

CONTAMINACIÓ DELS ALIMENTS EN ENVASOS METÀL·LICS DE CONSERVES

per

RAMON CATALA

Institut d'Agroquímica i Tecnologia d'Aliments. C.S.I.C.
Jaume Roig, 11 - 46010 València

1. *Introducció*

No tots els productes de tot tipus que ingerim com a aliments són realment sans i nutritius en llur integritat. Sovint trobem aliments que presenten en llur composició, en major o menor proporció, components naturals clarament no nutritius, o que contenen petites concentracions de substàncies estranyes que cal considerar com a contaminants adquirits durant els processos d'elaboració o comercialització (REILLY, 1980).

Aquests processos modifiquen la composició dels aliments amb diferents substàncies, bé afegides intencionadament com a additius (aromes, colorants, etc.), bé introduïdes involuntàriament d'una manera més o menys accidental. En aquest darrer cas tenim una contaminació que cal conèixer en el seu origen, extensió i significat, a fi i efecte d'establir les pràctiques tecnològiques òptimes per a l'obtenció d'aliments amb garanties de qualitat i salubritat.

Un exemple característic de contaminació dels aliments com a conseqüència de llur elaboració industrial — objecte de permanent atenció pel seu interès tecnològic — és la incorporació d'elements metàl·lics als aliments envasats en llaunes (conserves). En la llauna hi ha sempre una interacció envàs-aliment, la conseqüència més general de la qual és la dissolució del material de l'envàs amb la consegüent incorporació d'ions metàl·lics a l'aliment. Per bé que la incorporació d'ions metàl·lics a les conserves en general es manté dins marges discrets i no planteja problemes de salubritat, sempre implica la presència de substàncies alienes a l'aliment que han d'ésser controlades i limitades en la mesura possible.

En aquestes notes hom comenta els aspectes bàsics de la problemàtica de la contaminació metàl·lica de les conserves.

2. *Origen de la contaminació metàl·lica dels aliments envasats*

La gran utilització dels metalls en tota mena d'activitats industrials té com a conseqüència la presència de residus metàl·lics a l'atmosfera, d'on poden passar als aliments per diverses vies.

En la pràctica, però, la contaminació d'origen atmosfèric no és significativa als aliments envasats. En aquests productes els contaminants metàl·lics provenen, generalment, de la dissolució del material d'envàs.

Entre els materials metàl·lics utilitzats per a la fabricació d'envasos (llauna, xapa cromada i alumini), la llauna és el més emprat per la indústria conservera per a la major part d'aliments.

Qualsevol que siga el material d'envàs, els aliments en conserva tenen, en la pràctica, una durada o «vida útil» limitada a un període més o menys llarg, com a conseqüència de les alteracions que lentament i gradualment modifiquen la qualitat de l'aliment en algun dels seus aspectes fins a fer-lo inacceptable per al consum (CATALÀ, 1985). En aquest sentit cal considerar els diferents canvis interns de l'aliment per manca d'estabilitat i, sobretot, els originats per la interacció entre l'aliment i el material d'envàs que són detectats per regla general en forma de dissolució metàl·lica.

Els majors problemes d'interacció entre l'aliment i l'envàs són conseqüència dels fenòmens de corrosió i constitueixen, a la pràctica, la principal causa d'alteració i pèrdua de qualitat de les conserves. De fet, en tots els envasos metàl·lics en contacte amb aliments tenen lloc fenòmens de corrosió de natura electroquímica, de la mateixa manera que en qualsevol superfície metàl·lica exposada a l'acció d'un medi electrolític.

Així, la manca de continuïtat i homogeneïtat de la superfície metàl·lica, qualsevol que siga el material d'envàs, permet que el producte envasat entre en contacte amb elements metàl·lics de diverses característiques electroquímiques (per exemple, Sn i Fe en la llauna), amb la consegüent formació de piles galvàniques, en les quals l'aliment actua com a electrolít. La presència de l'aliatge soldant Pb/Sn, utilitzat en la costura lateral de l'envàs convencional de tres peces, així com l'overnissat (quan aquest existeix) amb la conductivitat iònica o electrònica pròpia de la pel·lícula de vernís, signifiquen una contribució addicional a la formació de piles galvàniques. En essència, com a resultat de la interacció de múltiples piles galvàniques, s'estableix un pas de corrent (corrent de corrosió) conjunta, l'extensió i velocitat de la qual depèn d'un gran nombre de factors relacionats amb el material de l'envàs, el producte contingut i les condicions d'elaboració i emmagatzematge de la conserva (CATALÀ, 1979).

A la pràctica, qualsevol que siga el mecanisme de la corrosió, les conseqüències en són múltiples i variades. En la seua forma més avançada la corrosió pot manifestar-se per la perforació de l'envàs o per abombament degut a l'acumu-

lació de gas hidrogen. Aquestes manifestaciones extremes signifiquen, evidentment, el final de la vida útil de la conserva i, fora dels infreqüents casos de corrosió anormal, només s'observen després de llargs períodes d'emmagatzematge en condicions adverses.

En general, aquestes manifestacions extremes van precedides d'altres alteracions que afecten tant l'envàs com la qualitat del producte envasat, tals com els canvis dels atributs sensorials i característiques nutritives de l'aliment, el deteriorament de l'aspecte interior de l'envàs i, particularment, la incorporació d'ions metàl·lics al producte envasat.

La incorporació d'ions metàl·lics és la conseqüència més immediata del procés de corrosió, i té lloc, amb més o menys intensitat, en totes les llaunes de conserves. Per bé que, en general, aquesta incorporació no té conseqüències en la salubritat de l'aliment, pot significar una pèrdua de qualitat amb la conseqüent desvalorització de la conserva.

La dissolució metàl·lica proporciona una informació d'excel·lent interès a través de la qual es possible avaluar amb bona aproximació l'estat de conservació del producte envasat i les característiques del mecanisme de corrosió desenvolupat. És alhora un paràmetre adequat per a estimar la vida útil previsible de la conserva, en funció dels límits de tolerància establerts en les legislacions alimentàries per a la presència d'elements metàl·lics als aliments.

3. *Metalls contaminants als aliments envasats*

Estany, ferro, plom, alumini i crom són els elements contaminants que, en funció del tipus d'envàs, poden incorporar-se als aliments envasats.

3.1. *Estany*

L'estany és un metall pràcticament absent de la composició dels aliments, als quals s'incorpora, en la major part dels casos, durant la conservació en llaunes. D'una altra banda, per bé que llur incidència és mínima, l'ús de compostos organoestanyats amb propietats fungicides i bactericides pot ésser una altra font d'estany en conserves.

En la majoria dels aliments envasats, el procés de corrosió de la llauna té lloc mitjançant un mecanisme de desestanyament superficial en el qual l'estany es dissol en l'aliment. Com a conseqüència del gran nombre de factors que determinen l'extensió i la velocitat del procés, les concentracions d'estany als aliments envasats són molt variables. En absència de despolaritzadors catòdics, la corrosió es desenvolupa d'una forma regular i amb velocitat moderada. La dissolució d'estany comprèn tres etapes de diferent velocitat, tal com es veu a la fig. 1 (MANNHEIM i PASSY, 1982). Tanmateix, els despolaritzadors catòdics com ara l'oxigen i els ions NO_3^- poden accelerar molt sensiblement la dissolució de l'es-

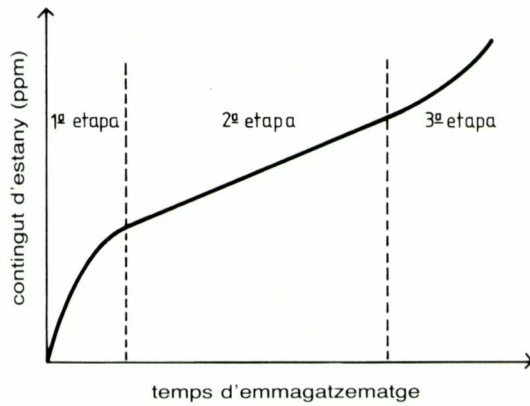


Fig. 1. - Evolució usual de la dissolució de l'estany en aliments àcids.

Taula 1

CONTINGUT D'ESTANY DE CONSERVES VEGETALS ESPANYOLES *

Producte	Contingut d'estany (ppm)	
	Llauna no envernissada	Llauna envernissada
Carxofes	50 - 200	—
Xampinyons	50 - 160	15 - 25
Pèsols	20 - 50	5 - 15
Espàrrecs	100 - 350	—
Bajoques	120 - 275	1 - 35
Fesols	—	5 - 40
Cogombres petits	—	4 - 50
Tomata pelada	75 - 175	—
Concentrat de tomata	20 - 250	3 - 75
Albercocs	75 - 225	—
Préssecs	30 - 150	—
Maduixes	—	2 - 40
Suc de taronja	70 - 190	5 - 30
Satsumes	50 - 230	7 - 40
Macedònia de fruites	70 - 200	5 - 50
Olives verdes	—	2 - 20

* Conserves comercials amb diferents tipus de llaunes; dades de fabricació desconegudes.

tany en alguns ordres de magnitud. Com a il·lustració, a la taula 1 hi ha resumits diverses anàlisis d'estany dutes a terme a l'Institut d'Agroquímica i Tecnologia d'Aliments en un ampli mostrari de conserves vegetals espanyoles el temps d'emmagatzematge i les característiques de fabricació de les quals eren desconeguts.

D'acord amb l'opinió més generalitzada, les sals d'estany són absorbides amb dificultat per l'organisme humà i la petita fracció que és absorbida és expulsada en l'orina. La toxicitat aguda per estany en l'home es relaciona generalment amb la ingestió d'aliments en llaunes (especialment suc de fruites àcides) amb concentracions superiors als 250 mg/kg, i el seu efecte més característic és la irritació gastrointestinal (MAFF, 1983). Tanmateix, les opinions sobre la toxicitat de l'estany són contradictòries. COLLOWAY i McMULLEN (1966), en un estudi realitzat amb soldats voluntaris, detectaren símptomes de toxicitat quan hom administrava suc que contenien 342 mg/kg d'estany. Aquests símptomes no foren observats quan la ingestió era de 125-182 mg/kg. Contràriament, BENOY *et al.* (1971) no observen efectes amb ingestes superiors a 500 ppm. De qualsevol manera, segons la major part dels autors que han treballat sobre el tema, les quantitats d'estany normalment presents als aliments no semblen plantejar problemes toxicològics. Així ha estat reconegut per l'Organització Mundial de la Salut, la qual no ha establert límit d'ingesta setmanal per a l'home.

Malgrat la manca d'evidència de la toxicitat de l'estany, hom accepta universalment la necessitat d'establir límits de tolerància a la seua concentració als aliments envasats en llaunes. Les legislacions alimentàries de la majoria dels països estableixen una concentració d'estany màxima tolerable de 250 mg/kg, límit recomanat també per l'OMS (DEWNEY i KING, 1980). La fixació d'aquest límit és basada en el fet que la tecnologia actual assegura la no superació dels límits proposats si les pràctiques de fabricació són adequades.

3.2. Ferro

El ferro és un component de la major part dels aliments en els quals es troba en concentracions variables. Com a conseqüència de llur conservació en llaunes, els aliments poden experimentar un increment de llur concentració de ferro, per bé, que, en general, aquest no és significatiu.

A la major part dels aliments el procés de corrosió transcorre mitjançant un mecanisme de desestanyat en el qual l'acer de base actua com a càtode del sistema electroquímic i roman pràcticament inalterat. En aquestes condicions, la concentració de ferro no acostuma a superar les 10 ppm. La dissolució de ferro pot ésser, tanmateix, molt significativa — major que 100 ppm — en l'etapa final del procés de corrosió quan l'acer de base és atacat o bé es desenvolupa un mecanisme de corrosió «per picadures», tal com s'esdevé en presència d'àcid acètic com a líquid de govern de la conserva.

De qualsevol forma la dissolució de ferro en l'aliment no planteja proble-

mes toxicològics. De fet, el ferro és per a l'organisme humà un element essencial del que hom recomana una ingesta de 10 mg/dia per a l'home i de 12 mg/dia per a la dona (MAFF, 1983), ingesta a la qual, en tot cas, podria contribuir lleugerament el consum de conserves.

En tot cas, la presència d'una concentració elevada de ferro pot traduir-se, per a certs productes, en una pèrdua de qualitat per alteració del sabor característic de l'aliment.

3.3. Plom

El plom és un element molt difós en la natura, present als aliments bé com a component natural bé com a contaminant de procedència molt diversa. Així, l'alimentació humana conté traces d'aquest metall en major o menor proporció.

La contaminació dels aliments per plom, deguda a la conservació en llaunes convencionals de tres peces, ha estat posada de manifest per diferents autors, mitjançant estudis comparatius entre aliments naturals i en llauna (THOMAS *et al.*, 1972; SOMERS, 1974; CATALÀ *et al.*, 1977; MAFF, 1982; etc.)

Dues són les possibles fonts de plom en les llaunes. La primera i més significativa és l'aliatge soldant (generalment 98 % de Pb/2 % de Sn) utilitzat per a la costura lateral de l'envàs. Sovint l'aliatge penetra a l'interior de l'envàs i resta exposat a l'aliment. Així mateix, durant l'operació de soldadura, l'excès d'aliatge a la part externa és eliminat per frotació i, en conseqüència, petites partícules d'aquest poden passar als envasos contigus en la línia de fabricació. Una segona possible font de plom són les impureses presents en el recobriment d'estany de la llauna, per bé que les exigències de puresa de l'estany emprat són tan altes (contingut de plom < 0,08 % en pes) que la contaminació per aquesta via pot ésser considerada menyspreable.

Siga el que siga l'origen del plom dels aliments, la seua presència ha d'ésser considerada indesitjable per la provada toxicitat d'aquest element. El plom ingerit per l'organisme humà és eliminat tan sols parcialment. L'absorció pel tracte gastrointestinal està lligada als nivells concurrents en la dieta de nombroses substàncies, particularment calci, ferro, greixos i proteïnes. Aquest metall és acumulat per l'organisme amb una absorció d'aproximadament 8 % de l'ingerit en els adults i de fins el 40 % en els xiquets. Per això, la ingestió continuada de plom durant un llarg període de temps, fins i tot a baixes concentracions, pot portar a nivells de metall en què es manifesten els seus reconeguts efectes toxicològics (HAMMOND i BELILES, 1980).

Els efectes toxicològics del plom afecten nombroses funcions essencials de l'organisme, particularment els sistemes nerviosos central i perifèric, així com les funcions hematopoètica i renal.

La severitat d'aquestes manifestacions clíniques depèn de la durada i intensitat de l'exposició a l'acció del metall (Federal Register, 1979).

A causa del reconegut caràcter tòxic del plom, el Comitè Mixt FAO/OMS sobre Additius Alimentaris estableix una ingesta màxima setmanal tolerable de 0,5 mg/kg de pes corporal, considerant tota la ingestió de plom de l'organisme (FAO/OMS, 1973). Nombrosos països han establert així mateix en llurs legislacions alimentàries límits de tolerància per a la concentració de plom als aliments. La major part dels països fixen un límit general per a tot tipus de productes d'1 a 2 ppm. No obstant això, alguns països estableixen límits de tolerància per a productes específics (generalment les fruites i verdures) amb 0,3-0,5 ppm com a valors més usuals (DEWNEY i KING, 1980).

L'evolució de la presència de plom als aliments ha estat objecte d'atenció en diversos informes publicats. En la taula 2 donem les dades del contingut en plom de conserves comercials espanyoles, corresponents a un ampli mostrari analitzat el 1982 a l'Institut d'Agroquímica i Tecnologia d'Aliments.

Taula 2

CONTINGUT DE PLOM DE CONSERVES VEGETALS ESPANYOLES *

Producte	Contingut de plom (ppm)	
	Valor mitjà	Valors extrems
Carxofes	0,57	0,4 - 0,8
Bajoques	0,50	0,3 - 0,7
Pèsols	0,51	0,3 - 0,9
Pebrots	0,30	0,2 - 0,9
Espàrrecs	0,30	0,1 - 0,4
Tomata pelada	0,42	0,2 - 0,8
Tomata fregida	0,20	0,2 - 0,2
Xampinyons	0,75	0,1 - 1,5
Cogombres petits	1,59	1,0 - 1,9
Cigrons	1,02	0,6 - 2,0
Fesols	0,76	0,2 - 1,3
Satsumes (gallons)	0,50	0,2 - 0,8
Préssecs (almívar)	0,75	0,3 - 1,3
Préssecs (confitura)	0,30	0,3 - 0,3
Maduixes (almívar)	1,00	0,6 - 1,2
Maduixes (confitura)	0,70	0,7 - 0,7
Olives negres	0,55	1,06 - 1,6
Olives verdes	1,33	0,2 - 0,8

* Conserves comercials amb diferents tipus de llaunes; dades de fabricació desconegudes. Prospecció efectuada el 1982.

La dissolució de plom en les conserves varia sensiblement en funció de diversos factors relacionats amb el tipus d'aliment, les característiques de l'envàs — particularment la presència o absència de vernís interior i, en menor mesura, la soldadura — i també les condicions d'emmagatzematge. De qualsevol manera, els nivells mitjans de plom de les conserves espanyoles no són, segons sembla, menyspreables, però tampoc no poden ésser considerats alarmants, d'acord amb càlculs efectuats a partir de les dades de consum dels aliments que componen la dieta mitjana, ja que tan sols contribueixen amb el 7,93 % a la ingesta setmanal tolerable. D'una altra banda, la ràpida expansió dels envasos amb soldadura elèctrica o de dues peces, en substitució dels convencionals amb aliatge soldant, fa preveure una propera solució del problema de la presència de plom als aliments envasats en llaunes (NFPA-CMI, 1981).

3.4. Crom

El crom és un element de gran utilització industrial i es troba present en més o menys proporció als aliments. Aquest metall s'incorpora a les conserves per dissolució de la pel·lícula de passivació de la llauna — formada per crom metàl·lic i òxid de crom III en quantitat inferior a $1 \mu\text{g}$ de crom/cm² — o bé del recobriments de crom i òxids del metall quan hom emprava llauna cromada com a material de fabricació dels envasos.

El crom és un element essencial per a l'organisme en el qual desenvolupa un paper principal en el metabolisme dels hidrats de carbó, dels lípids i de les proteïnes. Hom ha descrit, però, algun problema de toxicitat de certes sals inorgàniques de crom per bé que hom desconeix els possibles efectes negatius de llur ingestió en la dieta.

Malgrat que han estat publicades nombroses informacions sobre el contingut en crom dels aliments en general (FARRÉ *et al.*, 1984) no hi ha dades sobre els nivells de crom que poden assolir les conserves en envasos metàl·lics. De qualsevol forma, segons opinions autoritzades (MAFF, 1983), la dissolució de crom en les llaunes és totalment irrellevant.

3.5. Alumini

L'alumini és, en major o menor proporció, un component habitual de la major part dels aliments. La seua presència pot ésser incrementada per dissolució del material d'envàs en els fabricats d'aquest metall.

Hom no disposa de suficient informació sobre els nivells de dissolució de l'alumini en els productes envasats en aquest material. Tanmateix, d'acord amb el caràcter essencial d'aquest metall, els nivells de dissolució previsibles poden ésser considerats irrellevants per a la salubritat dels aliments (MAFF, 1983).

4. *Avaluació de la dissolució metàl·lica als aliments envasats*

Els aliments envasats tenen una vida útil limitada com a conseqüència de les alteracions físiques i químiques que modifiquen gradualment la qualitat del producte, i, més específicament, pels fenòmens de corrosió i consegüent incorporació d'elements metàl·lics que, amb més o menys intensitat, es desenvolupen en tots els envasos metàl·lics.

L'avaluació de la dissolució metàl·lica com a paràmetre estimador de la vida útil previsible dels aliments envasats és, per tant, un problema de gran interès pràctic, tant per als fabricants d'aquests productes com per als responsables de la salut pública.

No cal dir que el camí més directe per a conèixer el comportament previsible d'un material d'envàs i la possible dissolució metàl·lica davant un producte determinat és la realització d'experiències prèvies d'envasat i emmagatzematge, que reproduïxin les condicions ambientals esperades. No obstant això, l'alt cost d'aquestes experiències, conseqüència de les nombroses mostres a estudiar i del llarg temps necessari per a obtenir dades útils, les fa poc adequades per a les necessitats industrials.

Al llarg dels últims decennis ha estat constant l'atenció al tema i hom ha desenvolupat diversos mètodes per tal d'avaluar les característiques dels envasos i llur incidència sobre els aliments envasats. En el fons es tracta d'estimacions de la dissolució metàl·lica en les conserves.

Dels diferents mètodes desenvolupats, els basats en tècniques de polarització electroquímica són els que ofereixen millors perspectives i els que han trobat aplicació creixent en els estudis dels diferents aspectes de la corrosió dels envasos metàl·lics (CATALÀ i CABAÑES, 1981).

L'atenció de la recerca sobre el tema ha estat centrada els darrers anys en la possibilitat d'avaluar la dissolució metàl·lica i, per tant, la vida útil de la conserva, per aplicació directa de les tècniques de polarització al conjunt envàs-producte envasat. Aquest mètode implica emprar el sistema envàs-aliment alhora com a elèctrode de treball i com a cèl·lula electrolítica (PASSY i MANNHEIM, 1982).

És profunditzant en aquesta idea que treballem els darrers anys a l'Institut d'Agroquímica i Tecnologia d'Aliments. La tècnica desenvolupada per nosaltres permet d'avaluar, amb una bona aproximació, la velocitat i les característiques del mecanisme de corrosió del conjunt envàs-aliment. Amb les experiències fetes fins ara ha estat trobada una excel·lent correlació entre els resultats electroquímics i el comportament real de la conserva, fet que confirma les bones possibilitats de la tècnica. Cal, per tant, continuar treballant fins a l'establiment d'una metodologia completa per a estimar l'evolució al llarg del temps de la dissolució metàl·lica de les conserves (CATALÀ i CABAÑES, 1984).

BIBLIOGRAFIA

- BENOY, C. J., HOOPER, P. A., SCHNEIDER, R. (1971): *Fd Cosmet. Toxicol.* 9, 645.
- CALLOWAY, D. H. i McMULLEN, I. J. (1966): *Amer. J. Clin. Nutrition* 18, 1.
- CATALÀ, R. (1979): *Envases para alimentos*, dins «Química Agrícola III». Alimentos, Ed. E. Primo; Editorial Alhambra, Madrid.
- CATALÀ, R. (1985): *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.* 25/1, 1-14.
- CATALÀ, R., i CABAÑES, J. M. (1981): *Ibid*, 21/3, 341-352.
- CATALÀ, R., i CABAÑES, J. M. (1984). *Electrochemical evaluation of shelf-life of foods canned in lacquered tinplate cans*; *Proc. 3rd International Tinplate Conference*. ITRI P. N. 660. Londres.
- CATALÀ, R., DURAN, L. i LLÀCER, J. (1977): *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.* 17/2, 197-208.
- FAO/OMS (1973); 16.º Report of Joint Experts Committee on Food Additives. FAO. Roma.
- DEWNEY, P. A. i KING, C. F. (1980): *Heavy metals in food*. Food Legislation Survey No. 6; Food Research Association. Leatherhead (G.B.)
- FARRÉ, R., BARBERÀ, R. i LAGARDA, M. J. (1984): *Contaminación metálica de los alimentos. Cromo y cobalto*; Jornadas de estudio sobre «Contaminación Metálica de los alimentos». Institut d'Agroquímica i Tecnologia d'Aliments. CSIC. València.
- FEDERAL REGISTER (1979): *Lead in Food*. Federal Register. Vol. 44, núm. 171, pàgs. 51233-51241. Food & Drug Administration (USA).
- HAMMOND, P. B. i BELILES, R. P. (1980): *Metals*, dins «Casarett and Doull's Toxicology». Ed. Doull, J. Klaassen, C. D. & Amdur M. O.; McMillan Publishing Co. Inc. Nova York.
- MAFF (1982): Survey of lead in food. Second Suplemt. Rep.; Her Majesty's Stationary Office. MAFF, Londres.
- MAFF (1982): Food Additives and Contaminants Committee. Report on the Review of Metals in Canned Foods; Her Majesty's Stationery Office. MAFF, Londres.
- MANNHEIM, C. H. i PASSY, N. (1982): *CRC Crit. Rev. Fd. Sc. Nutr.* 17/4, 371-407.
- NFPA-CMI (1981): Guidelines for controlling lead in processed foods. National Foods Processors Association and Can Manufacturers Institute. Washington D.C.
- PASSY, N. i MANNHEIM, C. H. (1982): *Br. Corros. J.* 1/11, 92.
- REILLY, C. (1980): Metal contamination of foods; Applied Science Publishers, Ltd. Londres.
- SOMMERS, E (1974): *J. Fd. Science* 39/2, 215-217.
- THOMAS, B., ROUGHAN, J. A. i WATTERS, E. D. (1972): *J. Sc. Food Agric.* 23, 1493-1498.