

Genetyczne podłoże aromatów wina z *V. labrusca* i jej krzyżówek

- Artykuł przeglądowy
- [Otwarty dostęp](#)
- [Opublikowano: 01 lipiec 2019](#)

[fragment artykułu]

Pochodne furanu

Furanony to substancje zapachowe pochodzące z pentozy i heksozy, często o wyjątkowo niskich progach wykrywania zapachu, które stanowią ważne składniki aromatów niektórych owoców. Najbardziej znanym z nich jest 4-hydroksy-2,5-dimetylo-3(2H)-furanon lub furanol, związek opisywany jako posiadający aromat truskawkowy lub karmelowy odpowiednio w niskich i wysokich stężeniach²⁸. Furaneol jest najobficiej występującym związkiem w wolnych i związanych profilach lotnych *Muscadinia rotundifolia* i głównym składnikiem charakterystycznego aromatu *V. labrusca*. Większość furaneolu w jagodach *M. rotundifolia* występuje w postaci nietotnego glukopozydu furanolu²⁶. Dziewięćdziesiąt pięć procent zawartości furaneolu i 72% glukopiranozydu furaneolu w jagodach międzygatunkowej odmiany hybrydowej Muscat Bailey A znajduje się w miąższu¹³⁸. Najpopularniejsze pochodne furanu w winie *V. vinifera*, np. furfural i sotolon, są wprowadzane podczas fermentacji i dojrzewania¹¹. Furaneol

został jednak również zidentyfikowany w winach wielu odmian *V. vinifera*. Stężenia są znacznie niższe niż w mieszańcach *M. rotundifolia* i *V. labrusca*, ale nadal mogą znacznie przekroczyć próg wykrywalności wynoszący 5–37 $\mu\text{g/L}$ ^{56 139 140} osób. Niskie stężenia furaneolu mogą przyczyniać się do owocowości win *V. vinifera*^{140 141} osób.

Szlak biosyntezy furaneolu nie został wyjaśniony w winogronach, a tylko kilka kluczowych enzymów zostało funkcjonalnie scharakteryzowanych w truskawce (*Fragaria x ananassa*) i pomidorze¹⁴². W truskawce D-fruktozo-1,6-difosforan jest najpierw przekształcany w 4-hydroksy-5-metylo-2-metyleno-3(2H)-furanon (HMMF) nieznaną jeszcze drogą¹⁴³. HMMF jest następnie przekształcany w furanol przez oksydoreduktazę enonu (*FaEO*). Oksydoreduktaza enonowa o 71% identyczności aminokwasowej z *FaEO* została zidentyfikowana w pomidorze i wykazano, że ma podobną aktywność wobec HMMF, gdy ulega ekspresji w *E. coli*. To, wraz z oksydoreduktazą enonu zidentyfikowaną w ananasię bogatym w furanol (*Ananas comosus*), sugeruje, że szlak biosyntezy furaneolu może również występować w *Vitis*^{142 144} jedn.

Wśród PN40024 przewidywanych białek zidentyfikowano reduktazę enonową, która w 73% jest identyczna z *FaEO*, ale nie wykazano jeszcze, aby katalizowała tworzenie furaneolu z HMMF¹⁴⁵. Podobnie jak truskawki, hybrydy *V.*

labrusca gromadzą duże ilości glukozydu furanolu. Niewielkie ilości glukozydu znajdują się również w jagodach *V. vinifera* i mogą działać jako prekursorzy furaneolu podczas fermentacji i dojrzewania wina¹³⁸. Glukozylotransferaza UDP:furanol (*UGT85K14*) z 98% identycznością sekwencji między *V. labrusca* i *V. vinifera* została zidentyfikowana z Muscat Bailey A przez Sasaki i wsp.¹⁴⁵. Heterologiczna ekspresja *UGT85K14* wytworzyła białko, które katalizowało produkcję glukozydu furanolu z furanolu i UDP-glukozy (ryc. 4). Pomimo znacznych różnic w stężeniach furaneolu i glukozydu furanolu między odmianami *V. labrusca* i *V. vinifera*, *UGT85K14* ulega ekspresji w jagodach obu gatunków, a ekspresja nie różni się istotnie między odmianami *V. labrusca*. Concord i Cabernet Sauvignon¹⁴⁵.

Estry

Dominującymi estrami w odmianach i mieszańcach *V. labrusca* i *M. rotundifolia* są octan etylu, butanian etylu, 2-butenian etylu, heksanian etylu i 2-heksenian etylu^{126 148} osób.

...

Jedyny badany AAT winogron koduje acylotransferazę antranioilo-koenzymu A:metanolu (AMAT) i został wyizolowany z *V. labrusca* cv. Concord. Ten AMAT wykazuje 81% podobieństwo sekwencji do *VviAAT8*. AMAT katalizuje

produkcję antranilanu metylu, związku odpowiedzialnego za "charakter labrusca", z antraniloilolo-coA i metanolu.

Wykazano, że enzym wykorzystuje wiele różnych alkoholi jako substrat i może również odgrywać rolę w biosyntezie estrów butanianu i heksanianu w jagodach *V. labrusca*⁸.

Jednak badanie nad dziedziczeniem "charakteru labrusca" nie wykazało korelacji między antranilanem metylu a całkowitymi stężeniami estrów¹⁷⁷. Antranilan metylu jest ważnym składnikiem charakteru odmianowego odmian *V. labrusca*; jednak wywodzi się ze szlaku fenylopropanoidowego i zostanie szerzej omówione w odpowiedniej sekcji.

Spośród związków aromatycznych pochodzących z fenylopropanoidów w winogronach najlepiej bada się biosyntezę antranilanu metylu. Antranilan metylu jest ważnym składnikiem zapachu odmian *V. labrusca* i przyczynia się do "lisiego" charakteru odmian i mieszańców *V. labrusca* pomimo stosunkowo niskiego stężenia w porównaniu z innymi estrami^{3,8}. Chociaż kojarzony głównie z amerykańskimi gatunkami *Vitis* i ich hybrydami, antranilan metylu został również wykryty w winie Pinot noir wraz z estrami etylowymi kwasu antranilowego i cynamonowego²¹⁴. W *V. labrusca* antranilan metylu jest syntetyzowany z antraniloilolo-coA i metanolu przez acylotransferazę antraniloilolo-koenzymu A:metanolu

(AMAT). Ekspresja AMAT rozpoczyna się w fazie dojrzewania i osiąga szczyt 16 tygodni po kwitnieniu w mezokarpie jagodowym, równoległe z aktywnością enzymu, a także akumulacją antranilanu metylu i jego prekursora kwasu antranilowego⁸.

Kwas antranilowy jest wytwarzany przez syntazę antranilanu (AS) w pierwszym etapie biosyntezy tryptofanu z choryzmatu²¹⁵. Stężenie tryptofanu wzrasta podczas dojrzewania wraz ze stężeniem kwasu antranilowego; nie wiadomo jednak, czy wzrost kwasu antranilowego jest spowodowany wyższą aktywnością ZZSK, czy metabolizmem tryptofanu^{8 216} ^{osób}. Aby wytworzyć antranilan metylu, kwas antranilowy estryfikuje się metanolem dostarczanym przez hydrolizę pektyn za pośrednictwem metyloesterazy. Chociaż inne odmiany *V. labrusca* mają podobną ekspresję AMAT i aktywność enzymatyczną do Concord, stężenie antranilanu metylu wydaje się być ograniczone przez szybkość tworzenia prekursorów antraniloilolo-coA i metanolu⁸. Concord charakteryzował się najwyższą zawartością metanolu i aktywnością pektynowo-metyloesterazy spośród pięciu badanych odmian i mieszańców *V. labrusca*²¹⁷. Współczynnik segregacji stężeń antranilanu metylu w dwóch rodzinach krzyżówek między odmianami o wysokiej i niskiej zawartości antranilanu metylu sugeruje, że odpowiedzialne są za to trzy dominujące geny komplementarne¹⁷⁷. Metabolizm tryptofanu jest również ważny w produkcji 2'-

aminoacetofenonu (2-AAP), innego związku odpowiedzialnego za "lisi" aromat *V. labrusca* i *M. rotundifolia*.

Obecność antranilanu metylu, 2-AAP i wysoka zawartość estrów ogółem w *V. labrusca* i *M. rotundifolia* oraz ich względny brak w innych gatunkach winogron mogą być przystosowaniem do rozprzestrzeniania się nasion ssaków. Antranilan metylu i 2-AAP działają jako środki odstraszające ptaki i atraktanty węchowe dla ssaków^{218 219} osób. 2-AAP jest również przyczyną "nietypowego starzenia się bez smaku" w winach wytwarzanych z *V. vinifera*. Opisywany jako mający zapach "mokrej wełny", "pasty do mebli" lub "naftaliny", uważa się, że 2-AAP w winie jest wynikiem oksydacyjnej degradacji kwasu indolo-3-octowego (IAA), ważnej auksyny pochodzącej z tryptofanu^{216 220} osób. Pomimo obecności w winie, 2-AAP nie został zgłoszony z jagód *V. vinifera*, a szlak biosyntezy u *V. labrusca* i *M. rotundifolia* nie został do tej pory zbadany.

Przypisy:

26. Baek, H. H. & Cadwallader, KR Udział wolnych i glikozydycznie związanych związków lotnych w aromacie soku winogronowego muscadine. *J. Nauka o jedzeniu*. **64**, 441–444 (1999).

[Artykuł CAS](#) [Google Scholar](#)

56. Guth, H. Badania ilościowe i sensoryczne wpływu substancji zapachowych różnych odmian białego wina. *J. Agric. Żywność Chem.* **45**, 3027–3032 (1997).

[Artykuł CAS](#) [Google Scholar](#)

138. Sasaki, K. i wsp. Identyfikacja glukopiranozydu furaneolu, prekursora aromatu truskawkowego, furaneolu, w Muscat Bailey A. *Am. J. Enol. Żywy.* **66**, 91–94 (2015).

[Artykuł CAS](#) [Google Scholar](#)

139. Ferreira, V., Ortín, N., Escudero, A., López, R. & Cacho, J. Charakterystyka chemiczna aromatu win różowych Grenache: analiza rozcieńczenia ekstraktu aromatycznego, oznaczenie ilościowe i badania rekonstrukcji sensorycznej. *J. Agric. Żywność Chem.* **50**, 4048–4054 (2002).

[Artykuł CAS](#) [PubMed](#) [Google Scholar](#)

140. Genovese, A., Piombino, P., Lisanti, MT & Moio, L. Oznaczanie furaneolu (4-hydroksy-2,5-dimetylo-3(2H)-furanonu) w niektórych winach z włoskich rodzimych winogron metodą chromatografii gazowej/spektrometrii mas. *Ann. Chim.* **95**, 415–419 (2005). Wiley-Blackwell.

[Artykuł CAS](#) [PubMed](#) [Google Scholar](#)

141. Kobayashi, H. i wsp. Wpływ terminu zbioru na stężenie 4-hydroksy-2,5-dimetylo-3(2H)-furanonu w jagodach winogron 'Muscat Bailey A'. *Vitis J. Grapevine Res.* **52**, 9–11 (2013).

[CAS](#) [Google Scholar](#)

142. Klein, D., Fink, B., Arold, B., Eisenreich, W. & Schwab, W. Charakterystyka funkcjonalna oksydoreduktaz enonu z owoców truskawek i pomidorów. *J. Agric. Żywność Chem.* **55**, 6705–6711 (2007).

[Artykuł CAS](#) [PubMed](#) [Google Scholar](#)

144. Raab, T. Fa. Q. R. Wymagany do biosyntezy związku o smaku truskawkowym 4-hydroksy-2,5-dimetylo-3(2h)-furanon, koduje oksydoreduktazę enonową. *Komórka roślinna* **18**, 1023–1037 (2006).

[Artykuł CAS](#) [PubMed](#) [Centrum PubMed](#) [Google Scholar](#)

145. Sasaki, K., Takase, H., Kobayashi, H., Matsuo, H. & Takata, R. Klonowanie molekularne i charakterystyka glukozy UDP: gen glukozylotransferazy furaneolowej z odmiany winorośli Muscat Bailey A (*Vitis labrusca* × *V. vinifera*). *J. Exp. Bot.* **66**, 6167–6174 (2015).

[Artykuł CAS](#) [PubMed](#) [Google Scholar](#)

148. Yang, C. i wsp. Substancje lotne jagód winogronowych oceniane na poziomie plazmy zarodkowej za pomocą splotu SPME z GC-MS. *Żywność Chem.* **114**, 1106–1114 (2009).

[Artykuł CAS](#) [Google Scholar](#)

177. Reynolds, AG, Fuleki, T. & Evans, WD Dziedziczenie antranilanu metylu i lotnych estrów całkowitych w *Vitis* spp. *Am. J. Enol. Żywy.* **33**, 14–19 (1982).

[CAS](#) [Google Scholar](#)

215. Poulsen, C. & Verpoorte, R. Role mutazy choryzmatowej, syntazy izochoryzmatynowej i syntazy antranilanowej w roślinach. *Fitochemia* **30**, 377–386 (1991).

[Artykuł CAS](#) [Google Scholar](#)

216. Hoenicke, K., Simat, T. J., Steinhart, H., Köhler, H. J. & Schwab, A. Oznaczanie wolnego i sprzężonego kwasu indolo-3-octowego, tryptofanu i metabolitów tryptofanu w moszczu winogronowym i winie. *J. Agric. Żywność Chem.* **49**, 5494–5501 (2001).

[Artykuł CAS](#) [PubMed](#) [Google Scholar](#)

217. Lee, C. Y., Smith, NL & Nelson, R. R. Związek między aktywnością metyloesterazy pektynowej a tworzeniem się metanolu w soku winogronowym i winie Concord. *Żywność Chem.* **4**, 143–148 (1979).

[Artykuł CAS](#) [Google Scholar](#)

2019. Hardie, W. J. & Obrien, T. P. Rozważania na temat biologicznego znaczenia niektórych lotnych składników winogron (*Vitis* spp.). *Aust. J. Bot.* **36**, 107–117 (1988).

[Artykuł Google Scholar](#)

220. Christoph, N., Geßner, M., Simat, T. J. & Hoenicke, K. Związki o nieprzyjemnym smaku w winie i innych produktach spożywczych powstałe w wyniku enzymatycznej, fizycznej i chemicznej degradacji tryptofanu i jego metabolitów. *Adv. Exp. Med. Biol.* **467**, 659–669 (1999).

[Artykuł CAS](#) [PubMed](#) [Google Scholar](#)