

Dem Korkton auf der Spur – neue sensorische Erkenntnisse und ihre chemischen Ursachen

Dipl.-Chem. Claus Fischer, Dr. Ulrich Fischer,
SLFA Neustadt, Fachbereich Kellerwirtschaft,

Einleitung

Seit mehr als 200 Jahren wird der Naturkorken als Verschluss für Weinflaschen verwendet. In dieser langen Zeit hat er sich bei den Weingütern und Kellereien, wie auch bei den Weintrinkern als der klassische Flaschenverschluss bewährt. Das geht soweit, daß von vielen Konsumenten die Verwendung eines alternativen Verschlusses, zum Beispiel der Schraubverschluss, mit der Erwartung einer minderwertigen Weinqualität verbunden wird. Nach einer von der Korkindustrie in Auftrag gegebenen Untersuchung des Meinungsforschungsinstituts Allensbach bevorzugen 90 Prozent aller Weintrinker einen Naturkorken als Verschluss für die gekauften Weinflaschen.

Leider sind mit dem Korken auch Probleme verbunden. So kann bei einem unter physikalischen Gesichtspunkten fehlerhaften Korken und bei unsachgemäßer Abfüll- und Verschließtechnik der Wein zwischen Flaschenhals und Korken auslaufen und zu einer Unterschreitung des gesetzlich geregelten Mindestfüllmass führen, die Ausstattung verschmutzen und den Wein qualitätsmindernder Oxidation aussetzen. Das zweite Problem ist der sogenannte „Korkton“. Seit zwanzig Jahren wird verstärkt nach den Ursachen für muffig, modrig und schimmelig riechenden und schmeckenden Weinen gesucht. Für diese Fehltöne sind primär fehlerhafte Korken verantwortlich, was der Wertschätzung des Korkens beim Weinerzeuger und Weintrinker sehr abträglich ist. Besonders problematisch ist die Tatsache, daß der Korkton von einem Teil der Verbraucher nicht als solcher erkannt wird und die Ursache für die schlechte Qualität in der Weinerzeugung und damit beim Erzeuger selbst vermutet wird. Entgegen der landläufigen Meinung soll an dieser Stelle erwähnt werden, daß der Korkgeschmack aus gesundheitlicher Sicht kein Problem darstellt. Es kann sich also kein Weintrinker durch den „Genuß“ eines mit dem Korkton behafteten Weines gesundheitliche Schäden zuführen.

Neben dem klassischen Korkton können die sogenannten Preß- oder Agglomeratkorken den sogenannten Leimton im Wein auslösen, der von den Klebern herührt, die zur Verklebung des Korkgranulats verwandt werden.

Auf der Suche nach Alternativen wird in der internationalen Weinwirtschaft seit längerem der von alkoholfreien Getränken oder Spirituosen bekannte Schraubverschluss eingesetzt. Sein Vorteil den Korkton auszuschließen wird bei den mei-

sten Verbrauchern durch ein negatives oder billiges Image erkaufte. Als weitere Alternative sind in den letzten Jahren auch industriell gefertigte Kunststoffkorken auf dem Markt, deren Gasdichtigkeit jedoch bisher noch nicht überzeugen kann und die Weine zu rasch oxidieren und damit altern läßt.

Alle diese Faktoren führten zu einer Verunsicherung in der Weinwirtschaft und bei den Verbrauchern. Nicht zuletzt aufgrund seiner Natürlichkeit und dem positiven Einfluß auf die Weinreifung scheint es aus heutiger Sicht am sinnvollsten, die Qualität des Naturkorkens zu verbessern, anstatt nach physikalisch besseren, aber mit einem schlechteren Image und einem ungünstigen Einfluß auf die Weinqualität behafteten Alternativen zu suchen. Dafür spricht auch die Tatsache, daß es sich beim Flaschenkorken um ein nachwachsendes Naturprodukt handelt, das auch in der Ökobilanz im Vergleich zum Schraubverschluß besser abschneidet.

Sensorische Aspekte des Korkgeschmacks

Beim Korkgeschmack handelt es sich um ein sensorisches Problem. Daher muß bei aller Notwendigkeit von instrumentellen Methoden die sensorische Dimension des Problems berücksichtigt werden. Tritt eine geruchliche Beeinträchtigung eines Weines auf, dann hat die auslösende Substanz den sensorischen Schwellenwert überschritten. Unter diesem Wert versteht man die Konzentration eines Stoffes, die notwendig ist, um einen geruchlichen Reiz auszulösen. In Tabelle 1 sind die verschiedenen Verbindungen und ihre Schwellenwerte angegeben, die in den letzten Jahren als mögliche Verursacher des Korktons identifiziert wurden.

Aus Tabelle 1 ist zu erkennen, daß aus sensorischer Sicht dem TCA die größte Bedeutung für das Problem Korkgeschmack zukommt, da es im Vergleich zu den anderen Substanzen einen wesentlich geringeren Schwellenwert besitzt. Nur das Geosmin besitzt einen noch geringeren Schwellenwert, doch diese auch von Bodenbakterien gebildete Substanz ist im Wein aufgrund des niedrigen pH-Wertes nicht stabil und zerfällt rasch. Trotz relativ hoher Schwellenwerte wurden alle anderen Substanzen in Tabelle 1 untersucht. Bei der Untersuchung einer großen Anzahl mit Korkton behafteter Weine und ihrer Korken konnte jedoch in keiner Probe eine andere Verbindung als das TCA oberhalb der Nachweisgrenze bestimmt werden.

Tabelle 1: Geruchsschwellenwerte von Aromastoffen, die zum Korkton beitragen

Substanz	Geruchseindruck	Schwellenwert (bezogen auf TCA)
2,4,6-Trichloranisol (TCA)	schimmelig, muffig	1
2,3,4,6-Tetrachloranisol	muffig	100
2,3,4,5,6-Pentachloranisol	muffig	100.000
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	chemisch	1.000
1-Octen-3-ol	pilzig	100.000
Geosmin	erdig	0,2
2-Methylisoborneol	erdig, nach Keller	10

Sensorische Schwellenwerte sind nicht nur von den Substanzeigenschaften abhängig, sondern auch von der Matrix an anderen Geruchsstoffen, vor deren Hintergrund der Schwellenwert bestimmt wird. Dabei zeigte es sich, daß mit einem Anstieg des Alkoholgehaltes und der Aromenfülle eines Weines auch der Geruchsschwellenwert angehoben wurde (Tabelle 2).

Tabelle 2 : Geruchsschwellenwerte von TCA in verschiedenen Weinen

Wein	Schwellenwert
1996er Silvaner QbA, trocken (10,5 % vol.)	3 ng/L
1995er Riesling Kabinett, trocken (11 % vol.)	6 ng/L
1994er Muskateller Spätlese (9,5 % vol.)	11 ng/L
1993er Spätburgunder Spätlese, trocken (12,5 % vol.)	12 ng/L

Auch der Faktor Mensch spielt beim Schwellenwert eine große Rolle: So reagierten bei einer Untersuchung trainierte Prüfer auf wesentlich niedrigere Werte als ungeübte Prüfer. Während der Mittelwert der trainierten Prüfer bei 4 ng/L lag, bedurfte es im Mittel bei untrainierten Prüfern der fünffachen Menge, um den Korkton wahrnehmen zu können. Am Tag der Offenen Tür anlässlich des 100 jährigen Jubiläums der SLFA Neustadt beteiligten sich 158 Besucher an einem Schwellenwerttest für TCA in einem 1997er Silvaner Qualitätswein trocken. Der mathematischen und graphischen Auswertung in Abbildung 1 zu Folge, lag der Schwellenwert mit 5,03 ng/L 2,4,6-TCA sehr niedrig für in der Mehrzahl untrainierte Prüfer und belegt die allgemeine Sensitivität gegenüber diesem Fehlton. Die Bedeutung eines gezielten Trainings konnte anhand eines Prüfers belegt werden, der im Laufe von nur 4 Wochen den persönlichen Schwellenwert von 300 auf 3 ng/L senken konnte.

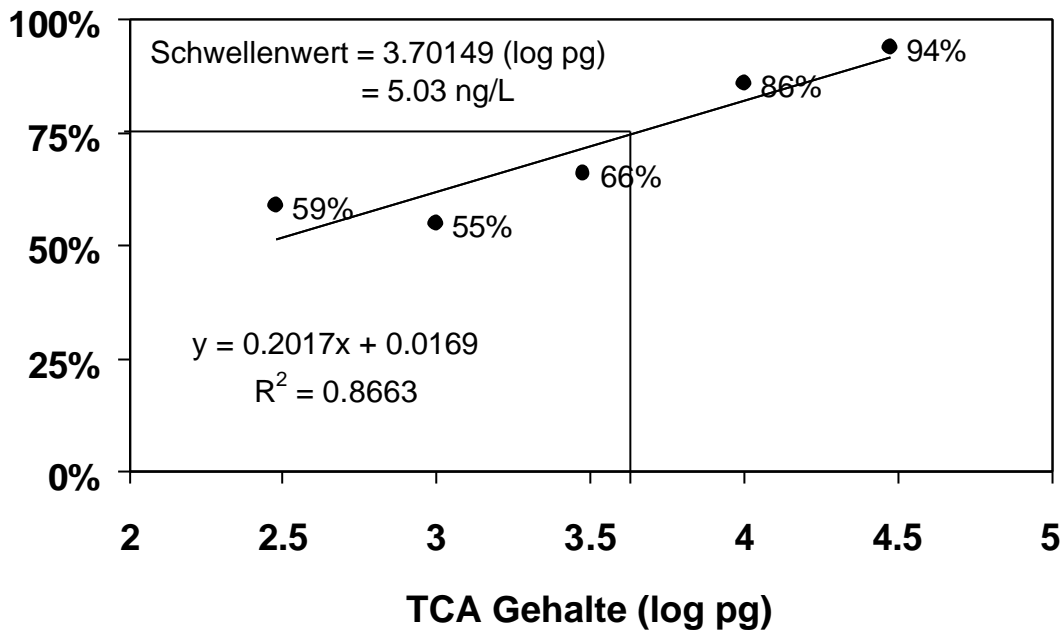


Abbildung 1: Schwellenwertbestimmung für den Korkton (TCA) am Tag der Offenen Tür mit 158 Besuchern.

Einen Anhaltspunkt für das Ausmaß des Auftretens des Korktons in Pfälzer Weinen zu erhalten, wurden der Prozentsatz der mit Korkton behafteten Weine ermittelt, die in der Vorverkostung zur Landesweinprämierung ausgesondert werden. Im Jahr 1997 ergab sich ein Prozentwert von 6% und in 1998 sogar von 6,5% aller angestellten Weine. Auch wenn die trainierten Prüfer der Landwirtschaftskammer niedrigere Schwellenwerte als viele Verbraucher aufweisen, so verdeutlichen die hohen Zahlenwerte das Ausmaß des Problems. Ferner sollte berücksichtigt werden, daß zur Prämierung nur die qualitativ besonders gelungenen Weine der Weingüter angestellt werden, die naturgemäß mit hochwertigen Korken verschlossen werden, durch ein ausgeprägtes Sortenaroma die Wahrnehmung des Korktons erschweren und noch nicht lange auf die Flasche gefüllt sind und somit noch nicht das Maximum der TCA-Auslaugung aus dem Kork in den Wein erreicht haben.

Sensorischer Einfluß des Korkens auf die Weinsensorik

Um den Einfluß des Naturkorkens auf die gesamte sensorische Ausprägung eines Weines zu untersuchen, wurde ein kontrollierter Lagerversuch durchgeführt. Dabei wurden jeweils 36 Flaschen eines 1995'er Riesling Kabinett trocken mit den Korken von sechs verschiedenen Anbietern zu jeweils -20 DM pro Stück im Vergleich zu einem Schraubverschluß als Kontrolle für 15 Monate gelagert. Alle Wein wurden sowohl sensorisch verkostet, als auch instrumentell analy-

siert. Die sensorischen Untersuchungen teilten sich dabei auf in die Bestimmung über die Häufigkeit des Auftretens des Korktones und in eine Quantitativ Deskriptive Analyse (QDA) der Weine, die fehlerfrei waren. Nach der Verkostung von 210 Weinen konnte über alle Korkchargen gemittelt in 5,2 % aller Flaschen ein Korkton vorgefunden werden. Nur eine Korkcharge erwies sich in allen 36 Flaschen als fehlerfrei, während die mit der schlechtesten Korkcharge verschlossenen Flaschen zu 8,2 % den Korkton aufwiesen. Bei der instrumentellen Analyse variierten die TCA-Gehalte der Weine mit Korkton zwischen 8 und 56 ng/L. Somit überschritten alle sensorisch auffälligen Weine den zuvor für den betreffenden Riesling Kabinett bestimmten Geruchsschwellenwert von 6 ng/L TCA. Von den anderen in Tabelle 1 ausgewiesenen Substanzen konnte keine einzige nachgewiesen werden. Dies belegt die Bedeutung von TCA als Indikatormittelsubstanz für das Auftreten von Korkgeschmack.

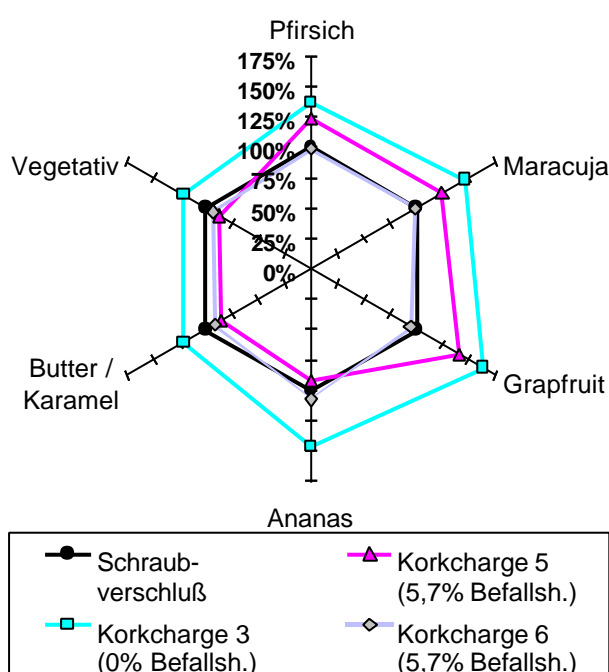


Abbildung 2: QDA-Aromaprofil von drei Weinen, die mit Naturkorken aus verschiedenen Chargen für 15 Monate verschlossen waren im Vergleich zum Schraubverschluss, der mit 100% gleichgesetzt wurde (n=10 Prüfer x 2 Wdhg.)

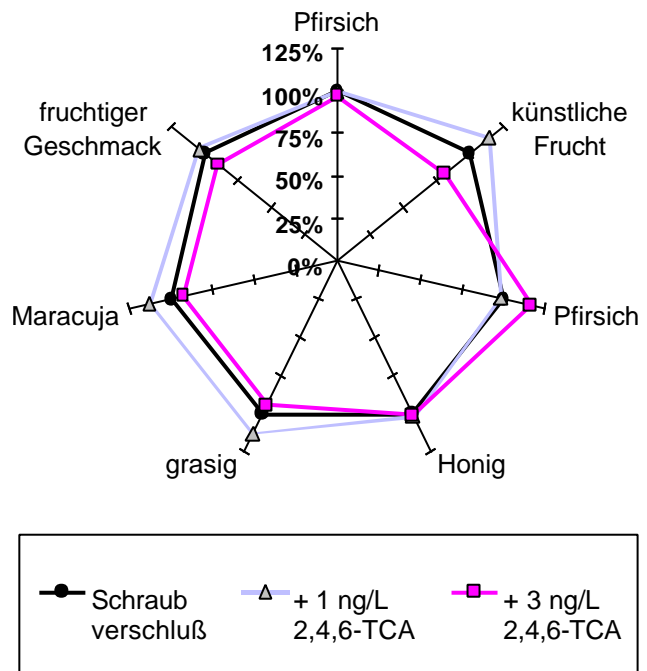


Abbildung 3: QDA-Aromaprofil von Weinen mit TCA-Konzentrationen unterhalb des sensorischen Schwellenwert im Vergleich zum unbelasteten Ausgangswein, der mit 100% gleichgesetzt wurde (n=10 Prüfer x 2 Wdhg.)

Für die QDA wurden zur Verkostung fünf fehlerfreie Flaschen, die mit der gleichen Korkcharge verschlossen waren, gemischt. Dabei oblag es den Prüfern die Intensität von zuvor als besonders aussagekräftig ausgewählten Geruchseindrücken auf einer Skala von 0 bis 10 zu bewerten. Zur Eichung und Standardisierung der Prüfer wurde vor jeder sensorischen Prüfung für jedes Geruchsattri-

but eine Geruchsreferenz angeboten, an dem sich die Prüfer bezüglich der Geruchsausprägung und Intensität orientieren konnten. Nach der Varianzanalyse zeigte die Verschlußart bei sechs der acht bewerteten Geruchseindrücken einen signifikanten Einfluß. In den Aromaprofilen in Abbildung 2 und 3 wird die Intensität jedes Geruchsattributs in konzentrisch angeordneten Intensitätsskalen dargestellt. Die Intensität selbst wird in Prozent angegeben, wobei 100% in Abbildung 2 gleichbedeutend ist mit der Geruchsintensität in dem mit Schraubverschluß verschlossenen Wein und in Abbildung 3 mit dem Ausgangswein.

Aus Abbildung 2 ist zu erkennen, daß in den signifikanten Geruchsattributen die verschiedenen Korkchargen entweder gleichauf mit dem Schraubverschluß lagen (Korkcharge 5) oder deutlich darüber (Korkcharge 3). Da diese Attribute von allen Prüfern als positiv für den Riesling eingestuft wurden, sind hohe Bewertungen in diesen Geruchseindrücken mit besseren hohen Qualität gleichzusetzen. Dies ist bemerkenswert, da eine Lagerung mit Kork als Flaschenverschluß bei einer mittleren Lagerungsdauer von 15 Monaten sich eindeutig als vorteilhaft für die geruchliche und geschmackliche Ausprägung eines Weines auswirkte. Somit konnte in diesem Experiment sensorisch belegt werden, daß ein einwandfreier Korken zur Lagerung von Wein besser geeignet scheint als ein Schraubverschluß. Vermutlich ist dies mit der geringfügigen Diffusion von Sauerstoff durch den Korken in den Wein zu erklären, was die Ausprägung des Aromas zu fördern scheint.

Interessant war auch die Tatsache, daß die Korkcharge 3, die keinen fehlerhaften Kork aufwies, am stärksten das Weinaroma intensiviert. Daraus ergab sich die Hypothese, daß TCA auch in Konzentrationen unterhalb des sensorischen Schwellenwertes einen maskierenden sensorischen Einfluß nehmen kann. Um dies zu prüfen, wurden einem Wein ohne TCA zwei Konzentrationen von TCA unterhalb des Schwellenwertes von 6 ng/L zugesetzt und anschließend im Vergleich zum unbelasteten Grundwein in einer zweiten QDA verkostet. Abbildung 3 belegt, daß diese Hypothese verworfen werden muß, da in keinem der sensorischen Attribute ein signifikanter Unterschied zum unbelasteten Grundwein auftrat. Somit besitzt das TCA keinen Einfluß auf die Wahrnehmung des Weinaromas, wenn es sich nicht als Korkton bemerkbar macht. Die bei vielen sensorischen Untersuchungen verschiedener Flaschen aus der gleichen Abfüllung auftretenden Variationen zwischen den einzelnen Flaschen, sind daher nicht auf TCA-Gehalte unterhalb des Schwellenwertes zurückzuführen, sondern auf andere störende Aromastoffe oder Unterschiede im Reifestadium, ausgelöst durch unterschiedlichen Luftzutritt durch die Korken.

Entwicklung einer chemischen Bestimmung von TCA aus Wein und Korken

Die bestehende instrumentelle Analytik zur Untersuchung von sensorisch relevanten Korkkontaminanten bedurfte einer Verbesserung, da die bisherigen Methoden zur Analyse von Weinen mit einer langwierigen und teuren Probenvorbereitung verbunden waren. In der Vergangenheit wurden vor allem die Flüssig-Flüssig-Extraktion, die Festphasenextraktion oder auch die Soxhlet-Extraktion zur Bestimmung des Korkgeschmacks in Wein angewandt. Im Rahmen eines vom Forschungsring des Deutschen Weinbaus (FDW) finanzierten Forschungsauftrages wurde im Fachbereich Kellerwirtschaft eine neue Methode auf der Basis der Festphasen-Mikroextraktion (SPME) entwickelt, die alle sensorisch relevanten Kontaminanten in ausreichendem Maße extrahiert und anreichert und darüber hinaus eine so kurze Probenvorbereitung besitzt, daß die gaschromatographische Analyse der zeitbegrenzende Faktor wurde. Die Methode wurde bereits in der Weinwirtschaft in Form von zahlreichen Auftragsuntersuchungen durch das weinchemische Labor der SLFA Neustadt eingeführt und etabliert. Dabei konnte der Korken in den meisten Fällen als Verursacher des Korktons identifiziert werden, aber in wenigen Untersuchungen ebenso eindeutig als Kontaminationsquelle ausgeschlossen werden. Anhand zahlreicher Vergleiche der chemisch-instrumentellen Analytik und der Sensorik konnte eine sehr gute Korrelation mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2=0,895$ festgestellt werden, so daß 89,5% der Befunde „Korkgeschmack“ durch die Konzentration von 2,4,6-TCA im Wein erklärt werden konnten.

In einem zweiten Schritt wurde die Eignung der Methode zur Analyse von Korkmaterial getestet. Auch hier zeigte sich die Leistungsfähigkeit des neuen Verfahrens, da gute Korrelationen zwischen dem Gehalt an TCA im Korken und in den sensorisch auffälligen Weinen festgestellt werden konnten. Der Korrelationsanalyse in Abbildung 4 zu Folge ist der TCA-Gehalt im Wein zu 52% durch die TCA-Konzentration im Kork erklärbar. Ein höheres Bestimmtheitsmaß könnte erzielt werden, wenn die Weine und Korken sofort nach dem ersten Auftreten des Korkgeschmacks analysiert werden. Die während der Lagerung fortschreitenden Extraktion von TCA aus dem Korken in den Wein führt zu einer Konzentrationsabnahme im Korken selbst und schwächt die Korrelation ab.

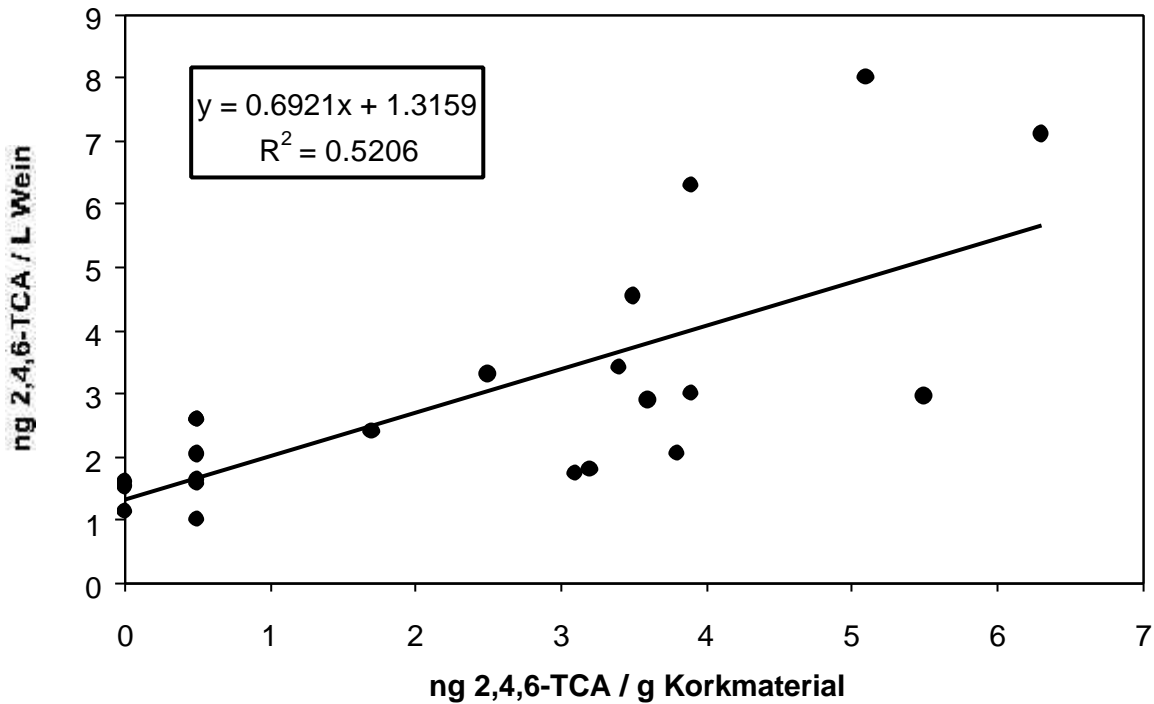


Abbildung 4: Korrelation zwischen dem Gehalt an 2,4,6-Trichloranisol im abgefüllten Wein und den jeweiligen Korken

Die Methode wurde nicht nur im Rahmen dieses Forschungsprojekts angewandt, sondern hat bereits Eingang in die Routineanalytik des weinchemischen Labors des Fachbereichs gefunden. Vornehmlich wird zur analytischen Absicherung der sensorischen Befunde stark und schwach mit Korkton belastete Weine auf TCA untersucht. Korrelieren die TCA-Gehalte im Most mit denen im Wein, kann in Streitfällen zwischen Winzern und Korklieferanten geklärt werden, ob das TCA aus dem Kork oder aus anderen Quellen stammt.