

Invloed van verschillende schroefdoppen op wijnkwaliteit

Volker Schneider

Schneider-Oenologie, Germany

Fruitige witte wijnen ontwikkelen verschillende zintuiglijke uitingen van veroudering. De bekendste hiervan is de typische veroudering, die wordt versterkt door zuurstofopname via de flessluiting. Omgekeerd wordt het grotendeels voorkomen door het wijdverbreide gebruik van schroefdoppen, in sommige gevallen met hermetisch afdichtende inzetstukken. Dergelijke sluitsystemen bevorderen echter de zogenaamde reductieve veroudering door de vorming van reductieve vlekken in de fles. De ontwikkeling van een gefunctionaliseerde voering voor schroefdoppen opent een uitweg uit dit dilemma.

Vanaf het moment dat een wijn wordt gebotteld met verschillende sluitingen, begint het ontstaan van verschillende wijnen uit dezelfde oorspronkelijke wijn. In witte wijnen ontwikkelen zich in wezen vier verschillende zintuiglijke uitdrukkingen van rijping en veroudering:

Typische of oxidatieve veroudering,

Atypische veroudering (ATA),

Petroleum smaak,

Reductieve veroudering.

Elke witte wijn is ongetwijfeld onderhevig aan veroudering. De enige vraag is welke van de bovengenoemde soorten veroudering het is en hoe snel het zich ontwikkelt. Bij de meeste wijnen speelt de flessendop, en met name de zuurstofdoorlaatbaarheid, een prominente rol.

Verschiedende chemische reacties en geuractieve verbindingen zijn verantwoordelijk voor de vorming van de verschillende vormen van veroudering. Twee van hen worden vooraf bepaald door wijnbouwfactoren. Benzinesmaak komt bijvoorbeeld bijna uitsluitend voor in Riesling-wijnen die zijn verkregen uit fysiologisch rijpe druiven die onder warme klimaatomstandigheden zijn geteeld, terwijl de ontwikkeling van atypische veroudering uitsluitend wordt waargenomen bij wijnen die zijn verkregen uit gestrest fruit. Het optreden van deze twee zeer specifieke soorten veroudering is niet gerelateerd aan de beschikbaarheid van zuurstof. Bijgevolg wordt het niet beïnvloed door de zuurstofdoorlaatbaarheid (OTR) van de flessluiting.

Desondanks wordt de ontwikkeling van benzinesmaak aanzienlijk verhoogd met schroefdoppen, omdat deze, in tegenstelling tot intern afsluitende sluitingen zoals kurken, weinig materiaal bevatten dat de verbinding die verantwoordelijk is voor de benzinesmaak (TDN) zou kunnen absorberen.

Typische of oxidatieve veroudering

De situatie is compleet anders met oxidatieve veroudering. Het is altijd bekend geweest en is wereldwijd de meest voorkomende sensorische uitdrukking van veroudering van witte wijn. Dit komt voornamelijk door het binnendringen van zuurstof door de flessluiting. Hierbij worden onder invloed van zuurstof geuractieve verbindingen gevormd, waarvan methional, benzaldehyde, 2-fenylacetaldehyde, 3-methylbutanal en furfural de belangrijkste zijn en als indicatorstoffen worden beschouwd. Het zijn hogere aldehyden die worden gevormd door oxidatie van hun overeenkomstige alcoholen. Hun aroma's van noten, droge kruiden, honing, gekookte groenten en gekookte

aardappelen maskeren in toenemende mate het fruitige rassenaroma en veroorzaken in extreme gevallen een duidelijk opgemaakt aroma.

In tegenstelling tot het bekende acetaldehyde, dat in zijn vrije vorm zijn typische geur ontlokt die doet denken aan gekneusde appels en sherry en dat kan worden gebonden door zwaveldioxide, reageren deze hogere aldehyden nauwelijks met SO₂. Daarom kan hun vorming niet effectief worden voorkomen door te bottelen met verhoogde niveaus van vrij SO₂. De reacties die tot hun vorming leiden, zijn grotendeels onomkeerbaar. Ze worden gecontroleerd door zuurstoftoevoer en aanzienlijk versneld door opslag van warme flessen.

Schroefdoppen gaan oxidatieve veroudering tegen omdat ze de gebottelde wijn relatief goed of zelfs hermetisch beschermen tegen het opnemen van zuurstof uit de lucht. Dit is een van de redenen voor hun bijna universele acceptatie in sommige landen. Aan de andere kant is de veronderstelling dat de goed afsluitende schroefdoppen de wijn beschermen tegen elke vorm van nadelige veroudering onjuist.

Schroefdoppen als antwoord op oxidatieve veroudering

Bij zuurstofgevoelige witte wijnen kunnen verschillen in zuurstofopname van meer dan 5 mg / L O₂ op sensorische wijze worden onderscheiden. Dit leidde tot de aanvankelijke aanname dat de ideale sluiting voor dergelijke wijnen hermetisch zou afsluiten en het binnendringen van zuurstof zou voorkomen om de fruitige primaire aroma's zo lang mogelijk te behouden. Omdat schroefdoppen beter aan deze eis voldoen dan de meeste andere sluitingen, was er aanvankelijk niets tegen de wijdverbreide introductie ervan. Dit was vooral het geval wanneer, een paar maanden na het bottelen, de zuurstof die in de wijn is opgelost en de zuurstof die in de kopruimte van de fles is opgesloten, volledig door de wijn is gebonden en verbruikt, de sluiting de oxidatieve veroudering onder controle krijgt. Met toenemende flessenopslag komt de invloed van de flessluiting steeds meer naar voren.

Betekenis van het afdichtingselement in de schroefdop

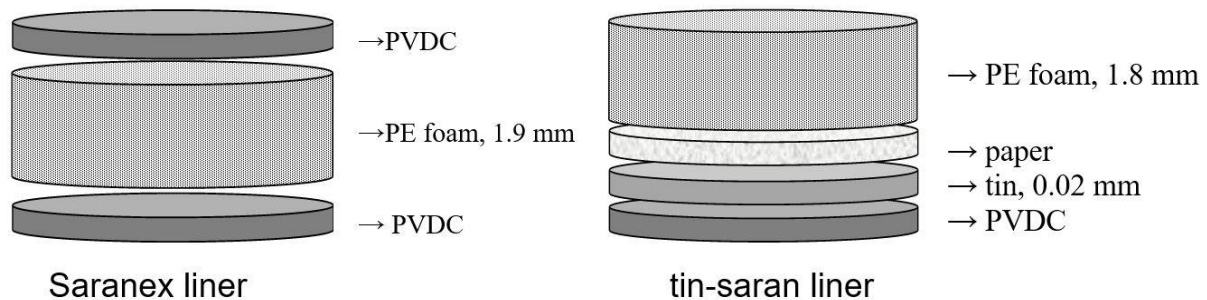
In tegenstelling tot wat vaak wordt gedacht, zijn schroefdoppen echter geen uniform type sluiting, maar onderscheiden ze zich van elkaar door verschillende afdichtingssystemen met verschillende zuurstofbarrière-effecten.

Elke schroefdop bestaat uit een buitenste aluminium cilinder en een enkel- of meerlaags afdichtingselement. De buitencilinder fixeert het inzetstuk in de juiste positie en drukt het met de vereiste druk op de flesrand. Het afdichtingsinzetstuk zorgt voor de afdichting tussen het product en de sluiting, sluit de fles af en voorkomt diffusie van gassen en vloeistoffen. Het bepaalt de dichtheid en functionele kwaliteit van de schroefdop. De relatieve dichtheid ten opzichte van atmosferische zuurstof wordt gegeven als de "zuurstoftransmissiesnelheid" (OTR) in µg O₂ / dag of mg O₂ / jaar.

Dankzij hun specifieke eigenschappen zijn de onopvallende afdichtingsinzetstukken het centrale element van schroefdoppen en hun functionele uiteinde. Met andere woorden: schroefdoppen zijn zo goed als hun afdichtingsinzetstukken. Deze laatste worden geproduceerd door gespecialiseerde bedrijven. De veelheid aan fabrikanten van schroefdoppen wordt geleverd door slechts enkele fabrikanten van afdichtingsinzetstukken.

Oorspronkelijk bestond het afdichtingsinzetstuk alleen uit eenvoudige elastomeren zoals PVC of PE, die in de aluminium cilinder werden geïnjecteerd. In de wijnbranche worden dergelijke inserts vooral aangetroffen in de kortomrande MCA of roll-on pilfer proof schroefdoppen, die bij voorkeur worden gebruikt in het segment van eenvoudige en goedkope wijnen. De OTR voor geïnjecteerd PVC is 1,4 mg O₂/jaar (Müller en Weisser 2002).

De gouden standaard voor schroefdoppen wordt nu beschouwd als de varianten met lange rok (60 x 30 mm), zoals "Stellvin" of "Longcap", die een BVS-flessenhals vereisen. In plaats van geïnjekteerde elastomeren worden in deze sluitingen overwegend meerlaagse afdichtingsvoeringen gebruikt. Er zijn twee hoofdvarianten van dergelijke afdichtingsvoeringen bekend (figuur 1):



De Saranex™ liner bestaat uit een 2 mm dikke laag PE-schuim, aan beide zijden bedekt met een laag PVDC (polyvinylideenchloride). De symmetrische structuur van deze voering kan worden omschreven als "PVDC-PE-PVDC". De OTR is 1,0 tot 1,5 mg O₂ / jaar met enige temperatuurafhankelijkheid (Vidal et al. 2011).

De tin-saran voering is asymmetrisch ontworpen, waarbij één zijde van de PE-laag in direct contact staat met het deksel van de aluminium cilinder. In de traditionele versie wordt aan de onderkant van de seal een dun aluminiumfolie met een dikte van 0,02 mm op het papier aangebracht, evenals een PVDC-laag die contact maakt met de wijn. De aluminiumfolie zorgt voor een extra gasbarrière. Hierdoor is de OTR van deze voering 0,0 mg O₂/jaar (Vidal et al. 2011), wat overeenkomt met een absolute zuurstofbarrière. In de loop van de diversificatie van het assortiment zijn inmiddels afwijkende ontwerpen ontwikkeld waarbij het papier is weggelaten of het blik is vervangen door aluminium.

Samenvattend kan worden gesteld dat de traditionele schroefdoppen worden gekenmerkt door een lage OTR van slechts 0,0 tot 1,5 mg O₂ / jaar en dus door een hoog tot absoluut zuurstofbarrière-effect. De exacte waarden zijn het resultaat van het gebruikte afdichtingssysteem. Om ze te kunnen classificeren, is een vergelijking met de OTR-gegevens van andere sluitingen handig:

Technische kurken hebben een OTR van ca. 1,0 mg O₂/jaar, wat ongeveer vergelijkbaar is met die van schroefdoppen. Synthetische stoppen daarentegen zijn bekend geworden vanwege hun soms zeer hoge OTR van tot wel 20 mg O₂/jaar, maar er kunnen constante verbeteringen en verschillen worden waargenomen, afhankelijk van de fabrikant en het productieproces. De OTR van natuurkurken varieert ook in een breed bereik tussen 0,5 en 23 mg O₂/jaar, waarbij sterke schommelingen worden waargenomen tussen individuele batches en tussen individuele stukken binnen een batch.

Reductieve veroudering

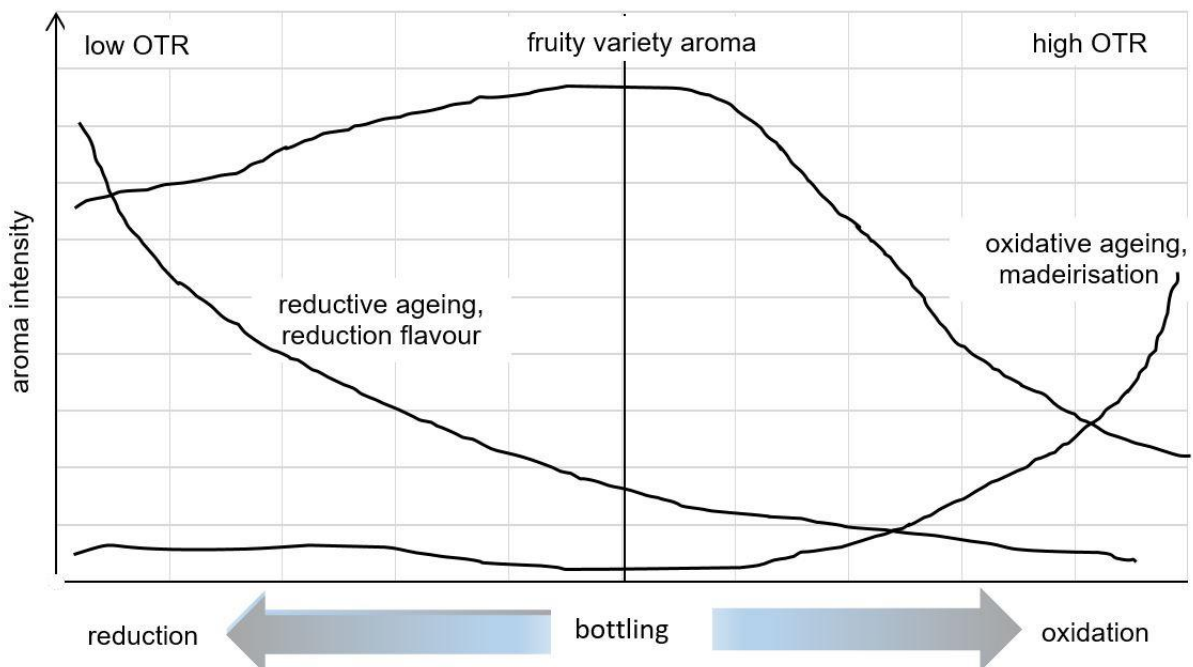
Aan het begin van het millennium, toen de hermetisch afsluitende schroefdop met een tin-saran voering werd geïntroduceerd, namen de wijnindustrieën in Australië en Nieuw-Zeeland een pioniersrol op zich. Een van hun redenen was het streven naar een betere conservering van het fruitige variëteitaroma van witte wijnen onder absolute uitsluiting van zuurstof. Na een korte vertraging heeft ook de wijnindustrie in verschillende Europese landen deze logica overgenomen.

De aanvankelijke euforie 'Down Under' maakte al snel plaats voor een meer sobere reflectie toen een grotere neiging van de wijnen om aroma's te ontwikkelen die werden beschreven als reducerend of zwavelhoudend, werd aangetoond onder omstandigheden van absolute luchtuitsluiting, zoals

onder de met tin-saran beklede schroefdoppen. De sensorische gegevens werden ondersteund door analytische gegevens. De luchtdicht afgesloten tin-saran-partijen vertoonden hogere niveaus van waterstofsulfide (H₂S), methaanthiol (methylmercaptaan), SO₂ en aroma-thiolen van Sauvignon blanc dan de controles die werden gebotteld met minder luchtdichte afdichtingen. De verhoogde niveaus van methaanthiol en H₂S, beide vluchtige zwavelverbindingen (VSC's) die relevant zijn voor reductieve vlekken, zijn eerder in verband gebracht met zuurstofgebrek in absoluut luchtdicht afgesloten flessen. Ze worden gevormd onder zeer reducerende omstandigheden door puur chemische routes van minder geuractieve voorlopers. Deze omvatten hun vormen gebonden aan zware metaalionen, disulfiden, thioacetaten en zwavelhoudende aminozuren.

De abiotische vorming van onwelriekende VSC's en de resulterende onaangename smaak (verbrand rubber, rotte eieren, gekookte kool, knoflook, enz.) Wordt reductieve veroudering genoemd. Deze term is in veel landen nog weinig bekend. Reductieve veroudering is het tegenovergestelde van oxidatieve veroudering, wat te wijten is aan hogere aldehyden en hun gerelateerde aromakenmerken van droge kruiden, honing, gekookte groenten, enz.

De zuurstoftoevoer door de geselecteerde flessluiting bepaalt of de veroudering van de wijn meer in de oxidatieve of meer in de reductieve richting wordt aangedreven. Dit wordt geïllustreerd in figuur 2. Dit is een evenwichtsoefening. In vergelijking met de tin-saran-voering resulteerde het verhogen van de OTR van 0 naar 1,5 mg O₂ / jaar door het gebruik van een Saranex-voering in minder reducerende tonen na twee jaar opslag van flessen, maar resulteerde tegelijkertijd ook in een verbetering van de typische aromakenmerken van oxidatieve veroudering.



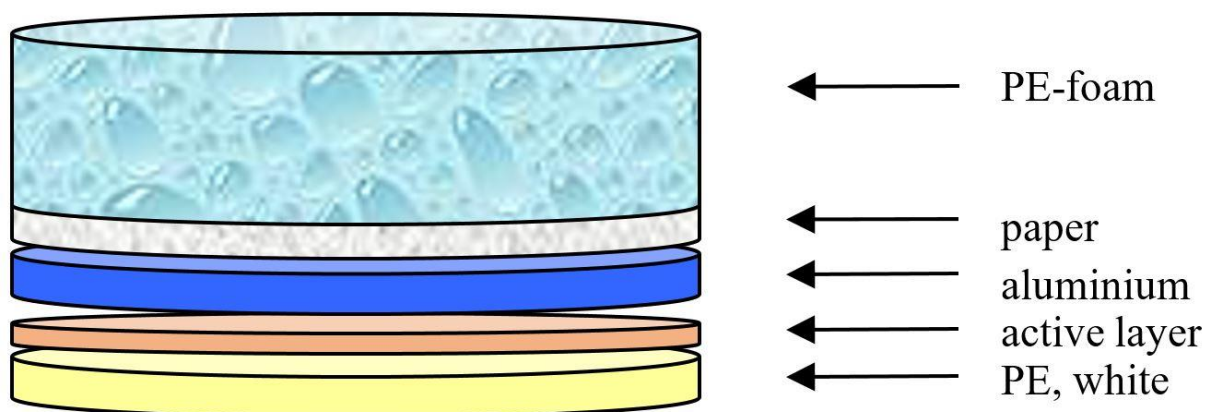
Dergelijke resultaten onderstrepen het belang van het afdichtingsinzetstuk met schroefdop en zijn OTR. Bovendien zetten ze vraagtekens bij de waarde van de absolute zuurstofbarrière die wordt geboden door de tin-saran-voering, die in veel landen eenzijdig de voorkeur geniet. In ieder geval stellen ze de wijnmaker voor het dilemma dat hij moet kiezen tussen oxidatieve en reductieve veroudering. In echte wijnbereidingsomstandigheden is hij nauwelijks in staat de ontwikkeling van elke individuele wijn te voorzien.

Reductieve vlekken die pas een paar maanden na het bottelen verschijnen, staan bekend als reductiesmaak na het bottelen. Ze hebben in veel landen een aanzienlijke toename meegemaakt na de introductie van de schroefdop. In tegenstelling tot landen in de Nieuwe Wereld, waar dit probleem is aangepakt en aangepakt, worden dergelijke beperkende vlekken vaak nog steeds genegeerd of verdoezeld als minerale kenmerken in meer traditionele wijnbouwgebieden. In andere gevallen wordt geprobeerd ze te vermijden door opzettelijk wat kopersulfaat toe te voegen voor het bottelen. Deze procedure wordt echter bekritiseerd om ethische, toxicologische, chemische of emotionele redenen.

Concept van een gefunctionaliseerde afdichtschijf om reductieve veroudering te voorkomen

Om de bovengenoemde redenen gebruiken veel wijnmakers geen preventieve koperdosering vóór het bottelen om het optreden van een verminderde smaak na het bottelen te voorkomen. Hierdoor is er geen gebrek aan pogingen om koper in geïmmobiliseerde vorm aan de wijn ter beschikking te stellen, zodanig dat het er niet mee in aanraking komt of zich daarin ophoopt. Een technische oplossing is om het koper op een dragermateriaal te immobiliseren en het in een permeabel polymere membraan te omsluiten. De thiolen en H₂S die verantwoordelijk zijn voor reductieve geuren, diffunderen van de wijn door het membraan naar het geïmmobiliseerde koper en zijn er onomkeerbaar aan gebonden.

Dit concept is overgebracht naar een voering voor schroefdoppen. De structuur is gebaseerd op die van de conventionele tin-saran-voering, waarbij de aluminiumfolie is vervangen door een aluminiumfolie. Het geïmmobiliseerde koperpreparaat bevindt zich achter de laatste laag PE die aan de wijnzijde is aangebracht. De permeabiliteit van deze laag maakt de migratie van de moleculen mogelijk, waardoor de smaak van de wijn naar het koper wordt verminderd, maar niet de migratie van het koper naar de wijn. Tegelijkertijd is de absolute zuurstofbarrière van de tin-saran-voering nog steeds gegarandeerd. Het doel is om het fruitige aroma te behouden door zuurstof volledig uit te sluiten en tegelijkertijd de moleculen te verminderen die verantwoordelijk zijn voor het verminderen van de smaak na het bottelen. Figuur 3 toont de structuur van deze gefunctionaliseerde, VSCs-absorberende voering.

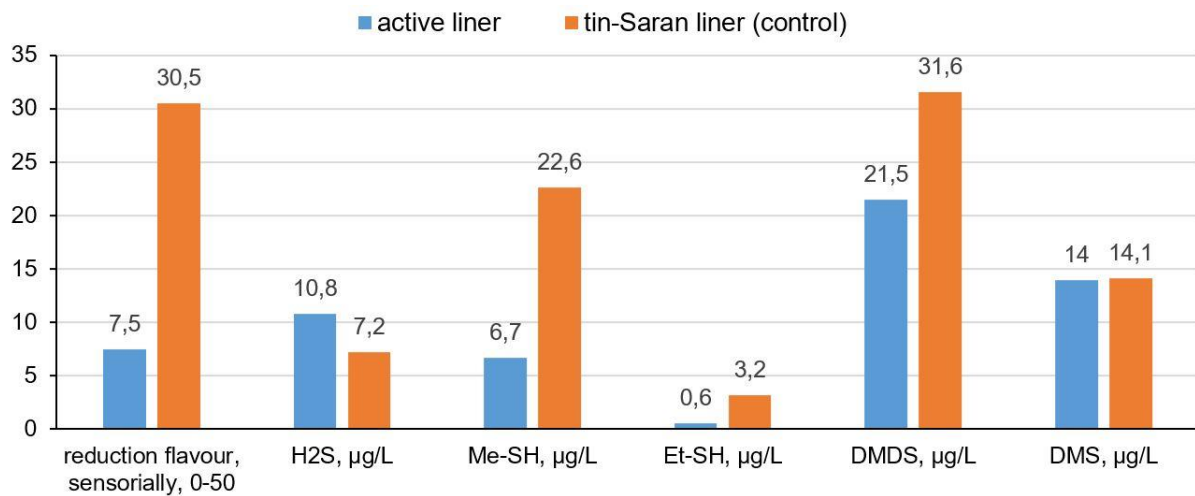


Vind [hier](#) meer informatie over ALKOvin™ active.

Effect op thiolen

In een eerste test werd het effect van deze voering gecontroleerd op een witte wijn (vrij SO₂ = 40 mg / L, Cu ++ <0,1 mg / L), die werd gebotteld met een duidelijk waarneembare reductiesmaak, afgesloten na inertisatie van de kopruimte met stikstof, en rechtop opgeslagen. De traditionele tin-saran-voering diende als vergelijking. Figuur 4 laat zien dat de sensorisch waarneembare reductie-

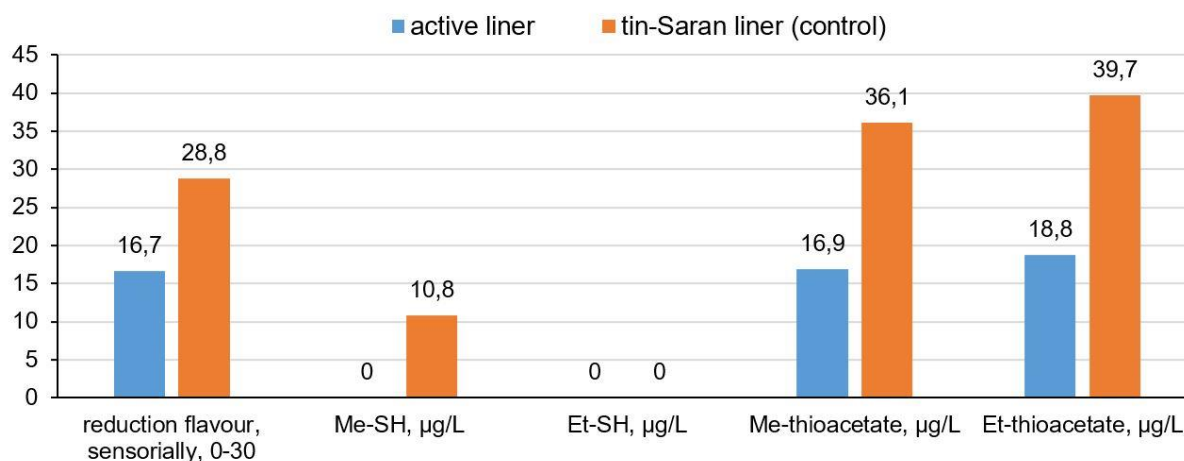
geur verdween na acht maanden opslag onder de gefunctionaliseerde voering. De zintuiglijke waarneming is in overeenstemming met het gedrag van de thiolen zoals methaanthiol en ethaanthiol die betrokken zijn bij reductieve geuren na het bottelen, waarvan de inhoud tot een fractie werd teruggebracht door het gebruik van de actieve voering. De gelijktijdige differentiatie van het gehalte aan dimethyldisulfide toont aan dat het effect van deze actieve voering zich indirect ook uitstrekt tot disulfiden.



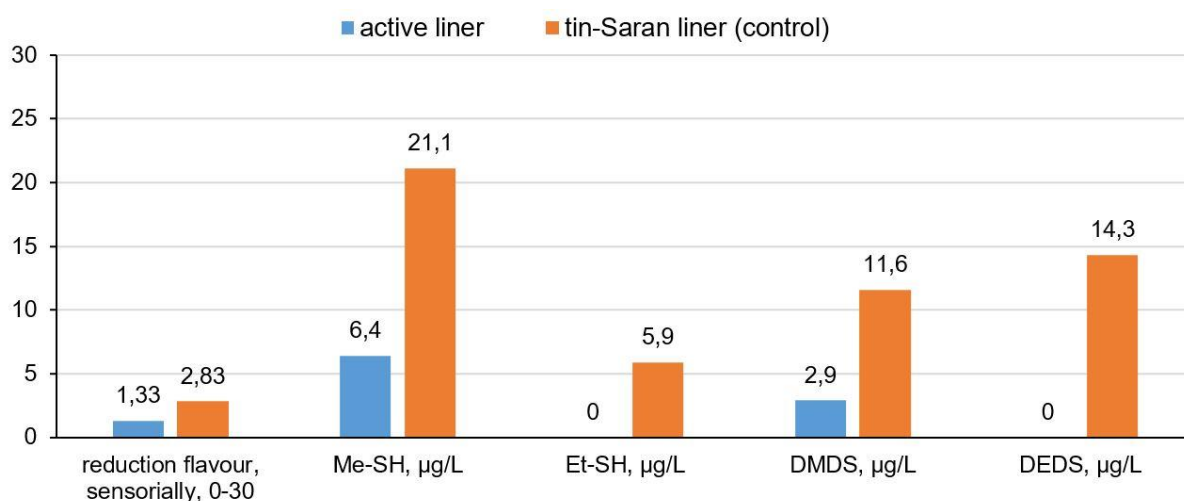
Effect op voorlopers van reducerende bijsmaken

Disulfiden en thioacetaten zijn essentiële voorlopers van de onwelriekende VSC's en de resulterende reductieve onaangename smaak na het bottelen. Om het innovatieve concept echt te laten werken, moet een op deze manier gefunctionaliseerde voering ook VSC's kunnen wegvangen in dezelfde mate als ze in de fles ontstaan uit hun voorlopers. Daarom werden wijnen bij verdere proeven verrijkt met deze voorlopers, gebotteld onder inerte omstandigheden, verzegeld met schroefdoppen uitgerust met de respectieve voeringen, en recht op bewaard.

Figuur 5 toont de resultaten voor thioacetaten. Na acht maanden flessenopslag was hun inhoud in de flessen die waren afgesloten met de actieve voering slechts 47% van die onder de tin-saran voering. Thioacetaten kunnen echter niet direct reageren met koper. Hun uitputting wordt verklaard door een verschuiving in het dynamische evenwicht tussen hen en de overeenkomstige thiolen tijdens opslag. De resulterende thiolen worden vervolgens geadsorbeerd door de actieve voering. Deze adsorptie van de thiolen versnelt het verval van thioacetaten en leidt uiteindelijk tot hun effectieve afname. Bij de tin-saran-voering daarentegen hopen de gevormde thiolen zich op en blijven de thioacetaten op een hoger niveau, wat resulteert in een tweevoudig hogere intensiteit van de sensorisch waarneembare reductiesmaak.



Analoge experimenten werden uitgevoerd nadat een wijn met disulfiden was verrijkt. Figuur 6 toont de resultaten na acht maanden opslag van flessen onder omstandigheden van uitsluiting van zuurstof. In vergelijking met de tin-saran-voering leidde de gefunctionaliseerde voering tot een afname van 75% van dimethyldisulfide en een afname van 100% van diethyldisulfide. Tegelijkertijd stapelde methaanthiol zich op onder de tin-saran-voering, wat niet voorkwam onder de actieve voering, met als resultaat dat het de intensiteit van de sensorisch waarneembare reductiesmaak bijna halveerde. Aangezien disulfiden niet direct met koper kunnen reageren, kan worden aangenomen dat ze eerst worden gereduceerd tot thiolen en als zodanig vervolgens worden gebonden aan de actieve voering.



Effect op aroma-thiolen

De invloed van de gefunctionaliseerde voering op aroma-thiolen was van bijzonder belang. Dit zijn aromatische stoffen die zwavel bevatten en een geur opwekken die doet denken aan passievrucht, guave, grapefruit en zwarte bessen. Ze zijn gevoelig voor koper en zuurstof, net als de thiolen die verantwoordelijk zijn voor reductieve onaangename smaken. Ze zijn in sensorisch significante concentraties aanwezig in wijnen van Sauvignon blanc en enkele andere druivensoorten.

Tabel 1 toont de resultaten op een Sauvignon blanc na 12 maanden flesopslag in vergelijking met de tin-saran voering. De procentuele verliezen van de aromatische thiolen waren nauwelijks meetbaar en niet significant. Ze waren onevenredig lager dan die van de verbindingen die verantwoordelijk zijn voor de reductieve onaangename smaak. Blijkbaar fungeert de PE-laag die de actieve laag van de nieuwe voering van de wijn scheidt als een soort molecuulfilter. Het laat de laagmoleculaire thiolen

methaanthiol en ethaanthiol waardoor reductieve vlekken gemakkelijker passeren dan de hoger-moleculaire aromatische thiolen.

Table 1: Impact of the active liner on the contents ($\mu\text{g/L}$) of aroma thiols in Sauvignon blanc after 12 months of bottle storage.

	active liner	tin-Saran liner (control)	Difference as compared to tin-Saran liner
4-mercapto-4-methylpentan-2-on	1.53	1.52	+ 0.7 %
3-mercaptohexan-1-ol	1018	1042	- 2.3 %
3-mercaptohexyl acetate	3.37	5.4	- 17.9 %
benzyl mercaptan	2.27	3.18	- 28.6 %

Resultaten op industriële schaal

In een vergelijkende grootschalige proef met 21 wijnen in Australië en Nieuw-Zeeland vertoonde de gefunctionaliseerde voering een nauwelijks meetbare OTR van bijna 0,0 mg O₂/jaar, wat vergelijkbaar is met die van de traditionele tin-saran voering. Dienovereenkomstig waren de SO₂-verliezen tijdens opslag ook vergelijkbaar laag.

Over een periode van 24 maanden werd geen toename van het kopergehalte waargenomen in de flessen die met de gefunctionaliseerde voering waren verzegeld en neergelegd. De gegevens die zijn verkregen voor OTR en koper bewijzen dat de VSC's die sensorisch worden waargenomen als reducerende onaangename smaken uitsluitend worden verminderd door onomkeerbare binding aan het koper dat in de nieuwe voering is geïmmobiliseerd. De som van de verkregen resultaten geeft aan dat ondanks bewaarcondities onder een hermetisch afsluitende schroefdop, reductieve veroudering veroorzaakt door de vorming van onwelriekende thiolen aanzienlijk kan worden verzacht zonder de wijn te verrijken met koper. Tegelijkertijd kan de uitsluiting van zuurstof door deze schroefdoppen oxidatieve veroudering volledig voorkomen. Oxidatieve veroudering en reducerende veroudering als tegengestelde probleemgebieden verliezen onder deze omstandigheden hun betekenis.

Wijnen die niet vatbaar zijn voor het ontwikkelen van een smaakvermindering na het bottelen, gedragen zich op dezelfde manier onder de gefunctionaliseerde voering als onder de tin-saran voering. In dergelijke gevallen wordt een daling van de methaanthiolspiegels van gemiddeld slechts 27% waargenomen, waardoor sensorische differentiatie uitgesloten is.

De gefunctionaliseerde voering tegen reductieve veroudering is nu in de handel verkrijgbaar onder de handelsnaam ALKOvin active®.