



ROLLO ED ANALISI CHIMICA NEL SETTORE ALIMENTARE UDINE 7 - 9 ottobre 1987 ATTI



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI UDINE
ISTITUTO DI CHIMICA

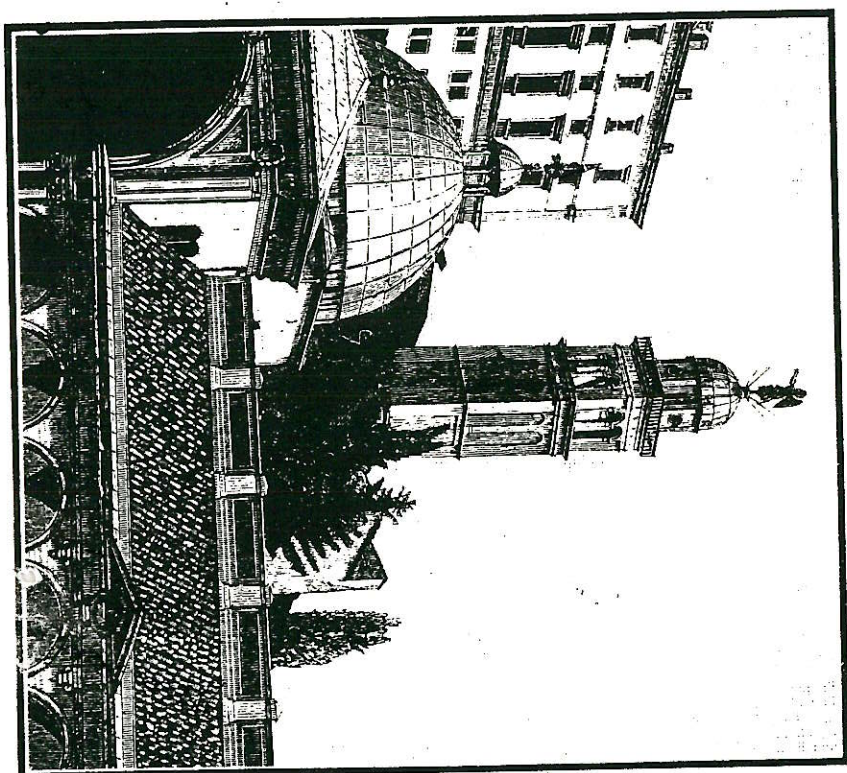
SOCIETÀ CHIMICA
- Divisione di
- Sezione Fittile

Versini
16c

CONVEGNO NAZIONALE

CONTROLLO ED ANALISI CHIMICA NEL SETTORE ALIMENTARE

UDINE 7 - 9 ottobre 1987



ANALISI DEI PRODOTTI DI CESSIONE DURANTE L'INVECCHIAMENTO DEI DISTILLATI: PROBLEMATICHE RELATIVE ALL'ANALISI DEGLI ACIDI E DELLE ALDEIDI FENOLICHE E DEI PRINCIPALI INDICATORI DELLA PERMANENZA IN LEGNO.

Mattivi F. (*), Versini G. (*), Sarti S. (**)

(*) Ist. Agrario Provinciale, S. Michele All'Adige, Trento
(**) Pilla S.p.A., Castelmaggiore, Bologna

Nella ricerca di parametri di riscontro dell'invecchiamento in botti di legno dei distillati, la chimica analitica si è orientata verso il dosaggio di quei composti di scissione della lignina che sono assenti o presenti solo in tracce nei distillati freschi (1, 2, 3, 4). Tra questi composti hanno grande importanza le aldeidi fenoliche, gli acidi fenolici, alcuni lattoni e alcuni fenoli (5).

Il meccanismo principale di estrazione e degradazione della lignina sembra essere una idroalcolisi in condizioni blande, seguita da reazioni di trasformazione soprattutto di tipo ossidativo (6, 7). L'utilizzo di tecniche di cantina con stoccaggi in botti nuove od usate, tostate o meno, per periodi di permanenza diversi, rende arduo il controllo analitico dell'invecchiamento, per lo meno per quanto riguarda l'analisi del prodotto finito. La costanza del rapporto (siringaldeide/vanillina) nei distillati invecchiati in rovere ha permesso la messa a punto di un efficace metodo di indagine sull'aggiunta di vanillina (8). Il gruppo di lavoro di Puech e coll. ha inoltre individuato possibili altri parametri di controllo dell'invecchiamento dei cognac (9).

Nel corso del nostro studio sono state messe a punto delle tecniche analitiche per la ricerca ed il dosaggio di queste sostanze mediante H.P.L.C.-Diode Array Detector, con colonne microbore a fase inversa (C18): le metodiche preparative seguite sono sostanzialmente derivate da quelle dei gruppi di ricerca finlandesi dello State Alcohol Monopoly (10, 11). L'utilizzo delle colonne microbore riduce sensibilmente i tempi di analisi. La conferma della presenza dei componenti volatilizabili principali è stata ottenuta per Gascromatografia-Spettrometria di Massa.

Questa indagine preliminare ci permette di fare alcune considerazioni su distillati italiani di differente origine e provenienza, invecchiati in legno di tipo diverso

Riferimenti bibliografici:

- 1) Nishimura K., Masuda M.: Minor constituents of whisky fusel oils, *J. of Food Science*, 1971, 36, 819-22
- 2) Masuda M., Nishimura K.: Branched nonalactones from some *Quercus* species, *Phytochem.* 1971, 10, 1401-2
- 3) Guymon J. F., Crowell E. A.: GC-Separated brandy components derived from french and american oaks, *Amer. J. Enol. Vitic.*, 1972, 23, 114-120
- 4) Baldwin S., et al.: Aromatic Congener Formation in Maturation of Alcoholic Distillates, *J. Agr. Food Chem.*, 1967, 15, 381-5
- 5) Jounela-Eriksson P., Lehtonen M.: in *The Quality of Foods and Beverages*, Academic Press, 1981, 167-81
- 6) Puech J. L.: Vieillessement des eaux de vie en futs de chene, *test di laurea*, 1978
- 7) Puech J. L.: Characteristics of Oak Wood and Biochemical Aspects of Armagnac Aging, *Am. J. Enol. Vitic.*, 1984, 35, 77-81
- 8) Puech J. L., Jouret C.: Dosage des aldehydes aromatiques des eaux de vie conservées en futs de chene: detection d'adulteration, *Ann. Fals. Exp. Chim.*, 1982, 81-90
- 9) Puech J. L., et al.: Evolution de divers constituants volatils et phenoliques des eaux de vie de cognac au cours de leur vieillissement, *Sciences des aliments*, 1984, 4, 65-80
- 10) Lehtonen M.: H.P.L.C. Determination of Nonvolatile Phenolic Compounds in Matured Distilled Alcoholic Beverages, *J. Ass. Off. Anal. Chem.* 1983, 66, 71-8
- 11) Lehtonen P.: L.C. Determination of Phenolic Aldehydes from Distilled Alcoholic Beverages, in *Flavour Res. of Alc. Beverages*, 1984, Helsinki, 121-30

ANALISI DEI PRODOTTI DI CESSIONE DURANTE L'INVECCHIAMENTO
DEI DISTILLATI: PROBLEMATICHE RELATIVE ALL'ANALISI DEGLI
ACIDI E DELLE ALDEIDI FENOLICHE E DEI PRINCIPALI INDICATORI
DELLA PERMANENZA IN LEGNO.

Mattivi F. (*), Versini G. (*), Sarti S. (**)

(*) Ist. Agrario Provinciale, S. Michele All'Adige, Trento

(**) Pilla S.p.A., Castelmaggiore, Bologna

Convegno : "CONTROLLO ED ANALISI CHIMICA NEL SETTORE ALIMENTARE"

Udine, 7-9 ottobre 1987

Presso il nostro Istituto è in corso attualmente un programma di ricerca pluriennale sull'invecchiamento dei distillati in botti di rovere. All'interno di questo lavoro sono state messe a punto e sperimentate alcune metodiche analitiche finalizzate allo studio delle cinetiche di estrazione e trasformazione dei composti di cessione del legno.

E' noto infatti (1,2) come durante la maturazione dell'acqua vite abbia luogo un'estrazione preferenziale di alcuni composti, che vengono successivamente degradati in maniera più o meno intensa, andando a partecipare al sapore ed all'aroma degli alcolici. Lo strato interno della botte si impoverisce nel tempo di lignina, di sostanze tanniche e di sostanze resinose (~~queste ultime possono avere un effetto nefasto sulla qualità dell'acquavite~~), mentre non vengono liscivate la cellulosa e l'emicellulosa.

[L'emicellulosa subisce invece una parziale idrolisi con ~~formazione di diversi zuccheri (glucosio, xilosio, arabinosio, fruttosio)~~. I tannini conferiscono un gusto astringente alle acque viti giovani, che via via migliora con l'ossidazione che si associa alla stagionatura.]

FIG. 1

Nella ricerca di parametri di riscontro dell'invecchiamento in botti di legno, la chimica analitica si è orientata verso il dosaggio di quei composti di scissione della lignina che sono assenti o, taluni, presenti solo in tracce nei distillati freschi (3,4,5,6).

Tra questi composti hanno grande importanza le aldeidi fenoli

che, gli acidi fenolici, alcuni lattoni e alcuni fenoli (7).

Alcuni di questi composti hanno anche rilevanza organolettica
Tra questi, le soglie di percezione olfattiva in alcool a 40°

sono estremamente basse (1) per la vanillina (0.01 mg/l). Anche

per i due isomeri del *β*-butil-γ-octalattone
(5-butil-4-metildiidro-2(3H)-furanone o) *ref. 5 da 0.05 ug/l*
"whisky lattone" sono di molto inferiori a 1 mg/l (8) ed inoltre

vengono modificate dalla presenza di furfurolo, mentre più elevate sono le soglie olfattive dell'aldeide coniferilica (3 mg/l), siringica (50 mg/l), sinapica (300 mg/l), per l'acido vanillico (30 mg/l) e per l'acido siringico (240 mg/l) (1).

Non si sa se esistano sinergismi tra di loro o con altre sostanze tali da influenzare l'aroma.

In questa comunicazione faremo riferimento in particolare all'analisi degli acidi e delle aldeidi fenoliche, mediante H.P.L.C.-Diode Array Detector, con l'utilizzo di colonne microbore a fase inversa (C18).

FIG 2e3

Nel caso del rovere la matrice da esaminare contiene un numero abbastanza limitato di sostanze fenoliche semplici. Questo permette di ridurre la preparazione del campione ad una evaporazione in condizioni tali da ottimizzare il recupero delle sostanze desiderate. La concentrazione del campione si rende necessaria sia per aumentare la sensibilità dell'analisi, sia per eliminare l'etanolo, che in questo tipo di bevande ha

concentrazioni tali da causare un allargamento dei picchi che altera la separazione.

FIG 4 →

Le condizioni cromatografiche sono state scelte in modo tale da avere una buona sensibilità complessiva del metodo, al fine di seguire anche le fasi iniziali dell'etanolisi, che di solito sono trascurate: le analisi in letteratura si riferiscono usualmente a campioni con almeno un anno di invecchiamento.

NOTA N. 1166111

Con tali premesse si è inoltre puntato al pieno utilizzo del detector a fotodiodi e del sistema di acquisizione-elaborazione dati. Abbiamo usato lo stesso gradiente per la determinazione sia degli acidi che delle aldeidi fenoliche, che vengono

FIG 5 →

però dosati separatamente. Durante ogni eluizione vengono si

FIG 6 →

multaneamente acquisiti otto cromatogrammi: il primo è il cosiddetto "segnale pilota", che registra l'assorbimento medio tra 230 e 330 nm. e viene utilizzato per ottenere una impronta qualitativa del campione in esame. I sei successivi sono utilizzati per la quantificazione, e sono a diverse lunghezze d'onda, con larghezza di banda di 4 nm., centrate sui massimi di assorbimento dei principali composti in esame. L'ottavo segnale acquisito è la media dell'assorbimento tra 500 e 600 nm, che viene utilizzata come lunghezza d'onda di riferimento e sottratta dai precedenti.

*l'analisi è molto più rapida su la colonna ^{microbore} ~~stretta~~ : per esempio
due litri di eluente da quella proposta da letteratura (10% ACN)
le porte da 10% ACN (che usa C₁₈ 5µm, 200x4.0 mm)*

I sei segnali utilizzati per il calcolo quantitativo vengono integrati automaticamente ed i calcoli vengono effettuati sempre in modo automatico, con il metodo dello standard interno, utilizzando una opportuna tavola di calibrazione. La risposta

del detector è sostanzialmente lineare nel campo di analisi

per tutti i composti considerati. La tavola di calibrazione

fa quindi uso di interpolazione rettilinea. (*)

Lo standard interno per l'analisi delle aldeidi è lo stesso indicato da Lehtonen P. (9), mentre per gli acidi abbiamo scelto l'acido 2,5-diidrossi-benzoico (o acido gentisico), a differenza di altri lavori che utilizzano aldeidi (10). L'acido gentisico sembra molto adatto per questo scopo: esso infatti è chimicamente del tutto simile ai composti in esame, ha un tempo di ritenzione intermedio, ed ha uno spettro di assorbimento tale da permettere la sua quantificazione in maniera selettiva rispetto ai composti che cadono nelle vicinanze, in particolare l'acido protocatechico ed i residui di furfurolo. Esso inoltre non è mai stato identificato come presente nei distillati invecchiati in rovere, ~~né da noi, né da altri lavori finora pubblicati.~~

(*) Nota: in ref. 9, stesso detector, stesso range lineare $\geq 1-900$ ng.
distillati per le aldeidi,
noi abbiamo controllato

acidi aromatici nel range $\geq 1-200$ ng distillati

acidi fenolici $\geq 1-500$ ng "

alcoli

→ fig. 9 e 10

Su alcune soluzioni standard a 70° alcolici e portate a pH=4

con acido acetico sono state effettuate le prove di recupero

e di ripetibilità del metodo, con ottimi risultati. Si è

inoltre determinato il limite di sensibilità del metodo, consi

derando come tale la concentrazione della sostanza che porta

ad un picco di altezza compresa tra 0.3 e 0.5 mAU, cioè pari

ad almeno 5 volte il rumore di fondo. La differenza di sensibi

lità ottenuta tra acidi ed aldeidi è dovuta in parte ai diversi

coefficienti di estinzione molare, ed in parte ai diversi fat

tori di concentrazione della fase preparativa.

Tutte le sostanze in esame sono reperibili in commercio, con

l'eccezione delle aldeidi cinnamiche: per esse si è dovuto

ripiegare all'utilizzo di unità di misura convenzionali: i

risultati sono stati espressi considerando l'assorbanza di tali

sostanze a 340 ± 2 nm eguale a quella dello standard interno

(m-OH-benzaldeide) a 255 ± 2 nm. Anche il recupero è stato consi

derato eguale a quello dello standard interno.

Ogni composto è identificato in base al tempo di ritenzione e

in base al rapporto tra le assorbanze a due diverse lunghezze

d'onda. Quando il rapporto non è rispettato, si controlla lo

spettro di assorbimento tra 210 e 400 nm., per valutare se il

composto in esame è quello ricercato ed eventualmente per pre

cisare l'influenza di eventuali impurezze sul dato quantitati

vo. Tale controllo è l'unica parte non automatizzata dell'ana

lisi.

ritornare
alle fig.
2 e 3

→ fig 11

In aggiunta alle determinazioni descritte, sono state quantificate anche le due aldeidi furfurolo e 5-idrossimetil-furfurolo. Queste ultime derivano dai carboidrati, rispettivamente dai pentosi e dagli esosi, e sono anch'esse quindi dei prodotti derivati del legno, anche se il furfurolo è già presente in quantità apprezzabili nel distillato fresco. E' da notare inoltre come entrambi, ma in special modo il 5-idrossimetil-furfurolo, siano presenti in altissima concentrazione nei caramelli coloranti. Nel nostro caso le analisi riportate si riferiscono sempre a campioni non addizionati di caramello. Per queste due sostanze è stato approntato un metodo H.P.L.C. molto veloce, di analisi diretta previa diluizione a 10° alcolici, [con eluizione isocratica con la miscela di H_3PO_4 10^{-3} M (84%) e CH_3CN (16%), quantificazione a 280 ± 2 nm. con il metodo dello standard esterno.] L'analisi dura soltanto tre minuti.

Infine sono stati cercati, per ora solo a livello qualitativo, alcuni derivati di delta-idrossiacidi, della famiglia delle cumarine, di cui in particolare uno, la scopoletina, è stato più volte messo in relazione con l'invecchiamento in rovere dei distillati (6,11).

Abbiamo parlato fino ad ora della parte strettamente metodologica. Come già precisato nell'introduzione, la messa a punto di queste metodiche è finalizzata allo studio del rovere, che è utilizzato per l'invecchiamento della quasi totalità dei distillati.

fig 12, 13, 14
↓

Nelle tre figure consecutive si possono vedere i profili dei cromatogrammi (segnali pilota) relativi all'analisi delle aldeidi (in alto) e degli acidi (in basso) per tre distillati invecchiati in botti di rovere Limousin nuova per 14 mesi, e in rovere canadese (già utilizzata in precedenza per lo sherry) per 2 e 28 mesi. Da notare la marcata riduzione delle aldeidi coniferilica e sinapica in funzione dell'invecchiamento.

Si è voluto però indagare anche l'applicabilità di queste metodiche ad altri distillati (~~presenti in commercio~~), provenienti da diverse distillerie ed utilizzanti botti di legni diversi, quindi con lignine chimicamente diverse che danno luogo a differenti colorazioni ed aromi, più o meno marcati, e sempre nettamente distinguibili da quello di quercia. Sono quindi stati analizzati, (~~con il controllo di tutti gli spettri acquisiti e l'identificazione dei composti in esame~~) vari distillati invecchiati in fusti di gelso, ciliegio, frassino, acacia, mandorlo, pero, ~~ginepro~~ e melo.

La variabilità da legno a legno è enorme, ed in alcuni casi il solo profilo (segnale pilota) è sufficiente all'identificazione del legno utilizzato.

Nei due casi di campioni di stesso legno, provenienti da ditte diverse e a diverso invecchiamento, i profili cromatografici si sono rivelati estremamente simili tra di loro. Questo ci fa ragionevolmente supporre, come del resto già accade per il rovere, che il profilo generale del cromatogramma sia abbastanza riproducibile e caratteristico del tipo di legno in esame.

fig 15, 16
fig 17, 18

trovate nel gelso.

nm.

in rovere, frassino e melo.

del 5-idrossimetil-furfurolo, riscontrato solo nelle acqueviti

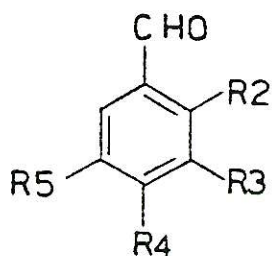
(*) - The purpose of the study is to find out if there is a difference between the two groups.

*Anche l'analisi fallita si rivela molto discorruante,
essendo presenti solo le rovine ed acide, ed i componenti concentrano*

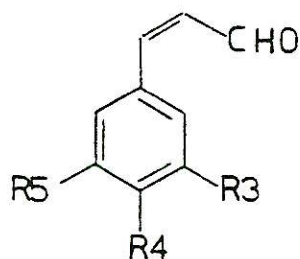
provenienti da queste due essenze legnose.

Anche limitandosi ai composti da noi identificati (senza avvalersi quindi di informazioni provenienti dalle altre caratterizzazioni, gascromatografiche etc.) sembra essere praticabile una distinzione dei legni sia dal punto di vista del tipo di sostanze presenti, sia dal punto di vista quantitativo.

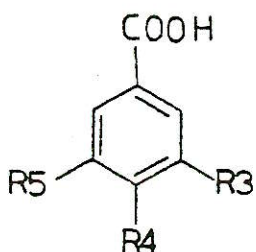
- 1) Puech J. L.; Vieillissement des eaux de vie en futs de chene, tesi di laurea, Univ. P. Sabatier de Toulouse, 1978
- 2) Puech J. L.; Characteristics of Oak Wood and Biochemical Aspects of Armagnac Aging, Am. J. Enol. Vitic., 1984, 35, 77-81
- 3) Nishimura K., Masuda M.; Minor constituents of whisky fusel oils, J. of Food Science, 1971, 36, 819-22
- 4) Masuda M., Nishimura K.; Branched nonalactones from some Quercus species, Phytochem. 1971, 10, 1401-2
- 5) Guymon J. F., Crowell E. A.; GC-separated brandy components derived from french and american oaks, Amer. J. Enol. Vitic., 1972, 23, 114-120
- 6) Baldwin S., et al.; Aromatic Congener Formation in Maturation of Alcoholic Distillates, J. Agr. Food Chem., 1967, 15, 381-5
- 7) Jounela-Eriksson P., Lehtonen M.; in The Quality of Foods and Beverages, Academic Press, 1981, 167-81
- 8) Ter Heide R.; The Flavour of Distilled Beverages, in Food Flavors, part. B, Ed Elsevier, 1986
- 9) Lehtonen P.; L.C. Determination of Phenolic Aldehydes from Distilled Alcoholic Beverages, in Flavour Res. of Alc. Beverages, Helsinki, 1984, 121-30
- 10) Lehtonen M.; H.. L.C. Determination of Nonvolatile Phenolic Compounds in Matured Distilled Alcoholic Beverages, J. Ass. Off. Anal. Chem. 1983, 66, 71-8
- 11) Otsuka K., Zenibayashi Y.; On the Determination of Scopolin in Aged Distilled Liquors, Agr. Biol. Chem., 1978, 38 (5), 1079-1080
- 12) Puech J. L., Jouret C.; Dosage des aldehydes aromatiques des eaux de vie conservées en futs de chene: detection d'adulteration, Ann. Fals. Exp. Chim., 1982, 81-90



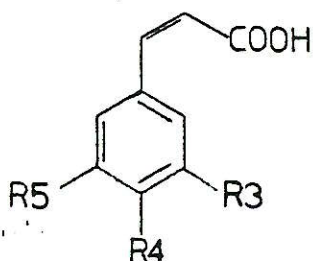
R2	R3	R4	R5	NOME COMUNE
OH	H	H	H	SALICILALDEIDE
H	H	OH	H	P-OH-BENZALDEIDE
H	OH	OH	H	PROTocatecaldeide
H	OCH ₃	OH	H	VANILLINA
H	OCH ₃	OH	OCH ₃	SIRINGALDEIDE



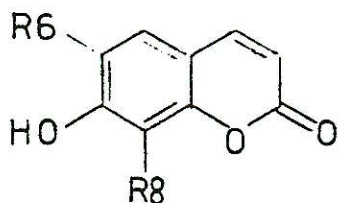
H	OCH ₃	OH	H	CONIFERILALDEIDE
H	OCH ₃	OH	OCH ₃	SINAPALDEIDE



H	H	OH	H	ACIDO P-OH-BENZOICO
H	OH	OH	H	ACIDO PROTocatechico
H	OCH ₃	OH	H	ACIDO VANILLICO
H	OCH ₃	OH	OCH ₃	ACIDO SIRINGICO
H	OH	OH	OH	ACIDO GALLICO



H	H	OH	H	ACIDO P-CUMARICO
H	OH	OH	H	ACIDO CAFFEICO
H	OCH ₃	OH	H	ACIDO FERULICO



R6	R8	NOME COMUNE
H	H	UMBELLIFERONE
OH	H	ESCULETINA
H	OH	DAFNETINA
OCH ₃	H	SCOPOLETINA

ACIDI NEI DISTILLATI

50 ML DISTILLATO + 5 ML SOLUZ. ACIDO GENTISICO (50 MG/L)

↓
EVAPORARE SOTTO VUOTO A 35°C FINO A CA. 10 ML SENZA FLUSSARE ARIA

↓
FILTRARE A 0.22 μ m (FILTRI MILLIPORE GVWP 01300)

↓
ALL'ANALISI HPLC

	T_A	λ ANA- LITICA	λ CON- TROLLO	λ_c / λ_A %	SENSIBILI TA' (μ g/L)
Ac. GALLICO	2.733	280.4	255.4	82.0	5
Ac. PROTOCATECICO	4.208	255.4	280.4	42.6	5
Ac. GENTISICO	4.634	322.4	306.4	68.2	15
Ac. P-OH-BENZOICO	5.701	255.4	280.4	20.0	2
Ac. VANILLICO	6.971	255.4	280.4	48.0	3
Ac. SIRINGICO	7.659	280.4	255.4	55.8	5
Ac. P-CUMARICO	8.902	306.4	322.4	72.6	2
Ac. FERULICO	10.009	322.4	340.4	61.2	3
Ac. BENZOICO	10.741	228.4	255.4	6.30	3

nota: preparazione è il metodo di Matti Lehtonen
ma con un altro standard interno
analisi è il mio, che è più vicino al 50% e altro

ALDEIDI FENOLICHE NEI DISTILLATI

50 ML DISTILLATO + 5 ML SOLUZ. M-OH-BENZALDEIDE (40 MG/L) + 2+3 ML
 CON 0.5 M (G.B.A PH 12)

↓
 EVAPORARE SOTTO VUOTO A 35°C FINO A 3-4 ML, SENZA FLUSSARE ARIA

↓
 NEUTRALIZZARE CON ACIDO CLORIDRICO 5 M, AGGIUNGERE 0.5 ML ETOH,
 PORTARE A 5 ML

↓
 FILTRARE A 0.22 μ m (FILTRI MILLIPORE GVWP 01300)

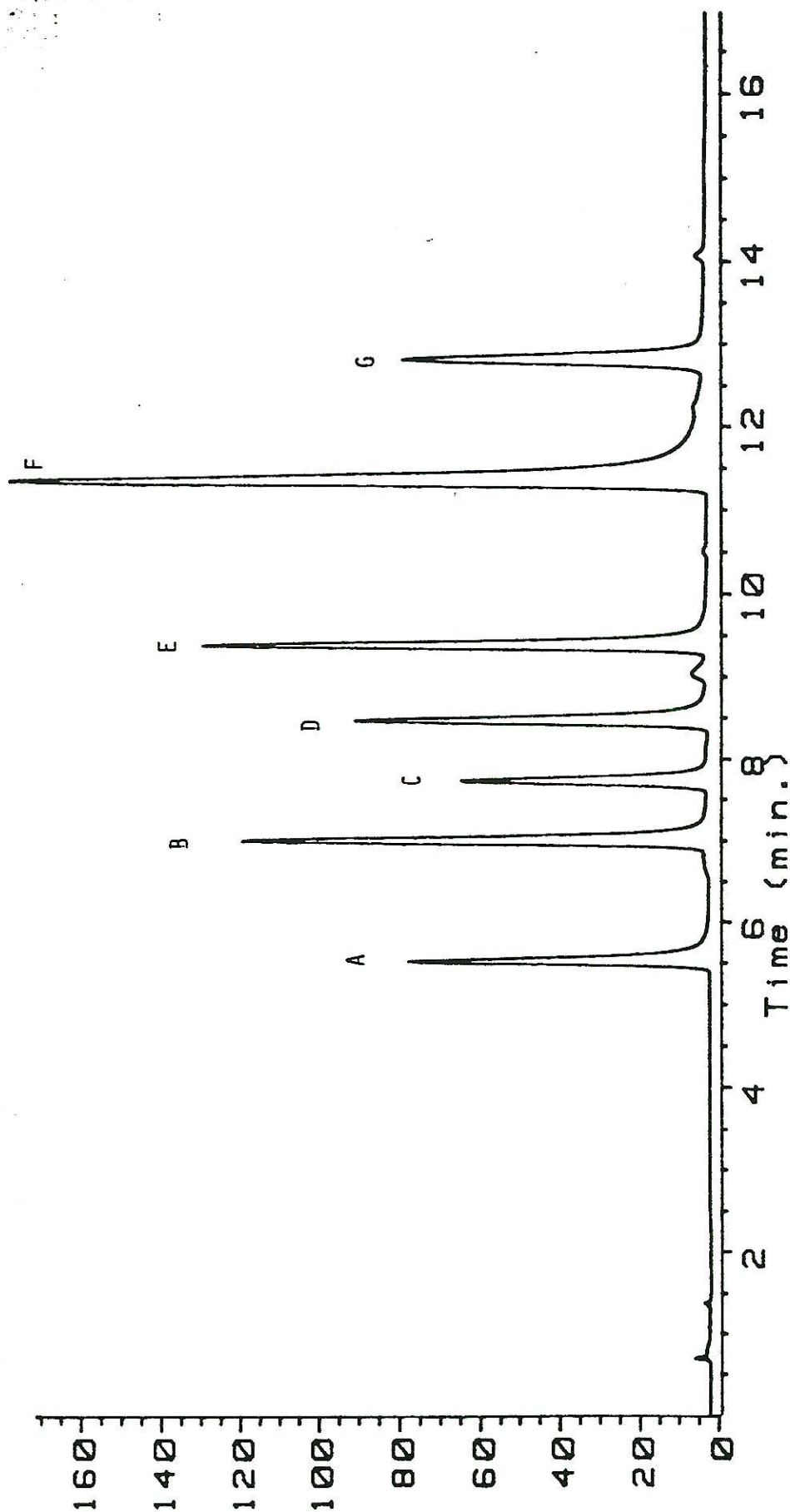
↓
 ALL'ANALISI HPLC

	T _A	λ ANA- LITICA	λ CON- TROLLO	λ_c / λ_A %	SENSIBILI T _A ' (MG/L)
PROTOCATECALDEIDE	5.506	280.4	306.4	82.5	0.5
P-OH-BENZALDEIDE	7.053	280.4	306.4	27.4	0.5
VANILLINA	8.498	280.4	306.4	90.7	0.5
M-OH-BENZALDEIDE	7.900	255.4	306.4	24.8	0.5
SIRINGALDEIDE	9.365	306.4	280.4	53.0	0.5
SALICILALDEIDE	11.737	255.4	340.4	20.0	1.0
CONIFERILALDEIDE	11.320	340.4	306.4	64.0	N.D.
SINAPALDEIDE	11.650	340.4	306.4	50.7	N.D.

metodo preparato con pull di Peltor Lehtonen, con T_d
 evaporare che abbastanza da 50 a 35°C, per migliorare il
 recupero di protocatecolaldeide, che avviene per il Lehtonen,
 e salicilaldeide, che con viene
 migliorare.

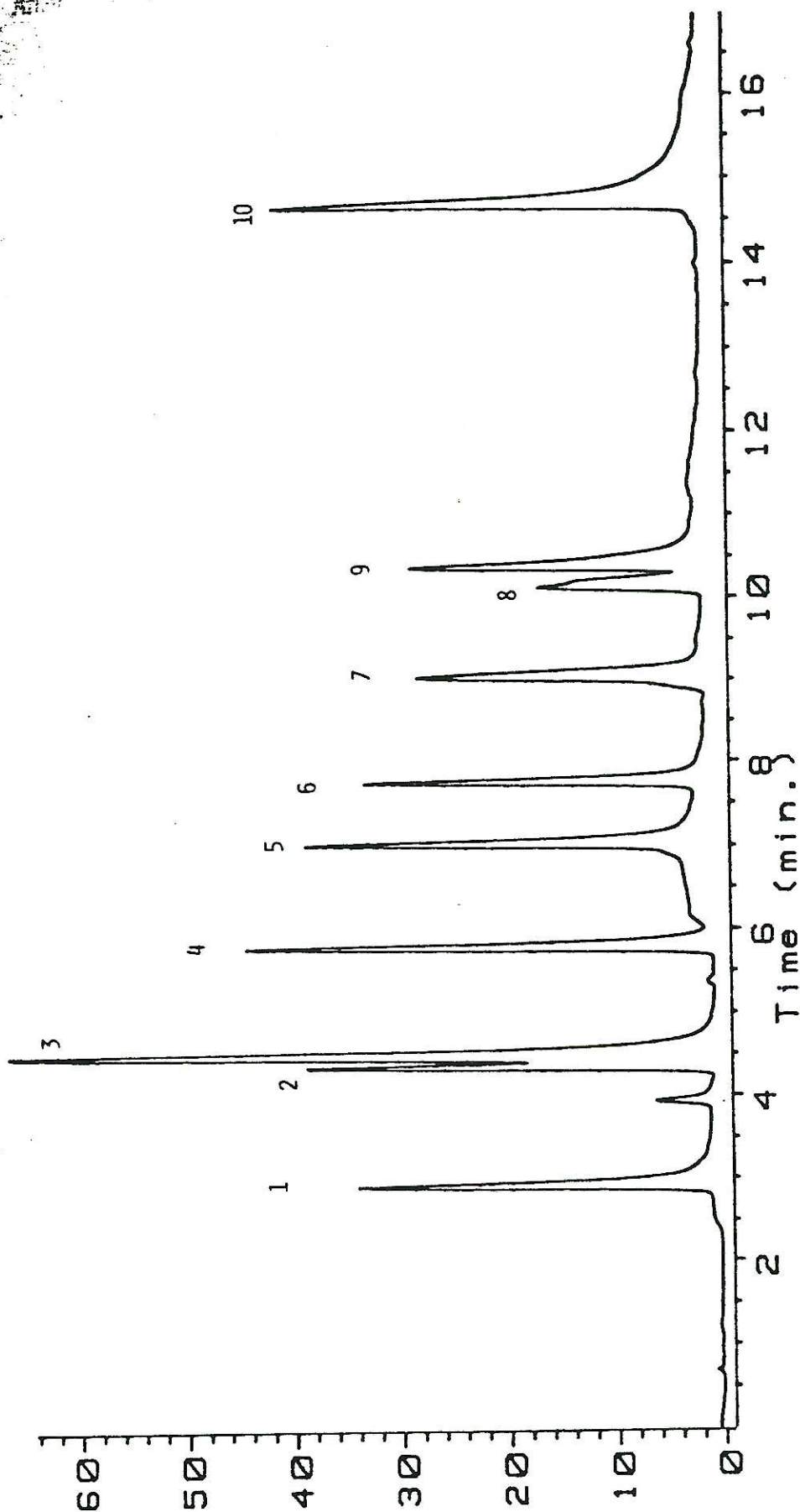
Osservazioni: dopo molto tempo con questo metodo

LC A 280, 100 550, 100 of ALDEIDI.D



SOLUZIONE STANDARD DI ALDEIDI FENOLICHE: A) PROTOCATECALDEIDE; B) P-IDROSSIBENZALDEIDE; C) M-IDROSSIBENZALDEIDE
D) VANILLINA; E) SIRINGALDEIDE; F) SALICILALDEIDE; G) ANISALDEIDE

LC A 280, 100 550, 100 of ACIDI.D



SOLUZIONE STANDARD DI ACIDI FENOLICI: 1) GALLICO; 2) PROTOCATECHICO; 3) GENTISICO; 4) P-IDROSSIBENZOICO
 5) VANILLICO; 6) SIRINGICO; 7) P-CUMARICO; 8) FERULICO; 9) BENZOICO
 10) T-CINNAMICO.

ANALISI HPLC ACIDI FENOLICI E ALDEIDI FENOLICHE

L.C. HEWLETT PACKARD 1090 L CON DIODE ARRAY DETECTOR + WORKSTATION

PRECOLONNA ODS-HYPERSIL (C18), 5/UM, 20 x 2.1 MM

COLONNA ODS-HYPERSIL (C18), 5/UM, 200 x 2.1 MM

T_i COLONNA = 40°C

V_i INIETTATO = 10 /UL

SOLUZIONE A = H₃PO₄ 10⁻³ M

SOLUZIONE B = CH₃ CN .

FLUSSO = 0.600 ML/MIN

GRADIENTE LINEARE 0-34 % B IN 17'

SEGNALI ACQUISITI: A (SEGNALE PILOTA)

B 228.4 CONTRO 550.100

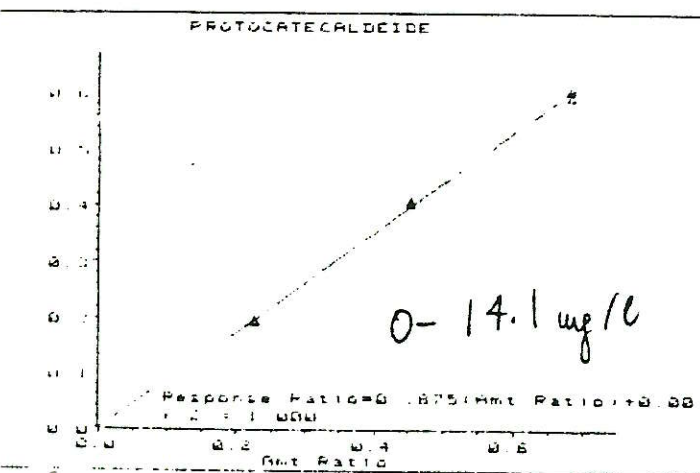
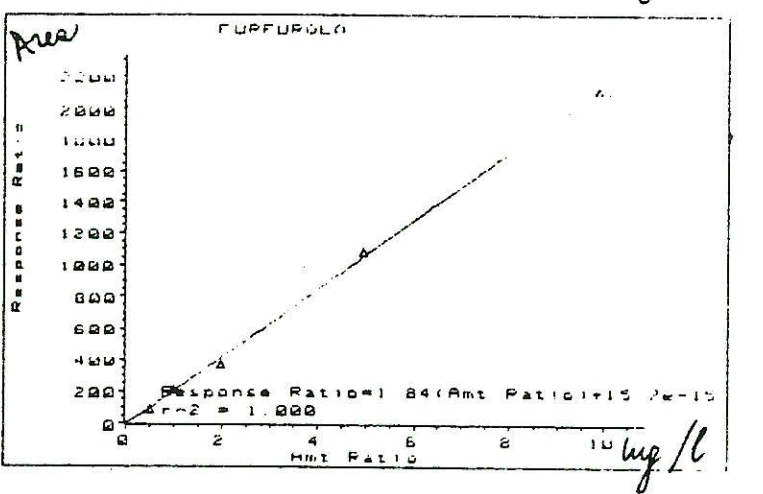
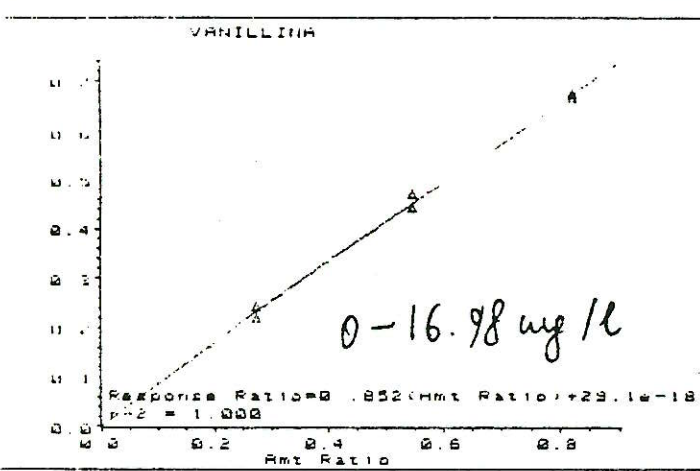
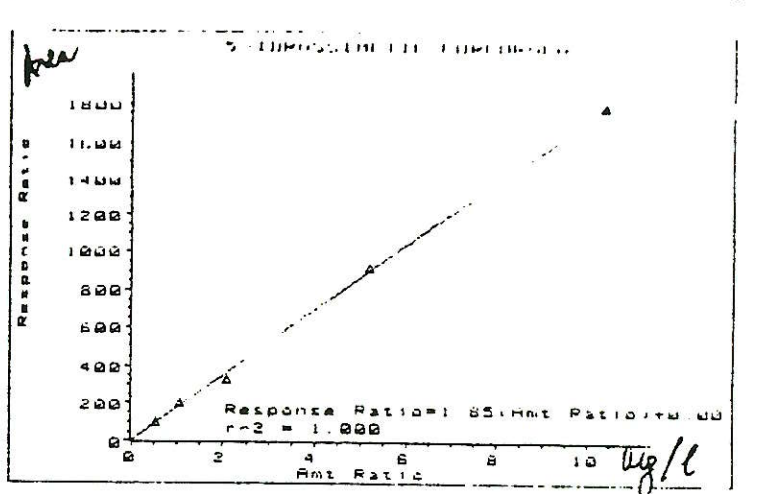
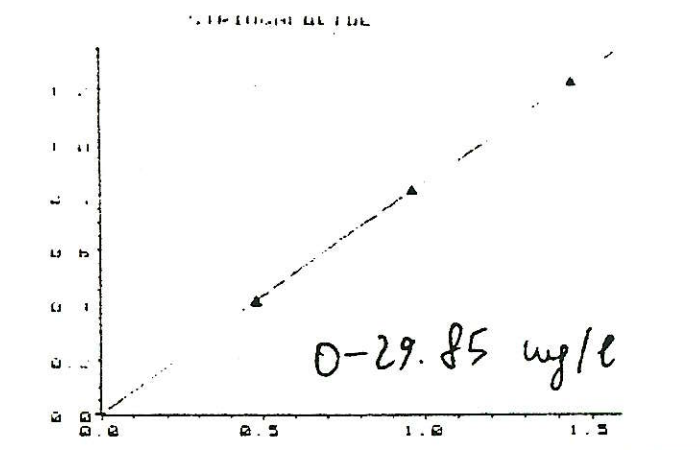
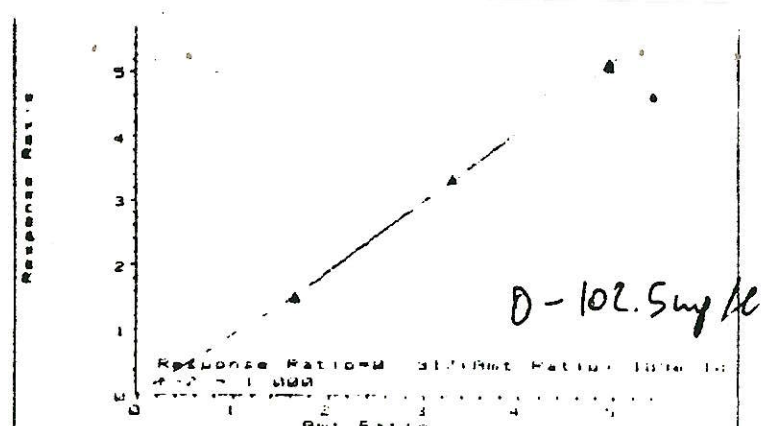
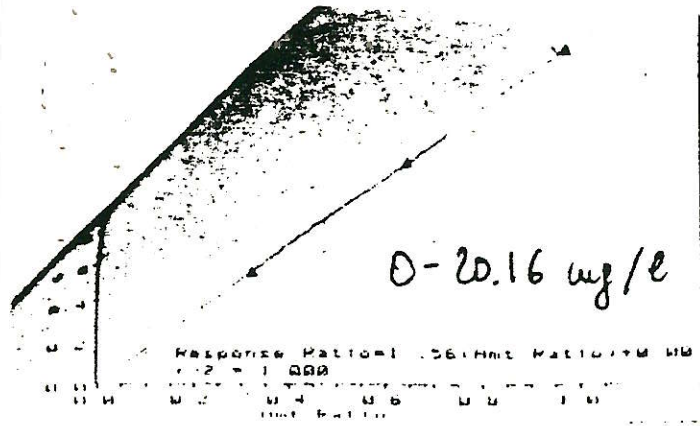
C 255.4 " "

D 280.4 " "

E 306.4 " "

F 322.4 " "

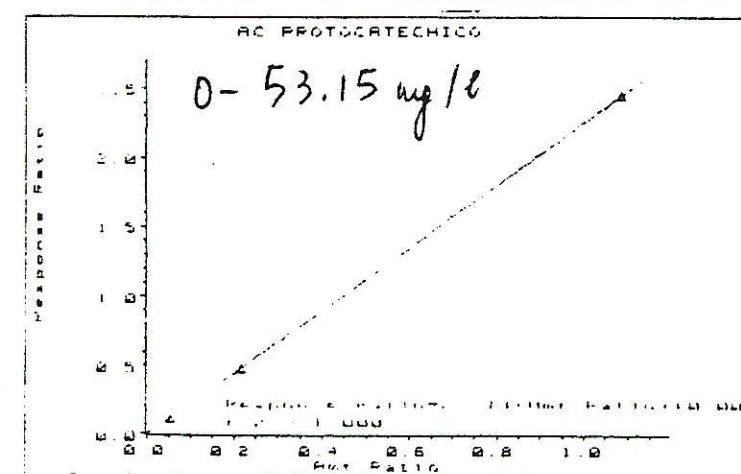
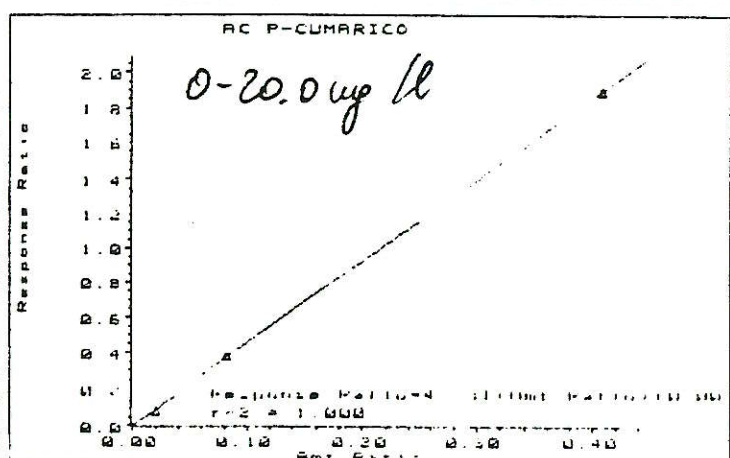
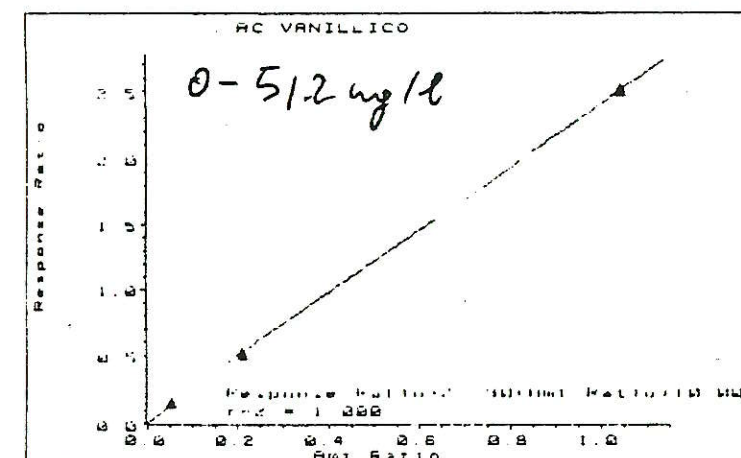
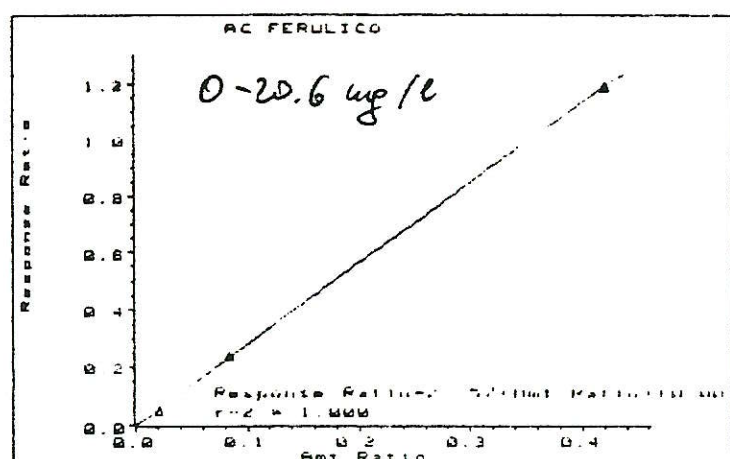
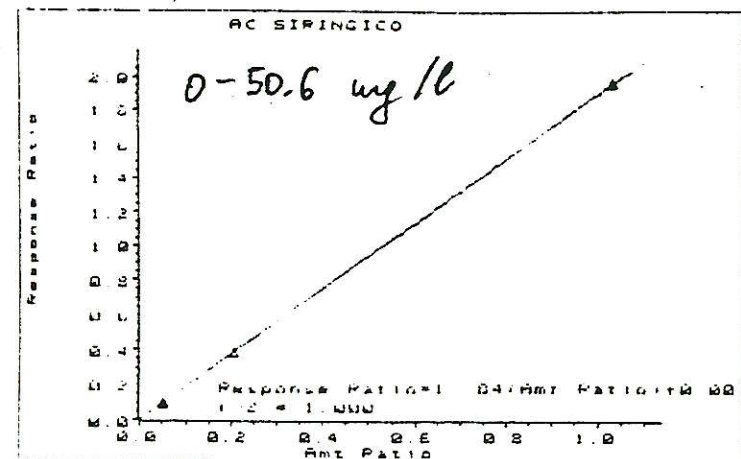
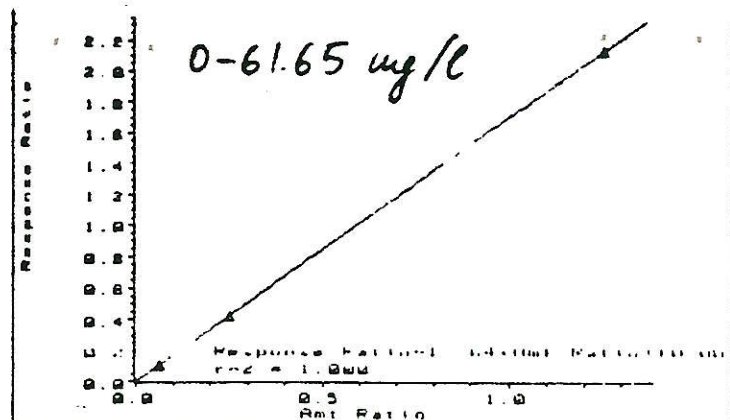
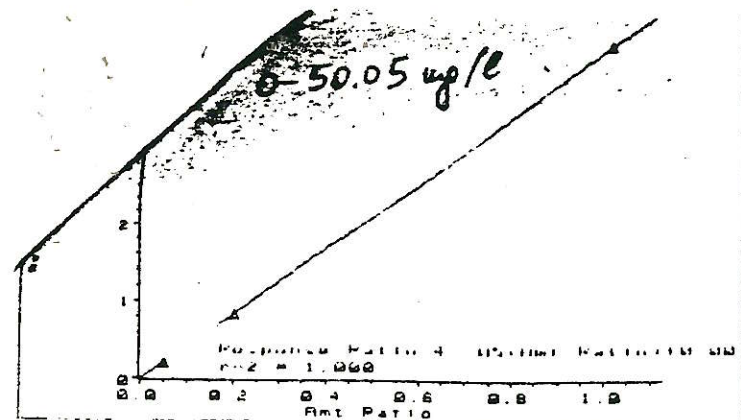
G 340.4 " "



CONTROLLO DELLA LINEARITA' DELLA
RISPOSTA IN FUNZIONE DELLA CON -
CENTRAZIONE INIETTATA.

Alcoloids : 1,0 scala arame = 20.69 ug/litro

1 ug/l x 10 = ng totale iniettati 7



CONTROLLO DELLA LINEARITA' DELLA
RISPOSTA IN FUNZIONE DELLA CON -
CENTRAZIONE INIETTATA.

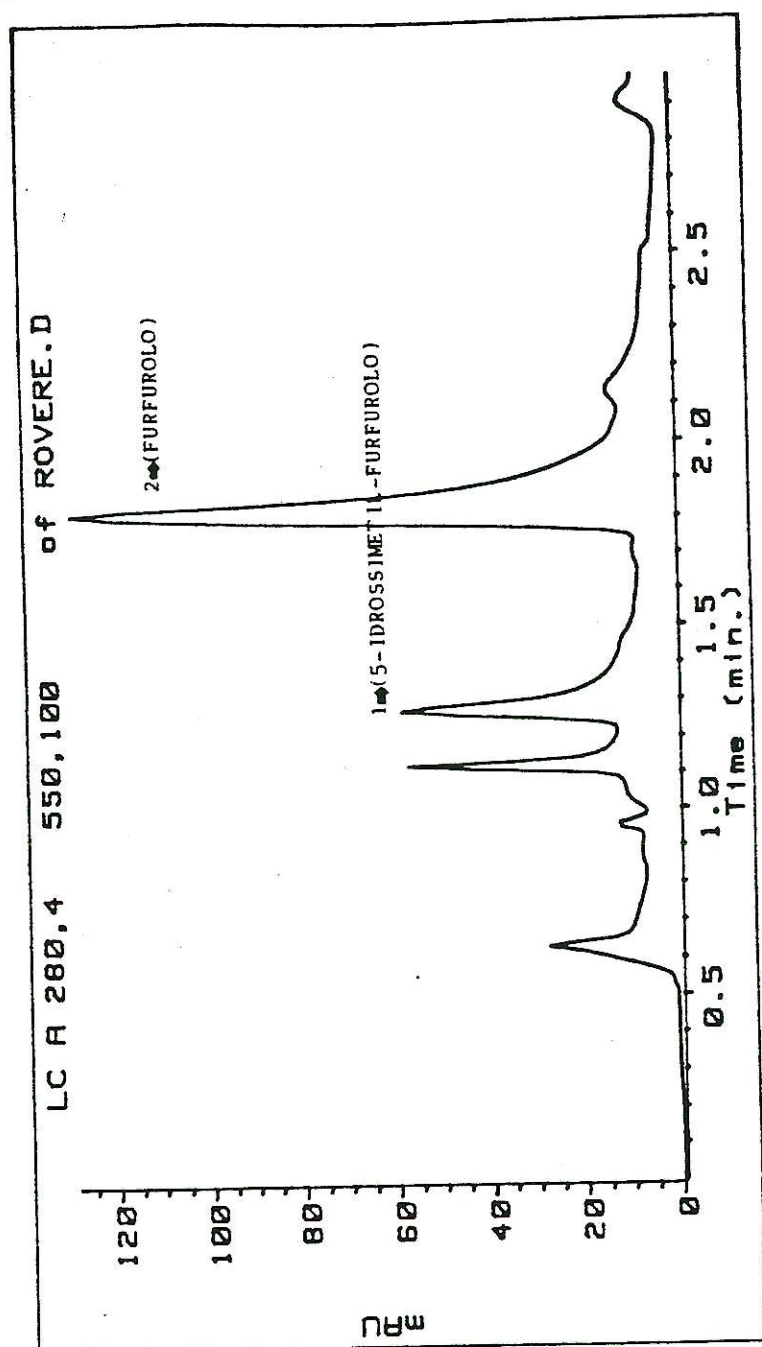
N.B. 1,0 scala asse = 48.95 ug/litro

RECUPERO E RIPRODUCIBILITA' NELL'ANALISI DEGLI ACIDI FENOLICI

ACIDO	CONC. (MG/L)	RECUPERO %	D.S. ‰	N° MISURE
GALLICO	1.233	99.8	4.5	8
PROTOCATECHICO	1.063	98.6	2.8	8
GENTISICO	4.896	97.1	3.0	8
P-OH-BENZOICO	1.001	98.8	2.5	8
VANILLICO	1.024	98.8	4.6	8
SIRINGICO	1.012	99.5	3.4	8
P-CUMARICO	0.400	100.2	4.6	8
FERULICO	0.412	96.7	8.7	8
BENZOICO	3.400	96.1	4.3	8

RECUPERO E RIPRODUCIBILITA' NELL'ANALISI DELLE ALDEIDI FENOLICHE

ALDEIDE	CONC. (MG/L)	RECUPERO %	D.S. %	N° MISURE
PROTOCATECHICA	0.705	88.5	4.6	5
P-OH-BENZOICA	1.008	99.1	2.1	12
M-OH-BENZOICA	1.035	99.6	2.7	12
VANILLICA	0.849	99.9	2.1	12
SIRINGICA	1.493	100.9	2.8	12
SALICILICA	5.126	99.2	2.2	12



PARAMETRI DI ANALISI DEI FURFUROLI:

COLONNA CDE 200x2.1 mm.

FLUSSO = 0.6 ml/min.

SOLVENTE A = H_3PO_4 $10^{-3}M$; 54.0%

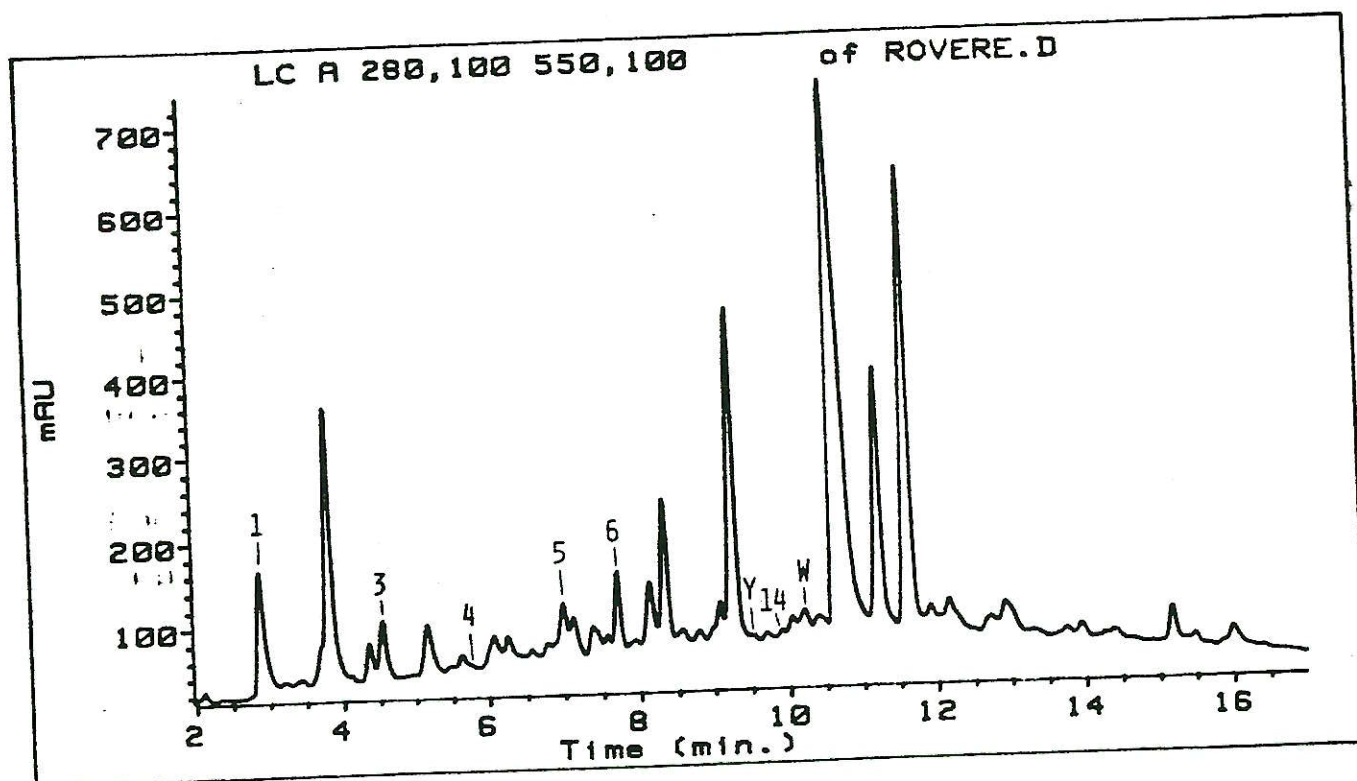
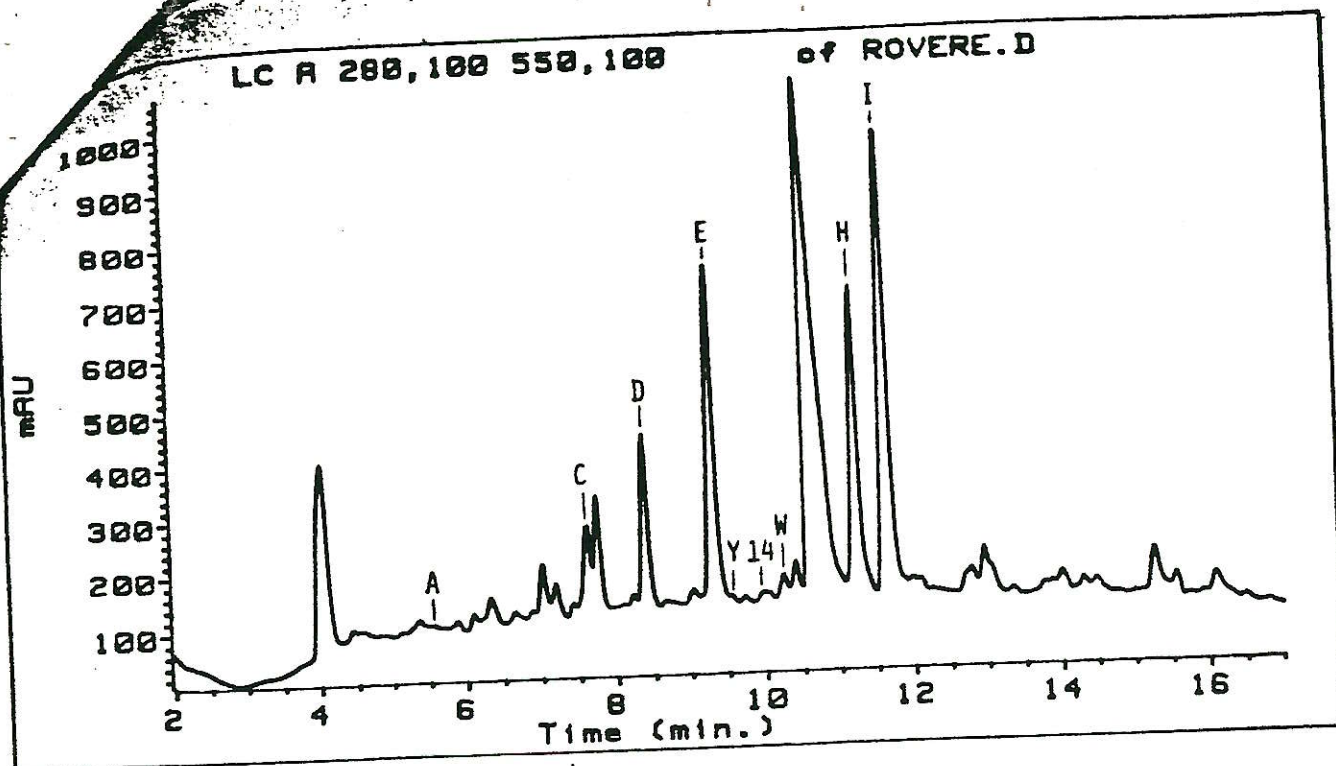
SOLVENTE B = CH_3CN ; 16.0%

TEMPERATURA = 40°C

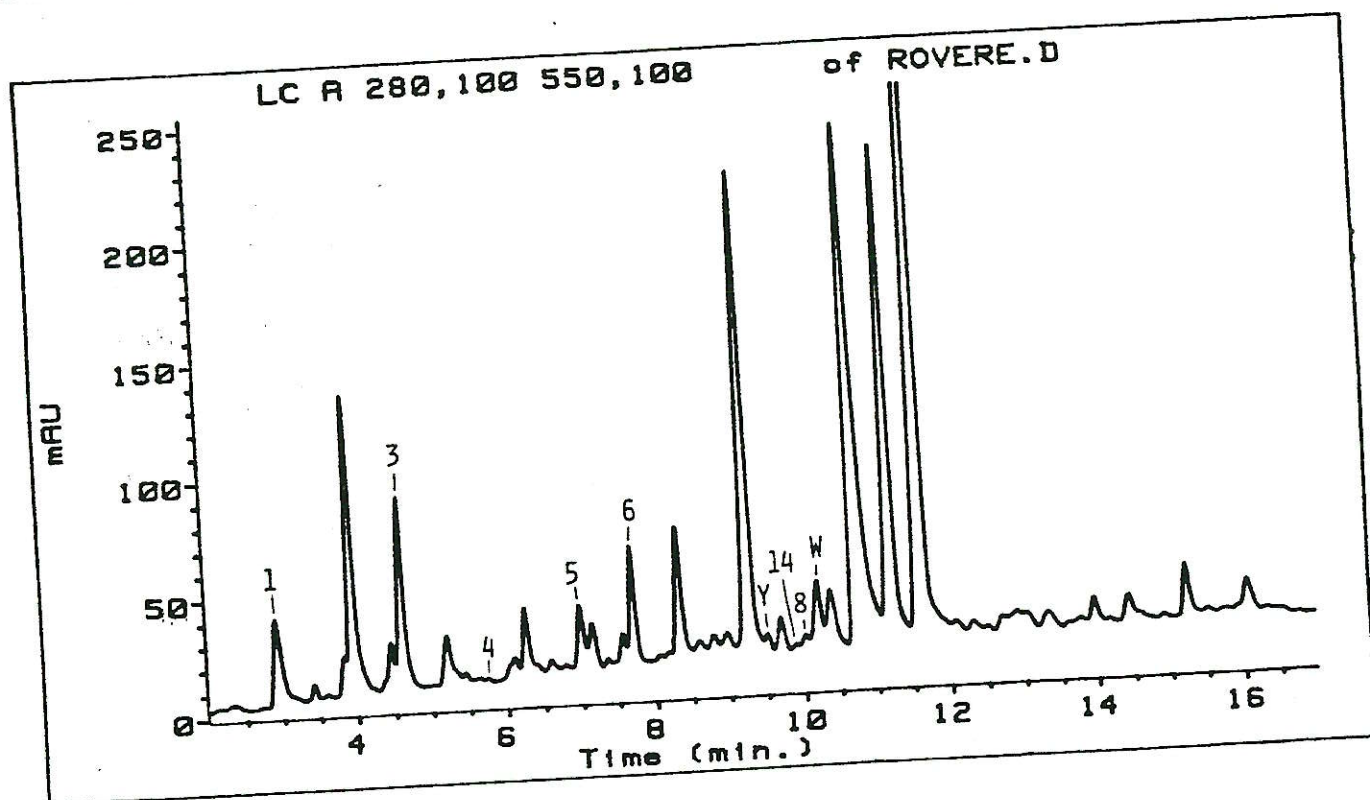
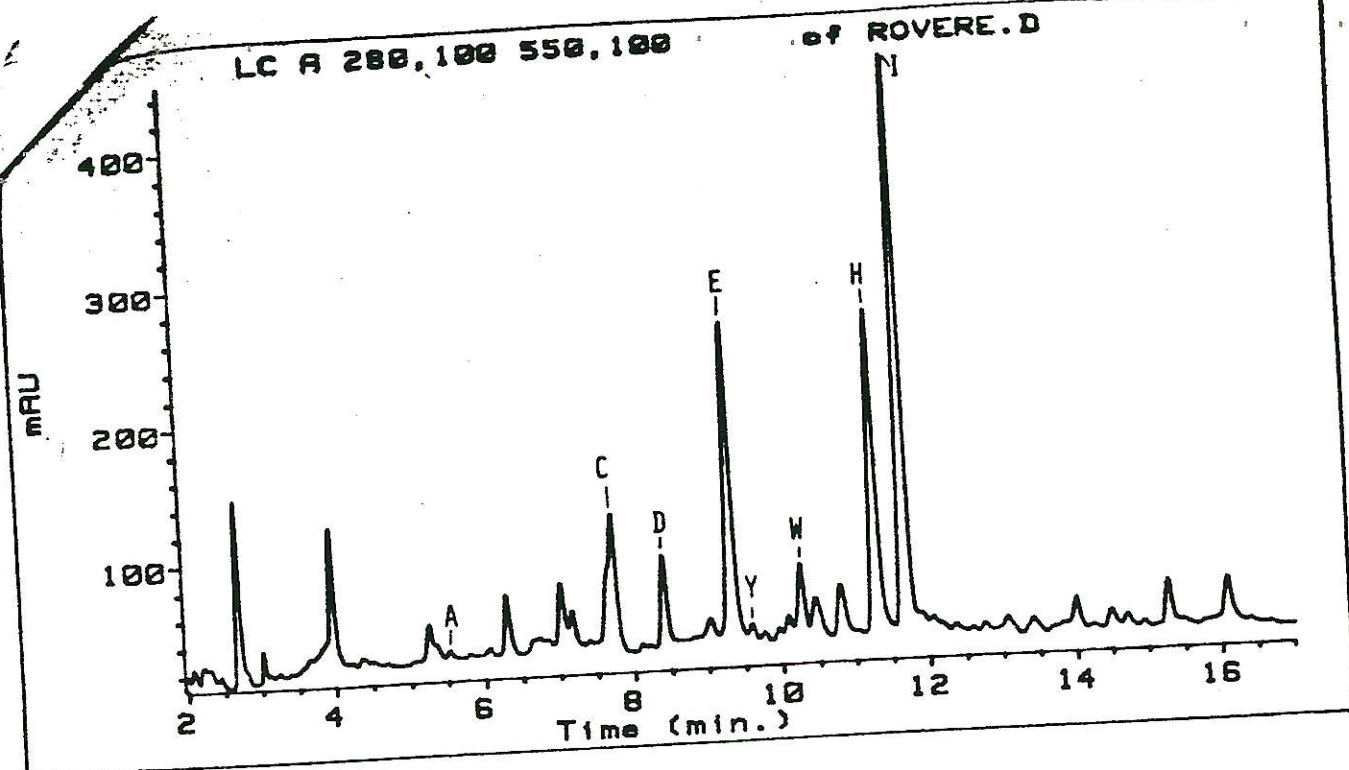
LUNGHEZZA D'ONDA = 280 nm.

AMPIEZZA DI BANDA = 4 nm.

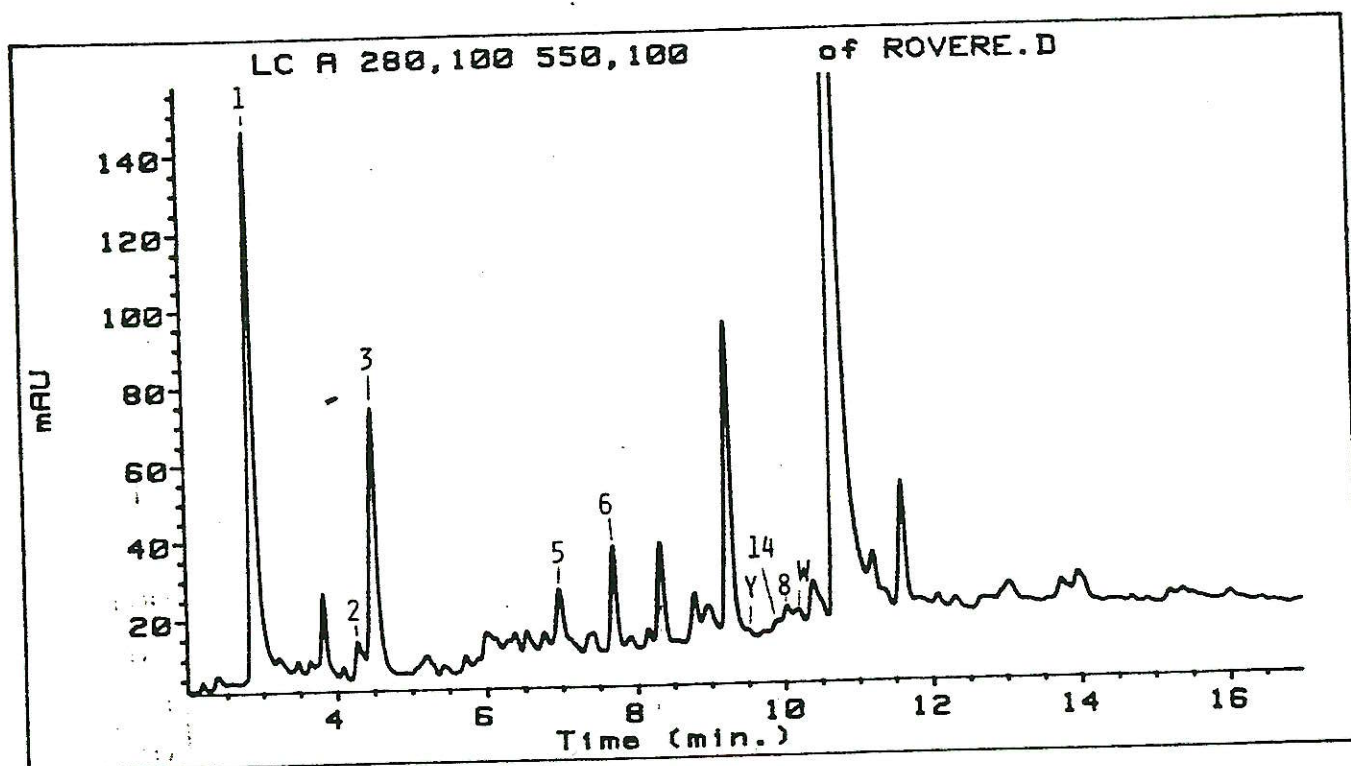
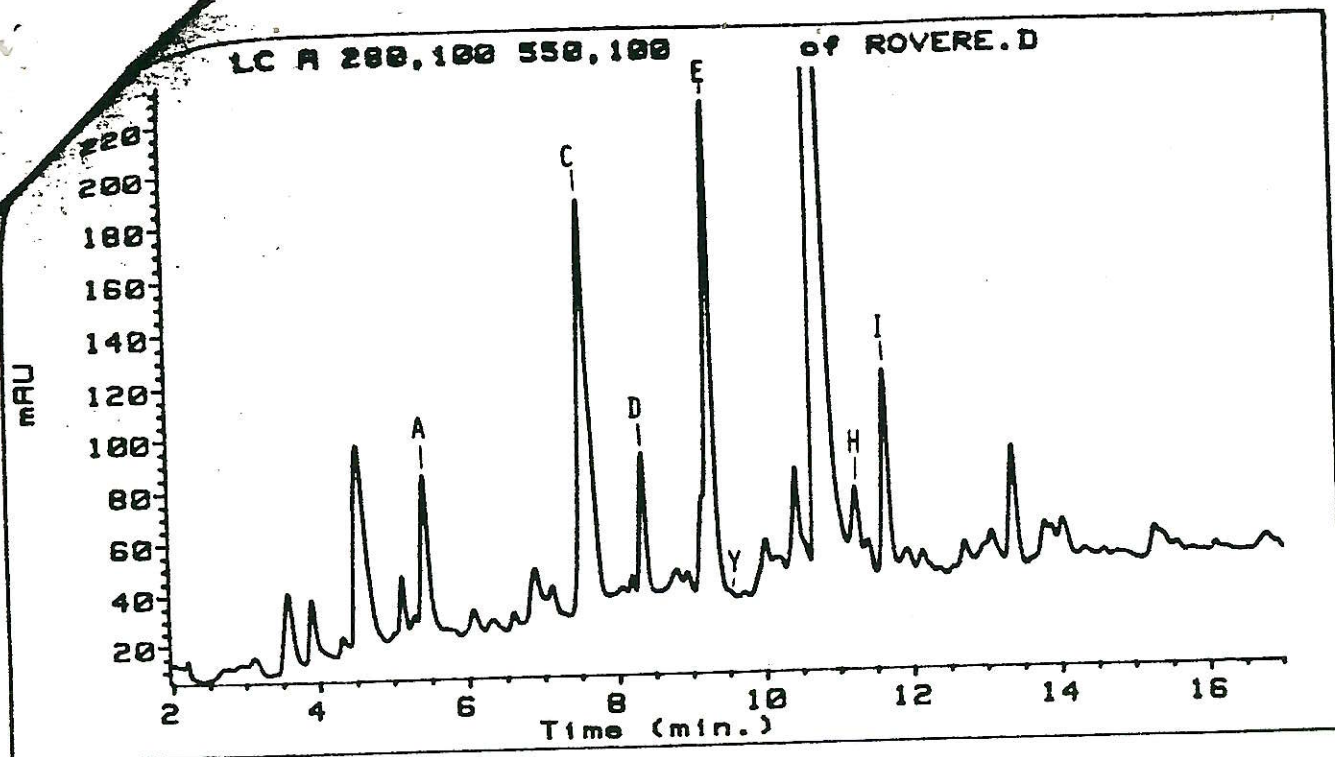
LUNGHEZZA D'ONDA DI RIFERIMENTO = 550 ± 20 nm.



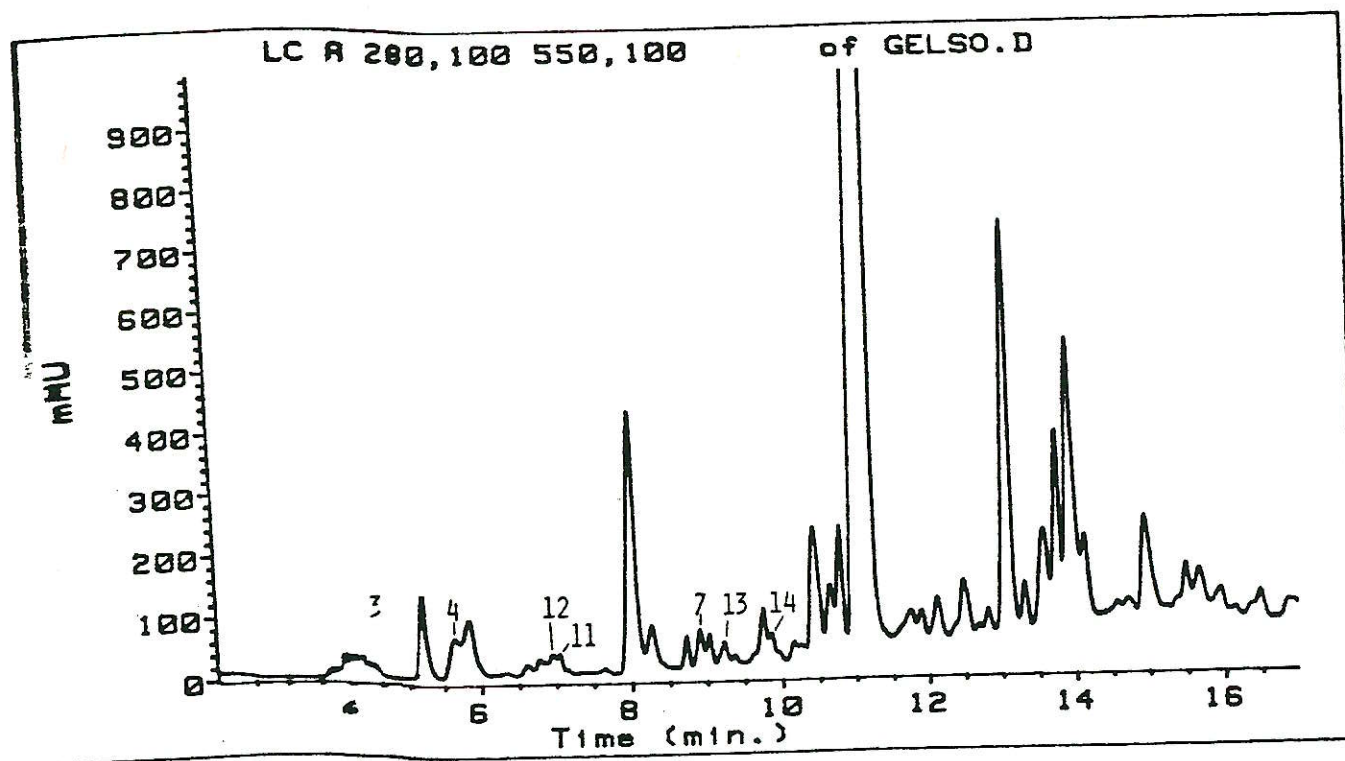
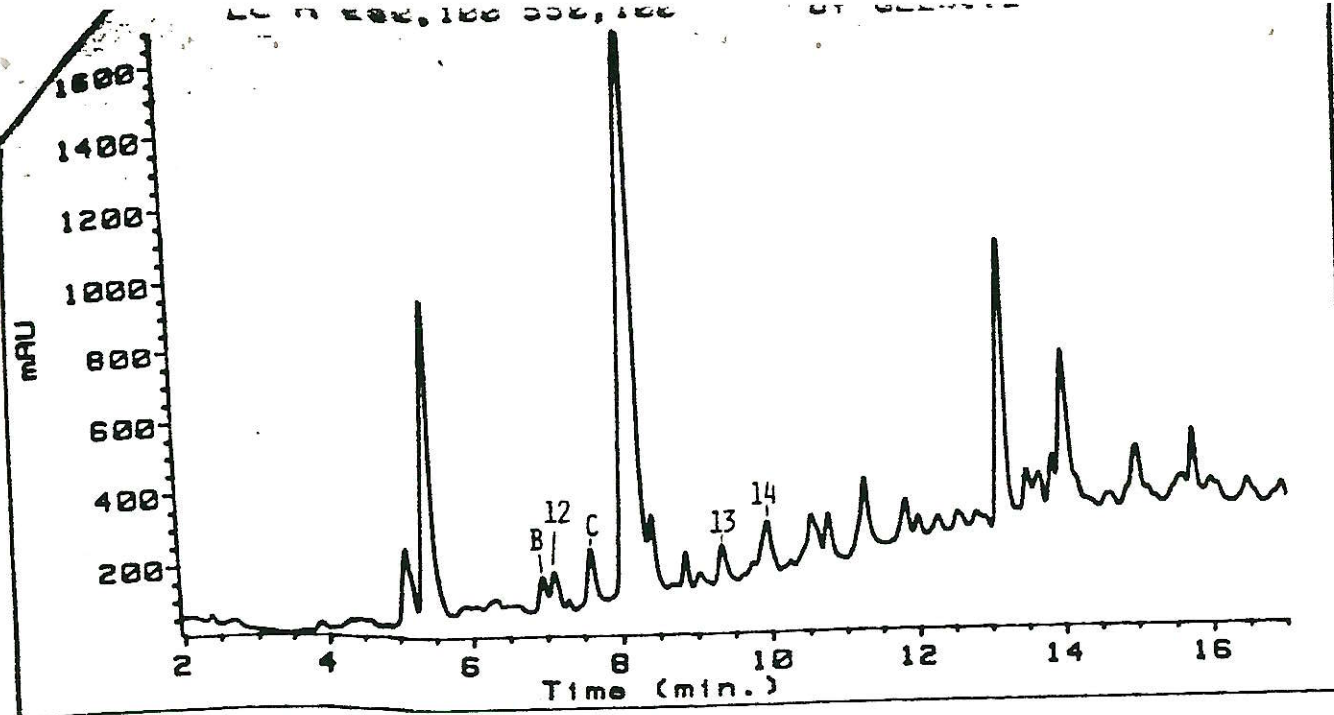
COMPOSTI IDENTIFICATI: A) PROTOCATECALDEIDE; C) METAIDROSSIBENZALDEIDE (INTERNAL STANDARD); D) VANILLINA; E) SIRINGALDEIDE; H) CONIFERALDEIDE; I) SINAPALDEIDE; 1) Ac. GALLICO; 3) Ac. GENTISICO (INTERNAL STANDARD); 4) Ac. PARAIDROSSIBENZOICO; 5) Ac. VANILLICO; Ac. SIRINGICO; Y) ACETOVANILLONE; W) ACETOSIRINGONE; 14) SCOPOLETINA.



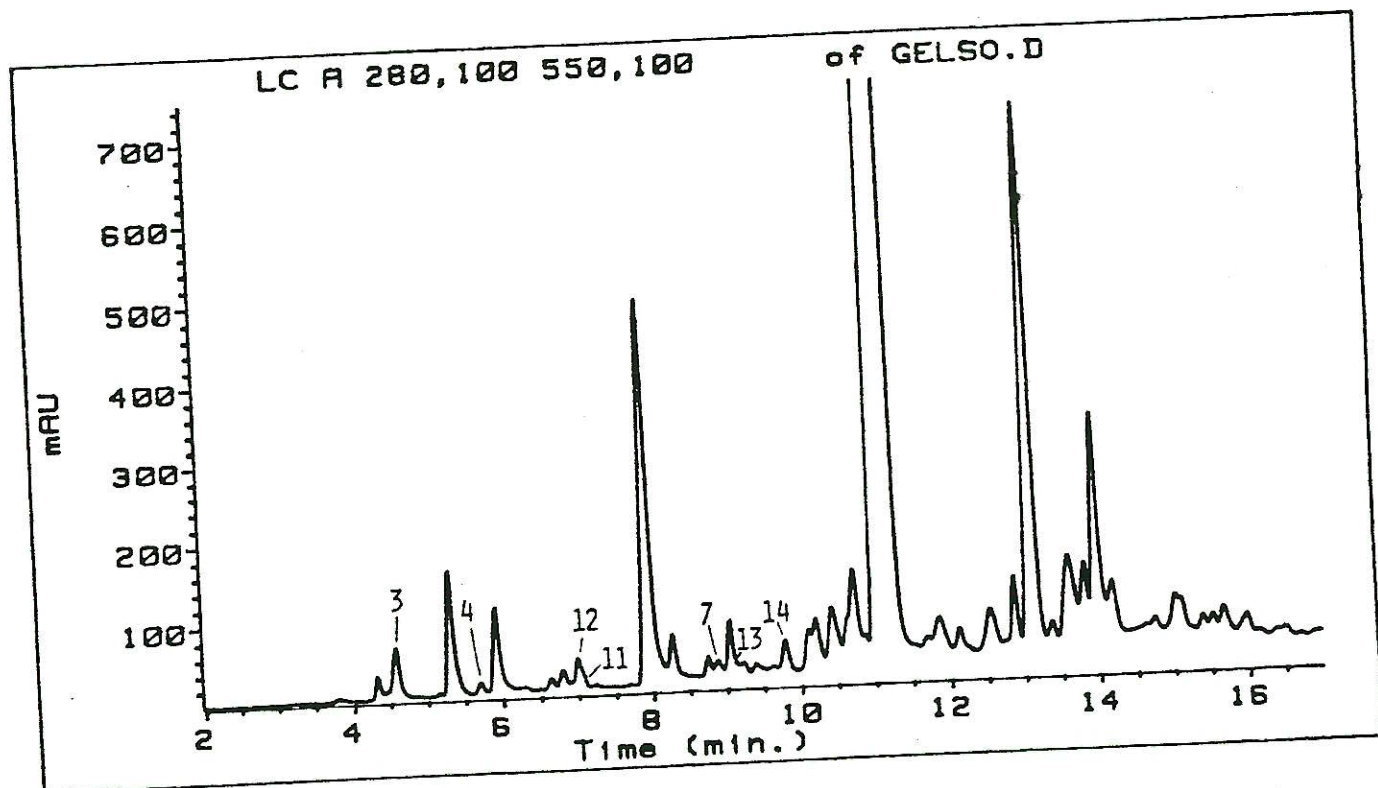
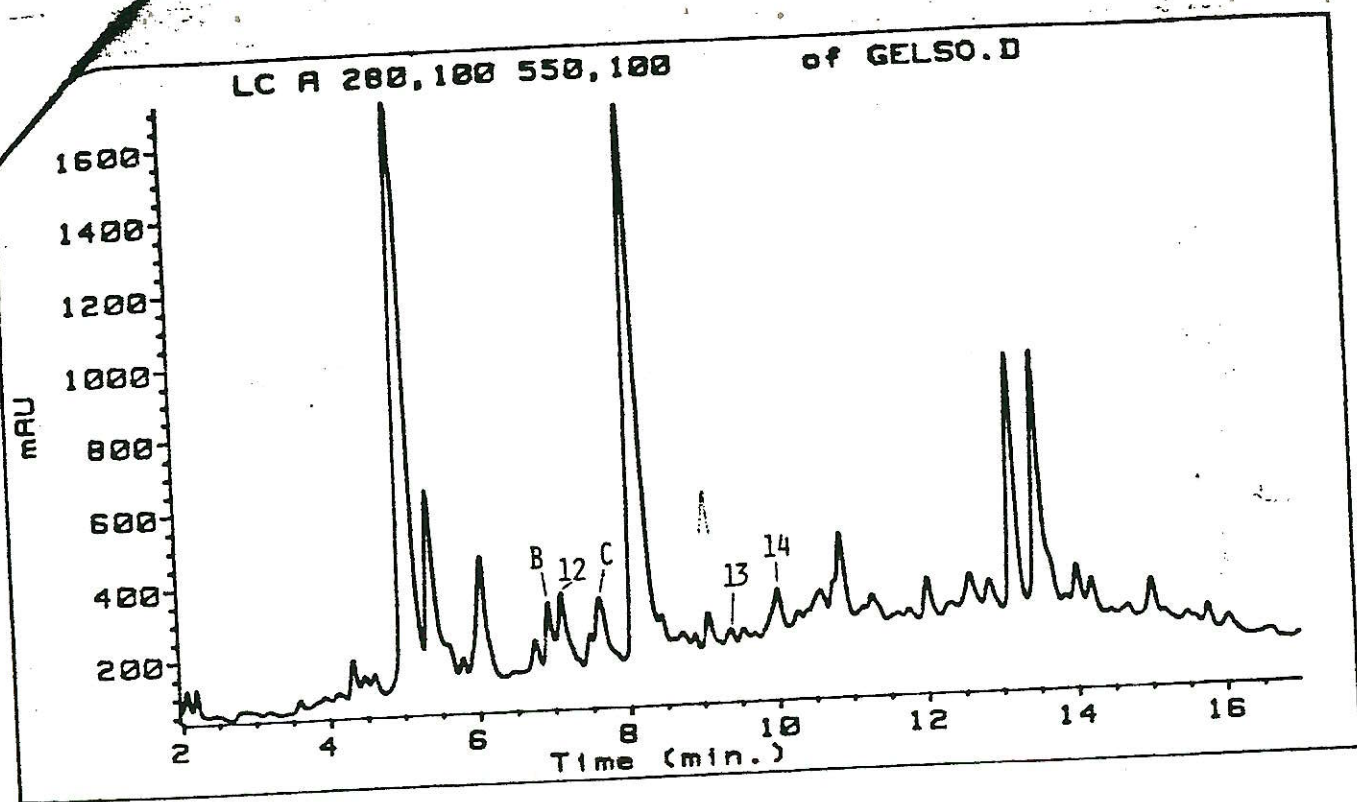
COMPOSTI IDENTIFICATI: A) PROTOCATECALDEIDE; C) METAIDROSSIBENZALDEIDE (INTERNAL STANDARD); D) VANILLINA; E) SIRINGALDEIDE; H) CONIFERALDEIDE; I) SINAPALDEIDE; 1) Ac. GALLICO; 3) Ac. GENTISICO (INTERNAL STANDARD); 4) Ac. PARAIDROSSIBENZOICO; 5) Ac. VANILLICO; 6) Ac. SIRINGICO; 8) Ac. FERULICO; Y) ACETOVANILLONE; W) ACETOSIRINGONE; 14) SCOPOLETINA.



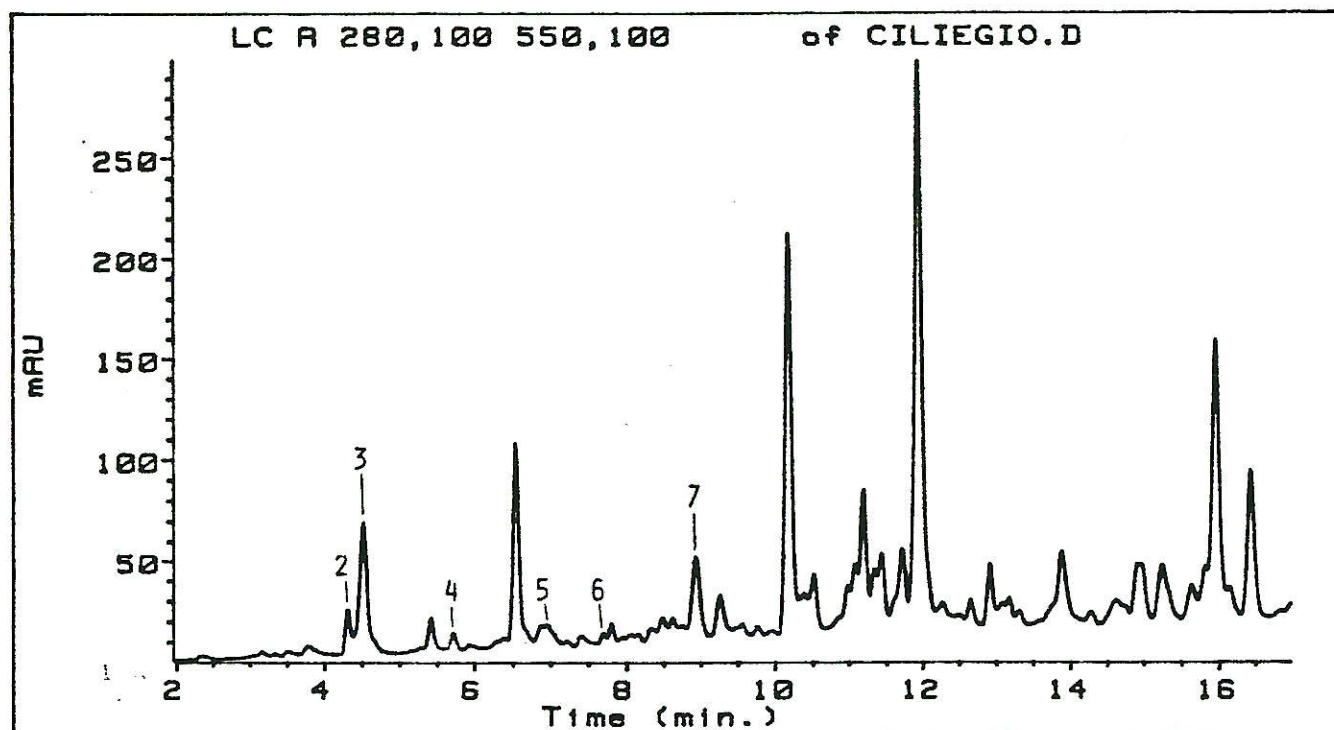
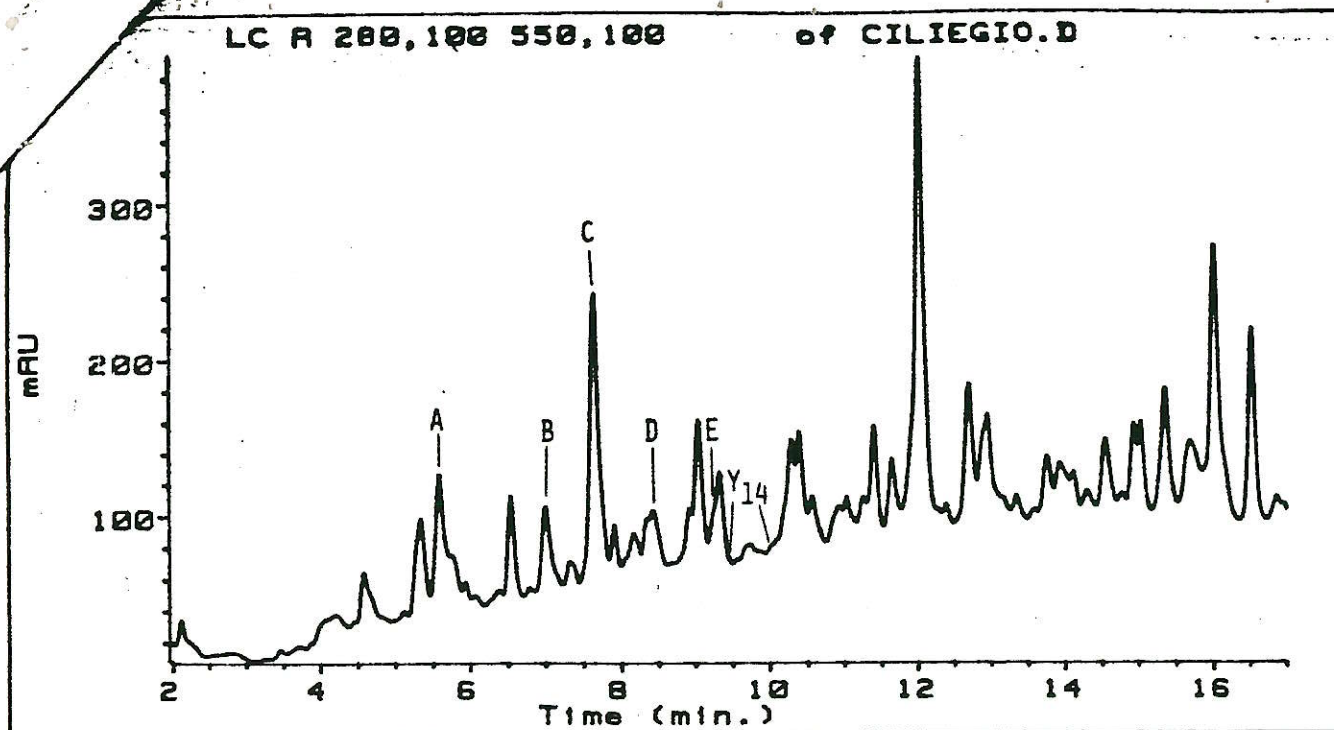
COMPOSTI IDENTIFICATI: A) PROTOCATECALDEIDE + x; C) METAIROSSIBENZALDEIDE (INTERNAL STANDARD); D) VANILLINA; E) SIRINGALDEIDE; H) CONIFERALDEIDE; I) SINAPALDEIDE; 1) Ac. GAL-LICO; 2) Ac. PROTOCATECHICO; 3) Ac. GENTISICO (INTERNAL STANDARD); 5) Ac. VA-NILLICO; 6) Ac. SIRINGICO; 8) Ac. FERULICO; Y) ACETOVANILLONE; W) ACETOSIRIN-GONE; 14) SCOPOLETINA + x.



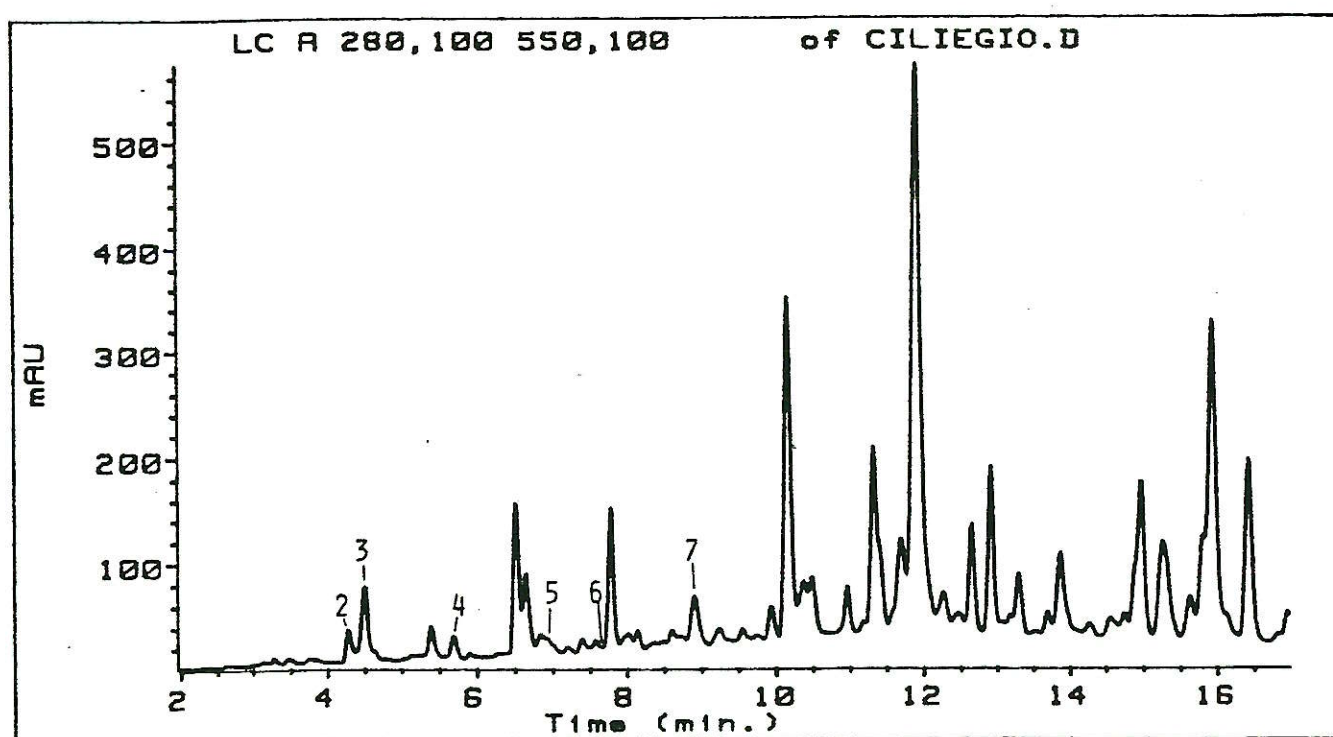
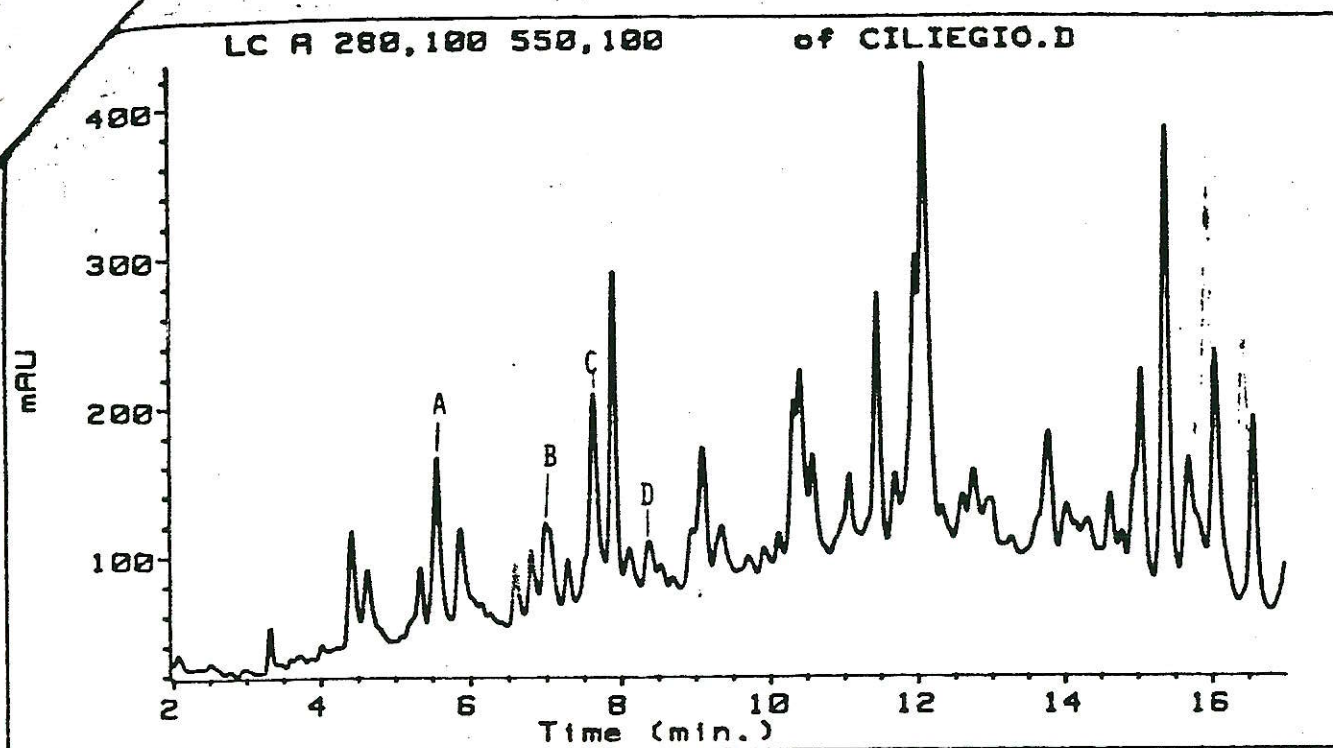
COMPOSTI IDENTIFICATI: 3) m-IDROSSIBENZALDEIDE; C) m-IDROSSIBENZALDEIDE (INTERNAL STANDARD);
 2) GENTISICO (INTERNAL STANDARD); 4) Ac. p-IDROSSIBENZOICO + X;
 1) p-CUMARICO; 11) Ac. CAFFEICO; 12) ESCULETINA; 13) UMBELLIFERONE;
 14) COPOLETINA.



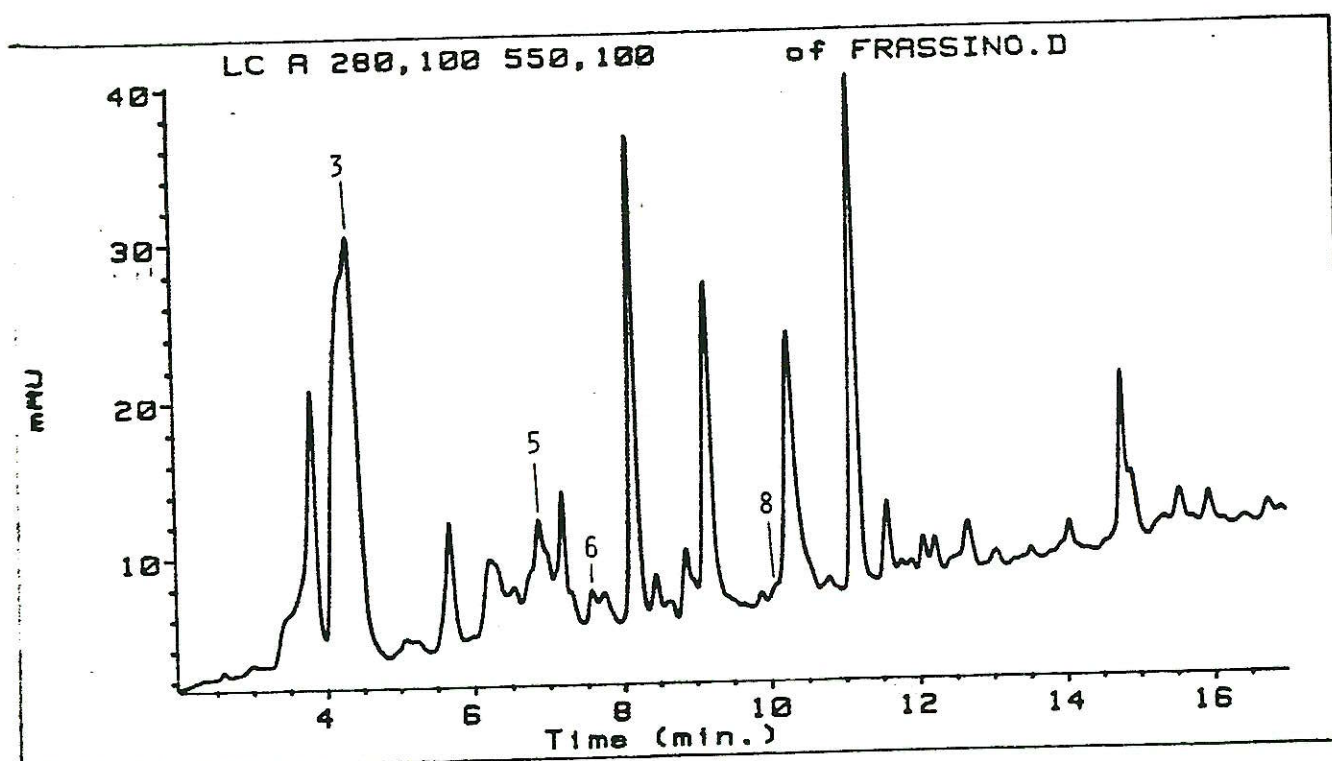
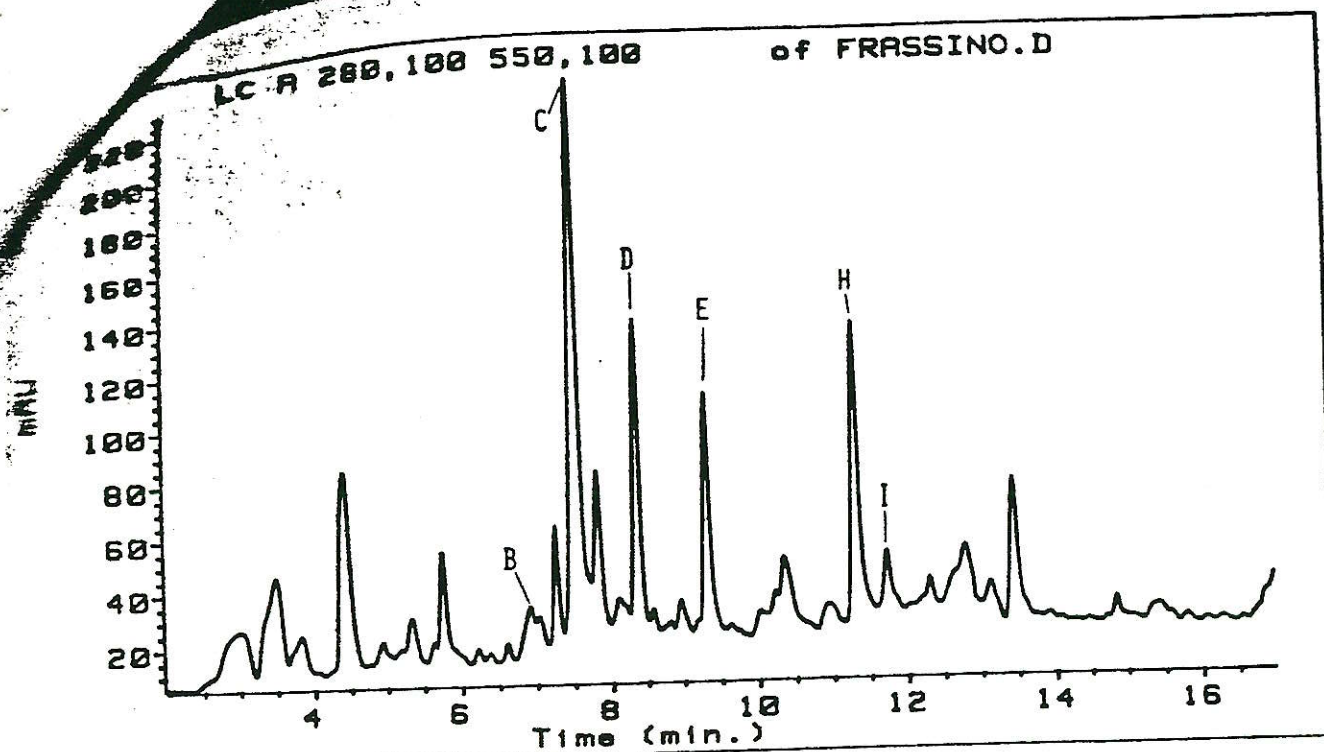
COMPOSTI IDENTIFICATI: B) P-IDROSSIBENZALDEIDE; C) M-IDROSSIBENZALDEIDE (INTERNAL STANDARD)
 3) AC. GENTISICO (INTERNAL STANDARD); 4) AC. P-IDROSSIBENZOICO; 7) AC.
 P-CUMARICO; 11) AC. CAFFEICO; 12) ESCULETINA; 13) UMBELLIFERONE; 14)
 SCOPOLETINA.



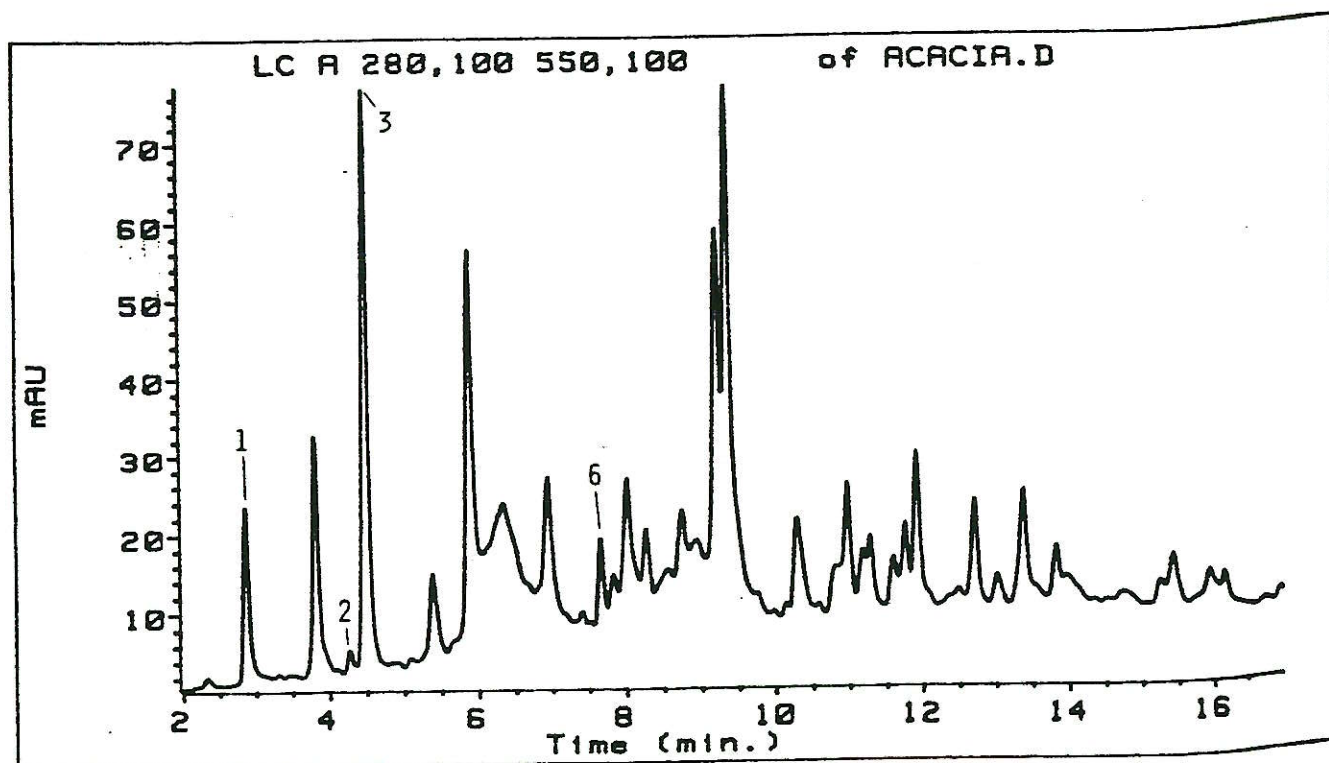
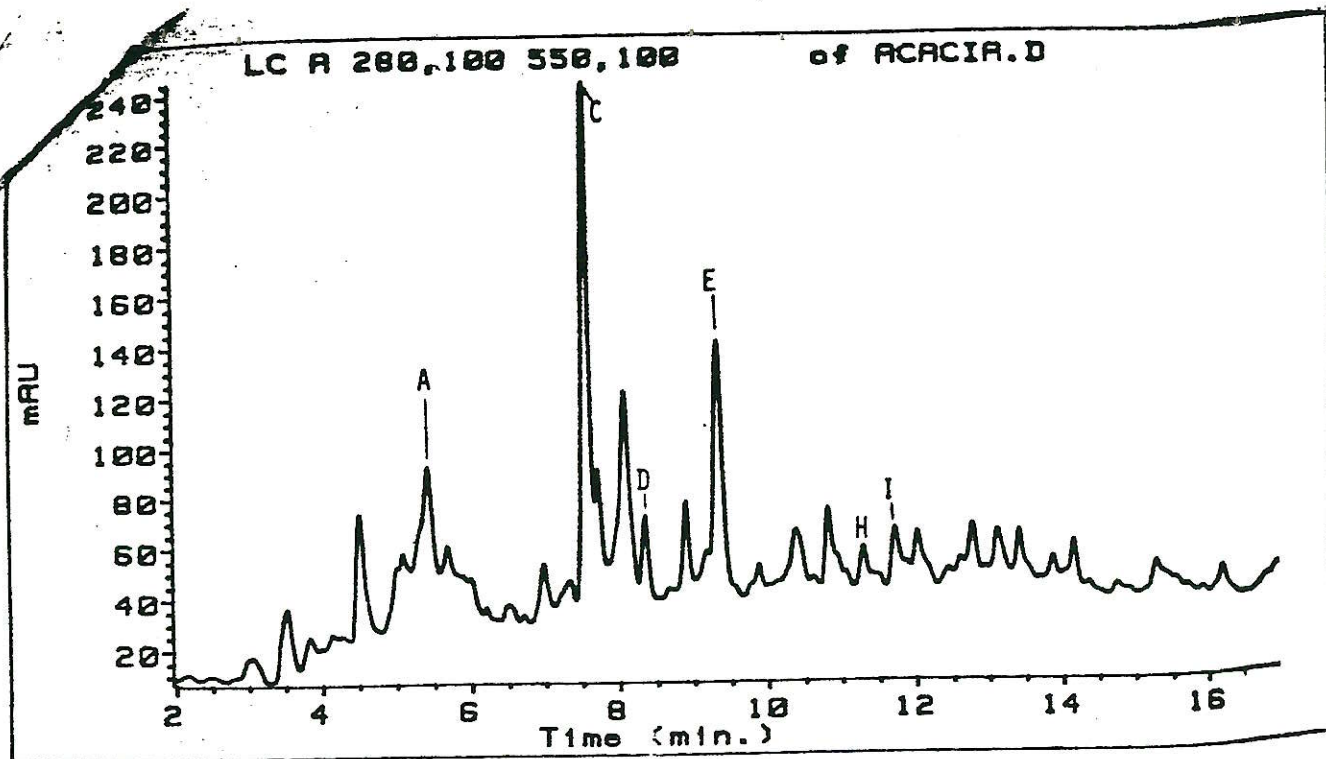
COMPOSTI IDENTIFICATI: A) PROTOCATECALDEIDE; B) p-IDROSSIBENZALDEIDE; C) m-IDROSSIBENZALDEIDE (INTERNAL STANDARD); D) VANILLINA + X; E) SIRINGALDEIDE; 2) Ac. PROTOCATECHICO; 3) Ac. GENTISICO (INTERNAL STANDARD); 4) Ac. p-IDROSSIBENZOICO; 5) Ac. VANILLICO; 6) Ac. SIRINGICO; 7) Ac. p.CUMARICO + X; Y) ACETO VANILLONE; 14) SCOPOLETINA.



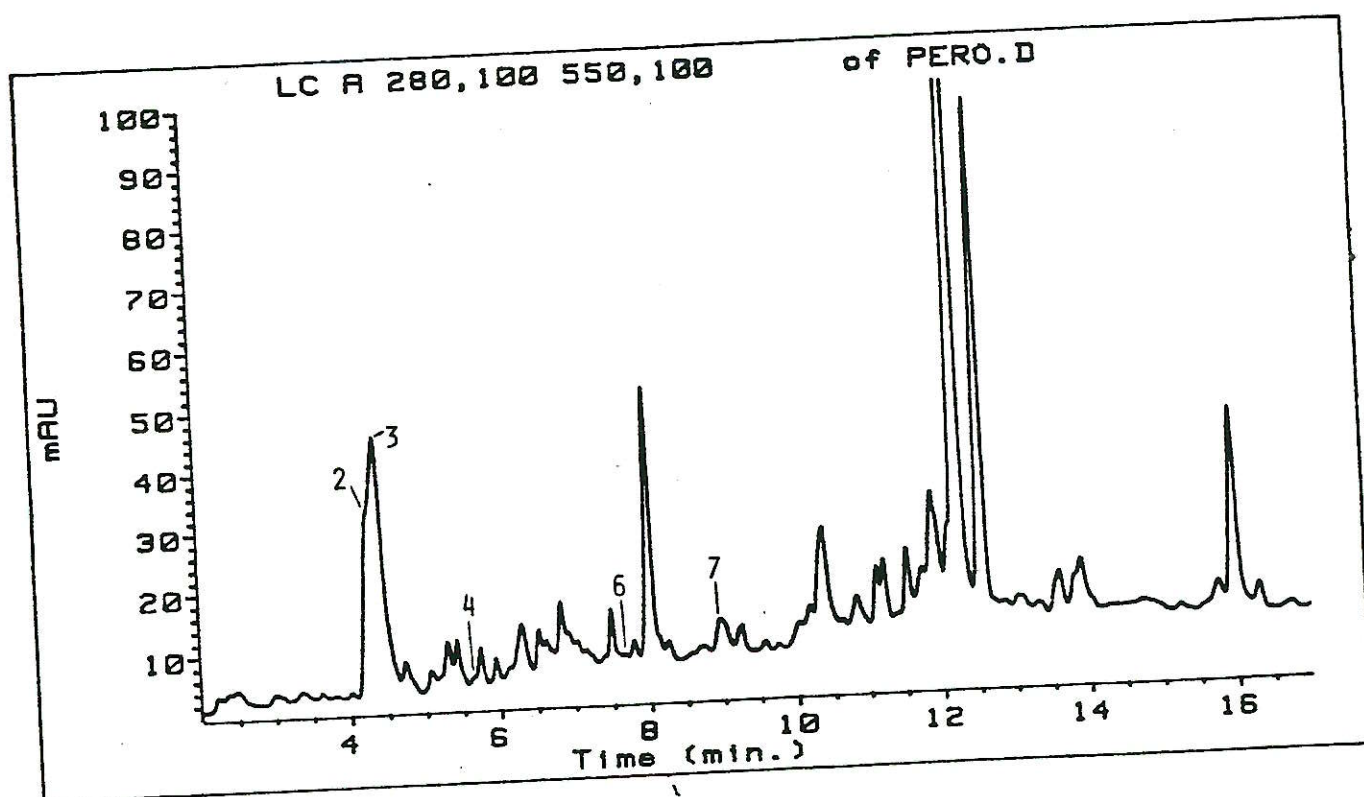
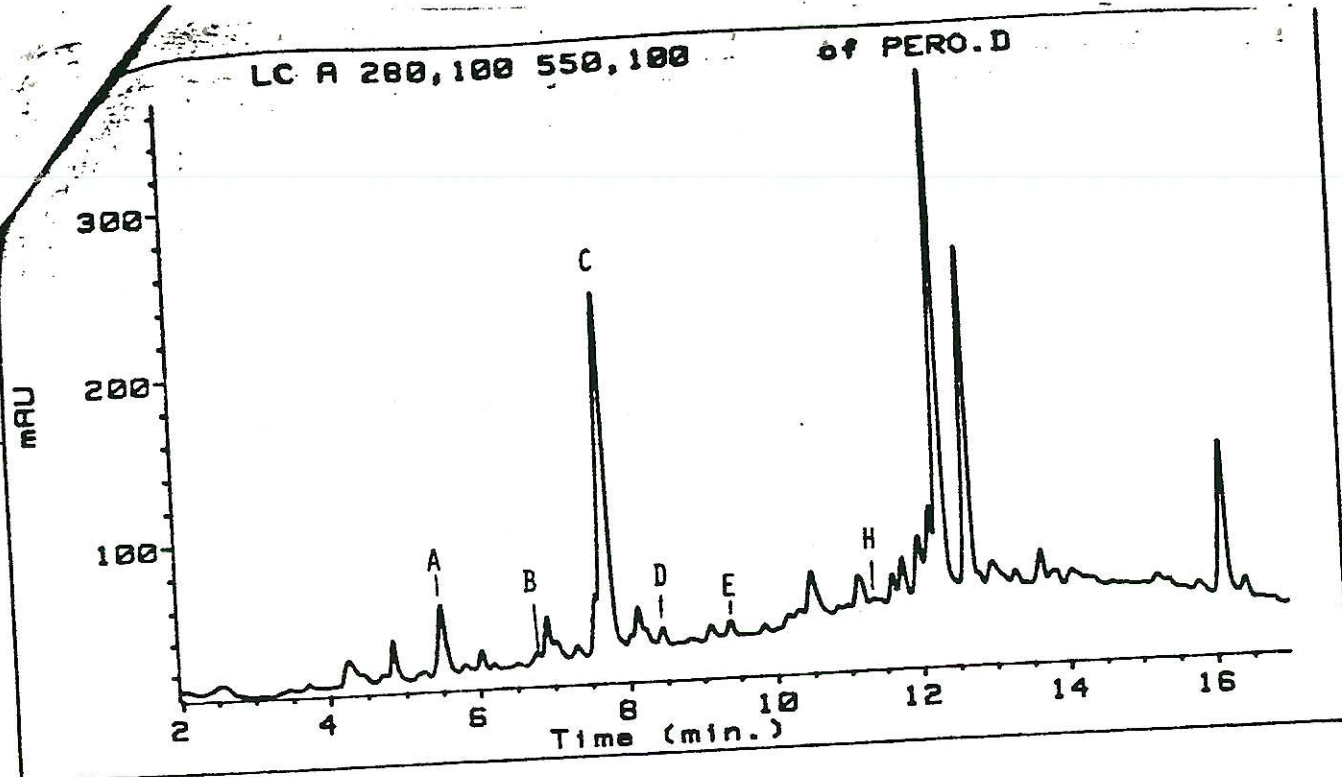
COMPOSTI IDENTIFICATI: A) PROTOCATECALDEIDE; B) P-IDROSSIBENZALDEIDE; C) M-IDROSSIBENZALDEIDE (INTERNAL STANDARD); D) VANILLINA + X; 2) Ac. PROTOCATECHICO; 3) Ac. GEN TISICO (INTERNAL STANDARD); 4) Ac. P-IDROSSIBENZOICO; 5) Ac. VANILLICO; 6) Ac. SIRINGICO; 7) Ac. P-CUMARICO + X.



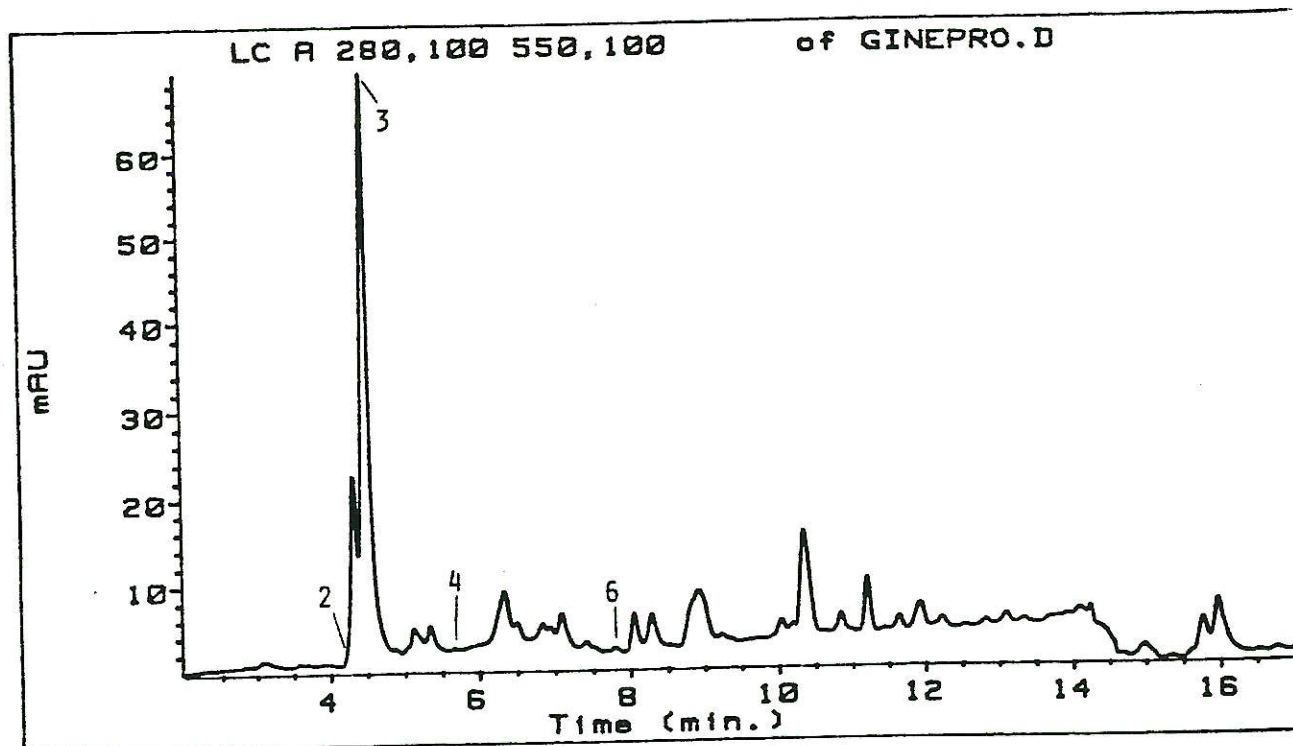
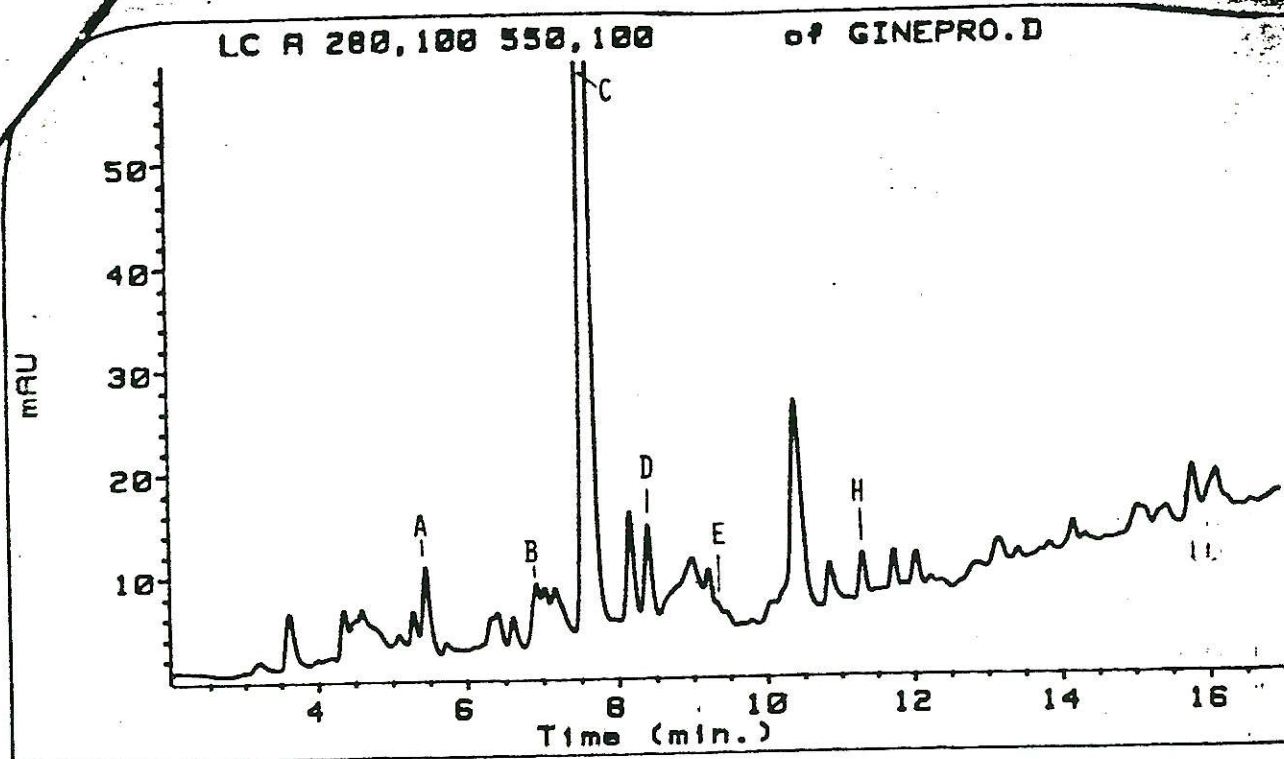
COMPOSTI IDENTIFICATI: B) P-IDROSSIBENZALDEIDE; C) m-IDROSSIBENZALDEIDE (INTERNAL STANDARD);
 D) VANILLINA; E) SIRINGALDEIDE; H) CONIFERALDEIDE; I) SINAPALDEIDE;
 3) Ac. GENTISICO (INTERNAL STANDARD); 5) Ac. VANILLICO; 6) Ac. SIRIN
 GICO; 8) Ac. FERULICO.



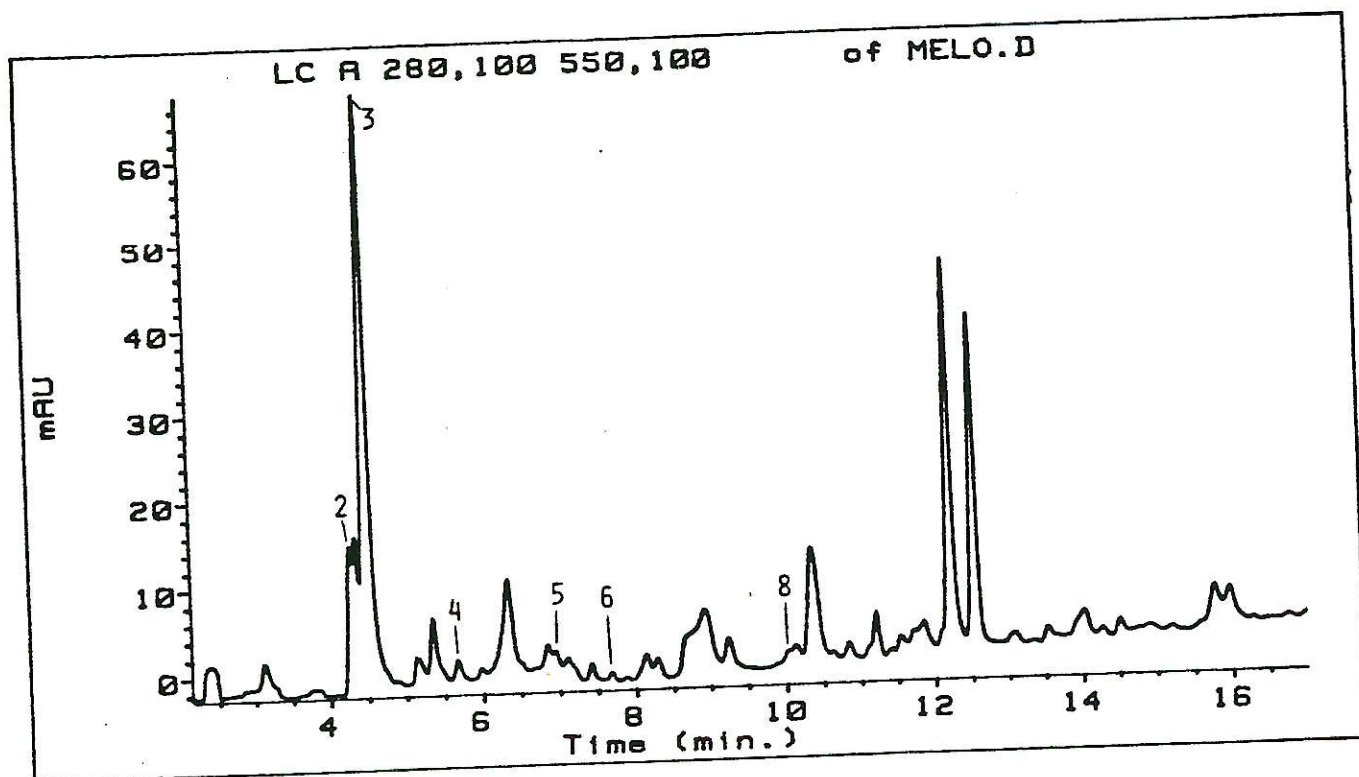
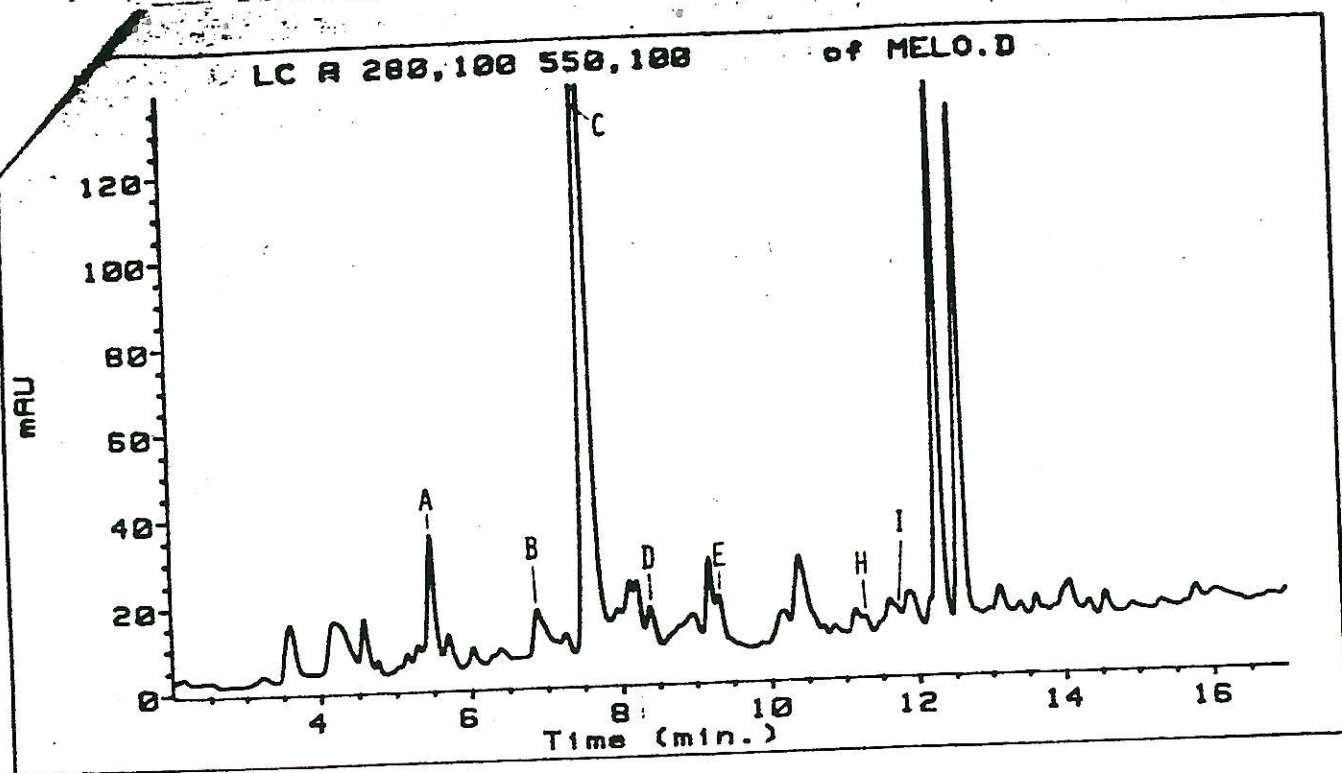
COMPOSTI IDENTIFICATI: A) PROTOCATECALDEIDE; C) m-IDROSSIBENZALDEIDE (INTERNAL STANDARD);
 D) VANILLINA; E) SIRINGALDEIDE; H) CONIFERALDEIDE; I) SINAPALDEIDE;
 1) Ac. GALLICO; 2) Ac. PROTOCATECHICO; 3) Ac. GENTISICO (INTERNAL
 STANDARD); 6) Ac. SIRINGICO.



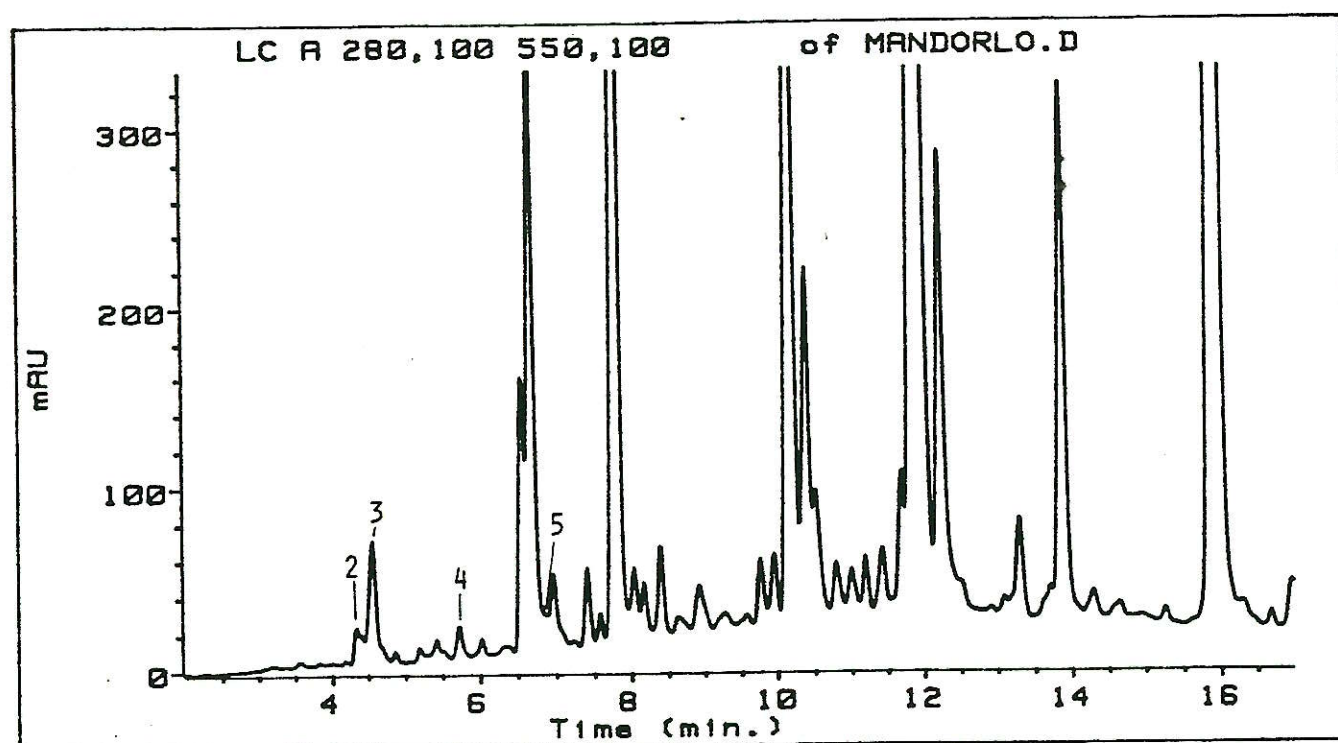
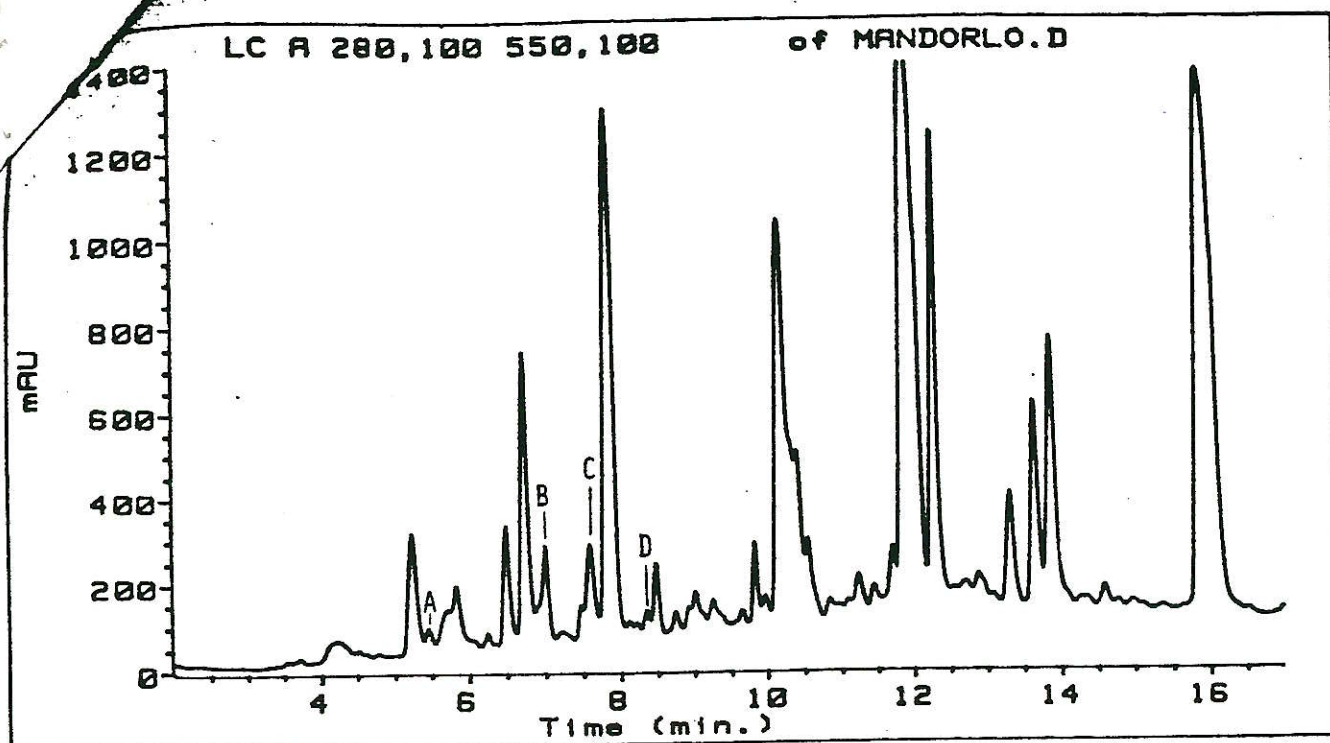
COMPOSTI IDENTIFICATI: A) PROTOCATECALDEIDE; B) P-IDROSSIBENZALDEIDE; C) M-IDROSSIBENZALDEIDE (INTERNAL STANDARD); D) VANILLINA; E) SIRINGALDEIDE; H) CONIFERALDEIDE; 2) Ac. PROTOCATETICO; 3) Ac. GENTISICO (INTERNAL STANDARD); 4) Ac. P-IDROSSIBENZOICO; 6) Ac. SIRINGICO; 7) Ac. P-CUMARICO.



COMPOSTI IDENTIFICATI: A) PROTOCATECALDEIDE; B) P-IDROSSIBENZALDEIDE; C) M-IDROSSIBENZALDEIDE (INTERNAL STANDARD); D) VANILLINA; E) SIRINGALDEIDE; H) CONIFERALDEIDE; 2) Ac. PROTOCATECHICO; 3) Ac. GENTISICO (INTERNAL STANDARD); 4) Ac. P-IDROSSIBENZOICO; 6) Ac. SIRINGICO.



COMPOSTI IDENTIFICATI: A) PROTOCATECALDEIDE; B) p-IDROSSIBENZALDEIDE; C) m-IDROSSIBENZALDEIDE (INTERNAL STANDARD); D) VANILLINA; E) SIRINGALDEIDE; H) CONIFERALDEIDE I) SINAPALDEIDE; 2) Ac. PROTOCATECHICO; 3) Ac. GENTISICO (INTERNAL STANDARD); 4) Ac. p-IDROSSIBENZOICO; 5) Ac. VANILLICO; 6) Ac. SIRINGICO; 8) Ac. FERULICO.



COMPOSTI IDENTIFICATI: A) PROTOCATECALDEIDE; B) P-IDROSSIBENZALDEIDE + X; C) M-IDROSSIBENZALDEIDE (INTERNAL STANDARD); D) VANILLINA; 2) Ac. PROTOCATECHICO; 3) Ac. GENTISICO (INTERNAL STANDARD); 4) Ac. P-IDROSSIBENZOICO; 5) Ac. VANILICO.

LEGNO	NESTI DI CAPACITA' INVECCIA.	UTILITA' PRECED.	GRADO ALCOLICO	PROTECCA. P-ON-TECALD.	UNILLI-NA	SIRINGAL-DEIDE	SINAPAL-DEIDE	FINCH-PIREUOLA	FUREUOLA	ACIDO GALLICO	AL-120 PROT-CAT	ACIDO P-OH BENZONICANTILLIC	ACIDO SIRINGIC	ACIDO PARA-CUMARICO	ACID-ACID-CAFFEICO
VERE LINDUSIN	14	350	0	74.04	0.0085	A	0.352	1.136	0.916	2.132	0.860	2.741	0.885	A	A
VERE CANADESE	28	500	1x72 (s)	71.93	0.0109	A	0.0514	0.262	0.0380	0.113	0.0128	0.479	0.710	A	0.0227
VERE CANADESE	2	500	1x72 (s)	69.71	0.0124	A	0.104	0.496	0.520	1.142	0.246	0.949	0.260	A	0.0215
LSO	42	480	0	74.04	A	0.0736	A	A	A	A	A	0.541	A	0.0983	0.0504
LSO	7	30	2x6	73.70	A	0.0920	A	A	A	A	A	0.541	A	0.0295	T
ILLEGIO	36	500	0	71.76	0.0748	0.0424	0.0440	A	A	A	A	0.414	A	0.0355	A
ILLEGIO	14	100	0	75.96	0.128	0.0875	0.0794	A	A	A	A	0.317	A	0.0296	A
RASSINO	12	300	1x6	78.70	A	0.0051	0.0874	0.0778	0.104	0.0222	0.0457	0.338	A	A	A
CALIA	9	700	-	79.42	0.0496	A	0.0226	0.0921	0.0165	0.0274	A	0.405	0.107	A	A
ANDORLO	8	50	1x6	76.55	0.0460	0.042	0.0133	A	A	A	A	0.767	A	A	A
ERO	4	50	0	75.06	0.0312	0.0039	0.0080	0.0088	0.0064	N.D.	A	0.638	A	0.0079	A
INEPRO	7	30	2x6	75.41	0.0089	0.0081	0.0101	0.0001	0.0079	A	A	0.611	A	A	A
ELO	7	30	2x6	75.07	0.0210	0.0106	0.0100	0.0105	0.0039	0.0030	A	0.598	A	A	A

1) mg/ml s.d.
2) unità convenzionali