



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI UDINE

Università degli studi di Udine

Determinazione del furfurolo e del 5- idrossimetilfurfurolo in vari prodotti alimentari per cromatografia liquida ad alta pressione

Original

Availability:

This version is available <http://hdl.handle.net/11390/745688> since

Publisher:

Società Chimica Italiana

Published

DOI:

Terms of use:

The institutional repository of the University of Udine (<http://air.uniud.it>) is provided by ARIC services. The aim is to enable open access to all the world.

Publisher copyright

(Article begins on next page)



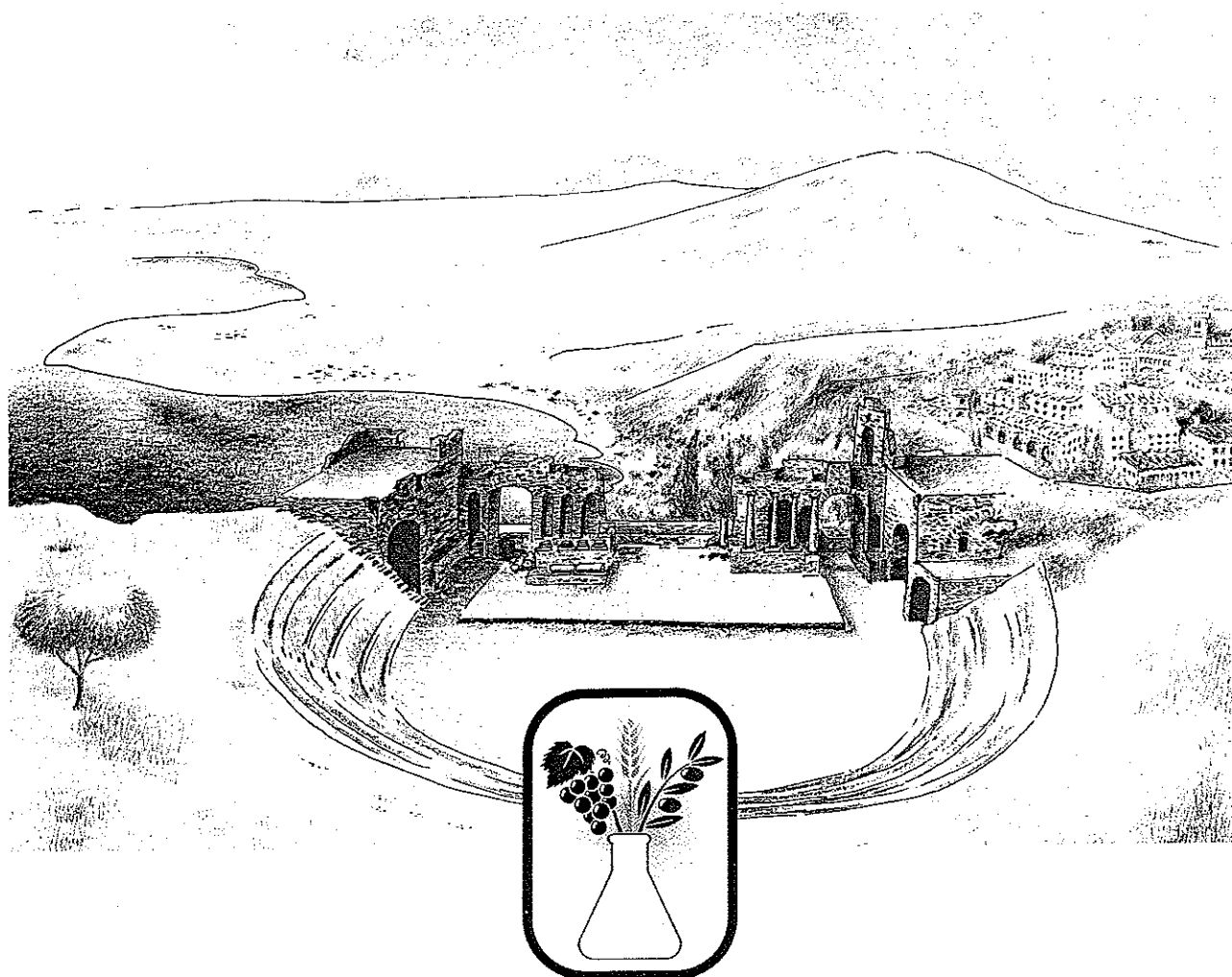
SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA

GRUPPO DI CHIMICA DEGLI ALIMENTI

ATTI DEL 2° CONGRESSO NAZIONALE
DI
CHIMICA DEGLI ALIMENTI

a cura di
GIOVANNI DUGO e ANTONELLA COTRONEO

VOLUME II - COMUNICAZIONI
PARTE I



GIARDINI NAXOS - 24-27 MAGGIO 1995

DETERMINAZIONE DEL FURFUROLO E DEL 5-IDROSSIMETILFURFUROLO IN VARI PRODOTTI ALIMENTARI PER CROMATOGRAFIA LIQUIDA AD ALTA PRESSIONE

F. Lo Coco ^{*}, C. Valentini ^{**}, V. Novelli ^{*}, L. Ceccon ^{***}

^{*} Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università di Udine, Via Cotonificio 108, 33100 Udine

^{**} Laboratorio Chimico delle Dogane di Venezia, Via Cà Marcello 15, 30172 Mestre

^{***} Dipartimento di Economia e Merceologia delle Risorse Naturali e della Produzione, Università di Trieste, Via Valerio 6, 34127 Trieste

HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF 2-FURALDEHYDE AND 5-HYDROXYMETHYL-2-FURALDEHYDE IN VARIOUS FOOD PRODUCTS

A method for the determination of 2-furaldehyde (F) and 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) in food products and spirits by high performance liquid chromatography (HPLC) is described. The method is based on the formation of the 2,4-dinitrophenylhydrazones of carbonyl compounds and subsequent reversed-phase separation of these derivatives. Derivatization is carried out by utilizing an acidic solution of 2,4-dinitrophenylhydrazine in acetonitrile. Precipitation of the derivatives of carbonyl compounds is thus avoided and direct injection of the sample into the HPLC system is possible. The procedure offers a high specificity, since the derivatives of F and HMF are well separated from the other components of the mixture under examination. Recoveries of 91-100% were obtained from food products and spirits spiked at different levels with both analytes. The detection limit is in the order of 10^{-8} mol/l and the reproducibility (mean of six determinations) is within $\pm 5\%$ for F and $\pm 3\%$ for HMF.

KEY WORDS: 2-furaldehyde, 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde, spirits, food products, high performance liquid chromatography.

PAROLE CHIAVE: furfurolo, 5-idrossimetilfurfurolo, bevande alcoliche, prodotti alimentari, cromatografia liquida ad alta pressione.

INTRODUZIONE

La presenza di furfurolo (F) e 5-idrossimetilfurfurolo (IMF) in vari tipi di prodotti alimentari (per esempio succhi di frutta, bevande alcoliche, miele, birra, derivati di pomodoro, caffè, prodotti a base di cereali) è una indicazione di deterioramento della qualità. E' stata dimostrata una stretta correlazione tra modificazioni nelle caratteristiche organolettiche e contenuto di F, mentre IMF è coinvolto in reazioni di imbrunimento. Sia F che IMF si formano durante i trattamenti termici e/o la conservazione a temperature non idonee. La determinazione di questi analiti diventa perciò sempre più importante via via che si affermano nuovi metodi di preparazione, stoccaggio, trasporto e distribuzione dei prodotti alimentari che prevedono l'impiego di temperature e tempi sempre più spinti.

I metodi classici di determinazione di F e/o IMF in vari tipi di matrici alimentari si basano su misure spettrofotometriche (1-7). Questi metodi sono lunghi, impiegano reattivi tossici o comunque pericolosi, richiedono un preciso controllo del tempo e della temperatura di reazione in quanto l'instabilità del prodotto di reazione può portare a bassi recuperi e ampie variazioni statistiche nei risultati e nessuno di questi metodi è specifico (1-7). Più recentemente sono stati proposti metodi per cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC) (1-7). Questi metodi sono più rapidi, mostrano accuratezza, sensibilità e specificità migliori

intervallo di concentrazioni, che rappresentano valori tipici per campioni reali. Fissando la lunghezza d'onda del rilevatore al valore corrispondente al massimo di assorbimento del derivato sia di F che di IMF, è possibile determinare il limite di rivelabilità dall'espressione $3\sigma/S$ (8), dove S è la sensibilità, che può essere ottenuta dalla retta di taratura e assume il valore di $1,39 \times 10^{10}$ per F e $1,26 \times 10^{10}$ per IMF e σ è il rumore di fondo dell'integratore, da noi fissato =100. Il limite di rilevabilità risulta pertanto $2,2 \times 10^{-8}$ M per F e $2,4 \times 10^{-8}$ M per IMF.

Specificità, recupero e riproducibilità

Il metodo risulta notevolmente specifico dal momento che, nelle condizioni descritte, i derivati di F e di IMF si separano in maniera molto soddisfacente rispetto agli altri componenti della miscela in esame. A titolo di esempio, in Figura 1 è riportata una serie di separazioni ottenute su vari tipi di matrici alimentari.

Nei campioni reali, DNFI deve essere almeno 20 volte più concentrata rispetto all'analita da determinare, dal momento che un'aliquota del reagente viene utilizzata nella derivatizzazione di altri composti carbonilici presenti. In tutte le matrici finora da noi esaminate il rapporto 1:20 è risultato sufficiente, come dimostrato dal picco dalla DNFI in largo eccesso che compare nel cromatogramma e dal fatto che non si sono ottenuti incrementi di aree per gli analiti di interesse utilizzando un rapporto analita/reagente di 1:50.

I recuperi sia di F che di IMF, aggiunti in concentrazioni diverse a campioni reali, sono risultati in tutti i casi compresi tra 91 e 100%.

La riproducibilità (media di 6 determinazioni) è risultata inferiore al 5% per F e al 3% per IMF.

Per verificare che non si formino quantità artificiali dei due analiti di interesse durante il trattamento preliminare del campione in condizioni acide, la fase di derivatizzazione è stata condotta per 30, 60, 90 e 120 minuti sullo stesso campione; ogni soluzione è stata iniettata tre volte. In nessun caso le differenze osservate sono risultate statisticamente significative ($p < 0,05$) rispetto alla quantità di analita determinata a 30 minuti.

Applicazione

La metodica descritta è stata applicata alla determinazione del contenuto di F e/o IMF in vari tipi di prodotti alimentari e bevande alcoliche; i risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 1. Come si può osservare, la concentrazione dei due analiti varia ampiamente al variare della matrice. F non è stato rilevato in alcuno dei derivati di pomodoro da noi esaminati, mentre è presente in concentrazioni dell'ordine di 10^{-7} M nelle acqueviti, di 10^{-6} M nella birra, nella vodka e nel whisky, di 10^{-5} M nel cognac e nei succhi di agrumi e di 0,1-0,2 mg/100 g di miele. A sua volta IMF è presente in concentrazioni dell'ordine di 10^{-5} M nella birra, di 10^{-4} M nei succhi di agrumi, di 1-6 mg/100 g di miele e di 10-20 mg/kg nei derivati di pomodoro.

Tabella 1. Concentrazioni di furfurolo e 5-idrossimetilfurfurolo trovate in alcuni prodotti alimentari e bevande.

Campione	Concentrazioni di 5-idrossimetilfurfurolo (moli/l)	Concentrazioni di furfurolo (moli/l)
Succo d'arancia 1	$5,50 \times 10^{-5}$	$8,50 \times 10^{-6}$
Succo d'arancia 2	$1,61 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-5}$
Succo di pompelmo 1	$7,01 \times 10^{-5}$	$6,51 \times 10^{-6}$
Succo di pompelmo 2	$1,11 \times 10^{-4}$	$1,51 \times 10^{-5}$
Succo di limone 1	$5,79 \times 10^{-5}$	$1,09 \times 10^{-5}$
Succo di limone 2	$5,51 \times 10^{-5}$	$1,11 \times 10^{-5}$
Succo di mandarino 1	$1,21 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-5}$
Succo di mandarino 2	$1,11 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-5}$
Brandy 1	n.d.	$1,2 \times 10^{-5}$
Brandy 2	n.d.	$1,5 \times 10^{-5}$
Cognac 1	n.d.	$6,3 \times 10^{-5}$
Cognac 2	n.d.	$3,9 \times 10^{-5}$
Acquavite 1	n.d.	$2,8 \times 10^{-6}$
Acquavite 2	n.d.	$4,4 \times 10^{-7}$
Vodka 1	n.d.	$8,9 \times 10^{-7}$
Vodka 2	n.d.	$1,1 \times 10^{-6}$
Whisky 1	n.d.	$5,6 \times 10^{-5}$
Whisky 2	n.d.	$7,9 \times 10^{-5}$
Birra 1	$3,24 \times 10^{-5}$	$3,60 \times 10^{-6}$
Birra 2	$7,30 \times 10^{-5}$	$2,32 \times 10^{-6}$
Birra 3	$2,62 \times 10^{-5}$	$9,36 \times 10^{-7}$
	(mg/Kg di prodotto)	(mg/Kg di prodotto)
Passato di pomodoro	9,47	n.r.
Polpa di pomodoro	21,60	n.r.
Concentrato di pomodoro	21,36	n.r.
Succo di pomodoro	11,24	n.r.
	(mg/100 g di prodotto)	(mg/100 g di prodotto)
Miele 1	1,04	0,09
Miele 2	1,26	0,05
Miele 3	5,67	0,16

n.d. = non determinato ; n.r. = non rilevabile

BIBLIOGRAFIA

(1) F. Lo Coco, L. Ceccon, C. Valentini, *Atti XIV Congr. Naz. Merceologia*, Pescara, 27-29 settembre 1990, pag. 579