

# Etude de la réduction de la teneur en 2,4,6-trichloroanisole présent dans le liège par un système d'entraînement continu à la vapeur

CHATONNET P.

Laboratoire EXCELL, Parc Innolin, 10 rue du golf, 33700 Mérignac

La contamination des vins et des spiritueux, bouchés avec des obturateurs en liège, ou à base de liège, a suscité une large polémique au cours de ces dernières années. En effet, depuis l'identification du composé responsable de la grande majorité des défauts communément appelés "goût de bouchon" (1 et 2), le 2,4,6-trichloroanisole (TCA) est devenu le principal sujet de préoccupation de toute la filière du vin et du liège. Ce composé peut altérer la composition des vins à de très faibles concentrations, et la formation du TCA au cours de la fabrication traditionnelle des bouchons en liège est facile (3). Nombreux sont donc ceux qui ont pensé qu'il était devenu impossible de continuer à utiliser le liège pour le bouchage du vin, si l'on cherchait à se préserver de tous les risques de pollution gênante.

L'élimination du TCA des bouchons a monopolisé les efforts de nombreux industriels au cours des dernières années, en vue de mettre au point un processus de fabrication permettant d'éliminer, ou tout au moins de réduire fortement, le risque de pollution des bouchons livrés à l'industrie viticole. La première étape a consisté en l'amélioration des techniques de fabrication, grâce à une modernisation et une maîtrise de chaque étape clé. Ainsi, l'amélioration du triage des planches de liège, l'élimination du liège en contact avec le sol, la modernisation des techniques de bouillage (filtration, remplacement de l'eau, extraction des composés volatils extraits des planches...), la réduction du temps de maturation, favorable au développement des micro-organismes, et en particulier de certains, capables de bio-synthétiser le TCA (4), la maîtrise du séchage et des conditions de stockage, sont autant d'améliorations qui permettent de réduire le risque de formation excessive de TCA dans le liège (5). Néanmoins, elles demeurent insuffisantes pour réduire la présence du TCA à un niveau ne présentant aucun risque (6).

La mise en œuvre d'une solution de décontamination doit permettre la réduction du TCA résiduel, éventuellement encore présent, jusqu'à des teneurs non préjudiciables à la qualité des vins les plus sensibles. Pour répondre à cet objectif, différentes entreprises industrielles du secteur du liège ont cherché à mettre au point des techniques d'extraction ou de stabilisation (micro-ondes, rayonnements ionisants, revêtements, extraction par fluide super-critique, traitement par des solvants organiques...), devant permettre l'élimination des contaminants du liège, tout en respectant la structure et la texture originale du tissu subéreux.

Dans le cadre de ces recherches, à l'issue d'essais positifs à l'échelle de différents prototypes, utilisant la propriété du TCA à être volatilisé et entraîné par un flux de vapeur d'eau, la société Amorim & Irmaos (Portugal) a entrepris une campagne de validation, indépendante de la technique de décontamination mise en place à l'échelle industrielle, sur des bouchons en liège naturel, des disques ou du granulé destiné à la fabrication des bouchons composites, en faisant appel à des experts internationaux externes à la société : Australian Wine Research Institute (Australie), Geisenheim Lebensmittel Institute (Allemagne), Campden Food Research Institute (Royaume-Uni) et Laboratoire

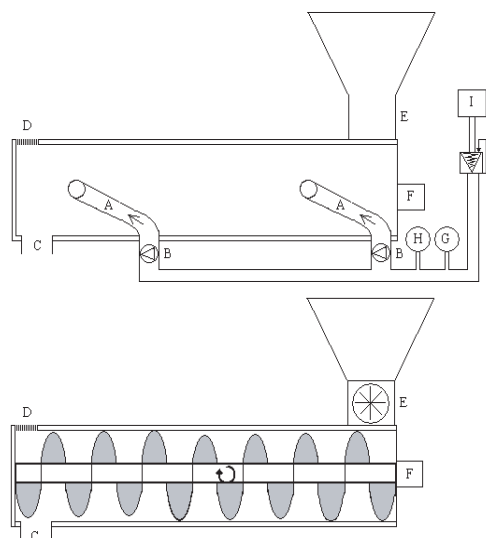
Excell (France). Nous rapportons ici les résultats obtenus de manière indépendante à travers une campagne d'essai réalisée en 2003 au Portugal.

## 1 Matériels et méthodes employés

### 1.1- Le traitement de décontamination

Le traitement développé fait l'objet d'un brevet international. La décontamination du liège, lors d'un traitement par un système d'entraînement continu à la vapeur, ou Rate of Optimum Steam Application, est effectuée par une extraction dynamique à la vapeur surchauffée, des contaminants volatils. Le granulé de liège peut être traité dans des autoclaves continus (figure 1), et, les bouchons en liège naturel et les disques dans des autoclaves discontinus (figure 2), spécialement conçus pour réduire les contraintes mécaniques, susceptibles d'affecter l'aspect ou l'intégrité du liège, au cours du traitement.

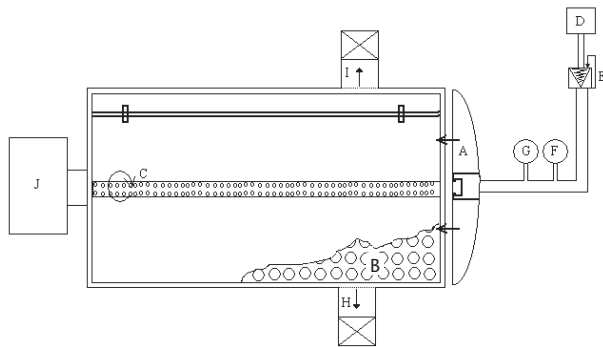
Le granulé de liège entre dans le système de traitement, et rencontre, dans une vis sans fin permettant une alimentation continue, un flux de vapeur surchauffée, dont on contrôle la quantité, la pression et la température. Les composés volatils, et notamment le TCA, sont entraînés par le flux de vapeur à l'autre extrémité du système de traitement. L'efficacité de la décontamination dépend de l'équilibre complexe entre les flux de liège et de vapeur, et le temps de traitement dans l'extracteur.



- A : entrée de la vapeur surchauffée
- B : vanne de régulation de la quantité de vapeur entrant
- C : sortie du granulé décontaminé
- D : sortie de la vapeur
- E : régulation de l'alimentation de l'entrée du granulé
- F : entraînement de la vis d'extraction du granulé et du mélange de la vapeur
- G/H : régulation de la pression d'entrée de la vapeur surchauffée
- I/J : production et entrée de la vapeur surchauffée

Figure 1- Système pour la décontamination continue du granulé de liège par traitement à la vapeur en continu

Dans le cas des bouchons et des disques en liège naturel, le système continu ne peut pas être utilisé, car la vis sans fin d'alimentation affecte la qualité de l'aspect visuel, et provoque des brisures indésirables. Un autoclave discontinu, équipé d'un tambour rotatif chargé de bouchons, dans lequel on a aménagé un dispositif d'injection et de mélange de la vapeur surchauffée, permet de décontaminer des lots (batches) de production sur le même principe, en respectant l'intégrité des disques et des bouchons. A l'issue du traitement, l'autoclave est déchargé et un nouveau tambour de travail mis en place.



- A : autoclave avec porte avant mobile
- B : tambour rotatif ajouré recevant les bouchons à traiter
- C : axe central perforé permettant la diffusion de la vapeur entrante et le mélange
- D/E : production et entrée de la vapeur surchauffée
- F/G : régulation de la quantité et de la pression de la vapeur
- H : élimination des condensats
- I : sortie de la vapeur
- J : moteur permettant la rotation du tambour de traitement à l'intérieur de l'autoclave

Figure 2- Prototype semi-industriel pour la décontamination discontinue des bouchons et des disques en liège naturel par un flux de vapeur continue

## 1.2- Protocoles de validation mis en place

### 1.2.1- Cas du granulé de liège

Différents types de granulés ont été étudiés. Tout d'abord, un lot de granulés de liège destiné à la fabrication de bouchons composites (dimension du granulé 4-7 mm), préalablement contrôlé comme relativement contaminé (TCA extractible > 7 ng/L), a été utilisé pour le traitement. Un opérateur prélève régulièrement, à l'entrée et à la sortie du tunnel d'extraction, un échantillon de granulé pendant la durée de traitement du lot (25 répétitions avec et sans traitement).

La comparaison de la teneur en TCA extractible, avant et après traitement, permet de calculer l'efficacité de la décontamination par le système d'entraînement continu à la vapeur. On a ensuite réalisé, de manière identique, un second essai avec du granulé destiné à la fabrication de bouchons agglomérés industriels de nouvelle génération (dimension du granulé 0,5-2 mm).

### 1.2.2- Cas des bouchons et des disques en liège naturel

On a, au préalable, analysé individuellement un certain nombre de bouchons (choix visuel 2<sup>-3</sup>), et de disques destinés au montage sur bouchons composites, suspectés de contamination par le TCA. Les bouchons et les disques contenant plus de 10 ng/L/bouchon de TCA extractible ont été sélectionnés, marqués de manière indélébile, puis emballés individuellement sous aluminium, après avoir été parfaitement séchés dans un dessiccateur sans chauffage (humidité relative finale : 5 %). Les disques et les bouchons tests bien identifiés (25 unités), ont été ensuite mélangés dans un lot de bouchons (5 000) destinés au traitement industriel dans l'extracteur discontinu.

A l'issue du traitement, les bouchons marqués ont été triés, emballés individuellement, et de nouveau analysés afin de mesurer leur teneur résiduelle en TCA extractible et de calculer l'efficacité de la décontamination.

## 1.3- Méthode de dosage du TCA extractible utilisée

### 1.3.1- Préparation et analyse des bouchons en liège ou à base de liège

On prépare d'abord une solution hydro-alcoolique contenant 12 % Vol d'éthanol +/- 0,2 (préparée à partir d'alcool absolu stocké en flacon de verre) et 5 g/L d'acide tartrique neutralisé à pH 3,7 +/- 0,05 par de l'hydroxyde de sodium N. La solution est préparée chaque jour et stockée dans des flacons en verre, un témoin est analysé pour chaque lot préparé, pour vérifier l'absence de contamination (control).

Dans le cas des macérations individuelles, chaque bouchon est placé dans un flacon en verre de 100 mL environ, à large ouverture (48 mm), contenant 50 mL de solution hydro-alcoolique. Le bouchon est maintenu en immersion totale, grâce à un insert en acier inoxydable fixé sur l'obturateur du flacon, pour éviter que le bouchon ne puisse flotter. Dans le cas des disques en liège, la macération est réalisée dans les mêmes conditions en ajoutant 50 mL de solution au disque maintenu en position immergée. Dans le cas du granulé de liège, on fait macérer 4 g de granulés dans 50 mL de solution.

A l'issue de 24 h de macération à 25°C, on prélève 10 mL de macération auxquels on ajoute, directement dans le flacon d'analyse, 20 µL de solution d'étalon interne (2,4,6-TCA-OCD3) et du chlorure de sodium à saturation (3 g), pour réaliser le dosage. Le flacon est serti avec une capsule en aluminium, comportant un septum en élastomère parfaitement étanche, et à usage unique.

### 1.3.2- Analyse chromatographique et dosage du TCA extractible

Le flacon, contenant la solution à analyser et l'étalon interne, est placé sur un injecteur-passeur automatique équipé d'un système de micro-extraction sur phase solide (SPME) comportant une fibre de poly-diméthyl-siloxanes (PDMS, 100 µm). L'adsorption des chloroanisoles sur la phase stationnaire est réalisée en mode head-space, durant 15 min dans une chambre thermostatée à 45°C sous agitation (HSSPME).

La fibre de SPME, pré-conditionnée au préalable selon les recommandations du fabricant, est directement désorbée thermiquement en tête de colonne, pendant 5 minutes, dans l'injecteur splitless (260°C, purge flow 25,0 mL/min, purge time : 5 min, insert SPME spécifique de 0,78 mm de diamètre interne) couplé à une colonne capillaire de type Fast-GC® DB5-MS J&W (5 % phényl-méthyl-siloxanes) de 10 m x 0,10 mm (0,10 µm d'épaisseur de phase), et installée sur un chromatographe HP 6890 II. Le gaz vecteur (Hélium N55) est employé à débit constant (pression initiale en tête de colonne 37,63 psi, débit : 0,4 mL/min, vitesse linéaire : 40 cm/s). On programme la température de 60°C (isotherme initial : 0,50 min) à 100°C à raison de 20°C/min, puis jusqu'à 135°C à raison de 3°C/min avec un palier de 2 min, et finalement jusqu'à 300°C à raison de 60°C/min. La détection est assurée par un détecteur de masse quadripolaire HP5973-II, travaillant en impact électronique (EI, température de source = 230°C, température du quadripôle = 150°C, énergie d'ionisation constante = 70 Kev, multiplicateur d'électrons = 1600 V) et en mode fragmentométrie (SIM) sur des ions sélectionnés caractéristiques de chaque molécule (TCA : 197, 210, 212 uma, étalon interne : TCA-d3 = 213 uma, Dwell time : 10 ms). Pour la quantification, on utilise le ratio m/z 212/213 (TCA).

L'étalonnage est réalisé à partir d'une gamme de référence, de concentration connue, analysée dans les mêmes conditions que les échantillons, et préparée à partir des produits purs, de référence à 0, 1, 2, 5, 10, 20 et 50 ng/L dans une solution hydro-alcoolique modèle, indemne de contamination. Dans ces conditions, le 2,4,6-trichloroanisole (TCA) est déterminé avec une limite de détection de 0,6 ng/L, une limite de quantification de 1,4 ng/L avec une incertitude de 0,5 ng/L pour un taux de confiance de 95 %.

**Tableau 1-** Efficacité de décontamination du liège par entraînement à la vapeur appliquée à différents types de matériaux en liège destinés à la fabrication de bouchons

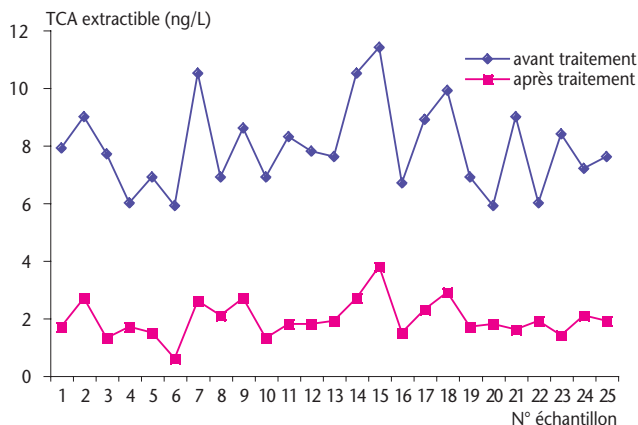
	Granulé moyen (4-7 mm)	Granulé fin (0,5-2 mm)	Liège naturel 44x24 mm (2 <sup>e</sup> - 3 <sup>e</sup> )	Disques naturels
TCA extractible moyen avant traitement (ng/L/bouchon)	7,9	7,9	10,7	12,4
écart de variation	(6,1 - 10,2)	(6,0 - 11,8)	(7,0 - 44,1)	(9,8 - 25,8)
Taux de décontamination moyen après traitement (%)	78	80	77	82
écart-type (%)	5,8	5,9	10,4	6,4
Variation (%)	7,5	7,4	13,4	7,7
Décontamination minimum (%)	69	68	44	64
Décontamination maximum (%)	90	93	92	90
TCA extractible moyen après décontamination (ng/L/bouchon)	1,8	1,6	2,7	2,4
écart-type	[ +/- 0,6 ]	[ +/- 0,5 ]	[ +/- 2,9 ]	[ +/- 1,8 ]
Réduction du risque de défaut en bouteille (%)*	100	96	92	88

\*en considérant un TCA maximum admissible inférieur à 2 ng/L dans le vin et un taux de migration de 50 % (7)

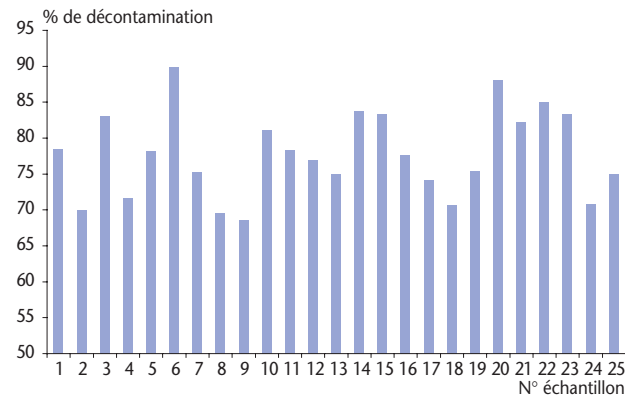
### 2.1- Décontamination du granulé de taille moyenne

Les figures 3 et 4 présentent les teneurs en TCA extractible dosables, avant et après traitement par un système d'entraînement continu à la vapeur, dans l'équipement industriel de décontamination continue (25 répétitions). Pour un potentiel contaminant initial, variant de 6 à près de 12 ng/L/équivalent bouchon (7,9 ng/L/bouchon en moyenne), le traitement permet de réduire le TCA extractible résiduel à moins de 2 ng/L (tableau 1). L'efficacité décontaminante sur ce type de granulé grossier (4-7 mm) varie de 69 à 90 % avec une décontamination moyenne de 78 %.

Dans ces conditions, si l'on admet comme quantité maximum de TCA migrant dans le vin, une quantité de 2 ng/L, et un taux de migration estimé voisin de 50 %, conformément aux observations préliminaires (5) concernant la diffusion effective du TCA extractible, dosé au laboratoire au cours d'un vieillissement en bouteille de 18 mois, la réduction du risque d'apparition d'un défaut, décelable à la dégustation, après le traitement, atteint 100 %.



**Figure 3-** Evolution de la quantité de TCA extractible du granulé moyen avant et après traitement par un système d'entraînement continu à la vapeur

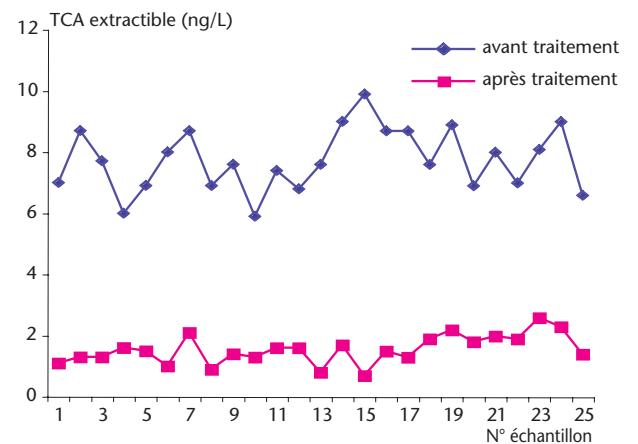


**Figure 4-** Variation du taux de décontamination du granulé moyen après traitement

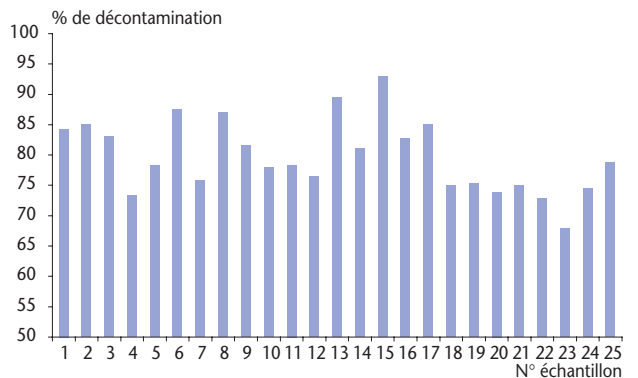
### 2.2- Décontamination du granulé fin

Dans le cas du granulé destiné à la fabrication des agglomérés de nouvelle génération, la taille des granules est plus fine et plus variable (0,5-2,5 mm). Pour un niveau de contamination initial moyen de 7,9 ng/L/équivalent bouchon, le traitement par un système d'entraînement continu à la vapeur permet une décontamination moyenne du granulé de 80 %, très similaire à celle obtenue sur le granulé moyen (tableau 1), avec une variabilité identique (figures 5 et 6).

A l'issue du traitement, le risque d'apparition d'un défaut après migration du TCA résiduel, apparaît réduit de 96 %.



**Figure 5-** Evolution de la quantité de TCA extractible du granulé fin avant et après traitement par un système d'entraînement continu à la vapeur



**Figure 6-** Variation du taux de décontamination du granulé fin après traitement

### 2.3- Décontamination des disques en liège naturel pour bouchons composites

Les disques en liège naturel traités dans le prototype de traitement industriel, présentaient un potentiel contaminant initial moyen de 12,4 ng/L/disque (variant de 9,8 à 25,8 ng/L/disque). Après traitement (figures 7 et 8), on constate une réduction très significative du TCA extractible des disques de liège étudiés.

L'efficacité de la décontamination atteint 82 % avec une variation similaire à celle mesurée avec le traitement continu des deux types de granulés précédents (tableau 1). Dans ces conditions, le traitement par un système d'entraînement continu à la vapeur permet d'éliminer de 64 à 90 % du TCA contaminant les disques.

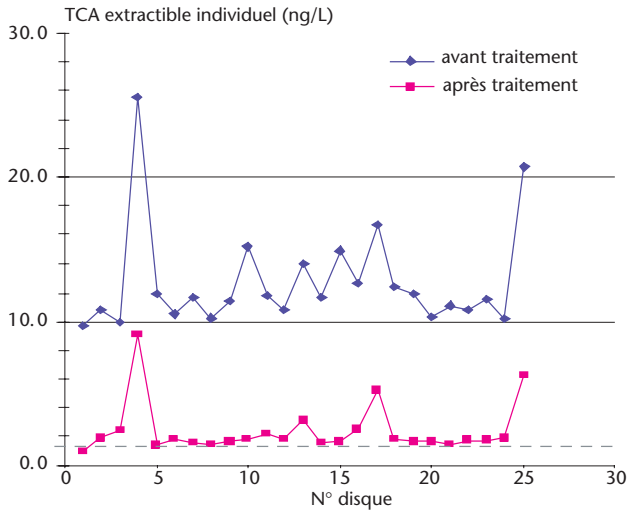


Figure 7- Evolution de la quantité de TCA extractible des disques en liège naturel avant et après traitement par un système d'entraînement continu à la vapeur

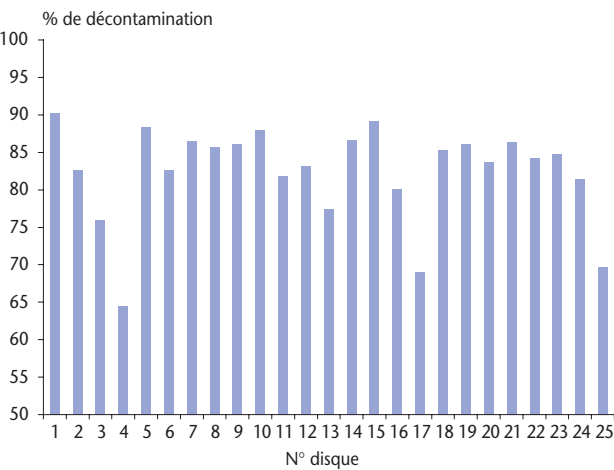


Figure 8- Variation du taux de décontamination des disques en liège naturel après traitement

L'efficacité de la décontamination semble diminuer légèrement lorsque le niveau de pollution initiale du disque s'élève (figure 9).

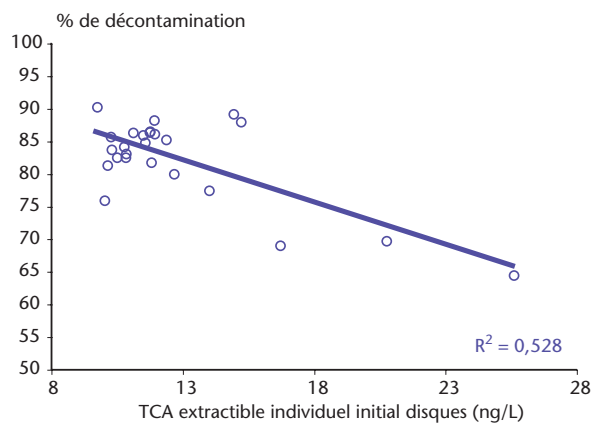


Figure 9- Relation entre l'efficacité de la décontamination et le niveau initial de charge polluante en TCA des disques en liège naturel

A l'issue du traitement par le système prototype d'entraînement continu à la vapeur des disques, le risque de pollution en bouteille devrait être réduit de 88 % en moyenne mais reste relativement dépendant du taux de contamination initial du liège.

#### 2.4- Décontamination des bouchons en liège naturel

La décontamination des bouchons en liège naturel a été étudiée avec le même type de traitement que pour les disques mais avec des conditions spécifiques. A l'issue du traitement à la vapeur en flux continu, pour un potentiel contaminant variant entre 7 et 44 ng/L/bouchon de TCA extractible (10,7 ng/L/bouchon en moyenne), le système de décontamination utilisé a permis de réduire en moyenne de 77 % la teneur en TCA extractible (tableau 1). Compte tenu de l'hétérogénéité du matériau et de la variabilité du niveau de pollution d'un bouchon à l'autre, on observe une efficacité de décontamination beaucoup plus variable que celle mesurée sur les granulés ou les disques (13,4 % de coefficient de variation), mais avec des écarts mini/maxi similaires (44 à 92 % de décontamination selon le taux de pollution initial). Après décontamination des bouchons en liège étudiés, le risque d'apparition d'un défaut organoleptique, en bouteille, lié à la diffusion du TCA résiduel présent, est potentiellement réduit de 92 % en moyenne.

De manière surprenante, et à l'opposé de ce qui a été observé avec les disques, pour un potentiel contaminant variant de 7 à près de 45 ng/L de TCA extractible, on ne note pas de réduction évidente de l'efficacité du procédé par le système d'entraînement continu à la vapeur utilisant le prototype industriel de traitement discontinu (figure 10) selon le niveau de pollution initial du liège. Pour autant, la quantité résiduelle de TCA susceptible de migrer dépend toujours de la contamination initiale du liège.

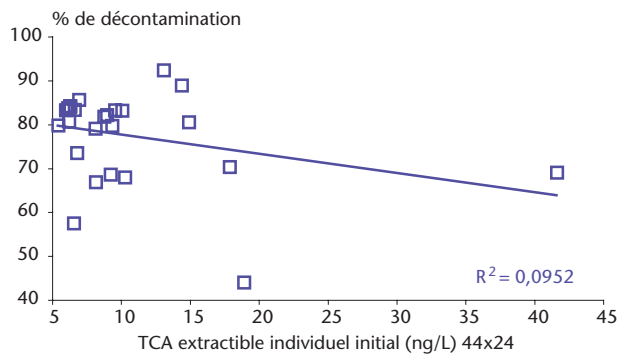


Figure 10- Variation de l'efficacité de la décontamination avec la teneur initiale en TCA extractible des bouchons en liège naturel (44x24 mm, choix 2°-3°)

#### CONCLUSION

**Le système de décontamination du liège mis au point (système d'entraînement continu à la vapeur), utilise l'entraînement à la vapeur d'eau surchauffée pour réduire la quantité de TCA présent dans certains éléments en liège, destinés à la fabrication de bouchons, de disques ou de granulés. Le TCA est une molécule volatile, imprégnant plus ou moins profondément certaines parties du tissu subéreux, et qui peut migrer dans le vin placé directement à son contact. La migration du TCA, des couches profondes des bouchons ou éloignées du vin, est en effet extrêmement limitée et ne prête aucunement à conséquence. Ainsi, il est démontré que l'entraînement du TCA par un flux de vapeur continu, dans des équipements adaptés à chaque catégorie de produit en liège, permet de décontaminer efficacement les matériaux pollués par la molécule principalement responsable du "goût de bouchon moisi".**

**Les expérimentations réalisées dans ce travail, de manière totalement indépendante, visaient à mesurer l'efficacité du système d'entraînement continu à la vapeur pour éliminer le TCA extractible du liège, paramètre analytique utilisé, classiquement, pour le contrôle de la qualité des bouchons. Les essais, rapportés dans ce travail, complètent une série de différentes études internationales, indépendantes les unes des autres.**

**Les résultats, obtenus par le laboratoire, sont extrêmement proches de ceux obtenus par les autres experts, qui ont étudié l'efficacité de décontamination du système de traitement continu à la vapeur, sur les granulés de liège destinés à la fabrication des bouchons composites et agglomérés de nouvelle génération. Le traitement, développé désormais à**

*l'échelle industrielle, permet de réduire de 68 à 93 % la quantité de TCA extractible du liège, avec une performance moyenne de 79 %. Ce taux de décontamination devrait permettre de réduire, en théorie, de 96 à 100 % le risque d'apparition d'un défaut organoleptique en bouteille (en admettant un niveau maximum de 2 ng/L de TCA dans le vin et une migration de 50 % au cours de la conservation en bouteille).*

*Nous avons étendu l'évaluation de l'intérêt du principe de décontamination par un système d'entraînement continu à la vapeur, au système modifié pour le traitement spécifique des disques et des bouchons en liège naturel. Dans ces conditions, le système de décontamination est discontinu. Les performances du prototype industriel développé, permettent d'éliminer 64 à 90 % du TCA, présent initialement dans les disques destinés au montage sur les bouchons composites, avec une performance moyenne de 82 %, très comparable à celle obtenue sur les granulés, mais avec une performance diminuant avec l'augmentation du taux initial de contaminant. Avec les bouchons en liège naturel, plus volumineux, et plus délicats à traiter car il faut préserver toutes leurs qualités mécaniques et leur aspect visuel, la décontamination atteint 77 % avec une variation de 44 à 92 % pour un potentiel de pollution initial variant de 7 à 45 ng/L. Dans ces conditions, avec le liège naturel, le risque d'apparition de défaut en bouteille devrait être réduit de 88 à 92 % mais avec une variation d'efficacité plus grande.*

*Compte tenu de ces résultats, le système d'entraînement continu à la vapeur développé présente un intérêt indéniable. Le traitement continu des granulés est, doré et déjà, utilisé à l'échelle industrielle. Etant données les performances du système modifié pour le traitement des bouchons et des disques, il est souhaitable d'industrialiser rapidement ce système pour améliorer de manière évidente la qualité des produits livrés. Une réduction drastique, oscillant entre 80 et 100 %, du risque d'apparition des défauts organoleptiques liés à la migration du TCA du liège dans le vin, peut être escomptée. Associé à un contrôle qualité sévère en sortie de traitement, et à un re-traitement éventuel si des traces excessives de TCA résiduel subsistaient, le traitement de*

*décontamination expérimenté devrait permettre de rassurer rapidement les utilisateurs de bouchons. Cette avancée ne supprime par pour autant l'intérêt du contrôle qualité avant utilisation, qui permet de s'assurer de l'absence de toute pollution résiduelle après décontamination, stockage, traitements de finition et transport des obturateurs.*

*Des bouchons complets ont été fabriqués, à partir de la même matière première que celle utilisée pour l'étude de validation. Ces bouchons ont servi au bouchage d'une série de bouteilles du même vin. Des débouchages réguliers (après 3, 6 et 9 mois de bouchage), assortis de dosages du TCA ayant effectivement migré dans le vin, permettront de garantir l'efficacité pratique du traitement par un système d'entraînement continu à la vapeur, au niveau des produits finis mis en œuvre normalement.*

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) TANNER H. et BUSER H.R., 1981. 2,4,6-trichloroanisole : eine dominierende Komponente des korgesmackes, Schweiz. Z. Obst. Weinbau., 117, 4, 97-103.
- (2) AMON J.-M., VANDEPEER, SIMPSON R.-F., 1989. Compounds responsible for cork taint. Australian & New Zealand Wine Industry Journal, 4, 62-69.
- (3) LEE T., SIMPSON R.-F., 1993. Microbiology and chemistry of cork taints in wine. In Wine microbiology and biotechnology, Chapt 12, 353-372, FLEET T., (ed.), Hardwood Academic (pub.).
- (4) ALVAREZ-RODRIGUEZ M.-L., LOPEZ-OCANA L., LOPEZ-CORONADO J.-M., RODRIGUEZ E., MARTINEZ M.-J., LARRIBA G., COQUE J.-J.-R., 2002. Cork taint of wines : role of the filamentous fungi isolated from cork in the formation of 2,4,6-trichloroanisole by O-methylation of 2,4,6-trichloroanisole. Appl. J. environ. Microbiol. 68, 5860-5869 .
- (5) SABATE M., 2003. Filière liège et bouchage : enjeux et perspectives. Rev. Fr. Œnologie 198, 12-14 .
- (6) CHATONNET P., 2004. Control de calidad de los lotes de tapones nuevos para prevenir el riesgo de contaminación por chloro-anisoles. In «Anisoles y Brettanomyces : causas, efectos y mecanismos de control», 20-31, Fundacion para la Cultura del Vino, Madrid.
- (7) HERVE E., PRICE S., BURNS G., WEBER P., 1999. Chemical analysis of TCA as a quality control tool for natural cork.