

PŘÍRODNÍ LÁTKY SVÍRAVÉ A TRPKÉ CHUTI

JANA ČOPÍKOVÁ^a, ZDENĚK WIMMER^{b,c},
OLDŘICH LAPČÍK^c, LUCIE CAHLÍKOVÁ^d,
LUBOMÍR OPLETAL^d, JITKA MORAVCOVÁ^c
a PAVEL DRAŠAR^c

^a Ústav chemie a technologie sacharidů, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Ústav experimentální botaniky AV ČR, Izotopová laboratoř, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4, ^c Ústav chemie přírodních látek, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^d Katedra farmaceutické botaniky a ekologie, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, Univerzita Karlova v Praze, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové

Došlo 15.7.14, přijato 30.9.14.

Klíčová slova: přírodní látka, trpké, svíravé, doplněk stravy, obnovitelné zdroje

Obsah

1. Úvod
2. Adstringentní komponenty vína
3. Třísloviny, fenolické a polyfenolické látky
4. Ostatní látky trpce svíravé chuti
5. Látky souvisejících vlastností
6. Závěr

1. Úvod

Článek si klade za cíl posloužit jako učební pomůcka v jazyce českém, tak jako několik předchozích statí v tomto časopise^{1–10}.

Trpká/svíravá chuť nepatří mezi základních pět soudobě uznávaných chuťových principů (sladký, slaný, kyselý, hořký a umami)¹¹ možná proto, že tuto vlastnost někteří autoři zařazují ne mezi chutě ale mezi pocity¹². O chutích se v současnosti hodně bádá a tak např. se soudí, že může existovat i chuť „vápníková“¹³, zřejmě se na tomto poli dovíme ještě mnoho zajímavého. Pokud se týče trpké a svíravé chuti, jde o potravinářskou kategorii, pokud se týče pocitu a účinku na tkáň a kůži, je taková vlastnost využitelná například v kožním lékařství a kosmetice.

Nicméně staří Indové trpkou chuť řadili mezi šest chuťových principů Ajurvedy (pocházejících ze starověké Indické medicíny): sladký, slaný, kyselý, hořký, ostrý (pungent) a svíravý/trpký (astringent). Svíravé trpké chuťový vjem je velmi obtížně popsitelný. Podle Ajurvedy jsou trpce svíravé potraviny suché, hrubé a chladné. Pomá-

hají odstraňovat z organismu vodu a způsobují pocit „suchého“ jazyka¹⁴. Na straně druhé pomáhají zastavit průjmy a krvácení a omezují pocení tím, že mj. způsobují stažení cév a srážení krve neb se řada z nich váže na bílkoviny. Mohou též působit protidráždivě, protizánětlivě a urychlují hojení; bývají sedativní a působí zklidnění a lehce znecitlivují. Mezi typickými příklady trpce svíravých potravin a látek jsou například čaj, víno, trnky, šalvěj, třezalka, nezralé banány, betel, churma, brusinky, granátová jablka, myrha, vodilka, kurkuma, okra, muškát, petržel, šafrán a kamenec. Častou příčinou svíravé trpké chuti jsou třísloviny (taniny), patřící mezi „polyfenoly“. Trpce svíravá chuť má své nezastupitelné místo v chuťových vjemech vín z celého světa.

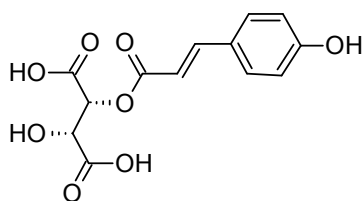
Navzdory tomu, že trpkost je předmětem každodenní smyslové zkušenosti, povaha jejího vnímání není jasná. Někteří autoři předpokládají^{15,16}, že trpkost vyvolává u člověka dráždění trojklaného nervu, a adstringentní látka může u myši aktivovat receptor spážený s G proteinem v gangliových buňkách trojklaného nervu.

Přehledů na toto téma je několik, většinou však diskutují pouze třísloviny. Základní informaci poskytnete i Merckův Index¹⁷. Některé práce se zabývají i fyziologií^{18–20}, jiné použitím v kosmetice²¹. Většinou se však přehledové práce systematicky chemickému složení a popisu vlastností jednotlivých komponent nevěnují.

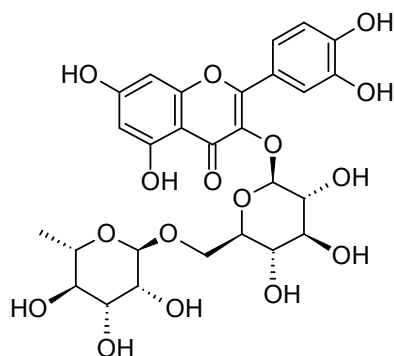
2. Adstringentní komponenty vína

Podívejme se nejprve na nápoj, který lidstvo kultivuje po tisíce let, víno. Odborníci budou hodnotit jeho sametově trpkou, suchou a svíravou chuť, různé stupně hořkosti, a to zvláště ve víně z červených hroznů. Byla izolována řada netěkavých složek ovlivňujících chuť vína, mezi jinými série hydroxybenzoových kyselin, hydroxykyselinová kyselina, flavon-3-olové glykosidy, dihydroflavon-3-olové rhamnosidy a strukturně nedefinovaná polymerní frakce (>5 kDa), jako typičtí zástupci sloučenin s trpce svíravou chutí. Různé skupiny tříslovin jsou popisovány jako důležité přispěvatelé k hořké a svíravé chuti vína²². Na rozdíl od série ethylesterů kyselin hydroxybenzoových a hydroxykyselin²³, flavan-3-oly nebyly shledány zásadními přispěvateli k adstringentní a hořké chuti; je zajímavé, že po prvotním pocitu trpkosti u vína se zpravidla objevuje následná nasládllost, navozená přítomností monomerních katechinů, která přispívá ke „kulatosti“ tohoto dobrého moku. Recentně se adstringentními komponentami vína zabývalo několik přehledů^{24,25}.

Nízkomolekulární polyfenoly se obecně považují za látky odpovědné za pocit plnosti v ústech, kde mezi adstringentními látkami lze vidět koutarovou kyselinu a kvercetin-3-O-rutinosid (rutin, rutosid, soforin).

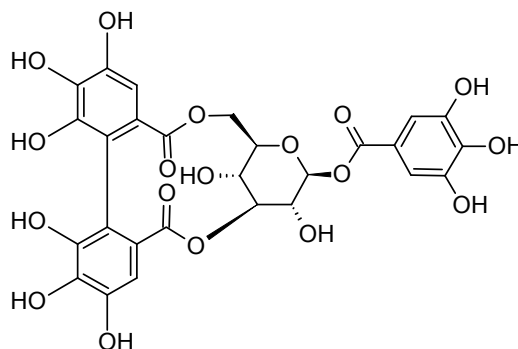


koutarová kyselina



rutin

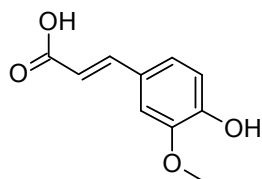
ka nebo Číny; duběnky obsahují až 70 % třísloviny. Chemicky je tanin heterogenní a komplexní směs. Obvykle se dělí na dvě skupiny: (a) deriváty flavanolů, tzv. kondenzované třísloviny a (b) hydrolyzovatelné třísloviny (významnější skupina), které jsou estery sacharidů, obvykle glukosy, s jednou nebo více molekul kyseliny trihydroxybenzenkarboxylové (gallové) či jejím dimerem, kyseliny ellagové. Struktura, kterou uvádíme, je tanin zvaný korilagin³⁰ (C₂₇H₂₂O₁₈). Pro tříslovinu se obvykle udává sumární vzorec C₇₆H₅₂O₄₆ (cit.³¹).



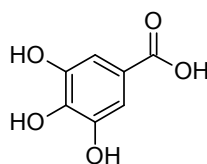
korilagin

Vinaři dokonce trpce svíravou (puckery) chuť kvantifikují v rámci hrubosti od „sametu“ (velvet) po „smírek“ (emery)²⁶; uvádí se i jazyk „vysušující“ pocit. Tyto vjemy se připisují opět většinou obsahu polyfenolů, aniž dále látky specifikují. Zdá se však, že tento chuťový vjem je závislý i na kyselosti vína (zejména obsahu a poměru kyseliny jablečné a vinné), obsahu anthocyanů (dříve anthokyaninů) ale i ethanolu. Svíravá chuť je naopak hodnocena u jiných výrobků jako závažný defekt^{27,28}.

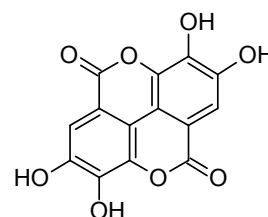
V japonských vínech sake a mirin byla jako zdroj nepříjemné svíravě hořké „egumi“ chuti kyselina ferulová²⁹.



kyselina ferulová



kyselina gallová



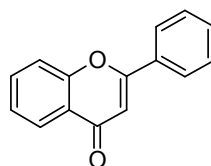
kyselina ellagová

3. Třísloviny, fenolické a polyfenolické látky

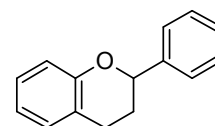
Kyselina tříslová (tříslovina, tanin, tannic acid, gallo-tannin, gallotannic acid, nesprávně pak též digallic acid) je komečně využívanou surovinou a jako taková obvykle obsahuje kolem 10 % vody. Vyskytuje se v kůře a ovoci celé řady rostlin, najmě pak v kůře různých dubů (*Quercus* sp., Fagaceae), ve škampě (*Rhus* sp., Anacardiaceae) a myrobalanu (*Prunus cerasifera*, Rosaceae). Vyrábí se z duběnek, tj. dubových hálek, obvykle původem z Turec-

Kaki tannin je komplexní sloučenina skládající se z epikatechinu, katechin-gallátu, gallokatechinu a gallokatechin-gallátu kondenzovaných přes C-4, C-6 anebo C-8 do polymeru. Kaki-tannin je odpovědný za svíravou chuť plodů tomelu japonského (persimon, *Diospiros kaki*, Ebenaceae).

Strukturálním základem „polyfenolických“ látek je flavon či flavanol (hydroxyderivát flavanu). Může však jít i o jiné nenasycené, oxidované cykly. V této skupině patrně bude mnoho adstringentních látek, ale literatura je na přesnější údaje o jejich chuti skoupá.

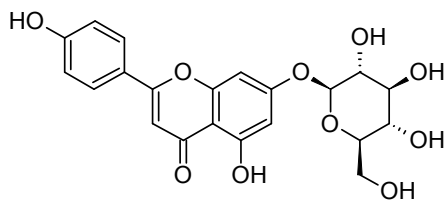


flavon (flavanon)

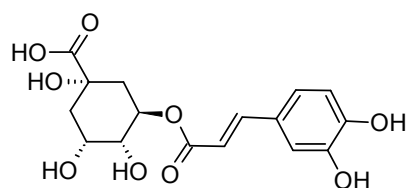


flavan

Trpký apigetrin je izolován z květenství *Anthemis nobilis* L., (Asteraceae)³² a petržele (*Petroselinum crispum*, Apiaceae)³³. Adstringentní chlorogenová kyselina se nachází v pražené kávě.

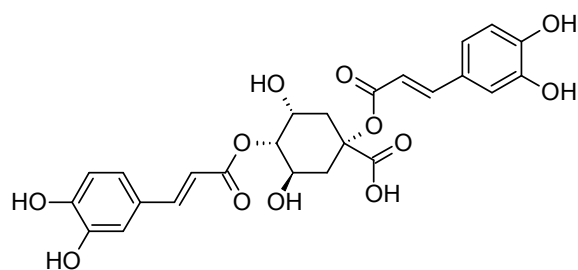


apigetrin

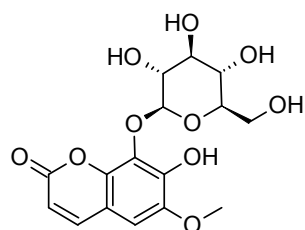


chlorogenová kyselina

Dikaffeylchinová kyselina (cynarin) se nachází v pražené kávě a listech artyčoku (*Cynara scolymus* L., Asteraceae). Tato adstringentní látka dokonce snižuje hodnoty LDL a cholesterolu v séru a játrech u myši premedikovaných ethanolom³⁴. Fraxin (fraxoside, paviin) je izolován z kůry evropského jasanu (*Fraxinus excelsior*, Oleaceae)³⁵, jírovce (*Aesculus hippocastanum* L., Hippocastanaceae) a zanice (*Diervilla* sp., Caprifoliaceae).

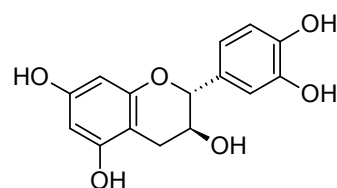


cynarin



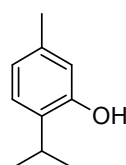
fraxin

D-(+)-Katechin (katechinová kyselina, biokatechin, cianidol, gallokatechin) je jedna z trpkých komponent jedné ze složek betelu semen arekové palmy (*Areca catechu*, Areaceae).

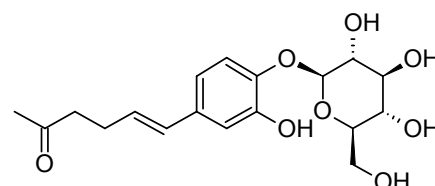


katechin

Aromatická komponenta mateřídoušky, oregana (dobromysli), čubriky a dalších koření, thymol, je pro své svíravé účinky dokonce používána ve výrobě přípravků pro dentální hygienu³⁶.

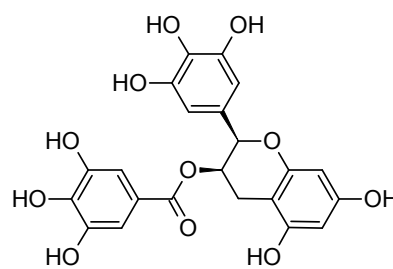


thymol



dihydrorubrumin

Dihydrorubrumin a jeho nenasycený analog rubrumin, s další dvojnou vazbou vedle karbonylu (konfigurace *E*), původem z červeného rybízu (*Ribes rubrum*, Grossulariaceae) se používají jako adstringentní přísady do potravin³⁷.

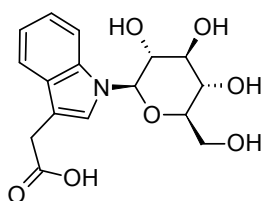


(-)-epigallokatechin-gallát

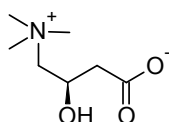
(-)-Epigallokatechin-gallát byl shledán jako hlavní adstringentně-hořká komponenta zeleného, černého i oolong čaje^{38–40}.

4. Ostatní látky trpce svíravé chuti a svíravých vlastností

Jako adstringentní je popisován polohydrát síranu vápenatého⁴¹. 3-(Karbonylmethyl)-1-(β-D-glukopyranosyl)-1*H*-indol a jeho deriváty byly shledány na základě senso-metabolomické analýzy jako sloučeniny, m.j. spoluzodpovědné za adstringentní vlastnosti plodů rybízu červeného (*Ribes rubrum*, Grossulariaceae)⁴². L-(-)-Karnitin je používán pro své adstringentní vlastnosti v kosmetice.

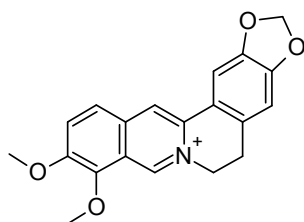


3-(karboxymethyl)-1-(β-D-glukopyranosyl)-1H-indol



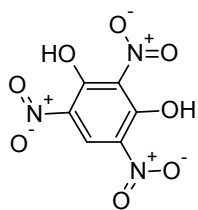
L-(-)-karnitin

Adstringentní berberin je obsažen v řadě zdrojů, ať je to vodilka (*Hydrastis canadensis*, Hydrastidaceae) nebo v různých druzích dříví (Berberis sp., Berberidaceae).



berberin

Styfnová kyselina (styphnic acid) je sice fenolem, ale značně podivným. Byla izolována z extraktu dřeva sapanu (pernambuco, *Caesalpinia echinata*, Fabaceae) a štítosemenky kebračo (*Aspidosperma quebracho*, Apocynaceae) působením kyseliny dusičné a jde tudíž o izolační artefakt⁴³. Nicméně se tato látka vyrábí průmyslově a používá při výrobě výbušnin, jak lze tušit ze strukturního vzorce.

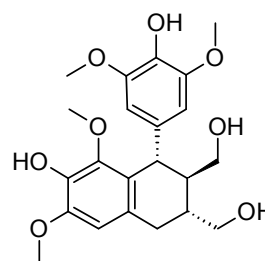


styfnová kyselina

5. Látky souvisejících vlastností

Zajímavé je, že trpce svíravá chuť potravin a nápojů například whisky, způsobená extrakty (taniny) z dubového dřeva může být potlačena přidávkem (+)-lyoniresinolu, který způsobí, že chuť je poté vnímána jako uhlazená. (+)-

Lyoniresinol je obsažen v opáleném dřevě španělského dubu (*Quercus texana*, Fagaceae).



(+) -lyoniresinol

6. Závěr

Přehled přírodních látek trpké a svíravé chuti ukazuje zajímavost této skupiny obnovitelných materiálů, přispívá k poznání biodiversity sekundárních metabolitů a může přispět k inspiraci, například potravinářských a farmaceutických chemiků při hledání nových možností využití takových látek v praxi.

Autoři tímto děkují MŠMT za podporu v rámci výzkumného záměru č. MSM6046137305 a grantu NAZV č. QI111A166.

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).
- Cejpek K.: Chem. Listy 108, 426 (2014).
- Čopíková J., Moravcová J., Wimmer Z., Opletal L., Lapčík O., Drašar P.: Chem. Listy 107, 867 (2013).
- Čížková H., Ševčík R., Rajchl A., Pivoňka J., Voldřich M.: Chem. Listy 106, 903 (2012).
- Jelínek L., Karabín M., Kinčl T., Hudcová T., Kotlíková B., Dostálek P.: Chem. Listy 107, 209 (2013).
- Krejzová E., Bělohav Z.: Chem. Listy 108, 17 (2014).
- Lapčík O., Čopíková J., Uher M., Moravcová J., Drašar P.: Chem. Listy 101, 44 (2007).
- Moravcová J., Opletal L., Lapčík O., Čopíková J., Uher M., Drašar P.: Chem. Listy 101, 1002 (2007).
- Opletal L., Čopíková J., Uher M., Lapčík O., Moravcová J., Drašar P.: Chem. Listy, 101, 895 (2007).
- Chandrashekar J. Hoon M. A., Ryba N. J. P., Zuker C. S.: Nature 444, 288 (2006).
- Noble A. C.: Chemistry of Wine Flavor, ACS Symposium Series 714, 156 (1998).
- Tordoff M. G.: Physiol. Rev. 81, 1567 (2001).
- Guest S., Essick G., Young M., Phillips N., McGlone F.: Physiol. Behavior 93, 889 (2008).
- Jiang Y., Gong N. H. N. Matsunami H.: Chem. Senses 39, 467 (2014).

16. Schobel N., Radtke D., Kyereme J., Wollmann N., Cichy A., Obst K., Kallweit K., Kletke O., Minovi A., Dazert S., Wetzel C. H., Vogt-Eisele A., Gisselmann G., Ley J. P., Bartoshuk L. M., Spehr J., Hofmann T., Hatt H.: *Chem. Senses* 39, 471 (2014).
17. The Merck Index, 13th Ed., Merck & Co. Inc., Whitehouse Station, 2001, electronic version by CambridgeSoft, Cambridge.
18. Schiffman S. S., Suggs M. S., Simon S. A.: *Brain Res.* 595, 1 (1992).
19. Rossetti D., Yakubov G. E., Stokes J. R., Williamson A.-M., Fuller G. G.: *Food Hydrocolloids* 22, 1068 (2008).
20. Dorr W.: *Int. J. Radiat. Biol.* 79, 531 (2003).
21. Johnson W.: *Int. J. Toxicol.* 24, 75 (2005).
22. McRae J. M., Schulkin A., Kassara S., Holt H. E., Smith P. A.: *J. Agric. Food Chem.* 61, 719 (2013).
23. Hufnagel J. C., Hofmann T.: *J. Agric. Food Chem.* 56, 1376 (2008).
24. Ferrer-Gallego R., Hernández-Hierro J. M., Rivas-Gonzalo J. C., Escribano-Bailón M. T.: *Food Res. Int.* 62, 1100 (2014).
25. Challacombe C. A., Abdel-Aal E. S. M., Seetharaman K., Duizer L. M.: *J. Cereal Sci.* 56, 181 (2012).
26. Gawel R., Francis L., Waters E. J.: *J. Agric. Food Chem.* 55, 2683 (2007).
27. Lemieux L., Simard R. E.: *Lait* 74, 217 (1994).
28. Lehtinen P., Laakso S.: *Agric. Food Sci.* 13, 88 (2004).
29. Hashizume K., Ito T., Shimohashi M., Ishizuka T., Okuda M.: *Food Sci. Technol. Res.* 19, 705 (2013).
30. Schmidt O. T., Lademann R.: *J. Liebigs Ann. Chem.* 571, 232 (1951).
31. Schmidt O. T.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 74, 48 (1962).
32. Power F. B., Browning H.: *J. Chem. Soc., Trans.* 105, 1833 (1914).
33. Nordström, Swain, *Chem. & Ind. (London)* 1953, 85; *J. Chem. Soc.* 1953, 2764.
34. Wojcicki J.: *Drug Alcohol Depend.* 3, 143 (1978).
35. Salm-Horstmar O.: *Pogg. Ann.* 100, 607 (1857).
36. Lee S. P., Buber M. T., Yang Q., Cerne R., Cortes R. Y., Sprous D. G., Bryant R. W.: *Brit. J. Pharmacol.* 153, 1739 (2008).
37. Schwarz B., Hofmann T.: *J. Agric. Food Chem.* 55, 1394 (2007).
38. Yu P. G., Yeo A. S. L., Low M. Y., Zhou W. B.: *Food Chem.* 155, 9 (2014).
39. Hayashi N., Ujihara T., Chen R. G., Irie K., Ikezaki H.: *Food Res. Int.* 53, 816 (2013).
40. Ujihara T., Hayashi N., Ikezaki H.: *Food Sci. Technol. Res.* 19, 1099 (2013).
41. Sedmalis U., Sperberga I., Sedmale G.: *Latvijas Kimijas Zurnals* 2007, 222.
42. Hofmann T.: Abstracts of Papers, 236th ACS Natl Meeting, Philadelphia, PA, US, August 17-21, AGFD-275 (2008).
43. Einbeck H., Jablonski L.: *Ber.* 54, 1084 (1921).

J. Čopíková^a, Z. Wimmer^{b,c}, O. Lapčík^c, L. Opletal^d, J. Moravcová^c, and P. Drašar^c
^aDepartment of Carbohydrate Chemistry and Technology, Institute of Chemical Technology, Prague, ^bInstitute of Experimental Botany AS CR, Isotope Laboratory, Prague, ^cDepartment of Chemistry of Natural Compounds, Institute of Chemical Technology, Prague, ^dDepartment of Pharmaceutical Botany and Ecology, Faculty of Pharmacy, Charles University, Hradec Králové): **Naturally Occurring Astringent Compounds**

A brief survey of the naturally occurring astringent compounds aims to show the importance of this group of renewable materials to contribute to the knowledge of the biodiversity of secondary metabolites that can be utilized among others, in food, cosmetic and pharmaceutical industry. The beauty and biodiversity of this group of mostly secondary metabolites are illustrated. The article is also aimed as teaching tool for teachers and students.