

Les aromes primàries són d'importància capdal pel que fa a la qualitat del vi. Tant és així que poden tenir un impacte econòmic important. Com ja s'ha dit, aquest és el cas de les 3-alkil-2-metoxipirazines (MPs), les quals són responsables de la nota 'vegetal' característica de certes varietats, entre les que destaca el Cabernet sauvignon. En particular, la 3-isobutil-2-metoxipirazina (IBMP), la 3-*sec*-butil-2-metoxipirazina (SBMP) i la 3-isopropil-2-metoxipirazina (IPMP) han estat identificades a l'aroma d'aquesta varietat de raïm. I s'ha vist que, d'entre elles, la més important pel que fa al seu impacte aromàtic és la IBMP (1-9).

Igualment, s'ha esmentat que els llindars de percepció sensorial d'aquests compostos són molt baixos, a nivell de 1-2 ng/L en aigua destil·lada (10-14). I el nas humà pot percebre la nota característica de la IPMP i de la IBMP quan es troben a concentracions de 2 i 10 ng/L, respectivament, en vi negre (11, 15). Així doncs, aquells vins en què els continguts d'aquests compostos superin el seu llindar de percepció sensorial poden presentar la nota 'vegetal' característica que els confereixen.

Si bé s'ha vist que la presència d'aquest caràcter 'vegetal' en quantitats moderades (2-15 ng/L) no és incompatible amb els vins de la màxima qualitat (8, 16), aquesta nota es considera generalment inacceptable en vins negres (9, 15). Donat que el Cabernet sauvignon és una varietat molt extensament plantada i s'utilitza sobretot en l'elaboració de vins de qualitat, els estudis sobre la seva aroma característica, així com de les possibilitats de control i millora de la mateixa, són de gran interès dins el camp de l'enologia.

Aquest capítol recull els estudis sobre l'evolució dels continguts de MPs al Cabernet sauvignon al llarg de la maduració del raïm i del procés de vinificació. També s'exposen els assaigs sobre la influència dels factors poda i conducció, exposició al sol, irrigació i densitat de plantació en els continguts i evolució de les MPs. Es detallen les característiques de les vinyes estudiades, la metodologia de la presa de mostra, els processos de vinificació seguits i els resultats i

conclusions de les anàlisis realitzades. Tota aquesta recerca s'ha dut a terme mitjançant els materials, les condicions cromatogràfiques i els mètodes de determinació de les MPs en mostos i vins desenvolupats, els quals s'han detallat al capítol anterior. L'anàlisi estadística dels resultats s'ha dut a terme mitjançant els tests d'ANOVA de dos factors i Fisher (ambdós, $p=0,05$), amb el programa Statview®.

5.1. Presa de mostra

Totes les feines de presa de mostra i anàlisi dels mostos i vins han estat realitzades l'any 1998 a les instal·lacions de la Facultat d'Enologia de Tarragona, de la Universitat Rovira i Virgili.

Les dades climàtiques corresponents a l'any 1998 es poden veure a la Taula 1. S'observa que hi va haver abundants pluges sobretot al gener i també al febrer; el març gairebé no va ploure i les pluges d'abril i maig van ser moderades. Finalment, després d'un juny i juliol sense pluges, el mes d'agost va ser força plujós.

	T mitjana (°C)		Mitjana de T màx. (°C)		Mitjana de T mín. (°C)		Precipitació (L/m ²)		Irradiació mitjana Diària (MJ/m ²)	
	1998	1997-2002	1998	1997-2002	1998	1997-2002	1998	1997-2002	1998	1997-2002
Gener	9,7	8,8 (1,2)	14,0	13,6 (1,1)	6,2	5,1 (1,4)	86,0	52,6 (60,4)	5,8	6,3 (1,9)
Febrer	9,9	10,1 (1,0)	15,4	15,9 (1,1)	5,6	5,5 (0,9)	34,4	8,4 (13,0)	10,4	11,3 (1,3)
Març	12,0	12,5 (1,2)	18,1	18,2 (1,4)	6,9	7,6 (1,2)	3,4	30,0 (22,2)	14,4	15,3 (0,9)
Abril	12,8	13,5 (0,5)	18,2	19,0 (0,7)	7,4	8,4 (0,6)	47,8	62,4 (20,8)	18,7	18,4 (0,5)
Maig	16,7	17,3 (0,7)	22,6	22,7 (0,7)	11,5	12,2 (0,8)	45,6	52,9 (33,0)	19,7	19,8 (0,5)
Juny	20,6	21,0 (0,6)	26,1	26,3 (1,0)	15,2	15,5 (0,3)	3,6	28,6 (28,0)	21,7	20,9 (1,2)
Juliol	23,6	23,1 (0,4)	29,2	28,6 (0,4)	17,8	17,6 (0,4)	1,4	19,2 (24,0)	22,6	22,6 (0,4)
Agost	23,5	23,7 (0,9)	29,9	29,3 (0,9)	17,6	18,5 (1,1)	54,0	21,9 (20,6)	17,2	18,5 (1,3)
Setembre	20,8	20,5 (0,4)	25,9	26,1 (0,7)	16,7	15,7 (0,6)	19,8	73,6 (30,9)	10,5	13,5 (3,1)

Taula 1. Dades climàtiques corresponents a l'any 1998, comparades amb les mitjanes (i desviació estàndard) del període 1997-2002. Estació meteorològica d'Alcover (Alt Camp), del Servei Meteorològic de Catalunya (SMC).

5.1.1. Maduració i vinificació

Per tal d'obtenir mostres a l'atzar i no repetir la mateixa vinya als diferents mostreigs, s'ha posat una marca cada 5 plantes de cada vinya. La primera mostra s'ha pres només de les plantes marcades; la segona mostra s'ha pres només del següent cep; i de la tercera a la cinquena mostres s'han pres de les plantes tercera a cinquena a partir de la marcada. Els raïms mostrejats també s'han triat a l'atzar dins cada planta, a fi d'assegurar una distribució homogènia entre els fruits més i menys exposats a la llum del sol.

A cada presa de mostra s'han recollit, de cada raïm, tres grans triats a l'atzar, i s'ha mostrejat fins a un total de 100 grans. S'ha tingut especial cura de que les mostres siguin representatives de les diferents posicions relatives al gotim: dalt, baix, centre, interior, exterior. En tots els casos s'han pres tres rèpliques de cada mostra, a fi de poder analitzar-ne la desviació estàndard.

En tots els casos s'ha realitzat la vinificació en negre clàssica. Les mostres de Cabernet sauvignon dels assaigs d'insolació i de conducció s'han vinificat de forma manual en petits recipients, de manera que el volum final de cada microvinificació ha estat d'aproximadament 2,5 L. Finalment, les vinificacions dels assajos d'irrigació i densitat de plantació s'han realitzat en tancs de 200 L de capacitat.

Per tal de poder realitzar un seguiment de l'evolució de les MPs durant la maduració del raïm i la vinificació, s'ha realitzat la presa de mostra en diferents estadis durant aquests processos. El primer mostreig s'ha realitzat al verolat i el darrer a la verema. Al llarg de la maduració del raïm s'han recollit tres estadis de maduració. A totes les mostres de mostos s'ha afegit 1g/L de NaF a fi de conservar-los, i s'han guardat a -20°C fins al moment de l'anàlisi. Pel que fa al procés de vinificació, s'ha pres mostra del most després d'un dia de maceració, al final de la fermentació alcohòlica i al final de la fermentació malolàctica. A les mostres fermentades s'hi ha afegit 25

mg/L de SO₂ com a conservant i s'han guardat en botelles de vidre de color ambre a 4°C fins a ser analitzades.

5.1.2. Vinyes i tractaments

Totes les mostres han estat produïdes a les vinyes i celler experimentals del Mas dels Frares, de la Facultat d'Enologia, a Constantí (Tarragona) en 1998. Tret de les vinyes de l'assaig sobre la densitat de plantació, totes les vinyes són de 2.500 plantes per hectàrea. I cap d'elles no s'ha regat ni protegit de la llum, tret de les vinyes de l'assaig sobre la irrigació i la insolació, respectivament. Finalment, totes elles són emparrades i podades en cordó bilateral (Cordó Royat doble), tret de la vinya podada en vas de l'assaig sobre la poda i conducció. A continuació es detallen les característiques de les diferents vinyes emprades a cadascun dels assaigs realitzats, així com els diferents tractaments aplicats

Insolació. Els estudis sobre poda i conducció i sobre protecció de la llum del sol comparteixen les mateixes mostres control i són inclosos dins l'assaig sobre insolació, ja que ambdós factors condicionen l'exposició del fruit a la llum del sol. Els detalls de les vinyes són presentats a la Taula 2. A l'estudi sobre l'efecte de la poda i conducció, una vinya de Cabernet sauvignon podada en vas s'ha comparat amb una vinya de la mateixa varietat, emparrada i podada en cordó bilateral. I a l'estudi sobre protecció de la llum del sol, alguns raïms de la vinya podada en cordó bilateral s'han protegit de la llum solar a fi de poder comparar-ne els continguts de MPs amb els dels fruits procedents de la mateixa vinya que no han tingut protecció de la llum.

ASSAIG INSOLACIÓ	Emparrat, cordó bilateral		Vas
	Exposat a la llum	Protegit de la llum	
Distribució ceps	12 fileres: 41-42 ceps/filera		5 fileres: 65-83 ceps/filera
Ceps*	502	72	365

Taula 2: Vinyes dels assaigs sobre poda i conducció i sobre insolació. * Total de ceps emprats a l'assaig.

Els raïms protegits de la llum del sol han estat triats a l'atzar i s'ha tingut especial cura a fi d'assegurar una representació equitativa i equilibrada dels fruits més i menys exposats a la llum del sol. L'experiència recollida en assaigs preliminars ha aconsellat que l'embolcall permeti una bona ventilació del raïm a fi d'evitar el sobreescalfament i la sobremaduració.

La protecció de la llum s'ha aconseguit amb una peça de roba de tipus arpillera (o 'de sac'), la qual proporciona una ombra natural i permet l'airejat de la mostra. Aquesta peça s'ha disposat embolcallant el raïm, però amb la part inferior oberta, de tal manera que proporciona ombra però alhora facilita l'airejat i evita l'increment de temperatura degut a la respiració.

El tractament de protecció de la llum s'ha iniciat a l'estadi de verolat del raïm. Així doncs, les mostres corresponents a aquest estadi de maduració són comuns als dos tipus de mostra. A tots els altres estadis de maduració, les mostres de raïm protegit i no protegit de la llum s'han recollit alhora i de la mateixa planta, i en posicions semblants relatives a la llum del sol. Després de cada recollida de mostra, la planta s'ha eliminat de l'experimentació i no se n'ha recollit cap altra mostra.

S'ha realitzat un seguiment de la temperatura del raïm a fi de detectar possibles diferències de temperatura que poguessin esdevenir una font de biaix dels resultats. Per a això s'ha triat, en cada ocasió, 4 raïms a l'atzar. La Taula 3 presenta els resultats obtinguts als controls realitzats en diferents ocasions al llarg de la maduració. No s'han trobat diferències significatives de temperatura entre els raïms protegits i els no protegits de la llum, al llarg de tot el procés de maduració del raïm.

DATA	T. AMBIENT (OMBRA)	Exposat a la llum	Protegit de la llum
11-08	30	30,6 (3,7)	29,3 (6,8)
04-09	29	28,1 (3,0)	28,0 (2,9)
06-09	27	27,4 (2,6)	28,0 (3,3)

Taula 3. Controls de temperatura (°C) realitzats durant la maduració del raïm protegit de la llum. S'indica la temperatura ambient a l'ombra i la temperatura al si dels raïms. Mitjana de n= 4 i desviació estàndard relativa (%). No hi ha diferències significatives (t Student per a mostres aparellades, $\alpha=0,05$).

Irrigació. Les mostres per a aquest estudi procedeixen d'una vinya dividida en una sèrie de sub-parcel·les, seguint diferents tractaments d'irrigació. Els detalls d'aquesta vinya es troben a la Taula 4. Hi ha un total de 16 subparcel·les, cadascuna d'elles de 5 fileres amb 6 plantes per filera: 5 vinyes són Cabernet sauvignon i la sisena, d'una altra varietat, s'utilitza per a evitar les interferències entre tractaments. Així doncs, hi ha 4 grups de 4 subparcel·les, distribuïdes alternativament, segons una estructura de quadrat llatí. Si bé la vinya s'ha tractat amb 4 nivells diferents d'irrigació, per a l'estudi que aquí es presenta s'han emprat només tres subparcel·les no irrigades i tres amb la màxima irrigació. És a dir que s'han estudiat només els tractaments extrems a fi de disposar de mostres amb més probabilitats de presentar diferències entre elles. El tractament d'irrigació ha estat el següent: cada planta irrigada ha rebut un total de 6 L per hora durant 4 hores per setmana, durant sis setmanes al llarg de la maduració del raïm, mitjançant d'un sistema de gota a gota.

ASSAIG IRRIGACIÓ	No irrigat	Irrigat
Distribució ceps	Quadrat llatí 20 fileres: 24 ceps/filera	
Ceps *	20	20

Taula 4: Vinyes de l'estudi sobre la irrigació. * Total de ceps emprats a l'assaig.

Densitat de plantació. Aquest estudi s'ha dut a terme en una vinya de Cabernet sauvignon dividida en subparcel·les de tres densitats diferents: 2.000, 3.000 i 4.000 plantes per hectàrea. La vinya es divideix en 9 subparcel·les, de manera que n'hi ha 3 grups de cada densitat de plantació distribuïts alternativament, segons l'estructura de quadrat llatí. La Taula 5 en presenta les característiques.

ASSAIG DENSITATS	2.000	3.000	4.000
Distribució ceps	Quadrat llatí. 9 fileres: 30 ceps/filera		
Ceps *	90	90	90

Taula 5: Vinyes de l'estudi sobre la densitat de plantació. * Total de ceps emprats a l'assaig.

5.2. Resultats i discussió

Les Taules 6 a 16 presenten els continguts de MPs detectats, així com els resultats de les anàlisis estadístiques realitzades. A tots els tipus de mostres estudiats s'ha trobat IBMP, SBMP i IBMP. La 3-etil-2-metoxipirazina s'ha identificat també a gairebé totes elles, però els seus continguts són inferiors als límits de quantificació gairebé en tots els casos. La concentració de la IBMP és més alta que la de les altres MPs a gairebé totes les mostres estudiades, cosa que està d'acord amb la bibliografia (1, 6, 17-19). I els nivells de SBMP són generalment més alts que els de la IPMP.

Les concentracions d'IBMP trobades en vins, 4,6-15,5 ng/L, també són d'acord amb la literatura, ja que s'ha descrit que els vins negres contenen 3,6-56,3 ng/L d'aquest compost (2, 15, 20). Els continguts de SBMP i d'IPMP als vins finals, propers o inferiors als límits de quantificació, també són d'acord amb la bibliografia: 0,05-1,9 (2) i 0,92-10,1 ng/L (21), respectivament, en vins negres.

Com s'ha comentat a la introducció d'aquest capítol, el llindar de percepció sensorial de la IBMP, la IPMP i la SBMP en aigua és de 1-2 ng/L i s'ha descrit que la IPMP i la IBMP es perceben en vins negres a nivell de 2 i 10 ng/L respectivament. Si bé no hi ha dades disponibles respecte del llindar de percepció sensorial de la SBMP en vins negres, es pot assumir que possiblement són superiors a 2 ng/L, ja que l'efecte de la matriu vinosa probablement incrementa el llindar de percepció sensorial. Considerant totes aquestes dades, els resultats suggereixen que només la IBMP, i en alguns casos possiblement la SBMP, poden tenir una influència en l'aroma dels vins finals. Per tant, es pot dir que la IBMP és la MP més important en termes d'influència sensorial en les mostres de Cabernet sauvignon estudiades.

5.2.1. Evolució durant la maduració i la vinificació

Els continguts d'IBMP segueixen en tots els casos una evolució similar: decreixen durant la maduració, arribant als nivells més baixos a la verema (Fig. 1, 2 i 3). Aquesta disminució coincideix amb les dades trobades a la bibliografia (6, 17). El descens observat s'esdevé principalment al final del primer estadi del procés de maduració, tal com està descrit a la literatura (1, 17). Així doncs, es pot dir que la data de la verema pot condicionar els continguts de MPs als vins finals.

Per tant, la determinació dels nivells de MPs en raïm, junt amb l'aprofundiment en el coneixement de com les MPs passen als vins, pot ser de gran utilitat per tal de determinar les condicions de maduresa idònies, pel que fa als continguts de MPs, per a produir vins de qualitat.

És interessant observar que, durant el procés de maduració del raïm, els continguts de SBMP i IPMP evolucionen d'una forma diferent de la IBMP (Fig. 1, 2 i 3). Si aquesta darrera disminueix al llarg de tota la maduració del fruit, la SBMP i la IPMP tendeixen a augmentar durant la primera part del procés i després disminueixen.

Després d'un dia de maceració amb les parts sòlides del raïm hi ha un increment important dels continguts d'IBMP al most. Aquests nivells encara augmenten durant la fermentació alcohòlica, però al final de la mateixa i amb la separació de les parts sòlides ja no hi ha més increment. Finalment, no s'han observat canvis en els continguts d'IBMP al llarg de la fermentació malolàctica (Fig. 1, 2 i 3). S'han trobat referències bibliogràfiques de l'increment dels continguts d'IBMP durant el procés de vinificació que coincideixen amb els resultats aquí exposats. En efecte, s'ha observat que els vins de Cabernet sauvignon presenten continguts més alts de MPs que no pas els seus corresponents mostos abans de la fermentació (1, 20). S'ha descrit que les pells, llavors i rapes del raïm contenen MPs i que aquestes poden passar parcialment al most durant el procés de maceració i fermentació (5, 6, 22).

S'han considerat dues hipòtesis diferents per explicar aquest augment dels continguts d'IBMP: l'extracció de les MPs per etanol; i la influència d'alguns llevats específics que podrien alliberar les MPs dels seus precursors (23). Els resultats aquí presentats indiquen que l'increment dels nivells d'IBMP s'ha trobat sobretot durant les primeres 24 hores de maceració, és a dir, abans de l'inici de la fermentació alcohòlica. Per tant, és impossible que hi hagi hagut una influència deguda a l'etanol o als llevats.

Tot plegat suggereix que les MPs es trobarien principalment a les parts sòlides, i que la destrucció de les estructures del raïm deguda al procés de premsat resultaria en un contacte més gran amb les pells, cosa que incrementaria els nivells de MPs al suc.

Per altra banda, s'ha vist que la fermentació alcohòlica tindria un efecte menor. Finalment, després del descubart, i durant la fermentació malolàctica, ja no hi ha cap més increment, cosa que contribueix a confirmar la hipòtesi que les MPs procedeixen de les parts sòlides. Aquestes observacions suggereixen que la duració del procés de maceració pot condicionar els continguts de MPs als vins finals, tal com s'ha descrit a la literatura (20).

És interessant observar que no hi ha un increment similar dels nivells de la SBMP i IPMP durant la vinificació, ni tan sols el primer dia de maceració, cosa que suggereix que els continguts d'aquestes MPs a les pells del raïm poden ser més baixos que els de la IBMP. Aquesta observació, junt amb la de llur diferent evolució durant la maduració del raïm, indica que la SBMP i la IPMP segueixen una dinàmica totalment diferent de la IBMP (Fig. 1, 2 i 3).

5.2.2. Insolació

Les evolucions dels continguts de les diferents MPs estudiades a l'assaig sobre l'efecte de la llum del sol es presenten a les Taules 6, 7, 8 i 9 i a la Fig. 1.

Poda. Al llarg de la maduració del raïm, no s'han trobat diferències significatives en l'evolució dels continguts d'IBMP entre les mostres de raïm procedent de vinyes emparrades (exposat a la llum) i podades en vas (Taula 6 i Fig. 1). Ara bé, els continguts mitjans d'IBMP als vins finals procedents de vinyes emparrades són significativament més alts que els dels vins procedents de vinyes en vas (Taula 7).

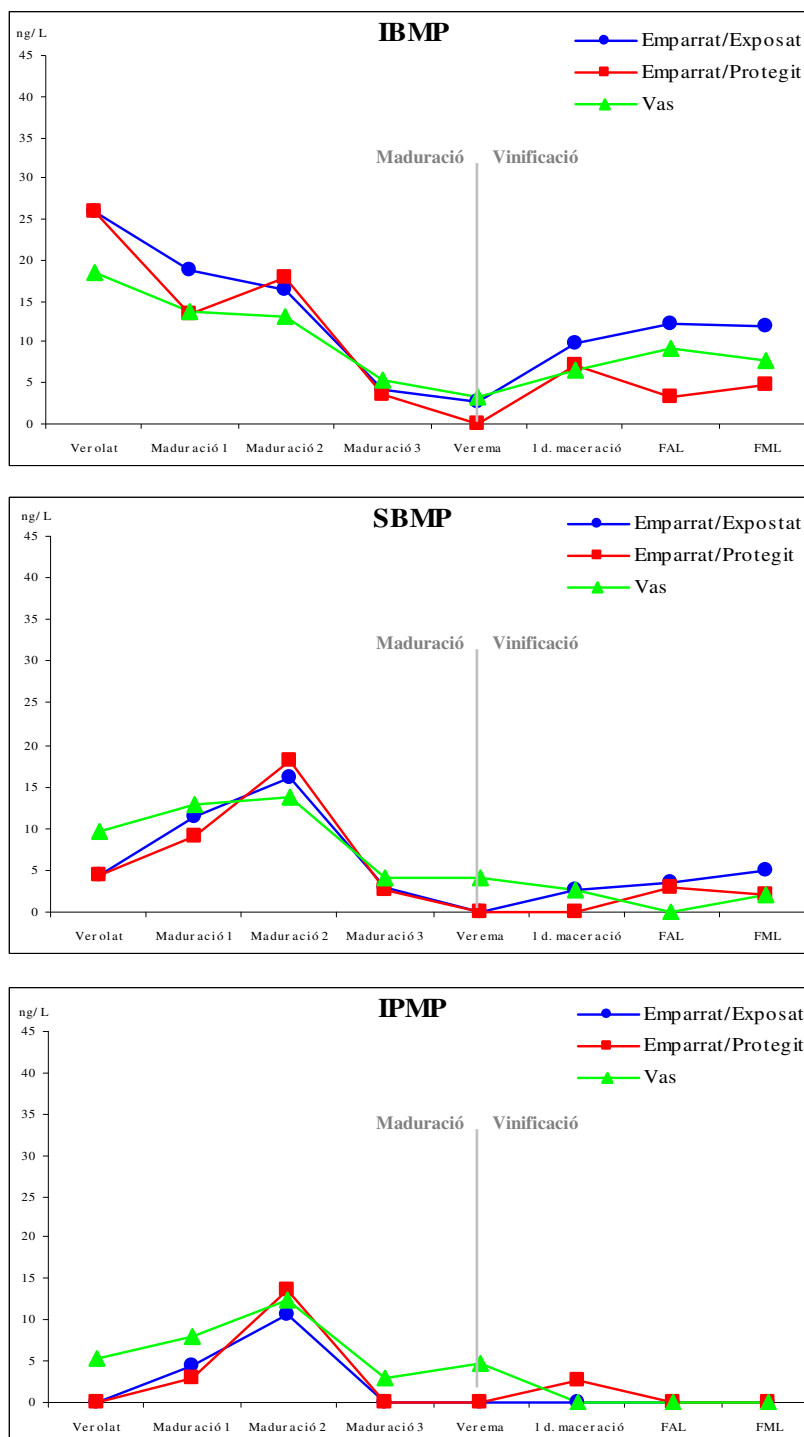


Fig. 1. Continguts de 3-alkil-2-metoxipirazines en mostres procedents de raïms exposats al sol, d'una vinya emparrada i podada en cordó bilateral; de raïms protegits del sol, a la mateixa vinya; i d'una vinya podada en vas. Evolució durant la maduració i la vinificació. FAL: final de la fermentació alcohòlica; FML: final de la fermentació malolàctica.

Durant el procés de vinificació, l'increment relatiu dels nivells d'aquest compost observat en les mostres procedents de vinyes podades en vas i emparrades és similar, de fet paral·lel (Fig. 1). Però els continguts d'IBMP de les mostres procedents de les vinyes emparrades és significativament més alt i els nivells finals d'aquest compost són més alts als vins procedents d'aquestes mostres de raïm.

Aquesta diferència pot ser important ja que el contingut d'IBMP als vins finals procedents de vinyes emparrades, 12,0 ng/L, pot ser superior al llindar de percepció sensorial en vins que s'ha descrit a la bibliografia, 10-16 ng/L (11, 15), però no pas el dels vins procedents de les vinyes en vas, 7,8 ng/L (Taula 7). Aquestes diferències poden estar relacionades amb el fet que les mostres procedents de raïms podats en vas presentaven un nivell de maduració lleugerament més alt a la verema (Taula 6).

INSOLACIÓ	Data	Emparrat, cordó bilateral				Vas	
		Exposat a la llum		Protegit de la llum		Sucres (g/L)	IBMP (ng/L)
		Sucres (g/L)	IBMP (ng/L)	Sucres (g/L)	IBMP (ng/L)		
Verolat	11-08	126	26,0 (7,5) a	126	26,0 (7,5) a	134	18,4 (2,7) a
Maduració 1	21-08	145	18,8 (5,4) a	153	13,4 (3,9) ab	175	13,7 (4,4) ab
Maduració 2	02-09	182	16,3 (4,7) ab	173	18,0 (4,8) b	194	13,0 (2,9) b
Maduració 3	08-09	185	4,1 (1,0) b	185	3,6 (1,4) c	196	5,4 (1,1) c
Verema	15-09	190	2,8 (0,6) b	192	*	201	3,2 (0,8) c
ANOVA DE DOS FACTORS: Maduració $p < 0,0001$; Tractament $p = 0,4867$; Interacció $p = 0,2667$							
Emparrat/Exposat				Vas			
Vas		0,0665		-			
Emparrat/Protegit		0,4646		0,2822			

Taula 6. Evolució dels continguts d'IBMP (ng/L) al llarg de la maduració del raïm. Mitjanes (n=3) i desviacions estàndard (entre parèntesi). *: continguts inferiors als límits de quantificació. Anàlisi estadística: ANOVA de dos factors i test de Fisher (ambdós, $p = 0,05$). La mateixa lletra a la mateixa columna indica l'absència de diferències estadístiques significatives ($p > 0,05$).

Protecció de la llum. L'evolució dels continguts d'IBMP és semblant a les mostres procedents de raïm protegit de la llum i el control (Taula 6 i Fig. 1). Però després de la fermentació alcohòlica, els nivells d'IBMP a les mostres procedents de raïm protegit de la llum del sol, 4,6 ng/L, són significativament més baixos que els de les mostres procedents de raïm exposat a la llum del sol, 12,0 ng/L (Taula 7). I els continguts d'aquest compost als vins finals són clarament inferiors.

Aquestes diferències no poden ser degudes a diferents nivells de maduresa ja que ambdós tipus de mostres presenten un similar estat de maduració al moment de la verema. Per tant, sembla que una menor exposició a la llum del sol produeix uns nivells més baixos d'IBMP als vins finals, fins i tot si la diferència no es nota a l'anàlisi dels mostos durant el procés de maduració.

Aquests resultats són sorprenents, ja que s'esperava que una exposició menor a la llum del sol conduiria a un nivell més alt de producció de MPs i retenció de les mateixes fins a la verema (1, 24, 25). En efecte, s'ha descrit que el raïm menys exposat a la llum del sol presenta continguts de MPs més alts (1) i una aroma diferent, amb unes notes vegetals més potents (26, 27). També s'ha vist que la llum pot fotodegradar la IBMP als teixits del raïm (5). En canvi, els resultats aquí presentats posen de relleu el fet que una menor exposició a la llum del sol obtinguda mitjançant una protecció artificial del raïm resulta en nivells més baixos d'IBMP a les pells del raïm.

Tot plegat suggereix que l'equilibri entre la formació i la degradació de les MPs (5) és complex i que pot estar influït per diferents factors. Així doncs, la formació biològica de la IBMP al raïm requeriria la llum del sol no només als estadis primerencs del desenvolupament del raïm (5) sinó també durant el procés de maduració.

INSOLACIÓ	Emparrat, cordó bilateral		Vas
	Exposat a la llum	Protegit de la llum	
Verema	2,8 (0,6) a	*	3,2 (0,8) a
1 dia maceració	10,0 (2,2) b	7,3 (2,0) a	6,4 (0,8) b
FAL	12,3 (2,8) b	3,4 (0,9) b	9,3 (1,1) c
FML	12,0 (2,1) b	4,6 (1,4) ab	7,8 (1,1) bc
ANOVA DE DOS FACTORS: Vinificació p < 0,0001; Tractament p < 0,0001; Interacció p=0,2777			
	Emparrat/Exposat		Vas
Vas	0,0133		-
Emparrat/Protegit	< 0,0001		0,0002

Taula 7. Evolució dels continguts d'IBMP (ng/L) al llarg de la vinificació. Mitjanes (n=3) i desviacions estàndard (entre parèntesi). *: continguts inferiors als límits de quantificació. Anàlisi estadística: ANOVA de dos factors i test de Fisher (ambdós, p = 0,05). La mateixa lletra a la mateixa columna indica l'absència de diferències estadístiques significatives (p>0,05). FAL: final de la fermentació alcohòlica; FML: final de la fermentació malolàctica.

Donat que els nivells finals d'IBMP dels vins procedents de raïm exposat a la llum poden ser per damunt del llindar de percepció sensorial d'aquest compost, és possible que tinguin una influència en l'aroma del vi, de manera que aparegui el caràcter vegetal. En canvi, els nivells finals d'aquest compost als vins procedents de raïm protegit de la llum del sol són inferiors a aquest llindar i probablement la seva aroma no és perceptible.

Al moment de la verema, els nivells de SBMP i d'IPMP només es troben per damunt del llindar de quantificació en el cas de les mostres procedents de la vinya podada en vas (Taulas 8 i 9). És interessant notar que els continguts d'aquests dos compostos no incrementen significativament durant el procés de vinificació, i són inferiors als límits de quantificació en totes les mostres des de l'inici de la fermentació alcohòlica (Fig. 1, 2 i 3), motiu pel qual no s'exposen les taules dels resultats obtinguts.

INSOLACIÓ		Emparrat, cordó bilateral				Vas	
		Exposat a la llum		Protegit de la llum			
		Data	Sucres (g/L)	SBMP (ng/L)	Sucres (g/L)	SBMP (ng/L)	Sucres (g/L)
Verolat	11-08	126	4,3 (1,8) a	126	4,3 (1,8) a	134	9,6 (4,1) a
Maduració 1	21-08	145	11,4 (4,7) b	153	9,2 (3,6) b	175	13,0 (6,6) a
Maduració 2	02-09	182	16,2 (3,8) b	173	18,2 (4,3) c	194	13,9 (2,9) a
Maduració 3	08-09	185	2,8 (0,8) a	185	2,6 (0,4) a	196	4,0 (0,8) b
Verema	15-09	190	*	192	*	201	4,1 (2,0) b
ANOVA DE DOS FACTORS: Maduració $p < 0,0001$; Tractament $p = 0,5437$; Interacció $p = 0,3381$							
Emparrat/Exposat				Vas			
Vas		0,8848		-			
Emparrat/Protegit		0,3397		0,2736			

Taula 8. Evolució dels continguts de SBMP (ng/L) al llarg de la maduració del raïm. Mitjanes (n=3) i desviacions estàndard (entre parèntesi). *: continguts inferiors als límits de quantificació. Anàlisi estadística: ANOVA de dos factors i test de Fisher (ambdós, $p = 0,05$). La mateixa lletra a la mateixa columna indica l'absència de diferències estadístiques significatives ($p > 0,05$).

INSOLACIÓ		Emparrat, cordó bilateral				Vas	
		Exposat a la llum		Protegit de la llum			
		Data	Sucres (g/L)	IPMP (ng/L)	Sucres (g/L)	IPMP (ng/L)	Sucres (g/L)
Verolat	11-08	126	*	126	*	134	5,4 (2,7) a
Maduració 1	21-08	145	4,5 (0,4) a	153	3,1 (1,0) a	175	8,0 (5,4) ab
Maduració 2	02-09	182	10,7 (3,7) b	173	13,7 (6,8) b	194	12,3 (1,7) b
Maduració 3	08-09	185	*	185	*	196	3,0 (0,5) a
Verema	15-09	190	*	192	*	201	4,7 (3,6) a

Taula 9. Evolució dels continguts d'IPMP (ng/L) al llarg de la maduració del raïm. Mitjanes (n=3) i desviacions estàndard (entre parèntesi). *: continguts inferiors als límits de quantificació. Anàlisi estadística: test de Fisher ($p = 0,05$). La mateixa lletra a la mateixa columna indica l'absència de diferències estadístiques significatives ($p > 0,05$). Els resultats no s'han pogut analitzar mitjançant el test ANOVA de dos factors degut a la manca de dades a nivells superiors als límits de quantificació.

5.2.5. Irrigació

La comparació de les evolucions dels continguts de les principals MPs a les mostres procedents de vinyes irrigades i no irrigades es pot observar a la Fig. 2 i les dades es poden contrastar a les Taules 10 - 13.

Les diferències en la concentració d'IBMP entre les mostres irrigades i no irrigades són petites a l'estadi de verolat (Taula 10 i Fig. 2). Això és lògic si es té en compte que el verolat es va esdevenir pocs dies després de l'inici del tractament d'irrigació i per tant no s'esperava trobar diferències significatives en aquest estadi. Als dos tipus de mostres, els nivells d'IBMP cauen durant la maduració del raïm (Fig. 2), però en el cas de les mostres irrigades, els nivells són significativament més alts (Taula 10). Això pot ser degut al fet que les mostres irrigades maduren a un ritme més lent i per tant el tractament d'irrigació tindria un efecte endarreridor de la caiguda dels nivells d'IBMP. Val a dir, però, que ambdós tipus de raïm van arribar a la verema amb un nivell de sucres similar.

Al moment de la verema, els nivells d'IBMP són baixos en ambdós casos, si bé només a les mostres procedents de les vinyes irrigades eren per damunt del llindar de determinació (Fig. 2). S'observa que després d'un dia de maceració les diferències són encara petites. Però al final de la fermentació alcohòlica i també de la malolàctica, les mostres irrigades presenten uns nivells d'IBMP significativament més alts que les mostres no irrigades (Taula 11).

Considerant el llindar sensorial per aquest compost, aquesta diferència pot significar que és més probable que les mostres irrigades, amb una mitjana de 15,3 ng/L d'IBMP, tinguin una influència en l'aroma del vi que les no irrigades, amb una mitjana de 9,6 ng/L d'aquest compost.

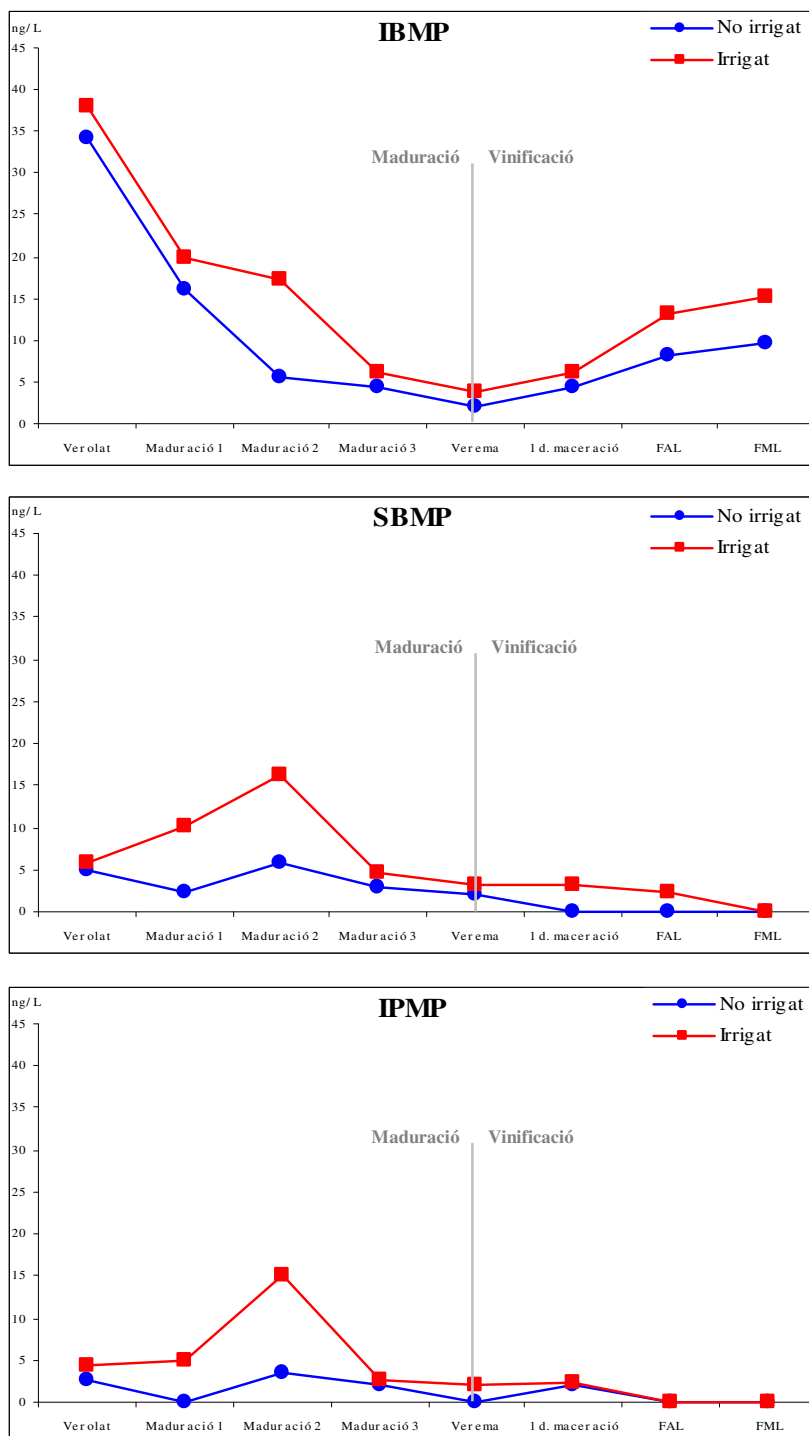


Fig. 2. Continguts de 3-alquil-2-metoxipirazines en mostres procedents de plantes irrigades i no irrigades. Evolució durant la maduració (verolat, maduració 1, 2 i 3 i verema) i la vinificació (1 dia de maceració, final de la fermentació alcohòlica i malolàctica). FAL: final de la fermentació alcohòlica; FML: final de la fermentació malolàctica.

IRRIGACIÓ	Data	No irrigat		Irrigat	
		Sucres (g/L)	IBMP (ng/L)	Sucres (g/L)	IBMP (ng/L)
Verolat	11-08	133	34,2 (3,6) a	131	38,0 (6,4) a
Maduració 1	24-08	160	16,1 (8,8) b	159	20,0 (8,4) b
Maduració 2	03-09	182	5,6 (3,4) c	190	17,3 (7,2) b
Maduració 3	10-09	192	4,4 (0,4) c	199	6,1 (3,3) c
Verema	16-09	207	*	206	3,9 (2,0) c

ANOVA DE DOS FACTORS: Maduració $p < 0,0001$; Tractament $p = 0,0306$; Interacció $p = 0,5538$

Taula 10. Assaig d'irrigació. Evolució dels continguts d'IBMP (ng/L) al llarg de la maduració del raïm. Mitjanes (n=3) i desviacions estàndard (entre parèntesi). *: continguts inferiors als límits de quantificació. Anàlisi estadística: ANOVA de dos factors i test de Fisher (ambdós, $p = 0,05$). La mateixa lletra a la mateixa columna indica l'absència de diferències estadístiques significatives ($p > 0,05$).

IRRIGACIÓ	No irrigat	Irrigat
Verema	*	3,9 (2,0) a
1 dia maceració	4,3 (1,9) a	6,1 (1,3) b
FAL	8,3 (3,3) a	13,1 (3,2) c
FML	9,6 (3,8) a	15,3 (4,1) c

ANOVA DE DOS FACTORS: Vinificació $p < 0,0001$; Tractament $p = 0,0067$; Interacció $p = 0,6477$

Taula 11. Assaig d'irrigació. Evolució dels continguts d'IBMP (ng/L) al llarg de la vinificació. Mitjanes (n=3) i desviacions estàndard (entre parèntesi). *: continguts inferiors als límits de quantificació. Anàlisi estadística: ANOVA de dos factors i test de Fisher (ambdós, $p = 0,05$). La mateixa lletra a la mateixa columna indica l'absència de diferències estadístiques significatives ($p > 0,05$). FAL: final de la fermentació alcohòlica; FML: final de la fermentació malolàctica.

De manera semblant al que passa amb la IBMP, no hi ha diferències importants en els nivells de SBMP a l'estadi de verolat entre les mostres procedents de les vinyes irrigades i les no irrigades (Taula 12 i Fig. 2). No obstant, durant el procés de maduració, la concentració de SBMP és significativament més alta a les mostres irrigades, mentre que a les no irrigades és sempre més baix. Els nivells de SBMP són molt baixos al moment de la verema i no augmenten durant la fermentació, de tal manera que romanen per dessota dels límits de detecció als vins finals (Fig. 2). Per aquest motiu no es presenta la taula d'aquests resultats.

IRRIGACIÓ	Data	No irrigat		Irrigat	
		Sucres (g/L)	SBMP (ng/L)	Sucres (g/L)	SBMP (ng/L)
Verolat	11-08	133	4,9 (1,4) a	131	5,8 (2,4) a
Maduració 1	24-08	160	2,6 (0,5) a	159	10,2 (4,7) ab
Maduració 2	03-09	182	5,8 (2,9) a	190	16,1 (7,5) b
Maduració 3	10-09	192	2,8 (1,3) a	199	4,6 (2,5) a
Verema	16-09	207	*	206	3,3 (1,1) a

ANOVA DE DOS FACTORS: Maduració p **0,0035**; Tractament p = **0,0015**; Interacció p = 0,0908

Taula 12. Assaig d'irrigació. Evolució dels continguts de SBMP (ng/L) al llarg de la maduració del raïm. Mitjanes (n=3) i desviacions estàndard (entre parèntesi). *: continguts inferiors als límits de quantificació. Anàlisi estadística: ANOVA de dos factors i test de Fisher (ambdós, p = 0,05). La mateixa lletra a la mateixa columna indica l'absència de diferències estadístiques significatives (p>0,05).

Finalment, s'observa que els nivells d'IPMP a les mostres irrigades són sempre lleugerament més alts (Fig. 2), sobretot al tercer estadi de maduració (Taula 13). Igual que en el cas de la SBMP, la taula dels continguts d'aquest compost al llarg de la vinificació no es presenta perquè són molt baixos, i no s'ha detectat als vins finals.

IRRIGACIÓ	Data	No irrigat		Irrigat	
		Sucres (g/L)	IPMP (ng/L)	Sucres (g/L)	IPMP (ng/L)
Verolat	11-08	133	2,6 (0,5) a	131	4,3 (0,9) a
Maduració 1	24-08	160	*	159	4,9 (1,5) a
Maduració 2	03-09	182	3,4 (1,2) a	190	15,0 (7,1) b
Maduració 3	10-09	192	*	199	2,7 (0,6) a
Verema	16-09	207	*	206	*

Taula 13. Assaig d'irrigació. Evolució dels continguts d'IPMP (ng/L) al llarg de la maduració del raïm. Mitjanes (n=3) i desviacions estàndard (entre parèntesi). *: continguts inferiors als límits de quantificació. Anàlisi estadística: test de Fisher (ambdós, p = 0,05). La mateixa lletra a la mateixa columna indica l'absència de diferències estadístiques significatives (p>0,05). Els resultats no s'han pogut analitzar mitjançant el test ANOVA de dos factors degut a la manca de dades a nivells superiors als límits de quantificació.

5.2.6. Densitat de plantació

Els resultats d'aquest assaig es presenten a les Taules 14-16 i els gràfics que representen les evolucions de les MPs al llarg de la maduració i vinificació de les mostres es poden veure a la Fig. 3. Al llarg de la maduració del raïm, els nivells d'IBMP a les mostres procedents de les vinyes de 4.000 plantes per hectàrea són significativament més alts que les de les de 3.000 i 2.000 plantes per hectàrea (Taula 14).

En tots els casos s'observa una clara disminució dels nivells d'aquest compost, i al moment de la verema, els nivells de les mostres de 3.000 i 2.000 plantes per hectàrea són per dessota del límit de quantificació, mentre que les de 4.000 plantes per hectàrea s'han pogut quantificar (Fig. 3). Durant el procés de vinificació, els nivells d'IBMP augmenten en tots els casos (Fig. 3). I els vins finals procedents de les mostres 4.000 plantes per hectàrea presenten uns continguts d'IBMP (15,5 ng/L) significativament més alts que les mostres de 3.000 i 2.000 plantes per hectàrea, mentre que aquestes darreres presenten un nivell semblant entre elles: 9,8-9,9 ng/L (Taula 15).

El fet que les mitjanes dels continguts d'IBMP presenten una tendència a ser més alts a les mostres de 4.000 plantes per hectàrea que a les de 3.000 i 2.000 plantes per hectàrea en tots els casos suggereix que la densitat de plantació pot ser un factor que condiciona els continguts de MPs als raïms i als vins. Així doncs, una densitat de plantació més alta pot conduir a un nivell més alt d'IBMP al producte final. Considerant els llimdars de percepció sensorial de les MPs anteriorment esmentats, els vins procedents de les vinyes de 4.000 plantes per hectàrea tenen més probabilitats de presentar la característica nota 'vegetal' aportada per les MPs.

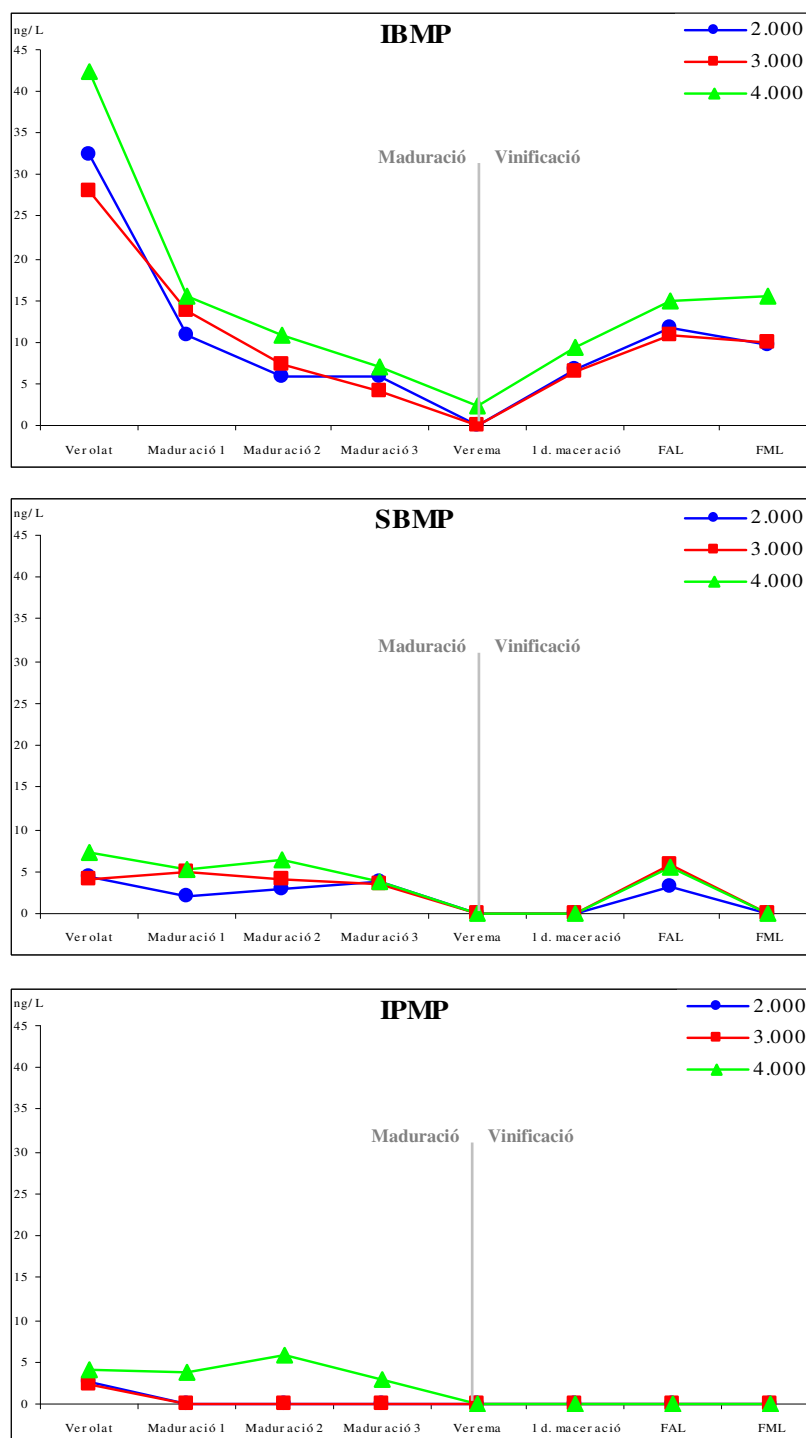


Fig. 3. Continguts de 3-alquil-2-metoxipirazines en mostres procedents de vinyes de 2.000, 3.000 i 4.000 plantes per hectàrea. Evolució durant la maduració (verolat, maduració 1, 2 i 3 i verema) i la vinificació (1 dia de maceració, final de la fermentació alcohòlica i malolàctica). FAL: final de la fermentació alcohòlica; FML: final de la fermentació malolàctica.

DENSITAT	Data	2.000		3.000		4.000	
		Sucres (g/L)	IBMP (ng/L)	Sucres (g/L)	IBMP (ng/L)	Sucres (g/L)	IBMP (ng/L)
Verolat	12-08	128	32,4 (7,4) a	129	28,0 (7,5) a	129	42,5 (8,6) a
Maduració 1	26-08	162	10,9 (3,8) b	158	13,7 (5,8) b	163	15,6 (5,3) b
Maduració 2	05-09	185	5,7 (2,9) c	192	7,4 (6,3) bc	189	10,7 (3,3) b
Maduració 3	10-09	201	5,8 (2,3) c	199	4,0 (2,0) c	199	7,0 (2,9) b
Verema	17-09	216	*	214	*	218	2,6 (0,4) b
ANOVA DE DOS FACTORS: Maduració p < 0,0001; Tractament p = 0,0267; Interacció p = 0,4084							
		2.000			3.000		
3.000		0,8468			-		
4.000		0,0237			0,0153		

Taula 14. Assaig sobre la densitat de plantació. Evolució dels continguts d'IBMP (ng/L) al llarg de la maduració del raïm. Mitjanes (n=3) i desviacions estàndard (entre parèntesi). *: continguts inferiors als límits de quantificació. Anàlisi estadística: ANOVA de dos factors i test de Fisher (ambdós, p = 0,05). La mateixa lletra a la mateixa columna indica l'absència de diferències estadístiques significatives (p>0,05).

DENSITAT	2.000	3.000	4.000		
Verema	*	*	2,6 (0,4) a		
1 dia maceració	6,7 (3,4) a	6,4 (0,9) a	9,5 (3,6) b		
FAL	11,6 (3,9) a	10,8 (3,2) b	14,8 (3,2) bc		
FML	9,8 (3,4) a	9,9 (2,9) b	15,5 (2,4) c		
ANOVA DE DOS FACTORS: Vinificació p = 0,0341; Tractament p = 0,0463; Interacció p = 0,9533					
		2.000		3.000	
3.000		0,9196		-	
4.000		0,0279		0,0347	

Taula 15. Assaig sobre la densitat de plantació. Evolució dels continguts d'IBMP (ng/L) al llarg de la vinificació. Mitjanes (n=3) i desviacions estàndard (entre parèntesi). *: continguts inferiors als límits de quantificació. Anàlisi estadística: ANOVA de dos factors i test de Fisher (ambdós, p = 0,05). La mateixa lletra a la mateixa columna indica l'absència de diferències estadístiques significatives (p>0,05).FAL: final de la fermentació alcohòlica; FML: final de la fermentació malolàctica.

Al llarg de tota la maduració, els nivells de SBMP trobats són baixos, sense cap increment o disminució clara, tret que a la verema són dessorats els límits de quantificació (Taula 16). I, de forma similar a la IBMP, els continguts d'aquesta MP són significativament més alts a les

mostres de 4.000 plantes per hectàrea. Però en aquest cas, els nivells de SBMP romanen dessorats els límits de quantificació després de la verema en tots els casos (Fig 3). Per aquest motiu, igual que altres vegades, no s'exposa la taula de resultats corresponent als nivells d'aquest compostos durant la vinificació.

DENSITAT	Data	2.000		3.000		4.000	
		Sucres (g/L)	SBMP (ng/L)	Sucres (g/L)	SBMP (ng/L)	Sucres (g/L)	SBMP (ng/L)
Verolat	12-08	128	4,3 (1,3) a	129	4,0 (2,0) a	129	7,4 (3,1) a
Maduració 1	26-08	162	2,5 (0,3) a	158	4,9 (2,1) a	163	4,6 (2,2) a
Maduració 2	05-09	185	3,0 (0,6) a	192	4,1 (0,9) a	189	6,4 (1,6) a
Maduració 3	10-09	201	3,9 (1,2) a	199	3,5 (2,0) a	199	3,6 (1,4) a
Verema	17-09	216	*	214	*	218	*
ANOVA DE DOS FACTORS: Maduració p = 0,0634; Tractament p = 0,0457 ; Interacció p = 0,3861							
		2.000			3.000		
3.000		0,3346			-		
4.000		0,0142			0,1097		

Taula 16. Assaig sobre la densitat de plantació. Evolució dels continguts de SBMP (ng/L) al llarg de la maduració del raïm. Mitjanes (n=3) i desviacions estàndard (entre parèntesi). *: continguts inferiors als límits de quantificació. Anàlisi estadística: ANOVA de dos factors i test de Fisher (ambdós, p = 0,05). La mateixa lletra a la mateixa columna indica l'absència de diferències estadístiques significatives (p>0,05).

Finalment, els nivells d'IPM trobats durant la maduració del raïm són de 2,8-5,9 ng/L, sense diferències significatives al llarg de tot el procés, en mostres procedents de vinyes de 4.000 plantes per hectàrea. En canvi, en el cas de les vinyes de 2.000 i 3.000 plantes per hectàrea, els nivells d'aquest compost són de 2-3 ng/L al verolat i després cauen, trobant-se per dessorats els límits de quantificació en tots els casos. Pel que fa al procés de vinificació, no s'ha pogut quantificar la IPMP en cap de les mostres d'aquest assaig (Fig. 3), degut a que els seus continguts eren inferiors als límits de quantificació. Per tot plegat, no s'exposen les taules dels continguts d'aquest compost durant els processos de maduració i de vinificació.

Conclusions

Mitjançant els dos mètodes d'anàlisi prèviament desenvolupats, s'ha estudiat l'efecte de diferents factors vitivinícoles en els continguts de 3-alkil-2-metoxipirazines en mostos i vins.

Les principals conclusions extretes són les següents:

1. A tots els tipus de mostres estudiats s'hi ha identificat la 3-isobutil-2-metoxipirazina, la 3-*sec*-butil-2-metoxipirazina i la 3-isopropil-2-metoxipirazina. En general, els continguts de la primera són més alts que els de la segona, els quals són més alts que els de la darrera. La 3-etil-2-metoxipirazina s'ha identificat en algunes mostres, però els seus continguts són sota els límits de quantificació.
2. De totes les metoxipirazines trobades a les mostres, la 3-isobutil-2-metoxipirazina és la que més probablement té influència en l'aroma dels vins finals estudiats.
3. Els continguts de 3-isobutil-2-metoxipirazina decreixen durant la maduració del raïm, arribant a les concentracions més baixes a la verema.
4. La concentració de 3-isobutil-2-metoxipirazina en mostos incrementa molt després d'un dia de maceració, probablement degut a l'extracció d'aquest compost de les parts sòlides del raïm. Els continguts d'aquesta pirazina incrementen al llarg de la fermentació alcohòlica, però no pas després del descubart. Durant la fermentació malolàctica no s'han observat canvis significatius als nivells d'aquest compost.
5. Els continguts mitjans de 3-isobutil-2-metoxipirazina als vins procedents de les vinyes emparrades són significativament més alts que els de les vinyes podades en vas. Aquests vins tenen més probabilitat de presentar l'aroma típica de la IBMP que els vins procedents de vinyes en vas.

6. La protecció de la llum del sol pot resultar en un nivell significativament més baix de 3-isobutil-2-metoxipirazina als vins finals.
7. Les vinyes regades poden produir raïms i vins amb un nivell de 3-isobutil-2-metoxipirazina significativament més elevat que les vinyes no regades.
8. Les vinyes amb una densitat de plantació més elevada, de 4.000 plantes per hectàrea, poden donar lloc a vins amb continguts significativament més alts de 3-isobutil-2-metoxipirazina que les vinyes de 3.000 o 2.000 plantes per hectàrea.

Al final d'aquest capítol es presenten les reproduccions de dos articles. El primer, titulat *Influence of vine training and sunlight exposure on the 3-alkyl-2-methoxypyrazines content in musts and wines from the Vitis vinifera variety Cabernet sauvignon*, acceptat per a publicació al Journal of Agricultural and Food Chemistry, recull els resultats trobats a l'assaig sobre insolació. Igualment, els assaigs sobre la irrigació i la densitat de plantació són presentats a l'article titulat *Contents of 3-alkyl-2-methoxypyrazines in musts and wines from Vitis vinifera variety Cabernet sauvignon: influence of irrigation and plantation density*, acceptat per a publicació al Journal of the Science of Food and Agriculture.

Bibliografia

01. Allen, M. S.; Lacey, M. J. Methoxyypyrazine grape flavour: influence of climate, cultivar and viticulture. *Wein-Wissenschaft*. **1993**, *48*, 211-213.
02. Allen, M. S.; Lacey, M. J.; Boyd, S. Determination of Metoxyypyrazines in Red Wines by Stable Isotope Dilution Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* **1994**, *42*, 1734-1738.
03. Allen, M. S. What level of methoxyypyrazines is desired in red wines? The flavour perspective of the classic red wines of Bordeaux. *Austr. Grapegr. Winem.* **1995**, *381*, 7-9.
04. Boison, J. O. K.; Tomlinson, R. H. New sensitive method for the examination of the volatile flavor fraction of cabernet sauvignon wines. *J. Chromatogr.* **1990**, *522*, 315-327.
05. Hashizume, K.; Samuta, T. Grape maturity and light exposure affect berry methoxyypyrazine concentration. *Am. J. Enol. Vitic.* **1999**, *50*, 194-198.
06. Hashizume, K.; Umeda, N. Methoxyypyrazine content of Japanese red wines. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **1996**, *60*, 802-805.
07. Hashizume, K.; Kida, S.; Samuta, T. Effect of steam treatment of grape cluster stems on the methoxyypyrazine, phenolic, acid, and mineral content in red wines fermented with stems. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46*, 4382-4386.
08. 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.
09. 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.
10. 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.
11. Maga, J. A. Sensory and stability properties of added methoxyypyrazines to model and authentic wines. In *Flavours and Off-Flavours*, Proceedings of the 6th International Flavor Conference; Charalambous, G. Elsevier, Amsterdam, **1990**, 61-70.
12. Murray, K. E.; Shipton, J.; Whitfield, F. B. 2-Methoxyypyrazines and the flavour of green peas (*Pisum sativum*). *Chem. Ind.* **1970**, *7*, 897-898.
13. Boelens, M.H.; Gemert, L.J. Structure-activity relationships of natural volatile nitrogen compounds. *Perf. Flav.* **1995**, *20*, 63-76.
14. Buttery, R. G.; Seifert, R. M.; Guadagni, D. G.; Ling, L. C. Characterization of Some Volatile Constituents of Bell Peppers. *J. Agr. Food Chem.* **1969**, *17*, 1322-1327.
15. 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.
16. Allen, M. S. Grape and wine flavour analysis. *Chem. Austr.* **1995**, *62*, 16-17.
17. Lacey, M. J.; Allen, M. S.; Harris, R. L. N.; Brown, W. V. Methoxyypyrazines in Sauvignon blanc Grapes and Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **1991**, *42*, 109-112.
18. Allen, M. S.; Lacey, M. J.; Harris, R. L. N.; Brown, W. V. Contribution of Methoxyypyrazines to Sauvignon blanc Wine Aroma. *Am. J. Enol. Vitic.* **1991**, *42*, 109-112.
19. 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.
20. 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.
21. Allen, M. S.; Lacey, M. J.; Boyd, S. Methoxyypyrazines in red wines: occurrence of 2-methoxy-3-(1-methylethyl) pyrazine. *J. Agric. Food Chem.* **1995**, *43*, 769-772.
22. Roujou-de-Boubee, D.; Cumsille, A.M.; Pons, D. Dubordieu, D. Location of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine in Cabernet sauvignon bunches and its extractability during vinification. *Am. J. Enol. Vitic.* **2002**, *53*, 1-5.
23. Allen, M. S. Commercial support for methoxyypyrazine flavour research. *Austr. Grapegr. Winem.* **1994**, *366*, 22-23.
24. Marais, J. Sauvignon blanc cultivar aroma - a review. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* **1994**, *15*, 41-45.

25. Allen, M. S. Viticultural effects on methoxypyrazine grape flavour: current research directions. *Austr. Grapegr. Winem.* **1993**, 354, 10-12.
26. 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.
27. Noble, A.C.; ElliottFisk, D.L.; Allen, M.S. Vegetative flavor and methoxyprazines in Cabernet Sauvignon. *Fruit Flavors.* **1995**, 596, 226-234.