

Determination of Added Sulfites and Total Sulfite in Foods

Victor Correa Pérez (1,2), Alejandro Campos (2), Angel R. Ruiz Salvador (3), Miguel Ángel Siglez Granado (2)*

(1) Máster Biotecnología Ambiental, Industrial y Alimentaria

(2) Empresa Biomedal S.L. *Tutor de Empresa (3) Dpto. de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales, Área Química-Física, Universidad Pablo de Olavide

Resumen

Los sulfitos son aditivos alimentarios ampliamente empleados, a los que se les asocian efectos tóxicos a partir de cierta concentración, esto hace necesaria su detección en las matrices alimentarias. Con el fin de desarrollar un método de detección de sulfitos rápido y preciso, se utilizó un kit comercial usando protocolos específicos según el alimento.

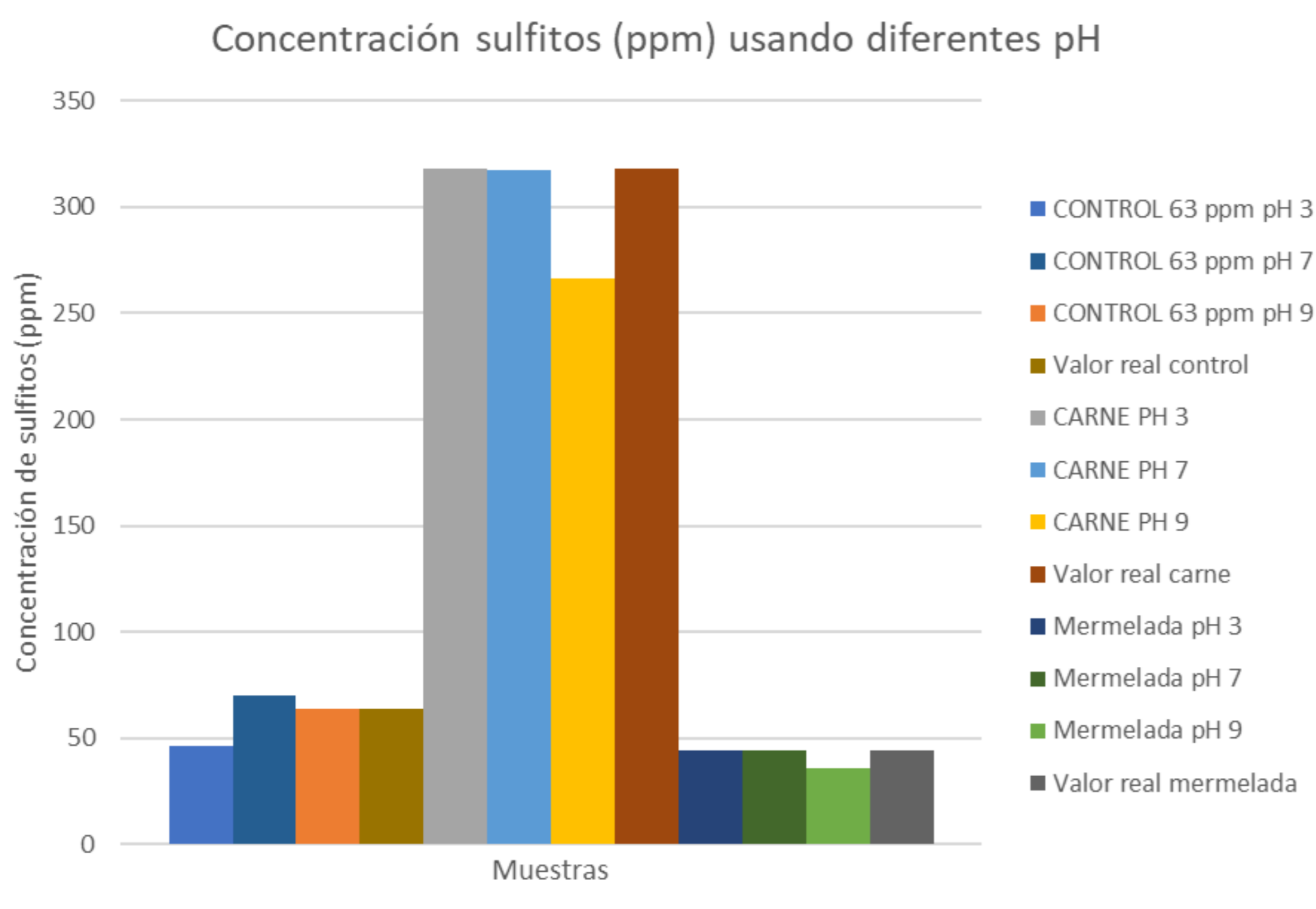
El principal cuello de botella se encuentra en el tratamiento de las muestras, ya que existe una gran variedad de matrices alimentarias teniendo cada una sus propias peculiaridades. Además, el kit puede arrojar falsos positivos por su método de trabajo. En consecuencia, es necesario diseñar protocolos que establezcan pautas de trabajo y que permitan la detección precisa de la cantidad de sulfitos.

Se han aplicado diferentes protocolos hidrotérmicos en diferentes matrices, dando tanto resultados satisfactorias como resultados desfavorables. Se desprende que hay que seguir mejorando los protocolos disponibles.

Introducción

La demanda de sulfitos en la industria alimentaria se debe a su capacidad de inhibir el pardeamiento enzimático y no enzimático, su acción antimicrobiana y su impacto antioxidante. Sin embargo, los sulfitos pueden tener efectos negativos en la salud humana, siendo el asma, las reacciones alérgicas e incluso efectos neurotóxicos, entre los más importantes. Por tal motivo el Codex Alimentarius establece como regulación que los productos destinados al consumo humano cuya concentración de sulfitos sea mayor a 10 ppm, serán considerados como portadores de un alérgeno (sulfito) y el fabricante tendrá la obligación de indicar su presencia explícitamente en el etiquetado. Esto hace necesario el desarrollo de métodos que permitan una detección de los sulfitos.

Existen diversas técnicas para detectar los sulfitos, usando para este proyecto una técnica de valoración iodométrica.



Gráfica 2: concentración de sulfitos (ppm) en diferentes muestras y con diferentes pH.

Tabla 1: concentración de sulfitos (ppm) en diferentes muestra.

| Tabla ppm muestras | Cantidad de sulfito real (ppm) | Cantidad de sulfito dada por el kit (ppm) |
|----------------------|--------------------------------|---|
| Galleta | <10 | 69,85 |
| Leche de soja | <10 | 25,4 |
| Pescado (pavía) | <10 | 17,23655187 |
| Multivitamínico | <10 | <9,99 |
| Agua de lavado (1) | <10 | <9,99 |
| Agua de lavado (2) | <10 | <9,99 |
| Saborizante barbacoa | <10 | <9,99 |
| Mermelada | 45 | 44,45 |
| Carne | 318 | 317,5 |

Referencias

- [1] M. Bijad, A. Hojjati-Najafabadi, H. Asari-Bami, S. Habibzadeh, I. Amini, and F. Fazeli, "An overview of modified sensors with focus on electrochemical sensing of sulfite in food samples," Eurasian Chem. Commun., vol. 3, no. 2, pp. 116–138, 2021, [Online]. Available: http://www.echemcom.com/article_126612.html%0Ahttp://www.echemcom.com/article_126612_07f9ec87e15d7f9ce81136cecd821f0c.pdf.
- [2] S. L. Taylor, N. A. Hingley, and R. K. Bush, "Sulfites in foods: Uses, analytical methods, residues, fate, exposure assessment, metabolism, toxicity, and hypersensitivity," Adv. Food Res., vol. 30, no. C, pp. 1–76, 1986, doi: 10.1016/S0065-2628(08)60347-X.
- [3] A. M. Pisoschi et al., "Analytical methods applied to the assay of sulfur-containing preserving agents," Microchem. J., vol. 155, no. January, p. 104681, 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.104681.

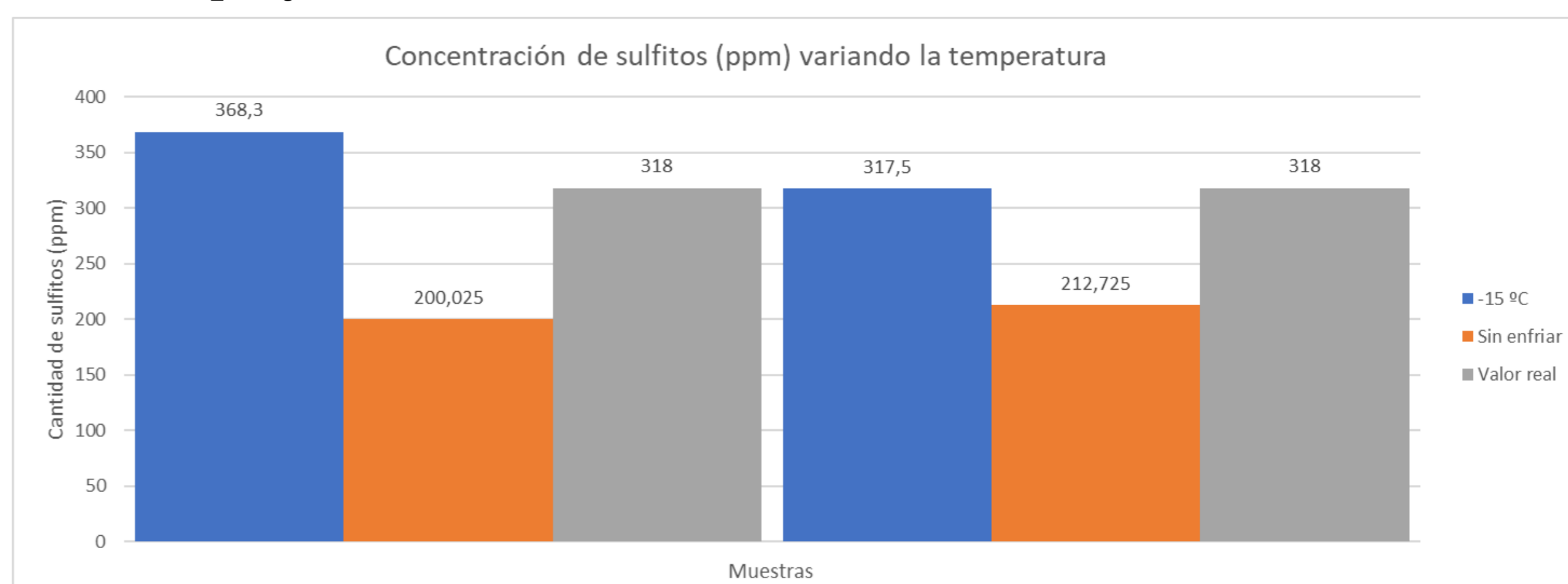
Materiales y métodos

Se utilizó un kit comercial para la detección del sulfitos en alimentos, perteneciente a Supelco (nº ref: 1111480001), basado en una valoración iodométrica. Para procesar las muestras se utiliza una picadora o mortero. También se hace uso de vortex, baño termostático con capacidad de superar los 100 °C, centrífuga, cámara de frío a -15°C, filtros de membrana y soluciones de trabajo de HCl al 37% y NaOH 1M.

Inicialmente la muestra es sometida a un proceso de homogenización. De manera general, se toma un gramo de muestra y se le añaden 10 ml de H₂O destilada. Durante estos pasos cabe la posibilidad de añadir una solución ácida (2 µl de HCl, ph~3) o básica (10 µl de NaOH, ph~9).

Posteriormente, es vorteadada y se introduce en el baño termostático a 100°C, durante de 10'. Luego se deja atemperar en una campana de extracción, para después se introducirse 5' en la cámara de -15°C. Se deja atemperar nuevamente y finalmente se mide con el kit.

Las matrices utilizadas fueron: galleta, láctea, mermelada, hamburguesa, pescado, complemento (multivitamínico), agua de lavado, saborizante y soluciones madre de Na₂SO₃ de concentración 100 mg/L y 16 mg/L.



Gráfica 1: concentración de sulfitos (ppm) en muestras de carne con dos protocolos diferentes, uno con un paso de enfriamiento (azul) y otro sin este paso (naranja). En gris la concentración real de sulfitos de la muestra.

Resultados

Se realizaron varios ensayos sulfitos, sin embargo, los resultados fueron dispares, esto nos hizo preguntarnos si el kit funcionaba correctamente. Por ello, se llevaron a cabo **dos ensayos básicos**: por un lado se procedió a la realización de una **curva de calibrado**, con un valor de R igual a 0,9968, y por otra parte, se comprobó que los recipientes utilizados durante la realización de los protocolos eran estancos y **no se perdía materia**.

Una vez verificado el kit, se realizó un protocolo de extracción en matrices de galleta, leche y mermelada, el cual no mostró resultados satisfactorios, al mostrar valores por debajo de los esperados **¿Dónde podría estar el problema?** Buscando una respuesta, se diseñó un protocolo de extracción con un nuevo paso que consistía en **enfriar la muestra a -15°C** con el objetivo de que el dióxido de azufre pasase de su forma gaseosa a líquida. Este paso logró mejorar los resultados (gráfica 1).

Utilizando el protocolo que mostró mejores resultados, se introdujo una pequeña modificación que consistía en **basificar o acidificar las soluciones**. Los valores de sulfitos arrojados (gráfica 2). Solo una muestra (carne a pH 9) mostró diferencias significativas con la cantidad real de sulfitos.

También se ha trabajado sobre otras matrices teniendo resultados (tabla 1) favorables, sin embargo, en galleta, pescado y leche de soja los resultados fueron incongruentes.

Conclusión

Como se puede comprobar en la tabla 1, los protocolos utilizados permiten determinar la cantidad de sulfitos de una forma **precisa** en varias matrices (carne, mermelada, aguas, saborizantes), sin embargo, existen otras matrices que mostraron resultados insatisfactorios, lo que hace necesario la **optimización** del protocolo, e incluso la **individualización** del protocolo según el tipo de matriz a medir.