RISOLUZIONE OIV-OENO 643-2020

MONOGRAFIA SULLE SFERE ADSORBENTI IN STIRENE-DIVINILBENZENE

L'ASSEMBLEA GENERALE,

VISTO L'ARTICOLO 2, paragrafo 2 b) ii dell'Accordo del 3 aprile 2001 che istituisce l'Organizzazione internazionale della vigna e del vino,

DECIDE di completare il Codex enologico internazionale con la monografia seguente:

Sfere adsorbenti in stirene-divinilbenzene

N. CAS: 9003-69-4

1. OGGETTO, ORIGINE E CAMPO D'APPLICAZIONE

Attraverso un processo fisico di adsorbimento, le sfere adsorbenti consentono la riduzione o anche l'eliminazione delle deviazioni organolettiche di tipo "muffa-terra".

Le sfere adsorbenti vengono poste all'interno di colonne conformi alla normativa sui materiali destinati al contatto con gli alimenti affinché abbia luogo la percolazione del vino o del mosto secondo quanto riportato nelle schede descritte nel Codice internazionale delle pratiche enologiche dell'OIV. La loro funzione è adsorbire le molecole responsabili delle deviazioni organolettiche, caratterizzate da una dimensione inferiore al diametro dei pori. L'effetto desiderato si ottiene combinando il volume di sfere di copolimero di stirene-divinilbenzene, determinato dalla dimensione dei pori, e la velocità di passaggio del vino o del mosto sulle sfere. A differenza del trattamento dei succhi di frutta con le stesse sfere, nell'ambito di questa applicazione la portata è molto alta.

2. COMPOSIZIONE

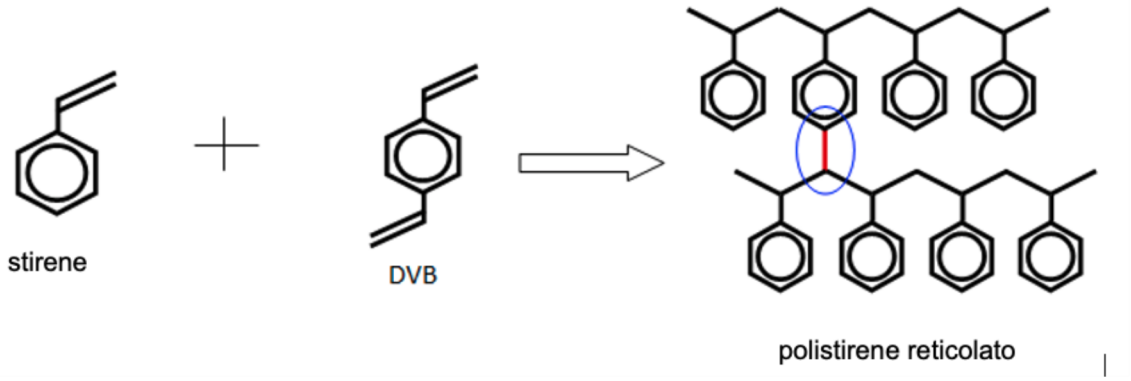
Le sfere adsorbenti in stirene-divinilbenzene devono essere fabbricate secondo le buone pratiche di fabbricazione a partire dalle seguenti sostanze: stirene o etenilbenzene o vinilbenzene N. CAS 100-42-5 e divinilbenzene o dietenilbenzene N. CAS 1321-74-0, facenti parte delle sostanze il cui uso è autorizzato in materiali e oggetti destinati a venire a contatto con gli alimenti (cfr. 1 Bibliografia).

Le sfere sono prodotte tramite polimerizzazione del divinilbenzene (DVB) in presenza

Esemplare certificato conforme Parigi, videoconferenza, 12 novembre 2020
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2020

di stirene (o vinilbenzene) che funge da agente di reticolazione e la concentrazione iniziale dello stirene può variare dallo 0,5% a un massimo del 40%.



Il copolimero reticolato di stirene-divinilbenzene è completamente insolubile. Nella maggior parte dei casi, costituisce lo scheletro delle resine a scambio ionico o delle membrane per elettrodialisi prima dell'aggraffatura.

La dimensione delle sfere adsorbenti va da 600 a 750 μm; esse sviluppano una superficie specifica superiore o uguale a 700 m2/g, con diametri dei pori che vanno da 1 a massimo 40 nm.

È necessario che le sfere di copolimero di stirene-divinilbenzene rimangano inerti.

Al fine di eliminare i monomeri residui, le sfere adsorbenti devono essere sottoposte a pretrattamento o precondizionamento con etanolo assoluto (al 100% vol.) da parte del fornitore. Devono essere lavate e condizionate prima dell'uso, conformemente alle istruzioni del fabbricante.

3. ETICHETTATURA

In etichetta devono essere indicate le caratteristiche principali, in particolare il numero di lotto, la data di scadenza e le condizioni di conservazione.

4. CARATTERISTICHE

Si presentano sotto forma di sfere bianche porose e inodori. Sono preparate e condizionate con il 30-40% di acqua, eventualmente con l'aggiunta di cloruro di sodio, per evitarne l'essiccazione.

Esemplare certificato conforme Parigi, videoconferenza, 12 novembre 2020
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2020

5. LIMITI E METODI DI ANALISI

5.1. Aspetti generali

Le sfere adsorbenti di copolimero di stirene-divinilbenzene o resine non aggraffate utilizzate nella trasformazione alimentare devono necessariamente soddisfare i requisiti seguenti:

- Non devono trasferire i loro componenti agli alimenti in quantità tali da mettere in pericolo la salute umana o da comportare un'alterazione inaccettabile della composizione dell'alimento o un'alterazione delle sue caratteristiche organolettiche.
- La determinazione del rilascio di sostanze organiche (dosaggio del carbonio organico totale: TOC), nonché i test di migrazione di componenti specifici, sono eseguiti dal fabbricante utilizzando "simulanti alimentari" alle "condizioni convenzionali di test della migrazione". Per l'ottenimento di qualunque autorizzazione all'immissione in commercio di resine o sfere adsorbenti di copolimero di stirene-divinilbenzene o di qualsiasi materiale destinato a venire a contatto con gli alimenti, la conduzione di questi test è obbligatoria.
- L'uso delle sfere adsorbenti di copolimero di stirene-divinilbenzene nei vini e nei mosti comporta la determinazione della migrazione dei componenti specifici delle sfere tramite l'ausilio di 3 simulanti. Nello specifico, la determinazione della migrazione dei componenti specifici deve essere condotta con acqua, acido acetico al 3% (p/v) ed etanolo al 20% vol. Per soddisfare applicazioni su particolari prodotti (ad esempio vini liquorosi), è possibile testare concentrazioni aggiuntive.
- Nei test di migrazione, il tempo di contatto è pari a 4 ore, un tempo di contatto molto più lungo di quanto in realtà non avvenga per vini e mosti nelle condizioni di trattamento (che non supera i pochi minuti).

5.2. Dosaggio del carbonio organico totale (TOC)

5.2.1 Reagenti di controllo

- Acqua di prova: acqua distillata e/o deionizzata con conduttività inferiore a 20 µS/cm a 25 °C e contenuto di TOC inferiore a 0,2 mg/L.

Esemplare certificato conforme Parigi, videoconferenza, 12 novembre 2020
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2020

5.2.1. Procedimento

- Preparare una colonna e recuperare 100 mL di acqua di prova da questa colonna per il bianco. Il contenuto di TOC per il bianco (Cb) deve essere inferiore a 0,5 mg/L.
- Preparare 100 mL di sfere adsorbenti, il cui peso sia stato determinato.

Mantenendo la temperatura massima che si potrebbe raggiungere durante l'uso (ad es. 20 °C):

- introdurre 100 mL d'acqua di prova nella colonna e aggiungere gradualmente i 100 mL di sfere adsorbenti (le sfere devono essere completamente sommerse). Dopo la sedimentazione, battendo lateralmente, scuotere la colonna per compattare la resina fino a volume costante.
- Percolare 2 L di acqua di prova attraverso la resina a una portata di 1000 mL/h.
- Mantenere la stagnazione per 24 ore
- Raccogliere 5 frazioni sequenziali di 100 mL di acqua di prova percolati attraverso 100 mL di sfere adsorbenti a una portata di 500 mL/h.
- Eseguire l'analisi del TOC sulle 5 frazioni raccolte e sul bianco (Cb) utilizzando un analizzatore automatico per il TOC.

5.2.2. Risultati

La somma dei risultati delle analisi del TOC di ogni frazione raccolta dedotta del valore TOC del bianco non deve superare i 10 mg/L (criteri di accettabilità).

5.3. Test di migrazione dei componenti specifici: stirene e divinilbenzene

5.3.1. Obiettivo

Verificare la conformità del profilo delle impurezze organiche o dei componenti specifici delle sfere adsorbenti dopo il pretrattamento da parte del fabbricante:

a. stimare la quantità totale di impurezze organiche volatili (stirene e divinilbenzene) presenti sulle sfere adsorbenti;

Esemplare certificato conforme Parigi, videoconferenza, 12 novembre 2020
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2020

b. stimare quante di queste impurezze possono migrare in una soluzione che possiede un potere estraente (solventi o simulanti) paragonabile a quello del mosto e del vino.

5.3.2. Solventi o simulanti richiesti

Sono richiesti i seguenti solventi:

- acqua di prova: acqua distillata e/o deionizzata con conduttività inferiore a 20 µS/cm a 25 °C e contenuto di TOC inferiore a 0,2 mg/L,
- alcool etilico al 20% vol. ottenuto da alcool etilico assoluto e acqua distillata e/o deionizzata,
- acido acetico al 3% ottenuto da una miscela di acido acetico e acqua distillata e/o deionizzata con un rapporto di 3:97 (m/m).

5.3.3. Procedimento

- Preparare una colonna per ogni simulante e prelevare 100 mL di acqua di prova da questa colonna per il bianco.
- Preparare 100 mL di sfere adsorbenti, il cui peso sia stato determinato.
- Mantenendo la temperatura massima che si potrebbe raggiungere durante l'uso (ad es. 20 °C), introdurre 100 mL d'acqua di prova in ogni colonna, aggiungere gradualmente le sfere adsorbenti che devono essere immerse fino ad un volume di 100 mL. Dopo la sedimentazione, battendo lateralmente, compattare la resina fino a volume costante.
- Percolare 2 L di acqua di prova e di ciascun solvente o simulante attraverso le resine a una portata di 1000 mL/h.
- Mantenere la stagnazione per 4 ore.
- Raccogliere 5 frazioni sequenziali di 100 mL di simulante, percolati attraverso 100 mL di sfere adsorbenti con una portata di 500 mL/h.
- Seguendo il metodo descritto nell'allegato 1, effettuare l'analisi dei componenti specifici delle 5 frazioni raccolte di ciascun simulante e dell’acqua di prova e del bianco.

Esemplare certificato conforme Parigi, videoconferenza, 12 novembre 2020
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2020

5.3.4. Risultati

I limiti di migrazione specifici (LMS) sono quelli del limite di rivelabilità analitica per il divinilbenzene, LMS = non rilevato (NR), LOD = 0,02 mg/kg.

6. LIMITI DI IMPIEGO

- Il trattamento non deve alterare le caratteristiche organolettiche del vino.
- Il trattamento non deve alterare visibilmente il colore del vino.
- Il trattamento non deve ridurre in maniera significativa la concentrazione di cationi metallici nel vino.
- Il trattamento non deve modificare in maniera significativa il pH del vino o del mosto.
- La resina non deve cedere al vino o al mosto sostanze che potrebbero alterarli.
- La riduzione del titolo alcolometrico del vino non deve superare lo 0,1%.

L'operatore può utilizzare agenti condizionanti e/o rigeneranti composti da acqua e acidi inorganici, basi o sali, a condizione che la resina condizionata o rigenerata sia risciacquata con acqua fino alla completa rimozione degli agenti condizionanti e rigeneranti prima di introdurre il vino o il mosto.

7. DETERMINAZIONE DEL VOLUME DI SFERE ADSORBENTI (BED VOLUME, BV) E DELLA PORTATA DEL VINO O DEL MOSTO DA TRATTARE (BV/H)

Si raccomandano prove di laboratorio per determinare le quantità di sfere e la portata da applicare per il trattamento di grandi volumi.

7.1. Apparecchiatura

- Colonna per cromatografia, 10 mm di diametro e 250 mm di lunghezza con 2 estremità sinterizzate in PTFE con diametro dei pori di 50 µm,
- una pompa peristaltica,
- 5 L o 10 L di vino o mosto contaminato con geosmina per analisi

Esemplare certificato conforme Parigi, videoconferenza, 12 novembre 2020
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2020

- sfere adsorbenti di copolimero di stirene-divinilbenzene.

7.2. Metodo

Per determinare la portata ottimale di rimozione della geosmina (BV/h), condurre il test su un volume di 5 o 10 mL di sfere (BV) che corrisponde rispettivamente a un volume di 5 o 10 litri di vino o mosto da trattare per avere un rapporto resina/volume di vino o di mosto di 1:1000. La portata ottimale è compresa tra 150 e 250 BV/h.

Per avere una torbidità inferiore a 10 NTU e per evitare l'ostruzione dei pori delle sfere, il mosto da trattare deve essere sottoposto preventivamente a degradazione delle pectine in esso contenute e a filtrazione.

- Lavare accuratamente le sfere adsorbenti con acqua (acqua osmotizzata), quindi posizionarle nella colonna e impacchettarle.
- Introdurre il vino o il mosto nella colonna utilizzando la pompa peristaltica a una portata predeterminata. Per evitare il colmataggio della resina, controllare la portata in uscita ogni 30 minuti con l'ausilio di una buretta graduata. Dopo il trattamento, controllare l'SO2 libera e l'SO2 totale, per riaggiustare, se necessario, il loro contenuto nel vino.
- Per verificare che il trattamento non abbia un impatto negativo sul vino o sul mosto, condurre delle analisi sui 5 o 10 litri trattati (tabella 1).

Tabella 1: Analisi da condurre prima e dopo il trattamento

-	Rossi	Bianchi
Titolo alcolometrico	X /vino	X /vino
Zuccheri residui	X/vino	X /vino
Zuccheri totali	X /mosto	X /mosto
Acidità volatile	X	X
Acidità totale	X	X

Esemplare certificato conforme Parigi, videoconferenza, 12 novembre 2020
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2020

pH	X	X
SO_2 libera e SO_2 totale	X	X
DO a 280 nm	X	X
DO a 320 nm	X	X
DO a 420 nm o spazio colore Lab	X	X
DO a 520 nm o spazio colore Lab	X	
DO a 620 nm o spazio colore Lab	X	

Riaggiustare la quantità di sfere adsorbenti e la portata in base alla velocità di rimozione della geosmina fornita dall'analisi (SPME-GC/MS, metodo interno dei laboratori accreditati COFRAC) o dalla semplice degustazione (da confermare successivamente tramite analisi) se il trattamento è urgente.

8. RIGENERAZIONE

Dopo il passaggio totale o parziale del volume del mosto o del vino, le sfere adsorbenti possono essere rigenerate fino a cinque volte.

La rigenerazione avviene su colonna, facendo passare una soluzione di idrossido di sodio 4M alla più bassa velocità possibile a seconda del tipo di pompa (ad esempio 20 BV/h).

Il risciacquo viene effettuato con acqua potabile a pH noto (pH iniziale), fino all'eliminazione dell'idrossido di sodio. Il controllo del risciacquo si esegue misurando il pH dell'acqua di risciacquo che deve risultare identico al pH iniziale.

9. CONDIZIONI D'USO

La conservazione, l'uso, la rigenerazione e lo smaltimento delle sfere adsorbenti devono avvenire secondo le tecniche autorizzate per i materiali destinati al contatto

Esemplare certificato conforme Parigi, videoconferenza, 12 novembre 2020
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2020

con gli alimenti. Il fornitore è tenuto a fornire tutte le informazioni necessarie per l'uso e la rigenerazione. Conformemente alla legislazione in vigore, le sfere adsorbenti vengono depositate in centri autorizzati per il trattamento dei rifiuti industriali e riciclate in particolare mediante depolimerizzazione.

10. BIBLIOGRAFIA

1. Regolamento (CE) n. 1935/2004
2. Regolamento (UE) n. 10/2011 e s.m.i., tabella 1 allegato 1
3. Regolamentazione FDA come da titolo 21 del Code of Federal Regulations (CFR), parte 173 – "Secondary Direct Food Additives permitted in food for human consumption", §173.65

Allegato 1 Dosaggio dello stirene e del divinilbenzene nei vini (Metodo di tipo IV)

1. Avvertenza

È necessario che il lettore della presente pubblicazione abbia familiarità con le attuali pratiche di laboratorio. Nell'ambito della presente pubblicazione non vengono affrontati i problemi di sicurezza eventualmente legati all'attuazione delle pratiche in essa descritte. È responsabilità dell'utilizzatore stabilire le pratiche adeguate in materia di igiene e sicurezza nonché garantire l'ottemperanza alla normativa nazionale in vigore e il rispetto dell'ambiente.

2. Campo d'applicazione

TEST DI MIGRAZIONE DEI COMPONENTI SPECIFICI

3. Obiettivo

Verificare la conformità del profilo delle impurezze organiche o dei componenti specifici delle sfere adsorbenti dopo il pretrattamento da parte del fabbricante.

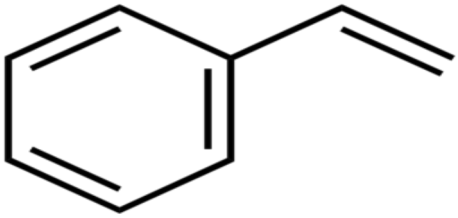
a. Stimare la quantità totale di impurezze organiche volatili presenti sulle sfere

Esemplare certificato conforme Parigi, videoconferenza, 12 novembre 2020
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

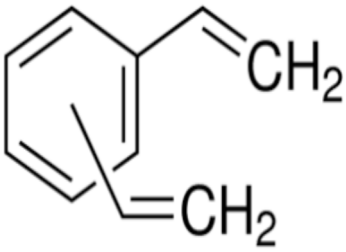
© OIV 2020

adsorbenti;

b. stimare quante di queste impurezze possono migrare in una soluzione che possiede un potere estrattivo (solventi o simulanti) paragonabile a quello del mosto e del vino.



Stirene



Divinilbenzene

Le configurazioni del divinilbenzene sono 3: orto, meta e para.

4. Riferimenti normativi

- ISO 78-2: Chimica – Standard

5. Principio del metodo

Il metodo utilizzato è la gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa. Il campione viene estratto nello spazio di testa, utilizzando la tecnica della microestrazione in fase solida (SPME).

Si prepara il campione di vino/mosto introducendo in un vial per SPME circa 2 g di NaCl in 10 mL di vino/mosto e 50 µL di una soluzione di eptanoato di etile (standard interno) a una concentrazione di 20 mg/L. Il vial viene chiuso e messo sotto agitazione per 5 min. Lo standard interno utilizzato nell'ambito del presente documento è solo a titolo esemplificativo ed è pertanto possibile utilizzare altri standard interni.

Per la misurazione, si costruisce una curva di calibrazione a sei punti partendo da una soluzione madre contenente l'insieme delle molecole analizzate.

Esemplare certificato conforme Parigi, videoconferenza, 12 novembre 2020
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2020

6. Reagenti e soluzioni di lavoro

Nel corso dell'analisi, salvo indicazione contraria, utilizzare unicamente reagenti di qualità analitica riconosciuta e acqua distillata o demineralizzata (oppure acqua di purezza equivalente).

7. Reagenti

- Acqua per uso analitico (norma ISO 3696) di qualità I oppure II
- Etanolo (N. CAS 64-17-5)
- Cloruro di sodio (N. CAS 7647-14-5)
- Eptanoato di etile (N. CAS 106-30-9)
- Divinilbenzene (N. CAS 1321-74-0)
- Stirene (N. CAS 100-42-5)

8. Soluzioni di lavoro

Per ogni molecola e per lo standard interno (eptanoato di etile) si preparano singole soluzioni madre a 1 g/L in etanolo.

Partendo dalle singole soluzioni madre, si preparano le soluzioni figlie miscelate in etanolo e alle concentrazioni desiderate, in modo da coprire l'intero intervallo di misura.

9. Soluzioni di calibrazione

Al fine di assicurare la massima tracciabilità rispetto al Sistema internazionale di unità di misura (SI), l'intervallo di calibrazione deve essere realizzato con soluzioni al 12% (v/v) in etanolo (5.1.2) che coprano l'intervallo di misura (da 1 a 100 µg·L-1) in 6 punti. Queste soluzioni vengono preparate al momento dell'analisi e sono monouso.

L'equazione di calibrazione che si ottiene è una funzione di secondo grado.

Esemplare certificato conforme Parigi, videoconferenza, 12 novembre 2020
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2020

10. Strumentazione

La strumentazione citata nel presente documento è solo a titolo esemplificativo. La tecnica GC-MS utilizzata consente varianti o ottimizzazioni necessarie per ogni configurazione della strumentazione.

- Sistema GC-MS dotato di iniettore "split-splitless" e rivelatore a spettrometria di massa
- Colonna capillare con fase stazionaria apolare, 5% di fenilmetilpolisilossano (ad es. HP-5MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm di film) o equivalent
- Microsiringhe da 100 µL, 1 µL e 10 µL graduate
- Vial per SPME da 20 mL, richiudibili con capsula a vite forata e setto in teflon
- Sistema di microestrazione in fase solida (SPME), con fibra rivestita con un film in polidimetilsilossano dello spessore di 100 µm
- Bilancia
- Deve avere una precisione di 0,1 mg.
- Vetreria da laboratorio

La vetreria per la preparazione dei reagenti e delle soluzioni di calibrazione deve essere di classe A.

11. Preparazione dei campioni

11.1. Campioni per la prova

Porre 10 mL di vino/mosto in un vial per SPME in vetro da 20 mL (6.4), con 2 g circa di NaCl(5.1.3) e 50 µL di soluzione di eptanoato di etile (standard interno) a una concentrazione di 20 mg/L (5.1.4).
Chiudere il vial bene con un tappo a vite forato e setto in teflon (6.4).

11.2. Procedimento GC-MS

11.2.1. Estrazione

Estrazione nello spazio di testa; effettuare la SPME per 25 minuti a temperatura

Esemplare certificato conforme Parigi, videoconferenza, 12 novembre 2020
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2020

ambiente.

11.2.2. Iniezione

Effettuare il desorbimento della fibra per 10 minuti nell'iniettore.
Iniettore a 260 °C in modalità splitless.
Flusso di elio: 2 mL/min.

11.2.3. Parametri del gascromatografo

- Colonna: 5MS UI 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
- Temperatura della linea di trasferimento: 300 °C
- Forno: 45 °C
- Poi a 2 °C/min fino a 80 °C
- Quindi a 3 °C/min fino a 92 °C
- Poi a 40 °C/min fino a 300 °C
- Infine a 300 °C per 2 min
- Durata della corsa: 28,7 min

11.2.4. Acquisizione

- Temperatura sorgente: 230 °C
- Temperatura Quad: 150 °C
- Acquisizione: SIM

	Durata della corsa (min)	Ioni (Quant.)	Ioni (Qual.)
Eptanoato di etile	15.0	88	113 / 101 / 158
Stirene	5.0	104	78 / 103 / 50

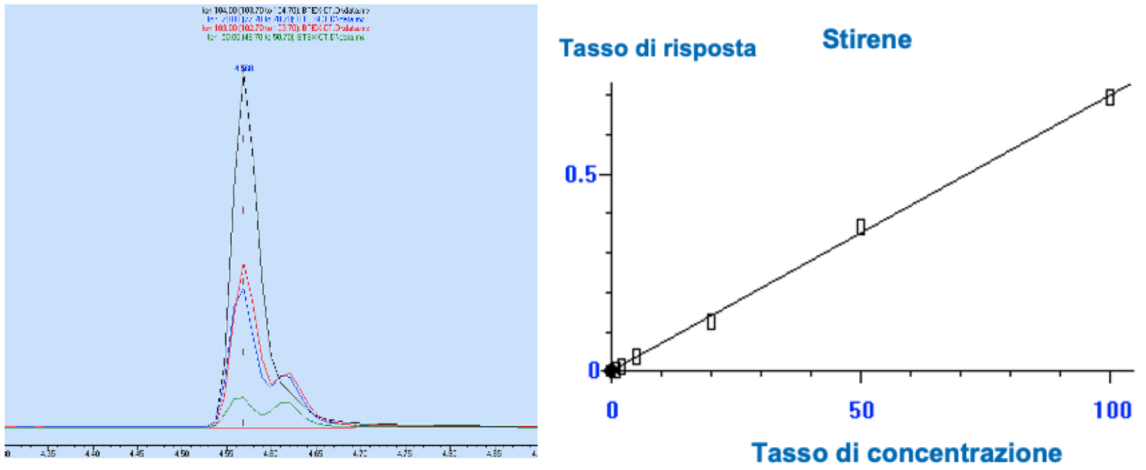
Esemplare certificato conforme Parigi, videoconferenza, 12 novembre 2020
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2020

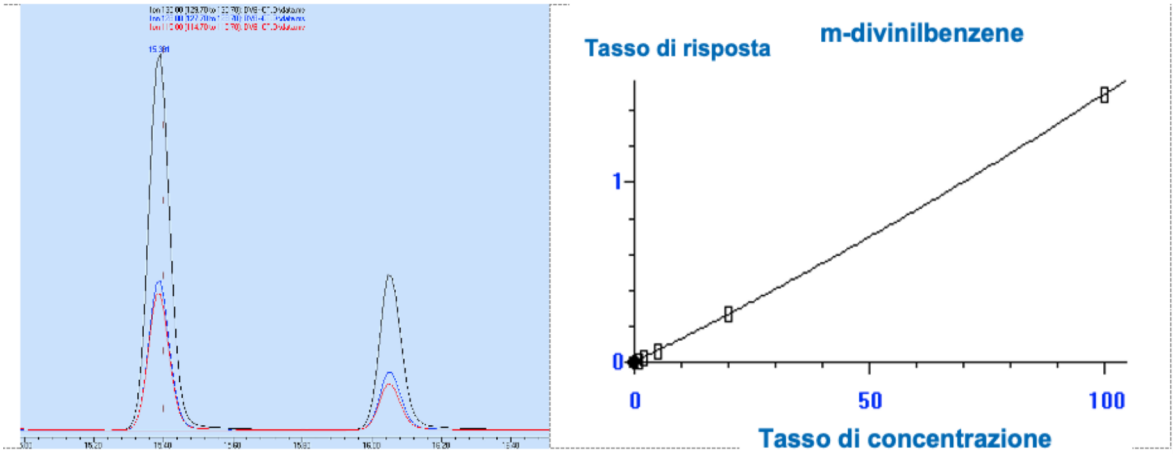
m,p-divinilbenzene	15.4 & 16.1	130	128 / 115

12. Risultati

Esempio di cromatogramma e della curva di calibrazione per lo stirene



Esempio di cromatogramma e della curva di calibrazione per il divinilbenzene



Esemplare certificato conforme Parigi, videoconferenza, 12 novembre 2020
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2020

13. Espressione dei risultati

I risultati sono espressi in µg/L.

Esemplare certificato conforme Parigi, videoconferenza, 12 novembre 2020
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2020