

ANEXO

DETERMINAÇÃO DA RAZÃO ISOTÓPICA $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ DA ÁGUA DOS VINHOS E DERIVADOS

1. Objetivo do Método:

Determinar a razão isotópica (R) $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de águas de diferentes origens nos vinhos e derivados. A razão (R) isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ da amostra (i) é determinada em relação à razão isotópica do padrão internacional V-SMOW e expressa na terminologia delta per mil ($\delta\text{‰}$)

de acordo com a equação (1).

$$\delta\text{‰} (i, \text{SMOW}) = \left[\frac{R_i}{R_{\text{SMOW}}} - 1 \right] \cdot 10^3$$

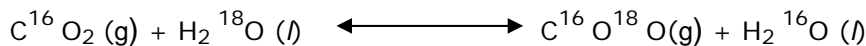
(1)

2. Princípio:

A razão isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ é determinada por espectrometria de massa de razão isotópica (EMRI ou "IRMS") a partir das correntes iônicas geradas no íon



com as seguintes espécies moleculares isotópicas: $m/z = 44$ ($^{12}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{16}\text{O}$)⁺; $m/z = 45$ ($^{13}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{16}\text{O}$)⁺ e $m/z = 46$ ($^{12}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{18}\text{O}$)⁺. O gás CO_2 é obtido através da reação de troca isotópica entre o $\text{CO}_2(\text{g})$ e a água do vinho (l), em temperatura controlada, segundo a expressão (2).



(2)

O dióxido de carbono da fase gasosa é utilizado para a análise após o equilíbrio.

3. Reagentes:

- Dióxido de carbono gasoso para análise.
- Padrão V-SMOW (Standard Mean Ocean Water - IAEA).
- Padrão SLAP (Standard Light Artic Precipitation - IAEA).

- Água (s) de referência do laboratório rigorosamente padronizada (s) em relação às amostras de referência da Agência Internacional de Energia Atômica de Viena (IAEA).

4. Equipamentos e materiais:

- Espectrômetro de massa de razão isotópica com uma precisão interna de 0,05‰, acoplado a um Analisador Elemental para purificação do gás e medidas on-line;
- Triplo coletor para a determinação simultânea dos íons de massa/carga 44, 45 e 46;
- Sistema de agitação com controle de temperatura para o equilíbrio entre o $\text{CO}_2(g)$ e $\text{H}_2\text{O}(l)$ da amostra;
- Frascos para amostras com um volume de 10ml;
- Seringa de ponta fina;
- Seringa analítica para gases.

5. Método experimental:

Preparar frascos de 10ml preenchendo-os com $\text{CO}_2(g)$ de composição isotópica conhecida

$$(\delta\text{‰}^{18}\text{O})$$

Fechar hermeticamente com tampa de borracha e lacre de alumínio. Inserir, com o auxílio de uma seringa, 3ml da amostra de vinho, derivados ou água padrão nos frascos previamente preparados.

Manter os frascos, com a mistura $\text{CO}_2(g)$ e amostra, em posição vertical, com a tampa para baixo, sob agitação constante e temperatura controlada a 25°C ($\pm 0,5^\circ\text{C}$) durante 24 horas.

A transferência da fase gasosa para o espectrômetro de massa é efetuada com uma seringa analítica hermética para gases, com sistema de fechamento manual.

6. Cálculo dos resultados:

O percentual de água exógena na amostra é calculado por meio dos valores de

$$(\delta\text{‰}^{18}\text{O})$$

analisados, por meio da equação (3)

$$\% \text{vinho puro} = \left(\frac{\delta \text{ amostra} - \delta \text{ água exógena}}{\delta \text{ vinho padrão} - \delta \text{ água exógena}} \right) \times 100$$

(3)

7. Expressão dos resultados:

O resultado é expresso nos termos de ausência ou presença acima de 10% de água exógena.

Observações:

1 - Será considerado presença de água exógena acima de um limite de 10%, em função das variações climáticas e práticas enológicas. Este limite e a expressão dos resultados deverão ser reavaliados para as futuras safras.

2 - Os vinhos padrões correspondem a vinhos genuínos, isentos de adição de água e chaptalização, vinificados no Laboratório de Referência Enológica.

8. Repetibilidade e linearidade do método:

- A repetibilidade (r) é igual a 0,12 %.
- O coeficiente de variação foi de 0,66%.
- A linearidade apresentou um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,9999$.

9. Referências Bibliográficas

Fessenden, J. E.; Cook, C. S.; Lott M. J.; Ehleringer J. R. (2002). **Rapid ^{18}O analysis of small water and CO_2 samples using a continuous-flow isotope ratio mass spectrometer**. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 16: 1257-1260.

OIV (1999). **Détermination du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de l'eau des vins**. Mouillage. Resolução OIV OENO 2/96. Recueil des methodes internationales d'analyse des vins et des mouts. Paris, p. 383⁺-386⁺.