

PŘÍRODNÍ LÁTKY HOŘKÉ CHUTI

LUBOMÍR OPLETAL^a, JANA ČOPÍKOVÁ^b,
MICHAL UHER^c, OLDŘICH LAPČÍK^d, JITKA
MORAVCOVÁ^d a PAVEL DRAŠAR^d

^a Katedra farmaceutické botaniky a ekologie, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, Univerzita Karlova v Praze, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové,

^b Ústav chemie a technologie sacharidů, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^c Fakulta chemické a potravinářské technologie, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ^d Ústav chemie přírodních látek, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
pavel.drasar@vscht.cz

Došlo 24.5.07, přijato 12.9.07.

Klíčová slova: přírodní látka, hořčiny, potravní doplněk, obnovitelné zdroje

Obsah

1. Úvod
2. Tradiční potravinářské přísady silně hořké chuti
3. Tradiční potravinářské přísady hořké chuti
4. Ostatní známé hořké sloučeniny
5. Trocha teorie o chuti hořké
6. Závěr

1. Úvod

Článek je dalším z řady přehledů, ve kterých popisujeme rozmanitost přírodních látek^{1–8} a který může sloužit i jako vhodná učební pomůcka*.

Hořká chuť je jedním z pěti chuťových principů (sladký, slaný, kyselý, hořký a umami)⁹. Organoleptický vjem na různé chuti může být přidáním hořké komponenty značně modifikován, což od nepaměti vědí např. lihovarníci¹⁰. Ve farmakognozii se uvádí termín hořčina (hořký princip). Mezi hořčiny se řadí takové sloučeniny obsažené v rostlinách, které jsou hořké chuti a mají současně farmakologický účinek: stimulaci nejspíše přes nervus vagus navozují m. j. vylučování trávicích enzymů a dalších, fyzi-

ologicky významných látek. Drogy využívající se pro svůj obsah hořčin se nazývají „amara“ a v přiměřených dávkách zlepšují chuť k jídlu, podporují sekreci žaludečních šťáv a jejich kyselost. Dále jsou hořčiny obsaženy m. j. i ve skupině drog zvané cholagoga, která podporují vyprazdňování žlučníku (cholekinetika) a nebo podporují tvorbu žluči (choleretika). Velké množství hořčin se spotřebuje v potravinářském průmyslu na výrobu likérů, aperitivů a jiných hořkých nápojů. Dnes jsou zejména vyhledávány hořké látky netoxické a nemající svíravou (adstringentní) chuť. Pokud hodnotíme hořké drogy z hlediska potravinářského, jeví se jako cennější takové, které mají hořký princip podložený několika různými hořčinami, jejichž účinek je synergicky vyvážen do čisté hořké chuti. Rozsáhlou diskusí vlivu směsi hořčin a hořké chuti

Karlovarský hořký likér.
Důvodní Johann Becher z r. 1866.

280	g	zeměžluč	
175	"	kořen hořce	
190	"	pelyněk	
140	"	mateřídouška	
140	"	dymián	
210	"	devěsíl (podběl)	
105	"	jitrocel	
105	"	mařinka vonná	
350	"	květ lipový	
350	"	květ petrklíče (Primulae)	
158	"	kořen osladiče	
140	"	kořen kozlíkový	
70	"	květ heřmánku čes.	
35	"	hřebíček	
175	"	kůra citronová	
44	"	muškátový květ	
ad II.	{	80 " květ divizny	} vař v 28 ltr vody se 4½ kg cukru
	{	140 " sv. jánský chléb	
	{	210 " sladké dřevo	
maceruj ve 42 ltr čistého líhu 80°			
14–21 dní, slej, kořeny vylisuj a spoj s odvarem vody a cukru ad II.			

59

Obr. 1. Reprodukce části strany 59 z citace¹⁰, foto archiv autora (PD)

* Autoři upozorňují na nedořešený aspekt českého názvosloví, který je zvláště vidět na příkladu přírodních látek, pojmenovaných podle cizích botanických názvů. České chemické názvosloví zatím systematicky nevyřešilo, kdy např. „c“ se mění na „k“ a kdy nikoli. V článku jsou použity známé termíny v počeštěné verzi, méně užívané ve verzi mezinárodní.

v kombinaci s chutí sladkou dokumentuje Štaffl¹⁰ mnoha recepturami, m. j. i recepturou tuze zajímavou (obr. 1). Přehledných článků je zatím poskrovnu¹¹, neb téma je velmi obtížné pro svoji rozmanitost jak chemickou, tak taxonomicou, proto byl užitečným zdrojem informací pro tento článek i Merck Index¹² a moderní kompendium o ochucovadlech¹³. Skromná je i legislativa, z hlediska potravinářské legislativy mohou být určité sloučeniny s hořkou chutí součástí přídatných látek zvýrazňujících chuť a vůni^{14,15}.

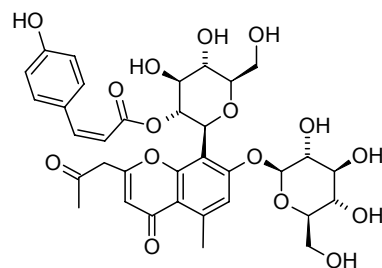
Vzhledem ke složitosti vnímání hořké chuti jsou i úvahy o vztahu mezi strukturou a aktivitou zatím skromné a podle současných znalostí autorů patrně takové ještě delší dobu budou. Některé teorie hodnotí hořký vjem jako vlastnost lidí, vyvinutou původně k rozeznání jedovatých látek^{16,17}, neboť některé toxické alkaloidy či glykosidy (např. kardenolidy, bufadienolidy) jsou látkami hořkými. Hořčiny jsou tvořeny heterogenní skupinou sloučenin vyskytujících se často ve formě glykosidů; u některých dokonce není ani chemická struktura známa, proto se jejich koncentrace stanovuje pomocí čísla hořkosti, tj. takovou nejnižší koncentrací výluhu drogy, která ještě vyvolává hořkou chuť. Tak např. 1 gram látky rozpuštěný ve 20 000 ml vody poskytne hořký roztok s hořkostí vyčíslenou hodnotou 20 000. Extrakt kořenu hořce¹⁸ má tuto hodnotu 58 000 000. Číslo hořkosti je základní lékopisnou charakteristikou pro hořčinné drogy¹⁹.

2. Tradiční potravinářské přísady silně hořké chuti

Jakkoliv při třídění látek na hořké a silně hořké podle tohoto principu hodnotíme spíše samu drogu, která je použita v potravinářství či k výrobě léčivých přípravků a léčiv, podržíme se ho, neboť je pro tyto oblasti lidské činnosti důležité.

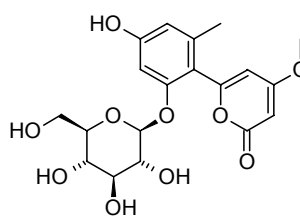
Štaffl¹⁰ uvádí jako základní „nejsilnější hořké“ přísady, používané v likérnictví: aloe (*Aloe lucida*), chiretta (*Herba chirettae*), pelyněk, který dělí na *Herba absinthii* (pelyněk pravý), *Herba absinthii pontici* (nevhodně označená nať pelyňku pontského) a *Herba genepi*. Zjistit dnes, co je to *herba genepi* (*Genepikraut*, *Genepi des Alpes*), je obtížné. Je možné, že *herba genepi* je nať *Artemisia glaci-alis* L., *Asteraceae*, často bývá tato droga používána jako falšování nebo spíše náhražka jiné rostliny označené jako *Herba Ivae moschatae* (synonymem *Herba achilleae moschatae*, *Achillea moschata* Wulfen, která se taky označuje jako *Herba genippe veri*), a kvasiové, též quassiové dřevo (*Lignum quassiae*).

Aloe, rod mnoha druhů (*Aloe barbadensis* Mill., *A. sucotrina* Lam. (syn. *A. socotrina* DC.), *A. chinensis* Bak. (resp. správně *A. vera* (L.) Burm. F.), *Asphodelaceae*), je známá pronikavou hořkostí některých z nich. Hořkost způsobují anthrony a chromony v nich obsažené, většinou ve formě *O*- a *C*-glukosidů (pro jednoduchost a paralelu používáme přežitý termín „*C*-glykosid“, když obecně jde o glykosylderivát, či v tomto případě „*S*-chromenyl-*D*-glucitol“).

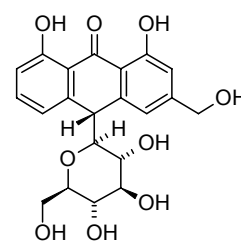


aloeresin C

Tak např. hořký aloeresin C byl izolován z aloe kapské (*Aloe ferox* Mill.).



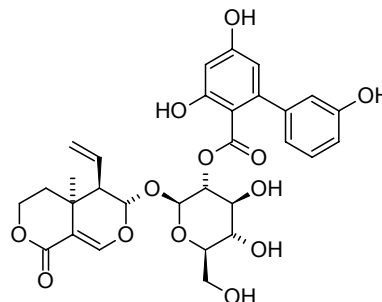
aloenin



barbaloin

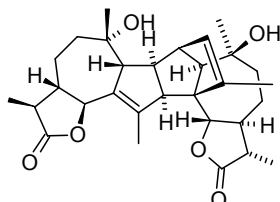
Aloenin (aloenin A, aloekarbonasid), je hořkým principem drogy z aloe stromovité (*Aloe arborescens* Mill.) a barbaloin (diastereoisomerní směs aloinu A a B) z jiných druhů aloe (např. Barbados aloe). Tyto hořčiny jsou i účinnými projímadly, kteroužto vlastností se může chlubit většina zástupců rodu aloe. Je zajímavé, že se projímavý účinek hořkých likérů jevil jako žádoucí¹⁰.

Chiretta, chirayta (*Herba chirettae*), je droga získávaná z byliny rostoucí v Indii a Japonsku (*Swertia chirata* (Wall.) C. B. Clarke, *Ophelia chirata* Griesb., *Gentianaceae*), která obsahuje amarogencin, jednu z nejvíce hořkých sloučenin, 10krát více hořkou než brucin. Dále pak hořké principy²⁰ chiratin ($C_{26}H_{48}O_{15}$), což jsou údajně dvě sloučeniny a ofelovou kyselinu ($C_{13}H_{20}O_{10}$).



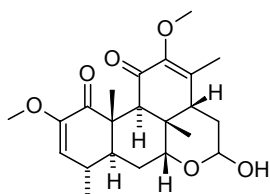
amarogencin

Pelyněk pravý, *Artemisia absinthium* L. (Asteraceae), je znám svojí hořkostí, která je způsobena hořkým dimerickým sekviterpenovým laktonem absinthinem (absinthiin, absynthin) a podobnými látkami a jejich glykosidy. Obsahuje také známý α -thujon, který je považován za určitý typ halucinogenu. Je též známo, že navozuje křeče a při delším používání vyvolává psychické poškození.

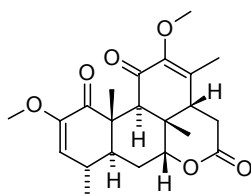


absinthin

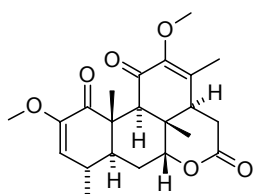
Kvasiové dřevo, pocházející z kmene a větví jamažského stromu *PicraSna excelsa* Lindl. (*Simaroubaeae*), též známém jako *Picrasma excelsa* Swartz (Planchon) a stromu hořkoň *Quassia amara* L., *Simaroubaeae*, známém pod obchodním jménem Surinam quassia jsou zdrojem amaroidů, jako kvasin, pikrasmin (isokvasin) a neokvasin, používané jako hořčiny²¹, jde o triterpenové neglykosidické sloučeniny, farmakologicky disponující také insekticidní a zčásti amoebocidní aktivitou. Číslo hořkosti dřeva je již samo vysoké, 40 000–50 000.



neokvasin

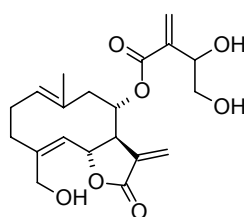


kvasin

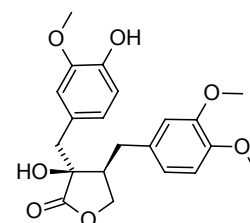


pikrasmin (isokvasin)

Druhou kategorií hořkosti podle Štaffla jsou přísady „silně hořké“. Patří sem např. čubet, nať benediktu lékařského (*Cnicus benedictus* L., *Herba cardui benedicti*, *Asteraceae*) obsahuje hořké látky charakteru seskviterpenových laktonů. Hlavní hořčinou je seskviterpenový laktan, germakranolid knicin (cynisin, centaurin). V semenech se vyskytují lignanové laktany, jako trachelogenin, které přispívají k hořké chuti^{22,23}.

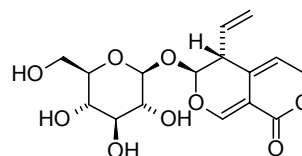


knicin



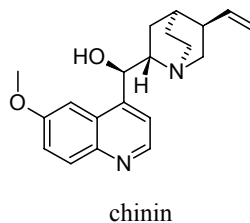
trachelogenin

Další silně hořkou drogou je kořen hořce (především *Gentiana lutea* L., *Gentianaceae*, *Radix gentianae*), který obsahuje iridoidní hořčiny, které zvyšují produkci trávicích šťáv a pozitivně působí na zažívání. Název získal podle ilyrského krále Gentia, který jím léčil mor. Někdy používaný výraz *Radix gentianae rubrae* je starý výraz pro kořen žlutého hořce, pro který se dnes používá jen výraz *Radix gentianae* (někdy R. g. *luteae*). Je to výraz historický a lze ho chápat tak, že R. g. *rubrae* je určen pro kořeny, které byly fermentovány a určeny především pro likérnictví, kdežto konvenčním způsobem usušené kořeny nebyly načervenalé a byly určeny jako farmaceutická surovina – lišily se však vůní a také chutí, zejména dozívající (aftertaste). Hlavními hořkými substancemi hořce jsou amarogencin (viz chiretta) a genciopikrosid, který má číslo hořkosti 12 000.

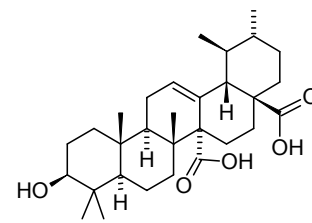


genciopikrosid

Cortex chinae je sušená kůra z chinovníku (či chinovníku), např. chinovníku červeného (*Cinchona succirubra* Pav.) obsahující chinolinový alkaloid chinin používaný k léčení malárie a při výrobě limonády. Přímým působením na centrální nervovou soustavu má chinin antipyretické, analgetické, lokálně anestetické a sympatolytické účinky, bývala to hlavní součást tzv. Harburnových prášků. Z kůry chinovníku červeného byla izolována i velmi hořká kyselina chinová, hořčina triterpenového typu, která se vyskytuje ve formě glykosidu chinovinu.

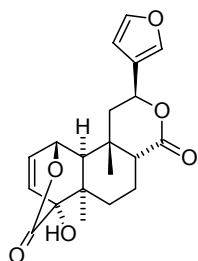


chinin

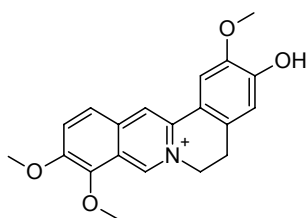


kyselina chinová

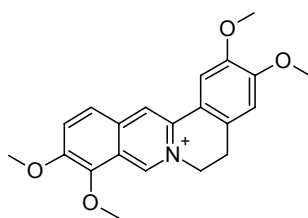
Kolombový kořen (*Radix colombo*), *Calumba*, kořen liany *Jateorhiza palmata* Miers, (*Menispermaceae*), obsahuje jako hlavní hořký princip kolumbin, jehož hořkost je udávána číslem 60 000. Dále obsahuje benzylochinolinové (protoberberinové) alkaloidy jateorhizin (jatrorrhizin) a palmatin, které jistě hořké chuti neuberou.



kolumbin

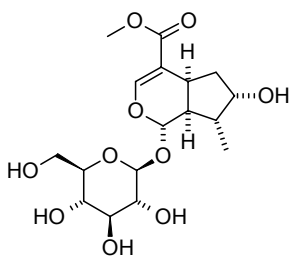


jateorhizin

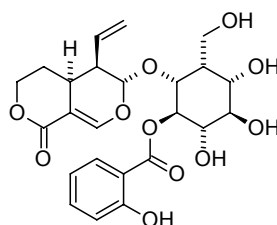


palmatin

Významnou silně hořkou surovinou je tzv. hořký jetel, vachta trojlistá *Menyanthes trifoliata* L. (*Menyanthaceae*), kde je hlavním hořkým principem loganin (menyanthin).



loganin



centapikrin

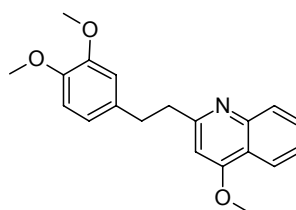
Důležitou přísadou při výrobě likérů je i zeměžluč lékařská, *Centaurium erythraea* Rafn. (*Gentianaceae*), která obsahuje hořký sekoiridoidní glukosid centapikrin. Zeměžluč patří mezi nejstarší léčivé rostliny světa; její starý název byl *Fel terrae* – žluč země, jak ji označoval Plinius. Dioskorides ji podle bájného kentaura označoval jako kentaurion mikron. Číslo hořkosti květů je 12 000 a nati 2000.

Je nutné konstatovat, že v současné době jsou tyto tzv. „čisté“ hořčiny iridoidního typu (hořec, vachta, zeměžluč) pokládány za nevhodnější z hlediska jak farma-

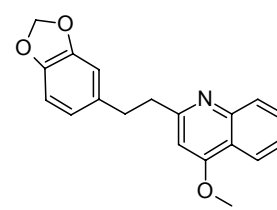
ceutického, tak potravinářského použití.

3. Tradiční potravinářské přísady hořké chuti

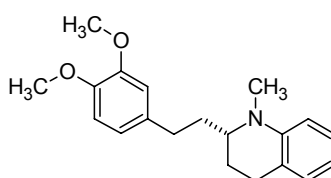
Třetí Štafflovou kategorií jsou přísady „hořké“. Uvádí pravou angosturou z kůry stromu *Cusparia febrifuga* (DC), *Rutaceae*²⁴, která obsahuje jako hlavní princip alkaloidy galipin, kusparin, kusparein, galipinin a příbuzné sloučeniny. Jiné prameny uvádí, že angostura pochází z *Galipea officinalis* Hancock (*Rutaceae*); tato substance má dokonce registrační číslo CAS 977000-22-8. Situace je zde z botanického hlediska složitější: *Cusparia febrifuga* Baill. je synonymum pro všeobecně užívaný název *Galipea officinalis* Hancock; pod tímto označením tuto rostlinu běžně najdeme stejně jako drogu z ní. Synonyma pro tuto problémovou rostlinu jsou: *Angostura cusparia* ROEM et SCHULT., *Angostura trifoliata* (WILLD.) ELIAS, *A. vera*, *Bonplandia angostura* RICH., *B. trifoliata* WILLD., *Cusparia angostura* RICH., *C. febrifuga* HUMB., *C. officinalis* (WILLD.) ENGL., *C. trifoliata* ENGLER, *Galipea cusparia* ST. HIL., *Galipea febrifuga* BAILL.



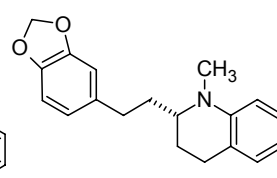
galipin



kusparin

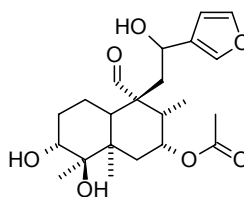


kusparein

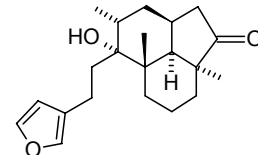


galipinin

Kaskarilová kůra (*Cortex cascarillae*) získávaná ze stromu *Croton eluteria* Benn. (*Euphorbiaceae*), obsahuje hořkou krystalickou látku kaskarillin.

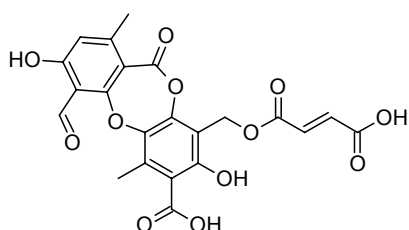


kaskarillin

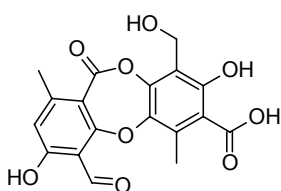


marrubiin

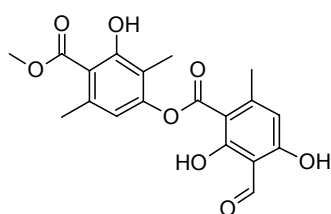
Ožanka čpavá, *Teucrium scordium* L., stejně jako jablečník obecný, *Marrubium vulgare* L. (oba taxony z čeledi *Lamiaceae*), jsou hořké díky obsahu diterpenu marrubiinu. Marubiin je uváděn v prostředcích proti chrápání. Puklélka islandská (mech islandský), *Cetraria islandica* (L.) Acharius ssp. *antarctica* Kärnef (*Parmeliaceae*), obsahuje hořké lišejníkové kyseliny, např. depsidy kyseliny fumarprotocetrarovou a protocetrarovou.



fumarprotocetrarová kyselina



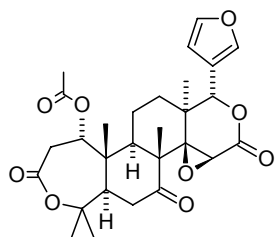
protocetrarová kyselina



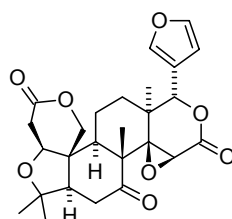
atranorin

Z řady lišejníků byla izolována další z lišejníkových kyselin, hořký atranorin.

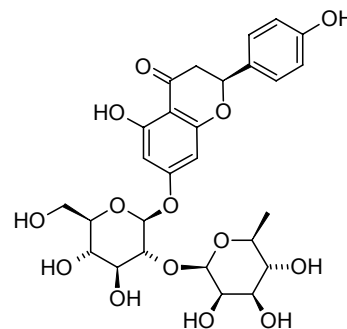
Podle Štaffla je čtvrtou, nejslabší kategorií hořkých přísad typ „aromatický a mírně hořký“. Sem zařazuje např. kůru plodů zralých i nezralých citrusů, která obsahuje hořké látky. Některé z nich jsou používány jako chuť zesilující a upravující sloučeniny²⁵, jako např. nomilin, limonin (citrolimonin, diktamnolakton, evodín, obakulakton), naringin ((2*S*)-naringin, naringenin-7-*r*-hamnoglukosid, naringosid) a jejich kombinace, většinou na koncentrační úrovni počátku chuťové detekce. Podstatu hořkosti plodů a květů grapefruitů (*Citrus paradisi* Macf., *Rutaceae*) tvoří naringin (aurantiin).



nomilin

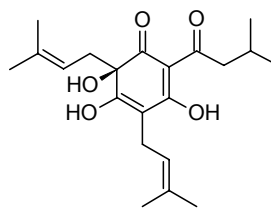


limonin

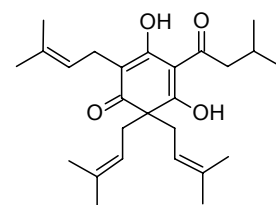


naringin

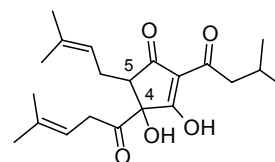
Chmel otáčivý, *Humulus lupulus* L. (*Cannabaceae*) obsahuje α -hořké kyseliny, skládající se převážně z humulonů, kohumulonu a adhumulonů, β -hořké kyseliny (lupulon, kolupulon, adlupulon), nespecifické měkké pryskyřice (humulinony, luputritiony), tvrdé pryskyřice (humulinové a hulupinové kyseliny)^{26–28} a další prenylderiváty floriglucinu. Nejvíce je v samičích květech obsažen humulon (2–6 %) a lupulon (8–12 %), vzájemný poměr hořčin a jejich složení závisí na odrůdě chmelu. Nejdůležitější z hlediska chuťových účinnů a bakteriostatických vlastností jsou tzv. isosloučeniny vznikající z hořkých kyselin během vaření piva. Isohumulony však také moduluji hladiny krevních lipidů cestou aktivace PPAR (peroxisome proliferator-activated receptors). Isohumulon se vyskytuje ve formě *trans* (4*S*,5*S*) a *cis* (4*R*,5*S*); nejčastěji je však pod CAS RN 25522-96-7 uváděn isohumulon bez rozlišení chiralit. Je nutno připomenout, že škála odvozených derivátů vyskytujících se v pivu, ať to jsou sekundární metabolity, nebo produkty zpracování, je široká.



humulon



lupulon

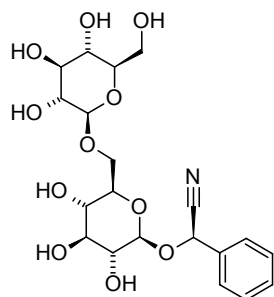


isohumulon

Některé drogy, které jsou uvedeny na Štafflovu seznamu hořkých ingrediencí, řepíček mochnovitý *Aremonia agrimonoides* L., *Rosaceae*, vítod hořký krátkokřídly *Polygala amara* L. subvar. *brachyptera* Chodat, kořen reveně (dlanité: *Radix rhei*; bulharské: *Radix (rhei) rhapontici*, *Polygonaceae*), květ a nať řebříčku obecného (*Herba et flores millefolii*, *Achillea millefolium* L., *Asteraceae*) [podle Štaffla cypřiš polní (*Herba Ivae*)] ořechové slupky (*Pericarpium juglandis*) zůstaly zatím stran hořkých komponent chemicky nepopsány. Jiné, jako např. „choroš modřínový *Agaricus albus*“, jsou soudobé botanické nomenklaturě neznámy.

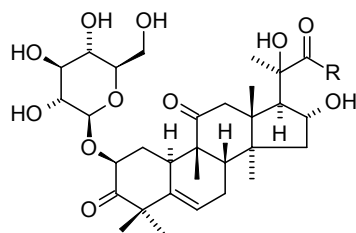
4. Ostatní známé hořké sloučeniny

Známa sloučenina z hořkých mandlí (*Amygdalus communis* R.J.Roemer var. *amara*, syn. *Prunus dulcis* (Mill.) D. A. Webb. var. *amara* (DC.) Buchheim, *Amygdalaceae*) je amygdalin, gentiobiosid benzaldehydkyanhydrinu.



amygdalin

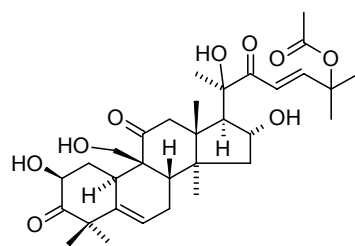
Hořké glukosidy arvenin I a II byly izolovány²⁹ z drchničky rolní *Anagallis arvensis* L. (*Primulaceae*); později byly identifikovány další hořké glukosidy³⁰.



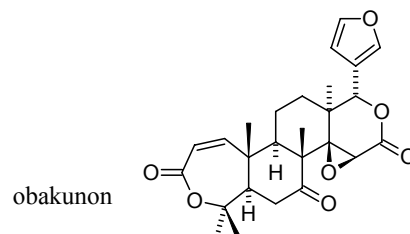
arvenin I, R = $-\text{CH}=\text{CHCMe}_2\text{OAc}$

arvenin II R = $-(\text{CH}_2)_2\text{CMe}_2\text{OAc}$

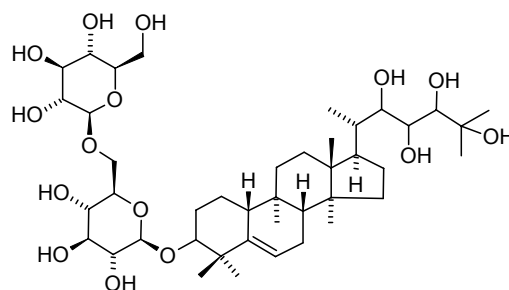
Skupina příbuzných hořkých kukurbitacinů byla izolována z dýní (čeleď *Cucurbitaceae*). Podobné příbuzné momordikosidy se vyskytují v hořké okurce *Momordica charantia* L. (*Cucurbitaceae*). Obakunon patří k hořkým limonoidům citrusů a byl nalezen i v korkovníku amurském, *Phellodendron amurense* Rupr. (*Rutaceae*), který je používán k léčení průjmů a zánětů (v tomto případě však spíše díky obsahu protoberberinových alkaloidů, zejména berberinu).



kukurbitacin A

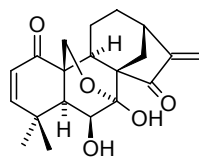


obakunon

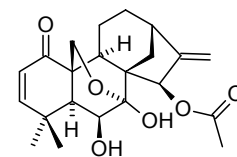


momordikosid A

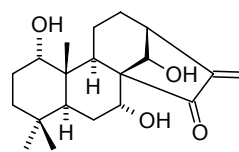
Hořké diterpeny, rabdosianon I a II byly izolovány³¹ z japonské rostliny *Isodon japonicus* Hara (syn. *Plectranthus japonicus* Koidz., *Lamiaceae*). Z příbuzného *I. kameba* Okuyama byl izolován kamebanin³². Hořký je i isodomedin, izolovaný z *I. shikokianus*. Na příkladu těchto entkauranů byl vysloven strukturně-molekulární předpoklad vjemu hořké chuti. Ke studii byly použity skeletálně modifikované diterpeny abietan, kauran, podokarpan a labdan. Dále byly zahrnuty sloučeniny jako enmein, cesalpiny,



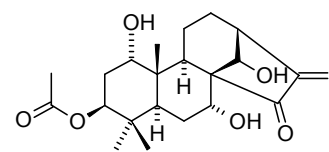
rabdosianon I



rabdosianon II

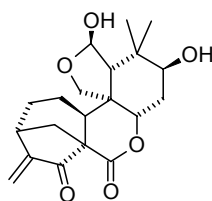


kamebanin

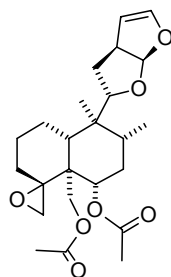


isodomedin

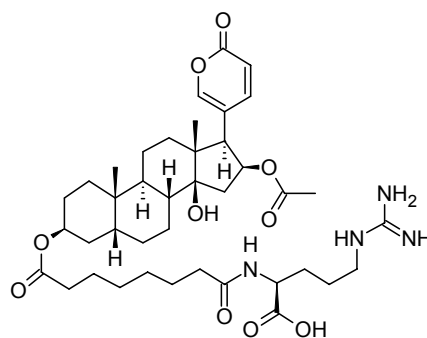
marrubiin, chaparrin, klerodin a kolumbin. Má-li být sloučenina této skupiny vnímána jako hořká, musí obsahovat alespoň jednu „jednotku“, která se skládá z donoru a akceptoru protonu, přičemž tyto dvě skupiny musí být od sebe vzdáleny 0,15 nm, a umožňovat tak vznik vodíkové vazby³³.



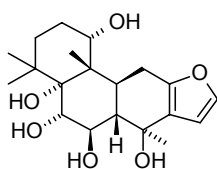
enmein



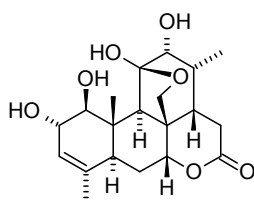
klerodin



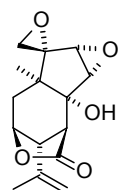
bufotoxin



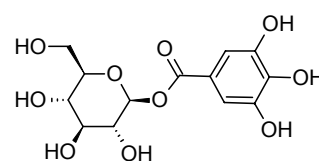
δ-cesalpin



chaparrin



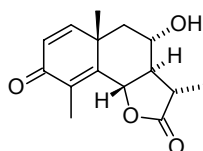
koriamyrtin



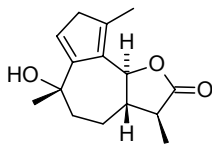
β-glukogallin

Koriamyrtin je hlavní toxický a hořký princip listů a plodů *Coraria myrtifolia* L., *Coriariaceae*. β-Glukogallin je hořká látka (glukotannoid) z rebarbory lékařské, *Rheum officinale* Baill., *Polygonaceae*. Podobným malým glykosidem je i glukovanilin hořká látka ze zelených tobolek vanilky *Vanilla planifolia* Jacks. ex Andrews, *Orchidaceae*. Hořký je i alkaloid harman z kůry kubánského mahagonu *Sickingia rubra* (Mart.) K. Schum. (syn. *Arariba rubra* Mart.), z čeledi *Rubiaceae*.

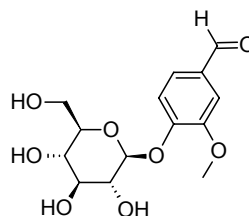
Z nerozvitých květenství rostlin pelyňků, *Artemisia* sp., zvláště *Artemisia maritima* L. (*Asteraceae*) byly izolovány hořké terpeny artemisin, artabsin a anabsinthin.



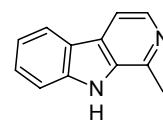
artemisin



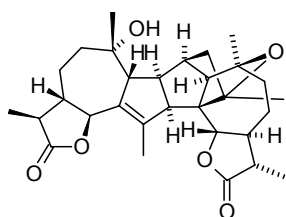
artabsin



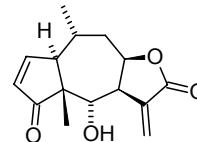
glukovanilin



harman



anabsinthin

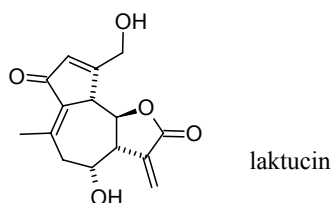


helenalin

Hořký je i bufotoxin, hlavní toxin jedu běžné evropské ropuchy *Bufo vulgaris*. I další bufadienolidy (např. scillaren A v mořské cibuli, *Urginea maritima* (L.) Baker, *Hyacinthaceae*) jsou také hořké.

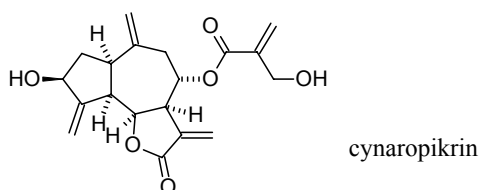
Hořkost salátu (locika setá, *Lactuca sativa* L., *Asteraceae*), ale i příbuzné lociky jedovaté, *Lactuca virosa* L., a listové čekanky, *Cichorium intybus* L., *Cichoriaceae*)

způsobuje azulenový derivát laktucin, též uváděný jako analgetikum a sedativum³⁴.

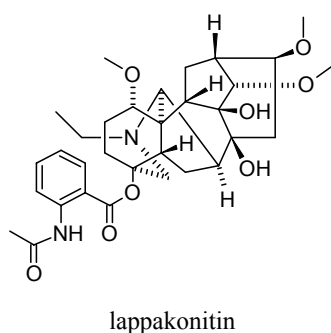
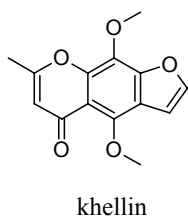


Hořký helenalin, pseudogujanolid, seskviterpenový lakton byl izolován ze zápleváku podzemního, *Helenium autumnale* L., a hořkého *H. amarum* (Raf.) H. Roch, i malohlavého *H. microcephalum* DC., *Asteraceae*.

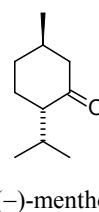
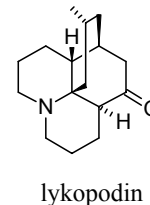
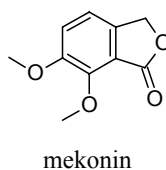
V čeledi *Asteraceae* jsou hojně zastoupeny seskviterpenové laktony. Cynaropikrin (seskviterpen guajanolidového typu) je hlavní obsahovou složkou hořčinné frakce listů jak artyčoků (artyčok zeleninový *Cynara scolymus* L., artyčok kardový *C. carduncullus* L.), tak v současnosti významné rostliny parchy saflorovitě (*Leuzea carthamoides* (Willd.) Iljin. Listy obou rostlin našly použití ve formě čajoviny a extraktů jako roborans, tonikum a digestivum³⁵. V případě parchy saflorovitě je tento zdroj o to zajímavější, že obsahuje frakci ekdysteroidů (především 20-hydroxyekdyson).



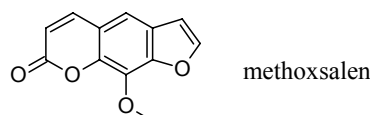
Hořký khellin (visammin) je ze semen morače zákrvnatého, *Ammi visnaga* Lam., *Apiaceae* a je jednou z aktivních složek tradiční drogy známé jako „khella“. Lappakonitin je hořká substance z oddenků a listů několika různých omějů *Aconitum* sp. (*Helleboraceae*). Jak to již u alkaloidů, natož z oměje, bývá, je značně jedovatý. V omějích se vyskytuje několik dalších hořkých diterpenových alkaloidů podobné struktury, jako lykoktonin, roylin aj., které se používají jako analgetika při neuralgiích a artritidách.



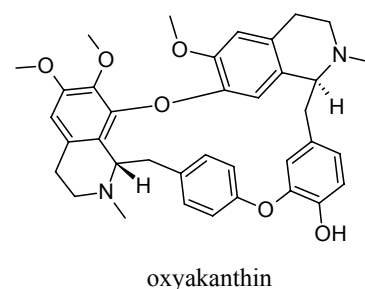
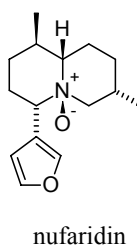
Z opia byl izolován ostře hořký mekonin, jenž se vyskytuje také ve vodilce kanadské, *Hydrastis canadensis* L., *Hydrastidaceae*. Hořký lykopolin se vyskytuje v plavuníku zploštělém *Diphysastrum complanatum* (L.) Holub (syn. *Lycopodium complanatum* L.), či plavuni vidlače, *Lycopodium clavatum* L., *Lycopodiaceae*, tedy v rostlinách vyznačujících se antipyretickým účinkem. Hořký olejovitý (–)-menthon je nejběžnějším optickým isomerem menthonu, který se nalézá v řadě vonných olejů rostlin především z čeledi *Lamiaceae* (máta peprná, *Mentha x piperita* L., aj. taxony).



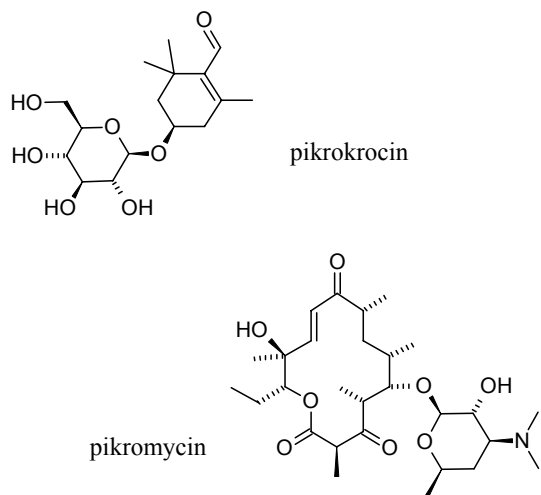
Methoxsalen je látka z řady rostlin *Fabaceae*, *Apiaceae* a *Rutaceae*, která se projevuje po odeznění hořké chuti pocitem brnění. Je to o to zajímavější, že je téměř nerozpustná ve vodě.



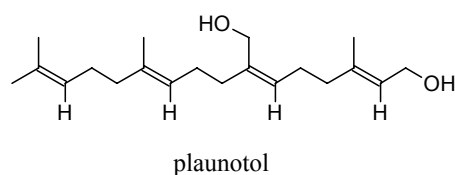
V oddencích stulíku žlutého (*Nuphar luteum* L., *Nymphaeaceae*) se nachází alkaloid nufaridin, který je jako volná báze bez chuti, leč ve formě soli je hořký. Alkaloid oxyakanthin (vinetin) z kořenů dříví obecného *Berberis vulgaris* L., *Berberidaceae* je jako volná báze sice hořký, ale opět téměř nerozpustný ve vodě.



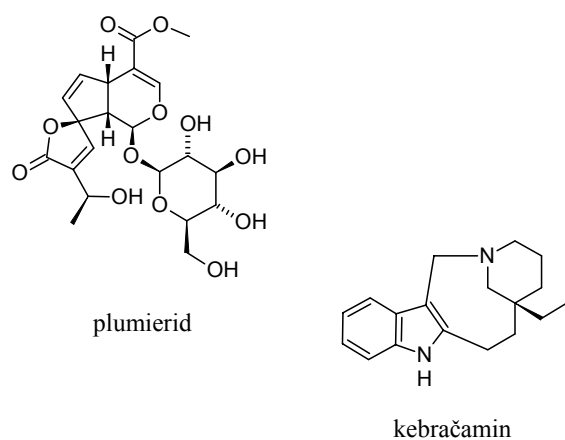
Hořký glykosid pikrokrocin je izolován z blizen šafránu setého, *Crocus sativus* L. *Iridaceae*. Velmi hořký pikromycin (pikromycin, albomycetin, amaromycin) je izolován jako prvé makrolidové antibiotikum z aktinomycet, je zařazován také do skupiny polyketidů. Je zde syntetizován skupinou enzymů polyketidových synthas.



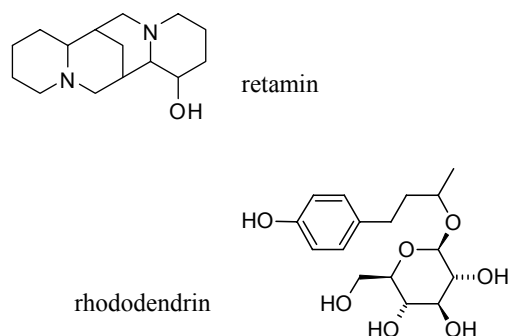
Acyklický diterpenový alkohol plaunotol izolovaný z thajské léčivé rostliny *Croton sublyratus* Kurz, *Euphorbiaceae*, má kromě hořké chuti protivředovou účinnost.



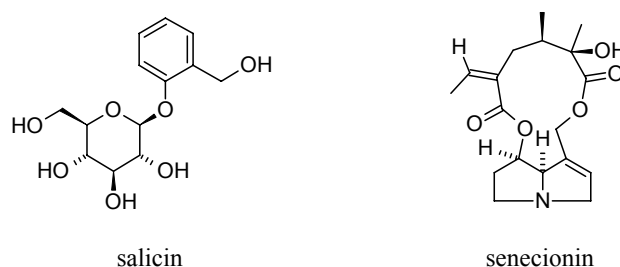
Plumierid (agoniadin) je hořký glykosid nacházející se v kůře *Plumeria lancifolia* Muell.-Arg., *Apocynaceae* a několika dalších plumerií. Hořký alkaloid kebračamin (kamassin) se vyskytuje v kůře štítosemenky kebračo *Aspidosperma quebracho-blanco* Schlecht., *Apocynaceae*.



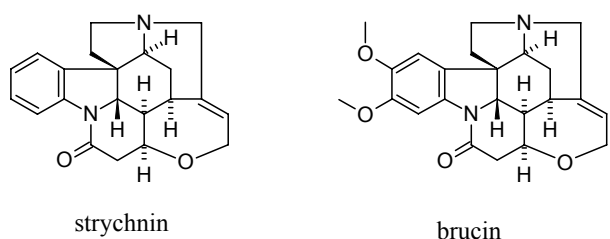
Retamin z kůry a mladých větvíček kručinky *Genista sphaerocarpa* Lam., *Fabaceae*, je opět jedním ve vodě nerozpustným alkaloidem, který je hořký. Hořký glykosid rhododendrin (betulosid) je izolován z listů řady pěnišníků, *Rhododendron* sp., *Ericaceae*.



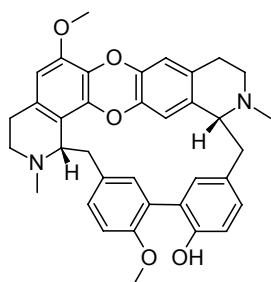
Z kůry topolu (*Populus* sp., *Cortex populi*) a vrby (*Salix* sp., *Cortex salicis*), *Salicaceae*, je vodou extrahován hořký salicin, který byl používán jako analgetikum, antipyretikum a antirheumatikum a který byl vzorem pro vývoj řady velmi účinných derivátů kyseliny salicylové. Senecionin (aurein) je dalším ve vodě nerozpustným hořkým alkaloidem. Tento hepatotoxický pyrrolizidinový alkaloid se vyskytuje v starčku obecném *Senecio vulgaris* L., *Asteraceae*.



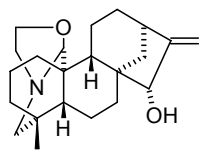
Silně hořký alkaloid strychnin má číslo hořkosti 700 000 a je velmi jedovatý; LD₅₀ u kryš je méně než 1 mg kg⁻¹. Vyskytuje se v kulčibě dávivé, *Strychnos nuxvomica* L., *Loganiaceae*, spolu s velmi hořkým brucinem.



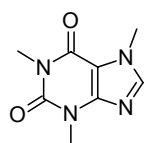
Tiliakorin je alkaloid z kůry *Tiliacora acuminata* Miers, *Menispermaceae*. Hořký alkaloid veatchin se vyskytuje v *Garrya veatchii* Kellogg, *Garryaceae*.



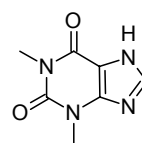
tiliakorin



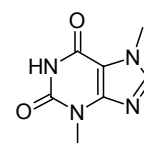
veatchin



kofein

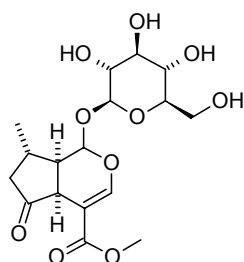


teofylin



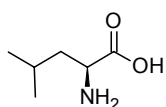
teobromin

Hořký glykosid verbenalin (kornin) byl izolován ze sporýše lékařského *Verbena officinalis* L., *Verbenaceae* či dřínu květnatého *Cornus florida* L., *Cornaceae*.

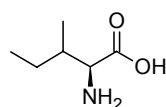


verbenalin

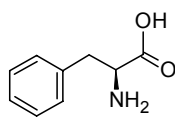
Jsou známy také typicky hořké aminokyseliny: L-leucin, L-isoleucin, L-fenyloalanin, L-tyrosin a L-tryptofan. Dále je znám hořký galegin z nati a také ze semen jestřabiny lékařské *Galega officinalis* L., *Fabaceae*, hořký vitamin B₂ (riboflavin) a značně hořký kofein z kávy (*Coffea arabica* L. aj., *Rubiaceae*), teobromin z kaka (kakaovník pravý, *Theobroma cacao* L., *Sterculiaceae*) a teofylin z listů čajovníku čínského *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze (syn. *Thea sinensis* L.), *Theaceae*.



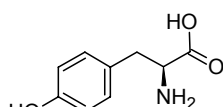
L-leucin



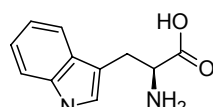
L-isoleucin



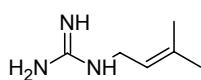
L-fenyloalanin



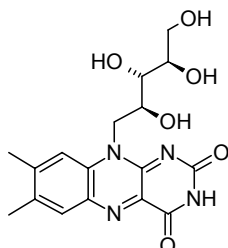
L-tyrosin



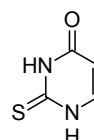
L-tryptofan



galegin

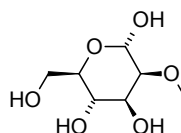


riboflavin

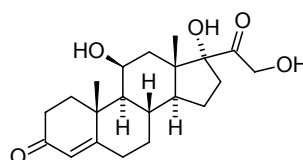


2-thiouracil

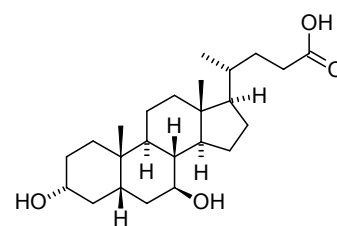
Methyl- α -D-mannopyranosid je např. sacharidová část glykosidu konkanavalinu A, která vyniká s hořkosladkou chutí. Chuťová adaptace na sacharosu vede k zdůraznění pocitu jeho hořkosti a naopak adaptace na chinin redukuje hořkost methyl- α -D-mannopyranosidu³⁶.

methyl- α -D-mannopyranosid

Hořké látky se vyskytují i v říši živočišné, jako např. známý hydrokortizon, hlavní glukokortikoid produkovaný kůrou nadledvinek. Hořké jsou i některé další steroidy, jako např. žlučová kyselina ursodiol, vyskytující se jako konjugát s taurinem ve žluči medvědů (*Ursus*).

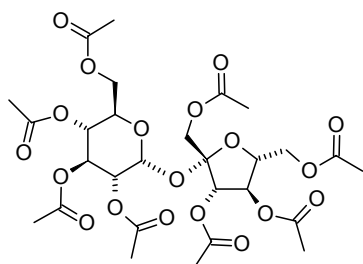


hydrokortizon



ursodiol

Přestože je tento článek o hořkých látkách z přírody, musíme se zmínit o oktaacetyl-sacharose, zvané též amerin či SOA, která slouží m.j. k náhradě chininu v některých limonádách. Je to látka, která je údajně naprosto netoxická (samozřejmě v používaných koncentracích a množstvích), která je však tak hořká, že hořko v ústech vyvolá již jen otevření prachovnice, ve které je uchována. Její hořkost je tak silná, že se v Rusku používala k denaturování alkoholu



amerin

v koncentraci 0,001 % a to hovoří za mnoho.

5. Trocha teorie o chuti hořké

Jak píší čeští pivovarníci³⁷, vjem hořké chuti v ústech, jak je všeobecně známo, vyvolává bez ohledu na typ hořkosti zvýšenou sekreci trávicích šťáv a tím i chuť k přijímání potravy. Konkrétně např. sekrece příušních slinných žláz, které jsou největšími slinnými žlázami, je reflexně vyvolávána podněty z oblasti zadní třetiny jazyka, tedy z oblasti nejcitlivější pro vnímání hořkosti. Tyto žlázy mají na rozdíl od ostatních slinných žláz výrazně seriózní funkci (produkce enzymu) a současně obohacují potravu vodou. Výrazně se uplatňují zvláště při požívání suché potravy. S tím patrně souvisí i jisté podněty, vedoucí ke konzumaci tekutiny. Reflexně na základě podnětů vycházejících z chuťových receptorů lze vyvolat rovněž sekreci žaludečních šťáv. Silná intenzita hořkosti piva českého typu podporuje proces trávení a je zdrojem podnětu pobízejících ke konzumaci tuhé potravy i tekutin. Tento fyziologický mechanismus je podporován mírně drsným, až drsným charakterem hořkosti. Drsnější hořkost déle ulpívá v ústech a tím i déle dráždí chuťové receptory. Naproti tomu vjem velmi jemné, až jemné hořkosti daleko rychleji vymizí a má tudíž daleko nižší fyziologickou účinnost.

S hořkou chutí je to zajímavé. Například mějme chuťový receptor TAS2R16, kterým zjišťujeme hořkou chuť kyanogenních glykosidů. Gen pro tento receptor se vyskytuje ve dvou variantách, jež se vzájemně liší v citlivosti. Obyvatelé subsaharské Afriky mají v drtivé většině (85 %) necitlivou variantu genu. Naopak, zbytek světa je z 90 % vybaven citlivou variantou.

Vysvětlení je, jak už to autoři podobných studií prezentují, zcela prosté. Necitlivá varianta genu je výhodná v oblastech zamořených malárií. Její nositelé konzumují větší množství rostlin s obsahem kyanogenních glykosidů a ty je pak chrání před malárií. Zároveň se tak sice trochu otravují, ale to je daň, kterou platí za ochranu před parazitickými prvky a nebezpečnou chorobou. V době, kdy se člověk druhu *Homo sapiens* vydal mimo Afriku, přišla vhod citlivá varianta. V chladnějších oblastech už malárie nepředstavovala takovou hrozbu a lidem se začalo vyplácet, když se rostlinám obsahujícím kyanogenní glykosidy vyhnuli³⁸.

Na úrovni vědeckých výpočetních studií jde výzkum

ještě hlouběji. Studium interakcí ligand-receptor u receptoru hořké chuti byly získány zajímavé výsledky³⁹. Fenylylthiokarbamid je intenzivně hořký, ale jen pro některé lidi; pro jiné je bez jakékoliv chuti. Bylo navrženo, že fenylylthiokarbamid vyvolává pocit hořkosti na úrovni interakce s lidským receptorem napojeným na G protein (hTAS2R38) kódovaný genem PTC. Příznak necitlivosti k chuti fenylylthiokarbamidu byl přiřazen k polymorfii třech jednotlivých nukleosidů v genu PTC. S použitím krystalové struktury hovězího rhodopsinu jako šablony byla generována 3D struktura receptorů hořké chuti hTAS2R38 a hTAS2R16. Tak bylo možno zmapovat u receptorů aminokyseliny ovlivněné genetickou polymorfii a navrhnout molekulární funkci pro dva z nich, které vysvětlovaly výskyt příznaku necitlivosti k hořké chuti.

6. Závěr

Přehled přírodních látek hořké chuti ukazuje zajímavost této skupiny obnovitelných materiálů, přispívá k poznání biodiverzity sekundárních metabolitů a může přispět k inspiraci, např. potravinářských a farmaceutických chemiků při hledání nových možností využití takových látek v praxi. Hledání nových hořčinných látek s čistě hořkou chutí použitelných nejen v humánní, ale i zemědělské praxi (živočišné výrobě, kde se mohou uplatnit jako určitý tonizující prostředek) je však jen jednou stránkou problému hořkosti: druhou je hledání postupů (a látek) – modifikátorů vnímání⁴⁰, které mohou tento vjem naopak tlumit. Dokud však nebudou dobře známy molekulární mechanismy principů vnímání hořkosti, budeme jen na začátku tohoto studia „tlumení hořké chuti“, tak jako v současnosti.

Autoři tímto děkují MŠMT za podporu v rámci výzkumného záměru č. MSM6046137305 a grantu NAZV ČR č. 1G46085.

LITERATURA

- Čopíková J., Lapčík O., Uher M., Moravcová J., Drašar P.: Chem. Listy 100, 778 (2006).
- Čopíková J., Uher M., Lapčík O., Moravcová J., Drašar P.: Chem. Listy 99, 802 (2006).
- Lapčík O., Čopíková J., Uher M., Moravcová J., Drašar P.: Chem. Listy 101, 44 (2007).
- Fišar Z.: Chem. Listy 100, 233 (2006).
- Fišar Z.: Chem. Listy 100, 314 (2006).
- Heřmanová V., Bárta J., Čurn V.: Chem. Listy 100, 495 (2006).
- Benešová E., Marková M., Lipovová P., Králová B.: Chem. Listy 99, 324 (2006).
- Harmatha J.: Chem. Listy 99, 622 (2006).
- Chandrashekar J., Hoon M. A., Ryba N. J. P., Zuker C. S.: Nature 444, 288 (2006).
- Štafl F.: *Likérnický receptář*, nákladem vlastním,

- Praha 1940.
11. Yamada Y.: *New Food Ind.* 44, 49 (2002); *Chem. Abstr.* 137, 309631 (2002).
 12. The Merck Index, 13th Ed., Merck & Co. Inc., Whitehouse Station, 2001, electronic version by CambridgeSoft, Cambridge.
 13. Ziegler H. (ed.): *Flavourings*, 2. vyd. Wiley-VCH, Weinheim 2007.
 14. Vyhláška č. 304/2004 Sb.
 15. Rouseff R. (ed.): *Bitterness In Foods And Beverages, (Developments in Food Science, 25)*. Elsevier, Amsterdam 1990.
 16. Moncrieff R.: *Perfum Essent. Oil Rec.* 42, 51 (1951).
 17. Pfaffmann C., Bartoshuk L. M., McBurney D. H.: *Handbook of Sensory Physiology*, Part 2, 75, (Beidler L. M., ed.), Springer, Berlin 1971.
 18. Samuelson G.: *Drugs of Natural Origin, A Textbook of Pharmacognosy*. Swedish Pharmaceutical Press, Stockholm 1992.
 19. *Český lékopis 2005*, str. 508, GRADA Publishing, Praha 2005.
 20. Remington J. P., Wood H. C. (ed.): *The Dispensatory of the United States of America, 1918*; <http://www.henriettesherbal.com/eclectic/usdisp/> (staženo 31. 1. 2007).
 21. Sugimoto N., Sato K., Yamazaki T., Tanamoto K.: *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* 44, 328 (2003).
 22. Vanhaelen M., Vanhaelen-Fastr R.: *Phytochemistry* 14, 2709 (1975).
 23. <http://www.florahealth.com/flora/home/Canada/HealthInformation/Encyclo-pedias/BlessedThistle.htm> (staženo 4. 2. 2007).
 24. http://en.wikipedia.org/wiki/Angostura_bitters (staženo 31. 7. 2007).
 25. Soukup R. J., Parliment T. H.: *Fr. Demande FR 2529446* (1984), *Chem. Abstr.* 100, 137686 (1984).
 26. <http://www.vscht.cz/kch/kestazeni/sylaby/sladarstvi.pdf> (staženo 31. 1. 2007).
 27. Von Hirsch H.: *Ger. Offen. DE 2007023* (1971); *Chem. Abstr.* 75, 139418 (1971).
 28. Shimura M., Hasumi A., Minato T., Hosono M., Miura Y., Mizutani S., Kondo K., Oikawa S., Yoshida A.: *Biochim. Biophys. Acta, Mol. Cell Biol. Lipids* 1736, 51 (2005).
 29. Yamada Y., Hagiwara K., Iguchi K., Suzuki S.: *Tetrahedron Lett.* 1977, 2099.
 30. Yamada Y., Hagiwara K., Iguchi K., Suzuki S., Hsu H.-Y.: *Chem. Pharm. Bull.* 26, 3107 (1978).
 31. Yamada Y., Sako N., Ando E., Yamada M., Kikuzaki H., Yamamoto T.: *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 63, 524 (1999).
 32. Kubo I., Miura I., Kamikawa T., Isobe T., Kubota T.: *Chem. Lett.* 1977, 1289.
 33. Kubota T., Kubo I.: *Nature* 223, 97 (1969).
 34. Wesolowska A., Nikiforuk A., Michalska K., Kisiel W., Chojnacka-Wojcik E.: *J. Ethnopharmacol.* 107, 254 (2006).
 35. Opletal, L., Sovová, M., Dittrich, M., Solich, P., Dvořák, J., Krátký, F., Čerovský, J., Hofbauer, J.: *Česk. Slov. Farm.* 46, 247 (1997).
 36. McBurney D. H., Gent J. F.: *Chem. Senses* 3, 45 (1978).
 37. <http://www.prionord.cz/projects/colitiscrohn/product.asp?productid=224> (staženo 31. 1. 2007).
 38. <http://www.osel.cz/index.php?clanek=1377> (staženo 31. 1. 2007).
 39. Miguet L., Zhang Z. D., Grigorov M. G.: *J. Receptors Signal Trans.* 26, 611 (2006).
 40. Moravcová J., Opletal L., Lapčík O., Čopíková J., Uher M., Drašar P.: *Chem. Listy* 101, v tisku (2007).

L. Opletal^a, J. Čopíková^b, M. Uher^c, O. Lapčík^d, J. Moravcová^d, and P. Drašar^d (^a Department of Pharmaceutical Botany and Ecology, Faculty of Pharmacy, Charles University, Hradec Králové, ^b Department of Carbohydrate Chemistry and Technology, Institute of Chemical Technology, Prague, ^c Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, ^d Department of Chemistry of Natural Compounds, Institute of Chemical Technology, Prague): **Naturally Occurring Bitter Compounds**

A brief survey of bitter compounds occurring in nature aims to show the importance of this group of renewable materials and to contribute to the knowledge of biodiversity of secondary metabolites which can be utilized, among others, in food and pharmaceutical industry. The beauty and biodiversity of this group of mostly secondary metabolites are illustrated.