

Posibilidades del Metabisulfito Potásico en la Industria Conservera

POR

G. GUZMAN y A. SERRANO

En la industria conservera se persigue como etapa fundamental el mantener los productos alimenticios inalterados desde el punto de vista microbiológico, tanto para que las características físico-químicas de los mismos permanezcan atractivas como para que su consumo no ofrezca peligro alguno desde el punto de vista sanitario.

El método más extendido para lograr este objeto es el de Appert o de inhibición térmica para el caso de envasado hermético del material. Sin embargo, tanto para este caso como para el de cierre no hermético, no puede olvidarse el interés que tiene la utilización de agentes químicos como exclusivos o como coadyuvantes, de hecho ya son utilizados algunos con gran éxito e incluso las legislaciones de países muy avanzados prevén su uso; en ocasiones, el empleo abusivo de algunos antisépticos particulares de inocuidad no probada o sospechosa ha llegado a determinar estados de opinión desfavorables para aquéllos, y lo que es peor, los poderes públicos han extendido la prohibición a otros sin razón fundamentada. No obstante, es conveniente destacar que la utilización de agentes químicos inocuos puede ayudar en tan alto grado a la consecución de productos de especial calidad, sobre todo en el caso de los destinados a reelaboración, que de ninguna manera debe proibirse su uso, antes bien, debe estimularse, siempre que se haga correcto empleo de los mismos y probado que no ofrecen peligro alguno para la salud de los consumidores ni por acción inmediata ni por efecto acumulativo. Realmente



existen pruebas objetivas para ello (1) y las legislaciones bien fundadas deben recoger estos resultados antes de decidir la admisión de ciertos aditivos o de rechazar otros (2). Hasta ahora existía, y sigue existiendo, aunque en menor escala, un poco de divergencia entre los diversos países sobre qué conservadores deban ser admitidos, pero afortunadamente cada vez hay más tendencia a los intercambios internacionales de ideas y opiniones (3) con afán de uniformar criterios. Es de destacar que el número de antisépticos permitidos es relativamente reducido, pero aunque es así sólo hay casi unánime coincidencia en la admisión de anhídrido sulfuroso y sus sales (sulfitos, bisulfitos, metabisulfitos) (4).

Realmente la utilización del sulfuroso obtenido por combustión directa de azufre, se hizo ya por egipcios y romanos en la manufactura del vino (5), pero un empleo incontrolado y una incorrecta dosificación puede provocar efectos indeseables; solo en tiempos más recientes en los que se ha conocido mejor la química del sulfuroso o de sus sales y condiciones de actuación ha podido extenderse su empleo a otros muchos campos y con mejores resultados. Las primeras leyes reguladoras sobre su utilización en mostos y vinos fueron dadas en Francia en 1902 (6). También entre 1902 y 1904 hicieron eco en la opinión de industriales y técnicos los trabajos de BEYTHIEN y BOHRISCH (7) en los que se discutía la admisibilidad del sulfuroso en frutos desecados y otros, divulgándose con este motivo el hecho de que todos los frutos secos que llegaban a Europa procedentes de California contenían una alta proporción de sulfuroso como consecuencia de que este agente era indudablemente utilizado como inhibidor microbiológico y de la oxidación, práctica que aún era ignorada por los industriales europeos.

El sulfuroso o las sales capaces de liberarlo, como los metabisulfitos,

(1) *Procedures for the testing of intentional food additives to establish their safety for use*. Segundo Report del Comité conjunto de expertos sobre aditivos para alimentos, de la FAO y WHO, Roma, 1958.

(2) Véase por ejemplo *The Food Additives Amendment* (6 septiembre 1961) y aclaraciones complementarias de 6 de marzo de 1961, ambas de la *Food and Drug Administration* de Estados Unidos.

(3) Comisiones de expertos de Europa occidental; Comisiones del Código europeo de la Alimentación; Reuniones del Comité Permanente Internacional de la Conserva; etc., etc.

(4) A título de ejemplo pueden darse los límites admitidos de SO_2 (en p.p.m.) relativos a frutos secos en algunos países: INGLATERRA 2.000 (manzanas, peras, albaricoques, melocotones) y 700 (pasas de uva); SUIZA 2.000; ALEMANIA 1.250; AUSTRIA 1.250; HUNGRÍA 1.250; CHECOSLOVAQUIA 1.250; FRANCIA 1.000; JAPÓN 1.000; ESTADOS UNIDOS (N. Y.) 2.000; ARGENTINA 500; etc. Para pulpas y jugos los límites también difieren de país a país, siendo un límite muy extendida para pulpas en barriles el de 2.500 p.p.m.

(5) F. R. BIoLETTI, *Orig. Com. 8th Intern. Congr. App. Chem.*, 14, 31, 1.011.

(6) E. BREMOND, *Rev. Agr. (N. Africa)*, 37, 518, 533 y 548 (1937).

(7) A. BEYTHIEN y P. BOHRISCH, *Untersuch. Nahr. -u. Genussm.*, 5, 401 (1902).

tienen varias acciones aprovechables para la industria conservera, destacando las tres siguientes:

- a) Acción microbicida
- b) Acción inhibidora de pardeamientos enzimáticos y no enzimáticos
- c) Acción decolorante

Para algunos usos concretos su empleo ya está en marcha, pero otros varios se vislumbran como consecuencia de algunas observaciones que hemos tenido ocasión de hacer y de algunos ensayos experimentados a satisfacción. A nadie se oculta el empleo ya extendido del sulfuroso o sus sales en la decoloración y conservación de cerezas en barriles o para pulpas de albaricoques. A otros muchos productos puede extenderse la utilización sobrepasando las dificultades de empleo práctico o al poner en marcha nuevas técnicas de desulfitación, a realizar en el momento de la elaboración definitiva, ya que en ciertos casos esta operación es el factor limitante de un empleo masivo del procedimiento que indudablemente resulta ser el más económico y fácil. Las limitaciones de empleo muchas veces surgen de una falta de sentido técnico en la transformación de los semielaborados que se trataron por aquel agente. En efecto, muchas veces una desulfitación insuficiente produciría efectos desagradables sobre envases metálicos utilizados eventualmente, efecto que, en cambio, no se produciría alcanzando el valor crítico de residuo que puede llegar a ser relativamente alto (20 p.p.m. en cerezas para ensaladas de frutas, por ejemplo) si se manejan correctamente otros factores tales como vacío, acidez o ambos. Esta misma limitación puede surgir al emplear azúcares industriales que hayan sido tratados en alguna de las fases de su elaboración con sulfuroso y que no hayan sido desulfitados en proporción suficiente en las fases de cristalización; realmente el empleo de sulfuroso y sus sales en industrias azucareras ya es clásico, lo interesante es que también con visión técnica se preparen los lotes en concordancia con los destinos. Por otro lado, la cantidad de sulfuroso que puede impedir el envasado de un producto en hojalata normal es muy inferior al límite admisible como tolerable para el consumo humano en consecuencia una simple sustitución de envases por otros idóneos (de vidrio, de hojalata barnizada, de plástico, etc.) puede en ocasiones hacer remunerador a un acabado obtenido a partir de pulpas semiconservadas en sulfuroso. No digamos si se trata de productos que por consistencia o alto contenido en sólidos (carnes o jaleas) se manejan en cajas de madera u otras que no requieren hermeticidad; en tal caso ya no importa apenas el proceder a la desulfitación provocada, ya que el simple proceso de elaboración supone una pérdida suficiente de sulfuroso para que su concentración en el acabado no ofrezca reparos organolépticos o legales, e incluso la presencia de una

proporción discreta es favorable para evitar los procesos de pardeo enzimático o no. En ausencia de sulfuroso estos pardeamientos sucederían de manera normal a causa de los abundantes sustratos naturales y agentes de transporte de oxígeno; o en otros casos si es que se ha realizado la desulfitación a fondo tendrían por la facilidad de copulación de compuestos que allí existían y estaban bloqueados y que potencialmente son capaces de reaccionar al cesar la inhibición. Volveremos a insistir sobre problemas concretos, también experimentados por nosotros, sin perjuicio de hacer exposición objetiva de otros trabajos importantes de la bibliografía.

En estos comentarios previos hablamos de anhídrido sulfuroso como agente primario de las sucesivas acciones. Hemos aludido al hecho histórico del uso de la combustión de azufre como fuente de sulfuroso y se ha destacado la dificultad de control que esto supone en la práctica, aparte de que el gas obtenido así puede llevar hasta un 6-8% de anhídrido sulfúrico (8). Modernamente está bien comercializado el uso de sulfuroso comprimido en balas, realmente se trata de sulfuroso licuado por presión, y que procede de la tostación controlada de azufre y sulfuros. No obstante, el manejo de éste requiere ciertas precauciones y una visión técnica más limpia de la que muchos usuarios tienen, puesto que el empleo directo puede provocar una acidificación de los medios tan extrema da que se comprometa la textura del producto conservado por su acción (caso de albaricoques en sulfuroso) si la dosificación no es la conveniente y no se emplean simultáneamente endurecedores.

En realidad, cuando se recurre a la adición de estos endurecedores, por ejemplo, iones calcio, se busca previamente la formación de sales «in situ» derivadas del ácido sulfuroso, en este caso concreto se pretende formar el bisulfito cálcico en disolución, que reúne las ventajas de su solubilidad y acidez propia. Con todo, no pueden ocultarse las dificultades de formación correcta, si no se realiza la preparación bajo un adiestrado supervisor; por otro lado, al encontrarse en estado disuelto, requiere una valoración química de su riqueza actual en sulfuroso, con objeto de poder efectuar buenas dosificaciones en el empleo comercial, caso típico del embarrilado de frutas, ya que un exceso de calcio puede provocar como mínimo zonas alcalinas locales con el consiguiente pardeo y deterioro y

(8) En la práctica esto se nota por la aparición de una especie de niebla en la cámara de gas como consecuencia de la formación de pequeñas gotas de agua al condensarse el vapor de ésta sobre las partículas de anhídrido sulfúrico. La razón de que se forme SO_3 puede buscarse en la de un exceso de oxígeno en la combustión poco controlada, aparte de la presencia de catalizadores, como puede ser el óxido de hierro y otros relacionados, y de la baja temperatura a la que suele entrar el aire en los hornos o cámaras de combustión. Las gotitas responsables de la niebla serían de ácido sulfúrico y su deposición sobre la superficie de los frutos puede provocar acciones destructivas locales.

un exceso de sulfuroso produciría agrietamientos y demolición parcial de algunos elementos fundamentales de la textura.

En consecuencia, el sistema más sencillo de manejo sería el recurrir al empleo de sales cristalizadas de riqueza previamente conocida. Su uso puede hacerse correctamente por personal menos especializado con tal que se ajuste a unas normas elementales de fabricación. Ante este hecho consideramos conveniente el hacer un breve repaso a la química de las sales derivadas del ácido sulfuroso y muy especialmente de aquellas que en la actualidad tienen importancia comercial justificando la conveniencia objetiva de cada una o los inconvenientes de las mismas. Dentro de este comentario ocupará lugar principal el caso del METABISULFITO POTÁSICO, ya que es hoy día la sal de mejores características como fuente de sulfuroso, además de que en España existe una producción suficiente y eficiente.

En forma tabulada se recoge de JOSLYN y BRAVERMAN (9), tras corregir algunas erratas, la lista de manantiales comerciales de sulfuroso, con sus fórmulas, contenido teórico de sulfuroso y cantidad disponible en la práctica (Tabla I):

TABLA I

1 Compuesto comercial	Fórmula	SO ₂ teórico %	SO ₂ práctico %
Anhidrido sulfuroso líquido	SO ₂	100,0	100,0
Acido sulfuroso del 6%	SO ₂ H ₂	6,0	6,4-6,8
Sulfito cálcico	SO ₂ Ca.1½H ₂ O	43,5	43-45
Sulfito potásico	SO ₂ K ₂ .2H ₂ O	33,0	36,0
Bisulfito potásico	SO ₃ HK	53,31	—
Sulfito sódico	SO ₃ Na ₂	50,84	48,0
Bisulfito sódico	SO ₃ HNa	61,59	55,0
Metabisulfito potásico	S ₂ O ₅ K ₂	57,65	52,0
Metabisulfito sódico	S ₂ O ₅ Na ₂	67,36	61,0

Naturalmente, el manantial más rico es el propio sulfuroso industrial que se comercializa comprimido en balas de acero; en ellas se encuentra líquido, puesto que dicho estado se alcanza a los -10°C, o a presiones relativamente bajas (piénsese que a 20°C la tensión de vapor del sulfuroso líquido es sólo de 3.25 atm.).

Como líquido y como gas es incoloro, siendo característico su olor. La solubilidad del sulfuroso disminuye grandemente con la temperatura

(9) M. A. JOSLYN y J. B. S. BRAVERMAN, *Adv. in Food Research*, 5, 102 (1954).

y así, mientras que a 20° C es de un 8,6%, a los 100° C es sólo del 0,1%, datos referidos a peso; los datos referidos a volumen son respectivamente 36,4 y 0,43 litros de SO₂/litro de agua. Un estudio detallado sobre la solubilidad del SO₂ en agua ha sido realizado por BEUSCHLEIN y SIMENSON (10) y otro sobre el comportamiento termodinámico por PLUMMER (11); este último abarca a concentraciones entre 0,03 y 10,0 gr. por 100 gr. de disolución en el intervalo de temperaturas 0°-130° C. Por otro lado WHITNEY y VIVIAN (12) y WHITNEY, HAN y DAVIS (13) han suministrado datos sobre el mecanismo de absorción del SO₂ en agua, en carbonato sódico y en disoluciones de sulfito sódico destacando la resistencia de las películas de líquido y gas para su disolución en agua, el predominio de la resistencia de la película de gas para el caso de la disolución en bases fuertes y la resistencia por parte de la propia disolución para el caso de las lejías sulfúricas.

De los datos de solubilidad se comprende que la preparación de disoluciones de sulfuroso estará limitada a concentraciones tope, dependiendo de la temperatura.

Se cita en la Tabla I la del 6 % como concentración comercial, pues en efecto, se recurre muchas veces a preparar ésta por simple paso de sulfuroso a través de agua a temperatura ambiente. En la práctica, muchas veces tiene una concentración ligeramente superior pero ya se ha generalizado la denominación del 6% independientemente de la exactitud. Al disolverse el SO₂ en agua éste queda en tres formas posibles: como ácido sulfuroso no disociado SO₃H₂, como ión bisulfito SO₃H⁻ y como ión sulfito SO₃⁼ dependiendo del pH del medio la coexistencia y el predominio de unas u otras formas. En la Tabla II reunimos unos

TABLA II

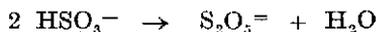
pH	% SO ₃ ⁼	% SO ₃ H ⁻	% SO ₃ H ₂
0	0	0	100
1	0	14,5	85,5
2	0	65,5	34,5
3	0	92,5	7,5
4	7,5	92,5	0
5	34,5	65,5	0
6	83	17	0
7	98,4	1,6	0
8	100	0	0

(10) W. L. BEUSCHLEIN y L. C. SIMENSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 610 (1940).(11) A. W. PLUMMER, *Chem. Eng. Prog.*, 46, 369 (1950)(12) R. P. WHITNEY y J. E. VIVIAN, *Chem. Eng. Prog.*, 45, 323 (1949).(13) R. P. WHITNEY y S. T. HAN y J. L. DAVIS, *Tappi*, 36, 172 (1953).

datos deducidos por nosotros de la gráfica de VAS e INGRAM (14) para el intervalo de pH 0—8.

Para pH altos, sólo existen prácticamente iones SO_3^{2-} ; tal vez el 100% que se ha indicado para el pH=8 sea un poco excesivo puesto que la bibliografía da como límite de exclusiva existencia de esta forma iónica el pH=9,5. Coexisten éstos con iones SO_3H^- , en claras proporciones, hasta pH=4; por debajo de este límite sólo hay un insignificante porcentaje de iones SO_3^{2-} iniciándose también al mismo pH la presencia de formas no disociadas de SO_3H_2 teniendo lugar la desaparición definitiva de iones SO_3^{2-} a pH=3. En el intervalo de pH=4—3 coexisten las tres formas aquí referidas pero en el mismo hay claro predominio de iones SO_3H^- .

El ácido sulfuroso SO_3H_2 es de carácter dibásico y muy débil, siendo su primera constante de disociación igual a $1,7 \times 10^{-2}$ y la segunda de 5×10^{-6} . Esta clara diferencia de constantes permite la existencia por un lado de dos tipos de sales bien definidos (sulfitos y bisulfitos) y por otro el que los iones bisulfito pueden perder agua «intermolecularmente» para dar los iones metabisulfito $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ según el esquema



los cuales potencialmente son muy ricos en SO_2 . Cualquiera de estos tipos de sales puede constituir un buen manantial de sulfuroso, pero cada uno tiene sus ventajas e inconvenientes. El empleo correcto determina la utilidad para cada caso.

De las sales neutras están comercializadas las de sodio, potasio y calcio, si bien esta última es poco soluble (del orden de 0,043 gr/litro a 18° C y de 0.011 gr/litro a 100° C) al menos en comparación con las otras dos (sulfito sódico anhidro, SO_3Na_2 , 125,4 grs/litro a 0° C y 283 gr/litro a 100° C; Sulfito sódico cristalizado, $\text{SO}_3\text{Na}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 328 gr/litro a 0° C y 1.960 gr/litro de agua a 40° C; Sulfito potásico cristalizado, $\text{SO}_3\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1.000 gr/litro de agua fría y algo menos en caliente) (15). En general todos los sulfitos de iones metálicos polivalentes son poco solubles.

Los tres sulfitos referidos son muy hidrolizables, dando reacción alcalina a la disolución. Este es un inconveniente que no debe ser ignorado por los usuarios para prevenir cualquier alcalinización local. En cambio, si el uso se hace en medios naturales muy ácidos, pulpas de frutos, por ejemplo, no existe peligro de que la acción alcalinizante de los sulfitos

(14) K. VAS y M. INGRAM, *Food Manuf.*, 24, 414 (1949).

(15) CH. D. HODGMAN, *Handbook of Chemistry and Physics*, Ed. Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland (Ohio), (1945).

provoque en el medio una alteración de pH que ofrezca peligros. En otro caso debe prevenirse este posible defecto con la adición de un ácido mineral económico, ClH o SO_4H_2 , siempre que el primero esté exento de hierro y que el sulfúrico no contenga arsénico ni plomo; también podría usarse el ácido fosfórico y naturalmente siempre existe la posibilidad de utilizar ácidos orgánicos, como cítrico o tartárico, para asegurar pH bajos, que en realidad son los de uso normal.

Los peligros de alcalinización accidental, que pueden provocar el uso de sulfitos en medios poco ácidos, no existen al ser utilizadas las correspondientes sales ácidas (bisulfitos); de ellas se utilizan fundamentalmente las de sodio, de potasio y calcio, teniendo como característica común su mejor solubilidad en agua fría y caliente. El *bisulfito de sodio* y *el de potasio* cristalizan muy bien, por lo que suelen presentarse en el comercio al estado sólido.

El *bisulfito de calcio*, constituye un líquido amarillento fácilmente miscible con el agua y que huele fuertemente a sulfuroso. En la práctica, su preparación resulta molesta, y como ya se indicó en otra ocasión, requiere cuidado por los peligros de alcalinización o de acidificación excesiva, de ahí la tendencia a utilizar otras sales del ácido sulfuroso pese a la diferencia económica que pueda suponer. A pesar de su defensa no podemos ocultar el inconveniente que supone el manejo de este material en bombonas o barriles, dada la facilidad de degradación de estas disoluciones y por tanto siempre habrá dificultades para su comercialización. Los iones calcio aportados por éste u otro material facilitan el endurecimiento del producto conservado si éste posee una proporción discreta de pectinas, especialmente de las de bajo contenido en metoxilo (16).

Por su actual importancia comercial y grandes posibilidades, vamos a referirnos ahora a los llamados metabisulfitos y muy especialmente al METABISULFITO POTÁSICO sobre el cual se ha centrado este estudio. Los metabisulfitos derivan teóricamente de un hipotético ácido metasulfuroso ($\text{S}_2\text{O}_5\text{H}_2$) que nunca pudo prepararse en estado libre (17). Algunos metabisulfitos, llamados también pirosulfitos, fueron preparados

(16) Es sobradamente conocida la intervención que en la textura de los frutos tienen sus constituyentes pécticos. En este sentido la protoestructura es en definitiva una asociación en el espacio de diferentes moléculas poliurónicas (pectinas, hemicelulosas, celulosas, ...) a través de puentes formados por iones metálicos tales como calcio y magnesio o por radicales ácidos tales como los fosfóricos. Por otro lado es bien conocida la diferencia de comportamiento que ofrecen las pectinas aisladas según su riqueza en grupos metoxilo, considerándose un contenido del 8% en estos grupos como límite separador de las llamadas pectinas de bajo y alto metoxilo, las primeras gelificables por iones calcio y análogos y las de mayor contenido que sólo lo hacen con altas proporciones de azúcar y ácidos.

(17) J. W. MELLOR, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. X, pág. 327, Ed. Longmans Green & Co., London y otras (1935).

por: MUSPRATT (18), CAREY y HURTER (19), BASSE y FAURE (20), GEUTHER (21), etc. MEYSZTOVICZ (17) destacó que no pudo conseguir sales de metales divalentes.

Los metabisulfitos en medio ácido dan ácido sulfuroso más otro equivalente de anhídrido sulfuroso. Por descomposición térmica desprenden anhídrido, si bien existen dudas sobre la verdadera ecuación de descomposición. Así, para RÖHRIG (22) y BERTHELOT (23) el proceso es:



para GEUTHER (21) debe tener lugar la formación intermedia de algún tiosulfato y DIVERS (24), por otro lado, da otras versiones.

Respecto a la fórmula constitucional HARTOG (25) y BERTHELOT (23) creen que los metabisulfitos responden a la fórmula general $R_2S_2O_{10}$, es decir, a moléculas dobles.

Según DIETZEL y GALANOS (26) los metabisulfitos de amonio y potasio ni en disolución acuosa ni alcohólica muestran el espectro característico de los iones $S_2O_5^{2-}$, apareciendo un estado de equilibrio que recuerda al de la simple disolución acuosa de SO_2 .

Los metabisulfitos más característicos son el de amonio, sodio y potasio. El metabisulfito amónico $(NH_4)_2S_2O_5$ fue preparado por MARIGNAC (27) saturando con SO_2 una disolución de sulfito amónico, mientras que FORCRAND (28) lo obtuvo haciendo pasar SO_2 a través de una disolución concentrada de amoníaco y evaporando esta disolución resultante a vacío, usando ácido sulfúrico como deshidratante. El paso de sulfuroso debe llevarse hasta el momento crítico en que la cristalización de metabisulfito sea máxima, pues entonces se inicia la redisolución de éste vi- rando el conjunto hacia el amarillo-verdoso. Esto supone además que parte del amoníaco es arrastrado a la vez que se fuga el SO_2 sobrante. El metabisulfito puede obtenerse en forma de polvo perfectamente seco si la evaporación se hace en presencia de sulfúrico al que se haya agregado un poco de sulfito; se trata de una sal muy delicuescente. Otro método interesante de obtención es el que siguió MUSPRATT (18) al obtener el me-

(18) J. S. MUSPRATT, *Chemist*, 4, 433 (1843).

(19) E. CAREY y F. HURTER, *J. Soc. Chem. Ind.*, 4, 281 (1885).

(20) F. BASSE y G. FAURE, *Pat. alemana*, D. R. P. 103.064 (1899).

(21) A. GEUTHER, *Ann.*, 224, 218 (1884).

(22) R. RÖHRIG, *J. prakt. Chem.*, (2), 37, 223 (1888).

(23) M. BERTHELOT, *Compt. rend.*, 108, 929 (1889).

(24) E. DIVERS y M. OGAWA, *J. Chem. Soc.*, 77, 335 (1900).

(25) P. J. HARTOG, *Compt. rend.*, 109, 438 (1889).

(26) R. DIETZEL y S. GALANOS, *Zeit. Elektrochem.*, 31, 466 (1925).

(27) J. C. G. MARIGNAC, *Arch. Sciences Geneve*, (1), 36, 207 (1857).

(28) R. DE FORCRAND, *Compt. rend.*, 100, 244 (1885).



tabisulfito por paso simultáneo de una corriente de SO_2 y otra de amoníaco a través de éter etílico. Ya se ha aludido a la fuerte delicuescencia que muestra, lo que dificulta la determinación de sus características y su uso.

No obstante, está demostrado que forma cristales rómbicos no isomorfos con los de metabisulfito potásico. DIVERS y OGAWA (24) han comprobado que en estado muy seco los cristales subliman a $130^\circ\text{--}150^\circ\text{C}$, sin cambiar de composición, aunque probablemente sucedan disociaciones y recombinaciones intermedias; en presencia de humedad se forma algo de sulfato y de tetracionato. Según BARBAGLIA y GUCCI (29), en tubo cerrado a 150°C se descompone en sulfato amónico, ácido sulfúrico y azufre. Todos los autores coinciden en destacar la delicuescencia y las dificultades para obtenerlo seco y para evitar la oxidación a sulfato. Interesante es el trabajo de ROHLEDER (30), según el cual una disolución concentrada de metabisulfito amónico en contacto con el aire se conserva bien a la oscuridad mientras a la luz difusa y a igualdad de las restantes condiciones se forma un poco de sulfato y tiosulfato amónico quedando azufre libre.

El *metabisulfito sódico*, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, se obtiene en general por paso de SO_2 a través de una disolución de carbonato sódico, ya sea ésta concentrada, como la usaron SCHULTZ-SELLACK (31), MAUMENE (32), FORCROY y VAUQUELIN (33), RÖHRIG (34), EVANS y DESCH (35) y otros, o diluida, como la utilizó ENDEMANN (36); CAREY y HURTER (19) incluso usan la acción del SO_2 sobre carbonato sódico monohidratado.

Según RÖHRIG (34) y RAMMEISBERG (37), tanto por concentración a temperatura ambiente como a partir de disoluciones ácidas calientes, se forman cristales con media molécula de agua. Sin embargo, varios análisis realizados, según cita MELLOR (17), respondían a la fórmula anhidra $\text{S}_2\text{O}_5\text{Na}_2$. De acuerdo con la opinión de HARTOG (38) la sal recién preparada puede mantenerse bien en atmósfera de nitrógeno sufriendo luego una transformación exotérmica, de naturaleza polimérica, que conduce a moléculas dobles $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5)_2$. WALDEN (39) ha determinado la conducti-

(29) G. A. BARBAGLIA y P. GUCCI, *Atti. Soc. Toscana*, 4, 192 (1879).

(30) F. ROHLEDER, *Sitzber. Akad. Wien*, 22, 289, (1856).

(31) C. SCHULTZ-SELLACK, *J. prakt. Chem.*, (2), 2, 459 (1870).

(32) E. J. MAUMENE, *Bull. Soc. Chem.*, (3), 15, 339 (1896).

(33) A. F. DE FOURCROY y L. N. VAUQUELIN, *Ann. Chim. Phys.*, (1), 24, 229 (1797).

(34) A. RÖHRIG *J. prakt. Chem.*, (2), 37, 228 (1888).

(35) R. E. EVANS and C. H. DESCH, *Chem. News.*, 71, 248 (1893).

(36) H. ENDEMANN, *Ann.*, 140, 337 (1866).

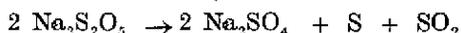
(37) C. F. RAMMEISBERG, *Pogg. Ann.*, 67, 246 (1864); 94, 507 (1855).

(38) P. J. HARTOG, *Compt. rend.*, 109, 438 (1889).

(39) P. WALDEN, *Zeit. phys. Chem.*, 1, 547 (1887).



vidad eléctrica de disoluciones de diversas concentraciones, comprendidas entre 1/32 M y 1/1.024 M, a 25° C, concluyendo que la sal se comporta como las típicas de los ácidos dibásicos. En general, se trata de una sal fácil de alterar; así SCHULTZ SELLACK (31) observó en presencia de aire la espontánea pérdida de SO₂ y el tránsito a sulfato, GERNER (40) comprueba la pérdida de SO₂ en sus disoluciones al pasar una corriente de CO₂ a través de ellas; BARBAGLIA y GUCCI (41) muestran la formación de sulfato y de azufre libre al calentar en tubo cerrado, a 150° C, una disolución saturada de metabisulfito sódico; la sal seca calentada a 80° C cede una molécula de SO₂ según ENDEMANN (36) y si el calentamiento es rápido se forma además azufre según la ecuación:



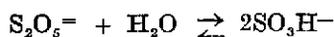
FORSTER y colaboradores (42) determinaron la solubilidad a varias temperaturas, según la tabla siguiente:

TABLA III

Tª en °C	gr. S ₂ O ₅ Na ₂ / 100 gr. disol.	Tª en °C	gr. S ₂ O ₅ Na ₂ / 100 gr. disol.
-8,5°	24,75	8,6°	38,65
-2,0°	30,45	15,0°	39,16
0,0°	32,9	40,2°	41,56
3,5°	37,70	59,2°	44,29
		85,0°	47,89
		97,2°	49,06

Las solubilidades indicadas en la primera columna doble corresponden en realidad al hexahidrato (S₂O₅Na₂·6H₂O), mientras que las recogidas en la segunda corresponden a la sal anhidra (S₂O₅Na₂).

La estabilidad del metabisulfito anhidro es buena entre 5,5° C y el punto de ebullición de la disolución. Existe también un heptahidrato que es metaestable entre 3,8° C y -9,79° C. Parece ser que existen también cristales con un tercio y tres moléculas de agua. Por crioscopia se deduce que en disolución de sal está hidrolizada según la ecuación:



(40) D. GERNEZ, *Compl. rend.*, 64, 606 (1867).

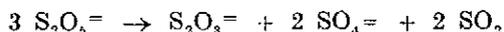
(41) G. A. BARBAGLIA y P. GUCCI, *Ber.*, 13, 2.325 (1880).

(42) F. FORSTER y G. HAMPRECHT, *Zeit. anorg. Chem.*, 158, 227 (1926).



El METABISULFITO POTÁSICO, $S_2O_5K_2$, fue preparado por MUSPRATT (18) haciendo pasar SO_2 a través de una disolución saturada y caliente de carbonato potásico hasta que cesa la efervescencia y empiezan a depositarse cristales del compuesto formado a la vez que la disolución toma un tinte verdoso. Los cristales se lavan con alcohol y secan entre material absorbente. BOAKE y ROBERTS (43) lo obtienen pasando SO_2 por una disolución de sulfato potásico y de hidróxido cálcico hasta alcanzar la densidad de 1.460 procediendo a enfriar a continuación para que se inicie la cristalización. Forma cristales monoclinicos que, según GROTH (44) y MARIIGNAC (27), son estables al aire; su relación axial es $a:b:c=1,4650:1:1,222$ y $\beta = 131^\circ 43'$. Para RÖHRIG (45) la descomposición térmica de esta sal debe representarse por: $2 S_2O_5K_2 \rightarrow 2 SO_4K_2 + S + SO_2$ y según GEUTHER (46) la descomposición que sufre es la misma que cuando se calienta el hidrosulfito potásico.

FORSTER y HAMPRECHT (47) han estudiado detenidamente la descomposición del metabisulfito potásico en función de la temperatura y tiempo de acción de ésta. Estos estiman que el metabisulfito potásico cristalizado comienza a descomponerse a $150^\circ C$ iniciándose la reacción $2 S_2O_5^{=2-} \rightarrow S_3O_6^{=2-} + SO_4^{=2-}$, si bien al ir elevándose la temperatura se forma cada vez menos tritionato desapareciendo éste por encima de los $220^\circ C$. Si se trata de una disolución suele desaparecer el tinte amarillo de la original de metabisulfito por formación de tritionato incoloro, sucediendo cada vez más la reacción:



por encima de los $150^\circ C$, haciéndose preponderante esta reacción a los $250^\circ C$. No obstante, también tienen lugar otras reacciones superpuestas, tales como la típica de descomposición $S_2O_5^{=2-} \rightarrow SO_3^{=2-} + SO_2 - 26,8$ Cal., o la que supone la intervención del tritionato primeramente formado: $S_3O_6^{=2-} \rightarrow SO_4^{=2-} + SO_2 + S$; también es típica la de interacción de metabisulfito y sulfuroso $2 S_2O_5^{=2-} + SO_2 \rightarrow 2 SO_4^{=2-} + 3 S$, reacción que es tanto más abundante cuanto mayores son la presión parcial de sulfuroso y la temperatura. Otras muchas reacciones secundarias podrían ser referidas, especialmente a temperaturas elevadas, si bien éstas no son las condiciones en las que la sal ha de usarse en la industria. Cua-

(43) A. BOAKE and F. G. A. ROBERTS. *Brit. Pat.* No. 5.882 (1885).

(44) P. GROTH, *Chemische Krystallographic*, Leipzig, 2, 305 (1908).

(45) A. RÖHRIG, *Revision einiger allerer Angaben über schwefligsäure Salze*, Leipzig (1880); *J. prakt. Chem.*, (2), 37, 227 (1888).

(46) A. GEUTHER, *Ann.*, 224, 220 (1884).

(47) F. FORSTER and G. HAMPRECHT, *Zeit. anorg. Chem.*, 110, 435 (1924).

litativamente la descomposición del metabisulfito potásico es semejante a la del sódico, pero no cuantitativamente, ya que la composición del equilibrio en las distintas condiciones es manifiestamente diferente para cada una de estas sales. Así en la reacción más sencilla: $S_2O_5K_2 \rightleftharpoons SO_3K_2 + SO_2$ el calor de disociación es mayor que en la sal sódica y en consecuencia su presión de disociación es menor. Frente a la humedad el metabisulfito potásico cambia muy poco y ya en disolución éste es unas 20 veces menos oxidable que el sódico, según trabajos de LUMIERE y SEYEWETZ (48). La estabilidad de la sal sólida es, naturalmente, sólo relativa y así, por simple fricción, al pulverizarla en el mortero, huele a sulfuroso e igualmente mantenida en vacío pierde también algún SO_2 . Sin embargo, este grado de estabilidad es el justo para que en las condiciones normales se mantenga la riqueza en sulfuroso en los límites prudenciales y en cambio pueda utilizarse como fuente de emanaciones espontáneas discretísimas de SO_2 a lo que se saca partido para ciertos usos industriales en la conservación de frutas (por ejemplo, en la exportación de uva en fresco).

Respecto a la solubilidad en agua y para que sirva de comparación con la sal de sodio, se recogen los datos de FORSTER, BROSCHE y NORBERG-SCHULTZ (49) en la Tabla IV, en la que se distribuyen en la primera columna doble las solubilidades (en grs./100 grs. de disolución) a las distintas temperaturas señaladas correspondientes a la sal anhidra, y en la segunda columna doble las de la sal cristalizada con 2/3 de molécula de agua.

TABLA IV

Tª °C	gr. $S_2O_5K_2$ / 100 gr. disol.	Tª °C	gr. $S_2O_5K_2$ / 100 gr. disol.
—6,0°—	19,27	—0,4	21,50
—3,0°	20,65	1,0°	22,75
0,0°	22,30	5,0°	23,75
10,0°	26,52	10,1°	27,25
22,0°	31,82	12,2°	28,37
50,2°	42,79	15,0°	30,05
94,0°	55,51	20,1°	33,20

La sal anhidra posee un punto eutéctico en los —5,5° C y la cristalizada con 2/3 H_2O en los —6,7° C. En el intervalo —4° C y + 4° C se forman unos cristales mixtos de metabisulfito-bisulfito que responden a la

(48) A. LUMIERE y A. SEYEWETZ, *Rev. Gen. Chim.*, 7, 111 (1894).(49) E. FORSTER, A. BROSCHE y C. NORBERG-SCHULTZ, *Zeit. phys. Chem.*, 110, 435 (1924).

fórmula $S_2O_5K_2 \cdot 4SO_3HK$. En realidad, el metabisulfito cuando está en disolución es un generador de iones bisulfito, en virtud de la ecuación: $S_2O_5^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2SO_3H^-$, por lo que su empleo equivale al de este último con la ventaja de su mayor concentración por unidad de peso.

De las fuentes de sulfuroso de fácil manejo y a la vista de los comentarios que sobre cada una hemos hecho, es natural que hayamos elegido el METABISULFITO POTÁSICO del comercio (50), cuya naturaleza ha sido comprobada por nuestra parte para ver si reunía condiciones de pureza apropiadas para su uso en algunos problemas de la industria conservera vegetal. En lo que interesa, los resultados de nuestro análisis se resumen en la Tabla V.

TABLA V

Agua	1,10%	Plomo	Negativo
SO ₂ total	54,35%	Cobre	Negativo
SO ₂ semicombinado	54,05%	Calcio	Indicios
Hierro	Indicios	Sodio	Indicios
Potasio	35,21 %	Sulfatos	2,02 %
Aluminio	Indicios	Cloruros	0,30 %
Arsénico	Negativo		

A la vista de estos resultados es fácil deducir que en lo que atañe a impurezas, éstas son de insignificante cuantía y en su calidad ninguna queda fuera de los límites de las legislaciones más exigentes, puesto que concertamente plomo, cobre y arsénico están ausentes y los simples indicios de hierro y aluminio ni siquiera merecen ser considerados como impurezas. Los iones cloruro presentes lo están en cantidad menor que la que es previsible por aportación de las aguas utilizadas o por el normal contenido de cualquier carbonato usado como materia prima para la elaboración. Y la proporción de sulfatos aunque puede haber sido aportada por los materiales, tampoco sería extraño que en parte se debiera a una incipiente o inevitable oxidación de los iones sulfito que entraría en lo previsible. De las proporciones en iones sulfato y cloruro y del contenido

(50) Todos los experimentos se han realizado utilizando el producido por la firma DERIVADOS DEL AZUFRE, S. A. ya que aparte de las facilidades encontradas para el suministro, puesto que se han puesto a nuestra disposición todas las cantidades requeridas, el producto analizado por nosotros cumple con todas las naturales exigencias para la industria conservera.

en SO_2 total y semicombinado, agua y potásico, cabe dar para el METABISULFITO POTÁSICO la composición aproximada que se recoge en la Tabla VI.

TABLA VI

Metabisulfito potásico	93,76%
Sulfito potásico	0,74%
Sulfato potásico	3,60%
Cloruro potásico	0,63%
Agua	1,10%
Otros	0,17%

lo que equivale a decir que aunque como era de suponer el producto comercial no responde a la especie química *metabisulfito potásico*, este componente es el mayoritario con 93,76% del peso total; por otro lado, el sulfito es también capaz de liberar sulfuroso.

La riqueza práctica en SO_2 , que es de 54,35%, frente a un 57,65% que tendría un metabisulfito potásico del 100% supone más de un 94% del teórico (exactamente 94,28%); su cuantía es muy apreciable al comparar con los metabisulfitos comerciales de otros países en los que la riqueza máxima en sulfuroso es del 52,0%, o sea, del mismo orden, aunque con valores más bajos que en nuestro caso. Aparte de sus características analíticas cabe considerar las limitaciones que pudieran surgir de su solubilidad si en la práctica no fuese suficiente para aportar la cantidad de sulfuroso requerida para el efecto deseado. Respecto a la simple solubilidad en agua ya se recogieron en la Tabla IV. los datos de FORSTER, BROSCHE y NORBERG-SCHULZ (49). Por nuestra parte hemos determinado otros complementarios que responden a las condiciones de trabajo, en lo que respecta al pH elegido, tales como los de solubilidad en agua y en disoluciones conteniendo del 10 al 70% de azúcares (glucosa y sacarosa), con lo que se abarca el rango desde los frutos en fresco hasta las carnes y jaleas autoconservables. En cada caso se ha determinado la riqueza en sulfuroso de la disolución resultante y paralelamente se ha preparado una disolución saturada de SO_2 en el mismo medio experimental y determinado la riqueza en anhídrido sulfuroso. Los datos se recogen en la Tabla VII, en la que A=metabisulfito potásico disuelto. B=sulfuroso valorable pro-

cedente del metabisulfito. C=sulfuroso tomado por la disolución al pasar gas a su través hasta saturación práctica en ensayo paralelo (51).

TABLA VII

Condiciones	Grs. / litro de disolución		
	A	B	C
a) Agua con cítrico a pH=4,0	195,0	83,0	56,2
b) Disolución de sacarosa 10 %	289,5	105,46	81,06
c) » » » 40 %	247,08	76,67	69,16
d) » » » 10 %	241,4	55,0	67,59
e) » » glucosa 10 %	230,04	95,76	64,41
f) » » » 40 %	191,96	39,46	53,74
g) » » » 70 %	187,44	28,79	52,48

Aunque los resultados son meramente empíricos parece deducirse de ellos que tanto en la simple disolución cítrica a pH=4,0 como en las de sacarosa del 10 y 40%, también al mismo pH, pueden lograrse concentraciones mayores en su furoso partiendo del metabisulfito que si se hace pasar directamente el gas a través de estos medios. También se deduce que la solubilidad del metabisulfito en disoluciones de sacarosa es en todos los casos ensayados mayor que en agua simplemente acidificada, si bien al crecer la concentración en azúcar disminuye la relativa de metabisulfito admisible y aún a mayor velocidad decrece la proporción de sulfuroso valorable. En cambio, la solubilidad en disoluciones de glucosa es siempre sensiblemente menor, superando a la capacidad del agua cítrica sólo la disolución del 10%. Todos estos hechos son realmente favorables puesto que en la práctica los elaborados de alta concentración de azúcar (carne de membrillo, por ejemplo) se obtienen con sacarosa y en cambio en el caso de frutos al natural en los que puede haber aproximadamente partes iguales de glucosa y sacarosa y en conjunto concentraciones del orden del 10%, es precisamente cuando menos puede influir la presencia de glucosa (caso de las cerezas conservadas con metabisulfito). Como se ha indicado, el pH elegido ha sido el de 4, por ser precisamente este valor el intermedio entre los característicos de los frutos y verduras de mayor importancia económica (52). Realmente, el factor pH es importantísimo tanto a efectos de la solubilidad del metabisulfito como para su

(51) Todas las medidas de solubilidad han sido realizadas a la temperatura de 20°C.

(52) A título de curiosidad pueden darse los siguientes pH característicos determinados: Albaricoque 3,4; melocotón 3,6; tomate 4,2; pimientos 5,0; peras 3,6; membrillo 3,4; judías 5,0, etc.

actuación como germicida y como antioxidante, como tendremos ocasión de comentar. Al haber dejado fijo el pH de los medios usados no cabe atribuir efectos diferenciales por causa de las combinaciones posibles con los azúcares en las que juega un gran papel la acidez del medio, como ya observaron VAS e INGRAM (14) al llegar a la conclusión de que una disminución de 0,3 unidades de pH en un medio azucarado llega a reducir a la mitad el sulfuroso combinado con azúcares; téngase en cuenta que DOWNER (53) al investigar las propiedades conservantes del sulfuroso libre y combinado dedujo que casi un 55% del SO_2 está combinado con los azúcares reductores en los jugos de frutas. También este hecho juega un importante papel en la actividad del SO_2 y sustancias relacionadas cuando se utilizan como agentes antioxidantes o antipardeo.

Como el pardeamiento de los productos ha de evitarse también para que un método de conservación sea aceptable, nos vamos a referir a las posibilidades del SO_2 y de sus derivados para este fin. Posteriormente haremos un estudio algo más detallado de la actividad microbicida de estos compuestos.

ACCIÓN ANTI-PARDEANTE DEL SO_2 Y DERIVADOS

Son familiares en la casa y en la industria los fenómenos de pardeamiento de frutas, siendo más manifiestos los de naturaleza enzimática por la espontaneidad con que suceden en cuanto se laceran unos tejidos y los enzimas quedan en contacto con los sustratos. Este es el caso del ennegrecimiento casi inmediato pero progresivo de un corte de patata, manzana, membrillo, melocotón..., debido en general a la oxidación de los polifenoles naturales, por el oxígeno del aire o del ocluido en los tejidos, al intervenir el catalizador *polifenolasa*. Se logra el bloqueo de esta actividad enzimática en la esterilización térmica, si es eficiente, aparte de que sea fundamental la destrucción microbiana para hacer los productos imperecederos. Pero dicho bloqueo se logra también, de manera muy efectiva, con el SO_2 y derivados siempre que esto no entorpezca los procesos subsiguientes. En efecto, a nadie escapa el hecho de que, por ejemplo, el membrillo se sulfita en la fase inicial de su proceso en cámaras con SO_2 gas, para impedir el pardeo en las sucesivas etapas, al menos hasta que se someten a la cocción, previa a su molienda, puesto que si ésta es efectiva debe destruirse la actividad polifenolasa. Nosotros hemos estudiado las posibilidades que ofrece un procedimiento de conservación de membrillos enteros o troceados en barriles u otros recipientes a base de

(53) A. W. E. DOWNER, *J. Soc. Chem. Ind.*, 62, 124 (1943).



metabisulfito potásico adecuadamente acidificado, así como la eficiencia de mezclas de metabisulfito con sórbico o con benzoico, persiguiendo el obtener pulpas de alto grado de blanqueo y sobre todo el que las carnes obtenidas de estas pulpas mantengan el color claro inicial por tiempo indefinido. También es familiar para los conserveros la sulfitación en cámaras de una serie de frutos antes de desecarlos al sol, como es el caso de los orejones de albaricoque; en esta operación se persigue por un lado el evitar la alteración microbiana, sobre todo en las fases iniciales; no menos importante es el que los frutos desecados conserven su color dorado y claro puesto que muchos de ellos podrán ser reconstituidos para su uso. Quizá no se pone demasiada atención por parte de la industria en el verdadero papel que tiene la sulfitación en la cámara o incluso mediante la inmersión inicial en disoluciones de derivados del ácido sulfuroso. Sin embargo, el caso de los albaricoques ha sido bastante estudiado desde el punto de vista científico sobre todo para comprobar cuál es el papel de la temperatura, concentración de sulfuroso y de oxígeno, humedad, etc. sobre el oscurecimiento. Así, por ejemplo, STADTMAN (54) concluye, basándose en los resultados experimentales en trabajos con otros colegas (55), entre otras cosas, que el grado de oscurecimiento es inversamente proporcional a la concentración de SO_2 en el rango de 1.000-8.000 p.p.m.; que la pérdida de SO_2 crece con la concentración existente y también con la temperatura, así, por ejemplo, se hace cuatro veces mayor por cada 10°C de aumento en esta última; en condiciones anaeróbicas la pérdida de SO_2 no lleva consigo formación de sulfatos y si la pérdida sucede en presencia de oxígeno el ligero incremento que se observa se debe enteramente a la formación de sulfatos, pero no la parte fundamental, no existiendo dependencia entre el oxígeno tomado y la concentración de SO_2 al menos en el rango 0 - 8.000 p.p.m. de SO_2 .

Interesante es la preparación de manzanas peladas e incluso partidas de modo que conserven su color claro, ya sea en barriles con conservantes o por congelación, lo que puede lograrse de manera muy efectiva por baño previo en disolución de sulfuroso, metabisulfito o equivalentes, como indicaron JOSLYN y MRAK (56) y posteriormente otros.

Otro caso de interés es el de las patatas prepeladas, para las que han sido estudiadas con bastante detalle las posibilidades de las sales de sul-

(54) E. R. STADTMAN, *Adv. in Food Research*, Vol. I, 344 (1948).

(55) E. R. STADTMAN, H. BARKER, V. A. HASS y E. M. MRAK, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 541 (1945); 38, 324 (1945); 38, 99 (1945).

(56) M. A. JOSLYN y E. M. MRAK, *Fruit Products J.*, 9, 309 (1930); *idem*, 12, 135 (1933).

(57) R. J. OLSON y R. H. TREADWAY, U. S. Dept. Agr., *Bur. Agr. Ind. Chem*, Mimeo. Publ. AIC-246, 1-14 (1949).

furoso y otros antioxidantes por OLSON y TREADWAY (57) y otros investigadores.

Muy importante es el uso de SO_2 y derivados para evitar el oscurecimiento de algunos jugos de frutas y así MATTHEW (58) dice que con 10 y 50 p.p.m. se retarda el pardeo a temperaturas de 15,6-21,1°C durante un año y que con 90 p.p.m. se aprecia el efecto favorable a cualquier temperatura también durante un año. Según GREER (59) con 250 p.p.m. se impide el oscurecimiento y la pérdida de ácido ascórbico a la vez que se consigue inhibir la fermentación de los concentrados de naranja. RICHERT (60) ha estudiado el efecto favorable de 100 p.p.m. para inhibir el pardeo de concentrados de uva.

Un caso interesante de inhibición de pardeo es el que hemos logrado en la elaboración de carne de membrillo, por adición de una pequeña cantidad de METABISULFITO POTÁSICO. Realizado el análisis de los elaborados éstos retenían sólo una cantidad discreta de sulfuroso, del orden de las 40 p.p.m., cantidad que no era apreciable al gusto y que en cambio resultó prácticamente efectiva puesto que pudieron compararse durante largos períodos de almacenaje elaborados que se habían confeccionado paralelamente con y sin este aditivo. Precisamente se trata de una mercancía que se oscurece con el tiempo llegando a ennegrecerse tanto que pierde incluso el valor comercial totalmente. En este caso no hay que olvidar la acción sinergista que también ejerce el ácido cítrico, acción que puede atribuirse tanto a un efecto primario de acidificación en cuyas condiciones se facilita la destrucción o inhibición de la actividad polifenolasa o a su poder complejante en cuanto que inhabilita a muchos metales (cobre, hierro, aluminio...), que son catalizadores para dicha polifenolasa. Realmente no se trata de un simple pardeo enzimático puesto que a este se superpone además un pardeo de tipo puramente químico. Un caso más típico de sinergismo contra pardeos enzimáticos es el efecto que se logra, en el caso de manzanas, según JOHNSON y JOHNSON (61), por una mezcla de cloruro sódico, ácido ascórbico y bisulfito sódico que podría ser sustituido ventajosamente por metabisulfito, pues parece ser que se logra la total inactivación de la polifenolasa con cantidades tan pequeñas de bisulfito que su sabor no se detecta.

No hay una auténtica evidencia sobre cuál sea la forma de actuar el SO_2 o relacionados, pero, sin duda, cabe admitir varios tipos de intercepción del proceso de oscurecimiento que en definitiva es ocasionado por la

(58) A. MATTHEW, *Tesis M. Sc., Univ. Calif.* (1928).

(59) GREER, *Food Inds.* 16, 626 (1944).

(60) P. H. RICHERT, *Fruit Products J.*, 9, 149 (1930); *id.*, 10, 36 (1930).

(61) G. JOHNSON y D. K. JOHNSON, *Food Techn.*, 6, 242 (1952).

formación de polímeros por poliadición de quinonas intermedias derivadas de una serie de fenoles o polifenoles preexistentes como sustrato natural, las cuales se conjugan con proteínas, también naturales. La intercepción puede deberse a una sustracción parcial de algunas de las quinonas intermedias, interrumpiendo en parte la cadena de poliadición y también en consecuencia la reacción con las proteínas para dar la verdadera melanina, y de manera particular puede interrumpirse también la oxidación de los restos de tirosina, en sí también precursores de sustancias pardas, que están en las proteínas o polipéptidos antes o después de acoplarse con las quinonas. En definitiva, lo que llamamos un pardeamiento enzimático difiere del puramente «químico» («no enzimático») nada más que en la posibilidad de ser catalizado por una enzima y que en consecuencia puede ser evitado por una acción térmica eficaz, es decir, si se logra destruir el enzima responsable; el más representativo es la polifenolasa, cuya naturaleza no es tan simple que pueda suponerse que es el mismo en todos los vegetales, ni aun que sea único en cada uno.

El otro tipo de pardeamiento denominado no enzimático o «químico» es sumamente heterogéneo y supone la interacción de varios de los componentes naturales: azúcares, ácidos, aminoácidos y proteínas. El mecanismo de pardeamiento es aún conocido incompletamente, habiéndose imperado sucesivamente tres teorías:

a) La que identifica el pardeo como debido a la reacción de Maillard o condensación entre aminoácidos y azúcares reductores.

b) La teoría del ácido ascórbico que supone que éste y sustancias relacionadas con él se oxidan para dar compuestos polimerizables o que reaccionan con los materiales nitrogenados dando materias oscuras.

c) Teoría de los compuestos carbonílicos, en la que se supone que de los azúcares neutros y ácidos se forman previamente aldehídos, tales como el furfural y análogos, que son los que en realidad reaccionan con los aminoácidos o se polimerizan hasta formar los materiales oscuros. En verdad, más que admitir uno u otro mecanismo puede decirse que en los procesos de pardeamiento pueden simultanearse todos ellos.

Para interpretar la acción inhibitoria de tal pardeamiento por parte del SO_2 o derivados de éste se han desarrollado tres mecanismos:

a) El debido a su carácter reductor («teoría antioxidante»), según el cual mientras éste existe en suficiente cuantía se mantiene un nivel de oxidación-reducción que impide el pardeo, por ejemplo, en presencia de oxígeno molecular se oxida antes el sulfuroso que el ascórbico, uno de los precursores potenciales de pardeamiento, sin embargo, en condiciones

anaerobias ya se citó que no se oxida, y por tanto este mecanismo resulta insuficiente.

b) Capacidad para formar compuestos de adición con sustancias iniciales intermedias con carbonilos activos interceptando así el proceso de pardeo, puesto que se impiden las condensaciones en que tales compuestos podrían intervenir para dar materiales oscuros esto permitiría suponer un simple bloqueo de azúcares o de aldehidos formados como intermedios en los procesos de pardeamiento impidiendo su prosecución.

c) Por una acción blanqueante según la cual se forman derivados de colores más claros siendo necesario, en consecuencia, el que se formen cantidades mayores de materias de polimerización para que el oscurecimiento se manifieste; en cierto modo este mecanismo justificaría el porqué el espectro de los materiales formados en presencia de sulfuroso es algo distinto del formado en su ausencia y el que cuando el grado de pardeo alcanzado sea todavía pequeño pueda revertirse, como ha tenido ocasión de observar JEWELL (62) en la desecación de albaricoques, pero esto no es posible si están ya muy oscurecidos por mucha concentración de SO_2 a que se sometan, lo que hace suponer que en todo caso el blanqueo sólo puede producirse al actuar sobre los polímeros intermedios más simples. Hay también un hecho interesante que debe ser considerado, el desprendimiento de CO_2 disminuye paralelamente a la acción inhibitoria de pardeamiento que provocan crecientes concentraciones de SO_2 , o de sus manantiales, lo que hace pensar que los compuestos que se forman en el desprendimiento de aquel gas intervendrían en el pardeamiento; las sustancias generadoras de CO_2 cabe pensar que están relacionadas con los desconocidos. STADMAN (54) considera que uno de los compuestos que se forman en la inhibición es un derivado sulfónico de carácter ácido muy ácidos orgánicos y muy especialmente con los urónicos, así por ejemplo, el galacturónico en ensayos «in vitro» tiene una facilidad para el pardeo que es unas 12 veces mayor que la mostrada por el cítrico y unas 14 veces más que la que manifiesta el ácido málico.

En definitiva, debe admitirse que el sulfuroso reacciona con alguno de los compuestos intermedios del pardeamiento aunque sean todavía fuerte ($\text{pK}=2,2$), que en disolución concentrada se oscurece. Estos ácidos, según STADMAN, se forman por reacción directa del SO_2 con compuestos no saturados, como pueden ser los que resultan de los azúcares neutros y ácidos. Nos ocuparemos de las combinaciones de sulfuroso o bisulfitos directamente con azúcares al tratar de la actividad germicida, puesto que juegan mucho en la disminución de la eficacia del sulfuroso

(62) W. R. JEWELL, *J. Dept. Agr. Victoria*, 35, 498 (1937).

y derivados, aunque en ocasiones estas u otras combinaciones puedan significar una reserva y favorecer una suave y continua acción. Como en la actividad antipardeo ha de mantenerse una cantidad de SO_2 disponible debe considerarse cuál es el límite en el que no se perjudique el sabor del producto. En EE. UU. la ley permite, en los productos desecados, ya acabados, hasta 500 p.p.m., y en Inglaterra hasta 300 p.p.m., si bien BARKER y BURTON (63) consideran que, por ejemplo, en el caso de polvo de patatas deshidratadas 150 p.p.m. ya influyen desfavorablemente en el sabor. Según algunos, los sabores impartidos por los bisulfitos son menos manifiestos que los que da en las cámaras el SO_2 obtenido por combustión directa y de ahí las opiniones diversas sobre los límites tolerables desde el punto de vista organoléptico. En realidad, cada alimento tiene un límite crítico en cuanto a SO_2 , que debe ser determinado por correctos ensayos de panel, es decir, por un grupo de catadores amplio y que no haya sido agobiado con muchas pruebas en corto tiempo.

ACCIÓN GERMICIDA DEL METABISULFITO POTÁSICO

Realmente hablar de esta acción es hablar de la del sulfuroso en general en tanto en cuanto el METABISULBITO es una fuente de aquél; no obstante, hemos realizado una serie de experimentos en escala de laboratorio en los que se ha utilizado especialmente este metabisulfito, los cuales han recibido luego comprobación en escala de fábrica. Se han seleccionado unas cuantas cepas representativas en la alteración de frutos o elaborados de éstos.

Nuestros ensayos de fungistasis y bacteriostasis se han realizado sobre cepas de *B. subtilis*, *Lactobacillus plantarum*, *Saccharmyces ellipsoideus* y *Clostridium tertium*.

Se utilizaron siempre junto a los medios de cultivo clásicos otros a base de jugos de frutos adicionados de los correspondientes principios nutritivos complementarios. Así, para lactobacilos y *Clostridia* se preparó el siguiente caldo: A una disolución con agua destilada, recién hervida, se le añaden 400 grs. de jugo de tomate recién preparado y esterilizado durante 15 minutos a 120°C . Se completa el conjunto hasta 1 litro ajustándose el pH a 6,8 y se reparte en tubos que se esterilizan de nuevo.

Para levaduras se prepararon dos tipos de caldos, uno a base de glucosa, tartárico y varias sales (tartrato y fosfato amónico, carbonato de potasio y de magnesio y sulfatos de amonio, de cinc y de hierro) y otro a base de levadura de pan y de albúmina de huevo. Aparte también se estudió el comportamiento de éstas en medio Laurent para bacterias.

(63) J. BARKER y W. C. BURTON, *J. Soc. Chem. Ind.*, 63, 169 (1944).



En todos los experimentos se hicieron siembras en una serie de tubos conteniendo sucesivos niveles de metabisulfito potásico y alumbre, en unos casos, y de dicha sal y cítrico en otros, preparando previamente disoluciones madre del metabisulfito y de los acidificantes. En cada serie se colocaban por lo menos ocho tubos testigo: Una pareja con el nivel más alto y otra con el más bajo, ambas sin sembrar, otra pareja de tubos sembrada y sin antiséptico y otros dos tubos totalmente en blanco, es decir, sólo con el medio de cultivo. A lo largo de los numerosos ensayos se confirmó la efectividad contra las especies de bacterias elegidas pertenecientes a tres géneros bien representativos. Aun a pH relativamente altos (4,8), es decir en condiciones poco favorables de destrucción, con 1.000 p.p.m. se inhibía absolutamente el desarrollo de *Clostridium* y a 1.500 p.p.m. se inhibían a muerte los lácticos, aunque concentraciones menores ya eran efectivas como bacteriostáticas. Las levaduras, se detenían en su desarrollo, en presencia de 300 a 1.200 p.p.m. de sulfuroso. Con todo, estos datos son elocuentes para justificar la utilidad de las concentraciones de metabisulfito potásico que en la práctica se utilizan para la conservación de frutos o sus pulpas y jugos en barriles, así como que los límites en SO_2 exigidos por todas las legislaciones, que oscilan entre las 1.500 y 2.500 p.p.m., son de suficiente garantía para evitar la alteración microbiana de frutos y derivados puesto que su pH siempre queda por debajo de 4,8, y por tanto en ellos mostrará mayor efectividad el SO_2 adicionado en forma de metabisulfito.

No se ha tratado de aclarar la forma real de actuación aunque hay bastantes probabilidades de que la intervención de este germicida como el de otros reductores haya que buscarla en este propio carácter, al provocar sobre algún sistema enzimático fundamental una reducción permanente que supondrá en dicho caso una inactivación del mismo, muy bien podría tratarse de algún enzima de los que su grupo protéico activo es a base de cistina, o sea, en la forma de disulfuro orgánico en vez de la de derivado tiólico (a base de cisteína) que es lo más frecuente y que representaría a los puntos vulnerables a la acción de germicidas oxidantes (64).

(64) A este propósito debe recordarse que la acción de un microbicida químico supone siempre cualquiera de los siguientes efectos aislados o superpuestos:

a) Interferencia con el proceso genético natural, retardando la actividad reproductora o inhibiéndola totalmente por mutaciones producidas sobre los genes y tanto sobre los correspondientes cromosomas, lo que puede ocurrir también por desplazamientos parciales de parte de las moléculas proléicas del núcleo o por una inhibición del metabolismo del ácido nucleico y según DELBRUCK [M. DELBRUCK, *Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol.* 9, 122 (1941)], por una perturbación sobre la llamada reproducción autocatalítica de polipéptidos, fase fundamental de la reproducción primaria de los genes.

b) Alteración de la membrana celular, bien porque sea destruida o hecha suficientemente permeable para que todas las sustancias del medio lleguen al citoplasma modificando el sistema genético o enzimático, por lo que en principio esta acción no es autosuficiente.

Otro supuesto es que los agentes reductores disminuyan la tensión de oxígeno en los medios conservados con ellos hasta un grado tal que no sea posible vivan los gérmenes aerobios.

En relación con el poder antiséptico del sulfuroso y de sus manantiales en condiciones adecuadas es de destacar la amplia variedad de gérmenes a los que puede afectar, pero pudiendo apreciarse a su vez una selectividad hacia gérmenes concretos y aun hacia especies determinadas. Este es el caso de las bacterias productoras de acético y de las de láctico, así como el de ciertas especies de mohos frente a las cuales puede decirse que el SO_2 se muestra especialmente activo, incluso más que frente a las levaduras para las cuales se usa con más frecuencia, de una forma general (65). Aun dentro de las levaduras puede decirse que el SO_2 actúa frente a las más acrobias, quizá como consecuencia del ambiente reductor que, como antes se ha dicho, crea el antiséptico, de manera más efectiva que contra las especies que fundamentalmente viven en anaerobiosis o que al menos son anaerobias facultativas; caracterizados estos dos últimos grupos por provocar sobre todo combustiones internas con intenso desprendimiento de gases (fermentación), queda justificado el que el sulfuroso y sus sales, principalmente el metabisulfito, sean utilizados con frecuencia en la desinfección industrial en aquellos casos en que es aprovechada una fermentación dirigida, ya que se pretende entonces la destrucción de los gérmenes secundarios (piénsese en la fermentación del mosto de uva para la elaboración de vino); existe además el hecho interesante, según PORCHET (66), que las levaduras usadas para estos fines industriales pronto se adaptan a este antiséptico y se desarrollan normalmente en su presencia sin el lastre de las indeseables.

El efecto antiséptico del SO_2 y de los diversos sulfitos depende de varios factores, controlables unos y condicionados por el medio otros. Desde las primeras observaciones de MULLER-THURGAU y OSTERWALDER (67) impera el criterio de que un pH bajo es fundamentalísimo, cuya razón puede ser interpretada desde varios puntos de vista. Por un lado es bas-

c) Modificación de la actividad enzimática que regule el metabolismo general, bastando que actúe el agente de forma irreversible sobre algún eslabón del conjunto. En realidad, muchos de los procesos de inhibición puramente físicos (una elevada temperatura, un enfriamiento intenso, un cambio de pH con alejamiento del punto isoelectrónico, una presión osmótica alta debida a una elevada concentración salina, radiaciones, etc., etc.) actúan porque alteran la naturaleza coloidal de las proteínas soporte, en cuyo estado previo eran activos los enzimas.

(65) En ensayos hechos por HAILER [(E. HAILER, *Arb. kaiserl. Gesund.*, 36, 297 (1911)] sobre varios microorganismos, se concluyó que en todos los casos a igualdad de concentraciones es de mayor efectividad una disolución de SO_2 que una de fenol, así como que a 37°C es más efectiva la disolución que a 22°C. Por otro lado, al comparar la acción sobre bacterias, levaduras y mohos, deduce que las concentraciones necesarias de SO_2 están en la relación 1:4:5.

(66) B. PORCHET, *Ann. Agr. Suisse*, 32 (2), 135 (1931).

(67) MULLER-THURGAU y OSTERWALDER, *Landwirtsch. Jahrb. Schweiz*, 19, 421 (1915).



tante general para otros muchos antisépticos que la acción se exalte a pH bajos (casos del ácido benzoico, sórbico...), y esto es válido aun para agentes físicos, como el calor, por lo que en una gran parte debe atribuirse a la mayor vulnerabilidad de los microorganismos a un incremento en la permeabilidad de la membrana, sin descartar el efecto de alejamiento del punto isoelectrico de las proteínas enzimáticas y el de desequilibrio del estado coloidal óptimo de aquellas para que el conjunto actúe correctamente en el metabolismo. De la importancia de este factor dan idea algunos de los experimentos de CRUESS y colaboradores (68) en los que se demuestra que «in vitro» a un pH de 3,5 se requieren para la inhibición de mohos y levaduras unas cuatro veces más SO_2 que a pH 2,5 y que a un pH = 7 la acción sobre estos gérmenes es prácticamente nula; por otro lado, 1.000 p.p.m. de SO_2 eran capaces de inhibir el crecimiento de bacterias en un jugo de manzana dada su acidez natural. Para CRUESS y colegas una razón debe buscarse en el hecho de que el agente activo es realmente el SO_2 molecular o bien el SO_3H_2 no disociado, en tanto según estos investigadores carecen de actividad los iones SO_3^- neutros; en nuestra labor de fábrica ha sido esto suficientemente comprobado, por lo que, a nuestro criterio, puede ser admitido este aserto sin reparos a la vez que consideramos que los iones bisulfito (SO_3H^-) poseen una actividad también digna de tenerse en cuenta, ya que hemos venido comprobando en casos prácticos que el efecto de las disoluciones de bisulfitos en rangos de pH en los que según VAS e INGRAM (14) son los iones predominantes, y aún en el estrecho intervalo en que son los únicos, la efectividad es claramente apreciable, aunque siempre disminuida respecto a lo que pasa en medios más ácidos.

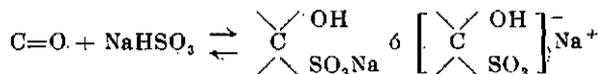
De una manera indirecta pueden también actuar los pH bajos retardando probablemente algo la velocidad de la adición de sulfuroso o bisulfitos a azúcares y evitando en consecuencia la sustracción de parte del antiséptico real. En definitiva, sea cualquiera la razón del efecto favorable empíricamente observado, puede concluirse que cuando la textura del medio no sufra efecto deletéreo, cualquier acidificación es conveniente y en todo caso ésta debe llevarse hasta el límite de las posibilidades.

Si la diferencia de actividad entre las formas moleculares del anhídrido y ácido sulfuroso y la de los iones de este último es tan manifiesta, según hemos comentado, es lógica la enorme disminución de efectividad que supone el que incluso estos últimos iones se combinen con otros pro-

(68) W. V. CRUESS, *Ind. Eng. Chem.*, 24, 648 (1932); W. V. CRUESS y J. H. BUSH, *J. Bacteriol.*, 23, 163 (1932); W. V. CRUESS, J. R. ZION y A. V. SIMPSON, *Hilgardia*, 6 (10), 195 (1931).

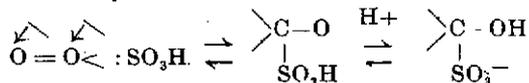
ductos del medio, especialmente aldehidos y cetonas (69), y como caso particular de éstos con los azúcares naturales. Las primeras observaciones de este fenómeno se deben a RIPPER (70) y ROCQUES (71) en la última década del siglo pasado (72), pero desde entonces se han tenido sucesivas confirmaciones y se han realizado muchos estudios objetivos. Para BIOLETTI y CRUSSL (73) el sulfuroso-combinado tiene una efectividad 30 veces menor como desinfectante y unas 60 veces menor como inhibidor de fermentaciones que el SO_2 libre. Desde este punto de vista puede tener

(69) Los aldehidos y las cetonas que tienen un $-\text{CH}_2$ adyacente al grupo carbonilo o aquellas en las que el $\text{C}=\text{O}$ forma parte de un anillo de 4 a 7 carbonos se unen con el ácido sulfuroso o bisulfitos alcalinos (no con los sulfitos) para dar las llamadas, clásicamente, combinaciones bisulfíticas que en realidad son ácidos hidroxisulfónicos o sales verdaderas de éstos,



cuya real existencia fue demostrada por SUTER [C. M. SUTER, *The Organic Chemistry of Sulfur. Tetravalent Sulfur Compounds*, Ed. John Wiley & Sons, New York (1954), págs. 126-136 y 136-141.] y confirmada de manera inequívoca la unión directa entre carbono y azufre en los experimentos de SEPPARD y BOURNS [W. A. SEPPARD y A. M. BOURNS, *Can. J. Chem.*, 32 413 (1954), realizados con S^{34} .

El mecanismo que actualmente se propone para la formación de estas combinaciones según recoge FINAR [I. L. FINAR: *Química Orgánica*, Vol. I. Trad. española de F. Farfán y A. Alberola, Ed. Alhambra S. A., Madrid (1960), pág. 165] es el siguiente:

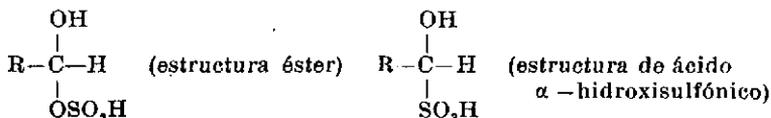


en el que queda claramente reflejado el ataque del reactivo nucleofílico $-\text{SO}_3\text{H}$ al átomo de carbono por su menor densidad de carga.

(70) M. RIPPER, *J. Prakt. Chem.* (N. F.), 45, 428 (1892); 46, 328 (1892).

(71) M. X. ROCQUES, *J. pharm. chim.*, 7, 605 (1898).

(72) Las primeras noticias sobre la formación de combinaciones entre azúcares y bisulfitos se deben a RIPPER y ROCQUES, pero las combinaciones para el caso general de aldehidos y cetonas habían sido ya descritas en trabajos anteriores tales como los de REHTENBACKER [J. REHTENBACKER, *Ann.*, 65, 37 (1848)], BERTAGNINI [C. BERTAGNINI, *Ann.*, 85, 268 (1853)], MENDELJEFF [D. MENDELJEFF, *Ann.*, 110, 241 (1859)], MULLER [M. MULLER, *Ber.*, 6, 1.031 (1873)] y SCHIFF [H. SCHIFF, *Ann.*, 210, 123 (1881)], siendo este último el que de una manera firme empezó a defender para estas combinaciones la estructura de ácidos α -hidroxisulfónicos, aunque con anterioridad MULLER ya dudaba sobre la existencia de la estructura éster que hasta entonces se admitía:



Demostraciones de diversa índole tales como las de STELLING [O. STELLING, *Cellulosechemie*, 9, 100 (1928), C. A. 23, 5.465 (1929)] basadas en medidas espectroscópicas comparativas respecto a ácidos sulfónicos y ésteres monoalquílicos y bialquílicos del ácido sulfuroso, los de THOMPSON y CROMWELL [A. F. THOMPSON y N. CROMWELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1.374 (1939)] utilizando aldehidos deuterados y otros como los de SEPPARD y BOURNS ya citados (69) han confirmado la naturaleza de ácidos hidroxisulfónicos.

(73) F. T. BIOLETTI y W. V. CRUSSL, *Calif. Agr. Expt. Sta. Bull.* núm. 230, 25 (1912).

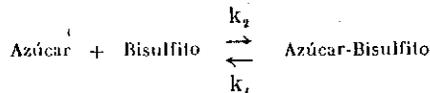


una enorme influencia el medio y así, por ejemplo, son muy demostrativos los experimentos de INGRAM (74) realizados con unas cepas de *Zygosacharomyces*, levaduras osmofílicas que crecen por igual en disoluciones azucaradas del 4 y el 40% de azúcares en experimentos en blanco, las cuales para una misma proporción de sulfuroso añadida y aun valorable por descomposición crecían en el segundo medio y no en el primero a consecuencia de que mientras en la disolución azucarada diluida la mayor parte del sulfuroso está libre, en la concentrada se encuentra combinado casi todo. Para INGRAM este último tiene muy poco efecto si cabe asignarle alguno. La velocidad de combinación con los azúcares es relativamente más lenta que con los aldehidos y cetonas más simples y las combinaciones resultantes son también más inestables (75).

Según los trabajos de KERP (76) y de FARNSTEINER (77) confirmados más recientemente por INGRAM y VAS (78) los azúcares galactosa, manosa y arabinosa se combinan rápidamente con bisulfitos dando compuestos relativamente estables; menor afinidad muestran maltosa, lactosa y

(74) M. INGRAM, *J. Soc. Chem. Ind.*, 67, 18 (1948).

(75) Entre azúcares y bisulfitos existe el equilibrio dinámico



en el que k_2 es la constante de velocidad de formación y k_1 la de la reacción inversa (descomposición) y el cociente $k_1/k_2 = K$ la constante de equilibrio. Un interesante estudio sobre el valor de ambas constantes para una serie de 9 azúcares (glucosa, galactosa, arabinosa, xilosa, galacturónico, manosa, inositol, ramnosa y ribosa) ha sido realizado por SUNDMAN (J. SUNDMAN, Conferencia pronunciada en el Instituto Finlandés de Tecnología, 1949) a 19°C y pH = 4,65 haciendo ésto la observación de que aquellos azúcares que tienen en *cis-trans* los OH de los carbonos 2 y 3 tienen una k_1 mucho mayor que la de los otros. En otro estudio hecho con una serie de 7 azúcares concluye que la velocidad de formación del ácido α -hidroxisulfónico (en definitiva k_2) depende de la concentración de bisulfito y del tiempo de reacción para cinco de tales azúcares; los dos no afectados por concentración y tiempo son glucosa y ramnosa, siendo más explicable el otro comportamiento que este último. Muy interesantes son también los estudios de M. INGRAM y K. VAS [*J. Sci. Food Agr.*, 1, 63 (1950)] en los que se concluye que aunque el pH afecta poco a la constante de equilibrio dentro del intervalo 3,5-6, en cambio la velocidad a que este equilibrio se alcanza es afectada claramente de tal modo que variaciones de 0,3 unidades de pH en este intervalo llegan a casi duplicar la velocidad y una variación de una unidad de pH supone una velocidad casi 8 veces superior; para cada azúcar suele haber un punto o un subintervalo crítico dentro del rango señalado en el que es alcanzado un mínimo que, en general, es bien agudo, aunque en ocasiones es aplanado. Las constantes de velocidad son también afectadas de manera manifiesta por la temperatura y así INGRAM y VAS (loc. cit.) calcula que una constante k_2 a 20°C tenía un valor de $4,85 \times 10^{-2}$ es decir, que la velocidad de formación del compuesto de adición se triplicaba por este simple cambio de temperatura.

(76) W. KERP, *The swefligesüure und ihre Verbindungen mit Aldehyden und Ketonen. Chemische und pharmakologische Untersuchungen* (Sonderabdruck aus den Arbeiten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes. Tomo XXI, Fascículo 2). Ed. Julius Springer, Berlín (1904). Parte I, 236 páginas.

(77) K. Z. FARNSTEINER, *Z. Untersuch. Lebensm.*, 7, 449 (1904).

(78) M. INGRAM y K. VAS, *J. Sci. Food. agr.*, 1, 21 (1950).

glucosa y mucho menos la rafinosa, sospechándose que los azúcares fructosa y sacarosa no llegan a reaccionar en condiciones normales. En cambio, cuando se calienta la fructosa a 135° C. con una mezcla de bisulfito sódico y sulfuroso, en presencia de sulfúrico, se obtiene un compuesto que es el derivado sulfónico de la fructosa que es, en este caso, después de formado, muy estable; menos estables son las de glucosa, manosa y xilosa ya que aunque forman como intermedios los derivados sulfónicos, éstos se descomponen sobre la marcha conduciendo a los ácidos ónicos correspondientes, según los trabajos de HAGGLUND y colaboradores (79). Otro tanto puede decirse de la sacarosa, la cual, por calentamiento puede producir algunos derivados que son los que reaccionan en realidad con el sulfuroso (80).

El SO_2 y bisulfitos pueden combinarse igualmente con otros componentes naturales como son los ácidos pectínicos, tal vez en gran parte a causa de los azúcares de lastre que le acompañan; también con celulosas, dextrinas y muy especialmente con lignina (81). El que se forme la combinación ligninsulfónica puede en ocasiones ser beneficiosa en el sentido de que todo el sulfuroso que esté en dicha forma, si bien es verdad que apenas si tiene acción antiséptica inmediata, actúa en cambio a manera de reserva y de sulfuroso, puesto que la combinación se irá descomponiendo de manera continua para ir liberándolo suavemente. Este es el caso de la utilización de sulfuroso o bisulfitos para la desinfección de to-

(79) E. HAGGLUND, T. JOHNSON y S. SILANDER, *Ber.* 62 B, 84 (1929); E. HAGGLUND, T. JOHNSON y H. URBAN, *Ber.*, 63 B, 1,387 (1930).

(80) En realidad, cabe admitir que al utilizar condiciones muy enérgicas deben ser consideradas además de las simples interacciones entre carbonilo y sulfuroso otras tales como las sulfonaciones en hidroxilos secundarios, transposiciones internas, adición a sustitución sobre productos de degradación previa de los principales, etc., etc.

(81) Es bien conocido el caso de las llamadas leñas bisulfíticas como abundante subproducto en la elaboración de celulosa por el método al bisulfito al formarse combinaciones bisulfíticas de diversas clases con los azúcares solubles y otras con la lignina que así es solubilizada, los ácidos ligninsulfónicos formados y sus sales muestran una gran estabilidad. A este propósito es interesante pensar en la combinación que ha de tener lugar entre sulfuroso y porción leñosa en frutas conservadas con su hueso, y de ahí las dificultades que existen para la desulfitación de cerezas enteras. Según nuestro punto de vista para este ejemplo que hemos citado existe además de la dificultad inherente a la relativa estabilidad de la combinación lignobisulfítica la ocasionada por una dificultad de difusión del SO_2 , en realidad del SO_3H_2 ; a través de membrana, que alcanza un mayor grado de constricción durante el proceso de conservación como consecuencia de los astringentes usados (por ejemplo, alumbre); prueba de ello es la aceleración que supone el hacer la desulfitación de cerezas a las que se haya quitado la piel (por pelado en medio alcalino) o al someterlas a un pinchazo múltiple de su membrana o a un simple quebrantamiento de ésta. La desulfitación o arrastre de sulfuroso se favorece por un suministro continuo de agua si es posible a contracorriente, por el mantenimiento de un medio ácido en caliente o de un medio alcalino en frío, siendo las dos primeras alternativas las verdaderamente realizables, puesto que en fase alcalina suceden fenómenos irreversibles de pardeamiento. Un estudio teórico-práctico casi exhaustivo sobre estos problemas se tiene en marcha en el Centro de Investigación de Frutos y Conservas de MURCIA.

neles y otros recipientes de madera en cuyo caso la actividad se prolonga de manera manifiesta.

Debe ser tenida en cuenta la posibilidad de que una gran parte de sulfuroso esté combinado a efectos de prever la potencialidad antiséptica de un tratamiento. Verdad es que en el caso citado, de los toneles se persigue eliminar a bacterias indeseables que en general son muy vulnerables y por tanto con pequeñas concentraciones basta. Sin embargo, si lo que se pretende es evitar el desarrollo de levaduras, no puede olvidarse la menor efectividad contra éstas y en consecuencia la necesidad de grandes concentraciones efectivas, y así BIOLETTI y CRUSSI (73) citan el caso de un mosto de uva que no fermentaba con 350 p.p.m. de SO_2 libre y en cambio se altera en presencia de 2.400 p.p.m. de SO_2 , total del cual sólo 277 p.p.m. estaban en estado libre.

UTILIZACIÓN DEL METABISULFITO POTÁSICO

La utilidad práctica del SO_2 y de las diversas sales del ácido sulfuroso muy especialmente el metabisulfito potásico y aun el sódico, está bien probada en la industria enológica, pero a nadie escapa también el interés en alza para la industria conservera, muy especialmente en la de semi-elaborados y en la de jugos. La efectividad de éstos además de justificarse por el mantenimiento de unas condiciones sanitarias buenas encuentra también apoyo en su utilidad para la inhibición de pardeamientos como ya destacamos al referirnos a dicha actividad. Naturalmente el gran poder antiséptico del SO_2 y de las diversas fuentes, de éste puede aprovecharse también para desinfectar el material no metálico de las fábricas: tanques de madera o cemento, mesas de madera o forradas de plástico, vasijas y cintas transportadoras de goma, paredes y suelos, etc., etc., e incluso para evitar la fermentación indeseable de subproductos de manzanas en fábricas de sidra aprovechables posteriormente para recuperar pectinas o como material de relleno y coagulantes en la preparación de carnes y jaleas de otras frutas, o simplemente para evitar la proliferación de gérmenes, especialmente bacterias en residuos propiamente tales mientras se acumulan en zonas relativamente próximas a las naves de fabricación aunque estén fuera de ellas (patios o solares inmediatos), hasta que son retirados del todo.

Especial interés ofrece la combinación sinérgica del calor con cualquiera de los antisépticos a que nos estemos refiriendo, puesto que ello permite el uso de unas condiciones menos forzadas con las consiguientes

ventajas. Así, según PEDERSON y TRESSLER (82), por un sencillo proceso térmico se evita fácilmente la fermentación por levaduras de jugo de manzana que contenga una pequeña concentración de sulfuroso, mientras con cualquiera de las dos condiciones separadas esto no es posible, so pena de recurrir a tiempos muy largos de calentamiento o a temperaturas muy altas o a concentraciones de antiséptico muy elevadas, con las consiguientes consecuencias en las características organolépticas. Es más, en presencia de sulfuroso o sus sales, convenientemente acidificadas, surge una mayor resistencia a las alteraciones fisicoquímicas (en especial, las que afectan a color, olor y sabor) que producen muchos tratamientos térmicos, pudiendo forzarse, por tanto, las condiciones en este aspecto si fuera necesario para conseguir una ilimitada conservación. Este hecho está ya bien refrendado por la experiencia industrial para el caso de jugos cítricos diversos, puesto que en ellos encuentra amplio uso esta técnica de esterilización combinada. También el caso de los mostos de uva constituye un ejemplo vivo de aprovechamiento de estas ventajas puesto que dada su fácil fermentabilidad y su poca resistencia a los normales procesos térmicos, ha constituido un buen avance el sulfitarlos suavemente y recurrir a una simple tindalización a intervalos de 24 horas durante dos o tres días consecutivos. El uso de estas cantidades discretas de sulfuroso, sea cual sea el manantial, permite luego desulfitaciones fáciles si fuese necesario o conveniente para el destino de este jugo; así, cuando ha de comercializarse en envases metálicos o si el jugo ha de concentrarse en aparatos no muy resistentes a la corrosión, bastaría recurrir, por ejemplo a un intercambio con iones tartáricos sobre una resina de cambio (83). Cuando los jugos de uva están destinados a la fabricación de vino, en el proceso de sulfitación se persigue la destrucción de los diversos gérmenes indeseables, bastando según BIOLETTI y CRUSSI (73) 50-57 p.p.m., para impedir la fermentación espontánea si bien esta concentración no es capaz de inhibir el desarrollo de las levaduras seleccionadas que se agregan con el llamado «pie de cuba» las cuales, aparte de que están adaptadas por sucesivas multiplicaciones en presencia de concentraciones crecientes de sulfuroso, se deben añadir al mosto una vez que ha sido consumada la inhibición de los gérmenes indeseables (levaduras aerobias, esporas de *Penicillium* y *Aspergillus*, bacterias productoras de ácido acético, etc., etc.), momento en el que además se tiene una concentración mínima de sulfuroso libre. Por otro lado, el sulfuroso añadido antes de la iniciación de la fermentación vínica puede ayudar a la hidrólisis

(82) C. S. PEDERSON y D. K. TRESSLER, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 954 (1938).

(83) Trabajos en marcha en el Departamento de Química Vegetal del Patronato «Juan de la Cierva», en Valencia.

sis de algunos de los materiales pécticos que, en general, son de naturaleza coloidal o que actúan al menos como protectores de coloides y, en consecuencia, por reposo tiene lugar una sedimentación (defecación) con el consiguiente arrastre de otros materiales (partículas groseras de pulpa o células sueltas de ésta, materias tánicas y colorantes naturales, células vivas de microorganismos, etc.) (84).

El uso de cantidades pequeñas de sulfuroso aparte de no impedir la fermentación pretendida tiene además la ventaja de que durante ésta tiene lugar lo que BERTIN (85) llama autodesulfitación de mostos, ya que una porción del sulfuroso es arrastrada por la corriente de carbónico producida en la fermentación y el resto de sulfuroso o bisulfitos, que pudo estar combinado inicialmente con la glucosa natural, pasa a constituir un ácido α -hidroxisulfónico más estable al reaccionar con el acetaldehído que también se forma durante el proceso. Para evitar cualquier reinfección por bacterias debe mantenerse un mínimo de sulfuroso disponible de 50-75 p.p.m. durante la fermentación, sólo parte del cual permanecerá libre en cada momento y será realmente el efectivo, pero no puede olvidarse que las combinaciones bisulfíticas están siempre en equilibrio dinámico en lo que respecta a su formación y descomposición. En los vinos no muy secos, sobre todo en los que siguen conteniendo muchos azúcares infermentados, como en el caso de la sidra, se extrema la conveniencia de conservarlos con una pequeña cantidad de sulfuroso que según YANG (86) no conviene que exceda de las 100 p.p.m. para los vinos de frutas en general. Para el caso de vinagres en almacenaje resulta también muy conveniente el uso de una 50 p.p.m. de SO_2 que suele añadirse en forma de metabisulfito. De acuerdo con los trabajos de YANG y WIEGAND (87) cuando más alta es la temperatura de almacenaje mayor es la disminución del contenido en sulfuroso libre y combinado, en vinos muy dulces, exponiéndose éstos, por tanto a una más fácil fermentación, este puede ser el caso de países cálidos como el nuestro y para ellos estos autores propugnaron el adicionar el sulfuroso al estado de METABISULFITO POTÁSICO en unos pequeños envases de polietileno que a causa de su relativa permeabilidad a los gases permitirían el suministro continuo de una cantidad de sulfuroso suficiente para mantener el nivel deseado. De la misma manera que para el juego de uva y otros fermentables industrialmente, está bien extendida la utilización del SO_2 o derivados para los jugos cítricos, bastando a veces con concentraciones de 350 a 600 p.p.m.

(84) Según datos de BERTEL, referidos por BIOLÉRY y CHREISS, loc. cit. (73) con 100 p.p. de SO_2 en un mosto que contenía más de un millón de microorganismos activos por cc. des pués de la defecación (unos tres días a 22°C) quedaban sólo unos cientos de éstos.

(85) C. BERTIN, *Bull. Soc. ind. Rouen*, 52, 427 (1924).

(86) H. Y. YANG, *J. Agr. Food' Chem.*, 1, 331 (1953).

para la conservación en frío, si se trata de jugos recién extraídos y poco contaminados. En otros casos es necesario recurrir a la acción sinérgica del calor; sobre todo a la aplicación de algún método de alto-corto, o bien a la aplicación de alguna combinación de antifermentos siendo muy conocida la de benzoato sódico y de sulfuro o sus sales; pudiendo utilizar con gran éxito las combinaciones de estas últimas (en especial metabisulfito potásico) con ácido sórbico puesto que este ácido muestra selectividad hacia hongos y levaduras para las cuales es menos efectivo el SO_2 y derivados. Los jugos cítricos en cualesquiera de sus formas tienen la ventaja de su gran acidez, de ahí la posibilidad de utilizar eficazmente las sales neutras y ácidas derivadas del sulfuroso. Según FEIGENBAUM e ISRAELSHVILI (88) para cítricos los bisulfitos y METABISULFITOS resultan más efectivos que el ácido sulfuroso, siendo recomendable una adición primera y una resulfitación después que se haya producido la defecación natural del jugo y se haya separado el sedimento.

Para la conservación de jugos cítricos concentrados siempre que éstos no excedan de un 65 % de sólidos, deben conservarse por calor si se guardan en envases herméticos o recurrir a antisépticos en exceso si la hermeticidad no es perfecta como sucede en el caso de barriles. Para concentrados de jugo de naranja de 40-45 % de sólidos en barriles se usaban hace cuarenta años comercialmente unas 500 ppm. No obstante hoy se recomiendan concentraciones de 1.000-1.500 p.p.m. y aun mayores, teniendo en cuenta que por la riqueza en glucosa y otros materiales activos una gran parte del antiséptico está combinada. Téngase en cuenta que mientras en una disolución de glucosa al 2 % sólo llega a combinarse un 15 % del SO_2 añadido, en una que contenga el 45 % de glucosa llega a combinarse hasta un 75 % del SO_2 disponible. Aunque en principio es la glucosa el principal responsable de las combinaciones es un hecho experimental que hay más bien dependencias del contenido en sólidos totales aunque muchos de ellos se sepa que aisladamente no reaccionan con el SO_2 o relacionados.

Un caso muy interesante de utilización de sulfuroso o sus derivados es el de purés o pulpas de frutas en barriles. Típica es la conservación de la pulpa de membrillo durante su corta campaña de otoño para ir utilizándola durante todo el año en la confección de carne de membrillo o variedades de ésta (crema, mezcla con otras frutas, etc.). En su elaboración tradicional suele recurrirse a un sulfitado previo con SO_2 gas en cámaras adecuadas, luego a una cocción de los medios frutos ya mondados seguida de molienda gruesa y de una operación de tamizado en pasa-

(87) H. Y. YANG, y E. H. WIEGAND, *Food Technol.*, 5, 103.

(88) J. FEIGENBAUM y S. ISRAELSHVILI, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 797 (1949).



dora, para proceder al embarrilado con un antiséptico. Se ha recurrido al uso de salicílico (ya prácticamente abandonado), al de benzoato sódico, al de ácido sórbico y al de sulfuroso o derivados. Naturalmente cada método tiene sus ventajas y sus inconvenientes; ahora bien, teniendo en cuenta que en la primera etapa ya se utiliza SO_2 y la efectividad de éste como conservador y antioxidante, creemos que salvando los inconvenientes de precio es aconsejable una fuente eficaz del mismo, puesto que en el proceso posterior de elaboración se perderá en cantidad suficiente para que resulten elaborados claros y de buenas características generales sin afectar al sabor. En la práctica hemos hecho ensayos con METABISULFITO POTÁSICO y ácido cítrico ambos sólidos o ambos disueltos distribuidos en tongadas de modo que se mantenga la acidez propia del membrillo. Otra alternativa que también hemos ensayado con éxito ha sido el llenar los barriles con medios frutos descorazonados y cubrirlos con agua conteniendo metabisulfito potásico y ácido cítrico en cantidad suficiente (2.000-2.500 p.p.m. de SO_2) para la total inhibición de gérmenes, confirmandose la resistencia de las levaduras. Más éxito puede obtenerse con una combinación de metabisulfito potásico y de benzoato sódico o ácido sórbico muy especialmente este último. Como caso extremo hemos paralizado una fermentación de pulpa de membrillo por adición de 300 p.p.m. de sórbico, al reforzar al sulfuroso o sus derivados (metabisulfito y otras sales), que habían sido utilizadas en cantidad inicial insuficiente, y que por sí solas no hubieran ya actuado al tratarse de levaduras de alta actividad y en gran concentración frente a las que estos son poco efectivos por su resistencia específica (89). Para la utilización de los medios frutos se puede recurrir a la cocción o prescindir de ella, pues ya estarán blandeados por la maceración. Se obtiene una pulpa extraordinariamente blanqueada que no se oscurece ya, y en consecuencia una carne excelente. En el poder coagulante no se observa una sensible influencia de la conservación puesto que, en general, se usan coagulantes adicionales, ya que en la mayoría de los casos por necesidades comerciales se obtienen carnes con menos sólidos y ácidos que lo requerido para la gelificación normal. Por último, puede ser conveniente el insistir en el efecto favorable que puede conseguirse en las carnes por adición de metabisulfito potásico en calidad de antioxidante e incluso la decoloración que puede lograrse de algunas porciones de pulpa ennegrecidas en forma reversible que pueden aparecer en la zona superior de los barriles o en las proximidades de fisuras existentes entre duelas en las que hay penetración más

(89) En un reciente trabajo de GARRIDO y colaboradores del Departamento de Fermentaciones Industriales del Patronato «Juan de la Cierva» se confirma la eficacia de las mezclas de metabisulfito potásico y sórbico para la conservación de pulpa de membrillo.

abundante de aire. Un hecho que también queremos destacar es el de la recuperación de la pulpa adherida a la piel y que es desperdiciada en el proceso tradicional de las fábricas españolas; esta recuperación supone una importante economía además de que a nuestro criterio esta porción carnosa más próxima a la piel es la que tiene un aroma más intenso y por tanto la adición de esta pulpa recuperada a la obtenida normalmente exalta el aroma de la misma. La recuperación la hacemos por un proceso de maceración previa en un líquido a base de metabisulfito potásico acidificado con lo que la masa se impregna en el líquido y permite luego el separar en la pasadora lo que es piel propiamente dicha que sale a manera de una pajilla. La pulpa recuperada tiene cerca de 12-13 % de sólidos, excelente color y aroma exaltado como antes se ha indicado; se obtiene aproximadamente un barril de recuperada por cada 3 barriles de normal.

Un caso análogo al del membrillo podría ser el de las pulpas de manzana o de pera tanto si se hacen en forma de puré como si se envasan en trozos enteros o partidos. Para el caso de las manzanas está especialmente indicado el sulfuroso o derivados, por necesitarse junto a la conservación el evitar los pardeos.

Importancia creciente tiene en España la conservación de cerezas y albaricoques embarrilados. Las primeras enteras con el doble propósito de conservarlas y decolorarlas para después teñirles y utilizarlas en diversas formas (en almíbar, al marrasquino, en ensaladas y cocktails de frutas, etc.). Los albaricoques, ya sea en medios frutos o en forma de puré con destino a mermeladas; resulta una forma fácil de envasado al por mayor con menores gastos de elaboración, embalaje y transporte.

Para el embarrilado de cerezas está muy extendido el procedimiento a base de metabisulfito potásico y alumbre como acidificante y endurecedor; ciertamente ésta es la técnica más sencilla, pero existen algunas dificultades que deben ser evitadas como consecuencia de la utilización de alumbre, en efecto, si se abusa de éste se dará excesiva dureza a la piel haciéndose quebradiza y por tanto facilitándose la rotura de la misma en la operación de deshuesado o en la de disulfitación (90), mas por otro lado muchas legislaciones extranjeras tienen prohibido su uso y en consecuencia existirían dificultades para la exportación. La misión de endurecer puede ser realizada también por adición de cloruro cálcico u otras sales cálcicas y la de acidificación puede suplirse adicionando la cantidad calculada de cualquier ácido permisible (cítrico, tartárico, fosfórico, clorhídrico exento de hierro, etc., etc.). Esta segunda forma, también a base de metabisulfito parece ser que está extendida en Norteamérica, pese a

(90) Con una eficiente desulfitación en frío según el método desarrollado en este Centro no es obstáculo la proporción de alumbre ni la de sulfuroso.

que allí se han desarrollado primero en escala de laboratorio los métodos de elaboración a base de bisulfito cálcico preparado «in situ». Ya hemos aludido en otros lugares de este trabajo a la favorable experiencia que tenemos en la utilización de esta última técnica, pero cómo también reconocemos las dificultades de su aplicación si no se dispone de un personal técnico especializado que pueda realizar el continuo control de la elaboración; al no ser así debe recurrirse al uso de un metabisulfito standard fácil de dosificar, puesto que sus resultados ya están bien comprobados.

Para el caso de albaricoque en cambio el método más extendido en España es el de utilización de una disolución acuosa de sulfuroso al 6 % lo que ofrece a nuestro criterio varios inconvenientes bien manifiestos. Uno y muy fundamental es la excesiva acidificación que se produce con el consiguiente peligro de desintegración del material, lo cual no es manifiesto en el caso de purés pero sí cuando se embarrilan medios frutos maduros, pasando bastante desapercibido en el caso de medios frutos verdes ya que estos poseen gran dureza natural. Otros inconvenientes surgen del propio estado libre del sulfuroso, que si bien supone una acción más inmediata, también lleva consigo una más fácil pérdida por difusión y hasta una más fácil combinación del sulfuroso residual con los azúcares. No menos importante es la confianza peligrosa que la rutina pone en la preparación de las disoluciones acuosas del sulfuroso, puesto que como hemos tenido ocasión de confirmar en varios casos reales, en que se nos ha requerido para el control de partidas de gran consideración, existía una heterogeneidad extraordinaria en la composición de los líquidos de gobierno oscilando entre los que contenían 500 p.p.m. hasta los que llevaban más de 4.000 p.p.m. teniendo que recurrir al control unitario bien para evitar el peligro de fermentación o el sobrepasar los límites establecidos en los países de destino.

Buenos resultados hemos obtenido preparando los barriles de dos formas para ellas a las de la elaboración de cerezas, una a base de bisulfito cálcico que exigía nuestro inmediato control y otra a base de metabisulfito potásico, ácido cítrico y cloruro cálcico que hemos podido difundir para su aplicación por personal menos especializado y que nos consta ha dado muy buenos resultados.

Naturalmente los procedimientos referidos pueden aplicarse con pequeñas variaciones a otras frutas (melocotones, fresas, peras, etc., etc.), figurando en la bibliografía referencias a casos muy particulares como, por ejemplo, el estudio hecho por WOODROOF y CECIL (91) sobre la con-

(91) J. G. WOODROOF y S. R. CECIL, *Fruit Products J.*, 22, 73 (1942).

servación de tajadas de melón o los de CRUESS y GLICKSON (92) y los de FELLERS y SMITH (93) sobre la conservación de cidra para confituras. Está también probado que las pieles de cítricos previamente conservadas en sulfuroso, al igual que ocurre con casi todos los frutos así almacenados, dan confituras más uniformes y de mejor textura que si se parte de material fresco o conservado por cualquier otro sistema.

Otro aspecto a considerar en la aplicación de sulfuroso o sus sales en la industria conservera o relacionadas, es el de extracción de pectinas y de azúcares a partir de subproductos de elaboración de frutos. Ya hemos citado un caso práctico en la recuperación de la pulpa adherida a la piel del membrillo en la primera molienda y que se perdía en el tamizado tradicional, en una técnica desarrollada por nosotros. Otro caso también interesante igualmente desarrollado en nuestros Laboratorios es el de recuperación de azúcares y en general de toda la porción carnosa adherida a los huesos de melocotón lo que llega a suponer de un 3 a 6 % del peso del cuerpo del fruto según tamaño de los mismos, recuperación tan importante que puede hacer rentable la aplicación de máquinas deshuesadoras que en otro caso resultan antieconómicas pese a la disminución de mano de obra que llevan consigo; en efecto, en un medio a base de sulfuroso o sus sales (concretamente hemos usado metabisulfito potásico) la extracción se acelera y puede incluso en frío hacerse prácticamente completa sobre los huesos ya macerados, por una fricción a manera de cepillado o por un efecto de zaranda o criba rugosa, evitándose a la vez los peligros de fermentación y pardeamiento. En realidad ya es utilizada industrialmente la extracción de pectinas en presencia de sulfuroso a partir de pieles de cítrico, como describe WILLSON (94) con lo que se facilita la separación de ésta y la filtración, mientras que en la operación posterior de concentración a vacío del extracto se perderá una gran parte del SO_2 , tanto más cuando lo sea el grado alcanzado; si se pretende comercializar la pectina en simple disolución no importa que exista una porción residual de SO_2 considerable, aunque puede oscilar entre 500 y 2.000 p.p.m. se recomienda 1.250 p.p.m. tanto por su efectividad como por tratarse de una cantidad discreta de fácil desprendimiento, al menos en parte, durante el proceso de utilización, y también por la dilución que sufre este contenido dado que la pectina es un aditivo que se usa en realidad sólo para corregir la proporción natural de ésta en un fruto o en mezclas industriales de varios hasta alcanzar el efecto deseado (espesamiento de mermeladas o jaleas, coagulación de carnes o de gelatinas,

(92) W. V. CRUESS y D. GLICKSON, *Fruit Products J.*, 12, 17 y 25 (1932).

(93) C. R. FELLERS y D. G. SMITH, *J. Agr. Research*, 53, 859 (1937).

(94) C. P. WILLSON, *Ind. Eng. Chem.*, 17, 1.065 (1925).

abrilantamiento de confituras o glaseados, etc., etc.). En el caso de extracción de pectinas de pomazas de manzana el efecto beneficioso del SO_2 puede tenerse ya desde la fábrica en que se obtienen estos subproductos, como recomiendan MEHLITZ (95) y un grupo de investigadores de *Long Ashton Research Station* (96), al evitar fermentaciones indeseables y el desarrollo sobre ellos de microorganismos capaces de segregar enzimas degradantes para los materiales pectínicos que, en definitiva, impedirían obtener pectinas de alto poder gelificante.

Otro aspecto que debe ser considerado es el de la utilización de sulfuroso gas o una primera inmersión en disoluciones de éste o de las sales capaces de liberarlo como fase previa en la desecación y deshidratación de frutas y verduras. Se persiguen los dos efectos fundamentales, el de evitar la alteración microbiana hasta tanto no se alcanzaba el grado de deshidratación necesario para la autoconservación y el impedir pardeos irreversibles que llevarían a productos no reconstituibles en color, olor y sabor. Teniendo en cuenta las pérdidas naturales durante el proceso de secado o de deshidratación, deben usarse cantidades iniciales superiores a las realmente precisas para el mantenimiento. Las cantidades a usar dependen del tipo de fruta, humedad final, condiciones de almacenaje, etc., no obstante a título de orientación pueden recogerse las siguientes recomendaciones de LONG, MRAK y FISHER (97) para unas cuantas frutas, en las que los datos se expresan en partes por millón de sulfuroso, debiendo tener en cuenta la cantidad a suministrar por el manantial de sulfuroso elegido (*):

Albaricoques	2.000
Melocotones	2.000
Nectarinas	2.000
Peras.	1.000
Uvas blancas doradas	800
Uvas blanqueadas por azufre.	1.500
Manzanas.	800

(95) A. MEHLITZ, *Vorratsplege u. Lebensmittelforsch.*, 4, 572 (1941);

(96) V. L. S. CHARLEY, D. P. HOPKINS, M. E. KIESER y J. STURROGAN, *Ann. Rept., Agr. and Hort. Res. Stn., Long Ashton, Bristol* (1942), pág. 89; L. F. BURROUGHS, M. E. KIESER, A. POLLARD y J. FREEDMAN, *Ann. Rept., Agr. and Hort. Res. Stn., Long Ashton, Bristol* (1943), pág. 136 y *Fruit Products J.*, 24, 4 (1944).

(97) J. D. LONG, E. M. MRAK y C. D. FISHER, *Unif. Agr. Expt. Sta. Bull.*, núm 636, 1 (1940).

(*) Recuérdese que, por ejemplo, el Metabisulfito potásico DASA usado en este trabajo contiene 54,35% de sulfuroso activo.

También existen datos en la bibliografía para algunas verduras. Ya se ha hecho referencia a la amplia utilización del sulfuroso y derivados para el caso de las patatas en sus diversas formas y muy especialmente para las que han de deshidratarse: para patatas y zanahorias suelen recomendarse concentraciones inferiores a las 500 p.p.m., en cambio para las coles deshidratadas se usan de 750 a 1.500 p.p.m. En general, la sulfitación además de producir efectos favorables en cuanto a la mayor retención de color, olor y sabor y de algunas vitaminas como el ácido ascórbico o provitaminas como los carotenos, permite el que puedan utilizarse temperaturas más altas de deshidratación acelerando en consecuencia el proceso industrial. El proceso de sulfitación suele utilizarse como complementario al de escalde o blanqueo que tiene por fin principal la inhibición enzimática en el producto a desecar, utilizándose unas veces antes del blanqueo, otras simultáneamente a esta operación, ya sea por inmersión en disoluciones calientes de sulfitos o bisulfitos (sobre todo metabisulfito potásico), o simplemente, por atomización de estas disoluciones en el ambiente del escaldador durante el paso del producto por el mismo, pero también otras veces se hace primero el escalde e inmediatamente se recurre a la sulfitación. Los mejores resultados se tienen hasta ahora según la bibliografía con disoluciones de sulfitos neutros y también con mezclas de éstos con bisulfitos y metabisulfitos, pero a nuestro criterio mejor con estos últimos. Las disoluciones que suelen utilizarse cuando se recurre a la inmersión suelen contener entre el 0,1 y el 0,5 % de sulfito, bisulfito o metabisulfito o mezclas de unos y otros.

Sin pretender haber agotado la variedad de casos en que tendrían aplicación el SO_2 y derivados podemos dar como uno final muy importante el de su utilización para el comercio de frutos en fresco sobre todo de aquellos muy vulnerables y que se deterioran fácilmente durante el transporte. Por la especial importancia que para España ofrece la exportación de uva en fresco podemos resumir la experiencia que hemos acumulado durante la última campaña para la denominada uva de Almería sobre todo por la conocida variedad *Ohanne*, señalando que uvas preparadas por nosotros, con SO_2 gas en escala industrial de modo que contenían unas 15 p.p.m. según nuestros propios ensayos de control, han llegado felizmente a destino (países nórdicos) mientras lotes del mismo origen no tratados llegaban deficientes. Muy eficaz ha resultado también el uso de metabisulfito potásico sólido colocado en las cajas y aún mejor si éste se distribuía por nebulización partiendo de esta sal micromizada. En una



serie hecha sobre uvas emba'adas en serrín de corcho se comparó la efectividad de varios tratamientos posibles; sórbico, etilen y propilenglicol, bromuro de metilo, metabisulfito potásico, etc., quedando los hechos claramente a favor del metabisulfito potásico.

R E S U M E N

Se ha hecho una revisión general sobre las posibilidades del metabisulfito potásico que naturalmente son las mismas del sulfuroso puesto que es una fuente muy buena de aquel. Tiene algunas ventajas tales como las de facilidad de manejo, elevada pureza dentro de las exigencias industriales, sobre todo en lo que atañe a inocuidad de los elementos extraños que pueda llevar, su relativa estabilidad al aire y en cambio su fácil descomposición en los medios ácidos naturales, etc., etc. No hay duda que el metabisulfito como germicida y como antioxidante ha de tener cada vez más amplio uso puesto que ha de extenderse la preparación de frutas en barriles o en otros recipientes en los períodos de campaña con objeto de transformar estas reservas en acabados en los períodos de quietud de las fábricas. Esto está ligado a un mejor dominio de los procesos de desulfitación por parte de la industria a lo que estamos contribuyendo nosotros mismos en los casos en que han de utilizarse envases metálicos; otro aspecto es el ampliar la utilización de los envases de vidrio y de los barnizados. El uso futuro de un barniz universal desarrollado en este Centro evitará cualquier dificultad relativa a corrosiones por presencia de trazas de sulfuroso ya que los límites admisibles desde el punto de vista sanitario y aun organoléptico son menos restringidos. Las carnes y jaleas por otro lado se comercializan en España muchas veces en envases de madera y en su día serán de plástico, luego en realidad los límites aquí no juegan mucho. Hemos destacado las posibilidades que ofrece el uso adecuado de metabisulfito potásico en mezcla con otros anti fermentos tales como benzoato sódico y ácido sórbico, muy especialmente con el último ya que se complementan ambos de la misma manera que en algunos casos particulares, como en el de jugos pasteurizables en alto-corto, es la asociación sulfuroso calor la que resulta muy eficaz. Grandes posibilidades ofrece también el metabisulfito y otras sales para evitar el ennegrecimiento de diversas frutas y verduras destinadas a la desecación o deshidratación, operaciones que en España no han adquirido aún la importancia que tienen en otros países y que debían de tener ya en nuestra patria. Interesantes son también los resultados relativos a su utilidad



en la exportación de ciertos frutos en fresco en los que sólo conviene una protección muy superficial y temporal, como es el caso de la uva, pudiéndose recurrir a la simple distribución en puntos estratégicos del embalaje de metabisulfito en forma de pastillas o polvo; muy interesante es también, para facilitar las emanaciones de SO_2 , el proceder a una cierta atomización o nebulización del metabisulfito en forma micromizada.

Murcia, 10 de agosto de 1962.

Centro de Investigación de Frutos y Conservas.

Universidad de Murcia y Patronato "Juan de la Cierva".