

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Band: 77 (1986)

Heft: 2

Artikel: Valutazione del significato dei gascromatogrammi HS per la caratterizzazione delle solubili aromatizzanti da olio essenziale di limone = Evaluation of the significance of headspace gas chromatograms for the characterization of soluble flavouring substan...

Autor: Tateo, F. / Cunial, P.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983387>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 19.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Valutazione del significato dei gascromatogrammi HS per la caratterizzazione delle solubili aromatizzanti da olio essenziale di limone

Evaluation of the Significance of Headspace Gas Chromatograms for the Characterization of Soluble Flavouring Substances of Lemon

F. Tateo e P. Cunial

Istituto di Tecnologie Alimentari, Università degli Studi di Milano, Milano

Introduzione

Ricerche eseguite da *F. Tateo* e *N. Gatti* nel 1981 (1, 2) sull'impiego di adsorbenti polimerici sintetici per la produzione di solubili deterpenate da olio essenziale di limone hanno dimostrato la reale possibilità di ottenimento di prodotti a grado di deterpenazione sensibilmente più elevato di quello corrispondente alle solubili aromatizzanti ottenute, con il processo tradizionale a freddo, a mezzo di solvente. In una nota successiva di *F. Tateo* e *S. Sarti* del 1983 (3) compaiono inoltre dati sul valore del grado di deterpenazione che compete a solubili aromatizzanti da olio essenziale di arancia prodotte con processo tradizionale al solvente. Il valore del grado di deterpenazione per le solubili aromatizzanti ottenute con il processo tradizionale, inoltre, risulta di ordine generalmente non superiore a 0,2 sia per i prodotti ottenuti da olio essenziale di limone sia per quelli ottenuti da olio essenziale di arancia.

Ciò vale evidentemente per i prodotti ottenuti con l'impiego di alcol come solvente e non «rinforzati» per addizione di componenti ossigenati.

In questa nota si riportano i risultati di esperienze intese a caratterizzare per GC capillare:

- A. Una solubile di limone prodotta con la tecnologia messa a punto da *F. Tateo* basata sull'impiego di resina adsorbente stirolica e la corrispondente ottenuta con metodo tradizionale al solvente.
- B. La composizione dello spazio di testa, in varie condizioni di equilibrio per T differenti (40, 60, 80 °C), della solubile prodotta per adsorbimento su resina stirolica.
- C. La composizione dello spazio di testa (a temperatura di condizionamento di 60 °C) della solubile prodotta con metodo tradizionale al solvente.

Considerate le differenze sostanziali di composizione rilevate per GC fra le due solubili a confronto, si è voluto studiare il significato dei dati GC ottenuti con l'esame dello spazio di testa, visto che non è a tutt'ora documentato alcun risultato concreto che consenta di giudicare utile la tecnica headspace per il controllo di qualità delle solubili aromatizzanti. In particolare lo studio mira ad evidenziare se ed in quale misura la tecnica headspace è in grado di mettere in evidenza le caratteristiche peculiari di qualità dei deterpenati ad impiego aromatizzante e delle preparazioni complesse che ne contengano.

Parte sperimentale

Vengono esposti nell'ordine i risultati corrispondenti ai tre punti indicati nella introduzione.

A. Le figure 1 e 2 riportano i gascromatogrammi ottenuti per iniezione diretta di due solubili da olio essenziale di limone ottenute rispettivamente con il metodo per adsorbimento (DA) e con il metodo tradizionale dell'abbattimento del grado alcolico (DT).

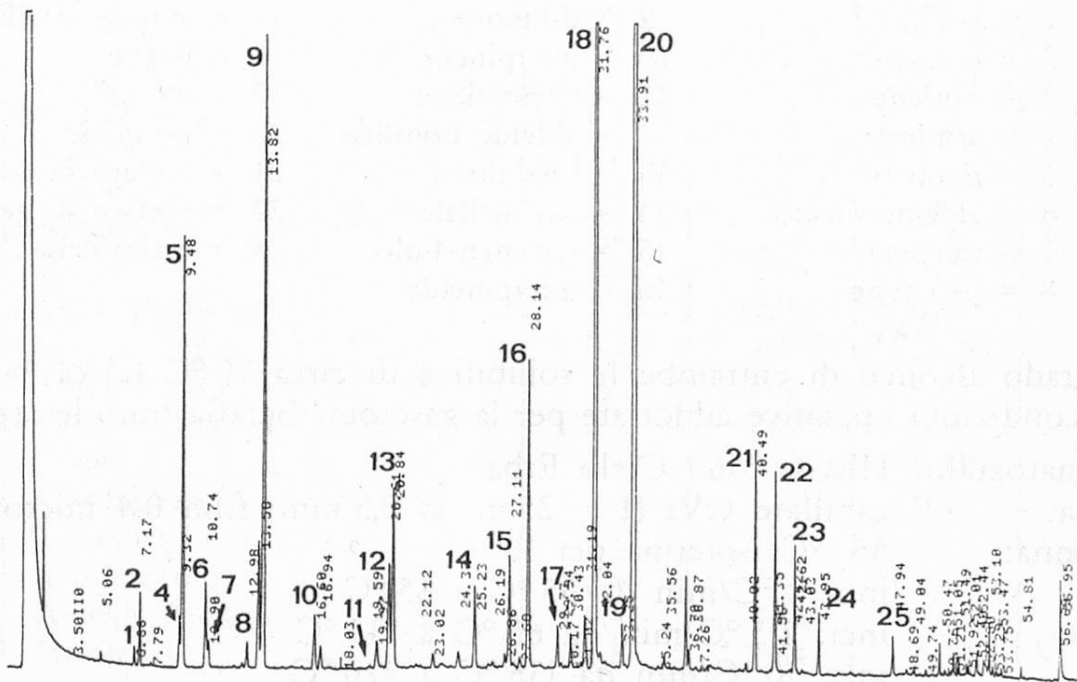


Fig. 1. Tracciato HRGC di una solubile aromatizzante da olio essenziale di limone prodotta con il metodo per adsorbimento

- | | | |
|-----------------------|---------------------------|--------------------------|
| 1 = α -thujene | 10 = γ -terpinene | 18 = geraniolo |
| 2 = α -pinene | 11 = terpinolene | 20 = geraniale |
| 4 = sabinene | 12 = aldeide nonilica | 21 = acetato di nerile |
| 5 = β -pinene | 13 = linalolo | 22 = acetato di geranile |
| 6 = aldeide ottilica | 14 = citronellale | 23 = cariofillene |
| 7 = mircene | 15 = terpinen-4-olo | 24 = bergamottene |
| 8 = p-cimene | 16 = α -terpineolo | 25 = β -bisabolene |
| 9 = d-limonene | 17 = aldeide decilica | |

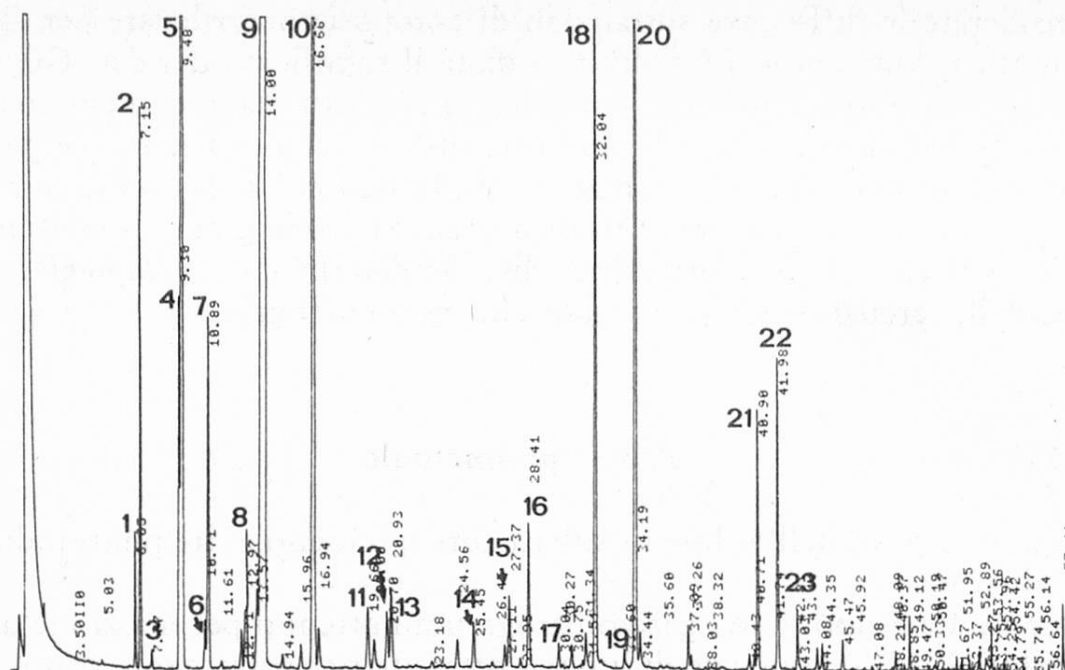


Fig. 2. Tracciato HGRC di una solubile aromatizzante da olio essenziale di l-mone prodotta con il metodo tradizionale dell'abbattimento del grado alcolico

1 = α -thujene	9 = d-limonene	17 = aldeide decilica
2 = α -pinene	10 = γ -terpinene	18 = nerale
3 = canfene	11 = terpinolene	19 = nerolo
4 = sabinene	12 = aldeide nonilica	20 = geraniale
5 = β -pinene	13 = linalolo	21 = acetato di nerile
6 = aldeide ottilica	14 = citronellale	22 = acetato di geranile
7 = mircene	15 = terpinen-4-olo	23 = cariofillene
8 = p-cimene	16 = α -terpineolo	

Il grado alcolico di entrambe le solubili è di circa 70 °C (alcol % vol.).
Le condizioni operative adottate per la gascromatografia sono le seguenti:

gascromatografo: HRGC 5160 Carlo Erba
colonna: capillare OV1 (1 = 25 m; \varnothing 0,3 mm; film 0,4 micron)
T colonna: 55 °C isoterma per 10'
incr. 1 °C/min da 55 °C a 65 °C
incr. 2,5 °C/min da 65 °C a 135 °C
incr. 10 °C/min da 135 °C a 220 °C
T iniettore: 250 °C
T detector: 250 °C
Splittaggio: 1 : 10
Integratore: Spectra-Physics SP 4100

Al fine di valutare le % relative dei componenti dell'olio essenziale che caratterizzano i due deterpenati è stato escluso dal computo delle aree il picco iniziale corrispondente all'alcol etilico.

Risulta importante considerare inoltre che il rapporto di produzione Rf (inteso come rapporto fra le quantità in volume di olio essenziale impiegato e di de-

terpenato prodotto) è paragonabile per le due solubili: infatti i due valori risultano

a) deterpenato per adsorbimento

$$R_f = 1\ 100 \text{ (O. E.)} / 1\ 400 \text{ (det.)} = 0,115$$

b) deterpenato tradizionale

$$R_f = 1\ 47 \text{ (O. E.)} / 1\ 400 \text{ (det.)} = 0,116.$$

In tabella 1, e precisamente nella colonna indicata con I.D., sono riportati i valori delle % relative dei componenti dell'olio essenziale presenti nei due tipi di deterpenato e determinati per iniezione diretta.

Tabella 1. Analisi gascromatografica per iniezione diretta (ID) e con la tecnica dello spazio di testa (HS) eseguita per un deterpenato prodotto per adsorbimento su resina (DA) e per un deterpenato prodotto con processo tradizionale al solvente (DT)

		DA (ID)	DT (ID)	DA (HS) 60 °C	DT (HS) 60 °C
		%	%	%	%
1	α -Thujene	0,15	0,39	1,94	1,11
2	α -Pinene	0,58	1,68	8,64	5,10
3	Canfene	—	0,05	0,30	0,13
4	Sabinene	0,47	1,44	} 39,68	23,60
5	β -Pinene	4,35	11,86		
6	Aldeide ottilica	1,00	0,19	0,27	} 1,87
7	Mircene	0,28	1,49	1,57	
8	p-cimene	0,26	0,68	1,00	0,55
9	D-Limonene	7,70	57,08	41,17	60,79
10	γ -Terpinene	0,70	7,63	2,76	6,20
11	Terpinolene	—	0,32	0,11	0,21
12	Aldeide nonilica	1,46	0,29	0,25	0,01
13	Linalolo	2,49	0,43	0,10	—
14	Citronellale	1,00	0,20	0,11	0,01
15	Terpinen-4-olo	1,22	0,31	—	—
16	α -Terpineolo	3,60	0,64	—	—
17	Aldeide decilica	0,41	0,10	—	—
18	Nerale	22,86	3,64	0,30	0,01
19	Geraniolo	0,41	0,06	—	—
20	Geraniale	37,13	5,66	0,25	0,01
21	Acetato di nerile	2,03	0,94	—	0,01
22	Acetato di geranile	1,99	1,10	0,04	—
23	Cariofillene	1,20	0,23	—	—
24	Bergamottene	0,56	0,08	—	—
25	β -Bisabolene	0,36	0,06	—	—
	Altri non identificati	7,78	3,45	1,51	0,39

La composizione % risulta sostanzialmente differente: considerando ad esempio il totale dei terpeni 1/2/3/4/5/7/8/9/10/11 della tabella 1 si calcola una % relativa pari al 14,49% per il deterpenato ottenuto per adsorbimento (DA) e pari all' 82,62% per il deterpenato di tipo tradizionale (DT).

Ai due deterpenati compete un valore del grado di deterpenazione (GD) estremamente differente. Infatti, analogamente a quanto definito per questo indice nei lavori di cui alla bibl. citata, si calcola per i prodotti DA e DT:

$$GD (DA) = \frac{\text{area counts ossigenati}}{\text{area counts non ossig.}} = \frac{1\ 939\ 536}{518\ 249} = 3,740$$

$$GD (DT) = \frac{\text{area counts ossigenati}}{\text{area counts non ossig.}} = \frac{934\ 258}{5\ 427\ 278} = 0,172$$

A. caratterizzare in modo particolare il prodotto DA concorrono in primo luogo le due aldeidi geraniale e nerale e in misura minore le aldeidi C8, C9, citronellale, C10 e alcuni alcoli come α -terpineolo e terpinen-4-olo.

Da quanto esposto appare chiaro che per iniezione diretta risulta possibile una chiara caratterizzazione e differenziazione fra gli aromatizzanti deterpenati del tipo considerato.

B. Le figure 3, 4, 5 riportano i gascromatogrammi dello spazio di testa (HS) del deterpenato DA, eseguiti condizionando 2 ml dello aromatizzante per 40' rispettivamente a 40 °, 60 ° e 80 °C.

Le condizioni operative adottate per l'analisi GC sono identiche a quelle prima descritte.

Le temperature di condizionamento HS e della siringa sono state mantenute sui valori seguenti:

Condizionamento HS	T siringa
40 °C	60 °C
60 °C	75 °C
80 °C	90 °C

Le figure 3, 4, 5 riportano i gascromatogrammi relativi alle tre condizioni considerate, mentre nella tabella 2 sono stati raccolti i risultati quantitativi.

Si nota in primo luogo che la % relativa dei terpeni α -thujene, α -pinene, canfene, sabinene, β -pinene, rilevabili in tal modo per HS decresce con l'aumentare della T di condizionamento. Tutti gli altri componenti presentano, invece, limonene compreso, un incremento della % relativa con l'incremento della T di condizionamento.

Nella stessa tabella compaiono, a confronto, le sommatorie delle % relative dei componenti ossigenati identificati: il valore a temperatura di condizionamento di 80 °C (2,57%) risulta sensibilmente maggiore di quello corrispondente a T di condizionamento di 40 °C (0,41%).

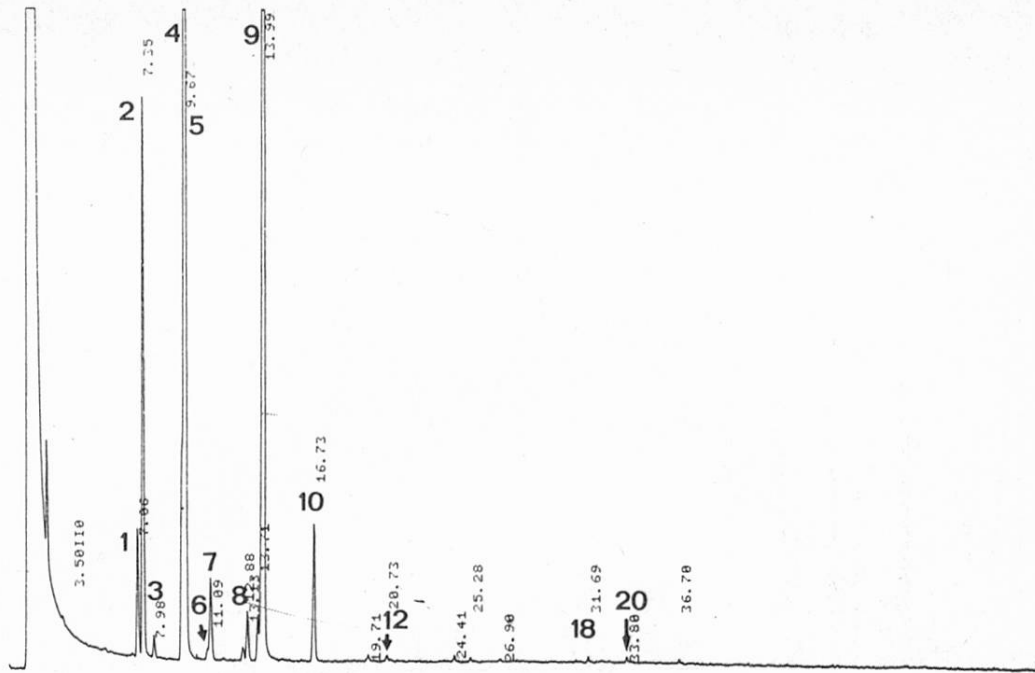


Fig. 3. Tracciato HRGC-HS del diterpenato ottenuto con il metodo per adsorbimento; campione condizionato a 40 °C.

- | | | | |
|-----------------------|----------------------|--------------------------|----------------|
| 1 = α -thujene | 5 = β -pinene | 9 = d-limonene | 20 = geraniale |
| 2 = α -pinene | 6 = aldeide ottilica | 10 = γ -terpinene | |
| 3 = canfene | 7 = mircene | 12 = aldeide nonilica | |
| 4 = sabinene | 8 = p-cimene | 18 = nerale | |

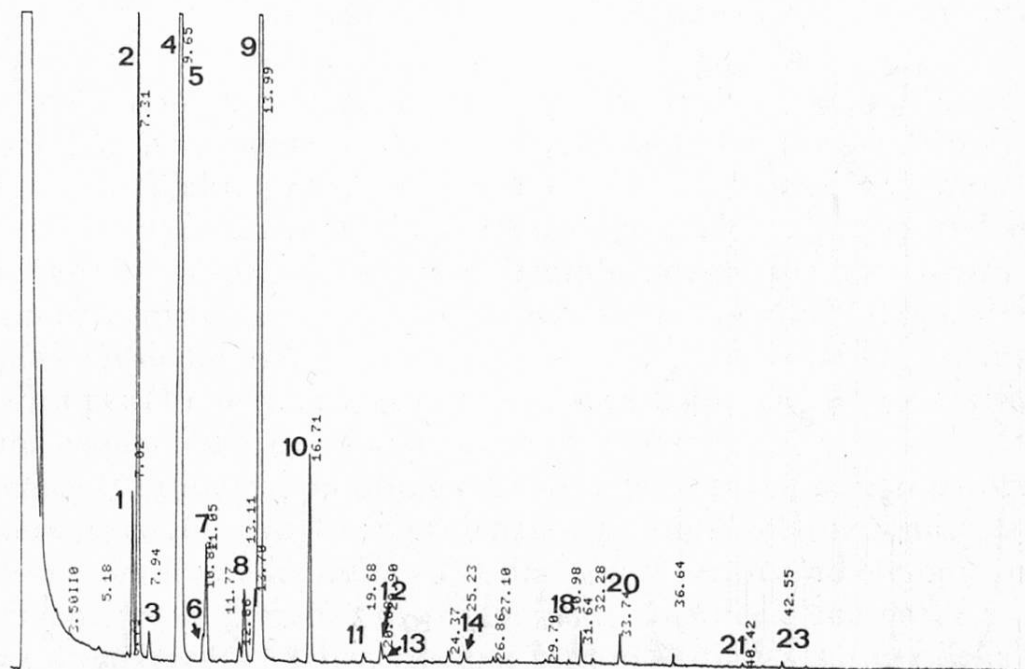


Fig. 4. Tracciato HRGC-HS del diterpenato ottenuto con il metodo per adsorbimento; campione condizionato a 60 °C

- | | | | |
|-----------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|
| 1 = α -thujene | 6 = aldeide ottilica | 11 = terpinolene | 18 = nerale |
| 2 = α -pinene | 7 = mircene | 12 = aldeide nonilica | 20 = geraniale |
| 3 = canfene | 8 = p-cimene | 13 = linalolo | 21 = acetato di nerile |
| 4 = sabinene | 9 = d-limonene | 14 = citronellale | 23 = cariofillene |
| 5 = β -pinene | 10 = γ -terpinene | | |

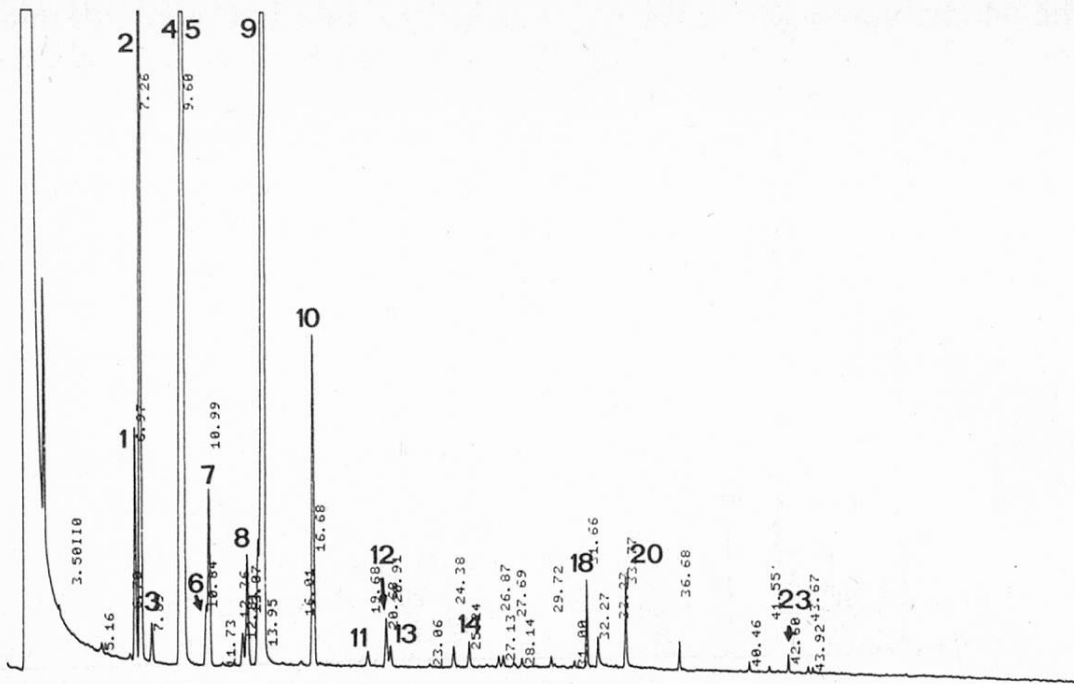


Fig. 5. Tracciato HRGC-HS del diterpenato ottenuto con il metodo per adsorbimento; campione condizionato a 80 °C.

- | | | | |
|-----------------------|--------------------------|-----------------------|------------------|
| 1 = α -thujene | 6 = aldeide ottilica | 11 = terpinolene | 18 = nerale |
| 2 = α -pinene | 7 = mircene | 12 = aldeide nonilica | 20 = geraniale |
| 3 = canfene | 8 = p-cimene | 13 = linalolo | 23 = cariofilene |
| 4 = sabinene | 9 = d-limonene | 14 = citronellale | |
| 5 = β -pinene | 10 = γ -terpinene | | |

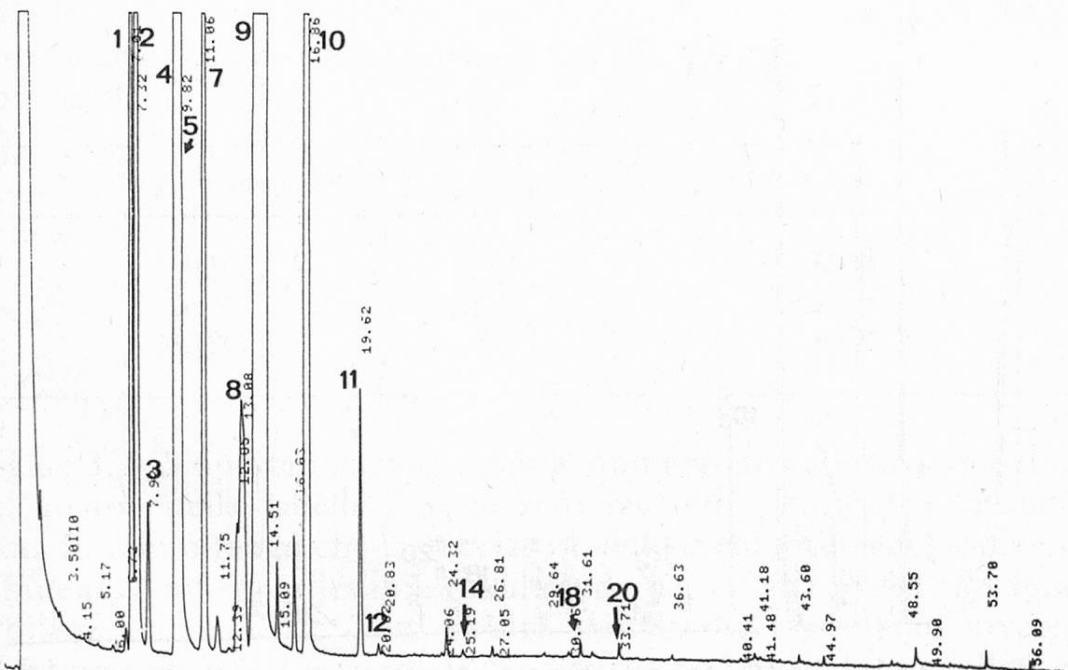


Fig. 6. Tracciato HRGC-HS del diterpenato ottenuto con il metodo tradizionale dell'abbattimento del grado alcolico; campione condizionato a 60 °C

- | | | | |
|-----------------------|----------------------|--------------------------|-------------------|
| 1 = α -thujene | 5 = β -pinene | 10 = γ -terpinene | 14 = citronellale |
| 2 = α -pinene | 6 = aldeide ottilica | 11 = terpinolene | 18 = nerale |
| 3 = canfene | 8 = p-cimene | 12 = aldeide nonilica | 20 = geraniale |
| 4 = sabinene | 9 = d-limonene | | |

C. Nella tabella 1 (colonne indicate con HS) sono riportati a confronto i dati gascromatografici HS, per T di condizionamento 60 °C, delle due solubili deterpenate DA e DT. In figura 6 compare il gascromatogramma HS della solubile prodotta con metodo tradizionale (DT) da valutare, per confronto, con il gascromatogramma di figura 4 ottenuto nelle stesse condizioni dalla solubile DA.

La differenziazione fra i due prodotti risulta, dall'esame di questi dati, non tale da consentire l'attribuzione di particolari caratteristiche di qualità al prodotto DA al quale in realtà, come già visto prima, compete un grado di deterpenazione sensibilmente maggiore.

Conclusioni

La tecnica gascromatografica per analisi dello spazio di testa (HS) non fornisce, in realtà, la possibilità di eseguire determinazioni di immediata interpretazione per la caratterizzazione degli aromatizzanti deterpenati ottenuti da oli essenziali citrici. Tale conclusione scaturisce spontanea dall'esame dei risultati di questa nota ed in particolare dall'esame della tabella 1. Appare chiaro che la tecnica HS sconvolge i risultati ottenibili per iniezione diretta esaltando la risposta quantitativa percentuale dei terpeni in modo tale da non consentire differenziazioni sensibili anche fra due deterpenati fondamentalmente diversi proprio per il diverso contenuto in terpeni.

Nello stesso tempo, ovviamente, vengono rese poco evidenziabili le differenze nel contenuto in prodotti ossigenati. L'incremento pur sensibile di temperatura del bagno HS, d'altra parte, non consente di incrementare la risposta quantitativa percentuale degli ossigenati in maniera opportuna (vedi risultati della tabella 2). Le ragioni di ciò sono da attribuire semplicemente alla coesistenza, nei prodotti esaminati, di tutta una serie di composti di volatilità troppo differente e quindi alla prevalente esaltazione quantitativa dei più volatili. L'analisi gascromatografica per HS, pertanto, proprio in tali casi, non può di per sé risultare utile per una valutazione del grado di deterpenazione.

La tecnica HS tuttavia, proprio per quanto detto deve ritenersi particolarmente utile nei casi in cui si vogliono evidenziare prodotti volatili in miscela con altri di più bassa o praticamente nulla volatilità. Ciò si verifica, ad esempio, quando si voglia evidenziare la presenza di componenti volatili in una miscela aromatizzante non direttamente analizzabile per iniezione diretta a causa della presenza di prodotti non volatili non direttamente iniettabili in colonna (es. infusi o estratti vegetali composti e contenenti frazioni di oli essenziali citrici). Risulta pertanto opportuno tenere debito conto delle esperienze qui riportate per esemplificazione, ed accettare i risultati quantitativi HS con le limitazioni di significatività del caso: ciò in quanto, per prodotti di composizione ignota, è difficile conoscere a priori il grado di volatilità dei diversi componenti la miscela.

Tabella 2. Analisi gascromatografica eseguita con la tecnica dello spazio di testa (HS), a diverse temperature di condizionamento, su un deterpenato prodotto per adsorbimento su resina (DA)

	DA 40 °C	DA 60 °C	DA 80 °C
	%	%	%
1 α -Thujene	2,05	1,94	1,75
2 α -Pinene	9,27	8,64	7,79
3 Canfene	0,34	0,30	0,31
4 Sabinene	} 41,70	39,68	37,49
5 β -Pinene			
6 Aldeide ottilica	0,20	0,27	0,41
7 Mirçene	1,51	1,57	1,62
8 p-Cimene	0,94	1,00	1,07
9 D-Limonene	40,18	41,17	43,09
10 γ -Terpinene	2,58	2,76	2,96
11 Terpinolene	—	0,11	0,12
12 Aldeide nonilica	0,08	0,25	0,42
13 Linalolo	—	0,10	0,17
14 Citronellale	—	0,11	0,19
15 Terpinen-4-olo	—	—	0,06
16 α -Terpineolo	—	—	0,06
17 Aldeide decilica	—	—	0,05
18 Nerale	0,07	0,30	0,56
19 Geraniolo	—	—	—
20 Geraniale	0,06	0,25	0,57
21 Acetato di nerile	—	—	0,05
22 Acetato di geranile	—	0,04	0,03
23 Cariofillene	—	—	0,09
24 Bergamottene	—	—	0,03
25 β -Bisabolene	—	—	—
Altri non identificati	1,02	1,51	1,11
Σ % ox identificati	0,41	1,32	2,57

Riassunto

Scopo fondamentale del lavoro è stato quello di verificare la possibilità di utilizzare la tecnica dell'headspace per caratterizzare i deterpenati solubili derivati da olio essenziale di limone. Gli aromatizzanti deterpenati presi in esame ai fini di tale verifica sono stati quelli ottenuti con la tecnologia di Tateo basata sull'impiego di resine adsorbenti stiroliche e quelli ottenuti con il tradizionale processo al solvente.

La tecnica HS si è dimostrata inadatta allo scopo di valutare il grado di deterpenazione, ma comunque utile per evidenziare la presenza di componenti volatili in miscele contenenti altri composti poco volatili o non volatili, condizione in cui risulta impossibile eseguire la gascromatografia per iniezione diretta.

Zusammenfassung

Zweck der Arbeit war eine Überprüfung der Eignung der Headspace-Methode zur Feststellung der charakteristischen Merkmale der löslichen diterpenierten Aromaträger aus Zitronenöl, die nach der von Tateo ausgearbeiteten Technologie gewonnen wurden, welche auf der Verwendung von Styrolkunstharz basiert, unter Vergleich mit den homologen Aromaträgern, die nach der herkömmlichen Lösungsmitteltechnologie extrahiert worden waren.

Es wurde festgestellt, dass die Headspace-Methode dazu nicht geeignet ist. Sie kann aber trotzdem in Betracht kommen, wenn es darum geht, leicht flüchtige Bestandteile in Mischungen mit anderen nicht oder nur schwer flüchtigen Komponenten zu bestimmen, unter Vermeidung der direkten Einspritzung.

Résumé

Le but de la présente étude a été de vérifier si la méthode headspace est utilisable pour caractériser les substances aromatisantes solubles diterpénées, dérivées de l'huile essentielle de citron. Ont été examinées les substances aromatisantes diterpénées obtenues par la méthode élaborée par Tateo et les substances diterpénées par la technique traditionnelle du solvant.

Les résultats ont démontré que la méthode headspace est pour cela inadéquate. Toutefois elle peut être utile pour déterminer les composants volatils dans des mélanges contenant aussi des substances peu volatiles ou non volatiles, lorsque l'injection directe doit être évitée.

Summary

The purpose of this study was to examine whether the method of headspace gas chromatography is suitable for the characterization of soluble diterpenated flavouring substances of lemon oil. The flavouring substances used were obtained by the method elaborated by Tateo, based on the use of an adsorbing styrene polymer, and compared with those obtained by a conventional solvent process.

The headspace method was found to be unsuitable for the stated purpose. However, it may be considered when the goal is to determine volatile components in mixtures containing also slightly or non volatile components and direct injection is to be avoided.

Bibliografia

1. Tateo, F.: Use of synthetic polymeric adsorbents for processing and recovering essential citrus-fruit oils: Flavour 81, Schreier, P. (Ed). Walter de Gruyter & Co., Berlin, New York 1981.

2. *Tateo, F. e Gatti, N.*: Impiego della spettrometria di massa per il controllo di qualità delle essenze deterpenate solubili di limone prodotte con resine adsorbenti stiroliche. *Riv. Soc. Ital. Sci. Alim.* **5**, 295–302 (1981).
3. *Tateo, F. e Sarti, S.*: Produzione di solubili deterpenate aromatizzanti da olio essenziale di arancia e valutazione del grado di deterpenazione. *Ind. bevande* **66**, 262–265 (1983).

Prof. F. Tateo
P. Cunial
Istituto di Tecnologie Alimentari
Cattedra di Aromatizzazione dei Prodotti
Alimentari
Università degli Studi di Milano
Via Celoria 2
I-20133 Milano