

PŘÍRODNÍ LÁTKY A JEJICH DERIVÁTY CHUTI PÁLIVÉ

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

^a Ústav chemie přírodních látek, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Katedra farmaceutické botaniky a ekologie, FarmF UK v Praze, 500 05 Hradec Králové, ^c Ústav chemie a technologie sacharidů, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
Pavel.Drasar@vscht.cz

Došlo 24.11.10, přijato 3.3.11.

Klíčová slova: přírodní látka, pálivá a palčivá chuť, potravní doplněk, obnovitelné zdroje

Obsah

1. Úvod
2. Alkaloidy
3. Sloučeniny obsahující síru
4. Terpeny
5. Fenoly
6. Sloučeniny zvýrazňující pálivou chuť
7. Závěr

1. Úvod

Ze všech smyslů je to pravděpodobně chuť, která přináší lidem největší potěšení. Ovšem vnímání chuti jídla je složitý proces, podporovaný i dalšími smysly, čichem, zrakem a v menší míře i hmatem a sluchem. Pálivá chuť není obecně považována za jeden z chuťových principů (sladký, slaný, kyselý, hořký a umami)¹, možná proto tuto vlastnost, podobně jako chuť svíravou, někteří autoři zařazují mezi pocity², což jistě laskavý čtenář shledá plausibilním, pokud si sáhne prstem od paprik do oka, nebo bude sledovat pocity ve svém zažívacím traktu po požití několika papriček jalapeño (čti halapeño). V této souvislosti je nutno podotknout, že starobylé indické učení o holistické medicíně, ayurveda, uvádí pálivou chuť (katu) mezi šesti základními chutěmi: sladká (madhura), kyselá (amla), slaná (lavana), hořká (tikta) a svíravá (kashaya). Tento článek je dalším z řady přehledů, ve kterých popisujeme přírodní látky a potravní doplňky^{3–6} a které mohou sloužit jako učební pomůcka.

V literatuře je možno nalézt několik přehledných prací na toto téma^{7–9}. Pálivá chuť je v angličtině označová-

na obecně jako „hot“ (ostře kořeněný, pálivý, palčivý či pepřený), nicméně např. v Merckově Indexu¹⁰ se dozvíme, že kapsaicin je „pungent principle of *Capsicum*“ (palčivý, štiplavý nebo ostrý; s tím souhlasí i pojetí ayurvedické); táž kniha uvádí i termín „acrid“ (ostrý, štiplavý, trpký), „burning“ (palčivý, pálivý), a další. Podle četnosti v odborné literatuře odpovídá českému termínu pálivý nejlépe anglický výraz „pungent“.

Přírodní látky pálivé chuti jsou tradičně přidávány do potravin jako koření, a to zejména různé druhy pepře (rod *Piper*, čeleď *Piperaceae*) a papriky (*Capsicum* spp., *Solanaceae*), česnek, cibule (*Allium sativa* a *A. cepa*, *Liliaceae*), ředkvičky, hořčice a další brukvovité (*Brassicaceae*) rostliny (wasabi, křen japonský zelený (*Wasabia japonica* (Miq.) Matsum.), květák, zelí, brokolice, tuňin, kapusty, kedlubny, ředkve, řepka, řeřicha), kaparovité (*Capparidaceae*) a rezedovité (*Resedaceae*). Zdrojem pálivých látek je i zázvor (*Zingiber officinale*, *Zingiberaceae*), asa foetida neboli čertovo lejno (*Ferula assafoetida* L.; *Apiaceae*), bazalka a šalvěj, (*Occimum basilicum* a *Salvia officinalis*, *Lamiaceae*), skořice (*Cinnamomum verum*, *Lauraceae*), hřebíček (*Syzygium aromaticum*, *Myrtaceae*), vřesna, voskovník a další. Ayurveda uvádí použití pálivých potravin a bylin zevně k podpoře prokrvení, a obecně k léčení špatného zažívání, dysenterie, nachlazení a chřipky, astmatu, kašle, obesity, diabetu, některých kožních chorob a proti parazitům. Naopak jsou ayurvedou kontraindikovány při zánětech trávicího ústrojí, krvácivosti, pocitech pálení, reprodukčních problémech a zadržování moči.

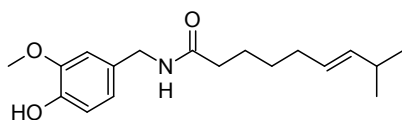
2. Alkaloidy

Podíváme-li se na dvě nejdůležitější kuchyňské přísady, na pepř a papriku, najdeme v obou alkaloidy. Plody a výrobky z pálivých paprik, jako feferonky a jalapeño, chilli, cayennský pepř a podobně (*Capsicum* spp.) jsou pálivé proto, že rostliny syntetizují a akumulují ve svých tkáních kapsaicin a celou skupinu jeho analogů, známých jako kapsaicinoidy. Tyto sekundární metabolity, ceněné zejména v orientální a mexické kuchyni¹², jsou důležité nejen v potravinářství, ale nalézají uplatnění i v kosmetickém, vojenském a farmaceutickém průmyslu¹³. Pálivé látky z paprik způsobují zvýšení sekrece katecholaminů z dřene nadledvin u anestezovaných krys¹⁴. Kapsaicinoidy ovlivňují vnímání bolesti a termoregulaci¹⁵. Jejich působení na nociceptivní (to jest přijímající, či vedoucí škodlivé zejména bolestivé podněty) nervová zakončení je zprostředkováno membránovým receptorem spáženým s kationtovým kanálem, označovaným TRPV1 (transient receptor potential ion channel of the vanilloid type 1). TRPV1 se aktivuje i dalšími, strukturně odlišnými, látkami

Tabulka I
Škála pálivé chuti (Scoville scale)

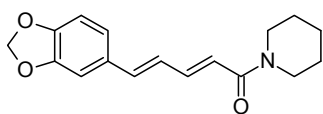
Pálivost	Příklad
1500000–16000000	kapsaicin
8600000–9100000	kapsaicinoidy jako homokapsaicin
5000000–5300000	pepřový sprej
855000–1075000	Naga Jolokia
350000–580000	Red Savina habanero
100000–350000	Habanero chili, jamajský pepř
50000–100000	thajský pepř
30000–50000	kayenský pepř, papričky tabasco
10000–23000	pepř serrano
2500–8000	jalapeño, maďarská pálivá paprika, omáčka „Tabasco“ (červená)
500–2500	anaheimský pepř
100–500	pimento, peperoncini
0	bez pálivé chuti, sladká paprika

odvozenými od kyseliny vanilové a také bez přítomnosti ligandu teplem (nad 42–45 °C) a kyselým extracelulárním prostředím (pH pod 6,3) (cit.^{16–18}). Nezbytným předpokladem aktivity kapsaicinoidů je přítomnost amidové vazby, naproti tomu délka řetězce amidově vázané karboxylové kyseliny má pouze modulační účinek. Obdobné látky s esterovou vazbou, nazývané kapsinoidy, které vznikají v kultivarech s mutací genu pro aminotransferasu zodpovědnou za konverzi vanilaldehydu na vanilamin, jsou neaktivní^{19,20}.

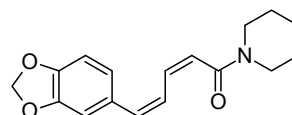


kapsaicin

Druhé nejběžnější pálivé koření, pepř černý (*Piper nigrum*), je klasicky znám tím, že obsahuje až 5 % alkaloidů piperinu a chavicinu. Blíže se nedávno na identifikaci alkaloidů pepře podívali na univerzitě v Kielu a zjistili, že chavicin, o němž se předpokládalo²¹, že je *cis,cis*-piperinem, je ve skutečnosti směsí piperinu a dalších minoritních alkaloidů. Za pálivou chuť pepře černého a dalších členů čeledi *Piperaceae* je tedy zodpovědný zejména sám piperin²². Analogů piperinu a podobných alkaloidů bylo izolováno několik desítek²³. Piperin není genotoxický a má protirakovinné a protimutagenní účinky²⁴.

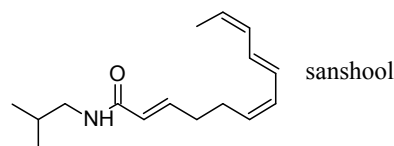


piperin

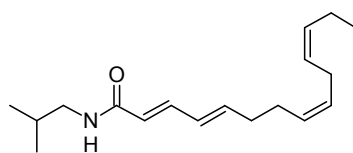


předpokládaná struktura chavicinu

Z japonského (sečuánského) pepře (*Zanthoxylum piperitum* (L.)DC./*Fagara rhetsa* (Roxb.) DC.; Huajiao, žlutodřev pepřový) a dalších příbuzných bylin byl izolován pálivý amid sanshool a jeho deriváty²⁵ a rovněž pálivý hazaleamid²⁶.

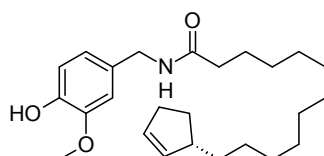


sanshool

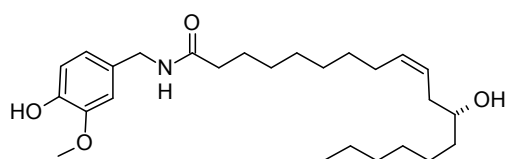


hazaleamid

Z kořenů *Heliopsis longipes* (Gray) Blake²⁷ byly izolovány chaulmoogramidy a příbuzné sloučeniny pálivé chuti.



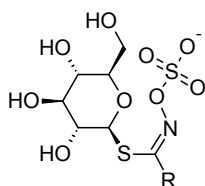
N-vanillyl-chaulmoogramid

*N*-vanillylricinoleamid

Obecně se soudí, že alkaloidy mají hořkou až pálivou chuť, ale systematická studie zde chybí.

3. Sloučeniny obsahující síru

Rostliny řádu brukvotvaré (*Brassicales*) obsahují glukosinoláty, po staru též thioglukosidy, ještě dříve jako hořčičné oleje. Např. v semeni řepky je kolem deseti glukosinolátů, přičemž progoitrin a glukonapin tvoří 75–90 % z nich. Glukosinoláty jsou dobře rozpustné ve vodě a mohou se v roztoku hydrolyzovat. Glukosinoláty a jejich některé štěpné produkty vyvolávají vjemy palčivosti, štiplavosti, případně hořkosti^{28,29}.



obecný vzorec glukosinolátů

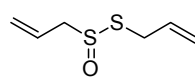
R = -CH₂CH₂CH=CH₂, glukonapin

R = -CH₂CH=CH₂, sinigrin

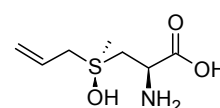
R = -CH₂CH(OH)CH=CH₂, progoitrin

Rozumný příjem glukosinolátů v potravě může být velmi prospěšný, neboť tato skupina látek a jejich deriváty a metabolity slouží jako přírodní pesticidy. V současnosti se věnuje pozornost jejich možné roli v prevenci rakoviny (cit.³⁰). Při dlouhodobém a nadměrném příjmu glukosinolátů může dojít ke snížení produkce thyroxinu T₄, k hypertrofii štítné žlázy, vzniku krvácivosti jater a za určitých okolností k poklesu plodnosti³¹. Některé hořčičné oleje obsahují příjemně cibulově vonící allylkyanid¹⁰.

Řada přírodních zdrojů, jako např. česnek, cibule, asa foetida (čertovo lejno) obsahují další plejádu sírných sloučenin. Česnek (*Allium sativum* L.), zejména ten čerstvě rozdrčený, obsahuje biologicky aktivní a charakteristicky páchnoucí allicin, který je tvořen enzymem alliinásou z nepáchnoucího alliiinu, právě tehdy, je-li česnekový stroužek čerstvě rozdrčen. Z česneku se připravuje tzv. česnekový olej, který má charakteristický zápach a obsahuje řadu sírných látek, jako diallyldisulfid, diallyltrisulfid, methylallyltrisulfid, methylalldisulfid, a diallylsulfid. Česnekový olej má antimikrobiální účinek a působí příznivě na srdce a cévy; používá se v potravinářství¹⁰.

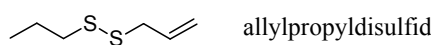


allicin



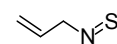
alliin

Z cibule (*Allium cepa* L.) je podobně připravován cibulový olej, který obsahuje allylpropyldisulfid, *S*-(1-propenyl)cystein-sulfoxid a 1-propenylsulfenovou kyselinu, o té se soudí, že je hlavní slzotvornou látkou cibule³². Nicméně jsou v cibuli zastoupeny podobné látky jako v česneku, které se ostatně vyskytují ve všech druzích rodu *Allium* L. Štiplavou vůni opět udává allicin.



allylpropyldisulfid

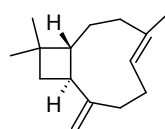
V káři koření (curry), skořici, hořčici a dalších přírodních zdrojích se kromě výše popsaných glukosinolátů (hořčice) vyskytuje i pálivý allylisothiokyanát¹⁴. V semenech hořčice se vyskytuje jako hlavní pálivá složka ve formě glykosidu sinigrinu (viz výše), ze kterého je allylisothiokyanát uvolněn hydrolyzou. Ve skořicové kůře se vyskytuje jako druhá pálivá složka skořicový aldehyd³³.



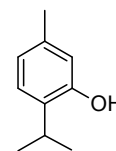
allylisothiokyanát

4. Terpeny

Bazalka (*Ocimum basilicum* L.; Herba Basilici) je na chuť nasládlá ale zároveň pálivá. Vůně a pálivý pocit jsou připisovány terpenům, zejména protizánětlivému β-karyofylenu a thymolu, jejichž obsah se liší mezi jednotlivými varietami. β-Karyofylen je obsažen rovněž v hřebíčku (hřebíčkovec vonný (*Syzygium aromaticum* (L.) Merr. et L. M. Perry)), konopí setém (*Cannabis sativa* L.), rozmarýnu lékařském (*Rosmarinus officinalis* L.) a chmelu otáčivém (*Humulus lupulus* L.) a thymol v tymiánu obecném (*Thymus vulgaris* L.) a zavínutce tečkované (*Monarda punctata* L.).

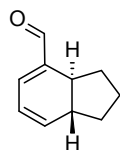


β-karyofylen



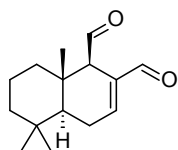
thymol

Černý kardamon (*Amomum aromaticum* Roxb.; droga (plod) Fructus amomi tsaoko) obsahuje pálivý *trans*-2,3,3a,7a-tetrahydro-1*H*-inden-4-karbaldehyd označovaný jako t-THIC cpd, který je pozoruhodný tím, že byl izolován kombinací kapalinové chromatografie a testování chuti jednotlivých frakcí³⁴.



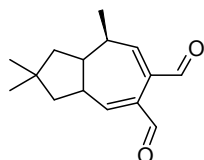
t-THIC cpd

Persicaria odorata (Lour.) Soják a *Persicaria hydro-piper* (L.) Spach obsahují pálivý polygodial a řadu dalších terpenických analogů. Tyto látky, kromě toho, že mají pálivou chuť, působí i jako antifeedanty, tj. omezují požer listů. Lze tedy soudit, že jedna z funkcí látek pálivé chuti v přírodě může být obrana rostlin proti škůdcům³⁵.



polygodial

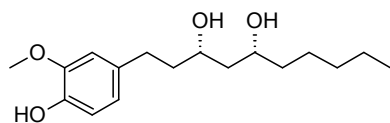
Z pálivé silice z *Lippia hastulata* (Grisebach) Hieron byla získána celá řada chuťově aktivních látek, 50–55 % z obsahu byly terpenické uhlovodíky. Silice je používána jako populární lék při žaludečních obtížích³⁶. Nenasycené seskviterpeny marasmanového a laktaranového typu, např. laktardial, jsou chuťovými principy pálivých ryzců (rod *Lactarius*), např. kravského, pepného a pýřitého (*L. torminosus*, *L. piperatus* a *L. vellereus*). Chuťově aktivní dialdehydy vznikají po poranění plodnice sledem enzymově katalyzovaných reakcí z prekurzorů, jimiž jsou estery seskvitertepenových diolů s mastnými kyselinami^{37,38}.



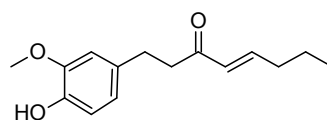
laktardial

5. Fenoly

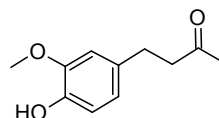
Celá řada přírodních sloučenin má pálivou chuť, ale neobsahuje ani alkaloidy, ani sírné sloučeniny ani terpeny. Je zde ale výrazná skupina fenolických látek. Pokud začneme v této skupině zázvorem (*Zingiber officinale* Rosc.), jsou za pálivou chuť zodpovědné gingerol a shogaol a jejich deriváty a dále zingeron. 6-Gingerol má antibakteriální, protizánětlivé, antitumorové a antiangiogenní aktivity³⁹.



gingerol

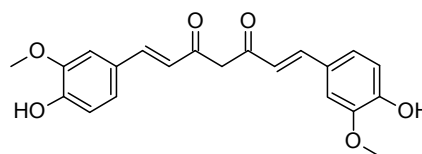


shogaol



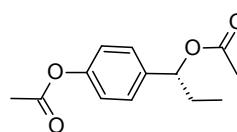
zingeron

Kurkuma (*Curcuma domestica* Val. / *Curcuma longa* L.) a samozřejmě karí koření obsahují pálivý kurkumin. Šalvěj (*Salvia officinalis* L.) obsahuje pálivý kurkumin též.

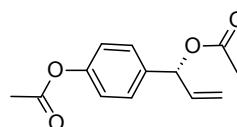


kurkumin

Dihydrogalangal-acetát z kořenů siamského zázvoru (*Alpinia galanga* (L.) Willd.) a jeho nenasycený analog byly shledány jako sloučeniny zodpovědné za pálivou chuť galangalu. Prvá z nich je stálejší a používá se v potravinářství.



dihydrogalangal-acetát



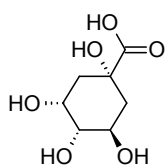
galangal-acetát

6. Sloučeniny zvýrazňující pálivou chuť

Každý, kdo se napil alkoholického nápoje po požití ostrého jídla, ví, že alkohol zesiluje pálivý pocit. Ne nadarmo se v Rusku vyráběla vodka Pertsovka.

Kyselina chinová (nesprávně nazývaná kyselina chininová), je látka získávaná např. z chinovníku, čajových lístků a kávových zrn. Ona a její deriváty mohou být použity v koncentraci 0,1–500 ppm jako zesilovače pálivého pocitu např. u wasabi, česneku, zázvoru a feferonek. Zde je vidět, že i přestože jsou pálivé chuti různých odstínů, jsou pravděpodobně vázány na podobný mechanismus účinku⁴⁰.

Byla provedena i studie a potvrzeno vzájemné synergické působení obsahových látek česneku a látek s chutí umami⁴¹.



kyselina chinová

7. Závěr

Přehled přírodních látek pálivé a ostré 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 chuťových látek použitelných nejen v humánní, ale i zemědělské praxi (živočišné výrobě, kde se mohou uplatnit jako prostředek regulující krmení) je však jen jednou stránkou problému pálivého pocitu: druhou je hledání postupů (a látek) – modifikátorů vnímání, které mohou tento vjem naopak tlumit. Dokud však nebudou dobře známy molekulární mechanismy principů vnímání těchto pocitů, budeme jen na začátku tohoto studia „tlumení chuti pálivé“, tak jako v současnosti.

Autoři tímto děkují MŠMT za podporu v rámci výzkumného záměru č. MSM6046137305 a specifického výsokoškolského výzkumu 2010-SVV-2010-261-002.

LITERATURA

- 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).
- 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).
- Čopíková J., Moravcová J., Lapčík O., Opletal L., Drašar P.: *Chem. Listy*, v tisku.
- Kawada T.: *Rinsho Eiyō* 81, 529 (1992); *Chem. Abstr.* 118, 79871 (1993).
- Freist W.: *Chemie Uns. Zeit* 25, 135 (1991).
- Ziegler H. (ed.): *Flavourings*, 2. vyd. Wiley-VCH, Weinheim 2007.
- The Merck Index, 13. vyd. Merck & Co. Inc., Whitehouse Station, 2001, electronic version by CambridgeSoft, Cambridge.
- Peter K. V. (ed), *Handbook of Herbs and Spices Vol 1*, CRC Press, 2001.
- Xue D.: *Zhongguo Tiaoweipin* 9, 37 (2004); *Chem. Abstr.* 144, 50588 (2005).
- Ochoa-Alejo N.: *Methods Mol. Biol. (Clifton, N.J.)* 318, 327 (2006).
- Kawada T., Sakabe S., Watanabe T., Yamamoto M., Iwai K.: *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 188, 229 (1988).
- Liu L., Wang Y., Simon S. A.: *Pain* 64, 191 (1996).
- Kress M., Zeilhofer H. U.: *TiPS* 20, 112 (1999).
- Holzer P.: *Eur. J. Pharmacol.* 500, 231 (2004).
- Špicarová D., Paleček: *J. Physiol. Res.* 57 (Suppl. 3), S69 (2008).
- Kobata K., Todo T., Yazawa S., Iwai K., Watanabe T.: *J. Agric. Food Chem.* 46, 1695 (1998).
- Tanaka Y., Hosokawa M., Miwa T., Watanabe T., Yazawa S.: *J. Agric. Food Chem.* 58, 1761 (2010).
- Buchheim R.: *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* 5, 455 (1876).
- Grewe R., Freist W., Neumann H., Kersten S.: *Chem. Ber.* 103, 3752 (1970).
- Freist W.: *Chem. Unserer Zeit* 25, 135 (1991).
- Srinivasan K.: *Critical Rev. Food Sci. Nutr.* 47, 735 (2007).
- Sugai E., Morimitsu Y., Iwasaki Y., Morita A., Watanabe T., Kubota K.: *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 69, 1951 (2005).
- Shibuya H., Takeda Y., Zhang R. S., Tong R. X., Kitagawa I.: *Chem. Pharm. Bull.* 40, 2325 (1992).
- Dominguez J. A., Diaz G. L., de los Angeles Vinales M. D.: *Ciencia (Mexico City)* 17, 213 (1957).
- Katalog krmiv, ÚVŽP Mendelovy zemědělské a lesnické univerzity v Brně*, Brno 2007, http://web2.mendelu.cz/af_222_multitext/krmiva/ (staženo 5/8 2010).
- Fahey J. W., Zalcmann A. T., Talalay P.: *Phytochemistry* 56, 5 (2001).
- Hayes J. D., Kelleher M. O., Eggleston I. M.: *Eur. J. Nutr.* 47 (Suppl 2), 73 (2008).
- Lapčík O.: *Czech J. Food Sci.* 22, 29 (2004).
- Virtanen A. I.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 74, 374 (1962).
- Iwasaki Y., Tanabe M., Kobata K., Watanabe T.: *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 72, 2608 (2008).
- Starkenmann C., Mayenzet F., Brauchli R., Wunsche L., Vial C.: *J. Agric. Food Chem.* 55, 10902 (2007).
- Caprioli V., Cimino G., Colle R., Gavagnin M., Sodano G., Spinella A.: *J. Nat. Prod.* 50, 146 (1987).
- Pereyra L.: *Univ. Nacl. Tucuman Museo Historia Natural* 8, 3 (1926); *Chem. Abstr.* 22, 1099 (1928).
- Bergendorff O., Sterner O.: *Phytochemistry* 27, 97 (1988).
- Sterner O., Bergman R., Franz C., Wickberg B.: *Tetrahedron Lett.* 26, 3163 (1985).
- Kim E. C., Min J. K., Kim T. Y., Lee S. J., Yang H. O., Han S., Kim Y. M., Kwon Y. G.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 335, 300 (2005).
- Togawa M., Maeda K., Matsumoto K., Masuda H.: *Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 2005204555* (2005); *Chem. Abstr.* 143, 171860 (2005).
- Fuke S., Konosu S.: *Psychol. Behav.* 49, 863 (1991).

O. Lapčík^a, L. Opletal^b, J. Moravcová^a, J. Čopíková^c, and P. Drašar^a (^a *Department of Chemistry of Natural Compounds, Institute of Chemical Technology, Prague,* ^b *Department of the Chemistry of Natural Products, Pharmaceutical Faculty, Charles University, Hradec Králové,* ^c *Department of Carbohydrate Chemistry and Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*):
Natural Compounds and Their Derivatives of Hot or Pungent Taste

The review article brings a comprehensive survey of compounds with hot or pungent taste and of compounds responsible for modifications of this sensation. It is aimed as teaching material for students and teachers. It may bring some information to food and other specialists.