

RESOLUTION OIV-OENO 643-2020

MONOGRAPHIE SUR LES BILLES ADSORBANTES DE STYRENE-DIVINYLBENZENE

L'ASSEMBLEE GENERALE,

VU L'ARTICLE 2, paragraphe 2 b) ii de l'accord du 3 avril 2001 portant création de l'Organisation internationale de la vigne et du vin,

DECIDE de compléter le *Codex œnologique international* par la monographie suivante :

Billes adsorbantes de styrène – divinylbenzène

N° CAS 9003-69-4

1. OBJET, ORIGINE ET DOMAINE D'APPLICATION

Les billes adsorbantes permettent la réduction ou l'élimination des déviations organoleptiques caractérisées « moisis-terreux » par un procédé physique d'adsorption.

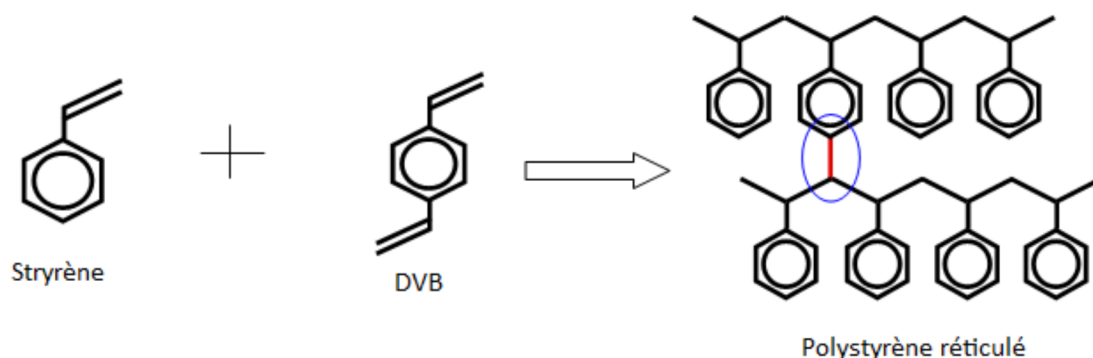
Les billes adsorbantes sont placées dans des colonnes répondant aux normes du contact alimentaire pour permettre la percolation du moût ou du vin conformément aux fiches décrites dans le Code des pratiques œnologiques de l'OIV. Elles adsorbent les molécules malodorantes dont les dimensions sont inférieures à celles de la taille de leurs pores. L'effet recherché est atteint par la combinaison du volume de billes du copolymère de styrène-divinylbenzène déterminé par la taille des pores et la vitesse de passage du moût ou du vin sur les billes. Contrairement aux traitements des jus de fruits avec ces mêmes billes, les débits pour cette application sont extrêmement rapides.

2. COMPOSITION

Les billes adsorbantes de styrène-divinylbenzène doivent être fabriquées selon les bonnes pratiques de fabrication à partir des substances suivantes : styrène ou éthénylbenzène ou vinylbenzène N° CAS : 100-42-5 et divinylbenzène ou diéthénylbenzène N° CAS : 1321-74-0 faisant partie des substances approuvées pour une utilisation dans les matières et articles destinés à entrer en contact avec des

denrées alimentaires. C.F 1 : références

Elles sont produites par polymérisation du divinylbenzène (DVB) en présence de styrène (ou vinylbenzène) comme agent de réticulation, la concentration initiale du Styrène peut varier de 0,5% à un maximum de 40%



Le copolymère de styrène-divinylbenzène réticulé est complètement insoluble. Il constitue dans la majorité des cas, le squelette des résines échangeuses d'ions ou des membranes d'électrodialyse avant leur greffage.

Les billes adsorbantes ont une granulométrie comprise entre 600 et 750 micromètres et développent une surface spécifique supérieure ou égale à 700 m²/g avec des diamètres de pores compris entre 1 et 40 nm maximum.

L'inertie des billes du copolymère de styrène-divinylbenzène doit être satisfaite.

Les billes adsorbantes doivent subir un prétraitement ou pré-conditionnement par le fournisseur, à l'éthanol absolu (à 100 % vol) afin d'éliminer les monomères résiduels. Elles doivent être lavées et conditionnées avant utilisation, conformément aux instructions du fabricant.

3. ETIQUETAGE

Les principales caractéristiques doivent être indiquées sur l'étiquette, notamment le numéro de lot, la date de péremption et les conditions de conservation.

4. CARACTERES

Elles se présentent sous la forme de billes blanches poreuses inodores. Elles sont préparées et conditionnées sous forme humide dans 30 à 40 % d'eau, éventuellement

additionnée de chlorure de sodium, afin d'éviter tout dessèchement.

5. LIMITES ET METHODES D'ESSAIS

5.1. Généralités

Les billes adsorbantes du copolymère styrène-divinylbenzène ou résines non greffées, utilisées dans le traitement des denrées alimentaires doivent répondre aux impératifs suivants :

- Elles ne doivent pas transférer leurs constituants dans les denrées alimentaires en quantités qui pourraient mettre en danger la santé de l'homme, ou entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires ou une altération de leurs caractéristiques organoleptiques ;
- La détermination du relargage des substances organiques (dosage du carbone organique : COT) et les tests de migration des constituants spécifiques sont effectués par le fabricant en utilisant les "simulateurs d'aliments" dans les "conditions conventionnelles d'essai de migration". Ces tests sont obligatoires pour obtenir toute autorisation de mise en marché de résines ou des billes adsorbantes du copolymère styrène-divinylbenzène ou de tout matériau en contact.
- L'application au moût et au vin des billes adsorbantes du copolymère styrène-divinylbenzène impose de déterminer la migration des constituants spécifiques des billes à l'aide de 3 simulants. La détermination de la migration des constituants spécifiques doit être conduite avec les simulants suivants : l'eau, l'acide acétique à 3% (p/v) et l'éthanol à 20% vol. Des concentrations supplémentaires peuvent être testées pour répondre à des applications sur des produits particuliers (ex vins de liqueur...).
- Le temps de contact pour les tests de migration est de 4 h, il est très largement supérieur au temps de contact du moût ou du vin dans les conditions du traitement qui ne dépasse pas quelques minutes.

5.2. Dosage du Carbone Organique Total (COT)

5.2.1. Réactifs de contrôle

- Eau d'essai distillée et/ou désionisée ayant une conductivité inférieure à 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25 °C et une teneur en COT inférieure à 0,2 mg/L.

5.2.2. Protocole

- Préparer 1 colonne et récupérer 100 mL d'eau d'essai de cette colonne pour un essai à blanc, la teneur en COT (Cb) doit être inférieure à 0,5 mg/L.
- Préparer 100 ml de billes adsorbantes dont on aura déterminé le poids.

Tout en maintenant la température maximale qui pourra être rencontrée lors de l'utilisation (par ex 20 °C).

- introduire 100 mL d'eau d'essai dans chaque colonne, ajouter progressivement les billes adsorbantes qui doivent être immergées jusqu'à un volume de 100 mL. Après sédimentation vibrer la colonne pour tasser la résine jusqu'à volume constant par un tapotement latéral.
- Percoler 2 L d'eau d'essai à travers la résine, à un débit de 1000 mL par heure.
- Maintenir en stagnation pendant 24 heures.
- Collecter 5 fractions successives de 100 mL de l'eau d'essai ayant percolé à travers de 100 mL de billes adsorbantes à un débit de 500 mL/h.
- Procéder à l'analyse du COT sur les 5 fractions collectées et sur l'essai à blanc (Cb) en utilisant un analyseur automatique de COT.

5.2.3. Résultats

La somme des résultats des analyses du COT de chaque collecte déduite de la valeur du COT d'essai à blanc ne doit pas dépasser 10 mg/L (critères d'acceptabilité).

5.3. Test de migration des constituants spécifiques : styrène et divinylbenzène

5.3.1. Objectif

Vérifier que le profil d'impuretés organiques ou constituants spécifiques des billes adsorbantes après prétraitement du fabricant est conforme :

a/ estimer la quantité totale d'impuretés organiques volatiles (styrène et

divinylbenzène) présentes sur les billes adsorbantes.

b/ estimer la part de ces impuretés pouvant migrer dans une solution ayant un pouvoir extractant (solvants ou simulants) comparable à celui du moût et du vin.

5.3.2. Solvants ou simulants requis

Les solvants suivants sont requis

- Eau d'essai : eau distillée et/ou désionisée ayant une conductivité inférieure à 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25°C et une teneur en COT inférieure à 0,2 mg/L
- Alcool éthylique à 20 % vol. obtenu à partir d'alcool éthylique absolu et d'eau distillée et/ou désionisée
- Acide acétique à 3 % réalisé par un mélange de 3 parties, en masse, d'acide acétique avec 97 parties en masse d'eau distillée et/ou désionisée.

5.3.3. Protocole

- Préparer 1 colonne par simulant et prélever 100 ml d'eau d'essai de cette colonne pour un essai à blanc.
- Préparer 100 mL de billes adsorbantes dont on aura déterminé le poids.
- Tout en maintenant la température maximale qui pourra être rencontrée lors de l'utilisation (par ex 20 °C).
- Introduire 100 mL d'eau d'essai dans chaque colonne, ajouter progressivement les billes adsorbantes qui doivent être immergées jusqu'à un volume de 100 mL. Après sédimentation, tasser la résine jusqu'à volume constant par un tapotement latéral.
- Passer à travers les résines, à un débit de 1000 mL par heure, 2 L d'eau d'essai et de chaque solvant ou simulant.
- Maintenir en stagnation pendant 4 heures.
- Collecter 5 fractions successives de 100 mL de simulant ayant percolé à travers de 100 mL de billes adsorbantes à un débit de 500 mL/h.
- Procéder à l'analyse des constituants spécifiques sur les 5 fractions collectées de chaque simulant, de l'eau d'essai et sur l'essai à blanc suivant la méthode décrite en annexe 1.

5.3.4. Résultats

Les limites de migration spécifique (LMS) sont celles de limite de détection analytique soit pour le divinylbenzène, LMS = non détecté (ND) sachant que la LD : 0,02 mg/kg

6. LIMITES D'UTILISATION

- Le traitement ne doit pas changer les caractères organoleptiques du vin.
- Le traitement ne doit pas modifier visiblement la couleur du vin.
- Le traitement ne doit pas diminuer de manière significative la concentration des cations métalliques dans le vin.
- Le traitement ne doit pas modifier de manière significative le pH du moût ou du vin.
- La résine ne doit pas donner au vin ou au moût des substances qui pourraient l'altérer.

La diminution du titre alcoométrique du vin ne doit pas être supérieure à 0,1 %.

L'opérateur peut utiliser des agents conditionnants et/ou régénérants composés d'eau et d'acides inorganiques, bases ou sels à condition que la résine conditionnée ou régénérée soit rincée à l'eau jusqu'à élimination complète des agents conditionnants et régénérants avant l'introduction du moût ou du vin.

7. DETERMINATION DU VOLUME DES BILLES ADSORBANTES (BED VOLUME) ET DU DEBIT DU MOUT OU DU VIN A TRAITER (BV/h)

Il est recommandé de procéder à des tests en laboratoire afin de déterminer les quantités de billes et le débit à appliquer à transposer au traitement en grand volume.

7.1. Matériel

- Colonne de chromatographie, de diamètre de 10 mm et d'une longueur de 250 mm avec aux extrémités 2 frittés en PTFE de diamètre de pores de 50 µm.
- Une pompe péristaltique.
- 5 L ou 10 L de moût ou vin contaminé en géosmine par essai.

- Billes adsorbantes du copolymère styrène/divinylbenzène.

7.2. Méthode

Pour déterminer le débit optimal d'élimination de la géosmine (BV/h), le test est appliqué sur un volume de 5 ou 10 mL de billes (BV) ce qui correspond réciproquement à un volume de vin ou de moût à traiter de 5 ou 10 litres afin d'avoir un ratio résine/volume de vin ou de moût à traiter de 1000. Le débit optimal se situe dans une fourchette de 150 à 250 BV/h

Le moût à traiter devra subir une dégradation préalable de ses pectines et à une filtration de façon à présenter une turbidité inférieure à 10 NTU afin de ne pas obstruer les pores des billes.

- Les billes adsorbantes sont lavées abondamment à l'eau (eau osmosée) puis sont placées dans la colonne et tassées par tapotement sur la colonne.
- Le vin ou le moût est introduit dans la colonne à l'aide de la pompe péristaltique à un débit prédéterminé. Le débit de sortie du vin est contrôlé toutes les 30 minutes à l'aide d'une burette graduée, pour s'assurer que la résine ne se colmate pas. Après traitement, Le contrôle du SO₂ libre et du SO₂ total est effectué, pour réajuster, si besoin, leur teneur dans le vin.
- Pour vérifier que le traitement n'a pas d'impact négatif sur le moût ou le vin, des analyses sont effectuées sur les 5 ou 10 litres traitées (Tableau 1).

	rouges	blancs
Titre alcoométrique	X sur vin	X sur vin
Sucres résiduels	X sur vin	X sur vin
Sucres totaux	X sur moût	X sur moût
Acidité volatile	X	X
Acidité totale	X	X
pH	X	X

SO2 libre et total	X	X
DO 280nm	X	X
DO 320nm	X	X
DO 420nm ou CIELAB	X	X
DO 520nm ou CIELAB	X	
DO 620nm ou CIELAB	X	

Tableau 1 : Analyses à effectuer avant et après traitement

La quantité de billes adsorbantes et le débit seront réajustés en fonction du taux d'élimination de la géosmine donné par l'analyse (méthode SPME GC-MS, (méthode interne laboratoires accrédités COFRAC) ou par simple dégustation si le traitement est urgent, confirmé ensuite par analyse.

8. REGENERATION

Les billes adsorbantes peuvent être régénérées cinq fois maximum, après passage du volume total ou partiel du moût ou du vin.

La régénération est réalisée dans la colonne par passage d'une solution d'hydroxyde de sodium 4 M avec un débit le plus lent possible selon le type de pompe (par exemple de 20 BV/h).

Le rinçage s'effectue avec de l'eau potable de pH connu (pH initial), jusqu'à élimination de l'hydroxyde de sodium ; Le contrôle du rinçage se fait par mesure du pH de l'eau de rinçage qui doit être identique au pH initial.

9. CONDITIONS D'UTILISATION

La conservation, l'utilisation des billes adsorbantes ainsi que leur régénération et leur élimination en tant que déchets doivent être effectuées selon les techniques admises pour les matériaux en contact. Le fournisseur est tenu d'apporter toutes les informations nécessaires pour leur emploi et leur régénération. Selon la législation en

vigueur, les billes adsorbantes sont déposées dans des centres agréés de traitement des déchets industriels à des fins de recyclage notamment par dépolymérisation.

10. REFERENCES

1. Règlement (CE) n° 1935/2004 □
2. Règlement (UE) n° 10/2011 modifié, tableau 1 annexe1
3. FDA regulations as found in Title 21 of the Code of Federal Regulations (CFR), Part 173 – Secondary Direct Food Additives permitted in food for human consumption, §173.65

Annexe 1

Dosage du styrène et du divinylbenzène dans les vins

(Méthode de type IV)

Avertissement

Il convient que l'utilisateur de la présente publication connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. La présente publication n'est pas censée aborder les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité, et de s'assurer du respect de la réglementation nationale en vigueur et de l'environnement.

1. Domaine d'application

TEST DE MIGRATION DES CONSTITUANTS SPECIFIQUES

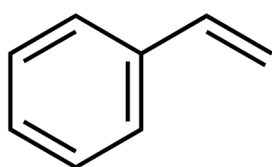
2. Objectif

Vérifier que le profil d'impuretés organiques ou constituants spécifiques des billes adsorbantes après prétraitement du fabricant est conforme

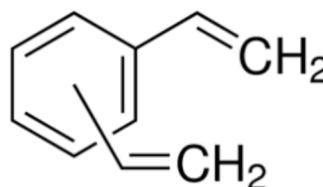
a/ estimer la quantité totale d'impuretés organiques volatiles présentes sur les billes

adsorbantes

b/ estimer la part de ces impuretés pouvant migrer dans une solution ayant un pouvoir extractant (solvants ou simulants) comparable à celui du moût et du vin



Styrène



Divinylbenzène

Le divinylbenzène existe sous 3 formes : ortho, méta et para.

3. Références normatives

1. ISO 78-2 : Chimie – Plans de normes

4. Principe de la méthode

La méthode utilisée est la chromatographie en phase gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse. L'extraction de l'échantillon se fait en espace de tête par la technique de micro-extraction sur phase solide (SPME). L'échantillon de vin/moût est préparé par introduction dans un flacon SPME de 2 g environ de NaCl dans 10 mL de vin/moût et 50 µL d'une solution d'heptanoate d'éthyle (standard interne) à 20 mg/L. Le flacon est fermé et agité pendant 5 minutes. Le standard interne utilisé ici l'est à titre d'exemple, et d'autres standards internes sont possibles.

Pour la mesure, six points de calibrage sont utilisés à partir d'une solution mère contenant l'ensemble des molécules étudiées.

5. Réactifs et solutions de travail

Au cours de l'analyse, sauf indications contraires, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée ou déminéralisée, ou de l'eau de pureté équivalente

5.1. Réactifs

5.1.1. Eau pour usage analytique (norme ISO 3696) qualité I ou II.

5.1.2. Ethanol; (CAS 64-17-5)

5.1.3. Chlorure de sodium; (CAS 7647-14-5)

5.1.4. Heptanoate d'éthyle; (CAS 106-30-9)

5.1.5. Divinylbenzène; (CAS 1321-74-0)

5.1.6. Styrène; (CAS 100-42-5)

5.2. Solutions de travail

Des solutions mères individuelles à 1 g/L sont préparées dans l'éthanol pour chaque molécule ainsi que pour l'étalon interne (heptanoate d'éthyle).

A partir des solutions mères individuelles, des solutions filles mélanges sont préparées dans l'éthanol aux concentrations souhaitées afin de pouvoir couvrir l'ensemble de la gamme de mesure.

5.3. Solutions de calibrage

Afin d'assurer le raccordement au plus près au système international d'unité (S.I.) la gamme de calibrage doit être réalisée avec des solutions à 12% v/v d'éthanol (5.1.2) couvrant en 6 points la gamme de mesure (de 1 à 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Ces solutions sont préparées au moment de l'analyse et à usage unique.

L'équation de calibrage est une équation du second degré.

6. Appareillage

L'appareillage est donné à titre d'exemple. La technique GC/MS utilisée permettant des variantes ou des optimisations nécessaires à chaque configuration matérielle.

6.1. GC-MS équipé d'un injecteur "split – splitless" et d'un détecteur à spectromètre de masse.

6.2. Colonne capillaire de phase stationnaire apolaire, 5 % phénylméthylpolysiloxane (ex : HP-5MS, 30m x 0,25 mm x 0,25 μm de film) ou équivalente.

6.3. Microseringues 100 μL , 1 μL et 10 μL étalonnées.

6.4. Vial SPME de 20 mL, fermant avec une capsule perforée, et opercule à face téflonée.

6.5. Système de microextraction sur phase solide (SPME), avec fibre revêtue d'un film de polydiméthylsiloxane de 100 μm d'épaisseur.

6.6. Balance

Celle-ci doit avoir une précision de 0.1 mg.

6.7. Verrerie de mesure

Les verreries de mesure pour la préparation des réactifs et des solutions de calibrage sont de classe A.

7. Echantillonnage

7.1. Echantillons pour essais

10 mL de vin/moût sont placés dans un vial SPME en verre de 20 mL (6.4), avec 2 g environ de NaCl (5.1.3), et 50 µL d'une solution d'heptanoate d'éthyle (standard interne) à 20 mg/L (5.1.4).

Le vial est scellé avec une capsule perforée et opercule à face téflonée (6.4).

8. Mode opératoire GC/MS

8.1. Extraction

L'extraction Head Pace – SPME se fait pendant 25 minutes à température ambiante.

8.2. Injection

La désorption de la fibre se fait pendant 10 minutes dans l'injecteur

Injecteur à 260°C en mode splitless

Débit hélium : 2 mL/min

8.3. Paramétrage chromatographe en phase gazeuse

Colonne : 5MS UI 30m x 0,25mm x 0,25µm

Ligne de transfert : 300°C

Four : 45°C

Puis 2°C/min jusqu'à 80°C

Puis 3°C/min jusqu'à 92°C

Puis 40°C/min jusqu'à 300°C

Puis 300°C pendant 2 minutes

Temps de run : 28,7 minutes

8.4. Acquisition

Température source : 230°C

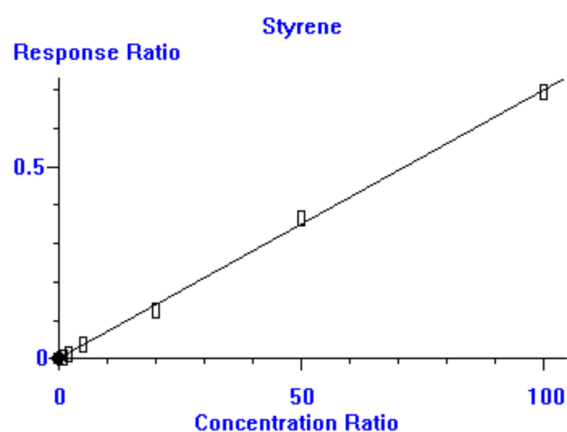
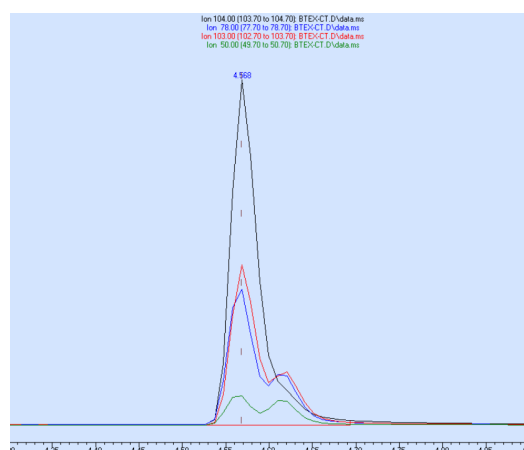
Température quad : 150°C

Acquisition : SIM

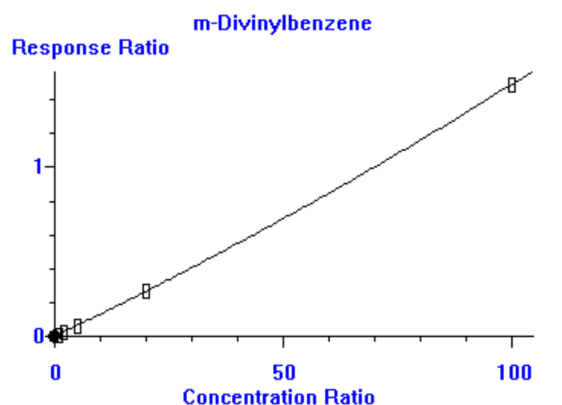
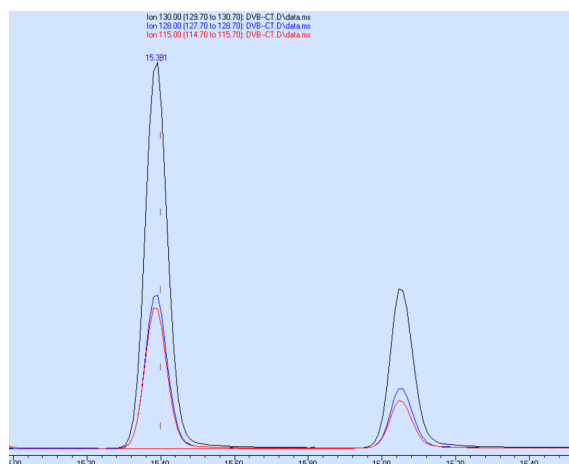
	Tr (min)	Ions Quanti	Ions Quali
Heptanoate d'éthyle	15,0	88	113 / 101 / 158
Styrène	5,0	104	78 / 103 / 50
m,p-Divinylbenzène	15,4 & 16,1	130	128 / 115

9. Résultats

Exemple de chromatogramme et de courbe de calibration pour le styrène



Exemple de chromatogramme et de courbe de calibration pour le divinylbenzène



10. Expression des résultats

Les résultats sont exprimés en $\mu\text{g/L}$.