

Questo lavoro intende essere un quadro generale della situazione dei tappi analizzati alla Sinergo a partire dal settembre 2005, periodo in cui si è pensato di non parlare solo più di TCA come unica molecola responsabile di anomalie olfattive riconducibili al tappo e si è iniziato a distinguere, dopo allenamento, anche i sentori di **pirazine** e **geosmina** . Nelle figure seguenti sono rappresentate le molecole in questione e i sentori ad esse riconducibili.

Le pirazine



Responsabili delle note erbacee:
Peperone verde, asparago, fagiolini



La geosmina



Responsabile dei seguenti sentori:

- terra
- fungo
- sottobosco

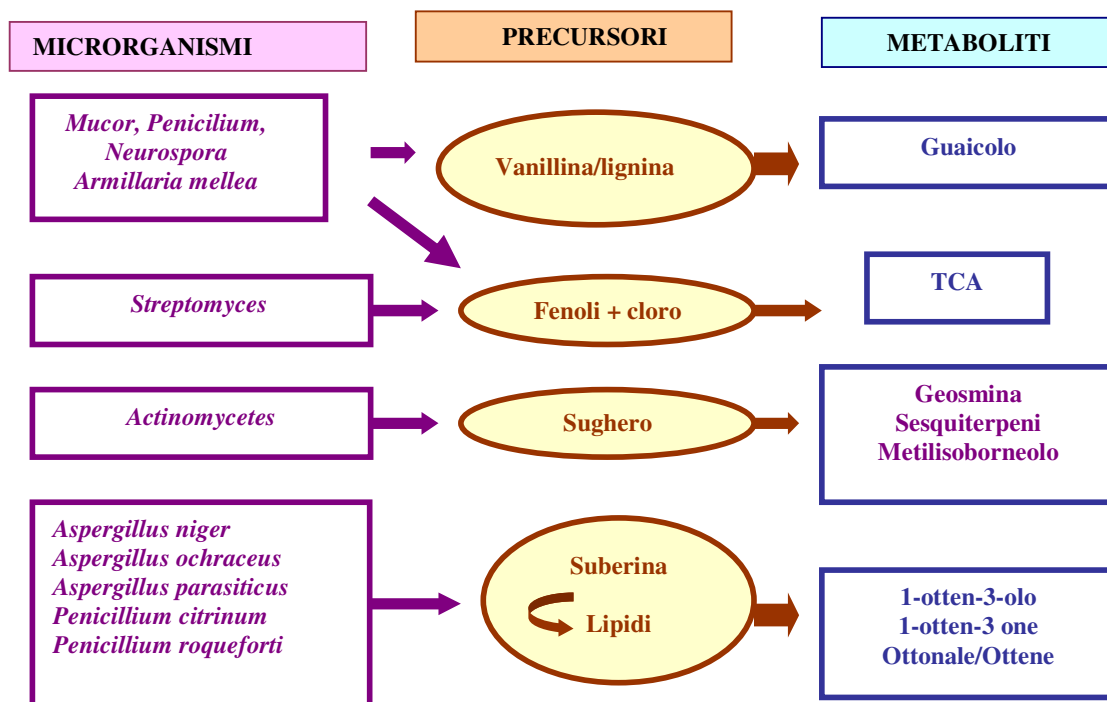


ORIGINE DELLE SOSTANZE ESOGENE CHE POSSONO ESSERE RILASCIATE DAL SUGHERO AL VINO

In termini generali, l'origine delle sostanze anomale rilasciabili dal sughero al vino può essere suddivisa in tre tipologie

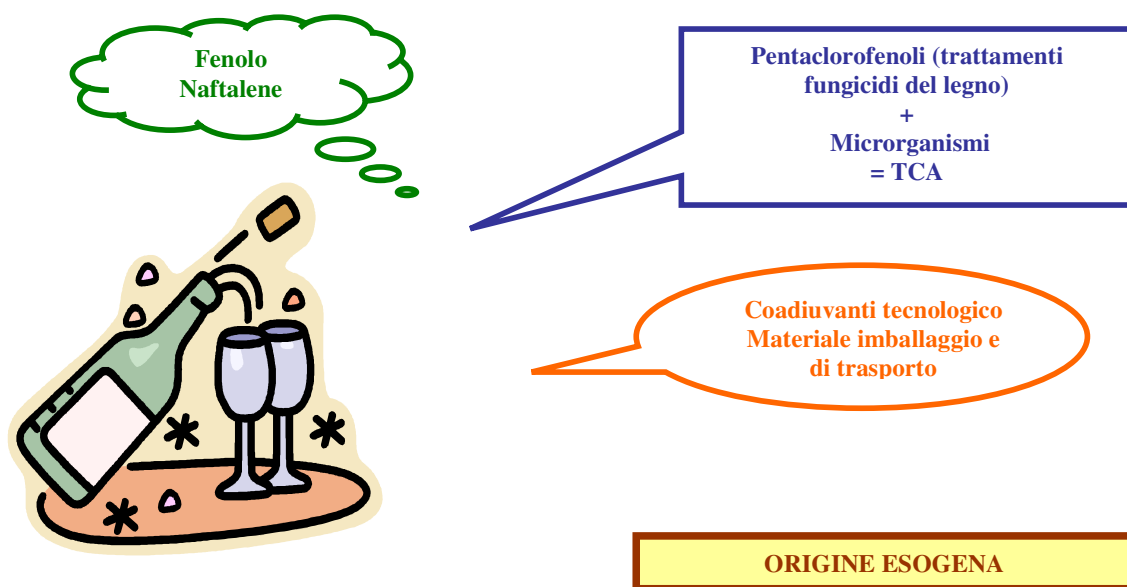
1. **ORIGINE MICROBICA.**- E' noto che dopo l'estrazione del sughero della pianta, questo stagiona per almeno un anno. Questa fase, assieme alla successiva bollitura delle plance, **se non condotta in condizioni adeguate** può generare una proliferazione dei microrganismi presenti nelle cavità lenticolari. La maggior parte di questi microrganismi può sopravvivere su substrati disidratati e può svilupparsi per una variazione delle condizioni ambientali (temperatura e umidità) utilizzando per il suo sviluppo alcuni costituenti del sughero (polisaccaridi, lipidi, fenoli, tannini, ecc). Si formano così dei metaboliti che, qualora ceduti al vino, possono conferirgli caratteristiche organolettiche più o meno sgradevoli e non sempre definibili.

Queste le vie metaboliche:



2. **ORIGINE ESOGENA.**- Il sughero è capace di adsorbire dall'ambiente in cui è conservato molecole alla stato gassoso (fenolo, naftalene, ecc)che possono essere cedute al vino quando il tappo è inserito nella bottiglia.

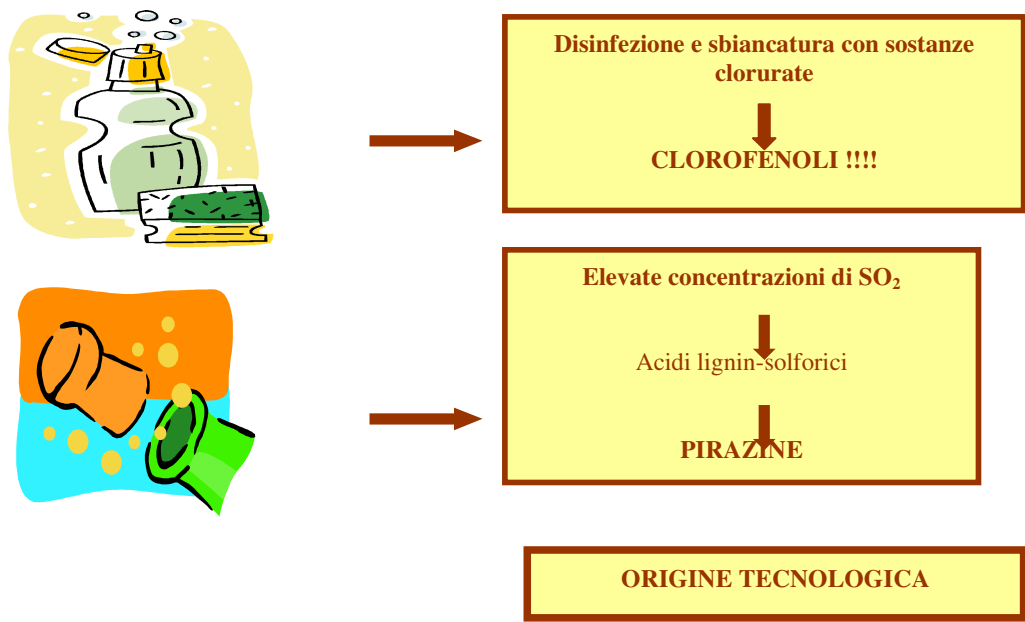
Il TCA si può formare nell'atmosfera della cantina nel caso siano presenti contemporaneamente i tetra e/o i pentaclorofenoli (utilizzati ad esempio per i trattamenti fungicidi del legno) e i microrganismi in grado di trasformare questi fenoli. Allo stesso modo possono essere contaminanti la bentonite ed altri coadiuvanti enologici, oppure il materiale di imballaggio e trasporto (cartoni, sacchi, pallet di legno). Si può concludere dicendo che la contaminazione dei tappi e del vino è fortemente correlata all'uso corretto degli impianti e delle strutture di cantina.



3. **ORIGINE TECNOLOGICA.**- Riguarda tutte le fasi di lavorazione del sughero in corteccia in cui la microflora naturale trova condizioni adatte al suo sviluppo, in particolare la stagionatura, la bollitura e il successivo stazionamento.

Il trattamento di disinfezione e sbiancatura dei tappi mediante sostanze clorate può provocare la formazione di clorofenoli, tanto è vero che l'uso di prodotti a base di cloro è attualmente sconsigliato dalle principali associazioni di industrie del sughero.

Il trattamento dei tappi con dosi elevate di anidride solforosa porterebbe alla formazione di acidi lignin-solforici che possono reagire formando le pirazine dall'odore vegetale e di muffa.

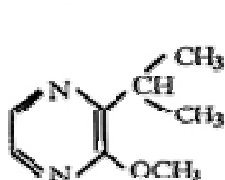


PIRAZINE e METOSSIPRAZINE

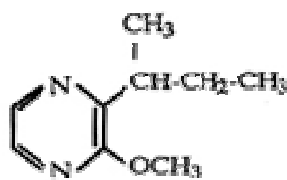
Le pirazine sono molecole eterocicliche dell'azoto a sei atomi contenenti due atomi di azoto e quattro atomi di carbonio.

Il gruppo metossi in posizione 3 conferisce alla molecola sentori vegetali con note leggermente diverse in funzione del radicale in posizione 2.

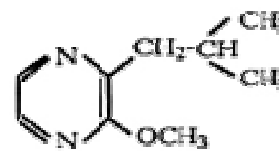
Le più importanti tra le metossipirazine sono quelle indicate a continuazione:



3-isopropil-2-metossipirazina



3-sec-butil-2-metossipirazina



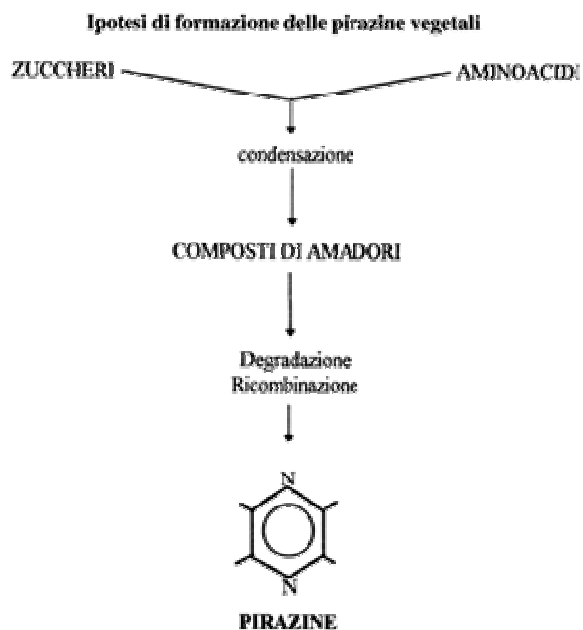
3-isobutil-2-metossipirazina

Queste sostanze, dotate di soglia olfattiva particolarmente bassa, possono essere percepite nell'acqua a concentrazioni estremamente basse, dell'ordine di nanogrammo per litro. (vedere tabella).

Pirazine	Soglia di percezione olfattiva in acqua (ng/L)	Descrittori
2-metossi-3-isobutil	2	Peperone verde
2-metossi-3-isopropil	2	Peperone verde, terroso
2-metossi-3-secbutil	1	Peperone verde

La presenza di metossipirazine nel vino può avere diversi origini:

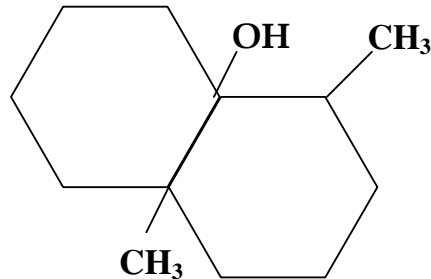
- 1. Derivanti dall'uva.-** L'epoca di raccolta dell'uva è molto importante: Il contenuto di pirazina nelle prime fasi di maturazione è piuttosto elevato e decresce in maniera consistente durante la maturazione. Così le uve acerbe presentano metossipirazine che danno più sentore di vegetale sgradevole, riconducibile al peperone che si attenuano con la maturazione dell'uva.
- 2. Derivanti delle condizioni climatiche.-** Da uno studio sviluppato sulla varietà di uva Sauvignon blanc in due regioni climatiche diverse e basato sulla variazione della concentrazione delle pirazine in due regioni climatiche, è stato verificato che, nell'approssimarsi dello stadio di maturazione, i contenuti in questi composti erano 5 volte inferiori nella regione più calda (1.3 ng/l contro 9.5 ng/l).
- 3. Derivanti del sughero.-** L'ipotesi biosintetica delle pirazine vegetali coinvolge amminoacidi e gruppi carbossilici, secondo lo schema riportato a continuazione:



Altra via di metabolizzazione, come già illustrato in precedenza, è legata a trattamento, durante la lavorazione del sughero con l'anidride solforosa.

GEOSMINA

La geosmina è un composto eterociclico che ha la particolarità di conferire, anche a concentrazioni molto basse, un forte sentore di terra, fungo e muffa.



La presenza di geosmina nel vino può avere diversi origini:

- 1. Derivanti dall'uva.-** L'associazione di *Botrytis cinerea* e *Penicillium expansum* è determinante per la genesi di questo aroma sgradevole nel vigneto; focolai di botrite sul grappolo determinano delle alterazioni nei componenti degli acini (degradazione degli aminoacidi e sintesi del mannitolo) che creano condizioni favorevoli alla produzione di geosmina da parte di *Penicillium expansum*.



- 2. Derivanti del sughero insano.-** E' stato confermato da numerosi studi effettuati che la geosmina può essere sintetizzata nel sughero dagli Actinomycetes. Anche in questo caso si tratta di un origine microbiologica della geosmina.

PARTE SPERIMENTALE

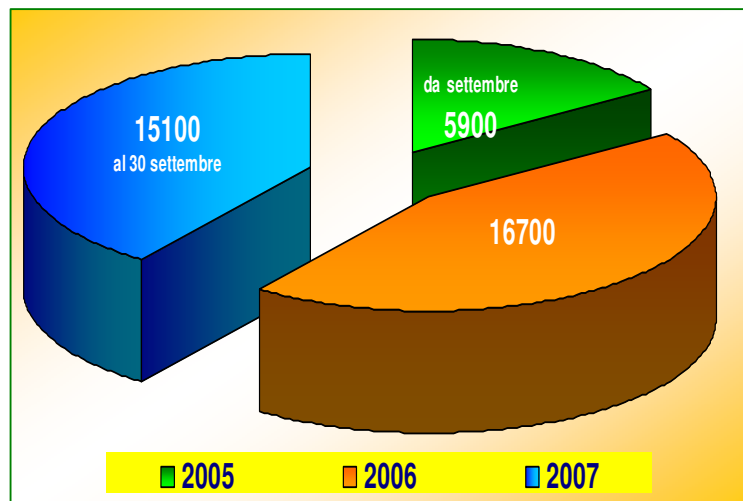
Quello che è stato fatto è l'andare a vedere come i vari sentori sono risultati essere distribuiti nell'arco degli anni e vedere se se ne potevano trarre conclusioni e soprattutto quali.

In questi anni di "specializzazione" nel controllo dei tappi in sughero, a partire dal settembre 2005 fino al 30 settembre 2007, sono stati analizzati:

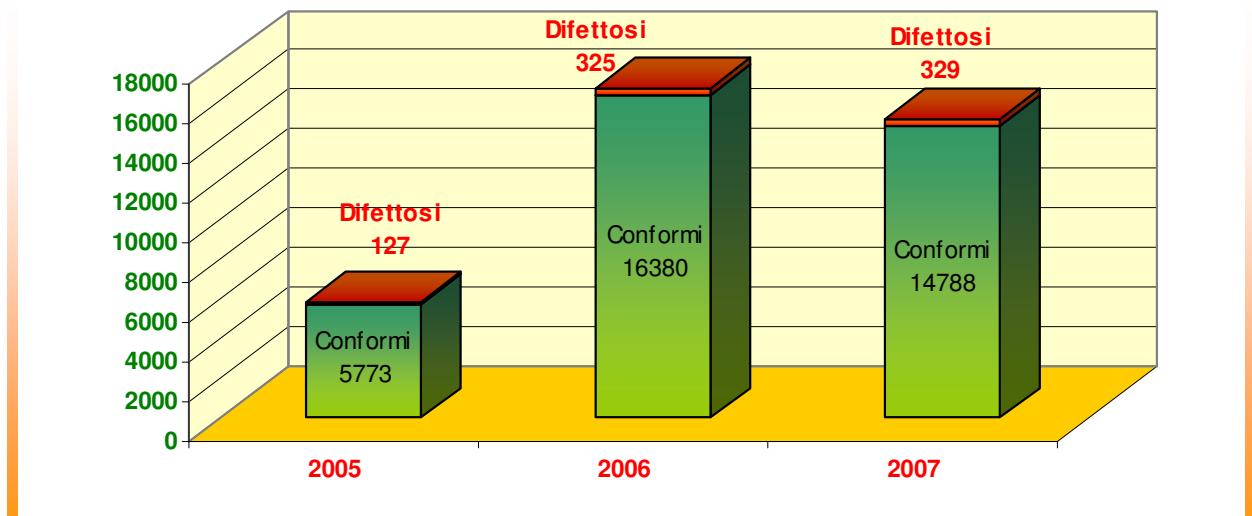
✓ **658 LOTTI**, per un totale di

✓ **37400 TAPPI DEGUSTATI.**

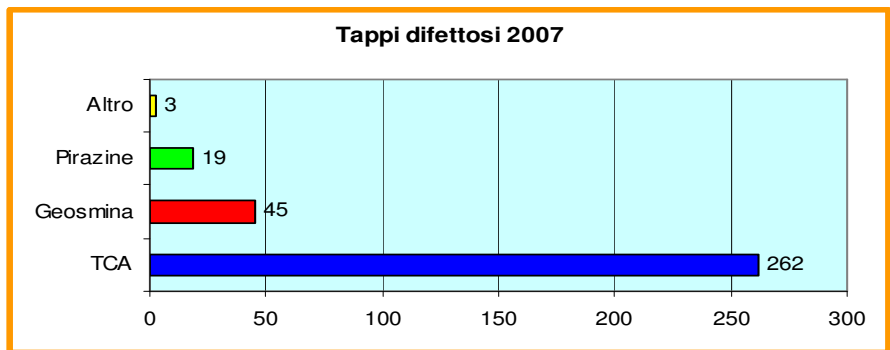
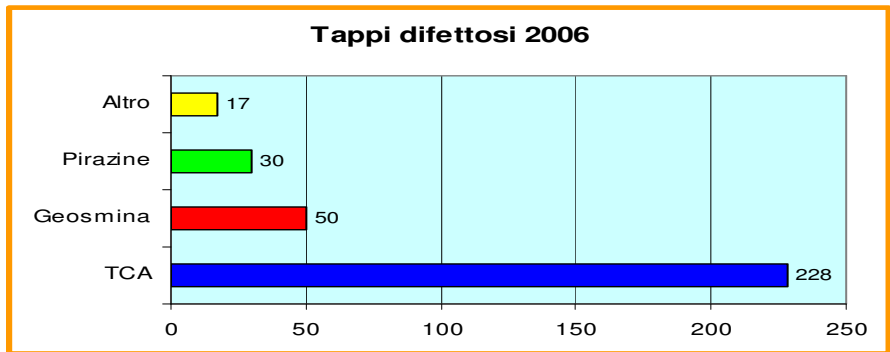
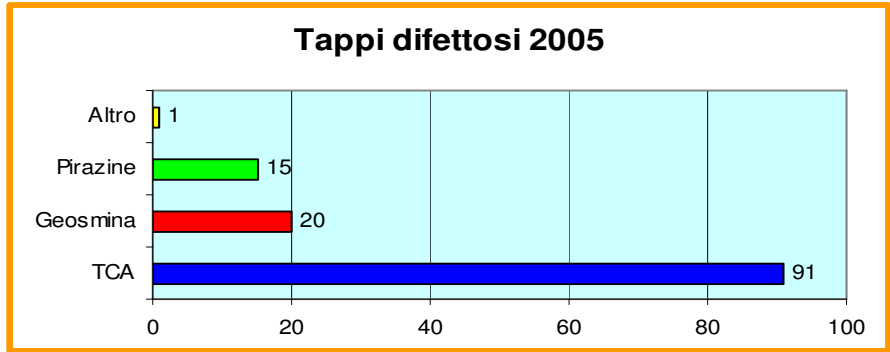
Il grafico qui sotto mostra la distribuzione dei tappi analizzati nei diversi anni.



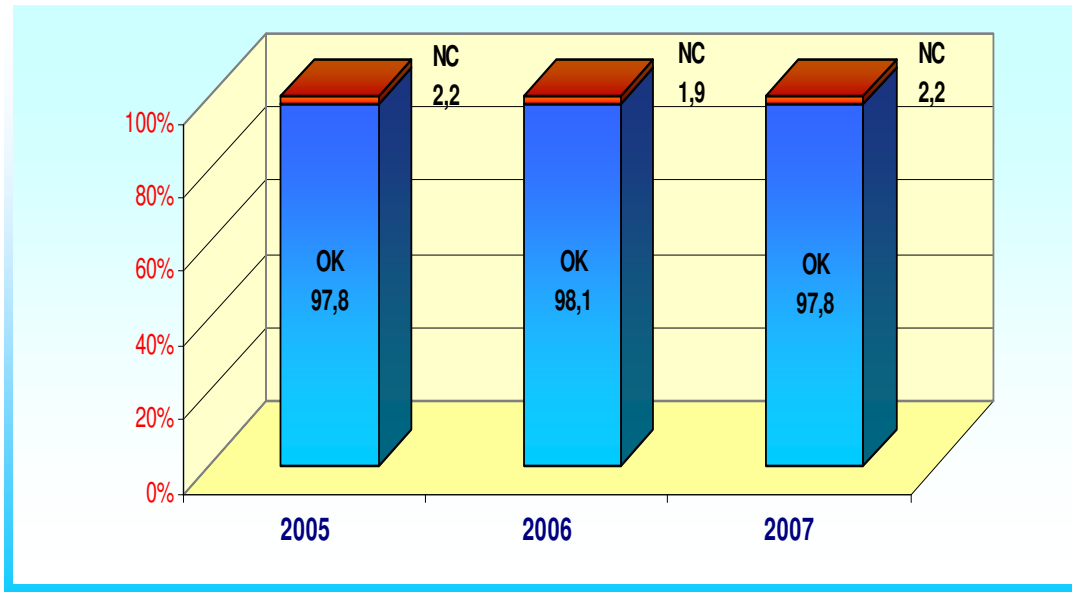
Nel grafico che segue, invece, sono mostrati il numero di tappi risultati conformi e quelli per i quali invece sono state evidenziate anomalie olfattive per ciascuno degli anni in questione.



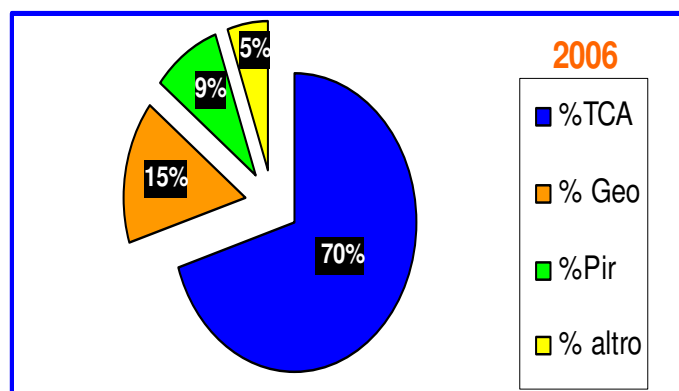
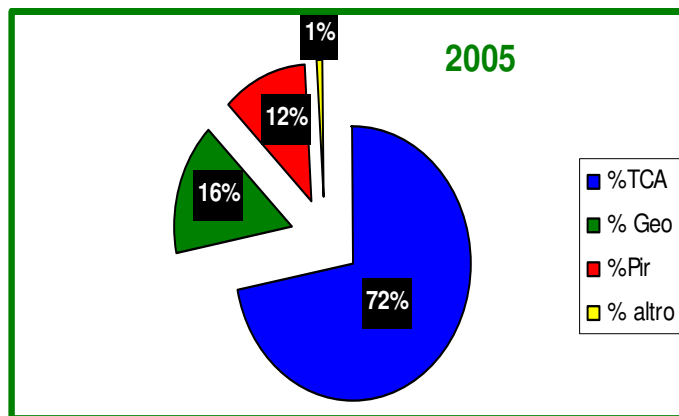
I tappi risultati non conformi possono ancora essere suddivisi per anomalia riscontrata ottenendo i risultati mostrati in seguito:

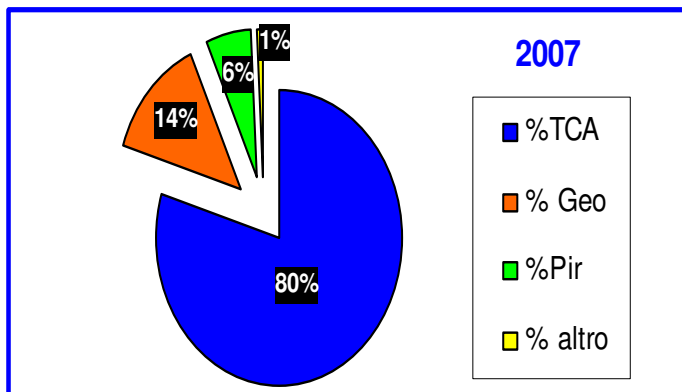


Questi dati risultano ancora più interessanti se si riportano i risultati in percentuale, eliminando così la variabile della numerosità dei lotti analizzati. Gli stessi grafici visti prima diventano:



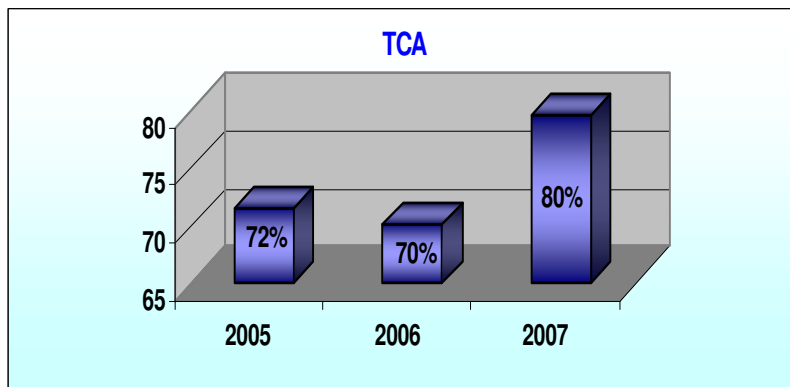
Qui sono rappresentate la percentuale di tappi risultati difettosi rispetto a quelli risultati conformi, è interessante notare come per tutti e tre gli anni in questione sono stati riscontrati difetti sensoriali per una percentuale di tappi che si aggira intorno al 2%, con un minimo del 1,9% del 2006 e un massimo del 2,2% per gli altri due anni in questione. Le varie anomalie sensoriali rilevate, sempre in percentuale, risultano così distribuite:



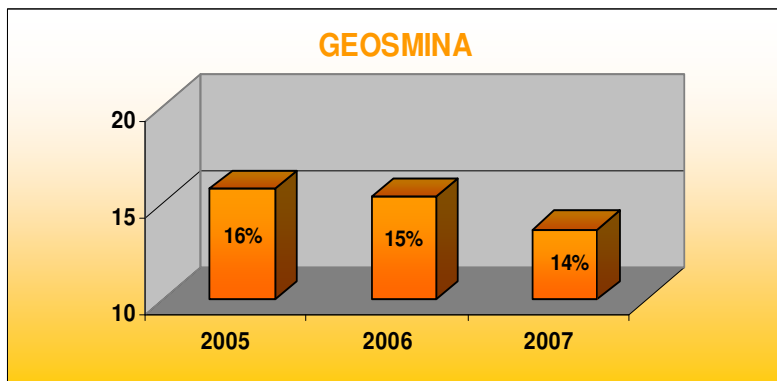


E' interessante notare come il TCA continua a rappresentare il maggior problema, con percentuali che oscillano tra un massimo del 80% nel 2007 a un minimo del 70% nel 2006. Tuttavia è bene non trascurare il contributo di pirazine e geosmina che, insieme arrivano a coprire una fetta di circa il 25% delle anomalie riscontrate.

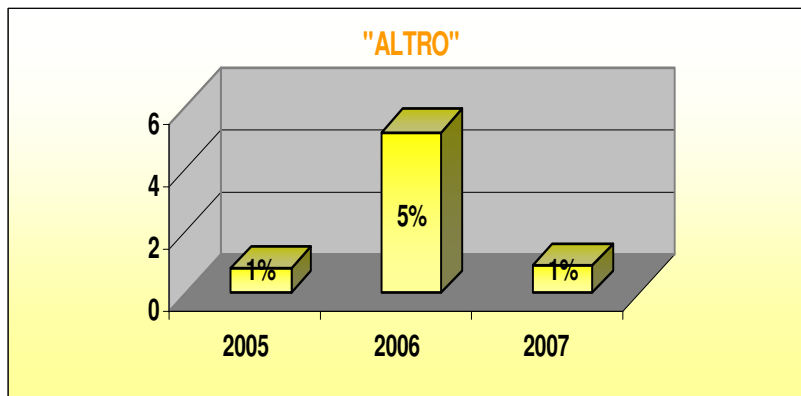
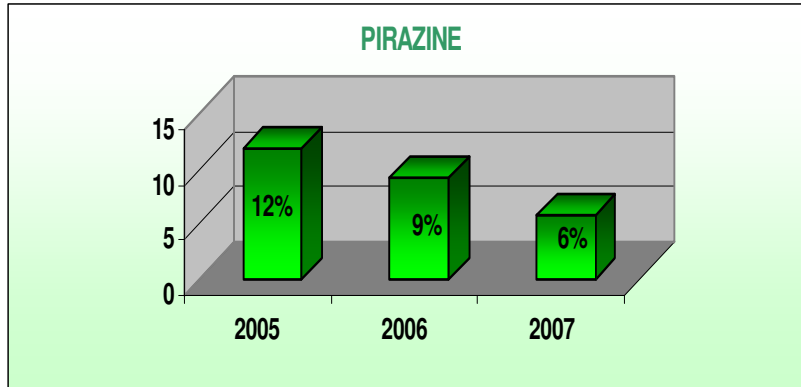
I grafici riportati in seguito mostrano bene come, nei diversi anni, anche le percentuali relative dei vari sentori, sembrano essere rimaste costanti, con percentuali di sentore di "tappo", identificato con TCA, che oscillano tra il 70% e l' 80%,



Sentore di "terra, muffa", attribuite alla geosmina che varia da un 14% a un 16%,

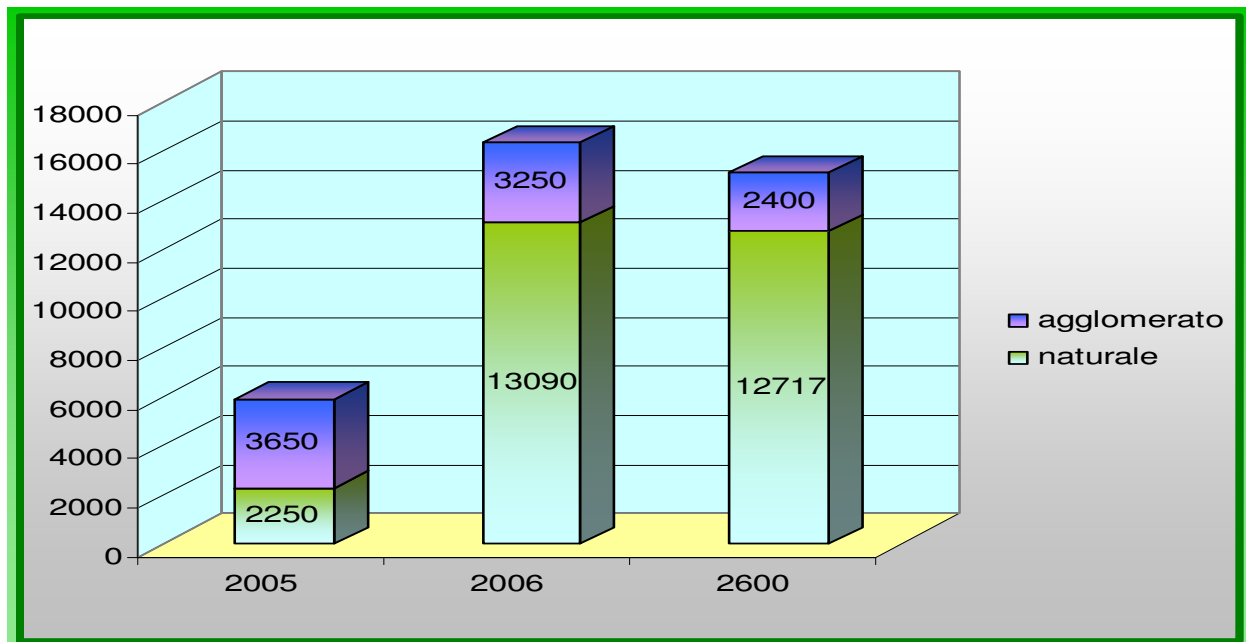


Sentori di “vegetale” causati da molecole della famiglia delle pirazine, riscontrati per percentuali di tappi che variano dal 6% al 12%.

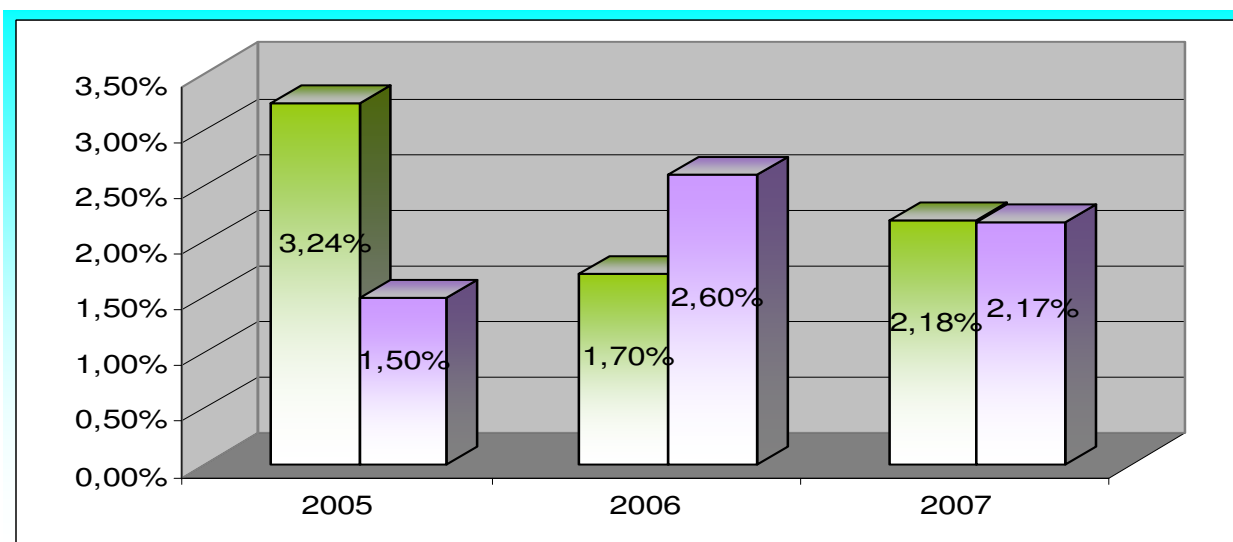


I sentori indicati con il termine “altro” sono stati per lo più identificati come sentori di “chimico, colla”, “plastica” e la maggior presenza di questi sentori nel 2006 è probabilmente da imputarsi al maggior numero di tappi in agglomerato analizzati in quell’anno e in particolare all’utilizzo di collanti nella loro fabbricazione.

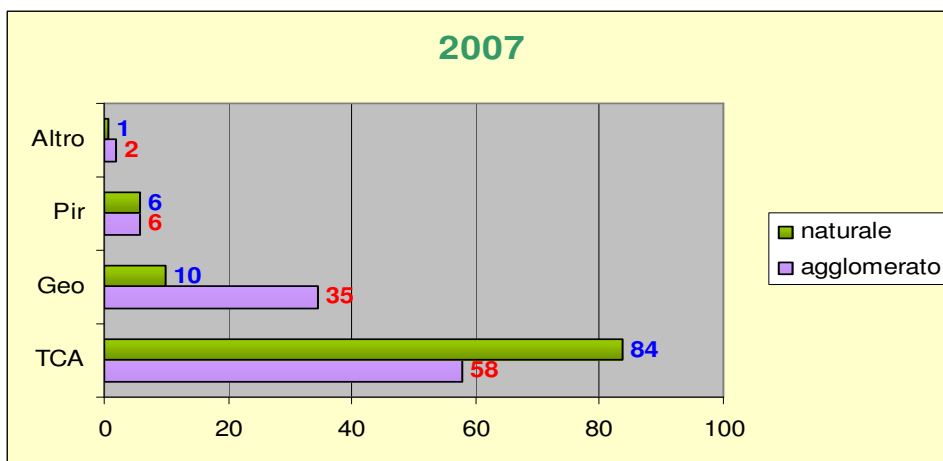
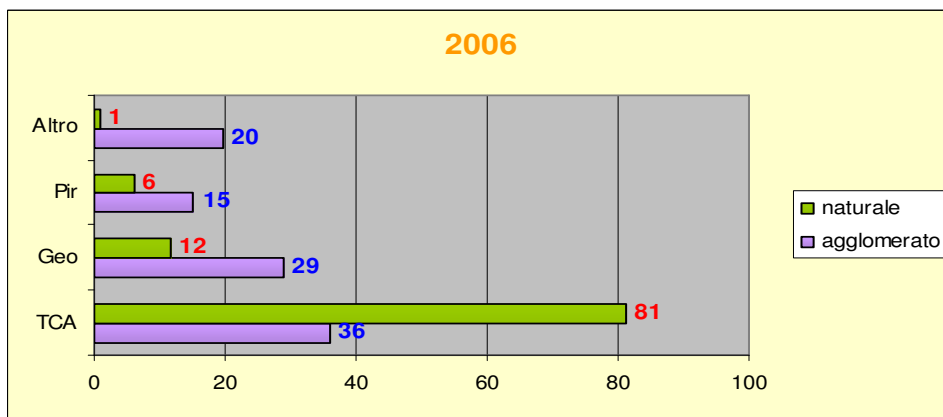
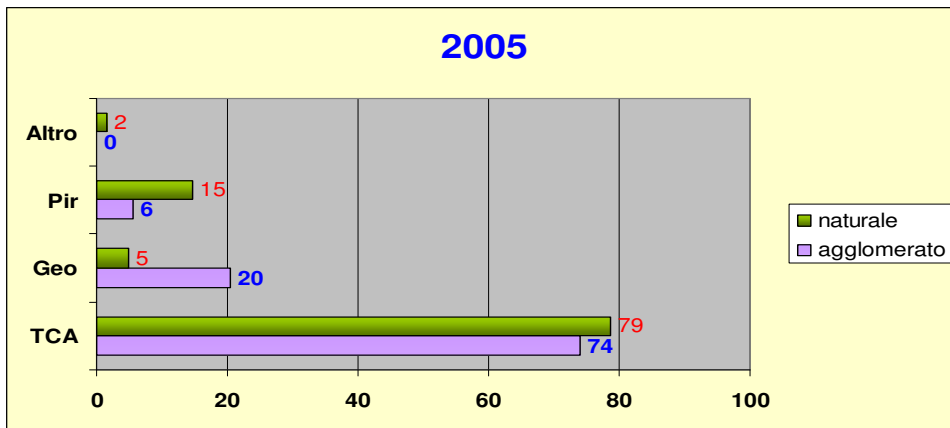
TAPPI IN SUGHERO NATURALE MONOPEZZO E TAPPI IN AGGLOMERATO, QUALI DIFFERENZE?



Questo grafico mostra il numero di tappi in sughero monopezzo e il numero di tappi in agglomerato analizzati per ogni anno, mentre quello che segue mostra rispettivamente le percentuali di tappi difettosi riscontrati tra i tappi monopezzo e quelle relative ai tappi in agglomerato:



Andando più nello specifico si può ancora andare a vedere le percentuali relative ai vari inquinanti per le due diverse tipologie di tappo come è mostrato nei grafici che seguono:



Sembrerebbe che il problema del 2,4,6-tricloroanisolo colpisca maggiormente i tappi in sughero naturale mono pezzo mentre invece geosmina e pirazine sembrano essere un

problema maggiore per i tappi in agglomerato, soprattutto per quel che riguarda la geosmina.

CONCLUDENDO...

- ✚ Negli anni il rapporto tra i vari inquinanti sembrerebbe rimanere costante...
- ✚ Il 2,4,6-tricloroanisolo continua a rappresentare il maggior problema
- ✚ Percentuali non indifferenti di difetti imputabili a pirazine e geosmina
- ✚ Maggiori problemi inerenti le pirazine, ma soprattutto la geosmina per quel che riguarda i tappi in agglomerato.

BIBLIOGRAFIA

- Eugenio Brentari, Luigi Odello. "Assaggiare e far di conto". Centro studi e formazione assaggiatori. 2004
- Luigi Odello. Centro studi formazione e formazione assaggiatori. "Analisi sensoriale. L'approccio facile". 2004
- Mario Ubigli. "I profili del vino. Introduzione all'analisi sensoriale". Ed agricole 1998.
- Donato Lanati, "De vino" Lezioni di enotecnologia Enosis Meraviglia 2002
- Ramòn Viader Guixà, "Vino Corpo e Cervello" AEB Group 2005
- Paola Gho, Giovanni Ruffa, "Il piacere del vino", Slow Food editore 2005
- Claudio Delfini, "Tecnica di microbiologia enologica", L. Scialpi Ed. 1982
- Xavier Arioli, "I difetti derivanti dall'uva e dalle operazioni prefermentative e fermentative", Intelli Oeno, maggio 2005
- UNI ISO 8589 Analisi sensoriale. Criteri generali per la progettazione di locali destinati all'analisi.
- ISO 4120:2004 Analyse sensorielle-Methodologie-Essai triangulaire.
- ISO 5495 :2005 Analyse sensorielle-Methodologie-Essai de comparaison par paires.
- ISO 4121:2003.- Sensory analysis. Guidelines for the use of quantitative response scales.
- ISO 8587:1988.- Sensory analysis. Methodology. Ranking
- ISO 6658:2005.- Analisi sensoriale. Metodologia. Guida generale.
- ISO 5492:1992.- Sensory analysis. Vocabulary
- ISO 3591:1977.- Sensory analysis. Apparatus. Wine-testing glass.
- UNI ISO 8589:1990.- Analisi sensoriale. Criteri generali per la progettazione di locali destinati all'analisi.
- ISO 5496:2006.- Sensory analysis. Methodology. Initiation and training of assessors in the detection and recognition of odours.
- ISO 5497:1982.- Sensory analysis. Methodology. Guidelines for the preparation of samples for which direct sensory analysis is not feasible
- ISO 3972:1991.- Sensory analysis. Methodology. Method of investigative sensitivity of taste.
- ISO 8586-1:1993.- Sensory analysis. General Guidance for the selection, training and monitoring of assessors. Part 1: Selected assessors
- ISO 8586-2:1994.- Sensory analysis. General Guidance for the selection, training and monitoring of assessors. Part 2: Experts
- UNI ISO 2854:1988.- Interpretazione statistica dei dati. Metodi per la stima dei valori e test relativi alle medie e alle varianze.
- P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Mauyeau, D. Dubourdieu, " Trattato di enologia II " Ed agricole 2003
- Yair Margalit "Elementi chimica del vino" ENO-ONE 2005