

Determinazione dell'acroleina nelle bevande alcoliche e negli spiritosi

Autor(en): **Devittori, M.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **61 (1970)**

Heft 3-4

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983240>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EidG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 25.— per Jahrgang (Ausland Fr. 30.—) Preis einzelner Hefte Fr. 4.50 (Ausland Fr. 5.50)
Suisse fr. 25.— par année (étranger fr. 30.—) Prix des fascicules fr. 4.50 (étranger fr. 5.50)

Band — Vol. 61

1970

Heft — Fasc. 3/4

Determinazione dell'acroleina nelle bevande alcoliche e negli spiritosi

M. Devittori

(Aus dem Laboratorium der eidg. Alkoholverwaltung)

L'acroleina è una sostanza liquida, incolore. La sua presenza rende sgradevole al palato e all'olfatto le sostanze alcoliche e gli spiritosi. In quantità anche minima è nociva all'organismo umano. Allo stato puro è molto tossica, essa irrita fortemente gli occhi.

Chimicamente essa appartiene al gruppo delle aldeidi non sature. Ha tre atomi di carbonio. Peso molecolare 56,06. Punto di ebollizione 52 ° C. E' poco solubile in acqua ed è solubile in alcole. A causa del suo doppio legame non è stabile e tende a formare prodotti di condensazione o di polimerizzazione. Non proviene dalla fermentazione. La presenza dell'acroleina nelle bevande alcoliche e negli spiritosi è da attribuirsi a batteri. Questi batteri sono causati, probabilmente, dalla decomposizione della frutta.

I mosti ricavati da frutta immagazzinata in ambienti antigienici, poco arieggiati e sporchi, o da frutta in decomposizione, presentano sempre dei quantitativi molto elevati in acroleina. Da analisi fatte presso il laboratorio della Regia federale degli alcoli si è potuto verificare che da frutta di pessima qualità si sono ottenuti mosti con un contenuto in acroleina pari, in certi casi, a 30 mg per 100 ml

d'alcole puro, mentre da frutta sana si sono ricavati mosti assolutamente privi di acroleina.

Il problema dell'acroleina è dunque un problema igienico, tecnico ed economico (2).

Igienico per il grado di tossicità della sostanza in questione; tecnico per la difficoltà di ottenere bevande alcoliche e spiritosi privi di acroleina da mosti inquinati dalla stessa, ed economico per le perdite e il sovrapprezzo causati dai trattamenti necessari all'ottenimento di un prodotto idoneo alla consumazione.

Conseguentemente da quanto sopra esposto è indispensabile saper determinare con precisione il quantitativo d'acroleina presente nelle bevande alcoliche e negli spiritosi.

Determinazione dell'acroleina

Diversi sono i metodi per la determinazione qualitativa dell'acroleina. Essi si basano sull'ossidazione dell'acroleina e il prodotto di ossidazione è poi reso visibile con una reazione colorimetrica. Vedi lavori di G. Vegezzi, P. Haller, O. Wanger (2) W. C. Powick (5) J. Pritzker (6) e J. Tavernier (7).

L. Rosenthaler e G. Vegezzi (1, 3, 4) hanno fatto ricerche di base in modo da poter trovare un metodo specifico per la determinazione dell'acroleina.

Per la reazione colorimetrica dopo l'ossidazione dell'acroleina essi hanno vagliato diversi reagenti quali la resorcina, la dimetilidioresorcina, la orcina, la naftoresorcina, per arrivare a stabilire che la esilresorcina è il reagente più specifico per la determinazione colorimetrica dell'acroleina.

Il metodo d'analisi *Rosenthaler e Vegezzi*, pur essendo eccellente per una determinazione qualitativa dell'acroleina, non dà affidamento per una determinazione quantitativa della stessa.

Il nostro lavoro si basa su uno studio approfondito della reazione sopraccitata, per apportare quelle variazioni necessarie onde poter arrivare a determinare quantitativamente l'acroleina con un margine di errore accettabile.

Parte sperimentale

Secondo il metodo di *Rosenthaler e Vegezzi* l'acroleina è ossidata con cloruro di mercurio e il prodotto di ossidazione reso visibile con l'aggiunta di esilresorcina e acido tricloracetico.

La reazione assume un colore blu, più o meno intenso, in ragione della quantità d'acroleina presente nella sostanza da analizzare.

La tabella N. 1 illustra i reagenti e le loro concentrazione, usati col metodo *Rosenthaler-Vegezzi* e con la prima modifica apportata.

Metodo d'analisi (Rosenthaler-Vegezzi)

Aggiungere al campione da analizzare i reagenti secondo la tabella e aspettare da 2 a 3 ore e mezza a temperatura ambiente. La colorazione è comparata a soluzioni standard preparate in precedenza.

Tabella N. 1

Reagenti	Concentrazione delle soluzioni		Quantità di soluzione	
	Rosenthaler-Vegezzi	Modifica	Rosenthaler-Vegezzi	Modifica
Campione	40 % vol.	40 % vol.	2,5 cm ³	5 cm ³
Esilresorcina	50 g / 100 cm ³ EF*	5 g / 100 cm ³ EF*	2 gocce	1 cm ³
Cloruro di mercurio	1 g / 100 cm ³ EF*	0,25 g / 100 cm ³ EF*	5 gocce	1 cm ³
Acidotricloracetico	100 g / 10 cm ³ H ₂ O	100 g / 10 cm ³ H ₂ O	2,5 cm ³	5 cm ³

* Alcole etilico strafino

Modifica

Aggiungere al campione d'analizzare i reagenti secondo la tabella. Mettere le provette in un bagnomaria a 50 ° C per 30 minuti poi, togliere le provette dal bagnomaria e lasciare le stesse a temperatura ambiente per altre 2 ore e mezza. Misurare il valore di estinzione con un spettrofotometro alla lunghezza d'onda $\lambda = 600$ nm con una cuvetta di 1 cm prendendo come referenza l'aria.

Il quantitativo in milligrammi per 100 cm³ di alcole puro, viene dedotto da una curva di riferimento ottenuta seguendo il medesimo metodo da soluzioni standard. Per ottenere risultati soddisfacenti la linea di riferimento dev'essere ripetuta, ogni e qualvolta si debba determinare il quantitativo d'acroleina di un campione d'analizzare, con soluzioni d'acroleina standard preparate di fresco.

Quantitativo di acroleina — Intensità di colorazione — Verifica della proporzionalità

Rosenthaler-Vegezzi assumono che la colorazione di reazione è direttamente proporzionale al quantitativo di acroleina presente nelle soluzioni da analizzare.

Partendo da questa premessa si è voluto controllare il divario esistente tra i valori teorici e pratici ottenuti seguendo, sia il metodo di *Rosenthaler-Vegezzi*, sia il metodo modificato.

Partendo dal principio delle proporzioni, e mettendo $E' = 0,300$, valore di estinzione sperimentale ottenuto seguendo il metodo modificato corrispondente ad un quantitativo di acroleina

$Q_1 = 1$ mg Ac* / 100 ml AP**, si è calcolato il valore di estinzione E'' per un quantitativo di acroleina

Q_2 pari a 3,0 mg Ac / 100 ml AP

E'' è risultato = 0,900

La stessa operazione è stata fatta sostituendo i valori equivalenti seguendo il metodo *Rosenthaler-Vegezzi*.

Una serie di soluzioni standard

(0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 mg Ac / 100 cm³ AP)

è stata preparata e analizzata con i due metodi.

Tabella N. 2

mg Ac / 100 cm ³ AP	Metodo modificato		Rosenthaler-Vegezzi	
	E	Ec***	E	Ec***
0,2	0,065	0,060	0,040	0,050
0,5	0,150	0,150	0,150	0,135
1,0	0,300	0,300	0,165	0,165
2,0	0,610	0,600	0,555	0,535
3,0	0,860	0,900	0,850	0,805

* Ac = acroleina

** AP = alcole al 100 %

*** Ec = valori calcolati

Esaminando i risultati (vedi tabella N. 2) si osserva che i punti sperimentali (E) trovati sia con il metodo *Rosenthaler-Vegezzi*, sia con il metodo modificato, collimano abbastanza bene con i valori calcolati (Ec), ciò dimostra che i valori di estinzione, ossia l'intensità di colorazione, sono proporzionali al quantitativo di acroleina presente nella soluzione standard.

Confrontando i valori di estinzione dei due metodi, si osserva però che seguendo il metodo *Rosenthaler-Vegezzi* vi è una tendenza ad ottenere valori di estinzione più bassi per quantitativi di acroleina uguali. A questo punto si è voluto analizzare un'acquavite di frutta a granelli a forte tenore in acroleina.

La stessa acquavite è stata analizzata non diluita, diluita con alcole strafino al 40 % vol. 1 : 1 e diluita con medesimo alcole 1 : 4.

I valori realizzati seguendo i due metodi hanno dato risultati alquanto insoddisfacenti.

Col metodo *Rosenthaler-Vegezzi* i valori ottenuti sono risultati estremamente bassi: 0,62 mg / 100 cm³ AP per il campione non diluito, mentre seguendo il metodo modificato i valori ricavati sono:

Acquavite non diluita	1,76 mg Ac / 100 cm ³ AP
Acquavite diluita 1 : 1	0,87 × 2 = 1,74 mg Ac / 100 cm ³ AP
Acquavite diluita 1 : 4	0,32 × 4 = 1,28 mg Ac / 100 cm ³ AP

Le divergenze dei valori in questione, seguendo i due metodi, sono state così alte da portarci a considerare il metodo *Rosenthaler-Vegezzi* come non valido.

Il valori ottenuti con il metodo modificato sono stati analizzati per ulteriori considerazioni.

Tra l'acquavite di frutta a granelli non diluita e la stessa diluita a 1 : 1 la deviazione può essere considerata minima (1 % circa) mentre per i valori ottenuti con la soluzione diluita 1 : 4 la divergenza è risultata del 17,5 %, deviazione notevole.

Un altro esperimento è stato eseguito adoperando la medesima acquavite di frutta a granelli e considerando le medesime diluizioni.

I risultati sono stati calcolati leggendo i valori di estinzione ottenuti dopo 2 ore e 30 minuti e dopo 4 ore e 30 minuti con il fotospettrometro a 600 nm. Essi sono i seguenti:

2 ore e 30 minuti

Acquavite non diluita		1,58 mg Ac / 100 ml AP
Acquavite diluita 1 : 1	$0,95 \times 2 =$	1,90 mg Ac / 100 ml AP
Acquavite diluita 1 : 4	$0,36 \times 4 =$	1,24 mg Ac / 100 ml AP

4 ore e 30 minuti

Acquavite non diluita		1,54 mg Ac / 100 ml AP
Acquavite diluita 1 : 1	$0,92 \times 2 =$	1,84 mg Ac / 100 ml AP
Acquavite diluita 1 : 4	$0,34 \times 4 =$	1,36 mg Ac / 100 ml AP

In questo secondo tentativo, se non vi sono differenze sostanziali fra i valori ricavati dopo 2 ore e 30 minuti e dopo 4 ore e 30 minuti, le divergenze tra i valori ottenuti con il primo esperimento e il secondo sono risultate così sconcertanti da riconsiderare la validità del metodo. In conseguenza di ciò è stato necessario studiare la reazione nei suoi particolari.

Concentrazione dell'acido tricloracetico

L'intensità di colorazione della reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione dell'acido mentre la velocità di reazione per raggiungere un massimo di intensità di colorazione è inversamente proporzionale alla concentrazione dello stesso.

Questa singolarità si può osservare, in modo alquanto chiaro, considerando il grafico N. 1 (Fig. 1).

Per la verifica di quanto detto sopra sono state preparate tre soluzioni d'acido tricloracetico. Una al 90 %, una al 75 % e l'altra al 50 %. La reazione è stata eseguita con le seguenti soluzioni:

Soluzione di acroleina in alcole al 40 % vol.

0,5 mg Ac / 100 cm³ AP

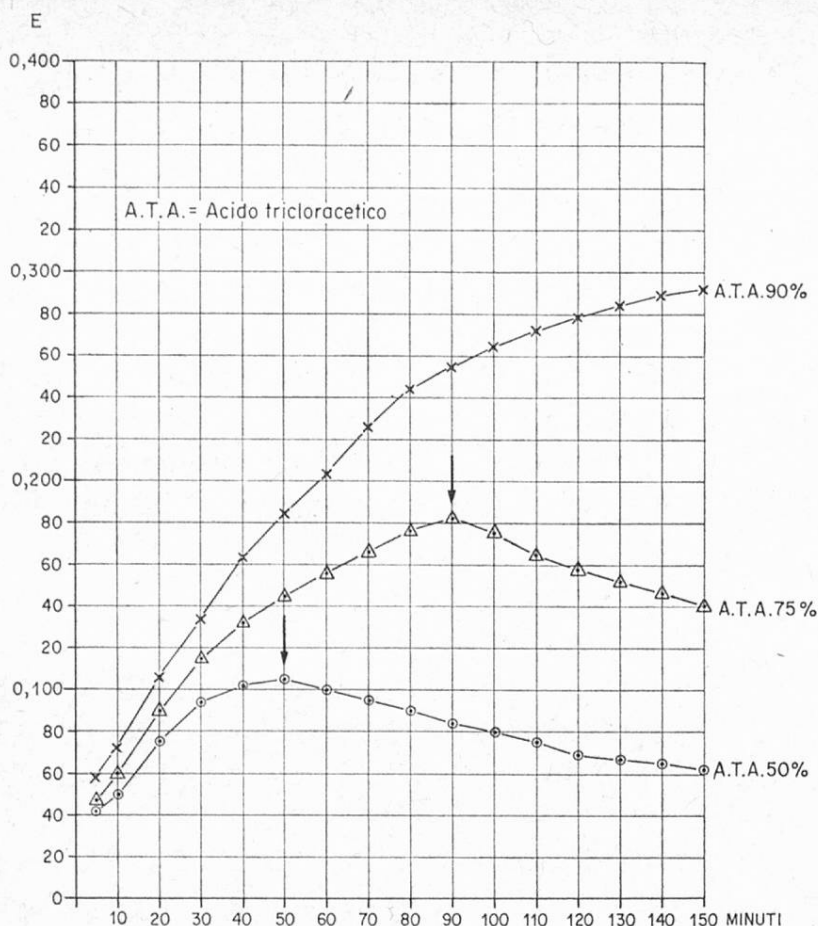


Fig. 1. Velocità di reazione e intensità di colorazione della reazione col variare della concentrazione dell'acido tricloroacetico.

Soluzione di esilresorcina in alcole strafino al 96 % vol.
5 g Ac / 100 cm³ alcole

Soluzione di cloruro di mercurio in alcole strafino al 96 % vol.
0,25 g Ac / 100 cm³ alcole

Condizioni d'esperimento:

- 5 cm³ Soluzione acroleina
- 1 cm³ Soluzione esilresorcina
- 1 cm³ Soluzione cloruro di mercurio
- 5 cm³ Soluzione acido tricloroacetico

Temperatura di reazione: temperatura ambiente (24 ° C)

Lettura = 600 nm in una cuvetta da 1 cm. Referenza aria.

Il grafico è di per se stesso chiaro. Come si può osservare, per l'acido tricloroacetico al 90 % i valori di estinzione *E* risultano più alti, ma l'intensità massima di colorazione della reazione non è stata ancora raggiunta dopo 150 minuti di reazione. Per l'acido tricloroacetico al 75 % si hanno valori di estinzione meno pronunciati, ma il massimo di intensità di colorazione è raggiunto già dopo 90 minuti di reazione.

L'acido tricloracetico al 50 % ha già raggiunto un massimo dopo 50 minuti, ma l'intensità massima di colorazione, ossia i valori di estinzione E , risultano troppo bassi per avere un significato pratico.

Conclusione

Escludendo la concentrazione più alta, cioè quella del 90 % per ovvie ragioni, quali il tempo di reazione troppo lungo e le difficoltà di controllare la concentrazione dell'acido, i nostri sforzi sono stati rivolti verso la concentrazione del 75 %.

Esilresorcina e cloruro di mercurio

Dagli esperimenti preliminari eseguiti, si è potuto constatare che sia la soluzione di esilresorcina sia quella di cloruro di mercurio non rappresentano «l'optimum» di concentrazione. Dapprima si sono fatti esperimenti a temperatura ambiente.

La concentrazione della soluzione di esilresorcina è stata portata da 5 g a 15 g per 100 cm³ di alcole strafino al 96 % vol., mentre la concentrazione della soluzione di cloruro di mercurio è stata portata da 0,25 g a 0,5 g per 100 cm³ di alcole strafino al 96 % vol.

A queste concentrazioni si sono ottenuti buoni risultati sia per quanto concerne i valori di estinzione E sia per il tempo di reazione.

Temperatura di reazione e dinamica della reazione

Gli esperimenti di cui si è parlato sopra sono stati eseguiti a temperatura ambiente per controllare meglio la reazione.

Avendo ottenuto notevoli miglioramenti si è pensato di passare ancora alla temperatura di 50 ° C per snellire il tempo di reazione. Si deve richiamare ancora una volta che i valori di estinzione E rappresentati dalla reazione seguono, col passare del tempo, una curva parabolica. Da un valore minimo salgono ad un valore massimo per poi decrescere gradatamente. Questo mutamento di intensità di colorazione in funzione del tempo di reazione, ci è stato molto utile per arrivare al tempo ideale di riscaldamento della reazione alla temperatura stabilita (50 ° C).

A tempi di riscaldamento troppo lunghi i valori di E della reazione non rappresentano più una curva parabolica ma una curva decrescente gradatamente da un massimo verso un minimo. Variando i tempi di riscaldamento si è potuto verificare che dopo 5 minuti alla temperatura di 50 ° C seguiti da 5 minuti alla temperatura di 20 ° C, i valori E della reazione non raggiungono ancora il loro massimo, ma che a detto massimo si arriva gradatamente dopo 20—30 minuti a temperatura ambiente e che una volta raggiunto questo massimo i valori di estinzione E decrescono lentamente. La reazione può essere seguita facilmente leggendo i valori di estinzione E con lo spettrofotometro ad intervalli di 5 minuti.

Prove per determinare se la reazione è specifica per l'acroleina

Siccome nelle acquaviti di frutta a granelli sono presenti sostanze organiche che potrebbero in un modo o nell'altro, influenzare la reazione, prove sono state eseguite per stabilire se la reazione era specifica per l'acroleina. A questo scopo sono state preparate alcune soluzioni di sostanze organiche normalmente presenti in dette acquaviti.

Si sono considerate le sostanze seguenti:

l'acetaldeide	(AA)	150 mg / 100 cm ³ AP
l'alcole isobutilico	(iBuOH)	200 mg / 100 cm ³ AP
l'acetato di metile	(AM)	150 mg / 100 cm ³ AP
l'alcole metilico	(MOH)	1200 mg / 100 cm ³ AP
l'alcole etilico	(EOH)	40 % vol.

La reazione è stata eseguita come segue:

- 5 cm³ iBuOH; AA; AM; MOH; EOH
- 1 cm³ Esilresorcina
- 1 cm³ Cloruro di mercurio
- 5 cm³ Acido tricloracetico (6,56 N)

riscaldata 5 minuti a bagnomaria a 50 ° C + 5 minuti a bagnomaria a 20 ° C.

La provetta è stata tenuta 20 minuti circa a temperatura ambiente dopo di che si è proceduto alla lettura con il fotospettrometro. Come si può osservare dal grafico N. 2 (Fig. 2) a 610 nm, la lettura corrisponde a quella ottenuta normalmente eseguendo una prova in bianco 0,042.

Lo spettro di estinzione ha un valore massimo per la lunghezza d'onda 320 nm per l'acetaldeide, l'alcole isobutilico, l'acetato di metile e il metanolo, mentre per l'alcole etilico al 40 % vol. esso raggiunge un valore massimo per la lunghezza d'onda di 325 nm. I valori di estinzione *E* dell'alcole etilico al 40 % vol. risultano relativamente più alti.

Questi esperimenti provano che la colorazione blu compare solamente quando l'acroleina è presente nelle acquaviti di frutta a granelli e che la reazione è specifica per l'acroleina.

Interazione tra le sostanze organiche presenti nelle acquaviti di frutta a granelli e l'acroleina

Ci si è chiesti se esiste una interazione tra l'acroleina e le sostanze organiche che normalmente e naturalmente si trovano in dette acquaviti.

A tale scopo è stata eseguita una serie di esperimenti ed i risultati sono stati analizzati statisticamente.

Una soluzione di acroleina in alcole al 40 % vol. è stata analizzata allo stato puro e successivamente con l'aggiunta di:

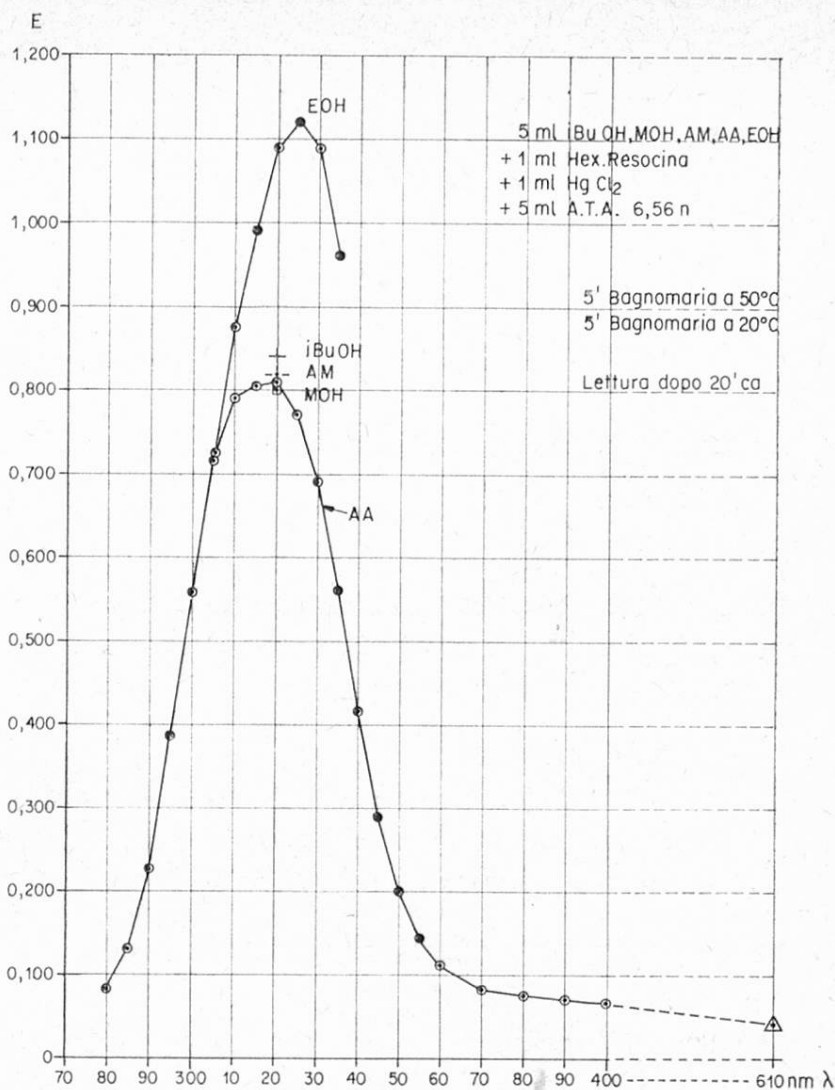


Fig. 2. Curve di estinzione per le reazioni.

- | | |
|-----------------------|----------------------------------|
| a) acetaldeide | 150 mg / 100 cm ³ AP |
| b) metanolo | 1200 mg / 100 cm ³ AP |
| c) acetato di metile | 150 mg / 100 cm ³ AP |
| d) alcole isobutilico | 200 mg / 100 cm ³ AP |

Si è cercato di eseguire le analisi lo stesso giorno ed in modo accurato. La quantità di acroleina presente nell'alcole al 40 % vol. corrisponde a ca. 0,5 mg / cm³ AP. E' stata considerata questa quantità di acroleina poichè corrisponde più o meno alla quantità massima tollerabile in tali acquaviti.

Sono state eseguite sei prove per ogni soluzione. I risultati ottenuti sono stati analizzati singolarmente secondo il metodo d'analisi statistica (*Dean e Dixon 8*), onde poter stabilire se ci fossero risultati da eliminare per anomalie causate dal metodo di lavoro; in seguito i singoli gruppi sono stati analizzati statisticamente paragonandoli al risultato medio dell'acroleina pura, secondo il metodo statistico descritto da *Klaus Doerffel (9)*.

La tabella seguente N. 3 è il riassunto della prima parte del lavoro statistico:

Tabella N. 3

	Ac in 40 % vol. EOH	Ac / AA	AC / MOH	Ac / AM	Ac / iBuOH
\bar{E}	0,190	0,173	0,185	0,186	0,192
S	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004
$\Delta E \pm$	0,005	0,008	0,008	0,008	0,010
$\Delta \bar{E} \pm$	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004

Non è stato necessario eliminare nessun risultato, tutte le variazioni constatate essendo imputabili al metodo d'analisi.

I risultati della seconda parte dell'analisi statistica sono esposti come segue:

Ac confrontato con Ac / AA	Valore di t trovato 10,73
Ac confrontato con Ac / MOH	Valore di t trovato 2,87
Ac confrontato con Ac / AM	Valore di t trovato 2,21
Ac confrontato con Ac / iBuOH	Valore di t trovato 0,27

Se $t > t(P, n)$ significa che la differenza o la divergenza tra i due risultati è accertata.

Il valore t è ricavato da una tabella elaborata da Graf-Henning (1958) e proposta da K. Doerffel (9).

Nel nostro caso

per $P = 95 \%$	$n = 6$	$t = 2,45$ e
per $P = 99 \%$	$n = 6$	$t = 3,71$

$P 95 \%$ dà la sicurezza statistica del 95 % del contenuto totale della superficie integrata, racchiusa da una curva di Gauss e dipendente dalle deviazioni standard.

Discussione dei risultati

Ac — Ac / MOH tenendo conto che per $P 99 \%$ il valore ricavato è assai più basso del valore statistico, anche se il valore per $P 95 \%$ risulta lievemente più alto, si può concludere che se esiste una piccola interazione tra il metanolo e l'acroleina, essa può ritenersi trascurabile.

Ac — Ac / AM
e
Ac — Ac / iBuOH dai valori ricavati t , sia per $t(P 95 \%)$ e $t(P 99 \%)$ si conclude che non esiste alcuna interazione nè con l'acetato di metile nè con l'alcole isobutilico con l'acroleina.

i dati statistici indicano, in questo caso, una interazione pronunciata. Vi è infatti un notevole abbassamento dei valori di estinzione E se l'acetaldeide è abbinata con l'acroleina. In questo caso bisognerebbe stabilire un fattore di sicurezza in percento e diminuire, nel caso fossero presenti le due sostanze, il limite accettabile in acroleina. Ammettendo però che la diminuzione dei valori di estinzione E ottenuti fosse causata da un composto di polimerizzazione fra le due sostanze, probabilmente composto saturo, si potrebbe essere portati a credere che lo stesso non abbia quella tossicità che rappresenta l'acroleina libera, e perciò ritenere il risultato ottenuto come valido senza tener conto dell'interazione tra le due sostanze. Come già dimostrato, questo fenomeno conferma che la reazione è specifica per l'acroleina libera in soluzione, e che la quantità della stessa è la sola responsabile dell'intensità della colorazione della reazione.

Cambiamento del valore di estinzione E dell' acroleina pura, stabilizzata con l'aggiunta di idrochinone, con l'invecchiamento della stessa

L'acroleina, causa il suo doppio legame, non è stabile e tende a formare prodotti di condensazione o di polimerizzazione. In commercio si aggiunge il 0,2 % di idrochinone come stabilizzatore.

Qui occorre far notare che l'aggiunta di idrochinone diminuisce l'intensità del colore di reazione della reazione fino a renderla negativa.

Il rapporto idrochinone/acroleina può avere un influsso considerevole sui valori di estinzione E delle soluzioni standard ricavate. Onde poter valutare questo svantaggio si sono voluti eseguire alcuni esperimenti.

Vari campioni d'acroleina, a diversi gradi di invecchiamento, sono stati adoperati per preparare soluzioni standard.

Tutte le soluzioni standard sono state controllate esattamente dopo lo stesso periodo di tempo dalla loro preparazione.

I campioni sono stati classificati come segue:

- a) Campione in nostro possesso da ca. 12 mesi
- b) Campione in nostro possesso da ca. 6 mesi
- c) Campione in nostro possesso da ca. 1 giorno
- d) Campione in nostro possesso da ca. 1 giorno e distillato.

Tutti i campioni, meno quello da noi distillato, presentavano un certo grado di intorbidimento.

I campioni torbidi a) e b) sono stati centrifugati per 30 minuti a 5700 giri al minuto, il campione c) non è stato centrifugato.

Per tutti i campioni è stata preparata una soluzione standard di 0,8 mg Ac / 100 cm³ AP.

Col campione distillato sono state preparate tre soluzioni standard:

0,2 mg Ac / 100 cm³ AP

0,5 mg Ac / 100 cm³ AP

0,8 mg Ac / 100 cm³ AP

I risultati ottenuti sono stati paragonati alla curva di riferimento preparata con le soluzioni standard dell'acroleina distillata sopraccitata.

L'acroleina distillata (seconda frazione) è stata utilizzata immediatamente per preparare le soluzioni standard.

Risultati ottenuti

a) Campione 12 mesi non centrifugato	<i>E</i> 0,279 mg Ac 0,68 (85 %)
Campione 12 mesi centrifugato	<i>E</i> 0,275 mg Ac 0,67 (83,7 %)
b) Campione 6 mesi non centrifugato	<i>E</i> 0,295 mg Ac 0,73 (91,3 %)
Campione 6 mesi centrifugato	<i>E</i> 0,296 mg Ac 0,73 (91,3 %)
c) Campione 1 giorno non centrifugato	<i>E</i> 0,290 mg Ac 0,71 (88,8 %)
d) Campione distillato	<i>E</i> 0,320 mg Ac 0,8 (100 %)

Dai risultati ottenuti si può constatare che non vi è una differenza sostanziale tra prodotto centrifugato e non centrifugato. Vi è però una differenza sostanziale tra prodotto e prodotto.

La frazione dell'acroleina distillata è stata messa in una bottiglia chiusa ermeticamente, e posta al riparo dalla luce. Dopo due giorni detta acroleina presentava una quantità notevole di prodotto di condensazione.

Data la rapidità di condensazione dell'acroleina pura distillata di fresco, si è del parere di consigliare di eseguire immediatamente le soluzioni standard e di ricavare al più presto, da queste soluzioni, i dati per la determinazione della curva di riferimento.

*Cambiamento dei valori di estinzione *E* di una soluzione di acroleina in alcole etilico 40 % vol.*

Si è visto come i valori di estinzione *E* possono variare adoperando acroleina pura stabilizzata dopo un certo periodo di invecchiamento. Passiamo ora ad osservare la rapidità con la quale detti valori possono cambiare quando l'acroleina è sciolta in alcole etilico al 40 % vol. Le soluzioni standard preparate con l'acroleina distillata sono state adoperate per controllare la dinamica del cambiamento dei valori di estinzione *E*:

Soluzioni preparate

0,2 mg Ac / 100 cm³ AP

0,5 mg Ac / 100 cm³ AP

0,8 mg Ac / 100 cm³ AP

Queste soluzioni sono state messe in bagnomaria a 20 ° C e controllate rispettivamente.

a) dopo un giorno dalla loro preparazione, b) dopo 4, c) dopo 10 giorni.

Nelle condizioni d'esperienza i valori di estinzione E tendono a diminuire molto rapidamente durante i primi giorni. La loro diminuzione continua più lentamente dopo un certo periodo per arrivare probabilmente ad un punto zero (Vedi grafico N. 3) (Fig. 3). Da questo grafico si può dedurre, dunque, che la decrescita dei valori di estinzione non è proporzionale al tempo d'invecchiamento.

Dal grafico N. 3 si nota pure che la diminuzione dei valori di estinzione E dipende dal quantitativo di acroleina contenuta nell'alcole etilico al 40 % vol.

Infatti, si nota che:

Per la soluzione standard 0,8 mg Ac / 100 cm³ AP il calo dei valori di estinzione E è del 29,4 % dopo i primi 4 giorni e del 63,5 % dopo 10 giorni.

Per la soluzione standard 0,5 mg Ac / 100 cm³ AP si ha un calo del 24 % dopo 4 giorni e del 56,9 % dopo 10 giorni.

Per la soluzione standard 0,2 mg Ac / 100 cm³ AP la diminuzione dei valori è del 20 % dopo 4 giorni e del 46,3 % dopo 10 giorni.

Per le soluzioni standard dunque, la diminuzione dei valori E è direttamente proporzionale al quantitativo di acroleina contenuta nella soluzione di alcole etilico al 40 % vol.

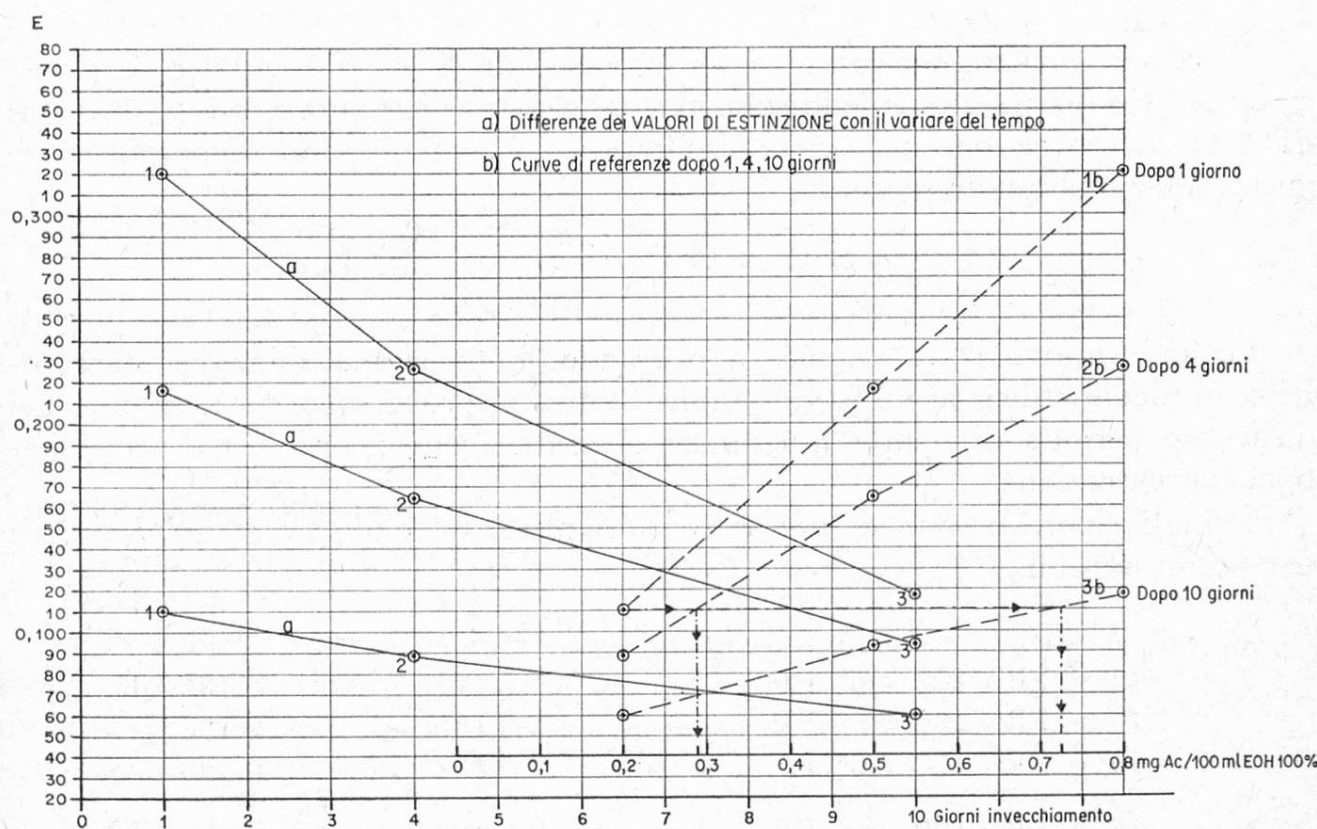


Fig. 3. Cambiamento dei valori d'estinzione di soluzioni di acroleina con il variare del tempo (0,8 / 0,5 / 0,2 mg / 100 ml EOH 100 %).

Questo si nota anche osservando le linee di riferimento (vedi grafico N. 3) ottenute dopo il primo giorno, dopo 4 giorni e dopo 10 giorni.

Infatti, dopo soli 4 giorni la linea di riferimento ottenuta non è più rappresentata da una linea retta ma da una linea curva. E utile far notare che se si analizza un 'acquavite di frutta a granelli contenente dell'acroleina e se si usa come linea di riferimento una curva ottenuta da soluzioni standard preparate da 2 o più giorni, si otterranno dei risultati in milligrammi proporzionalmente più alti in ragione dell'invecchiamento delle soluzioni standard usate (vedi grafico N. 3 es. 0,2 mg Ac / 100 ml AP).

Nel caso specifico: dopo 1 giorno si ha 0,2 mg AC / 100 cm³ AP; dopo 4 giorni il valore sale a 0,29 mg, se si usa la linea di riferimento ottenuta con i valori ricavati dopo 4 giorni, per arrivare dopo 10 giorni a 0,725 mg usando la curva di riferimento appropriata.

Sensibilità della reazione in rapporto a variazioni di concentrazioni delle soluzioni di esilresorcina, cloruro di mercurio e acido tricloracetico

Lo scopo di queste prove è di stabilire l'ampiezza delle deviazioni dei risultati in relazione a mutamenti di concentrazioni delle diverse soluzioni. E ovvio che le variazioni studiate in questo paragrafo, sono relativamente piccole in rapporto alle concentrazioni necessarie.

Esilresorcina

La concentrazione normale di esilresorcina è di 15 g / 100 cm³ EF. Tenendo costante la concentrazione della soluzione di cloruro di mercurio 0,5 g / 100 cm³ EF e la concentrazione dell'acido tricloracetico 6,56 n, si sono preparate le seguenti soluzioni di esilresorcina:

13 g; 14 g; 15 g; 16 g e 17 g / 100 cm³ EF.

Le analisi sono state eseguite adoperando la medesima soluzione di acroleina in alcole etilico al 40 % vol. Inoltre, tutte le prove sono state eseguite nel medesimo periodo di tempo. I risultati ottenuti si riferiscono a tre prove per ogni concentrazione.

I limiti riportati sono di per se stessi significativi onde avere un'idea delle variazioni possibili.

	Mass.	Min.
13 g ER / 100 cm ³ EF	0,192	0,186
14 g ER / 100 cm ³ EF	0,196	0,190
15 g ER / 100 cm ³ EF	0,187	0,184
16 g ER / 100 cm ³ EF	0,185	0,179
17 g ER / 100 cm ³ EF	0,178	0,172

Si conclude che, prendendo come base la concentrazione adottata ossia 15,0 g ER / 100 cm³ EF, una differenza di ± 1 g non dà divergenze tali da pregiudicare i risultati finali d'analisi.

Cloruro di mercurio

La concentrazione normale della soluzione di cloruro di mercurio è di 0,5 g / 100 cm³ EF.

Tenendo costante sia la concentrazione della soluzione di esilresorcina 15 g ER / 100 cm³ EF sia la concentrazione dell'acido tricloracetico 6,56 n, si sono preparate le seguenti soluzioni di cloruro di mercurio:

0,40 g; 0,45 g; 0,50 g; 0,55 g; 0,60 g CM / 100 cm³ EF.

Le analisi sono state eseguite sulla medesima soluzione di acroleina in alcole etilico al 40 % vol. I risultati ottenuti si riferiscono a tre prove per ogni concentrazione.

Nota

In valori di estinzione ricavati risultano più bassi di quelli ottenuti nell'esperimento con l'esilresorcina, ma non bisogna dimenticare che le prove sono state eseguite il giorno successivo e che, come si è già spiegato, l'acroleina della soluzione preparata in alcole etilico 40 % vol. è soggetta a condensazione e perciò a dare risultati sempre più bassi con il passare del tempo. Tutte le prove dell'esperimento in questione sono state eseguite nel medesimo periodo di tempo.

I limiti riportati sono ancora una volta significativi per dare un'idea delle variazioni possibili:

	Mass.	Min.
0,40 g CM / 100 cm ³ EF	0,175	0,173
0,45 g CM / 100 cm ³ EF	0,176	0,172
0,50 g CM / 100 cm ³ EF	0,175	0,170
0,55 g CM / 100 cm ³ EF	0,172	0,169
0,60 g CM / 100 cm ³ EF	0,169	0,166

Prendendo come base la concentrazione adottata, ossia 0,5 g CM / 100 cm³ EF, una differenza di $\pm 0,05$ g non dà divergenze tali da pregiudicare i risultati finali dell'analisi.

Allo scopo di verificare se vi fosse un miglioramento di intensità di colorazione adoperando le soluzioni che hanno dato i massimi valori di estinzione durante i due esperimenti si è voluto eseguire un controllo, di tre prove, usando le concentrazioni seguenti:

a) 14 g ER / 100 cm³ EF; b) 0,40 g CM / 100 cm³ EF, mantenendo la concentrazione dell'acido tricloracetico costante, ossia 6,56 n.

	Mass.	Min.
I limiti ottenuti sono stati i seguenti:	0,175	0,173

Quest'ultima prova è stata eseguita il medesimo giorno in cui sono state eseguite le prove del cloruro di mercurio.

Non si è constatato nessun miglioramento, perciò le concentrazioni adoperate di 15 g ER / 100 cm³ EF e di 0,5 g CM / 100 cm³ EF sono state poi in seguito mantenute come soluzioni standard da usarsi.

Acido tricloracetico

Tenendo costante sia la concentrazione della soluzione di esilresorcina 15 g ER / 100 cm³ EF, sia la concentrazione del cloruro di mercurio 0,5 g CM / 100 cm³ EF si sono preparate le seguenti soluzioni di acido tricloracetico:

6,56; 6,71; 6,89 e 7,30 normale.

Le prove sono state eseguite su una soluzione di acroleina di 0,5 mg / 100 cm³ AP ricavata da acroleina pura ma non distillata, in un intervallo di tempo di ca. 2 ore.

I limiti ottenuti sono stati i seguenti:

	Mass.	Min.
Acido tricloracetico 6,56 n	0,185	0,183
Acido tricloracetico 6,71 n	0,192	0,188
Acido tricloracetico 6,89 n	0,198	0,194
Acido tricloracetico 7,30 n	0,203	0,198

Come si vede dai limiti esposti sopra, i valori di estinzione *E* aumentano in rapporto all'aumento della concentrazione dell'acido tricloracetico. Anche se il cambiamento dei valori di estinzione *E* non sembra troppo elevato, per evitare divergenze nei valori di estinzione *E* si è adottato un acido tricloracetico di normalità 6,60 come soluzione standard da usarsi.

Qualità dell'acido tricloracetico

Durante gli esperimenti abbiamo potuto osservare delle incongruenze nei valori di estinzione *E* non imputabili al metodo d'analisi ma ad anomalie rimaste, purtroppo, per un certo tempo sconosciute.

Una prima osservazione, che ci fu utile per arrivare a comprendere dette variazioni, fu di poter stabilire che i valori di estinzione *E* rimanevano costanti fintanto che la soluzione di acido tricloracetico a disposizione era terminata. Dovendo preparare altre soluzioni per la continuazione del lavoro si è quasi sempre osservato che i valori di estinzione *E* subivano delle variazioni a volte importanti. Fu controllata scrupolosamente la normalità dell'acido delle diverse soluzioni e fu constatato che, ad uguale normalità, le intensità di colorazione della reazione risultavano diverse. Si adoperò sempre acido tricloracetico proveniente dalla medesima ditta, senza purtroppo arrivare a risultati positivi.

Solo quando fu controllato il modo in cui le diverse soluzioni venivano preparate in laboratorio fu possibile trovare il perché di tali incongruenze.

Normalmente, nella bottiglia contenente 1 kg d'acido in cristalli si aggiunge la quantità d'acqua distillata necessaria per ottenere la normalità d'acido voluta; dopo di che la soluzione viene controllata e se risulta troppo concentrata o troppo debole corretta di conseguenza.

Fu appurato che sia preparando, sia correggendo le soluzioni mediante l'uso di un mestolo in aluminium, rivestito con un leggero strato di resina pigmentata, del resto di uso corrente nei laboratori, si ottenevano soluzioni d'acido tricloracetico che causavano le suddette anomalie.

Per avere una conferma di quanto osservato furono eseguite tre prove come segue:

- a) Per levare l'acido tricloracetico dalla bottiglia, onde poter pesare la quantità necessaria alla preparazione della soluzione, fu usato il mestolo in questione.
- b) Il mestolo fu lasciato per un certo periodo di tempo, (10 minuti circa) nell'acido in soluzione, controllando, prima di immergere il mestolo nella stessa e dopo averlo levato, la normalità dell'acido, normalità che non ha subito variazioni.
- c) Con il medesimo acido in cristalli, non contaminato, fu preparata, in un recipiente di vetro, usando un mestolo di vetro, una soluzione di acido tricloracetico; la stessa soluzione venne adoperata quale soluzione di riferimento.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

a) Acidotricloracetico	<i>n</i> 6,53	<i>E</i> medio 0,142
Acidotricloracetico di riferimento	<i>n</i> 6,59	<i>E</i> medio 0,191
b) Acidotricloracetico	<i>n</i> 6,65	<i>E</i> medio 0,111
Acidotricloracetico di riferimento	<i>n</i> 6,86	<i>E</i> medio 0,209

Dai risultati esposti si osserva che l'acido tricloracetico in soluzione ha tendenza a subire l'influsso della contaminazione in modo molto più pronunciato che con l'acido in cristalli.

Bisogna far notare dunque che qualsiasi impurità può danneggiare il colore di reazione e perciò l'acido tricloracetico come pure gli altri reagenti devono essere puri per analisi onde avere la certezza di ottenere risultati soddisfacenti.

Metodo d'analisi

Principio

Il prodotto d'ossidazione dell'acroleina ottenuto con il cloruro di mercurio, dà luogo con l'aggiunta di esilresorcina e acido tricloracetico ad una soluzione colorata di blu. Questa reazione è specifica per la determinazione dell'acroleina. L'intensità di colorazione è proporzionale al quantitativo di acroleina presente nei campioni da analizzare.

Reagenti

- 1- Esil- 2, 4- resorcina: 15 g disciolti in 100 cm³ di alcole strafino
- Cloruro di mercurio: 0,5 g disciolti in 100 cm³ di alcole strafino
- Acido tricloracetico: 6,60 *n*, titrato esattamente.

Apparecchiatura

- 2 Bagnomaria a 50 ° C ± 1 ° C e 20 ° C ± 1 ° C
- Spettrofotometro

Procedimento

A) Preparazione dei campioni da analizzare

- 50 cm³ acquavite contenente estratto o acquaviti colorate si pipettano in un palloncino da 100 cm³.
- Si aggiungono 5 cm³ di acqua distillata.
- Si distilla in modo che il tubo dell'apparecchio di distillazione da dove esce il distillato peschi in un po' d'acqua messa nel matraccio di raccolta e questo, fintanto che il liquido raccolto abbia raggiunto un volume di 20 cm³ ca. dopo di che esso si alza sopra il livello del distillato e la distillazione si lascia continuare normalmente.
- Si distillano ca. 45 cm³ in un matraccio da 50 cm³ che deve essere immerso in un bagnomaria di ghiaccio fondente durante la distillazione.
- Mettere in seguito il matraccio con tappo di vetro smerigliato in un bagnomaria a 20 ° C ± 1 ° C per 30 minuti ca. e portare poi a 50 cm³ con acqua distillata.

B) Determinazione

- Portare l'acquavite incolore o il distillato della stessa, se colorata, al 40 % vol. in alcole.
- Versare 5 cm³ esatti dell'acquavite al 40 % vol. in una provetta.
- Aggiungere alla provetta 1 cm³ di soluzione di esilresorcina e 1 cm³ di soluzione di cloruro di mercurio.
- Aggiungere 5 cm³ di acido tricloracetico e mescolare bene con un bastoncino di vetro dal fondo piatto.
- Si immerge la provetta in un bagnomaria a 50 ° C ± 1 ° C per 5 minuti, precisi, avendo cura di mescolare gentilmente con lo stesso bastoncino di vetro per ca. 1 minuto mentre la provetta si trova nel bagnomaria.
- Si mette poi la provetta in un bagnomaria a 20 ° C ± 1 ° C per altri 5 minuti.
- La soluzione colorata si versa in una cuvetta di vetro da 1 cm.
- I valori di estinzione *E* si misurano con lo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di $\lambda = 610$ nm.

Ripetere le misurazioni, lasciando la cuvetta nello spettrofotometro, ogni 5 minuti, fintanto che i valori di estinzione E abbiano raggiunto un massimo. Questo massimo è raggiunto normalmente dopo 15—25 minuti.

Calcolo

$$\text{Acroleina in mg / 100 cm}^3 \text{ AP} = \frac{(E - 0,04)}{0,35}$$

dove E = valore di estinzione misurato.

I risultati si danno in mg / 100 cm³ AP con 1 decimale. La precisione è di $\pm 0,02$ mg / 100 cm³ AP.

Preparazione delle curve di riferimento soluzioni standard

- In un palloncino da 50 cm³ con collo smerigliato si versano 50 cm³ di alcole strafino al 40 % vol.
- Si tappa il palloncino con un tappo di vetro e si pesa esattamente (Peso: T_1 g).
- Si aggiungono 0,5 cm³ circa di acroleina, si tappa il palloncino rapidamente e si mescola con attenzione.

Nota

L'acroleina viene aggiunta all'alcole 40 % vol. per mezzo di una siringa, si deve fare in modo che l'ago della stessa sia immerso per almeno la metà nell'alcole, prima di iniettare l'acroleina nello stesso.

- Si pesa di nuovo con precisione (Peso: T_2 g).
- La soluzione si versa quantitativamente in un matraccio da 100 cm³. Dopo aver lasciato lo stesso chiuso in un bagnomaria a 20 ° C \pm 1 ° C per ca. 20 minuti, si porta a 100 cm³ esatti con alcole strafino al 40 % vol. Mescolare bene (Soluzione A).
- 1,0 cm³ esatto dalla soluzione A si versa per mezzo di una pipetta (meglio con una buretta termostata a 20 ° C) in un matraccio da 100 cm³ e si aggiunge subito alcole strafino al 40 % vol. quasi fino alla linea dei 100 cm³. Il matraccio si mette poi in un bagnomaria a 20 ° C \pm 1 ° C per ca. 20 minuti, dopo di che la soluzione si porta a 100 cm³ esatti con lo stesso alcole. (Soluzione B).

1,0 cm³ di questa soluzione contiene:

$(T_2 - T_1)$ 0,1 mg di acroleina e

$(T_2 - T_1)$ 0,25 mg di acroleina in rapporto all'alcole assoluto.

- Soluzioni standard. Portando 1, 5, 10, 20 cm³ della soluzione B con alcole strafino al 40 % vol. a 100 cm³, si ottengono soluzioni standard nell'intorno di:
0,25 mg Ac / 100 cm³ AP 2,5 mg Ac / 100 cm³ AP.

Il contenuto in acroleina delle soluzioni standard è rispettivamente di:

$(T_2 - T_1) \cdot 0,25$; $(T_2 - T_1) \cdot 0,5$; $(T_2 - T_1) \cdot 1,25$; $T_2 - T_1 \cdot 2,5$ e

$(T_2 - T_1) \cdot 5$ mg / 100 cm³ AP.

- L'acroleina delle soluzioni vien determinata secondo B) e dai valori di estinzione E ottenuti si traccia la curva di riferimento.

Nota

— La determinazione dell'acroleina deve essere eseguita entro le 12 ore della preparazione delle soluzioni standard (vedi pag. 197 di questo rapporto).

Ricavata da soluzioni standard

Seguendo esattamente il metodo d'analisi descritto, si sono analizzate tre soluzioni standard adoperando acroleina distillata di fresco (II frazione).

0,2 mg Ac / 100 cm³ AP

0,5 mg Ac / 100 cm³ AP

0,8 mg Ac / 100 cm³ AP

Sono state eseguite sei prove e i risultati ottenuti, analizzati statisticamente. La tabella seguente N. 4 dà i valori statistici:

	0,2 mg Ac / 100 cm ³ AP	0,5 mg Ac / 100 cm ³ AP	0,8 mg Ac / 100 cm ³ AP
\bar{E}	0,111	0,216	0,320
S	0,002	0,001	0,001
\bar{E}	$\pm 0,005$	$\pm 0,003$	$\pm 0,003$

Il grafico N. 4 rappresenta la linea di riferimento ricavata dai dati della tabella N. 4.

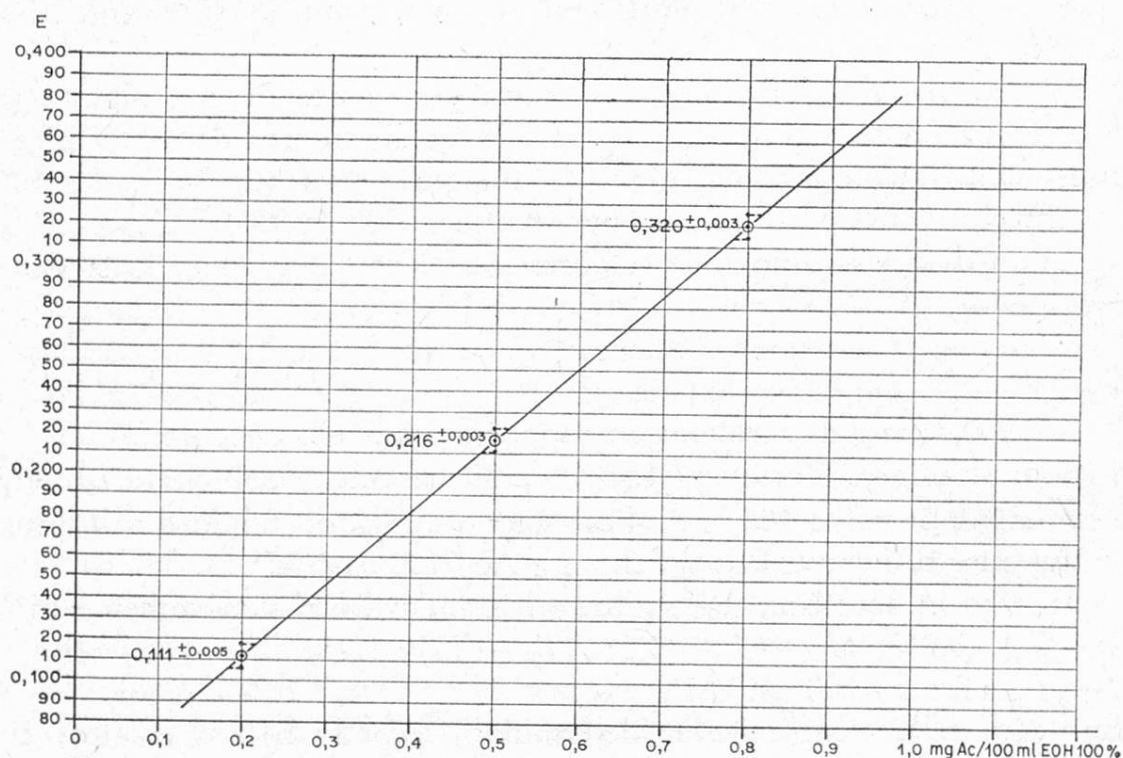


Fig. 4. Linea di riferimento ottenuta con acroleina distillata.

La linea corrisponde all'equazione: $y = ax + b$

dove: $y = E$

$x = \text{mg Ac} / 100 \text{ ml AP}$

$b = 0,040$

$a =$ fattore che si può facilmente calcolare, poichè $E \times \text{mg}$ sono conosciuti $= 0,35$.

Si ricava finalmente che

$$\text{acroleina in mg} / 100 \text{ cm}^3 \text{ AP} = (E - 0,40) \frac{1}{0,35}$$

Con questa formula si possono ottenere le differenze in milligrammi date dalle deviazioni standard $\Delta \bar{E}$ riportate nella tabella N. 4.

Esse sono:

per $0,2 \text{ mg} \pm 0,014 \text{ mg}$ ($= \pm 7 \%$)
 $0,5 \text{ mg} \pm 0,008 \text{ mg}$ ($= \pm 1,6 \%$)
 $0,8 \text{ mg} \pm 0,009 \text{ mg}$ ($= \pm 1,13 \%$)

Riassunto

Questo studio ha permesso di constatare che l'acroleina può essere determinata quantitativamente mediante un'analisi colorimetrica, dove il prodotto di ossidazione della reazione acroleina/cloruro di mercurio è reso visibile con l'aggiunta di esilresorcina e di acido tricloracetico. (Reazione di *Rosenthaler-Vegezzi*).

Tale reazione è specifica per l'acroleina.

E' stato provato che l'acetaldeide è la sola sostanza organica fra quelle normalmente presenti nelle acquaviti di frutta a granelli che abbia delle interazioni con l'acroleina.

La reazione è accelerata sotto l'influsso della temperatura e di conseguenza il tempo di riscaldamento deve essere esattamente controllato.

Con reagenti puri per analisi e nelle condizioni accennate i risultati si riproducono costantemente così che i risultati possono essere calcolati senza l'ausilio di una linea di riferimento.

I valori di estinzione si misurano con lo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 610 nm.

Résumé

Cette étude nous a permis de constater que l'acroléine peut être déterminée quantitativement par colorimétrie du produit d'oxydation de la réaction acroléine/chlorure de mercure (II) rendu visible par adjonction d'héxylrésorcine et d'acide trichloracétique. (Réaction de *Rosenthaler-Vegezzi*).

Cette réaction est spécifique pour l'acroléine.

On a pu prouver que l'acétaldéhyde est la seule substance organique normalement présente dans les eaux-de-vie de fruits à pépins qui ait des interactions avec l'acroléine.

La température accélère la réaction; par conséquent le temps de chauffage doit être contrôlé exactement.

Avec des réactifs purs pour analyse et dans les conditions mentionnées les résultats sont reproductibles de telle façon qu'on peut calculer la teneur en acroléine sans aide de courbe d'étalonnage.

On mesure les valeurs d'extinction à l'aide d'un spectrophotomètre, à la longueur d'onde de 610 nm.

Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, daß die Reaktion von *Rosenthaler-Vegezzi* zur quantitativen Bestimmung von Acrolein herangezogen werden kann. Wird die angegebene Methode strikte befolgt, so wird das Resultat so gut reproduzierbar, daß auf die Aufnahme einer Eichkurve verzichtet werden kann und zur Berechnung einer Formel genügt.

Unter dem Einfluß der Temperatur wird die Reaktion beschleunigt; demzufolge muß die Zeit der Erhitzung genau kontrolliert werden.

Acetaldehyd, das im Kernobstbrandtwein vorkommt, ist die einzige organische Verbindung, welche einige Wechselwirkungen mit dem Acrolein besitzt.

Die Extinktionswerte werden mit einem Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von 610 nm abgelesen.

Summary

With this study it has been established that the quantity of acrolein may be determined by means of a colorimetric analysis in which the oxidation product of the reaction acrolein / mercury (II) chloride is made visible with the addition of 4-Hexyl-resorcin and trichloroacetic acid. (Reaction of *Rosenthaler-Vegezzi*).

Such reaction is specific for acrolein.

It has been proved that the acetaldehyde is the only organic substance between those normally present in seed fruits brandies, which will interfere with acrolein.

The reaction is accelerated under the influence of the temperature and consequently the heating time must be carefully controlled.

By means of pure reagents (p. a.) and under the above mentioned conditions the results remain constant. The results may be obtained without the aid of a reference line. The extinction values E_w are measured with a spectrophotometer. Adopted wavelength 610 nm.

Letteratura

1. *Rosenthaler L.* und *Vegezzi G.*: «Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung», 99. Band, 5. Heft 1954, Seiten 352—361.
2. *Vegezzi G.*, *Haller P.*, *Wanger O.*: «Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene». Veröffentlicht vom Eidg. Gesundheitsamt in Bern, 46. Band, 1. Heft 1955, Seiten 41—57.
3. *Rosenthaler L.* und *Vegezzi G.*: «Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung», 102. Band, 2. Heft 1955, Seiten 117—123.
4. *Rosenthaler L.* und *Vegezzi G.*: «Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung», 102. Band, 4. Heft 1955, Seite 244.
5. *Powick W. C.*: «J. Agric. Res.», 26, 323 (1923).
6. *Pritzker J.*: «Helvet. chim. Acta», 11, 445 (1928).
7. *Tavernier J.*: «Ind. Agric. aliment.», 66, 359 (1949).
8. *Dean R. B.* and *Dixon W. J.*: «Analytic. chem.», 23, 636 (1951).
9. *Doerffel K.*: «Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie», 185. Band, 1. Heft, Seiten 1—98.