

酚化物中Caffeic acid及Tannins之特性 及其對健康之影響

金蘭馨

一、前言：

植物性食品所含的酚化物種類相當多，可從簡單地酚化物到單寧類複合物。酚化物構成植物食品之色澤、滋味，也影響營養的消化吸收。某些酚化物也是蔬果褐變的來源，影響了加工食品的可接受性。由於酚化物種類多不可勝數，本文僅就與上述特性密切相關之酚化物—caffeic acid 及 Tannins 之特性及其對健康之影響略加探討。

二、酚化物之分類及結構：

酚化物可依其結構組成分為單寧類複合物(tannins)、黃酮類酚化物(flavonoids)及非黃酮類酚化物(non-flavonoids)。

單寧類複合物可依其溶解度分為溶水性單寧(hydrolyzable tannins)及凝聚型單寧(condensed tannins)。前者由 gallic acid 或 ellagic acid 聚合組成，後者則由 catechin 聚合而成。

具有圖 1 基本結構的酚化物稱為黃酮類酚化物。此類酚化物可分五類：Anthocyanins, Anthocyanogens (又稱 Leucocyanidins, 或 Flavan-3,4-diols), catechins, Flavonols, Flavonones。這五類型化合物之基本結構，較常見之化合物及其構造如表 I。

非黃酮類化合物一般分為 Benzaldehyde, Cinnamaldehyde, Benzoic acid, Cinnamic

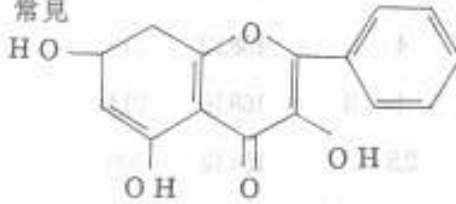
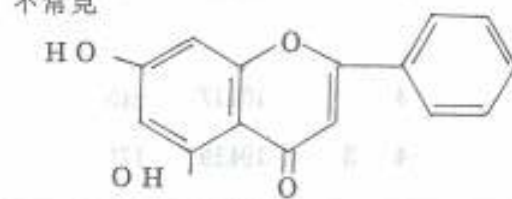
acid 四大類，其基本結構，常見之化合物，結構如表 2。



(1)Flavonoid structure 圖 1. Flavonoids 的基本結構

表 1 黃酮類酚化物之基本結構，其化合物之名稱、結構。

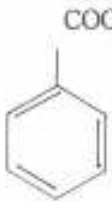

General name	Basic structure*	Specific common name	Additional structure -OH(OOCH3)
Anthocyanins		Pelargonidin 洋繡球素	3,5,4'
		Cyanidin 藍芙蓉素	3,4'
		Delphinidin 飛燕草鹼	3,4,5'
		Peonidin 牡丹素	4,(3)
		Petunidin	4,5(3)
		Malvidin	4(3,5)
Anthocyanogens (Leucocyanidins)		Cyanidinol	3,4'
		Delphinidinol	3,4,5'
Flavan-3,4-diols		Malvidinol	4(3,5)
		Petunidinol	4,5(3)
Catechins		(+)-Catechin(2,3H-trans)	3,4'
		(-)-Epicatechin(2,3H-cis)	3,4'
		(+)-Gallo-catechin(2,3H-trans)	3,4,5'
		(-)-Epigallocatechin(2,3H-cis)	3,4,5'

Flavonols		Kaempferol	4'
常見		Quercetin	3,4'
		Quercitrin(-3-rhamnoside)	3,4'
		Myricitrin(-3-rhamnoside)	3,4,5
		Rutin(-3-rhamnoglucoside)	3,4'
Flavanones		Naringenin	4'
不常見		Naringin(-7-rhamonglucoside)	4'
		Hesperitin	3,(4)
		Hesperidin(-7-rhamnoglucoside)	3,(4)

The numbering system for all these ring structures is the same as that given for the anthocyanogens.

表 2 非黃酮類化合物之基本結構、其化合物之名稱、結構

General type	Common name	Addttional structure		Molecular Weight	Melting point(C)
		-OH	-OCH3		
Benzaldehyde	Vanillin	4	3	152.16	80
	Syringaldehyde	4	3,5	182.18	113
Cinnamaldehyde	Coniferaldehyde	4	3,	178.19	84
	Smopaldehyde	4	3,5	208.22	

Benzoic acid		Salicylic acid	2	138.12	159
		p-Hydroxybenzoic acid	4	138.12	215
		Vanillic acid	4-3	168.16	214
		Gemetic acid	2,5	154.12	205
		Syringic acid	4-3,5	198.19	204
		Gallic acid	3,4,5	170.12	253
		Protocatechuic acid	3,4	154.12	201
Cinnamic acid		p-Coumaric acid	4	164.17	215
		Ferulic acid	4-3	194.19	171
		Caffeic acid	3,4	180.17	225
		Chlorogenic acid	3,4		

植物體所含的酚化物存在不同組織。以葡萄為例：Anthocyanins為紅葡萄之主要色素，但不存在白葡萄中。其與Leucoanthocyanidins及catechin及flavonols皆存於葡萄皮中，而Flavanones主要存在葡萄種子中(1)。非黃酮類化合物大都存在果肉中，也有部份存在葡萄皮。

黃酮類酚化物可由cinnamic acid 經一連串代謝而合成，其主要途徑如圖：B，非黃酮類之化合物由phenylalanine代謝形成cinnamic acid 再較變成各種非黃酮類化合物。其主要途徑如圖 2 A，由(A、B)這兩代謝圖可看出黃酮類化合物與非黃酮類化合物之代謝情形不同。

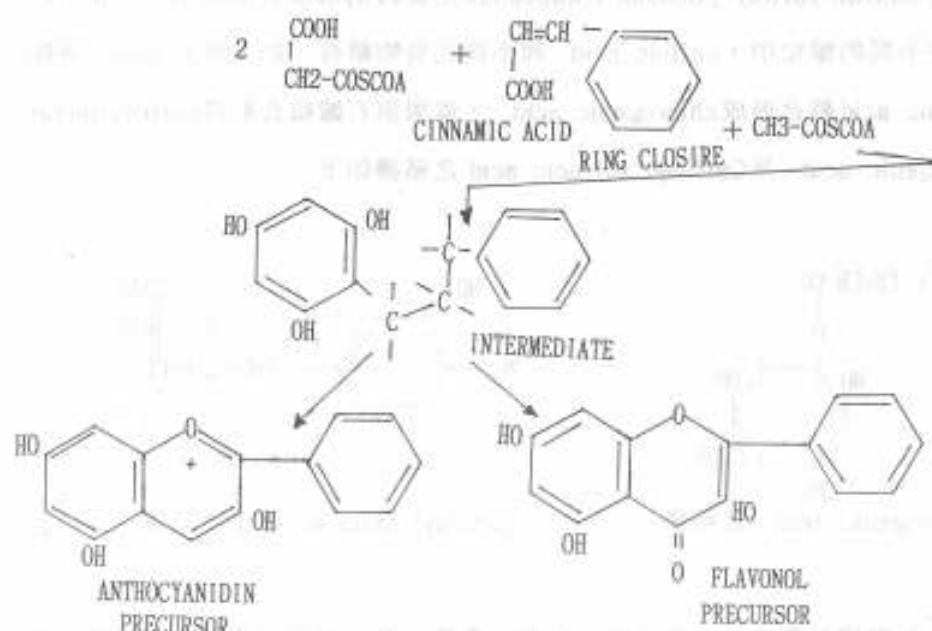
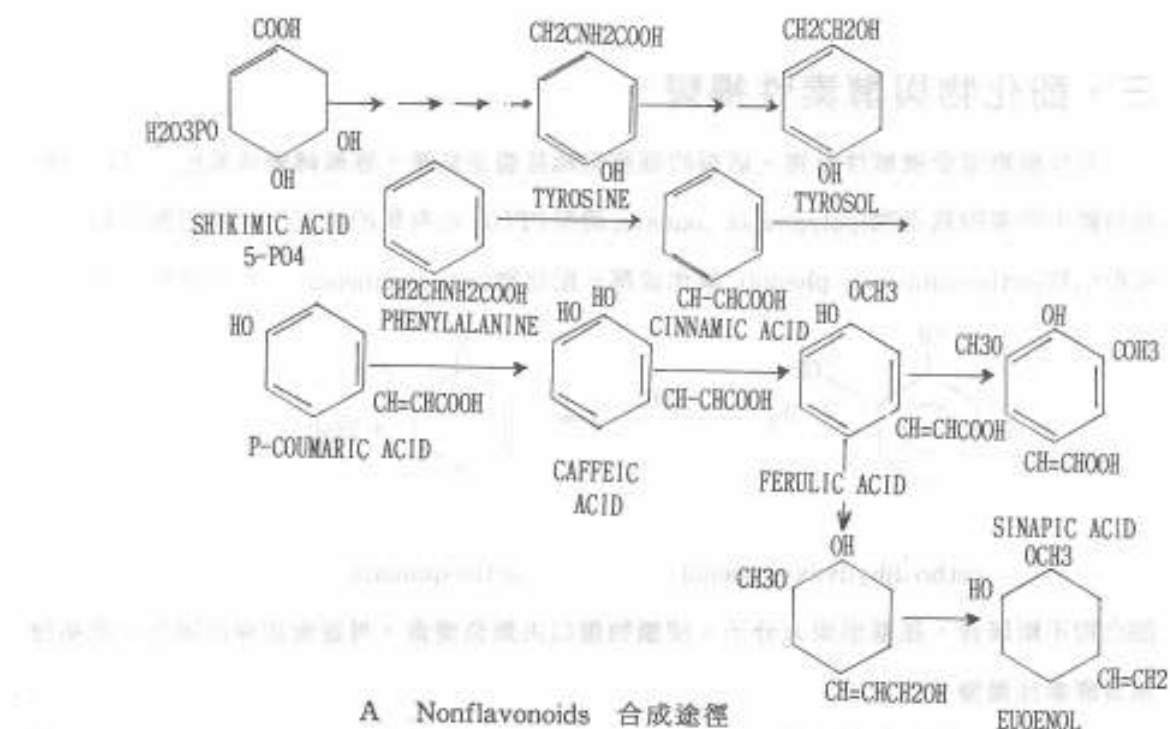


圖 2 非黃酮類 (A) 及黃酮類 (B) 化合物之合成途徑

三、酚化物與酵素性褐變：

某些植物遭受機械性傷害，破裂的細胞組織接觸空氣後，逐漸轉變為褐色。這是由於植物體中的聚酚氧化酶(polyphenol oxidase, 簡稱PPO) 在有氧的情況下，將細胞中鄰-二羥酚化物(ortho-dihydroxy phenol) 氧化成鄰-醌化物(ortho-quinone) ，其反應如下式：

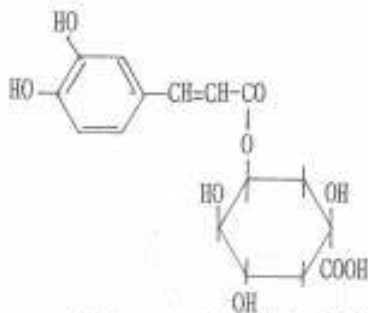


ortho-dihydroxy phenol

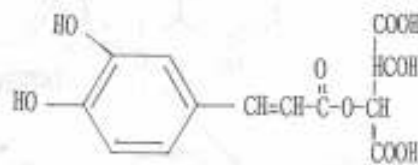
ortho-quinone

醌化物不斷聚合，逐漸形成大分子，使植物傷口由無色變黃，再逐漸加深成褐色。此褐變稱為酵素性褐變。

參與此反應的ortho-dihydroxy phenolic compounds 主要為hydroxycinnamic acid 中的caffeic acid 。在不同的植物中，caffeic acid 與不同化合物結合，如：與glucose 等醣類結合，或與quinic acid 結合形成chlorogenic acid ，或與酒石酸結合形成caffeoyltartaric acid 。chlorogenic acid 及Caffeoyl tartaric acid 之結構如下：



Chlorogenic acid 之結構



Caffeoyl tartaric acid 的結構

會有上述酵素褐變情形的食品有：洋芋、洋菇、香蕉、梨、蘋果、葡萄、柿子等。食品原料之酵素性褐變會影響加工產品的顏色及風味，一般依製品的需要而加以利用或抑制。對洋菇、洋芋、香蕉、梨而言，褐變使品質低劣，不受消費者歡迎。蘋果中的酚化物經過氧化聚合作用，所產生的褐色物質在沈澱後，可經過濾或澄清除去，使飲料中的澀味大為降低，增加可接受性。葡萄中的酚化物經氧化成醌，此物與胺基酸作用產生揮發性醛類

，賦與酒之風味。但對蘋果及葡萄其它加工品而言，原料在處理或貯存過程中的碰傷、切片、去皮後暴露於空氣中，或冷凍原料在解凍時發生之酵素性褐變都會降低產品品質。

因此，我們可依產品之需要而控制加工條件，利用食品原料中的酚化物產生令人滿意的顏色及風味。

四、酚化物對食物味道之影響：

黃酮類化合物中除Naringin外，皆無味。Naringin味非常苦，也就是它使得葡萄柚及柑橘類水果具苦味。

catechins 及leucocyanidins 構成凝聚型單寧，是食物中澀味的主要來源。其中catechin構成的單寧是最具澀味的物質。嚴格說來，澀味是種觸覺，乃由於唾液及口腔粘膜上皮之蛋白質與單寧作用因而凝固，以致引起收斂作用的感覺。食品中的澀味主因單寧類物質造成，其次，鐵等金屬類、醛類、酚類等物質亦為澀味之原因。

澀味一般在食品中是不受歡迎的。所以含澀味的水果大都經過改良而選擇澀味較低的品種，如蘋果、梨、柿子、香蕉等。若以加工過程除去澀味，往往使成品乏味，降低商品價值。

植株中，單寧約占乾重的5-50%，一般量為20%。草本植株約含1~5%。動物及人會避免攝入高單寧食物，主因其具澀味。

人們也消費許多含高量單寧的食物，尤其是飲料，如cider,cocoa,茶及紅酒。這些飲料中單寧的含量可能高達1g/L。這些飲料所含適量之單寧賦與其特殊風味，是吸引消費者的重要因素。巧克力的苦味及澀味則與單寧無關聯，主要是含theobromine 及咖啡因的緣故。

五、酚化物對健康之影響：

(一)Hydroxy-cinnamic acid 之影響

1.chlorogenic acid :

chlorogenic acid 廣泛存於植物中，含量不高，但咖啡豆中含量高達3~8%。

貓及兔口服chlorogenic acid 1~2 g/kg BW 或mice及rat 口服4~5 / kgBW 無明顯傷害。mice腹腔內注射305g/ kg會致死，此乃因chlorogenic acid 的酸性所致，若用

其鈉鹽注射則為實驗動物所能容忍。

以前曾認為咖啡中的chlorogenic acid 會引起過敏。現已知此為實驗錯誤，受caffee protein 污染造成的。

曾有報告顯示chlorogenic acid 1 g/l 之濃度會降低pepsin 化作用。

2.Caffeic acid :

在動物體內，chlorogenic acid 迅速被水解成Caffeic acid 及quinic acid 。

Caffeic acid 能抑制化合物之致癌作用，因其清除free radical 中間代謝產物，以抗爭其毒性反應。Rao 及其同事曾報導caffeic acid 使人唾液或老鼠飲食中的亞硝酸形成亞硝酸之作用減少10~60%之多。

動物實驗給chlorogenic約5~100mg/kg BW 的量，使膽汁流量、胃酸分泌量及腸蠕動皆增加。caffeic acid 亦有相同效果，但quinic acid則無。注射或口服效果相同。葡萄酒中的cinnamic acid (以caffeoyl tartaric acid 為主) 具有刺激膽汁流量，因此降低血膽固醇。此顯示酚化物及許多其它物質可能經由膽汁排出。由於一般caffeic acid 衍生物不具毒性，因此食物中的caffeic acid 衍生物對健康之影響值得進一步探討與利用。

(二)單寧類化合物(Tannins) 之影響：

1.單寧的特性：

單寧是天然的聚酚化物，它與蛋白質結合形成不溶物。目前只有少數特定單寧分子被分離及定性。動物實驗很少是以純化及經充分定性測試之「純單寧」為研究對象。在單寧毒性及生理影響所得之實驗數據，大都是用單寧的混合物測試的。此混合物之分子量及iso merism 相當廣。分子量不一並非嚴重的問題，舉例來說octamer 或heptamer 之單寧分子生理影響並無明顯差異。對單寧而言，需考慮的是其組成之「單體」種類。如前所述，根據組成的單體不同單寧可分成兩類：一為溶水型單寧，由gallic acid 或ellagic acid 組成的；另一為凝聚型單寧，組成單元為catechin 。

無論那型，都需具備單寧之特性—要有效地與gellatin 結合。以gellatin 測試，單寧要與蛋白質結合，其分子量至少需達350 。對凝聚型單寧而言，至少需2個flavonoids 單體；理論上，對溶水型單寧而言，不得少於2 gallic acid 或1個ellagic acid 先質。凝聚型單寧分子量相當大，可能超過5000。在生理溶液中溶解度很差，即使無蛋白質存在，也會有少許leather-forming 能力或澀味，故其生理活性很低。

由於早期對單寧之定義不明，部份學者對單寧(tannins)混淆。其所稱之Digallic or m-digallic acid 是指gallotannin(溶水型單寧之一)之小單元(subunit)，而tannic acid即指溶水型的gallotannins. Tannic acid 依植物品種或為6~9個gallic acid 與葡萄糖酯化之化合物，或為4至5個gallic acid 與quinic acid酯化之化合物。

2. 單寧對蛋白質營養之影響：

單寧對植物的主要功用是防禦細菌、黴菌之入侵。單寧曾在某些地區造成家畜致命，例如：南美洲的牧草Quercus harardi 及歐洲橡樹子，尤其食物匱乏地區，單寧的傷害更大。其毒性往往是由於飼餵過多含高量單寧的飼料如：紅高粱、rapeseed oilmeal、葡萄種子粉。造成人類致命是早期誤以tannic acid灌腸或在燒傷的皮膚上以tannic acid治療。

人之飲食每日總單寧含量約略為400mg。凝聚型單寧廣泛存在水果及某些穀物，而溶水型單寧很少出現在人類食物中，但它存在walnut meats 的褐色外皮及貯放飲料之木桶所滲漏出。

單寧與飲食中蛋白質結合而導致營養不足。一旦形成蛋白質-單寧結合物，大都難以分離，並一起從糞便排出。餵食單寧，糞便中的含氮量會增加。假設飲食中的單寧唯一直接的影響是與食物之蛋白質結合，則增加食物之蛋白質即可消除蛋白質不足之現象。由實驗知：供給蛋白質很明顯的緩和單寧酸抑制生長之作用。以casein 加入5% tannic acid之飼料，老鼠糞便中的氮量並不比未加casein 者高。此顯示老鼠完全利用了額外添加的casein。對老鼠而言，攝取單寧50g/kg及蛋白質60g/kg之飲食，可得最大糞便含氮量。顯示約有等量之單寧與蛋白質結合，增加單寧的量會造成糞便含氮量及乾物重增加。

蛋白質以H-鍵與單寧結合。若餵老鼠之前單寧已氧化，造成糞便氮保留量降低，影響較不嚴重。可能氧化使H-鍵供給者(C-OH) 轉變成醜化物(C=O)，減少單寧與蛋白質結合之機會，它也可能使lysine amino or cystein 之HS-基氧化。由於醜化物氧化受到鹼性pH很大的促進作用。這可能是雞飼料加氧化鈣或碳酸鈉可改變其生長的原因。而添加單寧結合劑-poly vinyl-pyrrolidinone 及 polysorbate也可改變生長情形。

一般而言，能以蛋白質克服飲食單寧的抑制作用，則胺基酸便會有相同效果。這類實驗很少，只有以甲硫胺酸實驗過。甲硫胺酸是豆類蛋白質中的限制胺基酸，其被認為在單寧分解產物經甲基化以去毒性之過程扮演重要角色。所以飼料中含溶水型或聚合型單寧，常添加甲基供給者-甲硫胺酸及膽素。

抑制酵素作用也使單寧具有抑制動物生長之不良影響。Griffiths 及 Moseley(1980) 發現餵食含單寧之豆會抑制老鼠腸內 trypsin 及 amylase 活性，但增加 lipase 活性。單寧刺激胰液分泌，且單寧對 lipase 之親合力比其它 enzyme 小。以 polvinylpyrrolidone-salin 萃取餵食單寧之老鼠小腸內容物，結果回收的 trypsin 活性與低單寧飲食者相同。此顯示：trypsin 活性被抑制是由於 trypsin-tannin 結合。當大量酵素與單寧結合，會造成糞便氮量增高及體重下降。

有時排出的糞便氮量比飲食攝取量高，明顯表示不僅是飲食中蛋白質與單寧結合，粘膜蛋白 sialic acid 亦會與蛋白質結合，而粘液分泌過度，也是糞便氮的主要來源之一。

由於單寧與蛋白質結合，破壞動物之營養狀況。從另一觀點來說，蛋白質結合單寧，將它帶離腸道可防止單寧產生更嚴重影響。在活的植株，蛋白質與單寧位在不同部位，並不接觸，在飼料及製備食物過程單寧會與蛋白質相遇，如此可減少單寧之毒性。使其可能以單寧-蛋白質複物被攝取。如此可減少單寧直接作用在腸粘膜，影響吸收。

以單寧作急性口服毒性試驗，對胃造成傷害。一般兼信這是胃粘膜「裸露」，直接以單寧接觸之結果。長期以來，認為單寧可延緩食物通過小腸，停止腹瀉。1 g/l 之 tannic acid 很顯著地降低腸粘膜吸收葡萄糖及甲硫胺酸。此乃粘膜表面的蛋白質變性造成。

總而言之，單寧，尤其是溶水型單寧，若以注射方式注入人體會產生很嚴重影響，甚至致死。若大量（超過飲食之 1%）長期食用，會導致侵蝕組織；以超過 1% 溶液則會導致粘膜之粹液脫除，上皮組織水腫、腐蝕、組織破壞，如此一來，促進單寧吸收，更增其毒性。

六、結 語

食品中的酚化物有些會產生澀味或使食品褐變。我們可依產品之需，而加以利用酚化物特性，增加食品之價值。

一般飲食中的酚化不致造成毒性。從研究顯示 caffeic acid 可用於促進體內膽固醇之排出。若過量攝取單寧對營養素之消化吸收會有不利之影響。人類日常飲食中含高量酚化物之食品如茶，對營養素之消化，利用尚待進一步探討，盼能更瞭解其對日常營養之影響。

參考文獻：

1. Amerine, M.A. and Ough, C.S. (1980) Methods for analysis of must and wines. John Wiley and Sons, Inc., New York.
2. Mathew, A.G. and Parpiss, H.A.B. (1971) Food browning as a polyphenol reaction. *Adv. Food Res.* 19:75
3. Okamura, S. and Watanabe, M. (1981) Determination of phenolic cinnamates in white wine and their effect on wine quality. *Agric. Biol. Chem.* 45(9):2063
4. Ong, B.Y. and Nagel, C.W. (1978) HPLC analysis of hydroxycinnamic acid-tartaric acid ester and their glucose esters in *Vitis vinifera*. *J. Chromatogr.* 157:345
5. Reyes, P. and Luh, B.S. (1960) Characteristics of browning enzymes in Fay Elberta freestone peaches. *Food Technol.* 11:570
6. Romeyer, F.M., Macheix, J.J., Goiffon, J.P., Reminiac, C.C. and Sapos, J.C. (1983) The browning capacity of grapes. 3. Changes and importance of hydroxycinnamic acid-tartaric acid esters during development and maturation of the fruit. *J. Agric. Food Chem.* 31:346
7. Singleton, V.L. (1981) Naturally occurring Food toxicants: phenolic substance of plant origin common in foods. *Adv. Food, Fos.* 27:149
8. Singleton, V.L., Timberlake, C.F. and Lea, A.G.H. (1987) The phenolic cinnamates of white grapes and wine. *J. Sci. Food Agric.* 29:403
9. Vanzo-Viqyazo, L. (1981) Polyphenol oxidase and peroxidase in fruits and vegetables. *CRC Critical Review in food science and nutrition.* 9:49
10. 黃淑媛、江茂輝(1981) 省產釀酒葡萄者葡萄酒中黃酮類化合物含量之探討。酒類試驗所・研究年報70年度・49~65。