

Investigación del Acido Monocloroacético en Bebidas

Dr. DARÍO DE MELLO

Profesor Agregado de Bromatología

(Trabajo realizado en el Laboratorio Químico Municipal. Setiembre de 1954).

S U M M A R Y

The detection of monochloroacetic acid in beverages and fruit juices, has always been a chemical problem of difficult solution because of the physical and chemical properties of the antiseptic and because of its low concentrations.

A reaction of high sensibility and easy to carry out based on the synthesis of thio-indigo is proposed.

The conditions which were found to be the most favorable for the extraction of the monochloroacetic acid from a limited sample and its characterization without any previous purification process through the formation of thio-indigo red are given.

The application of this reaction has enabled the City (of Montevideo) Chemical Laboratory to take severe punishment measures against the industrialists that use monochloroacetic acid as a preservative against the law.

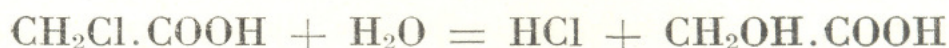
La utilización de derivados halogenados del ácido acético en bebidas de baja graduación alcohólica, zumos de frutas y bebidas sin alcohol ya señalada por higienistas de países extranjeros, nos crearon la preocupación de investigar sustancias de este tipo en los productos controlados por el Laboratorio Químico Municipal y poner a punto

las condiciones más favorables para la caracterización de estas sustancias en los productos alimenticios.

De este modo nuestra atención se concentró sobre el ácido monocloroacético, de cuyas propiedades haremos una breve descripción.

I. — PROPIEDADES DEL ACIDO MONOCLOROACETICO

El ácido monocloroacético es un cuerpo que se presenta cristalizado al estado anhidro, blanco, delicuescente, P. Mol. 94,50; P. de F. 63°C; P. de E. 189°C. Muy soluble en agua, soluble en alcohol, benceno, éter y cloroformo. El agua a la ebullición, los álcalis cáusticos y los carbonatos alcalinos le hidrolizan produciendo ácidos clorhídrico y glicólico según ecuación:



Esta hidrólisis permite su valoración por determinación argentimétrica del halógeno.⁽¹⁾

Puede asimismo valorarse, según Frenkiel y Rombeau,⁽²⁾ por iodometría, utilizando una sal alcalina del ácido thioglicólico.

El ácido monocloroacético posee propiedades bacteriostáticas y fungistáticas que se manifiestan a concentraciones poco elevadas; Leake⁽³⁾ estima que la concentración óptima para monocloroacético para una buena estabilización es de 300 p.p.m., pero en pulpas de frutas y vinos de baja graduación, ya manifiesta efecto estabilizante a una concentración de 100 p.p.m.

La utilización del ácido monocloroacético como conservador es inaceptable desde el punto de vista higiénico; en efecto, ha sido prohibida por el "Food and Drug Administration"⁽³⁾ por considerarlo de una toxicidad comparable a la del bicloruro de mercurio, ácido fénico y estriocnina. Es probable que actúe inhibiendo el proceso de fosforilización de las hexosas en forma similar a la conocida para el ácido monoyodoacético.⁽⁴⁾

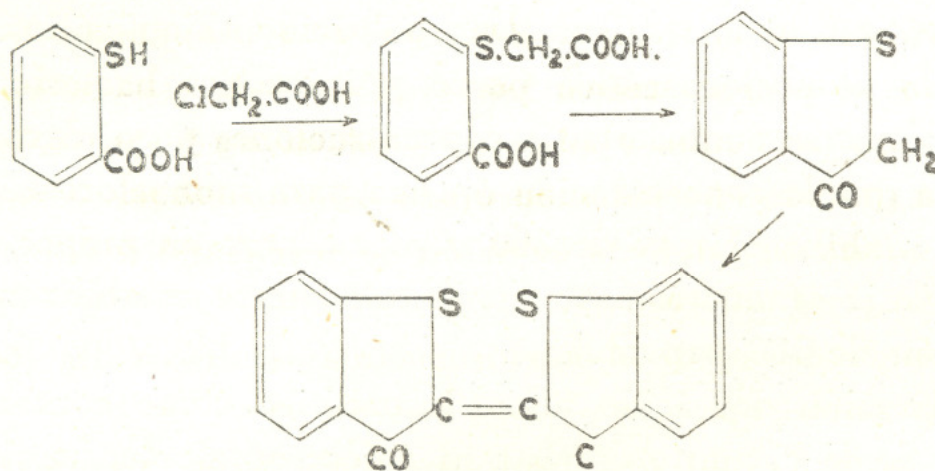
II. — INVESTIGACION DEL ACIDO MONOCLOROACETICO EN PRODUCTOS ALIMENTICIOS

La caracterización del ácido monocloroacético presenta un cierto número de dificultades en virtud de sus propiedades físicas y químicas

ya señalada y de su concentración relativamente baja en los alimentos. En efecto, la reacción del azul de índigo por condensación con el ácido antranílico debida a Mallory y Love⁽⁵⁾ requiere operar a temperatura de 310°-320°C y exige un control riguroso, difícil de efectuar en las condiciones corrientes de laboratorio. Operando sobre vinos y zumos de frutas en las condiciones indicadas por la A.O.A.C.⁽¹⁾ sólo hemos tenido resultados medianamente satisfactorios.

La investigación del ácido monocloroacético basado en la formación de betaína⁽¹⁾ es sumamente larga y laboriosa; requiere concentraciones superiores a 10 p.p.m. en la toma de ensayo y operar en medio rigurosamente anhidro. La determinación cuantitativa del halógeno, previa hidrólisis del ácido monocloroacético, es infiel como prueba cualitativa.⁽⁶⁾

Estas dificultades nos llevaron a aplicar la reacción basada en la síntesis del thioíndigo de Friedlander utilizada por Ramey y Patterson⁽⁷⁾ para el ácido monofluoracético y propuesta por Peronnet y Rocques⁽⁸⁾ para el ácido monobromoacético.



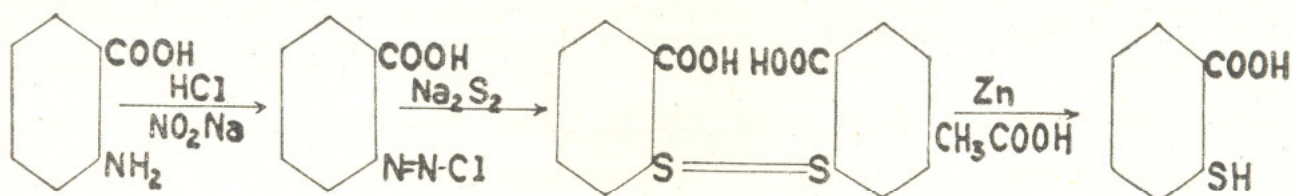
Extracción del ácido monocloroacético

25 ml. de bebida (jugo de fruta, vino o cerveza), previamente filtrados por papel para obtener líquido menos emulsionable, se acidifican con 2 ml. de ácido sulfúrico (1 + 1), y se agotan en bola de bromo con 25 ml. de éter sulfúrico, se decanta y filtra el éter recogiendo en cápsulas de porcelana. Se evapora espontáneamente el éter o con ayuda de un ventilador, se toma el residuo por 3 ml. de agua destilada y se filtra por papel si aparece precipitado, recogiendo en tubo de ensayo resistente.

Reactivos

- | | |
|-------------------------------|-----------|
| a) Acido thiosalicílico | 1,50 grs. |
| Soda 10 N. | 8 ml. |
| Agua destilada c.s.p. | 100 ml. |

El ácido thiosalicílico lo hemos preparado a partir del ácido antranílico.⁽⁹⁾



- b) Sol. de soda al 40 %.
- c) Sol. de ferricianuro de potasio al 2 %
- d) Cloroformo.

Práctica de la reacción

Se incorpora a la solución 1 ml. de reactivo thiosalicílico (a) y IV gotas de solución de soda (b) y se lleva a 110°-120°C (baño de CaCl₂) hasta sequedad, se calienta aún a 130°-140°C (baño de glicerina) por 15 minutos, se quita el tubo y adiciona 5 ml. de agua destilada, disolviéndose por agitación el residuo formado inferiormente; se incorpora luego gota a gota y agitando la solución de ferricianuro (c) evitando un gran exceso.

En presencia de ácido monocloroacético se desarrolla de inmediato una coloración roja.

Por adición de 3-5 ml. de cloroformo y agitación enérgica, el rojo de thioíndigo formado pasa al cloroformo.

CONCLUSIONES

Utilizando la reacción de thioíndigo en las condiciones expuestas, nos ha sido posible establecer:

- a) La existencia de ácido monocloroacético en algunas bebidas elaboradas a base de zumos de frutas cítricas;
- b) La extrema sensibilidad de la reacción estudiada: la coloración roja es aún perceptible para una toma de ensayo que

- contenga 0,02 mgrs. de ácido monocloroacético puro;
- c) Que operando sobre muestras extraídas en distintos comercios de Montevideo hemos obtenido reacción nítidamente positiva de ácido monocloroacético en una toma de ensayo de solamente 2 ml.;
 - d) Que con fines exclusivamente cualitativos entendemos innecesario operar con una toma de ensayo superior a 25 ml. de bebidas o recurrir a aparatos de extracción para líquidos;

RESUMEN

La caracterización del ácido monocloroacético en bebidas y zumos de frutas, ha constituido siempre un problema químico de difícil solución en virtud de las propiedades físicas y químicas del antiséptico y de su baja concentración.

Se propone la utilización, con fines cualitativos, de una reacción de alta sensibilidad y fácil ejecución basada en la síntesis del thioíndigo.

Se dan a conocer las condiciones que se consideran más favorables para la extracción del ácido monocloroacético de una toma de ensayo reducida y sin exigir proceso alguno de purificación previa, caracterizarlo seguramente por formación de rojo de thioíndigo.

La utilización de la reacción estudiada ha permitido al Laboratorio Químico Municipal adoptar severas medidas punitivas para con los industriales que, al margen de las ordenanzas vigentes, utilizan el ácido monocloroacético como agente conservador.

REFERENCIAS

- 1) Methods of Analysis A. O. A. C., pág. 462 (1950).
- 2) Frenkiel J. y Rombeau P. Chim. Analytique, Vol. 30, N.º 3 (1948).
- 3) Jacobs B. Synthetic Food Adjuncts., pág. 229. D. Van Nostrand Company Inc. New York (1947).
- 4) Houssay B. A. Fisiología Humana, pág. 464 (1950)
- 5) Mallory G. E. y Lone R. F. Ind. and Eng. Chem Anal. Ed. 15. 207 (1943).
- 6) Wilson J. B. J. Assoc. Off. Agric. Chem. Vol. 34, pág. 344 (1951).
- 7) Ramsey L. L. y Patterson W. I. J. Assoc. Off. Agric. Chem. Vol. 34, pág. 327 (1951).
- 8) Péronnet M. y Rocques S. Ann. Fals. et Fraud., pág. 31 (1953).
- 9) O. S. Col. II, pág. 580 (1943).