

Tesis Doctoral

Los conservadores en bromatología

Brun, Marcos

1922

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Master's and Doctoral Theses Collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Brun, Marcos. (1922). Los conservadores en bromatología. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n0144_Brun

Cita tipo Chicago:

Brun, Marcos. "Los conservadores en bromatología". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1922.
http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n0144_Brun

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Original

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

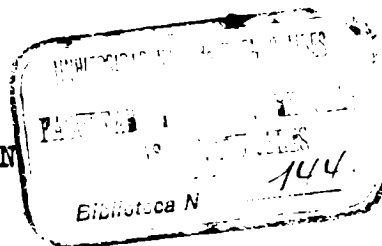
LOS CONSERVADORES EN BROMATOLOGIA

T E S I S

PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUIMICA

POR

MARCOS BRUN



BUENOS AIRES

1922.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

Handwritten signature

LOS CONSERVADORES DE LA FACULTAD

Art 4 - (ordenanza del 6 de diciembre 1921)
La Facultad no se hace solidaria de las
opiniones vertidas en la tesis.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

1922

PADRINO DE TESIS

DOCTOR ENRIQUE HERRERO DUCLOUX

Señores Consejeros

Señores Profesores

Dado el gran incremento alcanzado por la adición de ciertas sustancias químicas, denominadas, agentes conservadores ó antisépticos, en las sustancias alimenticias, he creído conveniente llamar la atención sobre tan interesante asunto, haciendo de este tema mi tesis para el doctorado en química.

Considero especialmente el anhídrico sulfuroso y la sacarina, sobre las cuales hago un conjunto de observaciones propias, fruto de una serie de análisis efectuados por mí en los laboratorios del Instituto de Química del Departamento de Higiene y del Arsenal Principal de Guerra.

(4)

Al final de este trabajo, estudio un proyecto de ley para el país como agente productor é importador, no pretendiendo sea perfecto, sinó como un esbozo que se unirá a los esfuerzos de los demás, que contribuyen en las medidas de sus fuerzas para dotar al país de una legislación que día a día se hace más necesaria para asegurar la salud del público en general.

Antes de terminar he de expresar mi agradecimiento al Doctor Enrique Herrero Ducloux quien me acompaña como padrino de tesis, y especialmente á los Doctores Magnin y Ceriotti por las facilidades y toda clase de atenciones de que he sido objeto, facilitando grandemente mi tarea, poniendo á mi disposición laboratorios y bibliografía de que disponían.

Y en general mi agradecimiento á todos mis profesores que guiaron mis estudios en las aulas de la Facultad.

GENERALIDADES - DEFINICION - CLASIFICACION

Los principios inmediatos que constituyen las diferentes sustancias alimenticias son inestables y propensas á sufrir modificaciones por influencia de los agentes naturales ó artificiales que pueden obrar sobre ellas.

Sin embargo no todas tienen la tendencia á descomponerse ó alterarse con la misma facilidad; en general puede decirse que cuanto más complejo es un alimento tanto más fácil será su descomposición.

Así es que los víveres que son ricos en compuestos cuaternarios, los azoados y de sustancia albuminoidea, se deterioran más rápidamente que los que se hallan constituidos por hidratos de carbono y grasas; debiendo gran parte de su inestabilidad al nitrógeno contenido en su molécula.

La alteración á que están sujetos los alimentos frescos al ser abandonados al aire sin cuidado de ninguna especie, son provocados por microorganismos, la mayoría de las veces saprófitos, que penetran en los alimentos ya sea porqué existan en los medios que los rodean, recipientes, envases encargados de contenerlos ó bien por transmisión de los diferentes insectos.

Aunque bien conocidos en su mayoría estos microorganismos no han sido completamente estudiados; algunos como

Los mohos se desarrollan más o menos favorablemente en todas las sustancias consideradas como alimentos, en cambio otros necesitan ciertas condiciones especiales para poder vivir, como en el caso de los fermentos acéticos, lácticos, etc., que no se desarrollan proficuamente sinó en un medio favorable a sus actividades.

Esta acción de los microorganismos sobre las sustancias alimenticias se halla caracterizada por una serie de reacciones químicas cuyo efecto consiste en el desdoblamiento de las moléculas complejas que las constituyen en principios más simples, que en su mayoría són sumamente tóxicas para el organismo humano.

Afin de poder cumplir su misión estos seres necesitan el concurso simultáneo de una série de factores entre los cuales se hallan la humedad, temperatura conveniente y sobre todo un estado químico especial del medio en que se desarrollan (neutro, alcalino, ácido), no siéndoles imprescindible el oxígeno.

Dado el número de factores bastante numerosos que intervienen desfavorablemente en la conservación de los alimentos, fué siempre una preocupación desde los tiempos más remotos, la creación de métodos que trataran de prolongarla, durante el mayor tiempo posible.

Hoy en día gracias al perfeccionamiento del saber humano y a las necesidades siempre crecientes en las condiciones sociales actuales de la vida en grandes ciudades,

los métodos se han mejorado notablemente.

La química aplicada y la higiene alimenticia indudablemente han contribuido mucho al grado de perfeccionamiento alcanzado, también los estudios bacteriológicos han aportado su parte y por acuerdo común en estas ciencias se ha llegado con los procedimientos físicos propuestos en las más variadas clases de conservación de alimentos á un adelanto actual muy grande; ya casi imposible de superar.

En verdad los procedimientos físicos són largos, engorrosos y muy costosos por la necesidad de maquinarias imprescindibles en esta clase de operaciones.

Es debido á esto que se han propuesto una serie de productos químicos mediante los cuales se resolverían en una forma barata y rápida la conservación de dichas sustancias; pero como en general estos cuerpos no se hallan exentos de perjuicios para el organismo por su uso prolongado aún en dosis pequeñas es necesario proscrubirlas completamente en bromatología.

Estas sustancias de composición química bien definida que tienen la propiedad de matar ó evitar el desarrollo de los microorganismos, haciendo que los alimentos puedan permanecer largo tiempo en buen estado, se denominan agentes conservadores ó antisépticos.

Como se comprenderá no todas las sustancias empleadas como antisépticas en el sentido general de la palabra pueden usarse para este fin en bromatología; pues

18

la generalidad además de ser muy tóxicas son repugnantes al gusto, alterando a veces los productos que se desean conservar.

El uso de algunas de ellas como el nitrato de potasio y el cloruro de sodio son toleradas por todos los países; en cambio otras lo són en unos y nó en otros.

En estos últimos tiempos han aparecido sustancias nuevas que son muy preconizadas por sus fabricantes; tales como el agua oxigenada y el hipoclorito de sodio químicamente puro, sus productos de descomposición són en realidad inofensivos para el organismo humano, pero antes de aconsejar su uso es necesario pensar que podrían emplearse en casos en que la descomposición ya hubiera comenzado, lo que daría al producto así tratado un buen aspecto exterior, no exento de peligros para el consumidor que podría alimentarse de productos que hán sufrido un principio de alteración.

A pesar de las severas prohibiciones y reprenciones á que están sujetos los que hacen uso de estos cuerpos, su empleo se vá generalizando cada vez más, haciéndose necesario analizar previamente las sustancias que en general constituyen la alimentación del hombre sobre todo en los grandes centros de población afín de constatar su presencia, evitando así que el hombre se nutra de alimentos conservados por estos medios que debido a la presencia de agentes extraños constituyen cuando se hace uso durante un

(9)

tiempo más o menos grande un peligro para su buena salud; pues el organismo y el riñón en particular se ven cargados con una tarea nueva sin razón de ser de ninguna especie puesto que con los medios físicos de conservación se asegura una duración perfecta y exenta estos peligros.

CLASIFICACION.- *

Entre las diversas clasificaciones conocidas, he resuelto citar a la siguiente, la que seguiré en el desarrollo de este trabajo.

- Frio
- Calor
- Vacio
- Físicos y Físico-Químicos
 - Rayos Ultra-violetas
 - Gases inertes
 - Ahumado
 - Aceite
- CONSERVADORES
 - EMPLEADOS
 - EN
 - BROMATOLOGIA
 - Inorgánicos
 - Cloruro de sodio
 - Nitrato de potasio
 - Agua Oxigenada
 - Anhídrido sulfuroso y derivados
 - Acido bórico y sales
 - Acido fluorhídrico y derivados
 - Hidratos Alcalinos y Carbonatos
 - Cloratos
 - Químicos Orgánicos
 - Acido Acético
 - Aldehida fórmica y ácido fórmico
 - Acido benzoico y derivados
 - Acido salicilico, ebrastol, b.naftol y derivados
 - Sacarina
 - Especiales
 - Acetato de sodio
 - Acetato de aluminio
 - Fosfato de sodio

31

CONSERVADORES FISICOS Y FISICO-QUIMICOS.-En este grupo se hallan incluidos como se vé por el cuadro sinóptico anterior; el frío, calor, vacío, rayos ultravioletas, gases inertes, ahumado y el aceite.

Todos ellos están basados en una propiedad física constituyendo medios de conservación ideales; pues higiénicamente són más aconsejables que los químicos; por nó introducir sustancias ajenas al producto que se desea conservar.

Los procedimientos verdaderamente prácticos industrialmente están basados en el calor y el frío, los otros tres se hallan menos generalizados, nó habiéndose hecho a su respecto sinó algunas tentativas sin mayor éxito.

CONSERVACION POR EL FRIO.-En este procedimiento se aprovecha la propiedad que tienen las bajas temperaturas de paralizar parcial ó totalmente el desarrollo de los microorganismos evitando así que estos actúen sobre los principios alimenticios alterándolos.

En general los microorganismos pueden resistir variaciones de temperaturas entre 4° C y 45° C sin sufrir mayormente.

Basado en esto, en la conservación por el frío se hace llegar mediante aparatos convenientes la temperatura á 6° ó 8° bajo cero, lo que paraliza completamente la vida de los microorganismos que pueden hallarse en los alimentos.

Esta conservación por el frío puede hacerse de dos maneras diferentes;

1º Natural (Enfriamiento por Congelación)

2º Artificial (Enfriamiento por Refrigeración)

El primer método por congelación se utiliza para la conservación de larga duración. La sustancia es sometida á temperaturas suficientemente bajas, a fin de que todas sus partes, aún las más profundas sean llevadas á una temperatura de -4° C (congelación á corazón).

Se aplica al comercio de exportación de carnes, pescados, manteca, etc., asegura una conservación indefinida del producto mientras se mantiene el descenso de temperatura, transformando los productos en blocs rígidos, fácilmente transportables, en los cuales el desarrollo de los microorganismos se halla totalmente suspendido. Este método de conservación dá lugar á importantes instalaciones que comprenden; cámaras de congelación en el país de importación, vagones ó barcos frigoríficos para el transporte, cámaras de conservación ó almacenaje en las cuales los productos deben ser consumidos y cámaras de descongelación las cuales permiten volver el producto negociable.

2º.- El procedimiento por refrigeración es usado para la conservación de corta duración, en esta refrigeración los productos á conservar son mantenidos á una temperatura vecina de cero grado, pero nunca inferior á esta.

Este método se aplica a la pequeña industria, como á la más grande, pudiendo abarcar desde potentes aparatos frigoríficos aplicados a grandes locales ó empresas frigoríficas; para llegar en caso de pequeñas instalaciones hasta simples armarios refrigerados. No asegura sinó una conservación temporaria, de algunos días ó algunas semanas teniendo por objeto disminuir el desarrollo de los microorganismos de la sustancia alimenticia.

No es aplicable sinó a productos alimenticios que deben ser consumidos en el lugar, exigiendo su instalación; una cámara de conservación a la cual se acopla a veces una cámara de descongelación para ciertos alimentos delicados.

Descriptos los métodos a grandes rasgos he de hacer presente, que si el frío no mata los gérmenes, se opone a su desarrollo á condición de que la atmósfera sea suficientemente seca. El arte de la conservación por el frío consiste principalmente en la obtención de esta sequedad relativa. En las cámaras frías el vapor de agua á medida que se desprende en vez de chorrear por todos lados, viene a solidificarse bajo la forma de escarcha, alrededor de los caños conteniendo el líquido incongelable cuya temperatura es llevada por las maquinarias á varios grados bajo cero, lo que no impide a las cámaras mantenerse más elevadas.

Los tubos absorben todo el exceso de humedad como lo haria un calorifero; dos horas de circulación de un líquido incongelable bastan para hacer desaparecer toda tra-

za de agua en una cámara fría en la cual se haya lavado recientemente el suelo.

En un medio semejante la acción de los microbios no debe ya temerse, los productos permanecen sanos, lo que a primera vista parecería no ser así. Sucede todo lo contrario en una heladera en la cual el aire se halla completamente saturado de humedad, los productos en ella conservados durante 3 ó 4 días, se descomponen rápidamente después de su salida, en cambio permanecerían durante un mes en buen estado, y aún expuestos al aire, se conservarían más tiempo si el aire interior de la heladera hubiera sido seco.

El grado de humedad no puede establecerse sino por la práctica, variando según los alimentos que se desea conservar.

En cuanto al uso del frío natural en la conservación de los alimentos se obtiene aislando las sustancias alimenticias en silos, sótanos, etc., estos procedimientos que són de uso corriente nó se necesitan mayores explicaciones, sólo nos ocuparemos de la conservación por el hielo.

El tipo de heladera más conocido es el de Tellier en el cual el producto á conservar es puesto en un cilindro metálico y el hielo colocado a su alrededor; preservado de la fusión por una doble envoltura de madera y una capa de aserrín interpuesta. Para piezas voluminosas;

este modelo es reemplazado por una cisterna de material construida en el interior de la tierra. Una capa de carbón aísla las paredes del primer cilindro, la carne está situada en un segundo cilindro interior y el hielo en el espacio anular comprendido entre los dos.

Una pequeña bomba permite extraer el agua de fusión. La carne es bajada por un dispositivo metálico en el cual van colgadas las piezas que se desean conservar.

En el uso doméstico se emplean heladeras de modelos diferentes en la descripción de los cuales no entraré por ser conocidos por todo el mundo.

Según M. de Lovedo, el hielo constituye un medio de producción de frío deplorable y no es sino lamentable la confusión que la mayoría de las gentes hacen entre las heladeras y las cámaras frías propiamente dichas.

En estos aparatos generalmente la saturación del aire es total, debido a que el vapor de agua que los productos desprenden sin cesar, no encontrando salida, corren sobre las paredes y la superficie de los alimentos.

Y como los microbios no temen el frío moderado gustando de la humedad, encuentran así un excelente medio de vida, y todo lo que se conserva en su interior es presa de la acción de los microorganismos. No se les puede conservar en esta forma sino poco tiempo y no bien se exponen estos productos nuevamente al aire no se hace sino facilitar a los gérmenes la terminación de la obra de

destrucción que ellos mismos comenzaron en su permanencia en la heladera.

Teniendo en cuenta estas consideraciones puede decirse que la conservación de alimentos en las heladeras es una práctica nó aconsejable y malsana.

CONSERVACION POR EL CALOR .-El calor es el medio más eficaz de conservación, por cuanto puede matar los gérmenes y sus esporos, haciendo de este modo a la sustancia completamente estéril; pero a pesar de sus grandes beneficios su aplicación se halla forzosamente limitada por las modificaciones que produce en la estructura molecular de los alimentos, y la necesidad de mantener los víveres al reparo de nuevas infecciones.

Puede dividirse la conservación por el calor, de la manera siguiente:

- | | | |
|--------------------------------------|------------------------------|---|
| <p>Conservación
por el calor</p> | <p>A) Por deshidratación</p> | <p>Esterilización sin
eliminación de aire</p> |
| | <p>B) Por esterilización</p> | <p>Esterilización con
eliminación de aire</p> |

la eficacia respectiva de cada método depende á las sustancias á las cuales se aplica.

He incluido el método de deshidratación entre los medios de conservación por el calor puesto que la pérdida de agua de los tejidos se efectua generalmente por este método.

(14)

Como se sabe el agua contenida en las diversas sustancias no sirve sino a favorecer el desarrollo de los microorganismos los cuales gracias a la secreción de diastases actúan sobre los alimentos alterándolos.

La sustracción o eliminación del agua puede practicarse por diferentes métodos, uno de los más usados es el de la evaporación ya sea por simple exposición al aire y al sol como lo efectuaban los indígenas de Norte América, sistema hoy en día casi completamente caído en deshu-so; ó en aparatos desecadores con corriente de aire caliente, ó por ebullición á la presión atmosférica en el vacío.

La desecación al aire libre de la cual se hace gran uso en los climas cálidos, tiene el inconveniente de exponer la sustancia por mucho tiempo a la acción del polvo ó de los insectos, lo cual puede ser un motivo de infección.

En los aparatos de desecación usados industrialmente á corriente de aire caliente se tiene la doble ventaja de poder regular la temperatura según la necesidad, y de sustituir rápidamente el aire saturado de humedad con aire seco, es lógico comprender que tanto más rápido es este cambio, más rápida es la desecación; tiene la ventaja este procedimiento de ahorrar notablemente el tiempo así como el combustible, evitando también el inconveniente á que están expuestas las sustancias delicadas como ciertas clases de frutas por prolongado calentamiento.

Es empleado especialmente con la fruta y los vegetales. Los alimentos voluminosos por ejemplo, las verduras, etc., son sometidos después de la desecación, a una fuerte presión, con la que se puede reducir el espacio ocupado por la materia alimenticia, limitando así la superficie expuesta a la contaminación.

El grado de desecación a que debe llegarse varía notablemente según la naturaleza de la sustancia de que se trata; para algunas de ellas el agua puede eliminarse casi totalmente tanto que la masa seca se deja reducir fácilmente a polvo, en cambio en otras no se puede llegar sino a una relativa desecación, siendo una deshidratación completa contraria a las propiedades dietéticas y al valor ulterior del alimento, así la fruta completamente seca se reduce a una masa leñosa y destituida de aroma, y aún después de permanecer durante mucho tiempo en el agua, y ser cocida, queda con un sabor insípido; á pesar que la temperatura de deshidratación no haya superado los 60 á 70° C.

Cuando la desecación se ha efectuado á una temperatura mayor 70°C, además de evaporación del agua, las sustancias en general sufren especiales y á veces hasta esenciales modificaciones de índole química; así el almidón en presencia de ácidos se transforma en dextrina y azúcar y esta a su vez en caramelo, la albúmina se coagula pasando al estado insoluble, etc., etc.-

Los inconvenientes enunciados pueden fácilmente evi-

191

tarse; en cuanto una elevación de temperatura pueda comprometer la constitución de un producto que se desea conservar; para esto es suficiente tener en cuenta que se puede llegar al mismo efecto disminuyendo la temperatura de evaporación por medio de la disminución de la presión (concentración en el vacío), con este método se concentra la leche, extractos vegetales, etc., hasta la consistencia de jarabe sin que la sustancia sufra en cuanto á caracteres organolépticos.

ESTERILIZACION.- Los procedimientos por esterilización por medio del calor consisten en encerrar el alimento en un recipiente apropiado que se cierra hermeticamente, y luego á esterilizar el contenido y envase calentándolo a una temperatura suficiente para matar todos los gérmenes que puede contener.

En otro los recipientes no se cierran hermeticamente antes de la esterilización, sinó se empieza primeramente por extraer el aire que puede hallarse en el recipiente; y no es sinó cuando este se halla completamente expulsado que se cierra y esteriliza definitivamente.

Además de los dos métodos de esterilización que terminamos de exponer esta puede efectuarse según la temperatura a que se llega.

1^o Pasteurización á 60, 65° suficiente para matar los gérmenes de las enfermedades comunes, se usa en Viticultura, Cervecería, Lechería, etc.,

2º Esterilización relativa, que se efectua á una temperatura un poco inferior á 100°.-

3º Esterilización absoluta en la cual se llega hasta 110, 115° empleado en la conservación de la leche, carne, etc.

Las condiciones generales que es necesario realizar para asegurarse una conservación perfecta de los alimentos que se desean conservar por medio de la esterilización són:un perfecto cierre hermético del recipiente encargado de contener el alimento y una esterilización absoluta del contenido.

Los recipientes usados corrientemente en la conservación por este método ya sea en la industria ó en la economía doméstica son cajas metálicas,frascos de vidrio, tarros de porcelana,siendo los envases metálicos utilizados especialmente en la conservación de la carne y legumbres.

Los recipientes metálicos tienen la ventaja de ser sólidos lo que evita la ruptura durante la esterilización, pudiendo ser cerradas hermeticamente por máquinas que la industria provee de diferentes modelos más ó menos perfeccionados, tienen también la ventaja de ser buenas conductoras del calor lo que favorece la operación.

Tienen en cambio la desventaja de ser atacadas por el contenido á conservar,el que toma un color anormal proveniente de la formación de sulfuros metálicos, lo que le comunica un sabor desagradable.Además debido a la opacidad

de la caja no permite al comprador ó vendedor saber si se hallan en buena conservación.

Los frascos de vidrio que se reservan sobre todo para las conservas de frutas ó legumbres finas, tienen la gran ventaja de ser transparentes, no dando ninguna coloración ni sabor particular a la conserva, pero en cambio son pesados, de una extrema fragilidad y no pueden ser cerrados herméticamente como en el caso anterior, á causa de estos inconvenientes se usan poco, reservandolos para los productos finos y marcas renombradas.

Los recipientes metálicos son hechos de metal blanco estañados con estaño puro, debiendo requerir una serie de condiciones especiales en cuanto a su cierre composición química, pinturas y barnices que los cubren, así como a las gomas que sirven para su cierre hermético.

Descripto en líneas generales los recipientes empleados pasaremos a tratar someramente los métodos empleados en la industria.

La esterilización de las conservas tiene lugar siempre:

1º Al aire libre á 100° ó á una temperatura superior.-

2º Bajo presión, á una temperatura siempre superior á 100°.-

ESTERILIZACION AL AIRE LIBRE.-Este método constituye el procedimiento de Appert. Los recipientes conteniendo las conservas, cajas metálicas ó frascos son sometidos a la temperatura del agua hirviendo en un baño maria durante un espe-

cio de tiempo variable según el espesor de los vasos y la naturaleza de los productos que se quieren conservar.

En la industria, para esta operación se usan baños maria, especiales a doble fondo hechos de cobre o sencillamente de recipientes cuyo fondo es llano en el cual se colocan maderas en caso de emplearse recipientes de vidrio, a fin de evitar el contacto directo del vidrio con el metal, lo que favorecería su ruptura.

Se recubre al sistema así dispuesto con paños mojados ó una tapa metálica a fin de evitar la evaporación del agua.

Luego se calienta moderadamente a fin de elevar lenta y progresivamente la temperatura repartiéndola uniformemente, el calor en el recipiente para evitar la ruptura de estos. Se mantiene la ebullición durante el tiempo necesario á la esterilización, se deja enfriar el agua durante algunos minutos y luego se evacua esta por medio de canillas ó de un sifón, una hora después se retiran los recipientes esterilizados; teniendo en cuenta evitar los enfriamientos bruscos por corrientes de aire.

La esterilización puede también efectuarse por medio del vapor de agua, empleando armarios de tipos diferentes, en madera guarnecida interiormente de hojas de zinc ó de cobre, ó directamente en armarios metálicos cuyas puertas son movibles y se pueden cerrar herméticamente como los autoclaves. El vapor es conducido al armario teniendo cui-

dado de dejar un espacio entre cada uno de ellos. Se cierran bien las puertas y se abre lentamente el vapor dejando que este llegue al principio lentamente hasta que el termómetro del armario marque 40 á 50°, se abre la llave tres cuartas partes y luego totalmente hasta que el termómetro indique la temperatura de 100°. Se mantiene la temperatura de 100° el tiempo necesario a la esterilización y se detiene la llegada de vapor de agua.

Se deja el armario enfriar durante diez ó doce horas evitando la llegada brusca de corrientes de aire a fin de evitar la ruptura de los recipientes si fueran de vidrio, luego se abre el armario y se retiran las conservas.

La tindalización permite obtener una esterilización absoluta a 100° y aún a una temperatura menor.

Consiste en aplicar por lo menos tres calentamientos por uno de los métodos descriptos, á 70°, 90° durante un breve tiempo y con intervalo de veinte y cuatro horas entre cada operación.

La duración de cada operación es relativa a la sustancia que se quiere esterilizar, contándose el tiempo que debe durar la calefacción desde el momento en que el sistema se halla a la temperatura deseada, la cual debe permanecer constante durante un tiempo más o menos breve según el caso.

Este método es ventajoso para ciertas sustancias en las cuales una temperatura elevada es perjudicial para la composición final del producto.

En la esterilización al aire libre á una temperatura superior a cien grados se reemplaza generalmente el agua del baño maria por una solución de sales que elevan el punto de ebullición del agua, se emplean soluciones de cloruro de sodio saturadas que hierve á 108°, de nitrato de potasio que hierve a 116° ó de cualquier otra sustancia cuyo punto de ebullición sea conocido.

ESTERILIZACION BAJO PRESION.- El procedimiento anterior de sobrecalentación presenta un grave inconveniente; puesto que en cuanto se llega á 110° la tensión del vapor de agua es fuerte, las cajas se deforman, se abren ó estallan; cuando se esterilizan frascos de vidrio por este método no se puede obtener una temperatura igual al punto de ebullición del baño, puesto que el cierre de los recipientes no es hermético.

Se remedian estos inconvenientes empleando el autoclave que como se sabe es un recipiente metálico de paredes muy resistentes que puede cerrarse herméticamente por una tapa a tornillos, llevando además un manómetro indicador de presión.

El autoclave además de permitir, producir y regular á voluntad la temperatura tiene la ventaja de no deformar las latas metálicas, por ser la presión igual en el interior y exterior de estas, facilitando además la cocción y esterilización en una sola vez, manteniendo las cajas cerradas.

En la industria existen un gran número de autoclaves,

Los unos son á fuego directo, y se emplean sobre todo en economía doméstica, puesto que tienen la facilidad de poder ser colocados sobre un horno de cocina; en cambio en los empleados en la industria, el vapor circula en el fondo del autoclave mediante un serpentín.

La esterilización de las conservas mediante el autoclave se hace en el agua y no en el vapor, siendo conveniente antes de efectuar la esterilización, eliminar completamente el aire de los recipientes por una ebullición prolongada durante algunos minutos bajo la presión atmosférica, de esta manera la temperatura interior se hace uniforme durante la calefacción formándose en el interior una atmósfera de vapor de agua que esteriliza más rápidamente que el aire húmedo.

La temperatura de los autoclaves se controla mediante aparatos registradores.

Entre los más usados citaremos, el autoclave á fuego directo, el cual lleva un aparato especial que permite levantar comodamente el cesto en el cuál van colocadas las cajas.

Este cesto se introduce en el autoclave el cual se llena de agua a fin de que los recipientes se hallen sumergidos, se coloca la tapa, se cierran los tornillos, se lleva a la ebullición de modo de tener la presión regulada a un kilogramo lo que equivale a una atmósfera de presión, con la cual se consigue una temperatura de 100°, 120°; existen también aparatos en los cuales la calefacción es efectuada por un poderoso serpentín situado en la parte inferior del autoclave.

Su manejo es el mismo, siendo sus accesorios también, pero teniendo la ventaja de poder obtener un trabajo más rápido y siendo mucho más económico.

Estos tipos de autoclaves son verticales, existiendo también horizontales siendo esta disposición ventajosa para los establecimientos de importancia, evita tener que levantar los cestos en los cuales se introducen las cajas á esterilizar, pues se hallan constituidos por pequeños carritos fácilmente movibles por un hombre, una especie de vía situada delante del autoclave permite la introducción de las ruedas delanteras de este pequeño carrito lo que facilita al operador la introducción del cesto siempre en la misma forma. En el interior del autoclave existe una especie de vía en la cual se desliza el cesto por empuje, un sistema de puerta como en los casos anteriores permite un cierre hermético mediante una unión de goma. En la parte superior existe un recipiente conteniendo agua con la cual se llena el autoclave después de cerrarlo, se abre la llave de paso del vapor de agua regulando la presión como en casos anteriores una vez terminada la operación con ayuda de la misma presión se vuelve a hacer subir el agua contenida en el autoclave al recipiente superior, se deja enfriar, y luego se retira nuevamente el cesto como para su introducción.

En otros el vapor de agua es introducido directamente en el autoclave, en el interior del cual no se introduce agua como en el caso precedente.

Esta forma permite una operación más rápida, pero no presenta garantías de buena esterilización como en el que se describió anteriormente.

En todas las operaciones que se usan latas metálicas es necesario asegurarse de su bondad, pudiendo efectuarse esta operación de maneras diferentes.

Una de estas consiste en sumergir las cajas en un baño de agua hirviente, si existe una fuga en la caja por un defecto de la soldadura ó por ruptura de esta, se percibe este inconveniente por un pequeño burbujeo apenas perceptible en la capa del líquido que se halla sobre las cajas e inmediatamente sobre la superficie de estas.

Otra forma se efectua mediante un aparato especial que emplea el vacío, patentado por la "Societé de Soudage", es un sistema ingenioso que permite verificar tanto las latas vacias como las llenas, un obrero adiestrado puede verificar desde 300 hasta 1200 en el tiempo de una hora.

Después de ser esterilizadas las cajas se hallan abovedadas hacia adentro porque el contenido se enfria lentamente y se halla aún a una temperatura superior a 100° cuando el termómetro marca esa temperatura; pero por el enfriamiento el vapor de agua se condensa en las cajas, disminuyendo el volumen de las materias contenidas en ellas debido a la absorción del oxígeno que proviene de un poco de aire que ha quedado en su interior por las materias orgánicas, de lo que resulta un vacío parcial en la caja, la que se desforma bajo la presión atmosférica, debido

a lo cual sus tapas superior e inferior se vuelven concavas, lo que es indicio de una esterilización perfecta, más tarde la convexidad de dichas tapas será indicio de una alteración de la conserva por fermentación.

Cuando las cajas han sido fabricadas con un metal falto de resistencia ó elasticidad, aunque bien esterilizadas, toman una forma indefinida no presentando el aspecto concavo ni convexo pués estas ceden facilmente y alternativamente bajo la presión de los dedos. Estas cajas se denominan "flojas". No son negociables siendo necesario cerciorarse si su contenido no ha sido alterado. Algunos fabricantes consideran estas cajas como perdidas, en cambio otros las esterilizan nuevamente después de haberlas abierto por punción y cerrado nuevamente por soldage.--

Esta práctica del "repiquage" , fué estudiada por Charles de Burdeos en un trabajo editado en la "Revue de l'Indendance" el cual dice que:

"Cuando la operación del "repiquage" es practicado al cabo "de poco tiempo y sobre conservas de frutas ó materias vegetales, el acto no es higienicamente reprehensible. Pero si en "cambio la operación es efectuada tardiamente y con alimentos delicados como los hongos, conservas de carnes, órganos "de animales a sangre caliente como hígado, etc. productos que "se alteran rapidamente, las consecuencias ulteriores pueden " ser tanto más graves cuanto más tiempo se ha dejado transcurrir en esta segunda operación".-

Para terminar con los procedimientos por el calor hablaremos brevemente de la esterilización con eliminación de aire.

Como el nombre lo indica este procedimiento es efectuado en recipientes no herméticamente cerrados.

Tretándose de cajas metálicas, las cajas llenas de la sustancia alimenticia que se desea conservar son casi totalmente cerradas dejando un pequeño agujero que se cierra luego por soldage cuando la esterilización es terminada.

No se puede efectuar en este caso la esterilización al autoclave, porque el agua que contiene llenaria las cajas.

Se sumergen casi completamente las cajas en el agua ó en el baño de eborato de calcio citado anteriormente, no bien el vapor comienza a salir por el orificio, se cierra este por medio de una soldadura fina de estaño pasando luego un hierro al rojo para cerrarla herméticamente, continuando la calefacción hasta que se juzgue que la esterilización ha sido suficiente.

Si se trata de frascos la industria conoce una serie de tapones automáticos que se levantan dejando pasar el aire contenido en los frascos, cerrándose luego automáticamente en cuanto la temperatura del baño esterilizante baja.

VACIO, RAYOS ULTRAVIOLETAS y GASES INERTES.-Son métodos poco generalizados, el vacío es empleado en la conservación de la leche, los aparatos usados para esta operación son de tipos diferentes siendo el de Gaulin el más conocido.

En estos últimos tiempos Mac Kee de Columbia ha ensayado este método de conservación á otros alimentos, empleando cámaras de vacío, y operando sobre materias diferentes, carne, peces, legumbres, frutas, etc., los detalles del método y datos publicados son escasos, pero las noticias afirman que con este método se tiene una conservación perfecta.

El método en la industria tiende a generalizarse empleando máquinas de vacío para la preparación de extractos concentrados sobre todo con las legumbres.

En cuanto á los rayos ultra violetas su empleo en la conservación de productos alimenticios no se ha generalizado aún en la industria. Su acción bactericida se halla bien establecida para las radiaciones de débil longitud de onda, presentando la característica de destrucción de la materia viviente.

De esta propiedad ha surgido interesantes aplicaciones utilizándose para tal objeto lámparas de cuarzo á vapor de mercurio.

En el caso del agua la esterilización es completa, pues según han podido comprobar Courmont y Nogier; los bacilos Coli y Eberth son destruidos al cabo de dos minutos.

Dornic y Darie han hecho saber que el agua así tratada se muestra ventajosa para el lavado de la manteca, evitándose .

mediante su uso el enranciamiento del producto.

En el caso de líquidos no límpidos ó que tienen materias en suspensión se tropieza con una gran dificultad, resultante de una débil permeabilidad de estos rayos; siendo entonces necesario operar en capas delgadas.

Sin embargo el procedimiento ha podido ser aplicado a la esterilización de la leche (Henri, Stodel y Scifert). Las experiencias de Henri Romer y Samos, han demostrado que dichos rayos no actúan de una manera eficaz sobre la leche; sinó en el caso en que esta esté en capas débiles, inferiores a dos milímetros.

Ensayos hechos con los vinos han demostrado que los rayos ultra violetas detienen la fermentación acética del vino (Henri y Schnitzler). Estos autores han constatado que para capas de vino de 1mm7 de espesor expuesto directamente á 4 centímetros de la lámpara detienen la fermentación alcohólica, si la exposición es de treinta á sesenta segundos, Maurain y Warcollier prueban idénticas observaciones para las cidras y vinos espumantes.

Los rayos ultra violetas ocasionan modificaciones químicas y físicas del protoplasma, hechos que se ponen de manifiesto por la coloración de los microbios.

En general este procedimiento de conservación se halla en sus principios, teniendo el inconveniente de no ser aplicable sinó a líquidos claros y en capas muy delgadas.

Podría ser que con el perfeccionamiento de su técnica

se hiciera aplicable al caso de la conservación de la leche, pero por hoy, los procedimientos por el calor y el frío presentan indudablemente más ventajas que este método.

En cuanto a la conservación por gases inertes constituye también un método nuevo que tampoco actualmente goza de mucha aceptación.

Consiste generalmente en la sustitución del aire por una atmósfera de un gas inerte tal como el anhídrido carbónico, hidrógeno, nitrógeno.

Belzon y Huffman han propuesto un proceso para la aplicación del anhídrido carbónico puro para la conservación de los alimentos sólidos, encerrándolos herméticamente en recipientes en que el aire ha sido reemplazado por este gas.

Después de la eliminación de este gas, el alimento vuelve al estado primitivo sin alteración de ninguna clase en el color, sabor y poder nutritivo; siendo este gas inocuo, este método sería aconsejable si fuera posible su aplicación en todos los casos.

Cooper recomienda envolver las frutas en una atmósfera de azoe, usando cajas de cartón barnizadas con betún impermeable al aire, las cuales llevan un agujero por el cual se extrae el aire y se hace penetrar el nitrógeno.

La miel, peras, uvas, cerezas, permanecen frescas y sanas durante meses, sin mohos, y aunque estuvieran algo enmohecidas en el momento de su tratamiento, este gas goza de la propiedad de no permitir el desarrollo de los microorganismos.

El hidrógeno también ha sido empleado; obteniéndose en ciertos casos buenos resultados, pero en general puede decirse que son métodos casi no empleados; pues su costo es siempre superior á los demás métodos, además de no presentar ninguna ventaja sobre ellos.

AHUMADO. ACEITE

El ahumado es un método de conservación mixto, pues el humo además de actuar físicamente lo hace en gran parte químicamente, obrando en esta forma debido a los productos empyreumáticos, ácido acético, fénico, creosota, etc., que se forman durante la combustión de la leña y que actúan como antisépticos activos, los cuales penetran en las fibras carnosas, volviendo de este modo las carnes ó productos tratados refractarios a las descomposiciones.

Se emplea en la generalidad de las veces como complemento de las salazones, á las cuales deshidrata en parte, dotándolas de un sabor especial además de impregnarlas de productos aromáticos.

El ahumado de la carne es usado especialmente en la Europa media y septentrional. En Italia y Francia es relativamente poco usado, practicándose en los países montañosos y aislados de los centros comerciales.

Cada país tiene su particularidad en la práctica de esta operación; generalmente antes de someterla al ahumado se la sala con sal común y nitro.

En economía doméstica, las piezas saladas y destinadas al ahumado se sitúan en la chimenea después de haberlas envuelto en una tela gruesa para preservarlas del polvo y de los insectos.

Se le suspende a una altura de 2 ó 3 metros afín de que el calor del fuego no las alcance, siendo necesario man-

tener un fuego suave, produciendo mucho humo.

Según Lavoine esta manera de proceder no es la mejor sosteniendo este autor, que el jamón no se ahuma sino muy lentamente, pudiendo producirse golpes de fuego, lo que aceleraría el enranciamiento de las materias grasas.

Es preferible operar en chimeneas, las que habitualmente no se usan para otros quehaceres; en el interior de las cuales se ponen los jamones como en el caso anterior, de manera que no toquen las paredes de esta y reciban humo de todas partes.

Se hace fuego en el horno, el cual debe prestarse a una combustión lenta, un fuego de aserrín, ramas aún verdes de arbustos clorosos; laurel, sauce, etc., tratando de obtener más humo que llama.

Al cabo de media hora se baja el jamón y se le frota con pimienta, timo, laurel hachado finamente, etc. Se procede a esta operación de dos días en dos días durante media hora, hasta que la operación se haya repetido cuatro ó cinco veces.

En la industria se utiliza una cámara provista de una chimenea, la cual permite someter a las carnes á un humo frío. Algunos fabricantes de conservas en vez de emplear el ahumado que termino de describir hacen uso de métodos especiales que describiré enseguida.

Se sumerge la carne en ácido piroleñoso, alquitrán de madera, ó en ácido piroleñoso cargado de alquitrán, se-

metiéndola luego á la desecación. Se repite la **inmersión** un gran número de veces.

En otro procedimiento la carne al salir de la salmuera es sumergida en hollín cristalizado que se deposita en la parte inferior de las chimeneas, esta solución se prepara en la forma siguiente: se hace hervir quinientos gramos de hollín con nueve litros de agua hasta que el volumen sea reducido a la mitad, se filtra y se agregan dos ó tres puñados de sal marina.

La carne tratada por este procedimiento permanece más jugosa, pero no adquiere el bouquet agradable que le comunica el ahumado verdadero.

El ahumado es también aplicado á un gran número de especies de pescados; arenques, salmón, etc.

Para esta operación ciertos pescados son tratados directamente tal cual, algunos en cambio son cortados y se les extraen las vísceras, otros son cortados en pedazos ó despojados de su piel; luego son colocados en salmuera durante un cierto tiempo; lavados con agua, se les seca al aire y se les somete al ahumado.

El ahumado ⁽¹⁾ puede efectuarse en frío ó en caliente. En frío el pescado es suspendido á distancia del fuego, y luego ahumado á una temperatura inferior á 25 ó 27 grados; en caliente se le pone más cerca del fuego, de manera que sufra una cocción á la par que un ahumado.

(1) Revue Maritime año 1906.

En frío, el ahumado puede durar algunas horas, es el caso del salmón, ó bien puede durar algunas semanas como para el arenque duro, esta operación es tanto más prolongada cuanto más se desea conservar el producto.

El ahumado en caliente es terminado en algunas horas solamente, considerándose suficiente en término medio de tres á cuatro horas.

En Estados Unidos, Inglaterra, Holanda, Noruega, Rusia y Escocia se emplea principalmente el ahumado en frío, en cambio en Alemania y Suecia se usa generalmente el ahumado en caliente, reservando el ahumado en frío para algunos pescados solamente.

El dispositivo usado en la industria es muy sencillo sobre todo el empleado en Norte América.

Se emplean barriles vacíos, debajo de los cuales se hacen agujeros, en los que se pone la leña que se quema, en la parte inferior del barril se corta un orificio, de 30 centímetros aproximadamente para permitir la vigilancia del fuego, en la parte superior se colocan palos en los cuales van colgados los pescados, el todo se recubre de lienzos viejos para retener el humo.

Sirve este dispositivo para el ahumado en caliente, empleando como combustible, el castaño, nogal blanco, etc.

Es conveniente que estos obrajes rudimentarios sean protegidos contra la intemperie mediante galpones apropiados.

Existen además aparatos diferentes, los cuales en li-

nea general constan de un hogar y de un horno en donde se efectua la desecación y el ahumado.

Este horno se halla cerrado por adelante con puertas de hierro presentando arriba y atrás un orificio que puede ser cerrado por una tapa. Hay así mismo un orificio para la salida del humo. En el caso que se requiera el humo unicamente para secar, se mantiene abierta la puerta del primer orificio. Como combustible siempre leña, sea al estado de aserrín ó en trozos.

Cada país en particular emplea maderas propias que son diversas según la región en que se efectua el ahumado. Las maderas resinosas no deben emplearse, por dar un sabor desagradable al pescado.

La duración de la conservación del pescado ahumado depende del grado del salado, ahumado y de la temperatura. El arenque puede conservarse un año y aún más, en cambio otros que no han sido ahumados sinó durante algunas horas, se conservan solamente por espacio de una semana. A veces para favorecer la conservación del producto se le espolvorea ligeramente en sal después del ahumado, pero es mejor guardar el producto en lugar fresco y no dejarlo eternizar en depósito.

ACEITE.-Medio de conservación relativamente poco usado.

Los productos que se desean conservar por este medio son sumergidos bajo una capa de este líquido, lo que impide la alteración del producto así tratado.

Se emplea en la conservación de legumbres y pescados.

Entre las legumbres vitareños la salsa de tomates y los hongos empleando para el caso aceite de oliva de buena calidad. Así mismo es muy generalizado este método en la conservación de gran variedad de pescados, sardinias, atún, salmón arenque, etc.

El aceite empleado en estos casos puede ser de oliva ó de maní, prefiriéndose este último por no ennegrecer el pescado debiendo emplearse muy caliente para que el pescado no pierda su firmeza, siendo aproximadamente hacia los 180° C que la cocción se realiza mejor.

El aceite es llevado a ebullición sea a fuego directo ó al vapor sumergiendo las sardinias durante dos ó tres minutos dispuestas verticalmente mediante un dispositivo especial.

La cocción en vasijas por fuego directo en su parte interior tiene el inconveniente de determinar la carbonización de los desperdicios de los peces, (escamas, cuajos de sangre, partículas de carne) las cuales se aglomeran en el fondo de los recipientes, tomando el aceite un olor desagradable, lo que obliga a cambiarlo á menudo. En cambio la cocción mediante el vapor tiene la ventaja de no ennegrecer el aceite, evita los golpes de fuego bruscos, siendo más regular, teniendo en cambio la desventaja de exigir generadores de vapor a alta presión, porque para

obtener 180° C se necesita vapor a 10 atmósferas.

La preparación del atún es la siguiente: Se le quita la cabeza, intestinos y cola, se coloca en una salmuera saturada a 25° durante tres horas, después de haberlo escurrido, se le saca la piel y las espinas, dejándolo luego secar sobre estantes colocados a la sombra en lugar fresco y bien ventilado.

Durante esta desecación el pescado amarillea un poco en su superficie, parte superficial que se saca con un cepillo.

Se le somete después a un tratamiento igual que la sardina, para luego envasarlo en latas con aceite, que rellena los vacíos que podrían quedar, se cierra la lata y se somete a la esterilización.

II.- Conservadores Inorgánicos - Cloruro de Sodio - Nitrato de Potasio - Agua Oxigenada - Acido Borico y Derivados - Anhídrido sulfuroso y Derivados - Hidratos Alcalinos - Alcalinos Terreros - Bicarbonatos - y Cloratos - .

CLORURO DE SODIO y NITRATO DE POTASIO.-El empleo de estos agentes como conservadores de los diversos alimentos constituye una práctica bastante generalizada, en la preparación de los víveres destinados a la alimentación del hombre.

Dada la analogia estrecha que los une, sus propiedades antisepticas débiles, su forma de actuar; es menos que imposible hablar por separado de cada uno de ellas.

El método de conservación mediante estos agentes es aplicable principalmente a la carnes, quesos, manteca, legumbres, etc. pero su grado máximo de desarrollo lo alcanza en las carnes. Grado que declina hoy en dia cada vez más, debido al gran adelanto alcanzado por los procedimientos industriales de aplicación del frio; sobre el cual no tiene ninguna ventaja, pues el aspecto de los productos conservados por este medio es generalmente preferido por la generalidad de las gentes que consumen esta clase de productos.

La sal común y el nitro además de gozar de un débil poder antiséptico tienen la gran ventaja de actuar como un deshidratante enérgico, lo que hace que estas sales se apoderen del agua contenida en las fibras carnosas por los conocidos fenomenos de la osmosis, formándose así soluciones concentradas de dichos compuestos que hacen imposible la vida y el desarrollo de los microorganismos.

Como la salazón de los productos en general no presenta ninguna particularidad, sinó en el caso de la carne, me detendré especialmente en este caso dejando a un lado los demás alimentos.

La cantidad de nitrato de potasio no debe ser superior en un diez por ciento al cloruro de sodio, porqué no se halla exento de peligros por su uso prolongado en dosis más alta que la citada. Las carnes sometidas al salado deben ser despojadas de los huesos, partes grasas, etc., las cuales difícilmente son mojadas por dicha mezcla, por lo cual estarían sujetas a corromperse más fácilmente, lo que bien pronto daría un sabor desagradable al producto.

La sal así como el nitrato de potasio utilizados deberán ser en todos los casos la más pura del comercio y no muy pulverizada, sinó en granos gruesos.

Generalmente a la sal se le agrega nitrato de potasio que tiene por objeto conservar vivo el color rosado de la carne, y también especias, que en parte contribuyen en la conservación, comunicando también al alimento mejor sabor.

La cantidad de sal a emplearse varia según la especie de carne, el modo en que son nutridos los animales y además en una serie de factores como la estación, grado higrómetrico de la atmósfera en el momento en que se efectua la operación etc., Es así que teniendo en cuenta estos factores y algunos más nó enunciados que una carne será tanto más agradable cuanto el proceso del salado será conducido con más cuidado.

Según experiencias efectuadas por Liebig, la carne salada parece ser menos digerible que cuando se halla al estado fresco; porque la fibra carnosa, habiendo perdido una gran parte del jugo y de las sustancias disueltas se vuelve más compacta y más difícilmente soluble, por lo tanto menos nutritiva; además el uso prolongado y casi exclusivo de la carne salada acarrea según han podido demostrar algunos autores la enfermedad del escorbuto, hecho que se ha podido constatar en los tripulantes que casi hacen continuamente uso de ella.

Siendo muy importante el salado de las carnes describiremos brevemente los diferentes métodos empleados en la industria para realizar esta operación. Además de los factores enumerados anteriormente que deben tenerse en cuenta en el salado pueden agregarse los siguientes; la carne a salar debe ser de animales lo más descansados posible y á los cuales no se les ha insuflado aire al matarlos.

La carne de carnero se presta menos bien a esta práctica porque siendo muy rica en agua la cede á la sal que se emplea lo que hace volver a los tejidos fibrosos y poco carnosos.

El salado puede efectuarse de 3 maneras diferentes que son: 1º, empleo de la sal al estado sólido, 2º bajo la forma de baños que se denominan salmueras y 3º, por inyecciones de soluciones saladas en los tejidos.

Generalmente estos métodos no se emplean solos sino

que se combinan entre ellos.

1º SALADO EN SECO.- Los pedazos de carne de 2 á 4 Kg. se espolvorean repetidamente á la superficie con sal común, ó mas comunmente se ponen en barriles cuyo fondo se halla recubierto de sal, alternando los pedazos de carne con sal, cubriendo el todo con una fuerte capa de sal, comprimiéndolos con una tapa cargada de pesas. Después de 8 á 10 días la carne aparece cubierta de una capa de salmuera, llegada a este punto se retiran los pedazos de carne y se ponen en un sitio bien aireado y al reparo de los insectos.

Después se colocan en una salmuera fresca y aromatizada con diversas especies, las que contribuyen a dar á la carne un sabor y olor agradable.

La sal comunica á la carne de buey un color verdoso, agregandole a veces nitrato de potasio para conservarla rosada y también azúcar para mantenerla jugosa é impedir su endurecimiento.

2º SALADO CON LAS SALMUERAS.- El número de fórmulas de salmueras es muy variable, tan es así que cada fabricante tiene una propia, pero dentro de los amplios límites que pueda variar no es sinó una solución concentrada de sal á la que a veces se le agrega nitrato de potasio, especies azúcar y casi siempre yerbas aromáticas.

La impregnación de los tejidos se obtiene haciendo macerar los pedazos de carne en la salmuera por varios días ó semanas según el fin propuesto y según el volumen hasta que toda la carne se halla impregnada de la solución salina.

3º SALADO POR INYECCION.- Habiéndose visto en algunas oportunidades que los métodos descriptos anteriormente no daban todos los resultados deseables, pues a pesar de las medidas tomadas las carnes así tratadas, no se conservaban; se atribuyó esta imperfección á una no homogénea penetración de la sal á través de toda la masa de la carne y se pensó en hacer penetrar las salmueras con ayuda de la presión, en el interior de los tejidos constituyendo el método por inyección que se practica de diferentes maneras.

En una de ellas se procede en la forma siguiente; con un cuchillo bien afilado se practica una incisión profunda entre el hueso y la aponeurosis en la cual se coloca una cánula de metal que se halla en comunicación con un recipiente que contiene una de las salmueras preparada por los métodos anteriores y que se halla á una altura aproximada de unos diez metros, se abre la canilla de la cánula, penetrando por efecto de la presión el líquido en el interior de la especie de bolsa preparada anteriormente, dejando entrar de 160 á 200 gr. de salmuera por kilogramo de carne; de ahí la salmuera se expande penetrando por infiltración en todas las fibras y sobre todo en las partes más vecinas del hueso que són los más expuestos á corromperse.

La carne así preparada es luego colocada por algunos días en un baño de salmuera, que tiene por objeto oponerse por la presión que ejerce, á la salida de la salmuera inyectada y además saturar la periferie haciendo así más completa la preparación.

Cuando la carne se extrae del baño se somete a una temperatura moderada a fin de que pierda el agua del líquido infiltrado exponiéndola luego al ahumado, siendo esta operación indispensable para conservar bien la carne.

Tiene este método de conservación que se debe á Delignac la ventaja de la rapidéz, menos costo, conservación más prolongada y ningún aumento sobre la cantidad de sal, que se emplea en los métodos anteriores.

Posterior á este método el Doctor Morgan de la Universidad de Dublin publicó un método que tuvo gran aceptación, y aprobación de parte de Liebig y otros.

Este método consiste brevemente en: no bien el animal que se desea conservar es muerto asepticamente se abre el pecho y se pone a la vista del corazón, se practica en este dos insiciones una en el ventriculo derecho y otra en el izquierdo que tiene por objeto extraer toda la sangre posible que contiene el animal, se introduce en el ventriculo izquierdo como en el caso anterior una cánula que comunica con la salmuera, dejando introducir por abertura de la llave la salmuera en el ventrículo izquierdo, en todo el aparato circulatorio saliendo por la insición practicada en el ventrículo derecho, sacando así la sangre que hubiera podido quedarse en el sistema circulatorio.

Esta primera operación no es sinó una especie de lavado de la sangre que pudiera permanecer en el animal, lo que podría ser un inconveniente para su ulterior conservación, por

(47)

ser la sangre un medio en el cual los microorganismos se desarrollan favorablemente.

La operación final consiste en cerrar solidamente la insición del ventrículo derecho y en la introducción por el izquierdo como el caso precedente de una solución saturada de sal marina a la cual se agrega también aproximadamente 90 gr. de nitrato de potasio por cada quintal de carne. Los vasos capilares no tardan en llevar el líquido conservador en todas las partes del cuerpo; siendo posible con este método poner un buey entero en estado de conservación en breve tiempo. Una hora después se puede cortar el cuerpo en pedazos para luego ser sometidos a la desecación ó ahumado.

Otro método que no puede incluirse en la clasificación anterior y que se debe á Cirio consiste en una cámara de cobre estañado en la cual se introduce la carne á conservar, este recipiente es bastante resistente como para soportar un vacío parcial, la cámara antedicha comunica por una llave con la solución de sal que sirve de conservador y por otra llave con una máquina de vacío.

Se introduce la carne en la cámara teniendo cerrada la llave que comunica con el recipiente que contiene la salmuera, haciendo funcionar la máquina de vacío se extrae el aire de la cámara conservadora, cuando se cree que el vacío producido es suficiente se cierra la llave y se deja entrar la salmuera la que penetra homogencamente en las diversas partes de la carne que se ha hinchado debido al vacío producido y a la evaporación parcial

del agua que ha sufrido, hasta que la carne vuelve á su volumen primitivo. Terminada la operación se saca la carne del baño y se somete al mismo tratamiento que en los casos anteriores.

CARACTERES DE LOS ALIMENTOS SALADOS.- Son salazones de buena calidad los que de la carne conservan mejor su forma; dejándose cocer facilmente y no poseyendo ningún gusto acre ó picante. La carne conserva su color rosado en el interior, la grasa bien blanca olor franco, su consistencia debe permanecer firme.

Cuando la salazón es conservada en salmuera esta debe permanecer incolora ó apenas coloreada y el recipiente tapizado de cristales blancos y abundantes de sal.

Un exceso de salado no se traduce por ningún caracter objetivo; pero en cuando se le despoja de su sal, el producto toma olor á cloro más ó menos netamente, es duro, sonoro; dejando escurrir de los tejidos que lo forman un líquido espeso, viscoso, viéndose al corte conglomerados de sal entre la grasa y la carne.

Un defecto de salazón se manifiesta por un color grisáceo una consistencia tierna de la carne que se corta difícilmente, se aplasta bajo la presión, dejando escapar un líquido acuoso.

Una salazón hecha en condiciones defectuosas dá una carne parda, de un tinte lívido, de grasa amarillenta, de olor fuerte y rancio, poseyendo además un gusto desagradable.

Según M. Clarke ninguna carne salada debe ser puesta en venta si no ha pasado treinta y cinco dias en salmuera, es un periodo suficiente según criterio del autor citado para destruir toda clase de gérmenes.

Habiendo tratado a grandes rasgos las diferentes formas

en que se puede efectuar el salado, deteniendonos y tomando como ejemplo á la carne por ser esta el producto en que más se emplea este procedimiento y habiendo también citado los caracteres que esta debe presentar cuando se halla en buen estado de conservación; nos corresponde ahora hablar de los métodos analíticos empleados en bromatología á fin de poder investigar y dosar el cloruro de sodio cuando se halle solo ó acompañado con el nitrato de potasio, así como el ensayo de las salmueras en las cuales pueden ser conservados las carnes ó otros productos.

Trataremos primeramente del ensayo de una salmuera;entendiendo por salmuera una solución de sal á la cual se le agrega una pequeña cantidad de nitrato de potasio que puede variar entre varios gramos, generalmente a 6 ó 3 pero no debiendo nunca ser superior á diez por ciento al peso de la sal empleada.

El examen de una salmuera comprende:

- 1º) Examen de los caracteres organolépticos
- 2º) Dosage del cloruro de sodio
- 3º) Dosage del nitrato de potasio
- 4º) Investigación de los antisépticos y ptomainas.

En realidad á nosotros nos corresponde tratar solamente los números tres y cuatro;el cuatro se hallará incluido en el trabajo general pudiéndose emplear cualquiera de los métodos que más adelante tendré oportunidad de tratar con detalles para la investigación de cada antiséptico en particular.En cuanto al número uno solo diré que la reacción de la salmuera debe ser ácida y su densidad comprendida entre 1.200 y 1.215 es decir aproximadamente unos 25º Bau-

(50)

mé; alterada la salmuera se vuelve alcalina su olor es desagradable y á veces amoniacal, su sabor es intolerable. La reacción de Eber que siempre es bueno efectuar dá resultados positivos.

Una salmuera cuya reacción sea alcalina debe ser rechazada pues es seguro que ha sufrido fenómenos de alteración ó putrefacción más ó menos adelantados.

Para el dosage del cloruro de sodio y del nitrato de potasio puede emplearse el siguiente procedimiento. Se miden 100 cc ó se pesan 100 gramos de salmuera que se evaporan hasta un pequeño volumen; se filtra se lava el filtro con agua tibia se reúnen las aguas de lavage al filtrado, llevando nuevamente la mezcla á 100 cc con agua destilada.

Se toman luego 25 cc en los cuales se dosa el cloruro de sodio por el procedimiento de Charpentier Volhard ó el de Mohr, que son conocidos por todo el mundo y que no necesitan mayores descripciones; podría también emplearse el procedimiento gravimétrico para este dosage.

El número de centímetros cúbicos de nitrato de plata empleado multiplicado por 0.00585 y luego por cuatro nos dará la cantidad de cloruro de sodio existente.

El método de Charpentier Volhard es más susceptible de generalización puesto que efectuándose en medio ácido no molestan los fosfatos, carbonatos ó sulfatos que á veces podrían hallarse en la salmuera, pues el procedimiento de Mohr exigiendo un líquido neutro para la formación del cromato de plata para indicación final de la reacción, precipitaria también los fosfatos, carbona-

tos, etc. por el nitrato de plata.

En cuanto al nitrato de potasio que se suele agregar al cloruro de sodio debe primeramente investigarse su presencia para luego proceder á su dosage.

Entre las reacciones cualitativas citaremos el ensayo de 1) la brucina, 2) difenilamina y 3) reactivo sulfofénico de grandval y Lajoux.

ENSAYO CON LA BRUCINA.- Se disuelve 0,01 en 10cc de agua exenta de nitratos y luego se prepara ácido sulfúrico puro exento de nitratos, para lo cual se le calienta con un poco de azufre.

Se efectua el ensayo de la manera siguiente: de un poco de salmuera diluida en bastante agua se pone una gota en un vidrio de reloj, luego de 2 gotas de brucina y luego sucesivamente 1,2,3, etc., hasta 10 gotas de ácido sulfúrico, si existen nitratos se produce una coloración rojiza que pasa al amarillento, si la coloración no se manifestara sería bueno repetirlo sobre la solución llevada a seco.

2º ENSAYO DE LA DIFENILAMINA.- Se ponen en algunas gotas de ácido sulfúrico una pequeña partícula de difenilamina y se deja caer por las paredes del tubo de ensayo, con precaución, la solución á analizar mediante una pipeta.

Si existen nitratos se produce una coloración azul.

Esta reacción es muy sensible.

3º POR LA REACCION DE GRANDVAL Y LAJOUX.- Este método de investigación que puede ser también empleado cuantitativamente

teniendo en cuenta ciertas prescripciones es muy sensible y puede apreciar pequeñísimas cantidades de estos. Está basado en la transformación del fenol en ácido picrico por el ácido nítrico y su dosage por la intensidad de coloración comparada con una escala tipo de picrato de amonio de título conocido con relación al anhídrido nítrico ó nitrato de potasio.

El reactivo se prepara disolviendo 3 gramos de fenol en 37 gramos de ácido sulfúrico monohidratado, entibiando ligeramente en baño maria la mezcla de las dos sustancias.

Para su investigación se procede de la siguiente manera; el líquido en el cual se investiga se lleva á sequedad en baño maria teniendo cuidado de que no hayan vapores clorhídricos, una vez á sequedad se le agrega 1cc de Reactivo sulfofénico y con una varilla se moja toda la masa, se diluye con agua y agrega amoniaco concentrado, si existen nitratos aparecerá una coloración amarilla tanto más intensa cuanto más nitratos haya.

En el caso en que existan también cloruros en la muestra es necesario separarlos primeramente con oxido de plata húmeda, en una probeta de tapa esmerilada agitando de vez en cuando durante algunas horas, se deja depositar y se extrae con una pipeta una cantidad cualquiera aplicando luego el método descrito anteriormente. Este tratamiento debe hacerse sobre todo cuando se quiera efectuar el dosage colorimétrico por este método; pues cuando existe gran cantidad de cloruros estos mo-

lestán falseando los datos obtenidos.

Para el dosage por este método es necesario proceder como anteriormente expuse, a fin de obtener una solución tipo de picrato amonio cuya riqueza se establece en anhídrido nítrico y nitrato de potasio.

La comparación final puede hacerse de tres métodos diferentes.

1º Uno consiste en confeccionar tipos cuya riqueza es nitrato de potasio nos es conocido á fin de compararlos sobre fondo blanco con el obtenido por el objeto de nuestro análisis; usando tubos de Nessler de paredes delgadas y blancas como los que se usan para investigar amoniaco en las aguas por dicho método.

2º Empleando el colorímetro de Dubosc, interponiendo vidrios azules, basándonos en que las concentraciones son inversamente proporcionales a las alturas del líquido que se observa.

3º Otra forma consiste en tomar 49 cc de agua bidestilada y agregarle con una bureta graduada gota á gota solución tipo de picrato de amonio cuya riqueza en anhídrido nítrico por centímetro cúbico se conoce, hasta alcanzar el tinte del analizado, luego se deduce fácilmente la riqueza en nitrato de potasio.(1)

Además puede procederse por los métodos generales de dosage de nitratos empleados en Química Análitica Cuantitativa, transformación del nitrato en amoniaco por el hidrógeno nasiente empleando la aleación, Dervanda y potasa, con titulación del

(1)Consultese para más detalles la obra de Cellerin, Capitulo de agua.C

amoniacado formado, ó bien por los métodos gasométricos de Schloesing, Grandval, Nitrómetro de Lunge, etc.

Pero en la práctica los métodos que más se usan son el de Grandval y Lajoux y el siguiente que es un procedimiento indirecto bastante rápido.

Cuando el cloruro de sodio se halla en presencia del nitrato de potasio, puede dosarse sobre una parte el cloruro de sodio por los métodos descriptos anteriormente; se evapora a seco otra parte, se agrega el residuo clorhidrato de amoniaco puro y seco, calentando el todo en un crisol con precaución mientras se desprenden vapores amoniacales que azulean el papel de tornasol rojo. Se toma el residuo por el agua y en esta solución se dosa volumetricamente los cloruros; la diferencia entre las cantidades de nitrato de plata empleados en los dos dosages corresponderá al nitrato empleado. Cada centímetro cúbico de reactivo empleado corresponderá á 0.0101 de nitrato de K.

En cuanto al dosage de cloruro de sodio y nitrato de potasio en los demás alimentos solo diré que, pueden ser facilmente extraidos por agua; ó sinó por incineración teniendo en cuenta que no hay que elevar excesivamente la temperatura, siendo conveniente no pasar el rojo sombra; pues podría haber pérdida de cloruros por volatilización; á veces se forman partículas carbonosas difíciles de quemar que en la mayoría de los casos al ser tomadas por agua desecadas y llevadas nuevamente a la mufla después de 2 ó 3 veces de repetidas estas operaciones se queman

facilmente, las cenizas así obtenidas se toman con agua acidulada con ácido nítrico para el dosage de los cloruros empleando uno de los métodos anteriormente citados.

AGUA OXIGENADA:- Se le usa muy particularmente en la conservación de la leche, habiéndose tratado también de usarla para remediar ciertos inconvenientes en los vinos, para ser abandonada al poco tiempo.

Dada su inestabilidad, es necesario proceder a su investigación lo más rápidamente posible después de su adición; pues al cabo de algún tiempo sobre todo en la leche, por acción de las diastasas que esta contiene se descompone dando productos que son imposibles de caracterizar; siendo por lo tanto su investigación muy insegura sinó es efectuada algunas horas después de su adición.

Entre las reacciones preconizadas para su investigación he de citar las siguientes:

La reacción de Fouassier que se halla basada en los diversos fermentos ó diastasas fisiológicas, entre las cuales las peroxidases, fermentos o diastasas pueden fijar el oxígeno tomándolo á un peróxido, sobre un cuerpo fácilmente oxidable como el guayaco ó el guayacol, provocando una coloración azul ó roja.

Basado en este principio se puede fácilmente investigar la presencia del agua oxigenada en la leche siempre que nos sujetemos á las condiciones que he tenido oportunidad de citar más adelante.

La reacción puede también emplearse en el caso de que la leche fuera pasteurizada, aunque las diastasas contenidas en la leche cruda son alteradas profundamente hasta ser inhabilitadas, cuando se les calienta; de lo cual deduciremos que para mayor seguridad en todos los casos emplearemos una peroxidosa ex-

traída de otro medio, eligiendo generalmente las contenidas en la papa blanca ó rosada, la cual se hace macerar en fragmentos durante algunos minutos en el agua.

Se agrega 1% de esta maceración fresca a la leche á examinar que dá entonces, si hay lugar al cabo de 10 minutos al máximo la reacción característica del agua oxigenada y la tintura de guayaco.

También pueden emplearse en la leche las coloraciones características que dan los ácidos vanádicos y titánico en el ácido sulfúrico. El agua oxigenada es caracterizada por la coloración rojo específica si se emplea el reactivo vanádico y amarilla con el titánico.

La reacción del sulfato de titanio que dá coloración amarilla proveniente de la formación de ácido perfitánico, es la reacción más eficaz del agua oxigenada. El sulfato de titanio que se emplea en esta reacción se prepara haciendo fundir una parte de ácido titánico del comercio en 15 á 20 partes de piro-sulfato de potasio, la masa fría es luego disuelta en el ácido sulfúrico diluido y frío.

También puede procederse cuajando la leche y luego poniendo el filtrado en presencia de una solución ácida de ioduro de potasio almidonado si existe agua oxigenada se obtiene instantáneamente coloración azul. La reacción enunciada es muy sensible pues bien llevada aprecia 5/100 miligramo por litro.

Puede también usarse la parafenilenediamina que en presencia de las peroxidosas (leche cruda ó adición de diastasa)

si la leche contiene agua oxigenada da una coloración azul. Schardinger cree poder investigar la leche que ha sido adicionada de agua oxigenada después de su descomposición, el autor citado procede mediante su reactivo que se denomina Schardinger y que se halla compuesto como sigue:

- Solución alcohólica concentrada de azul de metileno 5 cc
- Formol del comercio 5 cc
- Agua destilada 190 cc

Se calienta 5 cc de leche á 40° C y 6 gotas de dicho reactivo.

Basándose en las consideraciones de Adam en ciertos casos se puede deducir la presencia del agua oxigenada aún después de algún tiempo de su adición, cuando ya se ha descompuesto totalmente.

- 1° Una leche cruda no tratada por el agua oxigenada se vuelve en presencia de esta rojo granate por el guayacol ó azul por la parafenilenediamina. Decolora el reactivo de Schardinger.
- 2° La misma leche cruda pero alterada nó dá más las coloraciones normales con los dos primeros reactivos. Pero aún decolora el reactivo de Schardinger.
- 3° Una leche cruda conteniendo agua oxigenada dá la reacción coloreada con el guayacol solo ó la parafenilenediamina sola, no cambia de color el reactivo de Schardinger.
- 4° Una leche cruda, habiendo sido tratada por el agua oxigenada pero no conteniendo ya más, dá si le agrega agua oxigenada las mismas reacciones que la leche con el guayacol y sobre todo la parafenilenediamina. Pero no decolora más el reactivo

de Shardingger, únicamente si se hallara putrefacta.

5º Una leche cocida no dá ninguna de las reacciones precedentes.

Existen muchas reacciones del agua oxigenada halladas por Deniges etc. que no tienen ninguna ventaja sobre las precedentes y que no entraré a detallar puesto que con las citadas se puede perfectamente investigarlas en los diversos productos; sobre todo especialmente en la leche que es el alimento en donde más se emplea.

Su empleo en la industria lechera ha sido reglamentado en Francia en 1908. En este país se tolera el agua oxigenada para lavar los recipientes usados en dicha industria. Pero en ningún caso estas manipulaciones deberán tener por objeto introducir agua oxigenada en la leche, las reacciones más sensibles de esta deberán dar resultados negativos.

A pesar de ser los productos de su descomposición inofensivos para el organismo humano, la práctica de su tolerancia no es aconsejable. Dado su gran poder antifermentativo, adicionada a sustancias en que hubiera empezado una fermentación, esta podría ser enmascarada con su adición; para luego ser vendido como producto sano al consumidor, un producto que hubiera sufrido un comienzo de putrefacción.

Indudablemente su adición a la leche en pequeñas dosis con el fin de evitar ó detener por un tiempo la fermentación láctica, hasta conseguir su venta dado su inocuidad no es una práctica peligrosa; pero en ningún caso aplicable ni justificable pues hoy en día se conocen y usan aparatos pasteurizadores que cumplen

dicha misión en forma inmejorable.

Además si para la leche sola se tolerara, los comerciantes poco escrupulosos bien pronto generalizarían su uso a los demás sustancias lo que constituiría un peligro por las razones enunciadas anteriormente.

En general es necesario ser exigente y no tolerar adición de sustancia de ninguna especie sinó en casos especiales y bien determinados; pués con los progresos alcanzados en las maquinarias de los procedimientos físicos, estos son indudablemente los únicos realmente aconsejables bajo el punto de vista higiénico.

ACIDO BORICO Y DERIVADOS.-El uso del ácido bórico y sus derivados empleado como agente antiséptico ó conservador de las diversas sustancias alimenticias no puede ponerse en duda; las indicaciones de los diferentes autores están completamente de acuerdo sobre su poder antiséptico débil, no consiguiéndose con su uso sinó prolongar durante un tiempo más o menos largo la conservación de una sustancia alimenticia.

Según algunos puede conservar la carne intacta por meses; deteniendo el desarrollo de las bacterias de la putrefacción á la dosis de un gramo en ciento treinta y tres de agua; algunos autores en cambio no están de acuerdo con este parecer, no consiguiendo ese objeto ni con dosis de ácido bórico al 4% en solución acuosa.

Según Koch los esporos no son atacados por soluciones al 2% durante cien días.

Regando la carne con solución de ácido bórico al 1% se prolonga su conservación durante un espacio que varia de cuatro á siete días.

Sus propiedades antisépticas son débiles pues como hemos visto no consigue sinó retardar el desarrollo de los microorganismos en dosis de 1 á 4 gramos, no teniendo ninguna acción desinfectante real ni en soluciones de 4 á 5 %, sobre los agentes patógenos aún después de mucho tiempo.

En bromatología su uso se halla bastante generalizado en la conservación de las carnes, conservas, vinos, etc., usándose el ácido bórico y el borax ya sean solos ó asociados con otras

sales, espolvoreando las sustancias que se desean conservar ó bien inmergiéndolas en soluciones más o menos concentradas de dichas sales.

A fin de dar una idea, he de citar algunas mezclas así como su preparación, empleadas en el comercio, cuya base se halla constituida por ácido bórico ó borax.

Según análisis efectuados por Polenske se deduce que la sal conservadora triple de Stern de Viena tiene la siguiente composición química:

Borax cristalizado	80 %
Acido Bórico	17 "
Cloruro de Sodio	3 "

mezclas de este tipo en proporciones diferentes, en las cuales dominan siempre el borax ó el ácido bórico, asociadas al cloruro de sodio, nitrato de potasio, etc. se usan como salmueras, en las cuales se sumergen el producto á conservar, generalmente las carnes.

Existen además asociaciones bien inspiradas del ácido bórico con la glicerina, constituyendo el gliceroborato de sodio ó de calcio, sal solubilísima en el agua, siendo dotada de mayor poder antiséptico que el ácido bórico ó borax empleados aisladamente.

Esta sal se obtiene calentando á cerca de 60° y agitando continuamente partes iguales de borato de sodio y glicerina, hasta que una gota de la mezcla, puesta sobre una lámina de vidrio, dá una perla casi incolora, frágil y transparente como

crystal; con el enfriamiento se obtiene una masa que se pulveriza y debe guardar al abrigo del aire y de la humedad por ser sumamente higróscópica.

Otra de este género de asociaciones orgánicas del ácido bórico la constituye la borosaliciglicerina, la cual se obtiene calentando en un matraz, á la ebullición 10 partes de ácido bórico, 10 de ácido salicílico, 10 de agua y 40 de glicerina, agregando á la mezcla una parte de magnesia calcinada, haciendo evaporar el agua al calor suave.

La masa enfriada presenta aspecto límpido, miscible con el agua en cualquier proporción, conteniendo ácido bórico y salicílico disueltos que no se pueden conseguir por otro medio.

Otro preparado de esta índole constituye el salicilato de borax parcialmente deshidratado, obtenido, machacando 32 partes de salicilato de sodio finamente pulverizado y 25 partes de ácido bórico en polvo en poca agua destilada, la masa se endurece rapidamente, se seca y se pulveriza.

Uno de los procedimientos más notorios lo constituye el de Herzen (1874) el cual consiste en una mezcla de

Borax	30 partes
Acido Bórico	150 partes
Cloruro de Sodio	15 partes
Nitrato de Sodio	5 partes
Agua	2000 partes

se hace macerar la carne en dicha solución durante 24 á 36 horas, se coloca luego en recipientes y se cubre con grasa. La carne así

tratada se ha conservado durante varios meses al calor del sol. El resto del ensayo puesto en un cesto sin mayores precauciones hizo dos viajes á los trópicos, permaneciendo comible. Según Herzen la carne presenta aún su aspecto natural, no presentando ninguna traza de alteración aún observada al microscopio.

Roosen aconseja el ácido bórico asociado al ácido tártrico y á la sal común, en la conservación de la carne y especialmente en la conservación de peces.

En Inglaterra, aún más en Norte América se usó extensamente el ácido bórico para la conservación de la carne.

Hoy en día que se conocen sus efectos nocivos sobre el organismo, su uso es prohibido en todos los países.

Su acción sobre el organismo humano fué estudiada por varios experimentadores de diferentes países, siendo las conclusiones á que se llegaron muy divergentes en un principio; concuerdan las opiniones más recientes en afirmar la nocividad de este cuerpo.

Ya en 1881 Gowers en "The Lancet" señalaba que el borax podía provocar nauseas, vómitos, diarreas y erupciones cutáneas.

En 1894 Feré descubrió accidentes de borismo, en ataques de epilepsia que se trataban con borax en pequeñas y altas dosis.

Aún en el tratamiento en pequeñas dosis los enfermos se quejaban de inapetencia de sensaciones de pesadez, calor en el hueco epigástrico, nauseas, vómitos acompañados de cefalagias, vértigos y á veces hasta alucinaciones.

Los tegumentos y las mucosas se secan, la mucosa labial y lingual se hallan rojas, presentando fisuras, los cabellos y el pelo caen dejando placas de alopecia. Luego aparecen eritremas además de una serie de fenómenos que se manifiestan en la piel, las cuales son luego seguidas por una verdadera caqueuxia bórica, con tinte céreo, particularmente de los tegumentos, además de edemas. Estos disturbios son generalmente benignos, desaparecen rápidamente cuando cesa la ingestión de ácido bórico; pero á veces la gravedad aumenta, se halla albúmina en la orina, lo que indica ó es síntoma de una nefritis parenquimatosa, llevando luego á la uremia con sus consecuencias conocidas.

El borismo ha podido ser estudiado experimentalmente por varios higienistas alemanes, notablemente por Rubner, Neuman, etc. no solamente sobre animales, pero también sobre seres humanos.

Además de constatar los fenómenos anteriores se comprobó que los individuos que habien sufrido anteriormente una afección renal eran más sujetos á los fenómenos del borismo, pues funcionando mal el riñón, la eliminación de este era sensiblemente retardada.

Según Graucher y Marfau, la leche conservada con ácido bórico puede ser peligrosa para los chicos que se nutren exclusivamente de ella.

Además de estos hechos, he de recordar la acción energética del ácido bórico y derivados sobre el protoplasma, así como la intensidad de la desasimilación de los albuminódeos bajo su influencia.

En experiencias hechas en vitro de digestión artificial, practicada con pepsina en presencia de ácido bórico y extractos pancreáticos en presencia de borax, alterase notablemente la acción de estos jugos.

El borax agregado al líquido pancreático alcalino á la dosis de 5 % disminuye casi constantemente en una porporción notable la cantidad de alimento digerible, hecho idéntico se ha podido observar con el ácido bórico en medio clorhídrico para la digestión péptica.

Experiencias hechas en vivo sobre perros jóvenes, agregando á las comidas que estos ingieren dosis de ácido bórico ó de borax que variaban de 0,5 á 3 gramos bastaron para determinar disturbios graves, ocurriendo la muerte de los animales así tratados en un espacio de tiempo que variaba de 5 á 20 días, según la dosis administrada, cayendo todos en un profundo estado de caquexia.

En perros adultos, estos se negaron á comer alimentos adicionados de borax después de 8 ó 10 días, siendo imposible hacerles comer alimentos conteniendo de 2 á 3 gr. de esta sal.

Se trató de hacer la ingestión con la sonda gástrica, pero fueron seguidas de vómitos y fué necesario suspender la experiencia, que sinó hubiera terminado con la muerte por inanición.

Siendo como se ha podido ver en lo expuesto causa de trastornos notables en el organismo en general, interviniendo además desfavorablemente en los actos digestivos, el uso del

ácido bórico, bórax, así como sus mezclas ó composiciones diversas aún en pequeñas dosis repetidas debería prohibirse en absoluto bajo cualquier punto de vista.

Dado que el ácido bórico es un elemento biogénico, y como tal, constituyente del tejido celular, se ha podido comprobar su presencia en pequeñas cantidades en los alimentos más diversos, es por lo tanto conveniente que el operador encargado de investigar la presencia de este elemento se halle habituado á saber diferenciar fácilmente los casos en que se sospecha una adición de ácido bórico.

A título de ejemplo he de citar algunos alimentos en los cuales se ha hallado las siguientes cantidades:

Un Kilógramo de manzanas	contiene de 96 á 130mmg. ácido bórico
" " " peras	" " 70 á 110 " " "
" " " granadas	" " 160 " " "
" " " uva	" " 50 " " "
" litro de sidra	" " 40 á 170 " " "

Indudablemente tratándose de carnes, este no existe: en este caso no debe permitirse su presencia.

En los vegetales dadas las consideraciones anteriores es aconsejable una tolerancia hasta 0,2%, á fin de evitar errores; además es bueno hacer presente que cuando se emplea el ácido bórico ó algunos de sus congéneres como antiséptico, se encuentra siempre en cantidades mucho mayores que las citadas precedentemente, pues en estas proporciones no tiene ningún poder antiséptico.

Estudiada su acción conservadora, así como su toxicidad, la conveniencia de su prohibición; pasaremos a describir los métodos más empleados para su investigación y dosage.

INVESTIGACION EN LOS VINOS Y DEMAS SUSTANCIAS.-(Método Oficial Alemán).

Las cenizas de 50 cc de vino ó de un peso determinado de la sustancia que se estudia, obtenidas en cápsula de platino guardando las prescripciones aconsejables en estos casos, (es necesario quemar todo el carbón existente) son tratadas por 1 á 2 cm cúbicos de ácido clorhídrico de densidad 1,12 según su abundancia. Luego en la solución así obtenida se sumerge un papel de curcuma sensible, se le seca sobre un vidrio de reloj calentado al vapor, si existe ácido bórico el papel de curcuma toma una coloración pardo rojiza, esta coloración se vuelve más franca en el momento en que el papel se seca totalmente.

Tratando por una solución de potasa concentrada dicha coloración pasa al negro azulado. Según indica el procedimiento Alemán esta coloración es sobre todo característica del ácido bórico. Para mayor seguridad es conveniente sumergir un papel curcuma en el ácido clorhídrico solamente, a fin de constatar la variación de coloración debido al ácido clorhídrico solo.

Es aconsejable emplear bastante ácido clorhídrico, porque en pequeñas cantidades la reacción es menos sensible; haciéndose más constante mediante este uso, sobre todo en el caso en que existen muchas sales según ha tenido ocasión de observar Ripper.

Teniendo en cuenta que el ácido bórico podría hallarse naturalmente en el vino y otras sustancias es conveniente en caso de que la reacción sea muy intensa efectuar su dosage.

Antes de efectuar este es aconsejable proceder al ensayo por diluciones sucesivas, estableciendo en regla general que las cenizas de un vino que hayan sido diluidas 20 á 25 veces con ácido clorhídrico de densidad citada y que aún den reacción de ácido bórico, puede considerarse como sospechoso, siendo bueno efectuar su dosage.

En el caso de tener que dosarlo el método alemán aconseja proceder según se halla indicado en la obra de Post y Neuman Tomo I fascículo i, que no describo por poder ser consultada en caso necesario por el lector.

El procedimiento oficial Francés (Journal officiel du 19 Juillet 1907) indica operar en la forma siguiente: La sustancia es desecada y luego incinerada hasta que todo el carbón haya sido quemado, en el caso de los vinos el procedimiento aconseja operar sobre la cantidad constante de 25 cc.

Generalmente no es necesario agregar bases alcalinas para evitar su volatilización, puesto que en los alimentos estas se hallan siempre en cantidad suficiente para evitar que esto suceda, si no fuera así para evitar este inconveniente es bueno agregar una traza de carbonato alcalino en solución acuosa.

En el caso de tratarse de materias grasas en vez de incinerar es preferible hacerlas fundir, extrayendo luego con agua tibia conteniendo 1 á 2 centigramos de carbonato de sodio, el

agua es luego evaporada y el residuo calcinado ligeramente.

Las cenizas así obtenidas son tratadas por un volumen determinado de ácido sulfúrico y alcohol metílico, bastando 1cm para humedecer las cenizas de 25 cm. de vino. Estas cenizas son llevadas mediante lavado de la cápsula (2 á 3 veces) con 3 cc cada vez de alcohol metílico en un balon, unido a un refrigerante; se destila llavando casi hasta sequedad (aparición de humos blancos de ácido sulfúrico), el destilado es recogido evitando evaporaciones parciales, luego se enciende y si existe ácido bórico se observa sobre todo, colocándose sobre fondo negro ó en la oscuridad una llama coloreada de verde, principalmente al principio, aún con pequeñas cantidades de ácido bórico.

Este procedimiento es el empleado oficialmente en nuestros laboratorios.

Sellier aconseja operar en un balon de 150 cc. en el cual se colocan 10 gramos del producto (carne, conservas, etc.) se tratan por 10 á 12 cc de ácido sulfúrico. Cuando la disgregación es completa se agrega el líquido pardo así obtenido 10 cc de alcohol metílico, se calienta la mezcla y se encienden los vapores que se desprenden por el orificio del balon. En el caso de existir ácido bórico la llama se colorea netamente de verde.

Esa reacción efectuada por este método es más sencilla y aún más sensible como lo hace constar su autor.

En el caso de tratarse de productos salados es ne-

cesario eliminar esta previamente pués al adicionar el ácido sulfúrico se formaria ácido clorhídrico que reaccionaria con el alcohol metílico, formando cloruro de metilo que también colorea la llama verde, lo que produce causa de error.

Haefflin en el caso de las carnes aconseja el método siguiente :

La carne privada de su sustancia grasa, es cortada en pequeños pedazos. Se la trata por una mezcla de 2 cc de glicerina y 4 cc de alcohol, 4 cc de agua y algunas gotas de ácido clorhídrico, se deja en contacto un minuto, se filtra y se ensaya mediante el papel de curcuma sensible como se ha expuesto anteriormente.

Spindler para su dosage procede como sigue :

Se deseca la sustancia en presencia de un exceso de agua de cal. Se vuelven las cenizas muy debilmente clorhídricas y luego alcalinas con hidrato de sodio, se agrega heliantina y ácido fosfórico hasta que el indicador vire al rojo franco.

Se destila en un aparato constituido por un balon que lleva un tapón con dos agujeros, uno que permite el paso á la unión con el refrigerante y el otro con un tubo que permite agregar hacia el final alcohol metílico.

Se destila el líquido acuoso lo más posible, llegando hasta sequedad si es posible, utilizando un baño de arena ó de parafina, se agrega luego el alcohol metílico por porciones de 10 cc, operación que se repite hasta que una gota del destilado no dé más reacción con la llama.

Los destilados son agregados de un exceso de hidrato de sodio normal décimo, se expulsa el alcohol por destilación, se concentra hasta 20 ó 30 cúbicos.

Se deja enfriar, una vez frío se agrega glicerina en volumen igual y se titula el exceso de álcalis con ácido sulfúrico normal décimo, 1 cc de hidrato de sodio normal décimo = 0,0062 de ácido bórico.

Modificaciones más o menos ingeniosas de estas reacciones citadas han sido introducidas por operadores diferentes, entre las numerosas recomendadas citaré las de E. Gaury para el caso de la leche y la manteca.

El método se halla basado sobre la coloración rojo oscura dada por el ácido bórico en presencia de ácido oxálico impregnado de cúrcuma.

Con la manteca se procede de la manera siguiente: 10 gr. de manteca son emulsionados con 25 centímetros cúbicos de agua caliente. Se deja separar la capa butirosa y luego se filtra la parte acuosa sobre un papel de filtro á pliegues seco. El líquido claro es luego puesto en un tubo de centrífuga y adicionado de 7 á 8 gotas de agua de barita y 10 cent. cúbicos de alcohol. Después de 10 minutos de contacto se centrifuga y se decanta el líquido.

Sobre el depósito del tubo vertir agitando 1 cc disolución caliente de ácido oxálico. El oxalato de bario que se forma se disuelve en el exceso de ácido oxálico. Se precipita el oxalato de bario por el alcohol, se centrifuga y se decanta el

líquido en una cápsula. Se agregan algunas gotas de tintura alcohólica de curcuma y se evapora en baño maria á 85° C.

En presencia de ácido bórico se obtiene una coloración roja que se vuelve más nítida á medida que la evaporación es completa.

Para la leche se opera sobre las cenizas que se toman por 1 gota de ácido clorhídrico y algunos centímetros cúbicos de agua tibia. Se trata por el agua de barita y se procede como en el caso anterior.

Cuando se procede sobre las cenizas de los alimentos es siempre conveniente someterlas á una destilación previa con alcohol metílico y ácido sulfúrico, saponificar el éter con hidrato de sodio y luego, proceder á su caracterización, por una cualquiera de las reacciones citadas anteriormente ó bien empleando la llama del hidrógeno por el fluoruro de bario.

Para efectuarla se agrega 1 á 2 gotas de ácido sulfúrico puro y un poco de fluoruro de bario en polvo sobre el producto de la saponificación del borato de metilo. Sacando una porción de esta mezcla mediante un alambre de platino se lleva á una llama de hidrógeno, obteniéndose una llama característica al espectroscopio.

Como el procedimiento del éter metil-bórico por pesada es largo y dificultoso en la mayoría de los casos es conveniente operar volumetricamente para su dosaje; pues el procedimiento es exacto, sobre todo si se efectua en presencia de manita ó glicerina.

En resumen la operación por este método consta de dos fases:

1º Consiste en la separación del ácido bórico que se efectúa procediendo sobre las cenizas bajo la forma de éter metil-bórico.

La destilación terminada se hace pasar el líquido en un frasco, se neutraliza el líquido por agua de barita en exceso, expulsar el alcohol metílico calentando en baño maria. El exceso de barita en el residuo es saturado por ácido clorhídrico al décimo en presencia de heliantina, poner una gota más y expulsar el anhídrido carbónico por ebullición en un balon con refrigerante ascendente.

2º Titulación del ácido bórico.- Transvasar el líquido en un vaso de precipitación, limpiar el balon con agua hervida, verter una mezcla de 10% de ioduro y 4% de iodato de potasio, el iodo puesto en libertad por el exceso de ácido clorhídrico es absorbido por adición de un poco de hiposulfito de sodio pulverizado.

De esta manera el exceso de ácido clorhídrico desaparece de la solución la cual conserva un tinte neutro.

Se titula luego el ácido bórico libre por medio de agua de barita previamente titulada con ácido bórico.

Se agrega á cada adición de agua de barita un poco de manita que sustituye á la glicerina empleada generalmente en esta operación.

El fin de la saturación es indicado por el virage al

rosa de la heliantina. Este procedimiento dá resultados precisos.

El siguiente procedimiento basado en que el ácido bórico no tiene acción sobre la heliantina y la fenolftaleina sinó en presencia de glicerina ó manita también es aplicable después de haber obtenido el éter metil-bórico. Se saponifica con algunas gotas de potasa ó soda normal, se evapora el alcohol metílico, se vuelve el medio ácido por el ácido clorhídrico en exceso, se lleva a volumen conocido.

Se divide en dos porciones, una se titula con metilorange e hidrato de soda normal décimo, lo que nos dará la acidez debida al ácido clorhídrico, y luego sobre la segunda parte con fenolftaleina y glicerina ó manita, con lo que se obtendrá la acidez debida al ácido clorhídrico y al ácido bórico, restando se tendrá la acidez del ácido bórico.

En el caso de existir carbonatos se hace hervir á fin de eliminarlos completamente, en un balon con refrigerante, evitando las pérdidas de ácido bórico por volatilización.

Es necesario asegurarse bien de que la cantidad de glicerina ó de manita es suficiente. Para esto cuando el punto de neutralización es percibido se agregan 10 cc de glicerina ó 2 gramos de manita y se observa si el caracter alcalino del líquido persiste, sinó es así se continua a titular con hidrato de sodio hasta que la coloración roja aparezca persistente.

En general es necesario agregar desde un principio tanto más glicerina ó manita cuanto más diluida es la solución de ácido

bórico. Así por ejemplo para 1,5 de borax disuelto en 60 á 80 de agua se agregan 50 cc de glicerina ó si se emplea manita se toman 10 á 15 gramos por cada 50 centímetros cúbicos de borato.

(77)

ANHIDRIDO SULFUROSO Y DERIVADOS.-

Las propiedades antisépticas del anhídrido sulfuroso son conocidas desde hace mucho tiempo, siendo empleado en gran escala en la fabricación del vino, cerveza, blanqueamiento de hongos y frutas en conservas, en menor escala bajo la forma de sulfitos, bisulfitos ó hiposulfitos de sodio y calcio en la conservación de las carnes.

En el comercio existen en venta una serie de productos usados en la conservación de los diferentes productos, que en la mayoría de los casos son soluciones saturadas de estos cuerpos, ó en comprimidos que no son sino mezclas de sal común nítro, sulfito sódico, ácido bórico ó bórax en proporciones más ó menos variables según la marca de fábrica.

Su manera de actuar sobre la carne fué estudiada por **Baierlach**. La carne tratada con anhídrido sulfuroso se conserva fresca por varios días aún durante el calor. Peces en estado de descomposición, por el uso del anhídrido sulfuroso han sido puestos en condiciones de ser comibles.

No sólo tiene la propiedad como antiséptico de detener la descomposición de los cuerpos animales, sino también gracias a su poder desodorizante de destruir, volviendo insensible al olfato los productos que se originan en la putrefacción.

Usado bajo la forma de gas tiene la ventaja de penetrar profundamente en los alimentos, protegiendo así todas sus partes exteriores ó interiores gracias á su estado gaseoso que per-

mite su más fácil penetración en las partes profundas, que son de más difícil acceso á las demás formas de conservadores.

La conservación de las carnes por este método es extraordinariamente prolongada, pués aún después de una larga permanencia al aire presenta su aspecto natural, y aún estando al calor no presenta después de larga permanencia fenómenos de putrefacción. En cambio la presencia de los mohos no puede ser siempre evitada.

La carne que ha sufrido la acción del anhídrido sulfuroso, aún por breve tiempo pierde sus caracteres comunes, y no se presenta como la carne fresca, lo que no hace aconsejable este método, puesto que el consumidor siempre exigente no gusta de la carne que no presenta su aspecto primitivo.

Gangee trata de evitar este inconveniente, matando el animal haciéndole respirar óxido de carbono, impregnando luego la carne con una mezcla de óxido de carbono y gas sulfuroso, pero este procedimiento siendo costoso no ha tenido aceptación práctica.

La conservación de la carne por el anhídrido sulfuroso hoy en día ha sido casi totalmente abandonada, siendo más conveniente su conservación por el frío como hemos visto anteriormente, pues con instalaciones adecuadas resulta más barato, presentando la carne mejor aspecto, lo que la hace preferir á la conservada por el anhídrido sulfuroso, por parte de los consumidores, además según Schorer la carne conservada con este método presenta á veces olor á hidrógeno sulfurado debido a una reducción del anhídrido sulfuroso.

La conservación de carnes por este cuerpo, no es tolerado en general en ningún país, pués la legislación Alemana, Francesa, Norte Americana, prohíben la adición de este cuerpo y sus derivados, sin embargo en Francia es tolerada, durante el tiempo de guerra. (Sesión del 29 de Marzo de 1909).

Es tolerada en la descoloración de hongos y frutas, siempre que la dosis no pase el límite establecido por la ley.

Pero en donde el anhídrido sulfuroso es empleado en grandes cantidades, ya sea en la forma de gas ó de combinación, es en la fabricación del vino; siendo una práctica sumamente antigua, que antes se efectuaba con el uso de mechas ó quemando directamente azufre; prácticas que hoy en día han caído en desuso, para ser ventajosamente substituidas por el anhídrido sulfuroso líquido ó sulfitos, bisulfitos de potasio ó de calcio.

Sin embargo el empleo de estos último no deberían tolerarse en viticultura, porqué además de introducir elementos extraños, aumento al extracto seco, lo que permite echar agua al vino.

El bisulfito de potasio llamado también metabisulfito, contiene más ó menos la mitad de su peso de ácido sulfuroso activo, forma gruesos cristales, desgraciadamente muy fácilmente oxidable al aire húmedo, transformándose en sulfato de potasio, con lo cual pierde su acción.

Además debe tenerse en cuenta que siendo productos secundarios de la industria, suelen contener arsénico y plomo que son tóxicos.

Se emplean también soluciones acuosas de anhídrico sulfuroso, pero tienen el inconveniente de oxidarse además de dejar escapar gases, no pudiendo envasarse sino en recipientes de vidrios, que pueden romperse fácilmente.

La facilidad de licuefacción de los gases y la ventaja que ofrece de por sí su licuación hacen que el anhídrido sulfuroso líquido sea hoy casi exclusivamente empleado en viticultura.

Se lo licua por enfriamiento ó compresión, siendo así un líquido de densidad 1,4 ó 1,5.

Siendo además la presión de su vapor débil, pues no alcanza á 3 atmósferas no es necesario usar recipientes de paredes espesas las cuales se hacen de hierro, cobre, bronce ó estaño.

En la industria existen aparatos especiales, que se acoplan fácilmente á estos cilindros, los cuales permiten medir la cantidad que se desea introducir á los mostos, vinos, etc.

Hé de citar por lo ingenioso el sulfitómetro de Pacottet, muy usado en las bodegas de Mendoza. Se compone esencialmente de un tubo de probeta de vidrio muy espeso, cuyas dos extremidades se apoyan sobre placas de cobre que así lo cierran, tres barras de cobre que reúnen tubos y platos, aseguran un ajuste completo y perfecto por medio de tres tuercas sobre el plato superior. Las rondelas son hechas con materia especial alojada en una gotera anular, tallada en el plato. El plato inferior está reunido á dos tubos, uno para la entrada y otro para la salida del líquido, estos dos tubos están cerrados por dos grifos á volante de sistema á punzón provistos de estopa, los dos orificios desembocan en una

cubeta que se encuentra en el mismo plato y que recubre el tubo especial que pone en comunicación la parte superior de la probeta con un tubo metálico capilar, este tubo metálico se bifurca y se pone en comunicación con el tubo de salida y tubo medidor. Gracias á ese grifo y al tubo capilar se puede hacer escapar el aire que encierra la probeta cuando el líquido penetra en ella; sin esto se formaría una mezcla de aire y ácido sulfuroso en que la presión impediría la ascensión del líquido, es necesario que ese escape se produzca lentamente, afín de que el ácido sulfuroso no se ponga á hervir violentamente, con lo que sería imposible medirlo. Para la ascensión del líquido en el tubo de probeta, basta cerrar el grifo superior, y en seguida la presión del gas que se desprende contrabalancea la presión que existe entre la bomba y el recipiente, en resumen gracias al grifo punzón especial se puede sin pérdida apreciable, medir el líquido en el sulfitómetro sin producir ebullición como si tratara de aceite, el grifo de salida permite al líquido escaparse lentamente como se quiera del tubo medidor, cayendo bajo la forma líquida ó gaseosa en el barril vacío que se quiere sulfitar.

Una graduación en gramos grabada en el vidrio permite saber exactamente en cualquier momento de la operación la cantidad de líquido que el aparato ha despedido. El aparato se carga y se descarga en algunos minutos.

Pasamos á describir la técnica del empleo del anhídrido sulfuroso en viticultura, así como las transformaciones que sufre en el vino.

Hemos visto que el viticultor tiene a su disposición el ácido sulfuroso bajo diferentes formas, mechas, bisulfito de potasio y ácido sulfuroso libre, hablaremos brevemente de estas tres formas:

El azufre de la mecha dá teóricamente el doble de su peso de ácido sulfuroso, pero en la práctica la cantidad es mucho inferior, admitiendo que un gramo de azufre dá un gramo y medio de ácido sulfuroso que el vino absorbe en cantidad muy variable pero activa.

El metabisulfito puro contiene más o menos la mitad de su peso de ácido sulfuroso, pero esta sal tiene el inconveniente de no proveer al vino todo el ácido sulfuroso que encierra. Es necesario que la sal sea descompuesta por la acidez del vino, que no es siempre, suficiente para descomponerla completamente.

Se constata en la práctica que es necesario, para obtener buen resultado, una dosis de ácido sulfuroso proveniente del metabisulfito, dos ó tres veces mayor que con el ácido sulfuroso, que proviene del sistema por mechado ó del ácido líquido.

Si en el curso de la fermentación, por ejemplo, se agrega metabisulfito, la pequeña cantidad de ácido sulfuroso puesta en libertad, es arrastrada en parte por el gas carbónico y se renueva por las cantidades restantes de metabisulfito no descompuesto, se comprende que para detener una fermentación se necesitan dosis sumamente elevadas de ácido sul-

furoso bajo forma de sal.

El anhídrido sulfuroso líquido puede ser agregado bajo forma líquida, gaseosa ó en solución concentrada en el mosto. Bajo forma gaseosa ó líquida; su acción es la misma, si se tiene la precaución de repartirlo homogéneamente en toda la masa.

Algunos viticultores han pensado emplear el ácido sulfuroso líquido en solución concentrada en el mosto. La experiencia ha demostrado que el ácido sulfuroso en solución concentrada es mucho menos activo que el incorporado directamente bajo forma líquida, ó gaseosa.

Este cuerpo incorporado en el mosto ó el vino, se divide en dos partes, una que se disuelve sin combinarse, que se llama ácido sulfuroso libre que es la más activa. La otra parte se combina con diversas sustancias de mosto, se llama ácido sulfuroso combinado, siendo menos activo que el precedente.

La suma de ambos se denomina ácido sulfuroso total. Los cuerpos componentes del vino con los que se combina el ácido sulfuroso son las sales de potasio existentes en él (como el malato, citrato, tartrato y el azúcar), es por eso que se necesitan dosis mucho más elevadas para los vinos dulces que para los secos, Así mismo es necesario mayor cantidad para los mostos que para los vinos. En los vinos existe también otras combinaciones, con las aldehidas, las gomas, los mucílagos, etc.

Cuando se desborra el vino por el procedimiento del ácido sulfuroso, se constata que el vino pierde á la vez que u-

na gran parte del ácido agregado, una parte bastante considerable de mucílago lo que prueba que existe una combinación físico química entre esos cuerpos.

El ácido sulfuroso agregado en el vino sufre transformaciones y pérdidas continuas; la dosis de ácido sulfuroso combinado aumenta, mientras que el libre disminuye. Una parte se combina con el oxígeno del aire, que es absorbido por los toneles durante las manipulaciones, formando ácido sulfúrico, que con la potasa del vino forma sulfato de potasio. En los vinos añejos que no han recibido y eso en el momento de la fermentación, se encuentran dosis elevadas de sulfato de potasa, que provienen de la transformación del ácido sulfuroso; esta transformación continua constituye la pérdida más importante en la maduración del vino.

El empleo del anhídrido sulfuroso en los alimentos fué origen de una serie de investigaciones muy interesantes, entre las cuales citaré las siguientes conclusiones, las primeras llevan fechas 1883-1885.

Schmitt y Ripper en 1883 hacen constatar que la mayor parte del ácido sulfuroso en el vino se halla combinado á la aldehida etílica, y que solamente el anhídrido sulfuroso libre es nocivo. En 1885 Rossler indica que 200 miligramos de anhídrido sulfuroso son nocivos á la salud, Thurgan admite sin embargo que esta dosis de anhídrido sulfuroso total es incapaz de producir disturbios, en el caso de los vinos.

Bernatzik y Braun en 1890 experimentando sobre personas

mayores, y Tfeiffer sobre animales , concluyeron que el límite debería ser 80 miligramos por litro.

Leuch de Zurich hace una serie de experiencias en 1895, sobre sí mismo y sobre empleados de las aduanas ó de la policia, analizando separadamente la acción del anhídrido sulfuroso combinado y libre, este autor expone que 45 miligramos de anhídrido sulfuroso libre absorbido en 3 decilitros de vino pueden ya producir una irritación ligera en la garganta y cefalálgia; en cambio se necesitan 250 mgg de anhídrido sulfuroso combinado para producir el mismo efecto y que además 30 é 95 mgg tomados diariamente aún en diez ó doce reincidencias, no acarrear ningún catarro intestinal, contrariamente á lo que sostienen otros fisiólogos. Leuch alcanzó la dosis de 1900 mgg en cinco dias sin observar ningún disturbio.

Este autor sin embargo declara que es difícil fijar dosis límites, emitiendo la opinión de que son necesarias experiencias ulteriores, sosteniendo sin embargo que 40 mgg de anhídrido sulfuroso libre y 200 mgg de combinado, no son de efecto nocivo.

En 1907 experiencias hechas por el norte americano Willey quién se ocupó detenidamente del asunto, y que tuvieron gran resonancia entre los ensayos bromatológicos de su época, no teniendo sin embargo todo el mérito que hubiera sido deseable, pues este autor trata el asunto más bien bajo el punto de vista farmacodinámico que bajo su faz higiénica, que es realmente como hubiera debido encarar el asunto.

Entre sus conclusiones citaré las siguientes "Las varia-

ciones del proceso metabólico de estas experiencias nó han tenido nunca un sentido favorable pués estas variaciones, siempre que han podido distinguirse sus efectos en los numerosos casos ensayados, han tenido un caracter perjudicial. No hay pruebas de que el azufre agregado a los alimentos bajo la forma de ácido sulfuroso, tome parte activa en la nutrición de los tejidos del cuerpo humano conteniendo azufre, sobre todo y más notablemente en los proteidos".

La opinión que debe ser emitida en este caso es decididamente desfavorable al empleo de este conservador, en cualquier cantidad y por cualquier periodo de tiempo que fuera, y demuestra además que seria de desear no se tolerara la edición de anhídrido sulfuroso en los productos destinados á la alimentación humana.

Willely hizo absorber para sus investigaciones cápsulas que contenian de 155 mmg á 772 mmg de bisulfito de sodio, para el ácido sulfuroso soluciones acuosas de 78 á 4 mmg. En sus experiencias este autor pudo comprobar que la ingestión de sulfitos disminuye ligeramente el peso de los sujetos puestos en experiencia en cambio el anhídrido sulfuroso lo aumenta. El volumen de la orine aumentó. En estos dos casos se constató un poco de albúmina. La urea, el nitrógeno total, el amoniaco y el ácido úrico disminuyeron igualmente, la creatinina en cambio aumentó. Se notó el aumento de sulfatos minerales, como síntoma patológico los sujetos acusaron frecuentes dolores de cabeza, mareo y debilidad.

En 1911 surgió una polémica sobre la dosis tolerable de anhídrido sulfuroso en los vinos, en Francia, afín de elevar la dosis á 450 mmg por litro, es decir 350 combinado y 100 de libre, la cuestión

fué sometida al Consejo Superior de Higiene Pública de Francia; el cual después de una serie de experiencias minuciosas bajo todo punto de vista, análisis de sus humores, orinas, excrementos, órganos principales, etc,etc, llegó a la conclusión de la inocuidad completa del anhídrido sulfuroso en los vinos blancos á la dosis de 400 mgg de los cuales 100 son de anhídrido sulfuroso libre.

Post y Franck han estudiado la toxicidad comparada de diversas combinaciones sulfitadas en relación á la del ácido sulfuroso libre en soluciones acuosas, tomado como término de comparación y supuesto igual á 100. Los resultados obtenidos son consagrados en este pequeño cuadro:

Toxicidad comparada entre el anhídrido sulfuroso y sus combinaciones

Acido sulfuroso en solución acuosa	100
Sulfito ácido de sodio	50
Acido glucoso sulfuroso	27
Acetona sulfito de sodio	17
Sulfito neutro de sodio	10
Acido acetaldehido sulfuroso	5
Acido formaldehido sulfuroso	0,7

lo que habla más á favor de la tolerancia del anhídrido sulfuroso en los vinos, puesto que son estas las combinaciones que en ellos existen.

Estas combinaciones han sido ensayadas sobre levaduras y bacterias á fin de constatar su toxicidad, la cual fué en todos los casos negativa, lo que hace creer que tampoco tengan ac-

ción marcada sobre las células de nuestro organismo.

La legislación del anhídrido sulfuroso en los diversos países es muy diferente, habiendo sido objeto de numerosas modificaciones y estudios, las dosis toleradas así como los métodos analíticos empleados para su dosage. Aún hoy en día suceden divergencias entre ciertos países, hecho que ocurre frecuentemente entre Bélgica y Francia, pues los negociantes belgas compradores de vino en dicho país, son castigados, al introducir este artículo en su tierra, porque la dosis tolerada por la ley Belga, es inferior á la Francesa.

En el cuadro siguiente podrán verse las dosis permitidas en las diferentes Naciones:

Países		Dosis Maxima de Anhídridos.	
		Libre	Total
Belgica	(Arreté Royal 22-1-1909)	20	200
Brasil	(Ley de Enero-1908)		200
"	(Decreto del 1-8-1908)		350
España	(Decreto del 22-12-1908)		200
Francia	(Decreto del 3-9-1907)		350
Suiza	(Ordenanza del 29-1-1909)	20	200
E.Unidos	(Food Inspection Decision N.76 del 13-7-1907)	70	350
R.Argentina	(Ley 4363-Año-1905)	20	200
Alemania		Cantidades pequeñas.	

Como se vé los diferentes Países no están de acuerdo en cuanto á esta dosis máxima de anhídrido sulfuroso total, en al-

gunos de ellos el anhídrido sulfuroso libre no es tenido en cuenta para hacer efectiva la ley, en caso de infracción solo se concede importancia al anhídrido sulfuroso total.

Países como Norte América y Francia que han estudiado á fondo el uso del anhídrido sulfuroso en los alimentos y especialmente en el vino, se hallan de acuerdo en la dosis del anhídrido sulfuroso que según ellos es de 350 mgg por litro, en cambio Países como Belgica, España y el nuestro no toleran sinó 20 mgg en libre y 200 en total. La forma en que el estudio de esta cuestión fué hecha en Norte América y en Francia, tanto teóricamente como practicamente por el gran número de experiencias hechas en animales y en personas sanas, á las cuales se hizo ingerir vinos adicionados de anhídrido sulfuroso, cuyas dosis llegaron hasta 500 mgg por litro; no sufriendo en ningún caso indicios de malestar durante todo el tiempo de la prueba siendo además controlado severamente todas las comidas en cuanto á calidad y dosis, analizando luego las orinas y demás secreciones fué perfecta, no habiéndose podido constatar nunca un estado anormal en ningún sujeto puesto en observación y sí en cambio un mejor intercambio en el metabolismo general.

Teniendo en cuenta estas conclusiones y considerando que esta discusión ha durado por espacio de varios años y que la ley francesa es la más severa en cuanto á esta clase de tolerancia, es dable creer que la dosis de los demás países puede ser elevada á 350 mgg de anhídrido sulfuroso sin inconvenientes de ningun-

na clase, además esto facilitaría el intercambio comercial, evitando las discusiones, que suelen haber entre los diferentes países.

En estos tiempos vuelven nuevamente á presentarse inconvenientes en cuanto á la dosis tolerada de anhídrido sulfuroso en los vinos dulces, puesto que como sabemos el azúcar tiene la propiedad de combinarse parcialmente al anhídrido sulfuroso introducido, lo que disminuye el anhídrido sulfuroso libre que realmente es el que tiene poder antiséptico.

Muchos viticultores exponen que la dosis de anhídrido sulfuroso tolerada en Francia es demasiado elevada para los vinos de consumo corriente, y que en cambio es insuficiente para los vinos blancos licorosos.

La cuestión podría resolverse de dos maneras. 1 - Haciendo dos clases de vinos. Una clase en la cual se hallarían los vinos licorosos de consumo limitado (Sauternes, Graves, etc) para los cuales se podría fijar un límite bastante elevado, y una segunda categoría en la cual estarían comprendidos los vinos de consumo corriente, en los cuales se incluirían los secos y los edulcorados artificialmente, en cuyo caso sería rebajado el límite uniforme para el ácido sulfuroso libre, no teniendo en cuenta para nada el combinado.

El libre existe en proporciones poco elevadas en los vinos blancos, ordinarios. Es muy abundante en cambio en los vinos licorosos, pero es necesario tener en cuenta que

estos últimos son vinos de consumación limitada en razón de su precio elevado. El ácido sulfuroso combinado existe en porporciones elevadas en los vinos edulcorados artificialmente que son tomados corrientemente y que se beben en vasos grandes en razón de su precio poco elevado.

La cuestión no es tan fácil de resolver, lo más conveniente seria fijar una dosis mayor de ácido sulfuroso combinado. Para la aplicación práctica seríamos llevados á resolver el mismo problema que precedentemente, es decir á distinguir los vinos edulcorados artificialmente de los vinos naturales licorosos.

INVESTIGACION Y DOSAGE del ANHIDRIDO SULFUROSO.- El dosage del anhídrido sulfuroso es sobre todo importante en el caso de los vinos, licores, cervezas, carnes, jarabes, bebidas gaseosas, etc. en las cuales es muy empleado como antiséptico.

La distinción de sus dos estados; libre y combinado es muy importante por las razones enumeradas anteriormente. No discutiremos si es conveniente conservar esta diferenciación, pues muchos países como hemos visto en el cuadro anterior, dadas las dificultades de una separación bien neta, hasta la creación del método de Cazenave, han resuelto abandonar esta diferenciación, considerando tan solo en los casos legales el anhídrido sulfuroso total.

Los métodos empleados pueden ser volumétricos y gravimétricos. Hablaremos primero de investigación cualitativa para luego, detenernos en los métodos cuantitativos, los cuales serán

estudiados especialmente a fin de constatar la exactitud de cada uno en particular.

SU INVESTIGACION CUALITATIVA EN LOS ALIMENTOS EN GENERAL.-Si la sustancia es sólida, se dividen finamente 200 grs. de este, los cuales se sitúan en un balon que lleva dos tubos laterales, uno que llega hasta el fondo y que permite la llegada de una corriente de ácido carbónico y el otro corto que da paso al producto que destila. Este último está unido a un refrigerante, el cual á su vez comunica con un vaso que contiene una solución de iodo iodurado.

A la sustancia así dispuesta se le trata por 5 cc de ácido fosfórico, haciendo pasar una corriente de ácido carbónico y calentando suavemente, se destila; recibiendo el destilado en la solución iodurada anterior, en el caso de existir anhídrido sulfuroso, este se transforma en ácido sulfúrico que al ser tratado con cloruro de bario, da precipitado de sulfato de bario blanco. Tratándose de una sustancia líquida se mide un cierto volumen que se tratará como en el caso anterior.

En los vinos se puede investigar según Fresenius, introduciendo una lámina de cobre bien limpia si hay anhídrido sulfuroso en el vino, este se ennegrece tanto más cuanto más ácido sulfuroso existe.

En cuanto al dosage del anhídrido sulfuroso los métodos empleados difieren también según los países, como puede verse por el cuadro siguiente:

Países	F.Preliminar	A.Sulfuroso. F	A. S. L.
Alemania	No tiene	Haas, Ripper	Ripper
E. Unidos	" "	Wartha	"
Francia	Ripper	Haas	No considera
Italia	No tiene	Wartha	Wartha, modif.
Suiza	" "	Ripper	Ripper
R. Argentina	" "	"	"

En el cuadro anterior se vé que los métodos oficiales empleados difieren según los países, así como habíamos visto que variaban las dosis toleradas. Algunos como Francia tienen un método de ensayo preliminar el cuál por ser rápido permite darse brevemente una idea y no es sino después que este procedimiento indica una dosis mayor que la tolerada, que se procede por el método gravimétrico.

Describiremos primeramente estos métodos oficiales, para luego tratar la separación del anhídrido sulfuroso libre y combinado.

METODO DE RIPPER.-Es un método volumétrico basado en la yodometría. Para su ejecución se procede de la siguiente manera: En un matras de 200 cc de capacidad se introducen 25 cc de una solución de potasa caústica al 56 por mil y luego 50 cc de vino, se tapa el matras, se agita y se deja actuar en frío durante 15 minutos. Esta parte de la operación tiene por objeto destruir las combinaciones que el ácido sulfuroso ha contraído con las sustancias del vino y hacerlo pasar al estado de sulfito de potasa. Se agrega luego 10 cc de ácido sulfúrico diluido (un volumen de áci-

do á 66 Baumé para dos volúmenes de agua), un poco de solución de almidón y luego se titula con yodo normal cincuenta.

El número de centímetros cúbicos gastados, se multiplica por 0,0128, lo que nos dará la cantidad de anhídrido sulfuroso por litro en gramos.

El procedimiento puede emplearse sólo para los vinos blancos y ligeramente rosados; pues en los vinos tintos no se podría distinguir fácilmente la reacción final.

Algunos empleando este método separan el anhídrido sulfuroso libre del combinado para lo cual hallan primero el total y luego el libre operando directamente sobre el vino acidulándolo con 10 cc de ácido sulfúrico (un volumen de ácido á 66 Baumé para dos volúmenes de agua); se agrega un poco de engrudo de almidón y luego se titula con solución de iodo, normal cincuenta.

Como en el caso anterior se multiplican los centímetros cúbicos hallados por 0,0128 y se tendrá el anhídrido sulfuroso libre.

Obtenido el anhídrido sulfuroso total y el anhídrido sulfuroso libre, para obtener el combinado, se resta del anhídrido sulfuroso total el libre.

Para la preparación de las soluciones de iodo N/50, y el engrudo de almidón hay que guardar todas las prácticas usadas en iodometría.

Basado en este método y á fin de simplificar la operación existen en la industria un tubo denominado: sulfuénométrico de Dujardin, el cual se basa en el mismo principio que los tubos a-

cidimétricos de este fabricante. Describiré brevemente la técnica de este aparato.

Verter en el tubo vino blanco ó rosado hasta la raya vino, luego hasta el segundo trazo la solución de potasa, mezclar y dejar como en el caso precedente actuar en frío durante 15 minutos, vértir ácido hasta la raya siguiente y luego almidón hasta el trazo correspondiente, luego echar con cuidado solución de iodo titulado, inclinar cada vez de manera á llevar el líquido en la bola superior, cuando se ha producido la coloración azul característica, se lee directamente sobre el aparato la cantidad de anhídrido sulfuroso, que viene dada por un número escrito en el vidrio. Afín de obtener más exactitud, se recomienda echar las últimas gotas de solución de iodo con una pipeta.

METODO DE HAAS.-En este dosaje se emplea el dispositivo siguiente: Un balon de 400 cc es tapado por un corcho agujereado con tres agujeros, los cuales dan paso sucesivamente á dos tubos de vidrio y un tubo de decantación de 120 cc. Uno de los tubos llega hasta el fondo del balon, mediante el cual se hace pasar una corriente de ácido carbónico, el segundo no baja más allá del corcho siendo unido á un refrigerante de Liebig, el cual á su vez se halla unido á un sistema de absorción.

Por el tubo que desciende hasta el fondo del balon se hace llegar una corriente de ácido carbónico hasta que el aire contenido en el aparato sea expulsado. Se introduce en el sistema 50 cc de una solución preparada disolviendo 5 grs de iodo puro y 7,5 grs de ioduro de potasio en el agua y luego completando hasta un litro.

Mediante el embudo de decantación en el cual se colocaron 100 cc de vino, se dejan caer estos sin interrumpir la corriente de ácido carbónico, se lava luego con 5 grs de ácido fosfórico siruposo y sucesivamente 2 ó 3 veces con agua destilada.

Se deja pasar en frío la corriente de ácido carbónico durante unos diez minutos, luego se calienta suavemente al principio, hasta que la mitad del líquido del balon haya destilado.

Se deja enfriar, se retiran los tubos de absorción se transvasan á un vaso de precipitación, se acidula con ácido clorhídrico, se hierve y se precipita con cloruro de bario.

El sulfato de bario obtenido multiplicado por 0,2748 nos da el anhídrido sulfuroso contenido en 100 cc de vino.

METODO DE WARTHA.-Es idéntico al procedimiento anterior, diferenciándose únicamente por recibir el anhídrido sulfuroso en una solución de iodo titulada y en exceso; titulando este exceso de iodo con hiposulfito de sodio, obtendremos así el anhídrido sulfuroso del vino.

METODO DE DOBLE PRECIPITACION.-Este método consiste en dosar primeramente los sulfatos por precipitación al estado de sulfato de bario y luego, oxidar el ácido sulfuroso por el iodo, calentando media hora en serpentín ascendente volviendo nuevamente a dosar los sulfatos. Este método es exacto; sin embargo se puede suprimir el serpentín ascendente y agregar de cuando en cuando un poco de agua destilada para reemplazar el líquido evaporado. Este serpentín en efecto, constituye una cámara de oxidación muy débil del ácido sulfuroso que cae nuevamente en el recipiente al estado de ácido sulfúrico.

1001

El procedimiento es en verdad muy exacto, pero teniendo el inconveniente de ser más largo que el de Haas, por exigir dos dosages de sulfatos, por pesada.

METODO DE BLAREZ Y CHELLE.-En un balon de 250 cc que se calienta al baño de maria se vierte dos centímetros cúbicos de ácido fosfórico siruposo y algunos fragmentos de piedra pomez calcinada, se tapa el balon con un tapón de goma agujereado por dos agujeros. En uno pasa un tubo que contiene un embudo de llave de una capacidad mayor de 50 cc, en el otro, pasa un tubo de desprendimiento que se inclina uniéndose á un refrigerante de vidrio en el cual circula una corriente de agua fria.

La extremidad del refrigerante está reunida á un balón que lleva dos tubos, uno de los cuales está unido al refrigerante y el otro a un tubo provisto de una llave á un aparato de vacio. En el balón se ponen 20 cc de soda al 40%.

Se hace el vacio en el aparato de manera á reducir la presión á dos ó tres centímetros de mercurio, se cierra la llave, introduciendo luego lentamente por medio del tubo á llave 50 cc de vino en el cual se quiere dosar el ácido sulfuroso, de manera que no entre el aire en el aparato, lavado el tubo varias veces con agua destilada, durante todas estas manipulaciones, se calienta en baño maria; la destilación comienza pronto la cual se continua hasta que el residuo se vuelva pastoso.

En esta operación todo el ácido sulfuroso ha sido expulsado, condensandose con el alcohol, agua y otros productos volátiles del vino en el balón que contiene la soda, la cual además

de permitir una absorción completa de los principios ácidos impide la formación de ácido aldehído sulfuroso.

Se deja entonces penetrar el aire en el aparato abriendo la canilla del embudo, procediendo al dosage del anhídrido sulfuroso por pesada ó por el método de Ripper.

Descriptos los métodos empleados en la investigación del anhídrido sulfuroso en los vinos, trataremos de sus inconvenientes y errores propios á cada uno en particular; incluyendo los datos analíticos obtenidos personalmente, en mis investigaciones.

El método de Ripper además de no ser aplicable en todos los casos, pues en los vinos tintos es inaplicable, dá siempre resultados elevados, lo que es fácil preveer, por existir en el caso que mencionamos sustancias que no siendo ácido sulfuroso actuan sin embargo sobre el iodo, tales como el tanino, y glicerina, etc.

Además en ciertos casos la coloración violeta final no se distingue bien, sinó que es de un color de hojas secas.

En general el tinte violacéo no es bien observado sinó con un gran exceso de iodo, siendo preferible tomar como punto final de la reacción el color gris ligeramente violeta, con lo que consigue más hogeneidad en las operaciones y resultados más comparables. Con engrudo recientemente preparado la coloración es más nítida.

El método si se procede según he tenido oportunidad de enunciar dá resultados comparables, diferenciándose tan solo en algunos miligramos.

Un hecho que he podido observar y que indudablemente es desfavorable á este método es el siguiente: Se toman 100 cc de vino á los cuales se les trata según el procedimiento de Haas, el residuo así obtenido se deja enfriar, llevando luego al volumen primitivo de 100 cc, tratados después por engrudo de almidón y solución de iodo normal décimo, acusa una absorción más o menos pronunciada según la clase de vino que se trata, la que en ciertos casos puede llegar á ser bastante considerable. En general se observa el hecho, que cuando más extracto seco tiene un vino, la absorción es tanto mayor.

Observado este hecho creí conveniente, someter á una titulación por el iodo en presencia de almidón, los residuos de la destilación del procedimiento de Haas; y luego restarle el número de centímetros cúbicos de iodo hallados así, al número de centímetros cúbicos encontrados por el procedimiento de Ripper. Los resultados así obtenidos se aproximan notablemente á los obtenidos por el método de Haas que indudablemente es el más exacto. El asunto fué también estudiado en Europa, principalmente en Francia en donde se hicieron muchos ensayos comparativos, entre el método de Ripper y de Haas. Mestre que fué quien se ha ocupado seriamente de este inconveniente; de 132 análisis efectuados, solo tres acusan una diferencia en favor para el método de Haas, en cambio los 129 restantes acusan diferencias variables pero siempre á favor del método de Ripper.

Gayon y Laborde llegaron á la conclusión que para obtener datos exactos es necesario disminuir el resultado obteni-

do por el método de Ripper, de la cantidad de iodo absorbida por el mosto que ha producido el vino. Con esta modificación propuesta por estos autores y que viene siendo aplicada por ellos desde el año 1906, han conseguido disminuir notablemente las diferencias halladas. Claro está que esto no es aplicable sino en el caso de las bodegas.

Basado en esta observación se me ocurrió hacer ensayos relacionando los resultados obtenidos según mi manera de proceder y la de Mestre, Gayon y Laborde, en dos casos que he tenido oportunidad de efectuar he hallado muy poca diferencia entre las dos maneras de trabajar.

He aquí los resultados obtenidos por:

Comparación entre los Métodos de Ripper, Haas y Ripper después de modificado.

	Medias							
	<u>Ripper</u>		<u>Haas</u>		<u>Ripper</u>		<u>Haas Difer. R. Modif.</u>	
1) V. Blanco	0,124	0,124	0,084	0,082	0,124	0,083	0,041	0,093
2) V. "	0,133	0,137	0,124	0,129	0,135	0,127	0,009	0,126
3) V. "	0,137	0,134	0,126	0,129	0,125	0,127	0,008	0,131
4) V. Seco	0,174	0,171	0,141	0,147	0,172	0,144	0,028	0,151
5) $\frac{1}{30} \uparrow 140$ de SO_2	0,267	0,269	0,219	0,218	0,268	0,218	0,050	0,225
6) V. Sautern.	0,289	0,293	0,259	0,261	0,291	0,260	0,031	0,265
7) J. de Uva	2,617	- -	2,583	- -	2,617	2,583	0,034	2,594
8) Solución de SO_2	0,107	0,109	0,105	0,106	0,108	0,106	0,002	- -

COMPARACION ENTRE LOS METODOS DE RIPPER Y HAAS

(ANHIDRIDO SULFUROSO TOTAL)

Según la Comisión técnica de Enología Francesa (1904)

Origen del vino	HAAS	RIPPER
Preignac	0,388	0,435
Fargues	0,308	0,320
Bonnes	0,275	0,307
Sauternes	0,440	0,493

Según Blarez, Carles y Gayon (Cosecha 1906)

Sauternes	0,312	0,346
Bonnes	0,233	0,296
Preignac	0,212	0,252
Barsac	0,158	0,203
Loupiac	0,156	0,223
Gadillac	0,168	0,233

Basándose en las observaciones de Mestre, Gayon, Laborde y las que he tenido oportunidad de enunciar, es indudable que el método de Ripper da resultados más elevados que los reales y como á veces estos son muy superiores á 0,1 por mil; este procedimiento no debiera ser usado como método oficial, pues siendo la dosis de anhídrido sulfuroso total permitida de 200 mg y el libre de 20 mg un método que dá errores que á veces alcanzan hasta 0,6 por mil, debe rechazarse definitivamente como método oficial y sólo emplearse en último caso como método preliminar de trabajo.

El método de Haas que describimos, con destilación en presencia de ácido carbónico, recibiendo el producto en un exceso de iodo iodurado y dosage del anhídrido sulfuroso por pesada al estado de sulfato de bario es indudablemente muy exacto, á pesar de ser un poco larga su técnica.

Es necesario hacer pasar anhídrido carbónico durante un buen momento estando el aparato vacío, á fin de evitar que quede aire encerrado en él, apartando así toda posible oxidación del anhídrido sulfuroso con lo que se obtienen resultados buenos, de lo contrario serian bajos.

Es conveniente hacer pasar primeramente durante un poco de tiempo el anhídrido carbónico en frío, y luego comenzando á calentar suavemente; cuando la mitad del líquido ha destilado se puede tener la seguridad de que la totalidad del anhídrido sulfuroso ha pasado, en la generalidad de los casos la operación se halla terminada en media hora ó 3 cuartos de hora.

La corriente de anhídrido carbónico debe ser moderada, pues su papel es evitar la oxidación del anhídrido sulfuroso, favoreciendo su arraste para ser absorbido en la solución de iodo.

Primeramente he operado con un aparato productor de Kipp, que luego he abandonado usando directamente el anhídrido carbónico proveniente de un cilindro, cuyo desprendimiento puede regularse fácilmente con un poco de cuidado y práctica.

Una vez la operación terminada se lava el refrigerante con agua destilada, calentando primeramente con suavidad, y luego á la ebullición durante aproximadamente veinte minutos, se acidula con HCl , precipita con cloruro de bario al 10 % ó al 5 %, prefiriéndose esta última concentración y luego se procede como para el dosaje de sulfatos.

Tiene la ventaja este método de no operar sinó sobre sustancias volátiles del vino separadas por destilación, la cual si es bien llevada conduce á resultados constantes pues sus errores en general son de miligramos por mil.

Siendo este procedimiento algo largo fué objeto de estudio por parte de Cazenave y otros, proponiéndose algunas modificaciones que son á veces aconsejables.

1. Supresión de la corriente de anhídrido carbónico. Se realizaron ensayos diferentes.

a) Operando en una corriente de anhídrido carbónico.

b) Formando en el balon una atmósfera de ácido carbónico por medio del bicarbonato de sodio y el ácido tártrico antes de la introducción del vino.

c) No tomando ninguna precaución en la eliminación del aire y vertiendo el vino en el balon antes de adaptarlo al refrigerante.

En cada caso operé recibiendo el producto en un exceso de iodo en solución. Después de la destilación el residuo fué sometido á la reacción del anhídrido sulfuroso (operando en soluciones acuosas conocidas), luego la solución iodada era lle-

vada un cuarto de hora á la ebullición y precipitado con cloruro de bario como antes y pesada al estado de sulfato de bario. En ningún caso se observaron diferencias sensibles sinó de algunos miligramos.

He ensayado también, recibiendo el producto destilado en un vaso de pié, por un tubo afilado sumergido en una solución de iodo ó bien empleando un tubo á bolas de Fcligot.

No se ha encontrado tampoco diferencias sensibles, con lo cual resulta que para el dosage al estado de sulfato de bario, recibiendo el destilado en un exceso de iodo, no es imprescindible operar en medio carbónico, siendo suficiente recogerlo en un vaso que contenga solución de iodo en exceso empleando un tubo común alargado.

En general podría emplearse cualquiera de estas modificaciones en caso de vinos comunes pués los resultados que se obtienen difieren muy poco entre ellos como puede verse por estos datos parciales extraídos de varios ensayos que he efectuado.

Arraste con CO₂ - Bicarbonato de Soda y A. Tártrico - Sin A. Carbónico

1) 0,105 por mil	0,106	0,099
2) 0,107	0,109	0,096

He ensayado de suprimir la precipitación al estado sulfato de bario, afín de abreviar aún más las operaciones, tratando de reemplazarla por un dosage volumétrico, efectuando los siguientes ensayos.

a) El producto de la destilación es recibido en un exceso

de iodo siendo este exceso dosado luego por el hiposulfito de sodio.

b) El producto de la destilación es recibido en una solución de potasa al 5 %.

c) Recibiendo en una solución de amoniaco al 5 %.

) La corriente de anhídrido carbónico aunque muy debil falsea completamente los resultados cuando se opera por el iodo en exceso, porque arrastra una cierta cantidad de iodo, siendo los resultados elevados.

Aún no empleando corriente de anhídrido carbónico, las pérdidas existen. Pues ensayando con soluciones de iodo normal décimo y normal cincuenta, se han podi aún constatar pérdidas, que fueron siendo menor en el caso de soluciones diluidas.

Tratándose de soluciones de iodo normal décimo, procedemos del siguiente modo: en un balon de 250 cc, se colocan 50 cc de agua destilada, destilándola hasta la mitad sin emplear corriente de anhídrido carbónico, el producto de la destilación es recibido en un vaso por un tubo sumergido, conteniendo 5 cc de solución de iodo normal décimo. Por dosage del iodo restante hemos constatado una pérdida de 0,2 cc de iodo normal décimo, lo que corresponde a 10 mgg por litro. Empleando esta misma cantidad pero diluyendo con agua á 50 cc no se perdió sino 0,2 cc lo que es prueba de un menor arraste de iodo en las soluciones diluidas.

He hecho pasar una corriente de anhídrido carbónico sin precaución ninguna durante dos horas en 5 cc de iodo normal dé-

cimo, habiendo observado una pérdida de 3,4 cc lo que no deja de ser una pérdida enorme.

Sin embargo este arraste baja notablemente si se hace pasar el ácido carbónico burbuja á burbuja, además de emplear soluciones diluidas de iodo (por ejemplo N/50) y enfriéndolas. A pesar de estas precauciones las diferencias son de segunda decimal por mil.

Siempre que se guarden las mismas precauciones en cuanto al paso de la corriente de ácido carbónico, los resultados son comparables entre sí.

Por los ensayos efectuados que podrán verse en el cuadro general de análisis, este método debería ser abandonado, pues su empleo no dá resultados buenos sino con un dispositivo de tubos de absorción bien dispuestos, lo que destruye la aparente simplicidad del método.

Según estudios realizados por el Señor Victor Copetti, del Laboratorio de la Aduana de Montevideo, en un trabajo publicado en Noviembre de 1921, en los Anales de Chimie Analytique, este operador además de hacer observaciones parecidas; cree haber resuelto el problema empleando el mismo método, agregando una solución de hiposulfito de sodio titulada á continuación de la de iodo, afín de absorber el iodo arrastrado, terminada la operación echa en el hiposulfito en el iodo, y titula el iodo en exceso teniendo en cuenta este hiposulfito.

Sus resultados se hallan mencionados con detalles en la citada revista, así como el aparato empleado que él mismo hizo

construir bajo sus indicaciones en la casa Poulenc.

Antes de consultar este trabajo, por indicación del Doctor Magnin traté de emplear esta modificación, pero no me fué posible, debido á que constaté una precipitación de azufre en el hiposulfito, lo que inutiliza el método. Habiéndome dado cuenta de este inconveniente, resolví hacer pasar una corriente de ácido carbónico en una solución de hiposulfito de sodio, constatando al cabo de un tiempo más ó menos largo una precipitación de azufre, lo que viene á demostrar que el ácido carbónico descompone el hiposulfito con liberación de azufre, lo que hace que el método no sea aplicable.

Traté de emplear el ioduro de potasio como absorbente, pero fué también necesario abandonarlo porqué en un ensayo preliminar al hacer pasar corriente de ácido carbónico, observé coloración amarillenta, lo que prueba su descomposición con libertad de iodo.

b) DESTILACION EN UNA SOLUCION DE POTASA. - La potasa es un buen absorbente del ácido sulfuroso, siendo necesario destilar muy lentamente ó recibir el producto de la destilación en un tubo á bolas, sin esta precaución, parte de los vapores sulfurosos son arrastrados por las burbujas del gas carbónico.

c) DESTILACION EN SOLUCION DE AMONIACO. - El amoniaco absorbe mejor el ácido sulfuroso que la potasa pues basta un alargado que deje buebujear en la solución amoniacal dicho gas. En el caso de la potasa y del amoniaco, Cazenave constató que en el destilado hay una pequeña cantidad que llega en la solución.

al estado de ácido sulfúrico. En los análisis efectuados, este autor ha hallado en término medio un 8% (operando en soluciones acuosas, variando de 50 á 20 mg por litro.

Para evitar dicha pérdida ensayé la corriente de anhídrido carbónico, observando como Cazenave pérdidas aún mayores, provenientes de la dificultad de absorción por el licor alcalino, aún empleando tubos á bolas.

He ensayado en soluciones de potasa muy concentradas, pero cuando se procede al dosage por el iodo, es necesario emplear mayor cantidad de ácido sulfúrico que calienta la solución y produce un abundante desprendimiento de ácido carbónico, el cual arrastra anhídrido sulfuroso.

De estos ensayos resultó que para dosar volumetricamente el anhídrido sulfuroso es mejor emplear un simple balon de 250 cc para recibir los 50 de vino y no utilizar corriente de ácido carbónico.

El producto es recibido en una solución de amoníaco al 5%, (30 cc) por un simple burbujeador, teniendo cuidado de no ir demasiado ligero.

Al resultado así hallado se agregaría un 8% para tener en cuenta las pérdidas por oxidación.

Aún á pesar de esto, los resultados no son exactos, siendo necesario cuando se desean datos buenos proceder por pesadas al estado de sulfato de bario.

En el cuadro siguiente podrá verse los resultados obtenidos por medio de estos diversos métodos.

COMPARACION ENTRE LOS DIFERENTES METODOS.

(RIPPER, DOBLE PESADA, HAAS, Y WARTHA.)

	RIPPER	DOBLE PESADA	HAAS	WARTHA
1)Vino BLANCO	0,124	0,083	0,084	0,132
2)Vino Blanco	0,133	0,125	0,124	0,130
3)Vino Blanco	0,137	0,129	0,125	0,129
4)Vino Tinto	-	0,014	0,018	0,032
5)Vino Seco	0,174	0,142	0,139	0,147
6)Vino Tinto	-	0,029	0,025	0,030
7) 1-0,140 de SO ₂	0,267	0,233	0,219	0,218
8)Tipo Sauternes	0,289	0,265	0,261	0,261
9)Tupungato	-	0,101	0,104	0,108
10)Jugo de U.Clavel	2,617	-	2,583	-
11)Solución de SO ₂	0,107	0,109	0,105	0,106

ANHIDRIDO SULFUROSO LIBRE Y COMBINADO.-Como he tenido oportunidad de citar en el, transcurso de los párrafos anteriores, no todo el anhídrido sulfuroso se halla al estado libre, sinó que parte de este se halla en combinaciones más o menos complejas con algunos componentes del vino.

Refiriéndonos al cuadro de toxicidad citado anteriormente, se vé que es necesario una separación entre el anhídrido sulfuroso libre y combinado, pués es en realidad este último solamente, nocivo. Dada la dificultad de la separación bien nítida entre ambos, muchos países, no tienen en cuenta sinó el anhídrido sulfuroso total para la aplicación de la ley.

Sin embargo hoy en dia con el procedimiento ideado por Cazenave esta dificultad se halla vencida, pues mediante el empleo del aparato que preconiza este autor la separación se hace posible.

Entre los procedimientos de separación del libre y combinado, se halla el de Ripper que adolece de los mismos inconvenientes que he expuesto al tratar del método del mismo autor para el anhídrido sulfuroso total.

Otros de los procedimientos consiste en el empleo de un dispositivo igual al usado en el método de Haas, pero teniendo la precaución de no calentar; como es de imaginarse el anhídrido carbónico arrastra el anhídrido sulfuroso libre, el cual se recibe en una solución de iodo y luego se precipita y pesa bajo la forma de sulfato de bario.

(111)

Este método tiene el inconveniente de no poder tener la seguridad del arrastre total del anhídrido sulfuroso sinó después de haber hecho pasar anhídrido carbónico durante un tiempo bastante largo; pués es imposible saber cuando se halla completamente arrastrado.

Sin embargo si se hace pasar la corriente durante 2 ó 3 horas se tiene la seguridad, que en el caso de los vinos ha pasado totalmente.

Indudablemente el método es exacto, siendo imposible como en casos anteriores pensar en lamentar la no titulación volumétrica; siendo necesario terminarla gravimétricamente, lo cual alarga aún más y hace que este procedimiento sea muy poco usado.

El método de Cazenave aunque casi desconocido debería ser más generalizado, pués además de ser exacto permite, si se hace conjuntamente con una determinación por el de Haas, proceder más rapidamente que en el caso anterior, pués mediante el empleo del vacío, se puede en el espacio de 10 minutos extraer totalmente el anhídrido sulfuroso libre.

Al residuo de la extracción se le somete á una determinación por el método de Haas, la cual nos dá el resultado en anhídrido sulfuroso combinado, que restando del total nos dá el libre.

He tratado de absorber mediante soluciones, citadas anteriormente, el anhídrido sulfuroso libre que extrae el vacío, pero los resultados obtenidos dejaron mucho que desear, lo que me indujo, como el autor menciona, operar como he citado anteriormente.

El vacío del cual es necesario disponer, es suficiente, con

El que produce una trompa de agua, modelo ordinario, adaptable á una canilla, cuyo vacio varia de 60 á 65 mmg de Hg, según la presión existente en la canalización.

He repetido totalmente los ensayos hechos por el autor del método, sometiendo al vacio en un balon de 250 cc de capacidad, 50 cc de solución de anhídrido sulfuroso á 0,200 mmg por litro, agregando según consejo del autor dos ó tres pedazos de nármol y cuatro ó cinco gramos de ácido tártrico, con lo que se produce un débil desprendimiento de anhídrido carbénico lo cual favorece y regulariza mucho la ebullición, evitando la formación de espuma que sin este artificio seria imposible evitar totalmente, así como el peligro de que fueran absorbidas.

Calentando el balón con una pequeña lámpara de alcohol á fin de mantener la temperatura, la cual en ningún caso debe exceder de 45 á 50° C, después de cinco minutos de ebullición en el vacio, no quedó ningún vestigio de anhídrido sulfuroso.

Ensayé luego con el mismo resultado soluciones de concentración igual a la anterior pero fuertemente alcoholizadas y glicerinadas á fin de acercarme más á las condiciones en que debería luego operar. En estos ensayos la temperatura nunca fué superior á 40°. Por consiguiente el ácido sulfuroso libre es rapidamente y en total extraido de sus soluciones por el vacio á una temperatura inferior á 40°.

Sometí luego á la acción del vacio diferentes vinos conteniendo de 40 á 150 mmg de ácido sulfuroso total determinado

por el método de Haas, con pasada del sulfato de bario, después de la acción del vacío por debajo de 40°, durante tiempos variables de 10, 20, 30 minutos, en cada caso constaté que quedaba la misma cantidad de anhídrido sulfuroso en el residuo.

Ensayando con variación de la temperatura, disminuyendo la intensidad del vacío, etc. no se constató una disminución del anhídrido sulfuroso sino hacia los 55°.

Estudié luego la estabilidad de la combinación aldehído sulfuroso que es la que hubiera podido ser un inconveniente para este método, pero he tenido oportunidad de constatar que no pasando de los 40° C, de temperatura esta combinación es respetada, pues observando esta precaución la trompa de agua no llega á la tensión de disociación de dicha combinación. Elevando más la temperatura no es sino hacia los 50°, más ó menos que se nota dicho fenómeno.

El aparato usado es el siguiente, un frasco de capacidad de 250 cc el cual lleva un tapón de goma que da paso á un termómetro y á una pipeta en su parte ensanchada, la cual se halle convenientemente arreglada, el todo unido á un frasco tipo Erlenmeyer de vacío, que lleva una llave de tres vías, unida á la trompa de agua; dicha llave permite una vez terminada la operación la entrada del aire, evitando también las absorciones.

La operación es conducida así: 50 cc de vino, algunos pedazos de mármol y aproximadamente 4 á 5 grm de ácido tártrico, se dispone el aparato, se abre la llave de vacío, se calienta

suavemente de manera a no pasar 40°, se mantiene á la ebullición durante 10 minutos, se abre luego la llave para dejar entrar aire, se desarma y el residuo que queda en el balón es sometido á un dosage por el método de Haas, se obtiene así, el anhídrido sulfuroso combinado.

He aquí algunos resultados:

Anhídrido Sulfuroso Libre

Comparación entre los métodos RIPPER Y CAZENAVE

	Método RIPPER	Método CAZENAVE
1) - - -	0,018	0,004
2) - - -	0,025	0,016
3) - - -	0,012	Vestigios
4) = 3 ± 0,02 %	0,034	0,017
5) = 3 ± 0,04 %	0,056	0,039
6) = 3 ± 0,05 %	0,067	0,054
7) - - -	- -	0,012
8) - - -	- -	Vestigios
9) - - -	- -	0,019
10) - - -	- -	0,021
11) Blanco	0,035	0,022
12) Rosado	0,043	0,031
13) "	0,071	0,054
14) Blanco	0,100	0,089
15) "	0,096	0,078

A primera vista el método de Cazenave parece hallarse en contradicción con el de Blarez y Chelle, que ha sido citado anteriormente, el cual obtiene el anhídrido sulfuroso total por destilación en el vacío, pero analizando detenidamente se vé enseguida que los autores mencionados ultimamente, llevan la destilación casi casi á seco y que en estas condiciones la temperatura pasa, la disociación de la aldehida con el ácido sulfuroso, lo que hace que este se ponga en libertad, pasando totalmente en el destilado.

Sin embargo la disposición de Blarez y Chelle es susceptible de separar las dos formas de ácido sulfúroso, siendo suficiente introducir dos tubos de absorción á potasa, en vez de uno, por medio de una llave de tres vias, se puede hacer pasar en uno el producto de la destilación á temperatura menor de 45°, y en el otro lo que pasa hasta casi desecación del residuo. El primer recipiente contendrá el ácido sulfuroso libre y el segundo el ácido sulfuroso combinado.

A pesar de esto el dosage por diferencia propuesto por Cazenave, es indudablemente más sencillo y de resultados tan exactos.

CONCLUSIONES.- El uso del anhídrido sulfuroso, sulfitos etc. debe en general permitirse en los casos siguientes:

Vinos en general	350 mg por mil
Sidras	200 " " "
Cervezas	200 " " "
Hidromicceles	100 " " "

116

En el caso de emplearse bajo las formas de sulfitos, bisulfitos, los cuales deberán ser puros, las dosis permitidas serán las siguientes:

Vinos en General	20 grs por hectolitro
Sidras	10 " " "
Cervezas	5 " " "
Hidromicelas	10 " " "

En el caso de la cerveza los sulfitos, y bisulfitos alcalinos podrán substituirse con bisulfito de calcio.

Referente á los métodos de análisis se deduce que:

1-El método de Ripper adolece de errores ya enunciados, debiendo ser abandonado como método oficial, por su inexactitud; utilizándose en último caso como método de ensayo preliminar.

2-El método de Haas, con pesada del sulfato de bario, para la determinación del anhídrido sulfuroso total debería ser el elegido como método oficial, por su exactitud, aunque sea un poco largo. En el caso de no exigirse una exactitud rigurosa podría suprimirse sin mayores inconvenientes, la corriente de ácido carbónico.

3-La modificación con absorción por el amoníaco y la potasa no son aconsejables.

4-La modificación con dosage volumétrico del iodo restante, no debe ser empleada, por ser inexacta.

5-El método por doble pesada al estado de sulfato de ba-

rio, es poco empleado, pues exigiendo dos pesadas es más largo que el de Haas, no presentando sobre este ninguna ventaja.

6-La diferenciación del anhídrido sulfuroso combinado y libre, ideada por Cazenave es susceptible de mayor aplicación.

ACIDO FLUORHIDRICO Y DERIVADOS.-El ácido fluorhídrico así como sus sales de sodio y amonio, sus derivados los fluoboratos y fluosilicatos son empleados en la conservación de los diferentes alimentos, especialmente en el caso de bebidas, como el vino, cerveza, etc.

El valor antiséptico de los fluoruros alcalinos fué establecido en el año 1887 por Thompson, el que sostiene la inocuidad absoluta de estos productos. El fluoruro de sodio viene siendo empleado desde 1892, bajo el nombre de crisoleina.

Experiencias de Arthus han demostrado su poder conservador real en dosis débiles, paralizando las fermentaciones, butírica y láctica.

Perrot que hizo estudios sobre su acción fisiológica ha sido inclinado á creer que no ejerce acción peligrosa sobre el organismo humano.

Otros investigadores, entre ellos, Pouchet, sostienen que aún en el caso de emplearse puro, tiene acción tóxica marcada, experimentadores alemanes sostienen su acción nociva indiscutible, atacando los epitelios de los intestinos, vejiga, actuando hasta en los huesos.

Es de hacer notar que el fluoruro de sodio ordinario, tal cual se encuentra en el comercio es fuertemente ácido, no siendo de extrañar por lo tanto que determine una irritación del tubo digestivo, hechos que han sido probados por experiencias efectuadas en conejos, á los cuales se hizo absorber soluciones de fluoruro de amonio y de sodio ordinarios.

Es dable creer que el producto empleado en la conservación de alimentos, sea el producto generalizado en la industria y que por lo tanto aún después de un lavage para extraerle su acidez, dicho producto no estará exento de peligros.

Se puede admitir voluntariamente que la ingestión de pequeñas cantidades de manteca ó de otros productos, con fluoruro de sodio, siempre que fuera poco, no acarrearía accidentes serios, pués la dosis agregada no sería suficiente para determinar en una sola vez accidentes, aún débiles de intoxicación. Sería siempre lo mismo si esta práctica llegara á generalizarse ?.

Sin exagerar la toxicidad propia del fluoruro de sodio, se puede considerar el asunto bajo el punto de vista más extenso, el de la adición de sustancias antisépticas á las materias alimenticias en general. Bajo esta faz general será tratado conjuntamente con los demás conservadores en el capítulo legal de la cuestión.

En la mayoría de los casos los compuestos fluorados son empleados en dosis tales, que se encuentran en las bebidas conservadas por este cuerpo, de 4 á 5 centigramos de este conservador por litro de bebida, lo que corresponde á 8 ó 10 centigramos por hectólitro. En los vinos que contienen azúcar no fermentado la dosis se eleva al doble.

Es empleado también en los dulces, conservas, manteca, grasas, etc.

Con el fin de dificultar la investigación, se agrega con-

juntamente con sulfitos neutros, y benzoatos alcalinos.

Su empleo en las carnes, y demás alimentos, es prohibido en Alemania, Francia y demás países.

INVESTIGACION CUALITATIVA.-El método oficial francés prescribe llevar la operación así:

Para la investigación de los fluoruros y fluoboratos, se calcina en presencia de cal los residuos de evaporación del vino, cerveza, etc. ó de los líquidos de extracción si se trata de sustancias sólidas; tratándose de manteca ó de una sustancia grasa analoga; se hará fundir suavemente, extrayendo con tubo estirado el líquido acuoso turbio, separado en la parte inferior y después de haberlo evaporado á seco en presencia de un poco de cal, se calcina el residuo.

Si la sustancia alimenticia ha sido adicionada de un fluoruro simple, tal como el fluoruro de sodio, ó de amonio, de un fluoruro compuesto como el fluoborato ó fluosilicato; las cenizas, contendrán totalmente el fluor al estado de fluoruro de calcio.

Las cenizas así obtenidas son calentadas diez minutos en baño de maria con un poco de agua acidulada por el ácido acético al 5%, que disuelve el borato de calcio existente. La solución acética después de neutralizada es evaporada á seco y el ácido bórico investigado en el residuo como se expuso en el capítulo del ácido bórico.

El residuo insoluble es desecado, calcinado é introducido con un poco de sílice precipitada, ó mejor con silicato de calcio, en un pequeño crisol de platino, se humedece en un poco

de ácido sulfúrico concentrado, y luego se recubre el crisol con una placa de vidrio, en la cara interior de la cual se ha depositado una gota de agua. En el caso de que las cenizas contengan fluor, se vé aparecer después de algunos instantes una aureola de sílice sobre los bordes de la gota de agua. La reacción se produce sin necesidad de calentar.

En lo que concierne a la cantidad que es necesario tomar para operar, en el caso de los vinos, el método oficial no lo cita, Blarez en su tratado de Vins et Spirituex, aconseja operar sobre cantidades no inferior á 100 cc como minimum, pero es mejor hacerlo sobre 300 cc, que en cada caso deben llevarse á seco para luego operar como anteriormente.

El método alemán emplea también el grabado sobre el vidrio. La cuestión de los mostos y de los vinos fluorados fué objeto de serios estudios en la Estación Agronómica de Colmar, en la cual se operaba con 300 cc y en la mayoría sobre 500 cc.

Según criterio de algunos autores el fluor existia normalmente en los vinos, pero por estudios efectuados en la estación citada, en vinos de los cuales se estaba seguro no haberseles agregado fluor, nunca se halló este elemento, empleando el método expuesto ó el método de cloruro de calcio usando reactivos libres de fluor.

Ha sido posible poner en evidencia cantidades de compuestos fluorados muy pequeñas, á tal punto de poder ser reconocidos nitidamente 0gr,33 de fluoruro de amonio por hectólitro de vino; operando sobre 300 cc de la muestra.

En España la práctica de la adición de fluor á los mostos de uva, es muy generalizada, para impedir la fermentación y las pérdidas de peso; evitando también las enfermedades que pueden ser ocasionadas por un transporte defectuoso.

En el caso de las carnes y productos análogos se puede emplear para su investigación el método de Froidevaux. Consiste en tratar 30 grs de carne cuidadosamente hachada, la cual es incinerada al rojo sombra en una cápsula de platino en presencia de uno ó dos centímetros cúbicos de carbonato de sodio al 50 %.

Cuando la materia orgánica ha sido destruida, se pulveriza el carbón el cual se moja con algunos cc de agua destilada, se lleva á la ebullición, se filtra y el filtrado enfriado se agrega 2 á 3 cc de ácido clorhídrico puro, algunas gotas de heliantina y luego una solución saturada de acetato de amonio hasta coloración amarilla. Se agita, y si el líquido obtenido precipita por adición de 1 á 2 cc de cloruro de calcio al 20 %: se puede afirmar que hay fluoruros.

En el caso especial de los vinos se puede operar según el método de Blarez para lo cual se procede según indica este método; 150 cc de vino ligeramente enyesado, si no lo es, se adiciona una pequeña porción de un sulfato alcalino cualquiera; se agregan luego 10 cc de solución de acetato de bario al 10 %, se agita y se deja descansar, al cabo de un cuarto de hora se filtra, el deposito contenido sobre el filtro contiene el sulfato de bario, algunas materias colorantes, pequeña cantidad de tártrato de bario y todo el fluor existente en el vino, que se ha

transformado en fluoruro de bario y que se deposita siendo arrastrado por el sulfato de bario, se lava una ó dos veces el filtro, se le deja escurrir, se le deja secar, incinerándolo luego en cápsula de platino de fondo redondo de 5 centímetros de diámetro.

El precipitado así obtenido puede someterse al ensayo precedente.

El autor sin embargo aconseja operar según el método siguiente: se toma una lámina de vidrio ó un vidrio de reloj, se le calienta en una estufa ó en una llama y se le barniza de una ligera capa de cera de Carnauba blanca, la cuál tiene un punto de fusión relativamente elevado, lo que es favorable en estas circunstancias, después de enfriamiento se traza con un punzón caracteres de manera á exponer el vidrio á la acción ulterior de los vapores de ácido fluorhídrico resultantes.

Se recubre el crisol que debe estar fijado solidamente sobre un soporte, con la placa de vidrio así preparada, la faz barnizada debe hacer frente al interior del crisol, se calienta moderadamente el fondo de la cápsula en la cual se ha agregado un poco de ácido sulfúrico puro y concentrado, de manera a impregnar las materias contenidas en su interior.

El punto importante de la obtención de una buena refrigeración de la lámina de vidrio, para lo cual se coloca sobre éste un cilindro del mismo diámetro que la cápsula y de una altura de 8 ó 10 centímetros, cerrado en su parte superior, por el cual pasan dos tubos, uno que llega hasta el fondo y el otro que solo

penetra algunos centímetros, la parte inferior se halla cerrada fuertemente por una hoja apergaminada. Haciendo circular agua por este dispositivo se refrigera la lámina de vidrio.

Al cabo de una hora aproximadamente, se apaga el fuego, se desprende la placa de vidrio, se saca la mayor parte de la cera con un pedazo de papel, sacando luego la pequeña cantidad que podría quedar adherida, **al vidrio**, frotando la lámina con carbonato de cal precipitado, que se mezcla con un poco de cloroformo ó tetracloruro de carbono. La placa así limpiada cuando existe fluor se presenta grabada en las partes en que se ha dejado actuar el ácido fluorhídrico; pudiéndose para mayor seguridad constatar este hecho al microscopio ó á la lente con ayuda de una aguja puntiaguada, que los agujeros existen realmente.

Para el dosage del ácido fluorhídrico, que dado sus inconvenientes, se hace raramente, pueden emplearse los métodos de Fresenius ó de Carnot, siendo preferible este último, cuyas descripciones pueden hallarse en cualquier tratado de Química Analítica Cuantitativa.

HIDRATOS ALCALINOS, ALCALINOS TERREOS, CARBONATOS Y CLORATOS.-

Los hidratos alcalinos, alcalinos terreos y cloratos son poco usados en Bromatología; teniendo sin embargo propiedades bien marcadas, como antiséptico.

Los hidratos alcalinos pueden extraerse por agua tibia así como los cloratos; que luego se pueden caracterizar por la reacción analítica correspondiente,

Los carbonatos son poco usados empleándose sobre todo en la leche y en las cervezas, Nos ocuparemos principalmente del caso de la leche por ser más generalizado.

Las cenizas de 10cc de leche son disueltas en 20cc de agua, dando después de filtración un líquido, que si al ser adicionado de dos gotas de ácido sulfúrico décimo normal, enrojece por adición de fenolftaleína; es indicio de adición de carbonatos en la leche.

Se puede entonces dosar esta sal; evaporar ó incinerar 20 cc de leche, tratar el residuo por 20cc de agua, filtrar, sacar la mitad del filtrado ó sea 10 que se adicionará de algunas gotas de tintura de echinilla, y luego de una solución décimo normal de soda hasta viraje al rojo carmín, 1cc de esta solución es igual a 1 gramo de bicarbonato de sodio por litro de leche.

Sus recomienda para investigar los bicarbonatos y carbonatos alcalinos en la leche, adicionar 10cc de leche a 5 ó 10cc de una solución alcohólica de alizarina (solución al 0,2 %). En este caso la leche alcalinizada adquiere una coloración rosada manifiesta. El ácido rosólico es mucho menos sensible.

A más de estas dos reacciones puede emplearse la siguiente que dá también buenos resultados: se emplea para este objeto la aspirina, que como se sabe es un éter acetyl salicílico, el cual en contacto con el bicarbonato de sodio, se descompone dando nacimiento al acetato de sodio, por saponificación, la cual se efectúa lentamente en frío, siendo más rápida en caliente. Además un líquido que contiene aspirina y bicarbonato de sodio, dá un precipitado rosado por el percloruro de hierro.

La técnica de la reacción puede llevarse como sigue: 10cc de leche diluida con su volumen de agua destilada, adicionada de 0,1 de aspirina pura se calienta a baño maria a 60°, durante 10 a 20 minutos: con leche normal se reúne en la parte superior del tubo de ensayo un coágulo (caseína) y el líquido inferior es límpido; en el caso que la leche fuera adicionada de bicarbonato de sodio, el coágulo queda en el líquido el cual permanece opaco y lactecente.

Se filtra y el filtrado tratado por 8 á 10 gotas de cloruro de fierro en solución reciente al 10%. Con la leche normal no se observa ninguna coloración, o bien toma el líquido color ligeramente amarillo; pero si existe bicarbonato de sodio se forma un abundante precipitado amarillo rojizo. La misma reacción se manifiesta en la leche no filtrada después de permanencia en baño maria.

En vez de aspirina en polvo se puede usar la aspirina en solución alcohólica saturada (1 á 2cc), la leche normal puede á lo sumo tomar coloración amarillenta pero no el tinte rojizo de

H27,

la presencia del bicarbonato de sodio.

La experiencia ha demostrado a su autor Ferrari Lelli, que la sensibilidad es suficiente para permitir descubrir la presencia de 0,5 %.

Si la cantidad es menor debe prolongarse el tiempo necesario para saponificar la aspirina.

CONSERVADORES ORGANICOS.-

Acido acético, ácido fórmico, aldehida fórmica, ácido benzoico y derivados, ácido salicílico, abrastol, b naftol y derivados. Sacarina.

Este conjunto de conservadores orgánicos es de uso bastante frecuente en los alimentos diversos que constituyen el sosten del hombre.

El ácido acético es el solo permitido universalmente, el ácido fórmico, la aldehida fórmica, el abrastol, b naftol son prohibidos en todos los paises; en cambio los demás son tolerados en algunos y prohibidos en otros; así el ácido benzoico y el ácido salicílico son tolerados en Norte América siempre que la dosis así como su empleo se haga notar en los rótulos de los envases. En cambio paises como Francia se muestran francamente desfavorable á su empleo, castigando severamente á los negociantes que lo emplean.

ACIDO ACETICO.- Es un conservador bastante empleado en la preparación de algunos alimentos, en particular las legumbres las cuales se prestan bien á esta clase de conservación.

Los legumbres que se desean conservar por este medio son cortados en pedazos más ó menos grandes según su tamaño, limpiados y blanqueados por medio del agua caliente, luego secados entre paños y puestos en envases metálicos ó de vidrio que contengan vinagre.

En la economía doméstica se emplean una serie de fórmu-

las en las cuales son conservados los alimentos más diversos que no entraremos á describir, por ser conocidas por todo el mundo.

ACIDO FORMICO Y ALDEHIDA FORMICA.-El ácido fórmico, es empleado como conservador en los jugos de frutas, se han obtenido buenos resultados en jugos de limón con sólo 0,25%; pero siempre se ha considerado como sofisticados aquellos que contienen más de 0,136 %.

Estudios modernos han demostrado que no puede considerarse nocivo, sin embargo de desear seria, que no se use y solo en caso de necesidad se emplease, el benzoico.

Woodman y Burrell han hallado y estudiado especialmente el siguiente método para su investigación en los alimentos,

50 gramos de la sustancia deseada, se tratan con 20 cc de ácido fosfórico al 20 % y sometidos á un arrastre con vapor de agua, después de haber sido sometidos á una agitación violenta afín de mezclar convenientemente el todo.

La corriente de vapor de agua será llevada progresivamente con el fin de evitar mucha condensación de agua. Cuando han pasado 200 á 300 cc se obtiene la totalidad del ácido fórmico, deteniéndose el arrastre.

El líquido así obtenido es tratado con 2 cc de ácido acético al 30 % (libre de ácido fórmico) y 0,2 de lechada de cal, si el líquido destilado es muy ácido se puede emplear mayor cantidad de lechada, se evapora á fuego directo hasta donde sea posible á fin de evitar la formación de costras que dificultarían las operaciones ulteriores.-

El residuo llevado á seco es puesto en un tubo de ensayo cerrado por un tapón que lleva un tubo de desprendimiento, que se sumerge en otro tubo de ensayo que contiene 3 cc de agua fría. El tubo que calienta al rojo gradualmente, el ácido fórmico da formaldehida que se caracteriza por la prueba de la fuscina como se verá más adelante.

El líquido destilado se compara con un tipo aconsejado por los autores, el cual se prepara como sigue:
8 cc de cloruro cúprico (12 grs de $\text{Cl}_2 \text{Cu}$, 2 H_2O en 100 cc),
12,5 cc de $\text{Cl}_2 \text{Co}$ (24 grs de cloruro de cobalto, 6 H_2O y 100 de HCl , llevar a 1000 con agua destilada).

En el caso de existir ácido fórmico se produce una coloración 3 á 4 veces superior al tubo testigo; se usa este tipo porqué aún no habiendo ácido fórmico podría formarse una coloración rojiza que daría lugar á confusiones.

Los autores del método lo han aplicado á una serie de productos alimenticios comprobando su bondad.

El ácido fórmico existe naturalmente en las frambuesas según lo ha podido demostrar Rohreg, en 100 grs de las cuales halló 0,0001761 en el caso de las frutas maduras, en las fermentadas sólo halló 0,0000722.

Wagner, para su investigación usa el método siguiente: destila los frutos machacados ó los jugos de frutas tal cual, con vapor de agua, procediendo á un arrastre con vapor, el cuál extrae el ácido fórmico que estos contienen, el líquido del arrastre es saturado con soda y luego evaporado con las mismas

precauciones anteriores á sequedad y luego tratado con ácido sulfúrico concentrado. El formiato se descompone dando óxido de carbono que se mide y del cual se deduce el ácido fórmico, sabiendo que 1/2 cc de óxido de carbono corresponden á 0,001 de ácido fórmico.

ALDEHIDA FORMICA.-La aldehida fórmica, formalina ó formol, nombres bajo los cuales se le conoce en el comercio, es un anti-séptico poderoso, mucho más activo que el bicloruro de mercurio empleado en las condiciones habituales del 1 por mil. Una parte en 5000 de la solución del comercio al 40 %, detiene la putrefacción del caldo de carne.

La solución de aldehida fórmica del comercio no es pura,pués además contiene como impurezas, ácido acético, ácido fórmico, productos piroleñosos y sales de cobre. Por envejecimiento se polimeriza formándose paraformaldehida y trioximetilene que por su ingestión pueden provocar vómitos.

Algunos autores como Trillat, sostienen la inocuidad absoluta del formol, habiendo probado que los animales pueden vivir en una atmósfera de este cuerpo sin sufrir accidentes algunos,aún por su absorción.

Para Linossier seria un buen anti-séptico intestinal, pero retardaria la digestión pancreática de los albuminoideos, en cambio para Buch y Van der Linden sería un veneno del sistema nervioso. A pesar de estas divergencias la nocividad de este producto ha triunfado, Armand Gautier en 1896 y Dubrisay en 1897 participaron á la Academia de Medicina y al Consejo Superior de Higiene de Francia la prohibición de su empleo en la conservación de los productos

alimenticios.

En Alemania y demás países, Italia, Suiza, etc. existe la prohibición absoluta de su empleo en la preparación y conservación de los productos destinados á la alimentación humana.

Experiencias hechas en estos últimos años por V. Piutti con cobayos y conejos á los cuales inyectó desde 0,5 á 4 % de formol en solución acuosa; habiendo sacrificado los animales ocho días después de la última inyección, observó al efectuar la autopsia, una degeneración de los riñones, con cilindros hialinos y concreciones calcáreas depositadas en los canaliculos urinarios, notándose además una degeneración grasa, con reblandecimiento del epitelio general. Sin embargo en vida no se observó ningún fenómeno que hiciera sospechar una acción tan profunda, no constatándose nunca albúmina en las orinas.

Frederik D. Chester y Thomas R. Brown estudiaron la conservación de la leche por la aldehida fórmica. Agregaron desde una parte en 800 hasta una en 40.000, observando la formación de organismos diferentes, á temperaturas variables, habiendo observado; que en 1 en 5000 las bacterias disminuyen durante las primeras 24 horas, para luego aumentar rapidamente.

En uno en cuarenta mil manteniendo la leche á temperatura variable entre 60 y 70 F, constataron que es un preservativo suficiente contra las fermentaciones nocivas, no habiendo ninguna razón para creer que esta adición puede resultar peligrosa para el consumidor.

En las carnes se suele también emplear como agente de

conservación, en esta á veces se suele condensar formando trioxi- metileno, no pudiéndose investigar sinó por el método de Trillat.

Como se emplea generalmente en la leche, trataremos sobre todo de su investigación y dosage en este caso, pudiéndose emplear los mismos métodos en el caso de las demás sustancias, después de haberles hecho sufrir un tratamiento preliminar.

En la leche se emplean generalmente los métodos siguientes:

1-Mezclar 5 cc de leche con 0,1 de ácido nítrico puro y 100 cc de ácido clorhídrico, agitar fuertemente y llevar esta mezcla al baño maria calentando á 50 grados durante diez minutos. Se enfria luego rapidamente á 15 grados; la presencia de formol es indicada por una coloración violeta más ó menos intensa según la proporción de formol existente. Esta reacción es muy sensible, pues aún se percibe netamente con cantidades de aldehida que varian de 0,2 á 6 en un millón.

2-Si se añade á 5 cc de leche que contengan formol, ácido sulfúrico con una gota de solución de cloruro férrico, se produce en la zona de separación una intensa coloración azul debida á la acción oxidante de este último cuerpo (Hehner).

3-A 5 cc de leche se agregan más o menos 5 grs de sulfato de sodio en polvo grueso, dejando caer por las paredes del tubo de ensayo 10 cc de ácido sulfúrico concentrado, se producirá una coloración violeta sensible al 1 en 250.000, en el caso que existiera metanal (Luebert).

4-Investigación por la floroglucina. Se usa una solución de floroglucina completamente incolora al 1 por mil y una solución al 10 $\frac{1}{2}$

de hidrato de sodio. Para su ensayo se procede de la manera siguiente: á 5 cc de leche contenidos en un tubo de ensayo se agregan 2 á 3 cc de la solución de floroglucina, se agita, y luego se agregan 2 cc de la solución alcalina. Cuando la leche es pura, la mezcla toma un tinte blanco verdoso, volviéndose semi-transparente; si la leche ha sido adicionada de formol se desarrolla una coloración roja salmón fugaz, que desaparece al cabo de algunos instantes. La coloración es muy viva con una leche formolada á la dosis de 1:100.000, siendo nítida aún en 1:500.000; y perceptible al millonesimo por comparación con leche pura. (Jorinssen). Si se opera en caliente y con ácido clorhídrico concentrado en lugar de soda, se produce un precipitado blanco y luego rojizo con fluorescencia (Weber y Tollens).

5-Investigación por el fenol. Se destilan 100 cc de leche, escogiendo 20 á 25 cc de líquido, se agregan algunas gotas de fenol disuelto en agua, vertiendo encima ácido sulfúrico, de manera que los líquidos se mezclen lo menos posible. En presencia de formol se produce un anillo rojo carmín característico en la zona de contacto de los dos líquidos.

En el caso de tratarse de sustancias al estado sólido, se dividen finamente, triturándolas con agua acidulada por ácido sulfúrico, agregándole un exceso de sulfato de sodio seco y pulverizado. El líquido así obtenido es destilado en un balon grande á temperatura baja, luego en el destilado pueden efectuarse las reacciones anteriores ó la siguiente que también dá buenos resultados; á 1 cc del destilado se agregan dos gotas de una solución de clorhidrato

de fenilhidracina y un gramo y medio de acetato de sodio disuelto en 100 cc de agua, en fin 2 gotas de ácido sulfúrico, produciéndose una coloración verde en el caso de existir formal.

Las reacciones anteriores tienen el inconveniente de ser comunes á otras aldehidas, además de no ser positivas en el caso que á esta se hubiera polimerizado ó se hubiera agregado bajo este estado. Es más conveniente á fin de tener absoluta seguridad usar el procedimiento de Trillat, mediante el cual también puede dosarse.

El procedimiento de Trillat consiste en combinar la aldehida fórmica con la dimetilanilina y á oxidar la base resultante por medio del bioxido de plomo, obteniéndose así una coloración azul estable á la ebullición, correspondiendo á una reacción netamente definida. La dimetilanilina á emplearse, debe ser rigurosamente rectificada, con un punto de ebullición de 192-193, conservándola en frascos cerrados al esmeril.

Para su ejecución se destilan 100 cc del líquido á analizar, ó si se trata de sólido se toman 100 grs los cuales son tratados como vimos anteriormente; cuando han destilado 25 á 35 cc de líquido se suspende la destilación, tratándolos con 1/2 cc de dimetilanilina pura y 5 cc de ácido sulfúrico al 1 %, en un pequeño frasco que se tapa y se pone al baño maria á temperatura de 50 grados. Después de una hora de calefacción, la condensación se halla terminada, se vierte el contenido en un balon de 500 cc y se diluye más ó menos á 100 cc, alcaliniza

fuertemente con 5 cc de lejía de soda. Una vez conseguido esto se somete á una violenta corriente de vapor de agua, arrastra totalmente la dimetilanilina, lo que se reconoce cuando no pasan más gotas aceitosas de este cuerpo, lo que exige alrededor de 20 minutos.

La base resultante de la unión de la dimetilanilina con el formol queda en el residuo, siendo suficiente para su investigación cualitativa, acidular el líquido con ácido acético, extraer algunos centímetros cúbicos, agregar una traza de bioxido de plomo en suspensión en el agua (2 á 3 grs de bioxido en 100 cc de agua destilada), para ver aparecer á la ebullición una coloración azul cielo característica del hidrol, que desaparece en frío, para volver á aparecer nuevamente en caliente.

Para el dosage de la aldehida se opera sobre la totalidad del líquido alcalino, que se extrae por éter. Por evaporación del éter, se obtienen cristales de tetrametildiamidodifenilmetano, del peso del cual se deduce el de la aldehida fórmica: $\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot 2\text{CH}_3)_2$.

El procedimiento es un poco largo exigiendo manipulaciones cuidadosas; llavandolo bien, es sumamente sensible, siendo la reacción específica de la aldehidafórmica. He tenido oportunidad de realizarlo varias veces en leches y carnes á las cuales yo mismo he adicionado una ó dos gotas de aldehida, obteniendo siempre resultados positivos.

Leonard y Smith proponen en el caso de la leche emplear el siguiente método: 100 cc de leche son adicionados de lcc de ácido sulfúrico al tercio, se destila recogiendo 20 cc ó sea la

132

quinta parte del volumen empleado, este líquido según ellos contiene los 33,33 β del formol total. Luego titulan por el cianuro de potasio normal décimo, de la manera siguiente: Adicionar 10 cc de nitrato de plata normal décimo de 6 gotas de ácido nítrico diluido al 50 β y 10 cc de cianuro de potasio á 6,20 por mil, completar con agua destilada hasta 50 cc, agitar, extraer 25 cc del líquido y titular el exceso de plata por medio del sulfocianuro de amonio.

Hacer un segundo ensayo, tomando 10 cc de nitrato de plata y tratarlos como anteriormente pero mezclando previamente á los 10 cc de cianuro de potasio la solución de formol.

La diferencia entre los dos ensayos multiplicado por dos, da la cantidad de cianuro de potasio que ha sido absorbida por el formol en función del sulfocianuro normal diez.

1 cc de sulfocianuro normal diez = 0,0015 de aldehida fórmica.

Para mayor claridad citaremos un ejemplo, supongamos que en el primer caso se han necesitado de solución normal décimo 12 cc de sulfocianuro de amonio, en el segundo 15 cc; la cantidad de aldehida fórmica contenida en la leche será:

$$(15 - 12) \cdot 2 \cdot 0,0015 = 0,009 \cdot 100/33,33.$$

El procedimiento no es muy riguroso pero puede ser usado en casos comunes, por su rapidez.

En los vinos también se suele emplear la aldehida fórmica ó sinó la urotropina que es un generador de esta.

La reacción empleada para su investigación es también aplicable para la aldehida fórmica, estando basada en la colo-

ración azul que luego pasa á pardo en presencia del reactivo de Marquis modificado.

La reacción es la inversa de la de la codeína por el reactivo citado. El ensayo se efectúa así: En una cápsula de procelana en la que se ha introducido una traza de aldehído fórmico con un fragmento de codeína, basta agregar una gota de ácido sulfúrico concentrado, remover con la punta de un agitador para homogeneizar la mezcla, calentando luego al baño maria para ver aparecer al cabo de algunos segundos, una coloración azul pasando luego al pardo poco á poco. Operando de esta manera el tinte azul obtenido es más puro y más estable que si se utiliza ácido ligeramente hidratado, alejando la cápsula del baño maria en cuanto el color azul comienza á manifestarse. El ácido que se aconseja emplear es una mezcla de 85 cc de ácido puro á 66 Bmé y 15 cc de agua destilada.

La sensibilidad de esta reacción es bastante grande para poder ser empleada en la investigación del formol, sobre todo si se parte de cantidades un poco grandes. La aldehído etílico y el furfurol no dan esta coloración azul.

El método al bisulfito empleado por Rouillard y Coujon no parece susceptible de las recriminaciones de que ha sido objeto. Aplicado por un químico habituado á bien juzgar la intensidad de la reacción, no es posible una confusión entre el formol y la aldehído etílico.

Para su investigación en el vino, se procede así: En un balon se vierten 100 cc de vino, cerveza, sidra, etc. que se acidulan por

5 á 6 gotas de ácido sulfúrico concentrado. Se destila recogiendo 50 cc, en un balon al cual se agrega un poco de magnesia calcinada y un fragmento de papel tornasol, se tapa y se agita hasta que el papel de tornasol haya tomado tinte azul. Se lava el tubo del refrigerante con un poco de agua y se destila el líquido alcalino, del cual se recogen 10 á 15 cc en un tubo en el cual se ha vertido previamente 1 cc de amoniacó. Se forma así urotropina que después de un tratamiento, se somete á la reacción expuesta al principio.

El líquido amoniacal es vertido en un cristizador de vidrio, análogo á los que se usan para las determinaciones de extracto, evaporandolo en el vacio hasta el dia siguiente, en presencia de ácido sulfúrico.

La evaporación terminada se lava 2 ó 3 veces el cristizador con 1/2 cc de agua destilada. El agua de lavage que no hay que filtrar es introducida en una pequeña cápsula, se agregan 2 gotas de amoniaco puro y se evapora en baño de maria hirviente sobre un alveolo cuyo diametro no debe ser mayor de 2 centímetros, evitando así un sobre calentamiento que podria acarrear ligeras pérdidas de urotropina. Después de evaporación completa, se deja enfriar la cápsula, se introduce un fragmento de codeina que se pisa con un agitador y se distribuye por la cápsula, se agregan una ó dos gotas de ácido sulfúrico puro e hidratado, al principio la mezcla se pone al baño maria hirviente; y en menos de 5 minutos, si el vino ha sido adicionado de aldehida fórmica ó urotropina aparece una coloración azul. Los tintes obtenidos por doble destilación son

11401

muy puros, porque muchas impurezas de naturaleza ácida ó alcalina han sido así retenidas.

En cuanto á la aldehida etílica que también existe en los vinos, por una circunstancia especial pasa enteramente con el amoniaco en el ácido sulfúrico durante la evaporación en el vacío, con lo que su presencia, alteraría la coloración azul.

La sensibilidad de este procedimiento efectuado en buenas condiciones es muy grande, como puede juzgarse por los resultados obtenidos.

Con 20 mg de formol se obtiene coloración azul intenso.

" 10 " " " " " " " " nítida.

Con 5 " la reacción es aún sensible á pesar que el color azul tiene tendencia á pasar al purpúreo.

Para más exactitud puede operarse sobre 200 cc recibiendo 100 cc en la primera destilación y 20 ó 25 en la segunda, con este artificio se logran caracterizar 2 á 3 mg por litro.

He de terminar mencionando un hecho importante.

Ciertos tratados de toxicología dan como característica de la codeina la acción que el ácido sulfúrico ejerce sobre este alcaloide (coloración azul). Este color sin embargo no es constante; no se observa sino cuando el ácido sulfúrico tiene hierro. Es conveniente emplear en la reacción citada ácido sulfúrico puro y ensayar su acción sobre la codeina (a la temperatura del baño maria) después de haberlo hidratado. Si este ácido sulfúrico no contiene hierro la reacción no se produce.

ACIDO BENZOICO

El ácido benzoico es un antiséptico usado en la conservación de los alimentos en general desde hace más de cuarenta años, sobre todo en la conservación de las carnes, sustancias grasas, manteca y leche, ya sea directamente bajo la forma de ácido benzoico ó de benzoato de sodio.

En estos últimos tiempos se usan también derivados amidos del ácido benzoico, conjuntamente con sal, nitro y ácido cinámico. Este antiséptico es principalmente usado en las carnes en Alemania en cuya legislación no se cita entre los productos prohibidos, en cambio en Norte América su uso es tolerado siempre que sea declarado, en Francia es completamente prohibido por el Consejo Superior de Higiene desde el año 1888 por una comunicación de G. Pouchet.

En Alemania es tolerado en los jugos de frutos, en el limón por ejemplo en el cual bastaría en la proporción de 0,1 %.

En Leipzig han habido sentencias desfavorables para su uso en los alimentos.

No debería tolerarse, debiendo ser considerado nocivo á la salud, pues no solo es antifermentativo, sino que además interviene en los fenómenos de asimilación y desasimilación, del organismo, sobre todo en estos últimos favoreciendo la desasimilación de los albuminoideos, pudiendo causar disturbios digestivos.

Su poder antiséptico parece ser mayor que el del ácido salicilico, antes del cual debiera ser tolerado.

Investigación en los Alimentos.-Debido á su poca solubi-

lidad se le extrae de los alimentos en general mediante el alcohol, éter ó agua alcalinizada. En las soluciones alcohólicas ó eteréas obtenidas se evapora suavemente el disolvente, investigando el ácido benzoico por su olor, sublimación ó determinación de su punto de fusión.

El residuo obtenido después de evaporación del disolvente, se toma por agua caliente, siendo exactamente neutralizado y luego adicionado de percloruro de hierro neutro, con el cual dá un precipitado característico de benzoato de hierro, color rojo carne, soluble en ácido clorhídrico dejando en libertad el ácido benzoico.

Puede también emplearse la coloración amarilla que da al ser transformado en ácido metadinitrobenzoico. Se procede de la siguiente manera, el residuo obtenido es tratado por ácido sulfúrico lo cual lo transforma en ácido sulbenzoico, que con algunas gotas de nitrato de potasio se transforma en ácido metadinitrobenzoico, la sobresaturación del ácido así obtenido por el amoniaco produce una coloración amarilla que se vuelve roja en presencia de sulfuro de amonio por la formación de ácido amonio metadinitrobenzoico. (Reacción de Mohler).

Existen además métodos como el de Bravans, Jonescu-Deniges, Gruernert y Fischer, cuyos métodos operatorios son generalmente empleados en los laboratorios.

METODO DE BREVANS.—Se opera en la materia sólida, si esta no lo es se lleva á este estado por evaporación, procediéndose luego á una extracción con agua tibia, se filtra y al filtrado se agregan algunas gotas de ácido sulfúrico diluido, para

descomponer los benzoatos. El líquido así obtenido es agotado tres veces con una mezcla compuesta de partes iguales de éter sulfúrico y de éter de petróleo ó ligroina, en una bola de decantación. Se deja evaporar espontáneamente el producto extraído en un cristizador de vidrio, el residuo además del ácido benzoico, puede también contener ácido salicílico y sacarina; si estos existen en el producto analizado. Si el residuo presenta sabor azucarado existe seguramente sacarina. El ácido salicílico será investigado con el percloruro de hierro.

La presencia del ácido benzoico puede ser sospechada si el residuo obtenido, presenta los caracteres siguientes: olor aromático especial, producción de vapores irritantes cuando se le calienta sobre una lámina de platino. Para caracterizarlo se procederá en un tubo de ensayo bien seco en el cual se introducen 1/2 cc de anilina, la cual tendrá en disolución 0,02 de clorhidrato de rosanilina por ciento, y luego una pequeña parte del residuo. Se calienta esta mezcla á la ebullición al baño de arena, á 164 grados durante 20 minutos después de haber sido recubierto de una pequeña ampolla de vidrio el tubo de ensayo.

Al cabo de cierto tiempo el líquido primitivamente rojo granate se vuelve azul más o menos violeta, si existe ácido benzoico. Se agregan algunas gotas de ácido clorhídrico y después agua, quedando así una materia azul oscura insoluble que se adhiere á las paredes del tubo de ensayo y que se recogen sobre un filtro.

Se lava con agua hasta que todas las materias violetas que se han formado durante la reacción hayan sido arrastradas, luego se disuelve en alcohol. (Formación de azul de anilina).

METODO DE JONESCU-DEHIGES.- Para investigar el ácido benzoico ó su sal de sodio, se acidifica primeramente con ácido sulfúrico ó clorhídrico y se extrae luego con éter. Se le puede también arrastrar por una corriente de vapor de agua después de su acidificación. El destilado es agitado con éter el que extraerá el ácido benzoico.

El producto de la extracción es llevado á seco, se disuelve en agua caliente se toma una porción equivalente a 4 cc en un tubo de ensayo, se le agregan 0,2 cc de ácido acético al quinto en volumen, 0,2 de cloruro de hierro oficial diluido al medio y 0,2 cc de agua oxigenada a un volumen, se lleva á la ebullición que se mantiene durante lo menos 15 minutos; si existe ácido benzoico se produce una coloración violeta, debido á una oxidación por el agua oxigenada, que transforma el ácido benzoico en ácido salicílico. La reacción es sensible aún para medio miligramo por centímetro cúbico. Para dosis más débiles es bueno proceder por comparación con un testigo conteniendo 4 cc de agua destilada y 0,2 cc de los reactivos precedentes, calentando en baño maria en vez de fuego directo.

Este método da buenos resultados en la manteca según ha podido comprobar Marchandier, quien aconseja operar de la manera siguiente: en un frasco de Erlenmeyer conteniendo ya 20 cc de agua destilada, se introducen 25 grs del producto graso,

manteca, etc., con un poco de piedra pomaz y 1/2 cc de ácido sulfúrico. Unir á un refrigerante á bolas y calentar; recoger 15 cc de producto destilado y luego agregar:

1-Solución oficial anterior de cloruro férrico al 1%, nó debiendo en ningún caso, esta adición provocar tinte que desde luego enmascararía la reacción.

2- 2 gotas de agua oxigenada á doce volúmenes diluida al décimo. Agitar y dejar en reposo. Al cabo de un tiempo más ó menos largo de 3 á 6 horas, aparecerá en el caso de existir ácido benzoico, una coloración violeta muy nítida que persiste por varias horas.

Operando en mantecas y grasas á las cuales se les había adicionado de 1 á 4 gramos por Kg. no se obtuvo nunca resultado negativo.

Como se vé este método está basado en la oxidación del ácido benzoico por el agua oxigenada en ácido salicílico y caracterización por el cloruro férrico.

Marré en la investigación de este ácido en las carnes por este método pone en duda la fidelidad del mismo.

3-Método de Gruenert y Fischer.-Este método es especialmente usado en las carnes y las grasas. Está basado en que el ácido benzoico fundido en los álcalis caústicos dá al lado del ácido paraoxibenzoico pequeñas cantidades del derivado ortooxibenzoico ó ácido salicílico.

La facilidad con la cual puede caracterizarse el ácido salicílico mediante el percloruro de hierro, hace que este pro-

cedimiento sea muy usado para la investigación del ácido benzoico.

La sustancia examinada es extraída con alcohol á 50 % en presencia de ácido sulfúrico diluido. El extracto obtenido es filtrado, vuelto alcalino y expulsado el alcohol al baño maria. El residuo adicionado de agua destilada hasta volumen conveniente, es acidulado, llevado á la ebullición y luego filtrado, después de enfriado. El filtrado es agitado con éter, luego las soluciones etéreas evaporadas suavemente al baño maria, y el residuo fundido con un álcalis. La masa obtenida es tomada por ácido sulfúrico diluido y extraída con éter. Después es evaporado á sequedad, y efectuada la reacción del ácido salicílico con las precauciones usuales.

El Dr. Francisco Marre, perito químico en los Tribunales del Sena, ensayó estos diferentes métodos en un caso de carnes remitidas que contenian pequeñas cantidades de ácido benzoico, hallando que los métodos 1,2,3, son inseguros, pues halló resultados diferentes; después de investigaciones ácientos ideó el siguiente procedimiento, que permite investigar pequeñas dosis de ácido benzoico en las carnes en conservas.

Aconseja sacar una muestra media de 20 grs de acuerdo con las reglas clásicas que permite efectuar un a toma que representa la media del producto analizado. Se procede á la desecación de la muestra de ensayo, la cual es llevada al baño maria primero y luego á la estufa de agua en donde se deja durante seis horas a 100°. Asegurándose por dos pesadas que á

partir de este momento no pierde sino una débil fracción de su peso.

Para mayor seguridad si se quiere se puede terminar la eliminación llevando á la campana á presión reducida, en presencia de ácido fosfórico anhidro.

La masa así desecada es mezclada con arena pura y minuciosamente lavada al ácido sulfúrico y luego al agua destilada. Por medio de un agitador de vidrio chato en su extramidad, se efectua una trituración completa, se vierte sobre la masa arena hasta que entre todo el peso sea ligeramente superior al de la muestra tomada. Se prosigue la trituración de manera que la arena penetre homogeneamente en la masa, lo que favorecerá la acción ulterior de los reactivos.

En un tubo de 20 cm de largo y 15 mm de ancho, terminado en punta en uno de sus extremos, usado en las extracciones por desplazamiento, se coloca en la parte inferior un tapón de algodón hidrófilo, se vierte sobre este arena hasta 1 cm de altura y luego encima la mezcla anterior, se vierte bencina cristalizabile ó tetracloruro de carbono de manera que el disolvente ocupe un alto más o menos igual al de la mezcla arena y conserva. Luego se tapa solidamente con un tapón de corcho. Poco á poco el líquido penetra por inhibición en la arena, la que disuelve la materia grasa; no teniendo acción sobre la fibre y pulpa de la conserva, respetando igualmente el ácido benzoico y sus derivados.

Después de media hora de contacto se destapa la extramidad del tubo, dejando escurrir el líquido, se repite esta opera-

ción varias veces prolongandolas solamente durante cinco minutos cada vez, asegurándose que el disolvente no deja más residuo, se lleva el tubo á la estufa á 100 grados, en menos de una hora toda traza de bencina ha sido expulsada.

Se vierte en el tubo ácido sulfúrico al décimo hasta empapar toda la masa, procediendo como en el caso anterior, se lixivia luego con agua destilada caliente á 80-85° C. preferentemente, se extrae esta con éter; siendo este evaporado, dejando cristalizaciones arborescentes blancas en las paredes del vaso, Para su caracterización se procede como en el método de Brevans. En las mantecas y grasas pueden usarse también los métodos de Halphen y Robin. En ambos métodos se usa la reacción del ácido amoniometadiamidobenzoico.

METODO HALPHEN.- Se funde primeramente la manteca sobre agua saturada de cal, mezclandola con el agua, debiendo esta permanecer alcalina, separar luego la capa acuosa de manteca y volverla ácida por un exceso de ácido fosfórico, agitar esta solución con 1/2 de su volumen de éter sulfúrico haciendo desaparecer las emulsiones si se presentaran, mediante unas gotas de alcohol. Evaporar espontaneamente el éter, el residuo debe permanecer anhidro. Vertir en la cápsula que contiene el residuo 2 cc de ácido sulfúrico, calentar sin pasar 100-110 grados agitando.

Después de enfriar agregar 0,2 cc de ácido nítrico fumante, homogenizar y vertir el líquido en un tubo de ensayo de 16 cm de largo, calentar encima de un pico de Bunsen evitando que la llama toque el fondo del tubo, se cesa de agitar en cuanto la masa comienza a hervir.

Mantener el tubo inmovil hasta que los vapores que lo llenan tienden á escaparse. Después de enfriamiento, se agraga agitando 5 á 6 cc de agua que producen calor y vapores nitrosos.

Agregar poco á poco agitando después de cada adición; sulfito de sodio en solución acuosa saturada hasta que se produzcan más vapores amarillos en el tubo. Homogenizar y después de enfriamiento, vertir poco á poco á la superficie del líquido amoniacal puro.

En presencia de ácido benzoico se produce una coloración rojo anaranjado. Para el buen éxito de la operación el autor recomienda seguir estrictamente el método operatorio.

METODO DE ROBEIN.-Consiste en agitar en una bola de decantación 25 de grs de manteca fundida y caliente, agregando una mezcla de bicarbonato de sodio 0,40-alcohol á 95°, 15 cc - agua 50 cc; y abandonar luego el reposo durante 10 minutos.

Decantar el líquido alcalino en un balon, acidularlo con 7 á 8 gotas de ácido sulfúrico ó clorhídrico y calentar hasta comienzo de ebullición. En este momento agregar un poco de talco, agitar durante 1 ó 2 minutos, filtrar sobre filtro mojado.

Introducir el filtrado en una bola de decantación y agitarlo con 40 cc de éter; después de reposo decantar el líquido acuoso, lavar el éter una vez, con 200 cc de agua adicionada de 5 cc de alcohol á 95°. Agitar el éter así lavado, que contiene el ácido benzoico, con una mezcla de 20 cc de agua-5 cc de alcohol a 95° y 0,2 á 0,3 de bicarbonato de sodio; decantar después de reposo, la solución alcalina en una cápsula que se evapora al baño

Evaporar el disolvente al baño maria, llevando el residuo á seco, en frío, en una corriente de aire. El ácido benzoico cristaliza, se le disuelve en alcohol y luego se titula con una solución alcalina teniendo en cuenta que 1 cc normal es igual á 0,0122 de ácido benzoico.

2º En un frasco aforado de 300 cc se introducen 100 grs. de sustancia. Se agrega amoniaco hasta alcalinidad luego 5 grs de cloruro de sodio pulverizado, 5 cc de lechada de cal. Se completa á 300 cc con agua destilada y se filtra. 150 cc del filtrado son acidulados por ácido clorhídrico y extraídos cuatro veces con éter. Los extractos son evaporados á temperatura ordinaria, el residuo tomado por alcohol absoluto y neutralizado con soda, se concentra y se precipita por el nitrato de plata. El benzoato de plata es lavado con una solución alcohólica saturada de benzoato de plata, y con éter, en fin sacado y luego es pesado; deduciéndose así el ácido benzoico.

La reacción descubierta por la Señorita Jonescu es aplicable á los alimentos en general, siendo recomendada por Halphen, Marchandier, Thomann, Denigé, Bierath, Philippe y Fleury. Fischer y Gruenert establecen sin embargo que es inferior al método de Mohler modificado.

Fleury hace notar que la reacción Jonescu se produce muy despacio en las soluciones frías, aconsejando la adición de sulfato ferroso, el que la activa notablemente por su acción catalítica. Este operador procede así, 10 cc de la solución que se desea investigar, la cual debe contener de 1 á

5 mmg de ácido benzoico, son tratados por tres partes de cloruro férrico y luego por tres partes de peróxido de hidrógeno de 12 volúmenes diluida al décimo y finalmente tres partes de solución de sulfato ferroso al 3 %. Los reactivos deben agregarse en el orden enumerados, agitando después de cada edición de uno de ellos. Después de medio minuto aproximadamente, la reacción comienza y la coloración violeta alcanza el máximo al cabo de 5 á 10 minutos. Según Fleury la sensibilidad de la reacción es de 0,0002 gr de ácido benzoico.

Von der Heide y Jacob descubrieron los diferentes métodos para hallar el ácido benzoico en los vinos. La muestra de vino es alcalinizada y evaporada hasta expulsión del alcohol. La solución restante es acidificada, sometida al arrastre por el vapor de agua y el destilado, extraído con éter. La solución etérea es evaporada y el residuo tratado por uno de los métodos citados á fin de diagnosticar el ácido benzoico. Este método ha sido preconizado por Polenske como muy seguro.

Para la investigación del ácido benzoico en la leche Revis emplea el siguiente método: 100 cc de leche son calentados con 200 cc de agua destilada y 5 cc de carbonato de sodio al 10%, la mezcla calentada en agua hirviendo durante 2 ó 3 minutos, luego se adicionan 10 cc de cloruro de calcio en solución al 20 % continuando la ebullición hasta que toda la caseína sea coagulada, se filtra y el filtrado neutralizado con ácido clorhídrico en presencia de papel litmico. A esta solución así neutralizada se le agrega 10 cc de hidrato de potasio en solución al 3,118 %, y el

líquido filtrado nuevamente. El filtrado es llevado á un embudo de decantación, acidificado con ácido clorhídrico y extraído con 50 CC de éter. El éter es separado por decantación, lavado tres veces con un poco de agua; se agregan 10 cc de agua y un poco de solución de fenolftaleína y la solución adicionada de hidrato de bario en solución saturada, agitando hasta permanencia del color rojizo. La solución es nuevamente filtrada, evaporada hasta 5 cc y filtrada, recibiendo el filtrado en un tubo de ensayo, agregando ácido acético hasta decoloración, cuando este término se ha alcanzado se adiciona una parte de cloruro férrico neutro al 10 %. Con 0,02 % de ácido benzoico se produce un precipitado característico de benzoato de fierro. Para el examen de las carnes, se puede también emplear este método. Una nueva reacción para el ácido benzoico fué descubierta por Schmatolla. Esta es la siguiente: una solución de 20 cc que contiene el ácido-benzoico es tratada por 5 cc de agua oxigenada y por una solución reciente de 5 gr de sulfato de fierro al mínimo y 5 grs de ácido bórico en 100 cc de agua, una coloración gris ó gris azulado aparece al cabo de algunos segundos.

ACIDO SALICILICO Y DERIVADOS.-

El salicilado de las materias alimenticias es una práctica vieja de la conservación de los alimentos. Dubrisay en su relación al Comité consultatif d'Hygiene de France (1880), señala las dosis encontradas por Girard del Laboratorio Municipal de París, en las diferentes sustancias, que variaban desde 0,20 en los dulces y frutas llegando hasta 2 grs en los vinos.

Calculando la dosis que un hombre adulto podría ingerir, si la práctica del salicilado sería tolerada, llego á establecer que se ingeriria de tres á cuatro gramos de este ácido por día. A estos cálculos los defensores del ácido salicílico, responden que a menudo en terapéutica se pasan estas dosis nó produciéndose accidentes serios. Es de hacer notar que estas dosis el médico no las administra á ciegas, á todos sus enfermos, grandes ó pequeños; sinó que en cada caso no aconseja su uso sinó después de una revisión preliminar, administrando la dosis que según su criterio es la más conveniente á cada paciente en particular; cosa que no sucede con los alimentos.

Experiencias bien llevadas han demostrado que una dosis aún menor de tres gramos han determinado en enfermos cuyo funcionamiento renal es defectuoso aún en pequeña escala, accidentes graves que son mucho más perceptibles en ciertos casos de enfermedades de algunas vísceras tales como: riñones, hígado, etc., pudiendo acarrear con sólo dosis mínimas disturbios graves en ciertas personas de susceptibilidad individual hacia este ácido, además de una serie de razones que escapan á nuestra observación.

Los accidentes producidos por la ingestión del ácido benzoico, que han podido ser observados son los siguientes: Disturbios digestivos, náuseas, vómitos, sensación de quemadura en la garganta y al nivel del estomago, hipertrofia congestiva del hígado, además de desarreglos nerviosos, pero de todos los aparatos el que más á menudo se halla más interesado es el aparato renal, en el caso de absorción lenta y prolongada de este ácido aún en dosis medicamentosa, se observan frecuentemente: albuminuria, congestión renal y á la larga alteración de los epitelios que se traduce por nefritis parenquimatosa, con su cortejo de alteraciones: edemas, uremia, etc. Las hematurias han sido observadas en ciertos casos, las erupciones cutaneas no son raras en esta clase de intoxicaciones, en fin en la mujer en cinta existen probabilidades de aborto (Bucquoy, Hutinel, Balette, etc.) y en las nodrizas la eliminación del ácido salicilico por la leche es tan breve, que llega al punto de ser encontrado cuarenta minutos después de ser ingerido, en las orinas de los chicos alimentados por una mujer sometida á esta medicación.

Se comprende facilmente que la adición del ácido salicilico, á las sustancias alimenticias, debe ser rigurosamente prohibida. Su poder antiséptico fué estudiado por Kolbe, el cual lo halló bastante enérgico, teniendo la ventaja de ser inodoro y sabor poco pronunciado.

A pesar de la inocuidad sostenida por este autor y Meyer; esta no ha podido triunfar siendo desde un principio

prohibido su uso en la conservación de los víveres en todos los países y especialmente en Francia por una circular ministerial que lleva fecha del 7 de Febrero de 1881.

La razón de su prohibición, tuvo raiz en una comunicación al Comité Consultativo de Higiene Pública de Francia que lleva fecha 15 de Noviembre de 1880, por el miembro relator Dubrisay, las cuales fueron aprobadas por esta institución.

Entre otras consideraciones Dubrisay expone que: el ácido salicílico no es antifermentativo de las sustancias alimenticias, sino á condición de ser usado en dosis elevadas siendo en esta forma tóxico. Consideraba además como sospechosas cualquier sustancia que lo contuviera en cualquier dosis, aconsejando la prohibición de venderlas.

Estas disposiciones prohibitivas fueron objeto de muchas observaciones y reclamos á dicho comité, el cual fué nuevamente invitado á estudiar la cuestión, pero sus conclusiones no variaron al ser expuestas años más tarde en 1884.

La Academia de Medicina de París, á solicitud del Ministro de Comercio, emitió las consideraciones siguientes sobre el empleo del ácido salicílico como agente conservador:

1^a Es establecido por observación médica, que dosis pequeñas pero repetidas y prolongadas de ácido salicílico ó de sus derivados, pueden determinar inconvenientes notables en la salud de ciertas personas particularmente sensibles á este medicamento, y en las que no tienen la integridad perfecta del aparato renal y de las funciones digestivas.

2ª Por consiguiente la adición del ácido salicílico y de sus derivados, aún en dosis pequeñas no puede ser autorizado.

En Alemania tampoco es tolerado, en cambio en Norte América su uso es permitido siempre que como en el caso del ácido henzoico este sea declarado en el envase así como la dosis empleada.

En Francia la cuestión surgió nuevamente en estos últimos años a raíz de la guerra; solicitando fuera permitido su uso en los dulces por espacio de tiempo limitado, dado la gran carestía del azúcar lo que hacia estos productos difícilmente conservables.

Los interesados aducian que su introducción seria solamente transitoria, durante la época de carestía del azúcar, evocando además que su uso era tolerado en Norte America.

Sometida la cuestión por el Ministerio correspondiente al Comité Consultatif d'Hygiene Publique de France; este se mostró nuevamente contrario á su uso, haciendo ver que el ácido salicílico sólo prevenia á los alimentos de la alteración, siendo empleado á dosis elevadas, y como bajo esta forma es nocivo al organismo en general y en particular al tubo digestivo y al riñón especialmente, pues este se vé obligado á eliminar fuertes dosis de este antiséptico, lo que le recarga notablemente su función, ya de por si bastante ardua.

Como hemos visto, el ácido salicílico no actua verdaderamente como antiséptico sinó á dosis elevadas; no deteniendo las alteraciones que pueden sufrir los alimentos cuando se emplea en dosis pequeñas, es lógico que no se permita en ningún caso, pues en el primero es perjudicial y en el segundo no tiene razón de

ser porqué en nada contribuye como conservador.

Su uso se halla sin embargo bastante generalizado en las bebidas hechas á base de jugos de frutas; en las conservas en almibar, dulces, etc.

METODO DE INVESTIGACION.-La investigación de este ácido se hace mediante el percloruro de hierro, que dá una coloración violeta muy nítida con cantidades muy pequeñas de este antiséptico.

La solución de cloruro férrico á emplearse debe ser lo más neutra posible, bastando pequeños indicios de ácidos minerales para que la reacción no se produzca; los ácidos orgánicos no la destruyen pero sí disminuyen notablemente su sensibilidad.

El percloruro de hierro que se empleará, se preparará agregando al percloruro de hierro de 45° Baumé su volumen de agua agregando luego por pequeñas porciones carbonato de calcio hasta que no se produzca más efervescencia; se agrega un ligero exceso se agita, deja reposar y luego se filtra, utilizándose el filtrado. Para su empleo se diluye con agua en el momento de su uso hasta que su coloración sea apenas amarilla; la adición de este reactivo debe hacerse cuidadosamente porqué un exceso haría desaparecer la reacción.

Su extracción debe efectuarse con el bencene procediendo previamente á una extracción con agua alcalinizada por carbonato de sodio al décimo con la cual se calienta la sustancia en el caso de ser sólidas hasta la ebullición, la cual se mantiene brevemente, se deja enfriar y luego se filtra sobre papel mojado, en

El filtrado se procede á su investigación, acidulando francamente el filtrado con ácido clorhídrico, luego sometiéndolo á dos extracciones con igual volumen de bencina; los líquidos de extracción son lavados con agua hasta que la reacción ácida haya desaparecido, luego evaporados y sometidos á la reacción anterior.

En las mantecas, grasas, se funden estas primeramente, luego se les agita con una solución de bicarbonato de sodio. Se separa el agua, se acidifica por ácido clorhídrico, se agita con bencene, el cual se lava repetidamente con agua á fin de sacar la acidez, efectuando luego la reacción con el percloruro de hierro.

Si la sustancia es líquida se acidula un volumen determinado con ácido sulfúrico ó clorhídrico; agitar con bencene como en casos anteriores, caracterizando luego con percloruro. Si la sustancia contiene tanino, se le trata previamente con acetato de plomo, lo cual deja el líquido ligeramente ácido, tratando luego con bencene, terminando como en casos anteriores.

En el caso de la investigación en la leche se coagula primeramente esta con ácido acético, sometiendo luego el líquido filtrado y acidulado por un ácido mineral como en casos precedentes.

En todas estas manipulaciones, es conveniente evitar la formación de una emulsión molesta, para lo cual es necesario agitar suavemente el líquido con el bencene. Se pueden evitar las emulsiones haciendo deslizar las dos capas de líquidos en un tubo de 2 á 3 cm de diámetro y de 20 á 30 de longitud que se hace girar horizontalmente alrededor de su eje.

La extracción puede también efectuarse comodamente con un extractor Soxhlet, llevando previamente la sustancia acidulada á

sequedad en presencia de arena pura que favorece la división del extracto seco facilitando la extracción con la bencina.

La reacción del ácido salicílico aunque muy característica, no es completamente específica pues se ha constatado que ciertos cuerpos no bien completamente estudiados como el maltol é iso-maltol que pueden formarse en la torrefacción de ciertas harinas y de la malta, dan también la coloración violeta con el percloruro de hierro.

Para el vino esta objeción es sin duda supérflua, pero para la cerveza, pan, pastas alimenticias, frutas, dulces, etc. es en donde esta observación puede hacerse á justo título.

Si la reacción del ácido salicílico dá resultados positivos en los casos anteriores se procede á efectuar la reacción de Jorinssen que no dá reacción con ninguno de los cuerpos citados, pero en cambio dá color rosa ó rojo sangre con el ácido salicílico, según su concentración. Para su ejecución se procede tomando el residuo de la evaporación por 5 á 6 cc de agua destilada, se recoge el líquido en un tubo de ensayo adicionado de 4 ó 5 gotas de nitrato de potasio al 10%, 2 á 3 gotas de ácido acético y una gota de sulfato de cobre al 10%, en presencia de ácido salicílico se forma una hermosa coloración rosa ó rojo sangre cuya intensidad varia según la cantidad de ácido salicílico agregado.

En los jugos de fruta Heintz y Limprich extraen el ácido salicílico por medio del éter de petróleo, luego agitan el extracto con una solución diluida de cloruro férrico; comparando la intensidad de la coloración violeta así producida, con una solución

10 cc de éter de petróleo, teniendo cuidado de evaporar los 10 cc precedentes. En el caso de no producirse ninguna coloración violeta, la sustancia examinada no contendría ácido salicílico.

En cambio A. van Raalte aprovecha la propiedad del etilene diclorado de disolver el ácido salicílico, dejando intactos á los ácidos orgánicos también contenidos en los jugos de frutas, como el étrico, tártrico, malico, fórmico, los cuales son difícilmente solubles en este disolvente.

Basado en este disolvente L. Stoeklin ideó un método rápido y muy sensible para la investigación de este ácido en el vino, cerveza, etc., el método puede también emplearse con las sustancias sólidas sometiéndolas previamente á una extracción con una solución alcalina de carbonato de sodio en caliente, se filtra el líquido así obtenido, se concentra y luego se procede como veremos para el vino. En un tubo de ensayo de 20 á 25 cc, introducir 10 cc de vino ó líquido preparado como anteriormente y 1 cc de ácido clorhídrico concentrado, mezclar agitando, agregar luego 5 cc de dicloruro de etilene ó dielina, que cae al fondo del líquido, obturar la abertura del tubo de ensayo con el pulgar, agitar el tubo varias veces, más ó menos unas cuarenta veces durante un minuto, sin ser esta agitación demasiado fuerte afín de evitar una emulsión demasiado fina, la operación bien llevada los glóbulos del disolvente deben medir de 1 á 2 mm de diámetro como mínimo y de 3 á 4 como máximo. En estas condiciones la separación de los líquidos se hace simultáneamente, evitando así pérdidas de tiempo, pues el disolvente conteniendo todo el ácido salicílico ocupa el fondo del tubo y el líqui-

de agitado la parte superior. Por medio de un tubo de decantación en forma de U de un diámetro de 2 mm, una de cuyas ramas es 3 cm más larga que la otra, se efectúa un sifonaje, eliminando la capa superior, procediendo después á un lavage con agua destilada, invirtiendo el tubo una decena de veces, se deja sedimentar y se sifonea esta, procediendo en igual forma á un segundo lavage dejando esta vez algunos milímetros de agua sobre la capa de dicloro etilene, en la cual se toca con una varilla impregnada en solución de cloruro férrico; agitar nuevamente durante un tiempo, observar luego la coloración de la capa acuosa que se separa inmediatamente, coloreándose en violeta franco en presencia de la menor traza de ácido salicílico, siendo aún perceptible con Ommg,05. Dos lavages con agua son suficientes con amplitud si las decantaciones han sido bien hechas, hasta la totalidad, las cuales tienen por fin eliminar mejor los últimos vertigios de acidez cuya presencia podría hacer fallar la reacción. Mediante tipos preparados de antemano, cuyo tenor en ácido salicílico fuera conocido se podría emplear la reacción como cuantitativa, dando una aproximación de centígrados por litro.

Tiene este procedimiento la ventaja de poder ser regenerado el reactivo disolvente, el cual puede nuevamente emplearse en otras investigaciones.

En casos especiales por ejemplo en los huevos sin cáscara el método de extracción común es impracticable, en efecto al acidificar por un ácido mineral cualquiera, los huevos desleídos en una gran cantidad de agua, afín de obtener el ácido salicílico en

libertad, se obtiene un magna que no puede filtrarse, no pudiéndose extraer la mezcla por éter. Admitiendo que se lograría destruir las emulsiones que se formarían, las materias grasas del huevo, lipoides, etc. se disolverían y contribuirían á enmascarar toda reacción ulterior, siendo indispensable si se quiere obtener buenos resultados eliminar esos diversos elementos.

Froidevaux propone el siguiente método: 25 grs de huevo en polvo ó 30 de huevos líquidos son introducidos en una cápsula de porcelana de 500 cc, se diluye con agua destilada hasta 250cc mediante una varilla de vidrio, se agregan 125 cc de una solución de soda (lejía de soda 25 cc y agua 100 cc) se calienta al baño maria durante 45 minutos agitando de cuando en cuando, después de enfriamiento se constata que la mayoría de las albúminas bajo la influencia de la soda se han transformado en una masa gelatinosa bastante consistente, constituidas por álcalis-albúminas, en la parte superior se encuentra una torta sólida, resultante de la saponificación, se rompe la torta, se lava con agua fría y se agrega al agua de lavado, la materia gelificada, previamente dividida lo mejor posible mediante una varilla de vidrio, si el líquido de lavage es insuficiente para obtener una mezcla bastante fluida se agrega un poco de agua, se agita, se deja en contacto durante 10 minutos, se agita nuevamente, se filtra, se deja escurrir durante 2 horas, se pone el residuo escurrido en una cápsula, se le diluye con un poco de agua, después de 5 ó 6 minutos de contacto se filtra y este nuevo filtrado se reúne al precedente.

Estos líquidos filtrados contienen aún una fuerte proporción de materias proteicas que se precipitan por fosfotungstato de sodio (20 grs de esta sal, 10 grs de ácido fosfórico de densidad 1,13 y 100 grs de agua destilada, se hace hervir durante 20 minutos, reemplazando el agua evaporada, se acidula por ácido clorhídrico y se filtra), la reacción es bastante lenta, el líquido límpido es agitado con éter, procediendo á 2 ó 3 extracciones consecutivas, se reúnen las soluciones etéreas, y se les evapora al aire libre. Este método de extracción permite encontrar en las conservas de huevos muy pequeñas cantidades de ácido salicílico. (0,0023 por mil).

Para su dosage volumétrico se opera extrayendo la sustancia tres veces mediante éter. Se lava cada vez las soluciones etéreas con agua y luego se filtra. Se destila la mayor parte del éter, evaporando las últimas porciones á la temperatura ordinaria.

Sobre el residuo se agrega bencina en cantidad igual al volumen primitivo de éter, dejando reposar 24 horas, se decanta la bencina y se extrae el residuo con la misma cantidad de disolvente, se completa con alcohol absoluto á un volumen determinado, y sobre una parte alícuota se dosa volumetricamente el ácido salicílico con una solución titulada de hidrato de sodio, teniendo en cuenta que 1 cc de una solución normal décimo es igual á 0,0138 de ácido salicílico.

ABRASTOL, NAFTOL B, Y DERIVADOS

Se designa bajo el nombre de abrastol ó asaprol la sal de calcio del éter sulfúrico ácido del naftol b, tiene por fórmula $(C_{10} H_7 SO_3)_2 Ca$. Tiene como el naftol propiedades anti-sépticas muy marcadas, presentando sobre este último la ventaja de ser más soluble en agua, siéndolo en su peso de esta. Se ha preconizado su empleo principalmente para la conservación de los vinos, pero puede también usarse en la conservación de diversas sustancias alimenticias, cervezas, jarabes, dulces, conservas, grasas, mantecas, etc.

El abrastol á causa de su gran solubilidad en el agua, no es extraído de sus disoluciones acuosas por la mayoría de los disolventes insolubles, es necesario recurrir al éter acético ó aún mejor el alcohol amílico.

Tratándose de materias grasas se agitará con agua caliente después de haberla fundido. En el caso de manteca, al abrastol se encontrará en el líquido acuoso que se separa en la parte inferior, cuando se le hace fundir calentando suavemente. Los dos primeros procedimientos indicados más abajo pueden ser inmediatamente aplicados á las soluciones acuosas. El tercero exige una separación previa por el alcohol amílico.

Se puede investigar fácilmente por el procedimiento de Sanglé Ferriere que consiste en descomponerlo en caliente por el ácido clorhídrico diluido, por este tratamiento el abrastol se descompone en sulfato de cal, ácido sulfúrico y naftol b que luego se caracteriza.

En el caso de vinos, 200 cc se concentran hasta la mitad se agregan 4 cc de ácido clorhídrico y se hace hervir suavemente durante 40 minutos. Es necesario operar sobre el vino privado de alcohol, porque este último al evaporarse arrastraría mucho naftol b á medida que fuera puesto en libertad.

La saponificación terminada y el líquido enfriado se extrae dos veces, la última con 50 cc de bencina que se lava una ó dos veces con agua en un embudo de decantación, se filtra y se hace evaporar lentamente á la temperatura ordinaria. El residuo de la evaporación es disuelto en 10 cc de cloroformo y luego introducido en un tubo de ensayo. Se hace caer un fragmento de potasa cáustica previamente embebido de una gota de alcohol absoluto y se calienta uno ó dos minutos á la temperatura de ebullición del cloroformo, y después de este se vé aparecer una coloración azul de Prusia, pasando rapidamente al verde y luego al amarillo.

Si solo existe trazas de naftol b el cloroformo es ligeramente verdoso y el fragmento de potasa es solo coloreado en azul. Esta reacción es sensible al 1 en 80.000; permite caracterizar 0,0625 de naftol b. proveniente de la descomposición de 0,10 de abrastol en un litro.

Se puede también emplear el siguiente procedimiento debido á M. Briand. A 50 cc de líquido á examinar contenido en un balon de 250 cc aproximadamente se agrega 1 cc de ácido sulfúrico, después de haber agregado 25 grs de bioxido de plomo puro, se agita rigurosamente durante 5 minutos, se hecha todo sobre un filtro mojado se recoge 40 cc de líquido que se filtra, se agre-

ga 1 cc de cloroformo y se agita de nuevo durante 1 minuto. Si el vino es adicionado de abrastol se observa una coloración amarilla del cloroformo, que queda en cambio completamente incoloro en los vinos naturales. Evaporando el cloroformo coloreado de amarillo se obtiene un residuo cristalizado que tratado por algunas gotas de ácido sulfúrico dá una hermosa coloración verde.

La coloración del cloroformo es muy nítida con vinos que contienen 0,01 por litro, la coloración verde obtenida por el ácido sulfúrico sobre el residuo no es bien manifiesta sinó con dósis de 0,02 por mil.

M. Bellier propuso un procedimiento que se halla fundado sobre una reacción coloreada del b naftol, obtenida por descomposición del asaprol.

Para su aplicación es necesario extraer previamente dicho cuerpo mediante una extracción por el éter acético ó mejor por el alcohol amílico, después de haber vuelto el medio alcalino si se trata de un vino, afín de evitar la disolución de una parte de la materia colorante del vino por el alcohol.

Se agita suavemente para evitar emulsiones durante uno ó dos minutos, 50 cc de vino alcalinizado por algunas gotas de amoniaco, se deja descansar durante algunos minutos, si la separación no se hace netamente, se puede conseguir que esta se haga más fácilmente mediante mediante algunas gotas de alcohol y agitando ligeramente. Se decanta el alcohol amílico, en el caso de no hallarse limpio se filtra, el líquido obtenido se eva-

para en baño maria en una pequeña cápsula. El abrastol queda como residuo, más ó menos mezclado con materias extrañas, cuya presencia no molesta la reacción. Se vierte sobre este residuo 1 cc de ácido nítrico diluido en su volumen de agua, teniendo la precaución de humedecer todas las partes, se calienta al baño maria hasta que el líquido sea reducido hasta la mitad más ó menos, se transvasa á un tubo de ensayo y se agrega 1 cc de agua con la cual se lava primeramente la cápsula.

La acción del ácido nítrico determina la producción de un compuesto nitrado que colorea el agua en amarillo, reduciendo este compuesto nitrado, se obtiene una sustancia colorante roja.

Para operar la reducción se introduce en un tubo de ensayo 0,2 de sulfato ferroso y después solución de amoníaco diluida en su volumen de agua, gota por gota hasta producción de un precipitado permanente. Se agregan luego 5 cc de alcohol para precipitar las materias amarillas y la sal férrica y algunas gotas de ácido sulfúrico, se agita dejando reposar sobre el filtro.

Los vinos puros dan un líquido incoloro ó ligeramente amarillo, los vinos conteniendo abrastol, un líquido más ó menos rojizo según la proporción del antiséptico. La coloración es sensible con vinos que no contienen sino 0,01 á 0,015 de abrastol por litro.

Leffman ha dado diversas reacciones para determinar su presencia en la leche en donde es muy raramente usado. A 10 cc de leche se adicionan 0,5 cc de nitrato mercuríco, (obtenido disolviendo mer-

curio en el doble de su peso de ácido nítrico y diluyendo con 50 veces su volumen de agua. Si existe asaprol se desarrolla una coloración amarillenta, la que aparece enseguida. En el caso de los vinos acidifica con algunas gotas de ácido sulfúrico y agitando con un volumen de cloroformo ó de éter. Al cloroformo ó residuo del éter se le agrega el reactivo precedente, siendo la mezcla agitada. Si el abrastol se halla presente la solución de nitrato de mercurio se vuelve amarilla y rojiza al final.

En el caso de los vinos cuando se emplea la reacción de Bellier, algunas sustancias colorantes pueden producir la coloración, siendo conveniente en el caso de que el alcohol amílico sea coloreado, volver á tomar el residuo por ácido acético diluido, evaporando de nuevo á seco sobre un poco de lana. Volviendo á tomar el residuo por agua, el abrastol solo se disuelve.

En el caso en que el vino tuviera ácido salicílico el procedimiento descrito por este autor podría dar una reacción sospechosa, pero la coloración sería anaranjada en vez de ser rojiza, se puede además distinguir el ácido salicílico, agregando gota á gota percloruro de hierro diluido sobre el residuo del alcohol amílico, con este ácido se obtiene una coloración violeta persistente á la ebullición, en cambio el abrastol dá coloración azul que desaparece en caliente.

Ciertos colorantes tales como la fuscina S, la safranina, anaranjado II, enmascaran completamente la reacción. En cambio

las éosinas, los amarillos naftol, citronina, azul de metileno y azul alcalino, molestan la reacción.

En el caso del naftol se extraen 20 grs de sustancia por 10cc de cloroformo, se deja en contacto durante un cierto tiempo, decantar el cloroformo, tratarlo por algunas gotas de potasa alcohólica; situar el líquido en baño maria hirviente durante 2 minutos. La presencia del b naftol es indicada por la formación de una coloración azul de Prusia, la cual pasa al verde y luego al amarillo.

H. Yanagiawa y H. Saito operan empleando un reactivo que preparan en la siguiente forma: 0,50 para nitroanilina se disuelven en 1 cc de ácido clorhídrico y 5 cc de agua, calentando ligeramente; á la solución enfriada se le agrega 0,3 de nitrato de sodio disuelto en 45 cc de agua helada, se agita frecuentemente dejando descansar media hora. La solución amarillo claro así obtenida, filtrada si es necesario, puede ser utilizada directamente. La adición de algunas gotas de ese reactivo á una solución diluida de b naftol, provoca la formación de un precipitado coposo de un color rojo ó solamente colorea de rojo el líquido examinado.

SACARINA.--

La sacarina (sulfamida benzoica) es corrientemente empleada en los alimentos más diversos ya sean sólidos ó líquidos no solamente como adolorante sinó como antiséptico.

Se le halla en el comercio más ó menos pura en forma de pastillas ó de tabletas, bajo la forma de sal sódica o de amonio; o bien mezclada con bicarbonato de sodio, bajo nombres diferentes. (sacarol, sacarinol, sacarinoso, toluol dulce, sacarina soluble, sucramina, etc.)

Su poder edulcorante es enorme, calculándosele en 500 veces mayor que el del azúcar, su poder antiséptico es bastante debil.

Su investigación ya sea al estado de sacarina pura, ó al de sal sódica ó amónica es relativamente fácil y segura en ciertas clases de sustancias que entran en la alimentación del hombre, como en las bebidas gaseosas, vinos, cervezas y licores en general; al contrario es siempre bastante difícil, fastidiosa y aún incierta en la categoría de productos alimenticios que contienen sustancias amiláceas, grasas, albuminoides, como en el caso de leches simples ó condensadas, el cacao, el chocolate, productos de confiteria con manteca, cremas ó productos semejantes.

La dificultad de esta investigación proviene primeramente de la filtración lenta y posible, luego de la producción de emulsiones persistentes, algunas veces invencibles, durante las operaciones de extracción, en fin en el arrastre con la sacarina de un poco de sustancia grasa y de ciertos productos orgánicos azoados

de manera que las operaciones y la investigación se vuelven largas y dificultosas, dando así mismo resultados inseguros.

Primeramente describiré las reacciones más comunes de este cuerpo, para luego tratar con detenimiento algunos métodos empleados para su caracterización en las sustancias de naturaleza compleja.

Además, de su punto de fusión que es de 224°C , su solubilidad en el agua 1:400 estando fría y 1:28 en agua hirviendo; enrojece el papel de tornasol, es soluble en 100 de éter, 100 de alcohol con alguna turbidez, solubleciones de lejías diluidas (hidrato de sodio, hidrato de potasio) por formación de sacarinos que son fácilmente solubles en agua, los cuales por acidificación vuelven á dar nuevamente sacarina.

Su sabor es fácilmente perceptible aún en disoluciones de 1:100.000. siendo esta manera una forma de caracterizarla de las más seguras.

Entre las reacciones químicas citaremos:

1ª La reacción del ácido sulfúrico que se efectúa fundiendo 0,1 de sacarina, según Reischaur con 0,1 de nitrato de plata y 0,6 de carbonato de sodio, en crisol de porcelana ó según Herzfeld con hidrato de sodio en crisol de plata, el residuo así obtenido se hierve con solución diluida de nitrato de potasio, se acidula con ácido nítrico y se precipita con nitrato de bario. Es necesario hacer fundir primeramente el nitrato de potasio y luego agregar la sacarina mezclada con el carbonato afín de evitar deflagraciones que suceden infaliblemente sinó se opera en esta forma, y que

inutilizan la operación.

2ª Reacción del azufre (Von Mahler). Por calcinación de la sacarina con un fragmento de sodio se obtiene sulfuro de sodio que con nitroprusiato de sodio dá la reacción correspondiente al azufre.

Tortelli y Piazza que han estudiado detenidamente esta cuestión aconsejan usar el magnesio en lugar del sodio; estos autores calientan la sacarina con magnesio hasta que este se inflame en un tubo de ensayo, caracterizando luego el sulfuro de magnesio.

3ª Reacción del ácido salicílico. La sacarina con lejía sódica, (no potásica) se evapora á seco y el residuo se calienta á baño de aceite durante 30 minutos á 250 grados C. La masa así obtenida se deja enfriar, se acidula luego con ácido sulfúrico, se agita con éter y en el extracto seco se efectúan las reacciones características del ácido salicílico.

Según Wirthle la temperatura más conveniente sería de 210 á 220 grados durante 15 minutos.

Esta reacción no resultaría en presencia de ácido salicílico. En este caso Hairs aconseja precipitar previamente el ácido salicílico con agua de bromo, formando ácido salicílico dibromado, privar el líquido, separando del precipitado, por filtración, con corriente de aire, para sacar el bromo y agitar luego con éter.

Reacción de Rugler con paradiazonitroanilina. El reactivo se prepara en la forma siguiente: se disuelven 2,5 de paranitroanilina en 25cc de agua y 5cc de ácido sulfúrico, se mezcla con

25cc de agua y una solución de 1,5 de nitrito de sodio y 20 cc de agua. A 0,01 de sacarina disuelta en 10cc de agua y 2 gotas de hidrato de sodio al 10%, se agrega gota á gota el reactivo hasta que la coloración verdosa desaparezca. Se agita entonces 30 minutos con 10cc de éter y se alcaliniza la capa etérea con 20 á 30 gotas de hidrato de sodio. La sacarina produce un anillo verde, mientras que por agitación se obtiene una capa acuosa amarilla parda y una capa etérea verde. Se separa el éter y se agita 30 minutos con 5cc de amoniaco decolorándose el éter y dando el amoniaco un hermoso color azul verdoso.

El ácido salicílico dá en estas condiciones, operando sobre la solución etérea con hidrato de sodio, una solución acuosa roja y una capa etérea incolora. Alcalinizando con amoniaco aparece decolorada la capa etérea y la capa amoniacal se tiñe de rojo. El color violeta del último significa simultaneamente presencia de sacarina y ácido salicílico.

Reacción de Lindo. Se evapora la sustancia con ácido nítrico á baño maria y se trata una vez seca con algunas gotas de una solución alcohólica de 50° de álcalis caústico con lo que se obtiene una solución amarilla débil. Se extiende el líquido en la cápsula y se calienta pasándola por la llama obteniendo con 0,5 mgr de sacarina tonos azules, violetas y rojos.

No he de citar la reacción de Börnstein por ser insegura, pues según algunos autores, la dán también el ácido tártrico, cítrico, succínico, resinas de la cerveza y según Hooker la calefacción con ácido sulfúrico de la resorcina dá ya la fluorescencia verde.

Algunos métodos menos conocidos aconseja Vitali, tales como: tratada con ácido sulfúrico concentrado se obtiene ácido benzoico; hirviendo con magnesio y agua no se desarrolla amoniaco, etc.

Granville aconseja hervir con ferrocianuro de potasio; produciéndose un color amarillo verdoso con desprendimiento de ácido cianhídrico que se puede caracterizar.

MÉTODOS DE DOSAGES.-Los métodos de dosages pueden ser volumétricos ó gravimétricos.

En los volumétricos se puede proceder por titulación con álcalis décimo normal según (Glücksman) sabiendo que 1cc de hidrato de potasio décimo normal equivale á 0,0183 de sacarina.

El otro método volumétrico es debido a Proctor y se halla fundado en la iodometría, es muy exacto, dá solo diferencias de algunos miligramos; por su rapidez de ejecución es aconsejable siempre que sea posible.

La sacarina en presencia de ioduro de potasio y de iodato de potasio, dá iodo libre, siendo la reacción cuantitativa pudiéndose luego dosar el iodo puesto en libertad con hiposulfito de sodio de título conocido y deducir el iodo puesto en libertad para luego saber la cantidad de sacarina respectiva.

Se agita 0,5 a 1 de sustancia con 50 á 70cc de agua recién destilada adicionada de algunos cristales de ioduro de potasio y 10cc de iodato de potasio al 5%, titulándose luego el iodo puesto en libertad, con hiposulfito de sodio décimo normal.

Los cc gastados de hiposulfito de sodio décimo normal multiplicados por 0,0183 dán la sacarina.

En el caso de tratarse de la sal sódica se evapora primero con ácido clorhídrico á sequedad y se sigue el procedimiento anterior con el residuo.

En los demás se pesa la sacarina extraída, ó bien se kjeldahlizan 0,5 a 0,7 y el amoniaco obtenido se multiplica por 13,045 para obtener la sacarina.

En presencia de sales amoniacaes se evaluará estas primero, destilando con magnesio.

También por su azufre procediendo como en el método cualitativo, pero, pesando el sulfato de bario obtenido y multiplicándolo por 0,7857 se obtiene la sacarina.

EXTRACCION DE LA SACARINA.-Este problema ha sido objeto de diferentes estudios, preconizándose métodos que en resumen pueden incluirse en varias categorías.

Precipitación de las sustancias extrañas por el acetato de plomo ya sea directamente (sustancias albuminoides y sus derivados) ó sea indirectamente (sustancias amiláceas y grasas) como lo hacen Villiers, Maguier de la Source, Rocques y Fayolle y ultimamente Bianchi y Di Nola.

Otro método consiste en la sacarificación de las sustancias amiláceas por ebullición con agua clorhídrica como emplea Driessen. Los resultados obtenidos por estos métodos diferentes en general no pueden decirse aplicables a todas las sustancias alimenticias, es decir para las que en particular son ricas en grasas, almidones y albúminas.

Como se dijo al principio de este capítulo, la dificultad

principal es la extracción desde el principio de la sustancia edulcorante, pues uno se halla a menudo con líquidos de extracción que no filtran sino con lentitud extrema, debido sobre todo a sustancias de naturaleza coloidal que tienen en suspensión y que es casi imposible hacer depositar completamente.

Tortelli y Piazza que se han ocupado de este asunto con extensión han llegado a eliminar este inconveniente mediante el empleo de soluciones saturadas a la temperatura ordinaria de cloruro de sodio, que los autores enunciados agregan al líquido extractivo. Esta solución salina que en la dosis que se emplea no altera el poder del disolvente con relación al edulcorante, tiene sin embargo gran influencia sobre el estado físico, de manera que las sustancias que pasan con él, permanecen fuertemente en suspensión, se coagulan y precipitan.

Mediante esta modificación es posible obtener filtrados siempre rápidos en productos alimenticios de composición lo más variables, así como en jarabes de frutas en fermentación viscosa.

El disolvente general que emplean es el alcohol fuerte de 95 á 96° que luego viene á ser pasablemente diluido por adición de la solución de cloruro de sodio.

La extracción se opera con alcohol y la solución salina, sobre la sustancia previamente mezclada con arena fina y cal cáustica, se obtiene así un líquido alcohólico conteniendo disuelto toda la sacarina que se encuentra en la sustancia en examen al estado de sal y en una parte de las sustancias extractivas, grasas, albuminoides, etc. en cantidad más ó menos grande según la naturaleza de la materia alimenticia en examen.

De la solución alcohólica así obtenida es necesario extraer las grasas, albuminoides, etc. sin extraer la sacarina. Para este fin se aprovecha la propiedad de que goza la sacarina al estado de sal; en las condiciones especiales que se citan, de permanecer disuelta en el líquido alcohólico salino, aún agitando fuertemente ese líquido con un volumen igual de éter de petróleo; el cual dejando intacto el edulcorante, absorbe arrastrando las sustancias extractivas y especialmente las sustancias grasas que habían pasado en la solución alcohólica.

El líquido así desprovisto de las sustancias extrañas enunciadas se halla lista para la extracción del edulcorante. El líquido es acidulado con ácido sulfúrico, se evapora el alcohol por destilación, en el líquido que queda la sacarina se halla al estado libre, por consiguiente mucho más soluble en éter de petróleo, ó el éter etílico, que en el agua ácida ó salada.

Extrayendo varias veces este líquido ácido y desalcoholizado con una mezcla en partes iguales de éter etílico y éter de petróleo, ó como proceden Bianchi y Di Nola, con una mezcla de éter etílico y benzol, se obtiene toda la sacarina contenida en la sustancia en exámen, al estado cristalino y generalmente tan pura que se puede pesar directamente.

La sustancia a analizar es extraída en cantidad conveniente según su naturaleza y dispuesta en una cápsula de porcelana ó mejor en un vaso de precipitación de 150 cc de capacidad se agrega luego un poco de arena fina (12-18grs) y de cal apagada (7-10grs), se mezcla bien el todo. El rol de la arena es el

de subdividir la masa de manera a hacer más fácil la penetración del disolvente es decir del alcohol, el de la cal, además de la salificación de la sacarina en el caso en que existiera parte de esta al estado inidico; además de volver insolubles ó casi, los azúcares que podrían hallarse en la muestra.

Después de haber preparado la pasta, se le somete á los tratamientos por el alcohol á 95° ó 96°, operando al baño maria, mezclando bien la masa y agregando á cada tratamiento solución saturada de cloruro de sodio (5 á 15cc cada vez).

Después de haber retirado la mezcla del baño maria, se deja reposar algunos minutos, luego se decanta la parte líquida sobre un filtro a pliegues. Este tratamiento se repite 3 ó 4 veces seguidas, la última vez se hace pasar toda la masa sobre el filtro, se la lava aún una vez con la mezcla hidro alcohólica salina. Se someten los líquidos así obtenidos que deben tener aproximadamente 250cc de volumen á la llama directa, a fin de expulsar el alcohol en su casi totalidad, teniendo la precaución de poner algunos pedacitos de piedra pomez para evitar los sobresaltos, suspendiendo la destilación en cuanto el líquido sea reducido al tercio de su volumen, es decir á 70 a 80 cc. Se enfria el residuo de la destilación, se transvasa a una bola de decantación; se le agrega 10 a 15 cc de solución de cloruro de sodio y 100cc de éter de petroleo de punto de ebullición de 35 a 75 grados, se agita fuertemente durante un cuarto de hora, no produciéndose ninguna emulsión, al cabo de este tiempo la separación de los dos líquidos es nítida. Se repite este tratamiento hasta que el éter de petroleo destilado ó evaporado no deja ningún residuo; lo que tiene

lugar después de 3 extracciones en la generalidad de los casos. Naturalmente que el éter de petróleo del primer lavaje, se destila y sirve para todas las veces.

El procedimiento que se describió, sirve también para la investigación de la dulcina; hemos de hacer notar que tratándose solamente de la investigación de la sacarina es conveniente expulsar casi todo el alcohol antes del tratamiento con éter, pero en el caso en que se quisiera también investigar la dulcina, es conveniente dejar la cantidad de alcohol de 70 á 80 cc a fin de que no precipite por falta de éste, en esta parte de la operación.

Después del tratamiento anterior con éter de petróleo, se hace escurrir el líquido que queda en el embudo de decantación en una cápsula y se le priva completamente del alcohol existente aún mediante la llama directa, se le hace pasar aún algo caliente a un embudo de decantación en el cual se le enfría más rápidamente haciéndole tocar exteriormente por agua fría, cuando se halla bien frío se acidifica con 10 cc de ácido sulfúrico al 10%, luego se le agita vigorosamente durante un cuarto de hora con más o menos 70 ó 80cc de una mezcla hecha en partes iguales de éter etílico y éter de petróleo, aquí aún no se producen emulsiones estables, y el líquido se divide rápidamente en dos capas.

Se repite nuevamente dos veces este tratamiento con la mezcla etérea, lavando cada vez ó una sola si los tres extractos etéreos se reúnen en uno sólo con 5 ó 6 cc de agua para despro-

verlo de toda traza de ácido, se filtra, el filtrado se destila a baño maria hasta reducirlo a un pequeño volumen (20 cc más ó menos), luego se pone el residuo en una pequeña cápsula de vidrio haciéndolo evaporar lentamente al baño maria eléctrico, agregándole también la pequeña parte del líquido etéreo que ha servido á lavar el balón de destilación. Operando en buenas condiciones, en la mayoría de los casos se obtiene sacarina bien cristalizada, en laminillas anacaradas, poco ó nada coloreadas, la cual puede emplearse tal cual para su identificación, ya sea por la degustación, que es el más seguro de todos los procedimientos, ó ya sea por la determinación del punto de fusión, sea en fin por la reacción del nitrosulfuro, es decir por su azufre orgánico como se vió antes, procediendo con magnesio en polvo.

Haremos notar sin embargo, que en el caso en que el residuo obtenido por extracción con el éter etílico y de petroleo se presentara coloreado ó mezclado a pequeñas dosis de sustancias extrañas, sería suficiente para purificarla, tomarla nuevamente por poco alcohol, salificarla con algunas gotas de potasa, se le adiciona 3cc de la solución de cloruro de sodio disuelto en una cantidad doble ó triple de agua; se extrae en un pequeño embudo de decantación, dos ó tres veces con éter de petroleo, hacer escurrir el líquido hidroalcohólico salino en una cápsula, evaporarlo para expulsar el alcohol por destilación, acidificar con 4 ó 5 cc de ácido sulfúrico al 10 %, y luego agitar con una mezcla de éter etílico y éter de petroleo como en el caso precedente; la evaporación del líquido dá sacarina bien blanca y netamente cristalizada, que se pueda pesar

y caracterizar por los métodos expuestos. En los líquidos puede usarse el procedimiento de A. Bianchi y E. di Nola.

250cc si se trata de un vino ó cualquier bebida análoga son medidas en un balón graduado, se vierte en una cápsula de porcelana, evaporados al baño maria hasta la mitad de su volumen aproximadamente afín de expulsar el alcohol. El residuo es puesto en el balón que ha servido para medirlo, lavando la cápsula varias veces con agua. El líquido aún caliente es acidulado con 3cc de ácido acético concentrado y puesto á enfriar. Se agregan 20 cc de acetato neutro de plomo al 20 %.

Se le abandona a sí mismo durante media hora, eliminando luego el exceso de plomo por adición de 40cc de una solución conteniendo: 10% de fosfato de sodio y 10% de sulfato de sodio, se completa a 250cc con agua destilada, se agita, se deja descansar el precipitado, se filtra en seco recojiendo 200cc de líquido filtrado. Este líquido es concentrado en baño maria hasta 60 ó 70cc más ó menos y luego colocado en un embudo de decantación. Se acidifica con 10cc de ácido fosfórico diluido (1:3) y se agita energicamente con 100cc más o menos de una mezcla á volumen iguales de éter sulfúrico y bencene cristalizabile. Se deja decantar las dos capas de líquido hasta que se hayan bien separadas, se retira el líquido inferior recogiéndolo en un balón. Se imprime luego un ligero movimiento de rotación al embudo, sacudiéndolo ligeramente, se trata luego de hacer caer al fondo las pequeñas gotitas acuosas ácidas que mojan las paredes para reunir las á la porción acuosa ya extraída. Se vierte la mezcla éter y bencene en otro embudo de decantación, repitiendo aún una

ó dos veces la misma operación sobre el líquido acuoso, reuniendo cada vez el líquido etéreo que ha servido á la extracción en el mismo balón. Estos líquidos así reunidos, son lavados energicamente con algunos cc de agua, luego de haber eliminado esta, se filtra á través de un doble filtro seco, recogiendo el líquido que pasa en una probeta.

Se destila la mayor parte del líquido filtrado y se vierte el líquido restante en una cápsula de porcelana lavando bien con algunos cc del líquido destilado, luego se evapora á seco en baño maria. El residuo es disuelto en 50cc de agua destilada, caliente; manteniendo siempre la cápsula en baño maria se deja caer gota á gota una solución más ó menos normal de permanganato de potasio agitando con una varilla. La adición de permanganato se hace con el fin de destruir algunas sustancias extraídas al mismo tiempo que la sacarina; se sigue la adición hasta que el líquido conserve una coloración rosa persistente durante algunos minutos.

El líquido obtenido después de este tratamiento es filtrado, recogéndolo en un embudo de decantación, se acidifica con ácido fosfórico diluido y agitando fuertemente con un volumen igual de éter sulfúrico. Se repite la extracción dos ó tres veces según esta manera de proceder. Las soluciones etéreas son reunidas y lavadas por agitación con 3 ó 4cc de agua. Después de eliminación del agua de lavage, se vierte el contenido en un balón y se destila la mayor parte del disolvente, se trasvasa á una cápsula de vidrio, lavando varias veces el balón destilato-

rio con algunos cc del disolvente destilado y luego evaporando á sequedad en baño maria, se pesa el residuo, se multiplica por 8. Después de haber pesado el residuo se ensaya si presenta sabor dulce característico y persistente de la sacarina.

Si el residuo presenta sabor dulce característico y persistente, es probable que exista sacarina, la que además del caracter anterior debe presentar los siguientes:

1ª Punto de fusión. 224 para la sacarina. En caso de no ser bien blanco el producto obtenido se procede á una nueva cristalización.

2ª Por transformación en ácido salicílico. Con este objeto se disuelve una cierta cantidad de residuo en un poco de alcohol, el líquido alcohólico puesto en el tubo de ensayo, se le agrega un pequeño fragmento de soda caústica y se calienta en baño de parafina, primeramente lentamente para expulsar el alcohol y luego rápidamente á 260 grados más ó menos. Se mantiene esta temperatura durante algunos minutos. Se deja enfriar luego se disuelve el residuo en agua. La solución llevada á un tubo de decantación, es acidificada con ácido sulfúrico extrayendo con éter sulfúrico, el producto extraido es decir el éter es lavado con agua para extraer la acidez, luego filtrado, evaporado y se ensaya la reacción del cloruro férrico. Si nos hallamos en presencia de sacarina esta por acción de la soda se transforma en parte en ácido salicílico el cual con cloruro férrico dá la coloración violeta característica.

Ensayos efectuados para comparar los métodos de Tortelli y Piazza, y el de Bianchi Di Nola han demostrado que el método d.

Tortelli y Piazza es de una aplicación más general que el método de Bianchi Di Nola. En el caso de las harinas lacteadas, de leches condensadas y en el de productos de confitería el método de Tortelli y Piazza conduce á resultados más seguros, que el de los otros autores.

En los casos de bebidas dan tan buenos resultados el uno como el otro.

Camila y Pertusi aislan la sacarina en los alimentos por digestión en un baño maria con agua de barita al 2% y se extrae luego el filtrado después de acidificación (con ácido sulfúrico ó fosfórico) con una mezcla de éter y benceno.

Durand recomienda en el caso que el ácido salicílico se halle presente con sacarina, lo que puede suceder á menudo sobre todo en las bebidas gaseosas; proceder en la siguiente forma: Se hace un extracto acuoso alcalino, el cual es luego acidificado con ácido fosfórico y extraído con éter. La solución etérea es filtrada, evaporada á seco en un recipiente de níquel y una parte del residuo es utilizado para la investigación del ácido salicílico por el percloruro de hierro ó por la reacción de Jorinssen. Si este último se halla presente, lo que queda del residuo es disuelto en ácido clorhídrico, se agrega un exceso de bromo a la mezcla luego se filtra, con lo cual se separa el ácido salicílico completamente, bajo la forma de derivado bromado. El filtrado es vuelto francamente alcalino con hidrato de sodio, evaporado á sequedad y luego fundido con soda como expuse anteriormente.

Genth extrae la sacarina de las bebidas carbonatadas ó con ácido carbónico (Ginger Ale, Lime Juice, etc.) con éter; evapora á sequedad, procediendo á una fusión con soda; luego neutraliza exactamente la solución obtenida en presencia de una solución de alumbre férrico. La aparición de una coloración violeta en este estado de la operación, hace innecesario las operaciones subsiguientes.

En Belgica el método de la extracción de la sacarina en la cerveza por medio del éter común ó éter de petróleo, ha sido reconocida como dudosa, porque las resinas que puede disolver el éter etílico ó el de petróleo enmascaran el sabor de la sacarina; la dificultad se resuelve extrayendo la cerveza desprovista de su alcohol con benceno, el cual disuelve dichas resinas, y muy poca sacarina.

Volhase estableció que el reconocimiento de la sacarina mediante su transformación en ácido salicílico es más conveniente que la transformación de su azufre en ácido sulfúrico.

Herzfeld y Reischner propusieron la modificación siguiente: el residuo etéreo lavado á sequedad es mezclado con polvo de magnesio, el producto es disuelto en agua, se filtra, el filtrado es ensayado con disolución de nitroprusiato de sodio, el cual da en el caso de existir sacarina una intensa coloración violeta.

Posseto e Issoglio separan la sacarina por diálisis, se alcaliniza el producto con carbonato de sodio y la solución dializada durante 12 á 24 horas. La solución amarilla que se produce se acidifica con ácido fosfórico y extraída dos veces con éter. La solución etérea es lavada, filtrada y evaporada y el residuo ensayado para comprobar la presencia de sacarina por los métodos comunes.

CONSERVADORES ESPECIALES

Fosfato de sodio, acetato de sodio y acetato de aluminio.

Estos conservadores son generalmente poco usados, empleándose especialmente en la conservación de las carnes y embutidos.

Los acetatos tienen una acción antiséptica menor que el ácido acético, es más usado el de sodio á pesar de ser menos activo que el de aluminio, porque este último dá a la carne un sabor dulce repugnante.

La preparación de los alimentos que se desean conservar por estos medios se efectua en la misma forma que el salado de estos. Según Mierzinsky el acetato de amonio seria un buen anti-séptico preventible, facilmente eliminable por el hervor y asado, sin dejar trazas de sabor alguno, según Pienkoswsky la carne conservada por este medio se deseca facilmente, conservando el sabor agradable, cociéndose más facilmente que la salada.

En el comercio existen numerosos polvos conservadores, conocidos bajo nombres diferentes, los cuales además de tener como constituyentes estas sales, contienen sal, nitro, benzoatos, etc.

A fin de dar una idea sobre la complejidad de estos citaré como ejemplos algunos análisis de estos polvos conservadores, efectuados por Beythien: el polvo conservador Carnosot del Dr. Gohler, tiene la siguiente composición:

Cl Na	49	%
N O ₃ K	15,5	"
Acetato de sodio	10	"
Benzoato de sodio	3	"
Acetato básico de aluminio	3	"
Sulfato de calcio	3,8	"
Azúcar	4,5	"
Urotropina	0,75	"
Humedad	8,0	"
Arena	2,0	"
Carbonatos alcalinos		trazas

En Austria y Alemania también se usan mucho los siguientes:

Beolith, cuya composición es la que sigue:

Cl Na	55	%
Fosfato de sodio	20	"
Acetato de amonio	15	"
Borax		débiles cantidades

y el Assovia que tiene por composición:

Sal	56	%
Nitrato de potasio	20	"
Benzoato de sodio	2,5	"
Azúcar	16	"
Acetato de Aluminio	5,5	"

El ácido fosfórico, coagula la albúmina, teniendo como los demás ácidos inorgánicos, propiedades antisépticas. Se presta bien á la conservación de los alimentos porqué neutralizado con cal ó

ó soda dá compuestos inocuos, faltando experiencias precisas sobre su acción en el organismo.

Algunas naciones como Francia, no citan a estos agentes en su legislación, en cambio Alemania y Norte América no permiten su adición en los alimentos como agente de conservación.

En cuanto á los métodos de investigación y de dosages, se siguen los métodos comunes empleados en Analisis general, por lo cual no necesitan descripción.

Proyecto de Legislación para el País como agente productor é importador.

El problema del empleo de las sustancias denominadas conservadoras ó antisépticas para la prolongación de la conservación de los alimentos, ha sido objeto de serias discusiones en los diferentes países, y sólo después de arduas polémicas, se llegó en la mayoría de ellos á la convicción de prohibirlos, en algunos casos y de restringirlos en otros.

El uso de estas sustancias empieza á notarse en Francia en el año 1700, siendo las primeras en ser usadas, el ácido bórico, sulfitos, ácido clorhídrico y sus derivados, etc., surgiendo después el ácido salicílico, benzoico, formol, etc.; las cuales eran vendidas bajo nombres diferentes afín de elevar su precio de venta, ó hacer su uso más fácil.

Su empleo se difundió rápidamente en los demás países, llegando hoy en día á ser un verdadero peligro para la salud de los pueblos en general, debido al uso que en la generalidad de los casos se hacen de estas sustancias.

El número de estas aumenta rápidamente, tan es así que en estos tiempos se han propuesto una serie de productos nuevos, cuya toxicidad es mucho menor que las primitivas llegando en algunos casos a estar desprovistas de acción nociva sobre el organismo, lo que dificulta notablemente el concepto antiguo de la prohibición absoluta de emplear cualquier sustancia para la conservación de los alimentos que constituyen el sostén del hombre.

En los diferentes países existen instituciones, ó tribu-

14901

nales permanentes cuya única misión consiste en el estudio, ya sea bajo el punto de vista médico ó, químico, de las sustancias propuestas como tales, que aconsejan su uso, ó las rechazan según criterio especial, después de una serie de experiencias preliminares.

Al estudiar las legislaciones de los diferentes países, se nota un perfecto acuerdo en la prohibición de algunas de estas sustancias, existiendo en cambio en determinados casos un criterio totalmente diferente en cuanto á tolerancia, así como las dosis permitidas.

En línea general puede decirse que los conservadores de origen inorgánico son prohibidos en la casi totalidad por las diferentes legislaciones.

El ácido bórico y derivados, el ácido fluorhídrico y derivados, álcalis y fosfatos, no son tolerados por ninguna legislación.

El cloruro de sodio es permitido por todos los países, variando únicamente la dosis permitidas en algunos alimentos, así las leyes alemanas toleran en el caso de las margarinas, 5 % de cloruro de sodio como máximo en el caso de productos de duración, y 3 % en el caso de margarinas de consumo inmediato, en cambio otros países no hacen mención de la dosis tolerada.

El nitrato de potasio es tolerado por todos los países, excepto en Dinamarca cuyo uso en las margarinas es prohibido, tolerándose únicamente el cloruro de sodio.

En Alemania no hay acuerdo sobre la adición máxima de es-

te producto, en cambio en Francia no se tolera más allá de 10 % del peso del cloruro de sodio empleado.

En Inglaterra en las mantecas se tolera además de estos dos cuerpos, el bicarbonato de sodio, y el ácido bórico ó borax, siempre que este no sea superior al 1 %.

El bicarbonato de sodio fuera de Inglaterra no es permitido por la legislación de ningún país, en ningún alimento.

El anhídrido sulfuroso, sulfitos, bisulfitos, son prohibidos en la conservación de las carnes por todas las legislaciones, en cambio son tolerados en el caso de la decoloración de frutas, en los vinos, cervezas e hidromieles en dosis variables según los países como se tuvo ocasión de hacer notar en su capítulo correspondiente, con bastantes detalles.

En Alemania este producto es muy ^{poco} tolerado, su presencia no debe exceder de 0,0075 %, en el caso de las carnes y embutidos, siendo las dosis toleradas en los vinos también muy pequeña.

Los cloratos, que son muy poco usados, no son tolerados en ningún país.

En cuanto á los conservadores orgánicos: el ácido acético es tolerado por todos, la aldehida fórmica ó cuerpos capaces de engendrarla es prohibida en todos los países.

El ácido fórmico y formiates, usados especialmente en la conservación de jarabes de frutas, y excepcionalmente en el caso de las carnes es prohibido por todas las legislaciones, en Alemania se considera como sofisticación en los jugos de frutas cuando pasa la proporción de 0,136 %, sin embargo se han obtu-

nido buenos resultados con sólo 0,25 % en el caso de los jugos de limón, pero de desear sería que su uso no se generalizara, pues estudios modernos consideran nocivo este producto.

El ácido salicílico es prohibido en Francia, Alemania, Suiza, Italia, así como sus sales y derivados nitrados y aminados.

En cambio es tolerado en Norte América, así como el ácido benzoico siempre que su uso y dosis se haga constar en las etiquetas de su envase.

El ácido benzoico que es más antiséptico que el ácido salicílico podría aconsejarse como conservador de los jugos de frutas, siempre que la dosis no sea superior a 0,1 %, en cuya proporción bastaría como antiséptico, no siendo en esta cantidad nocivo.

En los demás alimentos es prohibido por todos los países, permitiéndose tan sólo su uso en la conservación de las levaduras conjuntamente con el salicílico, en la dosis máxima de 0,25 % en Francia.

La sacarina, el b naftol, asaprol y derivados son también prohibidos en casi todos los países.

Los acetatos de sodio y amonio así como el de aluminio han sido objeto de sentencias desfavorables en Altona y Kiel, habiendo sido prohibido su uso en Alemania, la legislación francesa nada dice al respecto.

La sacarina es permitida en Inglaterra, habiéndolo sido en Francia temporariamente durante la guerra, sin embargo su uso no debiera aconsejarse sino en casos excepcionales.

125

El agua oxigenada cuyo uso tiende á generalizarse, á pesar de que sus productos de descomposición no son nocivos, no debería tolerarse, pues siendo un desodorizante bastante poderoso, agregadas a los productos que estuvieran en estado de putrefacción poco adelantado, los privaría del olor, con lo que se correría el riesgo de que se vendieran nuevamente.

Dada la divergancia que existe en algunos casos ya sea referente a la dosis así, como al uso de ciertos conservadores, sería conveniente la reunión de una comisión de técnicos competentes de los diferentes países, con el fin de crear una ley internacional, que legislara la introducción de las sustancias anti-sépticas en los alimentos.

Los beneficios que reportaría un congreso de esta índole serían incalculables, evitando en gran parte los inconvenientes que se ocasionan entre los diferentes países con los productos de importación, debido á una diferencia de criterio por desigualdad de legislación entre ellos.

Como hemos visto los países extranjeros tienen una legislación bien establecida, que en la inmensa mayoría de los casos pone fuera de duda las discusiones que pudieran surgir en esta clase de asuntos.

En cambio nuestro país no tiene una ley bien establecida, existiendo solamente ordenanzas municipales, que además de ser muy viejas, encaran el asunto de una manera muy deficiente.

Afin de poner más en relieve esta falta he de transcribir lo poco que he podido recopilar sobre este tema en las diferentes publicaciones del país.

Existe una ley de vinos aprobada por el Congreso Nacional que lleva el número 4363 del mes de Setiembre 22 de 1904; reglamentando la fabricación de esta bebida, enumerando las condiciones que debe reunir:

Solo he de enunciar lo que directamente tiene relación con el tema que desarrollamos:

En el artículo tres, dice:

Se admite como prácticas lícitas: Para los mostes: la adición de sacarosa, de moste concentrado, ácido cítrico, malico, tártrico ó sulfuroso puro, etc.

Artículos cuatro:

Queda prohibido adicionar vino y vender como tal.

Inciso 4-Los vinos que contengan por litro más de dos decigramos de sulfite y dos centigramos de anhídrido sulfuroso libre.

En el año 1903 el Congreso aprueba una ley prohibiendo el uso de la sacarina en la elaboración de sustancias alimenticias. Ley 4165 año 1903. Luego aparece también aprobada por el Congreso la reglamentación de la misma en Febrero 4 de 1903.

La ley es bien explicita, preveyendo todos los casos que pudieran suceder, teniendo solo el inconveniente de no citar el procedimiento oficial que aconseja emplear para su investigación en los alimentos.

Citaré el artículo 9- La Oficina Química Nacional y de Impuestos Internos, así como cualquier otra autoridad comunicarán al Departamento Nacional de Higiene, toda infracción á la ley 4165, para que esta repartición tome las medidas del caso e inicie el juicio correspondiente. La pena que somete a los que infringen esta ley

es de 200 á 500 pesos.

Del texto de la presente ley se desprende que ninguna de las oficinas mencionadas pueden ó se hallan facultadas directamente para hacerla cumplir, sinó que deben hacerlo por intermedio del Departamento Nacional de Higiene, pués únicamente esta repartición puede tomar las medidas correspondientes iniciando el juicio necesario.

Indudablemente, no debería restarsele esta acción ó poder á ninguna de las Oficinas, en lo referente á su aplicación estas deberían ser facultadas para poder iniciar directamente el juicio, sin necesidad de comunicárselo al Departamento de Higiene afín de que este inicie el juicio, pues á este en realidad solo debería corresponderle la vigilancia de su entrada en el país como medicamento, así como su venta por los negocios que se hallan directamente bajo su control.

El Digesto Municipal de la Ciudad de Buenos Aires (Recopilación de Leyes, Ordenanzas y Decretos por el Doctor José Matias Zapiola hijo), en el capítulo segundo (de la Oficina Química). Artículo 2. Ordenanza de Setiembre de 1884 Artículo 2231 del Digesto Municipal, dice así: Queda prohibido adicionar las materias alimenticias con ácido salicílico, bórico ó sus sales y con cualquier otra sustancia que no haya sido permitida para su conservación.

Artículo 20 (Artículo 2234 del D.M.) La adición de alumbre, derivados de anilina, sales de plomo, ácido salicílico y bórico y sus sales, así como cualquiera otra sustancia extraña á la composición natural, quedan rigurosamente prohibidas y los infractores á estas

disposiciones sufrirán el máximo de la multa establecida por el artículo 2229 de Digesto Municipal, el que dice en su artículo 6 Ordenanza de Setiembre 14 de 1883. Los que vendan sustancias alimenticias alteradas ó adulteradas, abonarán una multa de 20 á 200 pesos moneda nacional por la primera vez y el doble en el caso de reincidencia, sin perjuicio de ser sometido el culpable a la acción de la justicia ordinaria en los casos graves. El Intendente Municipal hará efectivo las multas que graduará previo informe de la Oficina Química Municipal.

Artículo 4o. (Artículo 2241 del D.M.) Los que introduzcan ó expendan cervezas con ácido salicílico sufrirán la multa de 20 pesos moneda nacional por cada cajón y más el decomiso de la factura. Considera también la sacarina, más como un producto edulcorante que como agente conservador.

Como puede verse por estos artículos, que son los que más nos interesan directamente, la Intendencia Municipal encara el asunto con un criterio mejor que las leyes oficiales, pero á pesar de esto la mayoría son incompletos, viejos, pues datan del año 1800; adoleciendo del defecto de no citar métodos á seguir en la investigación de estos productos.

A mi entender no sólo debería citarse la ley sinó que junto a ella debería indicarse el procedimiento que deberá seguirse en cada caso para descubrir la sustancia de que se trata; este método que se considerará como oficial deberá seguirse minuciosamente sin apartarse de sus detalles, a fin de obtener los resultados que se desean, más únicamente bajo esta forma se podrá obtener resulta-

dos que se desean, pues únicamente bajo esta forma se podrá obtener resultados constantes y comparables entre las distintas oficinas nacionales del país.

He aquí el siguiente proyecto de ley ideado por mí y que a mi criterio subsanaría las deficiencias enumeradas anteriormente:

Ley Nr...Artículo 1. Serán consideradas como fraudulentas las prácticas y manipulaciones que tengan por objeto modificar el estado natural de los alimentos con el fin de engañar al comprador sobre las cualidades substanciales, mediante la introducción de agentes químicos con el fin de prolongar ó evitar las alteraciones que estos puedan sufrir.

Inciso 1. Queda terminantemente prohibido la venta de producto de cualquier índole y bajo cualquier denominación como agentes conservadores sin antes haber sido sometidos a la aprobación de las autoridades competentes, las cuales ensayarán el producto sometido a su exámen, á fin de determinar la conveniencia de su uso en los alimentos.

Inciso 2. Los productos alimenticios conservados por agentes cuya inocuidad haya sido comprobada, deberán anunciarse en la etiqueta de su envase, haciéndose constar su composición química así como las dosis empleadas.

Inciso 3. Los productos conservadores así como los alimentos que no se sujetaran a las prescripciones anteriores serán confiscados para ser destruidos por las oficinas correspondientes; los cuales multarán a los negociantes ó personas comprometidas según la gravedad del caso con una multa que variará de 500 á 1000 pesos moneda nacional por primera vez, y cierre del negocio ó persecución ante la justicia competente en el caso de reincidencia.

Artículo 2. En las sustancias consideradas como alimentos ó destinadas á la alimentación quedan absolutamente prohibida la introducción bajo cualquier pretexto de las sustancias siguientes: Acido bórico y sales, ácido fluorhídrico y derivados, hidratos alcalinos, alcalinos terreos, carbonatos alcalinos y cloratos en general. Entre los orgánicos, el ácido fórmico, la aldehida fórmica y cuerpos capaces de engendrarla, ácidos benzoico y salicílico así como sus derivados, abrastol, derivados del beta naftol, fenoles y sacarina. Entre los especiales el acetato de aluminio, fosfato de sodio y acetato de sodio.

Inciso 1.- Queda autorizado el uso del cloruro de sodio y del nitrato de potasio como agentes de conservación, siempre que la dosis de nitrato de potasio no sea superior a un 10% del peso del cloruro de sodio empleado. En todos los casos estas sustancias empleadas deberán ser puras.

Inciso 2.º.-Es considerada operación lícita el uso del anhídrido sulfuroso obtenido por cualquier método, así como el sulfito y el bisulfito de sodio, para la conservación de los vinos, mostos, cervezas, decoloración de frutas secas; siempre que estos productos sean puros y que la dosis de anhídrido sulfuroso no exceda de las cantidades siguientes:

	SO ₂ total	SO ₂ libre
Vinos en general	350 mmg %	100 mmg %
Sidras	200 " "	50 " "
Cervezas	200 " "	50 " "
Hidromieles	100 " "	- - -
Frutas secas	100 " "	- - -

En el caso de las cervezas los bisulfitos alcalinos podrán ser substituidos por el sulfito ó bisulfito de calcio.

Inciso 3^o.-Se tolerará el uso del ácido benzoico y ácido salicílico en la conservación de las levaduras, siempre que la dosis no sea superior a 0,25 %.

Inciso 4^o.-El empleo del ácido benzoico será permitido en la conservación de los jugos de frutas naturales, siempre que la dosis no sea superior a 0,15 %, debiéndose hacerse constar su presencia en las etiquetas del envase, en un lugar bien visible y en caracteres grandes.

Artículos 3.-Los productos provenientes del extranjero, serán sometidos á una fiscalización severa, afín de constatar la presencia de dichos agentes; en caso positivo, no se tolerará su entrada en el país, sinó que serán confiscados, para ser destruidos ó reembarcados nuevamente para el país origen de su procedencia.

Inciso 1.-Esta misión será confiada á la Oficina Química Nacional, la cual extraerá las muestras que juzgue conveniente para preceder á sus análisis.

Inciso 2.-En el caso de constatarse la presencia de algunos de los agentes prohibidos, ó que se pasara en la dosis de los tolerados, la Oficina Química pasará aviso á la Aduana quien se encargará de hacer efectivo el artículo tres de la siguiente ley.

Artículo 4.-Corresponderá a la Oficina Química Nacional velar por el cumplimiento de la presente ley, la que procederá a efectuar los análisis que crea conveniente, afín de proceder a una vigilancia continua de manera que no se infrinjan ^{las} disposiciones establecidas.

Inciso 1.- En caso de infracción a los artículos de esta ley la Oficina Química, queda facultada para hacer multar, ó perseguir ante la justicia competente las personas que no se sujetaran a las disposiciones anteriores.

Artículo 5.-El Ministerio de Hacienda nombrará una Comisión de técnicos, con el fin de redactar una nueva norma de análisis, que sustituirá á la antigua; a la cual se sujetarán todas las oficinas Químicas del País, para la aplicación del texto de la presente ley.

CONCLUSIONES

Las conclusiones sobre cada conservadores en particular han sido expuestas en su capítulo correspondiente, en el cual ha sido tratado con más o menos extensión según la importancia de su uso en Bromatología; como creo innecesaria volverlas a enunciar aquí, solo expondré las que derivan, en el sentido más amplio del tema desarrollado.

1.-Los medios de conservación de las sustancias alimenticias que se hallan basados en procedimientos físicos y físicos químicos constituyen medios de preparación ideales de los alimentos destinados al sosten del hombre.

2.-El frio y el calor con los procedimientos más generalizados en esta clase de industria, el ahumado es bastante empleado en ciertas regiones; en cambio los demás métodos; vacío, gases inertes, rayos ultra violetas, etc. son poco usados, por la necesidad de dispositivos especiales que dado su complejidad, y no rendir los resultados deseados, no se hallan actualmente en condiciones de competir ventajosamente con los procedimientos anteriormente citados.

3.-El empleo de sustancias químicas denominadas, agentes conservadores ó antisépticos, constituye una práctica no aconsejable para la conservación de los alimentos, sinó en casos especiales que hemos tenido oportunidad de considerar en los diferentes capítulos de este trabajo.

4.-Los procedimientos basados en la acción antiséptica variable de ciertos cuerpos químicos o de sus combinaciones, es una

práctica no exenta de peligro para la salud en general; pues el organismo se vé obligado a ingerir una serie de productos de toxicidad variable, cuyo uso prolongado, aún en pequeñas dosis, acarrearán disturbios más o menos profundos a los órganos en general y al riñon en particular, el que se vé notablemente recargado en su tarea ya bastante compleja en las condiciones actuales de vida.

5.-Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, estos procedimientos no son aconsejables, salvo en casos particulares que han sido especialmente considerados en su capítulo correspondiente y en sentido general en el proyecto de ley estudiado en el capítulo anterior.

6.-Dado el incremento alcanzado por estos medios de conservación, se hace necesario la creación de una ley que reglamente la adición de estos productos en los alimentos elaborados en el país y en los introducidos del extranjero.

7.-Conveniencia de la reunion de un Congreso Internacional, al cual cada nacion enviará sus técnicos representantes, exponiéndose los diversos pareceres, afin de llegar a un acuerdo general, estableciendo una Reglamentación Internacional, que rigiera la adición de estos cuerpos en las sustancias consideradas como alimento del hombre.

8.-Necesidad para el país de la creación de una nueva Norma de Análisis más moderna, en la cual se aconsejaran los procedimientos que se consideraran como más exactos y que se reconocerán co-

BIBLIOGRAFIA

mo oficiales; a los cuales se sujetarán las diferentes Oficinas Nacionales del país, afin de evitar las divergencias que pudieran originarse por el empleo de métodos de investigación y evaluación diferentes.

9) El método de Haas, con pesada del sulfato de bario, para la determinación del anhídrido sulfuroso total debería ser el elegido como método oficial, por su exactitud, aunque sea un poco largo. En el caso de no exigirse una rigurosidad excesiva, puede suprimirse sin mayores inconvenientes, la corriente de ácido carbónico.

10) La diferenciación del anhídrido sulfuroso combinado y libre, ideada por Cazenave es susceptible de mayor aplicación.

11) Ensayos efectuados para comparar los métodos de Cortelli y Piazza, y el de Bianchi, Di Nola para la investigación de la sacarina, han demostrado, que el método de Cortelli y Piazza es de una aplicación más general que el método de Bianchi Di Nola.

12) En el caso de las harinas lacteadas, de leches condensadas y en el de productos de confitería, el método de Cortelli Piazza conduce a resultados más seguros que el de Bianchi Di Nola.

13) En el caso de las bebidas en general, dan tan bueno resultado el uno como el otro.

Marco Brun

[Faint handwritten notes and signatures at the bottom of the page, including a date stamp 'sept 20 1922' and various illegible signatures.]

Aves. Aves 28/922

Presentada en la fecha
constando de 208 páginas



Secretario

Aves 29/922

En cumplimiento del inciso b) del
art 1º de la ordenanza de tesis para el docti-
rado, de 6 de diciembre de 1921, designarse a
los señores profesores Herrero Ducloux, Rumi, Ra-
ffo y Maguier, para que bajo la presidencia
del sub. Consejo de la Escuela de Química Dr
Juan B Demichelis, constituyan la Comisión
especial encargada de estudiar la presente
tesis; hagase saber, etc.

Buenos Aires 4 de Mayo de 1922.

Reunida en la fecha, la comisión arriba citada, despues de examinar
la presente tesis; respecta su aprobación.

Juan Demichelis
Rumi
Maguier

Herrero Ducloux
Raffo

BIBLIOGRAFIA

- Comptes Rendus du Comité Consultatif d' Hygiene de France.
Annales des Falsifications et des Fraudes.
Bulletin de la Represion des Fraudes.
Annales de la Croix Blanche.
Annales de Chimie Analytique.
Revue Generale de Chimie Pure et Appliquée
Chimie et Industrie.
Enciclopedia de Quimica de Guareschi. ✓
Bulletino Chimico Farmaceutico.
U.S. Departement of Agriculture. Influence of food preservatives
and artificial colors on digestion and health. Sulfuros acid and
sulphites. Washington.
American Journal Pharmacia.
Pellerin. L' Expert Chimiste en Denréé Alimentaire.
Pellerin. Preparation, Conservation et Fabrication des Denrées
Alimentaires.
J. Post y B. Neuman. Traité Complet d' Analyse Chimique appliqué
aux essais Industriels.
Villers, Collin et Fayolle. Traité des Falsifications et Alteration
des matieres alimentaires.

Journal de Pharmacie et Chimie.

Bulletin de la Societé de Pharmacie de Bordeaux.

J. Rouget et Ch Dopter. Higiene Alimentaire.

Treadwell. Analyse Chimique Cuantitative.

Prost. Traité d' Analyse Chimique Cuantitative.

Pacottet. Vinificacion en la Provincia de Mendoza.

Giral y Pereyra. Analisis Organico Funcinal.

Vittorio villavecchia. Traité de Chimie Analytique. 1921

G.B. Franceschi. Conservazione delle Sostanze Alementari.

Willey. Foods and their Adulteration.

Woodman. Foods analysis typical methods and the interpretation of results

A. Wynter Blyth and M. Wytner Blyth. The Aliments.

Alléns Comercial Organic Analyst.

Gayon et Laborde. Vins.

Balland. Les Aliments.

Norma de analisis para las Oficinas Quimicas.

Ley de Vinos. 4363. Año 1905.

Ley 4165. Año 1903. Reglamentacion y Venta de la Sacarina.

Digesto Municipal de la Ciudad de Buenos Aires. Recopilacion de Leyes, Ordenanzas y Decretos por el Doctor José Matias Zapiola.

Roque Hector Fumasoli. Sobre la existencia normal del flour en los vinos argentinos.

Beythien, C.Harturch y M. Klinner. Handbuch der Nahrungssintte Unber suchung.

I N D I C E

	Pag.
Introducción	3
Generalidades.- Definición.....	5
Conservadores Físicos	11
Conservadores Inorgánicos	41
Agua Oxigenada	56
Acido Bórico y Derivados	61
Anhídrido Sulforeso y Derivados	77
Acido Fluorhídrico y Derivados	116
Hidratos Alcalinos, Alcalinos Térreos, Carbonatos y Cloratos	125
Conservadores Orgánicos, Acido Acético	128
Aldehído Fórmico	131
Acido Benzoico	141
Acido Salicílico y Derivados	154
Abrastol, Naftol Beta y Derivados	166
Sacarina	172
Conservadores Especiales	188
Proyecto de Legislación para el País como Agente Productor ó Importador	191
Conclusiones	203
Bibliografía	205