CESSIONI DEL SUGHERO

Bisogna attendere il XVII secolo per vedere comparire, con l'adozione della bottiglia di vetro, l'impiego del sughero per la chiusura e la conservazione dei vini.
Il considerevole sviluppo, in questi ultimi venticinque anni dei vini di qualità (Denominazione d'origine controllata) e la generalizzazione dell'imbottigliamento nei luoghi di produzione spiegano in parte il volume mondiale sempre crescente dei vini commercializzati in bottiglia. Attualmente sono annualmente tappate da 12 a 13 miliardi di bottiglie di vino. La chiusura con capsule a vite è utilizzata per alcuni vini di pronto consumo, ma non ha conosciuto in questi ultimi venti anni un grande sviluppo. Tenuto conto delle sue caratteristiche, la chiusura con tappo di sughero resta preferita per i grandi vini ed è, d'altra parte, sovente associata all'idea di vino di qualità. L'uso del sughero per la tappatura del vino in bottiglia conserva la sua importanza predominante, soprattutto nel caso di vini fini e da invecchiamento.
Ma il sughero è un materiale naturale, difficile da produrre, di qualità eterogenea e di prezzo elevato. In tal senso sono state prese alcune iniziative per rimpiazzarlo con un materiale sintetico che presenti le stesse qualità del sughero, ma senza averne i difetti. Sono stati ottenuti dei risultati positivi, ma non si intravede, nel medio termine, la possibilità di poter rinunciare all'impiego del tappo di sughero. I vantaggi del sughero sono noti: la collocazione del tappo è realizzata facilmente con macchine a grandi prestazioni, l'otturazione perfetta consente un lungo invecchiamento, infine la stappatura della bottiglia non pone particolari difficoltà.
Sul piano organolettico, il tappo conferisce al vino "un gusto di natura vanigliata" che non è forzatamente sgradevole.
Nella tabella seguente si riporta un elenco di sostanze identificate nel sughero e le soglie di percezione di ognuna di esse.

Composti volatili identificati nel sughero.

Composti volatili	*Sensazioni organolettiche*	*Soglia di percezione*
Idrocarburi		
Camfene	canfora	
Limonene	limone	60 ppb in acqua
β-pinene	resina	10 ppb in acqua
Alcoli		
1-butanolo	farmaceutico	5 ppm
3-metil-1-butanolo	speziato, noce	300 ppm
1-esanolo	erbaceo	5 ppm
1-octen-3-olo	fungo	20 ppm
Alcool benzilico	floreale	50 ppm
Fenolo	affumicato	6 ppm
Linalolo	floreale	100 ppb in acqua
Borneolo	pepe	
α-terpineolo	terra	280 ppb in acqua
Acidi		
Acido acetico	pungente	175 ppm
Acido 3-metil-butanoico	rancido	0,7 ppm
Acido esanoico	formaggio	8,8 ppm
Acido ottanoico	saponoso	15 ppm
Aldeidi		
Benzaldeide	mandorla amara	3 ppm
Vanillina	dolce, vaniglia	
Etilvanillina	vaniglia	
Furani		
Furfurale	mandorla	65 ppm
5-metil furfurale	mandorla tostata	52 ppm
Alcool furfurilico	fieno	35 ppm

Il tappo di sughero ben conservato e non contaminato da metaboliti della flora microbica o da altri agenti inquinanti, cede sostanze che nel chiuso della bottiglia si armonizzano con la miriade di composti presenti naturalmente nel vino; le conseguenti note variegate, non sgradevoli, completano il bouquet dei diversi tipi di vino.

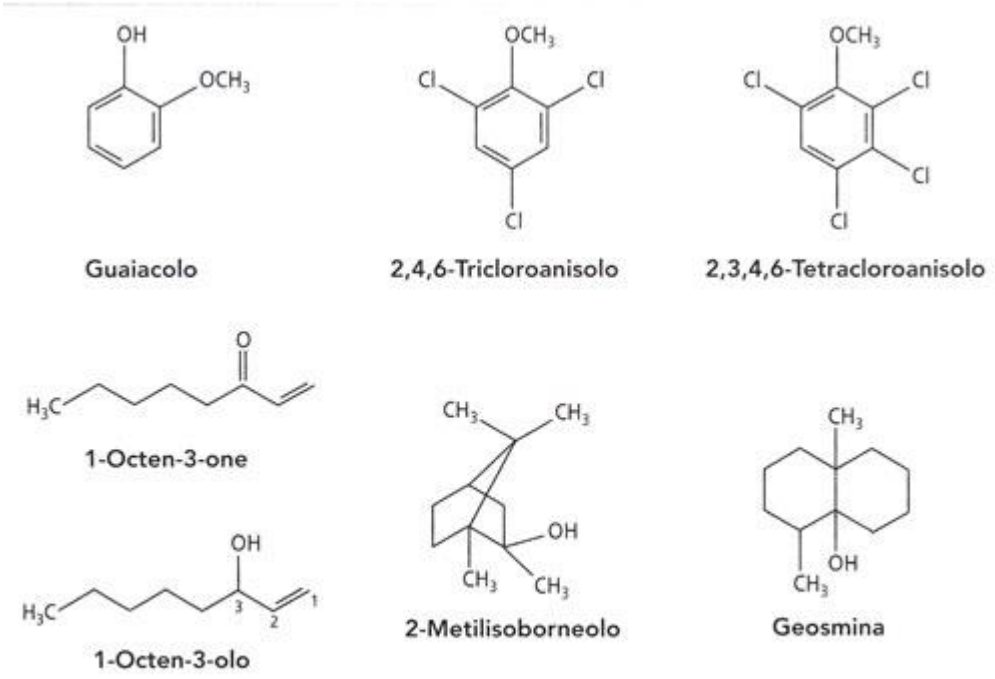
L'effetto, che può essere paragonato all'azione del legno della botte usata per la conservazione del vino, è correlato come intensità al tipo di sughero che

presenta differenze compositive dovute alle condizioni ecopedologiche delle zone di provenienza e alle tecniche di lavorazione.
In genere, dopo un certo periodo di conservazione del vino le sfumature organolettiche dovute al sughero non vengono più avvertite.

I principali rischi dell'impiego del tappo di sughero sono la comparsa di colature, in quelle bottiglie in cui la chiusura non è perfetta e la contaminazione del vino da parte di sostanze maleodoranti, cedute dal sughero e determinanti il «gusto di tappo». I danni organolettici, ma anche economici generati dai «gusti di tappo», l'elevata frequenza e l'impiego sempre crescente del sughero nell'imbottigliamento, spiegano senza dubbio il numero sempre maggiore di studi riguardanti quest'argomento.

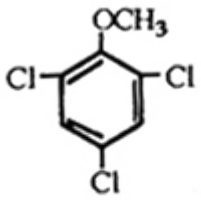
L'interpretazione delle cause dei «gusti di tappo» è un'annosa questione. Dopo le prime osservazioni, che risalgono all'inizio del XX secolo, esse sono state riferite allo sviluppo di muffe (*Penicillium*, *Aspergillus*) che intervengono sull'albero, nelle plance di sughero o nel tappo medesimo. Le specie isolate nel sughero sono conosciute per la loro capacità di trarre la loro energia dall'attacco di substrati poco degradabili. Al momento della decomposizione delle lunghe catene di carbonio costitutive del sughero, si formano numerose molecole intermedie, volatili e solubili in mezzo idroalcolico, di natura differente in funzione del ceppo e delle condizioni del suo sviluppo, da qui la complessità del problema dei «gusti di tappo». Il fenomeno della cessione del sughero o «gusto di tappo», come viene talvolta chiamato, è caratterizzato da un difetto olfattivo di ammuffito/stantio/affumicato. Per distinguere le cessioni del sughero nei vini che presentano un difetto olfattivo di origine microbica, o da botti difettose o uve ammuffite, è necessario verificare se si tratta di un lotto d'imbottigliamento interamente difettoso o di alcune bottiglie difettose di un lotto. Nel secondo caso, la causa può essere imputata a tappi difettosi, si tratta cioè di «cessioni di sughero». Se la fonte dell'alterazione, invece, è nel vino, allora tutte le bottiglie del lotto presentano un difetto olfattivo, la cui distribuzione non è casuale.
È dunque raccomandabile, a tutti gli stadi della fabbricazione, evitare gli

eccessi di umidità e temperature elevate che faciliterebbero la crescita dei funghi. Sono stati proposti dei processi di stabilizzazione (trattamenti chimici, radiazioni y) che se applicati ai tappi, possono essere efficaci solo nella misura in cui il sughero è stato contaminato precedentemente.
Queste prime considerazioni ci conducono a differenziare «il vero gusto di tappo» dai «gusti di muffa». Il primo corrisponde a un odore putrido molto sgradevole che rende il vino nauseante ed è fortunatamente molto raro. La sua origine è certamente legata al sughero, ma non se ne conosce la causa reale. È stato chiamato in causa il difetto del sughero, noto come «macchia gialla», ma quest'ipotesi non è universalmente ammessa. I« gusti di muffa» sarebbero legati all'intervento di numerose muffe. La contaminazione può iniziare sull'albero, proseguire durante la conservazione e il trattamento delle plance di sughero, poi durante la fabbricazione dei tappi ed eventualmente a livello delle bottiglie durante il loro soggiorno in cantina. In ciascuna di queste tappe la flora microbica non è necessariamente la stessa.
Recentemente sono stati identificati, per cromatografia gassosa accoppiata a spettrometria di massa (GCSM), 107 composti volatili a partire da polvere di sughero nuovo e di sughero di tappi già utilizzati. Ciò conferma la complessità dell'argomento «gusti di tappo». Il sughero è in effetti un mezzo biologico, dunque un mezzo complesso che conserva, anche dopo bollitura e trattamenti clorati, un valore nutrizionale che muffe, batteri e addirittura lieviti non mancano di utilizzare, se la percentuale di umidità è sufficiente.
La stima della frequenza relativa delle cessioni di sughero nei vini, alla fine degli anni `80 e inizio `90, era circa del 2% su tutte le bottiglie di vino, è ed sembrato un problema serio.



I principali composti responsabili dei gusti di tappo.

I composti presenti nei tappi che potrebbero essere i responsabili delle cessioni di sughero sono i cloroanisoli, tra cui il **2,4,6-tricloroanisolo** (TCA) è uno dei principali composti del vino alterato con difetto di tappo.



2,4,6-tricloroanisolo (TCA)

L'identificazione come uno dei maggiori responsabili delle cessioni di sughero è avvenuta nel 1982, sebbene il composto fosse già conosciuto in precedenza per essere all'origine dell'alterazione olfattiva degli alimenti causata da attività fungina. La soglia di riconoscimento del suo flavor stantio/ammuffito è estremamente bassa: nell'acqua è di $3 \bullet 10^{-2}$ ng/l e nel vino è pari a 4 ÷10 ng/l.

È stato inoltre evidenziato che il TCA è anche responsabile del difetto olfattivo nel caffè, conosciuto come sapore di Rio (medicinale). Questo composto è stato

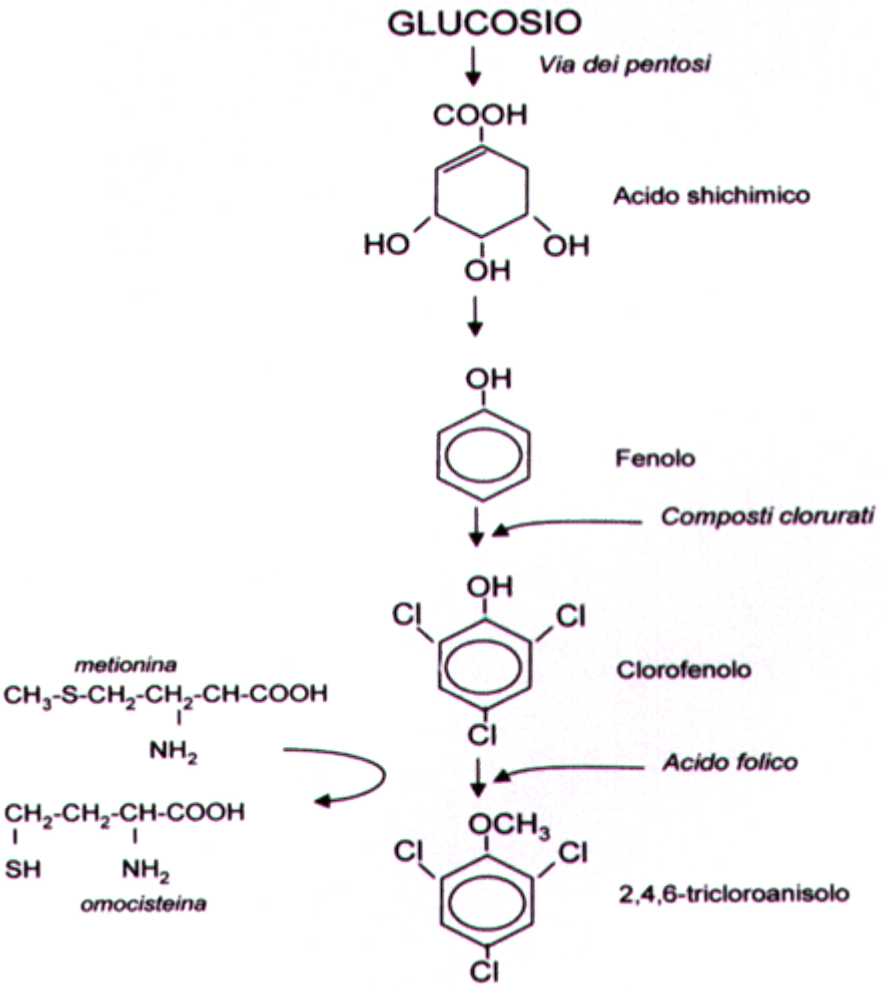
per la prima volta identificato nei vini colpiti da cessioni di sughero in concentrazioni che oscillavano tra 20-370 ng/l; i vini «buoni» presentano quantità inferiori a 10 ng/l.
Test organolettici eseguiti con aggiunta di TCA ai vini «buoni» in concentrazioni comprese tra 0 e 100 ng/l, hanno rivelato che l'odore ammuffito è riconosciuto a 10-30 ng/l.
Il TCA si forma nel tappo in due fasi. Prima, i fenoli che si trovano nel sughero reagiscono con il cloro durante il procedimento di decolorazione con ipoclorito di calcio a 2,4,6-triclorofenolo, che viene quindi metossilato a 2,4,6-tricloroanisolo per mezzo dell'attività fungina. La loro metossilazione sarebbe realizzata da funghi in presenza di acido tetraidrofolico (FH,) fattore di crescita noto come trasportatore di unità a un solo atomo di carbonio. Per evitare questo rischio, alcuni produttori eseguono la decolorazione con perossido di idrogeno invece che con ipoclorito.



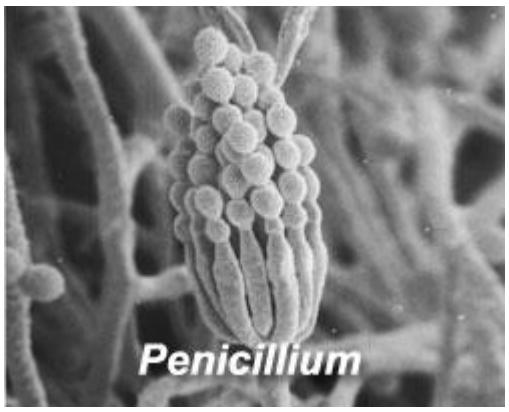
Trasformazione di un clorofenolo in cloroanisolo.

Alto possibile metodo di sintesi del TCA è la sintesi microbica diretta da carboidrati e da cloro. E' stato dimostrato, su dei mezzi di coltura semplici di composizione nota, che il *Penicillium freauentans*, isolato a partire da un tappo, è capace di effettuare la biosintesi totale dei cloroanisoli, attraverso la via dei pentosi, a partire dal glucosio: bisogna che il mezzo contenga da una parte del cloro (che può provenire dalla varechina utilizzata per il trattamento del sughero), dall'altra della metionina (può derivare dalla caseina utilizzata per l'assemblaggio delle rondelle di sughero basamento al sughero agglomerato,

nella fabbricazione dei tappi per vini effervescenti) e di regolatori di crescita, in particolare di acido folico. Circa la genesi dei cloroanisoli i diversi Autori concordano che il chimismo parte dalla clorurazione dell'anello fenolico, sempre presente nel sughero, con formazione di clorofenoli che poi vengono metilati a cloroanisoli dall'attività metabolica della flora fungina.

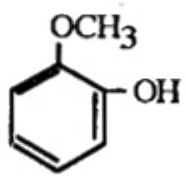


L'ipotesi spiegherebbe la presenza di 2,4,6-tricloroanisolo in vini non imbottigliati (che non hanno avuto perciò contatto con il sughero), ma contenenti flora microbica e residui di composti clorurati. Ad esempio è stato messo in evidenza il 2,4,6-tricloroanisolo in vasche da spumante contaminate con ceppi di *Penicillium*.



L'abbandono progressivo del trattamento con agenti clorati, ossidanti, disinfettanti e decoloranti, come la varechina, seguito da un secondo trattamento con un agente riducente come l'acido ossalico, dovrebbe essere un mezzo efficace per limitare la frequenza dei vini affetti da un odore di tappo. Questo tipo di trattamento è sempre più rimpiazzato da procedimenti con autoclave ad alta temperatura e sotto pressione. Nello stesso ordine di idee operando sulla prevenzione si potrebbe agire precocemente al livello di trattamenti fitosanitari delle colture di suberaie evitando gli insetticidi clorati. Il TCA ed gli altri composti all'origine di queste alterazioni sono stati anche riscontrati nei vini che non hanno avuto alcun contatto con il sughero, ma che sono stati conservati in botti di quercia. La fonte di tale contaminazione è da attribuirsi all'attività microbica nel legno.

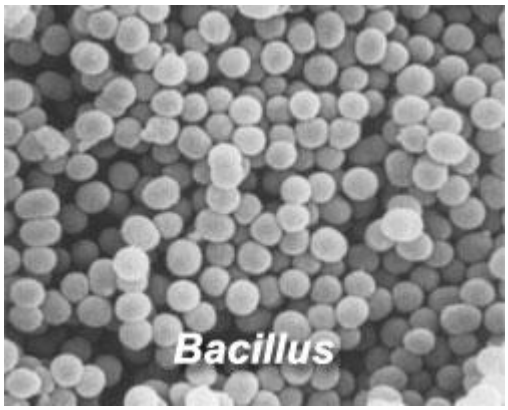
L'**o-idrossianisolo** (guaiacolo o 2-metossifenolo) causa un'alterazione del flavor del vino descritta come bruciato, affumicato e medicinale.



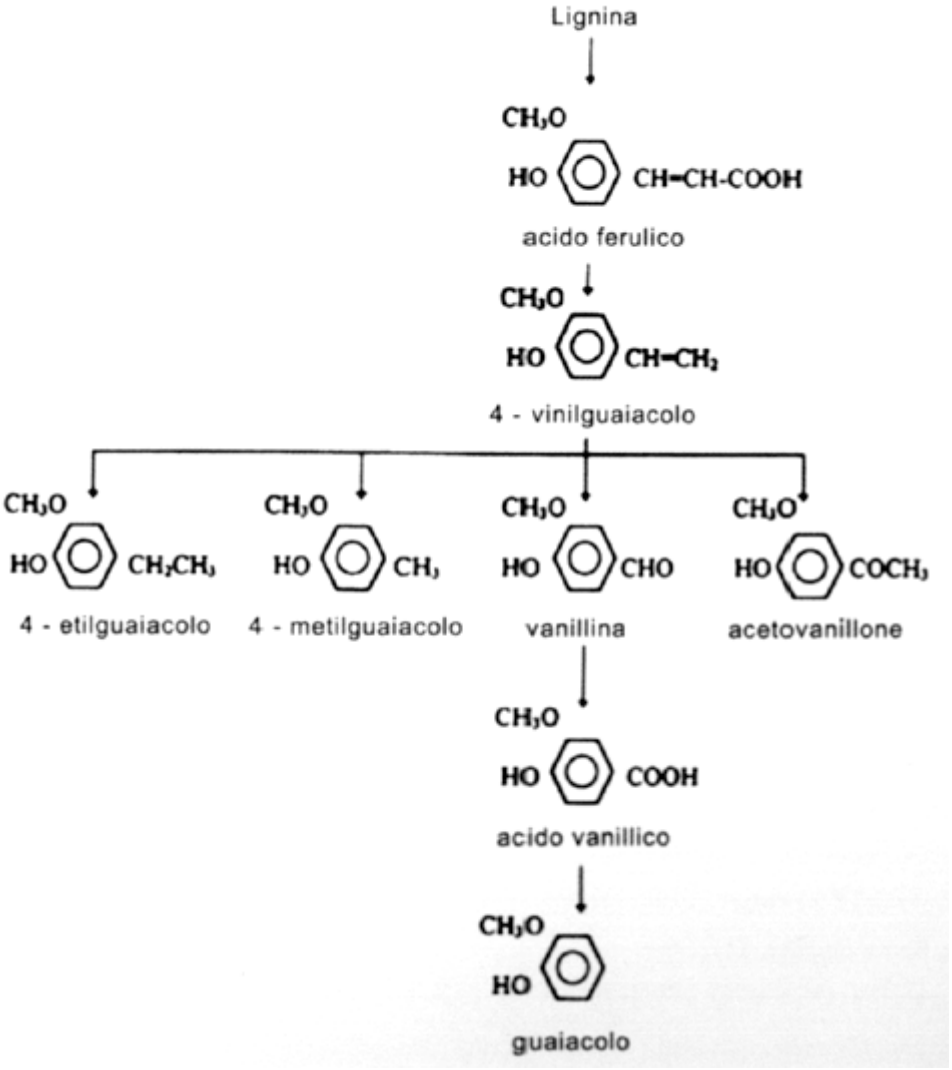
2-metossifenolo (guaiacolo)

La soglia del difetto è stata misurata a 20 µg/l nel vino e a 13 µg/l nell'acqua. Uno studio sull'origine di tali alterazioni, ha indicato che tutti i vini percepiti come contaminati (9 campioni), contenevano tra i 70-2600 µg/l di guaiacolo ed i rispettivi tappi ne contenevano ben 130-2100 µg/l (notevolmente al di sopra

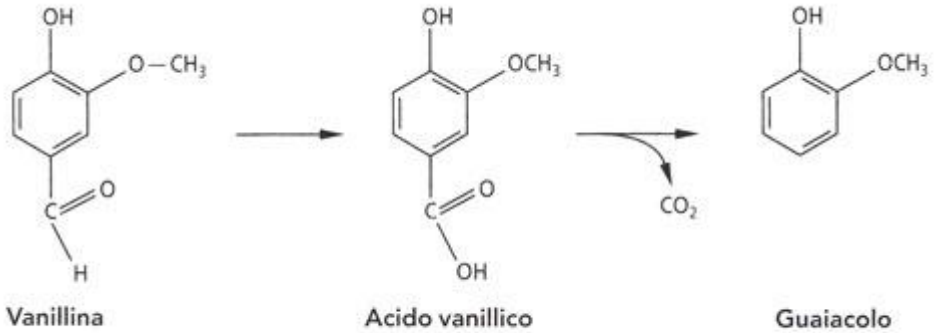
della soglia). Nei vini di riferimento (3 campioni di vino non contaminati imbottigliato nello stesso lotto), le concentrazioni nel vino erano di 3-6 µg/l e nei tappi di 1-7 µg/l. La relazione tra la presenza di guaiacolo nei vini e nei rispettivi tappi, e i vini difettosi è immediata. In un altro studio relativo sui vini contaminati, le concentrazioni di guaiacolo sono risultate inferiori rispetto alla soglia e quindi si è giunti alla conclusione che il composto non contribuiva al difetto olfattivo di quei vini.



Le tracce di guaiacolo riscontrate nei vini sani sembrano ragionevoli poiché questo fenolo è stato identificato in tracce nei tappi di sughero, quale prodotto della degradazione della lignina. La sua presenza è stata inoltre accertata in carne e in pesce affumicati, nel caffè tostato e nel malto essiccato in stufa, come prodotto della pirolisi fenolica del legno della lignina (ed anche nelle botti tostate) via l'acido ferulico a guaiacolo.

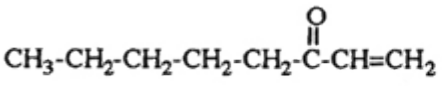


Alcuni autori si sono soffermati a precisare l'incidenza dei microorganismi del sughero sulle alterazioni olfattive del vino, dimostrando che la vanillina del sughero può essere trasformata, da un batterio del genere *Streptomyces*, in guaiacolo a odore farmaceutico.

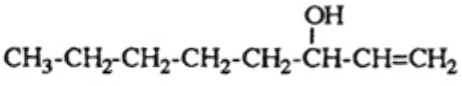


Trasformazione batterica della vanillina del sughero in guaiacolo.

L' **1-octen-3-one** e il corrispondente alcol **1-octen-3-olo** sono presenti nei vini contaminati da cessioni di sughero.



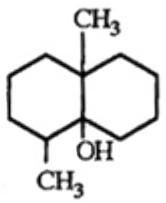
1-octen-3-one



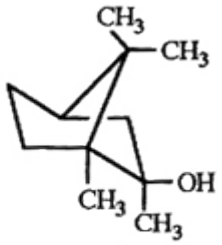
1-octen-3-olo

La nota olfattiva caratteristica è descritta come tipo fungo con una soglia olfattiva del chetone di 20 ng/l, quella dell'alcol a 20 µg/l: valore di soglia di 10^3 superiore, cioè con intensità molto inferiore e quindi contribuisce in misura minore all'alterazione dei vini o forse neanche.
I due diastereoisomeri dell'alcol (C3 è asimmetrico) sono stati identificati (mediante RMN) e sono state esaminate le loro caratteristiche aromatiche e intensità.
Si ritiene che l'R(-)-1-octen-3-olo sia responsabile dell'intenso flavor di fruttato e di tipo fungo e, mentre l'S(+)-1-octen-3-olo ha un odore meno intenso, erbaceo. È stata studiata la formazione di questi composti dall'acido linoleico, a causa delle muffe.

Il **trans-1,10-dimetil-trans-9-decalolo** (geosmina) e il **2-metilisoborneolo** sono altri due composti presenti nei vini alterati da cessioni di sughero, che presentano un odore di terra e con soglie molto basse, rispettivamente di 25 e 30 ng/l.



trans-1,10-dimetil-*trans*-9-decalolo (geosmina)



2-metilisoborneolo

Questi composti sono prodotti secondari naturali dei batteri del suolo, i quali si trovano anche nei rifornimenti idrici. La loro presenza nel tappo è probabilmente dovuta alla contaminazione della corteccia durante la stagionatura all'aria aperta o successivamente nello stoccaggio. Per ridurre al

minimo questo difetto, la sterilizzazione è essenziale. Si è dimostrato che la crescita di funghi nel sughero contribuisce al «gusto di tappo». La sterilizzazione può essere effettuata mediante diversi trattamenti come l'impiego di anidride solforosa, le radiazioni ultraviolette, le radiazioni γ e l'ossido di etilene. La seguente tabella fornisce uno schema dei composti all'origine delle cessioni di sughero.

composto	descrizione olfattiva	soglia
TCA	stantio, muffa, cartone bagnato	nel vino bianco: 4 ng/l 10 ng/l nell'acqua: $3 \cdot 10^{-2}$ ng/l nel caffè: 8 ng/l
Guaiacolo	affumicato, medicinale, fenolico	nel vino bianco: 20 µg/l nell'acqua: 20 µg/l
1-octen-3-one 1-octen-3-olo	tipo fungo	20 ng/l 20 µg/l
Geosmina	terroso	25 ng/l
2-metilisoborneolo	terroso	30 ng/l

L'estrazione dei composti volatili dai tappi sani ha permesso di individuare qualitativamente oltre un centinaio di composti. Tale elenco include un'ampia gamma di gruppi chimici come idrocarburi (alifatici ed aromatici), alcoli, aldeidi, chetoni, esteri, composti furanici, solforati ed azotati. Il loro contributo gustativo nel vino non è chiaro.

Sostanze derivanti dalla trasformazione del sughero in tappi

Durante le varie fasi di lavorazione il sughero può subire modificazioni compositive che si riflettono sulla sua attitudine alla tappatura dei vini. Come esemplificazione si segnala l'importanza che hanno le condizioni impiegate nella fase di bollitura, operazione effettuata al fine di spurgare il sughero dai tannini (detannizzazione), dai sali minerali e da altre sostanze idrosolubili, e per rendere più soffici e meglio lavorabili le plance.

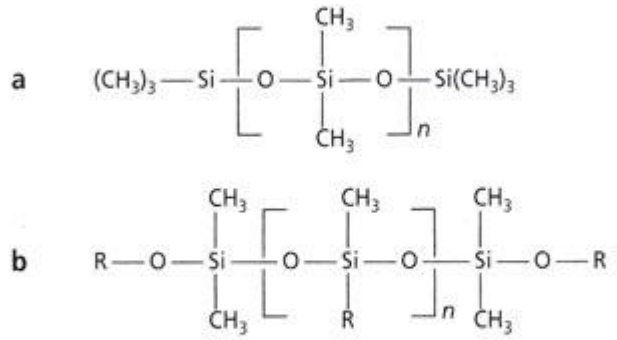
Ricerche effettuate hanno messo in evidenza che durante il processo di

bollitura la detannizzazíone del sughero avviene solo nei primi cicli di cottura, in seguito si verifica un processo di riassorbimento del tannino. Per cui l'esagerato reimpiego della stessa acqua di bollitura può portare a sugheri contenenti elevati tenori di tannini, e in particolare di acidi fenolici (3,4-diidrossibenzoico, vanillico, caffeico, ferulico, gallico). È noto che alcuni di questi composti entrano nelle vie metaboliche di vari microrganismi come precursori di composti volatili che, ceduti al vino, contribuiscono alle anomalie organolettiche.
Come si è già detto, altro aspetto di particolare rilevanza riguarda l'impiego nella fase di lavaggio dei tappi, di soluzioni a base di cloro.
Anche l'uso incontrollato dell'anidride solforosa nella sterilizzazione dei tappi durante la fabbricazione o nella conservazione in cantina può provocare inconvenienti.
Una numerosa serie di indagini ha messo in evidenza che a seguito di questo trattamento il tappo perde elasticità.

Trattamenti di superficie

I «gusti di tappo» possono anche avere origine dai trattamenti della superficie dei tappi, come quelli lubrificanti, dotati di un carattere nutrizionale che li rende utilizzabili come fonte di carbonio dalle muffe. Gli acidi grassi e anche le paraffine costituiscono una fonte di carbonio utile per lo sviluppo delle muffe del sughero, in tal caso vengono trasformati in metilchetoni a odore di formaggio, se non addirittura di fogna. Fortunatamente questi trattamenti di superficie tendono a sparire a vantaggio dell'impiego, di una parte di polimetilsilossani sotto forma di oli non reattivi la cui viscosità aumenta con il numero n, definente la lunghezza della catena. Invece l'impiego di olio reattivo conduce per reticolazione e polimerizzazione a un elastomero a reticolo tridimensionale.

Struttura chimica dei siliconi utilizzati per il trattamento della superficie dei tappi.



a: olio di silicone non reattivo; **b:** olio reattivo che conduce, per reticolazione e polimerizzazione, a un elastomero a reticolo tridimensionale.
R: gruppo laterale o terminale reattivo.

I polimetilsilossani, di natura idrofoba, non migrano nel vino, il loro potere antischiuma, ben noto, non può manifestarsi e si possono dunque utilizzare per i trattamenti dei tappi per i vini effervescenti. Inoltre il loro potere nutrizionale osservato in mezzo di coltura liquido, dove la sola fonte di carbone è costituita dai silossani, è molto limitato. Bisogna, infatti aspettare più di quaranta giorni per assistere ad un inizio di sviluppo di un ceppo di muffe quale il *Penicillium sp*. Infine sono in corso degli studi per conoscere meglio la composizione del sughero e le sue interazioni con il vino. Infatti, se la migrazione di alcuni composti del sughero nel vino costituisce un autentico flagello sul piano organolettico ed economico, all'opposto, altri composti odoriferi volatili di questo materiale potrebbero presentare un certo interesse per l'evoluzione delle caratteristiche organolettiche, nel corso dell'invecchiamento dei vini. Come fanno notare Riboulet e Alegoet (1986), la percezione degli elementi del sughero è fugace, essi si fondano e si armonizzano con quelli del vino dopo l'imbottigliamento e possono allora partecipare favorevolmente allo sviluppo del suo bouquet, tuttavia, se queste percezioni sono troppo importanti mascherano il carattere del vino e si tratta allora di un autentico difetto. Numerose decine di composti provengono dal sughero e sono state identificati nel vino: la partecipazione olfattiva di ciascuno di essi resta poco conosciuta.

Inattivazione della flora microbica presente nei tappi



Sebbene allo stato attuale non siano perfettamente noti i rapporti tra agente microbìco e metabolita originato, è certo che la presenza di un numero elevato di germi può con maggiore probabilità causare alterazioni organolettiche.
Da qui l'importanza di sottoporre i tappi a trattamenti antimicrobici.
Accertato che i composti a base di cloro sono coinvolti nella formazione di cloroanisoli, è stato proposto l'uso di anidride solforosa e di acqua ossigenata.
I dati reperibili sull'efficacia di questi trattamenti non sono numerosi e sono spesso discordanti.
Ad esempio è provato che l'anidride solforosa ha un buon effetto fungicida ma non battericida, inoltre provoca la degradazione più o meno intensa della lignina con menomazioni delle caratteristiche strutturali del tappo e formazione di sostanze organoletticamente attive (es. tiopirazine).
Anche l'acqua ossigenata non consente la distruzione totale dei batteri specialmente di quelli sporigeni e va comunque impiegata con cautela per evitare che nei tappi rimangano residui ossidanti.
A livello sperimentale è stata considerata la possibilità dì sterilizzare i tappi con ossido di etilene oppure con bagni di acqua bollente addizionata di acido salicilico, etanolo e poliammide, ma anche questi trattamenti non si sono rilevati risolutivi ai fini di una eliminazione completa della microflora essendo metodi di trattamento superficiale.
Come metodo di sterilizzazione è da segnalare la tecnica applicata nel settore agroalimentare basata sulla esposizione dei tappi a radiazioni ionizzanti gamma (radiazioni elettromagnetiche ad alta frequenza) o a radiazioni beta (fasci di elettroni accelerati). Prove sono state condotte nella zona dello Champagne utilizzando un impianto di irraggiamento con raggi beta alla dose di 25 Kgy (Kgy = Kgray = 1.000 Gray;

1 Gray = unità di misura della dose di radiazioni assorbita. Corrisponde all'assorbimento di 1 Joule di energia da parte di 1 kg di materia).
I risultati della sperimentazione hanno fatto rilevare un'importante aseptizzazione dei tappi, ma i dati disponibili sono pochi e perciò possono essere solo indicativi.
È ovvio che ogni trattamento è vanificato se una volta ottenuta la sterilità, lo stoccaggio dei tappi avviene in modo da favorire i reinquinamenti microbici.

La contaminazione del vino nei locali di stoccaggio
L'esposizione precedente mostra senza ambiguità il ruolo preminente dei cloroanisoli nei difetti olfattivi conosciuti sotto il nome di «gusti di tappo» Si può agevolmente ammettere, oggi, che il sughero non è l'unico responsabile della contaminazione del vino da parte dei cloroanisoli. Wurdig (1975) constata l'esistenza di una relazione fra l'odore di muffa e i clorofenoli utilizzati come fungicidi nei trattamenti del legno (pallet, travature). Maujean et al. (1985) confermano questo risultato e osservano che dei vini base champénois, che non hanno mai avuto contatto con il sughero, risultano rifiutati a una degustazione ufficiale di gradevolezza a causa del «gusto di tappo». Le stesse muffe (in particolare *Penicillium frequentans*) possono trovarsi nel medesimo ambiente (umidità, temperatura, presenza di derivati clorati) nel sughero e nel legno delle cantine. Si spiega la possibilità di confusione tra gli autentici «gusti di tappo» e i «gusti di muffa», della stessa natura olfattiva ma di origine diversa. Quando il tappo è in causa viene colpita solo qualche bottiglia, al contrario, se l'origine è diversa, lo sono tutte.
Alcuni gravi accidenti sono stati imputati all'impiego di clorofenoli come insetticidi per la protezione dei legni utilizzati per la costruzione di tettoie e l'isolamento delle cantine, egualmente per la fabbricazione delle casse-palette per lo stoccaggio delle bottiglie, sovente depositate nei vani contenenti del vino in barrique o in vasca. Queste molecole di per sé sono poco odorose, ma possono condurre alla comparsa di cloroanisoli maleodoranti che contaminano l'atmosfera della cantina e di conseguenza i vini, particolarmente, in occasione dei travasi e delle lavorazioni.

Uno studio dettagliato di questo problema è stato realizzato da Chatonnet et al. (1994). Le molecole che seguono sono state identificate e dosate nei vini contaminati:

- TCP, 2,4,6-triclorofenolo;
- TCA, 2,4,6-tricloroanisolo;
- TeCP, 2,3,4,6-tetraclofenolo;
- TeCA, 2,3,4,6-tetracloroanisolo;
- PCP, 2,3,4,5,6 -pentacl oro fenolo,
- PCA, 2,3,4,5,6-pentacloroanisolo.

Solo il TCA e il TeCA possiedono un odore sgradevole intenso: le loro soglie di percezione sono rispettivamente 0,03 e 4 ng/L nell'acqua. Il valore è molto più elevato per il PCA 4.000 ng/L, si ammette che l'alterazione dell'odore è significativa a partire da 10 ng/L per il TCA e da 150 ng/L per il TeCA. I clorofenoli sono dosati in quanto precursori dei cloroanisoli. Queste differenti molecole non esistono nei vini allo stato naturale, la loro presenza, anche in piccole dosi, rivela una contaminazione che può provenire dal sughero, ma che può avere anche un'altra origine.

Dosaggio dei clorofenoli e dei cloroanisoli nei vini non imbottigliati e che manifestano un gusto di muffa alla degustazione (risultati in ng/L)

	TCP	TCA	TeCP	TeCA	PCP	PCA
Vino bianco in vasca	0	0	2.900	1.090	50	270
Vino rosato in vasca	0,68	tracce	960	14.000	5.900	6.500
Vino rosso A in vasca	0	0	1.140	570	700	500
Vino rosso B in barrique	0	0	180	230	320	110

I dati della tabella evidenziano bene che dei vini che non hanno avuto contatto con il tappo di sughero possono risultare contaminati e che il TeCA è la principale causa di questa contaminazione, molto più del TCA che pure possiede una soglia di percezione inferiore. Il PCA può intervenire eccezionalmente. La ricerca di queste differenti molecole è stata effettuata sia sulle parti solide, nelle materie secche prelevate su dei materiali di legno e suscettibili di essere contaminati, sia su campioni di aria prelevati nell'atmosfera ambiente dei locali corrispondenti. Si dimostra così nettamente che i legni trattati con clorofenoli costituiscono le principali fonti di

inquinamento. In certe condizioni, umidità dell'aria elevata e ventilazione ridotta, si assiste a una contaminazione rapida della cantina e dei locali circostanti, in funzione della circolazione dell'aria. Le molecole contaminanti (TeCA e PCA), quando si trovano in fase gassosa, possono facilmente dissolversi nei vini nel corso delle lavorazioni con impiego di pompe, grazie all'emulsione gassosa inevitabile che accompagna queste operazioni. Nella stessa maniera, la conservazione in un'atmosfera viziata di certuni prodotti e materiali destinati a venire in contatto con il vino può essere responsabile del suo inquinamento. Nello specifico il sughero è particolarmente sensibile alle contaminazioni da clorofenoli e da cloroanisoli. Dei tappi sani, stoccati in un'atmosfera inquinata, possono contaminare ulteriormente le bottiglie di vino. Si può, in una certa misura, differenziare il «gusto di tappo tipico» provocato dal TCA e il «gusto di cantina ammuffita» provocato dal TeCA.

Rappresentazione di doppia contaminazione di un vino rosso a causa dell'atmosfera della cantina e del tappo.

	TCP	TCA	TeCP	TeCA	PCP	PCA	Odore
Bottiglia 1							
Vino	tracce	0	600	80	690	240	non molto netto
Tappo	tracce	0	170	0	560	tracce	netto
Bottiglia 2							
Vino	380	70	1.180	140	1.480	410	muffa
Tappo	3.440	1.240	690	150	1.310	450	muffa

Il vino è imbottigliato lo stesso giorno con un unico lotto di tappi;
analisi effettuata alla fine dei 12 mesi (risultati in mg per bottiglia o per tappo).

La tabella mostra il caso della bottiglia 1 il cui tappo non contiene dei cloroanisoli e la cui debole contaminazione del vino (TeCA e PCA) è dovuta all'atmosfera della cantina; per contro, la bottiglia 2 ha un tappo ricco di TCA che è responsabile dell'alterazione del vino (gusto di tappo). Chatonnet et al. (2003) hanno proposto un metodo specifico di dosaggio simultaneo dei clorofenoli e dei cloroanisoli per consentire la determinazione dell'origine della polluzione (sughero del tappo o ambiente di cantina). Per evitare questi gravi accidenti, visto che è illusorio pretendere di eliminare completamente i micro-organismi implicati (peraltro, si conoscono numerose cantine ricche di muffe nelle quali il vino invecchia molto bene). È naturalmente, desiderabile limitare le popolazioni, sorvegliando la pulizia, controllando l'umidità, mantenendo una

buona ventilazione e una temperatura fresca. La raccomandazione più importante riguarda l'eliminazione completa dell'uso dei derivati clorati come fungicidi. Quando la cantina è inquinata, bisogna procedere all'eliminazione della fonte d'inquinamento il che può obbligare a rifare le tettoie, a distruggere delle casse-palette o dei fusti. Queste operazioni aggiunte al miglioramento della circolazione dell'aria sono generalmente necessarie e sufficienti per risolvere questo grave problema.



Un compendio dei criteri per minimizzare i gusti anomali nei vini in bottiglia sono qui riepilogati:
a) Scelta del tappo di sughero senza difetti, ben conservato, sottoposto ad idonei trattamenti di superficie e adatto al tipo di bottiglia.
b) Stoccaggio dei tappi in locali ben aerati e disinfettati, con bassa umidità, al riparo di sbalzi di temperatura (il sughero è una vera trappola di sostanze volatili e può essere contaminato da prodotti maleodoranti presenti negli ambienti di stoccaggio).
c) Accurata igiene della cantina e delle relative attrezzature.
d) Uso di bottiglie vuote rigorosamente pulite e ben conservate in ambienti sani ed aerati. Lo stoccaggio in capannoni all'aperto è da evitare poiché l'ambiente umido favorisce lo sviluppo di muffe all'interno delle bottiglie.
e) Occorre infine osservare che la comparsa di sensazioni anomale più o meno sgradevoli può essere legata anche a negligenze tecnologiche verificatesi durante il processo di vinificazione.
In effetti se le tecnologie impiegate nelle diverse fasi di vinificazione non sono adeguate al tipo di uva in lavorazione e non vengono rispettate idonee condizioni igieniche, durante la conservazione e l'imbottigliamento dei vini, si possono facilmente innescare meccanismi chimici e biochimici che conducono all'accumulo di prodotti organoletticamente sgradevoli, anche se presenti in piccola quantità.

==========

Non solo Tca

Da oltre cento anni si studia il cosiddetto sapore di tappo. Inizialmente si riteneva correlato unicamente al sughero difettoso in foresta o in sugherificio: autori esteri lo correlavano alla macchia gialla, una malattia del sughero causata da muffe, mentre ricercatori italiani dagli anni 50 imputavano la causa alla presenza di un parassita, l'*Armillaria mellea*, un fungo che si sviluppa alla base della quercia del sughero. Oggi le conoscenze sono aumentate, la chimica ha fatto notevoli progressi e molti autori si sono cimentati nella valutazione sensoriale dei vini affetti da "vero o falso sapore di tappo" o "sapori riconducibili al tappo". Inoltre la vasta ed efficace concorrenza a cui è soggetto il tappo di sughero rispetto ai sintetici e alle altre chiusure ha riportato all'attualità il problema.

Iniziamo con la classifica dei vari odori:

• **tricloroanisolo**, noto come **Tca**, è l'insidioso e pericoloso composto maggiormente responsabile del vero odore di tappo. Oggi si ritengono responsabili di tale anomalia anche numerosi microrganismi presenti sia sulla pianta che durante le operazioni di lavorazione e stoccaggio del sughero: *Aspergillus, Penicillium, Candida, Cladosporium, Mucor, Rhodococcus e Streptomyces*.

Detti microrganismi, per complessi meccanismi, non completamente conosciuti, quando incontrano nel lungo percorso della filiera dalla foresta alla cantina un qualsiasi composto a base di cloro catalizzano la cosiddetta metilazione, legando pertanto il cloro ai fenoli e generando dapprima clorofenoli ed in seguito cloroanisoli e simili.

Spesso i clorofenoli derivano da agrofarmaci o trattamenti di conservazione del legno, e ciò potrebbe spiegare perchè l'incidenza del sentore di tappo sia aumentata nelle ultime decadi. In presenza di tricloroanisolo il vino assume il profumo inconfondibile di sughero cattivo o segatura bagnata, meglio quotidiano ammuffito, cane bagnato o cantina umida.

La soglia di percezione è bassa: 2-4 ngr/l .

• **tetracloroanisolo**, odore-sapore di muffa. La soglia di percezione è: 4 -11 ngr/l .

• **pentacloroanisolo**, odore-sapore di muffa. La soglia di percezione è: 4000 ngr/l

• **tribromoanisolo**, un composto scoperto da poco che si forma se in cantina o in sugherificio ci sono vernici o altro a base di bromofenolo. Tale sostanza può contaminare direttamente il vino a partire da materiali diversi (capsule metalliche, legno contaminato, isolanti ignifughi). La soglia di percezione è molto bassa: 0,5 ngr/l .



In questi anni nuovi composti attirano l'attenzione: spesso sono metaboliti prodotti da microrganismi, muffe in particolare, che attaccano, in condizioni particolari, vari composti del sughero. Detti metaboliti emigrano poi nel vino generando deviazioni organolettiche più o meno gravi.
I principali:

• **Guaiacolo**, odore di affumicato, di fenolico, di medicinale. Deriva da sughero affetto da macchia gialla, in presenza di *streptomyces*. La soglia di percezione è 20.000 ngr/l .

• **Geosmina**, odore di terra, di muffa, di sporco, sottobosco. Si forma da uve botritizzate, da muffe, da *actinomiceti* presenti nel sughero. Soglia di percezione: 5 ngr/l .

• **Pirazine**, note erbacee, peperone verde, asparago, fagiolini. Derivano da uve acerbe, climi freddi e sughero trattato con anidride solforosa.
La soglia di percezione è di 1-2 ngr/l .

• **Ottanoli**, fungo, metallico, muffa. Ottenuti dai lipidi presenti nel sughero in presenza di microrganismi *Aspergilus* e *Penicillium*. La soglia di percezione è variabile a secondo dei varii composti

• **Metilisoborneolo**, odore di fungo terroso. È originato da *actinomiceti*. La soglia di percezione è di 30 ngr/l .

• **Naftalene**, se il composto viene assorbito dalle plance di sughero grezzo può generare un odore simile a quello di tappo.

Gli assaggiatori possono evidenziare sapori o profumi del vino riconducibili al

tappo anche in due casi generici:

• **Sapori legnosi**, l'uso di botti o barriques con doghe in legno mal stagionato, o attaccate da microrganismi, oppure troppo vecchie, l'utilizzo irrazionale in cantina di tannini di quercia, unitamente al ricorso alla pratica dei trucioli di rovere ove permessi, possono dare al vino caratteri olfattivi confondibili con sapore di tappo.

.• **Sapori accidentali**, contaminazioni varie in cantina. Un caso classico sono le tubazioni non perfettamente pulite dopo un periodo di inattività, oppure filtri e riempitrici mal igienizzati, additivi e coadiuvanti difettosi.

Pericolose sono le contaminazioni da parte del legno in cantina se trattato con clorofenoli. Aggiungiamo eventuali residui di lavaggi sterilizzanti dei sugheri, oppure cessioni di vario genere o trasformazione indotta da microrganismi da parte dei numerosi additivi utilizzati nel processo produttivo in sugherificio (collanti, lubrificanti, coloranti, ecc.).

Ovviamente dette difettosità possono anche riscontrarsi nel vino allo stato sfuso.

Citiamo infine, seppur siano molto rari, odori di stirene (da serbatoi in vetroresina), da poliuretano (collante usato per i tappi agglomerati), da eccesso di esposizione di bottiglie di spumante ai neon (*gout de lumiere*). Soprattutto in questi casi il confine tra sapore di tappo o difetto proprio del vino è molto labile.

Sostanze responsabili di odori e sapori anomali nel sughero o loro precursori

Molecole	Odore	Soglia di percezione in vino (ng/l)
2, 4, 6 - tricloroanisolo	Muffa, cartone bagnato	4
2, 4, 6 - tetracloroanisolo	Muffa	4-11
Pentacloroanisolo	Muffa	4.000(*)
2, 4, 6 - triclorofenolo	Chimico, solvente	430.00
Pentaclorofenolo	Chimico	32.000(*)
1-otten-3-olo	Fungo, metallico	20.000
1-otten-3-one	Fungo, metallico	20
Guaiacolo	Affumicato, fenolico	20.000
2-metilisoborneolo	Terroso, fungo	30
Geosmina	Terroso, fungo	25

(*) Soglie determinate in acqua.

Oggi il problema riguardo al vero sapore di tappo (Tca) è meno complesso che nel passato ed i rischi per la cantina veramente ridotti. Occorre però un' attenta opera di prevenzione, sia in campo che in sugherificio: controlli alla decortica (le piante attaccate dai parassiti hanno corteccia color bianco, ben visibili anche dall'occhio meno esperto), massima igiene nella conservazione delle plance, che non debbono mai essere poste sul terreno, in sugherificio e nel trasporto. È sui lavaggi dei tappi naturali che si sono sviluppati i più importanti studi in questi ultimi anni: con nuovi sistemi di bonifica si cerca di debellare il problema Tca all'origine, ovvero eliminando il Tca dalla corteccia già lavorata industrialmente, prima dell'avvio del tappo al cliente. Il trattamento 'Diamante' utilizza biossido di carbonio ad alta pressione (oltre70 atm) e a 31 gradi – ovvero in stadio super-critico - al fine di solubilizzare i composti organici contaminanti presenti nel sughero. È un brevetto Oenéo Bouchage / Cea ed è stato oggetto di numerose valutazioni e verifiche da parte di laboratori indipendenti. Garantisce un valore in Tca rilasciabile inferiore a 0,2 ng/l, valore al limite di rilevazione del metodo analitico del gas-massa. All'arrivo dei tappi in cantina sono necessari controlli rigorosi e sistematici, ed è consigliabile attuare le procedure di affidabilità per la scelta di un fornitore di fiducia.



Durante l'attesa di trenta giorni prima dell'utilizzo per garantire la caduta dei residui di perossidi, i tappi vanno conservati in magazzini idonei, dove va controllata l'umidità del sughero (che non deve superare il 5%) e va verificato se nell'atmosfera della cantina siano presenti contemporaneamente i clorofenoli (utilizzati ad esempio per i trattamenti fungicidi del legno) e i microrganismi in grado di trasformare questi fenoli in penta e tetracloroanisoli. Comunque il sughero è un'ottima spugna e può assorbire molecole alla stato gassoso (fenolo, naftalene, ecc.) che possono essere cedute al vino quando il tappo è inserito nella bottiglia. Sotto questo profilo il legno è un nuovo pericolo per le cantine: plance, capriate dei tetti, infissi,

travi, arredamenti vari, anche depositi di cassette natalizie vuote sono da tenere sotto controllo, soprattutto avere le massime garanzie che il legno in origine non sia stato trattato dal fornitore con sostanze varie (solventi o vernici) a base di cloro o bromo. Ovviamente anche la disinfezione e sbiancatura dei tappi mediante cloro, oggi quasi abbandonata, può provocare la formazione di clorofenoli.

Occorre considerare anche errori nel processo di cantina: scarsa igiene in cantina, in particolare nelle tubazioni di filtri e riempitrici, anche la bentonite, il carbone vegetale ed altri coadiuvanti enologici possono dare, raramente, contaminazioni riconducibili al tappo. Alcuni sugherifici trattano purtroppo il sughero con anidride solforosa, che viene spruzzata sui tappi come ultimo trattamento, a volte direttamente nel sacco di confezionamento, prima di chiuderlo. Catalizzate da microrganismi *Streptomyces*, le anidridi formano degli acidi ligninsolfonici, da cui derivano in seguito alcune pirazine.

Tiosolfato, un test anti-trucchetti

Se per l'imbottigliamento si usano tappi che presentano nel sughero residui di perossido di idrogeno, anche minimi, questi attaccano l'anidride solforosa aggiunta pre-imbottigliamento rendendo inutile la sua azione protettiva. 'Bruciata' l'anidride solforosa, il vino subisce inevitabili ossidazioni con formazioni di profumi e sapori anomali, genericamente di svanito, che nei vini bianchi vengono facilmente confusi con il sapore di tappo. Dal 1996 è ricorrente nelle cantine il controllo sui residui di perossidi, grazie anche al test al ioduro. Ma il problema non era risolto. Un banale trucco ben conosciuto ai fabbricanti di tappo ma oscuro, salvo poche eccezioni, agli enologi, rendeva inutile il controllo dei residui perossidi nelle cantine. Pochi grammi di un sale di zolfo aggiunto in fase di imballaggio dei tappi – il comune metabisolfito – e la reazione colorimetrica dello ioduro per evidenziare la presenza di perossidi era bloccata. Di fatto tutto veniva mascherato, l'enologo usava tranquillamente i tappi ritrovandosi con vino ossidato non appena i perossidi si fossero scatenati. Dal 1998 il trucchetto è conosciuto e da allora molti enologi fanno sui tappi il test del tiosolfato, quello dei perossidi ovviamente utilizzato all'incontrario, per valutare eventuale presenza di sali di zolfo nei tappi. Tolleranze: è bene avere assenza di perossidi max 0,1 ppm /tappo e ovviamente assenza di tiosolfato.

Lorenzo Tablino
VigneVine *n. 4 aprile 2008 pag.54-66*