

COMPOSTOS VOLÁTEIS DA ROLHA E SUA INCIDÊNCIA NO VINHO*

VOLATILE COMPOUNDS
OF CORK AND ITS EFFECT IN THE WINE

ALICE VILELA¹, VALÉRIA MAZZOLENI², O. COLAGRANDE²
e ARLETE MENDES FAIA¹

¹ Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro - Apartado 202, 5001 Vila Real Codex, Portugal.

² Istituto di Enologia — Università Cattolica Del Sacro Cuore, 29100 Piacenza, Italia.

RESUMO

Neste trabalho foram avaliados os constituintes voláteis de rolhas de diferente qualidade e proveniência e determinados os compostos que poderão ser cedidos ou absorvidos pela rolha, quando em contacto com o vinho.

Verificámos, que os compostos voláteis da rolha variam consoante a sua qualidade. Identificámos entre outros o acetato de etilo, o álcool iscamílico, o linalol, o α -terpineol, 1,2-diclorobenzeno, clorobenzeno e clorofórmio.

A rolha pode absorver alguns dos constituintes voláteis do vinho, tais como os ésteres, propanoato, hexanoato e octanoato de etilo.

Das substâncias cedidas ao vinho, embora em concentrações reduzidas, identificámos o guaiacol, 4-vinil-guaiacol, α -terpineol, vanilina e etilvanilina.

Palavras chave: Cortiça, vinho, compostos voláteis.

Key words: Cork, wine, volatile compounds.

INTRODUÇÃO

Numerosos odores e sabores anormais encontrados nos vinhos, têm sido atribuídos à rolha. O denominado «gosto a rolha» pode provir de odores do ambiente que se impregnam na cortiça e do desenvolvimento da microflora natural da cortiça. No início da década de 70, este odor desagradável, foi detectado

* Este trabalho foi efectuado pela aluna da Lic. Enologia Alice Vilela, de Outubro a Dezembro de 1992, no Istituto di Enologia — Università Cattolica Del Sacro Cuore, 29 100 Piacenza, Italia.

na quase totalidade dos vinhos da região de Champagne, tendo sido atribuído à actividade de fungos, capazes de se desenvolverem em condições semi-anaeróbias (Charpentier, 1977). Mais tarde Lefebvre *et al.* (1983), verificaram que fungos (*Streptomyces*, *Aspergillus* e *Penicillium*) presentes nas rolhas podem degradar constituintes da cortiça, originando metabolitos responsáveis por diversos odores. *Streptomyces*, por exemplo, pode produzir guaiacol a partir da vanilina e do ácido vanílico. O 2-4-6-tricloroanisol (2-4-6 T. C. A.) é produzido por *Penicillium* sp. quando na presença de cloro, utilizado na lavagem das rolhas e de material vinário. Foram isolados da atmosfera de uma cave, em condições de higiene deficiente, mais de 2500 bolores/m³, dos quais 80 % pertenciam ao género *Penicillium*, microrganismo resistente ao hipoclorito de sódio ($\leq 0,38$ g/l de cloro activo). Demonstrou-se que o 2-4-6-tricloroanisol era o principal responsável pelo cheiro a mofo das caves e «gostos a rolha» de alguns vinhos (Maujean *et al.* 1985). Todavia, as alterações organolépticas dos vinhos parecem não ser apenas devidas à presença de bolores. Vários autores referem que o «gosto a rolha» e outros gostos indesejáveis do vinho podem dever-se: à presença de compostos clorados na água de lavagem das rolhas, quando da sua fabricação (Massee, 1991); ao odor a H₂S e mercaptanos, devido à adição de SO₂ aos vinhos ou às rolhas (Palma, 1975); a pirazinas (etilmetoxipirazina, propilmetoxipirazina, e 2-metoxi-3-etilpirazina, entre outras); a piridinas (como a 2-acetyl-tetrahidropiridina); a fenóis voláteis (2-metoxifenol, 2-etylfenol, orto, meta e para-cresol). Também os álcoois superiores (n-propanol, isobutanol, amílico, isoamílico e 2-feniletanol), podem contribuir para os odores detectados (Colagrande, 1993).

O objectivo principal deste trabalho foi avaliar os constituintes voláteis da rolha que poderiam ser ou não cedidos ao vinho podendo, por isso, interferir nas suas características organolépticas.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Foram utilizadas rolhas novas de 1.^a, 2.^a e 3.^a qualidades, provenientes do Norte e Sul de Portugal. Para avaliar os compostos absorvidos pela rolha usámos rolhas usadas.

Preparação das rolhas para análise

Pulverização das rolhas: As rolhas foram cortadas em pedaços, triturados em partículas de 1 a 3 mm de diâmetro, as quais foram colocadas em azoto líquido durante 12 horas e só depois pulverizadas.

As rolhas usadas foi previamente eliminada a camada superficial com 4 mm de espessura, ao redor de toda a rolha. A metodologia usada na preparação da amostra, extracção de compostos voláteis e sua identificação foi desenvolvida no laboratório do Istituto di Chimica Generale ed Inorganica — Università degli Studi — Parma, com a colaboração da Prof. M. Careri.

Preparação da amostra para análise dos compostos da rolha

A extracção dos compostos voláteis foi efectuada pela técnica *headspace*, cujo procedimento apresentamos de seguida. No interior do recipiente de vidro (Fig. 1), a amostra (2g)

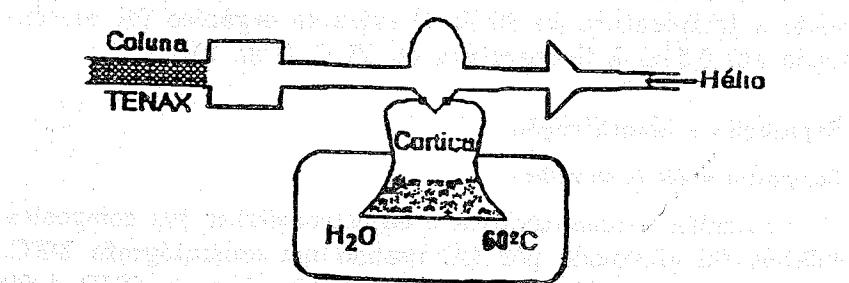


Fig. 1 — Esquema do aparelho usado na extracção dos compostos voláteis por headspace.

Diagram of apparatus for collecting headspace volatiles

foi aquecida a 60-80° C, durante 60 minutos, sendo os compostos arrastados por um fluxo de hélio a 60 ml/min, e adsorvidos numa coluna de vidro (16 cm × 4 mm i. d., Chrompack) contendo resina adsorvente TENAX TA (90 mg, 20-35 mesh), previamente condicionada a 300° C durante 8 horas. De seguida, procedeu-se à sua remoção através de um sistema TCT (Chrompack, Thermal desorption Cold Trap). O arrastamento total dos compostos foi garantido pelo aquecimento da coluna a 240° C × 10 min, usando um fluxo de hélio a 10 ml/min. Finalmente, procedeu-se

à sua concentração num tubo capilar de sílica a -108°C e, só depois foram conduzidas por um tubo (200°C) ao cromatógrafo de fase gasosa.

Preparação da amostra para avaliação dos compostos cedidos ao vinho

Após a pulverização referida anteriormente, procedeu-se à maceração do pó de rolha, numa solução hidroalcoólica a 12% vol. (contendo 10 g/l de ácido tartárico e tamponizada a pH 3,4 com KOH) durante 10 dias. A quantidade de amostra usada foi dependente do solvente utilizado na extracção dos compostos voláteis: com o pentano:diclorometano (2:1 v/v) usámos 40 g:800 ml, e com freon 11, 80 g:1200 ml de solução hidroalcoólica. O macerado foi filtrado sobre um filtro de 0,8 µm. Na extracção com pentano:diclorometano 450 ml do filtrado foram extraídos em contínuo com 140 ml de solvente durante 9 horas à temperatura de 40°C. O extracto orgânico foi concentrado a 40°C em banho-maria. Na extracção com freon 11, 300 ml de filtrado foram extraídos em contínuo com 150 ml de solvente à temperatura de 30°C. O extracto orgânico foi concentrado até 0,5 ml à temperatura de 35°C (Fig. 2).

Separação e identificação

Compostos voláteis da rolha

A análise cromatográfica e espectrométrica dos compostos voláteis foi efectuada por GC usando um cromatógrafo MFC, equipado com um detector de massa (Quadrupolo QMD 1000 e interfase RS 500-Carlo Erba). Os espectros de massa foram obtidos por impacto electrónico a 70 e. v.. Os cromatogramas foram registados utilizando a corrente iônica total no intervalo de 35-300 unidades de massa atómica.

A separação foi realizada numa coluna CARBOWAX 20M (J & W), de fase ligada, polaridade média, com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interior e espessura de filme de 0,25 µm. Usou-se o hélio como gás de arraste à pressão de 16 PSI sendo a temperatura do injector igual à da zona de transferência (250°C). A temperatura do forno foi mantida inicialmente a 25°C durante 8 min e, de seguida programada para 60°C com um incremento de 4°C/min, depois de 60°C para 160°C a 6°C/min e, finalmente, para 200°C a 20°C/min.

A identificação dos compostos voláteis foi efectuada por comparação dos espectros de massa resultantes da análise espectrométrica das amostras, com os existentes na biblioteca de espectros de massa do referido laboratório.

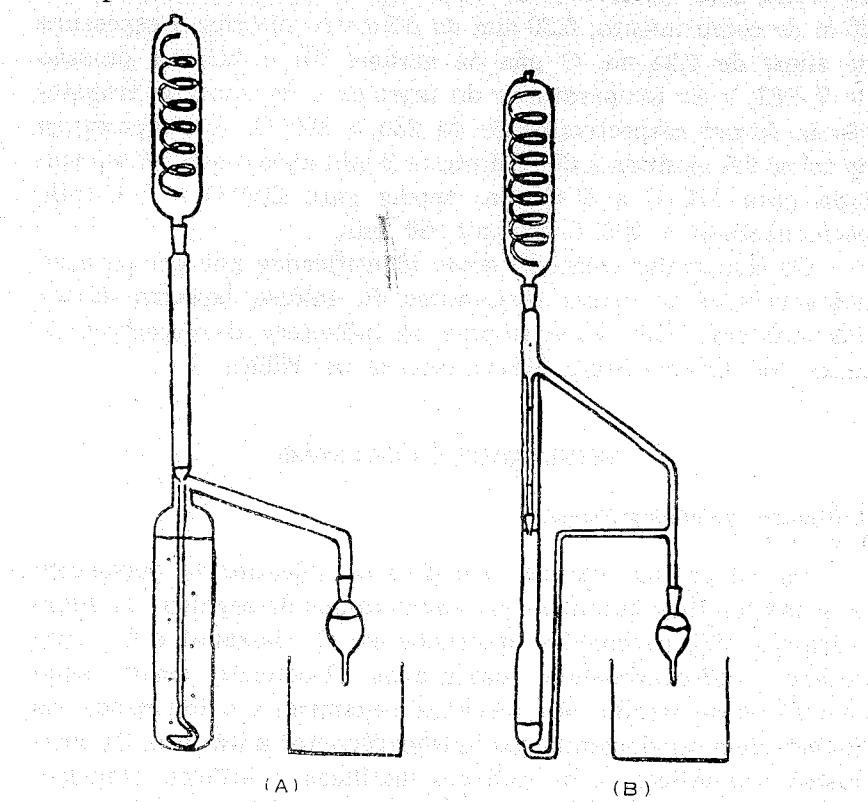


Fig. 2 — Esquema dos aparelhos de extracção dos compostos voláteis por pentano:diclorometano (A) e freon 11 (B).

Diagram of apparatus for collecting volatiles extracted by pentane:dichloromethane (A) and freon 11 (B).

Compostos voláteis cedidos ao vinho

As análises dos compostos voláteis cedidos ao vinho foram efectuadas no laboratório do Centro Studi Maria Branca de Milão, com a colaboração de F. Monguzzi e F. Chialva. A identificação dos compostos foi efectuada por GC/MS utilizando um sistema HP 5988. Os espectros de massa foram obtidos por

impacto electrónico a 70 e. v.. A quantidade injectada foi de 0,3 μ l sendo a injecção do tipo splitless.

Na separação cromatográfica usámos uma coluna CARBOWAX 20M (J & W), de fase ligada, polaridade média, de 30 m de comprimento, 0,30 mm de diâmetro interior e espessura de filme de 0,24 μ m. O gás de arraste foi o hélio à pressão de 7 PSI, e as temperaturas do injector e da zona de transferência foram respectivamente de 230 e 300° C. A temperatura do forno foi mantida a 60° C durante 2 min após o que foi aumentada para 180° C a 3° C/min, depois para 200° C a 5° C/min, permanecendo a 200° C durante 60 min.

Os compostos voláteis foram identificados por comparação dos espectros de massa resultantes da análise espectrométrica das amostras com os existentes na biblioteca de espectros de massa do Centro Studi Maria Branca de Milão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Compostos voláteis presentes

Os compostos voláteis identificados (Quadro 1) pertencem a várias famílias químicas que enumeramos de seguida: 1) Identificámos hidrocarbonetos saturados em C₆ (hexano) e C₁₂ (tridecano), hidrocarbonetos insaturados (1-octeno), assim como compostos da família dos terpenos (o-cimeno e o limoneno), os quais podem ser denominados hidrocarbonetos alifáticos; 2) compostos aromáticos, com radicais metílicos e etílicos (tolueno, *p*-xileno, *m*-xileno, 1,2,4-trimetilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno, etilbenzeno, outros) e compostos naftalénicos (naftaleno, 1-metil-naftaleno, dimetilnaftaleno e outros); 3) detectámos o acetato de etilo em todas as amostras, e o acetato de isopropenilo apenas em algumas. O acetato de etilo em concentrações superiores a 200 mg/l confere um aroma desagradável aos vinhos; 4) encontrámos também treze ácidos carboxílicos, de C₂ (acético) a C₉ (nonanóico); 5) identificámos alguns álcoois alifáticos primários, de baixo peso molecular, como o n-butanol e o 3-metil-1-butanol, cujo papel na qualidade organoléptica dos vinhos é de realçar, sempre que presentes a baixas concentrações (Ferreira, 1987). Também, álcoois aromáticos, nomeadamente o álcool benzílico, o furfúrlico, o fenol, e alguns terpineois (borneol, linalol, isobor-

QUADRO 1

Constituintes da rolha
Components of cork

Alcenos e Alcanos

2-Metil 1-propeno (isobutileno)
 Dodecano
 Tridecano
 Hexano
 Heptano
 Octano
 2,2-Dimetil-3-metilbiciclo[2.2.1]heptano
 1-Metil-4-(1-metiletenil)ciclohexeno
 (limoneno)
 1-Octeno *

Esteres

Acetato de isopropenilo
 Acetato de etilo
 Propanoato de etilo * (propionato de etilo)
 Hexanoato de etilo * (caproato de etilo)
 Octanoato de etilo * (caprilato de etilo)

Ácidos

Etanóico (acético)
 Metanóico (fórmico)
 Propanóico (propiónico)
 2-Metilpropanóico (isobutírico)
 Butanóico (butírico)
 3-Metilbutanóico (isovaleriánico)
 Pentanóico (n-valeriánico)
 Hexanóico (capróico)
 Heptanóico
 Octanóico (caprilico)
 Nonanóico (pelargónico)
 4-Metilhexanóico

Cetonas

1-Hidroxi-2-propanona *
 2-Butanona (metiletilcetona)
 6-Metil-2-heptanona
 1-Hidroxi-4-metil-2-pentanona
 Acetofenona (metifenilcetona)
 Geranilacetona
 2,6,6-Trimetilbiciclo[3.1.1]heptano-3-ona
 1,7,7-Trimetilbiciclo[2.1.1]heptano-2-ona
 (cânfora)

Alcoois e Alcoois Aromáticos

4-*tert*-Butilbenzílico
 Octanol
 1-Butanol (n-butilico)
 3,7-dimetil-1,6-octadieno-3-ol
 (linalol)
 4-Metoxifenol
 1,3,3-Trimetilbiciclo[2.1.1]-
 -heptano-2-ol
 1-Metil-4-isopropilciclohexanol
 exo-1,7,7-Trimetilbiciclo[2.1.1]-
 -heptanol-2-ol
 (isoborneol)
 endo-1,7,7-Trimetilbiciclo[2.1.1]-
 -heptano-2-ol
 (borneol endo)
 5-Etil-2-heptanol *
 1-Dodecanol
 α -Terpineol
 α , α -Dimetilfenilmetanol
 Feniletanol (feniletílico)
 Álcool benzílico
 1-Metil-1-butanol
 3-Metil-1-Butanol (isoamílico)
 Pentanol
 1-Hexanol (n-hexílico)
 2-Propil-1-heptanol
 2-Etil-1-hexanol

Aldeídos

3-Metilbutanal (isovaleraldeido)
 Pentanal (valeraldeido)
 Hexanal
 Heptanal
 Octanal
 2-Metilpropanal (isobutiraldeído)
 2,4,6-Trimetil-1,3,5-trioxano
 (paracetaldeído)
 Nonenal

Aromáticos

Butilhidroxitolueno
 1-Etenil-2-metilbenzeno
 1,2,3,4-Tetrametilbenzeno
 Etilbenzeno
 Benzeno
 o -Xileno
 m -Xileno
 p -Xileno
 1,2-Dimetilbenzeno
 Metilisopropilbenzeno (cimeno)
 Etildimetilbenzeno
 1,3,5-Trimetilbenzeno
 Isopropilbenzeno (cumeno)
 1,2-Dimetoxibenzeno
 1-Metilnaftaleno
 Dimetilnaftaleno
 Tolueno
 Vinilbenzeno (estireno)
 1,2,4-Trimetilbenzeno
 (1-Metilvinil)benzeno
 2-Metilnaftaleno
 Naftaleno

Comp. Clorados e Sulfurados

Triclorometano
 (clorofórmio)
 Isotiocianato ciclohexano
 1-Cloroheptadecano *
 Clorobenzeno
 Tetrametiltioureia
 1,1,1-Tricloroetano
 Etilisotiocianato
 Benzotiazol
 1,2-Diclorobenzeno

Amidas e Heterocíclicos

(N,N)-Dimetilformamida
 Acetamida
 Álcool furfúlico (furanometanol)
 Furfural
 5-Metilfurfural
 2-Pentifurano

* Compostos somente detectados nas rolhas usadas.

neol e α -terpineol) foram encontrados. Os terpenos poderão ser considerados como compostos intrínsecos da cortiça; 6) observámos ainda a presença de compostos carbonilo, quase todos de estrutura linear de C₄ a C₁₂ (2-metilpropanal, butanal, butanona) havendo, no entanto, alguns cílicos (acetofenona), heterocíclicos (furfural e 5-metilfurfural) e bicíclicos como a cânfora; 7) detectámos seis compostos clorados, dois derivados do benzeno (1,2-diclorobenzeno e clorobenzeno) e o triclorometano (clorofórmio). Por não serem compostos da cortiça nem derivados do metabolismo microbiano, são provavelmente resíduos de tratamentos químicos efectuados à rolha e/ou ao sobreiro; 8) isolámos também compostos azotados e sulfurados como a N,N-dimetilformamida, a acetamida, a tetrametiltioureia e o etilisotiocianato. A maioria dos compostos voláteis identificados podem ter uma origem natural ligada à degradação enzimática e química da rolha, uma vez que na sua constituição química entram diversos polímeros, tais como a suberina, a celulose e a lenhina. A suberina contém na sua estrutura diversos anéis fenólicos, cuja degradação poderá originar os compostos fenólicos identificados, tais como o fenol e o álcool benzílico. Riboulet em 1982, num trabalho de índole semelhante, identificou compostos voláteis da cortiça semelhantes aos que encontrámos, tais como o α -terpineol, a cânfora, o furfural, a vanilina, o acetato de etilo, o n-hexanol, o 5-metil-2-furfural, o ácido butanóico, o 1,2-dimetoxibenzeno, o benzotiazol, o pentanol, o pentanal e o 2-pentilfurano. O furfural, o 5-metilfurfural e o álcool furfúlico parecem ser constituintes da rolha e produtos resultantes da sua degradação térmica. (Boidron *et al.*, 1984).

Neste trabalho, verificámos que os constituintes voláteis das rolhas variam em função da sua qualidade (Quadro 2). Podemos provavelmente admitir uma certa relação entre a qualidade da rolha baseada em critérios visuais e a composição química da cortiça.

Nas rolhas usadas identificámos o propanoato de etilo, o hexanoato de etilo e o octanoato de etilo. Estes ésteres, cuja origem está associada ao vinho não foram detectados em nenhuma amostra de rolhas novas. Estes resultados demonstram que a cortiça pode absorver constituintes do vinho. Outros compostos, cuja proveniência desconhecemos, foram também identificados, nomeadamente: o 1-octeno; o 5-etyl-2-heptanol; a 1-hidroxi-

-2-propanona e o 1-clorohexadecano. Como referimos anteriormente, os compostos clorados detectados podem surgir como resíduo de compostos clorados usados na limpeza das rolhas, tal é o caso do 1-clorohexadecano.

As rolhas do Sul e do Norte de Portugal apresentam constituição química semelhante.

QUADRO 2

Compostos apenas presentes nas rolhas de 1.^a (A)
e de 3.^a qualidade (B)

*Components only detected in 1st (A) and 3rd grade (B)
by cork*

A — 1. ^a qualidade	B — 3. ^a qualidade
Heptano	Clorobenzeno
Etilbenzeno	Octanal
p-Xileno	(1 α , 2 β)-2,6,6-Trimetilbiciclo[3.1.1]-heptano-3-onal
Tetraclorodecano	Linalol
1-Butanol	Ácido 3-metilbutanóico
Etildimetilbenzeno	Ácido pentanóico
1-Hexanol	4-metoxifenol
Ácido fórmico	Ácido nonanóico
Geranilacetona	
Tetrametiltioureia	
Ácido 2-etylhexanóico	

Compostos cedidos ao vinho

Os compostos provavelmente cedidos ao vinho (Quadro 3) estão englobados em várias famílias químicas, que enumeramos de seguida: 1) identificámos dez álcoois, a maioria de estrutura aromática, derivados do benzeno. Entre eles o 4-vinil-guaiaçol e o guaiaçol (2-metoxifenol), álcool já encontrado, por vários autores, em rolhas e vinhos defeituosos (Boidron *et al.*, 1984), responsável pelo aroma fumado e/ou queimado. Detectámos também, o α -terpineol cujo odor é perceptível a partir de 400 $\mu\text{g/l}$, podendo, no entanto, tornar-se perceptível a menores concentrações, quando associado a outros terpenos, como o linalol; encontrámos quatro ácidos entre C₂ e C₉; 3) oito compostos carbonilo, três cetonas e cinco aldeídos. Os aldeídos heterocíclicos estão representados pelo furfural e 5-metilfurfural. Alguns

QUADRO 3
Compostos voláteis da rocha cedidos à solução
Volatile compounds extracted from cork

	Alcoois e Aromáticos	Compostos carbonilo	Compostos Cloreados e Sulfurados
Ésteros			
Butilcarbitol acetato	2-Butoxiethanol	2-Furanocarboxaldeído (furfural)	Benzotiofeno
1-(1,1-Dimetil)-2-metil-1,3-propanodil-isobutirato	2-Metoxifeno (guaiacol)	5-Metil-2-furanocarboxaldeído (5-metilfurfural)	Triclorometano
Tributilfosfato	2-Feniletílico	Benzaldeído	
	Butilhidroxitolueno	Vanilina	
	4-Vinil-2-metoxifeno (4-vinil-guaiaçol)	Acetovanilona	
	α -Terpineol	Etilvanilina	
	Benzílico	1-(1-Ciclohexeno-1-1)-etanona	
	2,2-Etioxietoxi-éтиanol (carbitol)	1,7,7-Trimetilbicitolo[2.1.1]heptano-2-ona (câncfora)	
Ácidos			
	Hexanóico (caprônico)		
	Etanóico (acético)		
	Octanóico (caprílico)		
	Nonanóico (pelargônico)		

dos aldeídos têm propriedades organolépticas específicas, como a vanilina, que se encontra presente em teores elevados nas amostras analisadas. Este composto já foi citado como um componente das rolhas sás que pode influenciar as características organolépticas dos vinhos (Valade *et al.*, 1993). Pode ainda dar origem ao guaiacol, pela intervenção de *Streptomyces*, microrganismo presente em certas rolhas de cortiça (Lefebvre *et al.*, 1983); 4) identificámos sete ésteres entre os quais ftalatos (éster do ácido 1,2-benzenodicarboxílico) e fosfatos (tributil-fosfato). De notar que estes compostos entram na constituição de materiais, como plásticos e cartões, materiais esses utilizados na embalagem das rolhas, podendo-se, pois, admitir que podem passar para elas por simples contacto.

Verificámos que os compostos extraídos por pentano:diclorometano e por freon 11 são semelhantes quimicamente, no entanto, o pentano:diclorometano extrai um número maior de compostos, principalmente ácidos, compostos aromáticos, compostos clorados e sulfurados, o que mostra a maior selectividade do freon 11 (Quadro 4). Comparando estes compostos com aqueles que foram extraídos pela técnica *headspace* (compostos pre-

QUADRO 4

Compostos somente extraídos por pentano:diclorometano (E)
e por freon 11 (F)

*Components only extracted by pentane:dichloromethane (E)
and by freon 11 (F)*

Extração por pentano:diclorometano (E)	Extração por freon 11 (F)
Ácido acético	1-(1,1-dimetil)-2-metil-1,3·
Ácido octanóico	-propanoetil-isobutirato
Ácido nonanóico	
2-butoxietanol	
Álcool benzílico	
carbitol	
2-fenoxietanol	
α -terpineol	
cânfora	
5-metilfurfural	
benzotiofeno	
triclorometano	

sententes na cortiça), observamos que o número de compostos identificados como presentes é muito superior ao número de compostos cedidos. Provavelmente, nem todas as substâncias que compõem a cortiça são facilmente cedidas ao vinho ou os solventes não extraíram todas as substâncias cedidas.

CONCLUSÕES

Os compostos voláteis das rolhas variam consoante a sua qualidade e parecem ter origem natural, ligada à degradação enzimática e química dos constituintes da rolha.

A rolha absorve constituintes do vinho nomeadamente propanoato, hexanoato e octanoato de etilo.

A técnica *headspace* extrai mais compostos que os solventes orgânicos usados.

Dentro das substâncias cedidas pela rolha ao vinho identificámos o guaiacol e 4-vinil-guaiacol, o α -terpineol, a vanilina e a etil-vanilina.

Para se ter maior certeza dos responsáveis por «gosto a rolha» nos vinhos, será necessário efectuar provas organolépticas de vinhos aos quais se terá de adicionar cada um dos referidos compostos.

SUMMARY

Volatile compounds of cork and its effect in the wine

This study deals with the evaluation of volatile components from cork of different grades and origin. The volatile compounds absorbed and transmitted by the cork from and to the wine were determined. The components extracted by the headspace technique were different between corks of different grades. Ethylacetate, 3-methyl-1-butanol, linanol, α -terpineol, 1,2-dichlorobenzene, chlorobenzene and chloroform were detected.

The volatile components absorbed by cork were esters, namely propanoate, hexanoate and octanoate of ethyl alcohol. Guaiacol, 4-vinyl-guaiacol, α -terpineol, vanillin, and ethylvanilline, were identified, in trace concentration, as components transmitted to the wine by the cork.

RÉSUMÉ

Composés volatils du bouchon et son influence dans le vin

Dans ce travail ont été évalués les constituants volatils des bouchons de différentes qualités et provenances et déterminé les composés qui pourront être cédés ou absorbés par le bouchon, quand en contact avec le vin.

On a vérifié que les composés volatils du bouchon varient selon sa qualité. On a identifié parmi plusieurs acetate d'éthyle, alcool isoamylique, le linalol, le α -terpinéol, 1,2-dichlorobenzene, chlorobenzene et chlorophorme.

Le bouchon peut absorber quelques constituants volatils du vin tels que les esters propanoate, hexanoate et octanoate d'éthyle.

De toutes les substances cédées au vin, quoique en concentrations réduites, on a identifié gaiacol, vinyl-4-gaiacol, α -terpinéol, vanilline et ethylvanilline.

ANNEXE C : LISTE DES REFERÉNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Boidron J. N., Lefebvre A., Riboulet J. M., Ribéreau-Gayon P., 1984. Les substances volatiles susceptibles d'être cédées au vin par le bouchon de liège. *Sciences des Aliments*, 4, 609-616.
- Charpentier M., 1977. Apparition des gouts de bouchon en relation avec le développement des levures dans le liège. *Rev. Franc. Oenologie*, 16, 60-62.
- Colagrande O., 1993. Conoscenza scientifiche sull'uso dell' sughero nella tappatura delle bottiglie. *Industrie delle Bevande*, 22, 551-556.
- Ferreira A., 1987. *Estabilização Microbiológica dos Vinhos*. Prova Complementar de Doutoramento, UTAD, 59 p.
- Lefebvre A., Riboulet J. M., Boidron J. N., Ribéreau-Gayon P., 1983. Incidence des microorganismes du liège sur les altérations olfactives du vin. *Sciences des Aliments*, 3, 265-278.
- Masse J., 1991. Chloré-Liège, gouts Indésirables-point de vue du chimiste. *Revue des Oenologues*, Téch. Vitiv., 62, 13-15.
- Maujean A., Millery P., Lemassresquier H., 1985. Esplications biochimiques et métaboliques de la confusion entre goût de bouchon et de mois. *Revue Franc. Oenologie*, 99, 55-62.
- Palma P., 1975. Ricerche sul sughero ai fini del suo impiego in Enologia. *Vini d'Italia*, 17, 297-305.
- Riboulet J. M., 1982. *Contribution à l'étude chimique et microbiologique des goûts de bouchon dans les vins*. Thèse de Doctorat en Oenologie-Ampélogie, Université de Bordeaux II, 180 p.
- Valade M., Panaiotis F., Tribautsohier I., 1993. Les problèmes organoleptiques liés au bouchon liège. *Le Vigneron Champenois*, 3(114), 35-40.