

## 49. LA PRESENZA DELLO ZINCO NELLE TETTARELLE DI GOMMA.

L'invecchiamento precoce delle tettarelle che si manifesta con una diminuzione della loro trasparenza ed elasticità è dovuto ad una alterazione della gomma di cui esse sono fatte.

Tale fenomeno si verifica specialmente quando per la loro fabbricazione è proibito l'uso dell'ossido di zinco, e conseguentemente il processo di vulcanizzazione a caldo della gomma.

Il divieto dell'impiego dell'ossido di zinco nella fabbricazione delle suddette merci deriva dal fatto che lo zinco ed i suoi composti sono riguardati come tossici per l'organismo.

Intorno alla tossicità dello zinco e dei suoi composti conviene rifuggire da affermazioni troppo categoriche. Vi sono, infatti, opinioni di competenti che sostengono la sua innocuità, quando la percentuale di esso nella gomma che lo contiene non superi un limite determinato.

Conviene, dunque, esaminare oggettivamente la questione per vedere se effettivamente lo zinco sia un elemento così nefasto che la sua presenza debba essere senz'altro bandita da quegli oggetti che sono destinati a venire in contatto con l'organismo delicato del poppante.

E' indubbio che i composti solubili di zinco possono dar luogo a inconvenienti (<sup>1</sup>). Il solfato, fra gli altri sali, ha determinato numerosi casi di avvelenamento, anche di natura criminale.

I sintomi dell'intossicazione acuta ricordano quelli prodotti dalla ingestione dei sali di rame.

Circa l'ossido di zinco, il quale si scioglie lentamente nei succhi gastrici, le eventualità della intossicazione cronica ad opera di questo composto, e delle impurità di piombo e di arsenico che può contenere, non devono essere sopravalutate nemmeno in confronto degli operai esposti all'assorbimento di polveri zincifere, per i quali la sostituzione della pit-

tura a base di cerussa con quella a base di ossido di zinco ha costituito, dal punto di vista igienico, un notevole progresso.

Tuttavia, dato l'altissimo interesse sociale che deve essere riconosciuto alla tutela della infanzia, è giusto che la più scrupolosa attenzione sia posta ad evitare qualsiasi pratica o contatto o somministrazione che non fornisca al riguardo la necessaria garanzia.

Ora è certo che un succiatoio la cui gomma contenga tanto ossido di zinco che le particelle di ossido non riescano sufficientemente ricoperte e isolate, e quindi difese dall'azione di mezzi solventi, può cedere a questi solventi una porzione non indifferente dello zinco contenuto. E questa porzione non è solubile solo in misura proporzionale alla quantità dell'ossido presente, ma in misura maggiore, perchè la maggiore quantità è anche meno efficacemente protetta.

Ma quando l'ossido di zinco è contenuto nella gomma in quantità così ridotta che necessariamente ridottissima deve essere la dose di esso suscettibile di passare in soluzione, soluzione ostacolata, d'altronde, se non pure impedita, dall'abbondante rivestimento impermeabile dal quale sono protetti i granuli di ossido di zinco, può anche allora affermarsi o temersi che lo zinco possa conferire tossicità ai liquidi coi quali viene a contatto la gomma che lo contiene?

E' logico che per formulare un giudizio di natura probativa è anzitutto necessario conoscere in qual modo si comporti la gomma contenente una determinata percentuale di zinco di fronte a quei liquidi coi quali, per le necessità dell'uso, possono venire a contatto succiatoi, tettarelle e simili, interessanti l'alimentazione del poppante; è necessario cioè sapere quanto zinco passi in soluzione nei liquidi suddetti.

A tal fine sono state istituite esperienze sopra un tipo di tettarella scelto fra sei tipi diversi pel suo maggiore contenuto di zinco.

## PARTE SPERIMENTALE

La scelta si è fatta in seguito a saggi preliminari, eseguiti spettrograficamente, che hanno mostrato come, dei sei tipi di tettarelle esaminate, cinque sono di gomma contenente zinco, mentre, oltre a questo metallo,

alluminio, calcio, rame, ferro, magnesio, sodio e silicio sono presenti in misura variabile, come si rileva dagli spettogrammi da 1 a 6, in cui:

- A è lo spettro dei carboni puri,
- B è lo spettro dei carboni puri + acidi,
- C e D sono gli spettri dei carboni puri + acidi + campione.

Il tipo di tettarella prescelto ha le caratteristiche seguenti (fig. 1):

gomma gialla, trasparente		
diametro parte cilindrica . . . . .	mm. 24	
altezza parte cilindrica . . . . .	» 30	
dimetro medio capezzolo . . . . .	» 12	
altezza capezzolo . . . . .	» 35	
spessore medio gomma . . . . .	» 1	
peso medio . . . . .	g 4,5	

Dovendosi procedere al dosaggio di quantità minime di zinco invece di determinare una volta tanto la percentuale di questo metallo contenuta nelle tettarelle, le quali, pur essendo della stessa fabbrica e dello stesso tipo, potevano provenire da miscele e fusioni diverse, si è preferito, quando è stato possibile, dosare lo zinco di volta in volta, in modo da poter mettere a confronto la quantità di zinco disciolta con quella contenuta in ogni singolo campione.

A tal fine si è adottata la procedura dei saggi paralleli.

Tutte le volte che le modalità dell'esperienza lo hanno consentito, si è formato il campione con quattro tettarelle. Ognuna di queste è stata divisa simmetricamente in due parti eguali; con le quattro metà di ciascuna tettarella si è formato un campione ed un secondo si è formato con le altre quattro metà, in modo che i due campioni fossero praticamente formati della stessa sostanza, e avessero sicuramente lo stesso contenuto di zinco.

I due campioni venivano quindi pesati e sottoposti ai saggi prestabiliti.

Il campione destinato al semplice controllo della percentuale di zinco veniva attaccato con miscuglio nitro-solforico, prima a freddo, poi a caldo, fino a ottenere, con aggiunte di acido nitrico fumante, un liquido limpido, perfettamente incoloro.

Evaporato il liquido in capsula fino a eliminazione di fumi solforici, si è esposta la capsula in muffola, per 30', alla temperatura di 500°, ottenendosi in tal modo lo zinco allo stato di ossido.

Alla temperatura di 500° l'ossido di zinco, come è stato confermato anche da controlli eseguiti su piccole quantità di ossido, non subisce perdite. D'altra parte trasformare lo zinco da solfato a ossido è necessario, come sarà detto a suo tempo, per le esigenze della titolazione.

Questo stesso trattamento per ottenere lo zinco allo stato di ossido è stato applicato ai campioni preparati in parallelo, dopo averli sottoposti ad

una serie di esperienze nelle quali si è cercato di realizzare, con le risorse di laboratorio, condizioni di usura e di attacco da parte dei solventi non inferiori a quelle alle quali le tettarelle sono sottoposte nella pratica dell'uso.

A tal fine si è sperimentato:

- 1) con latte,
- 2) con saliva artificiale,
- 3) con liquido di pH corrispondente a quello della saliva,
- 4) con soluzione di saccarosio,
- 5) con soluzione di acido cloridrico.

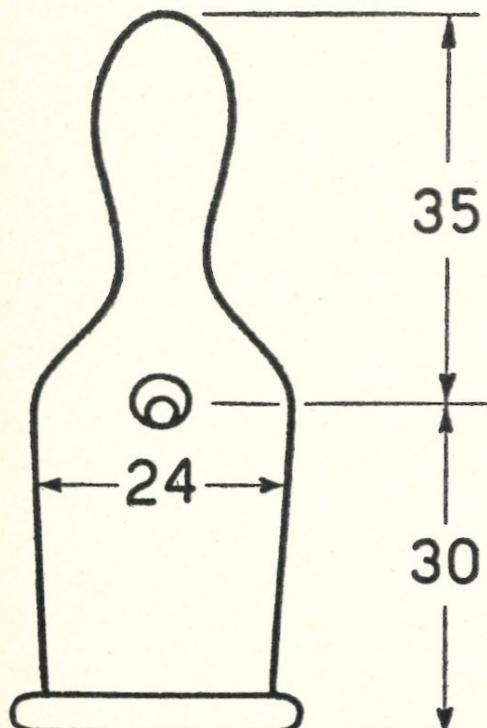


FIG. 1.

Particolare attenzione, nel quadro delle esperienze da eseguire, si è data alla loro durata, in merito alla quale è logico attendersi che le quantità di zinco suscettibili di passare in soluzione siano tanto più rilevanti quanto più le esperienze vengano prolungate. Ma il criterio del prolungamento ha l'inconveniente di occultare un'eventuale maggiore solubilità nelle prime ore della esperienza, in quanto le prime quantità dissolte, che potrebbero essere rilevanti, mescolate con le quantità dissolte in ultimo, che potrebbero essere minime, comporrebbero una media che potrebbe riuscire notevolmente diversa dalle prime dosi di zinco passate in soluzione.

Sarebbe quindi opportuno limitare la durata delle esperienze, per poter meglio definire l'andamento della solubilità nel tempo. Ma anche que-

sta norma trova una limitazione nella piccola quantità di zinco solubile, e che difficilmente potrebbe essere dosata se provenisse da esperienze non sufficientemente prolungate.

Si è quindi adottato il criterio di eseguire due esperienze, una lunga, l'altra breve; la prima per determinare più agevolmente la quantità di zinco che passa in soluzione; la seconda per controllare la quantità che si scioglie nei primi tempi della esperienza, la quale o è notevole, ed allora può venire essa pure dosata, o non si differenzia dal valore medio, ed allora può venir desunta dal risultato della prima esperienza.

Prima di procedere alla descrizione particolareggiata delle singole esperienze, si ritiene opportuno chiarire i termini dell'apprezzamento quantitativo dei risultati, per l'esatto riferimento alle condizioni dell'uso pratico, che non sono le stesse dell'esperienza.

In questa, per economia di tempo, di sostanze e di controlli, si è intensificata l'azione dei solventi, senza scapito dell'esattezza. Ciò si è ottenuto esponendo all'azione solvente una superficie maggiore di quella che, nell'uso pratico, viene ad essere esposta da una tettarella.

Il rapporto fra le superficie esposte nell'uso pratico e in quello della esperienza risulta dai dati seguenti, tenendo presente che le esperienze sono state compiute, salvo i casi che saranno indicati, su campioni completamente immersi, corrispondenti a due tettarelle intere, delle dimensioni precedentemente indicate, tagliate ognuna in otto pezzi, mediante quattro tagli longitudinali e uno trasversale.

Superficie esposta nell'uso pratico (una sola tettarella) (\*):

superficie capezzolo, esterna e interna: $3,14 \times 12 \times 35 \times 2$ .	$\text{mm}^2$	2640
superficie cilindrica esterna: non ha contatto col solvente .	"	0
superficie cilindrica interna: può ammettersi una fascia di mm. 15, il resto essendo aderente al vetro del recipiente:		

$3,14 \times 24 \times 25$ . . . . .	"	1130
--------------------------------------	---	------

superficie totale esposta nell'uso pratico . . . . .	$\text{mm}^2$	3770
--	---------------	------

(\*) In questi calcoli, che hanno solo valore di pratica approssimazione, le dimensioni sono state arrotondate, tenendo conto di alcune peculiarità della superficie.

Superficie esposta nella esperienza (due tettarelle): per una tettarella:

superficie capezzolo, interna e esterna: $3,14 \times 12 \times 35 \times 2$	mm <sup>2</sup>	2640
superficie parte cilindrica, inter. e ester.: $3,14 \times 24 \times 30 \times 2$	"	4520
superficie totale di una tettarella . . . . .	mm <sup>2</sup>	7160
lunghezza taglio longitudinale: mm. 80, tagli eseguiti: 4, $4 \times 80$ . . . . .	mm.	320
lunghezza taglio trasversale, in media, mm. 20, tagli eseguiti: 1 . . . . .	"	20
totale . . . . .	mm.	340
ogni taglio, dello spessore medio di 1 mm., apre due superfici eguali, quindi il totale va raddoppiato . . . . .	"	340
totale . . . . .	mm.	680
superficie totale esposta al trattamento, per una tettarella . . . . .	"	7840
per due tettarelle: $7840 \times 2$ . . . . .	"	15680

Rapporto fra superficie esposta nell'uso pratico e quella esposta nella esperienza:  $3770 : 15680 = 24\%$ .

Resta quindi fissato che nell'uso pratico di una sola tettarella le sostanze che passano in soluzione corrispondono, a parità di altre condizioni, al 24% di quelle dell'esperienza.

#### ESPERIENZE CON LATTE.

Si è usato latte di Torre in Pietra, uno dei migliori forniti dal mercato di Roma.

Il latte, per ripetere fedelmente le modalità dell'uso, è stato preventivamente bollito.

Per ogni trattamento del campione, della durata di 5 ore, si sono usati 200 cm<sup>3</sup> di latte bollito, mantenuto in termostato alla temperatura di 40°, per realizzare condizioni di usura anche maggiori di quelle dell'uso pratico.

Nel termostato, di modello speciale, costruito per l'Istituto di Sanità Pubblica, un agitatore a scuotimento rimescola il tutto per la durata di 15" ogni 15'. Dopo ogni trattamento di 5 ore il campione, separato dal latte, viene accuratamente lavato e serbato nel matraccio vuoto, fino al successivo trattamento, eseguito con latte nuovo.

Si fanno due esperienze: una della durata di 10, l'altra di 67 ore, protetta dal 10 giugno all'11 luglio. A esperienza finita lo zinco eventualmente disciolto risulta dal confronto dei saggi eseguiti in parallelo, sul campione non trattato e su quello trattato, trascurando la ricerca nel latte, molto più aleatoria e più laboriosa.

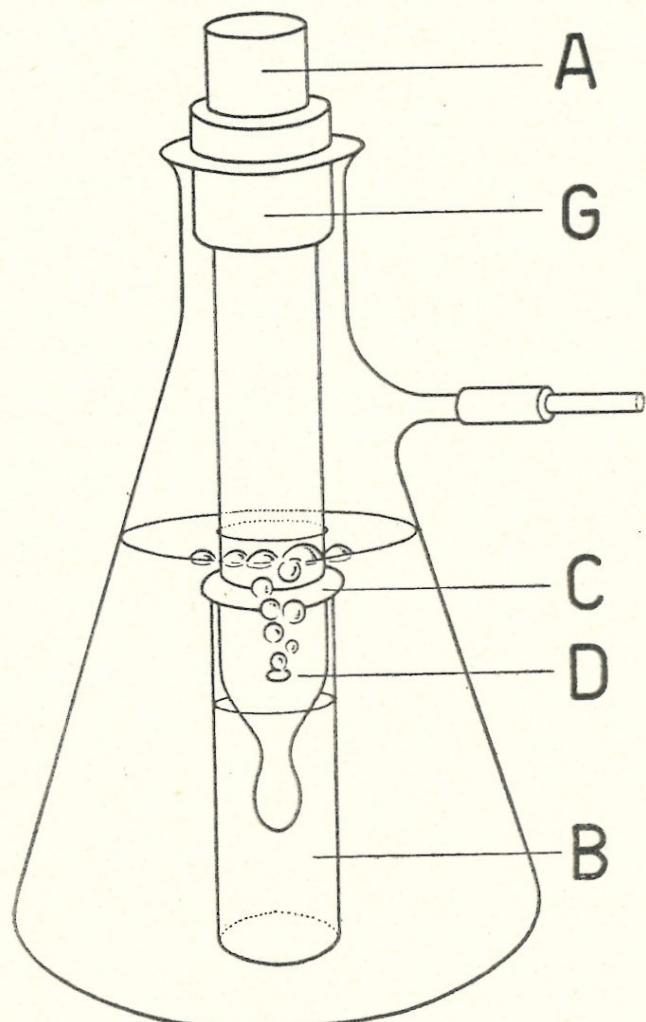


FIG. 2.

#### ESPERIENZE CON SALIVA ARTIFICIALE.

In queste esperienze si è voluto tener conto anche dell'azione meccanica esercitata dalle labbra del poppante su la gomma della tettarella. Occorreva quindi realizzare un dispositivo in cui il contatto della tettarella con la saliva artificiale avvenisse in ambiente sottoposto a pressione atmosferica ridotta, e in cui, nel tempo stesso, fosse praticata un'azione di adesione e di strofinio su la tettarella.

Questo si è ottenuto con l'apparecchio riprodotto nelle figure 2, 3 e 4.

In una bottiglia per filtrazione a pressione ridotta è introdotto un tubo di vetro A, la cui estremità inferiore è chiusa con una tettarella, mentre una guarnizione di gomma G, inserita fra il tubo e il collo della bottiglia, vi produce un'aderenza a tenuta d'aria.

La tettarella, a sua volta, è introdotta in un tubo di vetro B, di diametro maggiore, che con la estremità inferiore poggia sul fondo della bevuta, mentre la estremità superiore combacia col lembo anulare rinforzato, C, della tettarella.

La saliva artificiale riempie la bevuta fino a sommersere completamente la tettarella. Un foro D, praticato nel tubo B, permette al liquido di salire nel tubo B, che altrimenti rimarrebbe pieno d'aria (fig. 2).

Se nella bevuta la pressione subisce una diminuzione, la pressione atmosferica, che agisce liberamente nel tubo A, in comunicazione con lo esterno, determina un rigonfiamento della tettarella, che viene premuta a scorrimento contro la parete interna del tubo B, mentre il rinforzo anulare

C, che si appoggia a tale tubo, impedisce che la tettarella sia separata dal tubo A (fig. 3).

Alcuni forellini praticati nel capeczolo permettono la uscita di una certa quantità di aria, che durante l'espansione resta imprigionata nel tubo B, essendo chiuso dalla tettarella il foro D, mentre può liberamente uscire quando la tettarella riassume le sue dimensioni normali e non preme più contro la parete interna del tubo B.

Questo flusso di aria in forma di bollicine serve a rimescolare e rinnovare il liquido nel tubo B, determinando una corrente dal suo orifizio inferiore al foro D.

Per ottenere un movimento continuo di espansione e contrazione della tettarella è necessario che nella bevuta la pressione atmosferica venga ridotta e restituita al valore normale. Questo si ottiene inserendo nel tubo T, in comunicazione con la pompa per il vuoto, un tubicino auxiliario, F, di gomma, che cade libero verticalmente con la sua estremità pescante nell'aria (fig. 4).

Questa estremità si appoggia a frizione su la gola di una puleggia orizzontale, P, comandata da un motorino elettrico, M, la quale, nella sua rotazione, trascina il tubicino, che viene schiacciato fra la gola della puleg-

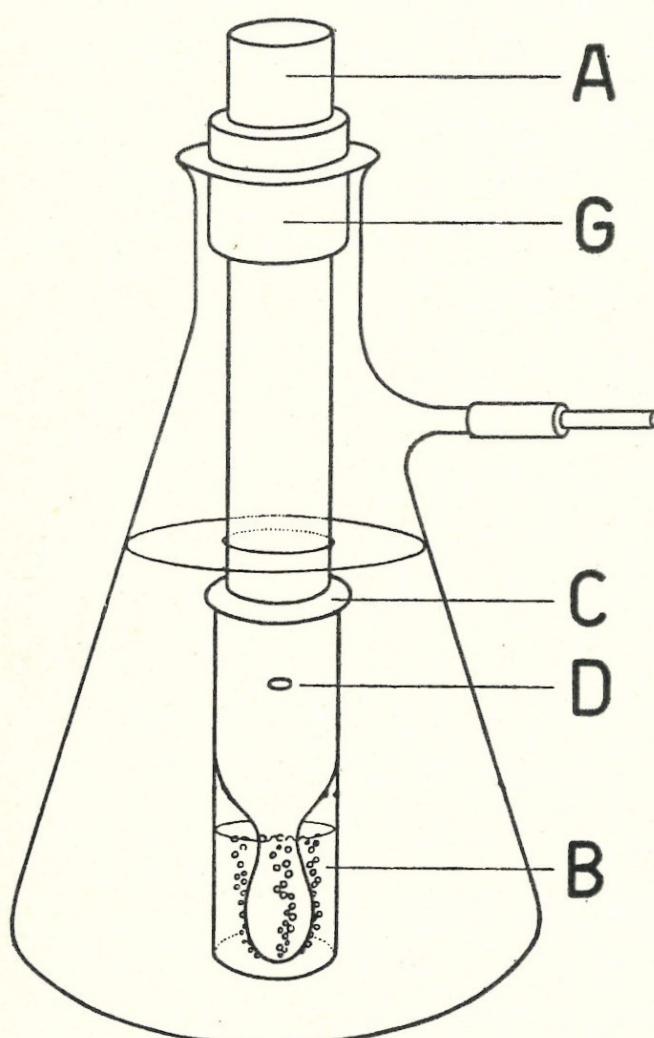


FIG. 3.

gia e la fune di trasmissione, con conseguente chiusura del lume del tubicino.

Finchè il tubicino rimane strozzato, interrompendo la comunicazione fra bevuta e esterno, diminuisce la pressione nella bevuta e la tettarella si espande; quando il tubicino sfugge alla puleggia, nella bevuta si ristabilisce la pressione esterna e la tettarella si contrae.

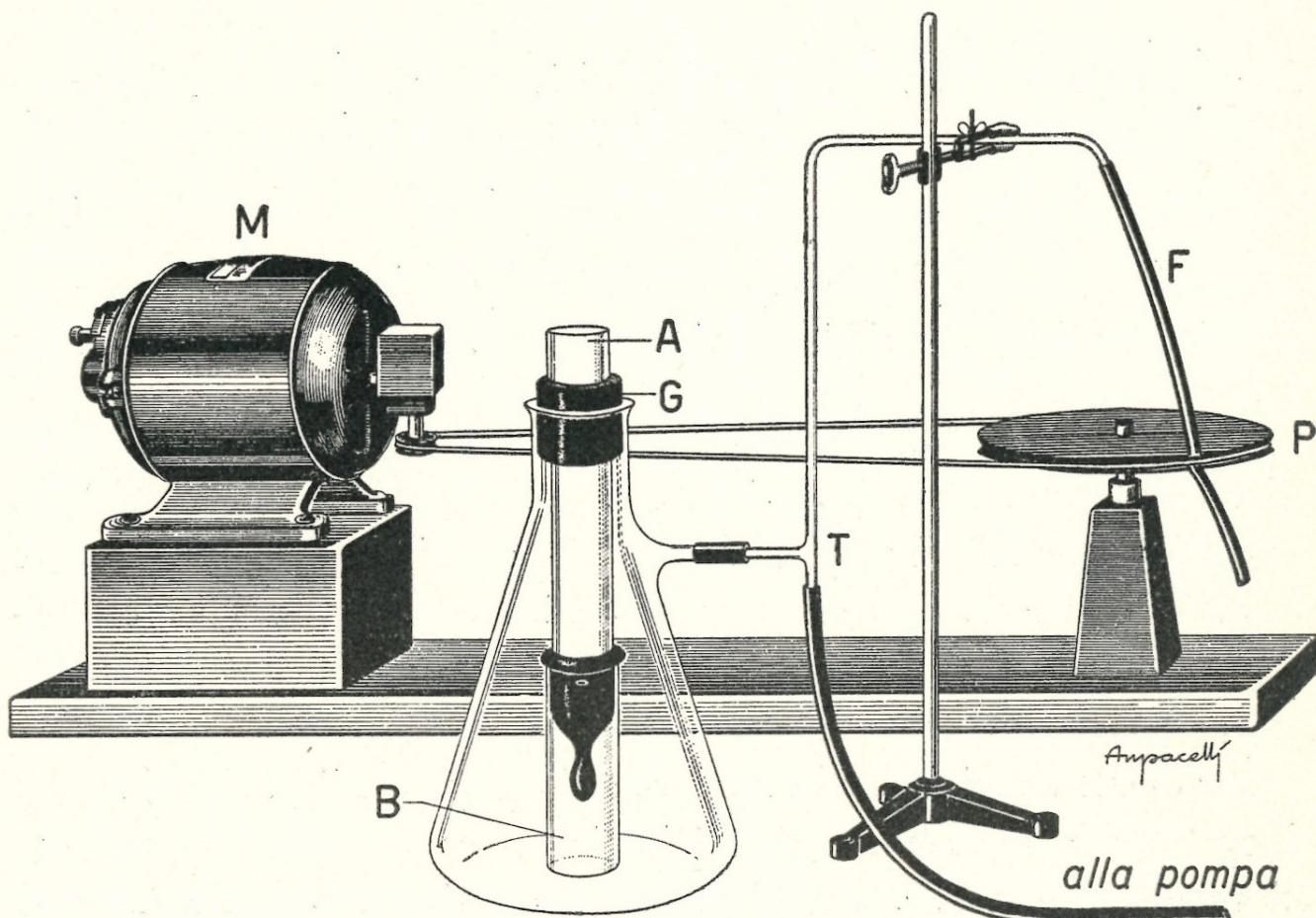


FIG. 4.

L'apparecchio è regolato in modo che si abbia una espansione della tettarella ogni 6 secondi, e che ad ogni espansione si raggiunga nella bevuta una depressione di 22 mm. di mercurio, ben maggiore certamente di quella praticata dall'apparato di aspirazione del poppante.

Con questo dispositivo sono state eseguite due esperienze: una con sola saliva artificiale, l'altra con miscuglio di saliva artificiale e latte. Ogni esperienza è durata 70 ore, divise in sette periodi di 10 ore l'uno. Per ognuno di questi periodi si sono usati 700 cm<sup>3</sup> di liquido, rinnovato ogni volta. I miscugli di saliva artificiale e di latte sono formati con 100 cm<sup>3</sup> della prima e 600 del secondo.

Per questi saggi non è stato possibile eseguire il controllo in parallelo, perchè la tettarella veniva usata, per necessità della esperienza, allo stato di integrità. Tuttavia, poichè dai numerosi altri saggi eseguiti è risultato che la composizione della gomma è praticamente costante, si è potuto egualmente controllare se l'ossido di zinco è passato in soluzione.

E' da notare che in queste due esperienze la superficie della tettarella esposta all'azione dei solventi è solamente quella esterna, e cioè:

superficie esterna capezzolo: $3,14 \times 12 \times 35$	mm <sup>2</sup>	1320
superficie esterna parte cilindrica: $3,14 \times 24 \times 30$	"	2260
Totale . . . . .	"	3580

mentre nell'uso pratico è pure esposta la sola superficie esterna del capezzolo, che abbiamo visto essere . . . . . » 1320

Quindi, poiché  $1320 : 3580 = 0,37$ , si deve ammettere che nell'uso pratico, per quanto riguarda l'azione della saliva o del miscuglio di saliva e latte, si scioglie solo il 37 % della quantità che risulta dall'esperienza, e che, per conseguenza, un' ora di uso pratico corrisponde a 37 centesimi di un' ora di esperienza, e che 70 ore di esperienza corrispondono a  $70 \times 100 : 37 = 190$  ore di uso pratico.

Per queste esperienze si è reso necessario preparare il liquido da usare in luogo della saliva naturale, il cui impiego, per ovvie ragioni, non era praticamente realizzabile, posto che per la esperienza con sola saliva si sono impiegati circa 5 litri di solvente.

Da quanto si può dedurre dai dati forniti da Hammerbacher <sup>(2)</sup> si può assumere per la saliva dell'uomo la seguente composizione, riferita a 1000 cm<sup>3</sup>:

epitelio e mucina . . . . .	g	2,202
ptialina e albumina . . . . .	"	1,390
solfocianuro potassico . . . . .	"	0,041
cloruro potassico . . . . .	"	0,838
solfato potassico . . . . .	"	0,306
fosfato potassico . . . . .	"	0,469
fosfato di calcio . . . . .	"	0,204
fosfato di magnesio . . . . .	"	0,007
fosfato sodico . . . . .	"	0,373

Secondo questa formula si è preparata la saliva artificiale, con la variante di sostituire g 2,000 di sola mucina ai g 2,202 di epitelio e mucina, non disponendosi di tale miscuglio, nel quale, d'altra parte, l'epitelio non avrebbe esercitato nessuna azione solvente; e con quella di sostituire i g 1,390 di ptialina e albumina con g 1 di amilasi pancreatici, di attività controllata superiore a 1:100.

La ptialina, nelle condizioni del mercato determinate dalla guerra, non è stata assolutamente reperibile. L'amilasi con la quale si è fatta la sostituzione esercita un'azione il cui optimum richiede un pH eguale a 6,8, vicinissimo quindi a quello della saliva; e si può ritenere che il potere saccarificante del liquido così preparato non sia minore di quello che vi produrrebbe l'intervento della ptialina.

#### ESPERIENZE CON LIQUIDO DI pH CORRISPONDENTE A QUELLO DELLA SALIVA.

La saliva, secondo Rondoni (<sup>3</sup>), ha pH variabile da 7,0 a 7,2. Per preparare una soluzione tampone avente il pH compreso fra quei limiti si fa una miscela di soluzioni M/15 di fosfato monopotassico, ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) e fosfato disodico, ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), usando 175 cm<sup>3</sup> della prima e 325 della seconda.

Questo tampone, sottoposto a misura potenziometrica a 18°, risulta fornito di pH compreso fra 7,12 e 7,15.

Si fanno due esperienze, una della durata di 5 l'altra di 25 ore, suddivise in periodi di ore 2 e 1/2, negli intervalli dei quali i campioni vengono separati dal tampone, lavati e serbati nei recipienti vuoti. Per ogni trattamento, in termostato a 40°, a scuotimento, come già detto, si usano 200 cm<sup>3</sup> di tampone rinnovato.

#### ESPERIENZE CON SOLUZIONE DI SACCAROSIO.

Poichè per ragioni varie possono venire somministrate al poppante soluzioni zuccherine, si è voluto sperimentare anche questo tipo di solvente. E poichè la soluzione zuccherina di più diffusa disponibilità, nell'uso pratico, è quella di saccarosio, col quale le basi possono formare dei saccarati, si è sperimentato su una soluzione contenente g 50 di saccarosio in un litro, nella quale il campione è stato sospeso per un periodo di 360 ore, alla temperatura media ambiente, di 27°.

### ESPERIENZE CON ACIDO CLORIDRICO.

Un ultimo gruppo di esperienze si è infine compiuto con soluzione 2N di acido cloridrico, non già perchè esse abbiano riscontro nell'uso, ma perchè, essendo l'ossido di zinco molto solubile nella soluzione suddetta, dalla quantità di zinco che eventualmente passa in tale soluzione può avversi un criterio di valutazione circa la efficacia della difesa che la massa della gomma oppone all'azione dei vari solventi, di fronte alla loro capacità di solubilizzare l'ossido di zinco.

Una esperienza si è fatta con 200 cm<sup>3</sup> di HCl 2N, esposti in termostato per la durata di 10 ore; un'altra si è fatta suspendendo il campione in un litro di HCl 2N, alla temperatura media dell'ambiente, di 25°, per la durata di 190 ore; ed un'ultima trattando per due ore il campione con acido cloridrico 2N alla ebollizione.

### DOSAGGIO DELLO ZINCO.

Per questa determinazione si è usato il metodo volumetrico proposto per primo da Galletti, (4), e successivamente modificato da vari sperimentatori. Esso consiste nel titolare lo zinco in soluzione cloridrica o neutra, usando come precipitante una soluzione di ferrocianuro potassico e come indicatore una soluzione di nitrato di uranio al 10%.

Quando tutto lo zinco è precipitato si forma ferrocianuro di uranio, che impartisce al liquido una colorazione giallo-rosea.

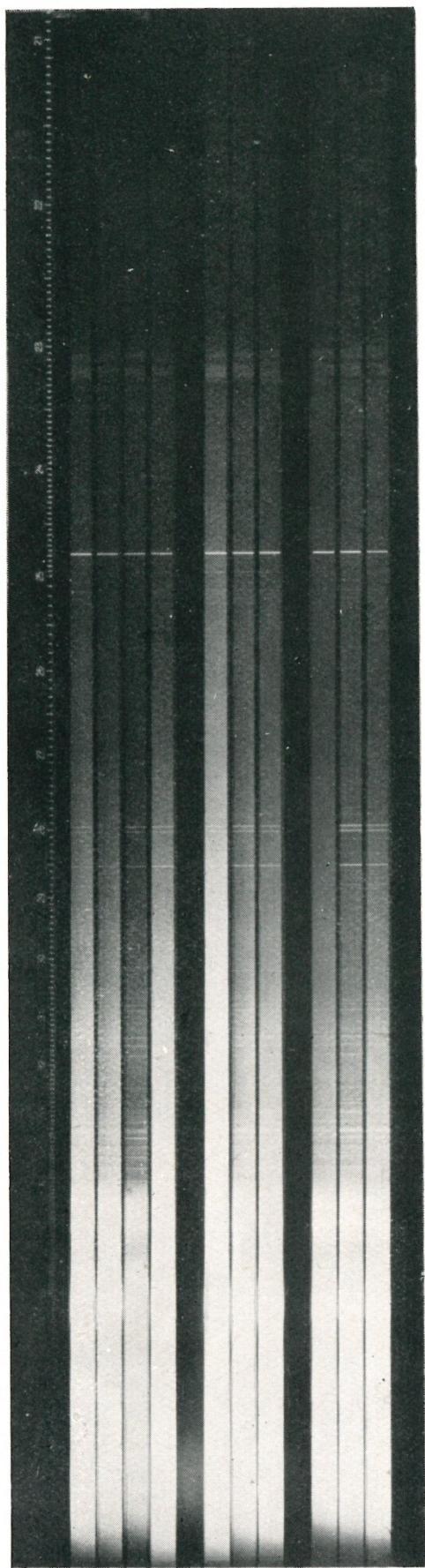
Può farsi il saggio alla tocca, o, con speciali avvertenze, aggiungendo l'indicatore alla soluzione di zinco, e usando, secondo Giaya, (5), una soluzione che contenga g. 2,8171 di ferrocianuro in 1 litro, di cui 1 cm<sup>3</sup> corrisponde a g. 0,001 di zinco.

Il peso P dello zinco è dato allora in milligrammi dalla relazione

$$P = m - \frac{n + 50}{50}$$

in cui m è il numero dei cm<sup>3</sup> di soluzione ferrocianidrica e n il volume in cm<sup>3</sup> raggiunto dal liquido quando in esso avviene il viraggio.

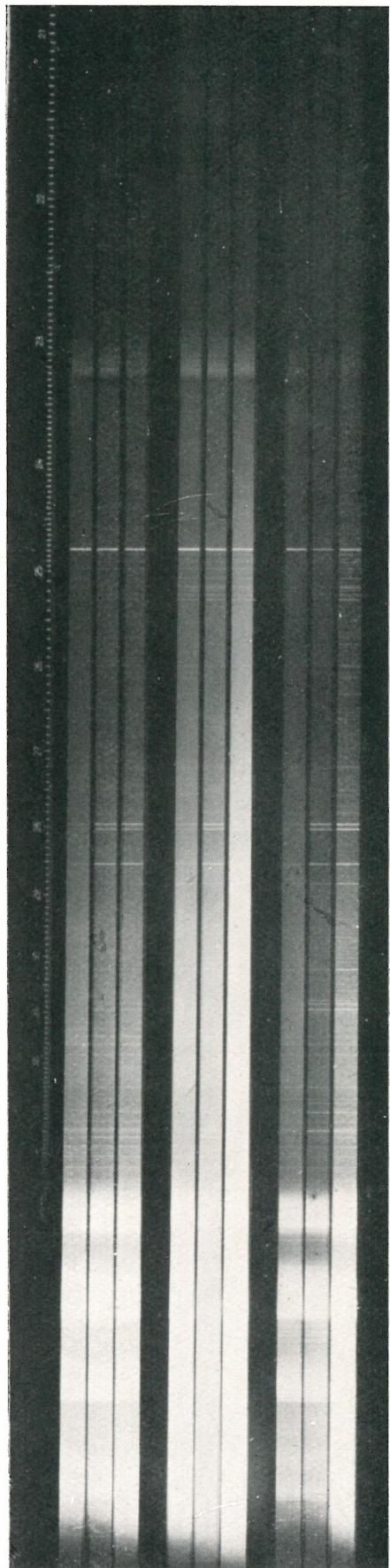
La presenza dei solfati ostacola la titolazione, perchè i solfati, se in quantità sufficiente, impediscono che si formi il ferrocianuro d'uranio, e



1 { A  
  B  
  C  
  D

2 { B  
  C  
  D

3 { B  
  C  
  D



4 { B  
  C  
  D

5 { B  
  C  
  D

6 { B  
  C  
  D

lo decompongono quando si è formato. Questa è la ragione per la quale i residui solforici ottenuti dalla mineralizzazione ossidante della gomma non possono adoperarsi come tali nel dosaggio volumetrico dello zinco.

Si presta invece ottimamente la soluzione cloridrica delle ceneri ottenute in muffola a 500°.

Esperienze preliminari hanno mostrato la opportunità di modificare alquanto la tecnica della titolazione, nel senso che essa deve avvenire in presenza di quantità di indicatore e di acido cloridrico, fra libero e combinato, proporzionali al volume in cui avviene la titolazione; perchè il ferrocianuro di uranio non si manifesta con un viraggio immediato, ma attraverso una fase instabile, inizialmente colloidale, che richiede la presenza di una quantità praticamente costante di ioni, per rispondere alle esigenze di apprezzamenti correlativi.

Tenendo presente la quantità di zinco che da saggi esplorativi è risultata contenuta nei campioni da esaminare, si sono fissate per la titolazione le modalità seguenti:

Lo zinco deve essere sciolto in una soluzione cloridrica contenente tanto acido, fra libero e combinato, quanto corrisponde a una soluzione N 0,004; lo zinco deve essere presente in ragione di circa 1 mg. per 10 cm<sup>3</sup> di soluzione; si devono usare 2 gocce di soluzione di nitrato di uranio al 10% ogni 10 cm<sup>3</sup> di soluzione da titolare; la titolazione va fatta sul liquido tolto allora alla ebollizione.

Osservando queste modalità, specie quella della ebollizione, il ferrocianuro che cade nella soluzione cloridrica dello zinco vi determina una colorazione rossigna circoscritta, che subito scompare rimescolando il liquido, mentre si forma un precipitato bianco di ferrocianuro di zinco. Il liquido intanto assume una tinta che evolve non già verso il giallo arancio, come nei saggi fatti a freddo, ma verso il verde pallido, e che non può venir confusa con quella del viraggio.

Quando tutto lo zinco è precipitato le ulteriori aggiunte di ferrocianuro determinano nel liquido una colorazione giallo-arancio che col tempo si trasferisce quasi completamente sul precipitato, che diviene giallo-bruno o bruno-verdognolo in presenza di tracce di ferro.

Tenendo conto della quantità di ferrocianuro consumato dal saggio in bianco, (circa cm<sup>3</sup> 0,04 per 10 cm<sup>3</sup> di soluzione N 0,004 di HCl), e

senza bisogno di applicare fattori di correzione, il metodo, così rielaborato, consente l'approssimazione al decimo di milligrammo.

Per la preparazione dei liquidi da titolare conviene sciogliere in 2 cm<sup>3</sup> di HCl N il residuo della calcinazione, e poi diluire fino a 500 cm<sup>3</sup>, ottenendosi così la soluzione 0,004 N rispetto all'acido cloridrico.

### RISULTATI DELLE ESPERIENZE.

Si riportano nella tabella seguente i risultati delle esperienze eseguite.

Liquido usato per l'esperienza	Durata ore	Contenuto in zinco		Zinco disciolto rispetto peso gomma %
		Campione sperimentato %	Campione di controllo %	
latte a 40° . . . .	10	0,435	0,443	0,008
latte a 40° . . . .	67	0,390	0,442	0,052
saliva artificiale a 27° . .	70	0,444	0,444	0,000
saliva artificiale più latte a 27°	70	0,440	0,443	0,003
tampone di pH = 7,13 a 40°.	5	0,443	0,443	0,000
tampone di pH = 7,13 a 40°.	25	0,442	0,444	0,002
soluz. saccarosio a 27° . .	360	0,436	0,443	0,007
HCl 2N a 40° . . . .	10	0,423	0,442	0,019
HCl 2N a 25° . . . .	190	0,416	0,433	0,017
HCl 2N alla ebollizione . .	2	0,420	0,439	0,019

Dalle cifre contenute nella tabella si rileva anzitutto che il tipo di tettarella sperimentata contiene 0,44 % di zinco. Questa quantità di zinco sembra sia sufficiente a conferire alle tettarelle i requisiti della trasparenza e della elasticità, poichè le tettarelle esaminate erano fabbricate da molto tempo e non presentavano indizi di invecchiamento.

In merito all'azione dei solventi si rileva quindi che in alcune esperienze, quali quella con saliva artificiale e quella con tampone di pH = 7,13, della durata di 5 ore, o non è passato zinco in soluzione, o la quantità disciolta è minore del limite di sensibilità consentito dall'insieme delle operazioni analitiche eseguite.

Ora bisogna ricordare che queste esperienze, in cui non si riscontra alcuna accettabile solubilità dello zinco, corrispondono ad un uso pratico di durata considerevole. La esperienza con tampone di pH = 7,13 infatti, della durata di 5 ore, equivale ad un uso pratico di ore  $5 \times \frac{100}{24}$ , cioè a più di ore 20; e l'esperienza con saliva artificiale, della durata di

70 ore, corrisponde a 190 ore di uso pratico, come già detto altrove, e cioè a circa un terzo dell'intero allevamento del poppante, come sarà detto fra poco.

Venendo alle altre esperienze si può rilevare che in ciascuna di esse piccole dosi di zinco sono passate in soluzione. Per brevità, però, riservandoci di parlare in ultimo della solubilità dello zinco nell'acido cloridrico, ci soffermeremo soltanto su la esperienza maggiormente significativa, vale a dire quella con latte a 40°, della durata di 67 ore, essendo intuitivo che le deduzioni di tale esperienza valgono a maggior ragione per le esperienze in cui si è sciolta minore quantità di zinco.

Vediamo quindi che nella prova con latte prolungata per 67 ore si ha la soluzione di 0,052 di zinco, per 100 di peso della gomma. Ciò significa che ogni grammo di gomma perde g 0,00052 di zinco, e che una tettarella, poniamo pure del peso avvantaggiato di 5 g, ne perde g 0,0026.

A questo punto si rende opportuna una breve incursione in campo pediatrico, per apprendere dai competenti alcune nozioni utili alla valutazione correlativa dei valori ottenuti.

Secondo Valagussa, (6), il primo anno di alimentazione del poppante può essere compendiato nel quadro seguente.

Mese	Volume poppata cm <sup>3</sup>	Poppate in 24 ore	Poppate nel mese	Volume latte ingerito nel mese cm <sup>3</sup>
1	60	8	240	14400
2	80	7	210	16800
3	100	7	210	21000
4	120	7	210	25200
5	140	6	180	25200
6	160	6	180	28800
7	180	6	180	32400
8	200	6	180	36000
9	220	5	150	33000
10	240	5	150	36000
11	260	5	150	39000
12	280	5	150	42000
TOTALE . . .				349800

Sicchè l'intera alimentazione nel primo anno di vita del poppante si compie con un volume di 350 litri di latte, ingerito attraverso 2190 poppate, che, alla media di 15 minuti primi ciascuna, assommano a 32850 primi, vale a dire 548 ore.

Per quanto si è detto in merito alle esperienze eseguite col latte, a 548 ore di uso pratico corrispondono ore  $548 \times \frac{24}{100} = 131,6$  di esperienza, e alla metà di 548 ore, vale a dire a metà dell'allattamento, corrispondono ore  $\frac{131,6}{2} = 65,8$  di esperienza. Per modo che l'esperienza compiuta, della durata di 67 ore, corrisponde a più che metà dell'intero allattamento.

Ora, poichè s'è visto che in 67 ore di esperienza si sciolgono g 0,0026 di zinco, e poiché metà dell'allattamento si compie attraverso il consumo di 175 litri di latte, avverrà che con ogni litro di latte, corrispondente al consumo medio giornaliero, (350 litri in 360 giorni), saranno ingeriti g  $\frac{0,0026}{175} = g 0,000015$  di zinco.

Vediamo ora quale importanza possa essere riconosciuta a queste dosi di zinco nel quadro della alimentazione e in quello dell'equilibrio fisiologico umano.

Cominciamo anzitutto col rilevare che lo zinco è uno dei sedici metalli, (calcio, magnesio, potassio, sodio, ferro, zinco, rame, nichelio, cobalto, manganese, alluminio, piombo, stagno, molibdeno, vanadio, titanio), di cui oggi è indiscussa la presenza nella materia vivente, e che esso, dopo il ferro, è il più abbondantemente presente nel corpo umano, nella misura di circa 0,002 % (7).

La sua presenza e ripartizione nell'organismo è sintetizzata dalle cifre seguenti, riferite a 100 grammi di materia fresca: (8)

sangue . . . . .	mg	0,5
muscoli e reni . . . . .	»	3,0
fegato . . . . .	»	5,0
ossa . . . . .	»	10,0
capelli . . . . .	»	16,0

Esso si localizza a preferenza nei tessuti, mentre le secrezioni e gli umori ne sono meno provvisti.

La sua proporzione nell'organismo umano è massima alla nascita, decresce durante l'allattamento, (9), risale allo svezzamento, per poi aumentare con l'età del soggetto. (10)

Giaya, (<sup>11</sup>), ha fornito una conferma importante su l'esistenza dello zinco normale nell'organismo umano. Secondo le sue esperienze lo zinco è presente costantemente nei visceri umani, e la sua proporzione aumenta con l'età del soggetto. Essa, dal bambino di tre mesi all'adulto di 70 anni, varia da 0,0009 a 0,005 per cento.

Gigliotto, (<sup>12</sup>), ha trovato lo zinco nel feto umano e in quello bovino, e ne deduce che, con ogni probabilità, lo zinco è un elemento normale dell'organismo animale in genere.

Nella sua qualità di costituente normale delle sostanze vegetali e animali lo zinco si rinviene anche negli alimenti. Come si può desumere dalle esperienze di Lechartier e Bellamy, Delezenne e Ricquier, l'ordine di grandezza delle quantità di zinco presenti negli alimenti più comuni è di qualche decina di mg per chilogrammo di materia fresca, e, per quanto riguarda più direttamente l'argomento in esame, tali quantità raggiungono mg 4,20 nel latte di vacca e mg 5,7-13,8 nel latte umano.

L'uovo di gallina, secondo Berckeros, (<sup>13</sup>), contiene 1 milligrammo di zinco, localizzato quasi completamente nel tuorlo.

La presenza considerevole dello zinco nel latte umano, in questo alimento prototipo, elaborato ai fini delle esigenze speciali del poppante, sembra denunciare una funzione elettiva, e non una presenza fortuita, e tanto meno insidiosa, in danno dell'organismo al quale il latte è destinato.

Con questa veduta collimano i risultati dei più recenti studi compiuti intorno alla funzione biologica di piccole dosi di zinco, tra i quali altamente significativi sono quelli ottenuti da Gabriel Bertrand e coll. (<sup>14</sup>), che hanno messo in evidenza come l'assimilazione di pochi decimi di mg di zinco è sufficiente a portare da alcune settimane ad alcuni mesi la sopravvivenza dei topi sottoposti a regime alimentare privo di zinco o con zinco presente.

Anche Stirn, Elvehjem e Hart riconoscono che lo zinco si è mostrato un elemento essenziale per lo sviluppo degli animali sui quali hanno fatte esperienze.

Esso, come il manganese e altri metalli, date le piccole proporzioni, con le quali interviene nei processi biologici, non può avere altra funzione che quella di catalizzatore.

Di fronte a quanto precede, nel quadro degli acquisti, delle fissazioni e delle perdite dello zinco, nel complesso laboratorio dell'organismo umano, che cosa possono rappresentare g 0,000015 di zinco, quanti cioè il poppante può ingerirne in un giorno, per usura della tettarella, di fronte ai circa g 0,004 che naturalmente sono contenuti in un litro di latte vaccino, corrispondente, in media, a una giornata di allattamento artificiale?

Essi rappresentano una dose minore delle variazioni che si possono riscontrare nel contenuto di zinco pel semplice passaggio da una bestia latifera all'altra, ammesso che tali minime variazioni possano essere accerteate nel volume di latte costituente il consumo giornaliero; e appartengono a quell'ordine di grandezze attraverso il quale sostanze, altrimenti venefiche, si elevano al rango di elementi oligosinergici, preziosi all'attivazione dei fenomeni biologici.

Riassumendo i risultati più significativi delle esperienze eseguite sulla solubilità dello zinco contenuto nelle tettarelle, si può affermare:

1) le dosi di zinco che passano in soluzione sono di tale minima entità da non alterare praticamente il tenore dello zinco contenuto nel latte vaccino, tenore suscettibile di ben maggiori variazioni inerenti alla composizione, che non è immutabile, del latte stesso;

2) le anzidette dosi di zinco sono dell'ordine di grandezza attraverso il quale alcuni elementi esplicano un'azione biologica oligosinergica, e, come tali, non possono essere ritenute dannose.

Le esperienze con acido cloridrico, eseguite, come è stato accennato, per cimentare più energicamente la capacità di protezione della gomma nei riguardi dello zinco in essa contenuto, hanno fornito dosi di zinco passato in soluzione maggiori di quelle ottenute nelle altre esperienze. (V. esperienze a 40°).

Ma, anche nel trattamento con acido cloridrico, che ha carattere semplicemente orientativo, senza alcun riscontro nelle modalità d'uso aventi per attore il poppante, per una tettarella del peso di 5 grammi, e per un'ora di immersione in acido cloridrico 2N, alla temperatura di 40°, passano in soluzione solamente mg  $\frac{0,19 \times 5}{10} = \text{mg } 0,095$  di zinco,

quantità veramente modesta di fronte ai circa mg 22 di zinco contenuti nella tettarella, e ad un solvente dotato di speciale potere aggressivo per l'ossido del metallo.

La solubilità in acido cloridrico, tuttavia, come quella più appariscente, e più facilmente sperimentabile, può servire a fornire un criterio integrativo delle ricerche compiute e delle norme che da esse possono essere tratte.

Si è visto, infatti, che quando lo zinco contenuto nella gomma non supera 0,44%, passano di esso in soluzione piccole dosi, delle quali il meno che si può dire è che non possono essere considerate dannose, in vista della possibilità che siano invece utili all'organismo.

Si potrebbe però obiettare che queste risultanze valgono pel tipo di gomma che si è sperimentato, e che, per una gomma maggiormente carica di sostanze minerali, o, comunque, più porosa e meno idonea a proteggere lo zinco contenuto, le quantità di questo passibili di soluzione potrebbero essere maggiori.

La obiezione è fondata ed esige l'adozione di un criterio discriminativo.

A tal fine si è eseguita l'ultima esperienza, sottponendo la gomma a due ore di ebollizione, in apparecchio a ricadere, con un litro di acido cloridrico 2N. Col sistema dei saggi paralleli è risultato che anche in tali condizioni, come già nel saggio di 10 ore, fatto con acido cloridrico, a 40°, si scioglie 0,019 % di zinco, rispetto al peso della gomma, vale a dire praticamente 0,2 per mille, cioè mg 0,2 di zinco per grammo di gomma.

Si può quindi ritenere che, quando in una gomma, attraverso il saggio suddetto, viene accertato che la solubilità dello zinco non è maggiore di mg 0,2 per grammo di peso, in tale gomma le dosi di zinco passibili di soluzione non sono maggiori di quelle riscontrate nel corso di queste esperienze.

#### CONCLUSIONI.

A conclusione di quanto precede si può asserire che la percentuale di 0,44 di zinco può venir raggiunta nella gomma da tettarelle senza andar incontro con ciò ad alcun inconveniente di ordine igienico-sanitario.

Un indizio sulla capacità della gomma a proteggere lo zinco contenuto può risultare alla ebollizione di due ore, in apparecchio a ricadere, con acido cloridrico doppio normale, durante la quale non deve passare in soluzione più di mg 0,2 di zinco per ogni grammo di peso della tettarella.

Si ritiene superfluo stabilire un peso massimo delle tettarelle, posto che quello di 5 grammi, neppure raggiunto dai campioni esaminati, è già un peso avvantaggiato, che nessun fabbricante può avere interesse di superare.

#### RIASSUNTO.

Vengono determinate le quantità di zinco che le tettarelle di gomma cedono ad alcuni liquidi opportunamente scelti quando vengano tenute a contatto di essi in determinate condizioni sperimentali.

Quando lo zinco è contenuto nelle tettarelle in misura non superiori al 0,44 per cento di gomma, le quantità di esso che passano in soluzione sono trascurabili e si devono ritenere innocue nella pratica dell'alimentazione artificiale.

#### SUMMARIUM

Experimentis determinatur quantulum zinci mammulae e gummi elastica factae ex sese elici sinant, utcumque certis condicionibus liquores aliquos contingent.

Quotiens in centenis gummis partibus zincum, quod in mammulis continetur, modum 0,44 non excedit, quae particulae in solutiones immituntur neglegendae sunt atque innocuae prorsus exstimatoriae parvulis iis qui artificiose nutricantur.

Roma. — Istituto di Sanità Pubblica - Laboratorio di Chimica.

#### BIBLIOGRAFIA

(<sup>1</sup>) OGIER e KOHN-ABREST, « *Traité de chimie toxicologique* », Ed. Doin, Paris (1924).

(<sup>2</sup>) HERMANN, « *Manuale di fisiologia* », XI ed., F. Vallardi, Milano.

(<sup>3</sup>) RONDONI, « *Elementi di biochimica* », U.T.E. Torinese (1935).

(<sup>4</sup>) GALLETTI, *Zeit. f. anal. Chem.*, 4, 213 (1865).

(<sup>5</sup>) GIAYA, « *Thèse pharmacie: Le zinc dans l'organisme humain* », 35 (1920).

- (<sup>6</sup>) VALAGUSSA, « Il bambino », Ed. Luigi Pozzi, Roma (1924).
- (<sup>7</sup>) BERTRAND, Lezione tenuta all'Ist. di San. Pubblica, il 15 aprile 1937-XV.
- (<sup>8</sup>) LEBEAU e COURTOIS, « Traité de pharmacie chimique », Masson et C., I, 392, Paris (1938).
- (<sup>9</sup>) G. BERTRAND e R. VLADESCO, « Intervention probable du zinc dans les phénomènes de fécondation chez les animaux vertébrés », C. R. Ac. Sc., 173, 176 (1921).
- (<sup>10</sup>) GIAYA, « Le zinc dans l'organisme humain », C. R. Ac. Sc., 170, 906 (1920).
- (<sup>11</sup>) « Thèse pharmacie », 760 (1920).
- (<sup>12</sup>) GIGLIOTTO, Ann. fals., 12, 12 (1919).
- (<sup>13</sup>) BERCKEROS, Journ. Biol. chem., 38.
- (<sup>14</sup>) G. BERTRAND e B. BENZON, « Sur l'importance du zinc dans l'alimentation des animaux », C. R. Ac. Sc., 175, 289 (1922).
- 
-