



RESOLUCIÓN OIV-OENO 553-2016

ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS VOLÁTILES DEL VINO POR CROMATOGRFÍA DE GASES

LA ASAMBLEA GENERAL,

VISTO el artículo 2, párrafo 2 iv del Acuerdo del 3 de abril de 2001 por el que se crea la Organización Internacional de la Viña y el Vino,

A propuesta de la Subcomisión “Métodos de Análisis”,

DECIDE completar el anexo A del Compendio de Métodos Internacionales de Análisis con el método de tipo IV siguiente:

ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS VOLÁTILES DEL VINO POR CROMATOGRFÍA DE GASES

1. Objeto

El presente método se aplica al análisis de los compuestos volátiles de vinos con menos de 20 g/L de azúcar.

Los vinos con más de 20 g/L de azúcar y las mistelas deben someterse a una destilación previa (idéntica a la destilación necesaria para determinar el GAV), si bien esta operación puede arrastrar una parte considerable de los compuestos.

2. Ámbito de aplicación

El presente método puede emplearse para cuantificar, entre otros, los siguientes compuestos:

- etanal,
- acetato de etilo,
- metanol,
- butan-2-ol,
- propan-1-ol,
- 2-metilpropan-1-ol,
- acetato de isoamilo,
- butan-1-ol,
- 2-metilbutan-1-ol,
- 3-metilbutan-1-ol,
- pentan-1-ol,
- acetoína,
- lactato de etilo,

*Certificado conforme
Bento Gonçalves, 28 de octubre de 2016
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea general*

Jean-Marie AURAND

- hexan-1-ol,
- 3-etoxipropanol,
- octanoato de etilo,
- furfuraldehído,
- butano-2,3-diol (2R,3R),
- butano-2,3-diol (2R,3S),
- propano-1,2-diol,
- butirrolactona,
- succinato de dietilo,
- ácido hexanoico (semicuantitativo),
- 2-feniletanol,
- malato de dietilo,
- ácido octanoico (semicuantitativo),
- ácido decanoico (semicuantitativo).

Nota: el diacetilo y el ácido acético no pueden cuantificarse por este método, aunque aparecen en los cromatogramas.

3. Fundamento

Los compuestos volátiles se determinan cuantitativamente por cromatografía de gases con inyección directa de la muestra, oportunamente adicionado con el patrón interno, en una columna capilar recubierta con una fase polar enlazada; la detección se lleva a cabo por ionización de llama.

4. Reactivos y productos

Las cantidades se dan a título de ejemplo y pueden ajustarse en función del tipo de vino.

- 4.1 - Agua desmineralizada - (por ej., de tipo II según la norma ISO 3696 o con resistividad $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)
- 4.2 - Etanol [CAS 64-17-5], pureza $\geq 96 \%$
- 4.3 - Hidrógeno de gran pureza para cromatografía de gases (por ejemplo, $\text{H}_2\text{O} \leq 4 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 \leq 2 \text{ ppm}$, $\text{C}_n\text{H}_m \leq 0,5 \text{ ppm}$, $\text{N}_2 \leq 4 \text{ ppm}$)
- 4.4 - Helio de gran pureza para cromatografía de gases (por ejemplo, $\text{H}_2\text{O} \leq 3 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 \leq 2 \text{ ppm}$, $\text{C}_n\text{H}_m \leq 1 \text{ ppm}$, $\text{N}_2 \leq 5 \text{ ppm}$)
- 4.5 - Aire comprimido de gran pureza para cromatografía de gases
- 4.6 - Etanal [CAS 75-07-0], pureza $\geq 99 \%$
- 4.7 - Acetato de etilo [CAS 141-78-6], pureza $\geq 99,5 \%$
- 4.8 - Metanol [CAS 67-56-1], pureza $\geq 99,8 \%$
- 4.9 - Diacetilo [CAS 431-03-08], pureza $\geq 99 \%$
- 4.10 - Butan-2-ol [CAS 15892-23-6], pureza $\geq 99,5 \%$
- 4.11 - Propan-1-ol [CAS 71-23-8], pureza $\geq 99,5 \%$
- 4.12 - 2-Metilpropan-1-ol [CAS 78-83-1], pureza $\geq 99,5 \%$
- 4.13 - Acetato de isoamilo [CAS 123-92-2], pureza $\geq 97 \%$
- 4.14 - Butan-1-ol [CAS 71-36-3], pureza $\geq 99,5 \%$

*Certificado conforme
Bento Gonçalves, 28 de octubre de 2016
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea general*

Jean-Marie AURAND

- 4.15 - 4-Metilpentan-2-ol (patrón interno) [CAS 108-11-2], pureza \geq 99 %
- 4.16 - 2-Metilbutan-1-ol [CAS 137-32-6], pureza \geq 99 %
- 4.17 - 3-Metilbutan-1-ol [CAS 125-51-3], pureza \geq 99,5 %
- 4.18 - Pentan-1-ol [CAS 71-41-0], pureza \geq 99 %
- 4.19 - Acetoína [CAS 513-86-0], pureza \geq 96 %
- 4.20 - Lactato de etilo [CAS 687-47-8], pureza \geq 98 %
- 4.21 - Hexan-1-ol [CAS 111-27-3], pureza \geq 99,0 %
- 4.22 - 3-Etoxipropanol [CAS 111-35-3], pureza \geq 97 %
- 4.23 - Octanoato de etilo [CAS 106-32-1], pureza \geq 99 %
- 4.24 - Furfuraldehído [CAS 98-01-1], pureza \geq 99,0 %
- 4.25 - Ácido acético [CAS 64-19-7], pureza \geq 99 %
- 4.26 - Butano-2,3-diol (2R,3R) y (2R,3S) [CAS 513-85-9], pureza \geq 98 %
- 4.27 - Propano-1,2-diol [CAS 57-556], pureza \geq 99,5 %
- 4.28 - Butirolactona [CAS 96-48-0], pureza \geq 99 %
- 4.29 - Succinato de dietilo [CAS 123-25-1], pureza \geq 99 %
- 4.30 - Ácido hexanoico [CAS 142-62-1], pureza \geq 99,5 %
- 4.31 - 2-Feniletanol [CAS 60-12-8], pureza \geq 99 %
- 4.32 - Malato de dietilo [CAS 7554-12-3], pureza \geq 97 %
- 4.33 - Ácido octanoico [CAS 124-07-2], pureza \geq 99,5 %
- 4.34 - Ácido decanoico [CAS 334-48-5], pureza \geq 99,5 %

Nota: el diacetilo y el ácido acético no pueden cuantificarse por este método, aunque aparecen en los cromatogramas.

Preparación de las soluciones de reactivos (las cantidades se dan a título de ejemplo y pueden ajustarse en función del tipo de matrices que se analicen)

4.35 - Solución hidroalcohólica al 10 % de etanol (4.2) y agua (4.1)

4.36 - Solución de patrón interno

Verter 1 mL de 4-metilpentan-2-ol (4.15) en un matraz de 100 mL (5.2). Enrasar con etanol (4.2). Verter la solución en viales y anotar en ellos la fecha de elaboración. Conservar refrigerada.

4.37 - Vino de referencia interna o externa (por ejemplo, un material de referencia certificado (MRC) de vino o un vino que se haya empleado como material de referencia en un ejercicio de inter comparación entre laboratorios).

4.38 - Solución patrón madre

Antes de pesar los compuestos por separado en una balanza de precisión (5.4) con una sensibilidad de \pm 1 mg (v. pesos nominales en el siguiente cuadro), añadir un poco de etanol (4.2) para evitar su evaporación en el proceso de pesada, agitar y verter en un matraz de 1 L (5.3). Enjuagar con etanol. Añadir 2,5 mL de 4-metilpentan-2-ol (4.15). Enrasar a 1 L con la cantidad necesaria de etanol (4.2) y homogeneizar. Verter en viales y guardar en el congelador. Anotar los pesos exactos.

*Certificado conforme
Bento Gonçalves, 28 de octubre de 2016
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea general*

Jean-Marie AURAND

Compuesto	Peso nominal (mg)	Concentración final en la solución patrón de trabajo 4.39 (mg/L)	Compuesto	Peso nominal (mg)	Concentración final en la solución patrón de trabajo 4.39 (mg/L)
etanal (4.6)	500	50	hexan-1-ol (4.21)	300	30
acetato de etilo (4.7)	1500	150	3-etoxipropanol (4.22)	160	16
metanol (4.8)	650	65	furfuraldehído (4.24)	50	5
diacetilo (4.9)	50	5	octanoato de etilo (4.23)	120	12
butan-2-ol (4.10)	160	16	ácido acético (4.25)	5000	500
propan-1-ol (4.11)	350	35	butano-2,3-diol (4.26)	4000	400
2-metilpropan-1-ol (4.12)	240	24	propano-1,2-diol (4.27)	1000	100
acetato de isoamilo (4.13)	250	25	butirolactona (4.28)	50	5
butan-1-ol (4.14)	160	16	succinato de dietilo (4.29)	500	50
2-metilbutan-1-ol (4.16)	160	16	ácido hexanoico (4.30)	250	25
3-metilbutan-1-ol (4.17)	1000	100	2-feniletanol (4.31)	500	50
pentan-1-ol (4.18)	160	16	malato de dietilo (4.32)	1000	100
acetoína (4.19)	250	25	ácido octanoico (4.33)	500	50
lactato de etilo (4.20)	1500	150	ácido decanoico (4.34)	750	75

4.39 - Solución patrón de trabajo

Diluir diez veces la solución patrón madre (4.38) inmediatamente antes de su uso.

5. Equipo

5.1 - Matraces aforados (clase A) de 20 mL

5.2 - Matraces aforados (clase A) de 100 mL

5.3 - Matraces aforados (clase A) de 1 L

5.4 - Balanza de precisión con una sensibilidad de ± 1 mg

5.5 - Cromatógrafo de gases provisto de:

- inyector con divisor de flujo (split/splitless),
- automuestreador (opcional),
- detector de ionización de llama (FID).

5.6 - Columna capilar de sílice fundida:

- fase estacionaria polar Carbowax 20M,
- longitud: 50 m,
- diámetro interno: 0,32 mm,
- espesor de película: 0,45 μ m.

Nota: se pueden utilizar otros sistemas, siempre que permitan separar adecuadamente los distintos compuestos.

*Certificado conforme
Bento Gonçalves, 28 de octubre de 2016
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea general*

Jean-Marie AURAND

6. Preparación de las muestras

Las muestras de vinos espumosos se desgasifican previamente (por ejemplo, tomando primero la muestra con una pipeta automática y depositándola en un tubo de ensayo).

Los vinos con más de 20 g/L de azúcar y las mistelas se destilan previamente.

Introducir la muestra en un matraz de 20 mL (5.1). Añadir 0,5 mL de la solución de patrón interno (4.36) y enrasar con el vino.

7. Procedimiento

Analizar en un cromatógrafo de gases (5.5) equipado con una columna capilar (5.6).

Condiciones analíticas (a título de ejemplo)

Gas portador (4.4): $P_{\text{helio}} = 90$ kPa

Nota: pueden emplearse otros gases (hidrógeno, por ejemplo), aunque se desaconseja el uso de nitrógeno.

Flujo septum: 2,5 mL/min

Flujo columna: 40 mL/min

Inyección con división de flujo

Volumen inyectado: 1 μ L

Temperatura del inyector: 200 °C

Detector FID (ionización de llama):

temperatura del detector: 250 °C,

llama: $P_{\text{hidrógeno (4.3)}} = 50$ kPa y $P_{\text{aire (4.5)}} = 130$ kPa.

Programa de temperatura:

- temp. 1 = 32 °C a 2,5 °C/min, hasta los 80 °C - $t_1 = 0$ min,
- temp. 2 = 80 °C a 4 °C/min, hasta los 170 °C - $t_2 = 20$ min,
- temp. 3 = 170 °C a 10 °C/min, hasta los 220 °C - $t_3 = 20$ min.

Calibración

Inyectar la solución patrón de trabajo (4.39) antes de cada serie analítica.

Cálculo de los factores de respuesta:

$$RF_i = (\text{área}_i \times CC_{PI}) / (CC_i \times \text{área}_{PI})$$

CC_i = concentración de compuesto de la solución patrón

Área_i = área del compuesto de la solución patrón

CC_{PI} = concentración de patrón interno de la solución patrón

Área_{PI} = área del patrón interno de la solución patrón

También cabe la posibilidad de utilizar una curva de calibración.

En los anexos figuran, a modo de ejemplo, los cromatogramas de una solución patrón y de un vino.

8. Cálculos

Cálculo de la concentración a partir del factor de respuesta: $CC_i = (\text{área}_i * CC_{PI}) / (RF_i \times \text{área}_{PI})$

*Certificado conforme
Bento Gonçalves, 28 de octubre de 2016
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea general*

Jean-Marie AURAND

9. Precisión

Véase el anexo C.

10. Control y garantía de la calidad

La trazabilidad de la comparación entre referencias internacionales será hecha según la masa, el volumen y la temperatura. Las mezclas sintéticas de las que provengan las muestras, por ejemplo de inter comparación entre laboratorios serán utilizadas como control de calidad interno. Gráficos de control pueden ser utilizados.

11. Resultados

Las concentraciones se expresan en mg/L y con las cifras significativas que se indican a continuación.

Parámetros analíticos	Número de cifras decimales significativas	Parámetros analíticos	Número de cifras decimales significativas
Etanal	0	Lactato de etilo	0
Acetato de etilo	0	Hexan-1-ol	1
Metanol	0	3-Etoxipropanol	0
Butan-2-ol	1	Octanoato de etilo	0
Propan-1-ol	0	Furfuraldehído	1
2-Metilpropan-1-ol	0	Butano-2,3-diol (2R,3R)	0
Acetato de isoamilo	1	Butano-2,3-diol (meso)	0
Butan-1-ol	1	Propano-1,2-diol	0
2-Metilbutan-1-ol	0	Butirolactona	0
3-Metilbutan-1-ol	0	Succinato de dietilo	0
Pentan-1-ol	1	2-Feniletanol	0
Acetoína	0	Malato de dietilo	0

*Certificado conforme
Bento Gonçalves, 28 de octubre de 2016
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea general*

Jean-Marie AURAND

Anexo A Bibliografía



BERTRAND, A.; GUEDES DE PINHO, P.; ANOCIBAR BELOQUI, A. (1994). *Les constituants majoritaires du vin*, FV 971, OIV, 15 páginas.

*Certificado conforme
Bento Gonçalves, 28 de octubre de 2016
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea general*

Jean-Marie AURAND

ANEXO B
Ejemplos de cromatogramas

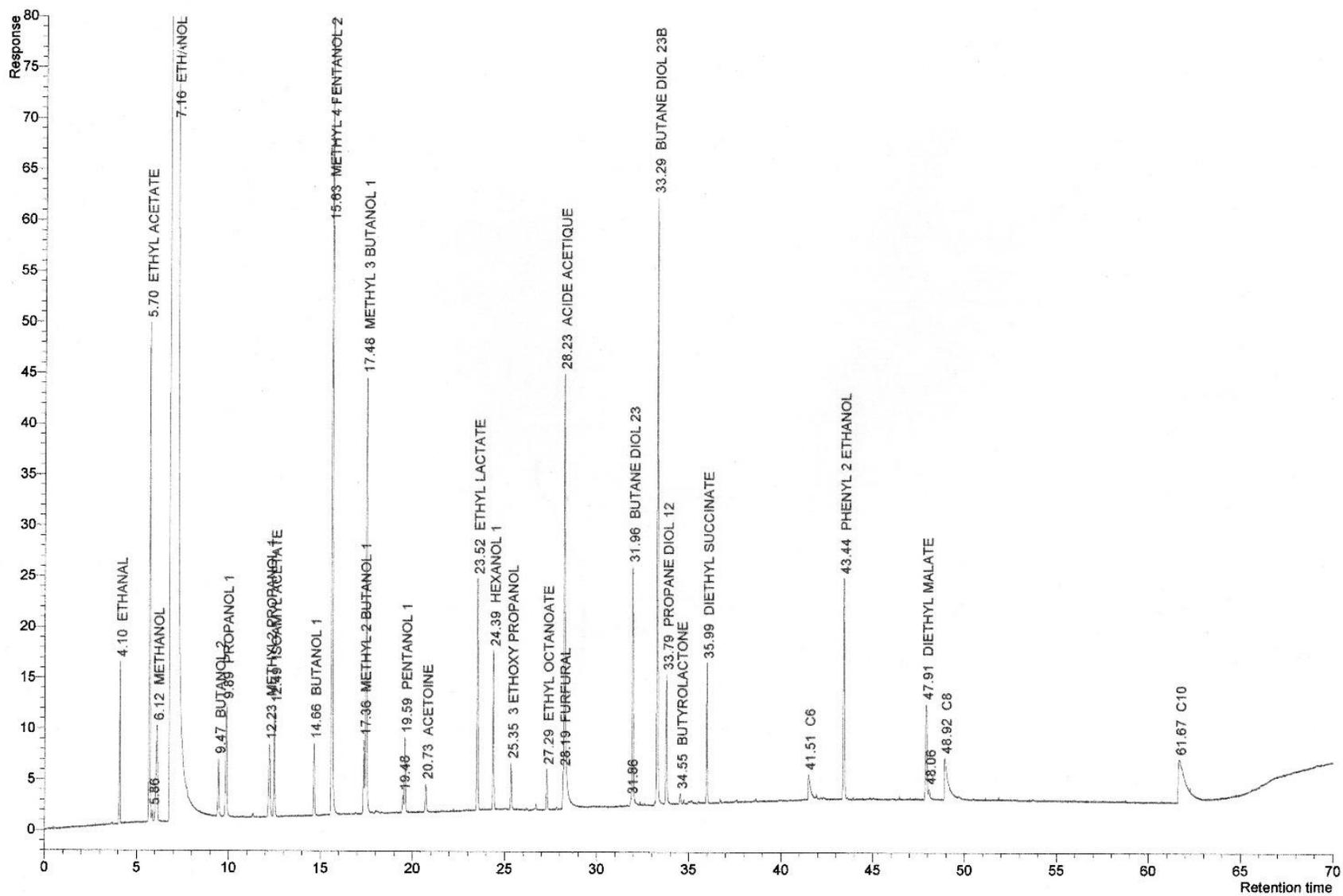


Figura 1. Cromatograma de una solución patrón de compuestos volátiles

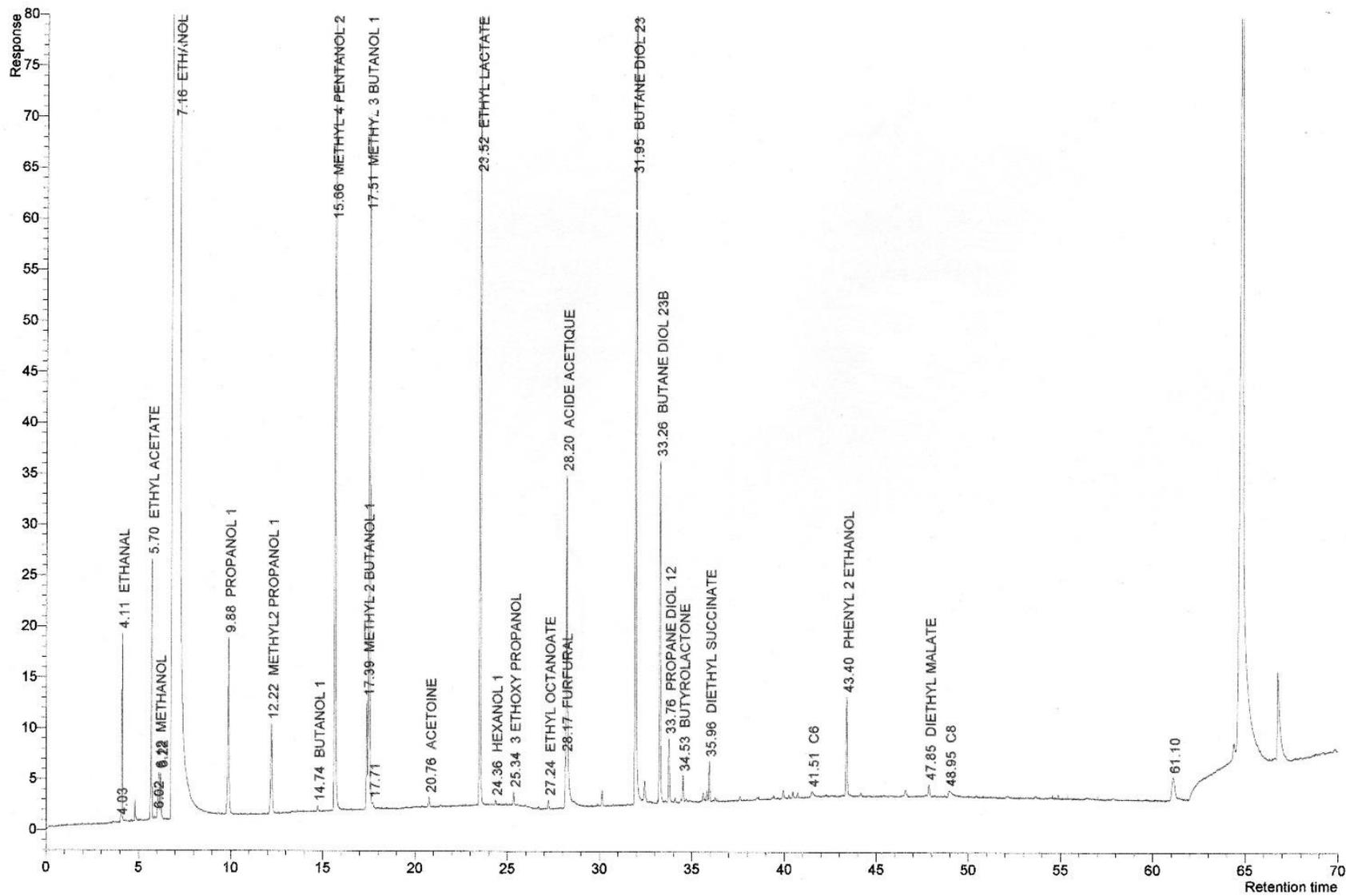


Figura 2. Cromatograma de compuestos volátiles de un vino blanco (azúcar < 15g/L).

Anexo C

Resultados estadísticos del ejercicio de intercomparación

Se comunicarán en abril de 2017.

*Certificado conforme
Bento Gonçalves, 28 de octubre de 2016
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea general*

Jean-Marie AURAND