

BIOSYNTÉZA ARÓMA-AKTÍVNYCH ZLÚČENÍN V OVOCÍ

KAROL ČERVENČÍK, LUCIA BÍROŠOVÁ
a LUKÁŠ ŽEMLIČKA

*Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Ústav
potravinárstva a výživy, Fakulta chemickej
a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37
Bratislava
karol.cervencik@stuba.sk*

Došlo 10.9.19, prijaté 25.11.19.

Kľúčové slová: aróma-aktívne zlúčeniny, ovocie, biosyntéza

Obsah

1. Úvod
2. Aróma-aktívne zlúčeniny v ovocí
3. Biosyntéza aróma-aktívnych zlúčenín v ovocí
 - 3.1. Vznik aróma-aktívnych zlúčenín z mastných kyselín
 - 3.1.1. Lipoxygenázová cesta
 - 3.1.2. Alfa- a beta-oxidácia
 - 3.2. Vznik aróma-aktívnych zlúčenín zo sacharidov
 - 3.2.1. Furanóny
 - 3.2.2. Terpenoidy
 - 3.3. Vznik aróma-aktívnych zlúčenín z aminokyselín
4. Záver

1. Úvod

Aróma-aktívne zlúčeniny majú výrazný vplyv na celkový organoleptický vnem z konzumácie ovocia. Dokážu nielen ovplyvňovať preferencie výberu ovocných druhov spotrebiteľmi, ale aj poukázať na prípadné riziko v súvislosti s údržnosťou a prípadnými rozkladnými procesmi v týchto živých potravinových maticiach. Biosyntéza predmetných zlúčenín v ovocí predstavuje širokú škálu reakčných mechanizmov, zahŕňajúcich oxidácie/redukcie, laktonizácie, acylácie, alkylácie a mnohé ďalšie, kde počas modifikácií skeletu východiskového substrátu (mastnej kyseliny, aminokyseliny, sacharidu) dochádza za účasti enzýmov k tvorbe prchavých zlúčenín, ktoré spoločne tvoria charakteristickú a unikátnu arómu. Poznať dráhy biosyntézy týchto zlúčenín napomáha nielen pestovateľom a potravinárskym technologom pri presnejšom určovaní štádia zrelosti ovocných plodov, ale aj špecialistom na výskum a vývoj arómových kompozícií, ktoré slúžia buď na imitáciu konkrétnej arómy, alebo fortifikáciu potravi-

nárskych výrobkov obsahujúcich ovocnú zložku s cieľom zatráktívniť tento výrobok spotrebiteľom.

2. Aróma-aktívne zlúčeniny v ovocí

Ovocie produkuje široké spektrum prchavých zlúčenín, ktoré vytvárajú charakteristickú vôňu a podieľajú sa aj na tvorbe chuti¹. Vôňa a chuť sú dôležitými charakteristickými znakmi ovocia a sú kľúčové pri hodnotení jeho prijateľnosti spotrebiteľmi². Aróma konkrétneho druhu ovocia je vytvorená kombináciou chuti a vône. Vzniká miešaním sladkosti, kyslosti, horkosti a slanosti s prchavými vonnými zlúčeninami prítomnými v ovocnej matici. Vnímanie arómy ovocia je teda sprostredkované chuťovými a čuchovými zmyslami reagujúcimi na chemické podnety^{3,4}.

Dôsledkom prítomnosti rozličných druhov primárnych ako aj sekundárnych metabolitov v ovocí dochádza k tvorbe špecifickej arómy, ktorá medzi jednotlivými druhmi ovocia môže značne variovať³⁻⁶. Chuť ovocia je ovplyvňovaná prítomnosťou a vzájomným pomerom cukrov vznikajúcich pri glukoneogéze, ako aj pri hydrolýze polysacharidov (hlavne škrobu) a organických kyselín zodpovedných za kyslosť^{3,4}. Prchavé zlúčeniny, zúčastňujúce sa na tvorbe arómy, sú buď priamymi alebo nepriamymi produktami biochemických dráh, kde na ich biosyntézu slúžia prekurzory ako napr. mastné kyseliny, aminokyseliny, terpenoidy, glukozinoláty a farbivá^{7,8}. Medzi najčastejšie prchavé a teda aróma-aktívne zlúčeniny v ovocí z hľadiska chemickej štruktúry patria najmä estery, alkoholy, aldehydy, ketóny, laktóny, terpenoidy a apokarotenoidy¹. Tvorba aróma-aktívnych zlúčenín je spriahnutá s dozrievaním ovocia. Práve preto je sledovanie zrelosti a faktorov vplývajúcich na dozrievanie ovocia zaujímavé a intenzívne študované. Jablká, jahody a melóny poukazujú na diverzitu fyziológie dozrievania ovocia. Jablká patria medzi klimakterické ovocie, pre ktoré je typický nárast respirácie a produkcie etylénu vo fáze dozrievania. Na rozdiel od jablák, jahody predstavujú typického zástupcu neklimakterického ovocia. To znamená, že počas dozrievania nedochádza k dramatickým zmenám či už respirácie ako aj produkcie etylénu, ktorého koncentrácia je počas celej doby zrenia nízka. Melón v porovnaní s ostatnými ovocnými druhmi predstavuje určitú zvláštnosť, nakoľko pri dozrievaní vykazuje klimakterické aj neklimakterické črty^{9,10}.

Veľké množstvo prchavých aróma-aktívnych zlúčenín je pri dozrievaní ovocia produkovaných v nízkych koncentráciách. Často krát sú prahové hodnoty týchto zlúčenín tak nízke, že ich väčšina analytických prístrojov nedokáže detegovať. Citlivý ľudský nos je však schopný pri olfakcii aj tieto extrémne nízke koncentrácie zachytiť a zhodnotiť¹¹.

3. Biosyntéza aróma-aktívnych zlúčenín v ovoci

Metabolické dráhy (obr. 1) biosyntézy prchavých zlúčenín z aminokyselín, mastných kyselín a karotenoidov sú rozmanité a častokrát poprepájané s rôznymi inými časťami primárneho a sekundárneho metabolizmu. Na procese biosyntézy aróma-aktívnych zlúčenín v ovoci sa významne podieľajú tri biochemické cesty zahrňujúce metabolické premeny mastných kyselín, sacharidov, transformácie a derivatizácie aminokyselín¹². Dôkladné preskúmanie a popísanie mechanizmov vedúcich k vzniku aróma-aktívnych zlúčenín je dôležité pre lepšie pochopenie faktorov ovplyvňujúcich ich tvorbu v ovoci. Významné faktory ako napríklad kvalita pôdy a jej kultivácia pred pestovaním, predzberové úpravy a ošetrovanie, pozberová manipulácia s ovocnými plodmi a procesné technológie, poskytujú nové možnosti na zlepšenie a zvýraznenie celkovej arómy čerstvého ovocia a s tým spojené zvýšenie senzorickej atraktivity¹³.

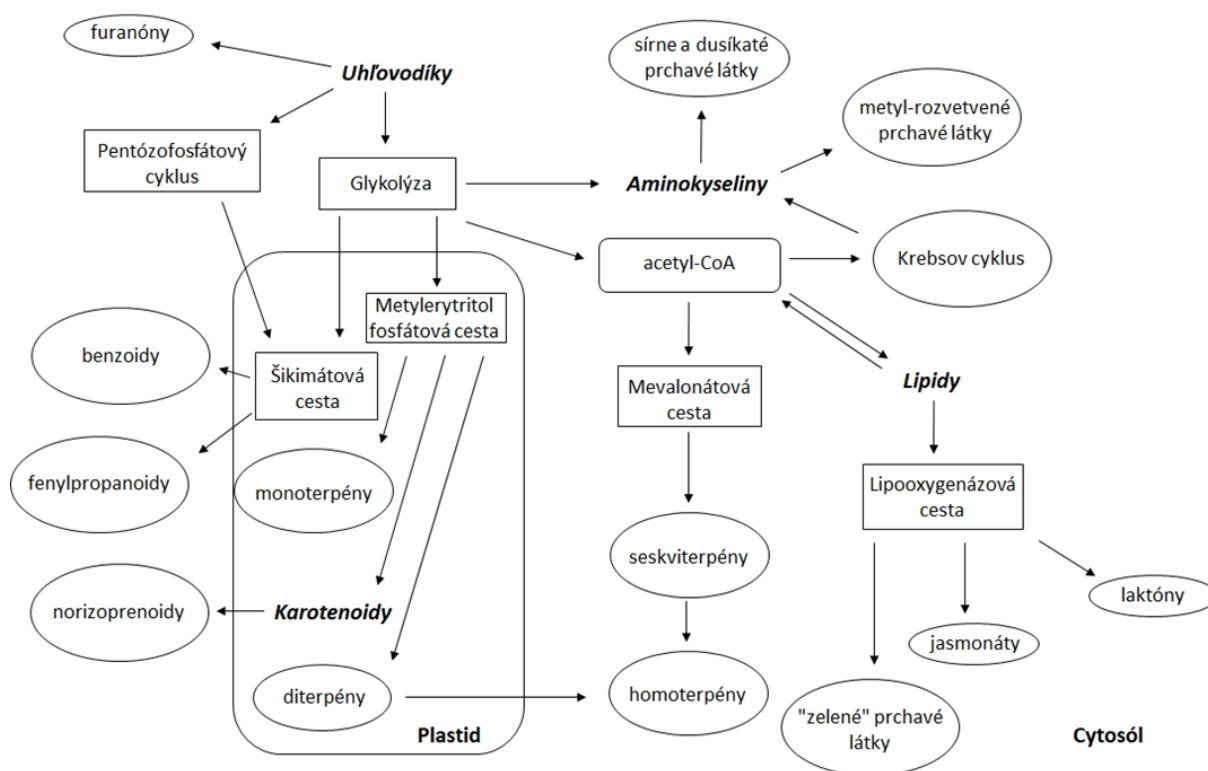
3.1. Vznik aróma-aktívnych zlúčenín z mastných kyselín

Mastné kyseliny spolu s lipidmi tvoria dôležitú súčasť štruktúrálnej a metabolických zložiek rastlinných/ovocných buniek. Okrem spomenutého, slúžia ako prekursor významných regulačných (jasmonáty a fosfoinozítidy) a prchavých aróma-aktívnych zlúčenín¹⁵. Veľké

množstvo aróma-aktívnych zlúčenín ovocia pochádza práve z mastných kyselín. Degradácia týchto mastných kyselín v rastlinných materiáloch prebieha buď α -oxidáciou, β -oxidáciou alebo oxidáciou prostredníctvom lipoxygenáz. Lipoxygenázová cesta, oxidácia na reťazci, vedie k tvorbe hydroxy-, oxo- a epoxy-mastných kyselín, pričom pri procesoch α - a β -oxidácie dochádza k postupnej degradácii mastných kyselín. Oxidačné produkty týchto reakcií sa ďalej transformujú na rozličné typy prchavých zlúčenín, akými sú napr. alifatické alkoholy, aldehydy, ketóny, karboxylové kyseliny, laktóny a estery¹².

3.1.1. Lipoxygenázová cesta

Lipoxygenázová cesta pozostáva z enzymatickej degradácie (poly-) nenasýtených mastných kyselín množstvom rôznych enzýmov. Okrem samotnej lipoxygenázy, ktorá je prvým stupňom kaskády enzymatických reakcií, sa ďalej môžu v procese uplatňovať enzýmy hydroperoxidlyáza, alénoxydasyntáza, divinylétersyntáza, epoxyalkoholsyntáza, peroxygenáza a alkylhydroperoxidreduktáza¹⁶. Lipoxygenázová cesta vedie k vzniku zlúčenín známych pod názvom oxylipíny. Jej prepojenie s hydroperoxidlyázovou a alénoxydasyntázovou cestou je hlavným procesom vzniku aróma-aktívnych zlúčenín v ovoci. Produkty hydroperoxidlyázovej cesty môžu byť ďalej transformované na alkoholy, prípadne aldehydy, pôsobením enzýmov alkoholdehydrogenáz a alkoholacyltransferáz¹². Enzýmy z rodiny lipoxygenáz obsahujú

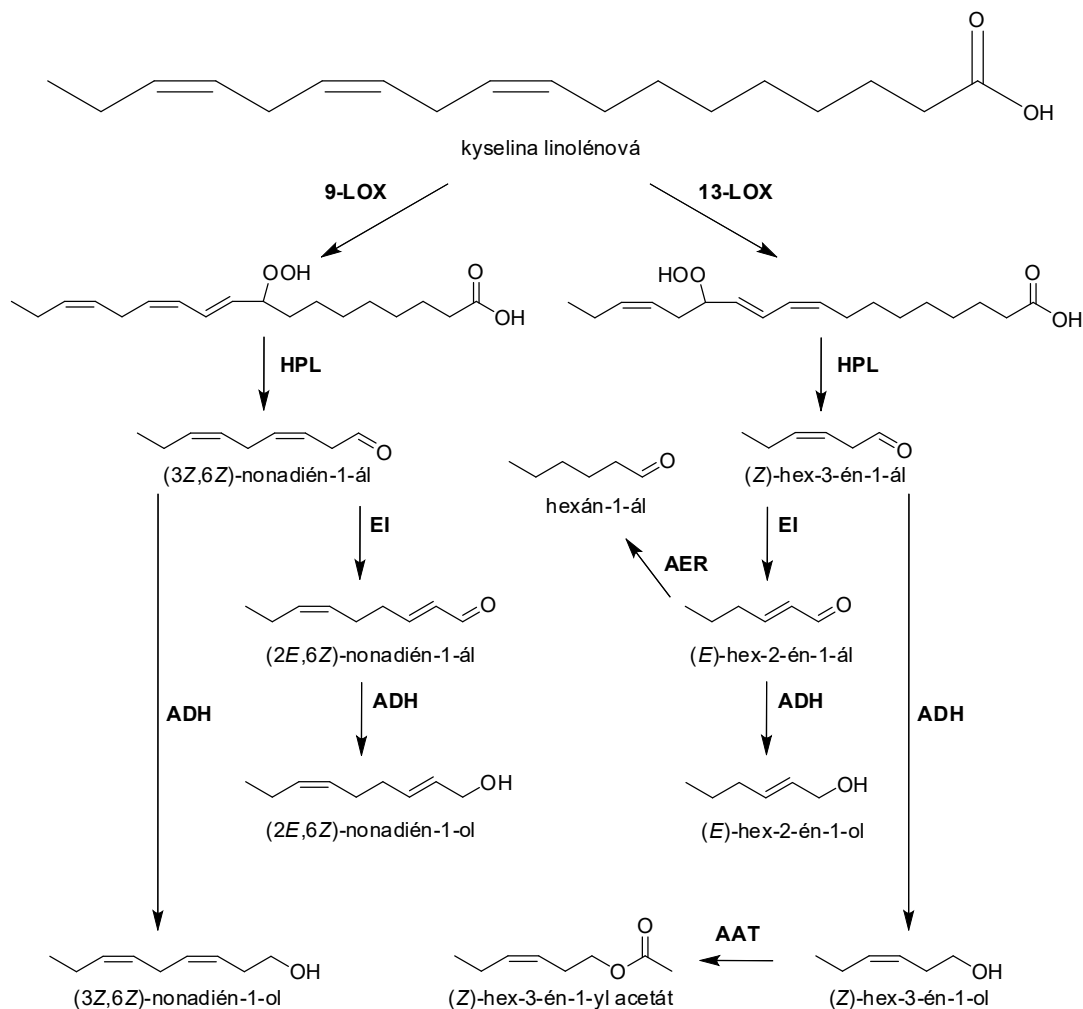


Obr. 1. Metabolické dráhy biosyntézy prchavých zlúčenín¹⁴

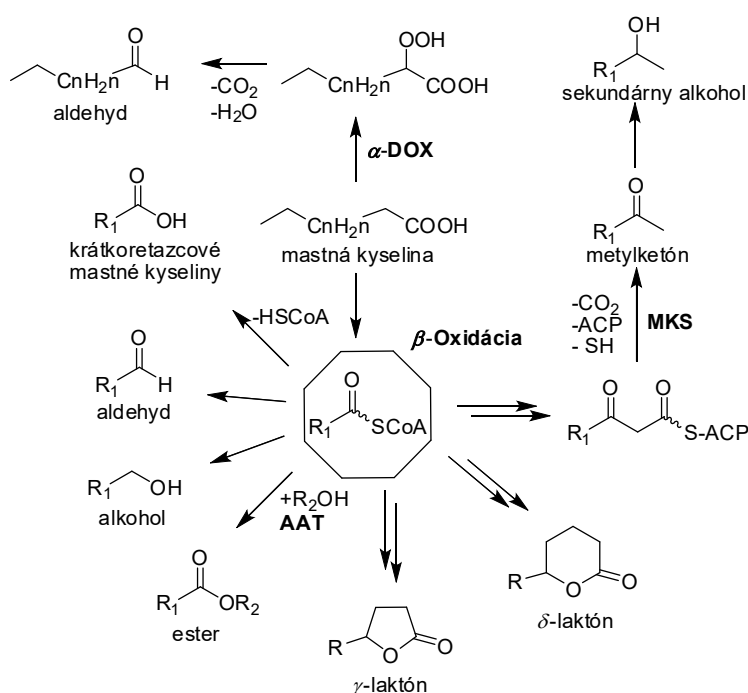
vo svojej štruktúre nehémové železo a pôsobia ako katalyzátory deoxygenácie polynenasýtených mastných kyselín nachádzajúcich sa v lipidoch. Predmetné mastné kyseliny obsahujúce *cis,cis*-penta-1,4-diénuvú štruktúrnú jednotku sú vhodným substrátom pre pôsobenie týchto stereo- a regiošpecifických enzýmov¹⁷. V prípade 18-uhlíkateho skeletu dochádza k oxygenácii na C₉ a C₁₃ uhlíku v reťazci, čo vedie k vzniku 9- a 13-hydroperoxyderivátov mastných kyselín. Hlavnými substrátmi pre tvorbu prchavých „zelených“ zlúčenín s trávovými tónmi pôsobením lipoxygenáz (obr. 2), sú kyseliny linolová a linolénová¹². Typickým príkladom predmetných zlúčenín je aldehyd *cis*-hex-3-enál ako aj jeho redukovaná forma *cis*-hex-3-enol. Obe zlúčeniny možno nazvať ako ubikvitné, nakoľko ich výskyt bol potvrdený pri veľkom množstve ovocných druhov⁶.

3.1.2. Alfa- a beta-oxidácia

V priebehu degradácie mastných kyselín α - a β -oxidáciou vznikajú mastné kyseliny s krátkym a stredne dlhým reťazcom. β -Oxidácia v rastlinách prebieha hlavne vo vnútri peroxizómov¹⁸. Enzýmy zapojené do reakčných mechanizmov β -oxidácie boli identifikované a popísané v súvislosti s ich biochemickou aktivitou na široké spektrum mastných kyselín a ich derivátov¹⁹. Pri jednom reakčnom cykle dochádza k postupnému skracovaniu reťazca o dva uhlíky a vzniku C_{n-2} karboxylovej kyseliny. Avšak k vzniku prchavých kyselín môže dochádzať aj syntézou *de novo* a to hydrolýzou vzniknutého konjugátu kyslej časti a proteínového acylového nosiča, ktorý sa zúčastňuje biosyntézy mastných kyselín¹⁴. Alkoholy, estery a aldehydy sú ďalšími prchavými metabolitmi vznikajúcimi účinkom alkoholdehydrogenáz, alkoholacyltransferáz alebo α -dioxygenáz (obr. 3). α -Dioxygenázy katalyzujú tvorbu nestabilných 2-hydroperoxy karboxylových kyselín



Obr. 2. Vznik aróma-aktívnych zlúčenín z kyseliny linolénovej⁶; LOX: lipoxygenáza; HPL: hydroperoxidlyzáza; EI: enalizomeráza; AER: alkenaloxidoreduktáza; ADH: alkoholdehydrogenáza; AAT: acetyl-CoA transferáza



Obr. 3. Biosyntéza aróma-aktívnych zlúčenín z mastných kyselín¹⁴; AAT: alkoholacyltransferáza; MKS: metylketónsyntáza; ACP: proteínový acylový nosič, α -DOX: alfa-dioxygenáza

lín, ktoré vedú k vzniku C_{n-1} aldehydov ako terminálnych produktov²⁰. Príkladmi zlúčenín vznikajúcich prostredníctvom β -oxidácie mastných kyselín s následnou laktónizáciou vzniknutej hydroxykyseliny sú γ -dekalaktón, δ -dekalaktón a γ -dodekalaktón nachádzajúce sa v broskyni ako aj v iných kôstkovinách²¹. Zo skupiny esterov tvoriacich arómu jablka možno uviesť etyl-acetát/butanoát/hexanoát, propyl-a pentyl-acetát, butyl-acetát/-butanoát/-hexanoát, hexyl-acetát/-butanoát/-hexanoát, metyl-2-propyl-acetát a metyl-2-butyl-acetát, etyl-2-metyl-butanoát, butyl-2-metyl-butanoát a hexyl-2-metyl-butanoát. Aróma jablka je tvorená aj množstvom zástupcov so skupiny alkoholov ako napríklad: etanol, propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol, *trans*-hex-2-en-1-ol, metyl-2-propan-1-ol, metyl-2-butan-1-ol a metyl-3-butan-1-ol²².

3.2. Vznik aróma-aktívnych zlúčenín zo sacharidov

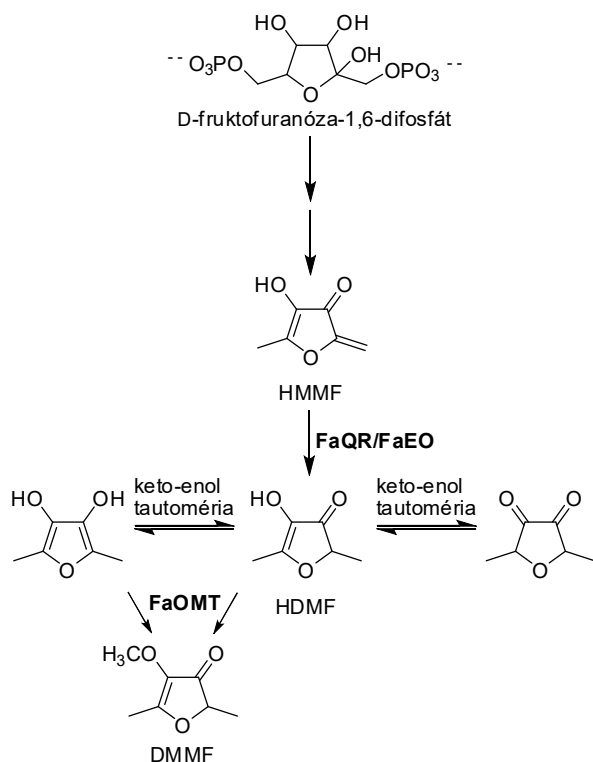
Rozlišujeme dve hlavné skupiny aróma-aktívnych zlúčenín, ktoré pochádzajú priamo z metabolizmu sacharidov a to konkrétne furanóny a terpenoidy. Deriváty oboch spomenutých skupín sú charakteristickými zložkami arómu ovocia i zeleniny (jahody, rajčiaky a iné)¹². Prchavé terpenoidy sú hlavnou zložkou veľkého množstva esenciálnych olejov a tvoria podstatu arómu citrusových kultivarov. Furanóny známe pre svoju typickú príjemnú sladkosť, prispievajú k arómu drobných ovocných plodov. Okrem toho tvoria dôležitú súčasť arómu mnohých druhov tropického ovocia. Biosyntéza terpenoidov je spriahnutá s izoprenoidovou dráhou, zatiaľ čo pri furanónoch sa pred-

pokladá ich produkcia z medziproduktov vzniknutých sekundárnymi dráhami metabolizmu sacharidov. Ako príklad takejto dráhy možno uviesť pentózofosfátový cyklus²³.

3.2.1. Furanóny

Priamym prekurzorom pre skupinu aróma-aktívnych zlúčenín označených pod názvom furanóny je molekula sacharidu. Do finálneho skeletu býva zväčša inkorporovaná až po určitej degradácii či inej transformácii vlastného uhlíkového reťazca¹⁴. Predpokladá sa, že furanóny pôsobia ako signálne molekuly medzi organizmami v rozličných (rastlinných a živočíšnych) systémoch. Rôzne substituované 4-hydroxy-3[2H]-furanóny, spolutvoriace arómu ovocia, pôsobia ako chemoatraktanty a teda zvyšujú atraktivitu ovocia pre zvieratá, čím dochádza k rozptylu semien a rozširovaniu rastlinných druhov³⁰. Vďaka svojim nízkym prahovým hodnotám (od $0,03 \mu\text{g l}^{-1}$) a senzoricky atraktívnym vlastnostiam, sú furanóny považované za mimoriadne dôležité aróma-aktívne zlúčeniny. Nachádzajú uplatnenie v potravinárskom priemysle, kde sú vďaka už spomenutým vlastnostiam kľúčovou zložkou výstavbových blokov ovocných potravinárskych arómov²⁴. Najznámejšími zástupiteľmi tejto kategórie zlúčenín sú furaneol (2,5-dimetyl-4-hydroxy-3[2H]-furanón) a jeho metoxyderivát mesifurán (2,5-dimetyl-4-metoxi-3[2H]-furanón). Spomenuté zlúčeniny patria medzi kľúčové aróma-aktívne zlúčeniny v jahodách a ananáse, vyskytujú sa však aj v malinách, mangu, grepe, rajčiaku a v ďalších iných ovocných druhoch⁵. Zistilo sa, že obe zlúčeniny sa pravdepodobne na-

chádzajú iba v ovocných plodoch, nakoľko ich výskyt v inej časti rastliny alebo ovocného stromu nebol doposiaľ potvrdený²⁴. Furaneol a mesifurán sa v prírode vyskytujú vo forme racemických zmesí v súvislosti s ich oxo-enol štruktúrou vedúcou ku keto-enol tautomerii. Sensorický vnem i výdatnosť ich enantiomérnych foriem je značne odlišná. Pre ((*R*)-(+)-enantioméry) je typická sladká karamelová vôňa s ovocnými tónmi, zatiaľ čo pre ((*S*)-(-)-enantioméry) je charakteristická veľmi slabá laktónová a kumarínová vôňa²⁵. Uhlíkový reťazec furaneolu a mesifuránu pochádza priamo z D-fruktózy-1,6-difosfátu, ktorý je teda sacharidickým prekursorom²⁶. Biosyntéza vzniku oboch spomenutých zlúčenín je načrtnutá na obr. 4. Reakčný mechanizmus zahŕňa vznik intermediátu 4-hydroxy-5-metyl-2-metylén-3(2*H*)-furanónu z D-fruktóza-1,6-difosfátu a následné enzymatické premeny na produkty (furaneol a mesifurán) za účasti doteraz charakterizovaných enzýmov jahodníka veľkoplodého *Fragaria x ananassa* enónoxidoreduktázy a *Fragaria x ananassa* *O*-metyltransferázy. Hexózdifosfát sa v prvom kroku premieňa za účasti doposiaľ neznámeho enzýmu na HMMF, ktorý slúži ako substrát pre enónoxidoreduktázou katalyzovanú reakciu vedúcu k vzniku furaneolu^{27,28}. Ná-



Obr. 4. Biosyntéza furaneolu a mesifuránu³¹; HMMF: 4-hydroxy-5-metyl-2-metylén-3(2*H*)-furanón; FaQR: *Fragaria x ananassa* chinónoxidoreduktáza; FaEO: *Fragaria x ananassa* enónoxidoreduktáza; HDMF: 2,5-dimetyl-4-hydroxy-3[2*H*]-furanón (furaneol); FaOMT: *Fragaria x ananassa* *O*-metyltransferáza; DMMF: 2,5-dimetyl-4-metoxi-3[2*H*]-furanón (mesifurán)

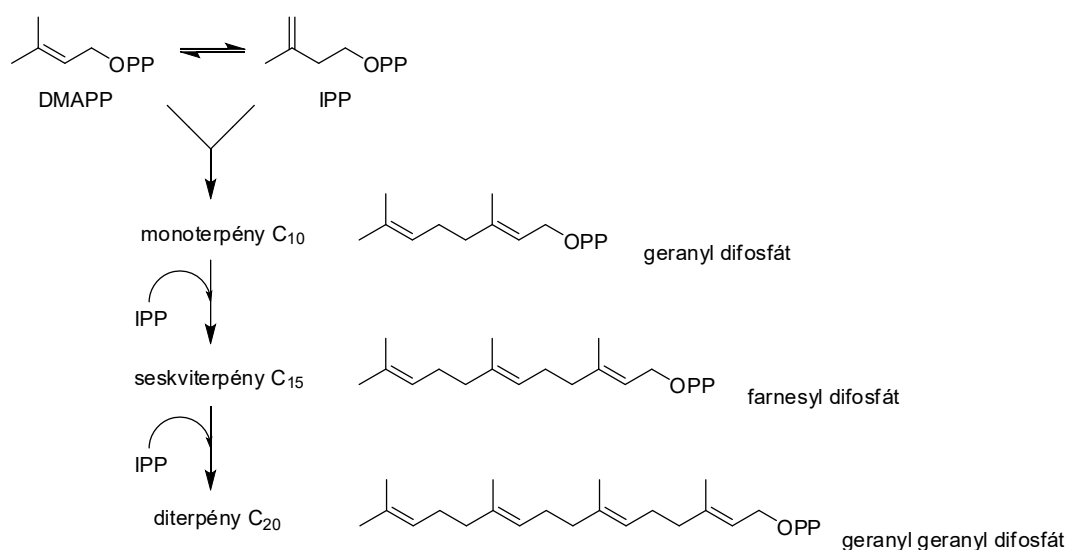
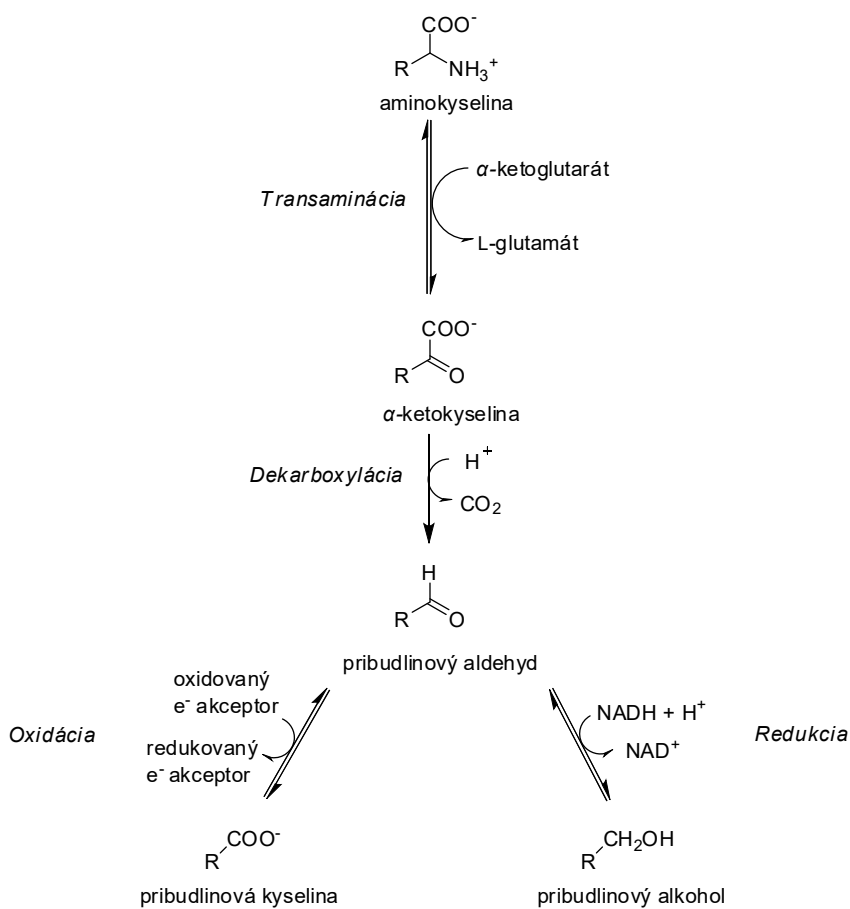
sledne reakciou katalyzovanou *O*-metyltransferázou dochádza ku konverzii furaneolu na mesifurán²⁹. K vzniku furaneolu dochádza aj pri tepelných úpravách jedál v dôsledku chemických reakcií známych pod sumárnym označením *Maillardove reakcie*. Vznik furaneolu ako aj ďalších aróma-aktívnych zlúčenín pozitívne prispieva k celkovému sensorickému zatraktívneniu potravy³⁰.

3.2.2. Terpenoidy

Terpenoidy tvoria najväčšiu triedu rastlinných sekundárnych metabolitov a vďaka vysokej tenzii pár sa ľahko uvoľňujú do ovzdušia, čo vypovedá o veľkom množstve ich zástupcov v kategórii prchavých zlúčenín. Sú odvodené od univerzálneho C₅ prekursora (izopentenyldifosfát) a jeho alyového izoméru (dimetylalylidifosfát). Tieto zlúčeniny v rastlinách vznikajú prostredníctvom dvoch nezávislých biosyntetických dráh (obr. 1) odohrávajúcich sa v oddelených intracelulárnych priestoroch. Izopentenyldifosfát môže vznikáť v cytosole známou mevalonátovou cestou, ktorá začína kondenzáciou acetylkoenzýmu A (cit.³²). Známa je však aj biosyntéza izopentenyldifosfátu v plastidoch, ktorá je nezávislá od mevalonátovej dráhy. V tomto prípade dochádza k tvorbe terpenoidov prostredníctvom metylerytritolovej cesty, kde metylerytritol je hlavným intermediátom vznikajúcim priamo z prekursorov: pyruvátu a glycerinaldehyd-3-fosfátu³³. Terpenoidy sa podľa počtu inkorporovaných C₅ výstavbových jednotiek rozdeľujú do siedmych skupín: hemiterpény (C₅), monoterpény (C₁₀), seskviterpény (C₁₅), diterpény (C₂₀); sesterpény (C₂₅), triterpény (C₃₀) a tetraterpény (C₄₀). Väčšina prchavých terpenoidov (obr. 5) spadá pod skupiny mono- a seskviterpénov, s menším zastúpením aj diterpénov³⁴. Ako aróma-aktívne zlúčeniny sa terpenoidy nachádzajú v mnohých druhoch ovocia, väčšinou vo veľmi nízkych koncentráciách. Avšak vďaka ich nízkym prahovým hodnotám, často významne prispievajú a špecifikujú celkovú ovocnú arómu⁸. Príkladom terpenoidov v ovocí sú limonén, linalool a geraniol nachádzajúce sa v plodoch čerešne³⁵. Plody dule podlhovastej (*Cydonia oblonga* Mill.) sú ukážkou štruktúrálnej rozmanitosti terpenoidov v ovocí. V týchto plodoch boli identifikované okrem iného zlúčeniny ako (*E,E*)- α -farnezen, β -akoradienol, (*E*)-nerolidol, 14-hydroxy-9-*epi*-(*E*)-karyofylén, (2*Z*,6*E*)-farnezol, β -cédren a β -cyklocitral³⁶.

3.3. Vznik aróma-aktívnych zlúčenín z aminokyselín

Aminokyseliny s rozvetveným reťazcom, aromatické aminokyseliny, sírne aminokyseliny ako aj intermediáty ich biosyntézy, sú časťami prekursori vonných zlúčenín hojne zastúpených v arómach ovocia⁸. Metabolizmus alanínu, valínu, leucínu, izoleucínu, fenylalanínu a kyseliny asparagovej je zapojený do biosyntézy aróma-aktívnych zlúčenín ovocia, kde z týchto aminokyselín vznikajú príslušné alkoholy, estery, karbonylové zlúčeniny a kyseliny^{5,37}. Významnými produktami transformácie aminokyselín sú aj alifatické tioly (aróma tropického ovocia), fenylpropanoidové a benzoidové deriváty (široké

Obr. 5. Biosyntéza prchavých terpenoidov¹⁴; DMAPP: dimetylyldifosfát; IPP: izopentenyldifosfátObr. 6. Ehrlichova dráha³⁸

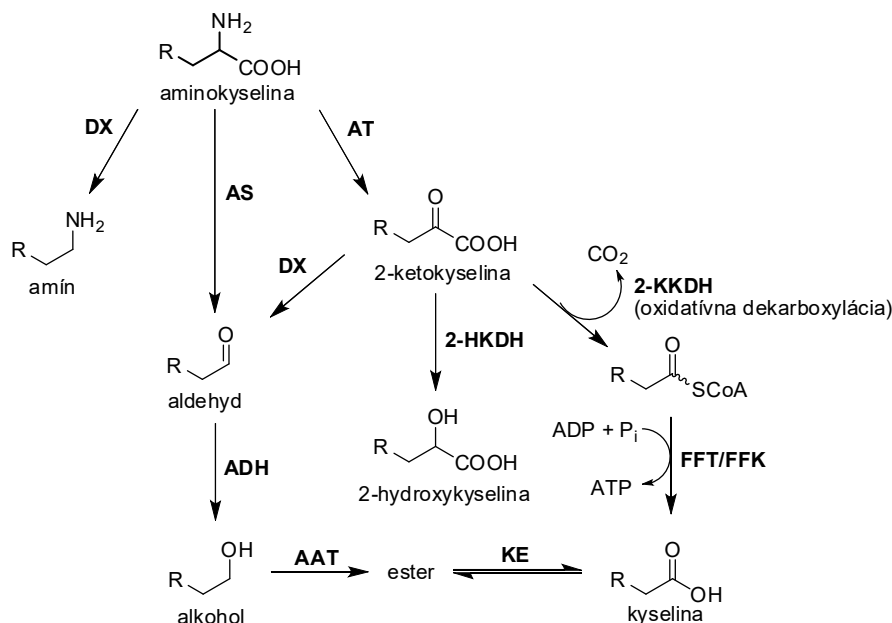
spektrum aróm), heterocyklické zlúčeniny ako napr. metoxy pyrazíny (výrazná zelená a zemitá aróma), disulfidy (cesnaková, cibulová aróma) a glukozinoláty¹⁴. Pribudlinové alkoholy ako napr. izoamylalkohol, tryptofol alebo fenyl-2-etanol, vznikajúce počas katabolizmu aminokyselín prostredníctvom Ehrlichovej dráhy, sú v súčasnosti veľmi žiadané a to kvôli narastajúcemu dopytu po prírodných chuťových zlúčeninách. Vznik týchto zlúčenín v procesoch biokonverzie z aminokyselín je založený na účinku kvasiniek. Transaminácia, dekarboxylácia a alkoholdehydrogenácia sú kľúčovými reakciami Ehrlichovej dráhy popísanej na obr. 6 (cit.³⁸). Známym je viacero konceptov opisujúcich tvorbu prchavých zlúčenín z aminokyselín prostredníctvom mikroorganizmov, pričom v experimentoch sa často pracuje s kmeňmi kvasiniek *Saccharomyces cerevisiae*. Začiatok procesu tvorby týchto zlúčenín je relatívne dobre pochopený i popísaný. V prvom kroku ide o transamináciu aminokyseliny, po ktorej následne dochádza k dekarboxylácii, tak ako to vo svojej hypotéze predpokladal Ehrlich pred viac ako sto rokmi. V prípade kvasiniek ako aj baktérií môže dekarboxylácia nastať buď aktivitou ketokyselina-

dekarboxyláz, pričom dochádza k vzniku aldehydov, prípadne aktivitou α -ketokyselinadehydrogenázového komplexu, ktorý vedie k vzniku karboxylových kyselín. Substrátom transaminačných reakcií sú spravidla špecifické aminokyseliny a α -ketokyseliny (zvyčajne α -ketoglutarát). Dôležitým faktorom v procese je aj aktivita transamináz ako pyridoxal-5'-fosfátdependentných enzýmov, ktoré reverzibilne prenášajú aminoskupinu z aminokyseliny na α -ketokyselinu a teda dochádza k zámene ketoskupiny za aminoskupinu. Produktmi reakčného mechanizmu je väčšinou L-glutamát a α -ketokyselina získaná z príslušného substrátu (aminokyseliny). Smer reakcie v *in vivo* podmienkach je určený najmä dostupnosťou substrátu³⁹. Zapojenie transamináz do procesov biosyntézy aróma-aktívnych zlúčenín v rastlinách nebol doposiaľ úplne zdokumentovaný a teda nie je definitívne objasnený⁴⁰. Predpokladá sa však, že biosyntéza týchto prchavých zlúčenín v rastlinách prebieha podobným spôsobom ako u baktérií a kvasiniek, pri ktorých boli cesty vzniku týchto zlúčenín podrobne študované⁴¹. Hlavné cesty biosyntézy aróma-aktívnych zlúčenín z aminokyselín sú načrtnuté na obr. 7. Overovanie daných reakčných mechanizmov sa uskutočňuje experimentálne tak, že sa k intaktným rastlinným pletivám pridávajú konkrétne intermediáty a sleduje sa zmena koncentrácie aróma-aktívnych produktov^{42,43}. Ako konkrétne príklady premeny aminokyselín na prchavé aróma-aktívne zlúčeniny v melóne cukrovom (*Cucumis melo* L.) možno uviesť nasledovné údaje: L-izoleucín ako prekursor vzniku metyl-2-butanalu, metyl-2-butanolu,

etyl-2-metyl-butanoátu a metyl-2-butyl-acetátu; L-leucín ako prekursor pre vznik metyl-3-butanalu, etyl-3-metyl-butanoátu a metyl-3-butyl-acetátu; L-valín ako prekursor vzniku metyl-2-propyl-acetátu a etyl-2-metyl-propanoátu; L-metionín ako prekursor pre vznik metyl-3-tiopropalanu, etyl-3-metyltio-propanoátu a metyl-3-tiopropyl-acetátu; L-fenylalanín ako prekursor biosyntézy fenylacetaldehydu, fenyl-2-etyl-acetátu a benzyl-acetátu³⁹.

4. Záver

Mastné kyseliny, sacharidy a aminokyseliny sú základnými prekuzormi prchavých aróma-aktívnych zlúčenín vznikajúcich v ovocí. Sú známe biosyntetické dráhy vzniku malého množstva aróma-aktívnych zlúčenín z uvedených prekuzorov, no v porovnaní s celkovým počtom zlúčenín kľúčovo zodpovedných za arómu, prípadne dotvárajúcich celkovú arómu, je úroveň poznania ešte značne obmedzená. Táto oblasť je však mimoriadne zaujímavá nielen z vedeckého hľadiska, ale aj dôvodu možnosti priemyselného využitia; jednak v prostredí výskumu a vývoja prírodných aróma-aktívnych zlúčenín, a tiež následnej výrobe arómových kompozícií. Dá sa predpokladať, že v súvislosti s pokrokmí v analytickej chémii a v biotechnológiách, bude v krátkom čase popísaný vznik mnohých ďalších aróma-aktívnych zlúčenín v rastlinných maticiach.



Obr. 7. Biosyntéza aróma-aktívnych zlúčenín z aminokyselín⁴⁴; DX: dekarboxyláza; AS: aldehydsyntáza; AT: aminotransferáza; 2-HKDH: 2-hydroxykyselinadehydrogenáza; 2-KKDH: 2-ketokyselinadehydrogenáza; FFT: fosfotransferáza; FFK: fosfokináza; ADH: alkoholdehydrogenáza; AAT: alkoholacyltransferáza; KE: karboxylesteráza; ATP: adenzinotrifosfát; ADP: adenzinodifosfát; P_i: anorganický fosfor

Zoznam skratiek

CoA	koenzým A
HMMF	4-hydroxy-5-metyl-2-metylén-3(2H)-furanón

LITERATÚRA

- El Hadi M. A., Zhang F. J., Wu F. F., Zhou C., Tao J.: *Molecules* 18, 8200 (2013).
- Cheong K. W., Tan C. P., Mirhosseini H., Hamid N. S. A.: *Food Res. Int.* 43, 1267 (2010).
- Selvaraj Y., Kumar R., Pal D. K.: *J. Food Sci. Technol.* 26, 308 (1989).
- Lizada C., v knihe: *Biochemistry of Fruit Ripening* (Seymour G. B., Taylor J. E., Tucker G. A., ed.), kap. 8, str. 255. Chapman & Hall, London 1993.
- Sanz C., Olias J. M., Perez A., v knihe: *Phytochemistry of Fruits and Vegetables* (Tomás-Barberán F. A., Robins R. J., ed.), kap. 7, str. 125. Oxford University Press, New York 1997.
- Schwab W., Davidovich-Rikanati R., Lewinsohn E.: *Plant J.* 54, 712 (2008).
- Buttery R. G., Ling L. C., v knihe: *Bioactive Volatile Compounds from Plants* (Teranishi R., Buttery R. G., Sugisawa H., ed.), kap. 3, str. 23. ACS Books, Washington DC 1993.
- Christensen L. P., Edelenbos M., Kreutzmann S., v knihe: *Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability* (Berger R. G., ed.), kap. 7, str. 135. Springer, Berlin 2007.
- White P. J.: *J. Exp. Bot.* 53, 1995 (2002).
- Kendall S. A., Ng T. J.: *J. Am. Soc. Hortic. Sci.* 23, 759 (1988).
- Goff S. A., Klee H. K.: *Science* 311, 815 (2006).
- Singh R. K., Srivastava S., Sane V. A.: *Stewart Postharvest Review* 4, 1 (2013).
- Song J., Forney C. F.: *Can. J. Plant Sci.* 88, 537 (2008).
- Wüst M., v knihe: *Handbook of Odor* (Buettner A., ed.), kap. 2, str. 13. Springer International Publishing, Dordrecht 2017.
- Song J., Bangerth F.: *Postharvest Biol. Technol.* 30, 113 (2003).
- Feussner I., Kühn H., Wasternack C.: *Trends Plant Sci.* 6, 268 (2001).
- Holková I., Bezáková L., Vanko M., Bilka F., Obložinský M.: *Chem. Listy* 103, 487 (2009).
- Hu J., Baker A., Bartel B., Linka N., Mullen R. T., Reumann S., Zolman B. K.: *Plant Cell.* 24, 2279 (2012).
- Goepfert S., Poirier Y.: *Curr. Opin. Plant Biol.* 10, 245 (2007).
- Hamberg M., Leon I. P., Rodriguez M. J.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 338, 169 (2005).
- Eduardo I., Chietera G., Bassi D., Rossini L., Vecchiatti A.: *J. Sci. Food Agric.* 90, 1146 (2010).
- Espino-Díaz M., Sepúlveda, D. R., González-Aguilar G., Olivas G. I.: *Food Technol. Biotechnol.* 54, 375 (2016).
- Pérez A. G., Sanz, C., v knihe: *Fruit and Vegetable flavour* (Brückner B., Wyllie, S. G., ed.), kap. 4, str. 42. CRC Press, Boca Raton 2008.
- Schwab W., Roscher R.: *Recent Res. Dev. Phytochem.* 1, 643 (1997).
- Emura M., Sugimoto D., Yaguchi Y., Nakahashi A., Miura N., Monde K., v knihe: *Advances and Challenges in Flavor Chemistry and Biology* (Hofmann T., Meyerhof W., Schieberle P., ed.), kap. 3, str. 88. Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Freising 2010.
- Wein M., Lewinsohn E., Schwab W.: *J. Agric. Food Chem.* 49, 2427 (2001).
- Raab T., López-Ráez J. A., Klein D., Caballero J. L., Moyano E., Schwab W., Munoz-Blanco J.: *Plant Cell.* 18, 1023 (2006).
- Schiefner A., Sinz Q., Neumaier I., Schwab W., Skerra A.: *J. Biol. Chem.* 288, 16815 (2013).
- Lavid N., Schwab W., Kafkas E., Koch-Dean M., Bar E., Larkov O., Ravid U., Lewinsohn E.: *J. Agric. Food Chem.* 50, 4025 (2002).
- Slaughter J. C.: *Biol. Rev. Camb. Philos. Soc.* 74, 259 (1999).
- Schwab W.: *Molecules* 18, 6936 (2013).
- Newman J. D., Chappell J.: *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* 34, 95 (1999).
- Lichtenhalter H. K.: *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 50, 47 (1999).
- Schillmiller A. L., Schauvinhold I., Larson M., Xu R., Charbonneau A. L., Schmidt A., Wilkerson C., Last R. L., Pichersky E.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 106, 10865 (2009).
- Serradilla M. J., Martín A., Ruiz-Moyano S., Hernández A., López-Corrales M., Córdoba M. D. G.: *Food Chem.* 133, 1551 (2012).
- Veličković D. T., Ristić M. S., Milosavljević N. P., Davidović D. N., Milenović D. M., Veličković A. S.: *Biol. Nyssana.* 7, 145 (2016).
- Baldwin I. T., Kessler A., Halitschke R.: *Curr. Opin. Plant Biol.* 5, 351 (2002).
- Fodran P., Bírošová L., Brezová V., Hrouzková S., Hybenová E., Klačanová K., Medved'ová A., Valík L., Valko M.: *Chémia potravín*, Nakladateľstvo STU, Bratislava 2011.
- Gonda I., Bar E., Portnoy V., Lev S., Burger J., Schaffer A. A., Tadmor Y., Gepstein S., Giovannoni J. J., Katzir N., Lewinsohn E.: *J. Exp. Bot.* 61, 1111 (2010).
- Knill T., Schuster J., Reichelt M., Gerschenzon J., Binder S.: *Plant Physiol.* 146, 1028 (2008).
- Dudareva N., Klempien A., Muhlemann J. K., Kaplan I.: *New Phytol.* 198, 16 (2013).
- Matic A., Rowan D.: *J. Agric. Food Chem.* 55, 2727 (2007).
- Rowan D. D., Allen J. M., Fielder S., Hunt M. B.: *J. Agric. Food Chem.* 47, 2553 (1999).
- Reineccius G., v knihe: *Flavor Chemistry and Technology*, str. 78, 2. vyd. CRC Press, Boca Raton 2006.

K. Červenčík, L. Bírošová, and L. Žemlička
*(Department of Nutrition and Food Quality Assessment,
Institute of Food Science and Nutrition, Faculty of Chemical
and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava,
Bratislava, Slovakia): Biosynthesis of Aroma-Active Compounds in Fruits*

Aroma of most fruit species is highly specific and allows the consumer not only to recognize individual species but also to compare different varieties of fruit. A lot of volatile aroma-active substances is produced in fruits, especially from the groups of alcohols, aldehydes, esters, ketones or lactones, the concentrations of which are low in comparison with other components but have significant impact on overall aroma. In this review, the recently disclosed biosynthesis pathways of aroma-active substances from fatty acids, carbohydrates and amino acids, being the main precursors of the formation of volatile substances in fruits, are presented.

Keywords: aroma-active compounds, fruits, biosynthesis