COMPOSICIÓN EN ÁCIDOS GRASOS DE LA LECHE DE OVEJA ASSAF Y MODIFICACIÓN EN EL PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES DEL QUESO DE TERUEL DURANTE LA MADURACIÓN

Estrada O[1]., Molino F[1]., Joy M[1], Ariño A[2]. y Juan T[1].
[1]Centro de Investigación y Tecnología Agroalimentaria de Aragón, Avda. Montañana, 930, 50059 Zaragoza. E-mail: olaiaestrada@yahoo.es
[2]Facultad de Veterinaria de Zaragoza. C/ Miguel Servet, 177, 50013 Zaragoza

INTRODUCCIÓN

La composición en ácidos grasos totales del queso, generalmente, es similar a la de la leche de partida (Luna *et al*., 2005), encontrándose las principales diferencias en el perfil de ácidos grasos liberados a lo largo de la maduración. La composición de la grasa láctea determina en gran medida el sabor y flavor que se va a desarrollar en el queso y factores como la raza, la alimentación y el estado de lactación de los animales afectan directamente a la proporción y posición de los diferentes ácidos grasos en los triglicéridos (Scintu y Piredda, 2007).
En la lipólisis que tiene lugar durante la maduración del queso, los triglicéridos, principales lípidos de la leche, son hidrolizados por enzimas lipolíticas (lipasas y esterasas), dando lugar a ácidos grasos libres (AGL), mono- y diglicéridos. La liberación y acumulación de AGL, tiene gran importancia en el desarrollo del flavor de los quesos.
Las enzimas lipolíticas responsables de la hidrólisis pueden provenir de diferentes fuentes como la leche, enzimas de la pasta del cuajo, enzimas microbianas procedentes de cultivos iniciadores y no iniciadores, y lipasas añadidas, en el caso que se añadan en la fabricación (McSweeney y Sousa, 2000). Los ácidos grasos de los triglicéridos pueden ser esterificados en todas las posiciones (*sn*-1, *sn*-2 y *sn*-3). La posición de los ácidos grasos no es aleatoria y su posición determina de qué triglicérido se trata. Los ácidos grasos de cadena corta, como el ácido butírico (C4:0) y el ácido caproico (C6:0), predominan en la posición *sn*-1 y *sn*-3, respectivamente y en la posición *sn*-2 predominan los ácidos grasos de cadena larga, como el ácido palmítico (C16:0) (Balcão y Malcata, 1998).
El objetivo del presente trabajo fue estudiar los cambios producidos en el perfil lipídico de los AGL generados en la lipólisis del Queso de Teruel, queso artesano de leche cruda de oveja Assaf elaborado con un innovador molde octolobulado, respecto a la composición en ácidos grasos totales de la leche de partida.

MATERIAL Y MÉTODOS

La determinación de los ácidos grasos totales en las muestras de leche se realizó según la metodología propuesta por Luna *et al.* (2005b) basada en la transformación de los ácidos grasos en ésteres metílicos mediante la catálisis metabólica de los glicéridos con KOH, según se describe en el método de la norma UNE-EN ISO 5509:2000. Los ésteres metílicos de los ácidos grasos fueron separados en una columna capilar (HP-88 100 m x 0,25 mm x 0,20 m) de Agilent Technologies (Waldbronn, Germany), utilizando un cromatógrafo de gases (CG) Hewlett-Packard 6890 HP Series GC System con inyector automático y detector de ionización de llama (FID). Se analizaron un total de 810 muestras de leche procedentes de 270 ovejas de raza Assaf.
En el queso, la extracción, separación y determinación de los AGL presentes se realizó según el método propuesto por De Jong y Badings (1990), tal y como describe Chávarri *et al.* (1997). Los AGL se separaron de los triglicéridos con un extractor en fase sólida automático Gilson GX-271 utilizando columnas de intercambio aniónico de aminopropilo (Sec-Pack Vac 3 ml (500 mg) de Waters, Waters Corporation, Milford, Massachussetts 01757). El extracto obtenido tras la purificación mediante la extracción en fase sólida se inyectó directamente, sin derivatizar, en el cromatógrafo de gases (CG-FID). Se utilizó una columna capilar de polietilenglicol entrecruzado HP-Innowax (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). Las muestras de queso se elaboraron en la quesería perteneciente a la misma explotación lechera bajo las condiciones establecidas en el Pliego provisional de condiciones del Queso de Teruel. Fueron analizados doce quesos con una maduración de 6 meses, procedentes de tres lotes de fabricación diferentes.

Para identificar diferencias estadísticamente significativas entre medias se aplicó la prueba *t-student*, utilizando el programa estadístico *Graph Pad Prism 3.03*.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los ácidos grasos mayoritarios tanto en la leche como en el queso fueron el ácido palmítico (C16:0), el ácido oleico (C18:1), el ácido esteárico (C18:0), el ácido mirístico (C14:0) y el ácido cáprico (C10:0) *(Tabla1).* Los ácidos grasos mayoritarios coinciden con los resultados presentados por otros autores para la composición en ácidos grasos de leche procedente de ovejas de raza Assaf (Luna *et al.* 2005; Toral *et al.* 2010).

El porcentaje de los ácidos grasos, butírico (C4:0), caproico (C6:0), caprílico (C8:0), palmitoleico (C16:1), esteárico (C18:0) y linolénico (C18:3) de la leche fue significativamente diferente a la composición en AGL del queso de Teruel ($p<0,05$). Sin embargo, en el resto de ácidos grasos estudiados no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre la leche y el queso ($p>0,05$).

La proporción de los ácidos grasos de cadena corta (C4:0 a C8:0) fue la que presentó mayores modificaciones. El ácido butírico, presente en un 2,64% en la leche, pasó a encontrarse en un porcentaje de 5,16% en el queso, en forma de AGL. El hecho de que el ácido butírico se encuentre en una concentración relativa mucho mayor al final de la maduración del Queso de Teruel se explica tanto por la selectividad de las enzimas lipolíticas presentes en el queso para hidrolizar los enlaces exteriores éster de los di- o triglicéridos (posiciones *sn-1* y *sn-3*) como por su síntesis por parte de la microbiota presente en el queso. El C4:0, al igual que otros ácidos grasos de cadena corta y media, se encuentra principalmente en la posición *sn-3* y es liberado principalmente por enzimas lipolíticas (Bills y Day, 1964; Deeth y Touch, 2000; McSweeney y Sousa, 2000; Collins *et al*., 2003). Los AGL, especialmente los de cadena corta, liberados en la lipólisis, son los que contribuyen directamente al flavor de los quesos (McSweeney y Sousa, 2000; Poveda *et al*., 2000), debido a sus bajos umbrales de percepción, mientras que los AGL de cadena larga, de más de 14 átomos de carbono, se considera que tienen menor importancia en el flavor (Molimard y Spinnler, 1996).

El perfil de los AGL en el Queso de Teruel presentó modificaciones respecto a la composición en ácidos grasos totales de la grasa láctea de la leche de partida. Este hecho pone de manifiesto la selectividad de las lipasas durante la maduración del queso por hidrolizar ciertas posiciones de los ácidos grasos en los triglicéridos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Balcão, V. M., Malcata, F. X. 1998. Biotechnol. Adv. 16(2), 309-341. • Bills, D. D., Day, E. A. 1964. J. Dairy Sci. 47(7), 733-738. • Chavarri, F., Virto, M., Martin, C., Najera, A. I., Santisteban, A., Barron, L. J. R., DeRenobales, M. 1997. J. Dairy Res. 64(3), 445-452. • Collins, Y. F., McSweeney, P. L. H., Wilkinson, M. G. 2003. Int. Dairy J. 13(11), 841-866. • De Jong, C., Badings, H. 1990. HRC-J. High Resolut. Chromatogr. 13(2), 94-98. • Deeth, H., Touch, V. 2000. Aust. J. Dairy Technol. 55(3), 153-168. • UNE-EN ISO 5509:2000. • Luna, P., Fontecha, J., Juárez, M., de la Fuente, M. A. 2005a. Lipids. 40(5), 445-454. • Luna, P., Juárez, M., de la Fuente, M. A. 2005b. J. Dairy Sci. 88(10), 3377-3381. • McSweeney, P. L. H., Sousa, M. J. 2000. Lait. 80(3), 293-324. • Molimard, P., Spinnler, H. E. 1996. J. Dairy Sci. 79(2), 169-184. • Poveda, J. M., Perez-Coello, M. S., Cabezas, L. 2000. Eur. Food Res. Technol. 210(5), 314-317. • Scintu, M. F., Piredda, G. 2007. 68(1–2), 221-231. • Toral, P.G., Frutos, P., Hervás, G., Gómez-Cortés, P., Juárez, M., De la Fuente, M.A. 2010. J. Dairy Sci.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido realizado bajo la financiación del Proyecto INIA PET200701-C07 “Mejora de la cabaña ganadera de ovino lechero y tipificación del queso con IGP Queso de Teruel”. Los autores quieren agradecer la colaboración de la Asociación Turolense de Productores de Leche y Queso, al Grupo Consolidado de Investigación A01 y A49 (DGA) y al Fondo Social Europeo.

Tabla 1. *Composición (%) ± desviación estándar de los ácidos grasos de la grasa láctea y de ácidos grasos libres de muestras de Queso de Teruel.*

	C4:0	C6:0	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
LECHE	2,64	2,49	2,62	8,04	4,50	10,24	31,15	1,08	10,45	21,85	4,26	0,68
DS	0,45	0,37	0,45	1,59	0,93	1,29	1,81	0,35	1,88	3,36	0,82	0,16
QUESO	5,16	2,22	2,29	8,13	4,66	10,65	30,67	1,92	7,41	21,08	4,56	1,25
DS	0,70	0,21	0,19	0,68	0,47	0,67	0,91	0,13	0,57	1,52	0,33	0,11
p-valor	***	*	*	ns	ns	ns	ns	***	***	ns	ns	***

FATTY ACID COMPOSITION OF ASSAF'S SHEEP MILK AND MODIFICATION IN THE PROFILE OF FREE FATTY ACID OF THE CHEESE FROM TERUEL (SPAIN) DURING RIPENING

ABSTRACT: We have studied the changes in the lipid profile of free fatty acids generated during Teruel cheese ripening in comparison to the composition of the total fatty acids of the starting milk. Teruel cheese is an artisanal product elaborated from raw sheep's milk with an innovative mold of eight lobes. The milk samples (n=810) were from Assaf ewes and the cheese samples (n=12) were elaborated in the same dairy farm following the production method in compliance with the provisional Product Specification for Teruel cheese. The proportion of the fatty acids butyric (C4:0), caproic (C6:0), caprylic (C8:0), palmitoleic (C16:1), stearic (C18:0) and linolenic (C18:3) of the starting milk was significantly different from the composition in free fatty acids of the Teruel cheese. However, there were no differences ($p>0.05$) between milk and cheese in the ratio of capric (C10:0), lauric (C12:0), myristic (C14:0), palmitic (C16:0), oleic (C18:1) and linoleic (C18:2) fatty acids. The proportion of short chain fatty acids (C4:0 to C8:0) showed the greatest changes, being that these fatty acids contribute most to the cheese flavor due to its low perception threshold. This fact highlights the selectivity of lipases during cheese ripening by hydrolyzing certain positions of fatty acids in triglycerides.

Keywords: Cheese ewe´s milk, free fatty acid, Assaf