

ACTIVIDAD DEL AGUA Y pH DE ALGUNOS QUESOS ESPAÑOLES

(WATER ACTIVITY AND pH OF SOME SPANISH CHEESE VARIETIES)

por

M. A. ESTEBAN, J. FERNANDEZ-SALGUERO, F. LEON y A. MARCOS*

La actividad del agua (a_w) y el pH son dos factores que influyen, tanto aislada como combinadamente, en el crecimiento de los microorganismos, en la actividad enzimática y en la velocidad de las reacciones químicas. En el queso ambos factores están íntimamente relacionados con el desarrollo de los cultivos lácticos añadidos, el tipo de proteolisis y la inhibición del crecimiento de microorganismos causantes de defectos o productores de infecciones e intoxicaciones alimentarias.

En el queso el mayor peligro potencial para la salud pública lo constituye el posible desarrollo de cepas enterotoxigénicas de *Staphylococcus aureus*, cuyo crecimiento se inhibe a valores a_w más bajos que el de otros gérmenes productores de intoxicaciones alimentarias.

En vista de la deficiente información existente sobre la a_w de los quesos y de su importancia en relación con la estabilidad, calidad e inocuidad de los mismos, recientemente se ha investigado en EE. UU. la a_w y pH de diferentes tipos de quesos y productos derivados adquiridos en el comercio (Leung *et al.*, 1976). Dichos parámetros han sido también investigados en los quesos europeos por Ruegg y Blanc (1977) y por Marcos *et al.*, 1979a). En lo que se refiere a los quesos de nuestro país existe información de este tipo sobre los quesos de los Pedroches (Fernández-Salguero *et al.*, 1977), Manchego (Marcos *et al.*, 1979b), de la Serena (Marsilla, 1978), de Fuerteventura (Fernández-Salguero *et al.*, 1979) y queso de bola (Marcos *et al.*, 1979c).

El objetivo del presente trabajo ha sido realizar un *screening* sobre la a_w y pH de otras variedades de quesos españoles. Actualmente muchas de estas mismas variedades de queso están siendo objeto de una investigación más amplia y detallada (Millán, 1979).

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

Recibido para publicación el 2-6-78..

Material y métodos.

Muestras de queso. Se han analizado, por duplicado, doce muestras de queso de otras tantas variedades españolas, de características altamente diversificadas. La porción comestible fue picada después de descortezar las muestras.

Determinación experimental de la a_w . Se efectuó por medida gravimétrica directa de las ganancias o pérdidas de peso, de muestras de queso expuestas durante 24 horas en atmósferas estáticas con humedades relativas constantes del 97, 94, 91, 88 y 86 p. 100, producidas por soluciones salinas saturadas (Rockland, 1960). La humedad relativa de equilibrio ($a_w = H.R.E./100$) se calculó interpolando gráficamente las ganancias o pérdidas de peso a las diversas HH. RR. La difusión tuvo lugar a una temperatura de 20 ± 1 C.

Determinación del pH. Se midió potenciométricamente, con pH-metro Beckmen, modelo Expandomatic, provisto de electrodo combinado, sobre homogeneizados de queso al 10 p. 100 (p/v) en agua destilada y desionizada.

Determinaciones químicas. El agua se evaluó por desecación en estufa de aire caliente, hasta peso constante, de acuerdo con la norma B. S. 770 (B.S.I., 1963); la sal, por el método de Volhard (A. O. A. C., 1965) modificado por Kosikowski (1970).

Resultados y discusión.

En nueve de las doce muestras examinadas, correspondientes a quesos frescos o poco madurados, el valor a_w determinado experimentalmente (cuadro I) excedió de 0.96 y, por tanto carece de fiabilidad, dada la inexactitud de las medidas experimentales de la a_w dentro del margen de 0.96 a 1.00, señalada por Labuza *et al.* (1976).

Según hemos podido comprobar en diferentes tipos de queso, entre los valores a_w y la modalidad del cloruro sódico existen con frecuencia correlaciones inversas altamente significativas; en algunos quesos frescos, o escasamente madurados, con valores a_w superiores a 0.95, el principal y casi exclusivo componente del queso depresor de la presión de vapor del agua es la sal añadida durante la fabricación (Marcos *et al.*, 1979b). Aparte de su bajo peso molecular, el ClNa es un electrolito que genera dos iones por molécula. La actividad del agua es una propiedad coligativa de las soluciones que depende del número de partículas disueltas, pero, por no ser el cloruro sódico un soluto ideal ni encontrarse en el queso en solución diluida, la reducción relativa de la presión de vapor del agua, por efecto de la sal, no puede calcularse cuantitativamente por la ley de Raoult. Sin embargo, basándonos en la molalidad del cloruro sódico en la fase acuosa del queso y en los datos obtenidos

por Robinson y Stokes (1955), hemos calculado teóricamente la reducción de la a_w causada por la presencia exclusiva de este soluto (cuadro I). Es obvio que la a_w real del queso tiene que ser igual a la calculada o inferior, debido al efecto de otras sustancias de bajo peso molecular resultantes de la proteólisis, pero nunca superior a la teórica. En los quesos madurados la a_w está relacionada negativamente, a nivel altamente significativo, con el nitrógeno soluble total y con el nitrógeno no proteico (Rüegg y Blanc, 1977), así como con los aminoácidos libres totales (Marcos *et al.*, 1979d).

Los valores a_w calculados a partir de la molalidad del cloruro sódico en la fase acuosa del queso (cuadro II) coinciden con los determinados experimentalmente en tres de las nueve muestras, difieren en sólo 0,01 de unidad en cinco muestras (en una, por exceso, y en cuatro, por defecto) y en 0,02 unidades (por defecto) en una sola muestra. En quesos y productos derivados, con una a_w superior a 0,94, las medidas efectuadas con dos técnicas diferentes, que miden hasta la centésima de unidad: una manométrica (Labuza, 1974), especialmente adecuada para valores a_w altos (Labuza *et al.*, 1976), y otra el método de Fett-Vos (Fett, 1974; Vos y Labuza, 1974), arrojaron valores que diferían por término medio en 0,17 unidades (Leung *et al.*, 1976). Los valores hallados por nosotros son, en consecuencia, bastante exactos (los descartados figuran entre paréntesis en el cuadro I). Que el proceder seguido es adecuado lo corrobora el hecho de que sobre muestras individuales de 15 variedades de quesos europeos, los valores a_w hallados por nosotros son iguales a los estimados por Rüegg y Blanc (1977) con el instrumento electrónico SINA (Nova-Sina AG, Zurich, Suiza), en cinco variedades, y difieren sólo en 0,01 unidad en seis variedades, en 0,02 unidades, en tres variedades y en 0,03 unidades en sólo una variedad, a pesar de utilizar muestras diferentes (Marcos *et al.*, 1979a).

Los valores a_w más bajos son los del queso de Cabrales ($a_w = 0,86$) y los de los quesos de los Pedroches ($a_w = 0,90$). En la muestra de queso de Cabrales examinada las caseínas se encontraban totalmente hidrolizadas hasta compuestos de bajo peso molecular, posiblemente por la acción de potentes enzimas fúngicas, ya que carecía de componentes electroforéticamente detectables (Marcos *et al.*, 1979e); la a_w de los quesos de los Pedroches (Fernández-Salguero *et al.*, 1977) probablemente es inferior a la normal, por haberse determinado sobre muestras excesivamente maduras y desecadas.

Los quesos de tipo duro Idiazábal y Roncal poseen, respectivamente, valores a_w de 0,91 y 0,94, y valores pH de 5,71 y 5,48. En estas variedades la actividad del agua se encuentra reducida 0,05 y 0,02 unidades, respectivamente, por debajo de la correspondiente a la molalidad del cloruro sódico, debido a la presencia de sustancias de bajo peso molecular resultantes de la proteólisis. La diferencia es máxima (0,11 unidades) en el queso de Cabrales. En el queso Manchego estas diferen-

CUADRO I. Actividad del agua (1) y pH de algunos quesos españoles.

| Queso de | a_w | | pH | H ₂ O p. 100 g queso | CINa p. 100 g H ₂ O | CINa Molalidad |
|---------------|--------------|---------------|-------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|
| | Experimental | Calculada (2) | | | | |
| Almería | (0,98) | 0,97 | 6,25 | 62,0 | 5,01 | 0,857 |
| Burgos | (1,00) | 0,99 | 5,55 | 54,1 | 1,70 | 0,291 |
| Cabrales | 0,86 | (0,97) | 5,26 | 40,1 | 5,61 | 0,960 |
| Cádiz | (0,98) | 0,97 | 5,38 | 49,7 | 5,94 | 1,016 |
| Fuerteventura | (0,98) | 0,97 | 5,20 | 45,4 | 5,07 | 0,868 |
| " | 0,98 ± 0,01 | | 5,10 ± 0,09 | | | |
| Idiazábal | 0,91 | (0,96) | 5,71 | 29,4 | 6,91 | 1,182 |
| Manchego (4) | 0,95 ± 0,02 | | 5,27 ± 0,14 | | | |
| Pedroches (5) | 0,90 ± 0,04 | | 5,45 ± 0,13 | | | |
| Roncal | 0,94 | (0,96) | 5,48 | 29,4 | 6,12 | 1,047 |
| San Simón | 0,98 | 0,98 | 5,64 | 46,0 | 4,15 | 0,710 |
| Santander | 0,99 | 0,99 | 5,36 | 45,2 | 3,01 | 0,515 |
| Serena (6) | 0,96 ± 0,03 | | 5,43 ± 0,18 | | | |
| Terilla | 0,97 | (0,98) | 5,20 | 42,5 | 3,58 | 0,613 |
| Ulloa | 0,98 | 0,98 | 5,40 | 46,2 | 3,16 | 0,541 |
| Villalón | (1,00) | 0,98 | 6,68 | 55,6 | 3,33 | 0,570 |

(1) Se descartan los valores entre paréntesis.

(2) Calculada a partir de la molalidad del CINa en la fase acuosa del queso, mediante la ecuación de regresión $A_w = 1,004 - 0,0386 M$, deducida de los datos de Robinson y Stokes (1955) por el método de los mínimos cuadrados ($r^2 = 1,00$).

(3) Medias y desviaciones típicas de 15 muestras (Fernández-Salguero et al., 1979).

(4) Idem de 15 muestras (Marcos et al., 1979b).

(5) Idem de 16 muestras (Fernández-Salguero, et al., 1977).

(6) Idem de 14 muestras (Marsilla, 1978).

cias están positivamente relacionadas con los aminoácidos libres totales, a nivel muy significativo (Marcos *et al.*, 1979d).

La baja a_w del queso de Cabrales impide por sí sola la producción de toxina por cepas de *S. aureus* y el desarrollo de otros microorganismos productores de intoxicaciones alimentarias; también los bajos valores de pH de los quesos de Fuerteventura y Tetilla impiden por sí solos el crecimiento de *S. aureus*, debido a que el pH de 5,2 es crítico para el control del desarrollo de *S. aureus* en el queso (Seaman y Woodbine, 1977).

Resumen.

Se ha efectuado un *screening* sobre los valores a_w y pH de algunas variedades de quesos típicos del país de características muy diferentes. La muestra de queso de Cabrales, intensamente hidrolizada por las enzimas fúngicas, dió el valor a_w más bajo (0,86). Los valores pH de los quesos frescos de Almería y Villalón fueron respectivamente de 6,25 y 6,68. Por tener, además, valores a_w altos, estos quesos son propensos al crecimiento microbiano y pueden ser peligrosos desde el punto de vista de la salud pública, si no se mantienen a temperaturas de refrigeración. La a_w de las restantes muestras de quesos oscilaron desde 0,91 a 0,98 y los valores pH, desde 5,2 a 5,7.

Summary.

Twelve Spanish cheese varieties have been screened for their a_w and pH values. The sample of the internal mol-ripened cheese Cabrales, highly proteolyzed, has the lowest a_w value (0.86). The samples of the fresh cheeses from Almeria and Villalón showed pH values of 6.25 and 6.68 respectively; and high a_w values being therefore susceptible to microbial growth and unsafe from the public health point of view if not kept under refrigeration. The a_w of the remainder cheese samples ranged from 0.91 to 0.98 and the pH values from 5.2 to 5.7.

Bibliografía.

- Anónimo, 1965.—Official Methods of Analysis, 19 ed., C. R. C., Association of Official Agricultural Chemist. Washington, D. C.
- Anónimo, 1963.—Methods for the Chemical analysis of cheese. British Standards Institution, B. S. I. 770.
- Fernández-Salguero, J., J. Barreto y B. A. Marsilla, 1979.—Principales componentes nitrogenados del queso de la Serena. Arch. zootec., 27: 365-373.
- Fernández-Salguero, J., María A. Esteban y A. Marcos, 1977.—Principales componentes químicos y parámetros físicos del queso de los Pedroches, Trab. Cient. Univ. Córdoba (España) 7: 1.

- Fett, H. H. 1974.--Water activity determination in food in the range 0,80 to 0,99, *J. Food Sci.*, 38: 1097.
- Kosikowski, F. V. 1970.--Cheese and fermented milk foods, 3rd ed., Ed. Edwards Brothers, Inc., Michigan.
- Labuza, T. P. 1974.--Theory, determination and control of physical properties of food materials. Cap. 10. p. 119, D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, Holanda.
- Labuza, T. P., S. R. Tatini, K. Acott, R. Lee, J. Fink y W. McCall, 1976.--Determination of water activity: A collaborative study of different methods, *J. Food Sci.*, 41: 910.
- Leung, H., H. A. Morris, A. E. Sloan y T. P. Labuza, 1976.--Development of an intermedite-moisture processed cheese food product, *Food Technol.*, 30: 42.
- Marcos, A., M. Alcalá, F. León, J. Fernández-Salguero y María A. Esteban, 1979a.--Water activity and pH of some European cheeses. *J. Dairy Sci.* (enviado).
- Marcos, A., María A. Esteban y J. Fernández-Salguero, 1979b.--Actividad del agua y pH del queso manchego. *Anal. Bromatol.* (en prensa).
- Marcos, A., J. Fernández-Salguero, María A. Esteban y F. León, 1979c.--Relation of ash/moisture quotients in some cheeses to hydrolisis of α_s - and β -casein. *J. Dairy Sci.* (en prensa).
- Marcos, A., J. Fernández-Salguero, María T. Mora, María A. Esteban y F. León, 1979d.--Aminoácidos libres del queso Manchego. *Arch. zootec.*, 28: 33.
- Marcos, A., F. León, J. Fernández-Salguero y María A. Esteban, 1979e.--Estudio electroforético comparativo de algunos quesos españoles. *Arch. zootec.* (en prensa).
- Marsilla, B. A. 1978.--Principales componentes químicos y parámetros físicos del queso de la Serena. Tesina de licenciatura. Facultad de veterinaria. Univ. de Córdoba (España).
- Millán, R. 1978.--Tesis doctoral. Univ. Córdoba (España), en curso de realización.
- Robinson, A. A. y R. H. Stokes, 1975.--Electrolyte solutions. Academic Press. New York.
- Rockland, L. B. 1960.--Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5 and 40° C. *Anal. Chem.*, 32: 1375.

- Rüegg, M. y Blanc, B. 1977.—Beziehungen zwischen Wasseraktivität, Wasser-Sorptionsvermögen und Zusammensetzung von Käse. *Milchwissenschaft*. 32: 193.
- Seaman, A. y M. Woodbine, 1977.—Staphylococci in cheese. *Apud*. Antibiotics and antibiosis in agriculture (ed. Woodbine), Cap. 10: 139, Butterworths, London.
- Vos, P. T. y T. P. Labuza, 1974.—Technique for measurement of water activity in the high a_w range. *J. Agr. Food Chem.* 22: 326.