

Lavori speciali eseguiti nel Laboratorio cantonale di Chimica in Lugano

Autor(en): **Verda, Antonio**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bollettino della Società ticinese di scienze naturali**

Band (Jahr): **8 (1912)**

PDF erstellt am: **13.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-1002899>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Lavori speciali eseguiti nel Laboratorio Cantonale di Chimica in Lugano

I.

Sulle condizioni della produzione del latte nel Cantone Ticino e specialmente nel Sottoceneri

Esaminando le statistiche che si trovano nei rapporti annuali del Laboratorio Cantonale d'Igiene di Lugano, noi vediamo come il controllo del latte sia stato iniziato solo nel 1894, anno in cui lo Stato faceva acquisto per il Laboratorio di un apparecchio a centrifuga Gerber per il dosaggio del grasso nel latte. Il direttore del Laboratorio nel suo rapporto annuale 1894 diceva: Abbastanza comune è l'abitudine di aggiungere acqua al latte, per cui i comuni dovrebbero farne esaminare sovente dei campioni, sorvegliarne la vendita....

In questo rapporto noi troviamo delle analisi di latte con risultati eccezionalmente anormali. Difatti noi troviamo dei latti con 0,45 % ed 1,45 % di materia grassa e dei residui secchi totali di 4,206; 9,127; 9,25. Noi troviamo però pochi dati sulle condizioni del commercio del latte nei rapporti degli anni 1895, 1896. Nel 1897 furono fatte per i comuni di Lugano e Bellinzona 66 analisi di latte. Ben 43 campioni furono trovati cattivi, con un tenore di materia grassa inferiore a 3 % ed un residuo secco totale inferiore a 12 %. Cosicché il chimico cantonale si domandava se non fosse necessario di abbassare i limiti al 2,75 % per il grasso ed all' 11 % per il residuo secco. Nel 1898 sopra

45 analisi di latte si avevano 28 risultati cattivi e solo 26 buoni. Nel 1899 solo 20 campioni di latte furono analizzati dal Laboratorio con 10 risultati cattivi e 10 buoni. Nel 1900 solo 10 campioni erano sottoposti ad analisi, 5 furono trovati normali e 5 anormali.

Dal rapporto del 1901 togliamo sul latte le osservazioni seguenti:

“ Poche analisi di latte per la ragione che il municipio di Lugano ha affidato questo compito agli uscieri. Questi funzionari cui vengono impartite alcune nozioni da persone punto competenti in materia, esaminarono del latte col densimetro e col cremometro (povera scienza bistrattata) ed i risultati vennero iscritti nei giornali cittadini ed in rubriche che dicevano: “ buoni, mediocri, deboli „. Ed i venditori che figuravano fra i “ deboli „, tacquero. Il silenzio di fronte ad analisi eseguite in tal modo è una prova troppo evidente dello stato di coscienza di quegli individui. E il caso di dire che l'onestà dei lattivendoli valeva la qualità dell'analisi „.

Nel 1902 troviamo sotto la rubrica “ Burro e latte „ 16 analisi di cui 9 buone e 7 cattive, e nel 1903 sotto la stessa rubrica 13 analisi di cui 6 con risultato buono e 7 con risultato scadente.

Dal rapporto 1904 togliamo sul controllo del latte che venne in quell'anno esercitato in modo abbastanza regolare con l'esame di 262 campioni le informazioni seguenti:

« Diversi comuni fecero analizzare il latte portato dai diversi luoghi per la nutrizione giornaliera dei loro abitanti. Eccone i risultati:

Lugano	Analisi Nr.	125.,	ris.,	buoni	87.,	ris.,	cattivi	38
Chiasso	„	60	„	„	26	„	„	34
Bellinzona	„	20	„	„	12	„	„	8
Locarno	„	29	„	„	23	„	„	6

La percentuale dei latti cattivi esaminati sarebbe dunque:

Per Lugano	30,4 %	Per Chiasso	56,66 %
„ Bellinzona	40,0 %	„ Locarno	20,79 %

In complesso risulta che su 262 campioni di latte analizzati, furono trovati buoni 171 e cattivi 91, dando così una percentuale generale di 34,732 di latte cattivo, percentuale abbastanza alta, così da dimostrare quanto sia indicata e necessaria la sorveglianza continua di questo alimento importantissimo. Secondo questa statistica sembrerebbe che le vacche del Sopraceneri diano un latte migliore di quelle del Sottoceneri. Questa constatazione di latti così anormali mi indusse a rivolgermi al lod. Dipartimento d'Agricoltura, chiedendo dei campioni stallatici delle diverse razze di vacche. Il lod. Dipartimento d'Agricoltura non ha potuto aderire al mio desiderio.

Visti i cattivi risultati degli anni precedenti, credevo necessario abbassare il limite del 3 % di grasso a 2,75 % come fanno i Laboratori di Torino, Milano e Verona. L'esperienza dimostrò però come i venditori, vedendo il latte più di sovente analizzato e i rispettivi risultati pubblicati sui giornali, portassero a poco a poco un latte migliore, di modo che ho finito col poter adottare la normale di 3 % di grasso, limite stabilito dalla guida federale sulle derrate alimentari. Ne segue senz'altro che il latte contenente poco grasso deve essere ritenuto come adulterato e che si deve in queste analisi basarsi sulle norme stabilite dalla Società dei chimici analitici svizzeri.

E ne segue altresì che se non avessi abbassato il limite della percentuale di grasso, la proporzione fra latti buoni e latti cattivi sarebbe riuscita più sfavorevole ancora ».

Nel 1905 il Laboratorio cantonale di Lugano era chiuso e solo nel 1906, tale servizio venne affidato provvisoriamente al Professore di Chimica della Scuola Cantonale di Commercio in Bellinzona.

Diamo qui sotto l'elenco delle analisi di latte eseguite nel Laboratorio della Scuola Cantonale di Commercio :

Anno	Risultati cattivi	Risultati buoni
1906	20	62
1907	8	25
1908	30	67
1909	56	15
1910	7	25

Riassumendo quindi le osservazioni fatte in modo, a dir vero, un po' sporadico nel periodo di tempo antecedente al funzionamento di un controllo regolare delle derrate alimentari in conformità della legge federale, si può arrivare alla conclusione che il latte anormale od annacquato che trovavasi nel commercio raggiungeva una cifra del 30-40 %, per non dir molto. La medesima impressione si può del resto ricavare compulsando le pubblicazioni delle analisi preliminari di latte fatte nei giornali quotidiani dell'epoca in cui il controllo del latte veniva fatto da funzionari municipali con sistemi più o meno razionali. Le multe applicate furono del resto sempre assai modiche, in generale non superiori a fr. 5 e siccome il numero dei campioni mediocri, cattivi o deboli come venivano classificati si manteneva sempre in cifre che poche variazioni subivano da una volta all'altra, si può ritenere come i frodatori avessero fatto l'osso anche a tali contestazioni, forse pensando che valesse ancor la pena di annacquare il latte durante un 6 o 7 mesi per poi pagare, quando fossero stati accalappiati, una tenue multa di fr. 5. Tutt'al più avranno i frodatori pensato, trattarsi di una nuova forma d'imposta.

Nè le pubblicazioni sui giornali dei nomi dei venditori il cui latte fosse stato dichiarato mediocre o cattivo, sembrano aver avuto maggior effetto. Tanti erano difatti i nomi che figuravano in queste liste che in virtù dell'assioma "mal comune, mezzo gaudio", i frodatori si rallegravano forse di trovarsi in sì numerosa comitiva. Nè si deve dimenticare come i venditori di latte avessero, per constatazione da noi fatta prima dell'istituzione della tessera, l'abitudine di dare nomi e cognomi falsi. Il fatto si è che non si vide mai un contadino obbligato di riportarsi a casa il suo latte per fiducia negatagli dalle popolazioni urbane.

All'inizio delle nostre funzioni, il bisogno di mutare i sistemi e le modalità del controllo ci apparve quindi subito evidente. E grazie all'appoggio trovato in alcune municipalità, prima fra le quali noi citeremo la Municipalità di Lugano fu subito possibile di organizzare, con l'istituzione di una tessera, di numeri di riconoscimento sui

carri ecc., e col prelevamento regolare di buon numero di campioni un controllo efficace della vendita del latte.

Interessante è pure il fatto da noi constatato che quando i campioni venivano prelevati per due o tre giorni di seguito, si avevano numerose contestazioni nel primo giorno, e quindi nei giorni successivi il latte diveniva normale, salvo qualche eccezione da parte di chi forse non era stato a tempo informato del prelevamento avvenuto.

Ci mettemmo quindi all'opera nella lotta senza quartiere contro la frode del latte in Giugno 1911 a Lugano. Sopra una trentina di campioni prelevati dagli agenti comunali il 28 Giugno 1911, nove venivano dichiarati annacquati. In questi campioni la quantità della materia grassa andava da un minimo di 1,5 % ad un massimo di 3,6 %, ed il peso specifico andava da un minimo di 1,020 ad un massimo di 1,0258.

Da notare come il latte contestato con 3,6 % di grasso avesse un peso specifico di 1,0246, ed un residuo secco di totale 10,9.

Dopo questo primo esperimento si condannavano a titolo di avvertimento i frodatori al pagamento delle spese d'analisi in fr. 14 ciascuno.

Si procedeva quindi nel cammino intrapreso facendo prelevare abbastanza frequentemente dei campioni di latte, cosicchè nel 1911 (secondo semestre) solo a Lugano venivano eseguite dal perito locale ben 198 analisi preliminari di latte di cui 12 venivano dichiarati annacquati e tre scremati.

Per la scrematura che si aveva ragione di ritenere accidentale venne solo mandato un avvertimento, i venditori di latte annacquato vennero per contro condannati a multe di fr. 20 a 30 oltre le spese d'analisi in fr. 14. La maggior parte dei venditori di latte compresero quindi subito come tale manipolazione fraudolenta se scoperta potesse togliere tutti gli illeciti benefizi di tale frode.

Nel 1912 il perito di Lugano ebbe ad eseguire ben 460 analisi preliminari di latte. Di questi campioni solo 5 poterono essere riconosciuti come annacquati ed uno come scremato in seguito ad analisi completata in Laboratorio ed in alcuni casi in seguito a speciale prova di controllo

eseguita su di un campione prelevato alla stalla da un funzionario del Laboratorio. Le multe applicate sommarono a fr. 150 oltre le spese di analisi che in caso di prova di stalla possono salire fino a fr. 20.

Non neghiamo come qualche venditore che persisteva nel tentativo di frode, forse per compensare il cresciuto importo delle multe arrivò fino ad un annacquamento enorme di oltre 50 ‰, ma contro questo ostinato fu pronunciata una multa di fr. 50 oltre a fr. 20 di spese d'analisi.

Si vede quindi come la frode del latte sia ora stata ridotta in limiti assai modesti. Ma anche quei campioni che non vennero contestati perchè compresi nei limiti normali dimostrarono una media di elementi sensibilmente più elevata che non per il passato. Ed è così che prendendo tutte le analisi dei campioni di latte non contestati si arriva a dei tenori in materia grassa ed in residuo secco assolutamente normali e malgrado le minori cure prodigate al bestiame nel nostro paese a piccola proprietà ed a piccolissima produzione, la media degli elementi essenziali e costitutivi del latte non è per nulla inferiore alla media dei cantoni confederati e delle migliori plaghe dell'Italia settentrionale, con un tenore medio di materia grassa di circa 3,7 e di estratto secco sgrassato di 8,5. Le cifre di rifrazione sono talvolta un po' basse e forse in qualche caso leggermente inferiori al minimo di 38°, ma ciò è dovuto al fatto che il latte che viene da noi venduto è frequentemente il prodotto della mungitura di meno di tre vacche. Si comprende quindi come questo latte possa subire più facilmente le influenze del regime o di passeggiere indisposizioni degli animali.

Anche in altri comuni del cantone il controllo del latte potè in seguito all'applicazione della legge federale esercitarsi con efficacia.

A Chiasso furono durante gli anni 1910-11-12 fatte delle analisi preliminari dal perito locale. Le contestazioni sono divenute anche là assai rare e su 15 analisi eseguite nel 1912 nessun campione fu trovato anormale. Il numero delle prove preliminari eseguite in questo comune è però ancora troppo esiguo. A Locarno le condizioni del commercio del latte sono discrete, se dobbiamo credere ai rapporti di quelle autorità di controllo.

A Bellinzona poco si fece sin qui per il controllo del latte. Fortunatamente una gran parte della vendita del latte venne monopolizzata dalla Cooperativa Svizzera di Consumo che, a quanto ci consta eseguisce essa stessa un controllo del latte che le viene portato dalla campagna.

Concludendo si può quindi ammettere come le condizioni del commercio del latte siano assai migliorate per quanto concerne la frode dell'annacquamento e della scrematura. Anche le condizioni della produzione vanno migliorando di anno in anno, grazie alla salutare emulazione suscitata dal sorgere di alcune latterie modello, vere imprese agricolo-industriali dove la produzione viene esercitata in proporzioni grandiose e grazie al formarsi di più estese proprietà agricole.

Dove ci resta ancora certamente molto da fare si è nel controllo della pulizia e delle condizioni igieniche della produzione lattifera.

Specialmente nel sottoceneri dove l'allevamento del bestiame è fatto su piccole basi dove, le stalle sono costrutte ancora con sistemi antiquati e dove un buon numero delle stalle non sono che delle rovine, la pulizia del latte lascia ancora molto a desiderare. Sopra 167 analisi di latte eseguite nel 1912 dal Laboratorio cantonale si ebbero ben 51 campioni contestati di cui circa 40 per presenza di impurità, detriti ecc, nel latte. Una ventina di campioni vennero contestati come sporchi direttamente dai periti locali, per cui furono pronunciate ben 56 contravvenzioni per sporchizia del latte. E tali contravvenzioni avrebbero certo potuto essere triplicate, se, tenendo conto delle particolari condizioni dei nostri comuni rurali, non ci fossimo limitati ai casi i più evidenti e la cui sporchizia rasentava il ributtante. Ora la filtrazione del latte va divenendo un pò più accurata, ma ciò non basta ad assicurare la pulizia del latte e la salubrità di tale alimento di prima necessità.

Nel passato dicembre abbiamo in una circolare pubblicata sul F. O., esposte le norme da osservarsi nella produzione, nella raccolta e nella vendita del latte, dopo di aver studiato in modo particolareggiato le condizioni speciali del nostro paese con la collaborazione della cattedra

ambulante di agricoltura. L'osservanza di tali norme non potrà però essere che il frutto di una lunga educazione o rieducazione dei nostri agricoltori ed i proprietari di fondi dovrebbero fare il loro possibile per dare ai loro coloni delle stalle vaste, ben arieggiate ed illuminate e costrutte con criteri razionali.

Circa i metodi analitici impiegati diremo che l'esame fisico-chimico del siero ottenuto dal latte col metodo di Ackermann e specialmente la determinazione del grado rifrattometrico ci hanno resi notevoli servigi. Difatti dei campioni di latte con peso specifico scadente ed un tenore di grasso relativamente ancora abbastanza elevato poterono essere direttamente dichiarati annacquati grazie ai dati di tale esame fisico-chimico.

Così in un campione con 3,6 % di grasso, già da noi menzionato più sopra il grado rifrattometrico era di solo 33° (minimo normale = 38°) ed il peso specifico del siero era di 1,0197 (minimo normale = 1,0250), cosicchè tale latte potè essere con sicurezza condannato. Per la preparazione di questo siero, si procede nel modo seguente: In una provetta speciale graduata a 100 cm³ si introducono 100 cm³ di latte e 0,83 cm³ di soluzione di cloruro di calcio di peso specifico 1,1375, si agita, quindi si mette il tubo in un bagno maria bollente e lo vi si lascia durante 15 minuti. Passato questo tempo la provetta si mette a raffreddare in un bagno di acqua, quindi si versa il liquido sieroso con avvertenza, procurando di rimescolare al siero l'acqua di condensazione che si trova dopo l'operazione nella parte superiore della provetta e nel tubo di refrigerazione che vi si fissa. Questo liquido raffreddato alla temperatura di 17°,5 si esamina poi nel rifrattometro ad immersione di Zeiss. Il latte naturale di vacche ben nutrite e ben trattate mostra un grado di rifrazione di 39° a 40°. Solo eccezionalmente si possono riscontrare dei latti di mucche mediocrementemente trattate od ammalate fino a 36-37°. Al disotto di questi limiti l'annacquamento può anche qualora non fosse possibile la prova di stalla, ritenersi con certezza come provato.

Il peso specifico di questo medesimo siero si ottiene col picnometro alla temperatura di 15°.

Una prova ulteriore dell'annacquamento si può avere all'infuori della prova di stalla con la reazione dei nitrati che danno certe acque potabili. Ad una soluzione di difenilamina nell'acido solforico si aggiungono 5 cm³ di siero del latte preparato col metodo sopra descritto avvertendo di non mescolare i liquidi. In presenza di nitrati nelle proporzioni le più deboli, quali si trovano anche nelle migliori acque potabili si ottiene una zona azzurra più o meno appariscente. Va senza dirlo che il cloruro di calcio dovrà prima della manipolazione suddescritta essere esaminato circa l'eventuale presenza di tracce di nitrati.

Circa questa reazione osserveremo come le nostre acque potabili, in generale assai povere in elementi minerali, danno assai raramente la reazione dei nitrati. Perciò tale reazione nella ricerca dell'annacquamento del latte non ha nel nostro paese un valore molto grande.

II.

Su di un processo di sterilizzazione delle foglie di Tabacco.

Le sostanze costitutive del protoplasma delle piante allo stato di vita sono nella cellula in continua trasformazione. Agenti di tali trasformazioni che sono d'indole chimica o fisico-chimica (trasformazione dello stato colloidale, azione meccanica dei succhi cellulari, ecc.) sono specialmente delle sostanze di natura speciale che costituiscono una categoria a parte nei vari componenti degli organismi viventi, sono i fermenti o le zimasi. La composizione dei fermenti dal punto di vista chimico è tuttora assai oscura. La loro funzione chimica è una funzione di catalisi, azione cioè di semplice contatto, senza che almeno apparentemente il fermento stesso subisca una modificazione importante della sua natura. L'azione dei fermenti è specifica di una data funzione chimica o di una struttura molecolare definita. Una temperatura di

100° distrugge tutti i fermenti ed il contatto con l'alcool concentrato paralizza la loro azione.

I tessuti vegetali amputati dal tronco che serviva a stabilire il loro contatto col suolo o le piante stesse tolte dall'ambiente in cui devono svilupparsi contengono ancora dei fermenti, la cui azione si esercita, quantunque in modo diverso sui loro protoplasma cellulari. Durante la loro essiccazione le piante sono cioè ancora sotto l'influenza almeno parziale dei fermenti, e coll'essiccazione le piante non perdono solo dell'acqua, ma subiscono delle modificazioni importanti della loro chimica composizione. I farmacologi sanno come sia diversa l'azione farmacodinamica delle piante allo stato fresco di quelle allo stato secco, specialmente poichè i principi attivi delle piante sono fra gli elementi della pianta quelli che più sono sottoposti alle modificazioni causate dall'azione dei fermenti.

Per varie piante medicinali si è pensato, onde sottrarle all'azione dei fermenti di sottoporle a speciali processi di sterilizzazione o *dezimatizzazione* consistenti nella distruzione di questi fermenti o *zimasi*, senza però modificare nei limiti del possibile gli altri elementi della pianta. L'ideale da raggiungere in tale materia è quindi un metodo in cui si eviti per quanto possibile una elevata temperatura nonchè dei solventi troppo attivi. La cottura delle piante nell'acqua bollente o nell'alcool pure bollente sono metodi assai violenti che tolgono alla pianta stessa gran parte dei suoi principi attivi.

I tentativi fatti in questo dominio dal Bourquelot ¹⁾ diedero però già qualche risultato positivo che permise di scoprire nelle piante elementi che prima andavano distrutti ed erano sfuggiti alle ricerche degli scienziati.

I signori Gorris e Arnoult hanno poi descritto un metodo di distruzione delle zimasi dato dall'impiego del vapore acqueo sotto debole pressione, metodo che ha dato pure dei buoni risultati per i tessuti mucilagginosi, i semi e le radici. Per le parti verdi e le parti più delicate di piante il metodo più appropriato è quello che fu elaborato dal prof. Perrot della Scuola superiore di Far-

1) Comunicazione fatta all'Accademia di Medicina di Parigi il 31 gennaio 1911.

macia di Parigi utilizzando il vapore di alcool a debole pressione.

Le foglie così trattate conservano lungamente dopo la loro essiccazione l'aspetto ed il profumo di piante verdi e le piante così trattate presentano un grande interesse dal punto di vista della loro composizione chimica nonché della loro azione farmacodinamica.

Il tempo di azione del vapore alcoolico è brevissimo, ed esperienze di Aourousseau della Scuola di Farmacia di Parigi hanno dimostrato come i fermenti diversi possano essere distrutti con questo metodo a una temperatura non superiore agli 80°-82°, con una pressione di $\frac{1}{5}$ di atmosfera in uno spazio di tempo limitatissimo che varia da 30 secondi a 2 minuti primi.

Riflettendo al metodo affatto primitivo con cui viene nel nostro Cantone disseccato il tabacco, le cui foglie sono lasciate esposte per vari mesi, all'aria ed alla luce, sotto il sole e la pioggia, sospese per la loro nervatura mediana, ci siamo domandati se non sarebbe opportuno di sperimentare tale processo di sterilizzazione o di stabilizzazione sulle foglie di tabacco.

Premettiamo che gli studi fatti sin qui sono fatti unicamente ad uno scopo scientifico onde stabilire la composizione delle foglie di tabacco sterilizzate, comparativamente a quella delle foglie non sterilizzate, senza alcuna pretesa di voler risolvere la questione industriale dell'impiego di tali foglie di tabacco nella fabbricazione di sigari o prodotti analoghi, questione che è certo assai più complessa. Difatti se è vero che in generale i sigari fabbricati nel Ticino sono, secondo le asserzioni del professor Natoli ¹⁾ ottenuti con tabacchi non fermentati in senso proprio, ma solo macerati con processi speciali, è pur vero che il valore di un sigaro è forse meno dipendente dalla composizione chimica del tabacco che da un complesso di fattori speciali che sfuggono all'analisi chimica, e che sono dipendenti dalle speciali abitudini dei fumatori.

Ad ogni modo vi sono pure nell'industria, dei pro-

1) Vedi « Bollettino della Società Ticinese di Scienze naturali », 1909.

dotti ottenuti con tabacchi fermentati e tali fermentazioni sono state già sottoposte a speciali studi da E. Suchsland ¹⁾. Secondo questo autore vi sono due o tre specie di Cocceae e di Bacteriaceae a cui si può attribuire la fermentazione delle foglie di tabacco. Tali microorganismi si sviluppano specialmente in alcune regioni a clima caldo, quali Cuba, Avana ecc. e tali fermentazioni speciali possono dare ai tabacchi degli aromi caratteristici. Per cui si è in diritto di domandarsi se per caso non sia possibile, e ciò dovrebbe essere teoricamente non impossibile, di poter dare alle foglie degli aromi speciali od imitare aromi di tabacchi stranieri facendoli fermentare in modo speciale sotto l'azione di colture pure di microorganismi importati da certe regioni favorevoli al loro sviluppo. Per lo sviluppo di tali fermentazioni occorre ad ogni modo un terreno favorevole ed è certo che le foglie di tabacco conservate per quanto possibile di una composizione chimica vicina a quella delle piante fresche dovrebbero prestarsi assai meglio che non dei prodotti esposti durante lunghi periodi di tempo a tutte le intemperie.

Le esperienze da noi eseguite fin qui si sono limitate oltre che all'analisi qualitativa delle foglie di tabacco sterilizzate, al dosaggio della nicotina. Per il dosaggio degli altri elementi del tabacco occorrono grandi quantità di prodotto, ad ottenere le quali occorrerebbe la costruzione di apparecchi voluminosi. La stagione propizia per tali ricerche essendo solo quella immediatamente successiva alla raccolta, si comprenderà facilmente come questi studi debbano essere ripartiti fra un numero di anni un po' lungo.

Ecco del resto il metodo preliminare da noi usato per la sterilizzazione del tabacco:

In un pallone di vetro a pareti resistenti, abbiamo introdotta una piccola quantità di alcool a 80 vol. % e scaldato a bagno maria. Quando l'alcool comincia a bollire si introducono nel collo largo del pallone delle foglie di tabacco attaccate ad un filo di ferro e sospese in un tappo di sughero, col tappo di sughero si chiude per

1) Berichte der Botan. Gesellschaft 1891, N. 3.

qualche minuto il pallone contenente l'alcool in ebullizione, si spegne la fiamma sotto il bagno e si lascia raffreddare qualche istante, quindi si tolgono le foglie ancora umide di alcool e si fanno seccare, ciò che avviene all'aria assai rapidamente. Naturalmente non abbiamo sin qui ancora verificato nè la temperatura nè la pressione dei nostri vapori di alcool, ma per semplici prove analitiche, tali determinazioni non sono indispensabili e richiederebbero la costruzione di un apparecchio *ad hoc*.

L'importante è di sapere se tali foglie potevano considerarsi come stabilizzate o sterilizzate, e di questo fa fede la colorazione verde scura conservata per oltre un anno dalle foglie di tabacco e che persiste tuttora.

Tutti i campioni di foglie di tabacco da noi esaminati e sottoposti a tale trattamento erano in istato di completo sviluppo, foglie ampie e normali di non meno di 35-50 cm. di lunghezza della nervatura media. Dei campioni di tali foglie contusi in un mortajo, davano una forte reazione azzurra colla tintura fresca di guajaco, ciò che prova che tali foglie contenevano una proporzione normale di fermenti e specialmente di *ossidasi*. Una macerazione ottenuta con tali campioni, sia con alcool diluito, sia con acqua acidulata, con acido tartarico, sia persino con acqua distillata da i precipitati caratteristici degli alcaloidi con una soluzione jodo-jodurata o con la soluzione di fosfomolibdato di sodio.

Dopo il trattamento col vapore di alcool la reazione delle ossidasi con la tintura di guajaco diveniva subito negativa. La materia colorante delle foglie, la clorofilla si conserva poscia intatta per un tempo assai lungo, come abbiamo già visto.

Le foglie sterilizzate furono 5 mesi dopo il loro trattamento sottoposte ad analisi parziali quali - quantitative e comparate - con foglie non sterilizzate conservate però allo scuro in un armadio. Tali foglie-testi conservano delle tinte giallo-verdastre ben differenti dal colore giallo-griastro sporco delle foglie di tabacco ottenute per essiccazione all'aria ed all'acqua, quali si hanno nelle case dei nostri contadini.

All'esame qualitativo la macerazione delle foglie ste-

rilizzate col joduro di potassio da un precipitato più intenso che non lo dia la macerazione delle foglie seccate all'aria. Col fosfomolibdato di sodio il precipitato ottenuto non differisce da quello ottenuto con le foglie-testi, ma se si aggiunge ammoniaca a tali precipitati, si ottiene con quello dato dalle foglie sterilizzate una colorazione azzurra intensa, mentre con l'altro si ha solo una colorazione verde.

Vi sono dunque nelle foglie sterilizzate in maggior quantità gli elementi riduttori che trasformano i fosfomolibdati amidici che si ottengono con alcuni alcaloidi e con le sostanze proteiche o glucosidiche in prodotti di decomposizione con formazione di ossido azzurro di molibdene.

Il dosaggio della nicotina da noi fatto col metodo del Mellet sia nel tabacco sterilizzato che nelle foglie-testi ha dimostrato una differenza assai poco sensibile nel tenore di questo alcaloide. Ed è così che mentre alcuni campioni di tabacco sterilizzato davano da 0.9 a 1 % di nicotina, nelle foglie di tabacco non sterilizzato della medesima provenienza si ha 1, 2-1, 3 % di nicotina.

Sembra quindi dimostrato come il tenore in nicotina non sia molto sensibilmente modificato dal processo di sterilizzazione e subisca solo una diminuzione assai leggera. È probabile che nelle foglie di tabacco nostrano disseccate all'aria aperta durante vari mesi il tenore in nicotina dovrebbe pure essere in diminuzione e probabilmente in proporzioni inferiori a quello contenuto nei nostri campioni sterilizzati.

Fra le determinazioni importanti che ci restano da fare dopo una nuova raccolta di tabacco vi sarebbero gli idrati di carbonio e specialmente gli zuccheri, le sostanze proteiche, le gomme ed i tannini o sostanze tanniche. I metodi per la determinazione di queste ultime sostanze sono però finora ancora assai incerti e non possiamo garantire di arrivare a dei risultati positivi. Per contro le determinazioni della nicotina dovranno essere ripetute sopra altri prodotti e sopra altre raccolte e si dovrà studiare un metodo di sterilizzazione che permetta di operare in grande in condizioni meglio stabilite di quello che si sia da noi fatto sin qui.

III.

Osservazioni sul dosaggio dell'acidità volatile dei vini

Il metodo ufficiale prescritto per il dosaggio dell'acidità volatile (Acido acetico) nel vino è il seguente: Si prendano 50 cm³ di vino e si fanno attraversare da una corrente di vapore acqueo nell'apparecchio Landmann (1) e si raccolgono 200 cm³ di distillato.

Il distillato viene titolato con una soluzione di soda decinormale.

I risultati sono calcolati in acido acetico sapendosi come un cm.³ di soda decinormale corrisponda a 0,006 di acido acetico.

Gli acidi volatili del vino sono costituiti da acido acetico in gran parte, inoltre da acido formico e da acido butirrico in proporzioni che variano secondo la natura dei vini.

Nella distillazione del vino con vapore acqueo, specialmente se si tratta di vino rosso e di vino avente un forte tenore in estratto, si può però osservare come il distillato non sia neutro dopo di aver raccolto i 200 cm.³ prescritti. Windisch e Röttgen (2) operando non più sul vino ma sopra delle soluzioni di questi acidi volatili hanno constatato come nella distillazione del miscuglio con del vapore acqueo in modo conforme alle prescrizioni del metodo ufficiale si hanno delle perdite di acido acetico del 2,5 % e delle perdite di acido formico del 4 %.

Si deve però porre mente al fatto che i vini ricchi in estratto contengono sempre chi più chi meno dell'acido lattico che si produce da fermentazioni operate da batteri sull'acido malico. Gli acidi organici del vino tendono a scomporsi per dar luogo a formazione di acido lattico,

(1) Windisch Untersuchung der Weine pag. 71.

(2) Windisch e Röttgen Zeitschr für Nahrungs u. Genussmittel 1905 pag. 70.

dando luogo a quel fenomeno comune nei vini che si chiama la retrogradazione acida (Säurerückgang). Ora l'acido lattico e specialmente l'anidride lattica sono pure leggermente volatili, cosicchè operando secondo il metodo ufficiale l'aumento di acidità volatile causata dalla volatilità parziale dell'acido lattico sarebbe secondo le esperienze di Windisch e Röttgen di 0,1 a 0,15 per litro calcolando tale acidità eccessiva come se fosse dell'acido acetico. Per i vini normali aventi un tenore di acidi volatili di 1 a 1,5 per litro, si può quindi ammettere che l'errore in meno causato dalle parti di acidi volatili sia compensato dall'errore in più causato dalla volatilità parziale dell'acido lattico. Ma per i vini leggermente ammalati od aventi tendenza all'acetificazione è probabile che con la distillazione di soli 200 cm.³ di liquido come prescrive il metodo ufficiale si avranno piuttosto delle cifre di acidi volatili leggermente inferiori alla realtà.

E se importa poco di ottenere nell'analisi di un vino normale una cifra di acidi volatili di poco superiore alla realtà, importa invece molto di poter ottenere nell'analisi di un vino la cui cifra di acidi volatili sia vicina al massimo permesso per poter ancora ritenere il vino come sano, delle cifre corrispondenti il più possibile alla realtà. Per queste considerazioni noi proponevamo qualche anno fa di aumentare la quantità di distillato da raccogliere in questa distillazione con vapore acqueo. Per arrivare a delle cifre che si avvicinino il meglio possibile alla realtà, specialmente per i vini in cui il tenore in acidità volatile può sembrare sospetto, noi riteniamo che si dovrebbero raccogliere non più 200, ma 250 cm.³ di distillato.

Ma il modo con cui tale distillazione viene operata ha pure una influenza considerevole sui risultati che si ottengono in questa determinazione. Se durante l'operazione si lascia diminuire troppo rapidamente il volume del vino, si ha un aumento della quantità di acido lattico che distilla. Un aumento in questo senso si ha pure quando il vapor acqueo arriva nel vino con una pressione troppo forte. A diminuire il passaggio di acido lattico nel distillato sono pure stati costrutti speciali tubi di vetro da applicare come *rallunghe* all'apparecchio.

Da tutto quanto siamo venuti esponendo si può dedurre la necessità di fissare per la determinazione esatta degli acidi volatili nel vino un metodo assai preciso in tutti i particolari dell'operazione, fissando anche le dimensioni dei tubi di distillazione, di passaggio del vapor acqueo e di *gorgoglio* nel vino, nonchè la capacità dei palloni, le quantità di liquido da distillare e quelle di distillato da raccogliere.

IV.

Nuovi metodi di analisi del miele

L'analisi chimica del miele benchè basata su metodi assai complessi non dà in molti casi quell'affidamento che sarebbe necessario a combattere con efficacia la frode. I metodi ufficiali di analisi servono per lo più a scoprire le frodi esercitate con aggiunta di sciroppo di glucosio, di sciroppo di fecola od amido e di destrina. La composizione assai svariata dei mieli naturali da una parte e l'astuzia acquisita dai frodatori dall'altra possono in molti casi rendere vane le ricerche dei chimici e togliere efficacia ai metodi d'analisi ufficialmente consacrati e caduti per il fatto stesso nel dominio pubblico.

Se dunque in questi ultimi anni specialmente sono state escogitate nuove reazioni e nuovi metodi di analisi, ciò risponde ad un reale bisogno della pratica.

Tra le nuove reazioni atte a distinguere il miele naturale dal miele artificiale sono specialmente degne di nota quelle che tendono a scoprire l'aggiunta al miele di zucchero intervertito, frode che va generalizzandosi sempre più, lasciando cadere le frodi vecchie di aggiunte di glucosio o di sciroppo di fecola che i metodi ufficiali arrivano facilmente a svelare.

Fra tutte queste reazioni si sono specialmente dimostrate di qualche valore due reazioni: la reazione di Fiehe

e la reazione di Ley. La base scientifica della reazione di Fiehe si trova nel fatto che nell'inversione o scomposizione idrolitica dello zucchero di canna o saccarosio per formare quel miscuglio di levulosio e di destrosio che si chiama comunemente zucchero intervertito, si ha formazione di una piccola dose di *ossimetilfurfurolo*. Questo composto chimico trattato con una soluzione di resorcina nell'acido cloridrico dà una colorazione rosso ciliegia assai intensa.

Ecco come si deve operare: si prendono alcuni grammi di miele che si fanno macerare agitando in un mortajo con dell'etere, il soluto eterico viene decantato in una capsula di porcellana e si fa evaporare. Sul residuo si versa qualche goccia di una soluzione 1% di resorcina nell'acido cloridrico di densità 1,125. Col miele puro si ottiene una colorazione giallastra o debolmente rosea, col miele falsificato si ha una colorazione rosso ciliegia più o meno intensa e persistente almeno per 24 ore.

Le esperienze da noi eseguite portano su una ventina di mieli di provenienza ticinesi e dichiarati assolutamente naturali da coloro che ce li spedirono. Si trattava per lo più direttamente di apicoltori che ci mandarono in esame su nostra domanda il prodotto dei loro alveari. Inoltre abbiamo sperimentato una trentina di mieli di provenienza italiana o straniera, che davano delle reazioni e delle cifre normali all'analisi ordinaria. In 6 casi abbiamo ottenuto delle colorazioni rosse però non persistenti. Certo si può escludere che questi campioni fossero mieli falsificati per aggiunta di zucchero intervertito, ma è assai probabile che le api produttrici siano state nutrite con zucchero per un tempo un po' più lungo di quello che sarebbe permesso.

Anche da altri lavori pubblicati in materia risulta per altro che la reazione di Fiehe pur avendo un valore considerevole nell'analisi del miele, non può da sola bastare ad un giudizio assoluto.

La reazione di Ley si fonda sul fatto per altro ancora assai discusso che la presenza di sostanze colloidali di natura proteica nel miele naturale impedisce la riduzione completa dell'argento dalle sue soluzioni ammoniacali, quale dovrebbe essere operata dalla forte quantità di zuc-

cheri riduttori che si trova nel miele. In un miscuglio di zucchero intervertito per contro tali sostanze colloidali non si trovano o se si tratta di un miscuglio di miele naturale con del miele artificiale esse si trovano in dose assai ridotta cosicchè l'argento viene precipitato assai fortemente dalle sue soluzioni ammoniacali con formazione in molti casi di un vero e proprio specchio sulle pareti della provetta.

Il reattivo di Ley si prepara sciogliendo 0,5 di nitrato d'argento in 5 cm.³ di acqua stillata, si aggiunge 1 cm.³ di soda al 10%, si filtra il precipitato ottenuto, lo si lava 4 volte con acqua (5 cm.³), quindi questo precipitato viene disciolto in ammoniaca al 10% in modo da ottenere 6 cm.³ di soluzione argentea.

Aggiungendo ad una soluzione concentrata di miele (1 : 2) alcune gocce di reattivo si otterrà col miele naturale una soluzione di argento colloidale di color giallo verdastro o giallo rossastro. Se vi era del miele artificiale si otterrà un precipitato nerastro di argento e talvolta un vero specchio metallico. Nei mieli da noi esaminati la reazione di Ley fu sempre normale. Si deve però notare come solo una reazione positiva ha valore dimostrativo, la reazione negativa non varrebbe da sola ad escludere che il miele esaminato possa essere adulterato.

Una reazione che ci ha reso dei servizi considerevoli nell'apprezzamento del miele è la reazione di Lund e Schaffer consistente nella precipitazione delle sostanze albuminoidi con una soluzione 2% di acido fosfowolframico. In un tubo speciale graduato nella sua parte inferiore e stretta si introducono 20 cm.³ di un soluto 10% di miele, soluto preparato a freddo o scaldando a dolce calore, si aggiungono 5 cm.³ di reattivo fosfowolframico e 15 cm.³ di acqua distillata, si mescola senza agitare troppo fortemente e si lascia depositare il tutto durante 24 ore. Dopo questo tempo si legge il volume del precipitato sedimentato. Nel miele naturale tale volume è di 0,7 a 2 cm.³, nel miele artificiale per contro il precipitato ottenuto non è superiore a 0,3 od è completamente nullo. Le proporzioni di precipitato di sostanze albuminoidiche ottenuta da noi nei mieli da noi esaminati variarono da 0,6 a 2,2.

Ricerche fatte in questi ultimi tempi sembrano piuttosto togliere a questa reazione una parte almeno del suo valore, ad ogni modo la facilità di esecuzione della reazione farà sì che il suo impiego pur dando risultati non indiscutibili, sarà certo di giovamento nei laboratori ufficiali.

Un metodo interessante di ricerca delle falsificazioni del miele si ha nel metodo biologico studiato da qualche anno a questa parte non senza successo da Galli-Valerio, Lange e Thöni. I lavori in questo dominio si basano sulle recenti teorie della formazione degli *anticorpi*. Iniettando ad un coniglio una soluzione di miele naturale, il suo siero sanguigno si arricchisce di *precipiline* od anticorpi aventi la proprietà di formare anche in vitro dei precipitati col miele naturale ed esclusivamente con questo. E una reazione di difesa dell'organismo animale che tende ad eliminare dal suo sangue qualsiasi sostanza eterogenea che gli venga iniettata.

Raccogliendo ora il siero del sangue del coniglio iniettato con le debite cautele si arriva ad ottenere con delle soluzioni date di miele delle quantità di precipitato che si possono dopo centrifugazione in un tubo a sedimentazione graduato valutare volumetricamente.

Di tali tubi sono stati costruiti sulle indicazioni del Dr. Thöni che diede loro il nome di *mellimetri*.

Una parte dei nostri mieli ticinesi e stranieri poté essere esaminata col metodo biologico con del siero che ci fu somministrato dal Laboratorio batteriologico dell'Ufficio sanitario federale. I risultati da noi ottenuti sono abbastanza incoraggianti ed i precipitati più esigui da noi ottenuti lo furono appunto con alcuni prodotti che avevamo, per altre reazioni dubbie ottenute, motivo di ritenere il prodotto di api alimentate con zucchero anche nel tempo in cui tale manipolazione è da considerare come illecita.

Un reattivo per cui nutriamo speciale predilezione, per averlo noi in passato sottoposto ad uno studio speciale, è l'acido fosfomolibdico. Secondo il risultato dei nostri studi tale composto ha la proprietà di ridursi e di scomporsi in presenza di sostanze basiche di natura organica, le amine,

od analoghi composti dando luogo a produzione di ossido azzurro di molibdene, prodotto avente un potere colorante assai intenso per poter dar luogo ad una reazione colorata visibile anche in presenza di tracce di tali sostanze. Gli zuccheri hanno pure un potere riducente assai intenso, ma in presenza dell'acido fosfomolibdico a freddo tale riduzione non si ottiene che dopo qualche tempo. Era quindi naturale che si pensasse a distinguere il miele naturale dal miele artificiale ricorrendo alla reazione dei derivati amidati che si formano assai probabilmente nel corpo delle api e di cui si devono certamente trovare tracce nel miele come in tutti gli ambienti organici come prodotti di decomposizione più o meno avanzata delle materie albuminoidi.

Le nostre esperienze furono eseguite sia direttamente sul miele o sulle sue soluzioni sia sopra un estratto etereo del medesimo. Quantunque il numero delle esperienze eseguite non permetta ancora di arrivare a conclusioni assolute o generali, pure si può dire che una differenza fra il comportarsi del miele naturale e quello del miele artificiale di fronte al reattivo fosfomolibdico esista in modo evidente. Lasciando un miscuglio di miele naturale per qualche ora a contatto col nostro reattivo si ottiene difatti una bella colorazione azzurra assai intensa. Col miele artificiale per contro si ottiene solo una nuance verde azzurra più o meno intensa. Dopo oltre 6 ore però le colorazioni tendono ad uguagliarsi poichè a poco a poco anche l'azione riduttrice dello zucchero si esercita sul reattivo in modo da mascherare completamente la reazione delle amine.

Il modo di operare con l'estratto etereo del miele è più esatto scientificamente, ma sottoposto ad assai maggiori difficoltà di manipolazione. Ed in vero è assai difficile nel trattamento con l'etere del miele previamente alcalinizzato di non asportare in quella piccola parte di umidità che l'etere può assorbire delle tracce di zucchero che poi reagiscono assai facilmente in ambiente alcalino con l'acido fosfomolibdico. D'altra parte le sostanze amidiche che possono trovarsi anche nel miele naturale non sono in quantità molto forte ed il residuo etereo o l'etere stesso

aggiunti alle soluzioni fosfomolibdiche non danno reazioni colorate molto forti.

Però un fatto importante osservato da noi con del miele artificiale ma che non potremmo garantire si ottenga con tutte le diverse qualità di mieli artificiali od adulterati è il seguente: se noi lasciamo per un giorno intero esposte alla luce diffusa le due provette contenenti l'una il miscuglio estratto etereo del miele naturale od artificiale con la soluzione fosfomolibdica, si osserva che la provetta contenente il miele artificiale perde anche quella leggera nuance verde che aveva acquistato per azione della luce dopo qualche ora e il miscuglio ridiventa giallo chiaro, mentre nella provetta contenente il miele naturale la colorazione verde azzurra diventa sempre più intensa per azione della luce. Sotto l'azione dell'aria e della luce la soluzione fosfomolibdica tende a ridursi o ad ossidarsi a seconda dell'azione di piccoli fattori apparentemente insignificanti ed è possibile che la presenza di tracce di materie amidate possa dare la prevalenza alla prima piuttosto che alla seconda reazione.

L'acido fosfomolibdico non si può qualificare come un reattivo molto sensibile nè caratteristico per la distinzione del miele naturale dal miele artificiale, ma la facilità con cui tale reazione può essere eseguita e specialmente per l'azione diretta del reattivo sul miele, tale sostanza merita di essere utilizzata nelle ricerche che si eseguono sul miele come un complemento di analisi. Nell'apprezzare i risultati che si otterranno con tale reattivo, come del resto in tesi generale nell'apprezzamento di tutte le reazioni colorate, si dovrà naturalmente usare una certa cautela per non essere indotti in errore.
