



Empleo de la Constante Molecular Simplificada para la detección de adulteración por aguado en leche

Apellidos, nombre	García Martínez, Eva (evgarmar@tal.upv.es)
Departamento	Departamento de Tecnología de Alimentos
Centro	ETSIAMN. Universitat Politècnica de València

1 Resumen de las ideas clave

El aguado de la leche es uno de los fraudes por adulteración más conocidos en la industria láctea. Consiste en una simple adición de agua a la leche, lo que se traduce en aumento de volumen, dilución de los solutos y reducción del valor nutricional del producto. La ventaja es que al incrementar el volumen aumentan los beneficios económicos. Por otra parte, cuando se le adiciona agua a la leche la posibilidad de contaminación, incluso por gérmenes patógenos, aumenta, con los riesgos asociados que esto supone para la seguridad de los consumidores.

La adición de agua ocasiona un descenso en la densidad y aproxima el punto de congelación a 0°C, de manera que estas variables se pueden utilizar para detectar este fraude. No obstante, debido a los errores que estas mediciones pueden ocasionar, el parámetro más usado es la constante molecular simplificada (CMS) que se calcula a partir de las cantidades de lactosa, grasa y cloruros presentes en la leche.

En este objeto de aprendizaje vamos a describir cómo evaluar la calidad de la leche empleando la Constante Molecular simplificada para identificar la adulteración por aguado.

2 Introducción

La adulteración de un alimento es un acto intencional de degradar la calidad, bien sea por la mezcla, sustitución o eliminación de algunos de sus componentes, o bien cuando se ocultan los defectos en la calidad sanitaria o cuando la etiqueta no corresponde a las especificaciones de su autorización. En el caso de la industria láctea, la adulteración de la leche es un problema que conlleva el deterioro de la calidad de los productos finales, pérdidas económicas y riesgos para la seguridad de los consumidores.

Antes de adentrarnos en comentar las adulteraciones más importantes en la industria láctea, conviene repasar cuales son las principales etapas en la elaboración de la leche ¿Sabes cual es el proceso al que se somete la leche hasta llegar al consumidor? En la figura 1 tienes una breve descripción.

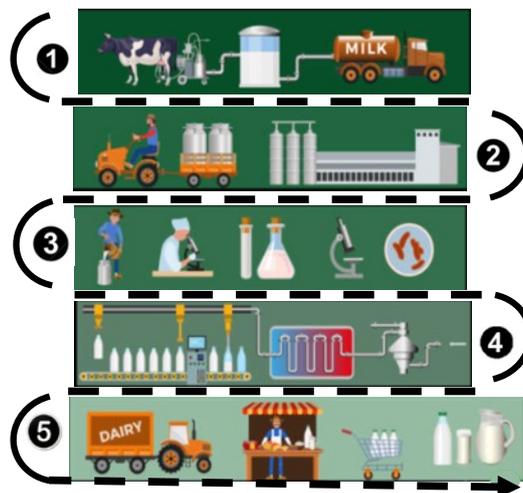


Figura 1. Proceso de producción de leche



1. Una vez que la leche es ordeñada se almacena en los tanques de refrigeración, manteniéndose a una temperatura inferior a 8°C, si va a ser recogida en el día, o a 6°C, si va a ser recogida al día siguiente, con el objetivo de evitar la multiplicación de microorganismos mesófilos acidificantes (bacterias lácticas).
2. Posteriormente la leche será recogida y transportada en refrigeración (10°C) hacia las industrias.
3. Una vez que la leche es recibida en la planta de transformación, la calidad de la misma puede ser valorada de forma rápida por diversos métodos. Todos estos métodos analíticos tienden a determinar la calidad de la leche de acuerdo a la composición química, características físico-químicas, calidad higiénica y microbiológica. También se realiza una prueba de antibióticos con el objetivo de eliminar aquellas leches que no sean aptas para la posterior etapa [1].
4. Limpieza, estandarización, tratamiento térmico y envasado: Una vez confirmado que todos los valores son correctos, se procede a la descarga de la leche. Primero se realiza una etapa de filtrado. Durante esta etapa, la centrífuga utilizada también hace las funciones de desnatadora, de manera que permite retirar la nata, para después homogeneizar o normalizar el contenido graso de los distintos tipos de leches. Después la leche es sometida a una pre-esterilización que tiene por objetivo reducir el contenido de microorganismos. Posteriormente, la leche pasa al depósito de estandarización, en el que se añade el contenido de grasa específico (en forma de nata) según el tipo de leche que quiera obtenerse: entera, semidesnatada o desnatada. Por último, la leche pasa por un tratamiento térmico y se envasa en condiciones asépticas:
 - Tratamiento a temperatura ultra alta (UHT): la leche se somete a temperaturas de al menos 135 °C durante unos breves segundos.
 - Pasteurización: tratamiento térmico de 63°C 30 min, o 72 °C durante 15 segundos.
5. Distribución y venta.

Ahora que conocemos cual es el proceso de producción de la leche ¿cómo se regula su calidad?

En España la legislación establece entre otras especificaciones, que la adulteración de la leche ocurre cuando su composición no corresponde a su denominación, etiquetado, suministro o cuando no corresponde a las especificaciones establecidas en el Código Alimentario Español. La comprobación de estas especificaciones quedan detalladas en el Real Decreto 1533/1991, de 18 de octubre, donde se aprueban los métodos oficiales de análisis de leche y productos lácteos [2]. En la tabla 1 se detallan las características químicas, expresadas en porcentaje de peso, que debe cumplir la leche clasificada de acuerdo a su contenido en materia grasa:

Tabla 1. Características químicas: grasa, lactosa, proteína, cenizas, extracto seco magro (ESM) y acidez de la leche (% peso).

Tipo de leche	Grasa	Lactosa	Proteína	Cenizas	ESM	Acidez
Entera	3.5	4.2	3.2	0.64	8.2	0.2
Desnatada	<0.3	4.2	3.2	0.64	-	0.19
Semidesnatada	1.5	4.2	3.2	0.64	-	0.19



¿Cuales son las adulteraciones más comunes en leche?

Entre los principales adulterantes conocidos que son incorporados a la leche y que constituyen fraude para el consumidor destacan las sustancias que se adicionan directamente, tales como agua, sales neutralizantes diversas, sacarosa, glucosa y urea.

Cuando se le adiciona agua a la leche, los solutos se diluyen y se reduce el valor nutricional, también es una fuente de contaminación microbiológica. Esta es la forma más simple de fraude.

Por otra parte, la adición de sólidos como féculas (harinas, almidones) o sacarosa es una práctica para aumentar el contenido de sólidos no grasos y restablecer algunos parámetros fisicoquímicos, enmascarando así la adición de agua.

¿Cómo podemos detectar una adulteración por aguado en leche?

La directiva 92/46/CE [3] introduce el punto de congelación como criterio de calidad para las leches de consumo. Un punto de congelación superior a $-0,52\text{ }^{\circ}\text{C}$ se traduce en una calidad deficiente y, eventualmente, un aguado de la leche. El Reglamento 97/2597/CE [4] estipula que la leche de consumo debe tener un punto de congelación que se aproxime al punto de congelación medio constatado para la leche cruda en la zona de origen de recogida de la misma.

Sin embargo, a pesar de que la medida de este parámetro es un buen indicador de la calidad de la leche, la obtención de un punto de congelación elevado no es suficiente para caracterizar un fraude. Puesto que el punto de congelación viene influido por la zona de producción, ello lleva a comparar únicamente el punto de congelación medio de la leche cruda recogida en la misma zona. La alimentación y el estado fisiológico de la vaca provocan variaciones, así como los tratamientos a los que la leche se somete (tratamiento térmico...). De esta manera, antes de afirmar que hay un fraude, al medir el punto de congelación se deben analizar otros parámetros.

A continuación se muestran los valores de las principales propiedades fisicoquímicas de la leche natural que pueden utilizarse para valorar su calidad (Tabla 2).

Tabla 2. Principales propiedades fisico-químicas de la leche

Densidad	1.028 – 1.035 g/mL
pH	6.4 – 6.8
Punto crioscópico	$-0.52 / -0.54^{\circ}\text{C}$
Punto de ebullición	100.5°C
Conductividad eléctrica	0.005 ohm^{-1}

Por otra parte, existen muchas posibilidades de perturbar estas medidas, por ejemplo, la adición de urea, de sales o de lactosa pueden enmascarar la adición de agua al influir en la medida del punto de congelación y de la densidad.

A lo largo de los años se han ido desarrollando distintos métodos de control para evaluar la autenticidad de la leche y de otros productos lácteos. Se han desarrollado métodos basados en la medida de la conductividad eléctrica y su evolución al adicionar agua en leches enteras y desnatadas [5], se han propuesto una combinación de técnicas de cromatografía líquida de alta resolución y espectroscopia de masas para la detección de adulteraciones relacionadas con el contenido de nitrógeno en los productos lácteos [6] o técnicas de



espectroscopia ultravioleta-visible para la detección de la adulteración consistente en la adición de leche en polvo [7].

Algunas de las desventajas de estas determinaciones es que son económicamente caras, requieren personal cualificado y consumen mucho tiempo. Una estrategia para identificar adulteraciones tiene como base el estudio de las sustancias propias de la leche (proteínas, esteroides, ácidos grasos, etc), o mediante la determinación de cocientes entre algunos de sus constituyentes químicos, asumiendo que los cocientes son constantes del producto lácteo en particular. Con esta perspectiva, si se adicionan sustancias extrañas a la leche y/o sus derivados el valor del cociente se verá alterado y con ello se demuestra la adulteración. En esa línea, existen procedimientos de clasificación que pueden ser aplicados para comparar similitudes o diferencias entre datos de muestras comerciales de productos lácteos con datos de muestras auténticas.

En este sentido, el parámetro más usado es la constante molecular simplificada (CMS) que se calcula a partir de las cantidades de lactosa, grasa y cloruros, tal y como se describe en este objeto de aprendizaje.

3 Objetivos

Con este objeto de aprendizaje se persigue que los alumnos sean capaces de:

- Aplicar la Constante Molecular Simplificada para evaluar la calidad de la leche.

4 Desarrollo

Para conocer la constante molecular simplificada (CMS) debe determinarse el contenido de cloruros, grasa y lactosa en la leche. A continuación vamos a resumir el fundamento de esos análisis, en la bibliografía correspondiente de cada apartado tienes la información detallada de los mismos.

4.1 Constante molecular simplificada

La CMS es un sistema muy fiable para determinar si la calidad de la leche es correcta o no, se calcula según las ecuaciones 1 ó 2 dependiendo de si se trata de leche entera o desnatada, respectivamente.

- Para leche entera:

$$CMS = \frac{1000 (L + 11.9 C)}{1000 - (G/0.92)} \quad (\text{Ec.1})$$

- Para leche desnatada:

$$CMS = L + 11.9 C \quad (\text{Ec.2})$$

Siendo:

L: contenido en lactosa (g/L)

C: contenido en cloruros (g/L)

G: contenido en grasa (g/L)

Si CMS está entre 74 y 79 se dice que es una leche normal. Si la leche es pobre en sustancias sólidas, implica que la CMS es menor de 74. Si la CMS es menor de 70 indica un posible aguado de la leche.

4.2 Contenido en lactosa

El contenido en lactosa se determina indirectamente, una vez desproteinizada la leche, por valoración de la cantidad de halógeno reducido al final de la reducción entre lactosa y yoduro potásico-cloramina T, según el procedimiento descrito en la norma FIL-28: 1964 de la Federación Internacional de Lechería [8]. Este método es aplicable a las leches no alteradas: natural, higienizada, esterilizada y a las reconstituidas, asimismo a la leche concentrada, evaporada, condensada y en polvo. En la Figura 2 se describe de manera resumida el protocolo de este análisis.

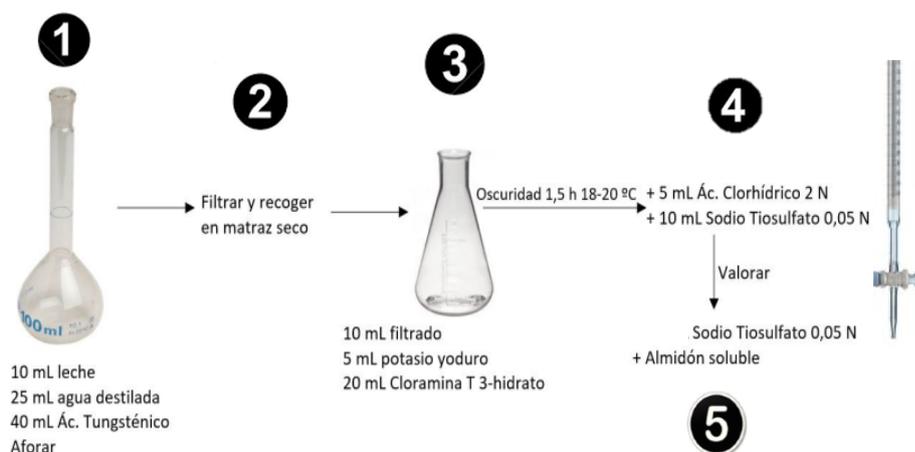


Figura 2. Esquema del procedimiento de análisis de lactosa

4.3 Contenido en cloruros

Para analizar los cloruros, la muestra de leche, a un pH neutro o ligeramente alcalino, se titula con nitrato de plata (AgNO_3), usando como indicador cromato de potasio (K_2CrO_4), según procedimiento de la AOAC [9] (Figura 3).

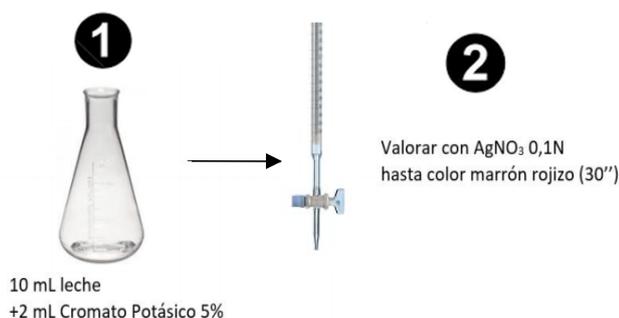


Figura 3. Esquema del procedimiento de análisis de cloruros

El cloruro de plata (AgCl), precipita primero cuantitativamente con los cloruros presentes en la muestra dando lugar a un precipitado blanco. Al terminarse los cloruros el AgNO_3 reacciona con el K_2CrO_4 formando un precipitado rojo ladrillo de Ag_2CrO_4 (Figura 4).

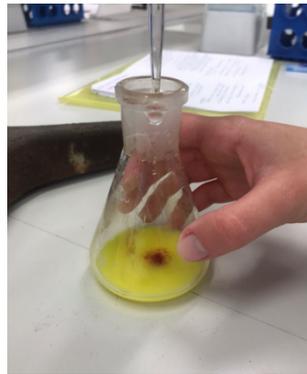
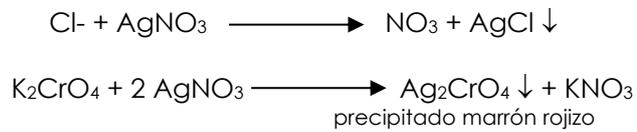


Figura 4. Formación del precipitado de Ag_2CrO_4

4.4 Contenido en grasa

En el caso de la leche entera, para la determinación de la CMS se necesita conocer también el contenido en grasa, para ello la industria láctea emplea el método Gerber [10, 11]. Esta técnica se basa en la precipitación de la proteína de la leche mediante ácido sulfúrico y en la posterior separación por centrifugado de la grasa en un butirómetro específico, de Gerber (Figura 5), que permite la lectura directa en la escala prevista a tal efecto. El esquema resumido del procedimiento aparece en la Figura 6.



Figura 5. Butirómetro Gerber

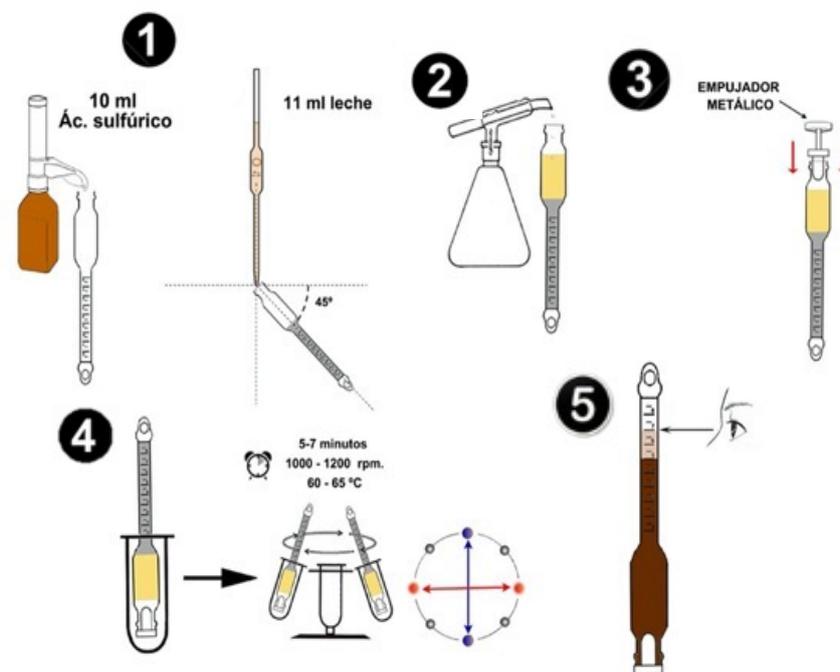


Figura 6. Esquema del procedimiento de análisis de grasa en leche por el método Gerber

5 Cierre

La presencia de adulterantes en leches crudas destinadas al consumo humano constituyen un riesgo para la salud pública e involucran aspectos éticos por parte de los productores, quienes tienen la responsabilidad social de producir alimentos de calidad e inocuos. Así mismo, los comercializadores e intermediarios deben asegurarse de controlar la calidad y las buenas prácticas desde el origen hasta la mesa del consumidor final.

En este objeto de aprendizaje se ha descrito un procedimiento para detectar una posible adulteración por aguado de leche mediante el cálculo de la constante molecular simplificada, que relaciona el contenido en lactosa, grasa y cloruros de la misma.

6 Bibliografía

[1] Real Decreto 1728/2007, de 21 de diciembre (BOE núm. 15, de 17/01/2008), por el que se establece la normativa básica de control que deben cumplir los operadores del sector lácteo y se modifica el Real Decreto 217/2004, de 6 de febrero, por el que se regulan la identificación y registro de los agentes, establecimientos y contenedores que intervienen en el sector lácteo, y el registro de los movimientos de la leche.

[2] Real Decreto 1533/1991, de 18 de octubre (BOE núm. 260, de 30/10/1991), por el que se aprueban los métodos oficiales de análisis de leche y productos lácteos.

[3] Directiva 92/46/CEE, por la que se establecen las normas sanitarias aplicables a la producción y comercialización de leche cruda, leche tratada térmicamente y productos lácteos.



- [4] Reglamento (CE) nº 2597/97 del Consejo, de 18 de diciembre de 1997 (DOCE núm. 351, de 23/12/1997), por el que se establecen las normas complementarias de la organización común de mercados en el sector de la leche y de los productos lácteos en los que se refiere a la leche de consumo.
- [5] Mabrook, M. F., Petty, M. C. (2003). A novel technique for the detection of added water to full fat milk using single frequency admittance measurements. *Sensors and Actuators*, 96, 215–218.
- [6] MacMahon, S., Begley, T. H., Diachenko, G. W., Stromgren, S. A. (2012). A liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the detection of economically motivated adulteration in protein-containing foods. *Journal of Chromatography A*, 13, 101–107.
- [7] Hsieh, C. L., Hung, C. Y., Kuo, C. Y. (2011). Quantization of adulteration ratio of raw cow milk by least squares support vector machines (LS-SVM) and visible/near infrared spectroscopy. *International Federation for Information Processing*, 363, 130–139.
- [8] FIL-28: 1964 de la Federación Internacional de Lechería (BOE núm. 175, de 22/07/1972), por la que se aprueban las normas de toma de muestras y análisis de los diferentes tipos de leche que figuran en el Reglamento de Centrales Lecheras y otras Industrias Lácteas.
- [9] AOAC International: "Official Methods of Analysis". (2000). 17ªed. Gaithersburg, USA.
- [10] Norma ISO 2446:2008 (IDF 226: 2008): "Leche – Determinación del contenido de grasa".
- [11] García-Martínez, E., Fernández-Segovia, I., Fuentes, A. (2013). Determinación del contenido en grasa de la leche por el método Gerber. <http://hdl.handle.net/10251/30627>