

29. Roberto INTONTI e Maria GARGIULO. — Sul residuo secco delle marmellate.

Per « residuo secco » o « estratto secco totale » di una marmellata o di un altro prodotto simile, s'intende quanto rimane dopo l'eliminazione dell'acqua. In una marmellata l'acqua è presente sotto diverse forme: acqua d'imbibizione, di cristallizzazione, di costituzione. In tema di definizione occorre precisare che si deve eliminare soltanto l'acqua presente nelle due prime forme; l'acqua di cristallizzazione si riscontra però raramente e sempre in quantità trascurabili. E' evidente che l'acqua di costituzione — ad esempio quella del saccarosio — non può considerarsi nella determinazione del residuo secco.

I principali metodi che sono stati proposti e sperimentati per dosare il residuo secco nelle marmellate e nei prodotti simili sono:

a) Metodi termici fondati sull'allontanamento dell'acqua mediante il calore;

b) Metodi fondati sulla eliminazione dell'acqua mediante distillazione con un solvente a elevato punto di ebollizione e immiscibile con l'acqua;

c) Metodi fondati sulla determinazione di grandezze fisiche quali: il peso specifico, l'indice di rifrazione, la costante dielettrica.

Non ci risulta che finora sia stato trovato un metodo che consenta di determinare esattamente il valore dell'estratto secco di una marmellata o di un prodotto simile. In questa nota si descrivono alcune esperienze sull'argomento e si riferisce sui risultati e sulle conclusioni — in parte già note — cui si è pervenuti. La limitata disponibilità di alcuni prodotti, la mancanza di altri e la difficoltà di procurarsi taluni apparecchi, hanno ridotto il numero delle esperienze.

PARTE SPERIMENTALE

a) Riscaldamento in stufa a 95° C.

Si descriverà il metodo nei particolari perchè questi sono importanti per la riproducibilità dei risultati. In un pesafiltro di vetro si è tarato una capsula di platino da estratti del diametro di circa 70 millimetri, contenente una bacchetta di vetro e circa g. 20 di sabbia quarzosa calcinata;

indi si sono aggiunti circa g. 5 di marmellata, si è mescolato rapidamente e intimamente e si è di nuovo tarato. La capsula e il pesafiltro sono stati tenuti per sei ore in stufa elettrica già portata a 95°C ; durante l'essiccazione si è avuto cura di non aprire la stufa per evitare cambiamenti di umidità dell'ambiente e per impedire assorbimento di acqua per igroscopicità. Si è lasciato raffreddare il tutto in essiccatore a cloruro di calcio e si è di nuovo tarato. La perdita di peso si è riferita a g. 100 di marmellata. In modo uguale si è proceduto, sempre a intervalli di sei ore, fino a raggiungere 36 ore complessive di riscaldamento.

Le stesse esperienze sono state ripetute usando circa g. 10 di marmellata. In tutte le prove si è avuto cura di omogeneizzare bene il campione prima di prelevarne un'aliquota. E' questa un'accortezza che non bisogna trascurare specialmente se si tratta di prodotti invecchiati nei quali si ha — come è noto — una stratificazione superficiale di una parte dell'acqua. Inoltre nei casi in cui si pratica la sterilizzazione nei prodotti già inscatolati, si ha specialmente per i grandi recipienti, una percentuale di zucchero invertito maggiore al centro che alla periferia in quanto il raffreddamento è più lento nella parte centrale e quindi l'inversione più spinta ⁽¹⁾.

b) Riscaldamento a pressione ridotta e alla temperatura di 80°C .

Si è adoperato un essiccatore a vuoto, già proposto per l'essiccazione del glutine ⁽²⁾, tenuto alla temperatura di 80° con benzolo bollente; una pompa ad acqua consentiva di raggiungere una pressione di 60 mm. di mercurio. Su una lamina di argento tarata (si può anche usare una lamina di nichelio) di circa cm. 10 per 7, curvata in modo da potersi facilmente introdurre nell'apparecchio, si sono rapidamente stratificati circa g. 5 di marmellata, si è di nuovo tarata la lamina e poi si è tenuta per sei ore nell'apparecchio alla temperatura di 80°C e alla pressione di 60 mm. Si è lasciato raffreddare la lamina in essiccatore a cloruro di calcio e si è nuovamente tarata. La perdita di peso si è riferita a g. 100 di prodotto. In modo analogo si è proceduto per 36 ore complessive.

L'esperienze sono state condotte su quattro campioni di marmellata: due di frutta mista (mele, arance), uno di uva ed uno di fichi. I risultati sono raccolti nella tabella 1. Da essi si può dedurre:

a) Anche dopo 36 ore di riscaldamento a 95°C . non si raggiunge la costanza del peso. Il riscaldamento si è prolungato in un caso fino a 155 ore con lo stesso risultato: si aveva dopo le prime 36 ore una progressiva diminuzione di circa il 0,2% per ogni sei ore successive;

⁽¹⁾ BERLINGOZZI e LIGUORI, Ann. chim. applicata, 20, 501 (1930).

⁽²⁾ MAROTTA e VERCILLO, Ann. chim. applicata, 22, 777 (1934).

b) Non è indifferente usare g. 5 o g. 10 di prodotto: anche dopo 36 ore di riscaldamento a 95° si ottengono risultati diversi secondo che si parta da g. 5 o da g. 10 di marmellata;

TABELLA I.

Tempo in ore	Temp. 95° C g 5 Residuo secco %	Temp. 95° C g 10 Residuo secco %	Temp. 80° C Pressione 60 mm. g 5 Residuo secco %	Temp. 95° C g 4,41 Residuo secco %	Temp. 95° C g 9,47 Residuo secco %	Temp. 80° C Pressione 60 mm. g 5 Residuo secco %
<i>Campione N. 1</i>			<i>Campione N. 2</i>			
6	70,70	72,90	71,03	76,46	81,44	80,46
12	68,62	70,20	70,00	75,63	79,19	78,86
18	67,70	69,11	69,50	75,35	78,27	78,02
24	67,47	68,64	68,98	74,98	77,53	77,44
30	67,13	67,97	68,07	74,78	76,93	77,06
36	66,85	67,69	67,92	74,68	76,56	76,70
			Temp. 80° C Pressione 60 mm. g 5 Residuo secco %	Temp. 80° C Press. ordinaria g 5 Residuo secco %	Temp. 95° C g 5,02 Residuo secco %	Temp. 95° C g 5,30 Residuo secco %
<i>Campione N. 3</i>			<i>Campione N. 4</i>			
6	76,31	79,34	78,10	78,91	79,04	79,38
12	73,73	76,00	75,88	76,90	76,65	76,74
18	72,54	74,60	75,01	75,93	75,88	75,97
24	71,53	73,20	74,20	75,42	75,60	75,51
30	71,19	72,63	73,74	74,97	75,12	75,60
36	71,04	72,43	73,64	74,68	74,80	74,80

c) Riscaldando a 80° e a pressione ridotta g. 5 di marmellata si hanno in genere, percentuali di estratto secco superiori a quelle raggiunte per la stessa quantità di marmellata, nello stesso tempo, alla temperatura di 95° e alla pressione ordinaria;

d) La scarsa efficacia, in questo caso, del riscaldamento a pressione ridotta risulta evidente confrontando i risultati riportati nelle colonne 11 e 12 della tabella. Ciò è dovuto verosimilmente alla formazione di una pellicola superficiale, compatta, resistente, che ostacola l'evaporazione dell'acqua e riduce l'efficacia della pressione ridotta; nè migliori risultati si sono ottenuti stemperando la marmellata con sabbia prima di stratificarla sulla lamina. I metodi termici non consentono quindi di raggiungere la « costanza di peso ». Si ritiene che le cause principali delle continue perdite di peso siano la inversione del saccarosio e la decomposizione dell'invertito; l'eliminazione di piccole quantità di sostanze volatili possono influire soltanto in modo trascurabile.

E' sembrato utile seguire da vicino le alterazioni degli zuccheri per conoscerne la natura, l'entità e per vedere se si manifestavano subito o solo dopo molte ore di riscaldamento. A tale scopo nei campioni di mar-

mellata in esame, si è dosato il saccarosio e lo zucchero invertito presenti inizialmente e dopo l'essiccazione. Si è considerata anche l'essiccazione a temperatura ambiente, realizzata ponendo in essiccatore a cloruro di calcio, tenuto sotto vuoto, circa g. 5 di marmellata. Nella tabella II sono riportati i risultati di questa essiccazione; anche qui non si raggiunge neanche dopo 100 giorni la costanza del peso.

TABELLA II.

Tempo in giorni	Campione N. 1 g 8,88 Temp. 20° C. Pressione ridotta Residuo secco ‰	Campione N. 2 g 9,81 Temp. 20° C. Pressione ridotta Residuo secco ‰	Campione N. 3 g 8,62 Temp. 20° C. Pressione ridotta Residuo secco ‰
24	73,08	—	—
30	72,85	78,81	—
32	72,72	—	—
36	72,62	—	79,15
40	72,49	—	—
100	—	—	75,55

Dai dati raccolti nella tabella III si rileva che i campioni 1 e 2 hanno una percentuale di zucchero invertito rispettivamente del 60,00 e del 65,12 per cento. Si tratta infatti di prodotti esaminati per lo meno a distanza di un anno dalla loro preparazione per cui il saccarosio inizialmente presente si è quasi totalmente invertito. Cade opportuno notare che quando l'inversione investe la maggior parte del saccarosio, si ha un aumento fittizio del residuo secco a vantaggio del fabbricante. Così nel campione n. 1 g. 58,76 di saccarosio si sono trasformati in zucchero invertito assorbendo g. 3,10 di acqua che è divenuta acqua di costituzione la quale è eliminata, come si vedrà, solo in piccola parte e quindi graverà sulla percentuale del residuo secco. Nei campioni 1 e 2 si nota infatti che a causa del riscaldamento soltanto una parte dello zucchero invertito si disidrata e si trasforma in saccarosio. Questa trasformazione aumenta con la durata del riscaldamento e con la temperatura; è infatti maggiore a 95° che a 80°; le prove 11 e 12 ci dicono inoltre che questa disidratazione si manifesta anche solo dopo sei ore di riscaldamento a 95°. Risulta pure dalle prove 5 e 10 che in assenza di riscaldamento non si ha trasformazione dell'invertito in saccarosio, anzi al contrario si ha una ulteriore inversione delle piccole quantità di saccarosio ancora presenti.

Si può quindi dedurre che per marmellate nelle quali il saccarosio sia in massima parte invertito, quando si effettua la determinazione del residuo secco mediante il riscaldamento nelle condizioni indicate, si provoca la disidratazione di una parte dell'invertito. L'errore che ne con-

segue compensa però in parte l'aumento fittizio del residuo secco dovuto alla inversione del saccarosio.

TABELLA III.

Prove	C A M P I O N I %	Saccarosio %	Zucchero invertito %	Zuccheri totali espressi in saccarosio %
<i>Campione N. 1</i>				
1	Marmellata tal quale	4,50	60,00	61,56
2	g 5 essiccati per 36 ore a 95° C. Residuo secco 66,85 %	17,03	45,48	60,23
3	g 10 essiccati per 36 ore a 95° C. Residuo secco 67,69 %	9,65	50,00	57,15
4	g 5 essiccati per 36 ore a 80° C a pressione ridotta. Residuo secco 67,92 %	6,91	56,94	61,00
5	g 8,88 essiccati per 40 giorni a temperatura ambiente 20° C nel vuoto. Residuo secco 72,49 %	4,93	59,70	61,64
<i>Campione N. 2</i>				
6	Marmellata tal quale	4,54	65,12	66,40
7	g 5 essiccati per 36 ore a 95° C. Residuo secco 71,04 %	13,09	53,43	63,84
8	g 10 essiccati per 36 ore a 95° C. Residuo secco 72,43 %	9,80	54,40	61,48
9	g 5 essiccati per 36 ore a 80° C a pressione ridotta. Residuo secco 73,64 %	7,82	59,20	64,06
10	g 8,62 essiccati per 100 giorni a temperatura ambiente a 20° C, nel vuoto. Residuo secco 75,55 %	3,41	66,60	66,68
<i>Campione N. 3 (*)</i>				
11	Marmellata tal quale	4,54	73,16	73,04
12	g 5 essiccati per 6 ore a 95° C. Residuo secco 80,42 %	7,82	66,07	70,58
13	g 5 essiccati per 12 ore a 95° C. Residuo secco 78,06 %	10,44	62,04	69,37
<i>Campione N. 4</i>				
14	Marmellata tal quale	28,42	44,23	70,43
15	g 5,16 essiccati per 36 ore a 95° C. Residuo secco 74,80 %	23,90	43,83	65,55
16	g 10,37 essiccati per 36 ore a 95° C. Residuo secco 76,86 %	18,14	49,41	65,08
17	g 19,94 essiccati per 36 ore a 95° C. Residuo secco 78,14 %	14,66	53,54	65,42

(*) Il campione N. 3 è uguale al N. 2 da cui differisce solo per un residuo secco più elevato dovuto a parziale essiccamento all'aria.

Per confermare la trasformazione dell'invertito in saccarosio è sembrato utile essiccare per 36 ore a 95°, soluzioni di zucchero invertito a concentrazioni note. All'uopo g. 10 di saccarosio sono stati disciolti in circa 100 cc. di acqua, si sono aggiunti cc. 5 di acido cloridrico al 20%,

si è invertito tutto il saccarosio, si è neutralizzato e portato a 200 cc. Una aliquota, cc. 50 contenenti g. 2,63 di invertito, è stata essiccata in capsula di platino a 95° per 36 ore consecutive; nel residuo secco si sono ritrovati g. 2,01 d'invertito, g. 0,29 di saccarosio e zucchero caramellizzato riconoscibile dal colore scuro della soluzione acquosa. La stessa prova è stata ripetuta riscaldando per 36 ore a 90° ; in questo caso si sono ritrovati g. 2,40 d'invertito e g. 0,26 di saccarosio mentre la soluzione acquosa del residuo era solo leggermente colorata. Si può quindi ritenere che nelle condizioni indicate, si ha una disidratazione dello zucchero invertito con conseguente formazione di saccarosio.

Si è insistito su questo punto perchè in generale si ritiene che durante l'essiccazione in stufa dei preparati zuccherini si abbia solo formazione d'invertito a spesa del saccarosio e formazione di caramello per decomposizione dell'invertito.

Dalla tabella III si osserva inoltre che con il riscaldamento si ha anche una diminuzione degli zuccheri totali, tanto maggiore quanto più elevata è la temperatura e più prolungato il riscaldamento. In definitiva si ha in questi casi un continuo processo di disidratazione che investe prima l'invertito e poi il saccarosio, con eliminazione di acqua di costituzione; il passaggio però dall'invertito al saccarosio elimina acqua che all'atto della preparazione della marmellata non figurava come acqua di costituzione.

Diverso è invece il comportamento allorchè la marmellata contiene ancora una discreta quantità di saccarosio; si ha allora — come risulta dalle prove 14, 15, 16, 17 — una diminuzione della percentuale di saccarosio.

Si tratta evidentemente di un equilibrio e si è cercato di determinare la costante di equilibrio a 90° C della inversione del saccarosio per dedurre il comportamento constatato; tentativi sono stati fatti usando, per mettersi in condizioni vicine a quelle considerate, soluzioni quasi sature di saccarosio e leggermente acidificate (1% di acido citrico); le soluzioni sono state tenute in termostato a 90° C in recipienti chiusi e si è seguito l'inversione polarimetricamente senza omettere — a causa della mutarotazione — di ripetere ogni lettura fino a ottenere valori costanti; si è però sempre constatato l'inversione completa. Si vede che occorrerebbe riprodurre esattamente le condizioni che si realizzano nell'essiccazione delle marmellate e considerare anche la presenza delle diverse sostanze presenti in tali prodotti, fra le quali le pectine di cui è nota l'azione ritardatrice sulla inversione del saccarosio (Berlingozzi e Liguori loc. cit.); ma sono evidenti le difficoltà pratiche che s'incontrerebbero per tali prove e l'incertezza dei relativi risultati.

Stabilito che le alterazioni degli zuccheri pregiudicano l'esattezza del metodo termico, si è proposto di determinare separatamente il residuo della porzione solubile e quello della porzione insolubile; il primo per via indiretta, il secondo mediante riscaldamento. Descriviamo il metodo così come è stato indicato da Beythien e Simmich ⁽³⁾: g. 25 di marmellata si stemperano in circa 200 cc. di acqua tiepida (oppure g. 100 in 1000 cc. di acqua secondo il metodo originale), si riscalda alla ebollizione; dopo raffreddamento si porta a 250 cc. Si filtra e si determina il peso specifico del filtrato a 15° C; mediante le tabelle di Windisch si risale al corrispondente valore dell'estratto; la parte insolubile raccolta sul filtro, si lava con acqua calda e si porta in capsula di platino tarata, si essicca a 95° e si pesa di nuovo. Si ha così separatamente il valore dell'estratto solubile e di quello insolubile; la somma darà il valore dell'estratto secco totale. In un primo tempo si è ritenuto di poter trascurare il valore dell'estratto insolubile, ma è stato poi constatato sulla scorta di oltre 500 analisi ⁽⁴⁾ che la porzione insolubile assume valori che secondo la frutta impiegata e il metodo di preparazione, variano da un minimo di 0,5 a un massimo di 6,4 per cento di parti di marmellata.

Allorchè i g. 25 di marmellata si portano a 250 cc. la diluizione non è esattamente di 1 a 10 per la presenza della parte insolubile; si può eliminare questa causa di errore considerando il volume occupato dall'insolubile che si otterrà facilmente dividendo il peso dell'insolubile per il peso specifico. Anche qui da un gran numero di analisi è risultato che il peso specifico dell'insolubile assume i seguenti valori: 1,5 —, 1,2 — 1,3 — 1,4 —; si è assunto come valore medio 1,35. Il volume in cui realmente sono stati disciolti i g. 25 di marmellata sarà: $(250 - \frac{U}{s})$ dove U è il peso della porzione insolubile ed s il suo peso specifico.

Riportiamo come esempio l'applicazione al campione N. 4: g. 25 di marmellata sciolta in acqua e portati a 250 cc.

Peso specifico a 15° dell'estratto solubile .	1,0295
Estratto solubile corrispondente g	7,6300
Estratto insolubile g	0,7643
Estratto solubile corretto per il volume occupato dall'insolubile e riferito a 100 parti di marmellata	
$E = \frac{7,63}{25} (250 - \frac{0,7643}{1,35}) = g$	
	76,18
Estratto insolubile riferito a 100 parti g	3,05
Estratto secco totale g	79,23%

⁽³⁾ Z. Untersuch. Lebensm., 20, 268 (1910).

⁽⁴⁾ A. BEYTHIEN. Z. Anal. Chem., 99, 391 (1934).

Questo valore coincide con quello ottenuto dopo sei ore di riscaldamento a 95° (tabella I colonne 13-14).

Si può apportare un'altra correzione per considerare l'acqua trattenuta a seguito dell'inversione spontanea del saccarosio verificatasi nel tempo intercorso tra la fabbricazione e l'analisi. Cade forse opportuno premettere che il valore della concentrazione di una soluzione acquosa di zucchero invertito determinato mediante le tabelle di Windisch corrisponde con sufficiente approssimazione a quello reale; così g. 25 di saccarosio (corrispondenti a g. 26,25 d'invertito) sono stati disciolti in acqua, si è aggiunto 5 cc. di acido cloridrico $d=1,10$ e si è subito portato a 100 cc.; si è determinato il valore della concentrazione mediante le tabelle di Windisch immediatamente e dopo 48 ore, tempo più che sufficiente per l'inversione totale del saccarosio alla temperatura di 20° C; si è ottenuto rispettivamente g. 25,01 e g. 26,33 per cento; la stessa prova ripetuta con g. 10 di saccarosio (corrispondenti a g. 10,5 d'invertito) ha dato rispettivamente g. 10 e g. 10,57 per cento. Naturalmente si è tenuto conto della presenza dell'acido cloridrico sottraendo il peso specifico della soluzione contenente in 100 cc. 5 cc. dell'acido cloridrico adoperato per l'inversione. In queste prove si è rispettato con sufficiente cura, le temperature indicate sui palloncini mentre le misure di peso specifico sono state fatte a 15° C e per pesata. Si è notato, come era da attendersi a seguito dell'inversione, una leggera contrazione di volume, più manifesta per la prova con g. 25, ma in entrambi i casi senza influenza sull'esattezza richiesta in queste prove.

Nel caso di una soluzione di saccarosio e di zucchero invertito, il residuo così determinato corrisponderà quindi con sufficiente approssimazione alla somma dei due componenti; se si conosce la percentuale di zucchero invertito presente all'atto dell'analisi si potrà facilmente apportare la correzione, sottraendo la quantità di acqua messa in giuoco nell'inversione. Così dalla tabella III prova 14 risulta che il campione n. 4 all'atto dell'analisi conteneva il 44,23% d'invertito corrispondente a g. 42,01 di saccarosio; sono stati perciò trattenuti come acqua di costituzione g. 2,22 che vanno sottratti al per cento di estratto solubile che diventa: $76,10 - 2,22 = 73,96$; l'estratto totale sarà: $73,96 + 3,05 = 77,01\%$. Questo valore si avvicina a quello ottenuto dopo 12 ore di riscaldamento a 95° (tabella I colonne 13-14).

Bisognerebbe ancora secondo Beythien considerare la presenza dell'alcool che influisce sul valore del peso specifico dell'estratto solubile; si tratta però di piccole quantità — a meno che non si esaminino prodotti fermentati — riscontrabili solo in qualche succo di frutta o in qualche sciroppo. Siccome non si può distillare la soluzione acquosa della porzione solubile per le alterazioni che si avrebbero nella sua composi-

zione dovute alle modifiche che subiscono gli zuccheri durante il riscaldamento, occorrerà determinare prima il peso specifico della soluzione tal quale (S_d), indi distillarla per separare l'alcool, portare il distillato allo stesso volume della soluzione e misurarne il peso specifico (S_a); si avrà: $S = 1 + S_d - S_a$ dove S è il peso specifico corretto.

Detta correzione potrà anche apportarsi aggiungendo al valore dello estratto solubile E il contenuto in alcool A determinato a parte per distillazione; la somma $E + A$ indicherà la percentuale dell'estratto solubile corretta.

Una difficoltà pratica del metodo testè descritto s'incontra nella estrema lentezza con cui filtra la soluzione al 10% della marmellata; Beythien propone di usare una soluzione più diluita, ma è evidente che si tratta di un artificio di limitata efficacia: la filtrazione è più rapida, ma solo per le prime porzioni e d'altra parte occorre filtrare un volume maggiore. Si è eliminato l'inconveniente sostituendo alla filtrazione la centrifugazione: dopo circa 30 minuti di centrifugazione a 2.500 giri si è avuto un liquido limpido che si è impiegato per determinare il peso specifico e quindi il valore dell'estratto solubile; il valore ottenuto coincideva con quello determinato sul liquido filtrato. I residui rimasti nelle provette di centrifugazione (si sono adoperate quattro provette capaci di contenere ognuna 50 cc.) si sono lavati con acqua calda anche per centrifugazione, indi si sono raccolti in capsula di platino tarata e si sono utilizzati per dosare la porzione insolubile. Si è giunto in definitiva a risultati identici impiegando però un tempo notevolmente inferiore.

A conclusione di queste esperienze bisogna dunque dire che l'allontanamento termico dell'acqua non può dare sicuro affidamento; in un primo tempo si elimina soltanto l'acqua, ma successivamente si ha anche decomposizione degli zuccheri. E' privo di significato protrarre il riscaldamento fino a peso costante come si legge in qualche trattato. Tuttavia se è sufficiente un dato approssimativo e si desidera servirsi di questo metodo, è consigliabile per questi prodotti effettuare il riscaldamento a 95°C , per 10 ore, evitando di aprire la stufa durante l'essiccazione e seguendo le modalità indicate in principio. Il metodo di Beythien e Simmich è da ritenersi — per quanto è a nostra conoscenza — quello che porta a risultati più esatti; non bisogna però trascurare di apportare la correzione per il volume occupato dall'insolubile e quella per tenere conto dell'acqua sottratta a seguito della formazione d'invertito; è necessario quindi eseguire anche la determinazione dello zucchero invertito. Il metodo è certamente lungo, ma è da considerare che il dosaggio del residuo secco è tra quelli più importanti che si effettuano sulle marmellate tanto che sulla percentuale del residuo si basano le classifiche di tali prodotti.

L'eliminazione dell'acqua con l'aiuto di un liquido immiscibile si basa sulla contemporanea distillazione dell'acqua e del solvente, nella loro successiva condensazione e nella raccolta dell'acqua condensata in un tubo graduato. Sono stati proposti numerosi apparecchi che possono dividersi in due tipi secondo che s'impiegano solventi più leggeri o più pesanti dell'acqua. Questi metodi hanno trovato applicazione specialmente per il dosaggio dell'acqua nei petroli greggi (Marcusson), ma non ci consta che siano diffusi nei prodotti alimentari. Abbiamo usato il dispositivo proposto da Friedrichs ⁽⁵⁾ adoperando come solvente il tetraclo-roetano; si sono potute fare soltanto poche prove per mancanza di solvente e di marmellata; non si può quindi esprimere un fondato parere. Il metodo è stato applicato al campione n. 4: g. 20 di marmellata si sono mescolati intimamente con circa 20 cc. di tetraclo-roetano di cui si sono poi aggiunti circa altri 50 cc. La distillazione è durata circa mezz'ora e si è interrotta quando il livello dell'acqua raccolta nel tubo graduato restava costante. In due prove successive si sono avuti per l'estratto secco i valori 76,00 e 75,20. Si è constatato che durante l'ebollizione si ha una evidente decomposizione degli zuccheri tanto che la miscela si colora intensamente; è questo un inconveniente lamentato anche da altri sperimentatori tanto che Berg e Schmechel ⁽⁶⁾ hanno proposto di aggiungere g. 10 di carbonato di calcio. Si è inoltre constatato che goccioline di acqua restano così aderenti alle pareti del tubo graduato che è difficile staccarle; d'altra parte non è netta la separazione tra l'acqua e il tetraclo-roetano, così che non è agevole una esatta lettura. Posto che la marmellata contenga il 70% di residuo secco si dovrebbero raccogliere cc. 6 di acqua; basta un errore di lettura di soli cc. 0,2 per avere una differenza di circa il 3,3 per cento. Ma, si ripete, non si osa sulla scorta di solo poche esperienze avanzare un parere; si desidera solo portare a conoscenza le difficoltà che si sono incontrate.

Tra i metodi fondati sulla misura di grandezze fisiche ricorderemo solo quelli relativi al peso specifico e all'indice di rifrazione; non si è potuto sperimentare quello basato sulla misura della costante dielettica per mancanza del relativo apparecchio.

Sulla possibilità di dedurre dal valore del peso specifico di una soluzione acquosa la concentrazione della sostanza disciolta, si è già accennato a proposito del metodo di Beythien e Simmich; si usano all'uopo

⁽⁵⁾ Chem. Ztg., 53, 287 (1929).

⁽⁶⁾ Z. Untersuch. Lebensm., 63, 575 (1931).

le note tabelle di Windisch che però si riferiscono a soluzioni acquose di saccarosio e quindi non potrebbero senz'altro adoperarsi per soluzioni che oltre al saccarosio contengono altre sostanze. Nel caso delle marmellate però l'estratto solubile è costituito quasi esclusivamente di saccarosio e di zucchero invertito per cui si raggiunge una soddisfacente approssimazione.

Più diffuso è il metodo refrattometrico che — come è noto — consente dall'indice di rifrazione di risalire alla concentrazione in saccarosio; anche in questo caso si estende l'applicazione alle soluzioni non costituite esclusivamente di zucchero. La maggior diffusione di questo metodo è dovuto alla disponibilità di refrattometri forniti di doppia scala che danno contemporaneamente l'indice di rifrazione e il percento in saccarosio. C'è da attendersi — come in realtà si verifica in molti casi — che applicato direttamente alle marmellate dia valori dell'estratto secco inferiore a quelli teorici. Sovente non si può adoperare la marmellata tal quale perchè la presenza di sostanze sospese o il colore scuro, non consentono di fare la lettura; si consiglia pertanto di preparare una soluzione acquosa della marmellata a concentrazione nota espressa in grammi per cento, dato che le scale dei refrattometri danno il percento in peso. In pratica si suole aggiungere a g. 25 di marmellata tanta acqua fino a raggiungere g. 100; si riscalda agitando per avere una sospensione omogenea, si riporta con acqua al peso iniziale e si esamina il filtrato al refrattometro. Così si è applicato questo metodo ai campioni 2 e 3 usando il refrattometro di Zeiss, costruito specialmente per i controlli nei zuccherifici; si sono ottenuti rispettivamente i valori 73,88 e 72,32 che sono inferiori a quelli (75,63 e 73,73) ottenuti per gli stessi campioni dopo 12 ore di riscaldamento a 95° C su g. 5 di prodotto (Tabella 1 colonne 5 e 9). Applicato invece al campione n. 4, marmellata di fichi di fabbricazione americana, ha dato il valore 79,00 che è invece superiore a 76,65 ottenuto dopo 12 ore di riscaldamento a 95° (Tabella 1 colonne 13 e 14) ed a 77,01 risultato con il metodo Beythien corretto. Bisogna dire che il metodo refrattometrico mentre riesce prezioso per i controlli nelle industrie dove si esaminano sempre gli stessi tipi di prodotti, non può senza evidenti riserve applicarsi a qualunque prodotto.

Per chiudere ricorderemo il metodo di Berg e Schmeckl che alla rapidità e semplicità di esecuzione aggiunge una sufficiente esattezza per i controlli di fabbrica: si tara una volta per tutte un recipiente di latta della capacità di circa 250 cc. prima vuoto e poi pieno di acqua a 80° (si sceglie la temperatura che più si adatta alla lavorazione in corso);

siano A e B i due pesi rispettivi; sia C il peso del recipiente pieno di marmellata ad 80°. Il rapporto $\frac{C-A}{B-A}$ darà il peso specifico della marmellata, da cui con le tabelle di Windisch si risale alla percentuale di residuo secco.

RIASSUNTO

Si è confermata la impossibilità di raggiungere la « costanza di peso » e risultati esatti, determinando il residuo secco delle marmellate per via termica e si sono seguite le variazioni che subiscono il saccarosio e l'invertito durante l'essiccazione. Si ritiene che il metodo più esatto sia quello fondato sulla distinta determinazione del residuo secco solubile e insolubile secondo le modalità indicate da Beythien e Simmich; a tale metodo sono state apportate piccole modifiche per facilitarne l'esecuzione e per considerare l'influenza della spontanea inversione del saccarosio sul valore del residuo secco.

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