

Principales causas de inestabilidad de la leche

Inestabilidad de la leche – acidez – prueba del alcohol - problemas tecnológicos

Principales causas (acidez/mamitis/calostro/alimentación)

Correlación entre la prueba del alcohol y termo-estabilidad de la leche. Relación entre dicha prueba con los parámetros de acidez y pH

INTRODUCCIÓN

Antes de someter la leche a un tratamiento térmico es preciso asegurarse de su estabilidad al calentamiento que va sufrir.

Existen, con este fin, diversas pruebas, de sencilla y rápida ejecución, que permiten determinar la estabilidad de la leche cruda y seleccionarla para un determinado tratamiento térmico.

Prueba del alcohol

La prueba del alcohol es usada desde siempre en nuestro país como prueba presuntiva preliminar para establecer la estabilidad de la leche a los tratamientos térmicos, sin embargo no es por sí sola definitiva; se recomienda hacerla junto a la prueba de estabilidad por ebullición.

Principio del método:

Al añadir una cierta cantidad de alcohol etílico a la leche se produce una parcial o total deshidratación de ciertos coloides hidrófilos, lo que puede conducir a su desnaturación y a la pérdida del estado de equilibrio seguida de floculación.

La graduación de alcohol dependerá del tratamiento a que se va a someter la leche. Normalmente se utiliza alcohol del 68° para la pasteurización y alcohol de 72 –78° para la esterilización.

(en la actualidad, dado el incremento de leche UHT/esterilizada, la prueba efectuada en la recepción de muchas de las centrales lecheras es con alcohol del 78° a pesar que el Real Decreto 1728/2007– letra Q – admite una recepción de la leche si es está estable al alcohol de 68°).

Método:

Mezclar en un tubo de ensayo 2 mililitros de leche con 2 mililitros de alcohol.

Una vez mezclados los líquidos, se examina la mezcla.

Si no se observan coágulos en la pared del tubo de ensayo se considera que la leche va ser estable a la temperatura del tratamiento térmico ensayado, que se corresponde con el grado de la solución alcohólica em-

pleada. Por el contrario la aparición de coágulos indica la inestabilidad de la leche a ese tratamiento.

Prueba de la ebullición

Método:

Hervir, agitando constantemente una cantidad pequeña de leche en un tubo de ensayo.

Observar seguidamente si ha habido formación de coágulos.

La prueba es positiva si se observan partículas coaguladas, lo que implica que la leche no es apta para la esterilización.

Prueba del fosfato

Principio del método

Para todos los tipos de leche existe una sobrecarga mineral que extraña la coagulación.

La cantidad de sales minerales que se necesitan añadir para que la leche coagule depende de la estabilidad inicial de la leche.

Mediante este procedimiento la leche se sobrecarga en iones fosfato y se mantiene en un baño María a ebullición. Cuanto mayor sea la cantidad de fosfato necesaria para hacerla coagular, mayor será también su estabilidad y al revés (cuanto menor sea la cantidad de fosfato necesaria, menor será la estabilidad).

Método:

Se preparan 8 tubos de ensayo con las siguientes cantidades de solución de fosfato monopotásico ($\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$) al 6,81 % (m/v).

Tubo número	PO ₄ H ₂ K (ml)
1	0,90
2	0,95
3	1,00
4	1,05
5	1,10
6	1,15
7	1,20
8	1,25

Se añade a cada tubo 10 mililitros de la leche problema. Se mantiene durante 10 minutos al baño María en ebullición. Se observa (a visión directa) la presencia de coágulos en algunos tubos. El resultado se expresa con el número del tubo en que comienza la existencia de coágulos.

FACTORES QUE AFECTAN A LA PRUEBA DEL ALCOHOL

Hay que tener siempre en cuenta que la reacción de la leche no es debida sólo a la fermentación provocada por los microbios sino a los propios cuerpos químicos que integran la leche. Existen leches inestables al tratamiento térmico a pesar de ser limpias y sin acidez desarrollada. La prueba del alcohol permite descubrir estas anomalías.

Numerosos autores han estudiado los factores que afectan la estabilidad de la leche frente al alcohol y encontraron que tanto la estabilidad del alcohol como el valor del pH de la leche es una característica para cada leche individual y que los valores de estos parámetros están influenciados por el estado de lactancia. **Los estudios demuestran que la estabilidad a mitad de la lactancia es mayor que a principios y finales de la misma.**

Los factores que afectan esta prueba los podemos dividir en tres grupos:

1) Leches con elevada carga bacteriana por malas condiciones de refrigeración o falta de condiciones higiénicas. A medida que se producen ácidos (metabolismo de la lactosa por acción de las bacterias), se modifican las estructuras proteicas y la leche se coagula cuando se somete a ebullición o se mezcla con alcohol.

2) Leches de composición anormal (Ej.: exceso de albúminas).

3) Leches con desequilibrio salino.

CASOS

1. Lo normal es tener leches ácidas (valores superiores a 18°D), con altos recuentos microbianos y además ser positivas a la prueba del alcohol. Estas leches coagulan con el calentamiento.

Igualmente una leche calostrada (la acidez es muy elevada durante el periodo calostrado) se coagula con la prueba del alcohol. El calostro de vaca tiene un pH más bajo (más ácido) a causa de su elevado contenido en proteínas).

2. Puede haber leches con bajo recuento bacteriano, acidez titulable normal, negativas a la ebullición pero ser positivas a la prueba del alcohol (coagulan con el alcohol).

- Alimentación con nitrógeno no proteico en exceso que altera el calcio y este a su vez a la estabilidad de la micela de la caseína.

- El incremento de calcio iónico libre (soluble) a principios y a finales de la lactancia es uno de los factores que hacen inestable una leche frente a la prueba del alcohol.

- Ciertas leches pueden contener de forma natural mucho calcio iónico libre (soluble) y por lo tanto poco de combinado, por esta razón no pueden ser sometidas a tratamientos térmicos debido a que flocculan (son más inestables a la prueba del alcohol). Por lo tanto aunque tengan valores de pH y de composición proteica normales flocculan. Para evitarlo se agregan compuestos quelantes como citratos y fosfatos para así, disminuir el calcio soluble y aumentar su estabilidad en los tratamientos térmicos.

3. El balance de sales solubles "SBR" (Ca +Mg/Fosfato + Citrato) influye sobre la estabilidad de la caseína.

En la coagulación de la leche (prueba del alcohol) aunque está influida por la acidez de la leche (punto1), actúan principalmente las sales que contiene la leche; las sales de magnesio y calcio favorecen la coagulación, en cambio las de citrato de sodio y los fosfatos producen un efecto contrario.

Las leches con mayores contenidos proteicos tienen también un elevado contenido de iones divalentes (Ca y Mg).

Como ya hemos citado, el incremento de calcio iónico libre (soluble) al principio y al final de la lactancia implica cambios en el balance SBR (siendo alto su valor al principio de la lactancia; del orden de 0.85, declina rápidamente a valores de 0.6 para aumentar nuevamente a partir de la mitad y final de la lactancia) y por lo tanto inestable al alcohol.

La leche posee un efecto tampón debido a las proteínas y a las sales, un bajo contenido de caseínatos y fosfatos, (que tienen una capacidad tampón (búfer)) hace que la leche sea inestable a la prueba del alcohol así como a la prueba de ebullición.

4. Una leche con mastitis tiene tendencia a ser alcalina y negativa a la prueba del alcohol y con una acidez titulable por debajo de 11°D.

En una leche fresca anormal: mamítica (patológica) hay una fuerte disminución de los componentes elaborados por la mama, tales como los citratos, fosfatos y la caseína, que con el ácido carbónico constituyen los elementos ácidos de la leche. Esta leche anormal tendrá frecuentemente una reacción alcalina. Decimos frecuentemente que estas leches anormales pueden dar reacciones ácidas a causa del desarrollo excesivo de microorganismos en la mama, que al fermentar la lactosa producen Ácido láctico que compensa la alcalinidad primitiva.

pH de la leche:

Las diferentes leches tienen una reacción iónica cercana a la neutralidad. El pH de la leche cambia de una especie a otra, dadas las diferencias de su composición química, especialmente en caseína y fosfatos.

La leche de vaca tiene un pH comprendido entre 6.6 y 6.8, débilmente ácido debido a la presencia de la caseína y de los aniones fosfórico y cítrico principalmente.

Para la leche de vaca, se consideran valores anormales los de pH inferiores a 6.5 o superiores a 6.9.

El pH no es un valor constante, sino que puede variar, en función de:

- el curso del ciclo de la lactación (fase de lactación que se encuentre el animal)
- la influencia de la alimentación
- estado sanitario de la glándula mamaria
- cantidad de CO₂ disuelto
- la especie (vaca, cabra y oveja)
- desarrollo de microorganismos

El pH representa la acidez actual de la leche. Del valor del pH dependen propiedades tan importantes como la estabilidad de la caseína.

MEDICIÓN: ver anexo 1

- pH – metros
- medición calorimétrica: { Papeles indicadores
Soluciones colorantes

Acidez de la leche:

Es el resultado de una valoración química que es a su vez la suma de cuatro reacciones: tres debidas a la acidez natural y una debida a la acidez desarrollada. Por lo tanto **la acidez de valoración global** es pues la suma de la acidez natural más la acidez desarrollada.

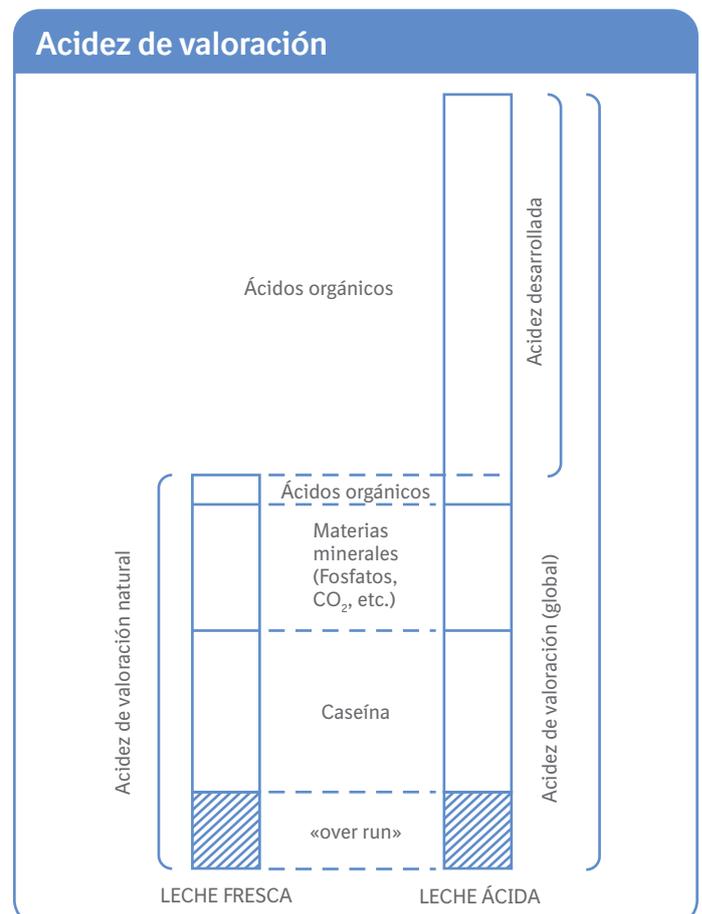
Si la acidez es alta puede deberse a que la leche está ácida o a que la leche es rica en ciertos componentes tales como proteínas o minerales.

Los valores normales de leche de vaca son de 14-16°D. Se aceptan valores hasta 18°D.

La acidez “natural” de la leche, que equivale como término medio a 18 ml.de solución de hidróxido sódico (N/1) por litro de leche (18°D), es debida a:

- acidez debida a la caseína (2/5)
- acidez debida a las sustancias minerales y a los indicios de ácidos orgánicos (2/5)
- reacciones secundarias debidas a los fosfatos (1/5)

La acidez “desarrollada” es debida al ácido láctico y a otros ácidos procedentes de la degradación microbiana de la lactosa, y eventualmente de los lípidos, en las leches en vías de alteración.



RELACIÓN pH y acidez total. COMPARACIÓN del pH y la acidez valorada

Los valores de pH representan un estado de la leche, y son más significativos que los valores de la acidez (especialmente en lo que a la estabilidad de la leche se refiere).

Los valores de acidez son el resultado de varias reacciones que han modificado el estado original.

Hay que tener en cuenta que la acidez mide todo el ácido láctico, mientras que el pH sólo mide la cantidad de ácido que está disociada (en el pH de la leche el ácido

láctico no está totalmente disociado, su pK es de aproximadamente de 3.9).

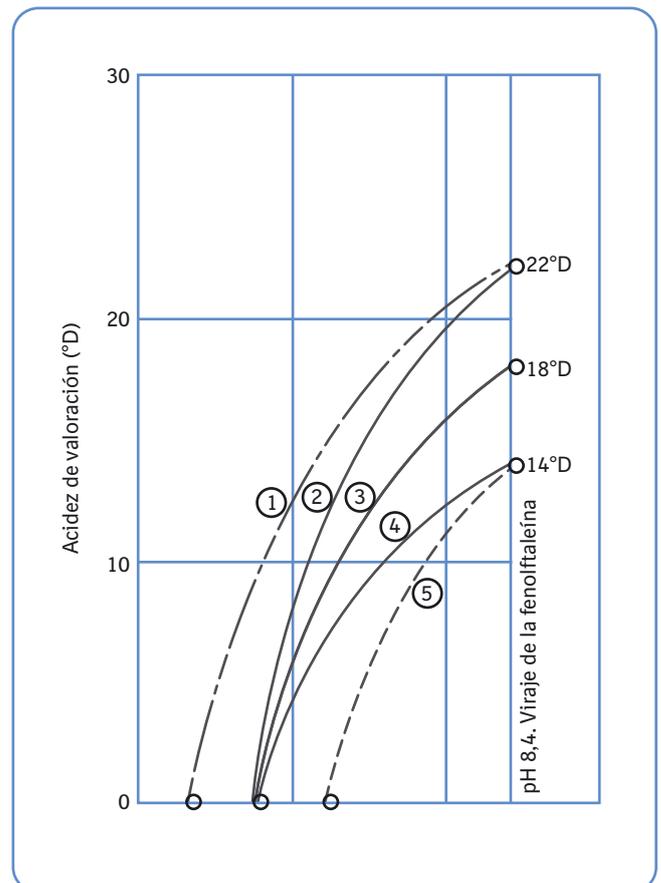
Diferentes muestras de leche pueden tener el mismo pH y por tanto presentar la misma estabilidad frente a los tratamientos industriales dentro del mismo estado de "frescura" y, sin embargo, mostrar acideces sensiblemente diferentes. Inversamente, leches con la misma acidez pueden tener diferente pH.

La leche de vaca tiene un pH comprendido entre 6.6 y 6.8.

Los valores normales de leche de vaca son de 15-18°D.

**La leche de vaca tiene un pH comprendido entre 6.6 y 6.8,
Los valores normales de leche de vaca son de 15-18°D**

Valores	Interpretación	Observaciones
pH = 6.3 Acidez = 22°D	Leche que se encuentra en vías de alteración	Lógico rechazo
pH = 6.7 Acidez = 22°D	Leche rica (en proteína y extracto)	No sería lógico rechazarla sin acidez desarrollada Fuerte acidez natural
pH = 6.7 Acidez = 18°D	Leche tipo medio sin acidez desarrollada	
pH = 6.7 Acidez = 14°D	Leche pobre sin acidez desarrollada	Débil acidez natural
pH = 7.2 Acidez = 14°D	Leche alcalina (mamitis)	



Valores del pH y de la acidez

pH		Acidez (*) Dornic (D)	S.H.
6,6 - 6,8	Leche fresca normal de vaca	16 - 19	7 - 8,5
6,9 y más	Leches de tipo "alcalino"; leches patológicas (leches de mamitis), leches del final de lactación, algunas leches de retención, leches fuertemente "aguadas"	≤ 15	≤ 6,5
6,5 - 6,6	Leches ligeramente ácidas: leches del principio de lactación, calostro, leches transportadas en masa	19 - 20	8,5 - 10
6,4	Leches que no soporta la esterilización a 110 °C	unos 20	
6,35	Leche concentrada al 20% ESO	unos 21	
6,3	Leche que no soporta la cocción a 100 °C	unos 22	
6,25	Leche concentrada al 30% ESO	unos 22	
6,1	Leche que no soporta la pasteurización a 72 °C	≥ 24	
5,2	Leche que comienza a flocular a temperatura ordinaria	55 - 60	25 - 27
6,5	Lactosuero fresco de quesería	9 - 13	5 - 6
4,5	Cultivo de estreptococos lácticos, al máximo	120	54
3,9	Cultivo de lactobacilos lácticos al máximo	250	90

ANEXO 1 - MEDICIONES

Medición del pH:

Medición potenciométrica con el "pH-metro". El sistema de electrodos más utilizado es el formado por el par de electrodos: electrodo de referencia de calomelanos con cloruro potásico saturado y el electrodo de vidrio.

La calibración del pHmetro se hace con soluciones tampón de pH conocido. Generalmente las soluciones tampón de pH 7,0 para la zona neutra y la de pH 4,0 para la zona ácida.

Determinación colorimétrica del pH: se emplean indicadores coloreados que viran en la zona conveniente. La medición se realiza por medio de papel indicador o mediante una solución de colorante añadida en la leche.

INDICADORES DE pH	Colores		
	pH 6.4 (leche ácida)	pH entre 6.6 - 6.8 (leche fresca normal)	pH 6.9 (leche alcalina)
Púrpura de bromocresol (sol.acuosa al 0.2%)	Gris, luego amarillo-verdoso	Gris-azul	Azul, luego violeta
Azul de bromotimol (sol.0.5% en alcohol de 60°)	Amarillo	Verde-amarillento	Verde-azul
Alizarinsulfonato de sodio (sol.saturada en alcohol de 68°)	Rosado, luego pardo-amarillo	Lila	Rojo oscuro violeta

Medición de la acidez:

Se añade a la leche el volumen necesario de solución alcalina valorada (solución de hidróxido sódico valorada (N/9 ó 0,111 N) para alcanzar el punto de viraje (cambio de color) de un indicador, generalmente fenolftaleína, que vira del incoloro al rosa alrededor de un pH de 8.3-8.4. El momento justo en el que se produce el viraje marca el final de la valoración. Cuanto mayor sea la cantidad de solución de hidróxido necesaria para alcanzar el viraje, más ácida es la leche examinada.

Existen diferentes formas de expresión:

- El “grado Dornic” (°D), expresa el contenido en ácido láctico. La acidez Dornic es el número de décimas de mililitros de sosa N/9 utilizada para valorar 10 ml. de leche en presencia de fenolftaleína.
 $1^{\circ}D = 1 \text{ mg. de ácido láctico en } 10 \text{ ml. de leche} = 0.1 \text{ g/litro} = 0.01\% \text{ de ácido láctico.}$
- La expresión en gramos de ácido láctico por litro. Si se utiliza sosa N/9 con 10 ml. de leche, el volumen de reactivo en ml. da directamente el resultado.

En la medición de la acidez hay que tener en cuenta:

- La cantidad de indicador ya que influye mucho. Es preciso utilizar siempre la misma cantidad de solución de fenolftaleína al 1% en alcohol de 95° (en general 4 gotas).
- El punto final de la valoración no es claro; se recomienda hacer una comparación con leche no valorada (blanco).
- La coloración rosa desaparece progresivamente.

BIBLIOGRAFIA:

- Alais, Ch (1985) – Ciencia de la leche.
- Guía para el análisis químico de la leche y los derivados lácteos. Pedro Casado Cimiano
- Negri L.M. Taverna y M.Chávez 2001. Factores que afectan la estabilidad térmica de la leche. Industria Lechera 726: 8-19
- Factores que afectan los resultados de la Prueba del Alcohol en leche cruda- Autor: Ing. Agr. Cristina Acuña. Grupo Agro-Veterinario de Asesoramiento en Calidad de Leche y Mastitis (GAV), Argentina. Fecha de Publicación: 15/07/2008 (www.engormix.com/factores_afectan_resultados_prueba_s_articulos_2028_GDL.htm)
- Aptitud de la prueba de alcohol para predecir la estabilidad térmica de la leche (tiempo de coagulación) (INTA 2002)