

Comunicación Breve

Estudio comparado de la composición en ácidos grasos esterificados del queso de Los Pedroches obtenido a partir de cuajo animal y cuajo vegetal.

Por E. Sanjuán(1), R. Millán(1), R. Gómez(2)* y J. Fernández-Salguero(2).

(1) Bromatología y Tecnología de los Alimentos. Facultad de Veterinaria.
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

(2) Tecnología de Alimentos. Facultad de Veterinaria. Universidad de Córdoba. (España).

RESUMEN

Estudio comparado de la composición en ácidos grasos esterificados del queso de Los Pedroches obtenido a partir de cuajo animal y cuajo vegetal

Se ha determinado, por cromatografía gaseosa, la composición en ácidos grasos totales de muestras de queso de Los Pedroches elaborados con cuajo animal y vegetal a lo largo de 100 días de maduración. Igualmente se ha determinado el contenido de estos quesos en grasa bruta, así como los valores de 24 relaciones entre ácidos grasos.

Se ha comprobado estadísticamente que no existen diferencias significativas en la influencia del tipo de cuajo y tiempo de maduración sobre la composición en ácidos grasos esterificados del queso.

PALABRAS-CLAVE: *Ácidos grasos esterificados (composición) — Cuajo animal — Cuajo vegetal — Queso de Los Pedroches.*

SUMMARY

Comparative study of the esterified fatty acids composition of Los Pedroches cheese manufactured with either animal or vegetable rennet.

Total fatty acids were determined in Los Pedroches cheese samples manufactured with either animal or vegetable rennet during 100 days of ripening, using gas-liquid chromatography. Data of crude fat and of 24 relationships between fatty acids, have been calculated.

No statistically significant differences were found for effect of rennet type or ripening time on esterified fatty acids composition of the cheese.

KEY-WORDS: *Animal rennet — Los Pedroches cheese — Esterified fatty acids (composition) — Vegetable rennet.*

1. INTRODUCCIÓN

La grasa es un componente mayoritario que influye no sólo en las propiedades físicas del queso, sino también, fundamentalmente, en el desarrollo de su aroma y sabor debido a la hidrólisis de los ácidos grasos producida por las lipasas. El 98 % de esta fracción la constituyen los triacilglicerol. La acción de las lipasas procedentes de los microorganismos y las propias de la leche durante la maduración de los quesos, hacen que se liberen ácidos grasos que contribuyen, junto con otros productos procedentes de su metabolismo, al aroma del producto terminado. El aroma de los quesos se debe en gran medida a la acumulación de ácidos grasos libres y a la subsiguiente formación de metilcetonas, vía β -oxidación de los cetoácidos, y la de otros componentes (Coghill, 1979).

Los lípidos de la leche de oveja han sido estudiados por algunos autores (García Olmedo y Coll Hellín, 1976; Assenat, 1991). Se caracterizan por su elevado contenido en ácidos grasos saturados de 6 a 12 átomos de carbono. Los ácidos cáprico y caprílico representan del 6 al 15% de los ácidos grasos totales frente al 3-5% en la leche de vaca. En cambio, la tasa de ácidos grasos insaturados en leche de oveja va a ser inferior, en general, a la de la leche de vaca.

El objeto de este trabajo es el de aportar información sobre la evolución de los ácidos grasos esterificados del queso de Los Pedroches durante la maduración de lotes de quesos elaborados con distintos tipos de cuajo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Muestras de queso

Un productor de la zona del Valle de Los Pedroches (Córdoba, España) elaboró cuatro lotes de queso a partir de leche pura de oveja sin pasteurizar que se dejaron madurar en las condiciones ambientales de invierno-primavera propias de la zona de producción. A partir de la leche del ordeño de un día, la mitad de la leche se coaguló con cuajo animal (renina) y la otra mitad con cuajo vegetal (extracto acuoso del cardo *Cynara cardunculus* L.) obteniéndose los lotes de 10 quesos cada uno denominados A y B. En otro día obtuvo otros dos lotes en las mismas condiciones anteriores que se codificaron con las letras C y D, respectivamente. A intervalos periódicos durante el proceso de maduración se transportaron al laboratorio un queso de cada lote que se homogeneizaron según describe la norma UNE 34 105 hl (1969) y se almacenaron en congelación a -30°C hasta el momento de su análisis.

2.2. Contenido en grasa

El contenido en grasa bruta de los quesos se determinó por el método de Gerber según describe la Netherlands Standard NEN 3059 (1969), utilizándose butirómetros de Van Gulik.

2.3. Determinación de los ácidos grasos esterificados

La extracción de la grasa del queso se realizó según las indicaciones de la Norma de la FIL-IDF (1966). La esterificación de los ácidos grasos se llevó a cabo por el método descrito por Christopherson y Glass (1969), de acuerdo con la Norma UNE 55-118, (1979). Los ésteres metílicos se analizaron por cromatografía de gases en un cromatógrafo Hewlett Packard 5791 A con doble columna y sistema de ionización de llama e integrador-registrador Hewlett Packard 3390 A.

Las condiciones técnicas del método operativo cromatográfico y la columna utilizada fueron las siguientes:

- Detector: De ionización de llama de hidrógeno.
- Columna: Acero inoxidable de 2 m de largo por 1/8 de pulgada de diámetro interior.
- Fase estacionaria: Dietilenglicol-Succinato (DEGS) al 15%.
- Soporte: Chromosorb W-HMDS, 80-100 mallas.
- Gas portador: Nitrógeno, 40 ml/minuto.
- Temperatura del inyector: 250 °C.
- Temperatura del detector: 280 °C.
- Temperatura de la columna: Programada de 80 °C a 185 °C a 5 °C/minuto de incremento.
- Tiempo de retención a temperatura máxima: 20 minutos.
- Flujo de hidrógeno: 40 ml/minuto.
- Flujo de aire: 400 ml/minuto.

2.4. Análisis estadístico

Para el análisis de datos, se consideró el modelo de análisis de la covarianza:

$$\mu_{ij} = \theta + \alpha_i + \beta t_j$$

donde μ_{ij} representa la grasa de un queso correspondiente al cuajo i ($i=1$ (vegetal) y 2 (animal)), medido el día t_j ($t_1=2$, $t_2=22$, $t_3=43$, $t_4=100$), siendo $\alpha_1 + \alpha_2 = 0$.

Contrastamos mediante los correspondientes test F las hipótesis $H_{\alpha}: \alpha_i=0$, $i=1,2$ y $H_{\beta}: \beta=0$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla I se exponen, en porcentajes de queso y del extracto seco, los contenidos medios en grasa y las desviaciones típicas correspondientes a los cuatro lotes de queso de Los Pedroches, así como las medias correspondientes a los quesos elaborados con cuajo animal y cuajo vegetal. El contenido en G/ES es superior al 45% en ambos tipos de lotes al final de la maduración, indicando por tanto que pertenecen a la categoría de "extragrasos", según la clasificación del C.A.E. (1988).

Tabla I
Contenido medio de grasa bruta en los lotes de queso de Los Pedroches elaborados con cuajo animal y vegetal.

Quesos	Grasa(%)*	G/ES(%)**
Lote A	28,67 ± 0,76	48,03 ± 1,61
Lote B	31,67 ± 0,76	51,90 ± 1,66
Lote C	30,83 ± 1,15	49,69 ± 1,19
Lote D	31,00 ± 2,60	50,18 ± 1,21
Cuajo animal	29,75 ± 0,90	48,71 ± 1,08
Cuajo vegetal	31,33 ± 1,61	51,05 ± 0,95

*= Porcentaje de grasa del queso.

**= Porcentaje de grasa del extracto seco.

3.1. Estudio comparado (análisis estadístico).

A partir de las determinaciones individuales de los ácidos grasos esterificados para el contraste $H_{\alpha}: \alpha_i=0$, $i=1,2$ se obtiene una significación $p=0,9902$ y para el contraste $H_{\beta}: \beta=0$, la significación es $p=0,9766$ lo que significa que no existe efecto del cuajo utilizado ni tampoco del período de maduración, significando, por tanto, que los valores de los ácidos grasos esterificados se mantienen constantes a lo largo del período considerado en ambos tipos de lotes estudiados.

3.2. Ácidos grasos

A partir de las determinaciones individuales en la Tabla II se muestran los valores medios y los rangos de variación de los ácidos grasos y de las relaciones de ácidos grasos del queso de Los Pedroches.

Los porcentajes relativos de los ácidos grasos del queso se encuentran dentro de los márgenes considerados como normales según la procedencia de la leche (García Olmedo y Coll Hellín, 1976; Martínez Castro et al., 1979; Christie, 1983). Este hecho confirma la opinión de que la proporción relativa de los ácidos grasos en la grasa del queso no sufre variación apreciable con respecto a la de la leche de partida. Únicamente después de una prolongada maduración (Ramos et al., 1977 y Vanbelle et al., 1978) se podrían detectar diferencias.

De igual forma también, podemos decir que las diferencias observadas en los porcentajes relativos de ácidos grasos en las partidas elaboradas con cuajo animal y vegetal, son mínimas. Así, no se detectaron diferencias significativas entre ambos tipos de partidas en los valores medios de los ácidos grasos, de manera que se puede afirmar que el tipo de cuajo empleado en la elaboración del queso no va a influir en el porcentaje relativo del contenido posterior de ácidos grasos.

Comparando nuestros quesos de Los Pedroches con el queso Roncal estudiado por Gómez et al., (1987), obser-

vamos, sin embargo, unos porcentajes menores en los ácidos de cadena media y mayores en los de cadena larga para los quesos del presente estudio. Fernández-Salguero et al., (1986), en un estudio de la fracción lipídica de los quesos de Tetilla, Mahón, Idiazábal, Torta del Casar

y Majorero, encontraron porcentajes similares entre estos tres grupos de ácidos grasos de los quesos de oveja Idiazábal y Torta del Casar, aunque, con respecto a nuestros quesos de Los Pedroches, observaron valores menores en los ácidos grasos de cadena corta y media.

Tabla II
Valores medios y rango de variación de la composición porcentual en ácidos grasos y de las relaciones de ácidos grasos del queso de Los Pedroches.

Acidos grasos	\bar{x}	Rango	Relación Acidos grasos	\bar{x}	Rango
4:0	4,71	(3,86-5,51)	C_4/C_6	1,30	(1,20-1,35)
6:0	3,63	(3,20-4,10)	C_4/C_6+C_8	0,68	(0,63-0,71)
8:0	3,27	(2,94-3,60)	$C_4+C_6+C_8+C_{10+}+C_{12}+C_{14}+C_{16}$	24,59	(23,44-26,38)
10:0	8,39	(7,74-9,07)	C_4+C_{10}/C_6+C_8	1,90	(1,80-1,94)
10:1	0,36	(0,32-0,42)	C_6/C_8	1,11	(1,08-1,13)
12:0	4,19	(3,96-4,50)	C_{10}/C_6	2,31	(2,22-2,39)
14 0	9,21	(8,29-9,71)	C_{10}/C_8	2,57	(2,47-2,64)
14:1	0,96	(0,24-1,24)	$C_{10}/C_{10:1}$	23,47	(22,22-24,69)
15:0	1,30	(0,65-1,70)	$C_{10}+C_{14}/C_6+C_8$	2,50	(2,19-2,63)
16:i	0,32	(0,00-0,59)	C_{12}/C_8	1,28	(1,21-1,36)
16:0	22,41	(20,87-24,01)	C_{12}/C_{10}	0,50	(0,48-0,52)
16:1	3,53	(3,17-4,06)	C_{14}/C_8	2,70	(2,02-2,88)
17:0	1,09	(0,77-1,62)	C_{14}/C_{10}	1,05	(0,76-1,13)
18:i	0,37	(0,00-0,85)	C_{14}/C_{12}	2,23	(2,09-2,48)
18:0	6,45	(5,50-8,03)	$C_{15}/C_{14:1}$	1,38	(1,15-1,57)
18:1	26,10	(23,44-28,01)	C_{16}/C_8	6,86	(6,20-7,13)
18:2	2,58	(1,78-3,47)	C_{16}/C_{10}	2,67	(2,51-2,82)
18:3	2,43	(1,48-3,05)	C_{16}/C_{14}	2,58	(2,32-3,47)
			C_{18}/C_8	1,98	(1,73-2,19)
			C_{18}/C_{16}	0,29	(0,25-0,32)
			$C_{18:1}/C_{16}$	1, 17	(1, 07-1, 27)
			$C_{18:1}/C_{18}$	4,07	(3,57-4,59)
			$C_{18:3}/C_{18:2}$	0,96	(0,73-1,30)
			Insat/Sat	0,57	(0,51-0,63)

Insat = Suma de ácidos grasos insaturados
Sat = Suma de ácidos grasos saturados

3.3. Relaciones de ácidos grasos.

Tradicionalmente se han propuesto numerosas relaciones cuando se trata de identificar adulteraciones por mezclas de diferentes leches o posibles adiciones a la grasa o al queso de otras grasas animales o vegetales. De las relaciones entre ácidos grasos hacen referencia García Olmedo y Coll Hellín, (1976); García Olmedo et al., (1979); Iverson y Sheppard (1989); Juárez et al., (1978); Martínez Castro et al., (1979); Ramos et al., (1977); y de ellas hemos seleccionado 24 relaciones correspondiendo una de ellas a la relación entre la suma de los ácidos grasos insaturados y de los saturados (Tabla II).

Aunque con ligeras variaciones, y puesto que nuestros quesos son de leche pura de oveja ya que conocemos su origen y elaboración, los valores obtenidos de estas relaciones de ácidos grasos son coincidentes con los obtenidos por García Olmedo y Coll Hellín (1976), en un estudio sobre la grasa de la leche de oveja.

De todas las relaciones, la más empleada por los distintos autores es la C_{12}/C_{10} , con la que Palo (1975), indica poder detectar hasta un 5% de leche de vaca en leche de oveja; sin embargo, para Benassi (1963), y Ramos et al., (1977), solamente podría ser detectada usando las relaciones entre distintos ácidos grasos una adulteración superior a un 10 ó 15% de leche de oveja por leche de vaca. Aunque Iverson y Sheppard (1989), dan valores para la relación laúrico/cáprico de 0,615 para la leche de oveja y de 0,48 para la leche de cabra, en los quesos de este estudio dicha relación es baja, para quesos de leche pura de oveja, con un cociente de 0,50. Sin embargo, Fernández-Salguero et al., (1986) citan, para el queso Torta del Casar, valores de 0,54 a 0,61 con una media de 0,57 para esta relación al igual que para el queso Manchego (Beltrán, 1985).

Fernández-Salguero et al., (1986), señalan, entre otras, la relación C_{10}/C_8 para establecer claras diferencias entre los quesos Torta del Casar (oveja), Majorero (cabra) y Mahón (vaca). Los valores de las relaciones observadas en los quesos de Los Pedroches del presente estudio se ajustan perfectamente a los del queso tomado como típico de leche de oveja, Torta del Casar. García Olmedo et al., (1979), consideran esta relación como la de mayor interés para la detección de leche de cabra en oveja.

También García Olmedo y Coll Hellín (1976), mantienen que cuando la relación C_4/C_6+C_8 es inferior a 0,60 en leche de oveja hay que sospechar la posible mezcla con leche de cabra. Debido al origen de leche pura de oveja de nuestros quesos, la relación en todos ellos fue siempre superior a 0,60 al igual que en el queso Torta del Casar estudiado por Fernández-Salguero et al., (1986).

La relación $C_{10}/C_{10:1}$ ha sido considerada por Ramos et al., (1977), de utilidad para la detección de leche de vaca en quesos Manchegos, mientras que García Olmedo et al., (1979), consideran más interesante la relación C_{14}/C_8 . En todos los casos, nuestros quesos de Los Pedroches entraron siempre dentro de los márgenes típicos de los quesos de oveja estudiados por estos autores.

AGRADECIMIENTO

Deseamos expresar nuestra gratitud al Plan Andaluz de Investigación (P.A.I.) de la Junta de Andalucía por la ayuda al Grupo 2.084.

BIBLIOGRAFIA

1. Assenat, L. (1991).- "La leche de oveja" en "Leche y Productos Lácteos. Vaca - oveja - cabra.1. La leche de la mama a la lechería".- pp. 277-313, Luquet, F.M. Editorial Acribia, Zaragoza.
2. Beltrán de Heredia, F. (1985).- "Caracterización química del queso Manchego comercial".- Tesis Doctoral. Facultad de Veterinaria. Universidad de Córdoba. Córdoba.
3. Benassi, R. (1963).- "Sulla composizione del grasso di latte di pecora".- *Latte* **36**, 468-477.
4. C.A.E. "Código Alimentario Español".- B.O.E. 5 ed. Departamento de Programación Editorial del B.O.E. Imprenta Nacional del Boletín Oficial del Estado. Madrid. (1988).
5. Coghill, D. (1979).- "The ripening of Blue vein cheese. A review".- *Aust. J. Dairy Technol.* **6**, 72-75.
6. Christie, W.V. (1983).- "The composition and structure of milk lipids" En "Developments in Dairy Chemistry-2".- pp 1-36. Ed. P.F. Fox. Elsevier Applied Science. London y New York.
7. Christopherson, S.W. y Glass, R.L. (1969).- "Preparation of milk fat methylesters by alcoholysis in a essentially nonalcoholic solution".- *J. Dairy Sci.* **52**, 1289-1290.
8. Fernández-Salguero, J., Florido, S. y Marcos, A. (1986).- "Aportación al estudio de la fracción lipídica de algunos quesos madurados comerciales".- *Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment.* **26**, 283-290.
9. FIL/IDF (International Dairy Federation).- "Detection of vegetable fat in milk fat".- *Int. Standard* **32** (1965), Bruselas, 1966.
10. García Olmedo, R. y Coll Hellín, L. (1976).- "Contribución al estudio de la grasa de leche de ovejas españolas".- *Dep. Invest. Bromatol. (C.S.I.C.)*. Madrid.
11. García Olmedo, R., Carballido, A. y Arnáez, M. (1979).- "Contribución al estudio de la grasa de la leche de cabra".- *Anal. Bromatol.* **31**, 227-270.
12. 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.
13. Iverson, J.L. y Sheppard, A.J. (1989).- "Detection of adulteration in cow, goat and sheep cheeses utilizing gas-liquid chromatographic fatty acid data".- *J. Dairy Sci.* **72**, 1707-1712.
14. Juárez, M., Martínez Castro, I., Ramos, M. Méndez, A. y Martín Alvarez, P.J. (1978).- "Estudio sobre la composición de la leche de vaca en España".- *Inst. Prod. Lácteos, C.S.I.C. Arganda del Rey*. Madrid.
15. Martínez Castro, I., Juárez, M. y Martín Alvarez, P.J. (1979).- "The composition of fatty acids of milk fat in Spain".- *Milchwiss.* **34**, 207-210.
16. Netherlands Standards NEN 3059. (1969).- "Butyrometric determination of the fat content of cheese (Gerber-Van Gulik method)".- *Neth. Milk Dairy* **23**, 214-220.
17. Norma Española UNE 34 105 hl. (1969).- "Método de ensayo de queso: Obtención de muestras".- IRANOR. Madrid.
18. Norma Española UNE 55 118. (1979).- "Determinación de ácidos grasos de cadena corta y composición de la fracción de ácidos grasos de la grasa de la mantequilla por cromatografía en fase gaseosa".- IRANOR, 1-7. Madrid.
19. Palo, V. (1975).- "Falsification prove of sheep's cheese by cow's cheese".- *Int. Dairy Federation*. A7-DOC-3.
20. Ramos, M., Martínez Castro, I. y Juárez, M. (1977).- "Detection of cow's milk in Manchego cheese".- *J. Dairy Sci.* **60**, 870-877.
21. Vanbelle, M., Vervack, N. y Foulon, M. (1978).- "Composition en acides gras supérieurs de quelques types de fromage consommés en Belgique".- *Le Lait* **58**, 246-260, 575-576.

Recibido: Noviembre 1994

Aceptado: Junio 1995