
Código 1027. Caracterización fisicoquímica y grado de lipólisis en leche cruda. Impacto en la calidad de los quesos rallados durante las diferentes estaciones del año.

Campos, S; Audero, G; Adorni, MB; Marmo, L; Scavino A; Risso, A; Costabel, L.

Instituto de Investigación de la Cadena Láctea (INTA - CONICET), Estación Experimental Agropecuaria. Rafaela, Ruta 34 Km 227. Rafaela, Santa Fe, Argentina.

E-mail: campos.sonia@inta.gob.ar

RESUMEN

El grado de lipólisis de la leche es un indicador de calidad de la materia prima, que puede condicionar la calidad de los productos lácteos elaborados. En quesos, un nivel elevado de lipólisis en la materia prima puede ocasionar el desarrollo de off-flavours. El objetivo de este trabajo fue estudiar la evolución de la lipólisis desde la materia prima hasta el queso rallado durante su almacenamiento. Se realizaron muestreos mensuales durante un año. Se realizó la caracterización fisicoquímica (FQ) de la leche cruda (LC), los quesos Reggianito elaborados a partir de esa leche, a tiempo 0 (Q0) y 120 antes del rallado (Q120) y los quesos rallados obtenidos a partir de estos últimos (QR), utilizando metodología de referencia. En muestras de LC, Q y QR durante el tiempo de almacenamiento (0, 30, 60 y 90 días) se realizó la determinación de lipólisis, siguiendo los lineamientos de la norma ISO 1740/IDF 6:2004. Las muestras de cada producto evaluado (LC, Q0, Q120 y QR a los diferentes tiempos de almacenamiento) fueron agrupadas por estación del año, en función de la leche utilizada como materia prima. En LC y Q0, la única variable que presentó diferencias estadísticamente significativas ($P < 0,05$) en función de la estación del año, fue la lipólisis. En ambos productos, las muestras de leche cruda de invierno presentaron valores significativamente mayores al resto. En LC, los resultados fueron 1.37 ± 0.10 ; 0.76 ± 0.14 ; 0.66 ± 0.01 y 0.89 ± 0.27 mmoles/100g grasa en las muestras de invierno, primavera, verano y otoño respectivamente. Mientras que en Q0, los datos analíticos obtenidos fueron 1.62 ± 0.05 ; 1.06 ± 0.23 ; 0.92 ± 0.09 y 0.81 ± 0.05 moles/100g grasa en las muestras de invierno, otoño, primavera y verano respectivamente. Los valores promedio de composición FQ de los Q0 fueron 38.53 ± 1.03 ; 5.41 ± 0.04 ; 38.97 ± 1.55 ; 31.58 ± 0.52 ; 1.37 ± 0.14 para los parámetros humedad (H), pH, grasa (G), proteínas (P) y cloruro de sodio (NaCl) respectivamente. La composición FQ de los Q120 fue 33.35 ± 0.69 ; 5.40 ± 0.06 ; 39.02 ± 2.19 ; 32.82 ± 1.79 ; 2.16 ± 0.29 ; 1.38 ± 0.69 para los parámetros H, pH, G, P, ClNa y lipólisis respectivamente. Con respecto a los quesos rallados a tiempo 0, la composición FQ fue de 17.33 ± 2.77 ; 5.33 ± 0.08 ; 37.37 ± 1.97 ; 39.88 ± 1.96 ; 3.05 ± 0.28 ; 1.58 ± 0.67 para los parámetros H, pH, G, P, NaCl y lipólisis respectivamente. En QR a tiempo 0, no se observaron diferencias en cuanto al nivel de lipólisis. A medida que progresa el tiempo de almacenamiento, los QR comienzan a diferenciarse en función a la lipólisis. Se observa que, a los 60 días, el valor promedio de las muestras de invierno resultó significativamente mayor al resto ($P < 0,05$), condición que se mantiene a los 90 días. Los valores promedio de lipólisis a ese tiempo fueron 3.46 ± 0.34 ; 2.58 ± 0.21 ; 2.37 ± 0.18 y 1.62 ± 0.53 mmoles/100g grasa en las muestras de invierno, primavera, verano y otoño respectivamente. En conclusión, los mayores valores de lipólisis registrados en las LC de invierno condujeron a QR con niveles de lipólisis elevados, lo que podría ocasionar defectos de flavour en los QR almacenados por largo tiempo. Estos estudios serán complementados con análisis más específicos, como detección de compuestos volátiles y evaluación sensorial.

Palabras clave: calidad, lipólisis, leche cruda, queso

1. Introducción

El queso es un alimento que se ha consumido desde la antigüedad y que ha llegado hasta nuestros días conservando las técnicas de elaboración originales. Ocupa un lugar de privilegio dentro de los alimentos por sus características nutritivas, funcionales, texturales y sensoriales (Ramírez López y Vélez Ruiz, 2012).

Aunque la mayor parte del queso se consume como "Queso de mesa", que puede definirse arbitrariamente como aquél que se puede comer solo o acompañado de pan o galletas, también se ingieren cantidades importantes de queso como ingrediente en diferentes platos (Guinee y Kilcawley, 2017). Un ejemplo característico del uso del queso como ingrediente, es el queso rallado, el cual es extensamente empleado en todo el mundo para la preparación de diversos platos, como por ejemplo pastas, pizzas, ensaladas, gratinado de verduras o relleno de empanadas, fajitas y otras comidas típicas.

Según el Art. 640 del CAA, los quesos rallados deberán responder a los siguientes requisitos sensoriales y fisicoquímicos:

- Aspecto y textura: gránulos o hebras más o menos finos.
- Color: blanco amarillento a amarillo, dependiendo de la variedad o variedades de queso de las cuales provenga.
- Olor: característico, más o menos intenso, de acuerdo con la variedad de queso o las variedades de queso de las cuales provenga.
- Humedad en g./100 g: Para los quesos rallados deshidratados con predominancia (> 50% m/m) de quesos de baja humedad: Máx. 20,0 g./100 g, y para los quesos rallados con predominancia (> 50% m/m) de quesos de mediana humedad: Máx. 30,0 g./100 g.
- Materia Grasa en Extracto Seco g./100 g: La Materia Grasa en Extracto Seco debe corresponder al promedio ponderado de los valores de materia grasa en extracto seco establecidos para las variedades en las proporciones utilizadas.

En nuestro país, para obtener quesos rallados, se parte de quesos duros, especialmente de queso Reggianito. Esto es porque, debido a sus características, tiene la propiedad de fracturarse fácilmente dando lugar a pequeñas partículas homogéneas, y además por el flavour intenso que presenta este tipo de queso, lo cual es fundamental ya que el mismo debe destacarse cuando se lo usa como ingrediente.

Haciendo referencia a la calidad del queso rallado, la misma depende de la calidad del queso Reggiano y de la tecnología utilizada por la industria para realizar el proceso (Zanoni y Hunter, 2015). Su calidad sensorial está además muy influenciada por la calidad de la leche utilizada para su elaboración, la cual depende en gran medida del tipo de alimentación que reciben los animales, y de las variaciones estacionales, que condicionan la calidad de la pastura (Skeie, 2010; Descalzo y col., 2012; Summer y col., 2015; Costabel y col., 2018; Ianni y col., 2019).

La lipólisis refiere a un conjunto de reacciones de hidrólisis de los triacilglicérols para dar di- o mono- acilglicérols, ácidos grasos libres (AGL) y glicerol (McSweeney, 2011). En los quesos duros de pasta cocida la degradación de los triglicéridos para dar AGL y sus derivados es significativa, probablemente debido al largo periodo de maduración, que permite la expresión de la actividad lipolítica relativamente débil que está presente en el queso (Gobetti y DiCagno, 2003). La lipólisis así desarrollada es una transformación necesaria para la formación del flavour genuino de este tipo de producto, en el que los AGL influyen directamente, especialmente los de cadena corta, que son volátiles. Los AGL de cadena media y larga pueden ser transformados por acción enzimática en otros compuestos volátiles, que impactan fuertemente en el flavour (Collins y col., 2003).

La degradación de los lípidos a través de reacciones de oxidación es común en alimentos con alto contenido graso. Además, la formación y el catabolismo de los ácidos grasos se favorece dado el prolongado tiempo de maduración (Vélez y col., 2022). Sihufe y col. (2007) también informaron un incremento en la formación de AGL con la maduración en quesos Reggiano, y Sihufe y col. (2010) correlacionaron la aparición del flavour genuino característico en este tipo de quesos con el proceso de lipólisis.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la evolución de la lipólisis desde la materia prima hasta el queso rallado durante su almacenamiento.

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

Para este estudio, se tomaron muestras de la leche utilizada para la elaboración de los quesos duros, de los quesos duros elaborados con esas leches a tiempo 0 (posterior a la

salida de salmuera) y antes del rallado (120 días), y de los quesos rallados, a diferentes tiempos de almacenamiento. Las muestras fueron provistas por una empresa láctea de la provincia de Santa Fe. Los quesos duros y los rallados se elaboraron utilizando tecnología estandarizada para ambos casos. De esta forma, los cambios observados en la calidad del queso rallado, específicamente en el nivel de lipólisis, pueden atribuirse a la calidad de la leche utilizada como materia prima, al impacto de ésta sobre la bioquímica de maduración de los quesos duros, y a los cambios que se generan durante el almacenamiento del producto.

2.2. Diseño experimental

Se realizaron muestreos estacionales de la leche de tanque utilizada en la elaboración de los quesos. Se evaluaron los quesos elaborados con esa leche y los quesos rallados obtenidos a partir de ese lote, de manera de mantener la trazabilidad leche-queso-queso rallado. Se realizaron muestreos durante un año, evaluándose 3 leches por estación, completando un total de 12 muestras, correspondientes a 12 lotes de elaboración de queso rallado.

2.3. Análisis de las muestras

Leche: En las muestras de leche cruda (LC) se evaluó la composición química (CQ): grasa, proteína y lactosa a través de metodología infrarroja (ISO 9622 IDF 141:2013). Además, se realizó la determinación de lipólisis a través de la medición de AGL totales según norma ISO 1740/IDF 6:2004.

Queso duro: Sobre las muestras de queso a tiempo cero (Q0) y queso a 120 días (Q120) se analizó la CQ: materia grasa (IRAM 14003-8:2007), proteínas (ISO/TS 8968-3:2004-IDF 20-3:2004) sólidos totales (IRAM 14014:2018), cloruro de sodio (IRAM 14023-2:2008), pH utilizando método potenciométrico, de acuerdo al método estándar de la APHA (Bradley y col., 1993) y lipólisis según norma ISO 1740/IDF 6:2004.

Queso rallado: En los quesos rallados (QR) se evaluó la CQ a tiempo cero: materia grasa, proteínas, sólidos totales y cloruro de sodio, utilizando para todos los casos normas de referencia ya mencionadas y pH. Durante el almacenamiento se analizó lipólisis según lo descrito para muestras de queso, a diferentes tiempos de almacenamiento: 0, 30, 60 y 90 días.

2.4. Análisis estadístico:

Los datos se analizaron estadísticamente, mediante Análisis de la Varianza (ANOVA) para cuantificar las diferencias estacionales. Para esto se utilizó el software estadístico InfoStat (Universidad Nacional de Córdoba).

3. Resultados y discusión

3.1. Leche

En la tabla 1 se muestran los valores promedio y la desviación estándar de los análisis realizados en leche cruda, agrupados por estación. La única variable que presentó diferencias estadísticamente significativas ($P < 0,05$) en función de la estación del año, fue la lipólisis. Los valores de lipólisis obtenidos se encuentran dentro de lo esperado para leche cruda fresca: 0.3 a 1 mmoles AGL/100 g grasa, según lo reportado por Jubert y col. (2022).

Tabla 1. Valores promedio \pm desviación estándar de composición química y lipólisis en muestras de leche cruda.

Estación	grasa	proteína	lactosa	LIP
	(g%)			(moles/100g grasa)
Invierno	3.50 \pm 0.14	3.21 \pm 0.09	4.67 \pm 0.05	1.37 \pm 0.10 ^a
Otoño	3.69 \pm 0.08	3.30 \pm 0.02	4.66 \pm 0.04	0.89 \pm 0.27 ^b
Primavera	3.50 \pm 0.13	3.27 \pm 0.14	4.97 \pm 0.37	0.76 \pm 0.14 ^b
Verano	3.52 \pm 0.17	3.16 \pm 0.12	4.75 \pm 0.13	0.66 \pm 0.01 ^b

^{a,b} Los promedios dentro de la misma columna con letras diferentes resultaron estadísticamente diferentes.

En cuanto a la CQ de las muestras de LC (tabla 1), los resultados se encuentran dentro de valores normales para esta matriz, siendo comparables con los registrados en el trabajo de Meinardi y col. (2022), en el que la leche destinada a quesería presenta una composición promedio de 3.60% de grasa, 3.50% de proteína y 4.50% de lactosa. Las muestras de LC analizadas se clasifican como materia prima de calidad aceptable, cumpliendo con un valor de proteínas dentro del rango estipulado por la bibliografía (3.2 - 3.5%). Según estos resultados, la estación del año no afectaría la composición fisicoquímica de las leches.

3.2. Quesos a tiempo cero

En las muestras de Q0, la única variable que presentó diferencias estadísticamente significativas ($P < 0,05$) en función de la estación del año, fue la lipólisis, tal como se observó en la leche. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para esta matriz.

Tabla 2. Valores promedio \pm desviación estándar de lipólisis en muestras de queso a tiempo cero.

Estación	LIP (moles/100g grasa)
Invierno	1.62 ± 0.05^a
Otoño	1.06 ± 0.23^b
Primavera	$0.92 \pm 0.09^{b,c}$
Verano	0.81 ± 0.05^c

a,b,c Los promedios dentro de la misma columna con letras diferentes resultaron estadísticamente diferentes.

En cuanto a la CQ correspondiente a las muestras de Q0, los valores de humedad obtenidos fueron de 38.26 ± 0.60 ; 39.00 ± 0.92 ; 38.42 ± 1.57 y $38.43 \pm 1.04\%$ para invierno, otoño, primavera y verano, respectivamente. En este trabajo se registraron valores de humedad por debajo de los reportados en la bibliografía para quesos a tiempo cero, siendo éstos de: 41.18 y 40.17% para primavera y otoño respectivamente por Vélez y col. (2009); $39.6 \pm 0.5\%$ por Sihufe y col. (2010) y $40.1 \pm 0.2\%$ por Ceruti y col. (2014).

3.3. Quesos a tiempo 120 días

En las muestras de Q120, la lipólisis presentó diferencias estadísticamente significativas ($P < 0,05$) en función de la estación del año. En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos para esta matriz. Los mismos se encuentran dentro del rango reportado por otros autores para ese tiempo de maduración (Wolf y col., 2010, Vélez y col., 2021).

Tabla 3. Valores promedio \pm desviación estándar de lipólisis en muestras de queso a tiempo 120 días.

Estación	LIP (moles/100g grasa)
Invierno	1.88 ± 0.34^a
Otoño	0.84 ± 0.31^b
Primavera	0.80 ± 0.08^b
Verano	$1.31 \pm 0.35^{a,b}$

a,b Los promedios dentro de la misma columna con letras diferentes resultaron estadísticamente diferentes.

En cuanto a la CQ correspondiente a las muestras de Q120, los valores de humedad y grasa en base seca (BS) obtenidos se muestran en la tabla 4. Se observó que

los quesos elaborados con leches de otoño y de verano tuvieron un valor porcentual de grasa BS por encima del valor recomendado por la bibliografía. Según Fox y col. (2000) y Guinee y Kilcawley (2004), el contenido de grasa sugerido que disminuirían los riesgos de rancidez oxidativa durante el almacenamiento es hasta 39 %BS. Con respecto a la humedad, la totalidad de las muestras cumplen con lo estipulado para queso Reggiano según la legislación argentina (CAA, Capítulo VIII, art. 635; ANMAT, 2018), de hasta 35,9% de humedad para quesos de pasta dura semigraso o graso (mínimo de materia grasa de 32% p/p, en BS). Los resultados obtenidos coinciden con lo reportado por Wolf y col. (2021), en donde la composición media del queso Reggiano es de 33.90 ± 1.60 , 38.90 ± 3.50 , % para los parámetros H y grasa BS respectivamente.

Tabla 4. Valores promedio \pm desviación estándar de humedad y grasa en base seca, en muestras de queso a 120 días.

Estación	humedad	Grasa BS
	(g%)	
Invierno	34.01 ± 0.18	37.53 ± 2.75
Otoño	33.86 ± 0.71	40.06 ± 2.05
Primavera	32.74 ± 1.04	38.19 ± 1.63
Verano	32.79 ± 0.83	40.31 ± 2.34

3.4. Variación de la lipólisis en queso rallado durante el almacenamiento

Con respecto a los quesos rallados a tiempo 0, la composición fisicoquímica fue de 17.33 ± 2.77 ; 5.33 ± 0.08 ; 37.37 ± 1.97 ; 39.88 ± 1.96 ; 3.05 ± 0.28 ; 1.58 ± 0.67 para los parámetros H, pH, G, P, NaCl y lipólisis respectivamente. La totalidad de las muestras cumplen con lo estipulado según el CAA, para quesos rallados obtenidos a partir de quesos de baja humedad.

A tiempo 0, no se observaron diferencias significativas en el nivel de lipólisis, agrupando los quesos por estación, en función de la leche con la cual fueron elaborados. Sin embargo, a medida que progresa el tiempo de almacenamiento, los QR comienzan a diferenciarse en función a la lipólisis. Se observó que, a los 60 días, el valor promedio de las muestras de QR elaborados con leches de invierno resultó significativamente mayor al resto ($P < 0,05$), condición que se mantiene a los 90 días. Los valores promedio de lipólisis a ese tiempo fueron 3.46 ± 0.34 ; 2.58 ± 0.21 ; 2.37 ± 0.18 y 1.62 ± 0.53 mmoles/100g grasa en las muestras de invierno, primavera, verano y otoño respectivamente. Esto se evidencia

en la figura 1, en la cual se muestran los niveles de lipólisis según del tiempo de almacenamiento en las diferentes estaciones del año.

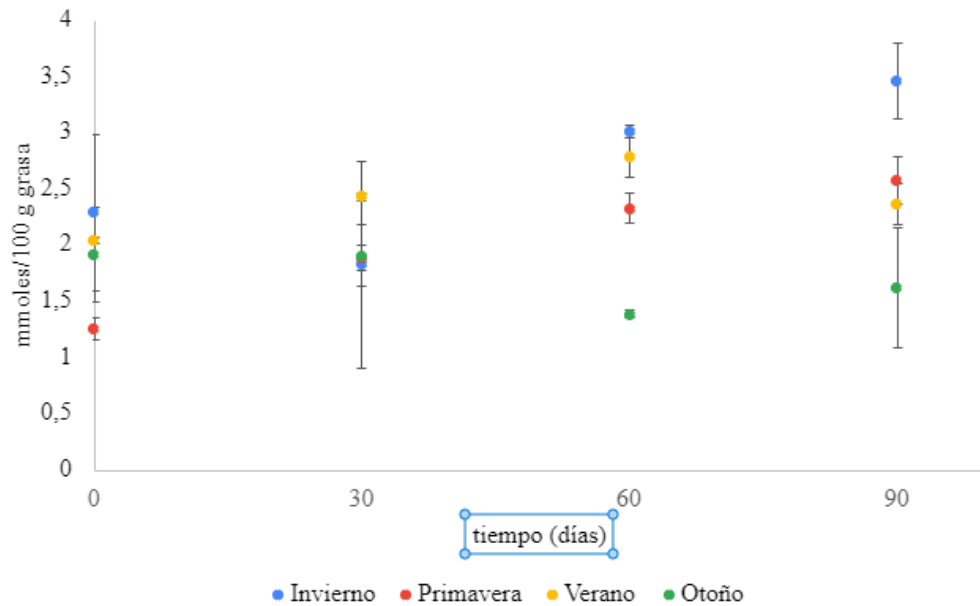


Figura 1. Valores promedio \pm desviación estándar de lipólisis en función del tiempo de almacenamiento.

4. Conclusiones

Los mayores valores de lipólisis registrados en las leches crudas de invierno condujeron a quesos rallados que a partir de los 60 días de almacenamiento resultaron en quesos con niveles de lipólisis elevados. Esto podría ocasionar defectos de flavour en los quesos rallados almacenados por largos períodos de tiempo. Estos estudios serán complementados con análisis más específicos, como detección de compuestos volátiles y evaluación sensorial.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria a través del proyecto codificado 2023-PE-L04-I119.

6. Referencias

- ANMAT (2018). Agencia Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica. Código Alimentario Argentino. Recuperado del sitio web <https://www.Argentina.gob.ar/anmat/codigoalimentario>
- Ceruti, R. J., Zorrilla, S. E., Sabbag, N. G., Costa, S. C., & Sihufe, G. A. (2014). Effect of increased initial ripening temperature on the sensory characteristics of Reggianito cheese. *International Journal of Dairy Technology*, 67(4),

539-546.

Collins, Y. F.; McSweeney, P. L. H. & Wilkinson, M. G. (2003). Lipolysis and free fatty acid catabolism in cheese: A review of current knowledge. *International Dairy Journal*, 13(11), 841–866.

Costabel L., Audero G., Campos, S., Cuatrin, A., Sanow, L. & Tieri, M. (2018). Efecto del aporte proteico en la dieta de vacas lecheras sobre la calidad de leche y del queso Reggianito. VII Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Córdoba, Argentina.

Descalzo, A. M., Rossetti, L., Páez, R., Grigioni, G., García, P. T., Costabel, L., & Taverna, M. A. (2012). Differential characteristics of milk produced in grazing systems and their impact on dairy products. Capítulo 15. En: *Milk production—Advanced genetic traits, cellular mechanism, animal management and health*, 339-368.

Fox, P. F. & McSweeney, P. L. (2004). Cheese: An overview. En *Cheese- Chemistry, Physics and Microbiology*. Volumen 1 General Aspects. Third edition (Eds.: Fox, P. F.; McSweeney, P.L.H.; Cogan, T.M. y Guinee, T. P.). Elsevier Academic Press, Londres, Reino Unido, pág. 1-19.

Gobetti M. & DiCagno, R. (2003). Hard Italian Cheeses ripening. En *Encyclopedia of Dairy Science Vol 1*. (Eds. Roginsky, H.; Fuquay, J. y Fox P.) Academic Press, Reino Unido. pág. 378-385.

Guinee, T. & Kilcawley, K. (2017). Ingredient Cheese and Cheese-Based Ingredients. 10.1016/B978-0-12-417012-4.00029-6.

Ianni, A., Innosa, D., Martino, C., Bennato, F., & Martino, G. (2019). Compositional characteristics and aromatic profile of caciotta cheese obtained from Friesian cows fed with a dietary supplementation of dried grape pomace. *Journal of Dairy Science*, 102(2), 1025-1032.

Jubert, A., & Echeverría, J. (2022). Alteración de la calidad de la leche por lipólisis. *Revista Vaca Pinta* n.º 35 diciembre 2022.

Meinardi, C; Vénica, C; Giménez, P; Mercanti, D; Vélez, A; George, G; Perotti, MC; Bergamini, C. (2022). Leche destinada a quesería. En: Reinheimer, Jorge (Ed.), *Los quesos argentinos: producción, características y nuevas propuestas*, 1a ed. Ediciones UNL, Santa Fe. pp. 27-67.

Perotti, M. C., Bernal, S. M., Meinardi, C. A., & Zalazar, C. A. (2005). Free fatty acids profiles of Reggianito Argentino cheese produced with different starters. *International Dairy Journal*, 15:1150-1155.

Ramírez-López, C., & Vélez-Ruiz, J. F. (2012). Quesos frescos: propiedades, métodos de determinación y factores que afectan su calidad. *Temas selectos de ingeniería de alimentos*, 6(2), 131-148.

Sihufe, G. A., Zorrilla, S. E., Mercanti, D. J., Perotti, M. C., Zalazar, C. A., & Rubiolo, A. C. (2007). The influence of ripening temperature and sampling site on the lipolysis in Reggianito Argentino cheese. *Food Research International*, 40(10), 1220-1226.

Sihufe, G. A., Zorrilla, S. E., Sabbag, N. G., Costa, S. C., & Rubiolo, A. C. (2010). The influence of ripening temperature on the sensory characteristics of Reggianito Argentino cheese. *Journal of Sensory Studies*, 25(1), 94-107.

Skeie, S. (2010). Milk quality requirements for cheesemaking. In *Improving the safety and quality of milk* (pp. 433-453). Woodhead Publishing.

Summer, A., Franceschi, P., Formaggioni, P., & Malacarne, M. (2015). Influence of milk somatic cell content on Parmigiano-Reggiano cheese yield. *Journal of Dairy Research*, 82(2), 222-227.

Vélez, M A., Audero, G, Costabel, L M., Cuatrin, A, Taverna, M. (2009). Influencia de la variación estacional y de la proporción de alfalfa en la dieta de vacas lecheras en la composición de quesos Reggianito. *Revista de Producción Animal*.

Vélez, M. A., Perotti, M. C., Cuffia, F., Wolf, V., Peralta, G., Pozza, L., ... & Meinardi. (2022). C. 4.1. 3. Pasta dura. Los quesos argentinos. En Reinheimer, Jorge (Ed.), *Los quesos argentinos: producción, características y nuevas propuestas*, 1a ed. Ediciones UNL, Santa Fe. pp. 133-159.

Wolf, I. V., Perotti, M. C., Bernal, S. M., & Zalazar, C. A. (2010). Study of the chemical composition, proteolysis, lipolysis and volatile compounds profile of commercial Reggianito Argentino cheese: Characterization of Reggianito Argentino cheese. *Food Research International*, 43(4), 1204–1211.

Wolf, I., Palma, S., Bergamini, C., & Perotti, M. C. (2021). 2. Caracterización de quesos típicos argentinos. Avances y tendencias en la industria láctea. En: Reinheimer Jorge (Ed.), *Avances y tendencias en la industria láctea: la contribución argentina desde el INLAIN*. 1° Edición, Santa Fe: Ediciones UNL, Santa Fe, pp. 91-105.

Zannoni, M., & Hunter, E. A. (2015). Relationship between sensory results and compliance scores ingrated Parmigiano-Reggiano cheese. *Italian Journal of Food Science*, 27(4).