



RESOLUTION OIV-OENO 553-2016

ANALYSE FLÜCHTIGER VERBINDUNGEN IN WEIN MITTELS GASCHROMATOGRAPHIE

DIE GENERALVERSAMMLUNG,

gestützt auf Artikel 2 Absatz 2 iv des Übereinkommens vom 3. April 2001 zur Gründung der Internationalen Organisation für Rebe und Wein,

auf Vorschlag der Unterkommission „Analysemethoden“,

BESCHLIESST, den Anhang A der *Sammlung internationaler Analysemethoden* durch folgende TYP IV-Methode zu ergänzen:

ANALYSE FLÜCHTIGER VERBINDUNGEN IN WEIN MITTELS GASCHROMATOGRAPHIE

1 - Anwendung

Die vorliegende Methode dient der Analyse flüchtiger Verbindungen von Weinen mit einem Zuckergehalt von weniger als 20 g/L.

Bei Weinen mit einem Zuckergehalt von mehr als 20 g/L ist eine vorherige Destillation (wie für die Bestimmung des Alkoholgehalts in Volumenprozent) erforderlich, auch wenn diese zu einem bedeutenden Verlust der Verbindungen in der Probe führt.

2 - Geltungsbereich

Die Methode kann für die quantitative Bestimmung folgender Verbindungen angewendet werden (nicht erschöpfende Liste):

- Ethanal
- Ethylacetat
- Methanol
- Butan-2-ol
- Propan-1-ol
- 2-Methylpropan-1-ol
- Isoamylacetat
- Butan-1-ol
- 2-Methylbutan-1-ol
- 3-Methylbutan-1-ol
- Pentan-1-ol
- Acetoin
- Ethyllactat

Beglaubigte Ausführung
Bento Gonçalves, den 28. Oktober 2016
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung

Jean-Marie AURAND

- Hexan-1-ol
- 3-Ethoxypropanol
- Ethyloctanoat
- Furfuraldehyd
- Butan-2,3-diol (2R,3R)
- Butan-2,3-diol (2R,3S)
- Propan-1,2-diol
- Butyrolacton
- Diethylsuccinat
- Hexansäure (halbquantitativ)
- 2-Phenylethanol
- Diethylmalat
- Octansäure (halbquantitativ)
- Decansäure (halbquantitativ)

Hinweis: Diacetyl und Essigsäure können durch diese Methode nicht quantitativ bestimmt werden, sie erscheinen jedoch in den Chromatogrammen.

3 - Prinzip

Die flüchtigen Verbindungen werden durch direktes Einspritzen der mit dem internen Standard versetzten Probe mittels Gaschromatographie quantitativ bestimmt. Es wird eine polare Kapillarsäule verwendet. Der Nachweis erfolgt durch Flammenionisation.

4 - Reagenzien und Materialien

Mengen und Art der Herstellung werden als Anhaltspunkt angegeben und können erforderlichenfalls den Weinarten angepasst werden.

- 4.1 - Entmineralisiertes Wasser - (z.B. ISO 3696, Typ II oder spezifischer Widerstand $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)
- 4.2 - Ethanol [CAS-Nr. 64-17-5], Reinheit $\geq 96 \%$
- 4.3 - Hochreiner Wasserstoff für GC (z.B. $\text{H}_2\text{O} \leq 4 \text{ ppm}$; $\text{O}_2 \leq 2 \text{ ppm}$; $\text{C}_n\text{H}_m \leq 0,5 \text{ ppm}$; $\text{N}_2 \leq 4 \text{ ppm}$)
- 4.4 - Hochreines Helium für GC (z.B. $\text{H}_2\text{O} \leq 3 \text{ ppm}$; $\text{O}_2 \leq 2 \text{ ppm}$; $\text{C}_n\text{H}_m \leq 1 \text{ ppm}$; $\text{N}_2 \leq 5 \text{ ppm}$)
- 4.5 - hochreine Druckluft für GC
- 4.6 - Ethanal [CAS-Nr. 75-07-0], Reinheit $\geq 99\%$
- 4.7 - Ethylacetat [CAS-Nr. 141-78-6], Reinheit $\geq 99,5\%$
- 4.8 - Methanol [CAS-Nr. 67-56-1] Reinheit $\geq 99,8\%$
- 4.9 - Diacetyl [CAS-Nr. 431-03-08], Reinheit $\geq 99\%$
- 4.10 - Butan-2-ol [CAS-Nr. 15892-23-6], Reinheit $\geq 99,5\%$
- 4.11 - Propan-1-ol [CAS-Nr. 71-23-8], Reinheit $\geq 99,5\%$
- 4.12 - 2-Methylpropan-1-ol [CAS-Nr. 78-83-1], Reinheit $\geq 99,5\%$
- 4.13 - Isoamylacetat [CAS-Nr. 123-92-2], Reinheit $\geq 97\%$
- 4.14 - Butan-1-ol [CAS-Nr. 71-36-3], Reinheit $99,5\%$
- 4.15 - 4-Methylpentan-2-ol (interner Standard) [CAS-Nr. 108-11-2], Reinheit $\geq 99\%$
- 4.16 - 2-Methylbutan-1-ol [CAS-Nr. 137-32-6], Reinheit $\geq 99\%$

*Beglaubigte Ausführung
Bento Gonçalves, den 28. Oktober 2016
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung*

Jean-Marie AURAND

- 4.17 - 3-Methylbutan-1-ol [CAS-Nr. 125-51-3], Reinheit $\geq 99,5\%$
- 4.18 - Pentan-1-ol [CAS-Nr. 71-41-0], Reinheit $\geq 99\%$
- 4.19 - Acetoin [CAS-Nr. 513-86-0], Reinheit $\geq 96\%$
- 4.20 - Ethyllactat [CAS-Nr. 687-47-8], Reinheit $\geq 98\%$
- 4.21 - Hexan-1-ol [CAS-Nr. 111-27-3], Reinheit $\geq 99,0\%$
- 4.22 - 3-Ethoxypropanol [CAS-Nr. 111-35-3], Reinheit $\geq 97\%$
- 4.23 - Ethyloctanoat [CAS-Nr. 106-32-1], Reinheit $\geq 99\%$
- 4.24 - Furfuraldehyd [CAS-Nr. 98-01-1], Reinheit $\geq 99,0\%$
- 4.25 - Essigsäure [CAS-Nr. 64-19-7], Reinheit $\geq 99\%$
- 4.26 - Butan-2,3-diol (2R,3R) et (2R,3S) [CAS-Nr. 513-85-9], Reinheit $\geq 98\%$
- 4.27 - Propan-1,2-diol [CAS-Nr. 57-556], Reinheit $\geq 99,5\%$
- 4.28 - Butyrolacton [CAS-Nr. 96-48-0], Reinheit $\geq 99\%$
- 4.29 - Diethylsuccinat [CAS-Nr. 123-25-1], Reinheit 99%
- 4.30 - Hexansäure [CAS-Nr. 142-62-1], Reinheit $\geq 99,5\%$
- 4.31 - 2-Phenylethanol [CAS-Nr. 60-12-8], Reinheit 99%
- 4.32 - Diethylmalat [CAS-Nr. 7554-12-3], Reinheit $\geq 97\%$
- 4.33 - Octansäure [CAS-Nr. 124-07-2], Reinheit $\geq 99,5\%$
- 4.34 - Decansäure [CAS-Nr. 334-48-5], Reinheit $\geq 99,5\%$

Hinweis: Diacetyl und Essigsäure können anhand dieser Methode nicht quantitativ bestimmt werden, sie erscheinen jedoch in den Chromatogrammen.

Herstellung der Reagenzlösungen (Die Mengen sind als Beispiel angeführt und können je nach Art des zu analysierenden Matrix angepasst werden.)

- 4.35 - Wässrig-alkoholische Lösung (10 %) mit Ethanol (4.2) oder Wasser (4.1) herstellen.
- 4.36 - Lösung des internen Standards: 1 mL 4-Methylpentan-2-ol (4.15) in einen 100 mL-Messkolben (5.2) geben, bis zur Marke mit Ethanol (4.2) auffüllen. Auf Laborgefäße verteilen, diese mit dem Herstellungsdatum beschriften, im Kühlschrank aufbewahren.
- 4.37 - Interner oder externer Referenzwein (z.B. ZRM-Wein (zertifiziertes Referenzmaterial) oder Wein aus einer Laborvergleichsuntersuchung (LvU))
- 4.38 - Kalibrierstammlösung
Die Verbindungen einzeln mit einer Präzisionswaage (5.4) auf ± 1 mg genau wiegen (Nenngewicht, siehe nachstehende Tabelle). Zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten schnell etwas Ethanol (4.2) zugeben, schütteln und in einen 1 L-Messkolben (5.3) geben. Mit Ethanol spülen, 2,5 mL Methyl-4-pentanol-2 (4.15) zugeben. Mit Ethanol (4.2) ad 1 L auffüllen und homogenisieren. Auf Laborgefäße verteilen, im Gefrierschrank aufbewahren und die Wägewerte eintragen.

*Beglaubigte Ausführung
Bento Gonçalves, den 28. Oktober 2016
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung*

Verbindung	Nenn- gewicht (in mg)	Endkonzentration des Standard- gemischs 4.39 (mg/L)	Verbindung	Nenn- gewicht (in mg)	Endkonzentration des Standard- gemischs 4.39 (mg/L)
Ethanal (4.6)	500	50	Hexan-1-ol (4.21)	300	30
Ethylacetat (4.7)	1500	150	3-Ethoxypropanol (4.22)	160	16
Methanol (4.8)	650	65	Furfuraldehyd (4.24)	50	5
Diacetyl (4.9)	50	5	Ethyloctanoat (4.23)	120	12
Butan-2-ol (4.10)	160	16	Essigsäure (4.25)	5000	500
Propan-1-ol (4.11)	350	35	Butan-2,3-diol (4.26)	4000	400
2-Methylpropan-1-ol (4.12)	240	24	Propan-1,2-diol (4.27)	1000	100
Isoamylacetat (4.13)	250	25	Butyrolacton (4.28)	50	5
Butan-1-ol (4.14)	160	16	Diethylsuccinat (4.29)	500	50
2-Methylbutan-1-ol (4.16)	160	16	Hexansäure (4.30)	250	25
3-Methylbutan-1-ol (4.17)	1000	100	2-Phenylethanol (4.31)	500	50
Pentan-1-ol (4.18)	160	16	Diethylmalat (4.32)	1000	100
Acetoin (4.19)	250	25	Octansäure (4.33)	500	50
Ethyllactat (4.20)	1500	150	Decansäure	750	75

4.39 - Arbeitslösung

Die Stammlösung (4.38) wird kurz vor der Verwendung 10-fach verdünnt.

5 - Geräte

5.1 - Messkolben (Klasse A), 20 mL

5.2 - Messkolben (Klasse A), 100 mL

5.3 - Messkolben (Klasse A), 1 L

5.4 - Präzisionswaage, ± 1 mg

5.5 - Gaschromatograph mit:

Split/Splitless-Injektor

eventuell mit automatischem Probengeber

Flammenionisationsdetektor (FID)

5.6 - Fused-Silica-Kapillarsäure:

- Polare Phase, Typ Carbowax 20M

- Länge: 50 m

- Innendurchmesser: 0,32 mm

- Filmdicke: 0,45 μ m

*Beglaubigte Ausführung
Bento Gonçalves, den 28. Oktober 2016
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung*

Jean-Marie AURAND

Hinweis: Es können andere Systeme verwendet werden, sofern sie eine zufriedenstellende Trennung der Verbindungen ermöglichen.

6 - Vorbereitung der Proben

Schaumweinproben werden zuvor entgast (z.B. indem man die Probe zunächst mit einer automatischen Pipette entnimmt und sie dann in einem Gefäß stehen lässt).

Weine mit einem Zuckergehalt von mehr als 20 g/L und Mistellen werden zuvor destilliert.

Die Probe in einen 20 mL-Messkolben (5.1) geben, 0,5 mL Lösung des internen Standards (4.36) zugeben und bis zur Marke mit Wein auffüllen.

7 - Durchführung

Die Analyse erfolgt mit einem Gaschromatographen (5.5), der mit einer Kapillarsäule (5.6) ausgestattet ist.

Analysebedingungen (als Anhaltspunkt)

Trägergas (4.4): $P_{\text{Helium}} = 90 \text{ kPa}$

Hinweis: Es kann statt Helium auch Wasserstoff als Trägergas verwendet werden, Stickstoff ist jedoch zu vermeiden.

Septumspülung: 2,5 mL/min

Säulenspülung: 40 mL/min

Split-Injektion

Einspritzvolumen: 1 μL

Einspritztemperatur: 200 °C

Detektor: FID (Flammenionisation)

Detektortemperatur: 250 °C

Flamme: $P_{\text{Wasserstoff (4.3)}} = 50 \text{ kPa}$ und $P_{\text{Luft (4.5)}} = 130 \text{ kPa}$

Temperaturprogrammierung:

. temp. 1 = 32 °C bei 2,5 °C/min, bis 80 °C - $t_1 = 0 \text{ min}$

. temp. 2 = 80 °C bei 4 °C/min, bis 170 °C - $t_2 = 20 \text{ min}$

. temp. 3 = 170 °C bei 10 °C/min, bis 220 °C - $t_3 = 20 \text{ min}$

Kalibrierung

Die Kalibrierarbeitslösung (4.39) wird vor jeder Analysereihe eingespritzt.

Berechnung der Responsefaktoren:

$$RF_i = (\text{Fläche } i \times CC_{IS}) / (C_{ci} \times \text{Fläche } IS)$$

C_{ci} = Konzentration der Verbindung der Kalibrierlösung

Fläche i = Fläche der Verbindung der Kalibrierlösung

CC_{IS} = Konzentration des internen Standards der Standardlösung

Fläche IS = Fläche des internen Standards der Standardlösung

Es kann auch eine Kalibrierkurve verwendet werden.

Die Chromatogramme einer Standardlösung und eines Weins sind in den Anhängen B1 und B2 als Beispiel dargestellt.

*Beglaubigte Ausführung
Bento Gonçalves, den 28. Oktober 2016
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung*

Jean-Marie AURAND

8 - Berechnungen

Im Fall der Verwendung des Responsefaktors:

Berechnung der Konzentrationen: $C_{ci} = (\text{Fläche } i \times C_{c_{is}}) / (RF_i \times \text{Fläche } i_s)$.

9 - Genauigkeit

Siehe Anhang C

10 - Qualitätssicherung und –kontrolle

Rückführbar auf die internationalen Normen durch Masse, Volum und Temperatur.

Synthetische Mischungen oder Proben, wie zum Beispiel von Ringversuch werden für die interne Qualitätskontrolle benutzt. Eine Kontrollkarte kann verwendet werden.

11 - Ergebnisse

Die Konzentrationen werden in mg/L mit den nachstehend aufgeführten Dezimalstellen angegeben.

Analyseparameter	Dezimalstellen	Analyseparameter	Dezimalstellen
Ethanal	0	Ethylactat	0
Ethylacetat	0	Hexan-1-ol	1
Methanol	0	3-Ethoxypropanol	0
Butan-2-ol	1	Ethylactat	0
Propan-1-ol	0	Furfuraldehyd	1
2-Methylpropan-1-ol	0	Butan-2,3-diol (2R.3R)	0
Isoamylacetat	1	Butan-2,3-diol (meso)	0
Butan-1-ol	1	Propan-1,2-diol	0
2-Methylbutan-1-ol	0	Butyrolacton	0
3-Methylbutan-1-ol	0	Diethylsuccinat	0
Pentan-1-ol	1	2-Phenylethanol	0
Acetoin	0	Diethylmalat	0

Beglaubigte Ausführung
Bento Gonçalves, den 28. Oktober 2016
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung

Jean-Marie AURAND

ANHANG A Literatur

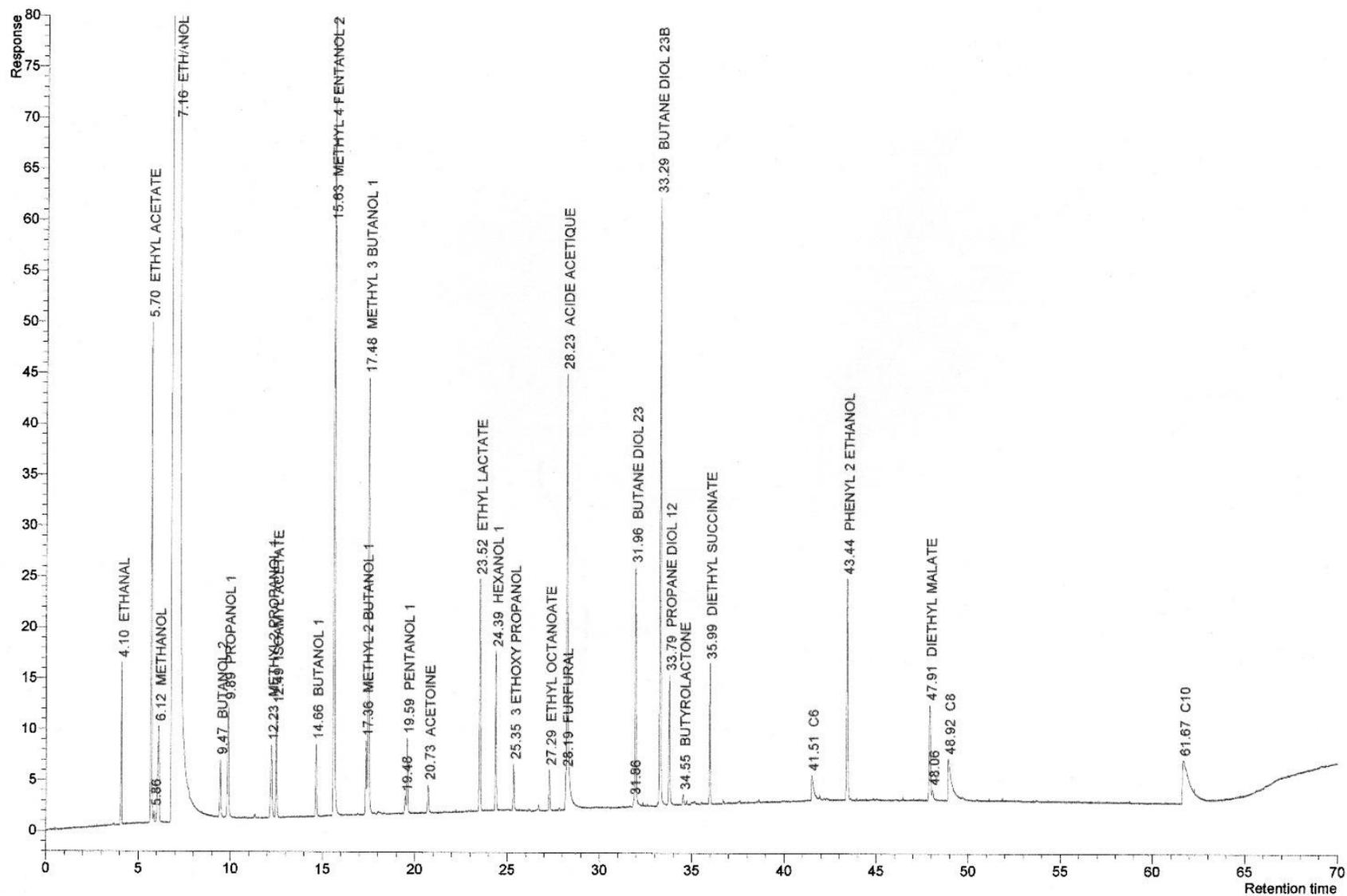


BERTRAND A., GUEDES DE PINHO P. et ANOCIBAR BELOQUI A. (1994) : Les constituants majoritaires du vin, FV 971, OIV, 15 Seiten

*Beglaubigte Ausführung
Bento Gonçalves, den 28. Oktober 2016
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung*

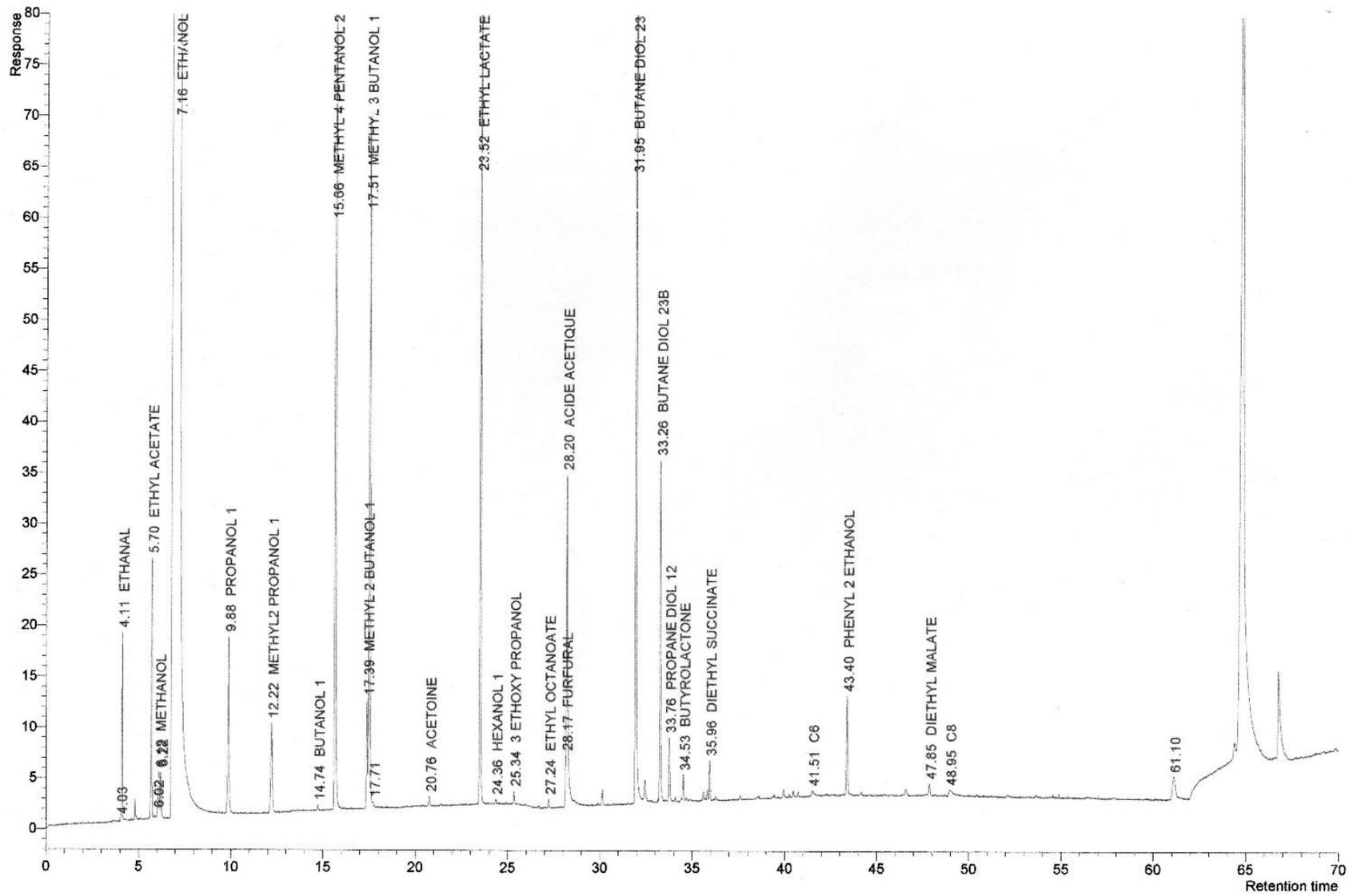
Jean-Marie AURAND

ANHANG B - Beispiel eines Chromatogramms



© OIV 2016

Abb. 1: Chromatogramm einer Standardlösung flüchtiger Verbindungen



© OIV 2016

Abb. 2: Chromatogramm flüchtiger Verbindungen eines Weißweins (Zucker < 15 g/L)

ANHANG C

Statistische Ergebnisse der Ringanalyse

Diese werden im April 2017 mitgeteilt.

*Beglaubigte Ausführung
Bento Gonçalves, den 28. Oktober 2016
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung*

Jean-Marie AURAND