

DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGIA, TOXICOLOGIA  
Y ANALISIS QUIMICO APLICADO

Prof.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Pb  
EN BEBIDAS ENLATADAS, EN SUS ENVASES Y  
REVESTIMIENTO

por

C. RUIZ DE LOPE Y ANTÓN, M.<sup>a</sup> C. LÓPEZ MARTÍNEZ,  
M.<sup>a</sup> L. LORENZO TOVAR y R. GARCÍA-VILLANOVA

RESUMEN

Se ha estudiado el contenido de Pb en bebidas enlatadas, sus envases y revestimiento interior. Los resultados obtenidos confirman la presencia de este metal en cantidades significativas en los zumos de tomate, mientras que en las demás muestras ensayadas el contenido en Pb no sobrepasa los límites permitidos.

Se ha observado una notable variación del contenido en Pb del revestimiento interior de los envases, así como del contenido en Pb de la hojalata en los mismos.

SUMMARY

Quantitative analyse of Pb has been made in canned drinks, as well as in their cans and inner coatings. Presence of this metal is confirmed in higher levels than allowed in tomato juices, while the amount of Pb in others samples analysed doesnt exceed the allowed levels.

Remarkable differences of amount of lead among the inner coatings as well as among the cans were found.

RESUME

On a analysé la quantite de Pb en boissons contenúes en boîtes en fer blanc, ainsi que dans ces boîtes et ses revêtements interieurs. Les resultats obtenús confirment la présence de ce metal en quantités supérieures aux

permises en jus de tomato, tandis que dans les autres échantillons essayés, les quantités ne dépassent pas les limites permises.

On constate des remarquables différences de Pb entre les revêtements intérieurs des différentes boîtes essayées, ainsi que entre les fers blancs de ces-ci.

## INTRODUCCION

La importancia de la investigación del Pb en los alimentos se debe a su repercusión en el individuo, ya que este elemento puede dar lugar a intoxicaciones agudas debidas a la ingestión de una sola vez y de gran cantidad de Pb, o intoxicaciones crónicas que constituyen una enfermedad de tipo profesional, el saturnismo, cuando se trata de la ingestión de pequeñas cantidades de Pb y de modo continuo que son acumulativas.

En estudios realizados en Estados Unidos (1) se refleja que la ingestión continuada de 1,2 mg/día de Pb durante 10 años, da lugar a trastornos en el S. N. C.

En cuanto a su presencia en las conservas, BIELING y col. (2) lo determinan en zumos de frutas y vegetales, en conservas en Alemania.

Sobre la toxicidad del Pb en seres humanos, destacan las investigaciones de HANKIN (3) en niños, debidos a la envuelta de alimentos infantiles en papeles de Pb.

Entre los numerosos métodos existentes para investigar Pb en cantidades vestigiales, podemos citar los estudios realizados por JANDA y col. (4) por espectrografía y HAELEN y col. (5) por espectrofotometría de absorción atómica.

En nuestro trabajo hemos seguido el método de análisis químico de Londres (SAC) para vestigios de hasta 30  $\mu\text{g}$  (6).

## PARTE EXPERIMENTAL

### *Material*

Balanza analítica Metler, mod. M-10.

Espectrofotómetro UV Hitachi-Perkin-Elmer, mod. 124 con registro gráfico, mod. 165.

Horno Heraeus.

Medidor de pH, Radiometer marca pH Meter-26, electrodo de vidrio tipo 62026 y de calomelanos tipo R-100.

### *Disoluciones empleadas*

Disolución patrón de nitrato de plomo.—1,6 g pesados exactamente de nitrato de plomo se disuelven en agua destilada, adicionamos 10 ml de ácido nítrico concentrado y diluir hasta 1.000 ml con agua destilada.

Disolución de sulfito cianuro amoniacal.—1,5 g de sulfito sódico y 3 g de cianuro potásico en 340 ml. de amoniaco 0,88 M y 710 ml de agua destilada.

Cloroformo para la curva patrón.—A 250 ml de cloroformo puro se agregan 25 ml de una disolución alcalina de cianuro potásico (1 ml de la disolución de cianuro potásico al 10 por 100 y 20 gotas de hidróxido amónico 5 M, completando hasta 25 ml con agua destilada), se agita durante 1 minuto y se decanta filtrando mediante algodón.

Disolución madre de ditizona.—100 mg de difeniltiocarbazona se disuelven en cloroformo y se completa hasta 100 ml.

### *Método*

Se ha seguido el método de Análisis Químico de Londres (SAC) para vestigios de hasta 30  $\mu\text{g}$  (6).

Se parte de un volumen de muestra que deberá ser el conveniente para que contenga una cantidad de Pb comprendido entre 5 y 30  $\mu\text{g}$ . Se evaporan hasta residuo seco y se calcinan a temperatura inferior a los 500° C. Es importante llevar poco a poco la temperatura del horno para que no se produzcan humos. Las cenizas obtenidas se alcalinizan con  $\text{NH}_4\text{OH}$  - 0,88 M, se le adiciona a continuación  $\text{ClH}$  5 M. Calentar a 60° C. Añadir 2 ml de yoduro sódico al 20 por 100, reduciendo el yodo liberado con 2 ml de una disolución de metabisulfito sódico reciente al 1,25 por 100. Enfriar y adicionar suficiente agua destilada tración 1 M con respecto al  $\text{ClH}$  (entre 50 y 75 ml).

A continuación agregar 10 ml de  $\text{N,N'$ dietilditiocarbamato amónico al 1 por 100 (solución reciente), agitar durante 30 seg. y transferir la capa inferior a un erlenmeyer lavando la capa acuosa dos

veces con un poco de cloroformo. Volver a extraer con 10 ml de carbamato, agitando otros 30 seg. reuniendo lo lavado, las extracciones en el mismo erlenmeyer. Añadir ahora el matraz que contiene el extracto final 2 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1:1, evaporar el cloroformo, añadir 0,5 ml de ácido perclórico y seguir calentando hasta que la solución fuertemente humeante sea clara y coloreada, enfriar y añadir 10 ml de agua destilada y 5 ml de  $\text{ClH}$  5 M, hervir 1 minuto, volver a enfriar y añadir 2 ml de la disolución de citrato amónico al 25 por 100.

Adicionar suficiente solución de hidróxido amónico 0,88 M hasta conseguir un color azul verde con el indicador azul de timol ( $\text{pH} = 9,95$ ) adicionamos 1 ml de la solución de cianuro potásico al 10 por 100 y si la muestra contiene mucho hierro, añadir también 1 ml de una solución de clorhidrato de hidroxilamina al 20 por 100. Enfriar y traspasar a una ampolla de decantación conteniendo 10 ml de cloroformo, lavar con agua destilada hasta obtener un total de aproximadamente 50 ml en la fase acuosa. Adicionar 0,5 ml de la solución diluida de ditizona, agitar 1 minuto, si la capa orgánica es de color rojo se adicionará más ditizona hasta que el color (después de agitar) sea púrpura azul o verde, llevar la capa clorofórmica a una segunda ampolla de decantación, tratar la capa acuosa no decantada con 2 ml de cloroformo y continuar extrayendo el Pb desde la primera ampolla de decantación por agitación sucesiva con 3 ml de cloroformo y 0,2 ml de ditizona diluida durante medio minuto.

Adicionar cada extracto clorofórmico al segundo embudo de decantación.

Cuando el extracto final, después de agitar sea de color verde nos indicará que todo el Pb ha sido extraído.

Agregar 10 ml de ácido nítrico diluido al 1 por 100 al segundo embudo de decantación que contiene todos los extractos y agitar durante 1 minuto. Rechazar la capa clorofórmica y al extracto ácido adicionar 30 ml de la solución de sulfito cianuro amoniacal, 10 ml de cloroformo y 0,5 ml de la disolución diluida de ditizona. Agitar durante 1 minuto enérgicamente y medir la absorbancia de la capa clorofórmica, filtrada con algodón, junto a cloroformo puro como blanco en cubeta de 1 cm a 520 nm.

En el caso de análisis de la hojalata, partimos de 0,5 g de muestra reducida a virutas, digiriendo en caliente con 10 ml de

$\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado y 5 g de bisulfato potásico, enfriar y diluir con aproximadamente 100 ml de disolución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado y 5 g de bisulfato potásico, enfriar y diluir con aproximadamente 100 ml de disolución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1:4 y 5 ml de  $\text{ClH}$  concentrado calentando hasta la completa digestión del metal.

Enfriar de nuevo y dejar reposar durante cuatro horas y seguir el método empleado en el análisis de la conserva desde donde dice calentar a  $60^\circ\text{C}$ .

En el caso del análisis del barniz protector del interior del envase, procedemos a raspar el envase hasta conseguir una cantidad de 0,1 g del barniz, se trata con 10 ml de ácido sulfúrico concentrado y 1 g de bisulfato potásico, digiriendo en caliente hasta que no quede residuo, enfriar y diluir con aproximadamente 100 ml de disolución 1:4 de ácido sulfúrico, agregando a continuación 5 ml de  $\text{ClH}$  concentrado y calentando a ebullición.

Tratamos con una pequeña cantidad de carbón activo, y filtramos varias veces hasta obtener una solución transparente y seguimos el método general.

### *Valoración*

Las medidas espectrofotométricas se han realizado a 520 nm frente a cloroformo puro.

Se han analizado quince muestras distintas de bebidas enlatadas, así como de sus correspondientes envases y los revestimientos internos y externos.

Se toman para los ensayos de las bebidas alcohólicas y no alcohólicas enlatadas 100 ml y para los zumos de frutas 50 ml de muestra, a excepción del zumo de tomate del que se toman 20 ml de muestra.

Para los ensayos de la hojalata se partió de 0,5 g en todos los casos y para los ensayos de los recubrimientos internos de 0,05 a 0,1 g en función de la concentración de plomo existente.

En la Tabla I se reflejan los resultados encontrados correspondientes a la media de once determinaciones concordantes practicadas a cada una de las muestras.

En la Tabla II se hace constar la desviación típica y el error medio del resultado de cada una de las muestras analizadas.

TABLA I

RESUMEN DE LOS RESULTADOS ANALITICOS DEL CONTENIDO EN PLOMO DE LAS BEBIDAS ALCOHOLICAS Y NO ALCOHOLICAS ANALIZADAS, ASI COMO DE SUS ENVASES Y DE LOS REVESTIMIENTOS INTERIORES DE LOS MISMOS

<i>Muestra</i>	<i>p. p. m. de Pb en contenido</i>	<i>p. p. m. de Pb en envase sin revest. interior</i>	<i>p. p. m. de Pb en revestimien- to interior</i>
Cerveza I ... ..	0,16	14,22	139,8
Cerveza II ... ..	0,12	15,13	368,0
Cerveza III ... ..	0,07	36,67	183,5
Cerveza IV ... ..	0,02	15,29	212,4
Cerveza V ... ..	0,02	15,14	139,1
Cerveza VI ... ..	0,10	14,11	370,9
Bebida de limón ... ..	0,10	16,83	373,1
Bebida de limón ... ..	0,06	24,21	136,9
Bebida de cola ... ..	0,08	37,16	141,8
Bebida de naranja... ..	0,02	21,05	370,9
Zumo de melocotón ... ..	0,58	14,83	173,0
Zumo de tomate ... ..	1,42	16,02	368,0
Zumo de manzana... ..	0,41	23,82	150,0
Zumo de uva ... ..	0,46	16,69	182,5
Zumo de piña ... ..	0,46	14,20	260,3

TABLA II

DESVIACION TIPICA Y ERROR MEDIO DEL RESULTADO CALCULADOS  
PARA LAS MUESTRAS ANALIZADAS

<i>Muestra</i>	<i>Desviación típica</i> ( $\sigma$ )	<i>Error medio</i> <i>del resultado</i> ( $\Delta x$ )
Cerveza I ... ..	$\pm 0,0392$	$\pm 0,0153$
Cerveza II ... ..	$\pm 0,0174$	$\pm 0,0078$
Cerveza III ... ..	$\pm 0,0158$	$\pm 0,0070$
Cerveza IV ... ..	$\pm 0,0030$	$\pm 0,0013$
Cerveza V ... ..	$\pm 0,0025$	$\pm 0,0011$
Cerveza VI ... ..	$\pm 0,0109$	$\pm 0,0049$
Bebida de limón ... ..	$\pm 0,0117$	$\pm 0,0052$
Bebida de limón ... ..	$\pm 0,0019$	$\pm 0,0009$
Bebida de cola ... ..	$\pm 0,0047$	$\pm 0,0021$
Bebida de naranja ... ..	$\pm 0,0032$	$\pm 0,0014$
Zumo de melocotón ... ..	$\pm 0,0527$	$\pm 0,02356$
Zumo de tomate ... ..	$\pm 0,0473$	$\pm 0,0212$
Zumo de manzana ... ..	$\pm 0,0103$	$\pm 0,0046$
Zumo de uva ... ..	$\pm 0,0647$	$\pm 0,0289$
Zumo de piña ... ..	$\pm 0,0239$	$\pm 0,0107$

TABLA III

DESVIACION TIPICA Y ERROR MEDIO DEL RESULTADO CALCULADOS PARA LOS ENVASES DESPROVISTOS DE REVESTIMIENTO INTERIOR

<i>Muestra</i>	<i>Desviación típica</i> ( $\sigma$ )	<i>Error medio del resultado</i> ( $\Delta x$ )
Cerveza I ... ..	$\pm 0,8459$	$\pm 0,2677$
Cerveza II ... ..	$\pm 1,1942$	$\pm 0,3779$
Cerveza III ... ..	$\pm 1,1394$	$\pm 0,3606$
Cerveza IV ... ..	$\pm 1,0894$	$\pm 0,3447$
Cerveza V ... ..	$\pm 0,7854$	$\pm 0,2485$
Cerveza VI ... ..	$\pm 0,6284$	$\pm 0,1989$
Bebida de limón ... ..	$\pm 1,1518$	$\pm 0,3164$
Bebida de limón ... ..	$\pm 0,9339$	$\pm 0,2955$
Bebida de cola ... ..	$\pm 0,5245$	$\pm 0,1660$
Bebida de naranja ... ..	$\pm 1,4109$	$\pm 0,4465$
Zumo de melocotón ... ..	$\pm 1,0764$	$\pm 0,3406$
Zumo de tomate ... ..	$\pm 0,6290$	$\pm 0,1991$
Zumo de manzana ... ..	$\pm 0,9400$	$\pm 0,2975$
Zumo de uva ... ..	$\pm 1,2786$	$\pm 0,4046$
Zumo de piña ... ..	$\pm 0,9466$	$\pm 0,2996$

TABLA IV

DESVIACION TIPICA Y ERROR MEDIO DEL RESULTADO CALCULADOS  
PARA LOS REVESTIMIENTOS INTERNOS DE LOS ENVASES  
DE LA TABLA II

<i>Muestra</i>	<i>Desviación típica</i> ( $\sigma$ )	<i>Error medio</i> <i>del resultado</i> ( $\Delta x$ )
Cerveza I ... ..	$\pm 6,2889$	$\pm 1,9904$
Cerveza II ... ..	$\pm 2,2627$	$\pm 0,7160$
Cerveza III ... ..	$\pm 2,8058$	$\pm 0,8879$
Cerveza IV ... ..	$\pm 11,6212$	$\pm 3,6775$
Cerveza V ... ..	$\pm 5,3935$	$\pm 1,7068$
Cerveza VI ... ..	$\pm 9,6483$	$\pm 3,0532$
Bebida de limón ... ..	$\pm 5,3900$	$\pm 1,7000$
Bebida de limón ... ..	$\pm 5,3900$	$\pm 1,7000$
Bebida de cola ... ..	$\pm 2,0800$	$\pm 0,6500$
Bebida de naranja ... ..	$\pm 6,6200$	$\pm 2,0900$
Zumo de melocotón ... ..	$\pm 8,8000$	$\pm 2,7800$
Zumo de tomate ... ..	$\pm 33,9000$	$\pm 10,7000$
Zumo de manzana ... ..	$\pm 22,6000$	$\pm 7,1500$
Zumo de uva ... ..	$\pm 7,5800$	$\pm 2,3000$
Zumo de piña ... ..	$\pm 4,1700$	$\pm 1,3000$

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los resultados encontrados permiten confirmar que no existe relación alguna del contenido en plomo del envase con el revestimiento interior, lo que permite afirmar que el posible contenido en Pb de la hojalata no afecta al revestimiento interno y en este caso, también al producto envasado, que no debe tener contacto con la hojalata a excepción de los zumos de frutas, en que se ha comprobado el ataque del producto al revestimiento interno. Como consecuencia de ello los zumos presentan un contenido mayor en Pb que el resto de las bebidas analizadas, las cuales contienen cantidades notoriamente bajas de este elemento.

Se aprecia asimismo una notable variabilidad del contenido en Pb de los diferentes revestimientos empleados en los envases y que oscilan en estos casos entre 139,8 y 373,1 ppm.

Esto mismo también se observa en el contenido en Pb de los envases, una vez desprovisto del revestimiento interno, cuyos valores están comprendidos entre 14,11 y 37,16 ppm.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.—California Standards for ambient Air Analitty and Motor vehicle Emissions, Department of Public Health Bureau of Air Sanitation (1964).
- 2.—BIELING, H. J.; ASKAR, A.; TREPTOW, H.: «Lead uptoke of fruit and vegetable juice in open cons». *Lebensum Kirs Technol.*, 10, 282, 4 (1977).
- 3.—HANKIN, L.; HEICHEL, G. H.; BOTSORD, R. A.: «Lead on wrappers of specialty food asa potencial hazard for children». *Clin. Peditr.*, 13, 12, 1064 (1974).
- 4.—JANDA, I.; SCHOROLLE: «Spectrographic trace analysis of lead metal in an interpreted d. c. are». *Mikrochim. Acta*, 6, 902 (1972).
- 5.—HAELLEN, P.; COOPER, G.; PAMPEL, C.: «Determination of lead in evaporated milk by Delves, cup atomic absorption spectrophotometry». *At absorption Newslett*, 13, 1, 1 (1974).
- 6.—S. A. C.: *Analyst. Lond.*, 84, 127 (1959).