

## Vyjadrovanie senzorickej aktivity horkých látok

ALEXANDER PRÍBELA - MÁRIA KOVÁČOVÁ  
- VLADIMÍR FRANK - ALEXANDER DANDÁR

**SÚHRN.** Uvádzajú sa najčastejšie spôsoby vyjadrovania intenzity horkej chuti doteraz známych horkých látok. Z literatúry získané údaje spolu s vlastnými výsledkami sú zhrnuté do tab. 2., kde sa vypočítali prahové koncentrácie vyše 60 horkých substancií izolovaných z prírodných surovín, alebo pripravených synteticky ako aditívne látky do nápojov. Prahové koncentrácie sa vyjadrujú v mmol/l resp. v mmol/kg, v mg/l resp. na kg produktu prípadne stupňom zriedenia. Charakterizujú sa okrem organoleptických vlastností aj niektoré biologické vlastnosti horkých látok. Uvedené výsledky umožňujú vzájomné porovnanie intenzity horkej chuti, čo má význam najmä pri dávkovaní aditívnych horkých látok.

Pri hodnotení kvality potravinárskych produktov si okrem výživových faktorov všímame tiež organoleptické vlastnosti, ktoré často prioritne rozhodujú o spotrebiteľskom záujme. Zo základných chutí vari najcitlivejšie človek vníma horkú chuť, ktorej prahové koncentrácie sú najnižšie. Priemerný spotrebiteľ dokáže rozlíšiť niektoré horké látky v niekoľko miliónových zriedeniach. Táto schopnosť bola zrejme u človeka vytváraná po dlhé stáročia ako ochranný inštinkt. Mnohé toxické plodiny sú často horké. Medzi biologickými vlastnosťami a senzorickou hodnotou horkých látok sa zistili určité vzťahy, aj keď ich chemická štruktúra je odlišná. Vzhľadom na odlišnú senzorickú aktivitu jednotlivých horkých látok nevystačíme s objektívnymi metódami stanovenia ich obsahu, pokiaľ nepoznáme vzťah medzi týmito vlastnosťami. Preto sa pri hodnotení uprednostňujú senzorické metódy.

Na hodnotenie intenzity horkosti v potravinárskych surovinách, výrobkoch, alebo horkých aditívnych látok je možné použiť viaceré spôsoby. Podľa *Herrmanna* [6] sa horkosť vyjadruje ako relatívna hodnota vzťahovaná na prahovú koncentráciu brucínu, ktorá je 1 : 4 800 000 (t.zn., že jeden hmotnostný diel brucínu zriedený v 4 800 000 dieloch rozpúšťadla je zmyslovo registrovateľný).

---

Prof. Ing. Alexander Príbelá, DrSc., Ing. Mária Kováčová, Doc. Ing. Vladimír Frank, CSc., Doc. Ing. Alexander Dandár, CSc., Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

T tejto koncentrácii je priradené číslo 100 000 a označuje sa ako *číslo horkosti* (Bitterzahl). V ostatných horkých látkach sa potom číslo horkosti vyjadrí ako relatívna hodnota k číslu horkosti brucínu. Podobne sa horkosť vyjadruje ako relatívna hodnota vzťahovaná k prahovej koncentrácii chinínu, ktorá je spravidla rovná číslu 100 [5,6,9].

Často sa prahová koncentrácia horkej látky vyjadruje v mol/l [1] alebo mmol/l. Nevýhodou tohto spôsobu je, že sa musí poznať aspoň sumárny vzorec resp. relatívna molekulová hmotnosť horkej látky. Ak máme k dispozícii vyzislovanú chromatograficky čistú látku, ale chemické zloženie nepoznáme, je výhodné uvádzať prahovú koncentráciu v g/100ml [3] resp. v mg/l resp. mg/kg [4] horkej látky. Spravidla ako rozpúšťadlo sa používa redestilovaná voda. Špeciálne pre aminokyseliny a peptidy ako kvalitatívny ukazovateľ, či aminokyselina bude horká, alebo nie - používa Ney [7] rozpúšťacie teplo aminokyselín vyjadrené hodnotou Q (v kcal). Ak Q hodnota bude vyššia ako 1400 kcal je aminokyselina horká. Tento spôsob iba kvalitatívne rozlišuje aminokyseliny na horké a nehorké, neumožňuje však kvantifikovať senzorickú aktivitu horkej aminokyseliny resp. peptidu. Často sa horkosť látok vyjadruje stupňom riedenia, t.j. také riedenie, pri ktorom je ešte horká chuť senzoricky postrehnuteľná [2].

Niekedy ani jeden z uvedených spôsobov nemožno použiť, pretože izolované horké látky sú zmesné a nie je možné ich bez strát chromatograficky rozdeliť a kvantitatívne získať. Potom je jediná možná cesta vzťahovať intenzitu horkej chuti na hmotnosť suroviny resp. hotového produktu. Tento spôsob sa nám osvedčil pri štúdiu horknutia papriky počas technologického spracovania na hotové výrobky [11,12].

V tomto príspevku sme sa pokúsili zhrnúť jednak vlastné výsledky a jednak údaje z literatúry o prahových koncentráciách doteraz známych i menej známych horkých látok. Stanovili sme, resp. z literárnych podkladov vypočítali prahové koncentrácie vyjadrené v mg/l resp. v mmol/l a stupeň riedenia horkej látky vyjadrený ako pomer senzoricky aktívnej látky k rozpúšťadlu. Tieto údaje sú veľmi užitočné pri vzájomnom porovnávaní zmyslovej hodnoty tých potravín, ktoré obsahujú prirodzené horké látky, alebo sú aditívnymi horkými látkami fortifikované pri optimalizácii chuti resp. pri vývoji nových výrobkov. Doteraz takéto hodnoty neboli v literatúre publikované.

## Experimentálna časť

### *Senzorické testy*

Prahovú chuť jednotlivých spektrálne čistých kryštalických, alebo amorfných látok sme hodnotili poradovým testom. Súbor hodnotiteľov pozostával z 25 poslucháčov 4. a 5. ročníka potravinárskeho smeru, ktorí prešli základnými senzorickými testami a mali už praktické skúsenosti so senzorickým hodnotením potravín. Zo sledovanej látky sme pripravili vodné roztoky tak, aby škála

roztokov bola dostatočne široká, spravidla 8 až 10 odstupňovaných koncentrácií v oblasti prahu vnímania. Hodnotitelia zisťovali prahové koncentrácie horkej chuti [5]. Takto získané výsledky sme štatisticky zhodnotili podľa vzťahu:

$$y = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\bar{x}}{s}\right)^2}$$

pričom smerodajná odchýlka s:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

x = priemerná hodnota, n = počet stanovení x, y = početnosť hodnôt x.

Výsledky sú uvedené v tab. 1.

Zistili sme, že rozdelenie prahov citlivosti panelu odpovedá Studentovmu rozdeleniu, ako je to zrejmé z obr. 1.

Rovnakým spôsobom sme stanovili prahy citlivosti acetylderivátu fomínu, fuzamarínu, hydrolyzátu fuzamarínu, hormiscínu a oktaacetylsacharózy.

Na vyjadrenie rôznych spôsobov intenzity horkej látky sme údaj z literatúry (je označený číslom literatúry v hranatých zátvorkách), alebo vlastné hodnoty prepočítali podľa týchto vzťahov:

$$\text{mg/l} = \text{mmol/l} \cdot \text{Mh} = 10^6 \cdot \text{stupeň zriedenia}^{-1}$$

$$\text{mmol/l} = \text{mg/l} \cdot \text{Mh}^{-1} = 10^6 \cdot \text{stupeň riedenia}^{-1} \cdot \text{Mh}^{-1}$$

$$\text{stupeň zriedenia} = 10^6 \cdot \text{mmol/l}^{-1} \cdot \text{Mh}^{-1} = 10^6 \cdot \text{mg/l}^{-1}$$

Tabuľka 1. Štatistické údaje na zhotovenie grafu početnosti od prahovej koncentrácie hodnotiteľského panelu.

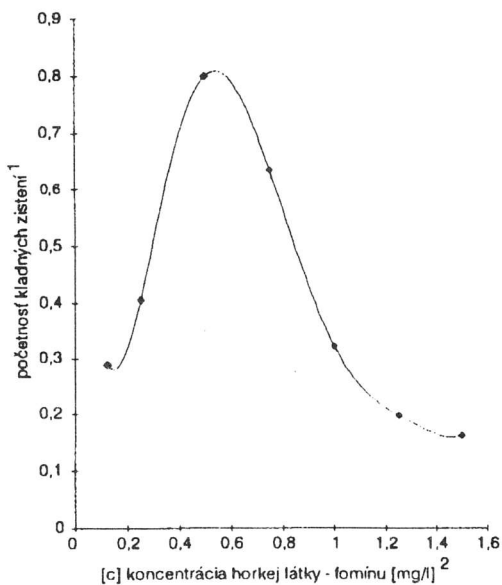
Table 1. Relationship between multiplicity and threshold concentration - statistic data given by the group of experts.

n	n.x	x	y
1	0,125	0,125	0,28920
3	0,75	0,25	0,40596
13	6,5	0,5	0,80007
4	3	0,75	0,63420
3	3	1	0,33218
1	1,25	1,25	0,19754
0	0	1,5	0,16328
SUMA	25	14,625	5,375

$$\bar{x} = 0,585$$

$$y = 0,112$$

$$s_x = 0,263$$



Obr. 1. Rozloženie prahu citlivosti posudzovateľského súboru hodnotiteľov.

Fig. 1. Distribution of the sensitivity threshold in the group of experts.  
1 - multiplicity, 2 - fomin concentration [mg/l].

## Výsledky a diskusia

Z tabuľky 2. vyplýva, že senzorická aktivita jednotlivých horkých látok je veľmi rozdielna. Medzi doteraz známymi horkými látkami najvyššiu horkosť vykazuje amaruswerín, ktorý je senzoricky postrehnuteľný už pri zriedení 1 : 58 000 000, čo odpovedá koncentrácii 17 mg v litri roztoku. Len o niečo vyššiu prahovú koncentráciu má absintín, ktorého stupeň riedenia je 1 : 18 450 000 t.j. 54 mg/l. Všeobecne možno povedať, že tieto látky sa vyskytujú v rastlinách rodu enciánovitých a pripisuje sa im terapeutický účinok. K veľmi aktívnym horkým látkam patria jedy brucín a strychnín, ktoré majú prahové koncentrácie niekoľko miliónov až stotisíc. Údaje senzorickej aktivity jednotlivých horkých látok sa podľa rôznych autorov môžu líšiť, čo je závislé od skúseností a počtosti posudzovateľského súboru - ako je to zrejme u chinínu, kofeínu, oktaacetylsacharózy, brucínu. Niektoré horké bázy sa používajú vo forme chloridov alebo síranov. Aj druh kyseliny spravidla adične viazaný na bázu výrazne ovplyvňuje senzorickú aktivitu - porovnaj chinínhydrochlorid a chinínsulfát.

Najčastejšie používané aditívne horké látky v potravinárskych výrobkoch sú chinín, kofeín, a niektoré deriváty sacharidov napr. oktaacetylsacharóza a benzoyl deriváty sacharózy. Tieto látky sa najčastejšie pripravujú synteticky, i keď sú známe aj ich prírodné zdroje.

Zaujímavé sú tiež niektoré sekundárne metabolity mikroorganizmov, ktoré popri horkej chuti majú aj významné biologické vlastnosti. Sem patria najmä

Tabuľka 2. Prehľad známejších horkých látok a ich prahové koncentrácie vyjadrené v mmol/l, stupni riedenia resp. mg/l (kg).

Table 2. The list of better known bitter substances and their threshold concentration in mmol/l, degree of dilution resp. mg/l (kg).

Názov <sup>1</sup>	Mol. hmot. <sup>2</sup>	mmol/l (kg)	Stupeň riedenia <sup>3</sup>	mg/l (kg)	
absintín	417	0,000130 [1]	18 446 781	0,054	
amarogentín	557	0,000580 [1]	3 094 867	0,323	
amaropanín	573	0,000873	20 000 000 [2]	0,500	
amaroswerín	589	0,0000293	58 000 000 [2]	0,017	
artabsín	218	0,04500 [1]	101 937	9,810	
brucín hydrochlorid	430	0,00070 0,0116279	3 322 259 200 000 [2]	0,301 5,000	
Deriváty sacharidov					
oktaacetylsacharóza	678	0,001475 0,007600 [10]	999 950 194 069	1,000 5,153	[8]
heptaacetylsacharóza	636	0,008600 [10]	182 829	5,470	
hexaacetylsacharóza	594	0,013200 [10]	127 538	7,841	
oktaacetylrehalóza	678	0,012900 [10]	114 335	8,746	
hexaacetylrehalóza	594	0,022000 [10]	76 523	13,068	
dibenzoyltrehalóza	550	0,036360	50 005	20,000	[9]
tribenzoylsacharóza	654	0,003058	500 017	2,000	[9]
fenyltiomočovina	152	0,000065 [1]	101 200	0,010	
fomín	479	0,001223	1 707 018	0,586	[5]
fomín acetylderivát	521	0,007869	243 917	4,100	[5]
fuzamarín	685	0,001168	1 250 000	0,800	[5]
fuzamarín-hydrolyzát	-	-	122 000	8,200	[5]
gentiopikrozid	356	0,023400	120 000 [2]	8,330	
gliadín	-	-	66 667	15,000	[3]
glutén	-	-	200 000	5,000	[3]
hormiscín	262	0,022140	172 394	5,800	[5]
$\alpha$ -chaconín	852	0,018780	62 498	16,000	[4]
$\beta$ 2-chaconín	705	0,022690	62 514	16,000	[4]
chinín hydrochlorid	360	0,030000 0,027778	92 593 100 000 [2]	10,800 11,722	
chinín sulfát	422	0,008000 [1]	644 330	1,552	
kazeín	-	-	28 571	35,000	[3]
kofeín	194	0,736400 0,700000 1,289000 [1]	7 000 7 364 3 999	142,862 135,800 250,000	[4]
kolumbín	-	-	60 000 [2]	16,667	

Tabuľka 2. pokračovanie  
Table 2. continued

Názov <sup>1</sup>	Mol. hmot. <sup>2</sup>	mmol/l (kg)	Stupeň riedenia <sup>3</sup>	mg/l (kg)
kukurbitacín D	528	0,004000 [1]	473 485	2,112
kyanopikrín	346	0,040000 [1]	72 254	13,840
limonín	456	0,075000 0,019740 [1]	29 240 111 093	34,200 9,000 [6]
naringín	563	0,220000 [1] 0,050000 [6] 0,177600	8 074 35 524 10 000 [2]	123,860 28,150 99,989
neohesperidín	593	0,500000 [1] 0,500000 [6]	3 373 3 373	296,500 296,500
ovoalbumín	-	-	14 286	70,000 [3]
poncirín	609	0,050000 [6]	32 841	30,450
sójové boby	-	-	66 667	15,000 [3]
solanidín	398	0,158300	15 872	63,003 [4]
$\alpha$ -solanín	868	0,072580	15 873	63,000 [4]
strychnín hydrochloric	370	0,001802	1 500 000 [2]	0,667 [4]
swerozid	358	0,232800	11 999 [2]	83,342
swertiamarín	374	0,222800	12 001 [2]	83,327
trichotecín	331	0,015710	192 307	5,200 [5]
trichotekolón	264	0,025760	147 045	6,800 [5]
zeín	-	-	66 667	15,000 [3]
želatína	-	-	200	5 000,000 [3]

1 - name, 2 - molecular weight, 3 - degree of dilution.

fomín a jeho deriváty, ktoré produkuje huba *Hormiscium sp.* vegetujúca na niektorých potravinárskych substrátoch. Izolovali sme ich z rajčín a rajčinových koncentrátov. Prahová koncentrácia fomínu je 1 : 1 707 000 resp. 0,586 mg/kg [5]. Z jabĺk napadnutých hubou *Fusarium lateritium* sme izolovali horkú zložku fuzamarín - ide o lineárny hexadepsipeptid, ktorého prahová koncentrácia je 1 : 1 250 000. Z trichotecénov sme z jabĺk napadnutých hubou *Trichotecium roseum* izolovali horké substancie trichotecín a jeho derivát trichotekolón. Prahovú koncentráciu trichotecínu sme zistili pri zriedení 1 : 192 300, čo je 5,2 mg/kg. Zistili sme, že fomín vykazuje cytotoxickú aktivitu pri koncentráciách 5 mg/ml, ktorá sa prejavuje degeneráciou HeLA buniek. Antibiotická aktivita trichotecínu a trichotekolónu na testovacích mikroorganizmoch *Candida pseudotropicalis*, *Aspergillus niger* a *Bacillus subtilis* výraznejšie sa prejavila u trichotecínu, najmä u húb. Chemické zmeny uvedených horkých látok sa pre-

javili oveľa výraznejšie pri biologických než pri organoleptických vlastnostiach. Fuzamarín vykazoval výrazné antibiotické účinky ako na huby, tak aj na baktérie (*Mycobacterium pfelei* a *Bac. subtilis*).

Z glykozidov vyskytujúcich sa v ľulkovitých rastlinách sú horké solanín a jeho aglykón solanidín, ďalej  $\alpha$ -chaconín a  $\beta$ -chaconín. Prahové koncentrácie týchto látok sú relatívne vysoké rádovo  $10^4$ .

V citrusových plodoch sa vyskytujú jednak horké flavanón-7-glykozidy (neohesperidín, naringín, poncirín a i.) a jednak oxidované triterpenoidy najmä limonín, nomilín, ichangín, obakunón a i. Prahy citlivosti prvej skupiny sú relatívne nízke, spravidla do 1 : 10 000, druhá skupina je senzorickejšia, napr. limonín má prahovú koncentráciu pri stupni riedenia 1 : 40 000 [1,2,6]. Na horkú chuť flavanón-7-glykozidov vplýva predovšetkým druh sacharidu viazaný v molekule. Zatiaľ čo rutinózy deriváty sú len málo horké, neohesperidozy deriváty sú výrazne horké. Medzi zaujímavé horké látky patria aj kukurbitacíny, ktoré spôsobujú horknutie uhoriek a iných tekvicovitých druhov. Kukurbitacín D má prahovú koncentráciu 1 : 473 000. Tieto látky sú zaujímavé aj tým, že sú toxické.

Z uvedených príkladov vidno, že na posúdenie senzorickej aktivity horkej chuti je možné používať rôzne spôsoby vyjadrovania. Uvedené vzťahy prepočtov umožňujú vzájomné porovnanie jednotlivých horkých zlúčenín.

## Literatúra

1. BRIESKORN, C. N.: Physiological and therapeutical aspects of compounds. In: Rouseff, R. L.: Bitterness in foods and beverages. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, Elsevir 1990, s. 18.
2. CHIALVA, F. - DADA, G.: Bitterness alcoholic beverages. In: Rouseff, R. L.: Bitterness in foods and beverages. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, Elsevir 1990, s. 108.
3. JUGEL, H. - WIESER, H. - BELITZ, H. D.: Z. Lebensm.-Unters. Forsch., 161, 1976, s. 267.
4. ZITNAK, A. - FILADELFI, M. A.: Can. Inst. Food Sci. Technol. J., 18, 1985, s. 337.
5. PRÍBELA, A.: Horké látky ovocia a zeleniny. Poľnohosp. veda, séria B, Potravinárstvo, 1, 1980, s. 160.
6. HERRMANN, K.: Dtsch. Lebensm.-Rdsch., 68, 1972, s. 105.
7. NEY, K. H.: Z. Lebensm.-Unters. Forsch., 147, 1971, s. 65.
8. PRÍBELA, A. - KOVÁČOVÁ, M. - TAKÁCSOVÁ, M.: Optimalizácia podmienok stanovenia acetylderivátov sacharidov HPLC. In: Zborník Laboralim'94, Nitra, 1994, s. 127.
9. UK patent application GB, 2 048 251 A. SHERIDAN, J. B. - MCHALE, D. - RATHBONE, E. B.: Sucrose benzoate bittering agents. 17. Mar. 1980.
10. BIRCH, G. G. - LEE, C. K. - RAY, A.: The chemical basis of bitterness in sugar derivatives. In: Birch, G. G. - Bernnan, J. G. - Parker, K. J.: Sensory properties of foods. London, Applied Science Publishers Ltd. 1977, s. 101.
11. PRÍBELA, A. - PÍRY, J. - KAROVIČOVÁ, J. - KOVÁČOVÁ, M. - MICHNYA, E.: Nahrung, 39, 1995, s. 83.
12. TAKÁCSOVÁ, M. - DRDÁK, M. - MINAROVIČOVÁ: Nahrung, 39, 1995, s. 244.

Do redakcie došlo 17.4.1996.

## **Characterization of sensoric activity of bitter substances**

ALEXANDER PRÍBELA - MÁRIA KOVÁČOVÁ  
- VLADIMÍR FRANK - ALEXANDER DANDÁR

**SUMMARY.** Oftenest used methods for characterization of bitter taste intensity of bitter substances are published. The laboratory results and data from technical literature are given in table 2. Threshold concentration more than 60 of bitter substances were calculated. These substances were isolated from natural raw materials or prepared synthetically as additives into beverages. Threshold concentration are expressed in mmol/l, mmol/kg, mg/l, by degree of dilution respectively. Sensoric and some biologic properties of bitter substances are characterized. These results allow to compare the bitter taste intensity to one another which is important in case of bitter substances like additives.