

Fabio Villanelli <sup>1</sup>, Eligio Sebastiani<sup>1</sup>, Luca Calamai <sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> SRA Instruments S.p.A., Viale Assunta 101, 20063 Cernusco sul Naviglio (MI), Italia. E-mail: info@srainstruments.com

<sup>2</sup> Dipartimento di Scienza del Suolo e Nutrizione della Pianta – Università degli Studi di Firenze

<sup>3</sup> Centro Interdipartimentale di Spettrometria di Massa - Università degli Studi di Firenze

## Introduzione

Il settore dell'analisi degli aromi dispone oggi di un'ampia gamma di possibilità di tecniche di pre-trattamento del campione, consentendo di campionare usando vari dispositivi, non solo le molecole più volatili, ma anche quelle teoricamente non volatili. Si ottengono così una serie di informazioni, talvolta ridondanti, che permettono di tracciare un quadro estremamente complesso, ma più completo, dove è possibile studiare le interazioni tra le molecole, valutando anche le relazioni tra volatili e non volatili. Utilizzando condizioni di estrazione più deboli, si campionano le molecole più volatili (per es. SPME), ma spingendo queste condizioni e cambiando continuamente l'equilibrio tra campione e spazio di testa è possibile estrarre anche le molecole alle più basse concentrazioni. Alla fine, portando a secco il campione, si possono trovare nello spazio di testa composti non volatili come gli zuccheri. In questo poster vogliamo mostrare come queste tecniche possono essere di aiuto per l'identificazione di molecole sgradevoli (off-odours) in vino e liquori, la cui concentrazione può essere molto bassa e le caratteristiche chimico fisiche ignote. Sono stati quindi eseguiti test con diverse fibre SPME, utilizzando l'opzione Multi Fiber Exchange (MFX) e la tecnica DHS, con la quale lo spazio di testa di una vial contenente pochi microlitri di campione viene flussato fino a completo essiccamento del campione e la fase gas intrappolata in un tubo contenente della fase adsorbente. Il tracciato ottenuto in GC-MS viene poi manipolato utilizzando un sistema di pulizia del fondo (Clear View) e sottoposto ad identificazione automatica delle molecole presenti. Queste operazioni vengono condotte in completa automazione con una sistema Gerstel MPS2.

## Materiali e metodi

### GC Agilent Technologies mod. 7890N

Iniettore: CIS 4, in PTV mode, splitless  
Colonna: HP-Innowax, 30 mt x 0.25 mm ID df: 0.25 µm  
Forno colonne: 40 °C per 1 min  
2 °C/min fino a 60° C per 0 min  
3 °C/min fino a 150 ° C per 0 min  
10 °C/min fino a 200°C per 0 min  
25 °C/min fino a 260°C per 6.6 min

Software: MSD Agilent Chemstation e Gerstel Maestro

### MSD Agilent Technologies mod. 5975 C

Temperatura della Transfer line: 280°C  
Temperatura sorgente: 270°C  
Acquisition mode: full scan

### Autocampionatore

Gerstel MPS2 Autosampler, Liquid Injection, con opzione Dynamic Head Space e Thermal Desorption Unit (TDU)  
Multi Fiber Exchange (Cambio fibra automatico)  
Software: Gerstel Maestro

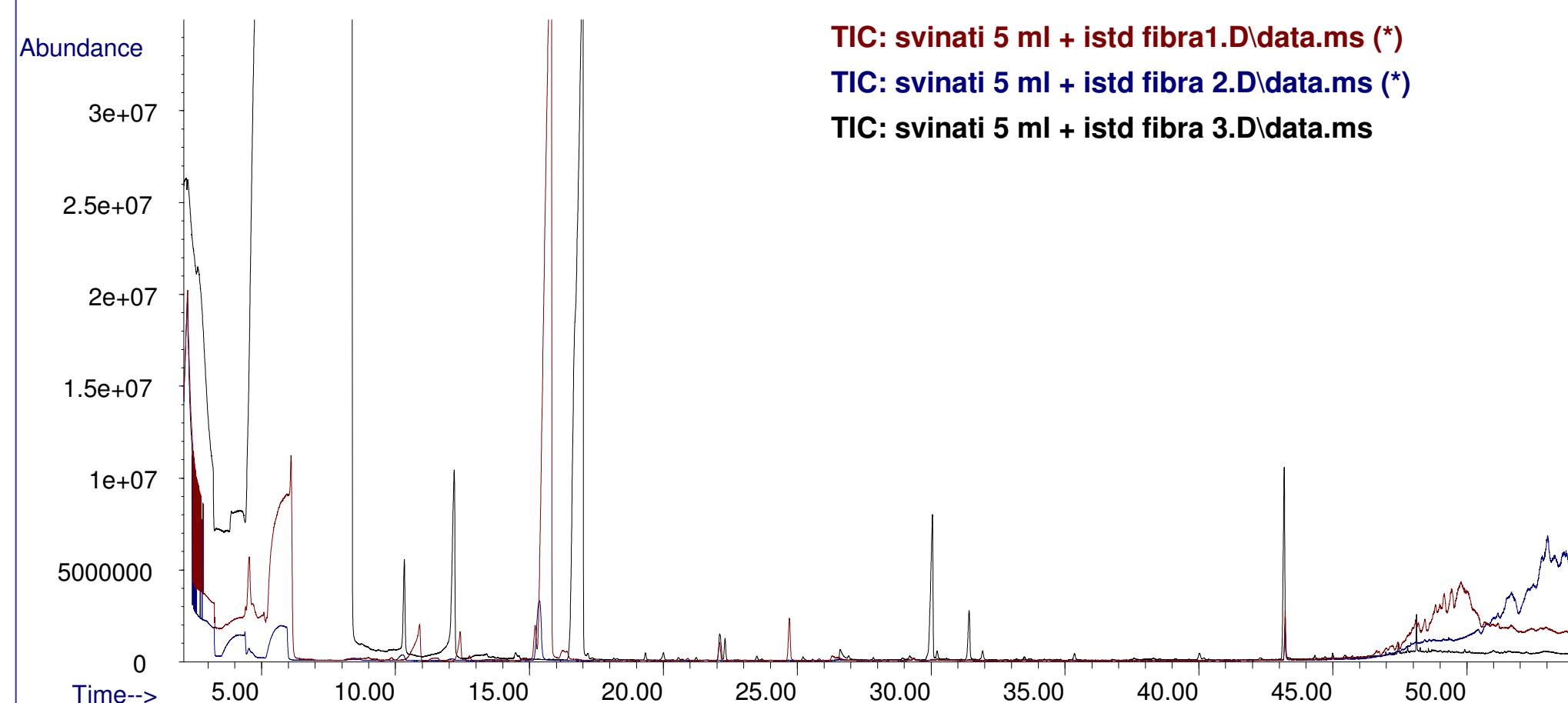
## Fase sperimentale

### Analisi del vino:

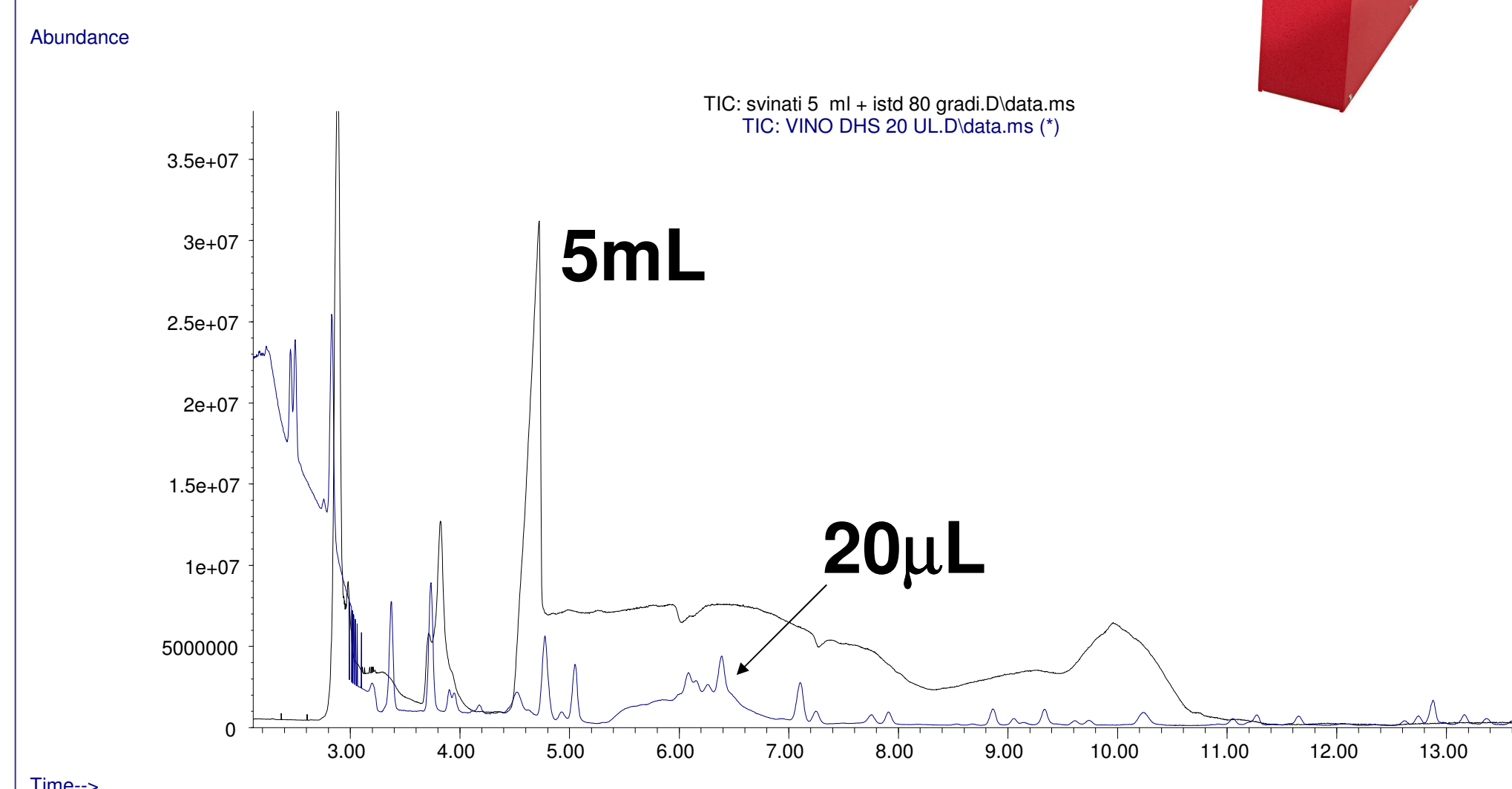
Abbiamo verificato le abbondanze dei diversi picchi ottenuti con diverse fasi adsorbenti, utilizzando il cambio fibra automatico



Come si vede i tracciati presentano picchi ad abbondanza differente: anche il picco dell'etanolo cambia a seconda della fibra usata, lasciando o meno scoperti alcuni analiti; inoltre compete con le altre molecole, influenzandone l'adsorbimento.

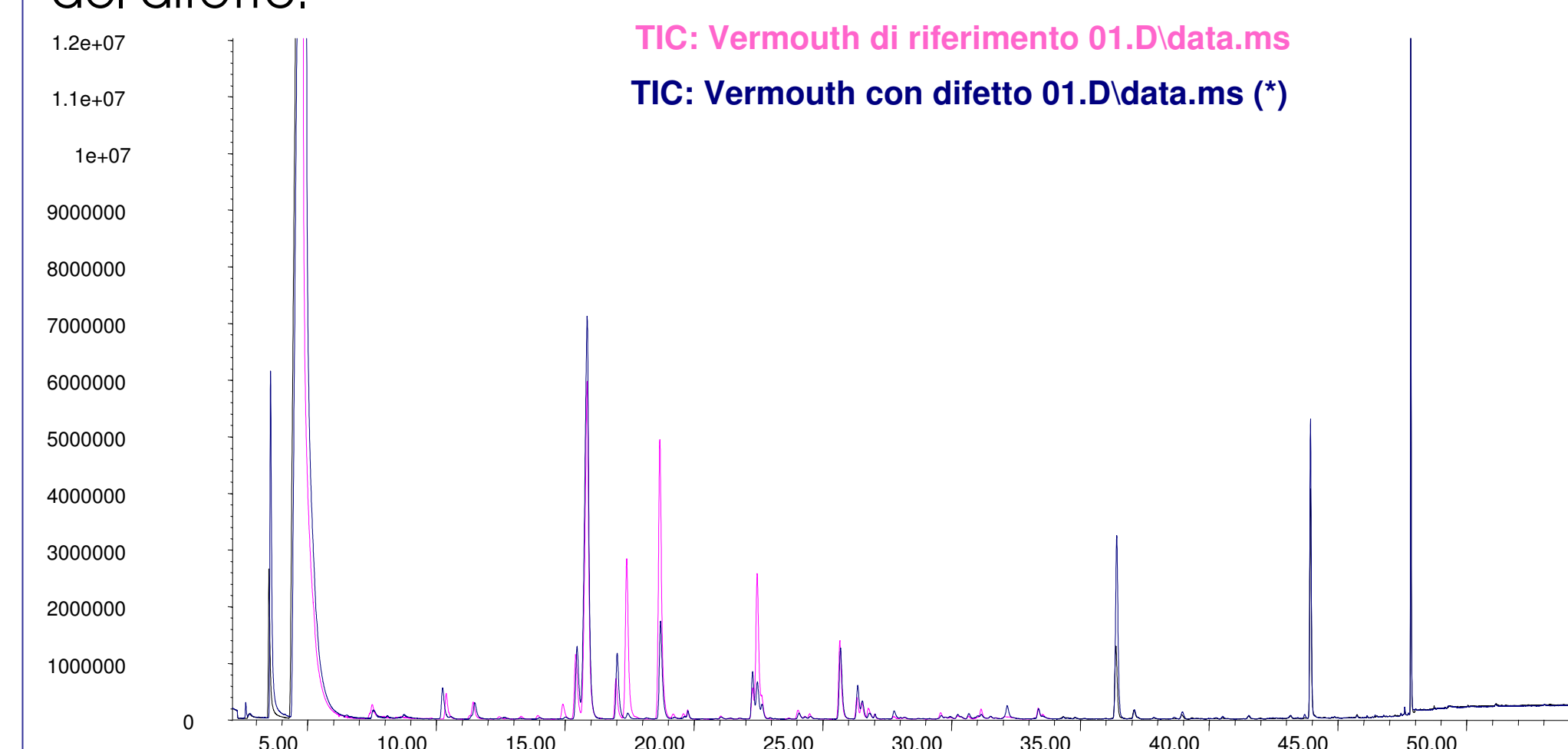


Proviamo ad utilizzare sullo stesso campione l'estrazione dello spazio di testa e concentrazione su tubo contenente Tenax, lavorando su 5 mL (come sopra) e su 20 µL, a 80°C di temperatura di estrazione con la conseguenza di essiccare il campione



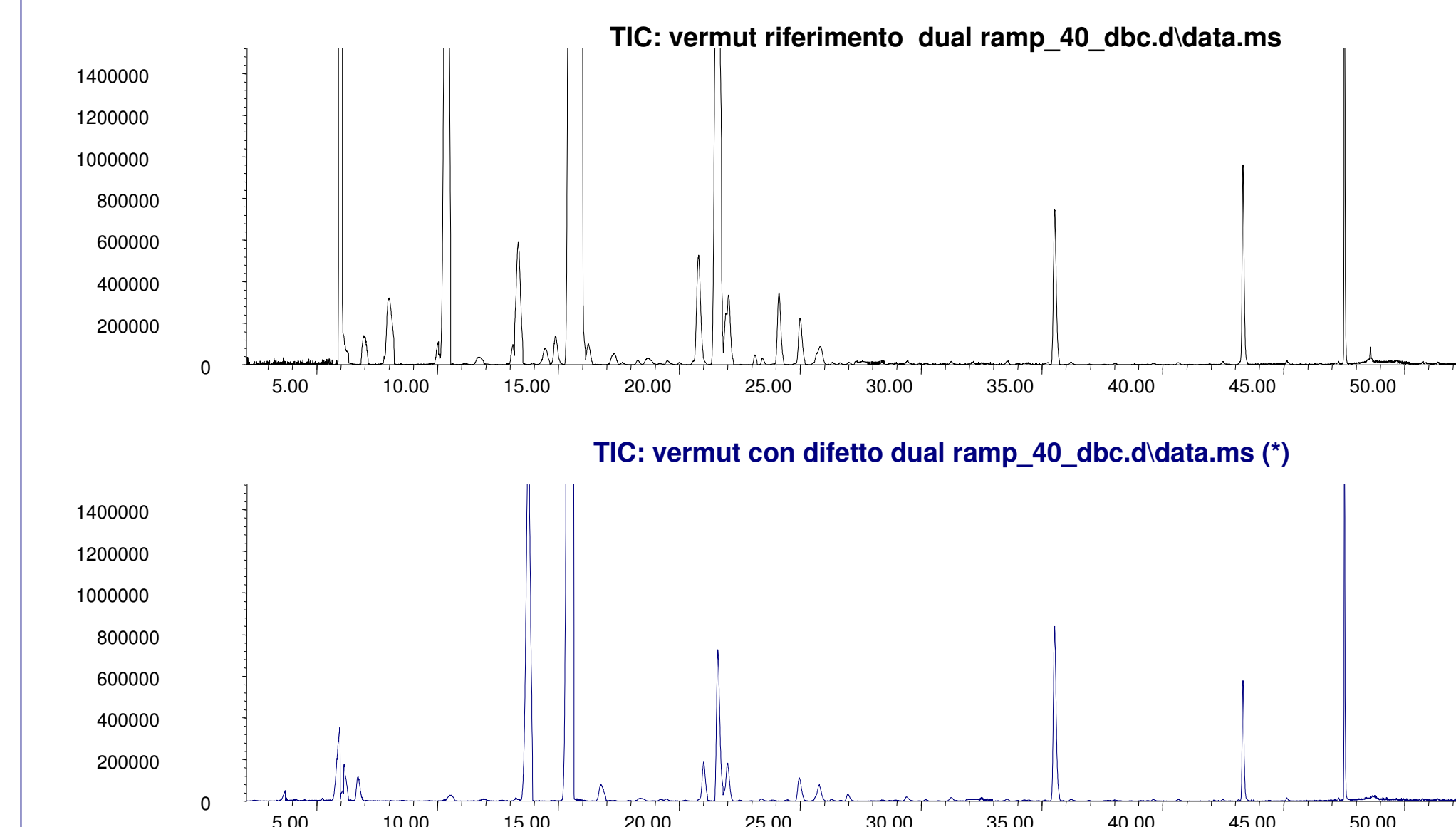
### Analisi di Vermouth:

Utilizziamo le tecniche precedentemente descritte per analizzare dei campioni di liquore (Vermouth) nel quale sono stati percepiti dagli odori anomali, ma è stato impossibile caratterizzarli e identificare quali siano le molecole responsabili del difetto.



I tracciati mostrano che le molecole presenti nei due campioni sono le stesse ma cambiano le abbondanze relative: nel campione con il difetto alcuni picchi sono assenti, mentre altri sono più intensi.

Proviamo a valutare se l'uso del DHS può fornire ulteriori informazioni.



Anche con questa tecnica i due tracciati hanno lo stesso profilo, ma cambiano le abbondanze relative e in particolare nel tracciato del campione con il difetto, alcuni segnali sono assenti.

## Conclusioni

L'uso dello spazio di testa con Vaporizzazione totale riduce l'effetto dell'etanolo sulla prima parte della corsa e permette di evidenziare segnali che altrimenti sarebbero coperti; consente inoltre di apprezzare nel confronto tra tracciati, le differenze dovute e segnali di piccola intensità che possono con la loro presenza o assenza, alterare il profilo aromatico del liquore. Questo rende la tecnica una valida alternativa all'SPME.