

Les pyrazines

Impact des pratiques viticoles et œnologiques

Composés les plus représentatifs et importance aromatique

Plusieurs composés de la famille des alkylméthoxy-pyrazines peuvent apparaître dans le vin, mais trois d'entre eux ont un caractère essentiellement variétal : l'isopropyl-méthoxy-pyrazine (IPMP), le sec-butyl-méthoxy-pyrazine (SBMP) et l'isobutyl-méthoxy-pyrazine (IBMP). Ce sont des composés clés dans l'arôme du vin pour leur contribution aux notes herbacées et végétales. Du fait de la dégrada-

tion de l'IBMP au cours de la maturation, sa présence est considérée comme un marqueur de la maturité. Une concentration totale d'alkyl-méthoxy-pyrazines comprise entre 8 et 15 ng/L est jugée souhaitable, tandis que des concentrations supérieures à 30 ng/L ont tendance à être perçues comme néfastes à la qualité du vin.

Impact des pratiques viticoles

Cépage

Les alkylméthoxy-pyrazines sont des composés variétaux qu'on retrouve notamment en fortes concentrations dans les cépages Cabernet Sauvignon, Sauvignon blanc, Merlot, Cabernet Franc et Carménère. L'utilisation de ces cépages augmente les notes herbacées dans les vins.

La concentration en alkylméthoxy-pyrazines dépend de la maturité des baies. En effet, l'accumulation de l'IBMP commence après la floraison pour atteindre une teneur maximale avant la véraison. Celle-ci est fonction des conditions physiologiques de la vigne et des facteurs environnementaux et culturaux. La phase d'accumulation est la période déterminante car la concentration trouvée à maturité est corrélée au pic de concentration. Les teneurs diminuent ensuite par des phénomènes de dilution et de dégradation, par la lumière et la chaleur. Plus de 96% de la concentration d'IBMP existant au moment de la véraison est naturellement perdue lors de la maturation du raisin. Par conséquent, l'obtention d'une maturité optimale limite les teneurs en alkylméthoxy-pyrazines dans les vins.

Sol et climat

Le type de sol a également une influence sur la concentration d'alkyl-méthoxy-pyrazines dans les baies. Les sols de type limoneux argileux donnent lieu à des concentrations d'IBMP plus élevées que les sols graveleux.

D'autre part, il a été démontré que les vignes situées à des altitudes plus élevées, dans des climats plus froids ou même les années les plus froides donnent des vins à plus forte teneur en alkylméthoxy-pyrazine et à caractère végétal ou herbacé plus marqué. Dans ces conditions climatiques, il sera intéressant de pousser la maturité pour en limiter l'expression. Cela signifie également que dans les climats chauds ou les années particulièrement chaudes, les teneurs en alkyl-méthoxy-pyrazines resteront très limitées.

Conduite au vignoble

Le type de taille et donc la quantité de lumière ou d'ombre reçue par les grappes exercent une grande influence sur la concentration finale en alkylméthoxy-pyrazines dans les baies. En effet, les alkyl-méthoxy-pyrazines sont sensibles à la lumière ultraviolette. Cette exposition les transforme en 2-méthoxy-3-méthylpyrazine, qui est un composé beaucoup moins odorant.

Une exposition accrue à la lumière du soleil pendant la phase de maturation des raisins diminue la concentration d'alkylméthoxy-pyrazines. Cependant, une taille très drastique peut produire l'effet inverse en augmentant la concentration en alkylméthoxy-pyrazines, car la lumière favorise leur formation pendant la croissance végétative des raisins.

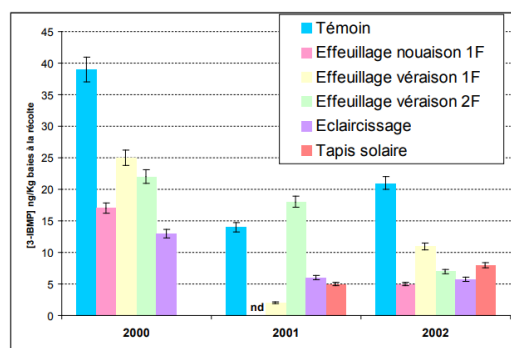


Figure 1: Influence de différentes pratiques culturales sur la teneur des vins en IBMP (IFV Sud-Ouest, 2003).

Irrigation

L'irrigation est un autre facteur influençant la quantité d'alkyl-méthoxy-pyrazines dans les raisins. L'augmentation de la quantité d'eau disponible pour la plante accroît sa vigueur et la production d'alkyl-méthoxy-pyrazines, tout en retardant le moment où la concentration en alkylméthoxy-pyrazines commence à diminuer. Une irrigation pilotée et modérée permettra de limiter les teneurs dans les raisins au moment de la récolte.

Impact des pratiques œnologiques



Vinification

Dans les grappes, les alkylméthoxy-pyrazines sont principalement présentes dans les rafles. Au niveau de la baie de raisins, on les retrouve en forte concentration dans la pellicule (72 %) et les pépins (24 %). Certaines pratiques à la cave ont donc un impact important sur la concentration finale d'alkylméthoxy-pyrazines dans le vin. D'une part, l'égrappage des raisins réduit considérablement la quantité d'alkylméthoxy-pyrazines qui passent dans le vin ; d'autre part, la macération peut augmenter le transfert des alkylméthoxy-pyrazines des pellicules dans le vin, surtout durant le premier jour de macération. La thermovinification est une technique très efficace pour réduire les teneurs d'alkylméthoxy-pyrazine des vins par évaporation des molécules.

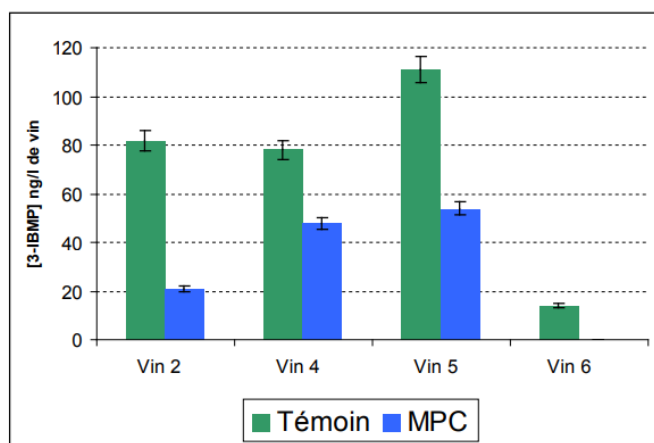


Figure 2: Incidence du chauffage de la vendange sur la concentration en IBMP dans les vins sur 3 millésimes (IFV Sud-Ouest, 2003).



De même, le débourage du moût pendant la fermentation des vins blancs ou rosés permet de réduire d'environ 50% les niveaux d'IBMP. Certains des micro-organismes en vinification influencent également la concentration finale en alkylméthoxy-pyrazines ; il existe des

souches capables de masquer ou d'intensifier les arômes herbacés. La bactérie *Pseudomonas taetrolens* en particulier a été identifiée comme productrice de quantités relativement importantes d'IPMP. Bien qu'il existe des données contradictoires, il semble que ni la fermentation alcoolique ni la fermentation malolactique n'aient d'effets significatifs sur la concentration en alkylméthoxy-pyrazines dans le vin produit.

Elevage et conservation

Les conditions de stockage (lumière et type d'emballage) peuvent affecter la quantité d'alkylméthoxy-pyrazines plutôt que le processus de vieillissement lui-même. Ainsi, une conservation du vin en bouteille dans l'obscurité permet de maintenir les niveaux d'alkylméthoxy-pyrazine durant au moins une année, alors que l'utilisation de tétra-packs ou de bouchons synthétiques conduit à des diminutions de concentration. La perte d'alkylméthoxy-pyrazines par formation de complexe avec des polyphénols a également été rapportée notamment dans les vins rouges.

Les pyrazines et leurs descripteurs :

Molécule	Seuil de perception (ng/L)	Descripteurs
IPMP	Blanc : 0,32-1 Rouge : 1-6	Terreux, pomme de terre 
IBMP	Blanc : 2 Rouge : 10-16	Poivron vert, haricot vert, asperge 

Ce qu'il faut retenir...

Les alkylméthoxy-pyrazines sont des composés variétaux contribuant aux notes herbacées et végétales, perçues de manière positive ou négative en fonction de leur concentration dans les vins. Formées pendant la phase de croissance des baies, leur concentration diminue ensuite de manière importante au cours de la maturation du raisin.

Il est possible de limiter la concentration en alkylméthoxy-pyrazines des raisins en agissant au vignoble principalement par la pratique d'un effeuillage avant véraison et par une récolte à maturité optimale.

On trouve les alkylméthoxy-pyrazines en majorité dans les parties ligneuses et les pellicules des raisins, ainsi l'égrappage et le débourage du moût permettent de réduire les niveaux d'IBMP. La thermovinification permet de diminuer leur concentration par évaporation des molécules.

La bibliographie de cette fiche pratique est disponible en ligne sur notre site www.vignevin-occitanie.com



Le projet a été cofinancé à hauteur de 65% par le Fonds Européen de Développement Régional (FEDER) dans le cadre du Programme Interreg V-A Espagne-France-Andorre (POCTEFA 2014-2020). L'objectif sur POCTEFA est de renforcer l'intégration économique et sociale de l'espace frontalier Espagne-France-Andorre. Son aide est concentrée sur le développement d'activités économiques, sociales et environnementales transfrontalières par le biais de stratégies conjointes qui favorisent le développement durable du territoire.

Bibliographie

- Alberts P, Stander MA, Paul SO, de Villiers A. Survey of 3-alkyl-2-methoxypyrazine content of South African Sauvignon blanc wines using a novel LC-APCI-MS/MS method. *J Agric Food Chem.* 2009;57(20):9347-55.
- Allen MS, Lacey MJ, Boyd S. Determination of methoxypyrazines in red wines by stable isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry. *J Agric Food Chem.* 1994;42(8):1734-8.
- Allen MS, Lacey MJ, Harris RLN, Brown WV. Contribution of methoxypyrazines to Sauvignon blanc wine aroma. *Am J Enol Vitic.* 1991;42(2):109-12.
- Botezatu AI, Kotseridis Y, Inglis D, Pickering GJ. Occurrence and contribution of alkyl methoxypyrazines in wine tainted by *Harmonia axyridis* and *Coccinella septempunctata*. *J Sci Food Agric.* 2013;93(4):803-10.
- Brown PMJ, Adriaens T, Bathon H, Cuppen J, Goldarazena A, Hagg T, et al. *Harmonia axyridis* in Europe: spread and distribution of a non-native coccinellid. *Biocontrol.* 2008;53(1):5-21.
- Cai L, Koziel JA, O'Neal ME. Determination of characteristic odorants from *Harmonia axyridis* beetles using in vivo solid-phase microextraction and multidimensional gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry. *J Chromatogr A.* 2007;1147(1):66-78.
- Campo E, Ferreira V, Escudero A, Cacho J. Prediction of the wine sensory properties related to grape variety from dynamic-headspace gas chromatography-olfactometry data. *J Agric Food Chem.* 2005;53(14):5682-90.
- Chapman DM, Thorngate JH, Matthews MA, Guinard JX, Ebeler SE. Yield effects on 2-methoxy-3-isobutylpyrazine concentration in Cabernet Sauvignon using a solid phase microextraction gas chromatography/mass spectrometry method. *J Agric Food Chem.* 2004;52(17):5431-5.
- Cudjoe E, Wiederkehr TB, Brindle ID. Headspace gas chromatography-mass spectrometry: a fast approach to the identification and determination of 2-alkyl-3-methoxypyrazine pheromones in ladybugs. *Analyst.* 2005;130:152-5.
- Dunlevy JD, Dennis EG, Soole KL, Perkins MV, Davies C, Boss PK. A methyltransferase essential for the methoxypyrazine-derived flavour of wine. *Plant J.* 2013;75(4):606-17.
- Dunlevy JD, Soole KL, Perkins MV, Dennis EG, Keyzers RA, Kalua CM, et al. Two O-methyltransferases involved in the biosynthesis of methoxypyrazines: grape-derived aroma compounds important to wine flavour. *Plant Molecular Biology.* 2010;74(1-2):77-89.
- Escudero A, Campo E, Farina L, Cacho J, Ferreira V. Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *J Agric Food Chem.* 2007;55(11):4501-10.
- Falcao LD, de Revel G, Perello MC, Moutsiou A, Zanusi MC, Bordignon-Luiz MT. A survey of seasonal temperatures and vineyard altitude influences on 2-methoxy-3-isobutylpyrazine, C-13-norisoprenoids, and the sensory profile of Brazilian Cabernet Sauvignon wines. *J Agric Food Chem.* 2007;55(9):3605-12.
- Ferreira V, San Juan F, Escudero A, Cullere L, Fernandez-Zurbano P, Saenz-Navajas MP, et al. Modeling quality of premium Spanish red wines from gas chromatography-olfactometry data. *J Agric Food Chem.* 2009;57(16):7490-8. Epub 2009/07/29.
- Gracia-Moreno E. PhD Dissertation: Nuevos métodos analíticos para la determinación selectiva de pirazinas, ácidos y otros compuestos de interés aromático presentes en cantidades traza. (Title in English: New analytical methods for the selective determination of pyrazines, acids and other relevant aroma compounds present at trace levels) [Book]. October 2015: Universidad de Zaragoza (Spain); 2015.
- Gregan SM, Wargent JJ, Liu L, Shinkle J, Hofmann R, Winefield C, et al. Effects of solar ultraviolet radiation and canopy manipulation on the biochemical composition of Sauvignon Blanc grapes. *Aust J Grape Wine Res.* 2012;18(2):227-38.
- Guillaumie S, Ilg A, Rety S, Brette M, Trossat-Magnin C, Decroocq S, et al. Genetic Analysis of the Biosynthesis of 2-Methoxy-3-Isobutylpyrazine, a Major Grape-Derived Aroma Compound Impacting Wine Quality. *Plant Physiology.* 2013;162(2):604-15.
- Hashizume K, Samuta T. Grape maturity and light exposure affect berry methoxypyrazine concentration. *Am J Enol Vitic.* 1999;50(2):194-8.
- Hashizume K, Tozawa K, Hiraga Y, Aramaki I. Purification and characterization of a O-methyltransferase capable of methylating 2-hydroxy-3-alkylpyrazine from *Vitis vinifera* L. (cv. Cabernet Sauvignon). *Biosci Biotechnol Biochem.* 2001;65(10):2213-9.
- Hashizume K, Umeda N. Methoxypyrazine content of Japanese red wines. *Biosci Biotechnol Biochem.* 1996;60(5):802-5.
- Koch A, Doyle CL, Matthews MA, Williams LE, Ebeler SE. 2-Methoxy-3-isobutylpyrazine in grape berries and its dependence on genotype. *Phytochemistry.* 2010;71(17-18):2190-8.
- Kotsteridis Y, Anocibar Beloqui A, Bertrand A, Doazan JP. An analytical method for studying the volatile compounds of Merlot noir clone wines. *Am J Enol Vitic.* 1998;49(1):44-8.
- Lacey MJ, Allen MS, Harris RLN, Brown WV. Methoxypyrazines in Sauvignon blanc grapes and wines. *Am J Enol Vitic.* 1991;42(2):103-8.
- Legrum C, Slabizki P, Schmarr HG. Enantiodifferentiation of 3-sec-butyl-2-methoxypyrazine in different species using multidimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatographic approaches. *Anal Bioanal Chem.* 2015;407(1):253-63.
- Maga JA, Sizer CE. Pyrazines in foods. Review. *J Agric Food Chem.* 1973;21(1):22-30.
- Murray KE, Whitfield FB. Occurrence of 3-alkyl-2-methoxypyrazines in raw vegetables. *J Sci Food Agric.* 1975;26(7):973-86.
- Pickering GJ, Karthik A, Inglis D, Sears M, Ker K. Determination of orthonasal and retronasal detection thresholds for 2-isopropyl-3-methoxypyrazine in wine. *J Food Sci.* 2007;72(7):S468-S72.

- Pickering GJ, Karthik A, Inglis D, Sears M, Ker K. Detection thresholds for 2-isopropyl-3-methoxypyrazine in Concord and Niagara grape juice. *J Food Sci.* 2008;73(6):S262-S6.
- Pickering GJ, Lin Y, Reynolds A, Soleas G, Riesen R, Brindle I. The influence of *Harmonia axyridis* on wine composition and aging. *J Food Sci.* 2005;70(2):S128-S35.
- Preston LD, Block DE, Heymann H, Soleas G, Noble AC, Ebeler SE. Defining vegetal aromas in Cabernet Sauvignon using sensory and chemical evaluations. *Am J Enol Vitic.* 2008;59(2):137-45.
- Roujou de Boubee D. Recherches sur le caractère végétal-poivron vert dans les raisins et dans les vins. *Rev des Oenol.* 2004;110:6-10.
- Roujou de Boubee D, Cumsille AM, Pons M, Dubourdieu D. Location of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine in Cabernet Sauvignon grape bunches and its extractability during vinification. *Am J Enol Vitic.* 2002;53(1):1-5.
- Roujou de Boubee D, Van Leeuwen C, Dubourdieu 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(10):4830-4.
- Ryona I, Leclerc S, Sacks GL. Correlation of 3-Isobutyl-2-methoxypyrazine to 3-Isobutyl-2-hydroxypyrazine during Maturation of Bell Pepper (*Capsicum annuum*) and Wine Grapes (*Vitis vinifera*). *J Agric Food Chem.* 2010;58(17):9723-30.
- Ryona I, Pan BS, Intrigliolo DS, Lakso AN, Sacks GL. Effects of cluster light exposure on 3-isobutyl-2-methoxypyrazine accumulation and degradation patterns in red wine grapes (*Vitis vinifera* L. Cv. Cabernet Franc). *J Agric Food Chem.* 2008;56(22):10838-46.
- Sala C, Busto O, Guasch J, Zamora F. 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. *J Agric Food Chem.* 2004;52(11):3492-7.
- Sala C, Busto O, Guasch J, Zamora F. Contents of 3-alkyl-2-methoxypyrazines in musts and wines from *Vitis vinifera* variety Cabernet Sauvignon: influence of irrigation and plantation density. *J Sci Food Agric.* 2005;85(7):1131-6.
- Sala C, Mestres M, Marti MP, Busto O, Guasch J. Headspace solid-phase microextraction method for determining 3-alkyl-2-methoxypyrazines in musts by means of polydimethylsiloxane-divinylbenzene fibers. *J Chromatogr A.* 2000;880(1-2):93-9.
- Sala C, Mestres M, Marti MP, Busto O, Guasch J. Headspace solid-phase microextraction analysis of 3-alkyl-2-methoxypyrazines in wines. *J Chromatogr A.* 2002;953(1-2):1-6.
- Seifert RM, BATTERY RG, Guadagni DG, Black DR, Harris JG. Synthesis of some 2-methoxy-3-alkylpyrazines with strong bell pepper-like odours. *J Agric Food Chem.* 1970;18(2):246-49.
- Sidhu D, Lund J, Kotseridis Y, Saucier C. Methoxypyrazine analysis and influence of viticultural and enological procedures on their levels in grapes, musts, and wines. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2015;55(4):485-502.
- Slabizki P, Legrum C, Meusinger R, Schmarr HG. Characterization and analysis of structural isomers of dimethyl methoxypyrazines in cork stoppers and ladybugs (*Harmonia axyridis* and *Coccinella septempunctata*). *Anal Bioanal Chem.* 2014;406(25):6429-39.
- Vallarino JG, Gainza-Cortes F, Verdugo-Alegria C, Gonzalez E, Moreno YM. Abiotic stresses differentially affect the expression of O-methyltransferase genes related to methoxypyrazine biosynthesis in seeded and parthenocarpic fruits of *Vitis vinifera* (L.). *Food Chem.* 2014;154:117-26.