

EFFET DE L'OMBRAGE RESPECTIF DES CEPS ET DES GRAPPES DE MUSCAT SUR LEURS TENEURS EN COMPOSES VOLATILS LIBRES ET GLYCOSYLES ET EN PRECURSEURS D'AROMES CAROTENOÏDIQUES.

Alain RAZUNGLES, Sylvie BUREAU, Raymond BAUMES

Unité de Recherche Biopolymères et Arômes ENSA M INRA

2 Place Pierre Viala - Montpellier 34060 Cedex 1

INTRODUCTION

Le Muscat de Frontignan est bien connu pour ses fortes teneurs en composés terpéniques et par l'odeur florale et fruitée que ces composés confèrent aux vins qui en sont issus (1,2). Son potentiel aromatique est constitué de composés volatils odorants mais aussi de précurseurs d'arômes de nature glycosidique (3). Ces derniers sont présents en quantité supérieures aux composés libres dans le raisin et le vin. Ils ne deviendront odorant qu'après libération de la partie aglycone par hydrolyse de la liaison qui les lie aux sucres (4).

L'effet de l'ensoleillement sur les activités métaboliques est complexe. La photosynthèse est en général accélérée, et cette augmentation d'activité s'accompagne d'une modification des teneurs des pigments photosynthétiques rencontrés dans les tissus verts des végétaux supérieurs (5,6). Parmi eux les caroténoïdes, dont la synthèse est photo-induite, sont considérés comme les précurseurs des C₁₃-norisoprénoïdes, composés aux propriétés odorantes intéressantes (7,8). Ces derniers sont également présents dans le raisin et le vin.

Le millésime a un effet sur les teneurs en caroténoïdes des baies mures (9). L'effet de l'ombrage sur les teneurs en caroténoïdes des baies a déjà été étudié (10,11). Il a été montré que l'ensoleillement augmentait les teneurs en caroténoïdes dans les baies de raisin vertes et accélérerait leur dégradation pendant la phase de maturation, ceci pourrait se traduire par de plus fortes teneurs en C₁₃-norisoprénoïdes dans les baies mures soumises à l'ensoleillement (12). D'autres travaux ont permis de démontrer l'effet du climat et du microclimat de la grappe sur les teneurs en monoterpènes libres et liés de cette dernière (13,14,15,16). Mais ces diverses études n'ont pas pris en compte l'effet de l'ombrage respectif des grappes seules d'une part, et de la totalité de la couronne aérienne d'autre part sur les composés de l'arôme. C'est le but de ce travail.

MATERIEL ET METHODE

Trois expérimentations ont été conduites sur deux parcelles situées sur des Domaines viticoles différents du Languedoc: Domaine INRA de Pech Rouge (Aude) en 1995 et Domaine Lesur (Frontignan, Hérault) en 1996.

Effet de l'ensoleillement

Expérimentation 1995

La vigne d'essai a été choisie pour son homogénéité. Le terroir est argilo-calcaire. Les rangs sont distants de 2,50 m et orientés Ouest-Nord-Ouest / Est-Sud-Est . La distance entre pieds sur le rang est de 1,10 m ; le mode de conduite est le gobelet.

Modalités expérimentales:

Des ceps tout entiers ou des grappes seules ont été ombragés à l'aide de filets de polyéthylène noirs

(Diatex S. A., France). Ces dispositifs ont été mis en place juste après nouaison (baies de 2 mm, 20 Juin) sur des ceps déterminés au hasard.

Trois modalités ont été testées :

95VS : ceps et grappes exposés au soleil (témoin)

95V50 : ceps ombragés à 50% sous des tunnels

95B90 : grappes ombragées à 90% dans des bourses ajourées.

Récolte:

Les grappes ont été prélevées sur les ceps de chaque modalité d'ombrage, à deux stades physiologiques :

- juste avant véraison (26 juillet)

- à maturité (1^{er} Septembre)

Expérimentation 1996

La vigne d'essai a été choisie pour son homogénéité. Le terroir est argilo-calcaire. Les rangs sont distants de 2,20 m et orientés Nord-Est / Sud-Ouest . La distance entre pieds sur le rang est de 1,10 m ; le mode de conduite est le gobelet.

Modalités expérimentales :

Des ceps tout entiers ou des grappes seules ont été ombragés à l'aide de filets de polyéthylène noirs (Diatex S. A., France). Ces dispositifs ont été mis en place après nouaison (baies de 8 mm, 21 Juin) sur des ceps déterminés au hasard.

Les trois modalités de l'expérimentation 1995 ont été reconduites (96VS, 96V50, 96B90) et deux nouveaux traitements ont été rajoutés :

96VO : grappes situées à l'ombrage naturel du feuillage

96V70 : ceps ombragés à 70% sous des tunnels.

Récolte :

- juste avant véraison (19 juillet)

- à maturité : contrairement à l'essai précédent les grappes ont été récoltées à des dates différentes (entre le 2 et le 9 Septembre) de façon à avoir des échantillons de richesses en sucre voisines.

Effet de l'éclaircissage

Cet essai a été mis en place en 1996 sur la même parcelle du Domaine Lesur à Frontignan, l'éclaircissage a consisté à supprimer une grappe sur deux sur certains ceps, et sur d'autres à supprimer une grappe sur deux et à réduire de moitié la taille des grappes restantes en ciselant la queue et les ailes. L'opération a été effectuée à véraison (25 Juin).

Trois modalités ont donc été testées sur des ceps choisis au hasard:

V2 : ceps portant 2 grappes par rameau (témoin)

V1 : ceps portant 1 grappe par rameau

V1/2 : ceps portant une demi grappe par rameau.

Récolte :

Toutes les grappes pour chaque modalité ont été récoltées le même jour (2 septembre).

Mesure de l'éclairement et de la température

L'éclairement a été mesuré à l'aide d'une cellule photoélectrique reliée à un radiomètre/photomètre (LI-COR 190 SA Quantum Sensor), maintenu à 50 cm du sol dans l'axe du soleil. Les mesures d'éclairement sont exprimées en PAR et en % de l'éclairement maximum face au soleil.

La température ambiante est mesurée à l'aide d'un thermomètre maintenu à proximité des grappes dans les différentes situations d'ombrage.

Les mesures de l'éclairement et de la température ont été réalisées au cours de six journées ensoleillées des mois de Juillet et d'Août, entre 11 h du matin et midi (Tableau 1).

Tableau 1. Effet de l'ombrage des grappes et des ceps sur le poids et la richesse en sucre des baies de Muscat.

traitements	95VS	95B90		95V50		96VS	96VO	96B90		96V50		96V70	
	soleil	grappes 90 %		ceps 50 %		soleil	ombre naturelle	grappes 90 %		ceps 50 %		ceps 70 %	
		AC ^a	IC ^a	AC	IC			AC	IC	AC	IC	AC	IC
PAR ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	1956	184	51	1052	125	1923	125	179	46	1011	113	496	67
(% de la valeur au soleil)	100	9.4	2.6	53.8	6.4	100	6.5	9.3	2.4	52.6	5.9	25.8	3.5
temperature (°C)	34.4	35.2	29.1	28.3	27.1	34.1	28.3	34.9	28.7	28.1	27.3	27.9	27.2
Poids moyen des baies (g)	2.05	2.15		1.86		2.23	2.40	2.25		2.43		2.42	
pH (20°C)	3.65	3.90		3.50		3.65	3.64	3.74		3.50		3.60	
Sucres (g.L^{-1})	226	207		218		203	194	203		197		192	
Acidité totale (meq.L^{-1})	71	59		94		57	72	65		79		94	
Indice de maturation ^b	3.18	3.50		2.31		3.56	2.69	3.12		2.49		2.04	

^a AC: capteur hors du feuillage ; IC : capteur dans le feuillage.

^b indice de maturation : sucres (g/L)/acidité totale (meq/L).

Analyse

Les caroténoïdes des baies sont analysés par chromatographie liquide à hautes performances sur les échantillons prélevés à véraison et à maturité selon une technique précédemment décrite (17). Les composés volatils libres et glycosidés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse après séparation sur résine amberlite XAD2 et hydrolyse enzymatique de la fraction liée (18).

RESULTATS ET DISCUSSION

Effet de l'ombrage des grappes et des ceps sur le poids des baies et leur teneur en sucre à maturité

L'ombrage des ceps sous les tunnels provoque une augmentation de la canopée (longueur des rameaux, surface des feuilles). Les ombrages appliqués depuis la nouaison affectent le grossissement des baies en 1996 (Tableau 1). Les baies naturellement ombragées et celles provenant des ceps sous tunnels sont plus grosses que celles des grappes artificiellement ombragées (B90) et celles exposées au soleil (VS). Ceci n'est pas constaté en 1995.

L'ombrage entraîne en général un retard de maturation. A date de récolte identique, les baies des grappes ombragées (B90 et 96VO) et celles des ceps sous tunnels sont moins riches en sucre que celles exposées au soleil (Tableau 1).

Effet de l'ombrage respectif des ceps et des grappes seules sur les teneurs en caroténoïdes des baies avant véraison et à maturité

Avant véraison

L'ombrage des ceps de vigne à 50% n'affecte pas les teneurs en caroténoïdes des baies avant véraison par rapport au témoin ensoleillé, en revanche l'ombrage à 70% provoque une légère diminution de ces teneurs (Tableaux 2 et 3).

Tableau 2. Teneurs en caroténoïdes des baies de Muscat à deux stades de maturité et soumises aux trois conditions d'ensoleillement de 1995.				
		95VS	95V50	95B90
	composés (µg/kg)	soleil	ceps 50 %	grappes 90 %
avant véraison	Néochrome et			
	Néoxanthine	391	459	425
	Flavoxanthine	113	155	134
	Lutéine	1440	1580	1510
	b-carotène	1372	1569	1470
	total	3315	3763	3539
à maturité	Néoxanthine	88	104	96
	Violaxanthine	5	3	4
	Lutéoxanthine	1	2	2
	5,6-époxy lutéine	8	6	7
	Flavoxanthine	11	15	13
	Lutéine	687	730	708
	b-carotène	419	537	478
	total	1218	1398	1308

Tableau 3. Teneurs en caroténoïdes des baies de Muscat à deux stades de maturité et soumises aux cinq conditions d'ensoleillement de 1996.

		96VS	96VO	96V50	96V70	96B90
	composés (µg/kg)	soleil	ombre naturelle	ceps 50 %	ceps 70 %	grappes 90 %
avant véraison	Néochrome et					
	Néoxanthine	452	419	501	485	538
	Flavoxanthine	300	264	263	333	277
	Lutéine	2708	1927	2456	1993	2550
	b-carotène	1731	1136	1562	1460	1390
	total	5191	3745	4782	4271	4755
à maturité	Néoxanthine	116	213	246	288	276
	Violaxanthine	17	15	58	78	65
	Lutéoxanthine	26	34	58	74	56
	5,6-époxylutéine	37	37	51	74	57
	Flavoxanthine	112	145	114	142	90
	Lutéine	1310	1857	1800	2047	1783
	b-carotène	629	972	1126	1143	1263
	total	2248	3272	3453	3847	3589

L'ombrage des grappes seules par le feuillage affecte davantage les teneurs en caroténoïdes. En effet, dans les baies ensoleillées les teneurs en xanthophylles sont supérieures de 38% et les teneurs en β -carotène de 46% à celles des baies 96VO (Tableau 3). Contrairement à l'effet de l'ombrage naturel, l'ombrage artificiel par les caches (95B90 et 96B90) ne modifie pratiquement pas les teneurs des caroténoïdes formés à l'exception du β -carotène et de la lutéine qui présentes des teneurs légèrement plus basses dans l'échantillon 96B90. L'ombrage artificiel dans les sachets entraîne une augmentation de la température de 2 °C environ, alors que les grappes à l'ombre du feuillage sont à des températures plus basses (- 5°C). D'autre part, dans les sachets, le rapport d'intensité des rayonnements rouge / rouge lointain n'est pas modifié par rapport au témoin ensoleillé alors qu'il est plus faible à l'ombre du feuillage. Il semble que les plus fortes températures observées dans les sachets par rapport à celles de la grappe ensoleillée compensent le moindre éclaircissement et ainsi entraînent une synthèse identique des composés caroténoïdes.

A maturité

A maturité les teneurs en caroténoïdes dans les échantillons sont nettement plus faibles que celles observées avant véraison (Tableaux 2 et 3), ce qui confirme de précédents travaux (9,11). Ces teneurs dans les baies récoltées sur les ceps ombragés sont plus élevées que celles observées dans les baies ensoleillées. Les grappes ombragées naturellement ou artificiellement en 1996 sont également plus riches en caroténoïdes (Tableau 3). De plus, les baies issues de grappes ou de ceps ombragés se caractérisent par des proportions en lutéine plus faibles et des proportions en β -carotène plus élevées. Cette particularité avait également été constatée chez la Syrah soumise aux mêmes conditions d'ensoleillement.

La diminution des teneurs en caroténoïdes au cours de la maturité peut présenter un intérêt

technologique car ces pigments sont considérés comme les précurseurs éventuels des C₁₃-norisoprénoïdes retrouvés dans le raisin et le vin. En 1995 cette diminution est similaire quelle que soit la modalité considérée. En revanche, en 1996 les baies ensoleillées subissent des diminutions des teneurs globales en caroténoïdes très supérieures à celles observées pour les baies de grappes ombragées. Les baies des grappes issues des ceps faiblement ombragés subissent également une dégradation importante des caroténoïdes. Dans le détail, la dégradation du β -carotène apparaît plus importante que celle de la lutéine ce qui confirme son rôle photo-protecteur.

Effet de l'ombrage respectif des ceps et des grappes seules sur les teneurs en composés volatils des baies à maturité

Trois familles de composés ont été analysées: les composés en C₆, les alcools et les composés terpéniques (Tableau 4).

Tableau 4. Influence de l'ombrage des grappes et des ceps de Muscat sur les teneurs en composés volatils et glycosylés des baies pour les années 1995 et 1996.

Composés $\mu\text{g}/\text{kg}^{\text{a}}$		95VS	95B90	95V50	96VS	96VO	96B90	96V50	96V70
		soleil	grappes 90 %	ceps 50 %	soleil	ombre naturelle	grappes 90 %	ceps 50 %	ceps 70 %
Volatils	Composé en C ₆	711	761	793	3136	3704	<u>4330</u>	<u>4059</u>	<u>4392</u>
	Alcools	495	<u>630</u>	<u>571</u>	106	<u>155</u>	<u>93</u>	<u>129</u>	<u>126</u>
	Terpénols	2406	<u>2060</u>	<u>1769</u>	2018	<u>2513</u>	<u>1211</u>	<u>1754</u>	<u>1223</u>
Glycosylés	Composés en C ₆	116	108	127	121	<u>128</u>	<u>73</u>	<u>106</u>	120
	Alcools	907	915	<u>1036</u>	953	<u>1142</u>	955	<u>1163</u>	<u>1373</u>
	Terpénols	5098	<u>4213</u>	<u>4703</u>	11751	<u>12818</u>	<u>8421</u>	12298	11944
	Phénols	332	<u>313</u>	322	319	<u>349</u>	298	<u>444</u>	<u>537</u>
	C ₁₃ -norisoprénoïdes	487	<u>378</u>	469	716	786	<u>521</u>	<u>825</u>	706

^a moyenne de 3 répétitions. Les valeurs soulignées sont significativement différentes du témoin VS ($p < 0,05$).

En 1996, les teneurs totales des composés en C₆ sont plus importantes dans les baies des grappes ombragées (VO, B90, V50 et V70) que dans celles des grappes ensoleillées. Ceci est en particulier lié à une augmentation de l'hexanal et du (E)-2-hexenal. Cette différence peut être expliquée par la plus faible maturité de ces baies, car les teneurs des aldéhydes en C₆ diminuent avec la maturation.

L'ombrage des grappes seules n'affecte pas les teneurs en alcools non terpéniques, alors que ces teneurs sont légèrement plus élevées dans les baies issues des ceps ombragés.

Les teneurs globales en terpénols sont plus faibles dans les baies artificiellement ombragées (B90, V50, V70) que dans les baies exposées au soleil. Ceci est observé pour la plupart des monoterpénols. Belancic et al. (16) avaient déjà signalé que des baies de Muscat d'Alexandrie artificiellement ombragées à 80%, présentaient des teneurs en composés terpéniques libres inférieures à celles observées dans les baies ensoleillées.

A l'inverse des baies ombragées artificiellement, les baies sous ombrage naturel du feuillage (96VO)

ont des teneurs en terpénols libres supérieures à celles observées dans les baies exposées au soleil (96VS), c'est le cas pour le linalol, le nérol, le géraniol et l'acide gérannique. Les différences de température et de rapport de lumière rouge / rouge lointain mentionnées ci-avant, pourraient modifier l'activité du phytochrome qui lui-même régule l'activité 3-hydroxy-3-methylglutaryl-CoA reductase impliquée dans la biosynthèse des monoterpènes (19).

Effet de l'ombrage respectif des ceps et des grappes seules sur les teneurs en composés glycosylés des baies à maturité

Cinq familles de composés ont été analysées: les glycosides de composés en C₆, d'alcools, de composés terpéniques, de phénols volatils et de C₁₃-norisoprénoïdes (Tableau 4).

L'ombrage naturel et artificiel des grappes seules ou des ceps ne modifie pas les teneurs en composés en C₆ et en alcools dans les baies mures par rapport au témoin ensoleillé. Cependant en 1996, les teneurs en alcool benzylique et en 2-phényléthanol sont plus élevées dans les baies ombragées de ces mêmes échantillons que dans les baies ensoleillées. Il en va de même pour l'alcool benzylique en 1995, plus important dans les baies des ceps ombragés (V50).

Les teneurs en terpénols glycosylés sont plus faibles dans les baies des grappes ombragées artificiellement par rapport au témoin, particulièrement pour le géraniol et l'acide gérannique, ce qui avait déjà été observé (16). Cependant, les teneurs totales sont plus importantes dans les baies ombragées naturellement par le feuillage (VO) que dans le témoin (VS), comme observé précédemment pour les terpénols libres. En revanche, les teneurs en terpénols glycosylés ne sont pas modifiées dans les baies des ceps ombragés, même si les teneurs en linalol, α -terpinéol, nérol, géraniol et oxyde de linalol sont généralement plus basses dans les baies des ceps ombragés. De plus, les teneurs en glycosides de monoterpènes diols et d'acides terpéniques semblent plutôt dépendre du millésime.

Les glycosides de phénols volatils n'ont pas été modifiés par les ombrages différents en 1995, ni en 1996 pour les ombrages de grappes. En revanche, en 1996, les baies des ceps ombragés présentent des teneurs plus élevées que celles des baies exposées au soleil.

Les teneurs totales en glycosides de C₁₃-norisoprénoïdes sont plus faibles dans les baies des grappes ombragées dans les sachets que dans celles ensoleillées, ce qui pourrait résulter d'un métabolisme plus important des caroténoïdes. Mais à l'inverse, l'ombrage naturel des grappes en 1996 augmente les teneurs de plusieurs C₁₃-norisoprénoïdes et cette hypothèse ne peut être confirmée à la vue de ces seuls résultats. D'autre part, la dégradation des caroténoïdes qui est moins importante dans les baies des ceps ombragés que dans celles des grappes ensoleillées ne se traduit pas forcément par de plus fortes teneurs en C₁₃-norisoprénoïdes dans ces dernières.

A l'exception des alcools, l'ombrage artificiel des grappes (B90) diminue les teneurs en composés volatils libres et glycosylés dans les baies mures. A l'inverse, l'ombrage naturel les augmente. D'une manière générale, l'ombrage des ceps ne modifie pas autant ces teneurs que l'ombrage des grappes. Pour compléter cette étude sur l'effet du feuillage sur la composition en arôme de la baie, une expérimentation basée sur l'éclaircissage a été réalisée en 1996 sur la même parcelle.

Effet de l'éclaircissage sur les teneur en glycosides de composés volatils des baies mures

Le rapport surface foliaire / poids de récolte par pied a été modifié par réduction du nombre de grappes par cep comme indiqué dans le paragraphe " Matériel et Méthode ". S'il existe une migration des composés glycosylés des feuilles vers les grappes, une diminution du nombre de ces dernières devrait se traduire par une plus importante accumulation de ces composés dans les baies.

Dans cet essai, la diminution du nombre de grappes n'a pas modifié la grosseur des baies, mais les baies des ceps éclaircis ont eu une maturité plus précoce (Tableau 5) comme cela avait été démontré précédemment (20).

Tableau 5. Effets de l'éclaircissage sur la composition en précurseurs d'arômes glycosidiques de la baie de Muscat

	V2 ^a	V1 ^a	V1/2 ^a
Poids moyen des baies (g)	2.38	2.38	2.39
pH (20°C)	3.38	3.59	3.74
sucres (g.L ⁻¹)	163	184	215
acidité totale (meq.L ⁻¹)	72	69	55
indice maturation ^b	2.26	2.66	3.90
Glycosides ^c			
Composés en C6	108	<u>129</u>	<u>116</u>
total			
Alcools non terpéniques	908	891	905
total			
Terpénols	3165	<u>4138</u>	<u>4693</u>
total monoterpénols	3298	<u>3807</u>	<u>4356</u>
total monoterpédiols	3146	3147	3117
total acides terpéniques	413	<u>470</u>	<u>483</u>
total oxydes de linalol			
Phénols volatils	279	<u>251</u>	280
total			
C13-norisoprenoids	829	<u>767</u>	810
total			

^a V2 : ceps avec 2 grappes par sarment ; V1 : ceps avec une grappe par sarment ; V1/2 : ceps avec une demi grappe par sarment.

^b indice de maturation : sucres (g/L)/acidité totale (meq/L).

^c moyennes de 3 répétitions. Les valeurs soulignées sont significativement différentes du témoin V2 (p<0,05).

La composition en glycosides de composés en C6, d'alcools, de phénols volatils, et de C₁₃-norisoprénoïdes n'a pas été modifiée par la diminution du poids de récolte par pied (Tableau 5). A l'inverse, les teneurs en composés terpéniques augmentent avec la diminution du nombre de grappes par pied. Mais ceci peut être lié à la seule différence de maturité observée entre les grappes des

différentes modalités car comme cela a déjà été démontré dans d'autres travaux, les teneurs en glycosides terpéniques augmentent avec la maturation.

Dans cette expérience, la composition de la baie en glycosides de composés en C₆, d'alcools, de phénols volatils, et de C₁₃-norisoprénoïdes apparaît indépendante du feuillage, ce qui corrobore les précédentes observations montrant que la composition des baies est plus influencée par l'ombrage des grappes seules que par celle du cep tout entier.

Références Bibliographiques

- 1 Bayonove C, Cordonnier R, 1971. Recherches sur l'arôme du Muscat. III. Etude de la fraction terpénique. Ann. Technol. agric. 20, 347-355.
- 2 Ribéreau-Gayon P, Boidron J N, Terrier A, 1975. Aroma of Muscat grape varieties. J. agric. food chem. 23, 1042-1047.
- 3 Günata Y Z, Bayonove C L, Baumes R L, Cordonnier R E, 1985. The aroma of grapes. II. Localisation and evolution of free and bound fractions of some grape aroma components cv. Muscat during first development and maturation. J. Sci. Food Agric. 36, 857-862.
- 4 Günata Y Z, Bitteur S, Brillouet J M, Bayonove C, Cordonnier R, 1988. Sequential enzymatic hydrolysis of potential aromatic glycosides from grapes. Carbohydr. res. 184, 139-149.
- 5 Bogorad L, 1976. Chlorophyll biosynthesis, in Chemistry and biochemistry of plant pigments, Ed by Goodwin T W, Academic press, London. pp 64-148.
- 6 Lichtenthaler H K, 1975. Control of light-induced carotenoid synthesis in *Raphanus* seedlings by phytochrome. Physiol. Plant. 34, 357-358.
- 7 Enzell C, 1985. Biodegradation of carotenoids - an important route to aroma compounds. Pure appl. chem. 57, 693-700.
- 8 Williams P J, Sefton M A, Francis I L, 1992. Glycosidic precursors of varietal grape and wine flavor, in Thermal and Enzymatic Conversions of precursors to Flavor Compounds, Eds Teranishi R, Takeoka G et Güntert M ACS Symposium Series 490, Washington, DC, pp 74-86.
- 9 Razungles A, Bayonove C L, Cordonnier R E, Sapis J C, 1988. Grape carotenoids : Changes during the maturation period and localization in mature berries. Am. J. Enol. Vitic., 39 (1), 44-48.
- 10 Marais J, Van Wyk C J, Rapp A, 1991. Carotenoids levels in maturing grapes as affected by climatic regions, sunlight and shade. S. Afr. J. Enol. Vitic., 12 (2), 64-69.
- 11 Razungles A J, Baumes R L, Dufour C, Sznaper C N, Bayonove C L, 1998. Effect of sun exposure on carotenoids and C₁₃ norisoprenoids glycosides in Syrah berries (*Vitis vinifera* L.). Sci. Aliments, 18, 361-373.
- 12 Marais J., Van Wyk C.J., Rapp A., 1992. Effect of sunlight and shade on norisoprenoid levels in maturing Weisser Riesling and Chenin blanc grapes and Weisser Riesling wines. S. Afr. J. Enol. Vitic., 13 (1), 23-32.

- 13 Reynolds A G, Wardle D A, 1989. Influence of fruit microclimate on monoterpene levels of Gewürztraminer. *Am. j. enol. vitic.* 40, 149-154.
- 14 Marais J, Versini G, van Wyk C J, Rapp A, 1992. Effect of region on free and bound monoterpene and C₁₃-norisoprenoid concentrations in Weisser Riesling wines. *S. Afr. j. enol. vitic.* 13, 71-77.
- 15 Macaulay L E, Morris J R, 1993. Influence of cluster exposure and winemaking process on monoterpenes and quality of Golden Muscat. *Wein-Wiss.* 48, 190-193.
- 16 Belancic A, Agosin E, Ibacache A, Bordeu E, Baumes R, Razungles A, Bayonove C, 1997. Influence of sun exposure on the aromatic composition of Chilean Muscat grape cultivars Moscatel de Alejandria and Moscatel rosada. *Am. j. enol. vitic.* 48, 181-186.
- 17 Razungles A J, Babic I, Sapis J C, Bayonove C, 1996. Particular behavior of epoxy xanthophylls during veraison and maturation of grape. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 3821-3825.
- 18 Gunata Y Z, Bayonove C L, Baumes R L, Cordonnier R E, 1985. Extraction and determination of free and glycosidically bound fractions of some grape aroma components. *J. Chromatogr.*, 331, 83-90.
- 19 Russell D W, 1985. 3-Hydroxy-3-methylglutaryl-CoA reductase from pea seedlings. Plastid HMG-CoA reductase : Assay, isolation and properties. *Methods enzymol.* 110, 36-40.
- 20 Iacono F, Bertamini M, Mattivi F, Scienza A, 1994. Differential effects of canopy manipulation and shading of *Vitis vinifera L.* cv. Cabernet Sauvignon. I. Composition of grape berries. *Wein-Wiss.* 49, 220-225.