

## 膳食酚類物質：化學、生物利用性及其健康的影響

(Crozier, A., Jaganath, I. B., and Clifford, M.N. 2009. Dietary phenolics: chemistry, bioavailability and effects on health. Current Developments in Natural Products Chemistry, 26(8): 965-1096)

摘要：許多流行病學證據顯示，富含水果和蔬菜的膳食能夠降低非傳染性疾病如心血管疾病、糖尿病、癌症和中風的發生率，這保護效果部分歸因於**酚類二次代謝物**(phenolic secondary metabolites)。

本綜述彙整關連的化合物，即**C6-C3-C6類黃酮類**(flavonoids) — **花青素苷類**(anthocyanins)、**二氫查耳酮類**(dihydrochalcones)、**黃烷-3-醇類**(flavan-3-ols)、**黃烷酮類**(flavanones)、**黃酮類**(flavones)、**黃酮醇類**(flavonols) 和**異黃酮類**(isoflavones) 的化學、生合成與來源，並包括**單寧類**(tannins)、**酚酸類**(phenolic acids)、**羥基肉桂酸鹽**(hydroxycinnamates) 與**二苯乙烯類**(stilbenes)，以及**食品加工**（例如紅茶製造、咖啡烘焙與熟成紅酒）所伴隨植物**酚類**(plant phenols)的轉變，這些後者成分往往是主要的膳食來源。

1

其次的消化也會討論，特別在通過小腸壁進入循環系統和隨後輸送至肝臟門靜脈過程中的不同點所發生去糖基化(deglycosylation)、葡萄糖醛酸化(glucuronidation)、硫酸化(sulfation)和甲基化(methylation)步驟。另也整理在小腸未吸收但進入大腸被大腸菌群降解成酚酸類，這些酚酸類能被吸收進入循環系統並在排泄前進行第二期代謝。

最初，膳食酚類物質的保護效果被認為來自抗氧化物性質，導致體內自由基數量的降低。但愈多證據指出，膳食酚類物質的代謝物在循環系統中的濃度從nmol/L至μmol/L，透過成長、增生和凋亡等細胞功能中重要的細胞內 signalling cascades 的不同組成分的選擇性作用，而發揮細胞內的調節作用，再者，比起影響抗氧化能力低，影響訊息途徑所需的細胞內的濃度相當低些，這些過程後面的機制也會併同討論。

2

## 1. 前言

目前的膳食建議是**最適健康的人**(optimum health people) 要消費每日五份水果及蔬菜(每種至少80公克)。就消費蔬果多的飲食的好處，流行病學證據令人相當注目，對一些蔬菜也的確對一些**植化素**(phytochemicals)之證據其信服力低，而能給予的最簡單建議就是盡可能多樣化。植化素是植物的二級代謝物質，即在植物的光合成、呼吸或成長及發育，作用低或無之物質，但會蓄積至極高的濃度。

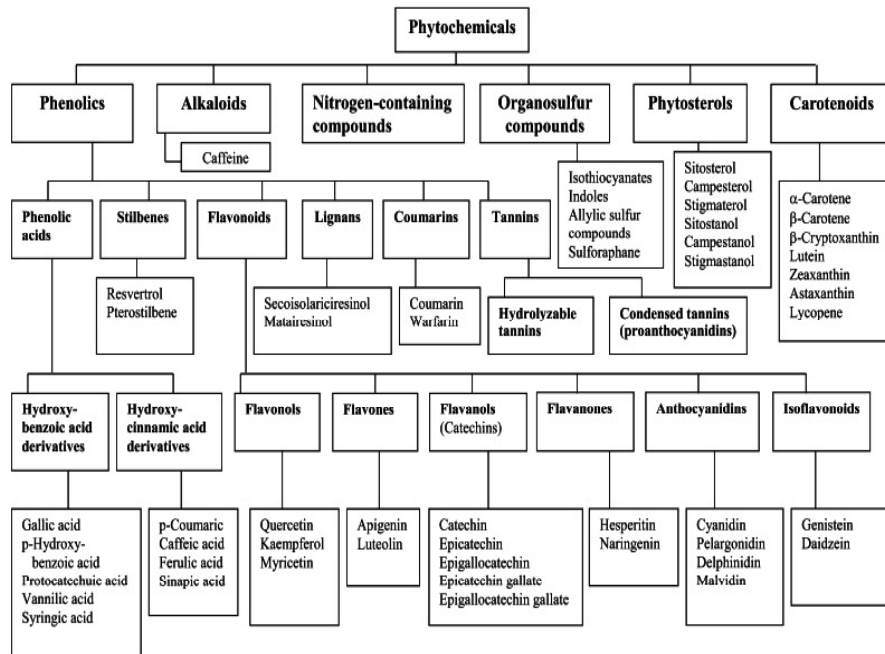
不同於維生素，植化素作為膳食組成分並非短期的福祉所必需的，人體對於維生素的蓄積與保留都有其特定機制，反之植化素被視為非營養外原性物質(xenobiotics)和代謝，以便有效地排除他們。

3

**類黃酮類**(flavonoids)和同屬的**酚類**(phenolic)及**多酚類**(polyphenolic)化合物連同單寧類與所衍生的多酚類，形成植化素中的一主群。這些膳食食品特別貢獻於酚類與多酚類的攝取，不論品項是不尋常的高含量或消費量大甚或受注目，本文綜述其關連的數據，但是，發表的分析數據可能不是一特定的飲食中個別組成分的真實代表，而不能過度強調。

**生原料食品**(raw foods)的植化素含量，欠缺完整而可信賴的數據，這嚴厲限制流行病學調查能取得的內涵意義，而含量與特性變化(譬如食品加工引起的衍生型多酚類的產生，以及被食用後，天然與衍生植化素兩者的腸道及哺乳動物代謝後的生理影響)有關的資訊也不足，使限制的程度更為加劇。

4



## 2. 酚類化合物的分類

Phenolics 的特徵：至少接上一個或以上羥基的芳香環，超過8000種酚類結構，廣泛分布於植物門，許多種類存在於食品中。

從簡單(低分子量)、單芳香環化合物至大分子複雜的單寧類(tannins)和衍生多酚類(derived polyphenols)。

依照碳原子的數目與排列而分類(表一)，通常是共軛結合至糖類和有機酸之型式。

健康植物組織中天然存在的酚類物質可分為類黃酮(flavonoids)和非類黃酮兩群：傳統加工食品如紅茶、熟成葡萄酒、咖啡和可可亞含稱為“衍生多酚類”之酚轉變產物，單寧類是用於皮革鞣製之傳統植物榨汁中的活性成分，廣泛存在於食品 and 飲料，但濃度低。

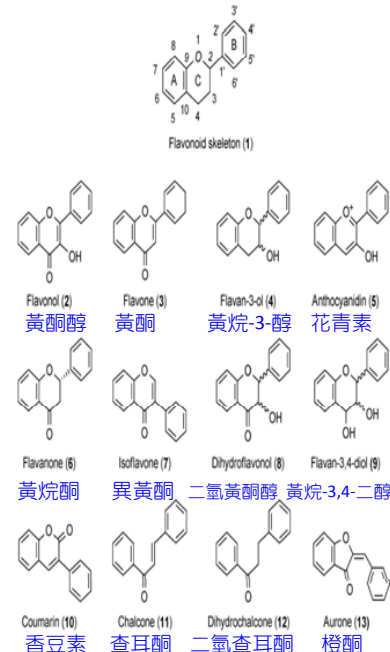
Table 1 Basic structural skeletons of phenolic and polyphenolic compounds.

Skeleton	Classification	Basic structure
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	Phenolic acids	
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	Acetophenones	
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	phenylacetic acid	
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Hydroxycinnamic acids	
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Coumarins	
C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub>	Naphthoquinones	
C <sub>6</sub> -C <sub>1-C6</sub>	Xanthenes	
C <sub>6</sub> -C <sub>2-C6</sub>	Stilbenes	
C <sub>6</sub> -C <sub>3-C6</sub>	Flavonoids	

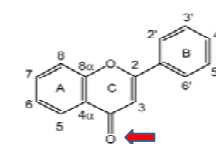
### 2.1. 類黃酮 flavonoids：

15碳多酚類，2個芳香環以3個碳架橋連結(C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)(1)。酚類化合物中數量最多者，廣布植物門，尤其葉表皮層和水果皮。

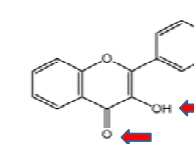
膳食類黃酮的主要次分類：黃酮醇類flavonols (2)、黃酮類flavones (3)、黃烷-3-醇類flavan-3-ols (4)、花色素類anthocyanidins (5)、黃烷酮類flavanones (6)和異黃酮類isoflavones (7)，以及含量較少的二氫黃酮醇類dihydroflavonols (8)、黃烷-3,4-二醇類flavan-3,4-diols (9)、香豆素類coumarins (10)、查耳酮類chalcones (11)、二氫查耳酮類dihydrochalcones (12)和橙酮類aurones (13)。



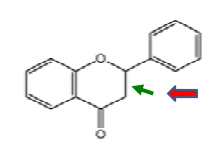
### Flavone 黃酮



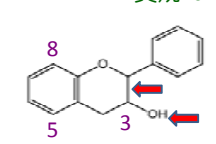
### Flavonol 黃酮醇



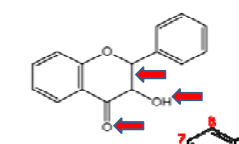
### Flavanone 黃烷酮



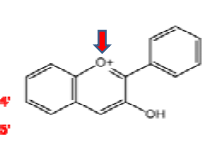
### Flavan-3-ol 黃烷-3-醇



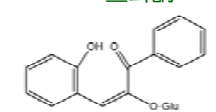
### Flavanonol 黃烷酮醇



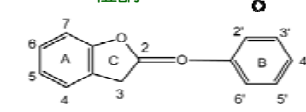
### 花青素 Anthocyanidin



### Chalcone 查耳酮

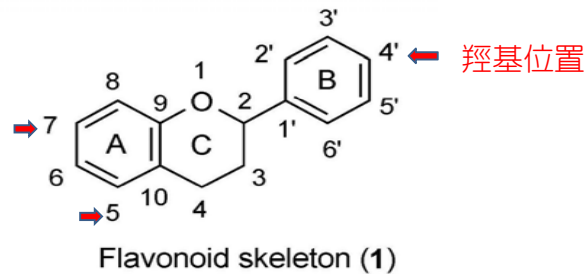


### Aurone 橙酮



類黃酮次分類 Flavonoid subclasses (the 2-phenylbenzopyrans).

基本骨架可接上數量不同的取代物，羥基常位於4'-、5-及7-位置，天然存在的類黃酮類多數為糖苷型式，糖和羥基都會提高類黃酮類的水溶解度，其它取代基如甲基和異戊基(isopentyl)單位則使類黃酮類更具親脂性(lipophilic)。

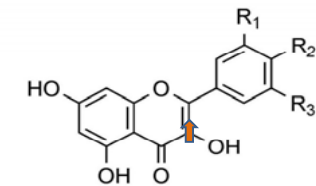


9

## ■ 黃酮醇類 flavonols (2)

分布最廣，藻類以外的植物界。真菌中也不存在。其分布和結構變動大。

膳食來源的主要黃酮醇類：山奈酚 kaempferol (14)、槲皮素 quercetin (15)、異鼠李素 isorhamnetin (16) 及楊梅素 myricetin (17)，大多以O-glycosides型式存在。共軛結合最常發生於C-環3-位置，但5-、7-、4'-、3'-和5'-位置也有。雖配糖基數目有限，黃酮醇共軛物種類仍很多，僅山奈酚的糖基共軛物即達200種以上。



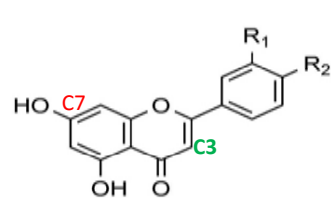
Kaempferol (14)  $R_1 = H, R_2 = OH, R_3 = H$   
 Quercetin (15)  $R_1 = OH, R_2 = OH, R_3 = H$   
 Isorhamnetin (16)  $R_1 = OCH_3, R_2 = OH, R_3 = H$   
 Myricetin (17)  $R_1 = OH, R_2 = OH, R_3 = OH$

10

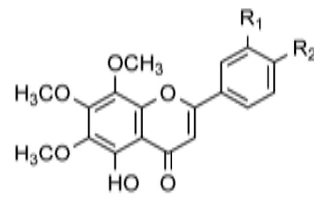
## ■ 黃酮類(flavones)

如芹菜素 apigenin (18)和木樨草素 luteolin (19)，在C3位置欠缺氧合(oxygenation)，否則可能有很多取代如羥基化、甲基化、O-和C-烷基化及糖苷化。多數黃酮類以7-O-糖苷型式存在。

黃酮類分佈不廣，僅芹菜、香菜及一些香草中存在。多甲氧基化(polymethoxylated)黃酮類例如橘皮素 tangeretin (20) 和川陳皮素 nobiletin (21)存在柑橘類。



Apigenin (18)  $R_1 = H, R_2 = OH$   
 Luteolin (19)  $R_1 = OH, R_2 = OH$



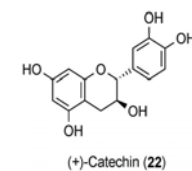
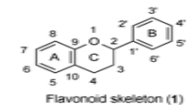
Tangeretin (20)  $R_1 = H, R_2 = OCH_3$   
 Nobiletin (21)  $R_1 = OCH_3, R_2 = OCH_3$

11

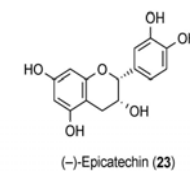
## ■ 黃烷-3-醇類(flavan-3-ols)

由飽和的C3組成故而非平面的，

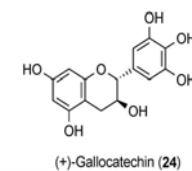
類黃酮中結構最複雜的次分類，單元體從單純的(+)-兒茶素 (+)-catechin (22)及其異構物(-)-表兒茶素(-)-epicatechin (23)，再羥基化形成沒食子兒茶素類(gallocatechins; 24, 25)，也會同沒食子酸(gallic acid; 26, 27)酯化，到複雜的結構包括寡聚和多聚原花色素類 (oligomeric and polymeric proanthocyanidins) (也稱為縮合單寧類 condensed tannins)。



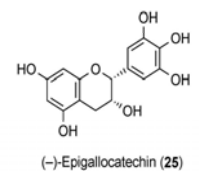
(+)-Catechin (22)



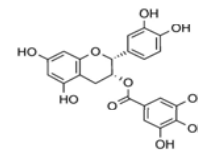
(-)-Epicatechin (23)



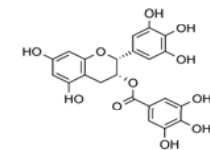
(+)-Gallocatechin (24)



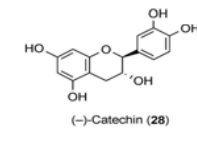
(-)-Epigallocatechin (25)



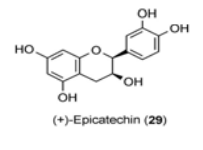
(-)-Epicatechin-3-O-gallate (26)



(-)-Epigallocatechin-3-O-gallate (27)



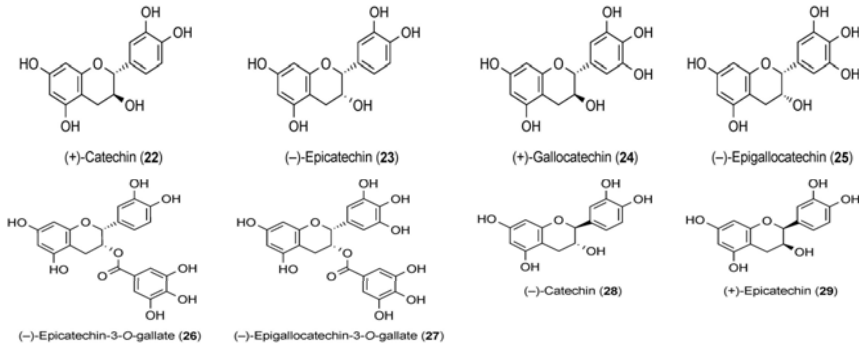
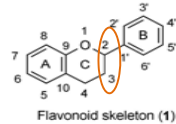
(-)-Catechin (28)



(+)-Epicatechin (29)

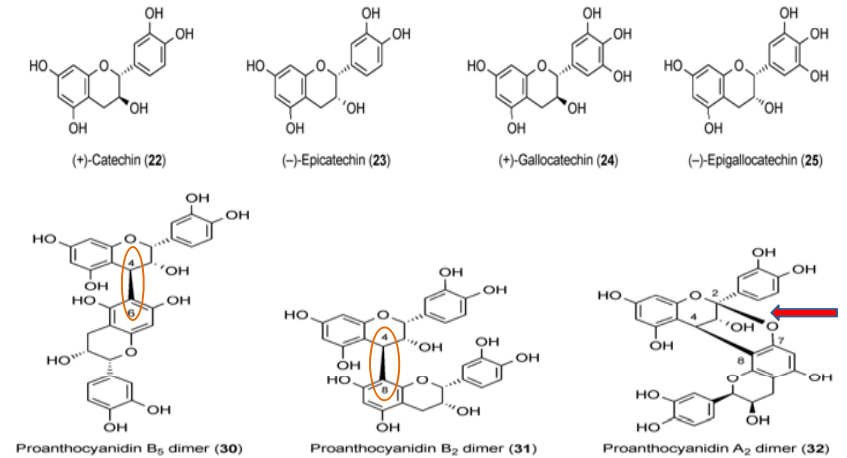


黃烷-3-醇的C2和C3兩個不對稱中心，每當B環烷基化就產生4個異構物，其中的(+)-catechin 和(-)-epicatechin 廣泛分布於自然界，而(-)-catechin (28)和(+)-epicatechin (29)相對較少。每增加結合一個黃烷-3-醇單位時，寡聚和多聚原花青素甘類就另再增加C4不對稱中心。



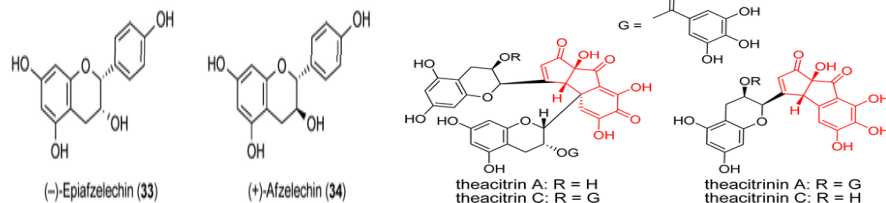
## ■ B型原花色素類

由(+)-catechin (22)和(-)-epicatechin (23)在雜環C4和鄰接單位的C6 (30)或C8 (31)位置之間的氧化性耦合(oxidative coupling)而形成，A型原花色素類在C2和C7之間多出一個醚鍵(ether bond) (32)。

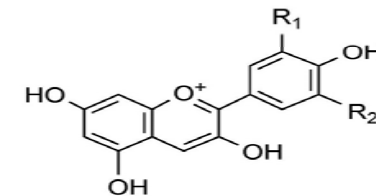


- 原花色素類可達50個單位的聚合物，僅(表)兒茶素(epi)catechin 單位組成者稱 **procyanidins**【原花色素類/原矢車菊素類；類黃酮構成的原花色素甘或縮合單寧種類的成員】，植物原花色素類中最多的型式，而由(-)-epiafzelechin (33)和(+)-afzelechin (34)或(epi)gallocatechin (24, 25)次單位所組成者不常見，分別稱**原天葵素類** propelargonidins 和**原花翠素類** prodelphinidins。

許多的縮合單寧含有一個以上的單元體，在紅酒、可可亞和紅茶等傳統加工中，黃烷-3-醇單元體大量轉化，紅茶例中產生茶黃素 theaflavins、theacitrins 和茶紅素 thearubigins (後述；theacitrins A-C 為紅茶的黃色色素，透過 gallocatechins 例如flavan-3-ols 與 pyrogallol-type B-rings 的氧化耦合而產生)。

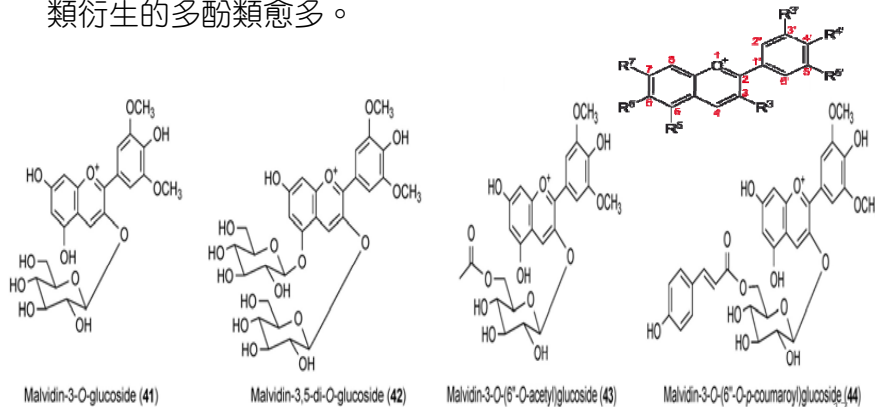


- 花色素類 (anthocyanidins) 廣布於整個植物界，特別在水果和花組織中提供紅、藍和紫色，也存在於葉、枝幹、種子和根部組織。
- 最常見的花色素甘類：天竺葵素 pelargonidin (35)、矢車菊素 cyanidin (36)、花翠素 delphinidin (37)、牡丹素 peonidin (38)、牽牛花素 petunidin (39) 和 錦葵素 malvidin (40)。



Pelargonidin (35) R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = H  
Cyanidin (36) R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = H  
Delphinidin (37) R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = OH  
Peonidin (38) R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H  
Petunidin (39) R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = OH  
Malvidin (40) R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>

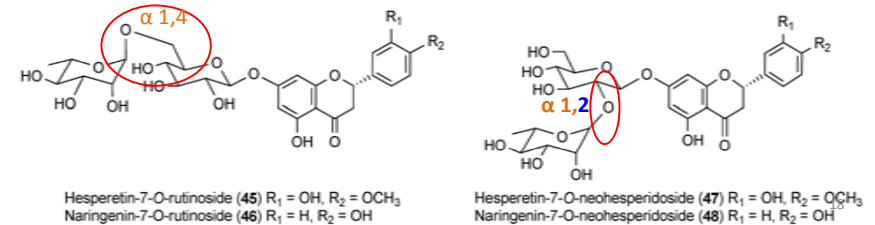
在植物組織中，**天竺葵素**、**矢車菊素**、**花翠素**、**牡丹素**、**牽牛花素**和**錦葵素**等這些化合物都以**醣共軛物(sugar conjugates)**的形式存在，稱為**花色苷類(anthocyanins)**，也會再共軛結合至**羥基肉桂酸類(hydroxycinnamates)**和**有機酸如醋酸(41-44)**。雖然在3、5、7、3'及5'位置都可發生醣基化，但**C3位置**最多。某些產品如熟成紅酒會發生化學與酵素性轉化，使花色苷類衍生的多酚類愈多。



## ■ 黃烷酮類 flavanones

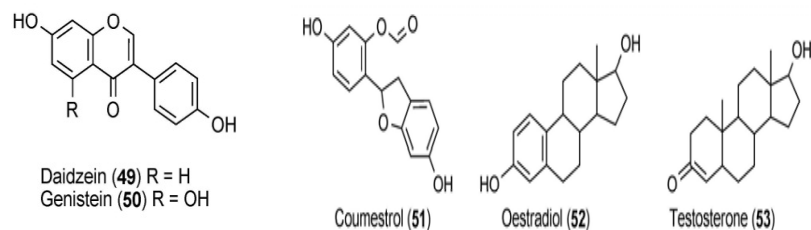
非平面的結構，C2處有一不對稱中心，天然存在大多數的黃烷酮類，其C環是以 $\alpha$ -構形接上B環的C2。

在**柑橘類**的**濃度特別高**，最常見的**黃烷酮醣苷類**(flavone glycosides)為柑橘皮之 **hesperetin-7-O-rutinoside (橙皮素-7-O-芸香糖苷或hesperidin 橙皮苷)**(45)、**narigenin-7-O-rutinoside (柚皮素-7-O-芸香糖苷或 narirutin 柚皮苷)** (46)。黃烷酮芸香糖苷類(Flavone rutinosides)無味，但flavone neohesperidoside conjugates如**苦橙 (Citrus aurantium) 的 hesperetin-7-O-neohesperidoside (neohesperidin 新橙皮苷)** (47) 和**葡萄柚皮(Citrus paradisi) 的 naringenin-7-O-neohesperidoside (naringin)** (48) 是強苦味。



## ■ 異黃酮類 isoflavones

其B環是接在C3而非C2位置。幾乎只存在**豆科**植物，以**大豆**的濃度最高。異黃酮 **daidzein (49)** 與 **genistein (50)**，以及**紫花苜蓿**與**幸運草(Trifolium spp.)**的 coumestan 黃豆素類、coumestrol 香豆雌酚(51)具有雌激素活性而強烈影響吃草動物如牛和羊的繁殖，稱為**植物雌激素**(phyto-estrogens)。這些**異類黃酮類**(isoflavonoids)似在模擬封鎖排卵之類固醇荷爾蒙雌二醇(steroidal hormone oestradiol) (52)，因此動物的飼食豆科飼料須要限制或選擇低異類黃酮類的品種。












從大豆產品攝食daidzein 與 genistein 被認為可降低人前列腺癌和乳腺癌的發生率，但涉及的機制不同。前列腺癌細胞成長受雄激素睪酮(androgen testosterone) (53)誘導並依賴，其產生則被雌二醇抑制，當天然雌二醇不足時，異黃酮能降低雄激素濃度，其結果，抑制腫瘤成長。乳腺癌的成長依賴雌激素的供應，尤其在早期。異黃酮與天然雌激素競爭，限制它們的可利用性並因而抑制癌細胞的成長。有人擔心過度攝取大豆蛋白調製的牛奶替代品中的異黃酮對於新生兒和嬰幼兒會有反效果，業界當作防範措施已自動降低含量。

## 2.2 非類黃酮類(non-flavonoids)

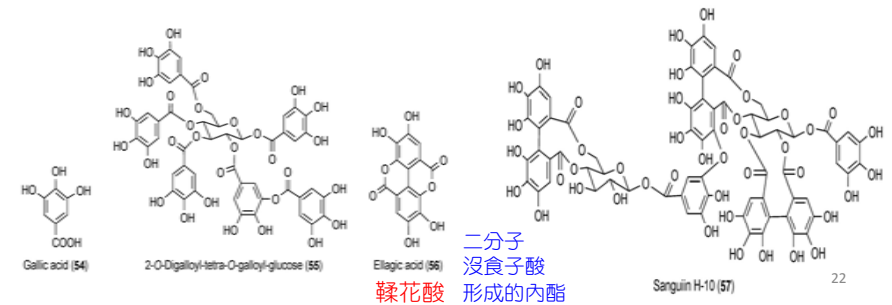
膳食上有意義的主要非類黃酮是C6—C1酚酸，最顯目的沒食子酸(gallic acid)是可水解單寧類(hydrolysable tannins)、羥基肉桂酸類(hydroxycinnamates)與其共軛衍生物、多酚類C6—C2—C6 stilbenes (二苯乙烯類化合物)等的合成前驅物(表一)。

Table 1 Basic structural skeletons of phenolic and polyphenolic compounds.

Skeleton	Classification	Basic structure
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	Phenolic acids	
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	Acetophenones	
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	phenylacetic acid	
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Hydroxycinnamic acids	
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Coumarins	
C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub>	Naphthoquinones	
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	Xanthenes	
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	Stilbenes	
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	Flavonoids	

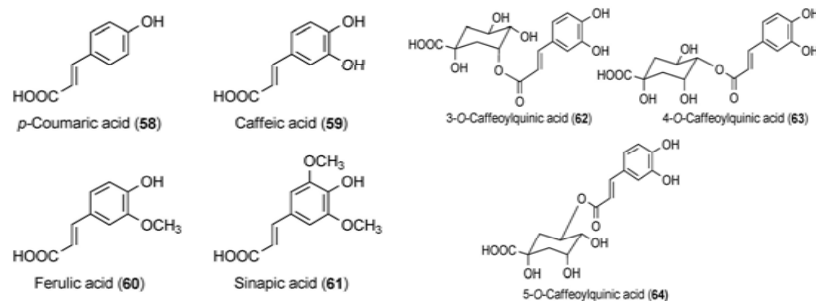
□ 沒食子酸：最常見的酚酸，以複雜的醣酯型式廣泛存在，譬如 2-O-digalloyltetra-O-galloyl-glucose (55) 之沒食子單寧類(gallotannins)中，但膳食中這些單寧類出現的量有限。

葡萄、紅酒、芒果、綠茶和紅茶中的 non-sugar galloyl esters 是人類膳食中沒食子酸的主要來源。相關的鞣花酸(ellagic acid) (56) 和鞣花單寧類(ellagitannins) 如 sanguin H-10 (57) 存在於覆盆子(Rubus idaeus)及草莓(Fragaria ananassa)，一些水果包括石榴(Punica granatum)、黑莓(Rubus spp.)、柿子(Diospyros kaki) 連同核桃(Juglans regia)、榛果(Corylus avellana) 和 橡木熟成紅酒中也存在。

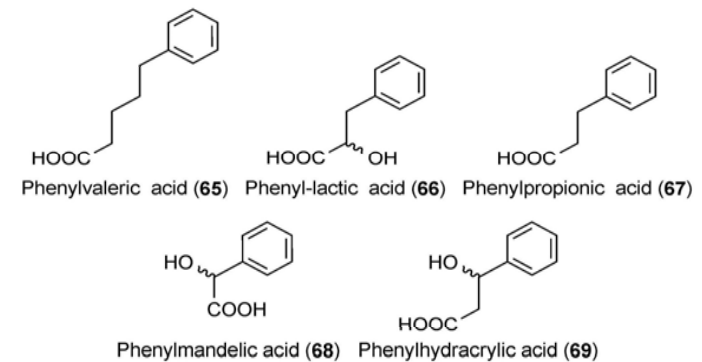


□ 最常見的羥基肉桂酸類(hydroxycinnamates)是香豆酸(*p*-coumaric acid) (58)、咖啡酸(caffeic acid) (59)、阿魏酸(ferulic acid) (60)和芥子酸(sinapic acid) (61)，以咖啡酸獨霸，都以共軛物型式存在，例如和酒石酸或奎寧酸(quinic acid)，統稱綠原酸類(chlorogenic acids)。

綠原酸類主要是 3-O-、4-O- 和 5-O-caffeoylquinic acids (62–64)等型式，占 green robusta 咖啡豆(*Coffea canephora*的加工種子)的約10%，一般咖啡消費者的每日攝取量超過 1公克，這是許多人的主要膳食酚類物質。



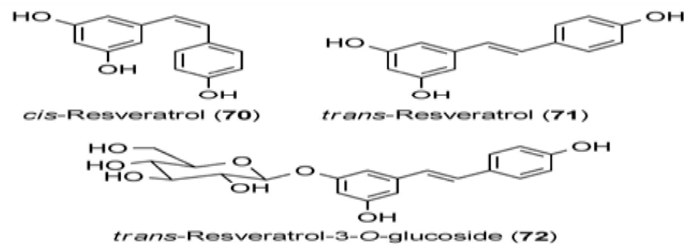
□ 苯基戊酸(phenylvaleric acid) (65)、苯基乳酸(phenyl-lactic acid) (66)、苯丙酸(phenylpropionic acid) (67)、苯基苦杏仁酸(phenylmandelic acid) (68) 和苯基羥基丙酸(phenylhydracrylic acid) (69)的衍生物鮮少出現於食品，但卻是許多快速被吸收的膳食酚類和多酚類的結腸菌群代謝物，可能部分擔負富含多酚類膳食有關的一些生物影響。





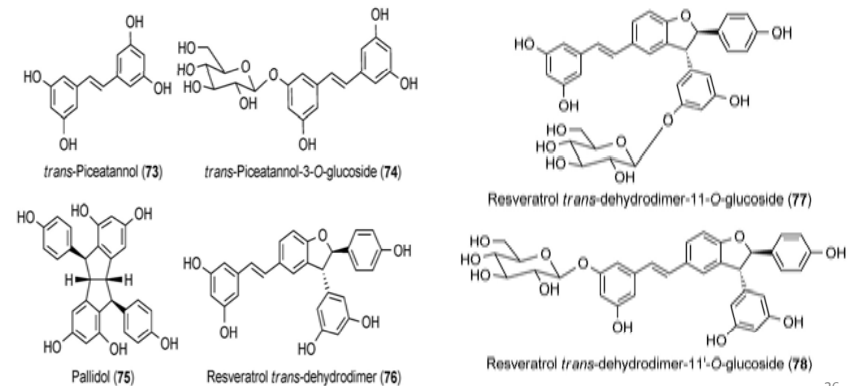
■ **二苯乙烯類(stilbenes)**為C6—C2—C6結構，是植物為回應疾病、受傷和緊迫而生成的植物抗毒素(phytoalexins)。二苯乙烯類的主要膳食來源為**紅酒和花生**(*Arachis hypogaea*)中的**白藜蘆醇(resveratrol; 3,5,40-trihydroxystilbene)**，漿果、紅色捲心菜、菠菜和一些香草中也少量存在。

**白藜蘆醇**以順式和反式異構物存在(70, 71)，反式白藜蘆醇和反式白藜蘆醇-3-O-葡萄糖苷(trans-piceid) (72)存在開心果(*Pistacia vera*)。虎杖 *Polygonum cuspidatum* (Japanese knotweed或Mexican bamboo；蓼科蓼(何首烏)屬灌木狀草本植物，別名**川七**等)的木質根含非常高量的反式白藜蘆醇與其葡萄糖苷，可達377 mg/100g乾物。



25

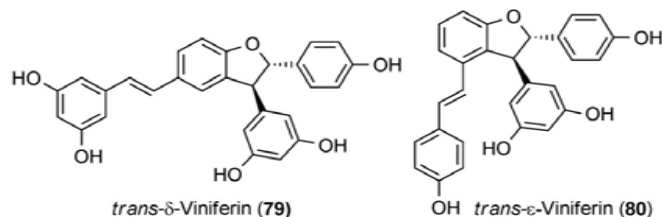
白藜蘆醇之外，**紅酒**也含**反式白皮杉醇(trans-piceatannol; 3,3',4,5'-tetrahydroxystilbene)(73)**及其3-O-葡萄糖苷之**trans-astringin (74)**。反式白藜蘆醇被一種真菌的葡萄樹病原菌 *Botrytis cinerea* 轉化成 **pallidol (75)**和**resveratrol trans-dehydodimer (76)**，這兩種化合物連同 resveratrol trans-dehydodimer 的**11-O-和11'-O-glucosides (77, 78)**在葡萄細胞培養中測出。



26

**Viniferins** 是氧化型白藜蘆醇二量體的另一家族，**trans- $\delta$ -viniferin (79)**及其量少的異構物 **trans- $\epsilon$ -viniferin (80)**在感染 *Plasmopara viticola* (**霜霉菌**)的 *Vitis vinifera* 種葡萄葉測出。

反式白藜蘆醇(71)受世人矚目乃在於能抑制或延緩各種動物疾病，包括心血管疾病和癌症，也有報導可提升對緊迫的抵抗性與增進壽命。紅酒的保護效果一般歸因於白藜蘆醇，但這極不可能的，因紅酒中白藜蘆醇的含量低，人消化能提供動物保護效果之白藜蘆醇的量，**至少每日要喝100公升以上**。



27

### 3. 酚類物質和多酚類的重要膳食來源

#### 3.1 飲料

**茶(tea)**：以茶科(*Camellia* spp.)的茶葉製成的茶是全世界消費最廣的飲料之一，每年製造的乾燥茶葉約320萬公噸，其中20%綠茶，2%烏龍茶，其餘為紅茶。雖然都來自同樣的植物材料，由於其製法不同，這些茶中貢獻膳食中的酚類和多酚類物質的性質大不相同。

- 綠茶基本上有兩類。**日本綠茶**使用黃烷-3-醇量較低量而胺基酸(含茶胺酸 theanine)較高量的 **a shade-grown hybrid leaf**，採收後，葉片很快蒸熱以抑制多酚氧化酶與其他酵素。**中國綠茶**傳統上使用 *Camellia sinensis* var. *sinensis* 的一些品種，以**乾熱(firing)**方式加熱，**對多酚氧化酶活性的抑制效率較低**，有些黃烷-3-醇類發生轉變。
- 紅茶**的製造有兩項主要製程，正統的與切撕揉製程，兩者的目地都是要有效破壞細胞構造，而讓酚類化合物接觸多酚氧化酶，並活化其他的酵素。代表性的做法，乾燥之前，在約40°C加熱60-120分鐘。

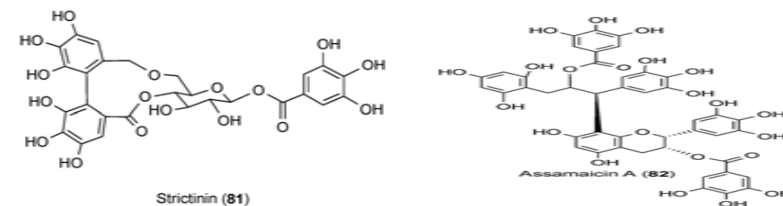
28

採收後，新鮮葉片常富含多酚類(約30%乾重)，會隨加工甚至在綠茶製造期間也改變，一直到半發酵茶至紅茶和再加上微生物處理階段的茶。

黃烷-3-醇類是新鮮葉片中的主要多酚類，通常(-)-epigallocatechin-3-O-gallate (27) 最多，偶而低於(-)-epicatechin-3-O-gallate (26) 而屈居第二，還有較少但仍相當量的 (+)-catechin (22)、(-)-epicatechin (23)、(+)-gallocatechin (24)、(-)-epigallocatechin (25) 和 (-)-epiafzelchin (33)。含量低的黃烷-3-醇類也會以沒食子酸酯類(gallates) 型式，以及由(-)-epigallocatechin (25) 與 *p*-香豆酸(*p*-coumaric acid) 或咖啡酸(caffeic acid) 酯化並加上不同程度的甲基化所形成的二沒食子酸酯(digallate) 型式存在。

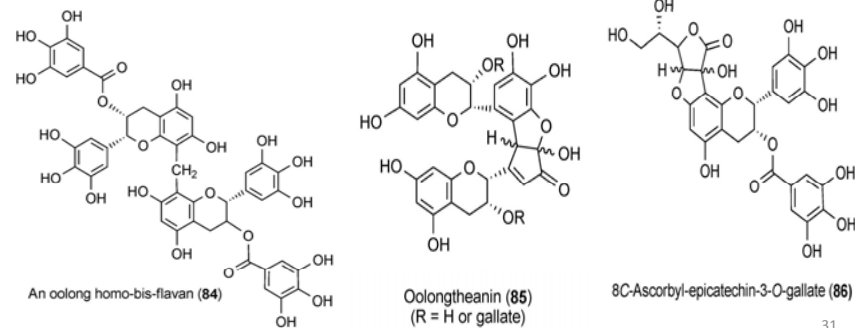
29

至少15種黃酮醇糖苷類(flavonol glycosides)，包括山奈酚(kaempferol) (14)、槲皮素(quercetin) (15)及楊梅素(myricetin) (17)和葡萄糖、半乳糖、鼠李糖、芸香糖等結合而構成的單、二和三糖苷類。芹菜素(apigenin)(18)的三種C-glycosides，caffeoyl- 及 *p*-coumaroylquinic acids (綠原酸類) 和 galloylquinic acids 數種，和至少27種的原花色色素類(proanthocyanidins)，包括有些含有 (-)-epiafzelchin 單位。此外，有些茶含可觀量的可水解單寧，例如 strictinin (81)，這或許表示和日本山茶(*C. japonica*)、茶梅 (*C. sasanqua*)與油茶 (*C. oleifera*)的近緣性，而其餘種類含 chalcane-flavan dimers 稱為 assamaicins (82)。



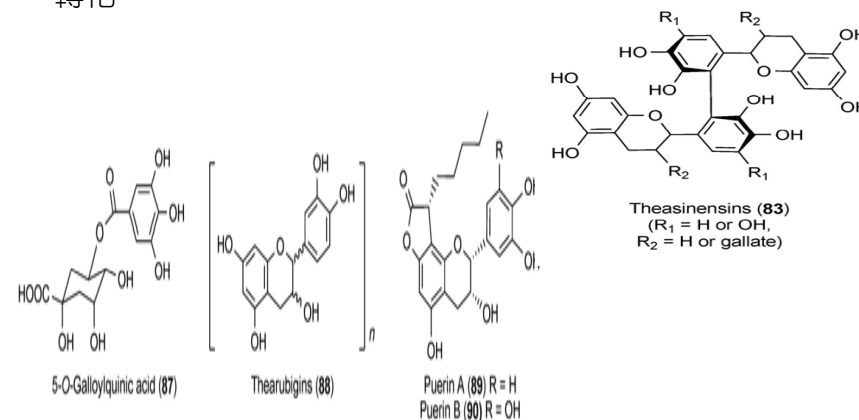
30

在綠茶，特別日本綠茶，這些不同的多酚類大多數仍留存，在市售產品中可測出。中國綠茶和半發酵茶如烏龍茶則發生一些的轉化，例如 theasinensins (83) (黃烷-3-醇二量體以2→2' 連結)、oolong homo-bis-flavans 以8 → 8' (84)或 8 → 6' 連結的 oolongtheanin (85)、和 8C-ascorbyl-epigallocatechin-3-O-gallate (86)。



31

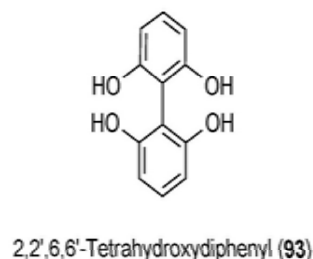
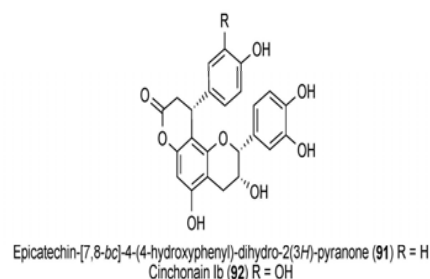
紅茶製造時的轉化更加全面。正統的加工過程中，有些黃烷-3-醇類破壞達90%，在切-撕裂-捲曲製程的轉化程度更大。5-O-alloylquinic acid (theogallin) (87)、quercetin glycosides 和尤其 myricetin glycosides 會有些損失，近期對茶紅素 (thearubigins) (88) 的研究，也指出 theasinensins (83)和可能也有原花色色素類被轉化。



32

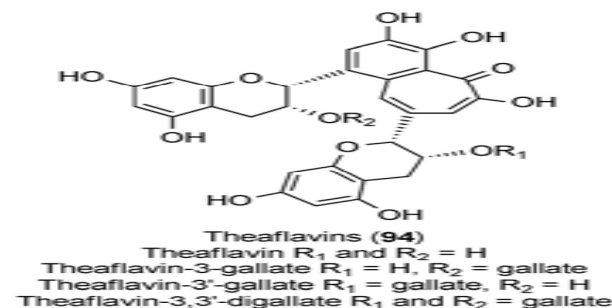


普洱茶是紅茶再微生物發酵製成，從已分離的一些主要化合物，顯示它們是在發酵期間產生的，這些新發現的包括 2 種 8-C-取代的黃烷-3-醇類--- puerins A 和 B (89, 90)，2 種已知的 cinchonain-type 酚類 --- epicatechin-[7,8-*bc*]-4-(4-hydroxyphenyl)-dihydro-2(3H)-pyranone (91) 和 cinchonain Ib (92)，以及 2,2',6,6'-tetrahydroxydiphenyl (93)。但更早已有報導各種 cinchonains 存在未發酵的植物材料。



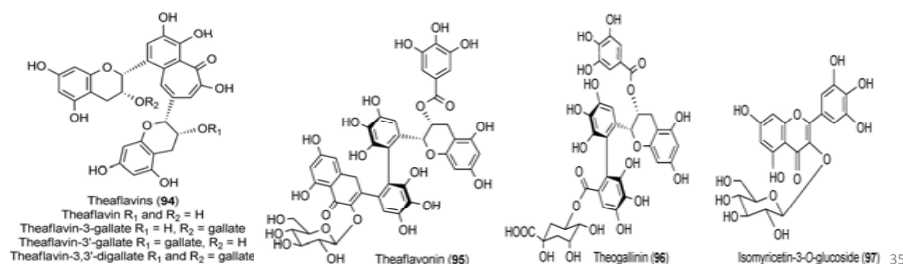
33

一般認為至少有3種異構體的多酚氧化酶(polyphenol oxidase)是製造紅茶的發酵製程中的主要酵素，但也有證據顯示過氧化酶( Peroxidases)的重要貢獻，必要的過氧化氫由多酚氧化酶作用產生。多酚氧化酶的首要基質黃烷-3-醇類被轉變成醌類(quinones)，這些醌類進一步反應，透過氧化其它多酚氧化酶非直接作用基質的酚類例如沒食子酸(54)、黃酮醇糖苷類和茶黃素(theaflavins; 94)而還原返回酚類。



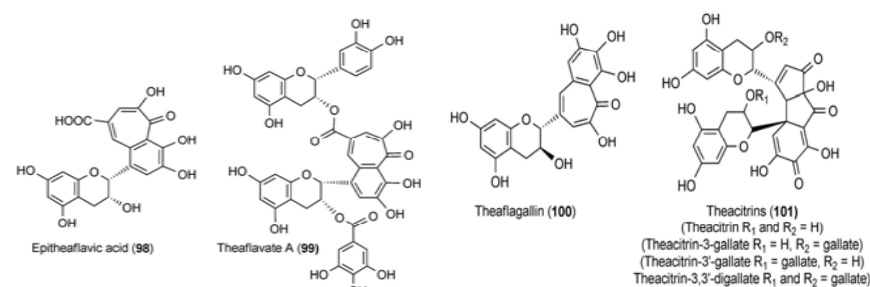
34

- 許多轉化產物仍未釐清。最熟知的茶黃素類和茶黃素沒食子酸酯類(theaflavin gallates)(94)的特徵：雙環十一碳苯拖酚酮核(bicyclic undecane benzotropolone nucleus)、紅色和溶於乙酸乙酯。是在羰基加入環和隨後的脫羧作用之前，透過B-ring trihydroxy(epi)gallocatechin quinone 的加成(Michael addition)至B-ring dihydroxy(epi)catechin quinone 而形成。但目前認為 theasinensins (83) 生成更快速，實際上是茶黃素(94)的前驅物質。紅茶中也發現 theaflavonins (95) 和 theogallinin (96) [2→2'-連結的theasinensin類似物，分別由(-)-epigallocatechin (23)/(-)-epigallocatechin-3-O-gallate (27) 和 isomericetin-3-glucoside (97) 或 5-O-galloylquinic acid (87) 形成的]。

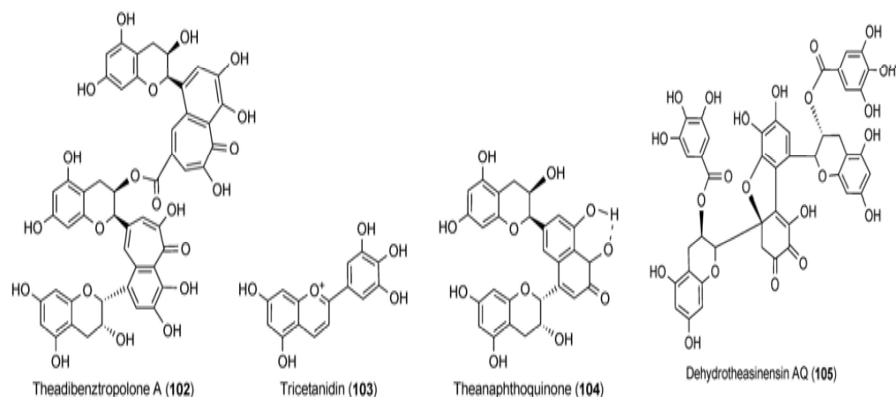


35

- 游離型沒食子酸或沒食子酸酯的耦合性氧化(coupled oxidation) 生成醌類(quinones)，取代(epi)gallocatechin quinone 變成(epi)theaflavic acids (98) 和各種的 theaflavates (99)。來自三羥基前驅物質的兩種醌類之間的交互作用可生成 benzotropolone-containing theaflagallins (100) 或黃色的 theacitrins (101) (具三環十二碳烷核 a tricyclic dodecane nucleus)。
- 單- 或二沒食子酸酯類似物同樣地形成自適當的沒食子酸酯前驅物質，在 theaflavins 耦合性氧化 benzotropolone gallates 的情況下會導致形成 theadibenzotropolones (102) (和耦合更多的同系物質，至少在模式系統)。(–)-epigallocatechin-3-O-gallate (27) 的氧化性去沒食子酸化(oxidative degallation) 生成粉紅色的 desoxyanthocyanidin, tricetanidin (103)。

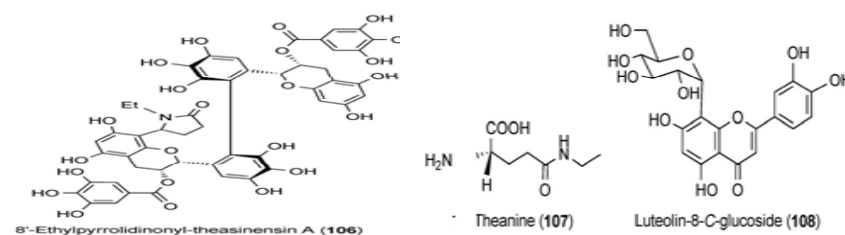


- 褐色水溶性茶紅素(thearubigins)(88)是紅茶的主要酚類區分，僅部分被釐清。質量超過約2000 道耳敦，早期報導這些是聚合型原花色素類，少數已鑑定的結構包括 dibenzotropolones (102) (耦合氧化沒食子酸酯也包括“鏈伸展”)、theanaphthoquinones (104) (當雙環十一碳苯拖醌酮核崩解回復成雙環十碳核和 dehydrotheasinensins (105)。



7

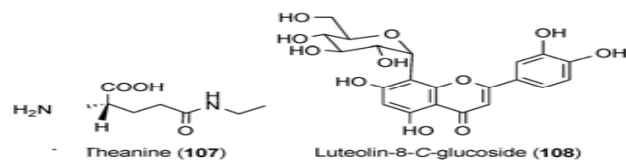
- 質量較大茶紅素類(thearubigins)的產生需包括沒食子酸酯的耦合氧化，生成tribenzotropolones等，質量大的前驅物質(如 proanthocyanidin gallates 或 theasinensin gallates (83) 而非 flavan-3-ol gallates)的耦合氧化，或者醌類與肽和蛋白質的交互作用。雖期待已久，只有 8'-ethylpyrrolidinonyl-theasinensin A (106) 這種含 N-ethyl-2-pyrrolidinone 基團的產物在2005年從紅茶分離，這可能形成自theasinensin (83)和醌驅動的(quinone-driven)茶胺酸(theanine) (107)的脫羧基所生成的 Strecker醛。在這方面仍留有許多待探討，有趣的是對於紅茶消費者，這些不明的衍生多酚類物質在每杯約100毫克的攝取時，這數量已遠超過化學結構已知的多酚類例如類黃酮。



38

- 綠茶和半發酵茶保留大量的黃烷-3-醇類，但隨發酵而逐漸下降，在切-撕裂-捲曲紅茶達最低量。綠茶、半發酵茶和紅茶製成的飲料仍含有相當量的黃酮醇糖苷和少量的綠原酸類(chlorogenic acids)、黃酮-C-糖苷類(flavone-C-glycosides)[包括 luteolin-8-C-glucoside (108)] 和 5-O-galloylquinic acid (87)，這些較不受加工的影響，但因新鮮茶葉的來源而變動大。

紅茶飲料只含茶黃素類(theaflavins)(94)和高分子量茶紅素類(thearubigins, 94)，這些成分負責紅茶的澀味和特有的紅褐色。茶紅素類的分析不易，在逆相HPLC管柱無法沖提出來或無法解決，間接推估紅茶湯中約80%是酚類組成分。製成紅茶的發酵，綠茶中一些酚類化合物被修飾如表2所示。即溶茶飲料釀造製程和生產期間可能進一步的變化，黃烷-3-醇類會差向異構化(epimerise)而生成譬如(-)-catechin (28)和(+)-epicatechin (29)。



39

Table 2 Concentration of the major phenolics in infusions of green and black tea manufactured from the same batch of *Camellia sinensis* leaves.<sup>a,4</sup>

Compound	Green tea	Black tea	Black tea content as a percentage of green tea content
Gallic acid (54)	6.0 ± 0.1	125 ± 7.5	2083
5-O-Galloylquinic acid (87)	122 ± 1.4	148 ± 0.8	121
<b>Total gallic acid derivatives</b>	<b>128</b>	<b>273</b>	<b>213</b>
(+)-Gallicocatechin B (24)	383 ± 3.1	n.d.	0
(-)-Epigallocatechin (25)	1565 ± 18	33 ± 0.8	2.1
(+)-Catechin (22)	270 ± 9.5	12 ± 0.1	4.4
(-)-Epicatechin (23)	738 ± 17	11 ± 0.2	1.5
(-)-Epigallocatechin-3-O-gallate (27)	1255 ± 63	19 ± 0.0	1.5
(-)-Epicatechin-3-O-gallate (26)	361 ± 12	26 ± 0.1	7.2
<b>Total flavan-3-ols</b>	<b>4572</b>	<b>101</b>	<b>2.2</b>
3-O-Caffeoylquinic acid (62)	60 ± 0.2	10 ± 0.2	17
5-O-Caffeoylquinic acid (64)	231 ± 1.0	62 ± 0.2	27
4-O-p-Coumaroylquinic acid (149)	160 ± 3.4	143 ± 0.2	89
<b>Total hydroxycinnamate quinic esters</b>	<b>451</b>	<b>215</b>	<b>48</b>
Quercetin-O-rhamnosylgalactoside	15 ± 0.6	12 ± 0.2	80
Quercetin-3-O-rutinoside (153)	131 ± 1.9	98 ± 1.4	75
Quercetin-3-O-galactoside (150)	119 ± 0.9	75 ± 1.1	63
Quercetin-O-rhamnose-hexose-rhamnose	30 ± 0.4	25 ± 0.1	83
Quercetin-3-O-glucoside (117)	185 ± 1.6	119 ± 0.1	64
Kaempferol-rhamnose-hexose-rhamnose	32 ± 0.2	30 ± 0.3	94
Kaempferol-galactoside	42 ± 0.6	29 ± 0.1	69
Kaempferol-rutinoside	69 ± 1.4	60 ± 0.4	87
Kaempferol-O-glucoside	102 ± 0.4	69 ± 0.9	68
Kaempferol-arabinoside	4.4 ± 0.3	n.d.	0
Unknown quercetin conjugate	4 ± 0.1	4.3 ± 0.5	108
Unknown quercetin conjugate	33 ± 0.1	24 ± 0.9	73
Unknown kaempferol conjugate	9.5 ± 0.2	n.d.	0
Unknown kaempferol conjugate	1.9 ± 0.0	1.4 ± 0.0	74
<b>Total flavonols</b>	<b>778</b>	<b>570</b>	<b>73</b>
Theaflavin (94)	n.d.	64 ± 0.2	∞
Theaflavin-3-gallate (94)	n.d.	63 ± 0.6	∞
Theaflavin-3'-gallate (94)	n.d.	35 ± 0.8	∞
Theaflavin-3,3'-digallate (94)	n.d.	62 ± 0.1	∞
<b>Total theaflavins</b>	<b>n.d.</b>	<b>224</b>	<b>∞</b>

<sup>a</sup> Data expressed as mg/L ± standard error (n = 3). n.d. – not detected. Green and black teas prepared by infusing 3 g of leaves with 300 mL of boiling water for 3 min.

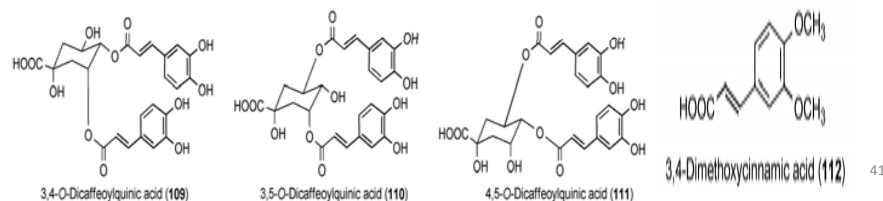
40

### 3.1.2 咖啡(coffee)



綠咖啡豆(green coffee bean)是處理過的櫻桃色果實(coffee cherry)的種子，阿拉比卡咖啡(Coffea arabica)占約70%的世界市場，羅布斯塔咖啡(C. canephora)約30%。雖然櫻桃色果實和萃取豆(extracted beans)的加工方法會微妙影響所製成飲料的官能性質，對於多酚類物質的影響相對小，故這部分不討論。

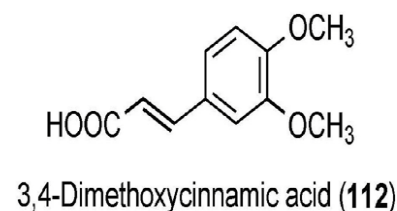
■ 綠咖啡豆是綠原酸類(chlorogenic acids)的最豐富膳食來源之一，占乾重的6-10%。5-*O*-caffeoylquinic acid (62)是目前已知的主要綠原酸，約總量的50%，其次為3-*O*- 和 4-*O*-caffeoylquinic acid (63, 64)、3種類似的 feruloylquinic acids 和 3,4-*O*-、3,5-*O*- 及 4,5-*O*-dicaffeoylquinic acids (109-111)。



41

最近得知綠咖啡豆中，許多較少量的單-和二醯基綠原酸類[含有 $p$ -香豆酸 (58)和3,4-dimethoxycinnamic acid (112)]，以及一系列的氨基酸共軛物。除安哥拉品可能有例外，羅布斯塔品種的綠原酸類含量明顯高於阿拉比卡品種。

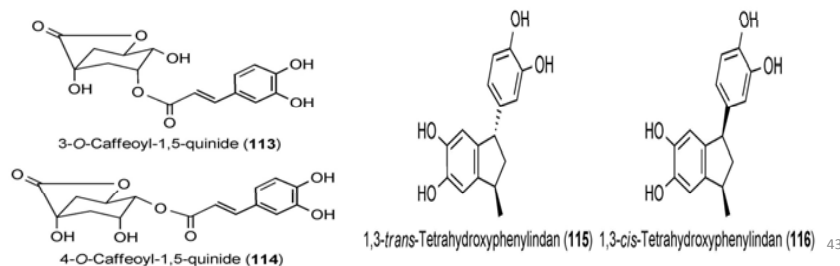
■ 商業豆在空氣溫度高至230°C烘烤數分鐘，或180°C約至20分鐘。烘豆時綠原酸類漸進地破壞和轉化，每減少1%乾物損失8-10%，但多數量仍留存可萃取用於飲品和即溶咖啡粉。對許多消費者，咖啡飲料是綠原酸類的主要膳食來源，一般咖啡飲者幾乎確定攝取綠原酸類多於類黃酮類。



42

烘豆時，有一些生咖啡豆的綠原酸類完全破壞，有些被轉化。

水分仍多的初期，異構化(醯基移轉)發生，隨之一些水解、釋出肉桂酸類(cinnamic acids)和奎寧酸(quinic acid)。在後期，游離奎寧酸差向異構化(epimerise)和內酯化，也形成包含3-*O*- 和 4-*O*-caffeoyl-1,5-quinide (113, 114)的數種綠原酸內酯(chlorogenic lactones)。肉桂酸類可能透過 vinylcatechol 中間產物的去羧基化和環狀化，而轉化成一些簡單酚類和一系列的 phenylindans。其中的兩種很不穩定的化合物 1,3-trans- 和 1,3-cis-tetrahydroxyphenylindan (115, 116) 已知存在烘豆和即溶咖啡，含量10-15 mg/kg。



43

### 3.1.3 可可亞Cocoa (Theobroma cacao)

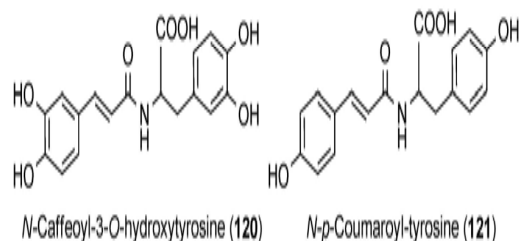
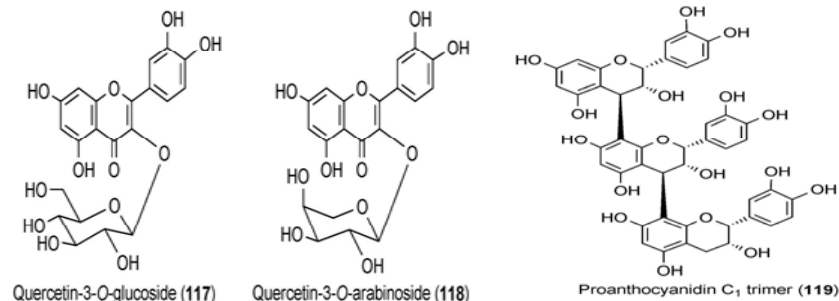
兩亞種：巴拿馬地峽北部開發的 Criollo 和在亞馬遜流域的 Forastero，後者占世界產量的90%。

從種子的萃取、發酵和轉化成巧克力和可可亞的製程，會引起天然多酚類一些的轉變，雖是多酚氧化酶的作用和在約150°C烘焙，但如何的轉變其了解程度卻遠不如在茶或咖啡加工。消費的巧克力和可可亞查明的僅及留存而未轉變的黃烷-3-醇類和原花色素類。

新鮮豆中的主要多酚類為(+)-catechin (22)、(-)-epicatechin (23)和二至十聚體的寡聚原花青素類(oligomeric procyanidins)，quercetin-3-*O*-glucoside (117) 和 quercetin-3-*O*-arabinoside (118) 微量，已知的個別原花青素類包括 B5、B2 二聚體 (30, 31) 及三聚體 C1 (119)，*N*-Caffeoyl-3-*O*-hydroxytyrosine (clovamide) (120) 和 *N-p*-coumaroyl-tyrosine (deoxyclovamide) (121) 也存在。

44

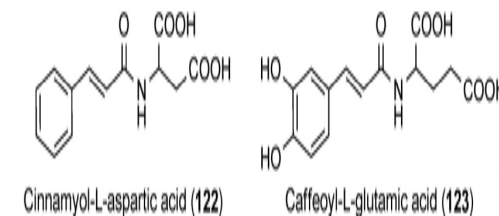




45

這些化合物連同原花青素類(proanthocyanidins) 貢獻未發酵可可豆和烘焙可可豆粒的澀味，但程度上不及其它醯胺類，尤其 cinnamoyl-L-aspartic acid (122) 和 caffeoyl-L-glutamic acid (123)。

在發酵和加工期間，許多的酚類組成分發生轉化成為不溶的褐色聚合化合物，可溶性多酚類的量會降低達約90%，其結果商業巧克力的黃烷-3-醇單元體和原花青素含量的變動大，許多巧克力品牌都是黃烷-3-醇類大量耗盡。最近報導巧克力含相當量(-)-catechin (28)，被吸收的速率慢於(+)-異構物(22)。



46

### 3.1.4 葡萄酒(wines)

葡萄酒基本上是 *Vitis vinifera* 品種的發酵葡萄汁，最低酒精含量8.5%(體積)。採用葡萄品種包括Cabernet Sauvignon、Merlot、Pinot Noir、Syrah、Cinsault、Rondinella、Sangiovese、Nebbiolo、Grenache、Tempranillo、Tannat 和 Carignan。主要的商業生產商位在法國、義大利、澳洲、紐西蘭、西班牙、智利、阿根廷、美國加州、南非以及葡萄牙、羅馬尼亞、巴西南部(最近)中國及印度。

- 製造紅酒的製程種類多，傳統作法：黑葡萄壓榨，汁(“must”)連同壓碎的葡萄在25-28℃酒精發酵5-10天。除去固形物，young wine 再第二次或蘋果酸—乳酸發酵，將蘋果酸轉變為乳酸和二氧化碳，軟化葡萄酒的酸度並增加複雜度及穩定性。過濾和裝瓶之前，紅酒貯於不銹鋼桶或(更高品質年份的情況)橡木桶熟成不同時間。

47

- 白葡萄酒的製造採用黑葡萄，以及更傳統地白葡萄品種的葡萄，漿果輕度壓破而非壓扁以避免種子和莖破裂，移除固體後，澄清果汁通常置16℃至20℃間發酵5天。得到的果汁再熟成、過濾和裝瓶之前進行蘋果酸—乳酸發酵。
- 葡萄酒製造期間的氣候條件，不僅因地理區域的不同，且每年的變動也非常大，更加複雜的，又使用不同成熟度的葡萄，釀造和陳釀的步驟也不一致，因而不必訝異，就顏色、風味、外觀、滋味和化學組成而言，葡萄酒是極度歧異的。但一般上，紅酒和白酒在較小程度上是酚類和多酚類化合物極為豐富的來源。

48

- 製作紅酒採用較長時間的萃取，發酵果汁含葡萄原有酚類物質至40-60%。在陳釀期間這些來自葡萄的酚類組成分發生微妙的變化，尤其在橡木桶內或在近幾年中暴露於橡木芯過程，其結果，不同的紅酒間的酚類物質含量範圍大，例如黃烷醇類濃度變動超過10倍，酚類物質的整體含量差約5倍（表3）。

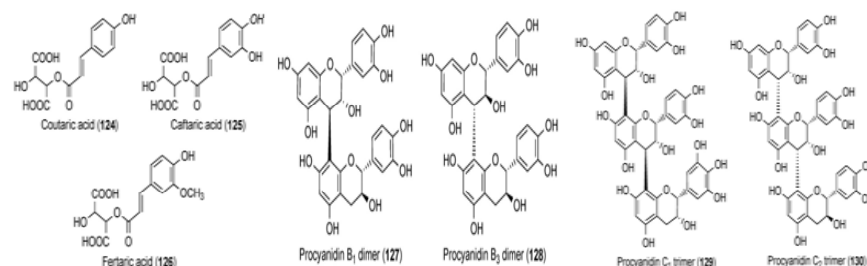
**Table 3** Range of concentrations of phenolic compounds in 15 red wines of different geographical origin.<sup>77,a</sup>

Phenolic	Range (mg/L)
Total flavonols	5–55
<i>trans</i> -Resveratrol (71) and <i>trans</i> -resveratrol-3- <i>O</i> -glucoside (72)	1–18
Gallic acid (54)	8–71
Total hydroxycinnamates	66–124
(+)-Catechin (22) and (–)-epicatechin (23)	8–60
Free and polymeric anthocyanins	41–150
Total phenols	824–4059

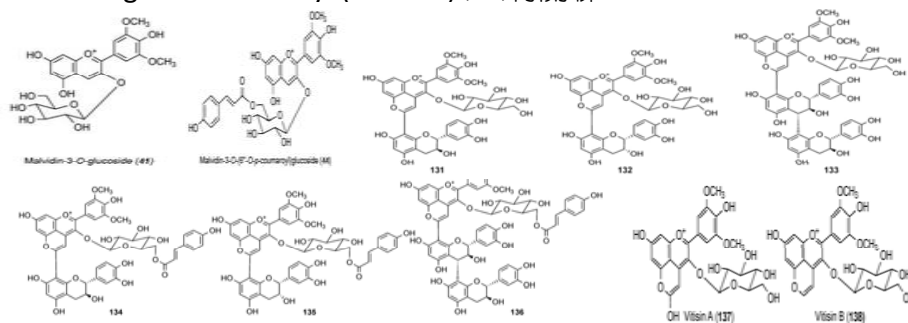
<sup>a</sup> Total phenols measured by colorimetric Folin-Ciocalteu assay; other estimates based on HPLC analyses that did not detect proanthocyanidins.

- 紅酒中的酚類物質是**羥基肉桂酸酯-酒石酸共軛物** (hydroxycinnamate-tartaric acid conjugates)、coumaric acid (124)、caftaric acid (125) 和 fertaric acid (126)、malvidin-3-*O*-glucoside (41)、及其它和沒食子酸(gallic acid; 54)、二苯乙烯類化合物(stilbenes)和黃酮醇類(flavonols)結合但量較少的花色苷類(anthocyanins)。

從表3，黃烷-3-醇單元體(+)-catechin (22)和(–)-epicatechin (23)含量不高，HPLC測酚類物質的量和Folin-Ciocalteu法測總酚的量差異大，HPLC分析漏失原花色苷B<sub>1-4</sub>二聚體類(127, 31, 128, 30)、C1和C2三聚體(129, 130) 和平均聚合度各為4.8及22.1之寡聚體和多聚體形式等成分。



葡萄中原花青素類的對應平均聚合度為 9.8 及 31.5，顯示葡萄酒發酵和陳釀過程中黃烷-3-醇組成發生大變化。所涉及的反應中，malvidin-3-*O*-glucoside (41) 透過乙烯鍵(vinyl bond)連結(+)-catechin、(–)-epicatechin或花色苷二聚體B<sub>3</sub> (131–133)等化合物，紅酒中已測出連結至 malvidin-3-*O*-(6″-*O*-*p*-coumaroyl) glucoside (44) 且含黃烷-3-醇之類似藍色化合物(134–136)。Tempranillo品種葡萄的酵母發酵過程中丙酮酸和乙醛的生成和malvidin-3-*O*-glucoside-pyruvic acid (vitisin A) (137) 及malvidin-3-*O*-glucoside-4-vinyl (vitisin B) (138) 有關聯。



- 白葡萄酒是皮和籽來源的酚類物質含量少或無的情況而製成，故酚類物質的整體含量遠低於許多紅酒。表4 彙整法國紅酒(French red wines)、白酒(dry white wines) 和甜白酒(sweet white wines) 組成分的詳細比較。

**Table 4** Average concentration of selected phenolic compounds in 34 red, 11 dry white and 7 sweet white French wines.<sup>79,a</sup>

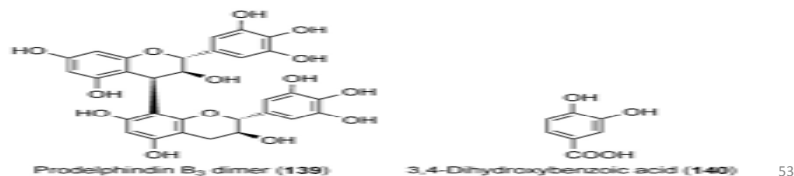
	Red wine	Dry white wine	Sweet white wine
Flavan-3-ols			
(+)-Catechin (22)	41 ± 6	15 ± 8	4.2 ± 0.7
(–)-Epicatechin (23)	29 ± 3	12 ± 9	1.4 ± 0.3
Procyanidin B <sub>1</sub> (127)	15 ± 2	5.1 ± 2.3	3.4 ± 0.4
Procyanidin B <sub>2</sub> (31)	27 ± 5	8.9 ± 4.9	3.0 ± 0.5
Procyanidin B <sub>3</sub> (128)	59 ± 7	13 ± 5	10 ± 2
Procyanidin B <sub>4</sub> (30)	5.2 ± 1.0	4.0 ± 2.5	2.0 ± 1.1
Total flavan-3-ols	177 ± 22	59 ± 31	24 ± 1
Gallic acid (54)	30 ± 2	4.0 ± 2.1	5.8 ± 1.1
Caffeic acid (59)	11 ± 1	3.4 ± 0.5	1.6 ± 0.3
Caftaric acid (125)	51 ± 4	33 ± 6	14 ± 3
Anthocyanins	22 ± 19	n.d.	n.d.

<sup>a</sup> Data expressed as in mg/L as mean values ± standard error. n.d. – not detected.

### 3.1.5 啤酒(beer)

啤酒是麥芽穀物，一般是大麥(barley)或小麥(wheat)、啤酒花(hops)、酵母(*Saccharomyces* spp.)和水等製成的酒精性飲料。啤酒含一系列的酚類和多酚類化合物，部分來自大麥(70%) 與有些來自啤酒花(30%)。

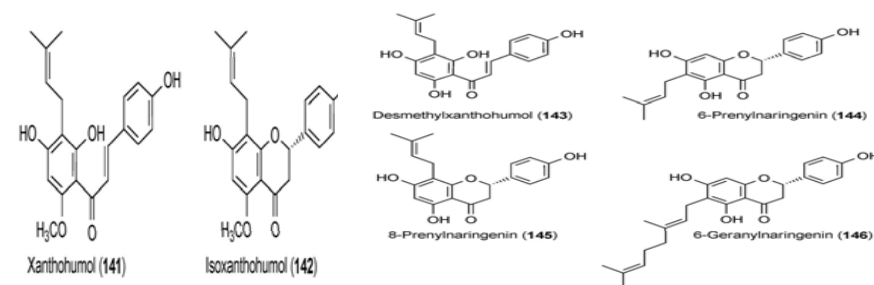
啤酒花和麥芽中都有黃烷-3-醇類，包括單元體(+)-catechin (22)及(-)-epicatechin (23)、二聚體類 procyanidin B3 (128) 及 prodelphinidin B3 (139)。三聚體也存在，但一項研究儘管針對不具名的美國啤酒，指出高分子量多聚原花色素類不存在，平均聚合度僅2.1。麥芽貢獻簡單酚類如3,4-dihydroxybenzoic acid (protocatechuic acid) (140)、咖啡酸 (caffeic acid) (59) 和阿魏酸 (ferulic acid) (60)，而這些化合物僅少量存在啤酒花中。



53

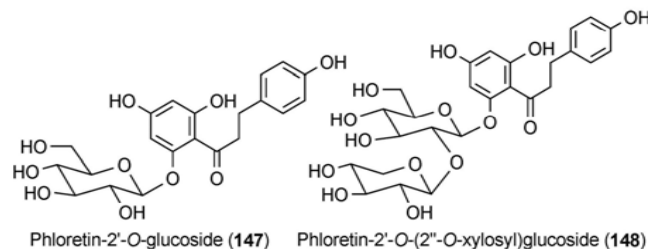
啤酒花含槲皮素共軛物類(queracetin conjugates)和異戊二烯基類黃酮(prenylflavonoid)的黃腐酚(xanthohumol) (141)，釀造過程中這些成分大量轉化成黃烷酮異黃腐酚(flavanone isoxanthohumol) (142)，它在大多數啤酒中都屬最多量者，其餘的異戊二烯基類黃酮類包括 desmethylxanthohumol (143)、6-及 8-prenylnaringenin (144, 145) 和 6-geranylnaringenin (146)。

啤酒中酚類物質的量探討不多，一般是含量低(數mg/L)。測定紅酒和啤酒中的黃烷-3-醇含量，分別為 17.8 及 7.3 mg/L，考慮提供的份量，這兩來源的黃烷-3-醇攝取量可能一樣。



### 3.1.6 蘋果酒(cider)

蘋果(*Malus domestica*)以酵母發酵製成的酒精性飲料，典型做法是使用特定品種而非甜點蘋果，常但非一定混合數品種。就英國蘋果酒的調查，酚類物質總量44-1559 mg/L，主要組成分為5-O-caffeoylquinic acid (62)和 procyanidins，也存在的有(+)-catechin (22)、(-)-epicatechin (23)、二氫查耳酮類(dihydrochalcones)的 phloretin-2'-O-glucoside (phloridzin) (147)和 phloretin-2'-O-(2''-O-xylosyl)-glucoside (148)、hydroxycinnamates 及微量的 quercetin glycosides。



55

綠原酸類(chlorogenic acids) 和黃烷-3-醇類(flavan-3-ols)因其理化性質而在蘋果酒工業中屬重要的兩群物質。5-O-Caffeoylquinic acid (64)是內源性多酚氧化酶的主要作用基質，其生成產物繼續反應而給予蘋果酒黃褐色澤。蘋果的酚類物質牽連蘋果酒品質，涉及澀味和苦味。原花色素類(procyanidins)的聚合度直接涉及苦味和澀味的平衡，苦味來自2-5聚合度的寡聚原矢車菊素類，6-10聚合度的寡聚原矢車菊素類則更多參與澀味。

已知製造方法會影響酚類物質含量，比起在木桶中壓榨和發酵的更傳統方法，在不鏽鋼桶中氣壓式發酵的現代技術期降低含量的速率更慢。果汁萃取時發生的氧化也和聚合原花青素類含量的下降有關，細化使蘋果酒澄清也顯示會降低原花青素含量。

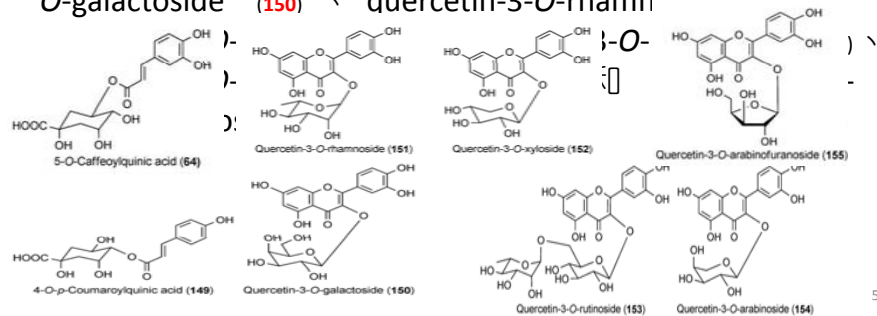
56



### 3.2. 水果類

蘋果和梨是膳食中原花色素類(proanthocyanidins)的主要來源。

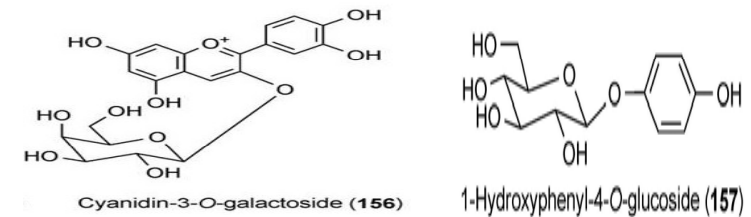
蘋果和蘋果產品消費普遍，是很好的類黃酮類和酚類化合物(含 2310-4880 mg/kg)來源，主要成分包括 5-O-caffeoylquinic acid (64) 以及量少的 phloretin-2'-O-glucoside (146)、phloretin-2'-O-(2"-O-xylosyl)glucoside (148) 和 4-O-p-coumaroylquinic acid (149)。蘋果是黃酮醇類(flavonols)的重要來源，包含 quercetin-3-O-glucoside (117)、quercetin-3-O-galactoside (150)、quercetin-3-O-rhamnoside (151)、quercetin-3-O-xyloside (152)、quercetin-3-O-arabinofuranoside (155)、quercetin-3-O-rutinoside (153) 和 quercetin-3-O-arabinoside (154)。



57

蘋果也含黃烷-3-醇類，包括(-)-epicatechin (23)與其原矢車菊素二聚體(procyanidin dimers) B1(127)、B2(31)和寡聚體，特別後者成分。原矢車菊素類的平均聚合度介於3.1-8.5。一種矢車菊素 cyanidin-3-O-galactoside (156) 發現存在於紅蘋果品種的皮中。

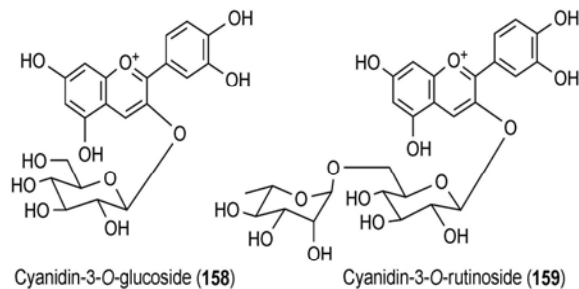
一些梨品種的總酚含量，在皮和果肉分別1235-2500及28-81 mg/kg。梨的酚類物質組成非常類似於蘋果，含 5-O-caffeoylquinic acid (64)、4-O-p-coumaroylquinic acid (149)、原矢車菊素類(procyanidins) 和槲皮素糖苷類(quercetin glycosides)，兩者的酚類物質含量差別在於 1-hydroxyphenyl-4-O-glucoside (arbutin) (157) 存在於梨和二氫查耳酮類(dihydrochalcones)存在於蘋果。有些梨品種中原花青素類的平均聚合度高達44。



58

油桃(nectarines; *Prunus persica* var. *nectarina*)的利用愈漸增多。

梨和油桃含 cyanidin-3-O-glucoside (158)、cyanidin-3-O-rutinoside (159)、quercetin-3-O-glucoside (117) 和 quercetin-3-O-rutinoside (153)，與其它核果類(櫻桃、梅、李)的差異並不大。核果的特徵為3-O-caffeoylquinic acid (62)含量高於 5-O-caffeoylquinic acid (64)，油桃製成罐頭和貯存會導致 (+)-catechin (22)、(-)-epicatechin (23) 和包括 procyanidin B1 (127) 之原花色素類(proanthocyanidins)等含量的減少。



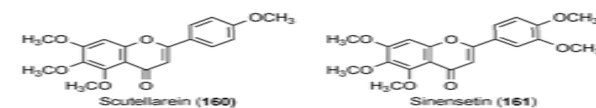
59

柑橘類是類黃酮的重要來源，黃烷酮類(flavonones)為主。

果汁和果瓣的可食用組織都存在，後者是特別豐富的來源，但攝食時常被隨意剝除；估測這部分的膳食攝取量困難，因強烈受到剝皮後可食部的周圍組織的量和分析方法所影響。

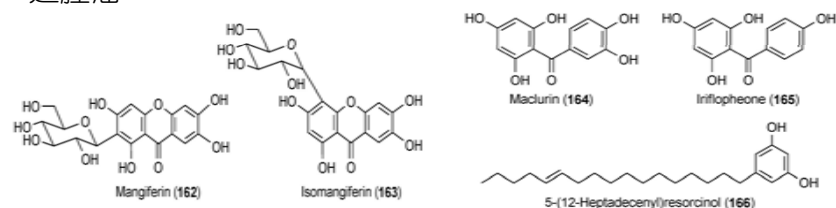
柑橘皮和含量較少的可食部都含有共軛型黃烷酮之柚皮素-7-O-芸香糖苷(naringenin-7-O-rutinoside; 46)及橘皮素-7-O-芸香糖苷(hesperetin-7-O-rutinoside; 45)，膳食補充劑宣稱預防毛細管出血。

葡萄柚皮的柚皮素-7-O-新橙皮糖苷(naringenin-7-O-neohesperidoside; 48)和苦橙的橘皮素-7-O-新橙皮糖苷(hesperetin-7-O-neohesperidoside; 47)為帶強苦味的黃烷酮糖苷(flavone glycosides)；橙汁含多甲氧基化黃酮類(polymethoxylated flavones)，例如橘皮素(tangeretin) (20)、川陳皮素(nobiletin)(21)、黃芩素(scutellarein) (160)和甜橙黃酮(sinensetin) (161)，它們僅存在柑橘種類。這些化合物的相對含量可用來測定橙汁中非法摻假柚汁(tangelo fruit; *Citrus reticulata*)。

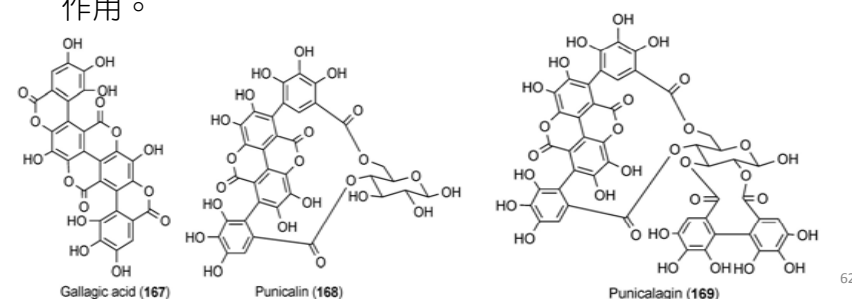


60

■ 成熟芒果(*Mangifera indica*) 皮的紅色來自矢車菊素-3-*O*-半乳糖苷(cyanidin-3-*O*-galactoside; 156)，也含槲皮素(querctetin)及山奈酚(kaempferol) 糖苷，主要黃酮醇類為 querctetin-3-*O*-glucoside (117) 及 querctetin-3-*O*-galactoside (150)、屬氧雜蒽酮(xanthone)的C-糖苷的 芒果苷(mangiferin; 162)與量少的異構物異芒果苷(isomangiferin; 163)、一些沒食子單寧類(gallotannins)、屬苯甲酮類(benzophenones)的桑橙素(maclurin; 164)、iriflophone (165)的C-糖苷類和沒食子醯基(galloyl)衍生物。芒果的乳液(latex)也含有接觸過敏原之5-(12-heptadecenyl)resorcinol (166)，它可能汙染皮但果肉通常不會。芒果萃取物被廣泛用於傳統藥物，處理包括腹瀉、糖尿病及皮膚感染等情況，芒果苷(mangiferin)被報導能抑制大鼠的腸道腫瘤。



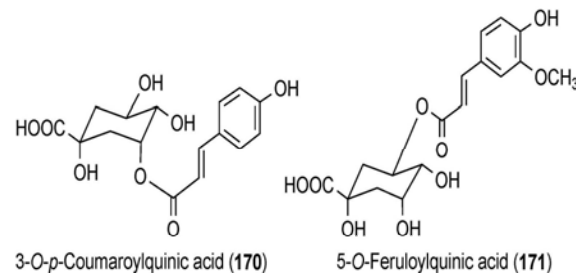
■ 商業石榴汁的消費量增加，乃部分產品含高量抗氧化物質 gallagic acid (167)，含4個沒食子酸殘基和石榴皮鞣素(punicalin; 168)，是鞣花酸(ellagic acid)的類似物，主要的單元體鞣花單寧(monomeric ellagitannin)，其中的 gallagic acid結合至葡萄糖。安石榴苷(punicalagin; 169)是進一步形成的鞣花單寧，其中的鞣花酸以及gallagic acid 連結至葡萄糖基團。石榴含有矢車菊素(cyanidin; 36)和飛燕草素(delphinidin; 37) -3-*O*-葡萄糖苷及-3,5-*O*-二葡萄糖苷、以及一些鞣花酸衍生物。有證據顯示，食用石榴汁對心血管疾病有好處，對結腸癌和前列腺癌具有保護作用。



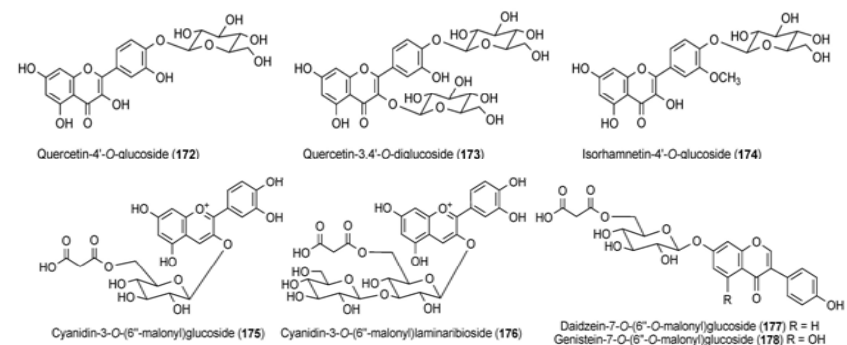
### 3.3 蔬菜

胡蘿蔔(carrots)含一系列的綠原酸類(chlorogenic acids)，包括 3-*O*-及 5-*O*-caffeoylquinic acids (62, 64)、3-*O*-*p*-coumaroylquinic acid (170)、5-*O*-feruloylquinic acid (171) 和 3,5-*O*-dicaffeoylquinic acid (110)。

綠原酸類存在橙、紫、黃及白胡蘿蔔，紫蘿蔔中的 5-*O*-caffeoylquinic acid 含量540 mg/kg，約10倍高於其它品種中的量。綠原酸類被認為是一種胡蘿蔔根蠅的誘引劑，耐這種蟲害的caffeoylquinic acid 低含量品種已培育出來。

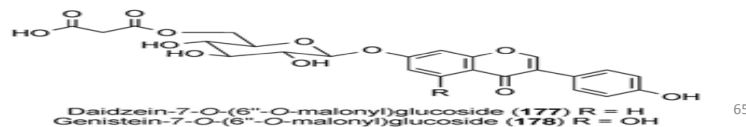


■ 洋蔥提供一些較不常見的黃烷醇類，主要有 querctetin-4'-*O*-glucoside (172) 和 querctetin-3,4'-*O*-diglucoside (173)，含量少的 isorhamnetin-4'-*O*-glucoside (174) 和其它槲皮素共軛物。黃色洋蔥是南歐人膳食黃酮醇類的主要來源之一，可食部含280-490 mg/kg，韭菜(leeks)只含10-60 mg/kg山奈酚(kaempferol)而不含槲皮素。白色洋蔥不含黃烷醇類，紅色洋蔥也豐富，花色素類含量可達250 mg/kg，cyanidin-3-*O*-(6"-malonyl)glucoside (175) 和 cyanidin-3-*O*-(6"-malonyl) laminaribioside (176)為主要組成成分。



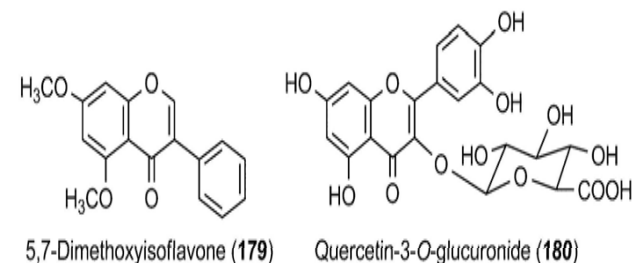
黃烷醇類具有化學分類學上的意義，許多品項如花椰菜和菠菜含有獨特的型式，但大多數的攝取量低。黃烷醇類通常在葉或皮中的濃度較高，**櫻桃番茄**(cherry tomatoes)因皮/體積比率高，是quercetin-3-*O*-rutinoside (153)的特別好的來源，但至加工產品有多少程度轉化仍大多不了解。

雖然生鮮和加工品都廣泛消費，對膳食上有意義的大多數**豆類**的植化素卻了解少。例外的大豆含異黃酮類(isoflavones)的 daidzein-7-*O*-(6''-*O*-malonyl)glucoside (177) 和 genistein-7-*O*-(6''-*O*-malonyl)glucoside (178)，及其配醣體(aglycones)(49, 50)。大豆異黃酮含量560-3810 mg/kg，約100倍高於其它豆科。發酵大豆產品由於醣苷發生水解而相對地富含配醣體；製造時涉及在100℃加熱之產品(例如豆奶和豆腐)所含的異黃酮類量較低，主要組成分為 daidzein 和 genistein glucosides，乃原存在的 malonyl- 和 acetylglucosides 降解而形成的。



65

其它受關注的豆類，花生 (*Arachis hypogaea*) 含 5,7-dimethoxyisoflavone (179)、蠶豆(*Vicia faba*) 是黃烷-3-醇類的比較豐富的來源 (超過150 mg/kg)，四季豆 (*Phaseolus vulgaris*) 可含相當大量的 quercetin-3-*O*-glucuronide (180)。花豆(pinto beans) 和紅腰豆 (red kidney beans) 含 5 g/kg以上的原花色素類(proanthocyanidins)，主要是 prodelphinidins 和 propelargonidins，大多數的聚合度 > 4.126。



66

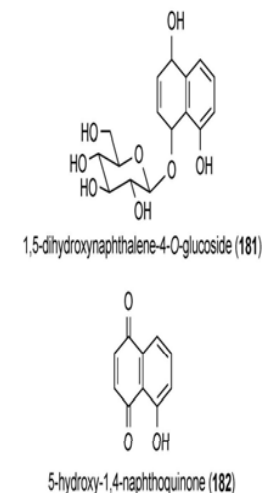
### 3.4 其它的次要品項

次要品項指消費量少、或許平均上每天低於1公克，譬如**堅果類**、**藻類**、**香草和香辛料**。有關組成分的數據很少，可參考兩篇綜述(Plant Secondary Metabolites. Occurrence, Structure and Role in the Human Diet, ed. A. Crozier, M. N. Clifford/ M. N. Clifford, J. Sci. Food Agric., 2000, 80, 1126–1137)。這裡重點放在說明它們所含一些不常見的酚類和多酚類物質。

67

▣**堅果**涵蓋植物分類多樣的果實，硬脆外殼內含可食且通常較硬、油性內核之果實總稱。

當作點心零食或烘焙食品或糕點的裝飾或小量添加而以生鮮或烘烤後食用，例如用量特別多的**榛果**(*Corylus avellana*) 和**山核桃**(*Carya illinoensis*) 約5 g/kg，**杏仁果**(*Prunus dulcis*) 和**開心果**(*Pistachio vera*) 含1.8-2.4 mg/kg，**核桃**約0.67 g/kg，**炒花生**約0.16 g/kg 和**腰果**(*Anacardium occidentale*)僅約0.09 g/kg。**黑胡桃**(*Juglans nigra*) 和**奶油/白胡桃**(*J. cinerea*) 果實含 1,5-dihydroxynaphthalene-4-*O*-glucoside (181)，成熟期間透過水解及氧化再生成 5-hydroxy-1,4-naphthoquinone (胡桃酮 juglone)(182)。



68



■ **海藻**利用為食品有限，大多作為食品添加物之多醣類來源，但有關新而有潛勢的生物活性組成分的探討越見增多。

紅藻的消費如**紫菜麵包**(laver bread)，紫菜('nori')合成很多種類的**鹵化(halogenated)酚類物質**，2,4,6-tribromophenol (183) 量最多，總溴酚類(total bromophenols) 量介於 8-180 mg/kg。

■ **香草和香辛料**的植物分類不同，植物化學的組成複雜，且地理性變動很大。時常，香草和香辛料所含的植化素不存在其它食材，且有時會像草藥。**迷迭香酸類**(rosmarinic acids) (184, 185)、**肉桂醛**(cinnamaldehyde) (186)、**2-羥基肉桂醛**(2-hydroxycinnamaldehyde) (187)、**薑黃素類**(curcuminoids) (cinnamoyl-methanes 或 diaryl-heptenoids) (188-190)、**哌啶**(piperidine) (191)、**辣椒素**(capsaicin) (192) 和**薑酚類**(gingerols) (193) 來自不同來源。

**Laver Bread** (紫菜麵包) 這坨黏糊糊的東西有點像煮過的大白菜，其實它是紫菜。在英國南部的威爾士地區，紫菜被洗滌搗碎後與培根、肉餅等搭配做成紫菜麵包，是一道著名的家常菜。雖然紫菜對於中國人來說已經是見怪不怪了，但對威爾士地區以外的英國人來說，紫菜的味道簡直令人作嘔。當然，紫菜被做成這種賣相，看起來就不像很好吃的樣子。

