priede, La Fueya, Azul de Panes, Gamonedo y Cabrales en sus tres variedades (leche de vaca; vaca y cabra; vaca, cabra y oveja).

Los contenidos más altos en extracto seco correspondieron al queso Gamonedo, con un 75,39%. Estos valores son comparables a los encontrados por González de Llano y col. (1992), estos autores encontraron unos valores en extracto seco durante la maduración de un 74-76%, en quesos comprendidos entre 30-90 días de maduración. La Fueya registró un 53,17% seguido del queso Azul de Panes y La Peral con un 54,86% y 57,74% respectivamente. Para el queso Cabrales los valores encontrados en las 3 variedades oscilaron entre un 60,05% para el de mezcla de las tres leches y un 70,75% para el elaborado con leche de vaca y cabra, siendo de un 64,48% para el queso elaborado solamente con leche de vaca. Estos valores encontrados en este estudio para las tres variedades de queso Cabrales están dentro del rango obtenido por Juárez y col. (1983) en un estudio sobre este queso durante la maduración. Hay que tener en cuenta que los contenidos en sólidos totales dependen de las condiciones de humedad en las cuevas y cámaras de maduración.

La grasa de estos quesos oscilaron entre un 41,75% para el queso Gamonedo y un 27,25% para el queso Cabrales elaborado con las tres leches, mostrando un valor intermedio de un 30-35% para el resto de los quesos. Los valores medios en grasa referida a extracto seco obtenidos de las 3 variedades de queso Cabrales (alrededor del 53%), son similares a los encontrados por Alonso y col. (1987b), con un 52% para quesos con 3 meses de

Tabla I. Características de composición : extracto seco (ES), grasa, grasa referida a extracto seco (G/ES), e índice de acidez (IA) de los quesos La Peral, La Cruz de Priede, La Fueya, Gamonedo, Cabrales de leche de vaca (V), Cabrales de mezcla de leche de vaca y cabra (V+C) y Cabrales de mezcla de leche de vaca, cabra y oveja (V+C+O)

VARIABLES	PERAL	C. PRIEDE	FUEYA	A. PANES	GAMONEDO	(V)	CABRALES (V+C)	(V+C+O)
GRASA (%)	33,67	32	30,25	29,5	41,75	35,5	41,5	27,25
ES (%)	57,74	56,53	53,17	54,86	75,39	64,48	70,75	60,05
G/ES(%)	58,31	56,61	56,89	53,77	55,38	55,05	58,66	45,88
IA	2,95	1,54	6,76	9,98	23,22	19,07	31,3	89,57

maduración. Para el queso de Gamonedo los resultados obtenidos son ligeramente superiores a los obtenidos por Gonzalez de Llano y col. (1992), que encontraron un 49% en quesos con 3 meses de maduración.

El índice de acidez de la grasa, para estos quesos varían enormemente de uno a otro, desde 1,54 y 2,95 para los quesos La Cruz de Priede y La Peral, hasta un 89,57 para el queso Cabrales de mezcla de leche de vaca, cabra y oveja, existiendo unos niveles intermedios comprendidos entre 6,76-31,3 para el resto de los quesos. Estos resultados son atribuibles al desarrollo de los mohos (*Penicillium roqueforti*) en el interior de la masa del queso y a las condiciones de maduración. El índice de acidez libre de la grasa encontrado

para el queso Cabrales de mezcla de las tres leches es similar al encontrado por Juárez y col. (1983) en queso Cabrales con tres meses de maduración. Alonso y col. (1989), en un estudio sobre la contribución al estudio de quesos industriales de pasta azul, encontraron un índice de acidez de 14 a los tres meses de maduración, cifra comparable a los resultados intermedios obtenidos en este estudio.

3.2. Estudio de los ácidos grasos esterificados

En la tabla II se recogen los valores de los ácidos grasos esterificados (%) encontrados en los quesos La Peral, La Cruz de Priede, La Fueya, Azul de Panes, Gamonedo y

Tabla II. Composición en ácidos grasos esterificados (AGE) en % de ésteres metílicos (C4-C20) de los quesos La Peral, La Cruz de Priede, La Fueya, Azul de Panes, Gamonedo, Cabrales de leche de vaca (V), Cabrales de mezcla de leche de vaca y cabra (V+C) y Cabrales de mezcla de leche de vaca, cabra y oveja (V+C+O)

AGE	PERAL	C. PRIEDE	FUEYA	A. PANES	GAMONEDO	(V)	CABRALES (V+C)	(V+C+O)
C4	3,59	3,62	3,67	3,39	3,78	3,37	2,77	1,38
C6	2,29	2,47	2,33	2,04	2,21	2,37	2,45	1,15
C8	1,44	2,92	1,29	1,07	1,21	1,39	2,08	0,88
C10	3,46	3,23	2,78	2,33	2,5	3,23	5,88	2,38
C10:1	0,27	0,64	0,28	0,25	0,19	0,3	0,62	0,25
C12	3,31	3,68	3,17	2,85	2,61	4,1	3,74	3,21
C14	10,54	11,87	11,4	10,45	9,03	12,43	9,41	12,08
C14:1	0,82	1,06	0,98	0,9	0,57	0,89	0,43	0,76
iC15	0,35	0,29	0,33	0,35	0,29	0,31	0,32	0,39
aiC15	0,64	0,46	0,52	0,64	0,52	0,5	0,58	0,59
C15	1,24	1,21	1,29	1,25	0,93	1,06	0,98	1,38
iC16	0,38	0,29	0,32	0,4	0,25	0,35	0,3	0,4
C16	27,02	31,85	33,14	31,85	27,02	31,64	25,35	35,47
C16:1	1,68	1,92	1,87	1,8	2,03	1,36	1,41	1,85
iC17	0,62	0,54	0,61	0,61	0,6	0,61	0,64	0,79
aiC17	0,59	0,48	0,56	0,64	0,59	0,57	0,58	0,79
C17	0,94	0,78	0,98	0,94	0,88	0,83	0,88	1,1
C17:1	0,48	0,35	0,47	0,45	0,45	0,29	0,34	0,34
C18	11,41	8,73	9,78	10,83	11,55	11,4	15,85	10,88
C18:1	24,6	18,98	20,66	23,26	28	19,76	20,33	19,27
C18:2	2,31	1,45	1,89	2,14	2,23	1,96	2,83	2,27
C19	0,43	0,2	0,33	0,23	0,57	0,21	0,44	0,5
C18:3	0,51	0,44	0,63	0,49	0,57	0,43	0,87	0,58
C18ctc	0,92	0,44	0,54	0,53	1,2	0,35	0,69	0,91
C20	0,16	0,12	0,18	0,21	0,22	0,29	0,23	0,4

Cabrales (en sus 3 variedades). Se han detectado e identificado 25 ácidos grasos para estas variedades de queso.

Los ácidos grasos esterificados de cadena corta (C4-C8) variaron de una variedad de queso a otra. Así, para el ácido butírico (C4) osciló entre un 3,78% para el queso Gamonedo a un 1,38% en el queso Cabrales elaborado con mezcla de las 3 leches. En el resto de los quesos, los porcentajes fueron similares, con unos valores comprendidos entre 3,37-3,67%, si bien para el queso de Cabrales elaborado con leche de vaca y cabra fue de un 2,77%. Para el ácido caprónico los valores oscilaron entre un 1,15% en el queso Cabrales de mezcla de las 3 leches a un 2,47% para el queso La Cruz de Priede. El ácido caprílico, representó el valor más bajo un 0,8% para el Cabrales elaborado con las tres leches y un 2,92% para el queso La Cruz de Priede. Los valores bajos encontrados para este queso Cabrales son justificables debido a que el índice libre de este queso fué considerablemente alto, y por consiguiente, ha sufrido una hidrólisis profunda la fracción grasa, principalmente liberando ácidos grasos de cadena corta. Estos valores fueron ligeramente superiores que los encontrados por Juárez y col. (1983), así como para otros tipos de queso madurados por mohos (Fernández Salguero y col. 1986).

Los ácidos grasos esterificados de cadena media (C10-C14) variaron más entre aquellos quesos fabricados con leche de vaca o cabra y/u oveja, fundamentalmente para el ácido cáprico (C10), de esta manera los contenidos variaron entre un 5,88% para el queso Cabrales de leche de vaca y cabra, a un 2,33% para el Azul de Panes. Para el ácido láurico (C12) los valores registrados en los distintos quesos estuvieron comprendidos entre un 4,1-2,61%, el resto de los quesos mostraron un contenido medio alrededor de un 3-3,7%. Los valores para el ácido mirístico (C14) encontrados oscilaron entre un 9,41% para el queso Cabrales de vaca y cabra hasta 12,08% para el queso Cabrales de mezcla de las 3 leches; representando un valor medio del 11% para el resto de los quesos. Los valores encontrados para estos ácidos grasos esterificados de cadena media son similares a los encontrados por otros autores para el queso Cabrales (Alonso y col. 1987a,b) y para otros tipos de quesos madurados por mohos como el Azul de oveja (Fernández Salguero y col. 1986).

Los ácidos grasos esterificados de cadena larga (C16-C20) se encuentran dentro de los márgenes para quesos elaborados con distintos tipos de leches, representando el ácido palmítico un contenido del 27,02% para el queso La Peral hasta un 35,47% para el queso de Cabrales de mezcla de las 3 leches. Para el ácido esteárico los valores oscilaron entre un 8,73% en el queso La Cruz de Priede a un 15,85% para el queso Cabrales de leche de vaca y cabra. Los valores más bajos encontrados para el ácido oléico fueron para las tres variedades del queso Cabrales mientras que los más altos correspondieron al queso Gamonedo con un 28%.

La Figura 1 recoge los contenidos totales (%) para los ácidos grasos esterificados agrupados en cadena corta (C4-C8), cadena media (C10-C14), y cadena larga (C16-C20).

Los contenidos en % en ácidos grasos esterificados de cadena corta para estos quesos estuvieron comprendidos, entre un 3,4-9%. El contenido más bajo fue para el queso Cabrales elaborado con leche de vaca, cabra y oveja debido a la fuerte hidrólisis sufrida por estos quesos. El contenido en ácidos grasos esterificados de cadena

media (C10-C14) oscilaron entre un 14-21% existiendo una gran similitud entre todos ellos. Para los ácidos grasos esterificados de cadena larga (C16-C20) los contenidos fueron muy similares para todos los quesos analizados, oscilando entre 60-90%. Los resultados obtenidos en este estudio son comparables a los encontrados por Fernández Salguero y col. (1986) para otras variedades de quesos no azules (Tetilla, Mahón e Idiazabal), si bien, estos autores encontraron unos contenidos más altos para la suma de ácidos grasos esterificados de cadena media en quesos elaborados exclusivamente con leche de cabra.

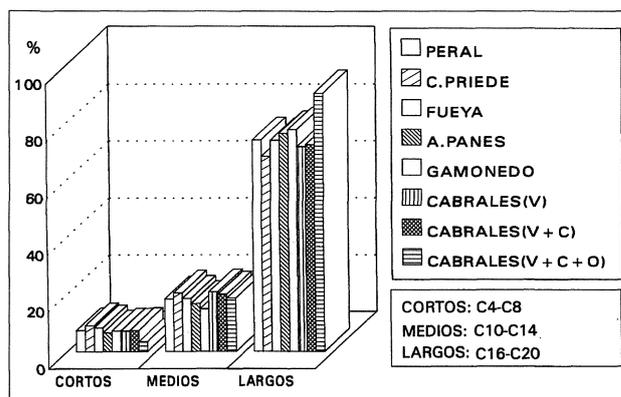


Figura 1

Contenidos totales (%) en ácidos grasos esterificados (% en ésteres metílicos) de cadena corta, media y larga en los quesos La Peral, La Cruz de Priede, La Fueya, Azul de Panes, Gamonedo, Cabrales de leche de vaca (V), Cabrales de mezcla de leche de vaca y cabra (V+C) y Cabrales de mezcla de leche de vaca, cabra y oveja (V+C+O).

3.3 Estudio de los ácidos grasos libres

La tabla III recoge los contenidos en ácidos grasos libres (AGL) individuales de los quesos La Peral, La Cruz de Priede, La Fueya, Azul de Panes, Gamonedo y Cabrales en sus 3 variedades, así como la cantidad total de AGL de cada una de las variedades estudiadas. Los contenidos en estos ácidos variaron entre cada variedad de queso, así para los ácidos grasos libres de cadena corta los contenidos para el ácido butírico oscilaron entre 525 mg/Kg para el queso La Cruz de Priede hasta 1830 y 2585 mg/Kg para los quesos Cabrales elaborados con mezcla de 2 y 3 tipos de leche respectivamente. Para el ácido caprónico los valores encontrados oscilaron entre 274 mg/Kg para el queso La Cruz de Priede hasta 1310 y 1925 mg/Kg para los quesos de mezcla de 2 y 3 leches respectivamente, al igual que ocurría para el ácido butírico. El contenido en ácido caprílico más bajo también correspondió al queso La Cruz de Priede con 243 mg/Kg y el más alto para el queso Cabrales de mezcla de vaca y cabra, para el de mezcla de vaca, cabra y oveja (1551 mg/Kg) así como para el queso Gamonedo. Los contenidos de ácidos grasos libres C4, C6 y C8 para el resto de los quesos estuvieron comprendidos entre los valores encontrados en los quesos La Cruz de Priede, Cabrales y Gamonedo.

Estos valores de los ácidos grasos libres individuales de cadena corta fueron similares a los encontrados por Alonso y col. (1987b) y González de Llano y col. (1992) para el queso de Cabrales y Gamonedo. Estas variacio-

Tabla III. Contenido en ácidos grasos libres individuales (AGL) (mg/Kg) de los quesos La Peral, La Cruz de Priede, La Fueya, Azul de Panes, Gamonedo, Cabrales de leche de vaca (V), Cabrales de mezcla de leche de vaca y cabra (V+C) y Cabrales de mezcla de leche de vaca, cabra y oveja (V+C+O)

AGL	PERAL	C. PRIEDE	FUEYA	A. PANES	GAMONEDO	(V)	CABRALES (V+C)	(V+C+O)
C4	647	525	986	1053	1658	1061	1830	2585
C6	563	274	743	839	940	572	1310	1925
C8	437	243	538	605	1073	601	932	1551
C10	976	374	969	1339	1732	896	2844	5039
C10:1	129	86	170	169	186	175	285	360
C12	479	290	876	726	890	512	641	968
C14	1841	654	2588	3890	3564	4173	4975	9919
C14:1	167	72	286	249	341	286	236	496
C15	235	946	379	344	369	349	407	590
C16	4320	1900	6635	5904	6896	8340	12549	22885
C16:1	309	106	447	396	410	397	486	680
C18	1879	1080	1681	2060	3844	2649	6510	9974
C18:1	5246	2140	4577	6540	9549	7569	12704	20817
C18:2	225	93	198	297	320	356	541	778
TOTAL	17453	7901	21074	24411	31772	27926	46251	78567

nes en los contenidos de ácidos grasos libres de cadena corta (C4-C8) entre cada variedad de queso estudiada, son debidas al crecimiento y metabolismo del *Penicillium roqueforti* en el interior de la masa del queso y a las condiciones a las que se encuentra sometido el queso durante la maduración (Alonso y col. 1987b). Estos factores son los principales responsables de la liberación de los ácidos grasos libres individuales de cadena corta, que en quesos azules son los causantes del aroma y del sabor característico de cada variedad de queso. De esta manera en quesos de Cabrales los contenidos altos en ácidos grasos libres de cadena corta encontrados justifican el característico fuerte sabor picante.

Los contenidos para los ácidos grasos libres individuales de cadena media (C10-C14) también oscilaron entre cada variedad de queso, representando los contenidos más bajos los quesos La Cruz de Priede, La Fueya y La Peral mientras que los más elevados fueron para los quesos Cabrales y Gamonedo.

En cuanto a los ácidos grasos libres individuales de cadena larga (C16-C18) también variaron marcadamente entre ellos, así los contenidos menores correspondieron a los quesos La Cruz de Priede, La Peral y La Fueya con valores comprendidos para el ácido palmítico de 1900 mg/Kg a 6635 mg/Kg; para el ácido esteárico entre 1080-1879 mg/Kg y para el ácido oléico de 2140 a 5246 mg/Kg. Los contenidos más altos para estos ácidos (C16-C18) fueron para los quesos Gamonedo y Cabrales con unos valores de 6896 a 22885 mg/Kg para el ácido palmítico; de 3844 a 9974 mg/Kg para el ácido esteárico y los valores más altos fueron los comprendidos entre 9549-20817 mg/Kg para el ácido oléico.

En relación a los ácidos grasos libres totales los contenidos variaron para cada variedad de queso. Los contenidos más bajos correspondieron para el queso La Cruz de Priede con 7900 mg/Kg seguido del queso La Peral, La Fueya y Azul de Panes con unos contenidos totales de

17453 mg/Kg, 21074 mg/Kg y 24411 mg/Kg respectivamente. Estos valores se relacionan con los valores encontrados para el índice de acidez libre de la grasa de estos quesos, así el queso La Cruz de Priede que representa el contenido más bajo en ácidos grasos libres totales tiene también el índice de acidez más bajo de 1,54, seguido del queso La Peral, La Fueya y Azul de Panes con un índice de acidez libre de 2,95, 6,76 y 9,98 mg/Kg. Los contenidos más altos para los ácidos grasos libres totales correspondieron para los quesos Cabrales y Gamonedo. Así el queso Gamonedo presentó un contenido de 31772 mg/Kg; mientras que fueron de 46251 mg/Kg y 78567 mg/Kg para los quesos Cabrales elaborados con 2 y 3 tipos de leche. Estos valores de ácidos grasos libres totales encontrados en este estudio para el queso Cabrales y Gamonedo son similares a los encontrados por Alonso y col. (1987a); González de Llano (1992) y De La Fuente y col. (1993). Sin embargo, son más bajos los encontrados en otras variedades de queso no madurados por mohos.

3.4. Estudio de los triglicéridos

La tabla IV recoge los contenidos en porcentaje de los triglicéridos individuales (C24-C54) de los quesos La Peral, La Cruz de Priede, La Fueya, Azul de Panes, Gamonedo y las tres variedades de Cabrales. Los triglicéridos de cadena corta (C24-C34) varían según el tipo de queso que se trate, así el C24 osciló entre un 0,26% para el queso La Cruz de Priede a 2,24% para el queso de Cabrales de mezcla de tres leches; mientras que del C28 los valores más bajos fueron para los quesos Azul de Panes y La Cruz de Priede con 0,77% y 0,79% siendo los mayores contenidos para el queso Cabrales de mezcla de 2 y 3 leches con valores de 1,8% y 3,29%. Estos valores más altos para el queso Cabrales pueden ser justificables a que contienen leche de cabra y oveja, y por consiguiente los contenidos en C10 esterificado se encuentra en una

ligera mayor proporción que en quesos elaborados con leche de vaca. Respecto a los triglicéridos individuales de cadena media (C36-C40) los contenidos más altos para el C30 correspondieron a los quesos Cabrales de mezcla de 2 y 3 tipos de leche. Esto puede ser debido como se comentó anteriormente, a un contenido más alto de C10 esterificado al glicerol. Los valores en porcentaje para los triglicéridos de cadena larga (C38-C54) mostraron pequeñas variaciones, debido tanto al tipo de leche empleada como al grado de maduración.

La figura 2 recoge los contenidos totales para los triglicéridos de cadena corta (C24-C34), cadena media (C36-C40) y cadena larga (C42-C54) de los quesos analizados. Los triglicéridos totales de cadena corta oscilaron entre 9,54-11,28% para los quesos La Peral, Azul de Panes, Gamonedo y La Fueya; mientras que los tres tipos de queso Cabrales y el queso La Cruz de Priede registraron unos valores comprendidos entre 13,51-15,25%. Los valores para los triglicéridos totales de cadena media variaron entre un 12,68% para el Cabrales de mezcla de

Tabla IV. Contenido (%) de triglicéridos individuales en los quesos La Peral, La Cruz de Priede, La Fueya, Azul de Panes, Gamonedo, Cabrales de leche de vaca (V), Cabrales de mezcla de leche de vaca y cabra (V+C) y Cabrales de mezcla de leche de vaca, cabra y oveja (V+C+O)

TGs	PERAL	C. PRIEDE	FUEYA	A. PANES	GAMONEDO	(V)	CABRALES (V+C)	(V+C+O)
C24	0,37	0,28	0,46	0,77	0,99	1,23	1,3	2,44
C26	0,47	0,34	0,37	0,7	0,85	0,9	1,03	1,24
COL.	0,36	0,37	0,29	0,42	0,64	0,56	0,56	1,25
C28	1,03	0,79	1,19	0,77	1,4	1,43	1,8	3,29
C30	2,28	2,65	2	2,61	2,27	2,63	3,2	3,48
C32	1,59	3,77	2,38	1,65	2,03	3,06	2,78	1,69
C34	3,8	7,42	4,88	3,48	3,65	5,04	3,4	3,01
C36	6,74	8,92	9,16	7,02	14,58	8,53	5,68	4,9
C38	8,21	9,06	9,4	7,58	9,01	8,65	7	4,37
C40	6,19	6,61	6,52	5,27	6,67	6,66	6,25	3,41
C42	4,08	5,02	4,98	3,9	3,98	5,4	5,44	3,96
C44	4,41	5,37	5,54	4,72	4,17	5,78	5,43	5,6
C46	6,83	7,14	7,86	7,52	5,91	10,05	6,36	8,09
C48	10,45	9,96	10,65	11,36	8,91	7,72	16,56	22,9
C50	15,47	12,1	13,73	15,43	13	12,75	11,26	11,96
C52	18,64	14,4	14,94	19,97	14,4	13,74	11,43	7,86
C54	9,08	5,8	5,65	6,83	7,54	5,87	10,52	10,55

las tres leches hasta un 30,26% para el queso Gamonedo con valores intermedios para el resto de los quesos. Para los triglicéridos individuales totales de cadena larga los valores encontrados mostraron ligeras diferencias de una variedad a otra, así los contenidos más bajos encontrados fueron para los quesos Gamonedo y La Cruz de Priede, con valores de 57,91-59,79% y los más altos se dieron en los quesos La Peral, Azul de Panes y Cabrales de mezcla de las tres leches con un 68, 96, 69, 73 y 70,92% respectivamente.

La tabla V recoge las relaciones de triglicéridos más importantes para estos quesos. Existen diferencias entre las relaciones de los triglicéridos de la grasa, así por ejemplo, para la relación, C54/C52 y C54/C36 se observan diferencias para los quesos Cabrales elaborados con mezcla de 2 y 3 tipos de leche. Aunque estas relaciones de triglicéridos sirven para permitir la posible detección de mezclas de leches en la fabricación del queso, en nuestro caso, en quesos azules, es más complicado ya que la grasa está hidrolizada en un porcentaje alto. No obstante, aportamos los datos encontrados de las principales relaciones de triglicéridos de los quesos azules artesanales estudiados.

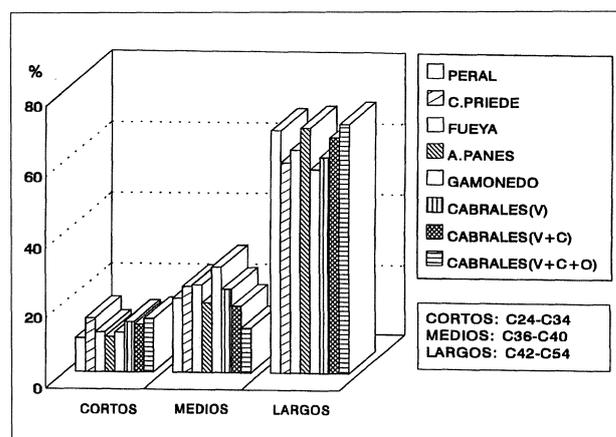


Figura 2
Contenidos totales (%) de los triglicéridos de cadena corta, media y larga en los quesos La Peral, La Cruz de Priede, La Fueya, Azul de Panes, Gamonedo, Cabrales de leche de vaca (V), Cabrales de mezcla de leche de vaca y cabra (V+C) y Cabrales de mezcla de leche de vaca, cabra y oveja (V+C+O).

Tabla V. Principales relaciones entre los triglicéridos (%) de la grasa en los quesos La Peral, La Cruz de Priede, La Fueya, Azul de Panes, Gamonedo, Cabrales de leche de vaca (V), Cabrales de mezcla de leche de vaca y cabra (V+C) y Cabrales de mezcla de leche de vaca, cabra y oveja (V+C+O)

RELACIONES	PERAL	C. PRIEDE	FUEYA	A. PANES	GAMONEDO	(V)	CABRALES (V+C)	(V+C+O)
C54/C52	0,49	0,4	0,38	0,34	0,52	0,43	0,92	1,34
C54/C36	1,35	0,65	0,62	0,97	0,52	0,69	1,85	2,15
C52/C50	1,2	1,19	1,09	1,29	1,11	1,08	1,02	0,66
C52/C40	3,01	2,18	2,29	3,79	2,16	2,06	1,83	2,3
C52/C38	2,27	1,59	1,59	2,63	1,6	1,59	1,63	1,8
C52/C36	2,77	1,61	1,63	2,84	0,99	1,61	2,01	0,99
C50/C36	2,3	1,36	1,5	2,2	0,89	1,49	1,98	2,44
C54+C52+C50/C40	6,98	4,89	5,26	8,01	5,24	4,86	5,31	8,91
C54+C52+C50/C38	5,26	3,79	3,65	5,6	3,88	3,74	4,74	6,95
C54+C52+C50/C40+C38	3	2,19	2,16	3,3	2,23	2,11	2,51	3,9

De los resultados obtenidos en este estudio se puede concluir que los ácidos grasos esterificados, ácidos grasos libres y triglicéridos mostraron diferencias entre cada una de las variedades de quesos analizados, siendo mas acusada para los quesos de Cabrales y Gamonedo. Estos cambios encontrados se deben al tipo de leche y cuajo empleado, así como, al método de elaboración de la cuajada y a la actividad metabólica del *Penicillium roqueforti*, la cual se ve influenciada por las condiciones de maduración (temperatura y humedad) de los quesos.

Los resultados obtenidos en este estudio aportan un conocimiento nuevo en conjunto sobre las características de la grasa de los quesos asturianos, principalmente en los contenidos en ácidos grasos libres que son los principales responsables de las características sensoriales de los quesos azules.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Elena Pazo la valiosa ayuda técnica de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- Alonso, L. y Martín-Hernández, M.C. (1987).- "Lipólisis en Quesos".- Alimentación Equipos y Tecnología 1, 269-274.
- Alonso, L., Juárez, M., Ramos, M. y Martín-Alvarez, P.J. (1987a).- "Overall composition nitrogen fraction and fat characteristics of Cabrales cheese during ripening".- Z. Lebensm Unters Forsch. 185, 481-486.
- Alonso, L., Juárez, M., Ramos, M. y Martín-Alvarez, P.J. (1987b).- "Effects of changes during ripening and frozen storage on the physicochemical

- characteristics of Cabrales cheeses".- Int. J. Food Sci. and Technol. 22, 525-534.
- Alonso, L., Juárez, M. y Ramos, M. (1989).- "Contribución al estudio de quesos industriales de pasta azul".- Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment. 29, 77-84.
- Alonso, L. (1993).- "Capillary gas chromatography of some triglycerides in cheese using programmed temperature injection".- Chromatographia 35, 649-652.
- Burgos, J., López, A. y Sala-Trepat, F.J., (1971).- "Maduración del queso de Cabrales. Microflora, Lactobacilos".- An. Fac. Vet. León 17, 109-114.
- De la Fuente, M.A., Fontecha, J. y Juárez, M. (1993).- "Fatty acid composition of the triglyceride and free fatty acid fractions in different cows, ewes and goats milk cheeses".- Z. Lebensm Unters Forsch 196, 155-158.
- Fernández-Salguero, J., Florido, S., Alcalá, M., Marcos, A. y Esteban M.A. (1986).- "Composición en ácidos grasos de algunos quesos madurados por hongos".- Grasas y Aceites 37, 152-155.
- Gómez, R., Fernández-Salguero, J. y Marcos, A. (1987).- "Composición en ácidos grasos libres y combinados de algunas variedades de quesos comerciales".- Grasas y Aceites 38, 23-26.
- González de Llano, D., Ramos, M., Rodríguez, A., Montilla, A. y Juárez, M.- "Microbiological and physicochemical characteristics of Gamonedo blue cheese during ripening".- Int. Dairy Journal 2, 121-135.
- IDF (International Dairy Federation) (1966).- "Detection of vegetable fat in milk fat".- Int. Standard 32:1965. Bruselas.
- Juárez, M., Alonso, L. y Ramos, M. (1983).- "Lipólisis y proteólisis del queso de Cabrales durante la maduración".- Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment. 23, 541-551.
- Martín-Hernández, M.C., Alonso, L., Juárez, M. y Fontecha, J. (1988).- "Gas chromatographic method used for determining free fatty acids in cheese".- Chromatographia 25, 87-90.
- M.d'A. (Ministère de l'Agriculture) (1974).- "Contrôle de la qualité des produits laitiers. Tome I. Analyse physique et chimique".
- Núñez, M. (1978).- "Microflora of Cabrales cheese: changes during maturation".- J. Dairy Res. 45, 501-508.
- Núñez, M. y Medina, M. (1979).- "La flore lactique du fromage bleu de Cabrales".- Lait 59, 497-513.
- PG (Presidencia del Gobierno) (1977a).- Orden del 31 de enero de 1977.- "Métodos de análisis de productos lácteos".- B.O.E. núm. 173, 16281.
- PG (Presidencia del Gobierno) (1977b).- Orden del 31 de enero de 1977.- "Métodos de análisis de productos lácteos".- B.O.E. núm. 173, 16281.

(Recibido: Febrero 1994)