

Tappi di sughero e di plastica. I rischi di contaminazione

Particolarmente critico il punto di contatto tra tappo e bevanda

di Piergiuseppe Calà* e Arturo Sciuolo**

* Direzione Generale Diritto alla Salute, Settore "Igiene Pubblica", della Regione Toscana

** Arturo Sciuolo, dirigente di Agenzia pubblica, specialista in Chimica e Tecnologie alimentari

È necessario porre molta attenzione alla migrazione e cessione di sostanze chimiche che possono contaminare le bevande. Ma la normativa è ancora carente

Quando si parla della chiusura di contenitori come vasetti, barattoli, flaconi e bottiglie, sia che siano di vetro, materie plastiche, poliaccoppiati o altri materiali, si pensa subito a un dispositivo che deve soddisfare diverse esigenze e, tra queste, la più importante è quella di garantire la "sicurezza ermetica" della confezione. In altre parole, il materiale utilizzato deve essere compatibile con il prodotto e, allo stesso tempo, salvaguardarne sia gli aspetti igienici che quelli della composizione nutrizionale.

Le principali caratteristiche degli accessori di chiusura sono:

- Avere un ridotto diametro per limitare il loro contatto con l'alimento e la bevanda

- Resistere alle pressioni che si formano all'interno e nello spazio di testa del contenitore
- Sopportare le sollecitazioni esterne durante lo stoccaggio e il trasporto della confezione

Nel caso dei tappi per le bottiglie di vetro si possono distinguere, rispetto ai materiali utilizzati, le seguenti categorie di prodotti:

- Sughero: tappi monopezzo e tappi tecnici
- Materie plastiche: tappi sintetici
- Metalli: tappi a corona e tappi a vite

In questo articolo ci concentreremo sui tappi di sughero e di materiale plastico.

Il sughero

Il sughero si ottiene dal tessuto meristematico secondario della quercia da sughero (*Quercus suber* L.) della famiglia delle Fagaceae, che sostituisce "l'epidermide" quando quest'ultima, a seguito dell'accrescimento della pianta, viene asportata.

Questo materiale, nonostante i problemi inerenti alla sua coltivazione, rimane ancora quello di gran lunga più utilizzato per tappare le bottiglie dei vini e quelle di alcune bevande alcoliche.

Caratteristiche

Proprietà salienti del sughero sono: la leggerezza, l'impermeabilità ai liquidi, la semi-permeabilità nei confronti dei gas, l'elevata coibenza, la resistenza al marciume, l'elasticità e l'elevata comprimibilità. Tali caratteristiche derivano dalla sua particolare struttura spugnosa, costituita da piccole cellule uniformemente distribuite e piene di aria, e dalla presenza di suberina, un acido grasso complesso. I tappi di sughero sono permeabili all'ossigeno circa 700 volte di più rispetto a quelli sintetici; questa proprietà è sfruttata nel processo di micro-ossigenazione del vino. Infatti, la presenza controllata dell'ossigeno consente la parziale ossidazione dell'etanolo ad aldeide acetica, molecola chiave che permette, tramite il cosiddetto "ponte etanale", di stabilizzare antociani e polifenoli, producendo affinamento cromatico e miglioramento della "struttura" del vino.⁽¹⁾

Tra le caratteristiche negative del sughero troviamo le cessioni di molecole, meglio conosciute come "difetto di tappo", che nei vini causano cattivi odori e sapori indesiderati. A questo proposito ricordiamo che sono stati identificati almeno 50 composti maleodoranti; tra questi il 2,4,6-Tricloroanisolo (TCA), che presenta una soglia olfattiva di percezione molto bassa, pari a circa 5 ng/L.

Tipologia di tappi nel settore enologico

I tappi di sughero normalmente utilizzati per imbottigliare i vini si possono classificare in:^(2,3)

- (1) Leoci B., Ruberti M. (2005), *Problematiche e prospettive sull'uso dei tappi in enologia – Nota 3: Tappi sintetici e micro-ossigenazione*, *Industrie delle Bevande*, XXXIV, dicembre, pp. 513-525.
- (2) Mazzoleni V., Zironi R., Campisi B. (2001), *Manuale d'uso sulle tecniche di tappatura delle bottiglie di vino*, Area Science Park, 14.
- (3) Leoci B., Ruberti M. (2005), *Problematiche e prospettive sull'uso dei tappi in enologia – Nota 2: Tappi di sughero tecnici e loro componenti*, *Industrie delle Bevande*, XXXIV, ottobre, pp. 417-423.

- Tappi monopezzo in sughero naturale
- Tappi accoppiati o compensati
- Tappi tecnici (agglomerati e compositi)

Per tappi monopezzo si intendono i prodotti che si ottengono direttamente dalla lavorazione di plance di sughero naturale di opportuno spessore.

I tappi accoppiati o compensati si producono con rondelle di sughero a partire da plance a basso spessore (6-8 mm), unite per mezzo di collanti.

I tappi tecnici, infine, si distinguono in tappi agglomerati e tappi compositi e questo sulla base delle tecniche di produzione.

Mentre i tappi agglomerati si ottengono mescolando sostanze collanti (quantità < 80% in peso) a masse di sughero in granuli, i tappi compositi si ricavano incollando "una o più rondelle di sughero naturale" ai tappi agglomerati.

Tra i tappi tecnici si devono annoverare anche i tappi colmatati, che si ottengono dai tappi di sughero monopezzo con particolari trattamenti che servono a riempire le cavità presenti con iniezioni di polveri di sughero e colle.

Per i vini tranquilli, che devono permanere a lungo in bottiglia, si usano prevalentemente tappi monopezzo.

I tappi tecnici, invece, vengono utilizzati per tappare vini di pronto consumo, tranquilli, moschi o frizzanti, con breve vita di scaffale (circa 6-8 mesi) e prezzi medio-bassi.

Si precisa, comunque, che per i vini frizzanti sono richiesti tappi con un diametro superiore ai valori standard e per i vini spumanti misure particolari; si ritiene che questi tappi siano in grado di garantire prestazioni del tutto simili a quelle dei tappi monopezzo.

I tappi accoppiati, infine, sono poco diffusi e, in genere, sono destinati ai vini a lunga conservazione, come quelli invecchiati e pregiati.

Rispetto a quelli monopezzo, i tappi accoppiati o compensati e i tecnici sono più economici.

Produzione dei tappi

Preliminare alla produzione di qualsiasi tipo di tappo è la lavorazione del semilavorato di sughe-

volumica, al fine di eliminare le impurezze e rendere uniformi le loro dimensioni (0,25-8 mm). Ai granuli si aggiungono sostanze collanti in quantità inferiori all'80% in peso. La massa granuli/collanti deve avere, per caratteristiche ottimali, un peso specifico di 60-80 kg/m³ e un tenore di umidità del $6 \pm 2\%$. Una delle funzioni della vagliatura/flottazione è arricchire il granulato in sugharina, allontanando e riducendo al minimo la presenza di lignina.

Questo per ottenere tappi con buone/ottime proprietà elastiche e ridurre al minimo la possibile cessione di sostanza aromatiche dalla lignina alle bevande imbottigliate. La produzione dei tappi agglomerati presenta anche un vantaggio ecologico perché riutilizza considerevoli quantità di sottoprodotti della lavorazione del sughero di difficile smaltimento, che rappresentano circa il 25-30% dei materiali utilizzati. Il sughero impiegato, infatti, proviene dalle plance di scarto a basso spessore (< 20 mm) e dai "cascami di produzione" dei tappi mono pezzo. Fino a poco tempo fa, questi residui venivano quasi esclusivamente utilizzati come combustibile all'interno degli stessi stabilimenti.

I tappi agglomerati sono prodotti per estrusione dei singoli tappi o per stampaggio di un blocco di agglomerato:

- Singoli tappi: il materiale agglomerato viene fatto passare in un estrusore riscaldato, spinto con un pistone, che determina la consistenza del tappo, ed estruso in forma di "cannelli di agglomerato"; dopo la stabilizzazione-reticolazione del collante e il consolida-

mento dimensionale del mono pezzo, i cannelli sono tagliati, rettificati e lavati

- Blocco di agglomerato: si utilizza un sistema a stampo; potendo controllare le condizioni del processo si ottengono prodotti migliori; la produzione con questo sistema è più bassa in quanto si tratta di un metodo a BATCH

I tappi compositi si ottengono incollando una o più rondelle di sughero naturale ai tappi agglomerati. Ce ne sono vari tipi: tappo tipo "0 + 1" (TWINTOP), con una sola rondella posta all'estremità che viene a contatto con la bevanda, tappo tipo "1 + 1", con due rondelle posizionate una per ciascuna estremità, e tappo tipo "0 + 2" ("tappo birondellato" o "tappo champagne"), con due rondelle entrambe unite sulla stessa parte del tappo. I tappi colmatati sono tappi di sughero mono pezzo a cui si applicano particolari trattamenti. Infatti, il sughero impiegato è caratterizzato da un elevato numero di lenticelle, con dimensioni tali da renderlo inadatto all'uso e che se fosse impiegato tal quale potrebbe sicuramente causare fenomeni di colatura e/o di ossidazione dei vini. Per renderlo idoneo all'utilizzo è necessario riempirlo con iniezioni di polveri di sughero e colle (principalmente a base di caseina). Tale intervento incrementa la consistenza e migliora le sue proprietà funzionali. Rispetto a quelli mono pezzo questi tappi presentano prestazioni più basse. Nella produzione dei tappi di sughero (accoppiati, agglomerati, compositi e colmatati) si utilizzano prodotti chimici, come riportato sinteticamente nella *Tabella 1*.

Tabella 1

Prodotti chimici utilizzati nella produzione dei tappi di sughero

Sostanze	Polimeri	Tipologie di tappi
Adesivi	poliuretani (PUR), colle a base di butadiene, isocianati alifatici e etil-vinil-acetato (EVA)	agglomerati e accoppiati
	caseina, collanti hot-melt	compositi e compensati
Lubrificanti	siliconi, paraffine, cere naturali e caucciù	per tutti

nativa ai siliconi sono le cere paraffinare. Si tratta di miscele di idrocarburi alifatici saturi che contengono 20-30 atomi di carbonio e vengono utilizzate quando è richiesta una maggiore impermeabilizzazione del tappo o una elevata ermeticità della chiusura.

Contatto tappo-bevanda e aspetti igienico-sanitari

Per valutare gli aspetti igienico-sanitari si devono prendere in considerazione le interazioni che avvengono a livello del contatto tappo-bevanda, perché è questa la sede in cui si possono verificare fenomeni di possibili migrazioni/cessioni di sostanze chimiche.

Un quadro riassuntivo di tali problematiche è riportato nella *Tabella 2*.

Fino a poco tempo fa, il principale aspetto negativo del contatto tappo-bevanda veniva definito "difetto organolettico", intendendo con questo termine i cattivi odori e sapori indesiderati che assumevano i vini imbottigliati.

All'inizio il "difetto di tappo" veniva associato al caratteristico "odore di putrido" e difficilmente ricondotto all'identificazione di precise molecole chimiche. Alcuni ricercatori proposero di definirlo come "difetto di muffa" a cui erano spesso associati altri descrittori come terra, fungo e carbone.

La prima molecola associata al "difetto di muffa" è stata identificata nel 1982: si tratta del 2,4,6-Tricloroanisolo, ritrovato sia nei tappi che nei vini dove era presente tale inconveniente. In seguito sono state identificate altre molecole riconducibili ai composti clorofenolici: il 2,3,4,6-Tetracloroanisolo e il 2,4,6-Tribromoanisolo. I derivati clorofenolici si originano dall'azione microbica che le muffe esplicano sui composti clorurati presenti nel sughero.

Alcuni di questi si formano per reazione dei fenoli naturali con l'ipoclorito di sodio, largamente utilizzato fino a pochi anni addietro per lavare i tappi, o per degradazione dei biocidi, fungicidi e insetticidi impiegati nei trattamenti delle foreste che hanno contaminato il sughero.

Tabella 2
Contatto tappo-bevanda: le migrazioni/cessioni possibili

Fase lavorativa	Prodotti utilizzati	Possibili migrazioni/cessioni
Trattamento piante	Fungicidi e insetticidi (policlorofenoli - pcf)	Composti cloro fenolici: i residui dei principi attivi che hanno contaminato il sughero sono degradati a Triclorofenolo (TCF) e trasformati a Tricloroanisolo (TCA)
Lavaggio plance	Ipocloriti e perossidi	Polveri, sostanze ossidanti, composti cloro fenolici (i fenoli naturali che sono contenuti nel sughero vengono ossidati da ipocloriti e perossidi a Triclorofenolo (TCF) e trasformati a Tricloroanisolo (TCA)
	Sali ammoniacali e perossidi	Perossidi
Produzione tappi	Adesivi e collanti	Molecole di monomeri e residui di additivi
Finitura tappi	Siliconi	Molecole di oligomeri e residui di additivi
	Cere paraffinate	Residui di additivi

cessioni e non è stato stabilito alcun limite della presenza di tale composto nel vino.

Per quanto riguarda i metodi di prova dei tappi di sughero per gli usi enologici riportati nelle norme tecniche, si rimanda alla *Tabella 3*.

Altri metodi di prova si trovano nel "Disciplinare sulla produzione e utilizzo del tappo di sughero in enologia" (Italia, 1996) e nel "Codice internazionale delle pratiche per la produzione dei tappi di sughero" (CE Liege, 2002) e riguardano le cessioni di polveri e sostanze ossidanti (primo documento) e quella dei perossidi (secondo documento).

Per esempio, nel caso dei perossidi viene indicato, in modo del tutto generale, un valore massimo di cessione pari a 0,2 mg/tappo, senza alcun riferimento all'unità di grandezza.

Materie plastiche

Gli alti costi e le note vicende del "difetto di tappo" associate al sughero hanno spinto ricercatori e produttori a sviluppare dal 1970 la produzione di tappi sintetici. Questi sono costituiti da materiali polimerici che non forniscono substrato attivo ai microrganismi e pertanto "annullano di fatto" i possibili fenomeni dei cattivi odori e sapori. Per struttura sono molto simili ai tappi di sughero, tecnologicamente si utilizzano con una normale tappatrice industriale e la loro estrazione avviene con un comune cavatappi.

Materie prime

Le materie plastiche più utilizzate sono il polipro-

Tabella 3
Metodi di prova per il controllo dei tappi di sughero per usi enologici

Contenuto	Norma	Titolo	Nota
Generale	UNI 10896:2001	Sughero - Vocabolario	In vigore
Condizionamento alimentare	UNI 11311:2009	Requisiti dei tappi sintetici espansi destinati al condizionamento di bevande e liquidi alimentari	In vigore
Test fisici	UNI ISO 9727:1993	Tappi cilindrici di sughero naturale. Prove fisiche. Metodi di riferimento	In vigore
	UNI ISO 8507:1994	Dischi di agglomerato composto di sughero. Metodi di prova	Ritirata senza sostituzione
	ISO 10718:2002	Cork stoppers - Enumeration of colony-forming units of yeasts, moulds and bacteria capable of growth in an alcoholic medium	In vigore
Controlli chimici	ISO 10106:2003	Cork stoppers - Determination of global migration	In vigore
Controlli microbiologici	UNI 10895:2001	Tappi di sughero - Analisi microbiologica e limiti per batteri, muffe e lieviti	In vigore

Mancano norme specifiche per controllare la migrazione di sostanze chimiche dal tappo alla bottiglia, che individuino dei metodi di analisi di riferimento

densità del tappo e, allo stesso tempo, riduce enormemente gli "effetti di bordo" che si hanno con il processo di estrusione. Operando con due estrusori concentrici si ottiene un tappo rivestito esternamente con una guaina di materiale polimerico compatto.

La produzione continua dei tappi, infine, utilizza un impianto automatizzato che combina come unico procedimento in linea estrusione, formatura del tappo e chiusura delle teste. I principali vantaggi di questa tecnologia sono la produzione continua, la costanza di peso e dimensioni del tappo, la distribuzione omogenea interna delle celle, l'assenza delle rigature superficiali esterne, l'effetto barriera con l'esterno, l'assenza dell'assorbimento di vino, la facilità di inserimento-estrazione del tappo dalla bottiglia. I tappi così prodotti, disponibili in 12 colori, sono costituiti dalle seguenti materie plastiche: polietilene a bassa densità (LDPE), caratterizzato da una buona elasticità, copolimero stirene-etilbutadiene-stirene (SEBS) espanso, che ha elevate proprietà elastiche, e gomme termoplastiche (TOP).⁽⁷⁾

Caratteristiche dei tappi sintetici

Le principali caratteristiche di prestazione dei tappi sintetici si possono riassumere così:

- Inerzia chimica per l'uso alimentare
- Bassa permeabilità ai gas, in particolare all'ossigeno
- Buona elasticità per assicurare la perfetta tenuta tappo-collo della bottiglia
- Facilità di estrazione dal collo della bottiglia
- Resistenza all'usura e all'invecchiamento
- Bassa suscettibilità termica

Tali caratteristiche non dipendono dal solo materiale polimerico, ma anche dalla sua composizione

(additivi, riempitivi ecc.), dalla struttura microporosa e dalle tecniche di produzione impiegate.

Struttura dei tappi sintetici

La struttura costitutiva dei tappi sintetici si caratterizza per le seguenti proprietà:

- Materiali espansi porosi, simili al sughero, costituiti da numerosissime piccole cavità
- Materiali espansi "a celle chiuse" dove le microcavità sono isolate tra loro e con l'esterno

Anche in questo caso le proprietà del tappo sintetico dipendono dalle risultanze di composizione del polimero, dalla tecnica di produzione e dalla struttura ottenuta.

Problematiche igienico-sanitarie

Per quanto riguarda gli aspetti legati al contatto tappo-bevanda valgono le considerazioni svolte in precedenza. Trattandosi di tappi costituiti da materie plastiche come polipropilene (PP), polietilene (PE), copolimeri tipo etilvinil acetato (EVA), stirene-butadiene-stirene (SBS) e stirene-etilbutadiene-stirene (SEBS), la valutazione delle cessioni dovrebbe essere eseguita utilizzando le prove di migrazione stabilite dalla legislazione che regola i materiali e gli oggetti di materie plastiche.

Conclusioni

Le problematiche igienico-sanitarie descritte sia per i tappi di sughero che di plastica evidenziano come la normativa vigente non ne permetta il completo presidio per l'assenza di disposizioni cogenti che riguardano sia le migrazioni specifiche che le metodiche di analisi di riferimento, se si escludono le norme ISO per i tappi di sughero indicate nella Tabella 3. Si auspica, quindi, che il legislatore possa rapidamente colmare le lacune normative esistenti.

Da segnalare che ultimamente i tappi sono stati al centro di notifiche nei sistemi di allerta, ma per motivi diversi rispetto a quelli descritti in precedenza. Alcune confezioni di bevande gassate per bambini, infatti, sono state considerate pericolose perché l'espulsione improvvisa e non voluta del tappo avrebbe potuto provocare lesioni oculari a chi maneggia la bottiglia.

(7) *Imbottigliamento* (2007), XXX, aprile, 106.