

58. LA SENSIBILITÀ DI ALCUNI INDICI ANALITICI DEL LATTE IN RAPPORTO ALL'ANNACQUAMENTO.

In una nota precedente (¹), nella quale sono stati presi in esame i varii indici analitici proposti per riconoscere l'annacquamento del latte alimentare destinato al consumo diretto, è stato posto in evidenza che questa frode viene con certezza svelata dalla densità del siero, ottenuto per aggiunta di soluzione acquosa di acido acetico, quando il valore di essa, determinato a 15° C., scenda al di sotto 1,027. Le poche eccezioni a questa base di giudizio sono rappresentate da valori ottenuti nell'esame di latte individuale, proveniente specialmente da animali ad alta produzione, o di quello prodotto da un numero limitato di animali raggruppati in una stessa fattoria, e, molto raramente, da latte di massa. Ormai le quantità di latte individuale destinate al consumo diretto si può dire siano ridotte al minimo e non rappresentino che una piccola percentuale rispetto al consumo totale di latte, rimanendo circoscritte, nella maggior parte dei casi, ai piccoli centri abitati.

La vigilanza di questi piccoli quantitativi può essere agevolmente esercitata, in quanto i luoghi di produzione sono quasi sempre vicini a quelli di consumo ed un'indagine può essere rapidamente condotta per risolvere i casi dubbi. Non così accade nelle grandi città dove il latte alimentare, che viene posto in vendita, è essenzialmente di massa, cioè risultante dalla mescolanza di svariate partite di prodotto provenienti da numerosi centri di raccolta. Per questo tipo di latte, non avendo esso una fonte unica di origine, l'aggiunta di acqua deve essere svelata dal confronto dei dati analitici ottenuti con quelli ammessi come « limiti » per un latte normale.

Poichè la letteratura al riguardo riporta diversi metodi per ottenere altrettanti « costanti » atte a scoprire questa frode, non è parso fuor di luogo determinarle sullo stesso campione per metterle a confronto fra di loro e stabilire, così, quale di esse sia la più attendibile per poter dare, con la maggiore sicurezza possibile, un giudizio sul latte in esame.

Per valutare la sensibilità diagnostica di ciascuna costante, furono ripetute le stesse determinazioni sul medesimo campione aggiunto di progressive quantità di acqua.

Non si è ritenuto necessario eseguire le presenti indagini su campioni di latte prelevati nei singoli luoghi di produzione poichè, dato lo scopo del lavoro, è parso sufficiente operare sul prodotto in commercio.

PARTE SPERIMENTALE.

Come materiale di partenza fu preso il latte che viene posto in vendita in Roma dalla locale « Centrale », il quale rappresenta un vero e proprio « latte di massa » in quanto proviene dalla mescolanza del latte raccolto nei numerosi centri di produzione che approvvigionano la città.

Furono condotte tre serie di esperienze, a distanza di tempo, avendo cura di aver a disposizione per ciascuna serie un quantitativo di latte, il quale permettesse la preparazione dei relativi campioni diluiti con acqua e che, a loro volta, fossero sufficienti per tutte le determinazioni da eseguire.

I campioni sui quali si operò furono i seguenti:

- 1) latte intero, cioè come viene posto in vendita dalla « Centrale »;
- 2) latte intero diluito con il 5 % di acqua (latte cm^3 95 + cm^3 5 di acqua),
- 3) latte intero diluito con il 10 % di acqua (latte cm^3 90 + cm^3 10 di acqua),
- 4) latte intero diluito con il 15 % di acqua (latte cm^3 85 + cm^3 15 di acqua),
- 5) latte intero diluito con il 20 % di acqua (latte cm^3 80 + cm^3 20 di acqua).

Le costanti prese in esame furono il grado rifrattometrico del siero, la densità del siero, la costante di concentrazione molecolare semplificata e la costante sierodensimetrica. Fu calcolata, inoltre, la percentuale di residuo magro secco.

Per quanto riguarda la preparazione del siero, dato che in letteratura sono riportati parecchi metodi, essa fu eseguita con i due reattivi più co-

munemente usati, per mettere a confronto fra di loro i risultati delle stesse determinazioni.

Furono, pertanto, fatte le seguenti preparazioni di siero:

1) Ciascun campione di cm^3 150 di latte, aggiunto di cm^3 5 di soluzione acquosa di acido acetico ($D = 1,028$, grado rifrattometrico alla temperatura di $17^\circ,5 \text{ C.}$ $42^\circ,7$), fu riscaldato a ricadere per circa un quarto d'ora su bagno maria bollente, indi raffreddato e filtrato per filtro di carta asciutto.

2) Ciascun campione di cm^3 240 di latte, aggiunto di cm^3 2 di soluzione acquosa di cloruro di calcio, ($D = 1,1375$, avente per diluizione di cm^3 1 con cm^3 10 di acqua distillata un grado rifrattometrico alla temperatura di $17^\circ,5 \text{ C.}$ di 26°), fu riscaldato a ricadere su bagno maria bollente per circa un quarto d'ora, indi raffreddato e filtrato per filtro di carta asciutto.

Nella tabella I sono riportati i risultati delle varie determinazioni, e per quanto riguarda il siero è stato indicato per brevità con « acetico » il siero ottenuto per aggiunta di soluzione acquosa di acido acetico, e con « calcico » quello ottenuto per aggiunta di soluzione acquosa di cloruro di calcio.

Il contenuto in grasso fu determinato con il metodo di Gerber, la densità del latte e del siero fu eseguita alla temperatura di 15° C. con la bilancia di Wesphal e per la determinazione del grado rifrattometrico del siero fu usato il rifrattometro ad immersione di Zeiss, (prisma N. 1), operando in bicchierino alla temperatura di $17^\circ,5 \text{ C.}$

L'esame della tabella I mostra una netta influenza della diluizione con acqua sui vari indici determinati, mettendo in rilievo il valore da attribuire a ciascuno di essi in sede di giudizio.

La densità del siero acetico del latte preso in esame diluito con il 5 % di acqua scende ad un valore che quasi coincide con quello minimo di 1,027 ammesso dalla letteratura per il latte genuino, cadendo molto al disotto di questa cifra limite per diluizione con il 10 % di acqua. Anche nei sieri ottenuti con soluzione di cloruro di calcio il valore della densità discende gradualmente con l'aumentare della quantità di acqua presente, però non si può trarre alcuna considerazione poichè nella let-

TABELLA I.

C A M P I O N E				Densità latte a 15° C.	Grasso % (Gerber)	Residuo secco magro cal- colato %	Densità del siero a 15° C.		Grado rifrattometrico del siero a 17°,5 C.			
							Acetico	Calcico	Acetico	Calcico		
I	Latte intero	.	.	.	.	1,0333	2,9	9,17	1,0286	1,0264	42,1°	40,7°
II	»	.	.	.	.	1,0322	3,-	8,91	1,0284	1,0263	43,5°	40,3°
III	»	.	.	.	.	1,0330	2,9	9,09	1,0281	1,0264	41,9°	41,-°
I	Latte intero diluito con il 5°/o di acqua	.	.	.	.	1,0311	2,8	8,60	1,0272	1,0259	41,6°	40,-°
II	»	»	»	»	»	1,0310	2,7	8,55	1,0269	1,0252	42,-°	39,6°
III	»	»	»	»	»	1,0314	2,8	8,67	1,0271	1,0253	41,-°	39,9°
I	Latte intero diluito con il 10°/o di acqua	.	.	.	.	1,0292	2,7	8,10	1,0260	1,0242	40,3°	38,4°
II	»	»	»	»	»	1,0292	2,6	8,08	1,0254	1,0237	40,2°	38,1°
III	»	»	»	»	»	1,0290	2,6	8,03	1,0254	1,0237	39,5°	38,2°
I	Latte intero diluito con il 15°/o di acqua	.	.	.	.	1,0280	2,5	7,76	1,0243	1,0230	38,9°	37,4°
II	»	»	»	»	»	1,0277	2,5	7,68	1,0245	1,0225	39,4°	37,-°
III	»	»	»	»	»	1,0279	2,4	7,72	1,0243	1,0229	38,4°	37,5°
I	Latte intero diluito con il 20°/o di acqua	.	.	.	.	1,0260	2,4	7,23	1,0223	1,0219	37,3°	36,2°
II	»	»	»	»	»	1,0259	2,4	7,20	1,0230	1,0211	37,8°	36,-°
III	»	»	»	»	»	1,0260	2,3	7,21	1,0228	1,0218	36,7°	36,2°

teratura non si hanno dati sufficienti per un confronto con cifre ammesse come limiti per tale preparazione.

Il valore del grado rifrattometrico del siero subisce, per le due preparazioni, diminuzioni proporzionali alla quantità di acqua presente, ma le cifre trovate per il latte con il 10-15 % di acqua possono lasciare ancora in dubbio l'analista sul giudizio da emettere in quanto rientrano nelle oscillazioni di quelle ammesse per il latte genuino, le quali sono comprese fra $38^{\circ},5$ e $42^{\circ},5$ (*).

Nella tabella II sono riportati i risultati ottenuti nelle determinazioni del contenuto in cloruri ed in lattosio in base ai quali fu calcolata la costante sierodensimetrica ⁽³⁾ (C.D.S.) e quella di concentrazione molecolare semplificata ⁽⁴⁾ (C.M.S.), i cui valori vengono esposti nella tabella stessa.

La quantità di lattosio fu determinata nei diversi sieri con il metodo polarimetrico previa defecazione con acetato basico di piombo ed eliminazione dell'eccesso di piombo con soluzione acquosa di solfato e fosfato sodico.

Il contenuto in cloruri fu determinato in tutte e due le serie di preparazione di siero, però per il calcolo delle costanti furono usati, per intuitive ragioni, i risultati ottenuti dal siero « acetico ». Il metodo seguito per questa determinazione fu quello di Volhard.

I risultati sono espressi rispettivamente in glucosio idrato ed in cloruro di sodio per litro di siero.

Sia i risultati ottenuti nelle determinazioni dei cloruri e del lattosio sia i valori delle relative costanti, calcolate in base ad essi, mostrano progressive regolari diminuzioni in corrispondenza con l'aumentare dell'acqua presente.

Le differenze che si riscontrano nelle cifre della costante sierodensimetrica fra le diverse serie di preparazione di siero, sono in relazione con quelle trovate nei valori delle corrispondenti densità, dato che le due costanti sono strettamente collegate l'una all'altra.

(*) M. Castellani ⁽²⁾, operando su siero preparato con soluzione di nitrato acido di mercurio, è del parere che il grado rifrattometrico di un latte genuino non debba essere al di sotto di 40° . Anche altri Autori, in seguito ad analoghe esperienze, ammettono che le cifre minime dovrebbero essere elevate.

TABELLA II.

C A M P I O N E			Lattosio idrato in un litro di siero		Cloruri espressi in NaCl in un litro di siero		Costante sierodensimetrica $K = Q + C. \times 3,85$		Costante molecolare semplificata $K = L + C. \times 11,9$	
			Acetico	Calcico	Acetico	Calcico	Acetico	Calcico (*)	Acetico	Calcico (**)
I	Latte intero		54,—	54,—	1,56	3,24	34,6	32,4	72,61	72,61
II	»		54,—	54,—	1,56	3,18	34,4	32,3	71,4	71,4
III	»		54,4	54,06	1,44	3,16	33,64	31,94	71,67	71,21
I	Latte intero diluito con il 5 % di acqua		50,—	49,—	1,40	3,04	32,6	31,3	66,7	65,7
II	»	» » » » »	51,—	51,—	1,39	3,02	32,16	30,46	67,5	67,5
III	»	» » » » »	51,8	51,8	1,39	2,95	32,45	30,65	68,3	68,3
I	Latte intero diluito con il 10 % di acqua		48,7	47,2	1,36	2,94	31,2	29,4	64,9	63,4
II	»	» » » » »	49,—	47,5	1,35	2,92	30,6	28,9	65,1	63,6
III	»	» » » » »	48,7	47,59	1,33	2,90	30,52	28,82	64,6	63,5
I	Latte intero diluito con il 15 % di acqua		44,9	44,—	1,30	2,86	29,3	28,—	60,4	59,5
II	»	» » » » »	46,8	44,9	1,26	2,85	29,3	27,3	61,8	59,9
III	»	» » » » »	46,06	44,9	1,28	2,85	29,22	27,82	61,3	60,2
I	Latte intero diluito con il 20 % di acqua		41,5	43,4	1,20	2,71	26,9	26,5	55,8	57,7
II	»	» » » » »	42,1	41,8	1,20	2,64	27,6	25,7	56,4	56,1
III	»	» » » » »	42,4	42,6	1,18	2,74	27,34	26,34	56,4	56,7

(*) Per il calcolo è stata presa la densità espressa in gradi densimetrici del siero « calcico » ed il quantitativo di cloruro di sodio ottenuto nella determinazione del siero « acetico ».

(**) Per il calcolo di questa costante è stato preso il quantitativo di lattosio trovato nella determinazione del siero « calcico » ed il quantitativo di cloruri trovati nella determinazione del siero « acetico ».

La composizione del reattivo impiegato per la separazione del siero esercita pertanto una non trascurabile influenza su ambedue le costanti.

Il valore della costante sierodensimetrica trovato per il siero « acetico » del latte intero è leggermente inferiore alla media di 35,1, data per il latte genuino da Olivari ⁽³⁾, ma è compreso nelle oscillazioni di 2,8 unità ammesse dallo stesso Autore, a causa della incostanza della concentrazione molecolare del latte.

Lo stesso Olivari ed altri Autori, che hanno studiato l'applicazione di tale costante per la ricerca dell'annacquamento del latte prodotto in determinate zone, riportano cifre che oscillano tra 33 e 37.

La rapida e sensibile discesa dei valori riscontrata nelle indagini che si espongono, dimostra che la costante sierodensimetrica potrebbe rappresentare, specialmente nei casi dubbi, un attendibile dato analitico-diagnostico qualora, però, si fosse stabilito in precedenza un valore medio fisso per ogni determinata zona di produzione. Questa condizione è anche confermata dalle differenze, riportate in letteratura, fra i valori ottenuti su campioni di diversa provenienza.

I valori calcolati sul siero « calcico » mettono in evidenza la sensibilità di questa costante all'annacquamento, ma nessun confronto si può fare perchè mancano in letteratura dati ottenuti con tali preparazioni. Olivari riporta esperienze eseguite con siero « calcico » preparato con soluzione acquosa di acetato di calcio ($D = 1,139$) e quindi non paragonabili alle presenti, le quali sono state eseguite con siero ottenuto per aggiunta al latte di soluzione acquosa di cloruro di calcio.

Anche per la costante di concentrazione molecolare semplificata (C.M.S.) si può giungere alle stesse conclusioni sia per quanto riguarda la necessità di avere per ogni zona di produzione una cifra fissa di riferimento sia per la sensibilità di questa costante all'annacquamento.

Gli scarti minimi avuti nelle determinazioni del contenuto in glucosio nelle varie soluzioni stanno ad indicare che il metodo ed il reattivo impiegato per la preparazione del siero non hanno sensibile influenza.

Furono anche eseguite (tabella III), su campioni preparati nello stesso modo, determinazioni di indice crioscopico. Le variazioni avute fra i dati ottenuti con i campioni di latte intero ed i corrispondenti diluiti con acqua hanno messo in evidenza la sensibilità di questa costante, la quale può rappresentare un buon criterio di giudizio qualora possa

essere riferita ad una cifra media fissa stabilita per il latte prodotto nella regione. Infatti il limite medio di $-0,555^{\circ}$, generalmente ammesso, non può essere assunto quale termine assoluto di confronto poichè potrebbe essere causa di un errato giudizio (*). Bisogna inoltre tener presente che su questa costante non è senza effetto il grado di acidità posseduto dal latte al momento della determinazione.

TABELLA III.

C A M P I O N E								Densità del latte a 15° C.	Densità del siero a 15° C.	Punto Crioscopico gradi
I	Latte intero	.	.	.	.	.	.	1,0323	1,0286	— 0,520
II	»	»	.	.	.	.	.	1,0322	1,0280	— 0,515
III	»	»	.	.	.	.	.	1,0324	1,0286	— 0,520
I	Latte intero diluito con il 5 % di acqua	.	.	.	.	.	.	1,0310	1,0272	— 0,505
II	»	»	»	»	»	»	»	1,0306	1,0272	— 0,490
III	»	»	»	»	»	»	»	1,0307	1,0270	— 0,500
I	Latte intero diluito con il 10 % di acqua	.	.	.	.	.	.	1,0290	1,0260	— 0,475
II	»	»	»	»	»	»	»	1,0287	1,0249	— 0,470
III	»	»	»	»	»	»	»	1,0289	1,0254	— 0,477
I	Latte intero diluito con il 15 % di acqua	.	.	.	.	.	.	1,0272	1,0240	— 0,453
II	»	»	»	»	»	»	»	1,0274	1,0240	— 0,452
III	»	»	»	»	»	»	»	1,0272	1,0246	— 0,452
I	Latte intero diluito con il 20 % di acqua	.	.	.	.	.	.	1,0256	1,0225	— 0,425
II	»	»	»	»	»	»	»	1,0255	1,0222	— 0,420
III	»	»	»	»	»	»	»	1,0257	1,0232	— 0,419

Dalle esperienze esposte si può concludere che ogni costante possiede una non indifferente sensibilità all'annacquamento, in quanto anche la presenza di minime quantità di acqua influisce sui rispettivi valori apportando delle diminuzioni di non lieve entità.

Questa sensibilità però, è relativa ad un termine di confronto, che nel caso delle presenti indagini è rappresentato dal valore ottenuto sui campioni di latte intero.

(*) Kling ⁽⁵⁾, nella discussione dei dati analitici del latte, pone in rilievo la possibilità di errore nell'attribuire all'indice crioscopico un'importanza decisiva. Anche Buogo ⁽⁶⁾, in seguito ad esperienze personali ed allo spoglio della letteratura, giunge alle stesse considerazioni.

Infatti se i risultati ottenuti fossero stati confrontati con quelli medii, esistenti in letteratura per ciascuna costante, non si sarebbe potuta notare l'influenza delle piccole quantità di acqua aggiunte. Da qui la necessità di stabilire per ogni zona di produzione un termine di confronto da poter essere preso a base per il giudizio nella pratica analitica. In questo modo anche il grado rifrattometrico del siero, il quale, come si è visto, ha dato con il latte aggiunto di non lievi quantità di acqua dei risultati che praticamente rientravano nelle medie ammesse, potrebbe costituire un buon elemento diagnostico.

Il valore della densità del siero acetico, stabilito in 1,027, può essere preso come punto di riferimento fisso in quanto la maggior parte degli autori è concorde nell'ammettere che esso rappresenti la cifra minima, salvo rare eccezioni, che un latte genuino possa dare.

Per quanto riguarda la preparazione del siero l'uso di reattivi clorurati non sembra rispondere alla pratica analitica, poichè essi inibiscono la determinazione della costante sierodensimetrica e di quella di concentrazione molecolare semplificata, alle quali l'analista può sempre ricorrere nei casi dubbi per avere un quadro più completo su cui basare il suo giudizio di genuinità o meno.

Il siero ottenuto per aggiunta di soluzione acquosa di acido acetico, dato che contiene solamente e tutti i cloruri esistenti nel latte, offre la possibilità di eseguire qualsiasi determinazione complementare che venga ritenuta necessaria.

Inoltre il siero « acetico » è più stabile e si conserva meglio. Durante il corso di queste esperienze si è potuto constatare che il siero « calcico » dopo poche ore si altera e diviene torbido, impedendo, così, qualsiasi determinazione di controllo.

Si ringrazia il Rag. Adolfo Rossi dell'aiuto prestato nel corso delle presenti ricerche.

RIASSUNTO

Sopra tre campioni di latte, messo in commercio dalla « Centrale » di Roma, sono stati determinati il punto di congelamento del latte, la densità ed il grado rifrattometrico del siero, la costante sierodensimetrica e la costante molecolare semplificata. Allo scopo di valutare la sensibilità di

questi dati analitici nei riguardi dell'annacquamento si mettono a confronto i risultati trovati con quelli ottenuti sugli stessi campioni diluiti con progressive quantità di acqua.

SUMMARIUM

Trium lactis specimum ad Urbis officina « Centrali » divenditi determinata haec sunt: punctum congelationis, densitas, gradus refractometricus, constans molecularis expedita. Haec autem analytica data ut destimaretur, quod attinet ad dilutionem, quid valerent collatio facta est horum exituum cum exitibus ad quos perventum est, cum ad eadem specimina maior deinceps aquae copia addita esset.

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

BIBLIOGRAFIA

- (¹) Questi Rendiconti, 3, 847 (1940).
- (²) Ann. Chim. Appl., 13, 41 (1923).
- (³) F. OLIVARI, Ann. Chim. Appl., 19, 214 (1929).
- (⁴) MATHIEU e FERRÉ, Ann. Fals., 7, 12 (1914).
- (⁵) A. KLING, « Methodes actuelles d'expertises », Paris, Dunod, v. I, p. 87 (1921).
- (⁶) L'industria chimica, 9, I, 154 (1934).

