

INTRODUZIONE.

Rientra nel novero degli additivi « intenzionali » o « volontari » di uso alimentare una serie di composti, diversi per origine e destinazione, prodotti da industrie alimentari vere e proprie, da industrie di estratti alimentari, dalla chimica industriale organica ed inorganica, ed infine dalla microbiologia applicata.

Un certo numero di additivi è ottenuto *da alimenti veri e propri*: così l'acido citrico da succo di agrumi ed il tartarico dall'uva, le gelatine animali e l'albumina, la caseina e la lecitina. Per avere questi prodotti serve talora un intervento chimico o fisico modesto; ad esempio la liberazione dell'acido tartarico dal calcio tartrato, il passaggio delle soluzioni diluite tartariche o citriche su colonne di resine scambiatrici di ioni, la decolorazione.

Un secondo gruppo di additivi deriva *da fonti naturali* che non sono alimenti o lo sono soltanto in via eccezionale; è il caso dell'agar-agar e degli alginati, o dei sali minerali. Per questi prodotti può essere necessaria la purificazione ad ottenere lo standard richiesto per l'uso alimentare.

Il terzo gruppo di additivi è fra i più importanti, e comprende composti che sono *normali componenti di alimenti a dosi significative*, ma che sono prodotti quasi esclusivamente da sintesi chimica, o biologica o mista, per la scarsità della disponibilità naturale o per l'alto costo di questa. Appartengono a questo gruppo gli acidi citrico, sorbico, propionico, l-ascorbico (vitamina C) e glutammico, il sorbitolo, la tiamina, la riboflavina, il betacarotene.

La rassegna è chiusa *dai composti sintetici* che non hanno il diretto equivalente in alimenti o in altre fonti naturali; vi rientrano alcuni antiossidanti, molti emulsionanti, gli antibiotici, molti coloranti.

La tabella allegata dà nome, origine, funzione principale e presenza o meno in alimenti a dosi significative, di alcuni additivi di maggiore interesse, e ad essa si rimanda.

Il processo di fabbricazione industriale di additivi può essere riassunto così:

reazione
purificazione
controllo

Non è possibile in questa sede, per ragioni di spazio, riportare tutti i procedimenti applicati, i quali traducono massiccio lavoro di ricerca, pesante sperimentazione negli impianti pilota, e sono protetti con cura dalle indiscrezioni. La loro descrizione sarebbe, nella maggior parte dei casi, una monotona ripetizione di brevetti, senza i dettagli operatori che possono determinare la economicità delle lavorazioni, e che il tecnico necessariamente tiene riservati.

Abbiamo pertanto dato alcune generalità sui vari tipi di procedimento in uso, sottolineando quella che agli effetti pratici è la fase più importante di tutta la preparazione, e cioè la purificazione che marcia di pari passo con il controllo analitico ed anzi da questo è orientata.

Abbiamo poi riportato con molti dettagli alcune lavorazioni così come sono condotte, anche nell'intento di fornire un'idea chiara della molteplicità delle reazioni che vengono sfruttate, e delle tecniche molto accurate che permettono produzioni soddisfacenti sotto tutti gli aspetti.

Ci siamo limitati a considerare composti che in genere sono ritenuti accettabili sulla base di una chiara definizione della materia, ed a qualche altro composto che sembra privo di tossicità apprezzabile, e che sotto l'aspetto tecnico sembra efficace ed utile ma che sinora non ha avuto sufficiente sperimentazione tecnologica e tossicologica. I composti esaminati di seguito sono quasi tutti già accettati da una o più legislazioni, e per quanto concerne i conservanti contro l'alterazione di origine microbiologica, rientrano nel progetto di direttiva della Direzione Generale Agricoltura della C.E.E.

Sono esclusi dalla trattazione, come è consuetudine, coloranti ed aromatizzanti che vengono considerati a sé ad ogni livello; sono inclusi alcuni edulcoranti, che risultano di particolare attualità e che in taluni Paesi già sono disciplinati da norme specifiche.

I PROCESSI DI ESTRAZIONE.

Il metodo più antico per fabbricare additivi di uso alimentare è l'estrazione da fonti naturali, organiche ed inorganiche, alimenti o no.

I composti organici di origine naturale, possono essere divisi, per esemplificare, in due gruppi:

A) agar-agar	B) acido nordiidroguaiaretico
alginati	acido citrico
carragenati	acido tartarico
albumine, gelatine, caseina	lecitina
gomme naturali	tocoferoli

Per i prodotti del gruppo A l'estrazione si attua con operazioni meccaniche in apparecchiature atte ad evitare la contaminazione metallica o da sostanze estranee varie; le naturali modeste variazioni di composizione di questi prodotti non influiscono sul loro valore alimentare nè sulla loro accettabilità come additivi.

Per i composti del gruppo B l'estrazione deve essere invece unita ad una purificazione accurata oppure la stessa estrazione deve essere condotta in condizioni rigorose, ad ottenere ottimo standard qualitativo ed uguale capacità applicativa. Servono allo scopo operazioni chimiche, come lo spostamento del calcio dal relativo tartrato o lattato, oppure fisiche, come cristallizzazione, decolorazione, deionazione. In molti casi debbono utilizzarsi tutte le operazioni ora dette. Un esempio significativo di lavorazione attenta è l'estrazione dei tocoferoli da germe di grani: la natura dei tocoferoli, e precisamente la loro ossidabilità donde l'impiego come antiossidanti, richiede la protezione contro tutte le cause di degradazione, e pertanto l'estrazione deve essere condotta al riparo dalla luce e dall'aria, con solventi purissimi, in apparecchi che non cedano tracce metalliche capaci di catalizzare intensamente la degradazione.

Problemi analoghi a quelli dell'estrazione dei tocoferoli si incontrano tuttora nei tentativi di estrarre da fonti naturali l'acido l-ascorbico, vitamina C: i metodi utilizzati ad esempio per la sua estrazione da acerola o da altre fonti molto ricche, cozzano contro le influenze negative della luce, dell'aria, delle tracce metalliche, ed in pratica è molto difficile ottenere anche solo estratti concentrati di buona qualità; senza contare che la disponibilità naturale sembra molto lontana dal poter coprire il fabbisogno delle tecnologie alimentari.

In generale comunque, per gli additivi da fonte naturale organica ed inorganica, le sole impurezze significative sotto il profilo tecnologico e tossicologico, sono i metalli nocivi. Questi vengono in pratica allontanati, ove ve ne siano, con una efficiente purificazione: oggi peraltro la diffusione delle apparecchiature adatte è tale che esse praticamente non cedono se non tracce di metalli nocivi; nella maggior parte dei casi non ne cedono affatto.

Per quanto concerne l'altro gruppo di additivi da fonte naturale sinora accennati soltanto di sfuggita, e cioè ad esempio i carbonati e bicarbonati alcalini, l'anidride solforosa, solfiti e bisolfiti, gli orto-, meta-, e pirofosfati, i solfati alcalini, essi interessano la chimica industriale inorganica, sono ottenuti con processi semplici da materiali molto diffusi, e la loro rispondenza a standards di purezza definiti si ottiene nella maggior parte dei casi con ripetute cristallizzazioni, da acqua deionata. Gli schemi relativi a queste produzioni sono di dominio comune, e appaiono in dettaglio sui normali Trattati di Chimica Industriale. Per taluni di questi composti può discutersi il campo di impiego o l'impiego stesso alimentare, ma non si hanno dubbi sul loro grado di purezza.

In effetti il problema più vivo è quello dei *composti organici* ottenuto con l'uno o con l'altro dei processi industriali, composti identici o no ad altri presenti in alimenti, a produrre i quali, è doveroso sottolinearlo, in molti casi è stato necessario un imponente lavoro di ricerca sperimentale, con metodi raffinati, con intuizioni spesso geniali, applicando sistemi di controllo talora eccezionali. Ad essi occorre dedicare più attenta considerazione, senza preconcetti, tenendo bene presente una realtà talora dimenticata che potrebbe tradursi così:

l'impiego disciplinato di alcuni additivi è oggi il solo mezzo pratico per evitare l'alterazione e la incommestibilità di masse ingenti di sostanze alimentari; in taluni casi l'impiego di additivi, meglio definibili coadiuvanti tecnologici, è il solo mezzo per ottenere, pure con il concorso di tecnologie raffinate, alimenti accettabili e stabili senza scarti imponenti.

I PROCESSI DI SINTESI.

I prodotti più importanti ottenuti oggi con *processo chimico, o microbiologico o misto*, già ritenuti da una o più legislazioni per la maggior parte, sono all'incirca i seguenti:

acido l-ascorbico (vitamina C)	butil-ossianisolo
acido benzoico	butil-ossitoluolo
acido citrico	ciclamati
acido formico	dietile pirocarbonato
acido lattico	esteri del saccarosio
acido gluconico	esteri del sorbitolo
acido glutammico	glicerina
acido propionico	propilenglicole
acido sorbico	saccarina
alchile-gallati	sorbitolo
alchile-p-ossi-benzoati	tiamina (vitamina B ₁)

Taluni di essi, come glicerina, acido glutammico, acido propionico, sono prodotti per via chimica ed anche per via biologica; il comune denominatore, ai fini applicativi, sta nella fase finale del processo, ovvero nella purificazione.

Per taluni additivi materia prima di partenza è uno zucchero comune, come saccarosio, glucosio, per altri un grasso o un olio naturale alimentare, per altri ancora, come per gli esteri del sorbitolo o del saccarosio entrambe le indispensabili materie prime sono diffuse in alimenti comuni oppure sono alimenti normali.

Un altro gruppo di additivi trae origine dall'industria chimica di base, ad esempio prodotti di distillazione del carbone, idrocarburi vari ecc.; per questi additivi sembra opportuna una precisazione: senza discutere della accettabilità o meno di questi composti come additivi per alimenti, la composizione e natura delle materie prime originarie non ha alcuna connessione con lo standard del prodotto finito. E' infatti la purificazione che allontana le sostanze estranee dal prodotto naturale come dal prodotto semisintetico o sintetico, ed oggi la purificazione può essere spinta a livelli eccezionali, controllabili in laboratorio attraverso le più disparate misure. In molti casi il prodotto finito è la risultante di una serie di trasformazioni operate sulla materia prima, attraverso più intermedi, cioè con più passaggi. E' noto al riguardo che condizione necessaria per avere ottime rese tra passaggio e passaggio è l'alto grado di purezza di ciascun intermedio; al di fuori di questa regola le rese diventano economicamente inaccettabili.

La valutazione delle caratteristiche dell'intermedio è uno dei compiti essenziali del laboratorio di analisi, strumento fondamentale della produzione. Non a caso la pianta di un moderno stabilimento chimico o di microbiologia industriale pone in chiara evidenza lo spazio destinato ai laboratori di controllo; del resto è ben noto il largo ricorso quotidiano all'analisi tradizionale, pure con strumenti nuovi, ed all'analisi con i mezzi più progrediti e gli apparecchi più perfezionati, come spettrofotometria, elettroforesi, cromatografia. In taluni casi queste metodologie più sensibili sono applicate come strumento continuo di controllo del processo produttivo; ad esempio la cromatografia su strato sottile, sebbene di fresca nascita, già viene utilizzata, grazie alla rapidità della risposta, per controllare l'andamento delle reazioni industriali ed in particolare la presenza di prodotti secondari.

Come già si è detto, i tempi veri della produzione industriale sono tre: reazione, purificazione, controllo. Dal punto di vista pratico il secondo ed il terzo tempo sono inscindibili, poichè determinanti ai fini dell'ottenimento di standards fissati, e su ciò tutti i tecnici di produzione sono d'accordo. Alla scelta di metodi di purificazione adatti, e cioè

efficaci, relativamente semplici, applicabili anche a masse cospicue di prodotto ed a produzioni continue, sono rivolti molti degli sforzi dell'industria chimica e della microbiologia applicata. Alcuni di questi metodi, opportunamente adattati, sono entrati in campi di applicazione che interessano la medicina e l'igiene alimentare, come l'igiene delle acque potabili ed i tentativi di protezione dall'inquinamento atmosferico. E' pertanto opportuna qualche notizia sui processi di purificazione.

LA PURIFICAZIONE.

Le maniere per ottenere una *purificazione efficace* sono parecchie, in funzione della natura e delle proprietà chimico-fisiche dei prodotti; tra le più importanti sono queste:

- lavaggio con acqua
- lavaggio con solventi
- cristallizzazione da acqua
- cristallizzazione da solventi
- distillazione a pressione normale
- distillazione a pressione ridotta, fino a 0,1 mm Hg
- deionazione
- estrazione con solventi

La cristallizzazione e l'estrazione con solventi richiedono di solito la decolorazione; in molti casi il carbone decolorante pur di buona qualità commerciale deve essere preliminarmente sottoposto a lavaggio con soluzioni acide ad evitare che possa cedere ioni indesiderati, che potrebbero d'altro canto essere eliminati soltanto con passaggi ripetuti su colonne di resine scambiatrici di ioni talora tamponate in maniera particolare, costosa e complicata. Le operazioni di purificazione sono di norma concluse da essiccamento a temperatura e pressione controllate, spesso sotto vuoto spinto.

Grande attenzione viene dedicata alla scelta di materiali per le apparecchiature, in particolare atti a non cedere nelle condizioni di esercizio tracce indesiderate, e ciò per due motivi ugualmente validi: in primo luogo apparecchiature non perfettamente idonee quanto a materiali possono compromettere apprezzabilmente le rese e la qualità dei prodotti; in secondo luogo sarebbero di ultrarapida usura anche in un settore industriale nel quale la vita media degli impianti è molto breve.

Senza dilungarci su questo tema, riteniamo che uno dei processi dati in dettaglio, quello relativo all'acido l-ascorbico, esprima in ma-

niera eloquente che cosa possa essere la purificazione industriale e come sia condotta in tutte le fasi che il procedimento comporta.

GLI STANDARDS DI PUREZZA.

Qualche cenno sugli *standards di purezza* è indispensabile. Prima di essere una esigenza igienica, un alto standard qualitativo negli additivi prodotti è una esigenza di mercato; siamo infatti in un settore dove la qualità del prodotto non viene valutata ad occhio o con misure elementari; la concorrenza non si basa sull'esame organolettico anche attento, ma sui caratteri di purezza, e cioè qualche parte per milione di metalli pesanti, la lettura spettrofotometrica del colore di soluzioni concentrate, i decimi per cento di titolo. I prodotti destinati all'uso come additivi, al pari di moltissimi altri dell'industria chimica, hanno una determinata formula grezza e di struttura, un definito punto di fusione o di ebollizione, una certa solubilità, spesso un definito potere rotatorio, spessissimo uno spettro caratteristico.

Di fronte a tale situazione, la soluzione più semplice, se non sempre la più economica, è quella di ripetere la purificazione, a dare prodotti più volte cristallizzati o più volte distillati, in modo che il prodotto soddisfi innanzitutto il laboratorio di analisi.

Limitatamente alle impurezze metalliche ritenute nocive, questi prodotti debbono almeno rispondere a questi requisiti:

metalli pesanti	non più di 10 o 20 p.p.m.
piombo	non più di 5 o 10 p.p.m.
arsenico	non più di 1 o 3 p.p.m.

tenendo presente, se si vuole, che essi vengono di norma addizionati agli alimenti in percentuale inferiore allo 0,5-1%. Per molti composti vi sono altre particolari specificazioni, ad es. per rame, ferro, zinco; al riguardo sembra più semplice e completo rimandare al lavoro « Additivi per alimentari » recentemente apparso a cura dell'Associazione Nazionale Industria Chimica.

Prima di passare alla trattazione in dettaglio di alcune produzioni si deve sottolineare che vi è oggi disponibilità costante di sostanze tecnicamente atte all'uso come additivi per alimenti e caratterizzate da alto standard di purezza. Ne fa fede non sospetta il confronto degli standards già fissati in una monografia FAO/OMS per i conservanti, con la normale composizione dei conservanti disponibili sul mercato.

Nome, origine, funzioni di alcuni additivi volontari (e loro derivati) in genere ritenuti innocui alle dosi proprie di uso per determinati alimenti.

E = prodotto estratto da fonti naturali

F = prodotto da sintesi biologica

S = prodotto da sintesi chimica

SF = prodotto da sintesi chimico-biologica

NCA = naturale componente di alimenti a dosi significative

<i>composto</i>	<i>origine</i>	<i>funzione</i>	<i>NCA</i>
acido alginico (der. Na-, propilenglicol-)	E	addensante	SI
acido l-ascorbico (der. Na-, Ca-, palmitico, stearico)	E;SF	antiossidante regolato di rH; attivante della fermentazione panaria; nutriente	SI
acido benzoico (der. Na-)	S	conservante	NO
acido citrico (der. Na-, Ca-, stearile-)	E;F	chelante, sinergista conservante	SI
acido fosforico (orto-, meta-, piro-, poli-fosfati)	E;S	sequestrante legante sinergista	SI
acido gluconico (der. Ca-)	S;F	sequestrante	NO
acido glutammico (monosodioder.)	F	nutriente esaltante aroma	SI
acido lattico (der. Ca-)	F	conservante sinergista	SI
acido metatartarico	S	chiarificante	NO
acido nordiidroguaiaretico o NDGA	E;S	antiossidante per sostanze grasse	NO
acido propionico (der. Na-, K-, Ca-)	S;F	conservante	SI
acido sorbico (der. Na-, K-)	S	conservante fungistatico	SI

<i>composto</i>	<i>origine</i>	<i>funzione</i>	<i>NCA</i>
acido tartarico (tartrati, bitartrati)	E	chelante sinergista acidulante	SI
agar-agar	E	ispessente	NO
albumina di sangue, di latte di uovo	E	chiarificante nutriente	SI
anidride carbonica (carbonati, bicarbonati)	F;S	conservante acidulante	SI
anidride solforosa (solfiti, bisolfiti, metabisolfiti)	S	conservante	NO
butil-ossianisolo o BHA	S	antiossidante per sostanze grasse	NO
butil-ossitoluolo o BHT	S	antiossidante per sostanze grasse	NO
carragenati	E	ispessenti	NO
caseina	E	chiarificante	SI
dietile pirocarbonato	S	conservante	NO
esteri acido p-ossibenzoico	S	conservanti	NO
esteri saccarosio	S	emulsionanti	NO
esteri sorbitolo (palmitico, oleico, stearico)	S	emulsionanti	NO
esteri sorbitano o Span	S	emulsionanti	NO
gallati di alchile (propil-, butil-, ottil-, dodecil-)	S	antiossidanti per sostanze grasse	NO
gelatine	E	chiarificanti	SI
glicole propilenico	S	stabilizzante disperdente	NO
gluconodeltalattone	SF	acidulante attivante	NO
gomme	E	addensanti	SI
lecitina di soja, di uovo	E	antiossidante emulsionante	SI
monogliceridi e digliceridi	S	emulsionanti	SI
sodio diacetato	S	conservante	NO

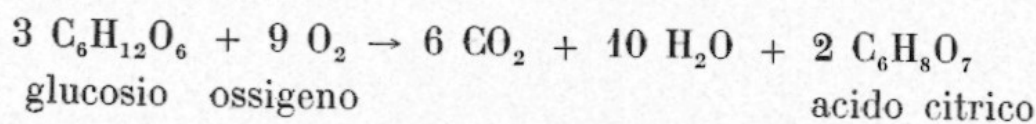
<i>composto</i>	<i>origine</i>	<i>funzione</i>	<i>NCA</i>
saccarina (der. Na-, Ca-)	S	edulcorante non nutriente	NO
sodio ciclamato e calcio ciclamato	S	edulcoranti non nutrienti	NO
sorbitolo	E;S	stabilizzante disperdente	SI
provitamina C	S	antiossidante indiretto	NO
tiamina cloridrato (-mononitrato)	S	attivante fermentazione alcolica	SI
tocoferolo alfa (-acetato)	E;S	antiossidante	SI
tocorefoli misti	E;S	antiossidanti	SI

Ulteriori dati per questa serie di composti e per gli altri additivi che risultano utilizzati in uno o più Paesi, in particolare per quanto concerne i metodi di analisi, i settori di impiego e le dosi di uso sono ricavabili dalla monografia preparata dall'Associazione Nazionale Industria Chimica, nella quale sono riportate le caratteristiche di purezza dei prodotti stessi.

PARTE SPECIALE

L'ACIDO CITRICO.

L'acido citrico o acido β -ossitricarballilico, viene ottenuto da succo di agrumi oppure, ed è questa la via più importante, secondo il processo di fermentazione classico, a partire da materiali zuccherini di vario tipo. L'agente di fermentazione più noto e comune è l'*Aspergillus niger*, lo schema generale della fermentazione è questo:

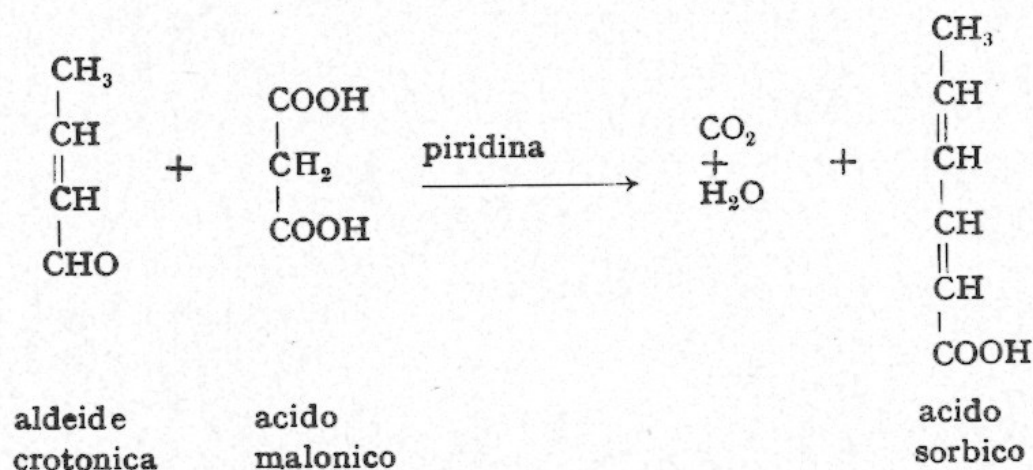


Fra i molti schemi industriali utilizzati a seconda della materia prima, che può essere saccarosio, glucosio, oppure melassi di varia provenienza, non vi sono grosse differenze nelle varie fasi del processo, che può così riassumersi, ad esempio a partire da melasso: il melasso commerciale viene diluito con acqua alla concentrazione ottima, passato attraverso una serie di scambiatori di calore e convogliato al tino di fer-

mentazione, di capacità fino a 50 mila litri; si effettua la semina e la fermentazione viene condotta fino al settimo-decimo giorno; a fermentazione ultimata si filtra ad allontanare il feltro fungino formatosi, e si passa in caldaia la soluzione citrica; si aggiunge calce spenta ad ottenere calcio citrato grezzo; si filtra ad allontanare le acque madri ed il calcio citrato viene trattato con acido solforico; si ottiene acido citrico e calcio solfato insolubile; la filtrazione successiva allontana il solfato di calcio e dà la soluzione diluita di acido citrico, la quale viene decolorata, se del caso passata su resina scambiatrici di ioni ad allontanare i cationi, e nuovamente filtrata; si effettua di seguito la cristallizzazione continua in concentratore sotto vuoto; i cristalli vengono centrifugati o separati per filtrazione, e quindi essiccati sotto vuoto. L'acido citrico così ottenuto viene sottoposto ad una o più ricristallizzazioni fino a prodotto purissimo. Le numerose filtrazioni richieste dal processo servono in particolare, con riferimento alla purezza del prodotto finito, ad allontanare i materiali proteici già contenuti eventualmente nella materia prima utilizzata oppure presenti con i sali nutritivi e con l'*Aspergillus*. La ricristallizzazione e il deionamento permettono la completa eliminazione dei sali, da calce oppure da mezzo nutritivo.

L'ACIDO SORBICO.

L'acido sorbico, o esadienoico, naturalmente diffuso in molti vegetali ed in frutti nei quali si accompagna normalmente all'acido l-ascorbico ed al sorbitolo, è ottenibile con facilità secondo questo schema:



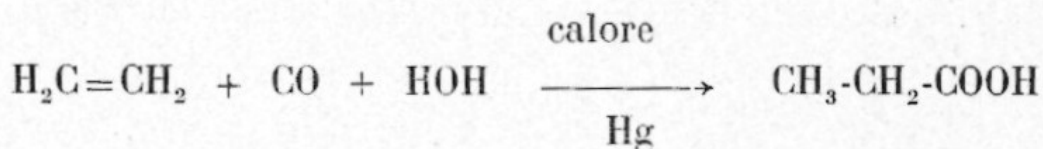
Si opera in questo modo: adatte quantità di aldeide crotonica e di acido malonico, in piridina, sono sottoposte a riscaldamento in caldaia nella quale una camicia permette la circolazione del vapore di acqua; la camicia può essere sostituita da un serpentino. Si segue l'andamento della reazione controllando lo sviluppo di anidride carbonica; quando

la liberazione di anidride carbonica è cessata, si acidifica con acido solforico; si ha una rapida separazione della maggior parte dell'acido sorbico formato, come cristallo. Si separa per filtrazione o decantazione il grezzo dalle acque madri e da queste si ottiene il secondo getto di acido sorbico in seguito a raffreddamento ulteriore. Si riuniscono il primo ed il secondo getto, si filtra spremendo bene a pressione ridotta e lavando abbondantemente il precipitato con acqua ghiacciata. Si procede quindi alla ricristallizzazione da acqua deionata bollente, eventualmente decolorando e filtrando a caldo. Dopo alcune ore il prodotto ricristallizzato viene separato ed asciugato sotto vuoto. Data la poca solubilità dell'acido sorbico in acqua, in tal modo si ottiene praticamente tutto il prodotto formatosi nella reazione. Non vi è pertanto un problema di recupero di acque madri di ricristallizzazione. Il prodotto viene controllato per verificare la sua rispondenza ai requisiti richiesti, e se del caso ricristallizzato una o più volte.

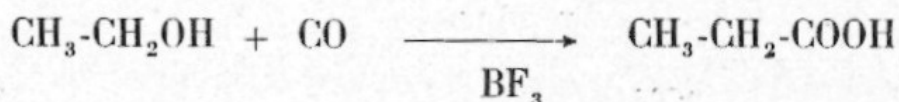
L'ACIDO PROPIONICO.

L'acido propionico può essere ottenuto attraverso molti processi, così riassumibili:

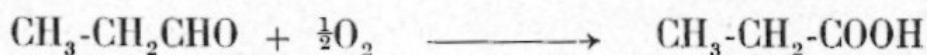
1) da etilene, ossido di carbonio ed acqua per semplice riscaldamento usando adatto catalizzatore:



2) da alcol etilico ed ossido di carbonio:



3) da aldeide propionica ed ossigeno:



4) per recupero quale sottoprodotto della pirolisi del legno;

5) da gas naturale nel processo Fischer-Tropsch.

L'acido propionico, che è fra l'altro costituente dei gliceridi del grasso di latte, non presenta difficoltà per la sua produzione industriale; le reazioni sono di alta resa, e la purificazione è facile grazie alla sua solubilità in acqua, che permette agevolmente di effettuare decolorazio-

ni se necessario e passaggi su resine scambiatrici di ioni a togliere tracce metalliche. La purificazione finale viene eseguita mediante distillazione a pressione ridotta; con vuoto di 10 mm Hg esso distilla a circa 40°C. Per la produzione di calcio propionato, che è uno dei derivati di maggiore interesse quale additivo, la soluzione acquosa dell'acido propionico, trattata con modesto eccesso rispetto al teorico di calcio carbonato o calcio carbonato acido fornisce direttamente il sale; separato per filtrazione l'eccesso di calcio carbonato, la soluzione viene decolorata e concentrata ad allontanare la maggior quantità di acqua; il residuo viene purificato per cristallizzazione da acqua oppure da alcol sino a che risponda allo standard richiesto. In maniera analoga si opera per la produzione di sodio propionato. La purificazione anche in questo caso risulta agevolata dalla solubilità in acqua la quale permette se del caso drastiche decolorazioni prima della cristallizzazione come descritto.

I CICLAMATI.

Il sodio ciclamato, o sodio cicloesilsulfammato, ed il calcio ciclamato, sono noti edulcoranti di esclusiva origine sintetica, al pari della saccarina, e sono considerati privi di valore nutritivo; sono perciò largamente usati in alcuni paesi in concorrenza o in associazione con la saccarina o altri composti privi o meno di valore nutritivo, per diete speciali in particolare.

I procedimenti di fabbricazione di questi composti sono numerosi, ed uno è questo: adatte quantità di cicloesilamina e di ammonio sulfammato sono mescolate a temperatura ambiente e quindi sottoposte a riscaldamento fino a che la reazione sia completa, generalmente per un tempo fino a 24 ore ed alla temperatura massima di circa 130°. Si lascia raffreddare fino a circa 100° e si tratta con idrato di calcio acquoso. Si distilla via sotto vuoto l'eccesso di cicloesilamina e si evapora a secco il residuo, non superando i 50° e sotto vuoto. Si ottiene in tal modo il calcio ciclamato tecnico, che passa alla purificazione: si discioglie il sale tecnico in acqua, si porta il pH della soluzione a circa 7 con acido solforico e si filtra ad allontanare il materiale insolubile in queste condizioni. Si effettua una doppia estrazione con cloroformio ad allontanare i composti colorati che passano nello strato cloroformico; si decanta via questo strato e la fase acquosa si concentra sotto vuoto ad allontanare le ultime tracce del solvente; la soluzione acquosa viene decolorata e filtrata. Si raffredda a circa 25° sotto agitazione; cristallizza il calcio ciclamato che viene separato mediante nuova filtrazione e abbondantemente lavato con acqua e poi asciugato. Il prodotto essiccato può essere

nuovamente cristallizzato previa estrazione con cloroformio se non risponde ai requisiti per l'uso alimentare.

La preparazione del sodio ciclamato non differisce sostanzialmente da quella del sale di calcio. Il problema di base sta nella purificazione, che viene condotta come per il sale di calcio. Massima attenzione viene posta alla scelta del carbone decolorante, che non deve cedere nulla al mezzo.

L'ACIDO LATTICO.

Non vi sono dubbi sulla origine naturale e sulla diffusione in natura dell'acido lattico normale, o dl-lattico; la sua produzione su larga scala per altro viene oggi attuata esclusivamente mediante fermentazione di zuccheri, in particolare di glucosio oppure di melassi, utilizzando come agente di fermentazione *L. delbruckii*.

Sostanzialmente il processo non differisce come apparecchiature e tecnologia generale, dagli schemi validi per l'acido citrico e può riassumersi in questo modo, secondo un metodo largamente applicato negli Stati Uniti ed in molti altri Paesi nei quali non vi sia una importante produzione da siero di latte: l'inoculo viene aggiunto nel tank di fermentazione contenente la soluzione di glucosio ed i nutrienti; il tank può contenere fino a 90 mila litri di soluzione totale. Si controlla il pH nella zona 5,8-6,0 e la temperatura, attorno ai 49°, in modo da ridurre al massimo le possibilità di contaminazione batterica che deprimerebbero la resa. Il controllo degli zuccheri riducenti permette di seguire la fermentazione e di arrestarla al momento giusto. Il prodotto fermentato viene trasferito continuamente nella caldaia di correzione del pH, effettuata per aggiunta di calce idrata, la quale permette la formazione di calcio lattato; una serie di filtrazioni con decolorazione porta alla separazione della maggior parte delle impurezze dal lattato; la successiva aggiunta di acido solforico origina solfato di calcio insolubile e acido lattico il quale viene purificato mediante ulteriore decolorazione ed eventuale passaggio su scambiatori di ioni e successivamente concentrato al titolo richiesto, generalmente al 50%; al disopra di tale concentrazione una parte dell'acido lattico si trasforma in anidride. In ogni caso la concentrazione si effettua sotto vuoto ed a circa 70° ad evitare cristallizzazione. Per la sbianca può usarsi solfuro di sodio.

Per ottenere calcio lattato puro può utilizzarsi acido lattico, il quale viene trattato con calcio carbonato puro; d'altro canto esso può aversi anche dal normale processo prima descritto; l'essiccamento viene attua-

to con il sistema spray. Le impurezze soprattutto metalliche sono eliminabili come per l'acido lattico ed in fase finale della fermentazione, passando su resina la soluzione fermentata prima del trattamento con calce associando se del caso una decolorazione favorita da sodio solfuro.

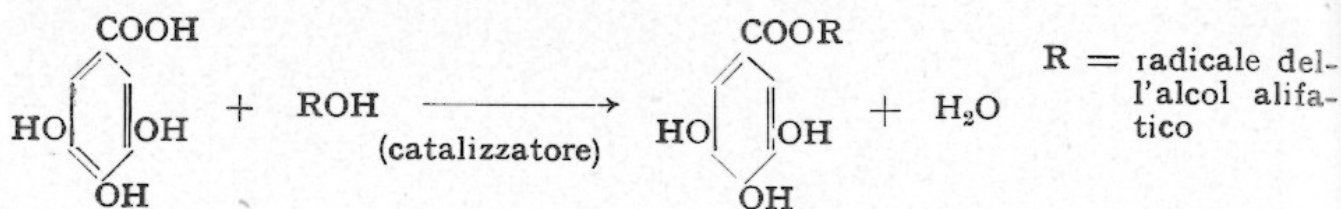
L'ACIDO L-ASCORBICO.

La produzione industriale dell'acido l-ascorbico, vitamina C, non è meno laboriosa ed interessante della biosintesi naturale; il processo comporta una serie di passaggi ed uguale serie di purificazioni ad ottenere prodotto identico alla vitamina C naturale.

Materia prima di base è il glucosio puro, e precisamente il destrosio monoidrato; esso viene ridotto cataliticamente a sorbitolo, il quale è dapprima decolorato e deionato, e poi passato ai tini di fermentazione, nei quali, usando *Acetobacter suboxydans*, viene trasformato in sorbosio, un chetozucchero. Dai tini di fermentazione, quando il titolo di zuccheri riducenti sul secco è vicino al 100% del teorico, il sorbosio viene decolorato, deionato, ed estratto mediante cristallizzazione e ricristallizzazione da acqua, e subito dopo asciugato in essiccatori sotto vuoto, e infine sottoposto ad acetonzione; a reazione ultimata il diacetonsorbosio grezzo viene purificato mediante distillazione sotto vuoto ultraspinato accantonando le teste mentre le code rimangono nel distillatore e vengono successivamente riciclate o scartate a seconda dell'utilizzazione ulteriore. Il prodotto distillato viene sottoposto ad ossidazione catalitica a dare acido diacetonchetogulonico, il quale viene separato per cristallizzazione; si ottiene una massa cristallina bianca praticamente pura, che non richiede di solito purificazione prima della fase finale della lavorazione, ovvero dell'ottenimento di soluzione di acido l-ascorbico grezzo. Questa reazione viene condotta in reattori d'argento, in ambiente acido ed in presenza di solvente. A fine reazione la soluzione viene scaricata, previa distillazione del solvente, decolorata e concentrata a dare acido l-ascorbico cristallino. Per ottenere prodotto di qualità soddisfacente la concentrazione viene preceduta da passaggio su resine scambiatrici di cationi, onde allontanare la maggior parte delle tracce metalliche, negative soprattutto ai fini della stabilità del prodotto; la cristallizzazione viene agevolata dalla bassa temperatura. Si centrifuga la massa cristallina, e dopo controllo analitico si procede alla ricristallizzazione dopo lavaggio della massa con alcol etilico a togliere tracce di colore. Il prodotto ricristallizzato è considerabile purissimo, adatto anche all'uso in medicina per iniezioni.

I GALLATI.

Materia prima per la produzione dei gallati (propile-, ottile-, dodecilegallati) è l'acido triossibenzoico, più noto come acido gallico di larga diffusione nei tannini naturali. La reazione può schematizzarsi così:



In pratica la reazione non procede al 100% per cui si pone un problema di eliminazione dell'acido gallico e dell'alcole non reagito e di neutralizzazione ed eliminazione del catalizzatore.

Un procedimento è il seguente: adatte quantità dell'alcole alifatico (propilico, ottilico, dodecilico ecc.) e di acido gallico sono poste a reagire in presenza di acido solforico, in benzolo, controllando la temperatura. A fine reazione il benzolo e l'alcole in eccesso vengono allontanati mediante distillazione sotto vuoto. Il residuo viene trattato con cloroformio dal quale il gallato precipita. Il gallato grezzo così ottenuto viene separato mediante filtrazione e lavaggio successivo con acqua ad allontanare l'eventuale acido gallico non reagito; viene quindi applicato il vuoto e dalla filtrazione si ottiene un residuo sensibilmente puro. Questo è poi ricristallizzato da miscela benzolo-etere di petrolio; gli ultimi passaggi comportano la filtrazione definitiva e l'asciugamento sotto vuoto.

E' altrettanto diffuso un altro metodo di preparazione, a partire da acido gallico e dall'alcole richiesto, usando come catalizzatore l'acido p-toluensolfonico, ed effettuando la reazione in diclorobenzolo. La miscela dei reattivi viene sottoposta a riscaldamento con riflusso per 30 ore; si allontana dopo raffreddamento il catalizzatore e l'acido non reagito mediante lavaggio con acqua; il solvente viene allontanato per distillazione sotto vuoto. Il residuo viene cristallizzato e ricristallizzato come detto col metodo precedente. La reazione è semplice ed i prodotti ottenuti sono puri e stabili.

CONCLUSIONI.

La produzione di sostanze destinate all'uso alimentare quali additivi non presenta difficoltà maggiori di quante l'industria chimica e la microbiologia industriale ne incontrino nella fabbricazione di altri composti, o degli stessi utilizzabili come additivi ma già prodotti per una applicazione differente.

I procedimenti in uso per la purificazione, e l'indispensabile autocontrollo, permettono di disporre di composti di standards altissimo per quanto concerne la purezza; tali standards, per gli additivi che sono contemplati dalle Farmacopee o, limitatamente ai conservanti, dalla specifica pubblicazione FAO/OMS, soddisfano perfettamente le une e l'altra.

Non sembra procrastinabile la emanazione, da parte delle Amministrazioni competenti, degli standards di purezza per tutti gli additivi accettabili, nonchè dei relativi metodi di analisi; una base può essere ragionevolmente costituita dalla pubblicazione Aschimici alla quale si è fatto riferimento.

L'industria chimica e la microbiologia applicata sono in grado di fornire composti di alta purezza e di qualità costante, perfettamente identificabili e controllabili; il continuo progredire che caratterizza anche la chimica, la scienza della nutrizione, la tossicologia e la chimica analitica non potranno non tradursi in nuove produzioni industriali soddisfacenti il tecnico non meno dell'igienista, seppure già oggi esista una serie idonea di composti per i quali, alle dosi di uso valido, non sembrano verosimili ipotesi di pericolosità nell'uso alimentare.

La pubblicazione ufficiale di liste positive di additivi, che tengano conto delle vere esigenze tecnologiche, e fissino requisiti di purezza, metodi analitici, campi e dosi massime di impiego, sembra oggi, anche sulla base dell'esperienza di molti Paesi, il solo mezzo idoneo a fare scomparire l'uso di additivi nocivi o sospetti di nocività, di fatto perseguibili soltanto sporadicamente. La lista positiva efficiente appare un ottimo strumento, capace di soddisfare il tecnologo e di tutelare la salute del consumatore. Il progresso tecnologico d'altro canto penserà da solo a far ridurre gradualmente l'uso di additivi, man mano che attrezzature ed impianti nuovi saranno disponibili, a costi accettabili.
