

## Controllo della efficienza di scatole metalliche per carne in conserva. Cause di errore nella sterilizzazione di quest'ultima, derivanti dal coefficiente di conduttività esterna (K).

V. DE FILIPPIS.

*Aiuto volontario, Direttore del Laboratorio Bacteriologico Provinciale di Varese, docente di batteriologia ed immunologia.*

Una causa di errore che compromette la conservazione della carne in scatola è la deficienza di tenuta dell'involucro. Questa può essere prevista alla ispezione delle scatole, specie da tecnici provetti, ma la dimostrazione può incontrare difficoltà.

Dovendo accertare la sospetta deficienza di una partita di involucri metallici per carne ho trovato utile il seguente semplice mezzo di indagine:

in alcune scatole delle partite che si vogliono controllare, vuote ed ancora aperte, si introduce una piccola quantità di soluzione alcoolica di fenoltaleina; quindi le scatole si chiudono coi metodi soliti e si immergono in un bagnomaria di soluzione alcalina (idrato o carbonato sodico), tenendovele ad ebollizione per minuti primi 15. Quindi si estraggono le scatole e si lavano in abbondante acqua corrente; si immergono infine in acqua, e ci si accerta che questa rimanga neutra, e cioè che ogni traccia di alcali sia stata rimossa dalla parete esterna della scatola. Si aprono infine le scatole per controllare la eventuale penetrazione dell'alcali durante la ebollizione.

Scatole ben costruite risultano impermeabili; da vari controlli è parimenti risultato che non si svolgono durante la bollitura reazioni tali da far virare spontaneamente la fenoltaleina.

Altre forme di controllo diretto od indiretto nel caso venuto al mio esame sono risultate per sè stesse insufficienti: il metodo comparativo non può essere scevro da incertezze e comunque, dovendo fondarsi su percentuali, richiede un notevole numero di scatole ed un lungo periodo di osservazione, senza tuttavia che si possa fare riferimento a testi indiscutibili.

Nè sono riuscito ad ottenere risultati soddisfacenti studiando il passaggio di colori e di fluoresceina dall'interno all'esterno delle scatole e

viceversa, anche sottoponendole a pressioni e depressioni alternate, paragonabili a quelle che naturalmente si verificano durante la sterilizzazione.

I metodi batteriologici risultarono insufficienti: lo studio di germi isolati dalle scatole inquinate ha dimostrato trattarsi delle specie più varie, da quelle meno resistenti alle più resistenti al calore (streptotrichee, stafilococchi, germi tipo *subtilis*). Ugualmente lo studio della resistenza al calore dei germi isolati messi nelle più svariate condizioni (incorporati in vari mezzi, come soluzione fisiologica, carne magra, grasso bovino, fili di seta imbevuti di gelatina, fili di seta e perline di vetro a secco) in fialette di vetro a loro volta poste al centro di scatole poi sterilizzate in vari punti dell'autoclave, pur dimostrando costantemente la morte dei germi, non può ritenersi assolutamente indiscutibile.

Del pari la dimostrazione, a mezzo di leghe fusibili e simili, che al centro delle scatole si sono ottenute temperature ritenute sufficienti alla sterilizzazione non è un dato assoluto, non potendosi dimostrare la durata dell'azione della temperatura massima raggiunta.

Tutti questi dati di presunzione sono però utilmente connessi a quello diretto, della dimostrazione della penetrazione di liquidi alcalini nelle scatole, per poter dare un giudizio sicuro sulla efficienza degli involucri.

Naturalmente i mezzi fisici di controllo (tenuta d'aria sotto pressione e simili) sono meno precisi di quello descritto, perchè richiedono la manomissione delle singole scatole e condizioni sperimentali bensì più o meno ravvicinabili a quelle naturali di esercizio, ma sempre compromettenti per sè stesse la resistenza degli involucri in esame.

Una conferma della difficoltà di dimostrare con metodi batteriologici la deficienza del riscaldamento delle scatole si può avere studiando sperimentalmente in varie condizioni il tempo che occorre per equilibrare la temperatura interna al centro delle scatole con quella dell'ambiente esterno in cui avviene il riscaldamento.

Questo studio dimostra che il riscaldamento avviene per conduzione, e che vi influisce quindi la conducibilità dell'involucro per sè stesso (nel caso di sottili scatole metalliche si può ritenere praticamente trascurabile), il coefficiente di conduttività esterna (K nella formula di Newton sul riscaldamento dei corpi) del mezzo usato per il riscaldamento ed il coefficiente di conduttività esterna del contenuto.

È logico presumere quindi che, a rigore di termini, debbano essere ritenute verosimili almeno due cause di errore importanti nella sterilizzazione di scatole di conserve alimentari (ed in genere di materiale racchiuso in involucri impermeabili): la presenza di bolle d'aria ed il diverso coefficiente di conduttività esterna del calore nei vari punti interni della scatola, a seconda del suo contenuto e quindi del suo calore specifico a parità di temperatura.

Perciò la sicurezza della sterilizzazione richiede un tempo non presumibile coi metodi batteriologici, ma che deve prolungarsi prudenzialmente oltre il momento in cui in media si raggiunge al centro della scatola la temperatura di sterilizzazione voluta, momento da determinarsi caso per caso nelle stesse condizioni in cui deve avvenire l'operazione industriale.

Gli esperimenti sui quali si basano le predette affermazioni sono stati eseguiti con mezzi di fortuna, non disponendo questo Laboratorio di coppie termoelettriche.

Determinato il centro della scatola, vi si faceva pervenire attraverso un piccolo foro nel coperchio il bulbo di un termometro montato con una guarnizione di gomma a tenuta, garantita anche durante l'aumento di tensione interna della scatola durante il riscaldamento.

Come mezzi di riscaldamento a calore specifico diverso furono usati il vapore d'acqua saturo e l'olio di vaselina.

Per il riscaldamento con vapore d'acqua saturo si usarono varie autoclavi; si fece uscire la colonna termometrica, collegata alla scatola, attraverso un foro al centro del coperchio dell'autoclave, debitamente guarnito per garantire anche qui la tenuta. La temperatura del vapore fu desunta dai dati manometrici, opportunamente controllati mediante termometro a massima.

Per il riscaldamento con olio di paraffina si usò un bagnomaria a gas, curando che le scatole fossero sollevate di vari centimetri sul fondo e ricoperte da uno strato di olio di uguale spessore; l'olio fu tenuto in movimento mediante un agitatore verticale a palette mosso a mano, e furono registrate le due temperature al fondo ed alla superficie del bagnomaria.

Fu così stabilito che il tempo occorrente per portare da 60 a 110° il centro di una scatola di carne da kg. 3, immersa in bagnomaria di paraffina a 110°, fu di m' 140; mentre la stessa scatola si riscaldò in autoclave in m' 105.

Con un'altra serie di esperimenti fu dimostrato che il centro di una scatola di carne da gr. 250 raggiunge l'equilibrio termico con la camera di un autoclave a 120° dopo m' 30 da che l'autoclave ha raggiunto la detta temperatura.

L'osservazione dei tempi parziali dimostra che il riscaldamento delle scatole procede diversamente alle varie temperature, come è logico; la velocità di riscaldamento essendo direttamente proporzionale alla differenza delle temperature fra l'ambiente e la scatola ed al coefficiente di conduttività esterna del mezzo riscaldante.

*Tabella dei tempi parziali* di riscaldamento del centro di scatole di carne da kg. 3, riscaldate a 110° in bagnomaria di olio di paraffina ed in autoclave:

Aumento di temperatura da a	b. m. olio tempo in minuti '	tempo per aumento medio di l°	Autoclave V tempo in m '	tempo per aumento medio di l°	Autoclave I tempo in minuti '	tempo per aumento medio di l°
70 100	40	1,3	22	0,73	27	0,9
100 105	25	5,-	12	2,4	14	2,8
105 110	70	14,-	31	6,-	31	6,-

Per accertare che effettivamente il coefficiente di conduttività esterna del mezzo usato per il riscaldamento ha valore per sè stesso, sebbene par-

zialmente, determinante la velocità del riscaldamento del materiale racchiuso in scatole, mi sono valso di scatole piene di acqua distillata, abolendo così le cause di incertezza dovute alla eterogeneità del materiale stesso. Ho eseguito esperimenti con scatole da gr. 500 e da kg. 3.

L'esperimento ha dimostrato che per portare da 100 a 110° la temperatura al centro della scatola da mezzo chilo (contenente cc 470 di acqua distillata) sono occorsi m' 6 per il vapore e m' 18 per l'olio di paraffina. Nell'unità di tempo (supponendo per semplicità che il riscaldamento sia avvenuto uniformemente nell'intervallo considerato) la quantità di calore X assorbita dall'acqua distillata è stata 3 volte superiore per il riscaldamento con vapore saturo in confronto a quello con olio di paraffina.

Non può calcolarsi in questi esperimenti il valore comparativo del coefficiente di conduttività esterna nelle varie sezioni delle curve, in quanto il riscaldamento dell'acqua nell'interno delle scatole messe in autoclave va di pari passo con quello della camera di sterilizzazione, entro la quale a sua volta il calore specifico del vapore varia continuamente e sensibilmente, con la elevazione progressiva della temperatura e cambiando stato continuamente una certa quantità di acqua della caldaia.

Nel caso di scatole ripiene di materiale detto: carne in scatola (muscoli, grasso, tendini, gelatina e sale da cucina) il rapporto fra i coefficienti di conduttività esterna dell'olio di paraffina e del vapore saturo usati come mezzo di riscaldamento invece è facilmente calcolabile per una fase molto ampia della curva di riscaldamento del centro delle scatole, da quando cioè la temperatura del mezzo riscaldante, e quindi il suo calore specifico, si sono stabilizzati in una linea isotermica. Esso risulta infatti uguale, per i tempi di riscaldamento sperimentale fra 100 e 110° e per scatole da kg. 3, ad 1,58; e per i tempi parziali fra 90 e 100° uguale ad 1,5. Anche per i tempi tra 100 e 105° e tra 105 e 110° il detto rapporto si mantiene intorno ad 1,5.

[Il valore di K è stato derivato dalla formula del Newton sul riscaldamento:  $M = Ks (t - \theta) z$ , in cui M, la quantità di calore assorbita dal corpo, è uguale nei due casi e può mettersi = 1; s è la superficie del corpo, che può anch'essa calcolarsi = 1; t -  $\theta$  è la differenza attuale fra la temperatura del mezzo riscaldante e quella del corpo alla fine del tempo considerato; Z è il tempo. Applicando la detta formula alle varie sezioni delle curve di riscaldamento in esame, riportate nei grafici annessi n. 1 e 2, si ha:

intervallo fra 100 e 110°:

$$M = K_1 95 \text{ (olio di paraffina); } M = K_2 60 \text{ (vapore saturo); } \frac{K_2}{K_1} = 1,58$$

intervallo tra 90 e 100°:

$$M = K_1 10.25; M = K_2 11.14; \frac{K_2}{K_1} = 1,51$$

intervallo tra 100° e 105°:

$$M = K_1 26.5; M = K_2 6.14; \frac{K_2}{K_1} = 1,54$$

intervallo fra 105° e 110°:

$$M = K_1 70; \quad M = K_2 45; \quad \frac{K_2}{K_1} = 1,55$$

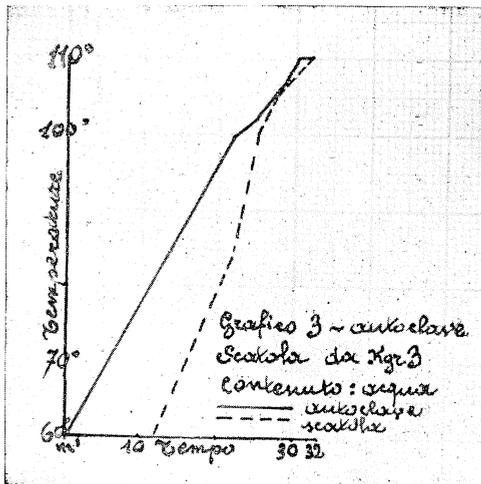
Per i tempi di riscaldamento in autoclave industriale invece il rapporto fra il K del vapore e quello dell'olio di paraffina risultò inferiore all'unità (= 0,9).

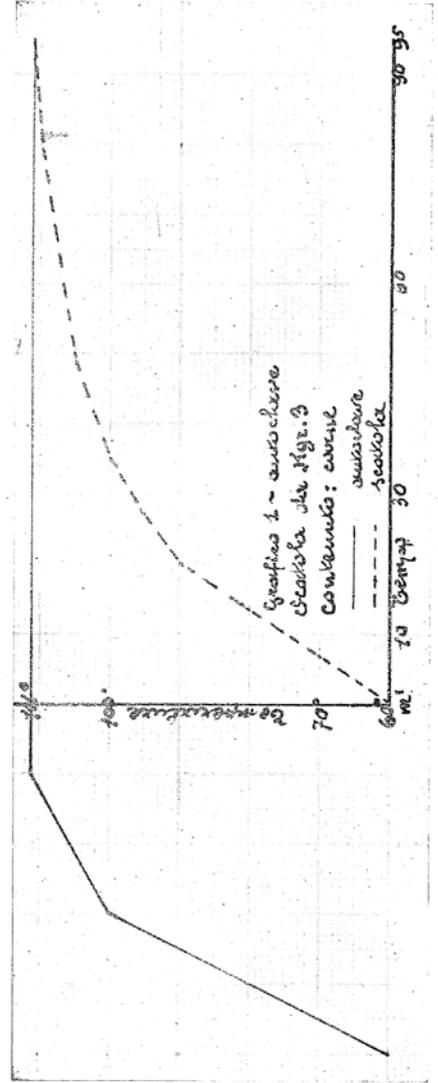
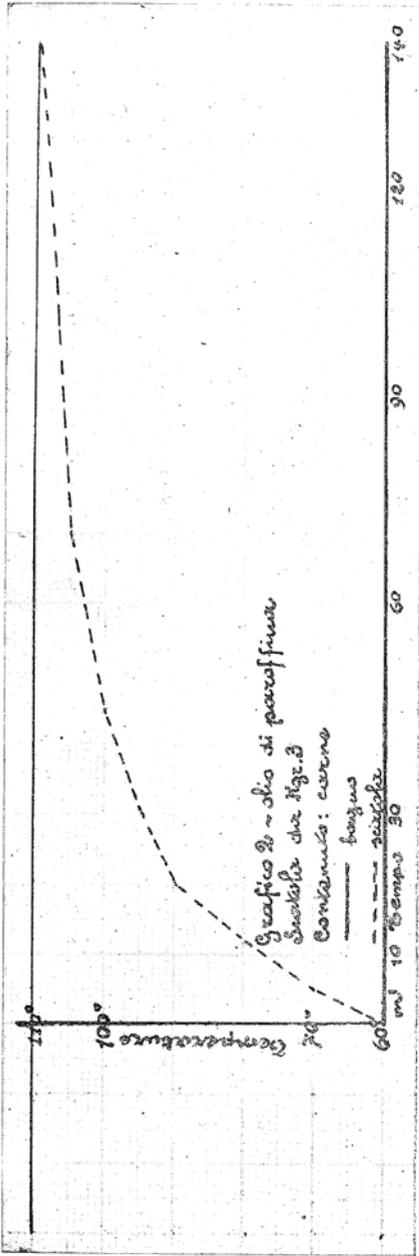
Infine le notevoli differenze che si riscontrano nel riscaldamento a mezzo di vapore saturo di scatole dello stesso volume, ma contenenti materiale diverso, dimostrano che a sua volta influisce sul riscaldamento del contenuto anche il K dello stesso contenuto che pertanto, se trascurato, può diventare una notevole causa di errore pratico (vedi grafici n. 2 e 3).

Risulta dunque dal complesso delle prove che il riscaldamento è condizionato dal coefficiente di conduttività esterna del mezzo riscaldante; da quello del contenuto della scatola e dalle modalità con cui si compie il riscaldamento stesso.

Fenomeni del genere di questi osservati nel caso di scatole di latta chiuse possono evidentemente verificarsi anche in casi consimili (flaconi, fiale, ecc.) e, nel caso qui in esame, anche nei vari punti della massa contenuta entro le scatole, dando così ragione di insuccessi che si possono verificare applicando senz'altro alla sterilizzazione industriale i concetti generici batteriologici ricavati dallo studio della resistenza dei germi al calore.

Ugualmente questi esperimenti sembra possano offrire lo spunto per una miglior conoscenza della causa della diversa resistenza dei germi ad un'unica temperatura, a seconda del veicolo in cui si trovano.





## RIASSUNTO

Viene indicato un semplice mezzo per controllare la efficienza di partite di scatole metalliche destinate a contenere conserve di carne; introduzione di fenoltaleina entro le scatole vuote ed aperte; chiusura ed aggraffatura delle scatole così preparate con le modalità abituali; bollitura per 10-15' in soluzione alcalina. Le scatole buone risultano impermeabili nel 100 % dei casi; le partite difettose danno un'altissima percentuale di scatole permeabili nel lotto sperimentato.

Viene inoltre stabilito che il coefficiente di conduttività esterna del mezzo riscaldante e quello del contenuto sono i principali determinanti della velocità di riscaldamento del materiale in scatola, ed hanno pertanto importanza predominante nella sua sterilizzazione a mezzo del calore.

Si ritiene verosimile che la diversità del coefficiente di conduttività esterna (K) spieghi alcuni insuccessi che si hanno nelle sterilizzazioni basate sulle cognizioni generiche batteriologiche della resistenza dei germi al calore, e la diversa resistenza ad una stessa temperatura di germi sospesi in mezzi diversi.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine einfache Methode zur Kontrolle von Metallschachteln angegeben, welche sich zur Aufbewahrung von Fleischkonserven eignen sollen. Die leeren, offenen Schachteln werden mit Phenolphthalein beschickt; sie wenden alsdann auf übliche Weise geschlossen und 10-15 Minuten lang in alkalischer Lösung gekocht.

In einwandfreien Partien sind die Kontrollschachteln in 100 % der Fälle undurchdringlich; in manghaften Partien, findet sich hingegen ein hoher Prozentsatz durchdringlicher Schachteln.

Es wird überdies festgestellt, dass der äusserliche Leitungskoeffizient des Erwärmungsmittels und jener des Inhaltes, hauptsächlich die Erwärmungsschnelligkeit des Schachtelmaterials bestimmen und dass denselben infolgedessen, eine vorherrschende Rolle bei der Sterilisierung durch Erwärmung zukommt.

Wahrscheinlich kann die Verschiedenheit des äusserlichen Leitungskoeffizienten (K) einige Misserfolge erklärlich machen, die sich einstellen wenn die Sterilisierungen auf Grund der allgemeinen bakteriologischen Kenntnisse über die Hitzeresistenz der Keime ausgeführt werden sowie die verschiedene Resistenz von in verschiedenen Flüssigkeiten suspendierten Mikroben einer gleichen Temperatur gegenüber.

## ERRATA - CORRIGE

Memoria del Prof. V. PUNTONI: *Dissociazione del bacillo bulgaro*. (Fasc. IV, vol. II) pagina 123 riga 18 invece di 1,40 per cento leggi 1,67 per cento.

Pagina 123 riga 23 invece di 1,67 % leggi 1,40 %.