

32. Angela VERCILLO. — Analisi di miscugli zuccherini.

Riassunto. — Si sperimenta un procedimento per la determinazione del glucosio, maltosio, lattosio, saccarosio e destrina in miscela, basato sulla separazione del lattosio e della destrina mediante un'estrazione alcoolica del miscuglio, e lo si applica all'analisi di prodotti alimentari.

Résumé. — On expérimente un procédé pour l'analyse de mélanges de glucose, saccharose, maltose, lactose et dextrine, en opérant de la façon suivante:

On dose dans le mélange tel quel les sucres réducteurs et le saccharose; d'autre part, ce même mélange est soumis à extraction par de l'alcool à 80° saturé de lactose et de dextrine, et sur le résidu de cette extraction on dose le lactose et la dextrine: de la combinaison des données obtenues pour le mélange original et pour celui qui a été soumis à l'extraction alcoolique on calcule le glucose et le maltose.

Pour l'application de cette méthode aux analyses de produits alimentaires, on prépare l'extract aqueux tant de la substance telle quelle que de celle soumise à l'extraction par ledit alcool, on clarifie les liquides par le ferrocyanure de zinc et l'on procède au dosage des sucres.

Summary. — A method is tested for analysing mixtures of glucose, saccharose, maltose, lactose and dextrin, the procedure being as follows:

In the mixture as is given a determination is made of the reducing sugars and of saccharose; on the other hand, the same mixture is subjected to extraction by alcohol at 80° saturated with lactose and dextrin, and in the residue of this extraction lactose and dextrin are determined: from the combination of the data obtained for the original mixture and for the one which has been subjected to alcoholic extraction both glucose and maltose are calculated.

For applying this method to the analysis of food products, an aqueous extract is prepared of the substance as was given, as well as of that which has been subjected to the extraction by alcohol as above: the liquids are then clarified by zinc ferrocyanide, whereupon the determination of the sugars is carried out.

Zusammenfassung. — Es wird ein Verfahren ausgearbeitet um Glucose, Maltose, Lactose, Saccharose und Dextrin in Mischungen zu bestimmen, und zwar auf folgende Weise:

Man bestimmt die reduzierenden Zucker und Saccharose in der Originalmischung. Andererseits wird die Mischung mit 80°, mit Lactose und Dextrin gesättigtem, Alkohol ausgeschüttelt und im Rückstand dieser

Extraktion Lactose und Dextrin bestimmt. Aus den von der Originalmischung, sowie aus der mit Alkohol extrahierten Mischung erhaltenen Daten, lassen sich Glucose und Maltose ermitteln. Zur Anwendung dieses Analysenverfahrens bei Lebensmitteln, bereitet man einen wässrigen Extrakt von der Originalsubstanz und einen von der mit oben genanntem Alkohol ausgeschüttelten Substanz. Die Flüssigkeiten werden mit Zinkferrocynid geklärt und dann die Zucker bestimmt.

Scopo delle presenti esperienze è la ricerca di qualche procedimento che renda possibile o più facile la determinazione dei componenti di alcuni miscugli zuccherini.

Questa determinazione si esegue normalmente servendosi della combinazione di misure di attività chimica (potere riducente sui sali di rame) e ottica (potere rotatorio sulla luce polarizzata); aumentando il numero dei componenti la miscela, tali misure, anche prescindendo da errori sperimentali, portano a risultati sempre meno esatti, per il sommarsi delle cause di errore inerenti alle determinazioni di singoli zuccheri, e perchè la presenza di alcuni componenti può intralciare le ricerche su altri; e vi sono casi in cui la risoluzione di un miscuglio può essere ottenuta solo scindendolo in altri più semplici.

Riferendoci ad un esempio pratico, possiamo considerare il caso di un alimento per bambini, costituito da una miscela di farine di cereali, destrinizzate o maltizzate, con zucchero e latte in polvere. Gli idrati di carbonio solubili che esso contiene saranno quindi costituiti da saccarosio, lattosio, destrina, maltosio e glucosio.

Mentre, ottenuto un'estratto acquoso zuccherino della sostanza, procedendo ad idrolisi di diversa forza (debole per il saccarosio e forte per il maltosio, il lattosio e la destrina) e controllando l'attività ottica e quella chimica dei prodotti che ne derivano, si può pensare di poter risalire alla composizione iniziale, si osserva, in pratica, che tale procedimento è ostacolato da una parte dall'analogia del comportamento chimico del lattosio e del maltosio e, dall'altra, dal fatto che, quando si procede all'inversione forte, il levulosio proveniente dall'idrolisi del saccarosio, come già si è rilevato a proposito di precedenti esperienze ⁽¹⁾, si distrugge parzialmente.

Una semplificazione del problema, ho pensato potesse venire da una separazione meccanica di parte dei componenti, basandosi su qualche proprietà fisica, e ho fermato la mia attenzione sulla solubilità in alcool.

(¹) Ann. chim. applicata, 24, 327 (1934).

Infatti ⁽²⁾, mentre il glucosio, il maltosio ed il saccarosio sono solubili in alcool, non lo sono invece il lattosio e la destrina.

Naturalmente questa «solubilità» e «insolubilità» sono relative, oltre che alla temperatura, alla concentrazione dell'alcool cui ci si riferisce: e perchè esse siano utilizzabili per un'applicazione pratica è opportuno riferirsi ad una gradazione non troppo elevata: in particolare ho scelto quella di 80°. Risulta infatti che 100 g di alcool 80% sciolgono: a 20°, g 2 di glucosio ⁽³⁾ e 13,4 di levulosio ⁽⁴⁾; a 14°, g 6,6 di saccarosio ⁽⁵⁾; mentre il maltosio vi si scioglie facilmente e la destrina vi è praticamente insolubile. Quanto al lattosio, la sua solubilità in alcool di 80° non è affatto trascurabile, giacchè soluzioni sature di lattosio in tale alcool presentano un potere riducente sul liquido di Fehling dell'ordine di grandezza di quelle di una soluzione a 0,17%. Ciò significa, quindi, che, volendo operare la separazione del lattosio dagli altri zuccheri mediante l'alcool, è necessario saturarlo preventivamente col lattosio stesso.

Da queste premesse la soluzione del problema analitico proposto scaturisce facilmente; infatti:

a) Si prepara una soluzione acquosa del miscuglio dei cinque zuccheri in questione, se ne determina il potere riducente e quello rotatorio, e vi si dosa il saccarosio.

b) Si estrae il miscuglio zuccherino con alcool di 80° saturo di lattosio: il residuo è costituito dal lattosio e dalla destrina; se ne fa una soluzione acquosa, vi si determina il potere riducente e quello rotatorio, e vi si dosano lattosio e destrina.

c) Dal potere riducente della soluzione di cui in a) si detrae quello della soluzione di lattosio e destrina; e dalla deviazione polarimetrica della stessa soluzione si detrae quella della soluzione di lattosio e destrina e quella (che si calcola) dovuta al saccarosio. Le differenze che ne risultano rappresentano la deviazione polarimetrica e il potere riducente dovuti al miscuglio glucosio-maltosio, risolubile con le consuete formule.

Quindi l'estrazione con alcool è valsa a evitare gli inconvenienti cui si è accennato in principio, separando, da una parte, il lattosio dal maltosio, e rendendo, dall'altra, inutile l'inversione forte del liquido contenente saccarosio; con l'ovvio vantaggio, inoltre, di dover risolvere (detratto il saccarosio) due miscugli di due componenti ciascuno, invece che uno di quattro.

⁽²⁾ A. BÖMER, A. JUCKENACK, J. TILLMANS, Handbuch der Lebensmittel-Chemie. Springer Berlin, II, 847 (1935).

⁽³⁾ Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Springer Berlin, vol. 31, pag. 87 (1938).

⁽⁴⁾ J. Am. Chem. Soc. 39, 1037 (1917).

⁽⁵⁾ Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Springer Berlin, vol. 31, pag. 430 (1938).

Passando alle prove pratiche si è visto che la preparazione della soluzione satura di lattosio richiede qualche particolare cura. Infatti si è osservato che a freddo la saturazione dell'alcool con il lattosio è un'operazione assai lunga, troppo, anzi, agli scopi pratici; quindi è preferibile operare a caldo, portando l'alcool di 80° (Gay-Lussac), con refrigerante a ricadere, fino a incipiente ebollizione, in presenza di eccesso di lattosio. In seguito si misura il potere riducente della soluzione alcoolica col liquido di Fehling, e, siccome essa sarà soprasatura, lo si troverà di un ordine di grandezza più elevato di quello detto dianzi: allora si aggiunge alla soluzione alcool di 80° fino a portarla a una concentrazione in lattosio di poco superiore a quella di saturazione e la si lascia a sè fino a raggiungere la costanza di titolo; cosa, questa, che richiede sempre parecchi giorni, ma può essere accelerata mediante agitazione.

Quanto alla destrina, essa è da considerare insolubile nell'alcool di 80°: in ogni modo se ne unisce una piccola quantità al lattosio col quale si prepara la soluzione descritta.

Il liquido saturo sarà naturalmente conservato a contatto dell'eccesso di lattosio cristallizzato. Per semplicità, lo indicherò col nome di « solvente ».

Preparato così il solvente, l'ho anzitutto sperimentato per separazioni di miscele di zuccheri puri. Gli zuccheri adoperati sono stati singolarmente titolati e nel calcolo dei risultati delle esperienze si è tenuto conto del loro titolo effettivo. Come metodo di determinazione degli zuccheri ho preferito quello di Fehling volumetrico (indicatore bleu di metilene), eseguendo le misure su 10 cm³ di soluzione cupro-alcalina diluiti con 40 di acqua. I calcoli sono stati fatti in base ai dati medi riuniti nella tavola presentata da Villavecchia ⁽⁶⁾; trascurando, con ciò, la causa di errore, difficilmente eliminabile nella pratica, di basarsi su indici fissi e costanti, che, viceversa, sono tali solo in determinate condizioni di temperatura e, specialmente, di concentrazione, che possono essere notevolmente diverse da quelle in cui eseguiamo le misure. Come pure si è osservato essere un'altra causa di errore il considerare trascurabile il potere riducente della destrina: infatti, diversi campioni di destrina « pura » che abbiamo esaminati, hanno un'attività riducente corrispondente a un contenuto del 6-7% di glucosio; attività che non è dovuta a presenza di glucosio o maltosio, giacchè permane pressochè inalterata anche dopo ripetute estrazioni con alcool di 80°; ciò significa che la presenza di destrina in una miscela comporterà, nelle determinazioni di potere riducente, un errore in più nella valutazione degli zuccheri riducenti che lo

(6) V. VILLAVECCHIA, trattato di Chimica Analitica Applicata, vol. II, pag. 148, Hoepli Milano (1937).

accompagnano, e uno in meno in quella della destrina stessa. Il potere riduttore del lattosio dopo inversione forte (che non è riportato dal Villavecchia) è stato riscontrato corrispondente a quello dello zucchero invertito.

Eseguendo varie miscele con lattosio e sperimentando su esse la separazione col solvente si sono avuti risultati esatti; naturalmente aumentando il numero dei componenti miscelati, l'esattezza dei risultati è meno rigorosa; per il caso più complesso, che è quello della presenza simultanea dei cinque zuccheri considerati, riporto i risultati ottenuti:

	Contenuto percentuale	
	Reale	Trovato
Glucosio	21,30	20,95
Maltosio	20,20	21,16
Lattosio	21,10	21,55
Saccarosio	21,40	21,07
Destrina	16,00	15,48

L'applicazione del procedimento a prodotti alimentari, come le farine per bambini di cui si è detto dianzi, richiede, a seconda del caso che si ha in esame, qualche avvertenza. Anzitutto, se sono presenti quantità notevoli di grasso, è opportuno allontanarle, avendo cura di procedere all'operazione in modo da non apportare alterazione degli zuccheri. Inoltre bisogna, in base a una preventiva approssimata valutazione delle quantità dei vari zuccheri eventualmente presenti, stabilire il peso di sostanza da usare nella separazione alcoolica, in modo che si possa infine ottenere una soluzione contenente lattosio e destrina in quantità dosabili, e, d'altra parte, la quantità di zuccheri che passeranno in soluzione nell'alcool sia sempre al disotto del loro limite di solubilità: è preferibile adoperare le quantità che verranno indicate per avere nell'estratto acquoso ed in quello della parte insolubile in alcool, che si dovranno preparare, la stessa concentrazione rispetto alla sostanza iniziale.

Il procedimento è il seguente:

1) Grammi 10 di sostanza vengono, in un pallone da 200 cm³ portati in sospensione in 150 cm³ di acqua, aggiunti di 5 cm³ di soluzione di ferrocianuro di potassio (contenente g 15 di sale cristallizzato in 100 cm³), e lasciati, agitando di tanto in tanto, per un'ora; quindi si aggiungono 5 cm³ di soluzione di acetato di zinco (contenente grammi 23 di sale cristallizzato in 100 cm³), si agita, si porta a volume e si filtra: si ottiene la soluzione A. In questa soluzione si determinano gli zuccheri riduttori e la deviazione polarimetrica, alla luce del sodio, in tubo da 20 cm. Inoltre 50 cm³ di essa vengono, in pallone da 100 cm³, aggiunti di 5 cm³ di acido cloridrico d. 1,10 e posti per 15' in b. m. a 68-70° (inversione debole): si raffredda, neutralizza, porta a volume, e, se occorre,

si filtra: nel liquido ottenuto si determinano gli zuccheri riduttori, e, detratti da essi quelli presenti nella soluzione non invertita, si calcola il saccarosio.

2) Grammi 5 di sostanza, stemperati con un pestello, in una capsula, con piccole porzioni successive di solvente, vengono trasportati in una beuta a tappo smerigliato; raggiunto il volume di un centinaio di cm^3 , si pone il tutto in agitatore per un'ora. Si centrifuga, e, eliminato il liquido alcoolico, il residuo si lava tre volte, sempre separandolo per centrifugazione, con 25 cm^3 di solvente e un'ultima volta con qualche cm^3 di alcool a 80° , e si scioglie infine in acqua (60-70 cm^3), portandolo in un palloncino da 100 cm^3 . Si aggiungono 2,5 cm^3 della soluzione di ferrocianuro di potassio e si lascia, agitando di tanto in tanto, per circa un'ora: aggiunti 2,5 cm^3 della soluzione di acetato di zinco, si porta a volume e si filtra: si ottiene la soluzione B. Su essa si determinano gli zuccheri riduttori e la deviazione polarimetrica. Inoltre 50 cm^3 , in palloncino da 100 cm^3 vengono tenuti con 5 cm^3 di acido cloridrico al 30% in b. m. bollente per un'ora (inversione forte); si raffredda, neutralizza, porta a segno e, se occorre, si filtra: si determinano gli zuccheri riduttori.

Ottenuti questi dati si procede al calcolo nel modo seguente:

Dalla quantità di saccarosio nella soluzione A, si calcola la deviazione polarimetrica ad essa dovuta; tale deviazione si aggiunge a quella della soluzione B, e la somma si detrae dalla deviazione osservata per la soluzione A: ne risulta la deviazione dovuta al glucosio e al maltosio. D'altra parte detraendo dagli zuccheri riduttori della soluzione A quelli della B, si ottengono gli zuccheri riducenti corrispondenti al maltosio e glucosio: da essi si calcola il numero dei cm^3 di liquido di Fehling che vengono ridotti da questi due zuccheri. Ottenuti così il potere riducente e quello rotatorio dovuti al maltosio e glucosio insieme, basta, in base al potere riducente e rotatorio unitari dei singoli zuccheri, stabilire le due equazioni la cui soluzione dà le quantità di glucosio e di maltosio.

Restano ancora il lattosio e la destrina che si trovano insieme nella soluzione B. Dagli zuccheri riduttori che essa contiene si ha il lattosio; dagli zuccheri riducenti della stessa soluzione invertita, calcolati in zucchero invertito, si detrae la quantità di lattosio moltiplicata per 1,05: la differenza moltiplicata per 0,9 dà la destrina.

E' in corso di sperimentazione l'applicazione della separazione ad altri miscugli zuccherini e ad altri prodotti alimentari.