

P R I X   C H E N E   L I È G E   1 9 9 9

Noël HEYES

LA PERMÉABILITÉ  
à l'oxygène de la  
cire de paraffine  
macrocristalline  
et sa conséquence  
sur les traitements  
de surface des  
bouchons en liège  
naturel destinés  
aux vins tranquilles

ACADEMIE MORIM



# PRÉFACE

Le Groupe Amorim, né du liège en 1870 au Portugal, a fondé les bases de son développement sur cette extraordinaire matière première, à travers la production de cet humble mais inséparable compagnon du Vin : le bouchon de liège.

Notre volonté de servir la cause du vin s'est toujours exprimée dans la recherche technologique sur la filière liège, base de notre activité.

En 1992, nous avons souhaité aller plus loin et nous engager davantage aux côtés des chercheurs en œnologie en créant l'Académie Amorim, un lieu de rencontre et d'échange entre œnologues, ingénieurs, professeurs, sommeliers, auteurs, artistes... tous animés d'une même passion du Vin. Chaque année, notre Académie encourage et soutient la recherche en œnologie par la remise d'un Prix à un chercheur ou à une équipe de chercheurs ayant fait paraître des travaux significatifs qui concourent à la défense et à la promotion de la qualité du Vin. Que soient ici saluées les personnalités, membres de cette Académie, qui contribuent si généreusement à cette mission. Je formule le vœux que cette collection, dédiée aux Lauréats du Grand Prix de l'Académie, devienne, au fil des ans, une référence et la mémoire vivante des efforts et des travaux engagés dans le monde entier pour servir la noble cause du Vin.

**Americo Ferreira de AMORIM**

Président du Groupe Amorim

## LAURÉATS DE L'ACADÉMIE AMORIM

### **Grand Prix 1999 - Isabelle CUTZACH-BILLARD**

*"Etude sur l'arôme des vins doux naturels non muscatés au cours de leur élevage et de leur vieillissement. Son origine. Sa formation."*

### **Prix Chêne-Liège 1999 - Noël HEYES**

*"La Perméabilité à l'oxygène de la cire de paraffine macrocristalline et sa conséquence sur les traitements de surface des bouchons en liège naturel destinés aux vins tranquilles."*

### **Coup de Cœur 1999 - Julien PILLOT & Jean-Christian LAMBORELLE**

*"Le décret du 1<sup>er</sup> décembre 1936 dit "code du vin" : étude critique."*



### **Grand Prix 1998 - Virginie MOINE-LEDOUX**

Faculté d'Oenologie Université Victor SEGALEN de Bordeaux 2

*"Recherches sur le rôle des Mannoprotéines de levure vis à vis de la stabilité protéique et tartrique des vins."*

### **Coup de Cœur 1998 - Marie-Laure CHAMUSSY-BOUTEILLE**

Institut de la Vigne et du Vin Jules GUYOT, Université de Bourgogne

*"Colette : un vin d'écrivain."*



### **Grand Prix 1997 - Valérie LAVIGNE-CRUEGE**

Faculté d'Oenologie Université Victor SEGALEN de Bordeaux 2

*"Recherche sur les composés soufrés formés par la levure au cours de la vinification et l'élevage des vins blancs secs."*



### **Grand Prix 1996 - Sylvie BIAU**

Faculté d'Oenologie Université Victor SEGALEN de Bordeaux 2

*"Etude de la matière colorante des vins blancs de Bordeaux."*

### **Prix Chêne-Liège 1996 - Guillem ROIG I JOSA - Héctor RIU SAVALL Josep SANCHO I VALLS**

Département d'Industries Agro-Alimentaires

Escola Superior d'Agricultura de Barcelona Universitat Politècnica de Catalunya

*"Traitement des résidus de l'industrie du liège par la culture des champignons".*



### **Mention d'Honneur du Jury 1995 - P.L. TEISSEDRE - A.L. WATERHOUSE R.L. WALZEM - J.-B. GERMAN - E.N. FRANKEL - A.J. CLIFFORD**

Université de Californie, Davis

*"Composés phénoliques du raisin et du vin et santé."*

### **Grand Prix 1995 - Samuel LUBBERS**

Institut de la Vigne et du Vin Jules GUYOT, Université de Bourgogne

*"Etude des interactions entre les macromolécules d'origine levurienne du vin et les composés d'arôme."*



### **Grand Prix 1994 - Ziya GÜNATA**

INRA Institut des Produits de la Vigne de Montpellier

*"Etude et exploitation par voie enzymatique des précurseurs d'arôme du raisin, de nature glycosidique."*



### **Grand Prix 1993 - Pierre-Louis TEISSEDRE**

Centre de Formation et de Recherche en Œnologie de Montpellier.

*"Le plomb, du raisin au vin."*



### **Grand Prix 1992 - Pascal CHATONNET**

Institut d'Œnologie de Bordeaux

*"Incidences du bois de chêne sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins, applications technologiques."*

**L**es traitements de surface utilisés dans le processus de préparation des bouchons en liège ont-ils un effet sur la dégradation oxydative des vins ?

Pour répondre à cette question, Noël Heyes a engagé une étude portant sur la cire de paraffine macrocristalline disponible sur le marché et fréquemment utilisée par les industriels pour les traitements de surface des bouchons de liège.

L'étude démontre que la pénétration de l'oxygène à travers les traitements de surface des bouchons à base de paraffine n'est pas suffisante pour permettre la pénétration d'oxygène dans le vin et de ce fait entraîner l'oxydation du vin au cours du stockage.

Deuxième Lauréat du Prix Chêne-liège, l'australien Noël Heyes, nous conforte dans l'idée que le bouchon de liège est le meilleur compagnon du vin.

**Robert TINLOT**  
Président de l'Académie Amorim

## Introduction

---

Récemment, quelques caves ont émis des rapports portant sur l'occurrence d'oxydation aléatoire sur des vins blancs. Des études d'investigation sur le rôle des bouchons comme facteur contribuant à cette oxydation aléatoire ont été menées et continuent encore.

Waters and Williams (1997) ont soulevé la question sur la possibilité que des traitements de surface appliqués aux bouchons peuvent être suffisamment perméables pour permettre l'oxydation. Une autre étude réalisée par Caloghiris et al. (1997) cherche à établir que l'obturation donnée par le bouchon de liège, plutôt que le liège lui-même, pourrait être la cause de la perméabilité. La question à étudier, et qui mérite d'être l'objet d'investigation, est de savoir si les traitements de surface utilisés dans le processus de préparation des bouchons en liège ont un effet dans la dégradation oxydative du vin.

Donhowe and Fennema (1993) ont réalisé des études sur la perméabilité à l'oxygène de la cire microcristalline, cependant la perméabilité à l'oxygène de la cire de paraffine macrocristalline, fréquemment utilisée dans l'industrie des bouchons pour les traitements de surface, n'apparaît pas parmi la littérature de référence. Nous avons donc engagé une étude sur les propriétés d'une paraffine macrocristalline disponible sur le marché.

La Paraffine est utilisée sur les bouchons en liège afin de rendre plus facile l'insertion et l'extraction du bouchon du goulot de la bouteille. Les

traitements de surface ont aussi un rôle important dans la prévention de remontée du vin à la surface du bouchon. Celles-ci augmentent aussi l'imperméabilité, en s'ajoutant à la subérine et aux huiles grasses du liège qui se sont dispersées pendant les phases de bouillage et lavage dans le processus de fabrication. Fugelsang et al. (1997).

Les méthodes d'application et la quantité de paraffine utilisées pour le traitement de surface des bouchons varient selon les fournisseurs. L'utilisation d'une paraffine sous forme d'émulsion est généralisée chez les bouchonniers. Cette émulsion de paraffine est pulvérisée sur les bouchons pendant l'application du traitement de surface.

D'autres agents chimiques peuvent être utilisés sur les bouchons, tels que des agents de traitement en silicone et en polymère; néanmoins, cette étude s'est focalisée sur la paraffine.

Cette étude a été menée en trois phases:

1. Nous avons déterminé la perméabilité à l'oxygène de la cire de paraffine macrocristalline.
2. Nous avons évalué l'uniformité des traitements de surface des échantillons de bouchons à vin par microscopie électronique (bouchons destinés aux vins tranquilles).
3. Nous avons calculé l'épaisseur de la paraffine sur la surface du bouchon. Ce résultat a été combiné avec des données obtenues dans la 1ère partie de cette étude, afin d'estimer l'entrée théorique d'oxygène à travers le traitement de surface du bouchon.

## Matériaux et méthodes

---

### PERMÉABILITÉ À L'OXYGÈNE

#### A TRAVERS LA CIRE MACROCRISTALLINE

##### Préparation de l'échantillon

Afin de déterminer la perméabilité à l'oxygène de la cire macrocristalline, nous avons utilisé des échantillons fabriqués à partir de cire solide (PW60A) et de cire solide avec les additifs utilisés dans l'émulsion de celle-ci pendant la production commerciale (PW60A+Additifs).

Le PW60 est le code du produit utilisé par le fournisseur de paraffine. La paraffine testée est utilisée au cours de la finition du bouchon de liège.

Afin de préparer des échantillons, nous avons enduit des feuilles blanches de copie (80gsm) avec de la cire préchauffée à 90°C.

Un Contrôle Coater KCC 202 de la RK Print-Coat Instrument Ltd fut utilisé en conjonction avec un No 3K bars, préchauffé à 90°C, afin d'épuiser les échantillons de cire.

Chaque feuille de papier était, initialement, recouverte suivant une direction, puis, à angles droits pour la première couche.

##### Détermination de l'épaisseur de la Paraffine

L'épaisseur de la couche de cire pour les mesures de perméabilité a été déterminée à partir du poids d'un échantillon circulaire (10 cm de diamètre) et de la densité de la cire (0,94 g/cm<sup>3</sup> – données fournies par le fabricant de cire, Dussek Campbell Pty Ltd). Le poids de la cire de paraffine en dépôt a été déterminé à partir de la différence de poids de 10 échantillons de papier ciré et de 10 échantillons de papier non ciré, préparés de façon similaire. L'épaisseur des couches de cire, déterminée par cette technique, était comprise entre 51µm et 64µm pour les échantillons de cire avec

additifs, et entre 42µm et 56µm pour les échantillons sans additifs. L'épaisseur moyenne des couches de cire des dix échantillons a été mesurée en micromètres (µm) et elle est spécifiée dans le Tableau 1.

##### Mesures de la perméabilité

Afin de déterminer les mesures de la perméabilité nous avons réalisé en simultané dix copies, en utilisant la technique de la cellule de gaz mixte, décrite par Christie et al. (1995) et Gözükara et al. (1996). Les mesures ont été réalisées sur une aire de pénétration de 38,465cm<sup>2</sup> à 22±1°C et dans une humidité ambiante relative (55 % - 60 % RH), en utilisant 500cm<sup>3</sup> du volume des chambres en vitres. Les échantillons de cire de paraffine préparés pour les mesures de perméabilité, comme décrit ci-dessus, ont été placés entre deux chambres en vitres et fixés entre un support et les anneaux. Nous avons utilisé de la graisse de silicone afin de garantir un bouchage hermétique. Des mélanges de gaz pré-mélangé de 10% CO<sub>2</sub> et de 90% N<sub>2</sub> (BOC Gaz, Melbourne) ont été utilisés afin de pulvériser un côté de l'échantillon de cire pendant cinq minutes. Nous avons utilisé des isolants Suba dans les ouvertures du sol de la chambre pour l'échantillonnage de gaz et l'étanchéité. La circulation libre de l'air ambiant de l'autre côté de l'échantillon de cire a été permise en laissant la chambre ouverte. La perméabilité de la cire de paraffine avec et sans additifs à l'oxygène (O<sub>2</sub>P) et aux gaz carboniques (CO<sub>2</sub>P) a été désignée en mol.m (m<sup>2</sup>.s.Pa)<sup>-1</sup>, spécifiée dans le Tableau 1.

##### Analyse du gaz

Un analyseur de gaz, Mocon Pac-Check Model 650, équipé d'un capteur d'oxygène appuyé sur un oxyde

**Tableau 1** : La perméabilité de la cire de paraffine, avec ou sans additifs, à l'oxygène et au gaz carbonique ainsi que la perméabilité de plusieurs pellicules et de plusieurs cires.

Type de cire	T (°C)	Epaisseur (µm)	Perméabilité à l'O <sub>2</sub> (x 10 <sup>18</sup> mol.m/m <sup>2</sup> .s.Pa)	Perméabilité au CO <sub>2</sub> (x 10 <sup>18</sup> mol.m/m <sup>2</sup> .s.Pa)
PW60A <sup>ab</sup>	22	51,338 ± 4,4%	195 ± 8,5%	745 ± 7,5%
PW60A + Additifs <sup>ab</sup>	22	55,817 ± 4,5%	185 ± 6,1%	785 ± 7,6%
Cire Carnauba <sup>d</sup>	25	-	81.1	-
Cire Euphorbe <sup>d</sup>	25	-	91	-
Cellophane, sec <sup>c</sup>	23	-	1 - 1.6	2 - 12
Polyamide, nylon - 6 <sup>c</sup>	23	-	4 - 6	20 - 24
HDPE <sup>c</sup>	23	-	180 - 560	-
Polypropylène, fondu <sup>c</sup>	23	-	300 - 520	1000 - 1600
Cire Microcristalline <sup>d</sup>	25	-	793.8	-
LDPE <sup>c</sup>	23	-	520 - 960	2000 - 5400
EVA 12% <sup>c</sup>	23	-	1000 - 1400	4400 - 5800

<sup>a</sup> Les erreurs représentent un intervalle exact de 90%, calculé d'après l'écart-type et du point critique des étudiants, t, divisé par la moyenne de dix mesures.

<sup>b</sup> Echantillons en cire de paraffine avec et sans additifs d'après l'étude.

<sup>c</sup> D'après Combellick W.A. 1985

<sup>d</sup> D'après Donhowe et Fennema, 1993

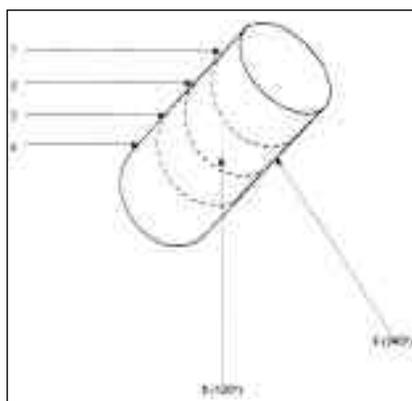
de zirconium à l'état solide, et d'un capteur de gaz carbonique basé sur des principes infrarouges non-dispersifs, a été utilisé afin de déterminer les compositions d'oxygène et de gaz carbonique dans les chambres scellées, et cela de façon simultanée. Nous avons dû prélever un échantillon de 8ml de gaz de l'isolant Suba à l'aide d'une seringue de gaz et nous l'avons analysé.

## MICROSCOPIE ELECTRONIQUE D'EXPLORATION

Les bouchons traités avec de la paraffine émulsionnée ont été prélevés à partir d'un lot de produit fini, afin de déterminer l'uniformité du traitement de surface. De plus, nous avons aussi prélevé des échantillons de bouchons sans traitement de paraffine pour permettre la comparaison entre les bouchons cirés et les non cirés. D'autres échantillons de bouchons ont été prélevés en achetant directement des vins disponibles sur le marché, qui étaient mis en bouteille depuis environ 10 mois. Dans le but d'examiner la surface des bouchons, nous avons coupé des petites sections à l'aide d'un scalpel chirurgical. Ces sections

ont été, alors, recouvertes avec du carbone sous vide en employant un appareil à carbone Dynavac CS1214, avant de procéder à un examen avec un Microscope Electronique d'Exploitation Philips Field Emission XL30, composé d'un analyseur Rayon X. diffuseur d'énergie Oxford Instruments LinkISIS. Au moyen d'un spectroscope, nous avons obtenu des barres de carbone pur des Stockages SPI.

Les échantillons pour les tests réalisés par Microscopie Electronique (EMS) ont été extraits de six points différents de la surface extérieure du bouchon – voir Figure 1.



**Fig 1** : aire du bouchon qui a servi aux prélèvements de sections pour la microscopie électronique

## Résultats et discussions

### A/ LA PERMÉABILITÉ DE LA PARAFFINE

Les résultats de la perméabilité à l'oxygène et au gaz carbonique des échantillons de paraffine sont présentés dans le Tableau 1.

Une analyse de profil à travers les couches de paraffine fondue sur du papier, examinée au microscope optique, a mis en évidence que la paraffine avait pénétré dans les pores de la structure du papier – voir Figure 2. Par la micrographie, nous avons déterminé que l'épaisseur de la cire variait entre les 50 $\mu$ m et les 62,5 $\mu$ m, ce qui est en corrélation avec la détermination d'épaisseur réalisée à partir des calculs de densité décrits ci-dessus.

Les mesures de la perméabilité de la cire de paraffine, avec et sans additifs, montrent qu'en comparant avec les autres pellicules d'emballage, la cire est une protection efficace contre l'oxygène. L'utilisation des additifs présente une légère diminution de l'O<sub>2</sub>P, toutefois, l'effet n'est pas significatif. La valeur de perméabilité de la pellicule de cire de paraffine se situe entre la cire d'euphorbe et une pellicule en polyéthylène de grande densité (HDPE).

La perméabilité à l'oxygène de la cire de paraffine, avec et sans additifs, était 2 à 2,4 fois plus supérieure à celle des cires d'euphorbe et carnauba, mais elle était environ 4 fois inférieure de celle de la cire microcristalline, et environ 2,7 à 5 fois inférieure à celle des pellicules en polyéthylène de basse densité (LDPE).

### B/ ANALYSE DE LA SURFACE DU BOUCHON AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE (EMS)

La micrographie électronique des couches de la surface du bouchon montre que les traitements de surfa-

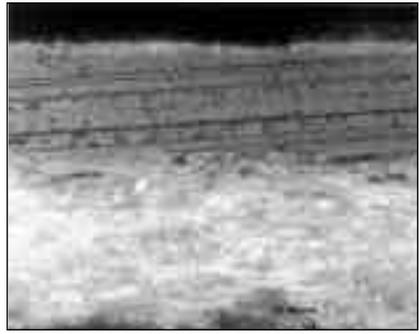


Fig 2 : micrographie d'une couche de cire de paraffine sur du papier

ce sont uniformément répartis sur la surface extérieure du bouchon. Il existe une nette différence entre les bouchons cirés et ceux qui ne sont pas cirés. Les bouchons sans cire ont un aspect de rayon de miel avec des parties vides, tandis que les échantillons cirés montrent nettement que la paraffine a couvert toute la surface du bouchon, en remplissant les cellules du rayon, avec quelques parties de la structure cellulaire toujours visible.

Les traitements de surface en cire ont été complètement uniformes. Voir les Figures 3 et 4.

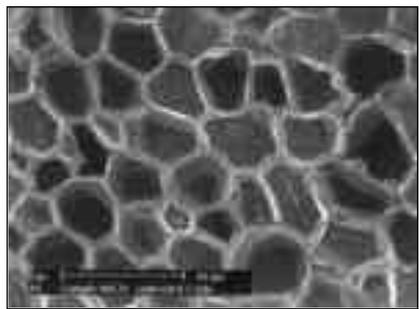


Fig 3 : bouchon en liège non ciré



Fig 4 : bouchon en liège ciré

Nous avons aussi prélevé des bouchons extraits de bouteilles de vin commercialisées, afin de les examiner au microscope électronique et de vérifier si la mise en bouteille affecte les traitements de surface. Ces bouchons se trouvaient dans des bouteille avec des bague CETIE, et bouchés depuis environ 10 mois. La micrographie électronique de ces bouchons montre que les finitions s'étaient répandues et étaient ramollies sur la surface extérieure du bouchon – offrant une protection plus hermétique– ce qui peut expliquer que les bouchons soient lustrés et ramollis quand ils sont extraits des bouteilles. Figure 5.

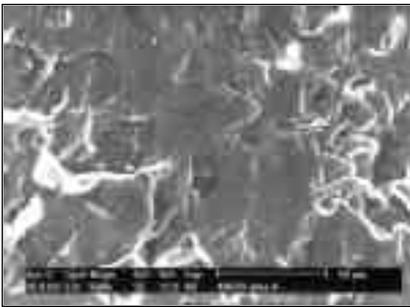


Fig 5 : bouchon ciré extrait d'une bouteille après 10 mois

### C/ CALCUL THÉORIQUE DE LA PERMÉABILITÉ A L'OXYGÈNE A TRAVERS UN TRAITEMENT PARAFFINE.

En utilisant les données de perméabilité de la cire de paraffine nous avons calculé la pénétration de l'oxygène dans la paraffine et au long de la périphérie du bouchon dans une bouteille.

Nous avons déterminé l'épaisseur moyenne de la couche de cire de paraffine sur un bouchon de 45x24mm. La couche de cire a été prélevée à l'aide d'un dissolvant sur les 50 échantillons, le poids de la cire, par bouchon, étant de  $50,94 \pm 3,81$ mg. L'épaisseur de la cire a été calculée à partir du poids et de la densité de la paraffine, et de l'aire de superficie d'un bouchon de 45 x 24mm introduit dans une bouteille, le

diamètre utilisé étant de 18,5mm, basé sur le diamètre d'un bouchon dans une bouteille CETIE. D'après ce calcul, si l'on assume qu'un bouchon de 45 x 24mm est couvert uniformément avec de la cire de paraffine pesant 50,94mg, la couche de cire sur le bouchon est de 17,19µm d'épaisseur.

La perméabilité  $P$ , d'une pellicule polymérique à un gaz type Crank (1975), est de :

$$P = \frac{J L}{A (p_1 - p_2)}$$

où le  $J$  est la moyenne volumétrique de l'écoulement de gaz à travers la pellicule (en état permanent) d'une épaisseur  $L$  et une superficie  $A$  et,  $p_1 - p_2$  étant le différentiel partiel de pression sur la pellicule.

Dans le cas de la perméabilité à l'oxygène à travers le traitement de surface du bouchon, la surface de perméabilité serait de  $1,00 \times 10^6$  m<sup>2</sup>, prenant comme référence l'anneau formé par une couche de paraffine d'une épaisseur de 17,79µm sur un bouchon de liège appliqué à un goulot avec un diamètre de 18.5 mm tel qu'utilisé par Caloghris et al. (1997) et Cuschmann et Al (1985).

Dans cette étude, l'épaisseur de l'échantillon est égal à la longueur du bouchon soit 45mm.

La différence de pression partielle est de 0,2096 atm (21238,8 Pa), sachant que le niveau de l'oxygène dans le creux de la bouteille n'a pas été pris en compte du fait qu'il est négligeable.

Pour des bouteilles dont les goulots seraient parfaitement cylindriques, l'admission d'oxygène, par an, serait déterminée en utilisant des mesures en état stable, comme suit :

$$\text{Entrée O}_2 = \frac{(194,7 \times 10^{-18} \text{ mol.m} / \text{m}^2\text{sPa})(1,00 \times 10^{-6} \text{ m}^2)(21238,8 \text{ Pa} - 0 \text{ Pa}) (3,15 \times 10^7 \text{ s} / \text{an})(22414 \text{ ml} / \text{mol})}{(0,045 \text{ m})}$$

Alors, l'entrée de l'oxygène à travers une couche de paraffine de 17,19µm d'épaisseur, serait de 6,49 x 10<sup>-5</sup>ml O<sub>2</sub>/an.

Casey (1994) estimait que 0,80ml O<sub>2</sub>/an passerait au vin par l'intermédiaire du bouchon. Les calculs \*1 réalisés à partir des données de Caloghiris et al. (1997), pendant la période de six mois entre l'analyse des 16 mois et celle des 22 mois, présentent un total moyen de fuite de SO<sub>2</sub> de :

- 0,43mg/lm, avec des bouchons Roll on Tamper Evident (ROTE)
- entre 0,28ml/an et 0,99ml/an, pour

les trois différents fournisseurs de bouchons en liège présents dans l'analyse. (la moyenne est de 0,61ml/an) en prenant comme hypothèse que la perte totale de SO<sub>2</sub> est due à une réaction avec l'O<sub>2</sub>.

D'après les mesures de perméabilité réalisées sur la cire de paraffine, il faudrait 9399 années pour que 0,61ml d'oxygène puisse passer à travers les traitements de surface du bouchon.

Par conséquent, ce mode de transfert d'oxygène dans le vin n'a pas été prouvé comme étant responsable de l'oxydation.

*1	Total Moyen SO <sub>2</sub> dans des bouteilles scellées d'un bouchon liège depuis 16 mois = 107,5mg/L
	Total Moyen SO <sub>2</sub> dans des bouteilles bouchées d'un ROTÉ depuis 16 mois = 111mg/L
	Total Moyen SO <sub>2</sub> dans des bouteilles scellées d'un bouchon liège depuis 22 mois = 103,7mg/L
	Total Moyen SO <sub>2</sub> dans des bouteilles bouchées d'un ROTÉ depuis 22 mois = 108mg/L

$$\text{Niveau de pénétration de O}_2 = \frac{(\text{fuite de SO}_2 \text{ dans ROTÉ}) \times (\text{Vol. de vin})}{(\text{années en bouteille}) \times \text{Casey 1992}} = \frac{(111-108 \text{ mg SO}_2/\text{L}) \times (0,375 \text{ L})}{(0,5 \text{ an}) \times (5,3 \text{ mg SO}_2/\text{ml O}_2)} = \frac{0,425 \text{ ml}}{\text{O}_2/\text{an}}$$

## Conclusion

---

Nous avons du partir de l'hypothèse suivante : la migration d'oxygène dans les vins en bouteille pourrait être causée par la perméabilité à l'oxygène du traitement de surface des bouchons.

Les mesures et les calculs présentés dans cette étude peuvent clairement exclure cette hypothèse. Le temps nécessaire à la pénétration d'oxygène

dans le vin, à travers le traitement de surface et l'oxydation du vin, surpasserait la période de stockage prévue pour le vin.

Les études visant à identifier les causes possibles d'oxydation occasionnelle devraient se focaliser sur l'identification d'autres paramètres se rapportant aux bouteilles ayant des niveaux bas de  $SO_2$ .

## Remerciements

---

Nous tenons à remercier tout particulièrement M. Rex Armstrong membre de la Dussek Campbell Pty

Ltd, au Dr Peter Blum, et M. Lu Beranek des Laboratoires Foray pour l'aide qu'ils nous ont apporté.

## Bibliographie

---

- CALOGHIRIS M., WATERS E.J. AND WILLIAMS P.J. 1997. An industry trial provides further evidence for the role of corks in oxidative spoilage of bottled wine. Australian Journal of Grape and Wine Research. VOLUME 3, 9-17.
- CASEY, J.A. 1992. Sulfur dioxide levels in bottled wine. The Australian Grapegrower and Winemaker. 348: 20-24.
- CASEY, J.A. 1994. Is cork a good seal for wine? The Australian Grapegrower and Winemaker 372: 37 - 41
- CHRISTIE G.B.Y., MACDIARMID J.I., SCHLIEPHAKE K., TOMKINS R.B. 1995. Determination of film requirements and respiratory behaviour of fresh produce in modified atmosphere packaging. Postharvest Biology and Technology. 6: 41-54.
- COMBELLIK W.A. 1985. Barrier Polymers. Encyclopedia Polymer Science and Engineering. Goodyear Tire & Rubber Company. JOHN WILEY & SCIENCE. VOL 2: 177-192
- CRANK J. 1975. The Mathematics of Diffusion, 2nd Edition. CLARENDON PRESS; OXFORD.
- CURSCHMANN VON LANKWIRTSCHAFT-SAMTMANN K. 1985. Über Ursachen von Undichtigkeit bei mit Naturkorken verschlossenen Weinflaschen. Deutsches Weinbau - Jahrbuch 36 : 179 - 190.
- DONHOWE G.I., AND FENNEMA O. 1993. Water Vapor and Oxygen Permeability of Wax Films. Journal of American Oil Chemists Society. VOL 70:9, 867 - 873.
- DUSSEK CAMPBELL Technical Data Sheet. Product Name: Paraffin Waxes. June 1997; 1-4
- FUGELSANG K.C., DEVIN CALLAWAY, TAMIKO TOLAND AND MULLER C.J. 1997. Coatings Agents for Corks. Australian & New Zealand Wine Industry Journal. VOL 12 NO 2 : 185 - 187.
- GÖZÜKARA M.Y., CORRIGAN P.A. AND CHRISTIE G.B. 1995. The impact of high humidity atmospheres on the transmission properties of horticultural packaging. Australian Postharvest Horticulture Conference Proceedings. 18 - 22 SEPTEMBER ; 175 - 180.
- WATERS E.J AND WILLIAMS P.J. 1997. The role of corks in the random oxidation of bottled wines. Australian & New Zealand Wine Industry Journal. VOL 12 NO 2 : 189 - 193.



G REENWICH  
*édition*

20 ter, Boulevard du Général Leclerc - BP 70 - 92203 Neuilly-sur-Seine cedex - France  
Tel : 01 46 37 20 78 - Fax : 01 46 37 29 03 - Email : [contact@academie-amorim.com](mailto:contact@academie-amorim.com)  
<http://www.academie-amorim.com>