

Entstehung von «Korkton» im Wein

Wer hat die so frustrierende Situation noch nicht erlebt? Kerzenlicht, ein gutes Essen, ein gepflegter Wein und die herbe Enttäuschung, wenn der ausgewählte Wein einen muffigen Geruch aufwies? Der Verursacher dieser Fehlentwicklung ist häufig – aber nicht immer – ein qualitativ unbefriedigender Korkverschluss.

FRANK HESFORD UND KATHARINA SCHNEIDER,
EIDGENÖSSISCHE FORSCHUNGSANSTALT WÄDENSWIL

In den frühen 80er Jahren wurde geschätzt, dass 2% aller mit Naturkork verschlossenen Weine vom Korkton betroffen waren. Allein in der Bundesrepublik Deutschland entstand dadurch pro Jahr ein Schaden von 60 Mio. DM. Aus der Sicht eines Analytikers, der täglich mit solchen Praxisproblemen konfrontiert wird, scheint sich die Situation trotz aller Bemühungen der Korkproduzenten und -lieferanten sowie unzähliger wissenschaftlicher Untersuchungen nicht wesentlich gebessert zu haben.

Ziel dieses Beitrags ist es, die komplexen Wege von der Korkeiche und der Traube bis hin zur Vermählung von Verschluss und Flasche zu betrachten und einige Problemstellen näher anzuschauen. Es wird auf drei Beispiele aus der Praxis eingegangen und auf die Gefahr der Entstehung eines Korktons selbst bei der Verwendung von alternativen Verschlüssen hingewiesen.

Verursacher eines muffigen Geruchs

Als Hauptverursacher des klassischen muffigen Korkgeruchs gilt heute noch das 2,4,6-Trichloranisol, welches an der Eidgenössischen Forschungsanstalt Wädenswil (FAW) von Tanner et al. (1981, 1982) erstmals identifiziert wurde. Diese Verbindung ist äusserst geruchsintensiv. Einige wenige Milliardenstel Gramm pro Liter Luft reichen aus, um deutlich wahrgenommen zu werden. Das Trichloranisol entsteht über eine mikrobielle Methylierung von Trichlorphenol (Abb. 1).

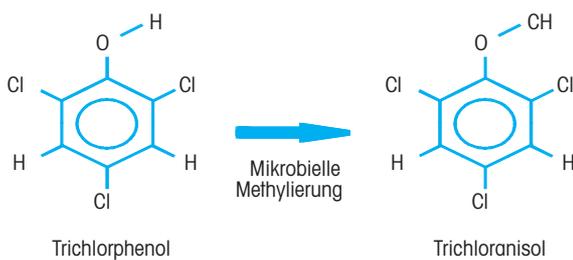


Abb. 1: Entstehung des Trichloroanisols.

Wie wir später sehen werden, kann Trichlorphenol aus verschiedenen Quellen stammen. Nebst Trichloranisol gibt es noch eine ganze Reihe von anderen Verbindungen, die ähnliche Gerüche erzeugen. Tabelle 1 zeigt nur einige davon und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Unsere Nasen sind je nach Art der chemischen Verbindung mehr oder weniger sensibel gegenüber muffig riechenden Stoffen. Der Geruchssinn ist im Allgemeinen nicht sehr selektiv, sodass bei Anwesenheit von zwei und mehr muffigen Verbindungen additive oder gar synergistische Effekte durchaus möglich sind.

Der Werdegang des Korkverschlusses

Befassen wir uns zunächst mit den Prozessen, die vom Ausgangsmaterial zum abgefüllten Wein führen (Abb. 2). Die Korkeiche wächst nicht immer mitten in einem sauberen Naturwald. Sie ist oft verschiedensten Umwelteinflüssen ausgesetzt. Flechten auf der Baumrinde sind in der Lage, Chlor in potenziell muffig riechende chemische Verbindungen einzubauen (Hesford 1994). Diese Stoffe sind aber im fertigen Korken mengenmässig kaum von Bedeutung. Herbizide und Fungizide oder deren Rückstände aus früheren Behandlungen enthalten häufig eine Trichlorphenolgruppe und können über die Wurzeln oder von entsprechenden Behandlungen ausgesetzten Stämmen in die Baumrinde gelangen.

Als Folge einer übermässigen Düngung zur Erzielung eines schnelleren Wachstums werden Risse und Spalten in der Rinde tiefer als normal und können so mehr Staub und Mikroorganismen aufnehmen. Bei

Tab. 1: Einige im Wein gefundene, muffig riechende chemische Verbindungen.

Substanz	Verursacher, Herkunft, Wirkung
2-Methyl-3-Ethylthiopyrazin	Methoxythiopyrazine + Ligninsulfonsäure
Pyrazine	aus <i>Penicillium roquefortii</i>
Oktan-3-on	Geruch nach Pilzen
Oktan-3-ol	Geruch nach Pilzen, Schimmel
Okten-3-ol	Geruch nach Champignon
Trichloranisol	Klassischer Korkgeruch
Geosmin, 2-Methyl-Isoborneol	Sesquiterpene. (Mehr als 1500 Verbindungen bekannt)
Cadin-4-en-1-ol u.a. (mindestens neun verschiedene Verbindungen)	Treten nur bei Verschimmelungen auf

der Lagerung von geschälten Eichenrindenstücken auf dem offenen Feld können muffig-erdige Gerüche aus dem Boden aufgenommen werden. Beim Transport zur Fabrik können die Rinden ebenfalls Gerüche aufnehmen.

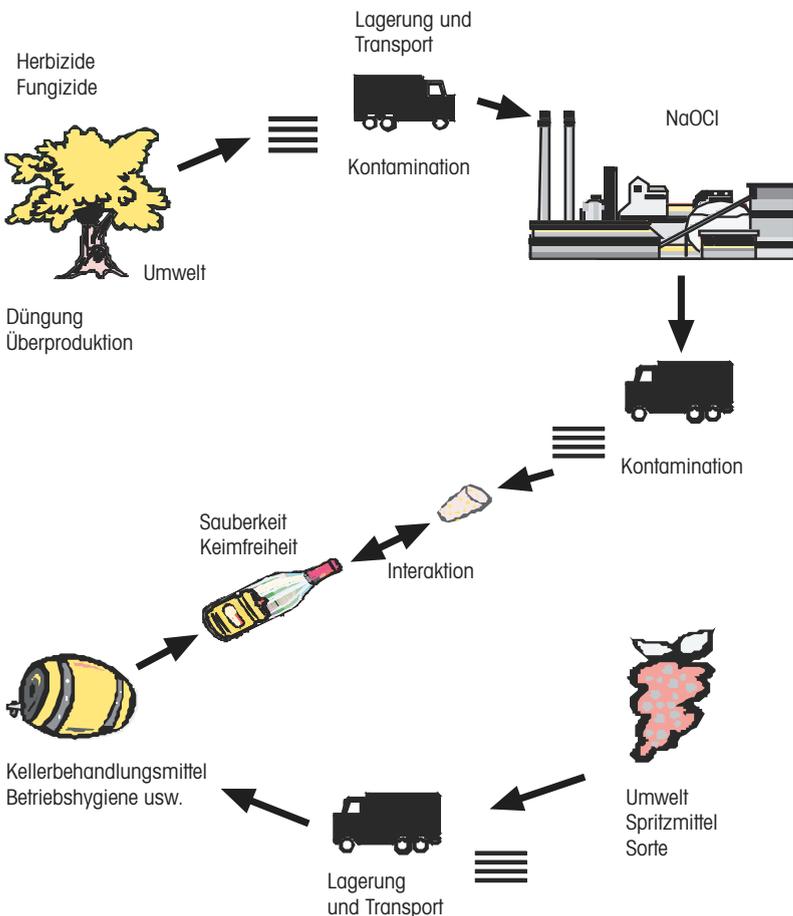
Obwohl schon lange als problematisch erkannt, wird zur Säuberung und Desinfektion der Baumrinden auch heute noch häufig das Kochen in Javelwasser praktiziert. Als Produkt bei diesem Prozess entsteht die Verbindung 2,4,6-Trichlorphenol. Diese kann von überlebenden oder frisch aufgenommenen Mikroorganismen in das sehr geruchswirksame 2,4,6-Trichloranisol umgewandelt werden. Dieser Prozess kann beim Transport, bei der Lagerung unter feuchten Bedingungen oder erst bei der Interaktion zwischen Korkverschluss und Wein ablaufen.

Eine weitere mögliche Quelle für muffige Gerüche ist die direkte Verschmutzung der Korken über die Luft, entweder beim Transport oder bei der Lagerung zusammen mit muffig riechenden Paletten, Kartonaugen oder anderen Gegenständen. Polyethylensäcke sind für viele Geruchsstoffe durchlässig und bieten gegen diese Art von Kontamination keinen zuverlässigen Schutz.

Werdegang des Weins

Abb. 2: Die komplexen Wege bis zum Flaschenwein.

Die Traube wächst ebenfalls in der freien Natur und wird so Umwelteinflüssen (z.B. Fäulnis, Botrytis sowie Pflanzenschutzmitteln) ausgesetzt, die unter Umständen



Tab. 2: Vergleich der Resultate sensorischer und chemischer Untersuchungen.

Lieferant	Wein Nr.	muffig	Gehalt an TCA (ng/l)
X	1	sehr deutlich	60
	2	deutlich	10
	3	deutlich	7
	4	deutlich	9
	5	deutlich	12
	6	deutlich	9
Y	1 bis 6	einwandfrei	nicht nachweisbar

den einen muffigen Geruch im Wein hinterlassen können. Auf Grund der darin enthaltenen, eigenen Geruchsstoffe wie Terpenen und Pyrazinen ergeben bestimmte Traubensorten einen Wein, der eher dazu neigt einen leicht muffigen Eindruck zu hinterlassen. Im Weinkeller werden zudem vor, während und nach der Gärung Kellerbehandlungsmittel eingesetzt. Wichtig ist, diese Mittel vor muffigen Gerüchen geschützt zu lagern. Nur eine ausreichende Betriebshygiene verhindert den Kontakt mit verschimmelten oder muffig riechenden Schläuchen, Gär- oder Lagerbehältern. Letztlich ist die Sauberkeit sowie die Geruchs- und Keimfreiheit der abzufüllenden Flaschen sehr wichtig.

Beispiele aus der Praxis

Der Wein eines Produzenten aus der Ostschweiz wurde zum überwiegenden Teil unter Anwendung von Korken des Lieferanten X abgefüllt. Als betriebsinterner Versuch fand für den gleichen Wein auch ein Anteil Korken des Lieferanten Y Verwendung. Wegen muffigen Geruchs gab es im ersten Fall viele Kundenreklamationen. Der Wein aus der Versuchsabfüllung blieb hingegen sauber im Bukett.

Aus dem Weinlager wurden dreissig mit Korken des Lieferanten X verschlossene Flaschen wahllos entnommen und degustiert. Davon waren elf mit einem deutlich muffigen Geruch belastet. Im Labor konnte dieser sensorische Eindruck bestätigt werden. Von den elf Flaschen wurden (wiederum zufällig ausgewählt) sechs Flaschen auf ihren Gehalt an Trichloranisol untersucht. Als Methode wurde Mikroextraktion in der Festphase, gefolgt von Gaschromatographie-Massenspektrometrie unter Anwendung von ¹³C markiertem Trichloranisol als interner Standard verwendet. Das uns zur Verfügung stehende ¹³C-Trichloranisol wurde von Hanspeter Buser an der FAW synthetisiert. Die vollständige Bestimmungsmethode wird später veröffentlicht. Zum Vergleich untersuchten wir mit derselben Methode sechs Flaschen desselben Weins, der allerdings mit Korken des Lieferanten Y verschlossen war. Die Resultate der Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Wahrnehmungsschwelle für Trichloranisol im Wein liegt bei etwa 5 Milliardstel Gramm (Nanogramm) per Liter (ng/l). Es besteht also eine eindeutige Beziehung zwischen sensorischem Eindruck und analytischem Befund. Der Verursacher des muffigen Geruchs ist in diesem Fall eindeutig Trichloranisol.

Ein zweites Beispiel: Ein einwandfreier Schweizer Weisswein wurde in Halbliterflaschen unter Anwendung von Schraubverschlüssen abgefüllt. Es entstand

überraschenderweise das «typische» Muster eines «Kork-Problems» - ein kleiner Prozentsatz der Flaschen war mit einem deutlich muffigen Geruch belastet. Bei den Verschlussdichtungen der betroffenen Flaschen sind wir auf die Verbindung Tribromanisol gestossen. Diese entsteht in ähnlicher Weise wie das Trichloranisol durch die mikrobielle Methylierung des Tribromphenols. Aber woher kommt Tribromphenol? Die fragliche Verbindung wird zur Holzimprägnierung (Paletten) und als feuerhemmender Zusatz bei der Herstellung von Kartonagen eingesetzt. Der Verdacht liegt nahe, dass die betroffenen Deckeldichtungen in unmittelbarer Nähe von solchen Materialien gelagert beziehungsweise transportiert worden waren.

Ein drittes Beispiel aus der Praxis: Hier wurde wiederum Tribromanisol als Verursacher eines Korktons verdächtigt. Es stellte sich bei einem muffig riechenden Brantwein heraus, dass die Früchte in kleinen, stapelbaren Holzkistchen angeliefert worden waren. Ein Eckholz aus einem solchen Kistchen wurde untersucht, wobei Tribromanisol sowie grosse Mengen von dessen Vorläufersubstanz Tribromphenol gefunden wurden. Dominante, fruchteigene Aromastoffe im Chromatogramm verhinderten bislang den eindeutigen Nachweis des Tribromanisols in diesem Brantwein, aber die Verbindung kommt als Quelle des muffigen Geruchs mit hoher Wahrscheinlichkeit in Betracht. Der Einsatz von Tribromphenol in Materialien, die im Zusammenhang mit Lebensmittelprodukten stehen, scheint sehr problematisch zu sein.

Schlussfolgerung

Wir haben gesehen, dass muffige Gerüche auf vielfältige Weise entstehen können: Korkseitig von der Korkeiche bis zum Korkverschluss oder fruchtseitig von der Traube bis zum abfüllfertigen Getränk. Häu-

fig bestimmt schliesslich die Wechselbeziehung (Interaktion) zwischen Korkverschluss und dem Wein die Intensität des Fehlgeruchs. Nur strenge und auf jeder Stufe der Produktion durchgeführte Qualitätskontrollen können zum Ziel eines möglichst kleinen Anteils an betroffenen Flaschen führen. Das Beispiel unserer Untersuchung am gleichen Wein, der mit Korken zweier Lieferanten verschlossen war, zeigt, dass solche Massnahmen durchaus erfolgreich sein können.

Der Verursacher des klassischen und nach wie vor am häufigsten vorkommenden Korkgeruchs ist das 2,4,6-Trichloranisol. Diese Komponente wird hie und da durch andere muffig riechende Substanzen unterstützt. Die Gefahr lauert aber auch im bereits weit verbreiteten Einsatz von 2,4,6-Tribromphenol als feuerhemmende und fungizide Substanz bei Kartonagen und Holzzeugnissen, die in der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden. Diese Verbindung kann wie Trichlorphenol zum entsprechenden Haloanisol umgewandelt und über die Luft in Kontakt mit Kellermaterialien und Flaschenverschlüssen kommen.

Literatur:

Tanner H., Zanier C. und Buser H.: Schweiz. Z. Obst-Weinbau 117, 97-103, 1981.

Buser H. R., Zanier C. und Tanner H.: Agric. Food Chem. 30, 359-362, 1982.

Hesford F.: Schweiz. Z. Obst-Weinbau 627, 627-628 1994.

RÉSUMÉ

Formation du goût de bouchon dans le vin

Un goût de bouchon peut être formé dans le vin par plusieurs chemins. Encore aujourd'hui, c' est le 2,4,6-trichloroanisole, métabolite microbien méthylé du trichlorophénol, qui est l'origine la plus fréquente de cette mauvaise odeur. Le trichlorophénol se forme très souvent pendant le traitement désinfectant et blanchissant du liège par des solutions aqueuses hypochloriques. On peut trouver un goût de bouchon même dans le vin sans bouchon en liège: venant de l'environnement, des effets non voulus des agents phytosanitaires, du stockage incorrect des produits œnologiques, des matériaux en contact avec le vin, ou bien d'une hygiène de cave déficitaire. Les odeurs de moisi sont additives dans leurs effets. Finalement, l'intensité de l'effet perçu est influencée par l'interaction entre le bouchon et le vin.

Des échantillons analysés dans notre laboratoire montrent des différences de qualité entre les bouchons en liège provenant de différents fabricants. Les problèmes associés à l'emploi du tribromphénol comme fongicide et comme produit ignifuge sont abordés.