

Der Kork als Flaschenverschluss aus der Sicht des Chemikers

Autor(en): **Tanner, H. / Zanier, Carla**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **71 (1980)**

Heft 1

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983500>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

H. Tanner und Carla Zanier, Eidg. Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil

Der Kork als Flaschenverschluß aus der Sicht des Chemikers

Einleitung

Ueber die Weinherstellung bis zur Flaschenfüllung sind wir im allgemeinen gut informiert. Der Ausbau des Weines, also die Reifung und Bukettentwicklung, findet aber vor allem bei langlebigen Weinen weitgehend auf der Flasche statt. Wir verfügen heute über recht gute Kenntnisse über die sich im Wein abspielenden mikrobiologischen und chemischen Vorgänge. Weniger erforscht sind die Eigenschaften und die Zusammensetzung aller mitbeteiligten Materialien. Wir wollen uns für unsere weiteren Betrachtungen dem Naturkorken zuwenden, da ihm in seiner Eigenschaft als Flaschenverschluß eine Schlüsselstellung beim Ausbau des Weines zukommt. Dies insbesondere darum, weil Korke vielfach für gewisse fehlerhafte und geschmackliche Veränderungen der Weine verantwortlich gemacht werden.

Die bisherigen Kenntnisse über den Kork beschränken sich auf wenige Arbeiten aus önologischer Sicht, mehrheitlich handelt es sich dabei um empirische Beobachtungen als um analytisch fundierte Befunde.

Grund unserer ersten Arbeit (1) war die Untersuchung von Weinen und Korke, die wegen eines sogenannten Korkgeschmackes oder besser gesagt wegen eines Mufftones von Konsumenten beanstandet wurden. Es gelang uns dabei, einige Mechanismen der Bildung dieses Mufftones abzuklären. Dabei zeigte sich, daß die festgestellten Fehler weitgehend einer ungeeigneten Behandlung des Korkmaterials zugeschrieben werden müssen. Das Hauptinteresse bei weiteren Untersuchungen richtete sich vorerst auf die systematische Erforschung des Herstellungsvorganges für Korke. Insbesondere wollten wir uns Klarheit über die chemische Zusammensetzung des Korkmaterials verschaffen und über die mögliche Reaktionsbereitschaft des für sein inertes Verhalten bekannten Korkstopfens. Wir konnten bald erkennen, daß extreme Behandlungen von Korke mit aggressiven Substanzen wie schwefliger Säure, Chlor und übermäßiger Wärmeeinsatz sich ungünstig auf das ursprünglich ideale Verhalten des Korkes auswirkten.

Zusammensetzung des Korkmaterials

Suberin (Gemisch verschiedener langkettiger Fettsäuren, Oxyfettsäuren und gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren), empfindlich auf alkalische Hypochloritlösung!

Korkwachs, teilweise verwandt mit Suberin, verantwortlich für die Undurchlässigkeit für Gase und Flüssigkeiten.

Cellulose und Hemicellulosen, verantwortlich als Stützsubstanz für Suberin und Korkwachs.

Lignin, in seinen chemischen Eigenschaften eine Mittelstellung einnehmend zwischen Cellulosen und Gerbstoffen.

Gerbstoffe, soweit sie benetzt werden können, werden bereits im Ursprungsland ausgewaschen. Durch Alkali und schweflige Säure werden auch die vorerst nicht wasserlöslichen Gerbstoffe löslich gemacht.

Die Korkverarbeitung in kritischer Betrachtung

Verarbeitung der Rinde

Mechanischer Vorgang

Kritische Ueberlegungen

Korkeiche (mindestens 36 Jahre alt)

↓
Rinde

6—7 Monate lagern
Kochen in siedendem
Wasser

Tannin-Elution, Elution von Aminosäuren; Bildung und teilweise Entfernung von Pyrazinen

(1—2 Wochen gleiches
Wasser!)

Lösliche Stoffe extrahiert durch Kochwasser. Bei Uebersättigung Reabsorption durch Korkrinde.

↓
Platten

3 Wochen lagern

Schimmelwachstum; Bildung unerwünschter Stoffwechselprodukte; Abbauprodukte

↓
Korken

Streifen schneiden
Stopfen bohren

Herstellung des Korkstopfens

Vorgang

Auswirkung

Schleifen

Metallkatalyt. Effekte
(Metallspuren von Schleifwerkzeugen!)

Waschen mit Hypochlorit

Bildung von Chlorphenolen
Bildung von Chlorpyrazinen

Waschen mit Oxalsäure
Färben
Waschen mit Wasser

Entfernung metallischer Flecken
Geruchaufnahme durch Farbstoffe
Elution weiterer Stoffe (vorteilhaft)

Trocknen
— in Säcken
— im Vakuum (30—35 °C)

Stabilisierung der Feuchtigkeit (wichtig für chemische und mikrobiologische Stabilität)

Sterilisieren
(SO₂, Desinfektionsmittel usw.)

Chemische und physikalische Veränderungen (Bildung des Mufftones mit H₂S, C₂H₅SH oder Spaltprodukten aus Ligninsulfonsäure)

Auswirkung verschiedener Behandlungsverfahren

Kochprozeß

1mal gekochte Platten ———> 20 mg Aminosäuren/kg
2mal gekochte Platten ———> 10 mg Aminosäuren/kg
Fertige Korkstopfen ———> max. 5 mg Aminosäuren/kg

Verluste an Aminosäuren durch Eingang chemischer Verbindungen, durch Elution oder durch Hypochloritbehandlung.

Aminosäuren + Zucker (z. B. Glucose, Xylose) oder (Wärme!) } Pyrazinbildung
Aminosäuren + Glycerin

Pyrazine sind wasserlöslich, werden teilweise eluiert beim Kochprozeß, neu gebildet oder vom übersättigten Kochwasser in den Kork zurückgedrängt.

Mit H₂S oder C₂H₅SH können sie sich zu schimmlig riechenden Substanzen umsetzen.

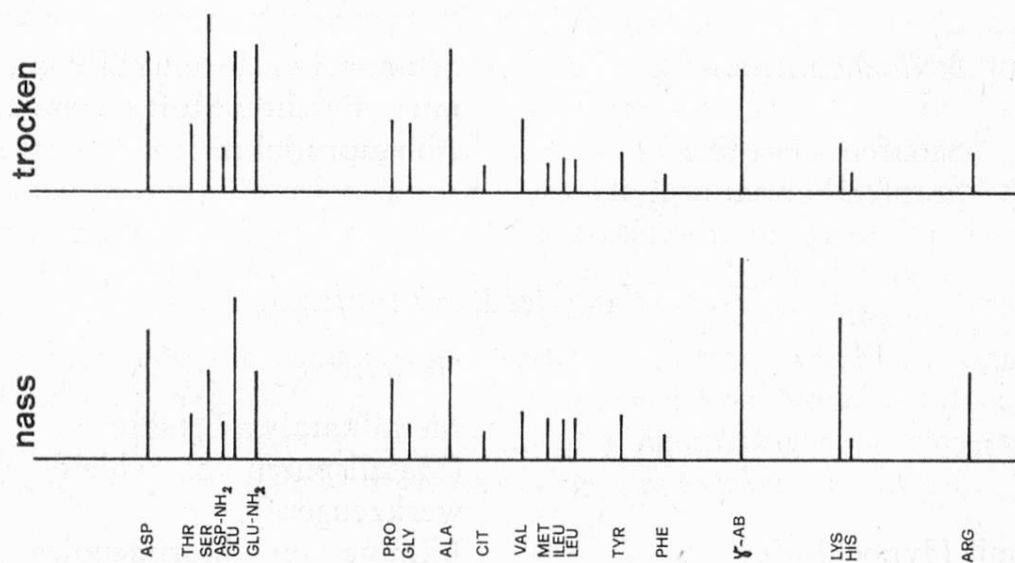


Abb. 1. Aminosäuren-Verteilung in Korkplatten

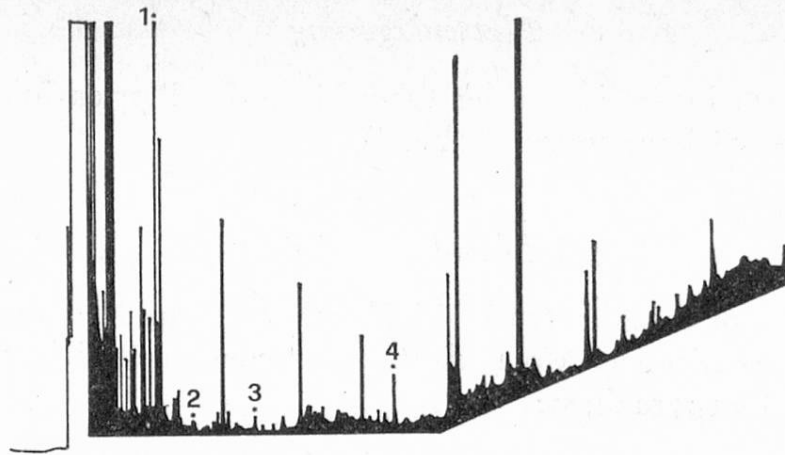


Abb. 2. GC von Weißwein mit Grauton (Basischer Extrakt)

1 = Methoxymethylpyrazin 3 = Isobutylmethoxypyrazin
 2 = Isopropylmethoxypyrazin 4 = Methylthioäthylpyrazin
 Säule: Carbowax 20 M
 T°-Programm: 50—170 °C 2 °C/min
 Einspritzmenge: 0,5 µl splittlos
 Empf.: 1 x 8

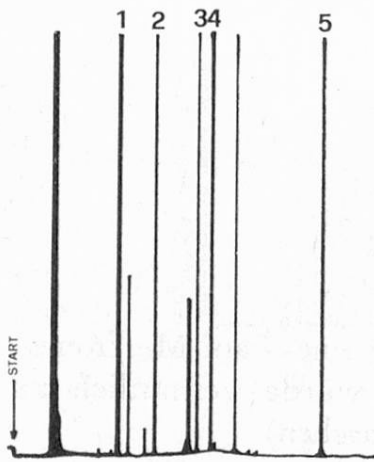


Abb. 3. GC verschiedener Geruchsstoffe (Pyrazin-Standard)

1 = Methoxymethylpyrazin
 —→ Kartoffeln
 2 = Isopropylmethoxypyrazin
 —→ Kartoffeln, erdig, leicht muffig
 3 = sec.-Butylmethoxypyrazin
 —→ erdig
 4 = Isobutylmethoxypyrazin
 —→ erdig, grasig, Pfeffer
 5 = Methylthioäthylpyrazin
 —→ muffig

Säule: Carbowax 20 M
 T°-Programm: 50—170 °C 2 °C/min
 Einspritzmenge: 0,5 µl splittlos
 Empf. 1 x 64

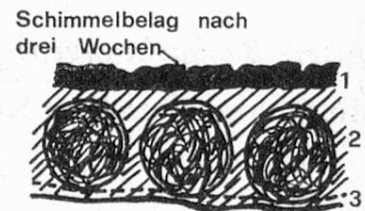


Abb. 4. Korkplatte im Schnitt mit Schimmelbelag nach drei Wochen

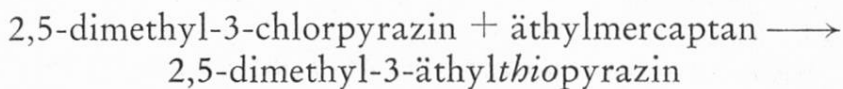
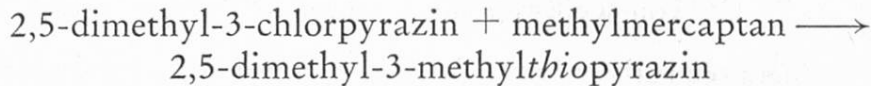
Muffgeruch (Intensität)
 Extrakt 1 xxxxx
 Extrakt 2 x
 Extrakt 3 xx

Plattenlagerung

Das Schimmelwachstum ist an der Oberfläche der Platten lokalisiert bzw. in diesem Korkteil verstärkt anwesend (Abb. 4).

Chlorbad und Färben

- Bildung von Chlorphenolen (z. B. Trichlorphenol: typ. Muffton)
- Aktivierung verschiedener Moleküle (anzunehmen, noch nicht geprüft)
- Bildung von Chlorpyrazinen:



Bedeutung der Chlorbehandlung und des Färbens

Je nach Kundenwunsch werden hergestellt:

- gebleichte Korken
- helle Korken
- farbige Korken

Unsere Beobachtungen:

Mit Chlor behandelte Korken:

Bildung eines Faul-Mufftones
(Chlor wurde vermutlich zu wenig ausgewaschen)

Mit Oxalsäure gewaschene Korken:

gute Erfahrungen

Nicht gewaschene Korken:
(Rohkorken)

Holzton, Abgabe von Tannin und Trubstoffen; kein Muffton

Sterilisierungsverfahren

Wässrige Lösung von SO_2

Bemerkungen

- Viel SO_2 wird aufgenommen
- Nachteilige Veränderungen:
Bildung von Ligninsulfonsäure \rightarrow Methylthiopyrazin (muffig)

Bildungsweg von Methylthiopyrazin

1. Gesunder Wein + Ligninsulfonsäure aus Kork \longrightarrow Wein mit H_2S -Böckser

2. Wein mit H_2S -Böckser + $\text{CH}_3 \cdot \text{O}$ -Pyrazin (Methoxypyrazin) \longrightarrow
 Wein mit $\text{CH}_3 \cdot \text{S}$ -Pyrazin (Methylthiopyrazin, muffig)

Gasförmige SO_2

Bessere Methode. Korke absorbieren SO_2 , aber verschieden stark. Nur Kontrollanalyse bringt Erfolg.

Schwankungsbreite bei SO_2 -Aufnahme:
 0,65—1,00 mg SO_2 pro Kork

Korke bester Qualität (1. Kl.) \longrightarrow höchste SO_2 -Absorption!
 (Vermutlich größere Empfindlichkeit auf SO_2)

Korke 1. Qualität sind anfälliger auf die Bildung des Mufftones als Korke schlechter (5.) Qualität

Feuchtigkeitsgehalt der Korkstopfen

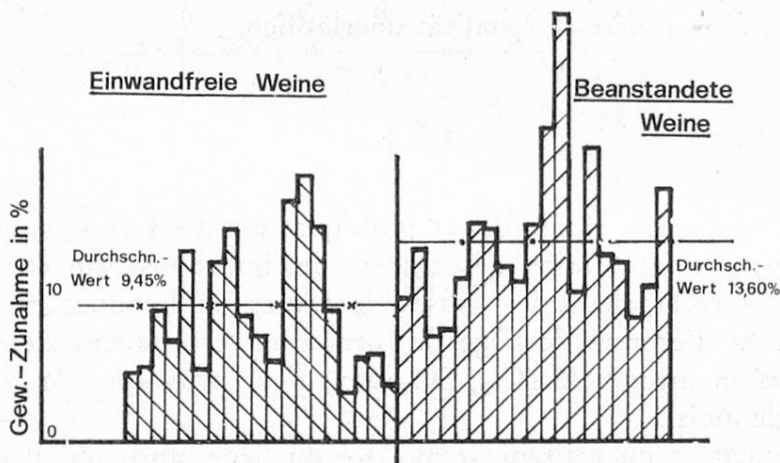


Abb. 5. Flüssigkeitsaufnahme von Korke

Korke aus Flaschen mit Grauton
 Korke aus Flaschen von gesunden Weinen
 Unsterile Korke
 SO_2 -sterilisierte Korke (normale Dosis)
 SO_2 -sterilisierte Korke (Ueberdosis an SO_2)
 Preßkorke (kein Grauton)

Aufnahmevermögen
 für Flüssigkeit

14 ‰
 8,9 ‰
 9 ‰
 10 ‰
 14 ‰
 10 ‰

Weine mit Grauton zeigen höchstes Wasserbindungsvermögen
 Höchste Wasseraufnahme: Korke mit 7—9 Jahrringen
 Geringste Wasseraufnahme: Korke mit 14—15 Jahrringen

Folgerung

— Schnelles Wachstum der Korkrinde könnte die Bildung des Grautones begünstigen!

- Korken 1. Klasse werden durch viel SO₂ bevorzugt angegriffen und binden mehr Flüssigkeit (Schwamm).
- In ein und derselben Korklieferung einer bestimmten Klasse (z. B. 1—4) sind Korken mit unterschiedlichen Eigenschaften vorhanden.

Zusammenfassung

Der Kork ist von seiner chemischen und physikalischen Beschaffenheit her beurteilt ein idealer Flaschenverschluß für Weine. Trotzdem kann es bei den Weinen infolge unsachgemäßer Verarbeitung der Korken zu Beanstandungen führen. Beim Studium der Ursachen der fehlerhaften Geruchs- und Geschmacksveränderungen stellte sich heraus, daß die Verarbeitung von zu schnell gewachsener Korkrinde im Zusammenwirken mit unkontrollierten Sterilisierungsprozessen (Cl₂, SO₂ usw.) zur Bildung von muffig riechenden Thiopyrazinen führen kann.

Eine bessere Gruppierung und schonendere Behandlung des Korkmaterials sowie vermehrte chemisch-physikalische Kontrollen der einzelnen Produktionsetappen sind für die Einhaltung einer einwandfreien Qualität unerlässlich.

Résumé

Le liège par ses propriétés chimiques et physiques est idéal pour boucher les bouteilles de vin. Malgré tout, une fabrication défectueuse des bouchons peut conduire à une détérioration du vin. En recherchant les causes de fautes du bouquet et du goût, il a été établi que l'utilisation d'écorces de liège de formation (croissance) trop rapide liée à un procédé de stérilisation incontrôlé (Cl₂, SO₂ etc.) peut provoquer la formation de thio-pyrazines à odeur de moisi.

Un bon assortiment et un traitement modéré du liège, ainsi qu'un contrôle à chaque étape de fabrication, sont indispensables à l'obtention de bouchons d'une qualité irréprochable.

Literatur

1. *Tanner, H. und Zanier, C.*: Erfahrungen mit Flaschenverschlüssen aus Naturkorken. *Weinwirtschaft* **114**, 608—613 (1978).

H. Tanner
Dr. Carla Zanier
Eidg. Forschungsanstalt
für Obst-, Wein- und Gartenbau
Getränkechemisches Laboratorium
CH-8820 Wädenswil