

**Per una caratterizzazione di alcuni distillati di frutta,
utilizzando la gascromatografia in colonna capillare**

G. VERSINI - S. INAMA

Istituto Agrario Provinciale - Laboratorio di Analisi e di Ricerca
San Michele all'Adige (Trento)

Per una caratterizzazione di alcuni distillati di frutta, utilizzando la gascromatografia in colonna capillare *

G. VERSINI - S. INAMA

Istituto Agrario Provinciale - Laboratorio di Analisi e di Ricerca - San Michele all'Adige (Trento)

Nel settore delle bevande ed in particolare dei distillati, va sempre più diffondendosi, da oltre un decennio a questa parte, l'impiego della gascromatografia per una rapida, seppur sommaria, caratterizzazione del prodotto e tutela della sua genuinità. Fin'ora l'analisi gascromatografica con colonna impaccata è limitata comunemente al dosaggio di una parte di composti fra i quali, in particolare, i più rilevanti e cioè l'alcool metilico, l'acetato di etile, l'acetaldeide e i singoli cosiddetti «alcooli superiori», per avere sia dei dati correlabili in qualche modo a quelli prescritti ufficialmente (Matarese, Navarra 1971), sia qualche limitata deduzione sulle condizioni di distillazione (Usseglio Tomasset 1970-1971, Avancini e Versini 1977, Versini 1979), sulla natura del distillato stesso (Reinhard 1978) o eventuali frodi grossolane.

Ricordiamo, ad esempio, che da un basso contenuto di alcool metilico unitamente alla quasi assenza di acetaldeide ed acetato di etile si può dedurre l'impiego di colonna demetilante, che una presenza rilevante di 2-butanol ci indirizza prevalentemente verso un distillato di vinaccia, che una sensibile presenza di n-butanolo (oltre i 15-20 n.g%ml alcool anidro) verso un distillato di frutta soprattutto di mele, pere o prugne (Postel e coll. 1975, Reinhard 1978), un bassissimo contenuto di n-butanolo e n-esanol (generalmente inferiori ai 2 mg%ml alcool anidro) verso un distillato di ciliege o di vino qualora fosse molto basso, in quest'ultimo caso, anche l'alcool metilico e propilico. Anche un elevato contenuto di n-propanolo (almeno oltre i 200 mg%ml a.a.) è solitamente caratteristico soprattutto dei distillati di frutta (Postel e coll. 1975) anche se riscontrabile talvolta nelle grappe, ma essenzialmente è indice di una fermentazione batterica dovuta ad un pH dell'ambiente non sufficientemente basso, cioè oltre $3,5 \div 4$. Sono stati fatti da vari autori anche studi sul rapporto fra gli alcoli isoamilici, cioè fra il 2- e il 3-metilbutanol, in diverse bevande, tuttavia ben poco è deducibile solo da ciò (Usseglio Tomasset 1971, de Smedt e coll. 1975, ecc.)

Già da qualche anno abbiamo affrontato un'analisi più dettagliata dei distillati rispetto ad altri componimenti, non necessariamente minori quantitativamente a qualcuno sopracitato, per ottenere dei parametri più specifici per i singoli distillati che potessero eventualmente darci anche una misura delle caratteristiche organolettiche tipiche del prodotto: i composti già citati, infatti, nei loro contenuti medi danno una nota base comune a tutti i distillati sulla quale si inseriscono, integrandosi, sensazioni aromatiche particolari.

* Da una relazione tenuta al 2° Simposio di gascromatografia ad alta risoluzione con colonne capillari. Milano, 15-16 maggio 1980.

Per la determinazione di alcuni composti si può applicare l'iniezione diretta di 1-5 μ l di distillato in opportune colonne impaccate, però sussistono notevoli problemi operativi anche usando le fasi più indicate quali il Carbowax 20 M o FFAP (Braun e Hieke 1974). Nelle grappe gli esteri più importanti, dal capronato al palmitato di etile, sono dosabili in colonne con queste fasi anche se con una preventiva eliminazione degli acidi liberi che cadono sotto alcuni di essi (iniezione del distillato portato a pH 9) (Versini 1978).

Per i distillati di pere William il problema è ancora più complesso per la contemporanea presenza anche di un gran numero di esteri insaturi etilici e metilici, soprattutto dell'acido caprico, responsabile del particolare aroma, che si sovrappongono parzialmente ad altri composti (ad esempio con il dietilsuccinato, l'alcool benzilico, il laurato di etile, ecc.) o sono difficilmente risolvibili anche fra di loro. Analogamente si hanno complicazioni per la caratterizzazione di distillati di drupacee quali i distillati di ciliege, di albicocche, di prugne, ecc., dove potrebbero avere un particolare interesse differenziale soprattutto alcuni lattoni e terpeni, composti evidenziati già in frutta di questa specie e che necessitano comunque di un preventivo arricchimento così come anche gli esteri da fermentazione (Postel e coll. 1975; Tang e Jennings 1967-1968; Forrey e Flath 1974; Spencer, Pangborn e Jennings 1978 e Moutounet 1978).

Qualche anno fa usavano delle microestrazioni con solfuro di carbonio secondo la metodica di Koch e coll. (1971), tuttavia si avevano problemi di riproducibilità di estrazione, difficoltà di estrazione per composti di una certa polarità quali il dietilsuccinato, l'alcool benzilico e β -feniletilico ecc. e soprattutto i lattoni; si avevano inoltre curve di taratura, per le singole sostanze, non lineari e permanevano problemi di individuazione in impaccata per diversi composti. I risultati sono migliorati in capillare; si è preferito tuttavia modificare la tecnica estrattiva usando, con opportune modifiche, la metodica di Schreier, Drawert e coll. (1969, 1974, ecc.) con un'estrazione in continuo per 10 ore con pentano e cloruro di metilene in rapporto 2:1 (azeotropo a 31°C) del distillato diluito a 5-10 gradi % in volume.

Materiali e metodi

Si diluisce un'opportuna quantità di distillato (in genere dai 50 ai 100 ml) fino a 500 ml con acqua distillata in modo da avere la gradazione sopraindicata. Si aggiungono generalmente 3 o 4 standard interni di estrazione in soluzione etanolica opportuna (Margheri e Versini 1979).

L'estratto, concentrato sotto vuoto a circa un ml., è iniettato con splitter 1:50 in 2 colonne capillari con fase FFAP e CW 20 M, entrambe di 50 metri, della Ditta MEGA montate su gascromatografo Fractovap 2920, della Ditta C. Erba, per attuare, nell'abbinamento, una separazione migliore per alcune sostanze fra cui il γ -octalattone dall'alcool β -feniletilico e il n-eptanolo dal furfurololo che cadono quasi sovrapposti nella colonna FFAP ed alle condizioni operative di forno scelte per entrambe le colonne. La quantitativa si è ottenuta con rette di taratura per i singoli composti, determinate in soluzioni idroalcoliche di 8 gradi % volume con arricchimenti scalari di quantità note in intervalli di concentrazione ritenuti utili per le analisi. Per essere sicuri della singolarità di attribuzione nell'ampia selva di picchi, si è applicato talora, anche un preventivo frazionamento dell'estratto su corta colonna di gel di silice, in due gruppi di sostanze con caratteristiche chimico-fisiche diverse, che vengono poi separatamente riiniettate. Abbiamo potuto affrontare quindi alcuni problemi di risoluzione che illustreremo via via.

Risultati

Esistono già in letteratura studi sulla differenziazione in base ai composti cosiddetti «minori», dei vari tipi di whisky (Postel 1977, 1978, 1979; De Smedt e coll. 1975 ecc.), rum (monogr. su Ann. Techn. Agric., 24, 2/3, 1975) o brandy (De Smedt e coll., idem; Schreier e coll. 1979).

Da alcuni dati riportati in essi possiamo ricavare la Tab. 1 che presenta le maggiori differenze esistenti fra grappe – trentine e prevalentemente da apparecchi discontinui – e alcuni tipi di distillati di vino, e che potrebbe risultare utile, per una migliore tutela della genuinità di questi distillati.

Passando ai distillati di frutta in argomento, evidenziamo dapprima un aromogramma di distillato di pere William tal quale e dopo frazionamento su gel di silice con indicati i rispettivi composti (due tipi di frecce) attualmente identificati (fig. 1).

In particolare, per la tipicità del distillato assume un'importanza organolettica decisiva un gruppo nutrito di esteri metilici ed etilici insaturi essenzialmente dell'acido caprico (Jennings e coll. 1970-1974). Nell'istogramma (figura 2) vengono riportati solo questi esteri con una loro parziale identificazione chimica in base a reazioni specifiche. In particolare si vede che il trattamento di idrogenazione per 5 minuti a temperatura e pressione ambiente, con idrogeno in presenza di palladio su BaSO₄, della prima frazione dell'estratto, produce esclusivamente esteri etilici e metilici saturi dell'acido caprico. La conferma della posizione, rispettivamente nel gruppo degli esteri metilici ed etilici, è fatta con reazione di transesterificazione con Zn²⁺ + più metanolo e rispettivamente etanolo, in fiala a 100°C per sei-sette ore della stessa frazione. Questo gruppo di 15 esteri è stato quantificato in quarantacinque campioni autentici di distillato grezzo e riportato in Tab. 2 con media e deviazione standard. L'assegnazione dei nomi, ove possibile, è stata fatta parzialmente tenendo conto dei lavori di Jennings e Tressl (1974) e quello più recente di Woidich e coll. (1978), quest'ultimo su distillati di pere William con identifica-

	G R A P P A (1)	C O G N A C (2)	DISTILLATO DI VINO (FRANCIA) (2)
E S A N O L O MG%ML A.A.	12,5	2,5	1,6
B U T I R R A T O DI ETILE MG%ML A.A.	4,5	0,30	0,33
C A P R O N A T O DI ETILE MG%ML A.A.	2,35	0,62	0,45
C A P R I L A T O DI ETILE MG%ML A.A.	11,20	2,90	2,10
C A P R A T O DI ETILE MG%ML A.A.	20,50	3,30	2,40
L A U R A T O DI ETILE MG%ML A.A.	8,60	0,60	0,35
M I R I S T A T O DI ETILE MG%ML A.A.	1,85	0,042	0,022

(1) VERSINI (1978)

(2) SCHREIER E AL. (1979)

zione rispettivamente di quattro esteri insaturi metilici ed etilici, e di prodotti puri ottenuti per esterificazione dei rispettivi acidi tr-2, cis-4 decadienoico (ORIL-Paris) e tr-2-decenoico (K e K).

Dalla tab. 2 si può dedurre anche un rapporto fra esteri etilici e metilici corrispondenti a favore dei primi e con valori che oscillano all'incirca da 1,5 a 2.

Inoltre dagli esteri metili ed etilici sintetizzati abbiamo potuto avere conferma che la tipicità del prodotto è data essenzialmente dall'interazione fra trans-2-cis 4-decadienoato di etile e di metile.

In tab. 3 riportiamo anche, a riprova di quanto detto, la composizione di tre distillati di pere diverse, e cioè William, Guyot e Passacrassana. Si notano differenze sostanziali ed a favore del distillato di William, solo nel gruppo degli esteri insaturi già citati, mentre il rapporto alcool n-butilico $\geq 0,10$

alcoli isoamilici

indicato da Nosko e coll. (1974) come criterio di genuinità per il distillato di pere William, non trova qui conferma, perché è nettamente maggiore per le altre due varietà. A riguardo è di buon auspicio comunque il fatto

cne il dosaggio di questi esteri sia diventando presso di noi anche analisi di routine, perché richiesto da alcune ditte per qualificare il loro prodotto soprattutto in esportazione.

Passando ai distillati di drupacee constatiamo che i componenti solitamente determinati, soprattutto di origine secondaria della fermentazione alcolica, non offrono validi parametri differenzianti (Postel, Drawert, ecc. 1974); unica possibilità è data dal n-butanolo, molto basso nel distillato di ciliege. Abbiamo invece preso in considerazione (tab. 4) una serie di composti correlabili a caratteristiche primarie del frutto come terpeni, lattoni, benzaldeide e i suoi derivati quali l'alcool benzilico, l'acetato di benzile e il benzoato di etile. Compaiono nella stessa tabella anche l'alcool n-esilico, il suo estere acetico e l'alcool β -feniletilico, correlabili rispettivamente alla degradazione dell'acido linolenico e linoleico e parzialmente al metabolismo della fenilalanina. I campioni sono relativi alle annate 1978 e 1979 e provengono da distillerie regionali operanti in discontinuo.

Abbiamo un quadro molto interessante soprattutto a livello di terpeni e di lattoni, composti già caratteristici dei frutti stessi.

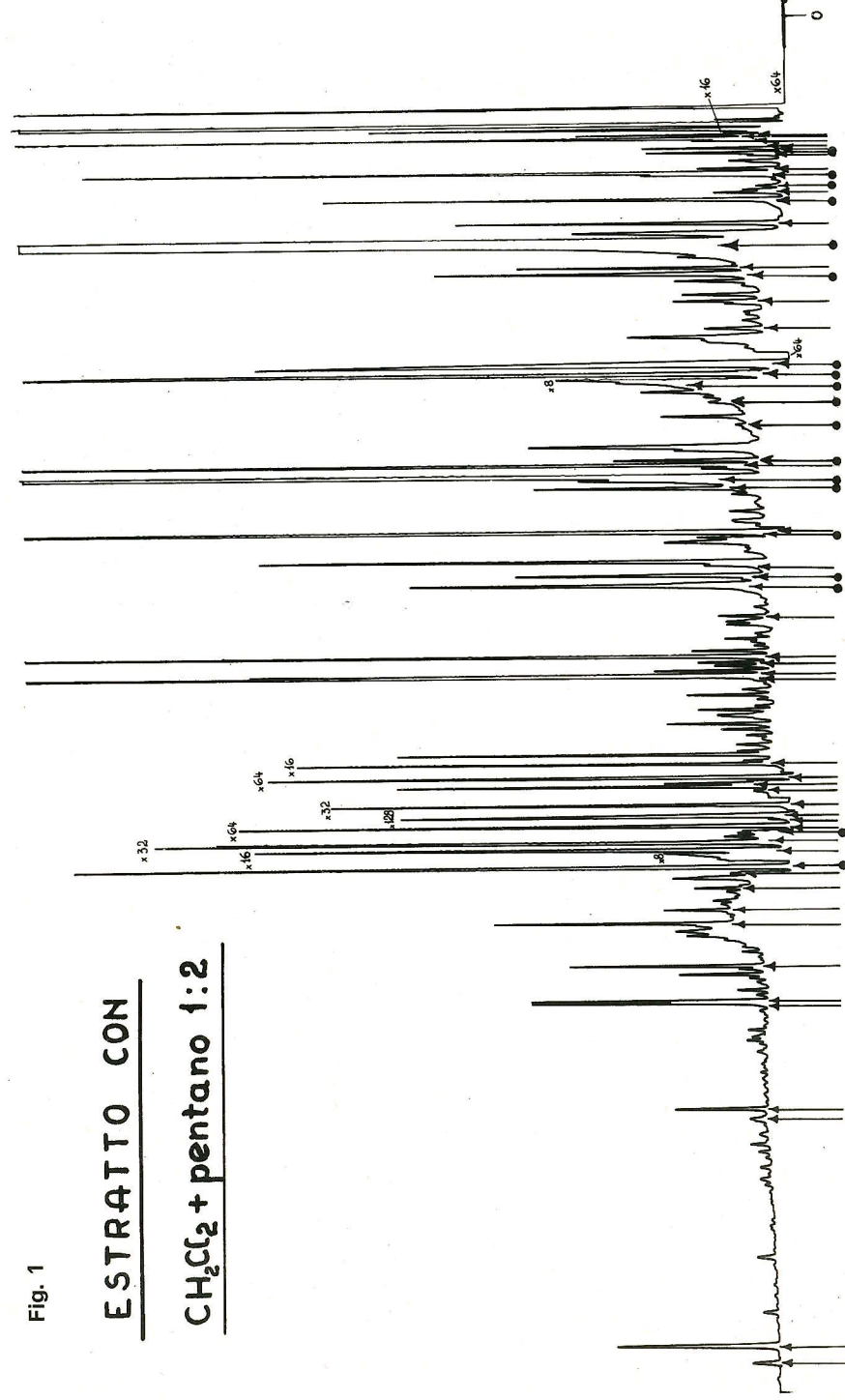
Vediamo che l'Apricot è molto ricco di tutti i terpeni riportati in tabella, soprattutto a livello di linalolo, di ossidi furanici trans e cis (ossidi A e B) e di α -terpineolo con contenuti dalle dieci alle venti volte superiori a quelli dei Kirsch e Slivovitz. Per questi due distillati, con caratteristiche aromatiche simili e non spiccate, c'è una preminenza di linalolo e geraniolo nel Kirsch mentre nello Slivovitz c'è un contenuto maggiore di ossido fura-

Tab. 2
DISTILLATO DI PERE WILLIAMS
ESTERI METILICI ED ETILICI CARATTERISTICI

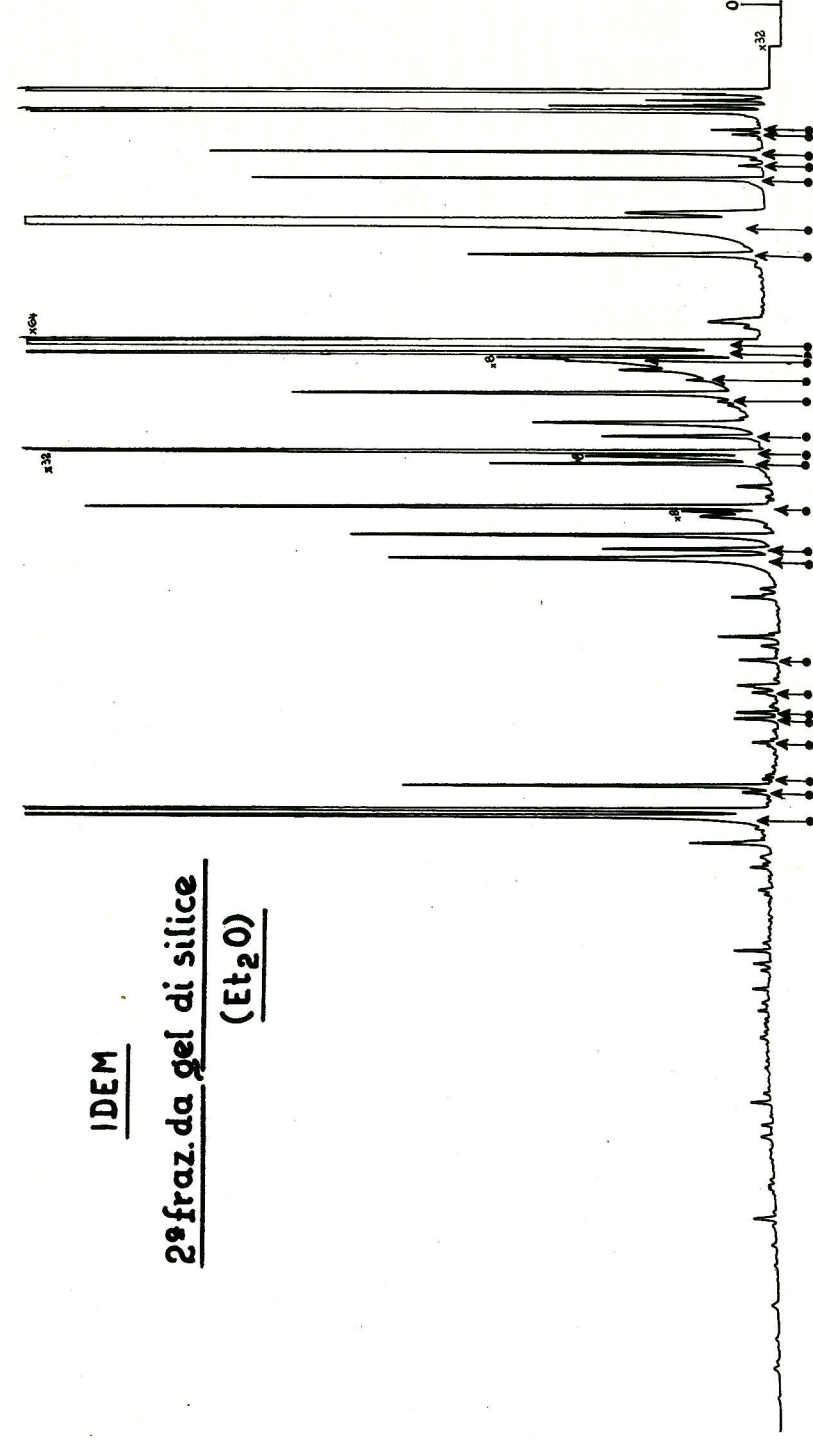
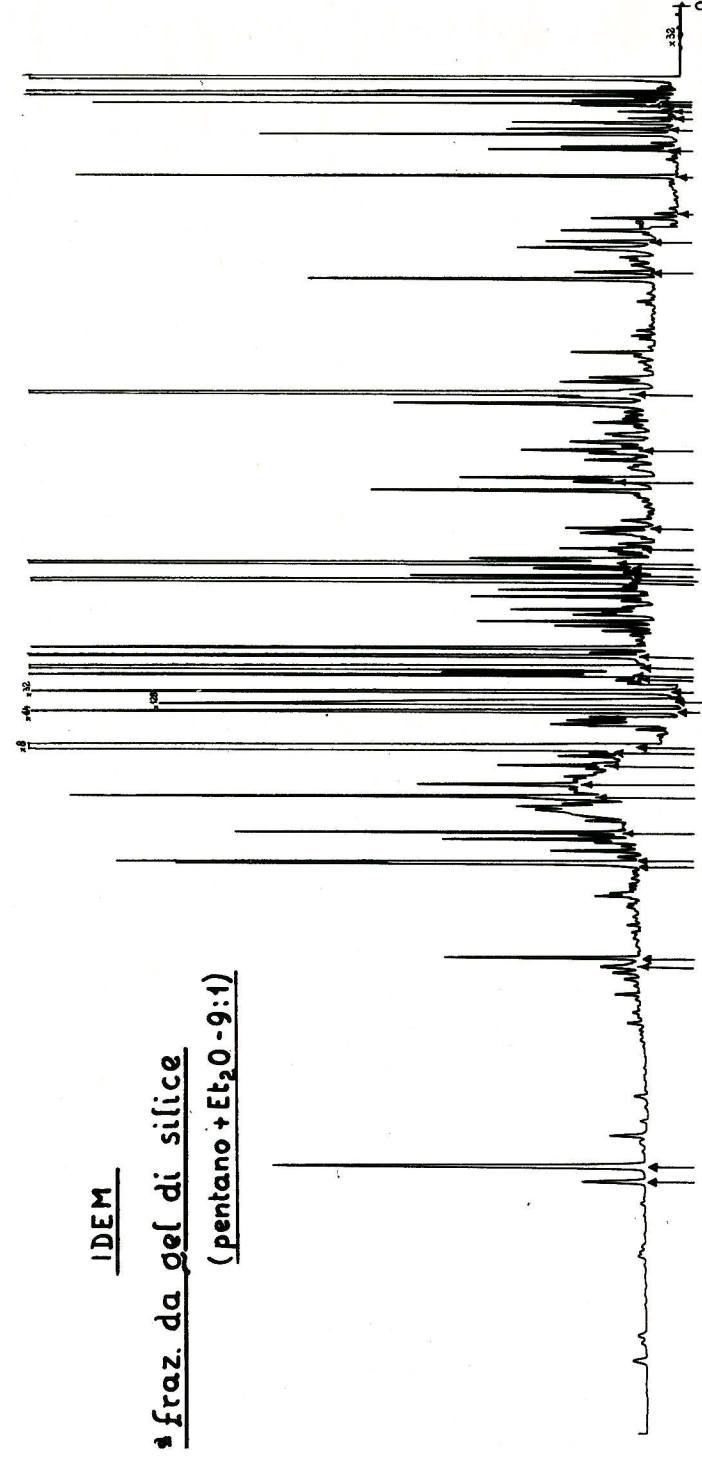
	$\bar{X}$ (45) mg/ml a.a.	S mg/ml a.a.
$C_{10} = \text{Et}$ (TRANS-2)	0.980	0.420
$C_{10_2} = \text{Me}$ (TRANS-2, TRANS-4)	0.250	0.210
$C_{10_2} = \text{Me}$ (TRANS-2, CIS-4)	8.45	4.25
$C_{10_2} = \text{Me}$ (CIS-2, TRANS-4)	0.085	0.093
$C_{10_2} = \text{Et}$ (TRANS-2, TRANS-4)	0.575	0.340
$C_{10_2} = \text{Et}$ (TRANS-2, CIS-4)	15.8	5.9
$C_{10_2} = \text{Et}$ (CIS-2, TRANS-4)	0.120	0.080
$C_{10_2} = \text{Me}$ (TRANS-2, TRANS-4, CIS-7)	0.630	0.650
$C_{10_2} = \text{Me}$ (TRANS-2, CIS-4, CIS-7)	3.15	1.37
$C_{10_2} = \text{Et}$ (TRANS-2, TRANS-4, CIS-7)	0.875	0.610
$C_{10_2} = \text{Et}$ (TRANS-2, CIS-4, CIS-7)	5.40	1.95
$C_{10_2} = \text{Me}$ *	0.390	0.230
$C_{10_2} = \text{Me}$	0.090	0.045
$C_{10_2} = \text{Et}$ *	0.630	0.230
$C_{10_2} = \text{Et}$	0.230	0.105

Fig. 1

ESTRATTO CON
 CH_2Cl_2 + pentano 1:2



segue Fig. 1



DISTILLATO DI PERE WILLIAMS ESTERI METILICI ED ETILICI CARATTERISTICI

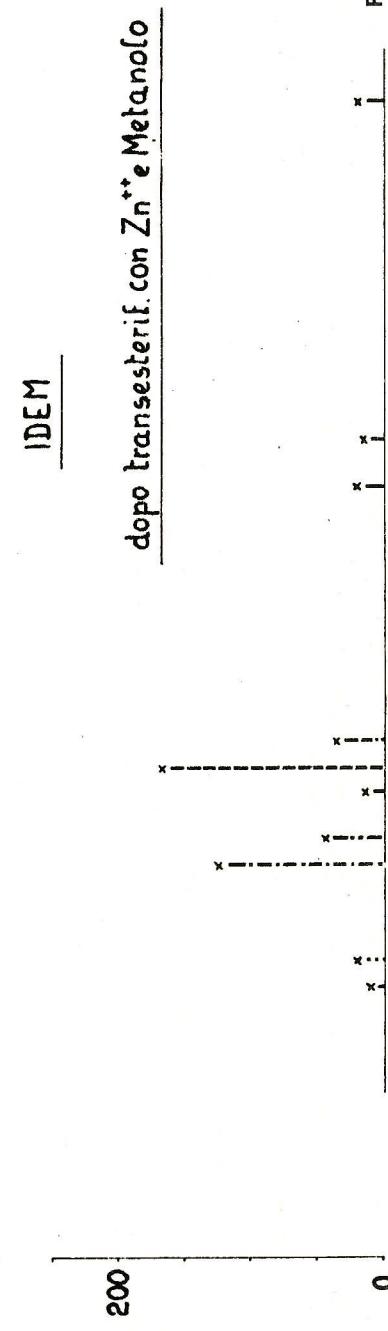
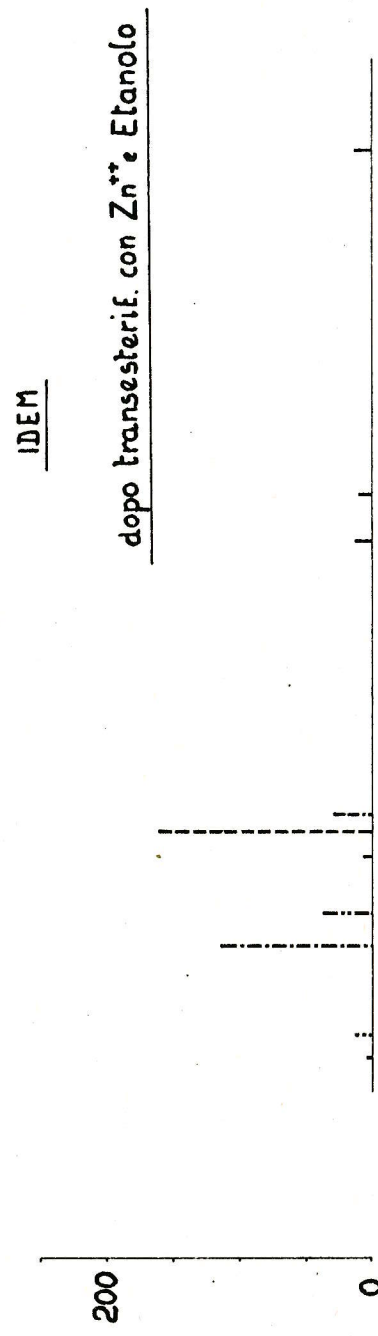
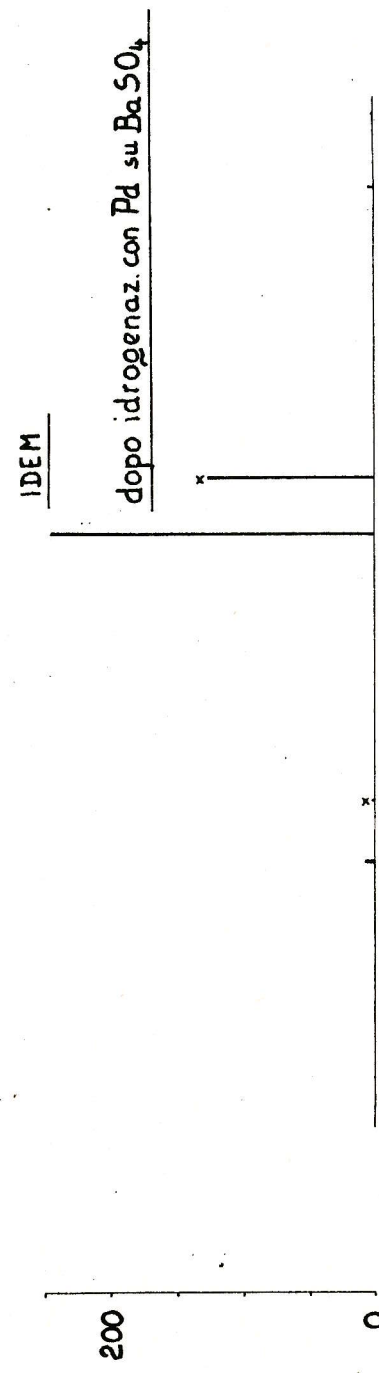
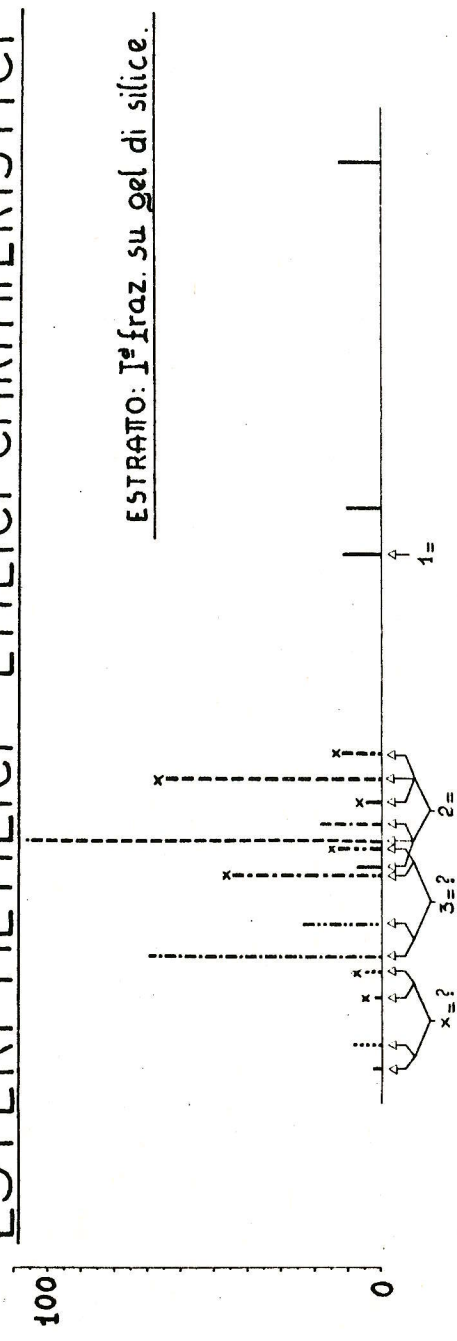


Fig. 2

CONFRONTO FRA DISTILLATI DI DIVERSE VARIETA' DI PERA

	WILLIAM	GUYOT	PASSAGRASSANA
ALCOOL PER DISTILLAZIONE (% Vol.)			
ALCOOL METILICO (ml.%ml.a.a.)	69.56	71.02	70.16
ALCOOL N-PROPILICO (mg.%ml.a.a.)	0.79	2.70	1.60
ALCOOL SEC-BUTILICO	35	31	750
ALCOOL ISOBUTILICO	inf.a 1.0	inf.a 1.0	180
ALCOOL N-BUTILICO	68	47	33
ALCOOLI ISOAMILICI	9	41	36.5
ALCOOL ESILICO	141	120.5	157
ACETALDEIDE	37.5	34.5	13.5
ACETATO DI ETILE	2.5	3.5	1.7
ACETATO DI ISOBUTILE	39.5	42.5	32
BUTIRRATO DI ETILE	0.087	0.128	0.090
ACETATO DI N-BUTILE	0.180	0.070	0.230
ACETATO DI ISOAMILE	1.60	8.05	6.75
CAPRONATO DI ETILE	0.600	0.780	1.00
ACETATO DI N-ESILE	0.220	0.205	0.320
LATTATO DI ETILE	0.026	0.410	0.170
CAPRILATO DI ETILE	39	70	98
CAPRATO DI ETILE	1.56	0.525	1.78
DIETILSUCCINATO	1.90	0.285	1.65
BENZOATO DI ETILE	0.175	inf. a 0.010	0.090
ACETATO DI BENZILE	0.067	0.047	0.360
ACETATO DI β -FENILETILE	inf. a 0.010	0.011	0.021
MIRISTATO DI ETILE	0.140	0.085	0.090
PALMITATO DI ETILE	0.380	inf. a 0.100	0.195
ALCOOL BENZILICO	2.50	inf. a 0.100	2.15
ALCOOL β -FENILETILICO	inf. a 0.020	0.028	inf. a 0.020
BENZALDEIDE	0.88	0.580	0.700
FURFUROLO	0.025	0.075	0.015
Σ DECENOATI DI ETILE	0.22	1.30	0.56
Σ DECADIENOATI DI METILE	0.80	0.011	0.019
Σ DECADIENOATI DI ETILE	14.70	0.220	0.160
Σ DECATRIENOATI DI METILE	17.90	0.425	0.535
Σ DECATRIENOATI DI ETILE	6.20	0.215	0.115
Σ C ₁₀ - Me (altri decanoati	9.65	0.180	0.330
Σ C ₁₀ x= insaturi di metile)	0.70	0.043	inf.a 0.010
Σ C ₁₀ - Et (altri decanoati	1.25	0.100	inf. a 0.010
Σ C ₁₀ x= insaturi di etile)			
R N-BUTILICO		0.34	0.23
ISOAMILICI	0.06		

Tab. 3

DISTILLATI DI DRUPACEE

- ALCUNI COMPONENTI SIGNIFICATIVI -

	<u>KIRSCH</u>		<u>SLIVOVITZ</u>		<u>APRICOT</u>	
	$\bar{X}$	S	$\bar{X}$	S	$\bar{X}$	S
(13)※ (6) (9)						
TERPENI ($\mu\text{g}/\text{ml}$ a.a.)						
OSSIDO DI LINALITE FURANICO TRANS (OxA)	56	35	78	30	1290	190
OSSIDO DI LINALILE FURANICO CIS (OxA)	92	43	176	42	1800	740
LINALOLO	205	105	82	40	2560	1100
α -TERPINEOLO	55	14	85	35	1760	590
OSSIDO DI LINALILE PIRANICO TRANS (OxC)	7	3	8.5	3.5	87	28
OSSIDO DI LINALILE PIRANICO CIS (OxD)	18	5	23	10	245	70
NEROLO	15	6	9	1.3	107	31
GERANIOLLO	37	18	9	2.5	62	26
LATTONI ($\mu\text{g}/\text{ml}$ a.a.)						
γ -ESALATTONE	5.1	2.96	7.7	6.74	17.0	12.36
γ -OCTALATTONE	10.3	3.76	7.5	1.98	53.4	15.7
γ -DECALATTONE	1.6	2.12	10.5	5.40	157.6	63.77
γ -DODECALATTONE	< 0.5	-	12.1	10.57	94.7	17.00
ALTRI (mg/ml a.a.)						
BENZALDEIDE	0.60	0.14	2.6	1.6	0.70	0.72
ALCOOL BENZILICO	3.15	1.25	1.70	0.5	4.50	1.9
ACETATO DI BENZILE	0.021	0.008	0.070	0.082	0.080	0.032
BENZOATO DI ETILE	0.25	0.13	1.30	0.55	0.42	0.29
ALCOOL ESILICO	1.35	0.41	2.85	1.45	1.90	1.03
ACETATO DI ESILE	0.007	0.0025	0.031	0.014	0.036	0.032
ALCOOL β -FENILETILICO	1.70	0.38	1.40	0.20	4.05	2.15

※ = numero di campioni analizzati.

nico trans e meno significativamente di ossido furanico cis e -alfa-terpineolo. Il contenuto totale di terpeni è leggermente a favore del Kirsch rispetto allo Slivovitz ed enormemente maggiore (circa 10 volte) nell'Apricot. Una migliore differenziazione fra distillato di ciliegie e prugne si ha nel gruppo dei lattoni con un contenuto maggiore nello Slivovitz di dieci-quindici volte di γ -decalattone e γ -dodecalattone, a conferma di una loro sensibilità presenza nelle prugne (Moutounet, 1978). Dobbiamo ricordare che anche se si ha a che fare con microgrammi % ml alcool anidro i valori sono significativi, visto che il γ -decalattone, aroma tipico di pesca, ha una soglia olfattiva in acqua di 0,7 ppb contro quella dai 6 ai 10 ppb per il linalolo, di 75 per il geraniolo e di circa 300 per l'alfa-terpineolo (Pyysalo e coll. 1977).

Il contenuto di lattoni aumenta enormemente nell'Apricot, come era da aspettarsi per le caratteristiche del frutto, soprattutto per γ -octa, γ -deca, e γ -dodecalattone, aumenti che sono dalle 10 alle 50-60 volte (vedi il γ -dodecalattone) rispetto allo Slivovitz ed ancora di più rispetto al Kirsch. Il γ -esalattone non subisce variazioni considerevoli per i tre distillati.

Fra i composti ritenuti responsabili dell'aroma di mandorla, tipico di questi distillati, abbiamo un contenuto maggiore di benzaldeide nello Slivovitz (circa 4 volte di più) mentre l'alcool benzilico ha un comportamento opposto. Difficile trarre conclusioni a riguardo poiché questi due prodotti sembrano anche intercorrelabili, visto che la benzaldeide si trasforma in alcool benzilico per azione enzimatica soprattutto dei lieviti (Tuttas e coll., 1977). Il benzoato di etile è più alto nello Slivovitz di circa 4-5 volte mentre l'acetato di benzile ha contenuti medi simili nell'Apricot e nello Slivovitz. L'alcool esilico non è differenziante, mentre lo può essere il suo estere, molto basso nel distillato di ciliegia.

Non ci è chiara la ragione del contenuto maggiore di alcool β -feniletirico nell'Apricot (circa 2-3 volte) che negli altri due distillati, anche se altri autori (Postel e coll. 1975) non hanno rilevato un simile comportamento.

L'insieme di questi tre gruppi di sostanze e soprattutto i primi due, ci permettono quindi di differenziare i tre tipi di distillati.

In conclusione, pensiamo che tale metodica analitica e per i componenti qui determinati, possa offrire attualmente un valido contributo per una seria caratterizzazione, tutela e valorizzazione di questi prodotti. Si pone inoltre il problema, una volta determinati alcuni componenti primari importanti per le caratteristiche organolettiche, di uno studio, per i distillati di frutta, del punto migliore di maturazione del frutto per essere macinato e fermentato e in generale per tutti i distillati, del tipo di distillazione più opportuna perché il prodotto abbia ad avere le caratteristiche migliori: i lattoni e gli alcool terpenici distillano, infatti, con notevole difficoltà.

Ringraziamenti

Si è grati alla sensibile collaborazione del Signor Sölva della distilleria Klosterkellerei Pircher di Lana d'Adige (Bolzano), per la fornitura della maggior parte dei campioni analizzati e per l'autorizzazione alla pubblicazione di alcuni risultati, e al Signor Bisson della Oril (Paris) per la fornitura dell'acido 2-tr, 4-cis decadienoico.

BIBLIOGRAFIA - LITERATURE

- 1) Avancini D. e Versini G. (1977), *Ind. delle Bevande*, 28/6, 79-85.
- 2) Braun G. e Hieke E. (1974), *Disch. Lebensm. Rdsch.*, 70/5, 165-172.
- 3) Creveling R.K. e Jennings W.G. (1970), *J. Agr. Food Chem.*, 18/1, 19-24.
- 4) de Smedt P. e Liddle P. (1975), *Ann. Technol. Agric.*, 24/3/4, 269-286.
- 5) Drawert F., Hermann W., Emberger R. e Tressl R. (1969), *Chromatographia*, 2, 57-66.
- 6) Forrey R.R. e Flath R.A. (1974), *J. Agr. Food Chem.*, 22/3 496-498.
- 7) Koch J., Hess D. e Gruss R. (1971), *Z. Lebensm. Unters. u. -Forsch.*, 147, 207-213.
- 8) Jennings W.G. e Tressl R. (1974), *Chem. Mikrob. Technol. Lebensm.*, 3, 52-55.
- 9) Margheri G. e Versini G. (1979), *Vini d'Italia*, XXI, 83-93.
- 10) Matarese L. e Navarra G. (1971), *Riv. Vitic. Enol.*, XXIV/7, 257-275.
- 11) Moutounet M. (1978), *Symposium: Aromastoffe in Früchten und Früchthäuten*, Bern, pagg. 363-370.
- 12) Nosko S. (1974), *Disch. Lebensm. Rdsch.*, 70/11, 397-400 e 70/12, 442-447.
- 13) Postel W. e Adam L. (1977), *Branntweinwirtsch.*, 117/12, 229-234.
- 14) Postel W. e Adam L. (1978), *Branntweinwirtsch.*, 118/23, 404-407.
- 15) Postel W. e Adam L. (1979), *Branntweinwirtsch.*, 119/10, 172-176.
- 16) Postel W., Drawert F. e Adam L. (1975), *Geruch-und Geschmacksstoffe*, Verlag H. Carl, Nürnberg, 211-254.
- 17) Pyysalo T., Suikho M. e Honkanen E. (1977), *Lebensm. Wiss. u-Technol.*, 10/1, 36-39.
- 18) Reinhard C. (1978), *Disch. Lebensm. Rdsch.*, 73/6, 299-301.
- 19) Schreier P. e Drawert F. (1974), *Chem. Mikrob. Technol. Lebensm.*, 3, 65-68.
- 20) Schreier P., Drawert F. e Winkler F. (1979), *J. Agr. Food Chem.*, 27/2, 365-372.
- 21) Spencer M.D., Pangborn R.M. e Jennings W.G. (1978), *J. Agr. Food Chem.*, 26/3, 725-732.
- 22) Tang C.S. e Jennings W.G. (1967), *J. Agr. Food Chem.*, 15/1, 24-28.
- 23) Tang C.S. e Jennings W.G. (1968), *J. Agr. Food Chem.*, 16/2, 252-254.
- 24) Tuttas R. e Nahrstedt A. (1977), *Z. Lebensm. Unters. u.-Forsch.*, 163, 257-259.
- 25) Usseglio-Tomasset L. (1970), *Vini d'Italia*, XII, 97-120.
- 26) Usseglio-Tomasset L. (1971), *Riv. Vit. Enol.*, XXIV/6, 236-253.
- 27) Usseglio-Tomasset L. (1973) *Vini d'Italia*, XIII, 453-462.
- 28) Versini G. (1979), *Vini d'Italia*, XXI, 269-277.
- 29) Woidich H., Pannhauser W. e Eberhardt R. (1978) *Mitt. Klosterm.*, 28, 112-118.