

酚類化合物從顏色及風味問題轉向健康益處 (Evolution of Phenolic Compounds from Color and Flavor Problems to Health Benefits. *J. Agric. Food Chem.* 2012, 60: 6658–6677)

摘要：早期研究聚焦在食品的颜色及風味上的負面影響，隨後探究抗氧化物質與其牽連的健康益處。愈多的證據提議：植物為基底的多酚類可幫助預防或延遲多發性疾病的發生。新近的研究提出，各種多酚類可以改變發炎途徑中基因的表達，數據也顯示多酚類的吸收是非常有限的。胰島素抵抗和內皮細胞及粒線體的功能性障礙是代謝症候群與老化的標誌，且發生於病症的早期階段。有限的臨床證據顯示某些多酚類的代謝物透過其抗發炎活性能夠增進胰島素敏感性和上皮細胞及粒線體的功能，這意味多酚類有利於疾病預防。本綜述的目地將總結這轉向，並強調多酚類的潛在益處。

在植物為基底的食物，**酚類化合物**幾乎都存在，包括各種含芳香環及一個或更多羥基的廣而雜的分子；**酚類化合物**通常是植物中苯丙胺酸phenylalanine 或酪胺酸tyrosine 衍生的二次代謝物。種類涵蓋**簡單酚酸類**simple phenolic acids (苯甲酸benzoic acid 或肉桂酸cinnamic acid 的衍生物)和延伸至**複雜家族的類黃酮類flavonoids 與單寧類tannins**。

已知的酚類家族成員超過**8000種**。通常和多酚類含量關連的食物，包括**穀物、茶、咖啡、巧克力、蔬菜、水果和堅果**。植物中，多酚化合物的作用：**顏色、抗菌與抗真菌作用、以及自由基的抗氧化防護和植物防禦素phytoalexins**。

從食物的角度，在界定啤酒、紅酒及可口亞等飲料的**顏色、風味及質地屬性**上，多酚類極為重要。

多酚類化合物的研究大多牽連和健康有益的**抗氧化物**，酚類和多酚類化合物也能提供各種的**風味**，從**甜味**的chalcones 及一些醣基化類黃酮至**苦味與澀味**的單寧化合物。

植物中存在的特定化合物與含量也因植物家族與品種而變動很大，植物中酚類及多酚類化合物也受到生長條件、濕度與植物病原菌攻擊的影響，濃度也受發芽、成熟度、加工及貯藏條件等的影響。傳統上，這些分子受注目包括從花卉、水果及蔬菜之顏色、酵素性褐變與影響風味，特別在紅酒，一直到目前注目這些化合物關連的健康上的助益。

PHENOLIC CLASSES AND STRUCTURES

植物多酚類分為數群/類化合物，**非類黃酮類**以簡單分子simple molecules 為主：**苯甲酸類** benzoic acids、**肉桂酸類** cinnamic acids、**二苯二烯類** stilbenes等，這些構造也會接上自己所衍生的更複雜分子，包括二苯二烯寡聚物 stilbene oligomers、**沒食子單寧類** gallotannins、**鞣花單寧類**ellagitannins、**矢車菊苷配質** procyanidins 及**木酚素類** lignans。

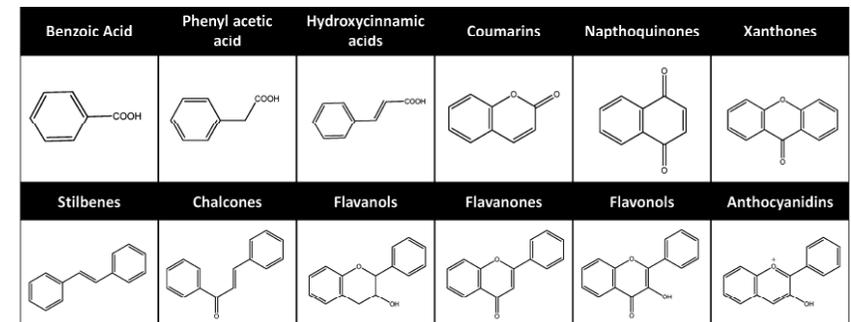


Figure 1. Polyphenolic backbones found in plants.

- 每個骨架上可附加羥基、甲氧基及各種糖苷，苯甲酸及肉桂酸骨架組成的簡單單環酚類物質 simple monocyclic phenolics 並非植物生長所需，作為抗氧化物與植物防禦系統的部分。
- 多數的單環酚類物質以共軛物(conjugates)型式存在，譬如沒食子酸共軛成為二量體及少見的三量體(tergallic acid)或四量體(gallagic acid)，和葡萄糖形成酯化後歸類為可水解單寧，聚合型沒食子酸被認為是可水解單寧類。

□ 肉桂酸類 cinnamic acids 提供植物細胞壁中結構聚合物的 C6C3 建構模塊，在膳食酚類化合物中，細胞壁的木酚素類 lignans 占重要的比率。

羥基肉桂酸類 hydroxycinnamic acids 的主要膳食來源：茶、紅酒、蔓藤類漿果 caneberrries 及大麥，天然存在的如 4-羥基肉桂酸、原兒茶酸 protocatechuic acid 及沒食子酸 gallic acid。

□ 二苯二烯類廣泛分佈於植物，特別紅酒及花生，具多種健康助益，尤其反式白藜蘆醇 resveratrol 的抗發炎、抗腫瘤及抗氧化性等，白藜蘆醇同時以游離與葡萄糖苷型式存在。

□ 類黃酮 flavonoids 是多酚類中最大的一群，分為圖一中的次群。植物中類黃酮無所不在，至少2000種天然存在的化合物，高度色彩的花色素苷類 anthocyanins 在漿果的含量特別豐富。食物中黃烷醇 flavanols 的型式及濃度，受植物來源、食品製造及製備過程和貯藏條件所影響。黃烷-3-醇 flavan-3-ols 包含單元體的表兒茶素，且包括縮合型原花色素類的主要組成單位。黃烷醇在許多不同的食物產品都存在，包括紅酒、可可亞及茶，扮演重要的抗氧化物功能，並促進酵素性氧化緊迫系統。

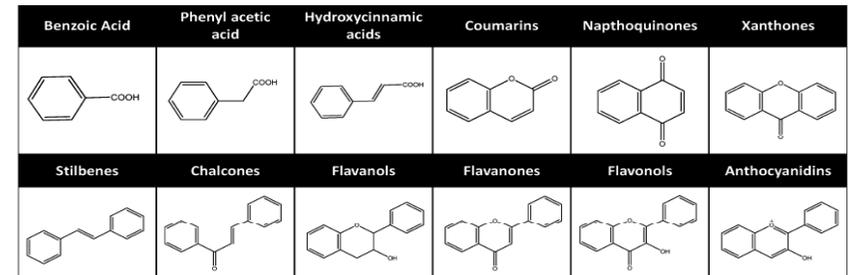


Figure 1. Polyphenolic backbones found in plants.

□ 茶是原花色素類 C-型及其二量體 A-及 B-型的主要來源，但豆類的含量低。

原花色素的每日攝取量可達0.5克，主要是 B-1 及 B-2 型與聚合度 > 3 原花色素類。

漿果類的黃烷醇及黃烷-3-醇含量低，可可亞或含可可亞的食品是黃烷醇類、矢車菊素類 (procyanidins) 及表兒茶素 (epicatechin) 的很好來源，這也是被認為消費巧克力的正面保護作用的關係。

- 巧克力的黃烷醇含量從牛奶巧克力 43 mg/100 g 至烘焙用(不加糖或苦)巧克力 2500 mg/100 g，典型的西方膳食中黃烷醇類及矢車菊苷配質類的平均攝取量介於 50-100 mg/day，在美國為 58 mg。
- 茶是膳食中類黃酮 flavonoids 的另一優良來源，含四種主要兒茶素類 catechins，其濃度依茶的製備方式而異，在小腸處被吸收。

□ 黃烷酮類 Flavanones 貢獻水果及蔬菜的顏色及風味，具潛在的抗氧化力，尤其常見於柑橘類橙皮素 hesperetin 及柚皮素 naringenin 作為抗氧化物及在抗發炎反應上的作用。

黃烷酮在柑橘類果汁及組織都存在，果皮及白色絨層容易剝除的柑橘，總黃烷酮含量較低。

□ 黃酮醇類 Flavonols 是膳食中最豐富及分布廣泛的植物類黃酮的一類，多數柑橘及蔬菜中都存在，尤其是葉菜類、葡萄、洋蔥、紅酒及茶葉。

常見黃酮醇：槲皮素 quercetin (最豐富)、楊梅黃酮 myricetin、桑色素 morin、山奈酚 kaempferol 及漆樹黃酮 fisetin。黃酮醇的研究不少，顯示水果與蔬菜形式的消費對心血管疾病有益。

- **黃酮類Flavones** 在香草、穀類及葉菜類中相對地較少量。常見的黃酮型式有**木犀草素Luteolin** 及**芹黃素Apigenin**，多攝取黃酮類也被指和低風險的心血管疾病有關。
- **異黃酮類isoflacones** 主要存在**黃豆及其產品**，普遍認為可改善更年期症狀與降低低密度脂蛋白膽固醇。
- **花色苷類 anthocyanins** 是水溶性色素，貢獻許多種植物的**紅、藍及紫等顏色**，諸如**漿果、紅色水果及蔬菜**。漿果的花色苷是**共軛型花青素**，提供豐富多樣的顏色，有些水果如接骨木莓elderberry 或紅醋莓red currant 只含一種特定的花色苷，其它莓類如藍莓及黑醋莓則含各種的這類化合物。

食用植物的最常見**6種型式**花色素類：**和各種糖生成的O-連結共軛物類(O-linked conjugates)**。最常見的花色素甘：

- **深紫色錦葵素Malvidin**、
- **紫色矮牽牛素petunidin**、
- **紫紅色矢車菊素cyanidin**、
- **紅色芍藥素peonidin**、
- **藍紫色飛燕草素delphinidin**及
- **橘紅色天竺葵素pelargonidin**

通常和葡萄糖、半乳糖及阿拉伯糖形成**醣苷**，在蘿蔔、紅馬鈴薯、紅甘藍、黑胡蘿蔔及紫番薯中的**乙醯基化花青素**更加穩定，可應用作為**食品色素**而取代**合成染料**。

花色苷迅速降解，變成無色或褐色化合物。除了**反應性**，**pH改變、氧、溫度及光線**都會影響其穩定性。

◆ 食品中多酚的分佈與樣式變化很大。資料庫：**Phenol Explorer** (www.phenol-explorer.eu/) and **the USDA Database for the Flavonoid Content of Selected Foods** (www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/Data/Flav/Flav02-1.pdf).

The color and appearance of food is the first sensory response to a food. Color is therefore critical in our response to a food. Processing can influence the color properties of foods and affect their appeal. The color of the anthocyanins in foods is influenced by a number of factors including **heat, pH, ascorbic acid, sugars, metal ions, and copigments such as tannins**. Small structural differences in anthocyanins result in differences in color under physiological conditions. **Figure 3** illustrates the influence of structure on the color of common anthocyanins.

EFFECT OF pH ON ANTHOCYANIN COLOR

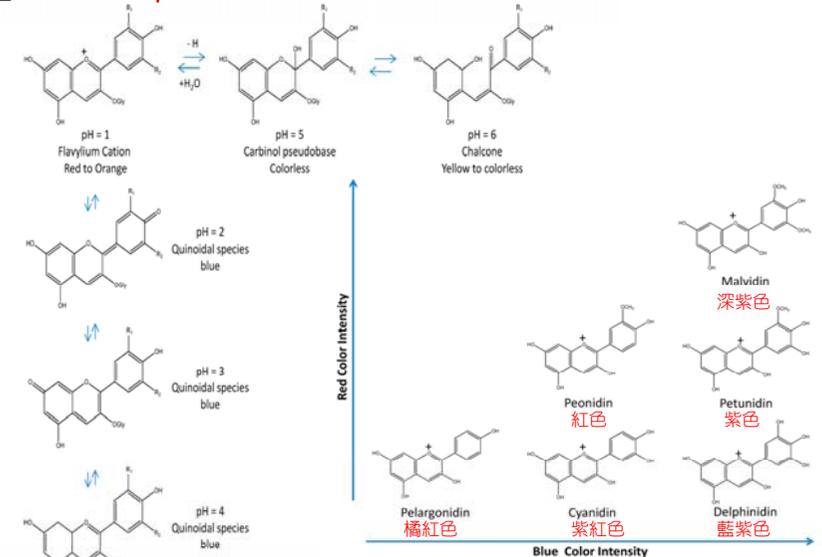
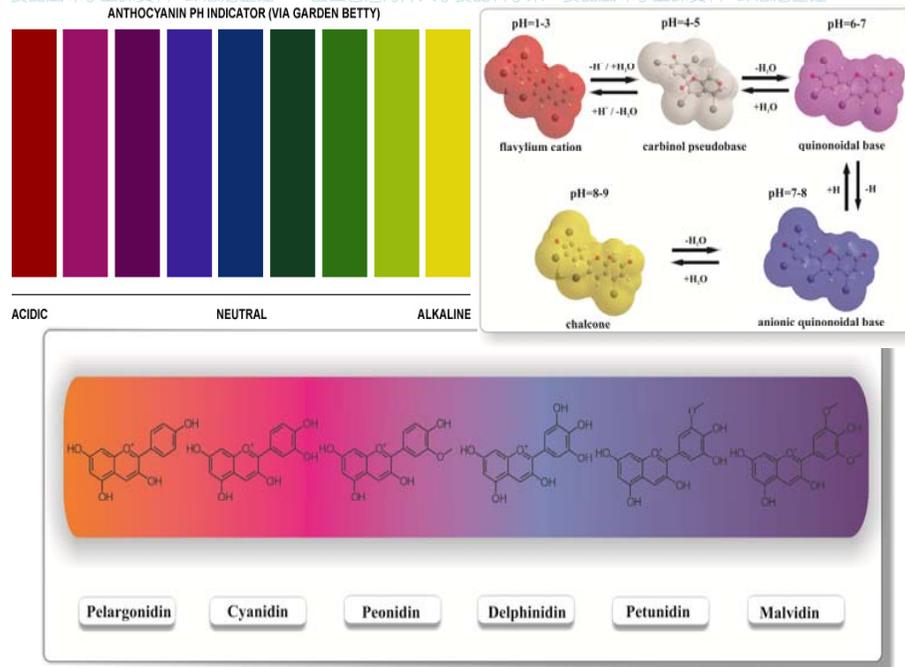


Figure 3. Structural differences influence red and blue colors of anthocyanins.

Figure 2. Structures of anthocyanins present at various pH levels. R₁ and R₂ are either -OH or -OCH₃. Adapted from Castañeda-Orando.¹²³



ENZYMATIC OXIDATION OF POLYPHENOLS

多酚化合物被**多酚氧化酶** polyphenol oxidase (PPO) 的酵素性氧化，改變為不好的顏色，特別在**水果、蔬菜及蝦**。PPO活性普遍存在植物、動物、細菌及真菌，在植物，其活性出現在昆蟲攻擊或者削皮、磨碎或切割等加工處理引起損傷的組織處。

兩種氧化酶：**酪胺酸酶** tyrosinase (EC1.14.18.1) 及**兒茶酚氧化酶** catechol oxidase (EC1.10.3.2)，基質為catechol、4-methylcatechol、DOPA、caffeic acid、chlorogenic acid及catechin 等多酚類。

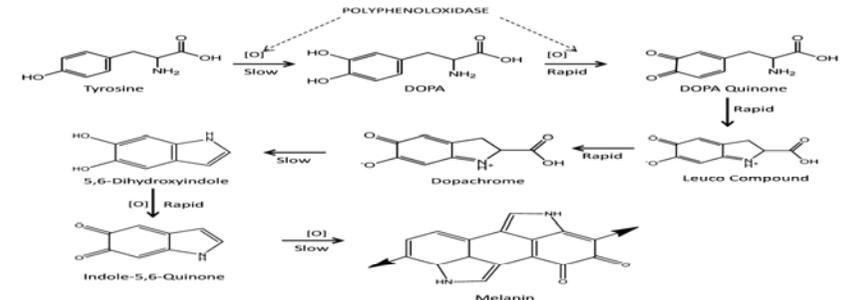


Figure 4. Polyphenol oxidase initiated melanin formation.

◆ QUANTITATIVE DETERMINATION OF PHENOLIC COMPOUNDS (略)

■ EFFECTS OF PHENOLIC COMPOUNDS ON FLAVOR

Polyphenolic compounds can have a profound effect on the flavor of foods. They are particularly important in the flavor of beer and wine. Polyphenols contribute bitter and astringent flavors to a variety of foods including beer, wine, tree nuts, chocolate, coffee, tea, fruit-based products, and soy products.

- 苦味及澀味由**類黃酮聚合物** flavonoid polymers 例如**原花色素** anthocyanidins 或**縮合單寧** condensed tannins 引起，在組成、聚合物大小及沒食子酯化程度等所有的變動都影響苦味及澀味反應，另外，也受pH、甜味、黏度及乙醇濃度所影響。

- 紅酒中的**簡單酚類物質**為**羥基苯甲酸類** hydroxybenzoates、**羥基肉桂酸類** hydroxycinnamates 及**二苯乙烯類** stilbenes，也含**黃烷醇類** flavanols 及**花色苷類** anthocyanins，大部分的紅酒多酚類以**縮合單寧型式存在**。在紅酒製造，酚類化合物的主要來源為葡萄的皮及種籽，故主要功夫在於控制鮮榨葡萄汁和皮及籽的暴露時間，以控制紅酒的苦味及澀味主調notes。而葡萄的品種以及生長條件的多樣不同，酚類化合物就變動極大。

- 在啤酒，來自大麥、其它原料及啤酒花hops 的酚類化合物影響風味、澀味、混濁度、body及fullness，啤酒中的酚類化合物對最後產品的風味與穩定性至關重要。

- 茶和咖啡的主要酚類化合物是**酚酸類 phenolic acids**及**類黃酮類 flavonoids**。

加工使得最後成品的酚類物質變化很大，兒茶素類 catechins 其量占茶湯溶性固形物的30-42%，主要的兒茶素為(-)-epicatechin、(-)-epicatechin gallate 及(-)-epigallocatechin。

紅茶的消費最廣泛，發酵過程中**多酚氧化酶及過氧化酶**催化**黃烷醇類 flavanols**、**鄰苯三酚 pyrogallol**及**兒茶酚 catechol**的氧化，分別變成對應的醌類 o-quinones，醌類繼續反應生成各種產物，**茶黃素類 theaflavins**及**茶紅素類 thearubigins**生成。

- 在茶、威士忌、肉桂及柿子的加工過程，**二級酚類 secondary phenols**產生。
- 威士忌酒桶都經烤過或焦化，此過程木頭中的**鞣花單寧類 ellagitannins**分解，而在熟成階段，單寧類進一步氧化，變成含有**castalagin**及**whiskey tannins**之複雜混合物。

◆ EFFECTS OF PROCESSING ON ANTHOCYANIN QUALITY (略)

■ IMPACT ON FLAVOR AND AROMA

早期針對多酚化合物的探討大多聚焦於風味問題(表一)，提供苦味及澀味。

在許多食物從啤酒、紅酒至蔬菜、分離蛋白 isolated proteins等，酚類物質的風味至關的重要。賦予風味幾乎是正面但也有負面的屬性，好或者不好也高度依存於濃度。其強度與呈味時間受到聚合的程度而改變。

Table 1. Occurrence and Flavor of Phenolic Compounds in Foods

Class	Basic Structure	Examples	Occurrence	Flavor
Benzoic Acid		Hydroxybenzoic Protocatechuic Vanillic Syringic	Beer Raspberries Acai 巴西莓	Bitter Astringent
Hydroxy-cinnamic acid		Synapic Ferulic Cinnamic	Cereals Apple, 莓 Coffee Cinnamon	Bitter-Sweet Astringent Cinnamon
Stilbenes		Resveratrol	Grapes Peanut	Bitter, Astringent
Flavan-3-ols		(+)- Catechin (-)-Epicatechin	Tea, Chocolate Tea, Chocolate	Bitter, Astringent Bitter, Astringent
Isoflavones		Genistein Glycitein Daidzein	Soy	Bitter
Chalcone		Neohesperidin	Citrus	Bitter Sweet when hydrogenated to dihydrochalcone
Flavone		Tangeritin Nobiletin	Orange Orange	Bitter Bitter
Flavonol		Quercetin	Wine, Tea, Endive 菊苣	Bitter
Flavanone		Naringin	Orange Juice Grapefruit Juice Citrus peel	Bitter

- 譬如簡單分子**香草醛 vanillin**及**丁香酚 eugenol**帶有強且特徵的香氣，然在早期，通常多酚化合物都被連結至苦味及澀味，**酚類化合物對啤酒之影響**可參考綜述 Callemien and Collin (Food Rev. Int. 2009, 26, 1-84)，**酚類物質對紅酒風味之重要性**參考 Ann. N.Y. Acad. Sci. 2002, 957: 21-36. 2002; Am. J. Enol. Vitic. 2006, 57: 298-305; Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2005, 45: 85-118等報告。

□ 酚類化合物應用於保護食品的脂質氧化已很久，以**酚類為基底的合成抗氧化劑** butylated hydroxyanisole (BHA)、butylated hydroxytoluene (BHT)、tert-butylhydroquinone (TBHQ) 及 propyl gallate，都能透過**淬滅(quenching)**自由基或阻斷脂質過氧化的連鎖反應而有效抑制脂質氧化。

天然酚類化合物常存在於草本類及香辛料，傳統上用來賦予風味，但更早是作為食物的防腐劑。

香辛料富含多酚類化合物(可清除自由基、淬滅單分子氧或在有些例螯合促氧化的金屬離子)，是受注目的抗氧化劑來源，許多常用香辛料能當作自由基清除型抗氧化劑的原料。常常，多酚類抗氧化劑就從香辛料萃取製成風味強度較弱的抗氧化物混合物，**常見香辛料中的抗氧化物**可參考綜述 (J. Food Compos. Anal. 2006, 19, 531-537)及USDA資料庫。

對食物中天然抗氧化物及食品配料 ingredients 感到興趣，就連帶進行各種食物及食品配料中酚類抗氧化物的鑑定，這包括茶及咖啡、穀類食品及穀物、可口亞、水果及蔬菜、豆科植物種子等，淬自不同來源的酚類抗氧化物能穩定含脂質食品與內生性酚類物質保護橄欖油等油脂。

◆ ESTIMATION OF ANTIOXIDATIVE ACTIVITIES OF PHENOLIC COMPOUNDS (略)

◆ Health benefits (略)