

## ACTIVIDAD DEL AGUA, pH Y PRINCIPALES MINERALES DEL QUESO DE MAHON.

(WATER ACTIVITY, pH AND MINERALS OF MAHON CHEESE).

por

A. Marcos, M<sup>a</sup>. Asunción Esteban, M. Alcalá y F.H. Beltrán de Heredia

Departamento de tecnología y bioquímica de los alimentos. Facultad de veterinaria. Universidad de Córdoba (España).

Palabras clave: Queso de Mahón. Queso fundido. Queso rallado. Actividad del agua. pH. Minerales.

Keywords: Mahon cheese. Grated cheese. Water activity. pH. Minerals.

### Summary

The  $a_w$  of Mahón cheese is relatively low (.93-.94) due to the high salt content (about 4 per cent). Since the pH value was also low (about 5,0) the product is stable against the growth of pathogen microorganisms and toxin production. The amounts of Ca, P, Mg, and Fe were similar to those of other cheese varieties made from cow's milk but the amounts of Na and K were higher.

In the processed, melted cheese, of higher moisture content and lower salt content, the  $a_w$  value was .97 and the pH value was variable (5,2-5,9). Microbial stability depends on the preservative additives. Due to low crude protein content the Ca, in the product was poor.

In the grated cheese, poor in moisture but rich in salt, the  $a_w$  was below .90 and the pH value was low (5,1), being also microbiologically stable. However, the product was also protected by additives.

In both types of processed cheese very high levels of P and high levels of Na, and K, were observed in relation to natural cheese, due to the phosphate melting salts added in the manufacture of processed cheese.

---

Recibido para publicación el 14-7-1981.

### Resumen

El queso de Mahón natural tiene una  $a_w$  relativamente baja (de 0.93-0.94), debido a su alto contenido salino (~4 p.100), y un valor pH también bajo (de aproximadamente 5,0) que le confieren estabilidad frente al crecimiento de gérmenes patógenos e inhiben la producción de toxinas. Las cantidades de Ca, P, Mg, Zn y Fe resultan similares a las de otras variedades de queso de vaca, y son comparativamente altas las de Na y K.

En el queso fundido en porciones, de mayor contenido acuoso y menor contenido salino, la  $a_w$  es de 0,97 y el pH altamente variable (5,2-5,9), encontrándose protegido por conservadores. Por su escasa proteína es relativamente pobre en Ca.

En el queso fundido y rallado para gratinar, pobre en agua y rico en sal, la  $a_w$  es inferior a 0,90, siendo el pH bajo también (5,1), por lo que igualmente resulta muy estable. No obstante, también contiene aditivos conservadores.

En ambos tipos de quesos procesados se han observado tasas muy altas de fósforo en comparación con el queso no procesado, así como altos niveles de Na y K, debido a la adición de fosfatos (principalmente de sodio) como sales fundentes.

### Introducción

La actividad del agua ( $a_w$ ) y el pH son dos importantes factores para controlar el crecimiento microbiano, en general, y el desarrollo de gérmenes patógenos y la producción de toxinas, en particular.

El conocimiento de la  $a_w$  y del pH de los quesos es, por consiguiente, valioso para estimar su estabilidad antimicrobiana y el riesgo potencial que para la salud pública pueda implicar su consumo. Puesto que se han producido algunos brotes de intoxicación alimentaria por ingestión de queso (7), la FDA y agencias internacionales como la FAO y la WHO han considerado la conveniencia de establecer límites máximos para la  $a_w$  de algunos alimentos; entre ellos el queso.

La actividad del agua de diferentes variedades de quesos ha sido investigada por Leung et al. (11), Rüegg y Blanc (17), Høskestad y Steinsholt (6), Marcos et al. (12) y Millán (14) entre otros.

La finalidad del presente trabajo ha sido determinar la  $a_w$  y el pH del queso de Mahón (la principal variedad del país, por su volumen de producción (3)), en las tres formas más importantes de comercialización (sin procesar, fundido y rallado para gratinar), para tener información sobre su estabilidad e inocuidad. También se han determinado los principales componentes minerales, alguno de los cuales influye decisivamente en la  $a_w$  del queso, con vistas a obtener datos adicionales sobre la composición química y valor nutritivo de esta variedad de queso (1, 2, 4).

### Material y métodos

#### Muestras de queso.

En tiendas distintas del mercado peninsular fueron adquiridas 8 muestras de unos 250 g de queso de Mahón natural (no procesado), que se envolvieron en papel de aluminio y metieron en bolsas de polietileno, así como 4 cajas de queso fundido en porciones y 4 lotes, de cinco bolsas cada uno, de queso rallado, para gratinar. En el laboratorio, las muestras de queso no procesado fueron descortezadas y finamente picadas. Con el queso fundido se prepararon dos muestras analíticas homogeneizando en cada una las porciones de dos cajas. También con el queso rallado se prepararon dos muestras analíticas mezclando íntimamente el contenido de dos lotes de bolsas.

Después de la determinación inmediata de la actividad del agua y del pH, las muestras se almacenaron en congelación a  $-24^{\circ}\text{C}$ , en frascos cerrados herméticamente, para la ulterior determinación de los minerales.

La composición química bruta de estas mismas muestras de queso se ha publicado anteriormente (1).

#### Determinación de la actividad del agua.

La  $a_w$  se determinó por el método de interpolación gráfica de Landrock y Proctor (10) sobre soluciones salinas (Panreac, p.a.) saturadas, de  $a_w$  conocida (16), que a  $20^{\circ}\text{C}$  cubrían el rango 0,79-1,00, a intervalos de 0,03 unidades  $a_w$ .

Las soluciones empleadas fueron las siguientes:

	<u>a<sub>w</sub></u>
H <sub>2</sub> O	1,00
SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub>	0,97
NO <sub>3</sub> K	0,94
Cl <sub>2</sub> Ba.2H <sub>2</sub> O	0,91
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .COONa	0,88
SO <sub>4</sub> Li <sub>2</sub>	0,85
Cl <sub>2</sub> Cd.2½H <sub>2</sub> O	0,82
SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,79

A las 24 y 48 horas de difusión se determinaron las ganancias y pérdidas de peso, a las diferentes humedades relativas, de muestras de queso de 500 mg mantenidas en pesasustancias abiertos de 25 mm de diámetro y 15 mm de altura.

#### Medida del pH.

El pH se midió potenciométricamente con pH-metro digital Beckman mod. 3500.

#### Análisis de minerales.

Los cloruros (sal) se determinaron por el método de Volhard; el calcio, según Raadsved y Klomp; y el fósforo, por el método de Mattson y Swartling, según se ha descrito (5).

La riqueza media, de los tres tipos de queso, en sodio, potasio, magnesio, cinc y hierro se determinó por espectrofotometría de absorción atómica (15) con espectrofotómetro Perkin-Elmer 380.

## Resultados y discusión

### Actividad del agua ( $a_w$ ) y pH.

La mayor parte de las muestras de queso de Mahón natural (sin procesar) tienen una actividad del agua de 0,93-0,94 (tabla I), relativamente baja en comparación con la mayoría de las variedades de quesos de vaca (6, 11, 12, 17). Estos valores  $a_w$ , propios de los quesos duros, resultan muy bajos si se tiene en cuenta que el queso de Mahón habría que calificarlo como blando, por tener un porcentaje medio de humedad superior al 40 p.100 (1). La muestra número 1, con un 47 p.100 de humedad, posee la  $a_w$  más elevada (0,96); y la muestra número 8, con menos del 30 p.100 de humedad, tiene una  $a_w$  de sólo 0,82, propia de los quesos duros para rallar.

También el valor pH del queso de Mahón natural, de 4,9-5,1, es muy uniforme y comparativamente bajo (11, 12, 17). Por sus reducidos valores de  $a_w$  y pH el queso de Mahón no favorece el crecimiento de gérmenes patógenos ni la producción de enterotoxina estafilocócica; por tanto, ofrece garantía desde el punto de vista de la salud pública.

Los valores  $a_w$  de los quesos fundidos (de 0,97) son más elevados que los de los quesos no procesados, por tener mayor porcentaje de humedad (1). Los valores pH de los quesos fundidos se encuentran ligeramente por encima y muy por debajo, respectivamente, del margen de 5,6-5,8, característico de los quesos procesados (8), lo que sugiere la adición de emulsionantes (fosfatos, citratos, etc.) que tienden a elevar el pH, y de ácidos orgánicos reductores del pH (8).

El queso rallado, debido a su menor humedad (30 p.100 (1)), tiene una  $a_w$  baja (de 0,88-0,89). Este valor es similar al de 0,89, hallado por Rüegg y Blanc (17), y al de 0,91, por Marcos et al. (12), en el queso Parmesano, y muy superior al encontrado para esta variedad de queso por Labuza et al. (9), y por Leung et al. (11), dentro del rango 0,68-0,77. Puesto que en el queso rallado el pH también es bajo (5,1), como en el queso natural, el producto es altamente estable. Además, tanto el queso fundido como el rallado parecen estar protegidos por conservadores antifúngicos con alta capacidad de absorción de luz ultravioleta, que interfieren la determinación de tirosina y triptófano solubles (2).

### Minerales.

En la tabla II se indican las concentraciones del ClNa, calcio y fósforo de las muestras analizadas de queso de Mahón, sin procesar y procesado.

La concentración media de sal del queso no procesado, del 4 p.100, es comparativamente muy elevada (12, 14, 17), lo que explica la reducida  $a_w$  de este tipo de queso, pese a su elevado grado de humedad, ya que el ClNa es el principal depresor de la  $a_w$  de los quesos blandos (12). El porcentaje de sal del queso rallado es ligeramente superior, a consecuencia de su menor humedad. El queso fundido en porciones es, sin embargo, relativamente pobre en sal (1,4 p.100), puesto que la tasa usual en el queso procesado suele ser del 2,5-3,0 p.100 (8).

La cantidad de calcio del queso de Mahón natural y del rallado se encuentra dentro del rango normal observado en otras variedades de queso (13, 19), pero la del queso fundido es baja, debido a su menor contenido de proteína bruta (1), puesto que la relación Ca/N es similar en los tres tipos de queso (tabla IV). En el queso procesado pasteurizado Wong et al. (19) hallaron doble cantidad de calcio.

La tasa de fósforo del queso de Mahón natural es similar a la de otras variedades de queso (13, 18, 19) pero la de los quesos procesados (particularmente, el rallado) es muy superior, lo que indica la adición a los quesos procesados de fosfatos emulsionantes. En efecto, en la tabla IV puede verse que, en los quesos procesados, la relación Ca/P se reduce a menos de un tercio de la hallada en el queso de Mahón no procesado. Igualmente, la relación P/N del queso de Mahón natural es similar a la encontrada en otras variedades de queso no procesado (18), mientras que en el queso procesado la relación es mucho mayor (tabla IV). Thomasow y Bettin (18) indican que la relación P/N puede ser utilizada para calcular la cantidad de fosfatos añadidos como sales fundentes en la fabricación del queso procesado. La concentración del fósforo en el queso fundido de Mahón (640 mg/100 g de queso) se encuentra dentro del rango de  $592 \pm 110$  mg/100 g observado en el queso procesado pasteurizado (19).

En la tabla III figuran otros minerales determinados en las tres formas de comercialización del queso de Mahón. Todos los valores correspondientes a los minerales detectados en menor cuantía (Mg, Zn y Fe), en los tres tipos de queso, concuerdan con los publicados por Wong et al. (19) y con los hallados por nosotros en otros quesos españoles (13).

En las tasas de sodio y potasio se observan, en cambio, notables diferencias emanadas de las cantidades variables de sal (ClNa) añadida durante la fabricación de los tres tipos de queso y de la adición a los quesos procesados de sales fundentes y conservadores.

En el queso de Mahón natural el nivel de sodio es elevado, como el del queso azul, Roquefort y Parmesano (19), debido sin duda a su alto contenido salino, puesto que entre el Na del ClNa añadido y el Na total determinado existe una relación casi estequiométrica. El nivel de potasio es, así mismo, ligeramente elevado en comparación con otras variedades de queso (13, 19).

Las concentraciones de Na y K encontradas por Wong et al. (19) en el queso procesado pasteurizado fueron respectivamente, de  $1.142 \pm 9$  y  $75 \pm 4$  mg/100 g; cifras, la primera, superior, y la segunda, muy inferior a las halladas por nosotros en el queso fundido de Mahón (888 y 263 mg/100 g, respectivamente). La menor tasa de Na está en consonancia con el reducido porcentaje de sal añadida, que aporta 540 mg de Na de los 888 mg totales; la diferencia se debe esencialmente a la adición de fosfatos de sodio. El nivel mucho mayor de K sugiere la adición al queso fundido de sales potásicas (¿sorbato potásico?).

En el queso rallado para gratinar la concentración de sodio es sumamente elevada (superior a 2 g/100 g de queso), siendo mucho mayor que la de otras variedades (13, 19). De los 2,1 g de Na/100 g de queso, 1,7 g de Na proceden de la sal añadida. La concentración de potasio en el queso rallado también es comparativamente alta (13, 19). Estas diferencias sugieren la adición a los quesos rallados de sales sódicas y potásicas.

Las más altas relaciones entre el Na, no procedente del ClNa, y el K, observadas en los quesos procesados respecto al queso natural (tabla IV), indican claramente la adición predominante de las sales sódicas sobre las potásicas.

#### Reducción de la $a_w$ por la sal.

En la mayor parte de las variedades de quesos blandos (con más del 40 p.100 de humedad) la reducción de la presión del vapor de agua se debe casi exclusivamente a la sal añadida y, en consecuencia, su  $a_w$  puede predecirse a partir de la modalidad del ClNa en la fase acuosa del queso, mediante la ecuación  $a_w = 1 - 0,033 m$ , de Marcos et al. (12).

Puesto que la mayor parte de  $a_w$  las muestras de queso de Mahón (excepto las de queso rallado y una de queso natural duro) tienen un porcentaje de humedad superior al 40 p.100 (1), hemos aplicado la citada ecuación

predictiva de la  $a_w$ . En las muestras con más del 40 p.100 de humedad los valores  $a_w$  calculados son iguales o una o dos centésimas superiores a los determinados experimentalmente (tabla V). Hay que señalar, sin embargo, que los valores  $a_w$  de los quesos comerciales determinados experimentalmente por dos técnicas diferentes, con frecuencia difieren también en 0,02 unidades  $a_w$  (11). En muchos otros quesos blandos las diferencias que hemos encontrado entre los valores medidos y los calculados se encuentran dentro de 0,01 de unidad  $a_w$  (12,13). El hecho de que en el queso de Mahón las diferencias sean algo mayores puede deberse a la alta concentración salina de esta variedad (1,5 molal aproximadamente). En la mayor parte de los quesos blandos (en que la ecuación es válida) la molalidad del ClNa normalmente es de 1,0 ó inferior (12, 13). En los quesos de pasta cocida (Emmental, Gruyère, etc.), con una molalidad del ClNa bastante inferior a la unidad, la ecuación tampoco es válida, dado que la humedad es inferior al 40 p.100 (12).

En el queso de Mahón fundido, en el que la molalidad del ClNa es inferior a 0,5, la diferencia entre la  $a_w$  medida y la calculada es de 0,02, debido bien al proceso de fusión, bien a la incorporación de sales fundentes.

En los quesos de Mahón con humedad inferior al 40 p.100 (queso rallado y muestra 8 de queso natural), en el que la molalidad del ClNa es superior a 2,00, las diferencias predictivas son mucho mayores (de 0,03 hasta 0,07 unidades  $a_w$ ).

#### Agradecimientos

Deseamos expresar nuestra gratitud a los Drs. M. Silva y M. Gallego, del Departamento de química analítica de la Facultad de ciencias (Universidad de Córdoba), por las lecturas de absorción atómica.

Igualmente se agradece la ayuda financiera recibida de la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica del Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto núm. 0244/81) para proseguir la caracterización química de los quesos españoles.



Tabla I. Actividad del agua ( $a_w$ ) y pH del queso de Mahón.

Tipo de queso y número de muestra	$a_w$	pH
No procesado		
1	0,96	5,05
2	0,94	5,05
3	0,94	4,97
4	0,93	5,02
5	0,94	4,91
6	0,93	4,90
7	0,94	5,01
8	0,82	5,20
$\bar{x}$	<u>0,93</u>	<u>5,01</u>
s	0,04	0,09
CV (p.100)	4,76	1,80
Fundido		
9	0,97	5,88
10	0,97	5,17
$\bar{x}$	<u>0,97</u>	<u>5,53</u>
Rallado		
11	0,88	5,08
12	0,89	5,13
$\bar{x}$	<u>0,89</u>	<u>5,11</u>

Tabla II. Porcentajes de sal, calcio y fósforo del queso de Mahón.

Tipo de queso y número de muestra	ClNa ----- g/100 g	Ca g de queso	P -----
No procesado			
1	3,12	0,57	0,34
2	4,21	0,50	0,33
3	3,10	0,59	0,34
4	4,12	0,52	0,34
5	3,83	0,62	0,39
6	3,84	0,59	0,33
7	4,05	0,44	0,38
8	5,72	0,71	0,56
$\bar{x}$	<u>4,00</u>	<u>0,57</u>	<u>0,38</u>
s	<u>0,82</u>	<u>0,08</u>	<u>0,08</u>
CV p.100	20,50	14,04	21,05
Fundido			
9	1,36	0,33	0,69
10	1,37	0,30	0,59
$\bar{x}$	<u>1,37</u>	<u>0,32</u>	<u>0,64</u>
Rallado			
11	4,71	0,53	1,21
12	4,01	0,55	1,10
$\bar{x}$	<u>4,36</u>	<u>0,54</u>	<u>1,16</u>

Tabla III. Otros minerales importantes del queso de Mahón.

Tipo de queso	Na	K	Mg	Zn	Fe
	----- mg/100 g queso -----				
Natural( no procesado )	1615	154	33	3,6	0,5
Fundido en porciones	888	263	21	2,6	0,3
Fundido y rallado	2135	264	27	4,5	0,7

Tabla IV. Relaciones ponderales entre algunos elementos del queso de Mahón.

Tipo de queso y número de muestra	Ca/N	P/N	Ca/P	Na <sup>(a)</sup> /K
No procesado				
1	0,16	0,09	1,69	
2	0,14	0,10	1,50	
3	0,16	0,09	1,72	
4	0,14	0,09	1,53	
5	0,17	0,11	1,59	
6	0,17	0,09	1,79	
7	0,12	0,10	1,17	
8	0,13	0,10	1,26	
$\bar{x}$	<u>0,15</u>	<u>0,10</u>	<u>1,53</u>	<u>0,26</u>
s	0,02	0,01	0,22	
CV p.100	13,37	10,00	14,38	
Fundido				
9	0,17	0,36	0,47	
10	0,15	0,30	0,51	
$\bar{x}$	<u>0,16</u>	<u>0,33</u>	<u>0,49</u>	<u>1,33</u>
Rallado				
11	0,11	0,26	0,44	
12	0,11	0,22	0,50	
$\bar{x}$	<u>0,11</u>	<u>0,24</u>	<u>0,47</u>	<u>1,58</u>

(a) Na = Na total - Na del ClNa (sal añadida).

Tabla V. Actividad del agua correspondiente a la molalidad del cloruro sódico en la fase acuosa del queso de Mahón y diferencia de la  $a_w$  medida.

Tipo de queso y número de muestra	Molalidad del ClNa	$a_w$ calculada (a)	Diferencia de la $a_w$ medida
No procesado			
1	1,13	0,96	0,00
2	1,55	0,95	0,01
3	1,21	0,96	0,02
4	1,62	0,95	0,02
5	1,51	0,95	0,01
6	1,57	0,95	0,02
7	1,65	0,95	0,01
8	3,31	0,89	0,07
$\bar{x}$	<u>1,69</u>	<u>0,95</u>	<u>0,02</u>
s	0,68	0,02	0,02
CV p.100	40,24	2,11	100,00
Fundido			
9	0,43	0,99	0,02
10	0,44	0,99	0,02
$\bar{x}$	<u>0,44</u>	<u>0,99</u>	<u>0,02</u>
Rallado			
11	2,61	0,91	0,03
12	2,23	0,93	0,04
$\bar{x}$	<u>2,44</u>	<u>0,92</u>	<u>0,04</u>

(a)  $a_w = 1 - 0,033 m$ . Ecuación de Marcos et al. (12).

### Bibliografía

1. Alcalá, M., F.H. Beltrán de Heredia, M<sup>a</sup>. A. Esteban y A. Marcos. Composición química y contenido energético del queso de Mahón. Arch. zootec. 31, 131-139 (1982).
2. Alcalá, M., F.H. Beltrán de Heredia, M<sup>a</sup>. A. Esteban y A. Marcos. Distribución del nitrógeno soluble del queso de Mahón. Arch. zootec. 31, 257-267 (1982).
3. Anónimo. Catálogo de quesos españoles. 2<sup>a</sup> ed. Ministerio de Agricultura. Madrid (1973).
4. Esteban, M<sup>a</sup>. A., A. Marcos, M. Alcalá y F.H. Beltrán de Heredia. Caseínas y polipéptidos insolubles del queso de Mahón. Arch. zootec. 31, 305-315 (1982).
5. Fernández-Salguero, J. Composición química y cambios de los compuestos nitrogenados durante la maduración del queso de los Pedroches. Tesis doctoral. Universidad de Córdoba, España (1975).
6. Heskestad, R. y K. Steinsholt. Vannaktivitet i naeringsmidler. Meieriposten. 11, 327 (1978).
7. International Dairy Federation. Behaviour of pathogens in cheese. Documento nº 122 (1980).
8. Kosikowski, F.V. Cheese and fermented milk foods. 3rd ed. Edwards Brothers, Inc. MI. (1970).
9. Labuza, T.P., L.N. Kreisman, C.A. Heinz y P.P. Lewicki. Evaluation of the Abbeon cup analyzer compared to the VPM and Fett-Vos methods for water activity measurement. J. Food Proc. Perserv. 1, 31 (1977).
10. Landrock, A.H. y B.E. Proctor. Measuring humidity equilibria. Mod. Packag. 24, 123 y 186 (1951).
11. Leung, H., H.A. Morris, A.E. Sloan y T.P. Labuza. Development of an intermediate-moisture processed cheese food product. Food Technol. 7, 42 (1976).

12. Marcos, A., M. Alcalá, F. León, J. Fernández-Salguero y M<sup>a</sup>. A. Esteban. Water activity and chemical composition of cheese. J. Dairy Sci. 64, 622 (1981).
13. Marcos, A., R. Millán, M<sup>a</sup>. A. Esteban y M. Alcalá. Chemical composition and water activity of Spanish cheeses. J. Dairy Sci. (entregado para publicación).
14. Millán, R. Composición química y fracciones nitrogenadas de algunos quesos españoles: Estudio individual y comparado. Tesis doctoral. Universidad de Córdoba. España (1981).
15. Osborne, D.R. y P. Voegt. The analysis of nutrients in food. Academic Press. London, New York, San Francisco (1978).
16. Rockland, L.B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° and 40° C. Anal. Chem. 32, 1375 (1960).
17. Rüegg, Von M. y B. Blanc. Beziehungen zwischen Wasseraktivität, Wasser-sorptionsvermögen und Zusammensetzung von Käse. Milchwissenschaft 32, 193 (1977).
18. Thomasow, J. y D. Bettin. Untersuchungen zum Phosphor-Stickstoffverhältnis in Käsen. Milchwissenschaft 32, 416 (1977).
19. Wong, N.P., D.E. LaCroix y J.A. Alford. Mineral content of dairy products: II. Cheeses. J. Amer. Diet. Assoc. 72, 72 (1978).