

En aquest capítol es descriuen les propietats químiques i sensorials de les pirazines. Es fa una revisió bibliogràfica de la seva presència i continguts en raïms, mostos i vins, així com la seva influència en la qualitat aromàtica del vi. També es revisen els factors vitícoles i enològics que poden determinar els continguts d'aquests compostos als raïms i als vins finals. Finalment, hi ha una discussió de com la manipulació d'alguns d'aquests factors pot contribuir a la millora de la qualitat del vi.

2.1. Les Pirazines

Les pirazines són compostos heterocíclics aromàtics de sis àtoms, dos dels quals són nitrogen en posició *para*. Dins el context de les aromes dels vins, les pirazines més importants són la 3-isobutil-2-metoxipirazina (IBMP), la 3-*sec*-butil-2-metoxipirazina (SBMP), la 3-isopropil-2-metoxipirazina (IPMP) i la 3-etil-2-metoxipirazina (ETMP). Totes elles són representades a la Fig. 1.

El parell de nitrògens de les pirazines determina les seves propietats àcid-base. Així, les pirazines estan protonades a nivells de pH extremadament baixos i són menys volàtils. En canvi, a nivells de pH neutres, bàsics, o lleugerament àcids, les pirazines no estan ionitzades, són més volàtils i més solubles en solvents orgànics.

Les pirazines tenen olors molt intenses i generalment es considera que tenen una contribució positiva a la qualitat de l'aroma dels aliments. Efectivament, aquests compostos són parcialment responsables de les aromes característiques de molts aliments, tant frescos com cuinats (1, 2) i s'han utilitzat àmpliament com a constituents d'aromes o components de perfums (3). Durant els darrers 20 anys, la indústria de les aromes s'ha interessat molt en la identificació i estudi de les propietats sensorials de les pirazines (4) i se n'han identificat més de 100 en aliments, moltes

de les quals són incloses a les llistes *Generally Recognized as Safe* (GRAS) de la *US Food & Drug Administration* (FDA) i *Flavor and Extract Manufacturers Association* (FEMA). La Taula 1 presenta les pirazines més importants dins el camp de les aromes d'aliments, junt amb la descripció olfactiva de cadascuna d'elles.

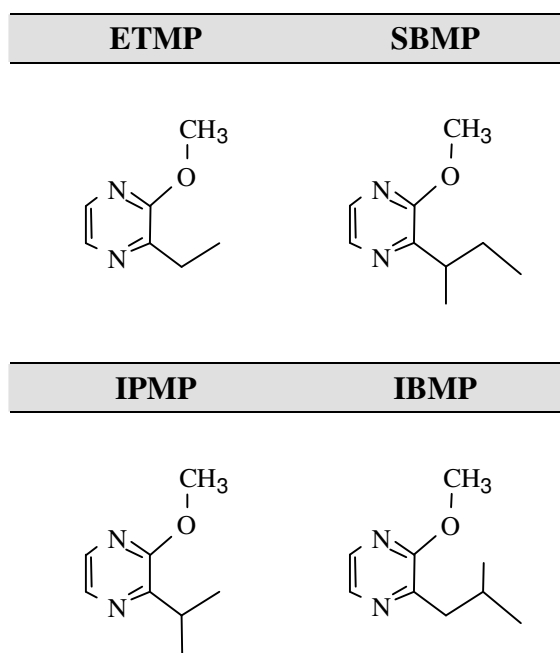


Fig. 1. Pirazines més importants dins el camp de l'enologia.

Segons el seu origen, estructura química i propietats sensorials, es poden distingir dos grups principals de pirazines: les substituïdes per grups alquil i les substituïdes per grups alquil-alcoxi. Dins aquest darrer grup, els compostos més importants són les 3-alkil-2-metoxipirazines (MPs). Les alquilpirazines s'associen generalment amb les aromes d'aliments tractats tèrmicament, mentre que les alquil-alcoxipirazines es troben principalment en vegetals crus (2, 3).

Com es pot veure a la Taula 1, les alquilpirazines tenen sovint una olor que recorda els aliments rostits (5) i són en part responsables de les aromes agradables de la carn rostida, el cacau i els cereals (6).

ALQUILPIRAZINES		
C ₄ N ₂		dolç, moresc, avellana torrada
C ₅ H ₆ N ₂	2-metil-	verd, xocolata, fruit sec, pollastre rostit, carn
C ₆ H ₆ N ₂	2-vinil-	fruit sec, cafè
C ₆ H ₈ N ₂	2-etil-	fruit sec, rostit, rom, mantega de cacauet, fusta
C ₆ H ₈ N ₂	2,3-dimetil-	herba, xocolata, pollastre/cacauet/patata rostits
C ₆ H ₈ N ₂	2,5-dimetil-	cacau, fusta, herba, pollastre/patata rostits
C ₆ H ₈ N ₂	2,6-dimetil-	fruit sec, rostit, dolç, xocolata, cacau, cafè
C ₇ H ₁₀ N ₂	2-etil-3-metil-	fruit sec, rostit, patata crua, terra
C ₇ H ₁₀ N ₂	2-etil-5-metil-	fruit sec, rostit, herba
C ₇ H ₁₀ N ₂	2,3,5-trimetil-	herba, avellana torrada, cacau, patata cuita
C ₇ H ₁₀ N ₂	2-propil-	verd, vegetal
C ₇ H ₁₀ N ₂	2-isopropil-	menta, verd
C ₇ H ₈ N ₂	2-metil- 5-vinil-	cafè
C ₇ H ₈ N ₂	2-(1-metil- vinil)-	cremat
C ₈ H ₁₂ N ₂	2,3-dietil-	terra, avellana torrada, patata cuita, fruit sec
C ₈ H ₁₂ N ₂	2-propil- 3-metil-	fruit sec
C ₈ H ₁₂ N ₂	2-propil-3-metil-	fruit sec
C ₈ H ₁₂ N ₂	5-isopropil- 2-metil-	verd
C ₈ H ₁₂ N ₂	2-butil-	menta, verd
C ₉ H ₁₄ N ₂	2,3-dietil- 5-metil-	avellana torrada, carn, vegetal
C ₉ H ₁₄ N ₂	2-butil- 3-metil-	anís
C ₉ H ₁₄ N ₂	2-isobutil- 3-metil-	verd
C ₉ H ₁₄ N ₂	2-propil- 3,5-dimetil-	avellana, cremat
C ₉ H ₁₄ N ₂	2-propil- 3,6-dimetil-	avellana, cremat
C ₁₀ H ₁₅ N ₂	2-isobutil- 3,5-dimetil-	verd
C ₁₀ H ₁₅ N ₂	2-isobutil- 3,6-dimetil-	verd
C ₁₀ H ₁₅ N ₂	2-butil- 3,5-dimetil-	dolç, terra
C ₁₀ H ₁₅ N ₂	2-butil- 3,6-dimetil-	dolç, terra
ALQUIL-ALCOXIPIRAZINES		
C ₅ H ₆ N ₂ O	metoxi-	dolç, fruit sec, cacau
C ₆ H ₈ N ₂ O	3-metil-2-metoxi-	xocolata, cacau, ametlla torrada, cacauet
C ₇ H ₁₀ N ₂ O	3-etil-2-metoxi-	patata crua, terra, pebrot verd
C ₇ H ₁₀ N ₂ O	3-metil- -etoxi-	verd
C ₈ H ₁₂ N ₂ O	3-isopropil-2-metoxi-	terra, pebrot verd, patata crua, pèsol
C ₈ H ₁₂ N ₂ O	3-etil-2-etoxi-	patata crua
C ₈ H ₁₂ N ₂ O	3-isopropil-2-metoxi-	terra, pèsol verd, pebrot verd, patata crua
C ₈ H ₁₂ N ₂ O	6-metil-2-propoxi-	fusta verda
C ₈ H ₁₂ N ₂ O	3-metil-2-propoxi-	fusta, fruita, verda
C ₈ H ₁₂ N ₂ O	3-metil-2-isopropoxi-	dolça, fruita, verda
C ₉ H ₁₄ N ₂ O	3-sec-butil-2-metoxi-	pebrot verd, pèsol verd
C ₉ H ₁₄ N ₂ O	3-isopropil-2-etoxi-	nou rostida
C ₉ H ₁₄ N ₂ O	3-isobutil-2-metoxi-	pebrot verd, pèsol verd

Taula 1. Descripcions olfactivas de les pirazines més importants dins les aromes d'aliments (16)

També s'observa que les pirazines substituïdes amb els grups alquil de menys de cinc àtoms de carboni tendeixen a presentar olors que s'han descrit com 'de cremat', 'de rostit', 'de torrat', 'herbàcies', 'de fruits secs', 'de caramel de cafè i llet' i 'de xocolata'. En canvi, les pirazines

substituïdes per grups alquil de més de cinc àtoms de carboni fan olors ‘terroses’ i ‘verdes’, amb notes més aviat aromàtiques i fustoses. Finalment, les 3-alkil-2-metoxipirazines tenen olors característiques que són fortament verdes i una mica terroses, amb notes ‘de rostit’, ‘de fruit sec’ i algunes de ‘florals’ (4, 7).

Algunes pirazines trobades en aliments cuits o rostits es poden produir durant el procés d’escalfament per reaccions de Maillard. D’altres es poden formar per reaccions no enzimàtiques entre precursors potencials trobats al medi (1, 8, 9). Finalment, algunes pirazines són indubtablement d’origen biosintètic, produïdes per reaccions enzimàtiques que poden ser úniques de l’espècie en què es troben. Per exemple, s’ha descrit que els bacteris *Halomonas venusta* i *Cedecea davisae* produeixen SBMP (10). I que *Pseudomonas* produeix IPMP (11, 12). Les pirazines trobades als aliments que no han sofert tractament tèrmic són principalment alquil-alcoxipirazines, s’originen per rutes biosintètiques i també es poden trobar en certs aliments fermentats, com els formatges (13). Finalment, la ruta de biosíntesi de les MPs en raïm no és encara ben coneguda, si bé se sap que es tracta de metabolits secundaris del catabolisme dels aminoàcids (14, 15).

Les MPs poden unir-se de forma específica i de tal manera que saturen certs receptors olfactius. Dins una sèrie de compostos d’estructura semblant, les 3-pentil-pirazines presenten el llinard de percepció més baix independentment del substituïent de la posició 2. Aquests dos factors suggereixen l’existència d’una relació estructura-olor i que hi ha un receptor específic per a aquests compostos, com il·lustra la Fig. 2. Segons aquesta teoria, el grup pentil ocuparia una ‘butxaca’ hidrofòbica en la cavitat dels *loci* actius del receptor i l’anell de la pirazina restaria a la capa hidrofílica, ja que aquesta part de la molècula és soluble en aigua (17, 18).

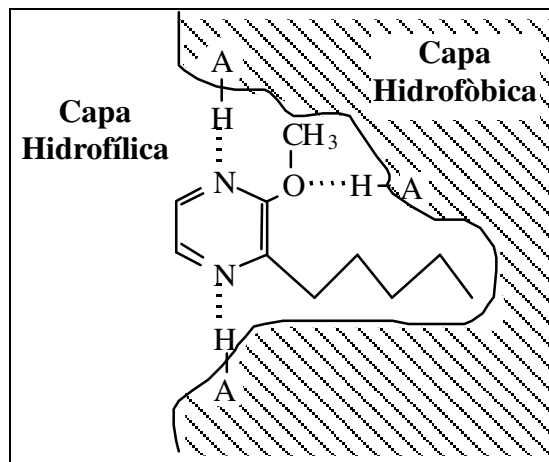


Fig. 2. Interacció del receptor específic de la 2-metoxi-3-pentilpirazina.

2.2. Presència en raïms, mostos i vins

Les MPs es consideren responsables de l'aroma característica que es troba sovint en vins de Sauvignon blanc, Sémillon, Merlot noir, Cabernet franc i Cabernet sauvignon, la qual s'ha descrit com a 'herbàcia', 'verda', 'vegetal', 'de pebrots verds' i 'd'espàrrecs' (19-23).

2.2.1. Continguts a les diferents varietats de *Vitis vinifera*

Les Taules 2 i 3 presenten els continguts d'IBMP, IPMP i SBMP que es poden trobar a la bibliografia. S'observa que generalment la IBMP és la més abundant, la IPMP i la SBMP es troben en quantitats més baixes, i l'ETMP i la MEMP només s'han detectat en alguns casos i sempre en quantitats inferiors. Així doncs, es pot dir que, en general, la MP més important al raïm i al vi és la IBMP.

VARIETAT	ORIGEN	ESTADI	COLLITA	MTV	IBMP	IPMP	SBMP	REF.
Sauvignon blanc	Austràlia				0,5-79			(19)
	Austràlia			19,8	8 - 16			(19)
	Austràlia			23,9	< 3			(19)
	Japó	30a	1997		101,2	48,7		(24)
	Austràlia	e	1987		22,2	35,4	1,1	(20)
	Austràlia	e	1988		27,0	30,7	1,6	(20)
	Austràlia	e	1987		19,4	78,5	6,8	0,6 (20)
	Austràlia	e	1987		20,2	8,6	0,6	(20)
	Austràlia	e	1987		19,6	12,1	0,6	0,1 (20)
	Austràlia	l	1987		22,2	1,3	1,0	(20)
	Austràlia	l	1988		27,0	0,6	0,3	(20)
	Austràlia	l	1987		19,4	13,4	1,3	(20)
	Austràlia	l	1987		20,2	11,5	0,5	(20)
	Austràlia	l	1987		19,6	9,5	0,5	0,5 (20)
	Japó	h	1997			0,5	0,2	(24)
Cabernet sauvignon	Austràlia			23,9	0,5-189			(19)
	Japó	10a	1997		18,6	6,9		(24)
	Japó	30a	1997		96,2	16,2		(24)
	Japó	50a	1997		143,0	2,7		(24)
	Japó	70a	1997		23,0	0,6		(24)
	França	e	1997		100			(25)
	França	e	1996		30-45			(25)
	França	l	1996		10 - 20			(25)
	Japó	h	1995		17,5			(26)
	Japó	h	1997		1,5	< 0,2		(24)
	França	most	1996		4-20			(27)
Merlot noir	Japó	30a	1997		227,3	15,4		(24)
	França	e	1997		60			(25)
	França	l	1997		20			(25)
	Japó	h	1997		0,9	< 0,2		(24)
	França	most	1996		5-12,9			(27)
Pinot noir	Japó	30a	1997		1,4	0,4 ± 0,2		(24)
	Japó	h	1997		< 0,2	< 0,2		(24)
Muscat Baley A	Japó	30a	1997		0,3	< 0,2		(24)
	Japó	h	1997		< 0,2	< 0,2		(24)
Semillon	Japó	30a	1997		307,0	40,3		(24)
	Japó	h	1997		2,6	0,3		(24)
Chardonnay	Japó	30a	1997		33,3	2,3		(24)
	Japó	h	1995		5,3			(24)
	Japó	h	1997		0,2	<0,2		(24)
Riesling	Japó	30a	1997		54,7	6,4		(24)
	Japó	h	1997		0,3	<0,2		(24)

Taula 2. Continguts d'IBMP, IPMP i SBMP en raïm i most (promitjos, ng/L). MTV: temperatura mitjana al mes de la maduració (°C). 10a, 30a, 50a i 70a: 10, 30, 50 i 70 dies després de l'antesi, respectivament; v: verolat; e, m i l: estadis primerenc, mitjà i tardà de maduració del raïm, respectivament; h: collita.

VARIETAT	ORIGEN	COLLITA	MTV	IBMP	IPMP	SBMP	REF.
Sauvignon blanc	Austràlia		19,4-27,0	18	2	< 1	(19)
	Austràlia i Nova Zelanda	1984-5		6,8	1,3	< 1	(20)
	França			4,7			(28)
	Nova Zelanda			6-38	2-4	0-2	(20)
	Nova Zelanda			25,9	4,4		(20)
	Nova Zelanda	1985			35	< 6	< 0,5
Cabernet sauvignon	Austràlia		18,0	3,6 – 56,3			(19, 22, 30)
	França			5-30			(25)
	França	1995		11 – 15			(25, 27)
	França	1996		8-19			(27)
	Japó	1975-88		5-28			(31)
	Japó	1989	23,5	17			(31)
	Japó	1990	23,3	4			(31)
	Japó	1991	23,2	10			(31)
	Japó	1992	22,6	9			(31)
	Japó	1993	21,7	35			(31)
	Japó	1994	23,6	3			(31)
	Japó	1995		25,3			(26)
	Japó	1996		6,5	0,2		(32)
> 80% Cabernet s	Austràlia		22,7	3,6			(22, 30)
	Austràlia		23,6	6,2 – 7,6			(22, 30)
	Austràlia		21,2	9,1			(22, 30)
	Austràlia		19,8	11,2			(22, 30)
	Austràlia		20,0	12,3			(22, 30)
	Austràlia		22,7	17,1			(22, 30)
	Austràlia		18,0	26,1			(22, 30)
	Nova Zelanda		17,9-18,8	27,6 – 28,6			(22, 30)
Merlot noir	França			4-23			(25)
	França			5,1-10,8			(32-34)
	França	1993		9-16			(32-34)
	França	1994		6,5-13			(32-34)
	França	1995		3,7 – 7,5			(27)
	França	1996		3-16			(27)
	França	1996		6-12			(27, 35)
	Japó	1989-94		11			(31)
	Japó	1996		0,8	0,2-0,3		(32)
Cabernet franc	França			6-34			(25)
	França			8,5-12,1			(32-34)
	França	1995		4-5			(27)
	França	1996		2-11			(27)
	Japó	1987-92		14			(31)
Pinot noir	França	1983		<0,7		0,1 – 0,2	(22)
Muscat Baley A	Japó	1989-94		1			(31)
Chardonnay	Japó	1995		11,6			(26)
Zweigeltrebe	Japó	1983-91		3			(31)
Xynomavro	Grècia	1995		15-33			(32-34)

Taula 3. Continguts d'IBMP, IPMP i SBMP en vins (mitjanes, ng/L). MTV: temperatura mitjana al mes de la maduració (°C).

S'observa que la IBMP s'ha trobat invariablement present a totes les mostres en què s'han identificat MPs i els seus continguts eren sempre els més alts. S'ha vist que aquesta MP és la més abundant a les diferents parts del raïm (llavors, pells i peduncles) de Cabernet sauvignon, així com al vi (31). A més, és probable que aquest compost tingui un impacte en l'aroma del vi, ja que els continguts que se n'ha trobat són sovint més grans que el seu llindar de percepció sensorial, 10-16 ng/L en vi negre (13, 25, 33) i 1-8 ng/L en vi blanc (28).

La IPMP s'ha identificat en raïms i vins de Sauvignon blanc, Cabernet sauvignon, Merlot noir i Pinot noir; en raïm de Sémillon, Chardonnay i Riesling; i en rapes de Muscat. Generalment, els continguts d'aquest compost en vins són inferiors als d'IBMP (20, 24, 32). S'ha descrit que el llindar de percepció sensorial d'aquest compost és de 2 ng/L tant en aigua i vi sintètic com en vi blanc i negre (13, 28, 36, 37). Donats els continguts tan baixos en què es troba, és improbable que aquesta MP contribueixi a l'aroma del vi.

La SBMP s'ha trobat en raïms i vins de Sauvignon blanc, Cabernet sauvignon, Merlot noir i Pinot noir (20, 22, 30, 38). S'ha suggerit que, degut a les baixes concentracions en què es troba, molt probablement la SBMP no té impacte sensorial en vins (22). Considerant que el seu llindar de percepció sensorial en aigua és de 1 ng/L (4, 39), no es pot descartar la possibilitat que el compost pugui tenir un impacte en l'aroma dels vins de Cabernet sauvignon i de Merlot, però caldria investigar quin és el seu llindar de percepció en vins negres.

Si bé s'ha descrit la presència d'ETMP en raïm de Sauvignon blanc (40), sembla que és improbable que aquest compost arribi a nivells suficients per a contribuir a l'aroma del vi. Això és degut al fet que el seu llindar de detecció sensorial en aigua és de 400-425 ng/L (37, 41). Possiblement per aquest motiu als treballs en què s'ha analitzat les MPs en raïms i vins generalment no s'ha estudiat aquest compost.

L'anàlisi d'un vi particularment ric en MPs (que contenia uns 35 ng/L d'IBMP) va establir un nivell màxim de 3-metil-2-metoxipirazina (MEMP) de 0,1 ng/L (29). Com que el llindar de detecció sensorial d'aquest compost és de 3.000-7.000 ng/L en aigua (4, 17, 37, 42), sembla altament improbable que tingui cap contribució a l'aroma del vi.

2.2.2. Contribució a la distinció varietal dels vins

S'ha demostrat que hi ha una clara relació entre la concentració d'IBMP i la presència d'una nota característica 'vegetal' o 'de pebrots verds' als vins de Cabernet sauvignon i de Sauvignon blanc. L'anàlisi sensorial de mostres de vi blanc addicionades de diferents concentracions creixents d'IBMP (0, 1, 2, 4, 8, 16 i 32 ng/L) ha confirmat la contribució de la IBMP a l'aroma 'vegetal' en aquest tipus de vi (28). La regressió lineal de la puntuació d'intensitat de l'aroma 'vegetal' en 8 vins de Sauvignon blanc comercials ha indicat una relació positiva molt altament significativa amb els nivells d'IBMP trobats. Els vins de concentracions més altes (> 26 ng/L) i més baixes (< 12 ng/L) es podien diferenciar clarament en base a la nota 'vegetal' detectada per tast (28, 36). També s'ha investigat la relació entre el caràcter 'de pebrot verd' i els continguts d'IBMP en 50 vins negres de Burdeus i del Loire. S'ha trobat que hi ha una relació lineal entre les puntuacions d'intensitat d'aroma determinades per tast i els continguts d'IBMP. Els vins sense caràcter 'de pebrot verd' contenien una mitjana de 10 ng/L d'IBMP; els que es considerava que en tenien un gust feble, en contenien uns 15 ng/L; i per damunt d'aquest valor la percepció d'aquest caràcter era entre mitjana i forta. Per tant s'ha estimat que el llindar de percepció per damunt del qual el caràcter 'de pebrot verd' de la IBMP és intens (per aquest tipus de vins) és d'uns 15 ng/L (25).

S'ha suggerit que la IBMP és un compost-impacte de l'aroma del Cabernet sauvignon, ja que s'ha observat que un vi negre (que no contenia aquesta varietat) fortament addicionat d'aquest

compost presentava la nota característica ‘de pebrot verd’ i recordava l’aroma d’aquests vins (43). També s’ha observat que es tracta d’un compost rellevant en l’aroma d’aquests vins ja que s’hi troba en quantitats superiors al seu llindar de percepció sensorial (44). Ara bé, s’ha vist que són els continguts relatius en què es troba, més que no pas únicament la seva presència, els que determinen la distinció varietal. En un estudi per detectar les substàncies aromàtiques característiques de les varietats Merlot noir, Cabernet sauvignon i Garnatxa mitjançant la tècnica de Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA) s’ha concretat que, si bé la IPMP i la IBMP eren presents entre les substàncies oloroses més importants, no hi havia compostos-impacte característics d’una sola varietat i que les diferències entre varietats eren més quantitatives que no pas qualitatives (45). Aquestes diferències qualitatives també s’han observat en vins de Burdeus de diferents anyades fets a partir de Cabernet sauvignon, Merlot noir i Cabernet franc: d’entre 89 vins, els de Merlot noir presentaven sempre concentracions més baixes d’aquest compost (25).

Per altra banda, s’ha vist que la nota de ‘pebrot verd’ no estableix una diferència aromàtica entre les varietats Cabernet sauvignon i Merlot noir. Un pannel de tast format per experts va proporcionar una llista inicial de 20 atributs per a la descripció de les notes d’aquestes varietats. Després de revisar-los i seleccionar-los es va arribar a un inventari de 12 descriptors finals. El descriptor ‘pebrot verd’ es trobava dins aquesta llista, la qual incloïa, entre d’altres, ‘pruna’, ‘taronja’, ‘cirera’, ‘pebre’, ‘caramel’ o ‘cafè’. El descriptor ‘pebrot verd’ era comú a les dues varietats i per tant no contribuïa a la diferenciació entre les mateixes, cosa que sí que feia el descriptor ‘caramel’, el qual presentava puntuacions més altes per als vins de Merlot noir (46).

Pel que fa a la varietat Sauvignon blanc, s’ha vist que les MPs no són les úniques substàncies importants pel que fa a la distinció varietal, ja que també hi ha diferents molècules sofrades,

com la 4-mercapto-4-metilpentan-2-ona, l'acetat de 3-mercaptohexil o bé el 3-mercaptohexan-1-ol, que tenen una important contribució a l'aroma d'aquests vins (47-49).

Per tant, es pot dir que la 'distinció varietal' dels vins que contenen IBMP seria deguda a diferències en els continguts relatius d'aquest compost i probablement també a la influència d'altres substàncies presents a l'aroma. Tot plegat porta a la conclusió que la comprensió de com les MPs poden contribuir a la distinció de les diferents varietats en què es troben i fins a quin punt poden actuar com a compostos-impacte olorosos requereix encara molta feina de recerca.

2.2.3. Efecte en la qualitat del vi

Les dades disponibles referents a la influència de les MPs en la qualitat del vi són molt limitades i es basen principalment en les opinions dels autors o dels productors. Per aquest motiu seria interessant poder disposar de dades que indiquessin en quins vins és positiu o negatiu l'efecte de les MPs i quins nivells de presència d'aquest compost són recomanables. L'obtenció d'aquesta informació requerirà sens dubte la combinació de l'anàlisi sensorial amb la determinació dels continguts de MPs en vins procedents de diferents regions i anyades.

Les aromes 'vegetals' i 'de pebrot verd' són generalment considerades com a perjudicials per a la qualitat de l'aroma dels vins negres (25, 33, 50). A les anyades dolentes, el caràcter 'herbaci' i 'vegetal' de les MPs sovint resulta força evident, però a les bones anyades, aquesta nota resulta equilibrada (38). Les següents MPs són considerades responsables de les 'males olors herbàcies' dels vins: l'ETMP ('de pebrot' i 'terrosa'), la IPMP ('de pebrot', 'terrosa', 'de florit' i 'de celler'), la IBMP ('de pebrot', 'terrosa', 'de pèsol', i 'de patata') (41). Una nota massa forta 'd'api', 'de vegetal fresc' i 'de mongeta verda' a les aromes dels vins de Sauvignon blanc també es considera un defecte (51). A més el caràcter 'vegetal' que la IBMP proporciona s'associa al

raïm immadur i això sovint està lligat a una extracció més baixa de color i de tanins, junt amb una manca de finesa aromàtica, i tot plegat és en detriment de la qualitat del producte final (25).

Ara bé, s'ha vist que la presència d'IBMP pot ser compatible amb els vins d'alta qualitat fins i tot quan supera el seu llindar de percepció sensorial en vins degut a que la seva complexitat aromàtica pot admetre nivells relativament alts d'aquest compost sense que siguin massa dominants. S'han analitzat els continguts de MPs en sis vins d'alta qualitat de Burdeus (de les anyades 1982 i 1983) i s'hi ha trobat un rang de 7-15 ng/L d'IBMP (38). Aquests resultats estan d'acord amb les dades obtingudes en l'anàlisi d'una sèrie de vins francesos de gran qualitat (*Grand Cru Classé*) de les varietats Merlot noir, Cabernet franc i Cabernet sauvignon, de les regions de Margaux, Fronsac, Graves, Moulins, Pomerol, St Emilion, i Pauillac (anyades 1995 i 1996), ja que s'ha vist que la qualitat d'aquests vins no era pas afectada negativament per la presència d'IBMP. Aquest compost s'ha identificat a tots els vins i els nivells trobats eren de 2-14 ng/L, i en gairebé totes les mostres de Cabernet sauvignon eren de 11-14 ng/L, per damunt del seu llindar de detecció sensorial en vins negres (27).

Les MPs, especialment la IBMP, han estat considerades (sobretot pels productors d'Austràlia i de Sud-Àfrica) importants en l'aroma de la varietat Sauvignon blanc i la nota 'herbàcia' d'aquests vins s'ha acceptat generalment com a característica de la varietat, de manera que s'ha reconegut com un aspecte positiu de la qualitat del vi (21, 23). S'ha descrit una correlació positiva entre les puntuacions dels vins de Sauvignon blanc i els nivells de MPs que presentaven (21). Ara bé, per aconseguir una bona qualitat és important que aquesta aroma varietal estigui en harmonia amb altres característiques del vi (21). La presència d'IBMP pot donar complexitat aromàtica i caràcter varietal als vins de Sauvignon blanc, essent un factor positiu de qualitat, sempre i quan aquesta nota no sigui massa dominant, sinó que estigui en equilibri i complementada amb altres notes herbàcies i fruitades (23, 52). Per exemple, a les zones càlides

d'Austràlia, la intensitat aromàtica de l'aroma varietal del Sauvignon blanc pot ser massa feble i hi ha un interès a incrementar-ne els nivells, mentre que en algunes regions més fredes de Nova Zelanda els productors poden estar preocupats si la intensitat d'aquesta nota és dominant (21). A la pràctica, un rang de continguts d'IBMP de 8-20 ng/L s'ha considerat desitjable per als vins de Sauvignon blanc (38). Però en àrees fredes se'n poden assolir nivells superiors a 20-25 ng/L, massa alts per a ser equilibrats per altres notes de l'aroma, de manera que s'ha recomanat l'aplicació de certes pràctiques vitícoles per a moderar-los (19).

2.3. Influència d'alguns factors vitícoles i enològics

L'enorme interès que té per a l'enologia el tema de la influència potencial dels continguts de MPs en la qualitat del vi ha incentivat l'estudi de com les pràctiques vitícoles i enològiques poden afectar els nivells d'aquests compostos, ja que tot plegat podria permetre l'optimització dels nivells de MPs mitjançant les pràctiques pròpies dels processos de cultiu de la vinya i d'elaboració del vi.

Els estudis sobre com les pràctiques vitícoles poden afectar els nivells de MPs són difícils perquè és molt difícil separar, i controlar independentment, tots els diferents aspectes que influeixen en el creixement de la vinya. De fet, la nutrició i la disponibilitat d'aigua influeixen en el vigor de la vinya, el qual determina l'ombra que produeix la canòpia, i aquesta afecta la maduració del raïm. Per tant, aquests estudis requereixen assaigs molt ben controlats, dissenyats específicament per a obtenir la informació clau, i cal fer un seguiment de tots els possibles factors que poden influir en els resultats. Les publicacions sobre les dades recollides també haurien de reflectir tots aquests factors, els quals són essencials per a la comparació de diferents treballs. Els resultats podrien ajudar als productors a prendre les decisions apropiades a fi d'optimitzar la qualitat del vi. La informació sobre els nivells de MPs a les pells i a la polpa del

raïm podria ser clau per a l'enòleg perquè el moment de la verema, la intensitat de la premsada, la freqüència de remuntatges per dia i la durada de la maceració poden influir directament en els continguts d'IBMP en vins. A més, aquestes dades es podrien fer servir per a comparar diferents anyades, regions i sòls (33, 35).

2.3.1. La maduració del raïm

Els viticultors saben que els raïms de Cabernet o de Merlot noir tenen una aroma 'herbàcia' o 'vegetal' quan no són madurs (53). En concordança amb aquesta percepció, s'ha trobat que els nivells de MPs disminueixen progressivament i ràpidament amb la maduresa del raïm en aquestes varietats (22, 38). També s'ha descrit que, durant la maduració del raïm, hi ha una correlació molt clara entre la caiguda de l'àcid màlic i la de la IBMP, independentment de la varietat de raïm, el tipus de sòl, la densitat de plantació, l'anyada o les condicions meteorològiques (25). En mostos de Sauvignon blanc, els continguts d'IBMP, IPMP i SBMP són alts al verolat i decreixen ràpidament amb l'increment de la maduresa del raïm. S'ha observat que més del 96% del nivell d'IBMP del verolat (inicialment, superior als 30 ng/L) ja no és present al raïm de sis a vuit setmanes més tard: al moment de la verema (20, 36, 54). La disminució dels continguts d'IBMP s'esdevé principalment als estadis inicials de la maduració del raïm, abans que l'acumulació de sucre (glucosa i fructosa) arribi al 50% del seu valor final (20). Un cop s'ha arribat a la maduresa tècnica, els nivells d'IBMP romanen constants (27).

Com a conseqüència d'aquests canvis en les concentracions al llarg del procés de maduració, es pot trobar un ampli rang de nivells de MPs al raïm. Així doncs, el principal factor que influeix en els continguts d'IBMP d'un vi és la maduresa del raïm que es vinifica, el qual pot variar amb les condicions climàtiques d'un any per l'altre. Aquest efecte s'ha observat en una sèrie de vins japonesos de Cabernet sauvignon (elaborats anualment des de 1989 fins a 1994 i

amb continguts d'IBMP que anaven de 3 a 35 ng/L). En aquestes mostres, la correlació de la regressió lineal entre els continguts d'IBMP i els valors de sucres era significativa: les mostres elaborades a partir de raïm més madur presentaven continguts d'IBMP més baixos, mentre que amb l'acidesa total i els valors de pH, la correlació era força alta però no significativa (31). També s'ha vist que un endarreriment de 15 dies a la verema pot disminuir molt la concentració d'IBMP, cosa que s'ha observat en dues mostres de vins de Xynomavro: als darrers 15 dies de maduració del raïm, els nivells d'IBMP van disminuir des de 31-33 fins a 15-17 ng/L (34).

El coneixement de com evolucionen les MPs durant la maduració del raïm i quina és la influència de les condicions ambientals a la vinya (especialment durant els primers estadis de desenvolupament) podria proporcionar una manera per a controlar l'aroma del futur vi. També seria d'interès conèixer millor quina és la rotació de MPs al raïm, és a dir, si els nivells que es poden mesurar són el producte de molècules que són constantment produïdes i degradades, o bé si aquests nivells són el producte de processos més lents o més a llarg termini. En termes pràctics, els estudis sobre la rotació de les MPs podrien ajudar a entendre l'escala de temps en què es produeix la resposta (en termes de nivells de MPs) al canvis en les condicions ambientals de la vinya; per exemple quan caldria exposar el fruit al sol, en quin estadi es pot requerir un estrès hídric, o quan caldria fer una aclarida (54).

La observació de la disminució dels continguts d'IBMP durant la maduració ha conduït a investigar la seva evolució al raïm durant l'estadi primerenc de desenvolupament. S'ha assenyalat que al raïm immadur ja es poden detectar diferències en els continguts de MPs entre vuit varietats diferents de *Vitis vinifera*. I s'ha descrit que els cultius en què el raïm presentava continguts alts de MPs quan era immadur, després de madurar també tenia nivells relativament alts d'aquests compostos. Les concentracions de MPs al raïm immadur són més altes que les del raïm madur. Si bé els continguts d'IPMP i d'IBMP s'incrementen durant l'estadi primerenc del

desenvolupament, després els continguts d'IPMP disminueixen abans del verolat, mentre que els d'IBMP disminueixen ràpidament després del verolat (24). Aquestes dades preliminars demostren l'interès potencial d'una línia de recerca centrada en la comprensió de com evolucionen les MPs al raïm immadur i com les pràctiques vitícoles en poden determinar els continguts.

EQUILIBRI ENTRE FORMACIÓ I DEGRADACIÓ. La observació de l'efecte de l'exposició de la llum del sol en raïms immadurs de Cabernet sauvignon ha conduït a l'elaboració d'una interessant teoria sobre la dinàmica de formació i degradació de MPs i l'evolució dels seus continguts durant el desenvolupament i maduració del raïm. En essència, la teoria és la següent: a) la llum actuaria com a promotor de la formació biològica de les MPs i també com a factor de destrucció d'aquests compostos; b) la creació de MPs estaria estretament relacionada amb l'estadi de desenvolupament del raïm i durant el procés de maduració hi hauria un canvi en el metabolisme del raïm; c) als estadis primerencs la quantitat de MPs formades biològicament seria superior a la quantitat degradada per la llum, però en estadis de desenvolupament més tardans (propers i posteriors al verolat) l'equilibri seria l'oposat (24).

Si bé la fotodegradació de les MPs és coneguda des de fa molt de temps (55), l'estudi de la dinàmica de la formació biològica de MPs en raïm immadur conjuntament amb la fotodegradació ha obert un camp de recerca extremadament interessant. En efecte, el coneixement de com les condicions de desenvolupament del raïm immadur poden influir en l'aroma dels futurs vins, com es pot predir i fins i tot actuar per optimitzar-los podria ajudar als productors a millorar la qualitat dels seus productes.

2.3.2. Factors edafoclimàtics

Mentre que la principal font de variació de les concentracions de MPs en raïm és la maduresa del fruit, els nivells d'aquests compostos en vins responen fortament a les condicions climàtiques i de cultiu de la vinya (19). Això és degut a que les pràctiques vitícoles que tenen una influència en l'exposició del raïm al sol afecten els continguts de MPs durant el procés de maduració del raïm i conseqüentment determinen els nivells que en té el raïm al moment de la verema (19, 25, 54). S'ha descrit que les concentracions de MPs disminueixen amb l'increment de la temperatura i de l'exposició a la llum del sol, i una anyada més càlida produeix una disminució dels continguts de pirazina més pronunciada que no pas una anyada més freda (19, 23). Generalment s'admet que els vins de Cabernet sauvignon procedents d'àrees càlides solen tenir aromes 'vegetals' o 'herbàcies' menys pronunciades que no pas els vins d'aquesta varietat procedents d'àrees més fredes (22).

Les variacions en els continguts de MPs degudes a les diferències en les condicions climàtiques, la regió d'origen i l'anyada són difícils de separar, ja que tots aquests factors estan connectats i en realitat tots ells tenen a veure amb les condicions macro, meso i microclimàtiques. Si bé es requerirà molta feina de recerca abans no es disposi d'informació fiable i precisa que pugui ser d'utilitat per a la millora del cultiu de la vinya, s'han apuntat una sèrie de suggeriments que es poden tenir en compte. S'ha recomanat que les varietats que tendeixen a tenir quantitats de MPs més altes, com el Cabernet sauvignon, s'haurien d'evitar a les regions més fredes, en què els vins produïts podrien tenir unes aromes excessivament 'herbàcies' i 'vegetals' (38). I s'ha suggerit que les condicions climàtiques fredes podrien exigir certes accions específiques de cara al cultiu de la vinya destinades a moderar els nivells relativament alts de MPs que s'hi generen (19). Per altra banda, s'ha proposat la producció de vins de Sauvignon blanc amb concentracions més altes de MPs: les vinyes s'haurien de cultivar en àrees fredes o bé en pendents obagues a les àrees més càlides; la canòpia també es podria manipular per tal d'obtenir

una temperatura relativament baixa i una reducció de l'exposició a la llum del sol, cosa que teòricament beneficiaria la producció de les MPs i la seva retenció durant la maduració del raïm (23). Ara bé, cal no subestimar els possibles efectes negatius de les baixes temperatures i de la manca d'exposició a la llum del sol en la salut de la vinya i en la qualitat del raïm i del vi.

LA TEMPERATURA. S'ha observat que els nivells de MPs tendeixen a ser més alts a les anyades més fredes. En canvi, a les anyades més càlides hi pot haver un efecte més pronunciat de disminució dels nivells d'IBMP, arribant a nivells inferiors al seu llindar de percepció sensorial (20, 23). Les condicions de temperatura de maduració tenen una influència molt gran en els nivells d'IBMP en vins de Sauvignon blanc (19, 21): les condicions més fredes poden conduir a nivells més alts de MPs i per tant a potenciar les aromes 'vegetals' del raïm de Sauvignon blanc (20, 54). Amb el Merlot noir s'han observat resultats similars: L'anàlisi de mostres procedents de les anyades 1993 i 1994 va revelar que les mostres de 1994 tenien el grau d'alcohol més alt i el nivell d'IBMP més baix en tots els casos (33). La mateixa conclusió s'ha tret amb mostres de Cabernet sauvignon de Japó. En una sèrie de vins d'aquesta varietat elaborats cada any des de 1989 fins a 1994 i amb continguts d'IBMP de 3 a 35 ng/L s'ha vist que la correlació de la regressió lineal entre els continguts d'IBMP i les condicions climàtiques era bastant alta, suggerint la possibilitat de que aquestes condicions climàtiques podrien afectar els continguts d'IBMP en vins (31).

S'ha observat també que la temperatura de maduració té un efecte més gran en els nivells d'IBMP que no pas en l'acumulació de sucres. Així doncs, a estadis comparables d'acumulació de sucres, en una anyada més càlida hi ha una concentració d'IBMP més baixa que en una anyada més freda. Així doncs, en zones relativament càlides, els nivells de MP en raïms de Sauvignon blanc poden caure per dessota del llindar de percepció sensorial molt abans de que s'arribi a un nivell acceptable de maduresa del raïm per a la verema (20, 22, 36).

Si es disposés de més dades referents a la influència de la temperatura durant la maduració del raïm i en els nivells de MPs als vins finals, aquesta informació podria contribuir a la presa de decisions relatives al grau de maduració òptim per a procedir a la verema.

LA HUMITAT. S'ha observat que els vins de Cabernet sauvignon d'una anyada més assolellada i menys humida (1996) presentaven continguts d'IBMP més baixos (uns 10-30 ng/L), mentre que els vins elaborats a partir de raïm de la mateixa vinya però d'una anyada més plujosa (1997) en presentaven nivells molt més alts (20-100 ng/L). Això s'ha atribuït al fet que, en aquesta darrera anyada, va ploure molt durant els mesos de juny i de juliol, cosa que va resultar en la restitució de les reserves d'aigua del sòl, afavorint un creixement important de la vinya fins a la verema. Per això, malgrat que els mesos de setembre i d'octubre de 1997 van ser més càlids, més assolellats i menys humits que el 1996, el raïm va madurar en pitjors condicions pel que fa a la qualitat del vi (25). Així doncs, sembla que un nivell d'humitat més alt durant el mes anterior al verolat podria causar continguts superiors d'IBMP, cosa que donaria suport a la teoria que el raïm immadur determinaria els continguts d'aquesta MP als vins finals (24). La influència de la disponibilitat d'aigua en els continguts de MPs als vins és un altre interessant tema d'estudi que encara no s'ha abordat.

CONDICIONS MACROCLIMÀTIQUES. El principal factor que marca les diferències en els continguts de MPs entre anyades és el de les condicions macroclimàtiques. En aquest sentit s'ha observat que, en dos anys consecutius amb marcades diferències en la temperatura, els raïms procedents de les mateixes vinyes presentaven diferències en els nivells de MPs. Amb un mateix nivell d'acumulació de sucre, les mostres de l'any més fred presentaven continguts més alts d'aquest compost (20).

S'han descrit algunes relacions interessants entre la regió d'origen i la nota 'vegetal' dels vins o bé el seu contingut d'IBMP. Els vins de Cabernet sauvignon procedents de les regions més

càlides tendeixen a presentar aquesta nota menys accentuada (56). Els vins de Sauvignon blanc procedents de Nova Zelanda són considerats posseïdors d'aromes 'vegetals' més pronunciades que no pas els vins Australians de la mateixa varietat. Això està d'acord amb el fet que la IBMP es troba en concentracions significativament més altes als vins de Nova Zelanda (12 – 6 - 34,5 ng/L) que als d'Austràlia (0,6 - 14,6 ng/L) (20, 21). Aquest fet pot reflectir les condicions climàtiques generalment més fredes a les vinyes de Nova Zelanda i el superior vigor de la vinya amb el conseqüent efecte d'ombrejat de la canòpia generats per la més gran abundància d'aigua i la millor fertilitat del sòl (20, 22, 28, 36).

La revisió bibliogràfica indica algunes coincidències en els nivells d'IBMP trobats en vins de Cabernet sauvignon procedents de Burdeus, a les anàlisi realitzades per diferents grups de treball: 10-14 ng/L (27) i 10,6-14,9 ng/L (22). I també s'han trobat diferències importants en els continguts d'aquest compost entre vins procedents de regions diferents: mentre que els de Burdeus contenen els esmentats nivells, les concentracions trobades en vins procedents de Nova Zelanda eren més altes: 27,6 - 28,6 ng/L (22). Finalment, també s'han trobat diferències en els nivells de MPs entre diferents regions Australianes: a les regions més fredes (Adelaide Hills, Great Western, i Coonawarra, amb una temperatura mitjana de 19,4 - 20,2°C al mes del verolat) la IBMP es trobava en raïm de Sauvignon blanc a nivells més alts, de 8 a 16 ng/L, que en l'àrea més càlida (Wagga Wagga, amb una temperatura mitjana de 23,9°C al mes del verolat), amb nivells inferiors als 3 ng/L, a estadis comparables de maduresa del raïm (19, 20).

Si bé no hi ha encara dades per a poder extreure conclusions clares, els resultats comentats suggereixen que, en termes generals, la mateixa regió podria produir vins amb nivells semblants de MPs, mentre que hi podria haver variacions en els continguts de MPs degudes a la regió d'origen; en aquest cas sembla que les condicions macroclimàtiques serien el factor determinant d'aquestes diferències.

Els continguts de MPs poden estar afectats per l'anyada de diferents maneres en funció de la varietat de raïm. S'ha observat que, si bé els nivells d'IBMP de les anyades 1995 i 1996 eren semblants per a les varietats Cabernet franc (5 i 6 ng/L) i Cabernet sauvignon (12 i 13 ng/L), en canvi, els vins de Merlot noir presentaven diferències entre aquestes anyades. Els vins d'aquesta varietat de 1995 presentaven continguts d'IBMP més baixos (4 ng/L) que no pas els vins de 1996 (8 ng/L). Aquestes diferències s'han explicat pel fet que el 1996 la verema del Merlot noir va estar afectada per pluges mentre que el 1995 els raïms d'aquesta varietat van madurar molt. Les altres varietats, en canvi, no van ser afectades de la mateixa manera (27).

2.3.3. Factors vitícoles

Els viticultors saben que l'exposició del fruit a la llum del sol influeix en el caràcter del Cabernet sauvignon i del Sauvignon blanc (21). I s'ha trobat per anàlisi sensorial que els vins de Cabernet sauvignon procedents de plantes menys exposades a la llum del sol presentaven una aroma 'vegetal' més intensa que els del control, els quals havien tingut una exposició normal a la llum del sol (57). Per això són d'especial interès el vigor de la vinya, l'espampolament i la poda, tots ells factors determinants de l'exposició del fruit a la llum del sol i que es poden manipular a fi d'aconseguir que les mateixes vinyes donin lloc a un producte de millor qualitat.

S'ha observat que hi ha una associació entre els vins amb intensitat d'aroma 'vegetal' més alta i els sòls argilosos, profunds, més rics en nutrients i amb major capacitat d'absorció d'aigua. I a la inversa, els vins més fruitats, amb més aroma de baies són associats amb sòls arenosos, poc profunds, pobres en nutrients i amb poca capacitat de retenció de l'aigua. Tot plegat s'atribueix al fet que els sòls pobres en nutrients i amb poca capacitat de retenció d'aigua produeixen vinyes menys vigoroses, de canòpia molt oberta, exposant més el fruit a la llum solar (58).

L'ESPAMPOLAMENT. S'ha demostrat per avaluació sensorial que els vins de Cabernet sauvignon i de Sauvignon blanc procedents de vinyes amb canòpies que fan molta ombra tendeixen a presentar un caràcter 'herbaci' accentuat. També s'ha observat que l'espampolament (abans del verolat) de les vinyes de Sauvignon blanc disminueix el caràcter 'herbaci' del vi resultant (21). Això és degut a que les concentracions de MPs disminueixen amb l'increment de l'exposició a la llum del sol que s'obté amb l'espampolament (54). També s'ha observat que intensitats de llum del 16%, el 26% i el 58%, aconseguïdes per manipulació de la canòpia del Cabernet sauvignon, resultaven en percentatges d'IBMP d'aproximadament 60%, 40% i 30%, respectivament (54). Finalment, s'ha descrit que els tractaments primerencs (amb el fruit encara immadur) d'espampolament són més efectius que els tractaments tardans (al verolat) (51). Per tant, seria de gran interès per als viticultors conèixer l'efecte dels tractaments d'espampolament, especialment als estadis primerencs de desenvolupament del raïm, en els continguts de MPs i la intensitat de la nota 'vegetal' detectada als vins.

LA PODA. Diferents tècniques de poda poden donar lloc a diferències importants en els nivells d'IBMP (19, 54). Això es pot explicar per la influència que la poda té en l'exposició del fruit a la llum del sol. Els dos sistemes de poda més comuns, Guyot i Cordó Royat, requereixen d'un sistema de conducció, el qual facilita la bona exposició del fruit a la llum del sol. Els fruits de les vinyes podades en vas tendeixen a estar menys exposats a la llum del sol, degut a que les fulles els tapen, si bé això depèn molt del vigor assolit per la planta. La poda mínima (o poda zero) consisteix en no podar les vinyes. Aquesta tècnica es va desenvolupar a Austràlia i és de particular interès a les zones més càlides en què es fa molta producció a baix cost. A diferència de les vinyes podades, que tenen pocs sarments de creixement relativament vigorós, les vinyes no podades produeixen molts petits sarments. Si la poda mínima es practica en regions càlides, de clima sec, els sarments paren de créixer a començaments d'estiu; d'aquesta manera la canòpia pot restar relativament oberta i hi ha una bona exposició del fruit a la llum. Ara bé, si el

clima és més fred i més humit i el sòl és fèrtil, els sarments poden continuar creixent i el raïm pot quedar immers dins vàries capes de fulles i sotmès al microclima originat per la canòpia (59, 60).

La tècnica de poda pot tenir gran influència en els nivells de MPs en vins de Cabernet sauvignon. S'ha comparat la poda en cordó i la poda mínima, que representen diferències extremes de mida i distribució dels sarments, productivitat, mida del fruit i exposició del raïm a la llum del sol. Independentment de les diferències de productivitat, les vinyes de poda mínima donaven fruits amb concentracions de MPs vuit vegades més baixes que les vinyes podades en cordó. Això s'ha explicat pel fet que aquest sistema de poda proporciona una canòpia relativament lliure i oberta, amb molts petits raïms de gra petit ben exposats. Per tant, amb aquest sistema de poda l'exposició a la llum del sol seria més alta. Aquests resultats demostren el potencial que tenen les tècniques de poda per a influir en l'aroma del vi final. Ara bé, caldria estudiar específicament si és l'exposició del fruit a la llum del sol o la relació d'àrees entre les fulles i el fruit el que més influeix (19).

LA DENSITAT DE PLANTACIÓ. La informació disponible sobre la influència de la densitat de plantació en els continguts de MPs al raïm és escassa i aquest factor no s'ha separat del factor sòl. Per tant caldrà investigar més per tal d'entendre quina és la influència de cadascun d'aquests factors per separat. S'ha vist que els vins de Cabernet sauvignon procedents de vinyes de Burdeus amb baixa densitat de plantació que creixen en sòls de sorra i al·luvions tendeixen a produir vins amb un caràcter 'vegetal' perceptible fins i tot en anys en què les condicions climàtiques afavoreixen la maduració del fruit. Els resultats analítics donen suport a la hipòtesi que això podria ser degut a que aquests vins tenien continguts més alts de MPs. Així ho proven les diferències en els continguts d'IBMP als raïms de Cabernet sauvignon entre les mostres procedents de les vinyes de sòls de sorra i al·luvions amb una densitat de plantació de 3.500

plantes/ha i les de sòls de grava amb una densitat de plantació de 7.500 plantes/ha. Al final del verolat els continguts eren més alts (uns 45 ng/L) a les mostres de les primeres vinyes que no pas a les de les segones (uns 30 ng/L) (25).

2.3.4. Factors enològics

S'ha descrit que quan es segueix el mateix procediment de vinificació, els continguts d'IBMP en vins negres només depenen dels nivells d'aquesta aroma al raïm. Les concentracions d'IBMP en vins negres (Cabernet sauvignon, Cabernet franc i Merlot noir) veremats en quatre dates diferents properes a la maduresa s'han comparat amb els dels seus corresponents raïms i s'ha observat una tendència lineal en tots els casos, de tal manera que els continguts més baixos en raïms donaven lloc a continguts proporcionalment igual de baixos als vins resultants, i viceversa (27). Així doncs, els nivells d'IBMP al vi final es podrien predir si se'n conegués la concentració al raïm i la dinàmica d'evolució del procés de vinificació seguit. L'estudi d'aquest camp de recerca podria ser molt útil ja que permetria la predicció, el control i eventualment la modificació dels nivells de MPs mitjançant les pràctiques enològiques. A continuació es comenta com aquestes tècniques poden influir en els nivells d'IBMP trobats als vins.

EL PREMSATGE. S'ha observat que les pells, la polpa i la rapa contenen més MPs que no pas el corresponent suc del raïm (24, 26, 31). Les possibilitats que aquestes MPs tenen de passar al vi depenen molt del procés de vinificació i el premsatge n'és probablement un dels factors determinants.

Els vins de segones tendeixen a tenir un caràcter 'herbaci' més fort que no pas els de primeres (34). La comparació dels continguts d'IBMP dels vins de primeres amb els vins de segones de les varietats Merlot noir i Cabernet franc va mostrar que els vins de segones presentaven nivells més alts d'IBMP: 10,8 respecte a 5,1 ng/L en Merlot noir i 12,1 respecte a 8,5 ng/L en Cabernet

franc (33, 34). Aquestes diferències es poden explicar per l'efecte potenciador de l'extracció de MPs de les pells i les llavors del raïm que tindria la premsada.

Si bé els continguts de MPs a la rapa són més alts que no pas a les corresponents llavors, pells i most (26, 31), tenen poca influència en les concentracions de MPs als vins finals degut a que s'extreuen poc. A més, els nivells de MPs a les rapes varien menys amb l'anyada que no pas els continguts de MPs als mostos i als vins (31).

LA FERMENTACIÓ. Després de la fermentació, els vins negres presenten continguts de MPs més alts (en alguns casos, fins a dues i tres vegades més) que els seus corresponents mostos abans de la fermentació. Això s'ha atribuït al fet que les MPs podrien estar localitzades a les parts sòlides dels grans de raïm i serien extretes durant la fermentació alcohòlica (22, 31, 36, 38, 61). S'ha descrit que les MPs en vins de Cabernet sauvignon no només deriven de la polpa sinó també d'altres parts dels grans del raïm (31) i s'ha demostrat que les pells i llavors del raïm són elements importants en l'augment dels continguts d'IBMP: el seguiment de la fermentació de mostres amb i sense les llavors i pells del raïm va mostrar que, en absència d'aquests elements, no hi havia increment dels continguts d'IBMP sinó que, de fet, disminuïen lleugerament (un 10% aproximadament) en tots els casos (61).

S'ha suggerit que aquest increment dels continguts de MPs pot ser degut a l'extracció produïda per l'etanol generat durant la fermentació alcohòlica o bé a certes soques específiques de llevats que alliberarien les MPs dels seus precursors específics (61). Una hipòtesi alternativa és que l'extracció es produiria per la difusió deguda al contacte entre el most i les estructures trencades i que els moviments deguts a la pròpia fermentació facilitarien aquest procés.

L'endarreriment en el procés de fermentació (amb pells i llavors en contacte amb el most) pot produir un retard en l'increment de MPs al most, fins i tot després d'un període de 100 hores. Aquest efecte s'ha observat en la comparació entre mostres de most fermentades després d'una

inoculació immediata o endarrerida del llevat. I s'ha vist que, fins a l'inici de la fermentació, l'increment del nivell de MPs era molt baix o inexistent (61).

La duració de la maceració pot tenir una influència important en els continguts de MPs en vins negres. L'evolució dels continguts d'IBMP durant la fermentació dels vins de Merlot noir ha revelat aquest efecte: els continguts d'IBMP de les mostres preses després de 3, 5 i 8 dies de maceració incrementaven progressivament: des d'uns 5,5–6,0 ng/L (després de 3 i 5 dies, respectivament) fins a uns 10,5 ng/L (al cap de 8 dies) (34). Això es podria explicar per l'efecte de la fermentació o bé als moviments deguts als gasos i als remuntatges.

També s'ha observat que una maceració final en calent no produeix cap diferència en els continguts d'IBMP respecte d'un blanc, possiblement degut a que el nivell màxim d'IBMP ja s'hauria assolit durant els processos previs de fermentació i maceració (34).

Finalment, s'ha vist que la tècnica de la fermentació a pressió pot ser interessant de cara a l'elaboració de vins negres de qualitat. La fermentació del raïm realitzada en un tanc pressuritzat especial i amb maceració sense remuntatges va resultar en nivells més baixos d'IBMP (uns 12 ng/L) que no pas els obtinguts amb la tècnica tradicional (uns 16 ng/L) (32). Si bé no molt gran en nombre absolut, una diferència d'aquest ordre podria ser crítica, ja que pot representar la diferència entre estar per damunt o per dessota del llindar de percepció de la IBMP en vins negres (13, 25, 33, 62).

2.3.5. Altres factors

A banda de tots els factors esmentats, n'hi ha dos que poden influir en els nivells de MPs als vins. Son l'emmagatzematge i la contaminació microbiològica, que es comenten a continuació.

L'EMMAGATZEMATGE. En solució aquosa àcida, els continguts d'IBMP i d'IPMP decreixien sota la llum fluorescent després d'una exposició durant 120 hores (pèrdua d'aproximadament el 28%), mentre que les mostres deixades a la foscor no presenten cap disminució. Això és degut a que les MPs són sensibles a la foto-degradació (55). Per tant, les condicions de llum, així com el color de les botelles, poden determinar els continguts de MPs en vins al cap d'un llarg període d'emmagatzematge o d'envelliment. En aquest sentit s'ha observat que les concentracions de MPs decreixien més ràpidament en la presència de llum al cap de 12 mesos d'emmagatzematge en botelles de vidre incolor (fins al 60%) que no pas en botelles verdes o de color ambre (fins al 40%). En canvi, quan les botelles eren emmagatzemades en condicions de foscor, les disminucions d'aquests continguts eren molt menors (inferiors al 4%), independentment del color de la botella. També s'ha descrit que l'ETMP és la MP més estable, amb una retenció del 75% al cap de 12 mesos en botelles transparents; la IPMP presenta una retenció del 69% i la IBMP és la més inestable, amb una retenció del 41% en les mateixes condicions (13).

CONTAMINACIÓ MICROBIOLÒGICA. En una botella de vi negre s'han trobat continguts d'IPMP molt més alts que en altres botelles de la mateixa producció. S'ha suggerit que aquesta variació entre botelles hauria de procedir de fonts extrínseques al vi, al raïm i al procés de vinificació (30). Considerant que hi ha microorganismes capaços de sintetitzar la IPMP (1), de vegades fins a concentracions relativament altes (12), no es pot descartar la possibilitat que aquest fet fos degut a la contaminació microbiològica (potser lligada al tap de suro) d'aquella botella (30).

S'ha observat que els nivells d'IBMP en vi procedent de raïm infectat per *Botrytis cinerea* eren més alts que els dels vins procedents de raïm sa (16 respecte a 7-12 ng/L i 19 respecte a 8-14 ng/L). Això s'ha atribuït al fet que el fong podria fer encongir el raïm, la seva pell esdevindria més fràgil i conseqüentment s'incrementaria l'extracció d'IBMP durant la fermentació (27).

Conclusions

Les principals conclusions extretes en aquest capítol són les següents:

1. La 3-isobutil-2-metoxipirazina (IBMP) és la metoxipirazina de major interès enològic, s'ha trobat (en totes les mostres de raïms, mostos i vins en què s'han identificat metoxipirazines) a concentracions més altes que les altres i probablement és la que té més impacte sensorial al vi.

2. Els vins de les varietats Sauvignon blanc, Cabernet sauvignon, Merlot noir, Cabernet franc, Chardonnay i Xynomavro poden presentar una nota 'vegetal' característica deguda a la IBMP.

3. Els principals factors que poden afectar els nivells d'IBMP en vins són:

* L'exposició del raïm a la llum del sol: El seu increment, degut a l'efecte de factors edafoclimàtics en el vigor de la planta o bé obtingut amb les tècniques de poda i d'espampolament, pot fer disminuir els nivells d'IBMP.

* L'estadi de maduració del raïm: La concentració d'IBMP disminueix progressivament i ràpidament amb la maduresa del raïm. Aquesta disminució es produeix principalment als estadis inicials de maduració i quan s'arriba a la maduresa tècnica, els nivells d'aquest compost romanen constants.

* La durada de la maceració: Després de la fermentació, els vins negres presenten continguts d'IBMP més alts que els corresponents mostos abans de la fermentació degut a que les metoxipirazines estan localitzades principalment a les parts sòlides del raïm i són extretes durant la fermentació. Les fermentacions de duració més llarga poden resultar en nivells d'IBMP més alts als vins finals.

* La intensitat de la premsada: Els vins de segones tendeixen a tenir un caràcter ‘vegetal’ més accentuat que no pas els vins de primeres, ja que un nivell de premsatge més fort pot extreure més la IBMP de les parts sòlides del raïm.

Finalment, cal assenyalar que resten molts camps de recerca per desenvolupar, ja que el coneixement de la influència de les 3-alquil-2-metoxipirazines en la qualitat del vi, així com els factors que poden determinar els seus continguts i evolució en raïm i vi, es troba encara en una fase molt preliminar de coneixement.

Al final d'aquest capítol es presenta l'article titulat *Factors affecting the presence of 3-alkyl-2-methoxypyrazines in grapes and wines. a review*, presentat a la revista *Journal of Agriculture and Food Chemistry* el Juny de 2004. Aquest treball recull una revisió bibliogràfica sobre tots els aspectes relacionats amb la viticultura i l'enologia, des del punt de vista de com poden afectar els continguts de les 3-alquil-2-metoxipirazines en raïm, most i vi.

Bibliografia

01. Leete, E.; Bjorklund, J. A.; Reineccius, G. A.; Cheng, T. B. *Biosynthesis of 3-Isopropyl-2-methoxypyrazine and other alkyipyrazines: widely distributed flavour compounds*. Bioformation of flavours, Patterson, R.L.S., Charlwood, B. V., MacLeod, G. and Williams, A. A, Eds.; Royal Society of Chemistry, Cambridge, U. K, **1992**, 75-95.
02. Maga, J. A. Pyrazines in foods: an update. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1982**, *16*, 1-48.
03. Gallois, A. Pyrazines in Food: A review. *Sci. Aliments.* **1984**, *4*, 145-146.
04. Boelens, M.H.; Gemert, L.J. Structure-activity relationships of natural volatile nitrogen compounds. *Perf. Flav.* **1995**, *20*, 63-76.
05. Fors, S.M.; Olofsson, B.K. Alkyipyrazines, volatiles formed in the Maillard reaction. II. Sensory properties of five alkyipyrazines. *Chem. Senses.* **1986**, *11*, 65-77.
06. Maga, J. A. Pyrazines in Flavour. Developments in food Science, 3A. Food Flavours. Part A. Introduction. Chapter IV. Elsevier scientific Publishing company, Amsterdam, **1982**, 283-323.
07. Shibamoto, T. Heterocyclic compounds found in cooked meats. *J. Agric. Food Chem.* **1980**, *28*, 237-243.
08. Yaylayan, V. A.; Keyhani, A.; Wnorowski, A. Formation of sugar-specific reactive intermediates from ¹³C-labeled L-serines. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 636-641.
09. Pripis-Nicolau, L.; Revel, G.; Bertrand, A.; Maujean, A. Formation of flavor components by the reaction of amino acid and carbonyl compounds in mild conditions. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 3761-3766.
10. Bungert, M.; Jahns, T.; Becker, H. 2-Methoxy-3-(1'-methylpropyl)pyrazine, pea odour, from the marine bacterium *Halomonas venusta*. *Flavour Fragr. J.* **2001**, *16*, 329-333.
11. Cheng, T.B.; Reineccius, G. A.; Bjorklund, J. A.; Leete, E. Biosynthesis of 2-Methoxy-3-isopropylpyrazine in *Pseudomonas perolens*. *J. Agric. Food Chem.* **1991**, *39*, 1009-1012.
12. Gallois, A.; Kergomard, A.; Adda, J. Study of the Biosynthesis of 3-Isopropyl-2-Methoxypyrazine Produced by *Pseudomonas taetrolens*. *Food Chem.* **1988**, *28*, 299-309.
13. Maga, J. A. Sensory and stability properties of added methoxypyrazines to model and authentic wines. In *Flavours and Off-Flavours*, Proceedings of the 6th International Flavor Conference; Charalambous, G. Elsevier, Amsterdam, **1990**, 61-70.
14. Hashizume, K.; Tozawa, K.; Endo, M.; Aramaki, I. S-Adenosyl-L-methionine-dependent O-Methylation of 2-Hydroxy-3-alkyipyrazine in Wine Grapes: a putative final step of methoxypyrazine biosynthesis. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2001**, *65*, 795-801.
15. Rizzi, G. P. The biogenesis of food-related pyrazines. *Food Rev. Int.* **1988**, *4*, 375-400.
16. Pyrazine Specialties. Catalog, Pyrazine Specialties Inc., 792 Windsor Street S.W. Atlanta, Georgia 30315, USA, **1994**
17. Masuda, H.; Mihara, S. Olfactive Properties of Alkyipyrazines and 3-Substitued 2-Alkyipyrazines. *J. Agric. Food Chem.* **1988**, *36*, 584-587.
18. Buchbauer, G.; Klein, C.T.; Wailzer, B.; Wolschann, P. Threshold-based structure-activity relationships of pyrazines with bell-pepper flavor. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 4273-4278.
19. Allen, M. S.; Lacey, M. J. Methoxypyrazine grape flavour: influence of climate, cultivar and viticulture. *Wein-Wissenschaft.* **1993**, *48*, 211-213.
20. Lacey, M. J.; Allen, M. S.; Harris, R. L. N.; Brown, W. V. Methoxypyrazines in Sauvignon blanc Grapes and Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **1991**, *42*, 109-112.
21. Allen, M. S.; Lacey, M. J.; Harris, R. L. N.; Brown, W. V. Sauvignon Blanc varietal aroma. *Austr. Grapegr. Winem.* **1988**, *292*, 51-56.
22. Allen, M. S.; Lacey, M. J.; Boyd, S. Determination of Methoxypyrazines in Red Wines by Stable Isotope Dilution Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* **1994**, *42*, 1734-1738.
23. Marais, J. Sauvignon blanc cultivar aroma - a review. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* **1994**, *15*, 41-45.
24. Hashizume, K.; Samuta, T. Grape maturity and light exposure affect berry methoxypyrazine concentration. *Am. J. Enol. Vitic.* **1999**, *50*, 194-198.
25. Roujou-de-Boubée, D.; Leeuwen, C. Van; Dubordieu, D. Organoleptic impact of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine on Red Bordeaux and Loire wines. Effect of environmental conditions on concentrations in grapes during ripening. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 4830-4834.
26. Hashizume, K.; Samuta, T. Green odorants of grape cluster stem and their ability to cause a wine stemmy flavor. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 1333-1337.

27. Kotseridis, Y.; Baumes, R. L.; Bertrand, A.; Skouroumounis, G. K. Quantitative determination of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine in red wines and grapes of Bordeaux using a stable isotope dilution assay. *J. Chromatogr. A*. **1999**, *841*, 229-237.
28. Allen, M. S.; Lacey, M. J.; Harris, R. L. N.; Brown, W. V. Contribution of Methoxypyrazines to Sauvignon blanc Wine Aroma. *Am. J. Enol. Vitic.* **1991**, *42*, 109-112.
29. Harris, R. L. N.; Lacey, M. J.; Brown, W. V.; Allen, M. S. Determination of 2-methoxy-3-alkylpyrazines in wine by gas chromatography / mass spectrometry. *Vitis*. **1987**, *26*, 201-207.
30. Allen, M. S.; Lacey, M. J.; Boyd, S. Methoxypyrazines in red wines: occurrence of 2-methoxy-3-(1-methylethyl) pyrazine. *J. Agric. Food Chem.* **1995**, *43*, 769-772.
31. Hashizume, K.; Umeda, N. Methoxypyrazine content of Japanese red wines. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **1996**, *60*, 802-805.
32. Hashizume, K.; Kida, S.; Samuta, T. Effect of steam treatment of grape cluster stems on the methoxypyrazine, phenolic, acid, and mineral content in red wines fermented with stems. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46*, 4382-4386.
32. Kotseridis, Y.; Anocibar-Beloqui, A.; Bertrand, A. 3-Isobutyl-2-methoxypyrazine, responsible of vegetative aroma in wines, viticultural and winemaking factors. In 'In vino Analytica Scientia', First Symposium, Bordeaux, **1997**.
33. Kotseridis, Y.; Anocibar, A.; Bertrand, A.; Doazan, J. P. An Analytical Method for Studying the Volatile Compounds of Merlot noir Clone Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **1998**, *49*, 44-48.
34. Kotseridis, Y.; Anocibar-Beloqui, A.; Bayonove, Cl.; Baumes, R. L.; Bertrand, A. Effects of selected viticultural and enological factors on levels of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine in wines. *J. Int. Sci. Vigne Vin.* **1999**, *33*, 19-23.
35. Kotseridis, Y.; Baumes, R.; Skouroumounis, G. K. Synthesis of labelled [2H4] β -damascenone, [2H2] 2-methoxy-3-isobutylpyrazine, [2H3] α -ionone, and [2H3] β -ionone, for quantification in grapes, juices and wines. *J. Chromatogr. A*. **1998**, *824*, 71-78.
36. Allen, M. S.; Lacey, M. S.; Brown, W. V.; Harris, R. L. N. Occurrence of methoxypyrazines in grapes of vitis vinifera cv. Cabernet sauvignon and Sauvignon blanc. Actualités Oenologiques 89: Comptes Rendus du 4e Symposium International d'Oenologie, Bordeaux. Institut d'Oenologie Université de Bordeaux II, Dunod, Paris. **1990**, 25-30.
37. Seifert, R. M.; Buttery, R.G.; Guadagni, D.G.; Black, D.R.; Harris, J.G. Synthesis of Some 2-Methoxy-3-Alkylpyrazines with Strong Bell Pepper-Like Odors. *J. Agric. Food Chem.* **1970**, *18*, 246-249.
38. Allen, M. S. What level of methoxypyrazines is desired in red wines? The flavour perspective of the classic red wines of Bordeaux. *Austr. Grapegr. Winem.* **1995**, *381*, 7-9.
39. Murray, K. E.; Shipton, J.; Whitfield, F. B. 2-Methoxypyrazines and the flavour of green peas (*Pisum sativum*). *Chem. Ind.* **1970**, *7*, 897-898.
40. Augustyn, O. P. H.; Rapp, A.; Wyk, J. Some Volatile Aroma Components of *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc *S. Afr. J. Enol. Vitic.* **1982**, *3*, 53-60.
41. Colagrande, O. Genèse des odeurs et des goûts anormaux des vins. *Rev. Oenol.* **1989**, 17-20.
42. Mihara, S.; Masuda, H. Structure-Odor Relationships for Disubstituted Pyrazines. *J. Agric. Food Chem.* **1988**, *36*, 1242-1247.
43. Bayonove, C.; Cordonnier, P., Dubois, P. Étude d'une fraction caractéristique de l'arôme du raisin de la variété Cabernet sauvignon; mise en évidence de la 2-méthoxy-3-isobutylpyrazine. *C.R. Acad. Sc. Paris. Série D.* **1975**, *281*, 75-78.
44. Ferreira, V.; López, R.; Cacho, J. F. Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. *J. Sci. Food Agric.* **2000**, *80*, 1659-1667.
45. López, R.; Ferreira, V.; Hernández, P.; Cacho, J. F. Identification of impact odorants of young red wines made with Merlot, Cabernet sauvignon and Grenache grape varieties: a comparative study. *J. Sci. Food Agric.* **1999**, *79*, 1461-1467.
46. Kotseridis, Y.; Razungles, A.; Bertrand, A.; Baumes, R. Differentiation of the Aromas of Merlot and Cabernet Sauvignon Wines Using Sensory and Instrumental Analysis. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 5383-5388.
47. Schneider, R.; Kotseridis, Y.; Ray, J-L; Augier, C.; Baumes, R. Quantitative determination of sulfur-containing wine odorants at sub parts per billion levels. Development and application of a stable isotope dilution assay. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 3243-3248.
48. Tominaga, T.; Peyrot des Grachons, C.; Dubordieu, D. A new type of flavor precursors in *Vitis vinifera* L. Cv. Sauvignon blanc: s-Cysteine conjugates. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46*, 5215-5219.
49. Tominaga, T.; Blanchard, L.; Darriet, P.; Dubordieu, D. A powerful aromatic volatile thiol, 2-furanethiol, exhibiting roast coffee aroma in wines made from several *Vitis vinifera* Grape varieties. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 1799-1802.
50. Colagrande, O.; Fumi, M. D. The use of cork in closing bottles: a scientific survey. *Ind. Bevande.* **1993**, *22*, 393-409.
51. Arnold, R.A.; Bledsoe, A.M. The effect of various leaf removal treatments on the aroma and flavor of Sauvignon blanc wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **1990**, *41*, 74-76.
52. Allen, M. S. Grape and wine flavour analysis. *Chem. Austr.* **1995**, *62*, 16-17.

53. Augustyn, O.P.H.; Rapp, A. Aroma components of *Vitis vinifera* L. cv. Chenin blanc grapes and their changes during maturation. *S. Afr. J. Enol. Viti.*, **1982**, *3*, 47-51.
54. Allen, M. S. Viticultural effects on methoxypyrazine grape flavour: current research directions. *Austr. Grapegr. Winem.* **1993**, *354*, 10-12.
55. Heymann, H.; Noble, A. C.; Boulton, R. B. Analysis of Methoxypyrazines in Wines. 1. Development of a Quantitative Procedure. *J. Agric. Food Chem.* **1986**, *34*, 268-271.
56. Slingsby, R. W.; Kepner, R. E.; Muller, C. J.; Webb, A. D. Some volatile components of *Vitis vinifera* variety Cabernet sauvignon wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **1980**, *31*, 360-363.
57. Morrison, J. C.; Noble, A.C. The effects of leaf and cluster shading on the composition of Cabernet sauvignon grapes and on fruit and wine sensory properties. *Am. J. Enol. Vitic.* **1990**, *41*, 193-200.
58. Noble, A.C.; ElliottFisk, D.L.; Allen, M.S. Vegetative flavor and methoxypyrazines in Cabernet Sauvignon. *Fruit Flavors.* **1995**, *596*, 226-234.
59. Robinson, J. (ed). The Oxford companion to wine. Oxford University Press, Oxford / New York, **1994**.
60. Reynier, A. Manual de Viticultura, 5ª edición, Ed. Mundi-Prensa, Madrid-Barcelona-México, **1995**.
- 61 Allen, M. S. Commercial support for methoxypyrazine flavour research. *Austr. Grapegr. Winem.* **1994**, *366*, 22-23.
62. Takken, H. J.; van der Linde, L. M.; Boelens, M.; van Dort, J. M. Olfactive Properties of a Number of Polysubstituted Pyrazines. *J. Agric. Food Chem.* **1975**, *23*, 638-642.