

CALCULO DE LA ACTIVIDAD DEL AGUA EN EL QUESO DE VALDETEJA

(DETERMINATION OF WATER ACTIVITY FROM COMPOSITION IN VALDETEJA CHEESE)*

J. Rodríguez Tuero,**
J. Carballo,**
M. González Raurich,**
R. Martín Sarmiento,**
A. Bernardo**
y J. González Prieto**

Palabras clave: Queso, actividad del agua.
Key words: Cheese, water activity.

RESUMEN

Se comparan los resultados obtenidos en la determinación de la Aw del queso de Valdeteja (León) por las ecuaciones de Marcos *et al* (1981), Rüegg y Blanc (1983) y Fernández-Salguero *et al* (1986), y por la fórmula $A_w = 1,00937 - 0,00898 (\text{NaCl}) - 0,00274 (\text{Cenizas} - \text{NaCl})$, desarrollada en nuestro laboratorio. Esta última dio la mejor respuesta con una precisión de $\pm 0,008$. La de Rüegg y Blanc ofreció también buenos valores. Las de Fernández-Salguero *et al* fueron asimismo muy precisas, aunque su aplicación a este tipo de queso requiere la introducción de pequeñas modificaciones.

SUMMARY

Results obtained in determining Aw of Valdeteja cheese by Marcos *et al* (1981), Rüegg and Blanc (1983) and Fernández-Salguero *et al* (1986) equations and by the

* Este trabajo ha sido realizado en el marco de un Proyecto de Investigación financiado por la Consejería de Educación y Cultura de la Junta de Castilla y León.

** Dpto. de Higiene y Tecnología de los Alimentos.

An. Fac. Vet. León. 1989, 35, 161-167

formula $A_w = 1,00937 - 0,00898 (\text{NaCl}) - 0,00274 (\text{Ash} - \text{NaCl})$, developed in our laboratory, are checked. The later yields the best data (accuracy = $\pm 0,008$). The one by Rüegg & Blanc gives good values too. Those of Fernández-Salguero *et al* were also very precises, but they must be slightly modified to apply then to this type of cheese.

INTRODUCCION

La actividad del agua (A_w) es un parámetro de gran interés bromatológico por su influencia sobre la actividad de los microorganismos y otros agentes de deterioro y sobre su capacidad de supervivencia a los tratamientos industriales a los que los alimentos son sometidos. Los procedimientos tradicionales para la determinación de A_w mediante equilibrio con disoluciones patrón son muy exactos, pero resultan extremadamente lentos. Puede hacerse uso a este fin de métodos instrumentales, más rápidos, pero también menos fiables y con el inconveniente de exigir una inversión importante en aparatos poco versátiles y de difícil adaptación a usos distintos de aquél para el que han sido diseñados.

Como alternativa a estos procedimientos, se han propuesto diversas ecuaciones para el cálculo de la actividad del agua de los quesos a partir de su composición. Rüegg y Blanc ⁷ han formulado una muy completa:

$$A_w = 0,945 - 0,0056 (\text{NNP}) - 0,0059 (\text{NaCl}) - 0,0019$$

$$(\text{Cenizas} - \text{NaCl}) + 0,0105 (\text{pH})$$

que permite obtener la A_w a partir del pH de la muestra y de su contenido en sustancias nitrogenadas no proteicas (NNP), cloruro sódico (NaCl) y cenizas. En la práctica, el principal inconveniente de esta ecuación es que exige disponer de cuatro datos, tres de los cuales, el pH y el contenido en cenizas y cloruros, suelen determinarse sistemáticamente en los estudios de tipificación y composición de los quesos, pero no siempre el cuarto, cuya valoración requiere además el empleo de técnicas un tanto laboriosas, lo que anula buena parte del beneficio del sistema.

Para evitar esta desventaja, cabe utilizar otras fórmulas que relacionan la A_w con un menor número de componentes. Marcos y col.⁴ han propuesto la siguiente para quesos con un contenido en agua superior al 40%:

$$A_w = 1 - 0,033 \times m, \text{ siendo } m \text{ la molalidad del ClNa,}$$

y, para quesos azules, Fernández Salguero y col. propusieron dos más ¹:

$$A_w = 1,0013 - 0,0051 (\text{Cenizas}) - 0,0056 (\text{nitrógenos soluble}).$$

$$A_w = 0,9808 - 0,0058 (\text{Cenizas}).$$

En este artículo se comparan los resultados obtenidos en la aplicación de estas ecuaciones para la determinación de la actividad del agua en el queso de cabra de Valdeteja y se propone una nueva sobre la base de dos únicos parámetros que se determinan habitualmente en los estudios de composición: contenido en cloruros y en cenizas, en 100 g de agua:

$$A_w = 1,00937 - 0,00898 \times (\text{NaCl}) - 0,00274 \times (\text{Cenizas} - \text{NaCl}).$$

MATERIAL Y METODOS

Con el fin de cubrir el mayor número de casos posible, los quesos de cabra se adquirieron de varios artesanos distintos de la localidad de Valdeteja (León), elaborados en diferentes épocas del año y con períodos de maduración de 2-30 días. Los quesos se descortezaron siguiendo al norma FIL-IDF-50: 1969 y se partieron en ocho sectores simétricos. De cada uno de estos sectores se tomaron tres muestras: un trozo de tres centímetros a partir del vértice (parte profunda), otro de tres centímetros a partir de la base del sector (parte superficial), y otro formado por la porción de sector restante (parte principal). Los análisis se efectuaron por duplicado sobre cada una de las tres partes.

Las determinaciones de humedad se efectuaron por la norma FIL-IDF 4:1958, las de A_w por la técnica descrita por Serrano Moreno ⁵ y las de pH por el método 14022 de la AOAC (1975). Los cloruros por la norma FIL-IDF 17A: 1972 y las cenizas por incineración en mufla a 525°C hasta peso constante. El nitrógeno soluble (NS) se determinó, por cuadruplicado, mediante el método de Johnson ³, tras eliminar la caseína por la técnica de Vakaleris y Price ⁸. El nitrógeno no proteico (NNP) se estimó también por el método de Johnson con cuatro réplicas, utilizando extractos de los que se había retirado la caseína ⁸ y la proteína residual por precipitación con TCA al 12%.

RESULTADOS Y DISCUSION

Puede comprobarse en la Tabla I que los valores de A_w de las muestras utilizadas resultaron ser muy variables, dado que se trata de quesos elaborados artesanalmente, aún no tipificados y que, intencionadamente, se buscó obtener una población de datos muy abierta para comprobar la eficacia de las ecuaciones estudiadas frente a quesos de características muy diversas. En cambio, los valores de pH oscilaron siempre dentro de un margen bastante estrecho, sin grandes diferencias entre el de los quesos con un contenido de agua elevado, y por tanto más frescos, y el de los más secos.

Los valores obtenidos de cenizas y cloruros (Tabla II) se mueven también, como era de esperar, entre límites muy amplios. En cuanto a los de nitrógeno soluble y nitrógeno no proteico el aspecto más interesante a destacar es que dan cifras muy bajas, lo que confirma observaciones anteriores ².

A pesar de la gran variabilidad en la composición de los quesos manejados, las ecuaciones para el cálculo de A_w sometidas a prueba dieron, en general, una respuesta que puede considerarse muy satisfactoria (Tabla III). La menos adecuada para su aplicación en la determinación de la A_w del queso de Valdeteja es la propuesta por Marcos y col.⁴, pero debe de tenerse en cuenta que se trata de una fórmula pensada para quesos muy diferentes de éste, con un extracto seco menor del 60%, requisito que no cumplen la mayoría de las muestras estudiadas. Las de Fernández Salguero y col.¹ fueron también diseñadas para productos de características distintas a las del investigado por nosotros, pero, sorprendentemente, resultaron ser muy precisas, aunque no tan buenas en cuanto a exactitud, con una cierta tendencia a subvalorar los datos respecto a los obtenidos por el método de equilibrio con disoluciones patrón; de la consideración de los resultados de la Tabla III, puede deducirse que ambas ecuaciones podían adaptarse muy bien a la medida de la A_w en el queso de Valdeteja con sólo ligeros retoques para corregir la tendencia a dar valores demasiado bajos. La de Rüegg y Blanc ⁷ ofreció asimismo muy buena respuesta, tanto en precisión como en exactitud.

La ecuación propuesta por nosotros mejora incluso los resultados de las anteriores,

TABLA I
Actividad del agua, pH y humedad del queso de Valdeteja

N.º de muestra	Aw	pH	Humedad (%)
1	0,980	4,70	48,70
2	0,983	4,45	41,60
3	0,970	4,24	29,50
4	0,971	4,44	41,40
5	0,955	4,56	39,90
6	0,950	4,64	33,10
7	0,990	4,80	47,83
8	0,948	4,81	41,00
9	0,928	4,29	26,00
10	0,925	4,91	34,00
11	0,977	4,49	52,20
12	0,980	4,15	42,00
13	0,979	4,31	33,30
14	0,894	4,91	21,35
15	0,984	4,61	48,00
16	0,902	4,77	18,39
17	0,879	4,60	25,29
18	0,964	4,64	43,00
19	0,958	4,18	27,50
20	0,965	5,08	41,78
21	0,948	4,61	33,80
22	0,962	5,11	42,92
23	0,897	5,05	22,39
24	0,929	4,44	30,60
25	0,877	3,76	20,93
26	0,995	4,70	48,25
27	0,976	4,34	42,50
28	0,979	4,91	51,00
29	0,965	6,06	41,88
30	0,949	4,78	32,40
31	0,874	4,80	18,30
32	0,928	5,14	35,50
33	0,930	4,51	24,00
34	0,910	4,38	22,78
35	0,894	4,99	35,20
36	0,988	4,75	50,50
37	0,986	4,72	49,00
38	0,845	4,11	19,13
39	0,985	5,65	50,50
40	0,885	4,62	20,55
41	0,964	4,78	43,84
42	0,990	4,78	53,00
43	0,953	4,71	31,88
44	0,979	4,64	42,00
45	0,911	4,30	25,39
46	0,994	5,57	53,10
47	0,943	4,14	25,66
48	0,959	4,89	35,80
49	0,920	4,84	25,29
50	0,941	4,65	25,20

TABLA II
Cenizas, Cloruros, NS y NNP en el queso de Valdeteja*

N.º de muestra	Cenizas	Cloruros	NS	NNP
1	5,174	1,797	0,667	0,308
2	4,928	1,534		
3	7,017	5,220		
4	7,126	3,406	0,990	0,497
5	9,248	4,942		
6	8,217	4,924	1,479	0,773
7	5,368	1,455		
8	8,927	4,337		
9	11,985	6,615	1,769	0,884
10	12,118	6,118		
11	5,498	2,011	0,440	0,239
12	5,405	2,348		
13	6,066	3,033		
14	20,093	9,836		
15	5,208	1,938	0,625	0,260
16	22,349	9,679		
17	19,019	10,517		
18	6,535	2,651	0,767	0,348
19	7,964	4,389		
20	9,813	4,338		
21	9,586	4,970	0,977	0,533
22	8,364	4,170		
23	16,435	9,021		
24	14,435	6,466	1,241	0,783
25	24,510	10,415		
26	4,932	1,401		
27	6,823	3,501	0,847	0,294
28	6,333	2,078		
29	9,813	4,332		
30	10,111	5,247	1,171	0,493
31	23,224	10,273		
32	13,211	5,549		
33	12,417	7,333	1,583	0,808
34	18,349	7,638		
35	19,960	8,135		
36	5,749	2,308	0,544	0,247
37	4,979	1,612	0,612	0,255
38	27,548	13,748		
39	5,019	1,756	0,494	0,217
40	25,888	10,218		
41	7,869	3,968		
42	5,741	3,850	0,431	0,187
43	7,810	4,297		
44	7,857	3,452	1,047	0,428
45	16,213	6,153		
46	5,856	2,256	0,621	0,387
47	12,314	5,689		
48	11,098	5,158	1,226	0,579
49	15,500	6,405		
50	12,976	7,698	1,638	0,769

* Expresados en g/100 g de agua.

TABLA III
Cálculo de la Aw a partir de la composición química

M.	Ecuación 1		Ecuación 2		Ecuación 3		Ecuación 4		Ecuación 5	
	Aw	Diferencia*								
1	0,990	+0,010	0,951	-0,029	0,971	-0,009	0,975	-0,005	0,983	+0,003
2	0,991	+0,008	0,952	-0,031					0,986	+0,003
3	0,971	+0,001	0,940	-0,030					0,958	-0,012
4	0,981	+0,010	0,939	-0,032	0,959	-0,012	0,961	-0,010	0,969	-0,002
5	0,972	+0,017	0,927	-0,028					0,953	-0,002
6	0,972	+0,022	0,933	-0,017	0,951	+0,001	0,954	+0,004	0,956	+0,006
7	0,992	+0,020	0,950	-0,040					0,986	-0,004
8	0,976	+0,028	0,929	-0,019					0,958	+0,010
9	0,963	+0,035	0,911	-0,017	0,930	+0,002	0,935	+0,007	0,935	+0,007
10	0,965	+0,040	0,910	-0,015					0,938	+0,013
11	0,989	+0,012	0,949	-0,028	0,970	-0,007	0,972	-0,005	0,982	+0,005
12	0,987	+0,007	0,949	-0,031					0,980	0
13	0,983	+0,004	0,946	-0,033					0,974	-0,005
14	0,944	+0,050	0,864	-0,030					0,893	-0,001
15	0,989	+0,005	0,951	-0,033	0,971	-0,013	0,974	-0,010	0,983	-0,001
16	0,945	+0,043	0,851	-0,051					0,888	-0,014
17	0,941	+0,062	0,870	-0,009					0,892	+0,013
18	0,985	+0,021	0,943	-0,021	0,963	-0,001	0,968	+0,004	0,975	+0,011
19	0,975	+0,017	0,935	-0,023					0,960	+0,002
20	0,976	+0,011	0,924	-0,041					0,955	-0,010
21	0,972	+0,024	0,925	-0,023	0,947	-0,001	0,952	+0,004	0,952	+0,004
22	0,976	+0,014	0,932	-0,030					0,960	-0,002
23	0,949	+0,052	0,885	-0,012					0,908	+0,011
24	0,964	+0,035	0,897	-0,032	0,920	-0,009	0,934	+0,005	0,929	0
25	0,941	+0,064	0,839	-0,038					0,877	0
26	0,992	-0,003	0,952	-0,043					0,987	-0,008
27	0,980	+0,004	0,941	-0,035	0,961	-0,015	0,961	-0,015	0,969	-0,007
28	0,988	+0,009	0,944	-0,035					0,979	0
29	0,976	+0,011	0,924	-0,041					0,955	-0,010
30	0,970	+0,021	0,922	-0,027	0,943	-0,006	0,952	+0,003	0,949	0
31	0,942	+0,068	0,846	-0,028					0,882	+0,008
32	0,969	+0,041	0,904	-0,024					0,938	+0,010
33	0,959	+0,029	0,909	-0,021	0,929	-0,001	0,934	+0,004	0,930	0
34	0,957	+0,047	0,874	-0,036					0,911	+0,001
35	0,954	+0,060	0,865	-0,029					0,904	+0,010
36	0,987	-0,001	0,947	-0,041	0,969	-0,019	0,973	-0,015	0,979	-0,009
37	0,991	+0,005	0,952	-0,034	0,972	-0,014	0,977	-0,009	0,986	0
38	0,922	+0,077	0,821	-0,024					0,848	+0,003
39	0,990	+0,005	0,952	-0,033	0,973	-0,012	0,986	+0,001	0,985	0
40	0,942	+0,057	0,831	-0,054					0,875	-0,010
41	0,978	+0,014	0,935	-0,029					0,963	-0,001
42	0,978	-0,012	0,947	-0,043	0,969	-0,021	0,967	-0,023	0,970	-0,020
43	0,976	+0,023	0,936	-0,017					0,961	+0,008
44	0,980	+0,001	0,935	-0,044	0,955	-0,024	0,963	-0,016	0,966	-0,013
45	0,965	+0,054	0,887	-0,024					0,927	+0,016
46	0,987	-0,007	0,947	-0,047	0,968	-0,026	0,981	-0,013	0,979	-0,015
47	0,968	+0,025	0,909	-0,034					0,940	-0,003
48	0,971	+0,012	0,916	-0,043	0,938	-0,021	0,951	-0,008	0,947	-0,012
49	0,964	+0,044	0,891	-0,029					0,927	+0,007
50	0,957	+0,016	0,905	-0,036	0,926	+0,015	0,934	+0,007	0,928	-0,013

* Diferencia entre el valor de Aw calculado mediante la fórmula y el hallado experimentalmente.

Medias de las diferencias: Ec.1 = +0,024 ± 0,022; Ec.2 = -0,031 ± 0,009; Ec.3 = -0,010 ± 0,008.
Ec.4 = -0,005 ± 0,008; Ec.5 = -0,000 ± 0,008.

Ec.1: Aw = 1 - 0,033 x m.

Ec.2: Aw = 0,9808 - 0,0058 x (Cenizas).

Ec.3: Aw = 1,0013 - 0,0051 (Cenizas) - 0,0056 (NS).

Ec.4: Aw = 0,945 - 0,0056 (NNP) - 0,0059 (NaClH) - 0,0019 (Cenizas - NaClH) + 0,0105 (pH).

Ec.5: Aw = 1,00937 - 0,00898 x (NaCl) - 0,00274 x (Cenizas - NaCl).

lo que es esperable al ser formulada para este queso en particular. Es la más exacta de todas las probadas y también la más precisa, junto con la de Fernández-Salguero y colaboradores¹ que toma en consideración el contenido en cenizas y nitrógeno soluble. Sobre esta última, sin embargo, la nuestra presenta la ventaja de utilizar dos parámetros, cloruros y cenizas, casi siempre conocidos a "priori", ya que su determinación es práctica general en los estudios de composición. Tampoco puede decirse que el contenido en nitrógeno soluble requerido para aplicar la ecuación de Fernández-Salguero y col., sea un dato poco corriente, pero lo es menos que el correspondiente a los cloruros.

Por su sencillez, nos parece muy interesante la fórmula de los referidos autores¹ que relaciona la Aw con las cenizas, si bien al aplicarla a los quesos de Valdeteja debe ser modificada para eliminar su tendencia a proporcionar valores por debajo de los reales, sumando al término independiente la desviación media observada con respecto a los datos obtenidos experimentalmente:

$$Aw = 1,0116 - 0,0058 (\text{Cenizas})$$

Una interesante conclusión que puede deducirse de nuestro trabajo es que, al menos en el queso de Valdeteja, si se cuenta con buenos datos de composición puede calcularse la Aw mediante el empleo de fórmulas con tanta precisión como haciendo uso de métodos instrumentales (de ± 0,01 a ± 0,005, véase por ejemplo Rödel y col.⁶). Es de suponer que lo mismo pueda decirse para otras clases de quesos, tras introducir las modificaciones necesarias para el cálculo en cada tipo en particular.

BIBLIOGRAFIA

- 1) FERNANDEZ-SALGUERO, J.; ALCALA, M.; MARCOS, A. y ESTEBAN, M.A. (1986). Measurement and calculation of water activity in blue cheese. *J. of Dairy Res.*, 53, 639-644.
- 2) FRESNO, J.M.; RODRIGUEZ TUERO, J.; CARBALLO, J.; BERNARDO, A.; GONZALEZ PRIETO, J. y MARTIN SARMIENTO, R. (1988). Evolución de los componentes nitrogenados durante la maduración del queso de Valdeteja. *An. Fac. Vet. León*, 34, 101-109.
- 3) LICHSTEIN, H.C. y OGINSKY, E.L. (1965). Experimental microbial physiology. Págs. 2 y 142. W.H. Freeman and Company. San Francisco and London.
- 4) MARCOS, A.; ALCALA, M.; LEON, F.; FERNANDEZ-SALGUERO, J. y ESTEBAN, M.A. (1981). Water activity and chemical composition of cheese. *J. of Dairy Sci.*, 64, 622-626.
- 5) SERRANO MORENO, A. (1979). Evolución de varias microfloras y su interdependencia con las condiciones físico-químicas durante la maduración del salchichón. *Alimentaria*, 100, 39-56.
- 6) RODEL, W.; KRISPIEN, K. y LEISTNER, L. (1979). Measuring the water activity (Aw value) of meat and meat products. *Fleischwirtsch.*, 59, 849-851.
- 7) RUEGG, M. y BLANC, B. (1983). International Symposium on properties of water in foods, n.º 3 (ISOPOW III) Beaune. Citado en referencia 1.
- 8) VAKALERIS, D.G. y PRICE, W.V. (1959). A rapid spectrophotometric method for measuring cheese ripening. *J. of Dairy Sci.*, 42, 264-276.