

coagula, formando, per effetto delle azioni enzimatiche dovute ai microrganismi presenti ed attivi nel latte, una massa omogenea bianca e gelatinosa, appunto un *gel* (si forma un *gel* quando una dispersione colloidale di proteine, detta *sol*, si destabilizza e passa ad una consistenza gelatinosa, occupando tutto il volume occupato precedentemente dal *sol*; la sua formazione è dovuta all'interazione reciproca delle particelle proteiche, nel caso del latte, della caseina). Trascorrendo altro tempo, la fase inferiore, di *gel*, si contrae, per azioni enzimatiche e chimiche, precipitando nella parte inferiore del recipiente dato che ha un peso specifico maggiore della soluzione vera e propria, formando un coagulo contratto che espelle un liquido giallo-verdastro, detto siero. A questo punto il latte si è separato in tre fasi distinte e ben riconoscibili:

- una fase superiore (panna) grassa e viscosa, che costituisce ancora un'emulsione;
- una fase intermedia (siero) liquida e colorata perché contiene ancora particelle dissolte, che è una soluzione;
- una fase inferiore (coagulo o cagliata) semisolida, bianca (un *gel*), che è una dispersione colloidale destabilizzata.

Se il latte è sterile e tale viene mantenuto, il passaggio da *sol* a *gel* e da *gel* a coagulo contratto non avviene per mancanza di enzimi attivi, ma la separazione della panna si verifica egualmente perché conseguenza solo di condizioni fisiche diverse (densità) che si mantengono in equilibrio naturalmente solo per brevi periodi.

3.4.1 Indici e costanti fisico-chimiche

Gli indici o costanti chimico-fisiche del latte si possono dividere in tre grandi gruppi a seconda del tipo di componenti del latte che li influenzano (10):

- indici che dipendono dall'insieme delle sostanze presenti nel latte:
 - densità
 - acidità
 - viscosità
 - calore specifico
 - tensione superficiale
- indici che dipendono solo dalle sostanze in soluzione:
 - indice di rifrazione
 - pressione osmotica
 - punto di congelamento o crioscopico
 - punto di ebollizione
- indici che dipendono dagli ioni presenti:
 - pH
 - conducibilità elettrica
 - potenziale di ossido-riduzione

3.4.1.1 Densità

La densità del latte è determinata dal plasma latteo (H₂O e R.S.M = Residuo Secco Magro) che ha una densità media di 1,036-1,037 e dal grasso che ha una densità di 0,930-0,950, la densità risultante è di

Densità: (a 15 °C) (si misura con il lattodensimetro)

LATTE	da	1,028	a	1,034
SIERO	"	1,025	"	1,029
LATTE SCREMATO	"	1,035	"	1,037

Pesi Specifici componenti (si misurano con la bilancia di Westphal)

RESIDUO MAGRO	1,6007	(15°C)	1,5980	(20°C)
GRASSO	0,9307	"	0,9100	"
PROTEINE	1,4511	"		
LATTOSIO	1,6067	"		
SALI MINERALI	3,0000	"	(media)	

Formula di Fleischmann

$$RS (15^{\circ}C) = 1,2 G + 2,665 \frac{D-1}{D} \text{ (in peso)}$$

$$RS (15^{\circ}C) = 1,2 G + 2,665 (D - 1) \text{ (in volume)}$$

Residuo Secco Latte Intero 12,50-13,00

Residuo Secco Latte Magro 8,50-10,2

1.028-1.033, secondo la composizione e la ricchezza di grasso del latte. La densità del latte (o meglio il suo peso specifico), che è influenzata dalla temperatura, si misura con i termolattodensimetri normalmente tarati a 15 o 20°C (a 15°C il densimetro originale di Quevenne, altri a 20°C) per temperature diverse occorre correggere il grado densimetrico in funzione della temperatura (Tabb. 3.12-3.13). La densità è diversa dal peso specifico (che si misura con la bilancia di Westphal): la prima è la massa di un'unità di misura di un corpo nel vuoto, il secondo è il peso relativo di un'unità di volume di un corpo nell'aria. Nella pratica i due concetti si possono considerare equivalenti.

La densità del latte si misura in pratica per via aerometrica, utilizzando i *lattodensimetri*, sulla scala graduata dei quali non vengono riportati i pesi specifici, ma soltanto le ultime due cifre decimali significative di questi (ad esempio, per un latte di densità 1.031, si leggeranno solo le ultime due cifre, e cioè 31) che prendono il nome di gradi densimetrici o «D».

La densità del latte dipende dalla ricchezza o povertà di tutti i componenti in soluzione e dispersione, è quindi un indice della ricchezza compositiva del latte: in genere, più è elevata, più il latte è ricco. Conoscendo la densità del latte, ed il suo contenuto percentuale in grasso, applicando alcune formule, tra cui la più usata è la formula di Fleischmann, è possibile determinare il *Residuo Secco Totale (RS o RST)* e/o il *Residuo Secco Magro (RSM)* del latte.

Secondo le norme europee e italiane (Direttiva 92/46 e DPR 54/92) il latte vaccino per essere com-

merciato e/o trasformato, deve avere una densità a 20°C non inferiore a 1,028. La densità del latte, o meglio il RSM potrebbe essere usato per determinare eventuali annacquamenti del latte, ma non è un indice particolarmente attendibile, in quanto vengono considerate sostanze, come il contenuto in caseina e proteine, che presentano grande variabilità. Il valore minimo del RSM decaseinato ed espresso in g/l prende il nome di *Costante di Cornalba* ed è pari a 61,5: per valori inferiori a questo il latte si può considerare annacquato (13). Il RSM del latte secondo le normative citate deve essere superiore o uguale a 8,50. I lattini di pecora e capra, più ricchi compositivamente del latte vaccino, presentano normalmente indici di densità superiori (vedasi Tab. 3.8). Dipendente dalla differenza di densità tra i componenti grassi del latte e la matrice acquosa è il processo di *affioramento della panna*, importantissimo in tecnologia, sia per la scrematura del latte, sia per alcune applicazioni tecnologiche casearie. L'affioramento si svolge secondo la legge di Stokes (vedasi formula riportata nello schema alla pagina 49), per la quale la velocità di affioramento è direttamente proporzionale alla differenza di peso specifico fra il plasma latteo ed i globuli di grasso, alla forza di gravità e al quadrato del raggio dei globuli stessi, mentre è inversamente proporzionale alla viscosità del plasma latteo. In pratica, nel latte, la velocità di affioramento è molto più alta di quella che risulterebbe dal calcolo sulla base dei diametri medi dei globuli di grasso (Tab. 3.14) (1,5 cm/ora contro 0,5 cm/ora calcolabili con la formula di Stokes), questo perché i globuli tendono, durante l'affioramento ad

	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	
20	19,3	19,4	19,5	19,6	19,8	20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9						
21	20,3	20,4	20,5	20,6	20,8	21,0	21,2	21,4	21,6	21,8	22,0	22,2	22,4	22,6	22,8	23,0						
22	21,3	21,4	21,5	21,6	21,8	22,0	22,2	22,4	22,6	22,8	23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,0						
23	22,3	22,4	22,5	22,6	22,8	23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,0	24,2	24,4	24,6	24,8	25,0						
24	23,3	23,4	23,5	23,6	23,8	24,0	24,2	24,4	24,6	24,8	25,0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,0						
25	24,2	24,3	24,5	24,6	24,8	25,0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,0	26,2	26,4	26,6	26,8	27,0						
26	25,2	25,3	25,5	25,6	25,8	26,0	26,2	26,4	26,6	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,2						
27	26,2	26,3	26,5	26,6	26,8	27,0	27,2	27,4	27,6	27,9	28,2	28,4	28,6	28,8	29,0	29,3						
28	27,1	27,2	27,4	27,6	27,8	28,0	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,4	29,6	29,9	30,1	30,4						
29	28,1	28,2	28,4	28,6	28,8	29,0	29,2	29,4	29,6	29,9	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,5						
30	29,0	29,2	29,4	29,6	29,8	30,3	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,4	31,6	31,9	32,2	32,5						
31	30,0	30,2	30,4	30,6	30,8	31,0	31,2	31,4	31,7	32,0	32,3	32,5	32,7	33,0	33,3	33,6						
32	31,0	31,2	31,4	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,7	33,0	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7						
33	32,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,7	34,0	34,3	34,6	34,9	35,2	35,5	35,8						
34	32,6	33,1	33,4	33,5	33,8	34,0	34,2	34,4	34,7	35,0	35,3	35,6	35,9	36,2	36,5	36,8						
35	33,8	34,0	34,2	34,4	34,7	35,0	35,4	35,4	35,7	36,0	36,3	36,6	36,9	37,2	37,5	37,8						

20	5,32	6,42	7,62	8,82	10,02	11,22
21	5,60	6,68	7,88	9,08	10,29	11,48
22	5,85	6,93	8,13	9,33	10,53	11,73
23	6,11	7,19	8,39	9,59	10,79	11,99
24	6,36	7,44	8,64	9,84	11,04	12,24
25	6,62	7,70	8,90	10,10	11,30	12,50
26	6,87	7,95	9,15	10,35	11,55	12,75
27	7,12	8,20	9,40	10,60	11,80	13,00
28	7,38	8,46	9,66	10,86	11,86	13,26
29	7,63	8,71	9,91	11,11	12,31	13,51
30	7,87	8,95	10,15	11,35	12,55	13,75
31	8,13	9,21	10,41	11,61	12,81	14,01
32	8,38	9,46	10,66	11,86	13,06	14,26
33	8,63	9,71	10,91	12,11	13,31	14,51
34	8,88	9,96	11,16	12,36	13,36	14,76
35	9,14	10,22	11,42	12,62	13,82	15,02

unirsi (per effetto di agglutinine presenti sulla superficie dei globuli stessi e nel plasma latteo) formando grappoli di dimensioni via via crescenti che si comportano come globuli di diametro maggiore. L'affioramento del latte si fa avvenire in bacinelle larghe e basse (max altezza del latte ca. 10 cm) che permettono il suo realizzarsi in tempi brevi. Qualsiasi azione meccanica (agitazione, omogeneizzazione, etc.) che danneggi le membrane dei globuli di grasso, annulla il fenomeno dell'aggregazione ritardando l'affioramento.

La diluizione del latte con acqua facilita l'affioramento, mentre l'omogeneizzazione del grasso la previene. I trattamenti (es. trattamenti termici elevati), che alterano le agglutinine compromettono la velocità di affioramento. Così per esempio, l'affioramento è migliore alle basse temperature (ottimale tra i 6 e 10 °C), mentre temperature elevate, lo rallentano alquanto. L'affioramento è facilitato da un rapido raffreddamento dopo la pastorizzazione o comunque dopo un processo di riscaldamento, mentre è praticamente nullo nel latte bollito o sterilizzato con ca-

Densità Quotazione	Temperatura (°C)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,01	0,12	0,24	0,36	0,48	0,60	0,72	0,84	0,96	1,08
0,1	0,03	0,15	0,27	0,39	0,51	0,63	0,75	0,87	0,99	1,11
0,2	0,05	0,17	0,29	0,41	0,53	0,65	0,77	0,89	1,01	1,13
0,3	0,08	0,20	0,32	0,44	0,56	0,68	0,80	0,92	1,04	1,16
0,4	0,10	0,22	0,34	0,46	0,58	0,70	0,82	0,94	1,06	1,18
0,5	0,13	0,25	0,37	0,49	0,61	0,73	0,85	0,97	1,09	1,21
0,6	0,15	0,27	0,39	0,51	0,63	0,75	0,87	0,99	1,11	1,23
0,7	0,18	0,30	0,42	0,53	0,66	0,78	0,90	1,02	1,14	1,26
0,8	0,20	0,32	0,44	0,56	0,68	0,80	0,92	1,04	1,16	1,28
0,9	0,23	0,35	0,47	0,59	0,71	0,83	0,95	1,07	1,19	1,31

Affioramento grasso del latte

$$\text{Legge di Stokes: } V = \frac{2}{9} g \frac{(D-d)r^2}{\mu}$$

Dove: V = velocità di affioramento
 g = accelerazione di Gravità (9,8 m/sec²)
 D = densità plasma latteo
 d = densità del grasso
 r = raggio medio globuli grasso
 μ = viscosità

Nella scrematura centrifuga: g è sostituito dal n, giri per minuto della centrifuga e dal diametro dei dischi

lore. Bottazzi e la sua scuola, partendo da queste considerazioni hanno messo a punto un metodo per attivare l'affioramento nei lattii pigrri, consistente in un rapido riscaldamento del latte a circa 40 °C per 1 minuto seguito da immediato raffreddamento a 14-18 °C, che provoca non soltanto una forte accelerazione del processo di affioramento, ma anche una più accentuata debatterizzazione (molti batteri affiorano con il grasso del latte, essendo legati alle membrane superficiali dei globuli di grasso) e la formazione di una panna più concentrata (30% di grasso) (14).

Lo strato di panna che affiora sul latte intero ha un volume variabile a seconda del titolo di grasso del latte, delle dimensioni medie dei globuli e delle condizioni e tempo di affioramento: in genere esso è compreso fra il 12 ed il 20% del volume del latte. Il titolo di grasso della normale panna di affioramento è del 18-22%, mentre il sottostante latte raramente contiene meno dello 0,3-0,5% di grasso, costituito per lo più da globuli di grasso molto piccoli.

3.4.1.2 Calore specifico

Il calore specifico del latte esprime la capacità calorica del latte riferita a quella dell'acqua pura. Il calore specifico del latte, inteso come indice, varia con la temperatura cui si riferisce (Tab. 3.15), questo perché i componenti del latte non sono sostanze pure, ma miscele, e quindi reagiscono al calore in modo diverso a seconda delle temperature.

In tecnologia la conoscenza del calore specifico del latte e dei suoi componenti è importante per regolare sia le azioni di trattamento termico (pastorizzazione), sia le temperature in alcune fasi tecnologiche (ad es. coagulazione). Per esempio, dalla tabella si evince che, a parità di calore somministrato, la panna si riscalda più in fretta e si raffredda più velocemente del latte: questo ha risvolti importanti nella conduzione del processo di pastorizzazione dei due (15).

Tab. 3.15 - Calore specifico del latte e derivati

Temperatura in °C	0	15	40	60
Latte intero	0,92	0,94	0,93	0,92
Latte scremato	0,94	0,94	0,95	0,92
Panna (30% grasso)	0,67	0,98	0,85	0,86
Panna (60% grasso)	0,56	1,05	0,72	0,74
Burro	0,51	0,53	0,56	0,58
Siero	0,98	0,97	0,97	0,97

Punto fusione grasso del latte: tra 29 e 34 °C.
 Punto solidificazione grasso latte: tra 19 e 24 °C.

3.4.1.3 Tensione superficiale

La tensione superficiale esprime la forza della tendenza delle superfici di separazione e/o contatto tra liquidi diversi e/o liquidi ed aria a contrarsi, cioè a diminuire la loro estensione come lamine elastiche. Il fenomeno è dovuto all'allineamento bi-, e non più tri-dimensionale, delle molecole sulla superficie di contatto. La tensione superficiale diviene evidente nei fenomeni di capillarità e di adesione alla superficie dei recipienti, estrinsecandosi con la formazione dei menischi concavi (il latte forma un menisco concavo) e convessi delle superfici dei liquidi nei recipienti, e più ancora con la formazione di bolle persistenti, come nell'acqua saponata, che divengono più grandi e resistenti mano a mano che la tensione superficiale diminuisce. Nei liquidi puri le bollicine sfuggono rapidamente e la schiuma non si forma. Per la formazione della schiuma è necessario che nel liquido siano presenti sostanze che ne abbassino la tensione superficiale e gli conferiscano la proprietà di formare lamelle: queste sostanze sono dette *tensioattive* o *schiumogene* e nel campo alimentare sono spesso costituite da proteine solubili o da loro derivati. Le sostanze schiumogene tendono a concentrarsi nelle la-

temperatura. L'acqua legata, comunque, tende a rimanere abbastanza costante, variando di poco l'acqua di idratazione delle proteine anche nel corso di trattamenti termici. La quantità di acqua legata nel latte oscilla, secondo alcuni autori, tra una percentuale del 4,8 e 6,8% (ca. 3-4 g per g di proteine) (3).

3.4.1.7 Punti di congelamento ed ebollizione

Si dice *punto di congelamento* la temperatura alla quale la fase solida (ghiaccio) e quella liquida (acqua o soluzione acquosa) coesistono, cioè hanno uguale tensione di vapore, si definisce invece *punto di ebollizione* la temperatura alla quale la fase gassosa (vapore) e quella liquida, coesistono.

Il punto di congelamento o punto crioscopico ed il punto di ebollizione del latte sono indici, specie il primo, importanti ed ufficiali che servono per riconoscere un eventuale annacquamento ed entrambe dipendono dal numero di molecole in soluzione vera, secondo la relazione (10):

$$\Delta T = K \frac{N_1}{N_1 + N_2}$$

Dove

- N_1 = numero di molecole del soluto;
 - N_2 = numero di molecole del solvente;
 - $N_1 + N_2$ = numero di molecole presenti in soluzione;
 - ΔT = abbassamento del punto di congelamento;
 - K = costante di azione di una mole di soluto.
- Sostituendo al numero di molecole il numero di moli la formula che esprime l'abbassamento del punto crioscopico diventa:

$$\Delta T = K \frac{W_2 \cdot M_1}{M_2 \cdot W_1}$$

Dove

- W_2 = peso del soluto (g/l);
- W_1 = peso del solvente;
- M_2 = peso molecolare del soluto;
- M_1 = peso molecolare del solvente.

Dalla fisica sappiamo che ogni mole di sostanza contiene un numero fisso di molecole (numero di Avogadro), e che una mole di qualsiasi sostanza disciolta, abbassa il punto di congelamento di una soluzione di 1,86 °C (una mole di qualsiasi sostanza in soluzione eleva il punto di ebollizione della soluzione di 0,52 °C). L'equazione precedente diventa allora:

$$\Delta T = 1,86 \cdot \frac{1.000 \cdot W_2}{M_2 \cdot W_1}$$

Per calcolare il ΔT del latte si considerano le sostanze presenti in soluzione vera che abbassano il punto crioscopico e che sono il lattosio (peso molecolare 342) ed i sali (peso molecolare riportato a NaCl = 58), pertanto il calcolo approssimativo diviene:

$$\Delta T = 1,86 \frac{1.000}{875} \left(\frac{48}{342} + \frac{9}{58} \right) = 0,627$$

Il punto di congelamento del latte è in realtà più basso, oscillando, per il latte vaccino da -0,520 (limite legale europeo) a -0,550. Il latte pecorino ha normalmente un punto crioscopico più basso (ca. 0,535-0,565).

Poiché le sostanze che influenzano l'indice crioscopico del latte sono tra le più costanti, questo indice può essere impiegato internazionalmente per il riconoscimento ufficiale dell'eventuale annacquamento del latte (vedasi esempio in Tab. 3.16) determinando anche, con un'approssimazione minima dell'1-2%, la percentuale di acqua aggiunta.

L'indice crioscopico però ha dei limiti di attendibilità dovuti sia a variabilità di composizione in funzione dell'alimentazione (alcuni alimenti delle vacche innalzano il punto crioscopico), sia ancora per effetti patologici della mammella (mastiti) o di operazioni tecnologiche applicate al latte (raffreddamento e/o riscaldamento).

Durante la sterilizzazione mediante calore, alcuni sali (Ca e fosfati) si aggregano alle sostanze proteiche, altri precipitano, facendo diminuire il numero

Tab. 3.16 - Influenza di operazioni fraudolente su alcuni parametri del latte

Genere di frode	INFLUENZA			
	Sulla densità o peso specifico	Sulla % di materie grasse	Sulla % di residuo secco	Sulla % di residuo secco magro
Annacquamento	diminuzione	diminuzione	diminuzione	diminuzione
Scrematura	aumento	forte diminuzione	diminuzione	quasi senza cambiamento
Annacquamento e scrematura insieme	aumento o diminuz. o senza cambiamento	diminuzione fortissima	forte diminuzione	diminuzione

Formule per scoprire frodi:

Annacquamento:

$$\% \text{ d'acqua agg. a } 100 \text{ kg di latte puro} = \frac{100 \cdot (r^i - r)}{r}$$

Scrematura:

$$\% \text{ di grasso prelevato} = \frac{100 \cdot (f^i - f)}{f^i}$$

Scrematura ed annacquamento combinati:

$$\% \text{ d'acqua aggiunta} = \frac{r^i \cdot w - w^i}{r}$$

$$\% \text{ di crema prelevata} = 100 \left(1 - \frac{f \cdot r^i}{f^i \cdot r} \right)$$

- r^i = residuo secco sgrassato - campione testimone
 r = residuo secco sgrassato - campione sospetto
 f^i = % di materia grassa - campione testimone
 f = % di materia grassa - campione sospetto
 w^i = contenuto in acqua - campione testimone
 w = contenuto in acqua - campione sospetto

Punto di Congelamento del Latte

tra -0,550 e -0,520
(Latte di Pecora normalmente
tra -0,535 e -0,565)

$$\text{Crioscopia: } \Delta = 1,85 \frac{P}{M}$$

dove

P = peso delle sostanze contenute in g/l;

M = peso molecolare sostanze

Annacquamento Latte × Crioscopia:

$$\text{Acqua } \% = \frac{100(\Delta - \Delta_1)}{\Delta}$$

dove

Δ = punto crioscopico normale del latte

Δ_1 = punto crioscopico determinato del campione

Per campione testimone si intende un campione medio risultante da miscela di esemplari genuini, talvolta anche un esemplare singolo (prova di stalla).

Talvolta il campione testimone non esiste: si assumono allora come valori di riferimento quelli forniti dalla statistica del luogo; naturalmente diversa viene ad essere l'approssimazione del giudizio.

In linea di massima il giudizio è più approssimativo quando il termine di paragone e il termine in esame sono campioni di miscela, vengono infatti in tali casi eliminate le differenze imputabili all'individuo.

di moli in soluzione ed il punto di congelamento. L'annacquamento con aggiunta di NaCl, non fa variare il punto crioscopico. L'acidificazione, trasformando il lattosio in acido lattico (una molecola di lattosio produce 4 molecole di acido lattico) comporta un aumento della concentrazione osmotica ed una variazione dell'indice crioscopico che, quindi nel latte acidificato non ha valore. Le mastiti bovine abbassano sensibilmente il contenuto di lattosio e di citrati nel latte e fanno aumentare debolmente i cloruri, diminuendo, alla fine, il numero di moli in soluzione e innalzando il punto di congelamento; il latte mastitico, quindi, può avere indici simili al latte annacquato.

3.4.1.8 Conducibilità elettrica

La conducibilità elettrica dell'acqua, che è il maggiore costituente del latte, è praticamente nulla, il latte presenta tuttavia una piccola conducibilità elettrica dovuta ai composti ionizzati in soluzione. La conducibilità elettrica si misura come resistenza offerta al passaggio della corrente elettrica e si misura in ohm ad una determinata temperatura (18 o 25 °C). Nel latte la resistenza specifica è di circa 200 ohm, più

elevata nel latte magro, dimezzata nella panna. La diluizione del latte la fa diminuire, mentre la concentrazione la fa aumentare fino ad un massimo che si verifica in corrispondenza del 30% circa di residuo secco magro. Gli incrementi e le diminuzioni non sono però lineari.

Conducibilità elettrica del latte
(a 25 °C) = $40/50 \cdot 10^{-4}$ ohm
(acqua = $6.40 \cdot 10^{-4}$ ohm)

3.4.2 pH e acidità

Un discorso più articolato merita la trattazione dell'acidità e del pH del latte per la sua fondamentale importanza tecnologica.

Secondo la definizione classica formulata nel secolo scorso da Arrhenius e Ostwald, gli acidi sono sostanze che, in soluzione acquosa, si dissociano in un radicale anionico e in un catione di idrogeno o protone (H^+) positivo. Gli acidi hanno un tipico sapore agra e attaccano i metalli formando sali per sostituzione del protone. Secondo la stessa definizione, le basi sono le sostanze che, in soluzione acquosa, si

- immergere l'elettrodo nel campione (se solido ad un livello costante) e attivare lo strumento;
- consentire un tempo sufficiente (ca. 1 minuto) allo strumento per equilibrarsi fino ad ottenere una lettura costante;
- rilevare e registrare il pH del campione;
- estrarre l'elettrodo dal campione, risciacquarlo adeguatamente, asciugarlo e riporlo, o prepararlo per una successiva lettura.

La figura 3.14 mostra l'arrangiamento ottimale per una buona misura del pH di latte o cagliata impiegando uno strumento con elettrodo combinato.

3.4.2.2 Titolazione dell'acidità

Per misurare l'acidità del latte si usa anche il metodo per titolazione, che è una misura colorimetrica con la quale si misurano i ml di una base in soluzione normale (o frazione o multipla di una soluzione normale) necessari per arrivare al punto di viraggio di un indicatore. La titolazione si basa sul presupposto della chimica quantitativa suestipito (concentrazione di idrogenioni o ossidrioni in equilibrio in una soluzione normale) che afferma: *soluzioni di egual normalità si neutralizzano volume a volume*. Nella titolazione del latte la soluzione basica titolante viene fissata prevalentemente, oltre che dai radicali acidi liberi, dai seguenti composti:

Caseina (ca. 2,50% nel latte)	0,8 meq NaOH/100 ml
Fosfati (ca. 0,26% nel latte)	0,6 meq NaOH/100 ml
CO ₂ (variabile nel latte)	0,2 meq NaOH/100 ml
Citrati (ca. 0,2% nel latte)	0,1 meq NaOH/100 ml

Nel latte si usa come unico indicatore la fenolftaleina e la titolazione dell'acidità, secondo i paesi, si esprime in gradi come specificato nella tabella 3.17. I singoli gradi acidimetrici sono fra loro convertibili secondo i rapporti indicati in tabella 3.17. L'abitudine, in uso nei paesi anglosassoni di esprimere l'acidità di titolazione del latte in percentuale di acido lattico ha poco senso, in quanto nel latte fresco questo non è presente, anche se, dal punto di vista indicativo-comparativo, questa espressione è valida come le altre, fornendo soltanto un'indicazione di pura comparazione. Il valore dell'acidità titolabile del latte ha serie limitazioni che il tecnico caseario deve tenere presenti. Molti fattori influenzano la relazione tra l'acidità vera (pH) e l'acidità titolabile: la composizione del latte e dei solidi del latte, l'acidità prodotta dalla microflora presente, la presenza e la produzione di gas carbonico (è sempre consigliabile, prima di titolare

Gradi Soxhlet-Henkel o °SH

°SH = ml di NaOH N/4 (0,25N) + 1 ml di soluzione alcoolica (al 95% di alcool) all'1% di fenolftaleina per 100 ml di latte. Nel latte fresco normale questa titolazione dà valori di 7-7,8 °SH; di solito si impiegano i mezzi gradi SH (titolazione su 50 ml di latte), che sono pari a 3,4-3,8 °SH/50.

Gradi Domic o °D

°D = ml di NaOH N/9 + 1 cc di soluzione alcoolica (al 90% di alcool) al 2% di fenolftaleina per 100 ml di latte. Nel latte fresco normale questa titolazione corrisponde a valori di 14-16 °D.

Gradi Lattici o °L

°L = ml di NaOH N/10 (0,1N) + 0,5 ml di soluzione alcoolica (al 35% di alcool) al 2% di fenolftaleina per 9 ml di latte. Latte fresco = 0,14-0,16 °L. I gradi lattici esprimono la percentuale di acido lattico: p.m. ac. lattico = 90 | ml NaOH N/10 · 9 ml = 10 mg di acido lattico.

$$^{\circ}\text{SH}/50 = \frac{^{\circ}\text{SH}}{2} = \frac{^{\circ}\text{D}}{4,5} = \frac{^{\circ}\text{L}}{0,045}$$

un campione di latte o siero, agitarlo brevemente per eliminare la maggior parte possibile di gas disciolti) in modo tale che i due valori non sono sempre comparabili.

L'acidità di titolazione del latte fresco è soggetta a sensibili variazioni: normalmente assume valori compresi tra 3 e 3,2 °SH/50 nei lattii poveri (lattii primaverili o al cambio di alimentazione delle vacchine) fino a 3,6-3,8 nei lattii ricchi di caseina. In ogni caso, valori vicini a 3 °SH/50 o a 4 °SH/50 denotano lattii di difficile lavorazione.

Nella titolazione del latte il viraggio del colore non avviene mai in modo netto ed istantaneo, ma in modo lento e con ritorni di scoloriture a causa della presenza di un complesso sistema tampone: per ottenere dati comparabili si deve perciò operare con una metodica costante e tenere presente che la titolazione si ritiene ultimata alla comparsa di una debole colorazione persistente.

Una buona metodica per la titolazione del latte (o del siero) prevede i seguenti passaggi:

- disporre di una buretta, contenente la soluzione di soda, graduata al decimo o meglio ventesimo di ml;
- disporre di un campione di colore (rosa), predeterminato contro il quale valutare il punto di viraggio;
- miscelare accuratamente il campione da analizzare, osservando eventuali depositi solidi, o grumi (il campione di latte in quel caso va scartato), agitando accuratamente per degasarlo;



- misurare, con una pipetta o altro strumento idoneo la quantità di campione necessaria, avendo l'avvertenza di risciacquare prima la pipetta e/o il prelevatore con il latte (o siero) da titolare;
- versare il campione in un bicchiere di porcellana bianca (o di vetro trasparente) bene illuminato da luce naturale indiretta e/o da una lampada a incandescenza (non in diretta luce solare, né da un neon);
- mantenere agitato il campione, o con un agitatore magnetico, o con una bacchettina di vetro o porcellana o, se il recipiente è un fiaschetto tipo Erlenmayer, facendolo roteare manualmente;
- aggiungere, sempre miscelando, la soluzione di fenolftaleina, avendo cura di non bagnare le pareti del recipiente, ma di ottenere un'accurata miscelazione dell'indicatore con il campione;
- mantenendo il campione in costante agitazione aggiungere, goccia a goccia, lentamente, senza bagnare le pareti del recipiente, e avendo cura di mescolare accuratamente, la soluzione titolante;
- controllare la titolazione finché si produce una colorazione rosa, persistente per almeno 30", simile al campione di colore prefissato;
- leggere sulla graduazione della buretta i ml e le frazioni di ml di soluzione titolante impiegata e registrare;
- eliminare il campione e sciacquare immediatamente pipetta, prelevatore e bicchiere con acqua;
- azzerare la buretta predisponendola per una prossima titolazione.

Da quanto detto, traspare che, in presenza di un pH diverso da quello normale, il latte è sicuramente anormale: occorre seguire accorgimenti particolari per poter trattare industrialmente o trasformare un latte con valori di pH anormali, ricordando però che, da solo, il pH non è comunque un dato sufficiente per permettere di individuare il tipo di anomalia che ha provocato la variazione. Tale indice deve essere correlato con il valore di acidità di titolazione. Vediamo come.

Il grafico della figura 3.15 rappresenta una serie di curve di titolazione di latti differenti.

- la curva (1) si riferisce ad un latte in via di alterazione ad acidità sviluppata;
- la curva (2) si riferisce ad un latte ricco senza sviluppo di acidità;
- la curva (3) si riferisce ad un latte medio non acido;
- la curva (4) si riferisce ad un latte povero, ma non acido;
- la curva (5) si riferisce ad un latte mastitico.

I latti delle curve 1 e 5 sono poco adatti alle lavorazioni casearie. Il significato di altri valori di pH e acidità è riportato nella tabella 3.18. Latti a pH 6,5-6,4 non sopportano la sterilizzazione a 110 °C sono

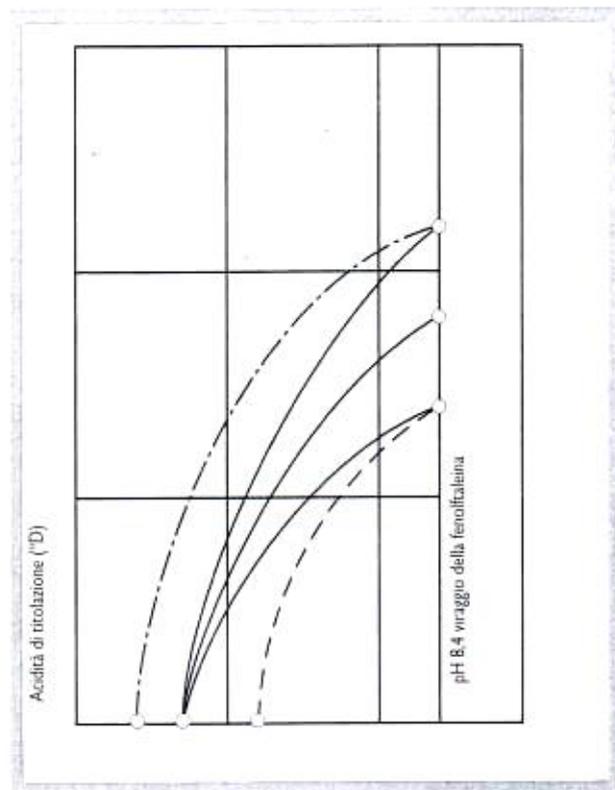


Fig. 3.15 - Significato del pH e dell'acidità. 1) latte in via d'alterazione ad acidità sviluppata: pH 6,4, acidità 22; 2) latte ricco senza acidità sviluppata: pH 6,7, acidità 22; 3) latte medio, senza acidità sviluppata: pH 6,7, acidità 18; 4) latte povero, senza acidità sviluppata: pH 6,7, acidità 14; 5) latte alcalino (mastite): pH 7,2, acidità 1,4 (da Alais C., *Scienza del Latte*, Tecniche Nuove, ridisegnato).

difficili da pastorizzare perché la caseina tende a precipitare e coagulare insieme alle proteine nel pastoreizzatore: latti a pH 5,2 flocculano anche a temperatura ambiente, perché vicini al punto isoelettrico della caseina.

Esiste una correlazione tra la misura dell'acidità titolabile ed il pH, ma è una correlazione molto labile e incostante, dipendendo dalle variazioni di composizione del mezzo durante le fasi di misura e non essendo quindi affidabile. A titolo di esempio, si riporta la correlazione tra la misura del pH del siero e l'acidità titolabile dello stesso nel siero di spurgo di un formaggio fresco a fermentazione lattica (Cottage Cheese).

Nella pratica tecnologica, qualora possibile e conveniente, è sempre meglio, più esatto ed affidabile, ricorrere alla misura dell'acidità tramite misurazione del pH. Anche la misura titrimetrica, spesso più semplice, economica e di facile applicazione, può fornire dati attendibili e utili per lo sviluppo del processo tecnologico. Importante è ricorrere sempre a misure esatte, corrette, anche per la temperatura, e costanti. Se si sceglie un metodo per impostare e se-

6,6-6,8	Latte fresco normale di vacca	16-19	7-8,5
6,9-7,2	Latte di tipo alcalino; latti patologici (latti mastitici), latti di fine lattazione, alcuni latti di ritenzione, latti fortemente annacquati	15 e meno	6,5 e meno
6,5-6,6	Latti leggermente acidi: latte all'inizio della lattazione, colostro, latti di massa trasportati	19-20	8,5-10
6,4	Latte che non sopporta la sterilizzazione a 110 °C	circa 20	
6,35	Latte concentrato al 20% RM	circa 21	
6,3	Latte che non sopporta la cottura a 100 °C	circa 22	
6,25	Latte concentrato a 30% RM	circa 22	
6,1	Latte che non sopporta la pastonizzazione a 72 °C	circa 24 e più	
5,2	Latte che inizia a flocculare a temperatura ambiente	55-60	25-27
6,5	Siero (latticello) fresco di caseificio	9-13	5-6
4,5	Coltura di streptococchi lattici, al massimo	120	54
3,9	Coltura di lattobacilli, al massimo	250	90

* Ordine di grandezza

Relazione tra pH e acidità titolabile del siero nel coagulo di un formaggio fresco (15)

ore	pH	Ac. Titolabile Siero	
0	6,6	3,8	°SH/50
1	6,2	4,9	*
2	6,0	6,2	*
3	5,6	8,0	*
4	5,1	10,0	*
5	4,7	11,9	*

guire la tecnologia, è opportuno affidarsi per i controlli sempre allo stesso metodo. Così, per esempio, se il momento di filatura della cagliata di una pasta filata si deve giudicare in base al pH della stessa, è bene ricorrere (tarando il pHmetro di frequente per precisione e temperatura) sempre a questa misura, se invece si sceglie la misura dell'acidità titolabile del siero che sgronda dalla cagliata, questa può essere validamente usata: in nessun caso ci si dovrà affidare, per lo stesso valore di controllo, a misure miste di pH e acidità titolabili, che non sono comparabili.

3.4.2.3 Potenziale di ossido-riduzione

Il fenomeno di ossido-riduzione si verifica fra una coppia di sostanze quando una delle due, che si ossida, perde uno o più elettroni, mentre l'altra che si riduce, acquista uno o più elettroni. Le sostanze che contengono elettroni instabili ed hanno tendenza a cederli si chiamano riducenti; le sostanze che presentano invece una tendenza più o meno spiccata ad

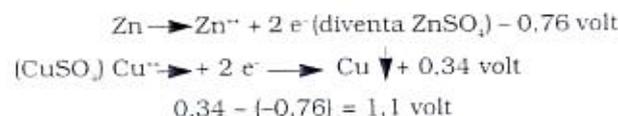
assumere elettroni si chiamano ossidanti. La sostanza riducente per eccellenza è l'idrogeno (H^+) la sostanza ossidante per eccellenza è l'ossigeno (O^-). Una sostanza che si ossida perdendo elettroni libera energia, mentre quella che si riduce acquista energia. Nel campo organico, quasi tutte le reazioni biologiche si possono considerare reazioni di ossido-riduzione.

Quando una sostanza perde elettroni genera una corrente elettrica: nelle sostanze che tendono a ossidarsi è perciò presente un potenziale elettrico positivo. Il potenziale elettrico presente in un sistema può pertanto rappresentare quantitativamente la tendenza ad ossidare o ad essere ossidato.

Sostanza che si ossida \longrightarrow perde elettroni e produce energia

Sostanza che si riduce \longrightarrow acquista elettroni e acquista energia

Per esempio nella pila di Daniel ($CuSO_4$ + Zn metallico in soluzione acida):



In pratica non si misura la grandezza assoluta di tale potenziale, ma la differenza tra di esso e il potenziale di un sistema di riferimento. A tale differenza, che si esprime in millivolt e si indica con Eh , si suo-