

37. S. ANSELMI e Adriana CESARI. — Analisi del latte in polvere. Determinazione della solubilità.

Uno dei requisiti cui viene attribuita grande importanza per giudicare sulle qualità di un latte in polvere è la sua solubilità in acqua. Infatti dal tenore di essa si ritiene poter avere parecchie indicazioni, come il metodo di preparazione o lo stato di conservazione.

La determinazione è influenzata da alcuni fattori che rendono la sua esecuzione necessaria di particolare attenzione. In linea generale i metodi proposti si possono dividere in due categorie: in una viene calcolato il per cento di solubilità dalla parte che si scioglie in acqua, mentre nell'altra i calcoli vengono eseguiti sulla parte insolubile. Ambedue questi tipi di determinazione sono stati accuratamente studiati cercando di stabilire condizioni di sperimentazione tali che rendessero la determinazione sicura ed i risultati esatti. Riteniamo opportuno accennare, in breve, alcuni di questi metodi riassumendo le osservazioni che ad essi sono state rivolte e le modifiche proposte.

Secondo L. H. Lampitt ed E. B. Hughes ⁽¹⁾ i metodi di Hunzicker e quello applicato nei Laboratori di Stato in Inghilterra non danno risultati soddisfacenti perchè vi è difficoltà di ottenere, a causa della separazione parziale o totale del grasso, un campione attendibile di soluzione di polvere. Essi piuttosto consigliano un metodo che si basa sulla determinazione della parte insolubile della polvere e che può essere applicato, sia al latte in polvere del tipo intero, sia a quello scremato. Nelle sue linee generali esso consiste nello sciogliere alla temperatura di 20° C. g 5 di prodotto in 38 cm³ di acqua distillata, se trattasi di latte intero, oppure in 45 cm³, se di latte scremato, ed agitare vigorosamente per tre minuti. La soluzione si porta in tubo adatto e si centrifuga per 3 minuti a 1500 giri, avendo cura di asportare meccanicamente lo strato di grasso che si raccoglie alla superficie. Dopo centrifugazione si prelevano cm³ 5 di liquido che, seguendo determinate modalità, vengono essiccati a parte ed il residuo pesato. Il liquido rimanente viene con ogni precauzione decantato ed il residuo, depositatosi al fondo, viene essiccato raccogliendolo su di un filtro

⁽¹⁾ L. H. LAMPITT e E. B. HUGHES, *Analyst*, 49, 176 (1924).

tarato, se abbondante, o nello stesso tubo, se di piccola entità, e quindi pesato.

Con una serie di calcoli, dove si tiene conto dei vari pesi ottenuti, tanto nell'essiccamento dei 5 cm³ di liquido, quanto in quello del residuo, si ottiene la sostanza insolubile che si riporta a 100 moltiplicandola per 20. Così la solubilità per cento si ottiene detraendo da 100 il valore trovato. L'espressione $\frac{20s \times 100}{100 - (y + z)}$ (1) darà il per cento di sostanze insolubili non grasse mentre 100 — (1) rappresenterà la solubilità delle sostanze solide non grasse.

In queste espressioni:

20 s = % di sostanza insolubile; y = % di grasso; z = % di umidità.

J. C. Marquardt (2) calcola la solubilità dal residuo insolubile della soluzione separato per centrifugazione. Un metodo di semplice applicazione viene invece descritto ed applicato da J. Tillmans ed R. Strohecker (3). Esso consiste nel porre in un adatto cilindro, graduato nella sua parte inferiore, una determinata quantità di soluzione di latte in polvere e nel leggere il volume occupato dal residuo dopo un quarto d'ora di centrifugazione.

Più semplicemente J. Pien (4) determina la solubilità lasciando sedimentare, per circa otto ore in uno speciale tubo, a piede, graduato, una soluzione ottenuta sciogliendo accuratamente g 10 di latte in polvere in cm³ 100 acqua e leggendo il volume occupato dal residuo depositatosi.

W. Mohr, W. Muller e R. Barfuss-Knochedöppel (5), operando su latte scremato, determinano la solubilità calcolandola dal residuo della soluzione. Questa si ottiene mettendo g 10 del prodotto in cm³ 100 di acqua ed agitando per 10 minuti il miscuglio, al quale vengono aggiunte, per la completa disgregazione della sostanza g 25 di palline di vetro. Dopo questo tempo si prelevano 50 cm³ della soluzione che si centrifugano per 10 minuti a 2000 giri.

Su cm³ 5 di liquido si determina la quantità di sostanza disciolta, essiccandoli, in capsula tarata di nichel contenente sabbia, in stufa alla

(2) J. C. MARQUARDT, Chem. Centr., 1193, I (1931).

(3) J. TILLMANS e R. STROHECKER, Zeit. Unters. Nahr. u. Genuss., 47, 377 (1924).

(4) J. PIEN, Le Lait, 18, 347 (1938).

(5) W. MOHR ed altri, Le Lait, 16, 295 (1936).

temperatura di 98-102° C fino a costanza di peso. La solubilità per cento sarà data da $\frac{100 \times \text{per cento del residuo secco della sostanza}}{\text{per cento di sostanza secca della polvere}}$.

Essi descrivono inoltre modalità per determinare la solubilità a 70° e 100° C.

Altri metodi sono stati proposti basandoli sul valore del residuo che si ottiene filtrando una soluzione di determinata concentrazione e lavando il residuo stesso con acqua. La non applicabilità di questi metodi è evidente, poichè, per effetto dei lavaggi, viene variata la quantità di acqua che può sciogliere ulteriormente parte del residuo, falsando, così, i risultati. Quasi di questo tipo è anche il metodo consigliato da W. Merkulowa (⁶), il quale, secondo le indicazioni potute avere, consisterebbe nel leggere in appositi tubi graduati il volume del residuo lasciato, dopo centrifugazione, da una soluzione, previo lavaggio con una determinata quantità di acqua del residuo stesso.

Poichè uno dei fattori che maggiormente influenza la solubilità di questi prodotti è il loro contenuto in umidità, parecchi autori hanno cercato di stabilire condizioni tali che permettessero di garantire una conservazione di essi senza alterarne il loro tenore in acqua. Così sono state condotte esperienze nei riguardi dell'azione esercitata dalla temperatura e dal grado di igroscopicità dell'aria. G. C. Supplée e B. Bellis (⁷) hanno conservato del latte in polvere in un ambiente dove l'aria aveva il 70-80% di umidità e constatarono che alla fine di circa otto settimane l'umidità era aumentata dal 2% all'11%, mentre la stessa polvere, conservata in ambiente con aria secca, non aveva subito alcuna alterazione.

In conseguenza dell'elevata umidità notarono che la caseina presente era divenuta insolubile e che questa alterazione cominciava a manifestarsi quando il contenuto in acqua aveva raggiunto il 4-5%. Polveri conservate per un anno e che avevano mantenuto un contenuto in acqua del 4% mostrarono una leggera insolubilizzazione, mentre in pochi giorni divennero insolubili, perchè la loro umidità era salita al 7%.

Anche L. H. Lampitt e J. H. Bushill (⁸), dopo aver premesso che un buon prodotto, ottenuto con il sistema di essiccamento a « spruzzo », do-

(⁶) W. MERKULOWA, Chem. Centr., 3308, I (1941).

(⁷) G. C. SUPPLÉE e B. BELLIS, Le Lait, 4, 358 (1924).

(⁸) L. H. LAMPITT e J. H. BUSILL, Analyst, 56, 778 (1931).

vrebbe essere solubile a circa il 100%, riportano in un ampio ed interessantissimo lavoro le variazioni della solubilità in rapporto al contenuto in acqua, alla temperatura ed al tempo. A tale scopo gli autori lasciarono esposti all'aria, ed in determinate condizioni, affinché l'umidità dell'atmosfera fosse uniformemente assorbita, dei campioni di latte in polvere, sia del tipo « intero » che « scremato », e, su parti aliquote di essi, determinarono, sistematicamente a successive distanze di tempo, il contenuto in acqua e la solubilità. La durata dell'esposizione, come si rileva dai grafici riportati, si aggirò intorno alle 400 ore, tempo quasi uguale a quello indicato da R. N. Davis ⁽⁹⁾ come necessario per raggiungere un equilibrio fra l'umidità del prodotto e quella dell'atmosfera a cui viene esposto. Al fine di stabilire l'effetto della temperatura essi scelsero, quali temperature di esperienza, quella dell'ambiente e quella di 30° C. Per la determinazione del contenuto in acqua seguirono il metodo di Mojonnier, mentre per quella della solubilità usarono il metodo descritto dallo stesso Lampitt e da E. B. Hughes ⁽¹⁾, cui apportarono delle modificazioni per evitare che il grasso residuo falsasse i risultati, ottenendo, così quella che loro chiamarono « solubilità corretta per il grasso ». Dai risultati ottenuti gli autori conclusero che in generale ad un aumento del contenuto in acqua corrispondeva una diminuzione di solubilità che si manifestava in modo più sensibile alla temperatura di esperienza di 30° C. Nei prodotti in cui il tenore di acqua si manteneva, durante il periodo di conservazione, al di sotto del 6% si manifestarono solamente piccolissime cadute di solubilità, mentre in quelli, nei quali il tenore di acqua aumentava, le variazioni furono sensibili specialmente nelle vicinanze del valore di « umidità critica ». Al di sopra di questo valore nè il tempo nè la temperatura apportarono apprezzabili variazioni nella solubilità finale, la quale calcolata in base ai componenti secchi non grassi, risultò uguale sia per il latte in polvere del tipo « intero » che per quello del tipo « scremato ». Nei campioni di latte in polvere ricchi di grasso, ottenuti per essiccamento a « spruzzo », con l'aumentare del contenuto in acqua può verificarsi, dopo aver toccato un minimo, un aumento di solubilità, ma esso è del tutto apparente, in quanto è dovuto al grasso che, per effetto dell'aumentato tenore in acqua, si libera dalle sostanze in cui era globato e si allontana

⁽⁹⁾ R. N. DAVIS, J. Soc. Chem. Ind., 316 abst. B (1940).

dal residuo insolubile. Questo comportamento anormale viene eliminato correggendo i dati ottenuti per la presenza di grasso, applicando, cioè, « la solubilità corretta per il grasso », la quale consiste nel detrarre dalla quantità di insolubile trovata il tenore di grasso in essa contenuto. Dallo studio dettagliato delle sostanze proteiche in soluzione e di quelle rimaste nell'insolubile, pervengono alla conclusione che la maggior parte delle sostanze insolubili sono costituite da caseina.

N. C. Wright ⁽¹⁰⁾ indica, quale fattore che influenza la solubilità del latte in polvere, la concentrazione in sostanze solide contenuta nella soluzione su cui si opera. Così il riscaldamento a 100° C non ha alcun effetto sulla solubilità quando viene usata una soluzione contenente il 20% di sostanze solide, mentre produce notevoli variazioni se la soluzione ne contiene il 35%, poichè il 75% della sostanza proteica presente diviene insolubile. Pertanto, egli determina la solubilità su soluzioni di g 10 di latte in polvere in 100 cm³ di acqua e separa l'insolubile per centrifugazione alla temperatura di 20° C, previa agitazione della soluzione in agitatore a 2000 giri al minuto. Secondo André Arthus ⁽¹¹⁾ l'azione del calore renderebbe insolubili i sali di calcio presenti nel latte.

W. Fairbanks e H. H. Mitchell ⁽¹²⁾ applicano questo metodo agitando meccanicamente per 30 minuti e centrifugando, a 1850 giri al minuto, per 15 minuti, cm³ 50 della miscela. Dalle loro esperienze concludono che il latte in polvere essiccato a « spruzzo » è più solubile di quello essiccato a « cilindri » e la solubilità è influenzata dalla temperatura raggiunta nel processo di essiccamento. G. R. Howat e N. C. Wright ⁽¹³⁾ sono invece del parere che non vi siano dati sufficienti per poter stabilire una relazione fra processo di fabbricazione e solubilità. L'unica opinione ammessa da tutti gli autori, che si sono occupati dell'argomento, sarebbe quella che le proteine del latte in polvere essiccato a « spruzzo » siano più solubili di quelle del latte essiccato a « cilindri », però i dati sperimentali non sono decisivi.

Anche l'opinione di Hunziker di attribuire esclusivamente alla temperatura usata per la ricostituzione del latte un'influenza sulla solubilità,

⁽¹⁰⁾ N. C. WRIGHT, *Chemie Industrie*, 31, 185 (1934).

⁽¹¹⁾ A. ARTHUS, *Compt. Rend. Soc. Biologique*, 106, 534 (1931).

⁽¹²⁾ W. FAIRBANKS e H. H. MITCHELL, *J. Agri. Res.*, 51, 1107 (1935).

⁽¹³⁾ G. B. HOWART e N. C. WRIGHT, *Le Lait*, 15, 438 (1935).

non viene condivisa da Howart e Wright, i quali, in seguito a loro esperienze, sono del parere che l'insolubilità debba essere attribuita alla temperatura raggiunta dal latte prima della sua riduzione in polvere, alla durata di tale riscaldamento, alla concentrazione in sostanze solide posseduta dal latte durante questa operazione e, solamente in parte, alla temperatura raggiunta per la ricostituzione del latte dalla polvere. Nel processo di essiccamento a « cilindri », dove il latte, ad alta concentrazione di sostanze solide, rimane esposto per 3-4 secondi ad una temperatura di 120-140° C, si produce una notevole quantità di proteina insolubile, la quale risulta costituita da due tipi: l'uno completamente insolubile in acqua fredda e calda, l'altro insolubile in acqua fredda e solubile in quella calda e che rimane disciolta anche dopo raffreddamento. Così viene spiegato il perchè i prodotti ottenuti con tale sistema posseggono una minore solubilità. Poichè l'insolubilità, secondo gli autori, dipende dal riscaldamento subito dal latte allo stato umido o liquido ad alta concentrazione di sostanze solide, si otterrebbero dei prodotti più solubili riducendo allo stato secco il latte senza alcun trattamento preliminare. In seguito ad esperienze essi dimostrarono che il riscaldamento del latte allo stato secco può considerarsi senza influenza sulla sua solubilità in quanto, come si è detto, in questa fase si produce una proteina la quale è insolubile in acqua fredda e solubile in quella calda. Così, esaminando alcuni campioni di latte in polvere ottenuti con il procedimento a « cilindri », essi trovarono, operando la ricostituzione del latte a temperature varianti fra 20 e 100° C, che il 25% delle proteine preesistenti era stato reso insolubile dal riscaldamento allo stato liquido subito prima dell'essiccamento ed il 45% dal riscaldamento allo stato secco sui cilindri, però quest'ultima percentuale era solubile in acqua calda. Un aumento di insolubilità si ebbe operando la ricostituzione del latte a temperature superiori ai 60° C e pertanto la temperatura di 50-60° C era la migliore per eseguire le determinazioni di solubilità.

Circa l'insolubilizzazione derivante dalle condizioni di conservazione, essi riportano i seguenti dati dai quali risulta l'influenza sulla solubilità esercitata dal riscaldamento allo stato umido: una polvere con il 13% di umidità (87% di sostanze solide) conservata a 15° C diviene insolubile al 50% dopo 30 ore. Tale grado d'insolubilità viene raggiunto

dopo 3 ore a 30° C, dopo 15 minuti a 50° C, dopo 10 minuti a 80° C e, in base a calcolo, dopo 1/10 di secondo a 110° C.

Questa facile tendenza del prodotto a subire, durante la conservazione, un processo così rapido di insolubilità ha richiamato l'attenzione di molti sperimentatori fra i quali W. Mohr ed altri ⁽¹⁴⁾, che si sono preoccupati di trovare le condizioni migliori per evitare, od almeno ridurre al minimo, tale deterioramento nella sosta, più o meno lunga, in magazzino od altro deposito che necessariamente il latte in polvere deve fare prima di essere consumato. A questo scopo essi hanno lasciati, esposti all'aria, dei campioni in ambiente la cui temperatura, ed il grado di igroscopicità dell'atmosfera erano diversi. Dalle loro esperienze risulta che tanto la temperatura quanto l'assorbimento di acqua influiscono sulla solubilità, però i due fattori agiscono in maniera diversa: a bassa temperatura, dove l'aria ha un'umidità assoluta debole, ma un'umidità relativa elevata, il latte in polvere assorbe acqua mentre a temperatura superiore la perde.

Così alla temperatura di 54° e 33° C si ha una forte diminuzione di solubilità a causa del calore che supera in questo caso l'effetto dell'acqua assorbita.

In ciò si può trovare una conferma a quanto è stato osservato da G. R. Howat e N. C. Wright ⁽¹³⁾ circa l'influenza del riscaldamento allo stato umido.

A 18° C, a —9° e a —18° C la solubilità non subisce notevoli variazioni quando l'ambiente non è umido. A 3-5° C in atmosfera con umidità relativa del 75 % la perdita di solubilità è più rapida che a temperatura ordinaria con umidità relativa del 40 %.

Le temperature maggiori di 30° C provocano, molto celermente, nella polvere delle alterazioni profonde nella struttura chimica di alcuni suoi componenti, come la liberazione di acidi grassi dai relativi gliceridi, con conseguente sapore ed odore di rancido ed aumento di acidità. A 18° C ed al di sotto è l'umidità che provoca l'insolubilità. Il contenuto in metallo e la temperatura alla quale il latte fu essiccato hanno notevole influenza: il latte essiccato a bassa temperatura si conserva meglio di quello essiccato ad alta temperatura. Contrariamente a quanto affermano

⁽¹⁴⁾ W. MOHR ed altri, *Le Lait*, 17, 276 (1937); *Chemie Industrie*, 37, 986 (1937); *Le Lait*, 17, 763 (1937); *Le Lait*, 17, 761 (1937):

Howat e Wright ⁽¹³⁾ circa i trattamenti preliminari, essi sono del parere che la pastorizzazione, eseguita nelle sue varie forme, non influisca sulla stabilità e sulla solubilità del latte in polvere. Inoltre osservano che la solubilità del latte secco, compresso in pani, subisce variazioni di minore entità di quello lasciato in polvere, risultando sempre possedere una maggiore solubilità; questa osservazione è stata successivamente confermata da B. S. Gologorski e da M. P. Goussakova ⁽¹⁵⁾. In conclusione, le condizioni migliori di conservazione consigliate sono una temperatura ed un'umidità poco elevate e l'uso di scatole di metallo a chiusura ermetica, dove il latte secco può conservare, quasi intatta, la sua solubilità iniziale, come risulta da controlli effettuati dopo quattro mesi, escludendo così imballaggi in cassette di legno rivestite di carta pergamenata, i quali, pur presentando molti vantaggi pratici, non impediscono all'aria di penetrare liberamente e di conseguenza alterare il prodotto.

Per eliminare questo inconveniente, cioè per restituire la primitiva solubilità ad un latte secco che ha subito il processo di insolubilità, R. B. Dawidow ⁽¹⁶⁾ consiglia l'aggiunta di determinate quantità di alcuni sali, come pure afferma ⁽¹⁷⁾ che il riscaldamento a 60-63° C fa aumentare la solubilità dal 92,9 al 95,3 %. Le indicazioni da noi consultate in riguardo a quest'ultima osservazione non specificano se il riscaldamento debba farsi sul prodotto in polvere oppure se tale temperatura debba essere raggiunta durante la sua reintegrazione per la determinazione della solubilità, in ambedue i casi si ha aperta contraddizione con quanto affermano altri autori.

Secondo K. Staffe e H. Alfonsus ⁽¹⁸⁾ il latte secco magro, prodotto con latte neutralizzato, presenta una solubilità maggiore di quello preparato con latte non neutralizzato.

Altro fattore che può influenzare i dati riguardanti la solubilità, è la rapidità e la durata dell'agitazione cui viene sottoposta la soluzione del latte in polvere preparata per la determinazione. G. H. Howat ed altri ⁽¹⁹⁾ sono del parere che per un miscuglio al 10 % bastano 30 secondi

⁽¹⁵⁾ B. S. GOLOGORSKI e M. P. GOUSSAKOVA, *Chemie Industrie*, 41, 155 (1939).

⁽¹⁶⁾ R. B. DAWIDOW, *Chem. Centr.*, 253, II (1937).

⁽¹⁷⁾ R. B. DAWIDOW, *Chem. Centr.*, 2919, II (1937).

⁽¹⁸⁾ K. STAFFE e H. ALFONSUS, *Chem. Centr.*, 4548, I (1938).

⁽¹⁹⁾ G. H. HOWAT ed altri, *J. Dairy Res.*, 10, 498 (1939).

di agitazione per portare in soluzione tutto il solubile, però prolungando tale tempo ed aumentando la velocità di movimento, altra parte di proteine, denaturate durante il processo di essiccamento, viene disciolta.

Essi propongono un metodo rapido di determinazione in cui viene stabilita la velocità con la quale si deve effettuare l'agitazione per evitare possibili differenze fra i risultati che si ottengono da uno stesso campione. Il metodo proposto è il seguente: si pesano g 1 di polvere in un tubo da centrifuga della capacità di circa 15 cm³, si aggiungono cm³ 2 di acqua e si forma, con l'aiuto di una bacchetta, un impasto omogeneo. Dopo essersi assicurati che tutta la polvere è ugualmente inumidita si aggiungono cm³ 9 di acqua, avendo cura di lavare, con le ultime porzioni di acqua, la bacchetta usata. Si chiude il tubo che viene lasciato per 5 minuti in bagno-maria a 20 od a 50° C, a seconda che la determinazione si voglia eseguire all'una od all'altra temperatura.

Dopo tale tempo si agita il tubo, mantenuto alla temperatura cui si vuol determinare la solubilità, in modo da far compiere alla soluzione 4-6 complete doppie escursioni al secondo. Si raffredda quindi il tubo alla temperatura ambiente e si centrifuga. Dopo centrifugazione si asporta, il più completamente possibile, il liquido soprastante, il quale comprende la totalità del grasso esistente, ed in esso si determina il contenuto delle sostanze solide totali con il metodo di Golding.

Il rapporto delle sostanze solide disciolte a quelle inizialmente presenti, corrette per il contenuto in umidità, viene preso come indice di solubilità. Questo metodo darebbe risultati migliori di quello al sedimento comunemente usato nell'industria, il quale oltre ad essere poco attendibile, è soggetto ad altri errori a causa del lavaggio con acqua del sedimento. Il metodo descritto ricorda quello proposto da altri autori consistente nell'assumere come percentuale di solubilità il per cento di sostanza proteica passata in soluzione.

Bömer e Beythien ⁽²⁰⁾ prescrivono di determinare la solubilità centrifugando per un quarto d'ora cm³ 5 di una soluzione normale di latte in polvere (g 12,5 + 87,5 di acqua per il latte intero e g 9 + 91 di acqua per

⁽²⁰⁾ A. BÖMER, Handbuch der Lebensmittel, Chemie, I vol., Verlag v. J. Springer, Berlino, XXX (1936); A. BEYTHIEN, Laboratoriumsbuch f. d. Lebensmittel Chemiker, III, ed. T. Steinkopff, Dresda-Lipsia, 1942.

il latte magro), diluiti con cm^3 20 di acqua, in adatto tubo da sedimento, recante al fondo una sfilatura con graduazione. Dal volume occupato dal sedimento si deduce il grado di solubilità. Allen ⁽²¹⁾ invece, descrive il metodo di Lampitt e Hughes ⁽¹⁾.

Nei laboratori di controllo delle Fabbriche italiane, questa determinazione viene eseguita con manualità diverse, su quantità diverse di prodotto e mentre in alcuni si apprezza solamente l'omogeneità della soluzione, in altri si prende in considerazione l'entità del residuo sia lasciandolo depositare al fondo del recipiente sia raccogliendolo sopra di un filtro.

PARTE SPERIMENTALE

Nelle nostre esperienze abbiamo considerato alcuni dei metodi proposti dalla letteratura con le varie modificazioni apportate dai diversi Autori.

In numerosi tentativi, eseguiti per determinare la solubilità per semplice sedimentazione o per centrifugazione o per filtrazione di determinate soluzioni, non siamo riusciti ad ottenere dati riproducibili, operando sempre sullo stesso campione. Abbiamo potuto constatare che la filtrazione di una soluzione di latte in polvere sia semplice, attraverso comune filtro di carta, sia per aspirazione, adoperando tanto i comuni imbusti di porcellana forata del tipo Buckner ai quali era adattato un filtro di carta, quanto quelli di vetro con setto filtrabile con pori di diversa dimensione, non è praticamente attuabile, perchè la maggior parte delle volte dopo le prime porzioni i filtri, a causa del grasso e delle altre sostanze contenute, si intasano e non permettono di portare a termine l'operazione.

Non abbiamo ritenuto opportuno eseguire delle esperienze con i metodi che comportano la separazione del residuo da determinate soluzioni ed il lavaggio di esso con acqua, prima dell'accertamento della sua entità, perchè ci è parso che essi ci avrebbero condotti a risultati diversi dai reali. Anche la modificazione proposta da W. Merkulowa ⁽⁶⁾, cioè di lavare il residuo separato con una determinata quantità di acqua, non ci ha spinti all'applicazione di tali metodi.

In particolare la nostra attenzione è stata, invece, rivolta alla determinazione sia del residuo ottenuto dall'evaporazione di una determinata

⁽²¹⁾ ALLEN, Commercial organic analysis, vol. IX, Churchill, Londra, 1932.

quantità di una soluzione nota di latte in polvere, previa centrifugazione, sia del residuo insolubile lasciato, dopo centrifugazione, da una quantità pesata di sostanza sciolta in una quantità di acqua misurata. Ci siamo pertanto orientati verso il metodo descritto da L. H. Lampitt e E. B. Hughes (¹), cercando di renderlo meno laborioso e di ridurre al minimo i calcoli per giungere ai risultati percentuali. In queste nostre esperienze tenemmo presente anche la modificazione apportata al metodo dallo stesso Lampitt in collaborazione con J. H. Bushill (⁸) per ottenere quella che loro chiamano « solubilità corretta per il grasso », la quale, anche secondo noi, rappresenta la vera solubilità di un latte in polvere. Infatti, come abbiamo potuto constatare nell'esecuzione di queste determinazioni, la quantità di grasso che si raccoglie alla superficie delle soluzioni per centrifugazione non rappresenta, anche usando particolari accorgimenti, la totalità di quello esistente ed una piccola parte di esso rimane sia globato nel residuo, raccolto al fondo del tubo, sia in sospensione nel liquido soprastante. Poichè, come potemmo notare, questa quantità, pur conducendo le operazioni sempre nello stesso modo, non è sempre della stessa entità, non si riesce ad avere, anche per lo stesso campione, dei dati riproducibili ed i risultati ottenuti sono sempre falsati per presenza di grasso.

Ci prefigemmo, pertanto, lo scopo di trovare una tecnica sollecita, e nello stesso tempo sicura, che ci portasse alla completa eliminazione di questo inconveniente. Così, dopo numerose prove, giungemmo alla seguente tecnica, che, dai risultati ottenuti su numerosi campioni, ci sembra rispondere abbastanza bene ai requisiti necessari per determinare la solubilità di un latte in polvere.

Si pesano esattamente g 5 di latte in polvere in un tubo da centrifuga, preventivamente tarato, della capacità di circa cm^3 100. Si aggiungono circa 10 cm^3 di acqua distillata alla temperatura di 50°C e, per mezzo di una bacchettina di vetro, si forma un impasto omogeneo che, successivamente, si diluisce con altri 30 cm^3 di acqua della stessa temperatura. Si agita con la stessa bacchetta in modo di avere una soluzione omogenea e quindi si aggiunge altra acqua fino a raggiungere il peso complessivo di g 50 fra polvere ed acqua, avendo cura di lavare con le ultime porzioni di acqua la bacchettina. Si agita cautamente con la mano il tubo in modo da imprimere al liquido un leggero movimento rotatorio,

onde ottenere una perfetta mescolanza. Si lascia, quindi, in riposo per far assumere alla soluzione la temperatura ambiente, dopo di che si centrifuga per 15 minuti a 2500 giri al secondo. Dopo centrifugazione si asporta, mediante dei rotolini di carta da filtro, il grasso raccolto alla superficie del liquido. Riteniamo opportuno aggiungere che, per agevolare l'operazione di allontanamento del grasso, è bene, specialmente nella sta-

TABELLA I.

	Sostanza insolubile	Solubilità	Sistema di fabbricazione
	%		
Campione N. 1	0,18 0,18	99,81 99,82	Sistema a spruzzo » »
» » 2	1,00 1,06	99,00 98,94	» » » »
» » 3	0,35 0,25	99,65 99,75	» » » »
» » 4	0,60 0,63	99,39 99,36	» » » »
» » 5	1,48 1,38	98,52 98,62	» » » »
» » 6	1,51 1,71	98,49 98,29	» » » »
» » 7	0,66 0,52	99,34 99,48	» » » »
» » 8	3,05 3,21	96,95 96,79	» » » »
» » 9	5,78 5,90	94,22 94,10	» » » »
» » 10	24,87 25,87	75,13 74,13	Sistema a cilindri » »
» » 11	23,23 24,43	76,77 75,57	» » » »
» » 12	26,15 28,11	73,85 71,89	» » » »
» » 13	28,56 26,64	71,41 73,36	» » » »
» » 14	0,16 0,18	99,82 99,82	Sistema a spruzzo » »
» » 15	0,96 0,93	99,03 99,07	» » » »
» » 16	0,92 0,94	99,07 99,05	» » » »

gione estiva, lasciare per qualche minuto il tubo ad una temperatura di circa 10° C in modo che il grasso si rapprenda e formi come una crosta alla superficie del liquido. Abbiamo potuto constatare che, anche così operando, non si riesce ad eliminare la totalità del grasso presente, in quanto piccole quantità ne rimangono aderenti alle pareti e in sospensione nella stessa soluzione. Questa operazione deve essere condotta con molta atten-

TABELLA II.

	Sostanza solubile	Sistema di fabbricazione
Campione N. 1	85,13 86,09	Sistema a spruzzo » »
» » 2	90,90 90,78	» » » »
» » 3	87,22 88,09	» » » »
» » 4	96,82 98,06	» » » »
» » 5	84,45 86,92	» » » »
» » 6	97,5 97,2	» » » »
» » 7	82,41 83,50	» » » »
» » 8	94,55 91,88	» » » »
» » 9	79,11 79,72	» » » »
» » 10	51,04 59,92	Sistema a cilindri » »
» » 11	56,20 68,10	» » » »
» » 12	63,86 63,07	» » » »
» » 13	72,97 74,15	» » » »
» » 14	96,53 95,97	Sistema a spruzzo » »
» » 15	80,03 80,86	» » » »
» » 16	80,66 80,67	» » » »

zione ed in modo che il residuo, raccolto al fondo, non subisca alcun movimento. Tolto il grasso, si aspira leggermente e cautamente il liquido soprastante al residuo, servendosi di un tubo piegato a doppia squadra, sfilato al fondo quasi a capillare, collegato al collo di una bevuta a vuoto per mezzo di un tappo di gomma. Anche questa operazione va condotta con la massima precauzione, onde evitare scosse al residuo ed in modo

TABELLA III.

	Sostanza solubile	Acqua	Grasso	Solubilità (Solub. + acqua + grasso)	Sistema di fabbricazione
	%	%	%		
Campione N. 1. .	85,13	2,97	17,31	105,41	Sistema a spruzzo}
	86,09	2,97	17,31	106,37	
» » 2. .	90,90	2,86	10,20	103,96	» »
	90,78	2,86	10,20	103,84	
» » 3. .	87,22	1,91	11,42	100,55	» »
	88,09	1,91	11,42	101,42	
» » 4. .	96,82	2,83	1,50	101,15	» »
	98,06	2,83	1,50	102,39	
» » 5. .	84,45	1,92	21,05	107,42	» »
	86,92	1,92	21,05	109,89	
» » 6. .	97,50	2,15	10,88	100,53	» »
	97,20	2,15	10,88	100,23	
» » 7. .	82,41	2,31	12,43	97,15	» »
	83,50	2,31	12,43	98,24	
» » 8. .	94,55	3,11	8,80	106,46	» »
	91,88	3,11	8,80	103,79	
» » 9. .	79,11	3,61	16,03	98,75	» »
	79,72	3,61	16,03	99,36	
» » 10. .	51,04	5,33	19,19	75,56	Sistema a cilindri
	59,92	5,33	19,19	84,44	
» » 11. .	56,20	5,33	19,19	80,72	» »
	68,10	5,33	19,19	92,62	
» » 12. .	63,86	5,87	9,99	79,72	» »
	63,07	5,87	9,99	78,93	
» » 13. .	79,97	3,33	1,00	84,30	» »
	74,15	3,33	1,00	78,48	
» » 14. .	96,53	3,11	0,12	99,76	Sistema a spruzzo
	95,97	3,11	0,12	99,20	
» » 15. .	80,03	2,18	25,25	107,46	» »
	80,86	2,18	25,25	108,29	
» » 16. .	80,67	2,18	25,25	108,10	» »
	80,67	2,18	25,25	108,10	

che aderenti ad esso rimangano solo pochissime gocce di liquido. Si aggiungono, quindi, cm^3 40 di alcool di 95° e si agita con una bacchettina in modo che tutto il residuo venga completamente staccato dal fondo e, con altri 10 cm^3 di alcool, si lava la bacchettina. Si centrifuga, sempre a 2500 giri al secondo, per un quarto d'ora e, con le stesse precauzioni, si aspira via tutto l'alcool. Si aggiungono infine cm^3 50 di etere con le

TABELLA IV.

		Solubilità (100 — insolubile)	Solubilità (Solub. + acqua + grasso)
Campione N. 1		99,81 99,82	105,41 106,37
» 2		99,00 98,94	103,96 103,84
» 3		99,65 99,75	100,55 101,42
» 4		99,39 99,36	101,15 102,39
» 5		98,52 98,62	107,42 109,89
» 6		98,49 98,29	100,53 100,23
» 7		99,34 99,48	97,15 98,24
» 8		96,95 96,79	106,46 103,79
» 9		94,22 94,10	98,75 99,36
» 10		75,13 74,13	75,56 84,44
» 11		76,77 75,57	80,72 92,62
» 12		73,85 71,89	79,72 78,93
» 13		71,41 73,36	84,30 78,48
» 14		99,82 99,82	99,76 99,20
» 15		99,03 99,07	107,46 108,29
» 16		99,07 99,05	108,10 108,10

stesse modalità seguite per l'aggiunta dell'alcool e si centrifuga nuovamente. Tolto l'etere, il tubo con il residuo viene posto ad essiccare in stufa, sotto un vuoto di cm 70 ed alla temperatura di 75° C, fino a costanza di peso. La quantità trovata moltiplicata per 20 dà il residuo insolubile di 100 g di latte in polvere, che detratto da 100 rappresenta la solubilità per cento del prodotto in esame.

Abbiamo usato acqua alla temperatura di 50° C per evitare l'influenza, messa in rilievo da parecchi Autori, che esercitano sulla solubilità le varie manipolazioni fatte subire al latte prima della sua riduzione in polvere e cioè per portare in soluzione quella parte di proteine insolubili in acqua fredda e solubili in acqua calda. Inoltre il lavaggio con alcool è stato eseguito con lo scopo di eliminare dal residuo le ultime porzioni di acqua per dar modo all'etere di venire in contatto con tutte le particelle costituenti il residuo ed estrarre da esse le eventuali quantità di grasso rimaste aderenti.

I risultati che abbiamo ottenuto dai campioni presi in esame, stanno a dimostrare che operando nel modo descritto si sono avuti, nelle diverse prove eseguite, sullo stesso campione, dei dati molto vicini gli uni agli altri, come risulta da quelli esposti nella tabella 1, i quali rappresentano i massimi ed i minimi valori ottenuti. Nella stessa tabella si riportano i dati della solubilità detraendo da 100 la quantità di sostanza insolubile.

Per meglio valutare l'ordine di grandezza degli scarti analitici riscontrati fra una determinazione e l'altra, riteniamo opportuno riportare i valori di quattro prove eseguite su alcuni campioni.

Campione N. 1	24,87	25,87	23,23	24,43
» » 2	0,96	0,93	0,92	0,94
» » 3	1,00	1,02	1,06	1,05
» » 4	0,59	0,66	0,52	0,63
» » 5	1,51	1,55	1,71	1,67
» » 6	0,16	0,17	0,18	0,17

In parallelo abbiamo anche determinato la quantità di sostanza solubile. A questo scopo abbiamo utilizzato una parte aliquota della soluzione che fu aspirata via dal tubo della centrifuga, dopo centrifugazione ed allontanamento del grasso. Questa operazione fu eseguita nel seguente modo:

cm³ 25 di soluzione furono posti in capsula di platino, la quale in precedenza era stata tarata insieme ad una piccola bacchettina di vetro,

ed evaporati a secchezza su b. m. Durante l'essiccamento si ebbe cura di rompere, con la bacchettina, il velo che continuamente si formava alla superficie del liquido. Ad essiccazione avvenuta, la capsula fu posta in stufa sotto un vuoto di cm 70 ed alla temperatura di 75° C fino al raggiungimento della costanza di peso.

I dati ottenuti sono riportati nella tabella II e rappresentano i valori massimi e minimi riscontrati. Le differenze esistenti fra i risultati delle diverse determinazioni, che in alcuni casi sono notevoli, stanno a dimostrare che la semplice centrifugazione non riesce ad eliminare dalla soluzione tutto il grasso presente e la quantità che si raccoglie alla superficie, e perciò asportabile, non è, per lo stesso campione, sempre uguale, pur operando nelle identiche condizioni sperimentali. Così in serie di quattro determinazioni eseguite su alcuni campioni abbiamo avuto le seguenti cifre:

Campione N. 1	51,04	59,92	56,20	68,10
» » 2	80,03	80,86	80,67	80,67
» » 3	90,90	90,83	90,78	90,86
» » 4	82,41	83,25	83,50	82,97
» » 5	97,29	97,20	97,50	97,39
» » 6	96,11	95,97	96,53	96,38

Se in base ai risultati riportati nella II si volesse calcolare la solubilità, si dovrebbe aggiungere ad essi la percentuale di grasso e quella dell'acqua presente nel latte in polvere in esame. Quasi sempre, salvo nei tipi « scremati » dove la quantità di grasso è minima, la somma risulta molto superiore a 100.

I valori della solubilità calcolati in questo modo sono contenuti nella tabella III.

Confrontando i dati così ottenuti con quelli calcolati in base alla quantità di sostanza insolubile (tabella IV), appare chiara l'impossibilità di determinare in base alla quantità di sostanza solubile la solubilità di un latte in polvere. Anche nei prodotti « scremati » si ottengono dati solamente approssimativi.

Poichè la quantità di sostanza solubile che si ottiene direttamente non corrisponde a quella reale, essa dovrà pertanto essere determinata per via indiretta.

In conclusione da quanto abbiamo esposto riteniamo che la solubilità di un latte in polvere debba essere calcolata detraendo da 100 la quantità di sostanza insolubile trovata.

Dai risultati ottenuti dalle nostre esperienze, e qui esposti, possiamo dedurre che la tecnica da noi usata possa essere applicata con fiducia per determinare la solubilità di un latte in polvere.

Il metodo da noi descritto, e che consigliamo di applicare, se anche non sarà in grado di valutare esattamente la quantità di sostanza insolubile realmente contenuta in un latte in polvere, ha il notevole vantaggio di dare risultati riproducibili, il che, nella comune pratica analitica, è di grande importanza.

Crediamo di aver così ottemperato al compito prefissoci, che aveva lo scopo di rendere semplice, pratico, rapido e, nello stesso tempo, abbastanza preciso e sicuro un metodo per la determinazione della solubilità di un latte in polvere.

RIASSUNTO

Per la determinazione della solubilità del latte in polvere gli Autori descrivono un metodo basato sulla determinazione della quantità di sostanza insolubile, metodo che viene applicato secondo una tecnica da loro studiata.

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