RESOLUTION OIV-OENO 643-2020

MONOGRAPHIE ÜBER ADSORBIERENDES KUGELFÖRMIGES GRANULAT AUS STYROL-DIVINYLBENZOL

DIE GENERALVERSAMMLUNG,

GESTÜTZT auf Artikel 2 Absatz 2 b) ii des Übereinkommens vom 3. April 2001 zur Gründung der Internationalen Organisation für Rebe und Wein,

BESCHLIESST, den Internationalen Önologischen Kodex durch die folgende Monographie zu ergänzen:

Adsorbierendes kugelförmiges Granulat aus Styrol-Divinylbenzol

CAS-Nr. 9003-69-4

1. Gegenstand, ursprung und anwendungsgebiet

Das adsorbierende Granulat ermöglicht die Reduzierung oder Beseitigung von als „muffig-erdig“ charakterisierten sensorischen Abweichungen durch ein physikalisches Adsorptionsverfahren.

Das adsorbierende Granulat wird auf eine Säule gegeben, die den Normen für den Kontakt mit Lebensmitteln entspricht, um zu ermöglichen, dass der Most oder Wein entsprechend den Spezifikationen des Internationalen Önologischen Kodex der OIV über das Granulat perkoliert. Es adsorbiert übelriechende Verbindungen, deren Molekülgröße kleiner als seine Porengröße ist. Die gewünschte Wirkung wird durch die Kombination des Volumens des Granulats aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer erreicht, das durch die Porengröße und die Geschwindigkeit bestimmt wird, mit der der Most oder der Wein über das Granulat geleitet wird. Im Gegensatz zu Fruchtsäften, die mit dem gleichen Granulat behandelt werden, ist die Durchflussgeschwindigkeit bei dieser Anwendung extrem hoch.

2. Zusammensetzung

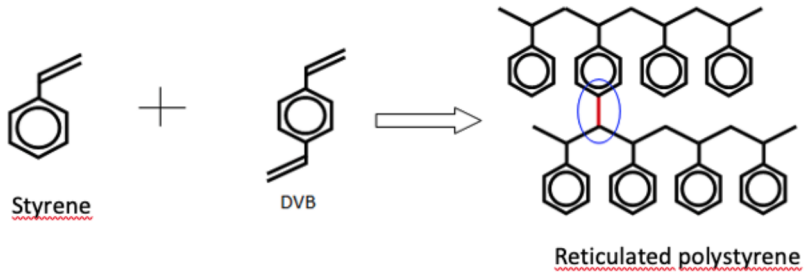
Das adsorbierende Granulat aus Styrol-Divinylbenzol muss nach der guten Herstellungspraxis aus folgenden Stoffen hergestellt werden: Styrol oder Ethylbenzol bzw. Vinylbenzol (CAS-Nr. 100-42-5) und Divinylbenzol oder Diethylenbenzol (CAS-Nr. 1321-74-0), die zu den Stoffen zählen, die für die Verwendung in Materialien und

Beglaubigte Ausführung Paris-videokonferenz, 26 November 2022
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

© OIV 2020

Gegenständen zugelassen sind, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen (siehe Literatur 1).

Sie werden durch Polymerisation von Divinylbenzol (DVB) in Gegenwart von Styrol (oder Vinylbenzol) hergestellt, das als Vernetzungsmittel dient. Die Ausgangskonzentration von Styrol kann um 0,5 % bis maximal 40 % variieren.



Das vernetzte Styrol-Divinylbenzol-Copolymer ist völlig unlöslich. Es bildet meistens das Skelett von Ionenaustauscherharzen oder Elektrodialysemembranen, bevor diese beschickt werden.

Das adsorbierende Granulat hat eine Partikelgröße von 600 bis 750 Mikrometer und entwickelt eine spezifische Oberfläche von größer oder gleich 700 m2/g bei Porendurchmessern von maximal 1 - 40 nm.

Die Inertheit des Granulats aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer muss beachtet werden.

Das adsorbierende Granulat muss vom Lieferanten mit reinem Ethanol (100 % vol.) vorbehandelt werden, um Restmonomere zu entfernen. Es muss vor der Verwendung gemäß den Anweisungen des Herstellers gereinigt und konditioniert werden.

3. Kennzeichnung

Die wesentlichen Merkmale müssen auf dem Etikett angegeben werden, insbesondere die Chargennummer, das Verfallsdatum und die Lagerbedingungen.

4. Merkmale

Das Granulat liegt in Form von weißen, porösen und geruchslosen Kugeln vor. Es wird mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 30 – 40 % konditioniert aufbereitet und verpackt. Gegebenenfalls wird Natriumchlorid, zugesetzt, um ein Austrocknen zu vermeiden.

© OIV 2020

5. Grenzwerte UND PRÜFVERFAHREN

5.1. Allgemeines

Adsorbierende Granulate aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer oder nicht vernetzte Harze, die in der Behandlung von Lebensmitteln eingesetzt werden, müssen folgende Anforderungen erfüllen:

- Sie dürfen ihre Bestandteile nicht in Mengen an Lebensmittel abgeben, die die menschliche Gesundheit gefährden könnten oder zu einer unannehmbaren Veränderung der Zusammensetzung des Lebensmittels oder zu einer Veränderung seiner sensorischen Eigenschaften führen.
- Die Bestimmung der Freisetzung organischer Substanzen (Bestimmung des organischen Kohlenstoffs: TOC) und Migrationstests für spezifische Inhaltsstoffe werden vom Hersteller an Lebensmittelsimulanzien unter den üblichen Bedingungen von Migrationstests durchgeführt. Diese Tests sind für den Erhalt einer Marktzulassung für Harze oder Granulate aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer oder anderen Materialien, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen, zwingend erforderlich.
- Für die Anwendung des adsorbierenden Granulats aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer bei Most und Wein kann die Migration der spezifischen Bestandteile des Granulats anhand von 3 Simulanzien erfolgen: Wasser, Essigsäure 3 % (w/v) und Ethanol (20 % vol.). Es können weitere Konzentrationen für Anwendungen bei besonderen Erzeugnissen (z.B. Likörweine) getestet werden.
- Die Kontaktzeit für Migrationstests beträgt 4 Stunden und ist viel länger als die Kontaktzeit des Mosts oder Weins, die bei der Behandlung einige Minuten nicht überschreitet.

5.2. Bestimmung des organischen Gesamtkohlenstoffs (TOC)

5.2.1. Kontrollreagenzien

- Destilliertes und/oder entionisiertes Prüfwasser mit einer Leitfähigkeit von weniger als 20 µS/cm bei 25 °C und einem TOC-Gehalt von weniger als 0,2 mg/L.

© OIV 2020

5.2.2. Durchführung

- 1 Säule vorbereiten und 100 mL Prüfwasser aus dieser Säule für einen Blindversuch entnehmen, der TOC-Gehalt (Cb) muss kleiner als 0,5 mg/L sein.
- 100 mL adsorbierendes Granulat vorbereiten, dessen Gewicht bestimmt wurde, unter Aufrechterhaltung der bei der Anwendung auftretenden Höchsttemperatur (z.B. 20 °C),
- 100 mL Prüfwasser in jede Säule füllen, nach und nach das adsorbierende Granulat zugeben, das in ein Volumen von 100 mL eingetaucht werden muss. Nach der Sedimentation wird das Harz durch Vibration und seitliches Klopfen auf ein konstantes Volumen verdichtet.
- 2 L Prüfwasser über das Harz perkolieren, Durchflussrate 1000 mL pro Stunde,
- 24 Stunden ruhen lassen,
- 5 aufeinanderfolgende Fraktionen von 100 mL Prüfwasser auffangen, das über 100 mL adsorbierendes Granulat perkoliert wurde (Durchflussrate 500 mL/h),
- Die TOC-Bestimmung an den 5 Fraktionen und den Fraktionen des Blindversuchs wird unter Verwendung eines automatischen TOC-Analysators durchgeführt.

5.2.3. Ergebnisse

Die Summe der Ergebnisse der TOC-Werte der einzelnen Fraktionen abzüglich des TOC-Werts der Blindprobe darf 10 mg/L nicht überschreiten. (Akzeptanzkriterien).

5.3. Migrationstests für bestimmte Bestandteile: Styrol und Divinylbenzol

5.3.1. Ziele

Überprüfung, ob das Profil der organischen Verunreinigungen oder bestimmter Bestandteile des adsorbierenden Granulats nach der Vorbehandlung durch den Hersteller konform ist:

- a/ Schätzung der Gesamtmenge der flüchtigen organischen Verunreinigungen (Styrol und Divinylbenzol), die auf dem adsorbierenden Granulat vorhanden sind,
- b/ Schätzung des Anteils dieser Verunreinigungen, die in eine Lösung mit einer Extraktionskraft (Lösungsmittel oder Simulanzien) übertreten können, die mit der

© OIV 2020

von Most und Wein vergleichbar ist.

5.3.2. Erforderliche Lösungsmittel oder Simulanzien

- Prüfwasser: destilliertes und/oder entionisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit von weniger als 20 µS/cm bei 25 °C und einem TOC-Gehalt von weniger als 0,2 mg/L
- Ethylalkohol (20 % vol.), der ausschließlich aus reinem Ethylalkohol und destilliertem und/oder entionisiertem Wasser gewonnen wird
- Essigsäure (3 %), hergestellt durch Mischen von 3 Massenteilen Essigsäure und 97 Massenteilen destilliertem und/oder entionisiertem Wasser

5.3.3. Durchführung

- Pro Simulanz eine Säule vorbereiten und 100 mL Prüfwasser aus dieser Säule für einen Blindversuch entnehmen,
- 100 mL adsorbierendes Granulat vorbereiten, dessen Gewicht bestimmt wurde,
- unter Aufrechterhaltung der bei der Anwendung auftretenden Höchsttemperatur (z.B. 20 °C),
- 100 mL Prüfwasser in jede Säule füllen, nach und nach das adsorbierende Granulat zugeben, das in ein Volumen von 100 mL eingetaucht werden muss. Nach der Sedimentation wird das Harz durch seitliches Klopfen auf ein konstantes Volumen verdichtet.
- 2 L Prüfwasser und eines jeden Lösungsmittels oder jeder Simulanzlösung über das Harz perkolieren, Durchflussrate 1000 mL pro Stunde
- 4 Stunden ruhen lassen,
- 5 aufeinanderfolgende Fraktionen von 100 mL Simulanz auffangen, der über 100 mL adsorbierendes Granulat perkoliert wurde (Durchflussrate 500 mL/h),
- Die Analyse der Bestandteile an 5 Fraktionen, die von jeder Simulanzlösung, des Prüfwassers und im Blindversuch aufgefangen wurden, erfolgt nach der Methode in Anhang 1.

© OIV 2020

5.3.4. Ergebnisse

Die spezifischen Migrationsgrenzwerte (SML) entsprechen der analytischen Nachweisgrenze, d.h. für Divinylbenzol, SML = nicht nachgewiesen (ND), wobei die Nachweisgrenze 0,02 mg/kg beträgt.

6. Anwendungsgrenzen

- Die sensorischen Eigenschaften des Weins dürfen durch die Behandlung nicht verändert werden.
- Die Farbe des Weins darf durch die Behandlung nicht sichtbar verändert werden.
- Die Konzentration von Metallkationen in Wein darf durch die Behandlung nicht erheblich verringert werden.
- Der pH-Wert des Mosts oder des Weins darf durch die Behandlung nicht erheblich verändert werden.
- Das Harz darf an den Most oder Wein keine Stoffe abgegeben, die ihn verändern könnten.
- Die Verringerung des Alkoholgehalts des Weins darf nicht mehr als 0,1 % betragen.
- Der Anwender kann Konditionierungs- und/oder Regeneriermittel verwenden, die sich aus Wasser und anorganischen Säuren, Basen oder Salzen zusammensetzen, sofern das konditionierte oder regenerierte Harz mit Wasser gespült wird, um die Konditionierungs- und Regeneriermittel vollständig zu entfernen, bevor der Most oder Wein eingeführt wird.

7. Festlegung des volumens des adsorbierenden granulats (bettvolumen) und des durchflusses des zu behandelnden mosts oder weins (bv/h)

Es wird empfohlen Laboruntersuchungen durchzuführen, um die Mengen des adsorbierenden Granulats und den Durchfluss festzulegen, die auf die Behandlung von großen Mengen zu übertragen sind.

© OIV 2020

7.1. Material

- Chromatographiesäule, Durchmesser 10 mm, Länge 250 mm mit 2 PTFE-Fritten an den Säulenenden, Porengröße 50 µm
- peristaltische Pumpe
- 5 L oder 10 L mit Geosmin verunreinigter Most oder Wein pro Versuch
- Adsorbierendes Granulat aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer

7.2. Methode

Zur Bestimmung der optimalen Flussrate (BV/h) für die Beseitigung von Geosmin wird der Test mit 5 oder 10 mL Granulat durchgeführt, was jeweils einem Volumen von 5 oder 10 Litern des zu behandelnden Mosts oder Weins entspricht, so dass das Verhältnis zwischen Harz und Volumen des zu behandelnden Mosts oder Weins 1 : 1000 beträgt.

Vor der Behandlung des Mosts müssen der Pektinabbau und eine Filtration erfolgen, so dass der Most eine Trübung von weniger als 10 NTU aufweist, um die Poren des Granulats nicht zu verstopfen.

- Das Granulat wird gründlich mit Wasser (Osmosewasser) gereinigt, auf die Säule gegeben und durch Klopfen verdichtet.
- Der Wein oder Most wird anhand der peristaltischen Pumpe mit einer zuvor bestimmten Durchflussrate über die Säule geleitet. Der Ausgangsdurchfluss des Weins wird alle 30 Minuten anhand einer Bürette überprüft, um sicherzustellen, dass es zu keiner Verstopfung kommt. Nach der Behandlung werden das freie und das gesamte SO2 überprüft, um den Gehalt in Wein ggf. anzupassen.
- Um sicherzustellen, dass die Behandlung keine negativen Auswirkungen auf den Most oder Wein hat, werden Analysen an den behandelten 5 oder 10 Litern durchgeführt (Tabelle 1).

Tabelle 1: vor und nach der Behandlung durchzuführende Analysen

-	Rot	Weiß

© OIV 2020

Alkoholgehalt	X bei Wein	X bei Wein
Restzucker	X bei Wein	X bei Wein
Gesamtzucker	X bei Wein	X bei Wein
Flüchtige Säure	X	X
Gesamtsäure	X	X
pH	X	X
Freies und gesamtes SO_2	X	X
DO 280 nm	X	X
DO 320 nm	X	X
DO 420 nm or CIELAB	X	X
DO 520 nm or CIELAB	X	
DO 620 nm or CIELAB	X	

Die Menge des adsorbierenden Granulats und der Durchfluss werden unter Berücksichtigung der Eliminationsrate angepasst, die durch die Analyse (SPME-GC-MS, interne Methode COFRAC akkreditierte Laboratorien), oder im Falle einer dringenden Behandlung, durch einfache Verkostung ermittelt und dann durch eine Analyse bestätigt wurde.

8. Regenerierung

Das adsorbierende Granulat kann nach Durchleiten der Gesamt- oder Teilmenge des Mosts oder Weins höchstens fünf Mal regeneriert werden.

Die Regenerierung erfolgt in der Säule durch Durchleiten einer 4 M Natriumhydroxid-

© OIV 2020

Lösung, wobei die Flussrate je nach Art der Pumpe möglichst niedrig zu halten ist (z.B. 20 BV/h).
Die Spülung wird mit Trinkwasser durchgeführt, das einen bekannten pH-Wert aufweist (Ausgangs-pH-Wert), bis das Natriumhydroxid entfernt ist. Die Kontrolle der Spülung erfolgt durch Messung des pH-Werts des Spülwassers, der dem Ausgangs-pH-Wert entsprechen muss.

9. Anwendungsbedingungen

Die Aufbewahrung, Verwendung und Regenerierung des adsorbierenden Granulats sowie ihre Entsorgung als Abfall müssen entsprechend den Techniken erfolgen, die für Materialien im Kontakt mit Lebensmitteln zugelassen sind. Der Lieferant muss alle notwendigen Informationen über ihre Verwendung und Regenerierung bereitstellen. Nach den geltenden Rechtsvorschriften wird das Granulat in zugelassenen Zentren für die Behandlung von industriellen Abfällen zu Zwecken des Recyclings, insbesondere durch Depolymerisation, abgeliefert.

10. Literatur:

1. Verordnung (EG) Nr. 1935/2004
2. Verordnung (EU) Nr. 10/2011 geändert, Tabelle 1 Anhang 1
3. FDA Vorschriften gemäß Titel 21 des Code of Federal Regulations (CFR), Teil 173 – Secondary Direct Food Additives permitted in food for human consumption, §173.65

Anhang 1 Bestimmung von Styrol und Divinylbenzol in Weinen

(Typ IV-Methode)

1. Warnhinweis

Anwender der vorliegenden Methode sollten mit den aktuellen Laborpraktiken vertraut sein. Das vorliegende Dokument ist nicht dazu bestimmt, Sicherheitsfragen in Bezug auf die Anwendung der Methode zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, angemessene Gesundheits- und Sicherheitspraktiken festzulegen und die Einhaltung der geltenden nationalen Rechtsvorschriften und den Umweltschutz zu gewährleisten.

© OIV 2020

2. Anwendungsgebiet

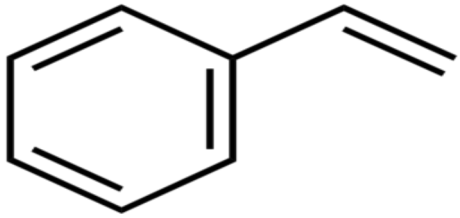
Migrationstests für bestimmte Bestandteile

3. Ziele

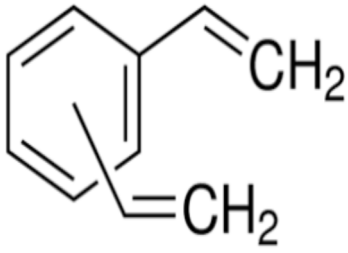
Überprüfung, ob das Profil der organischen Verunreinigungen oder bestimmter Bestandteile des adsorbierenden Granulats nach der Vorbehandlung durch den Hersteller konform ist.

a/ Schätzung der Gesamtmenge der flüchtigen organischen Verunreinigungen, die auf dem adsorbierenden Granulat vorhanden sind,

b/ Schätzung des Anteils dieser Verunreinigungen, die in eine Lösung mit einer Extraktionskraft (Lösungsmittel oder Simulanzien) übertreten können, die mit der von Most und Wein vergleichbar ist.



Styrol



Divinylbenzol

Es gibt drei Formen von Divinylbenzol: ortho, meta und para.

4. Normative Verweise

ISO 78-2: Chemie – Gestaltung von Normen

5. Prinzip der Methode

Bei der Methode wird die Gaschromatographie in Verbindung mit der Massenspektrometrie angewendet. Die Probe wird im Headspace durch Festphasen-Mikroextraktion (SPME) extrahiert. Für die Vorbereitung der Wein-/Mostprobe werden in eine SPME-Flasche etwa 2 g NaCl in 10 mL Wein/Most und 50 µL einer

© OIV 2020

Lösung von Ethylheptanoat (20 mg/L, interner Standard) gegeben. Die Flasche wird verschlossen und 5 Minuten geschüttelt. Der hier verwendete interne Standard wird als Beispiel angeführt, es können andere interne Standards verwendet werden.

Für die Messung werden sechs Kalibrierpunkte aus einer Stammlösung verwendet, die alle zu untersuchenden Verbindungen enthält.

6. Reagenzien und Arbeitslösungen

Sofern nicht anders angegeben, sind für die Analyse nur Reagenzien von anerkannter Analysequalität sowie destilliertes oder demineralisiertes Wasser bzw. Wasser gleichwertiger Reinheit zu verwenden.

7. Reagenzien

- Wasser für Analysezwecke (Norme ISO 3696), Qualität I oder II
- Ethanol (CAS-Nr. 64-17-5)
- Natriumchlorid (CAS-Nr. 7647-14-5
- Ethylheptanoat (CAS-Nr. 106-30-9
- Divinylbenzol (CAS-Nr. 1321-74-0
- Styrol (CAS-Nr. 100-42-5)

8. Arbeitslösungen

Für jede Verbindung und für den internen Standard (Ethylheptanoat) wird eine Stammlösung in Ethanol (1 g/L) hergestellt.

Anhand der einzelnen Stammlösungen werden Arbeitslösungen in Ethanol in den Konzentrationen hergestellt, die es ermöglichen, den gesamten Messbereich abzudecken.

9. Kalibrierlösungen

Um die Rückführbarkeit auf das internationale Einheitensystem (S.I.) zu gewährleisten, muss die Kalibrierreihe mit Lösungen von 12 % vol. Ethanol (5.1.2) erstellt werden, die 6 Punkte des Messbereichs abdecken (1 - 100 µg·L-1). Diese Lösungen sind vor der

© OIV 2020

Analyse frisch herzustellen und für den einmaligen Gebrauch bestimmt.
Die Kalibriergleichung ist eine quadratische Gleichung.

10. Geräte

Die Geräte sind als Beispiel angegeben. Die angewendete GC/MS-Technik ermöglicht Varianten und Optimierungen, die bei jeder Hardwarekonfiguration erforderlich sein können.

- GC-MS mit Split/Splitless-Injektor und MS-Detektor
- Kapillarsäule mit stationärer apolarer Phase, 5 % Phenylmethylpolysiloxan (z.B. HP-5MS, 30m x 0,25 mm x 0,25 µm Schichtdicke) oder entsprechend
- 100 µL-, 1 µL- und 10 µL-Mikrospritzen, kalibriert
- 20 mL-SPME-Flaschen, perforierte Verschlusskapsel mit teflonbeschichtetem Deckel
- System für Festphasen-Mikroextraktion (SPME) mit 100 µm Polydimethylsiloxan-Faser
- Waage
- Die Waage muss eine Genauigkeit von ± 0,1 mg aufweisen.
- Messgefäße

Messgefäße zur Herstellung der Reagenzien und Kalibrierlösungen der Klasse A

11. Probenahme

11.1. Probenvorbereitung

In eine 20 mL-SPME-Flasche (6.4) 10 mL Wein/Most, etwa 2 g NaCl (5.1.3)und 50 µL einer Lösung von Ethylheptanoat (interner Standard,20 mg/L) (5.1.4) geben.
Die Flasche wird mit einer perforierten Kapsel mit teflonbeschichtetem Deckel (6.4) verschlossen.

11.2. Durchführung (GC/MS)

© OIV 2020

11.2.1. Extraktion

Die Headspace-Festphasenmikroextraktion wird 25 Minuten bei Umgebungstemperatur durchgeführt.

11.2.2. Einspritzung

Die Faser wird 10 Minuten im Injektor desorbiert.
Splitless-Injektor, 260 °C
Helium-Durchfluss: 2 mL/min

11.2.3. Einstellungen des Gaschromatographen

- Säule: 5MS UI 30m x 0,25mm x 0,25µm
- Transferlinie: 300°C
- Ofen: 45 °C
- dann 2 °C/min bis 80 °C
- dann 3 °C/min bis 92 °C
- dann 40 °C/min bis 300 °C
- dann 300 °C, 2 Minuten
- Gesamtdauer: 28,7 Minuten

11.2.4. Messbedingungen

- Quellentemperatur: 230 °C
- Quadrupoltemperatur: 150 °C
- Erfassung: SIM

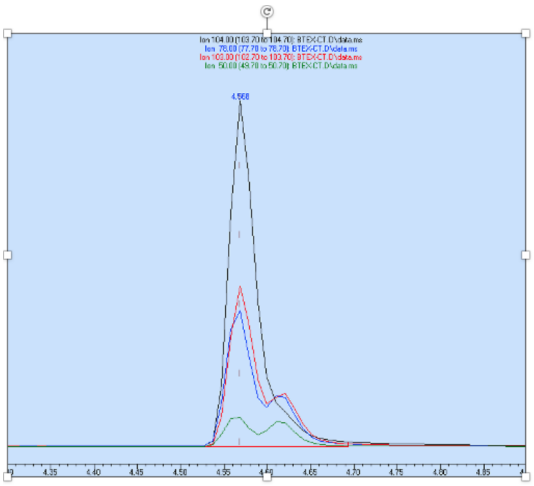
	Tr (min)	Ionen Quanti	Ionen Quali
Ethylheptanoat	15.0	88	113 / 101 / 158

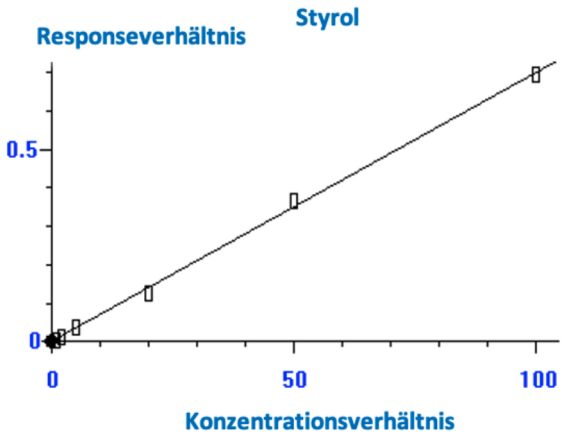
© OIV 2020

Styrol	5.0	104	78 / 103 / 50
m,p-Divinylbenzol	15.4 & 16.1	130	128 / 115

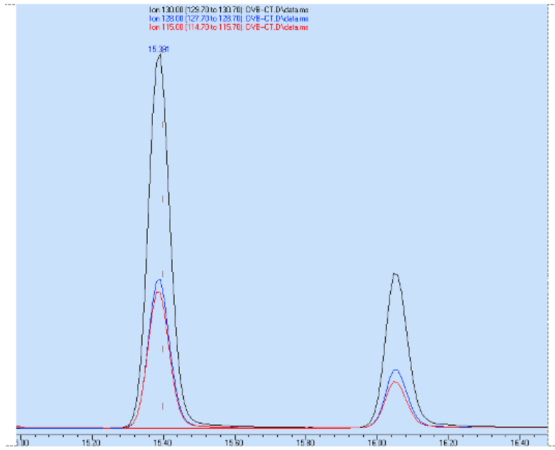
12. Ergebnisse

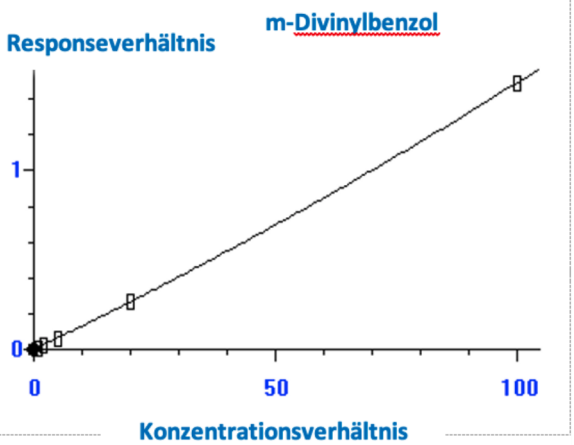
Beispiel eines Chromatogramms und einer Kalibrierkurve für Styrol





Beispiel eines Chromatogramms und einer Kalibrierkurve für Divinylbenzol





© OIV 2020

13. Angabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in µg/L angegeben.

© OIV 2020

Beglaubigte Ausführung Paris-videokonferenz, 26 November 2022
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA