

Tannins: Current knowledge of food sources, intake, bioavailability and biological effects (From "Mol. Nutr. Food Res. 2009, 53: S310-S329")

摘要：單寧/鞣質類介於分子量500-30000 Da的一群特殊酚酸代謝物，幾乎所有植物性食物與飲料都存在，包括原花色素類(proanthocyanidins)和可水解單寧類(hydrolysable tannins)兩主群，構造含兩個基團和特殊的單寧之複合單寧類也存在海洋褐藻。

就食物單寧，多數文獻的數據都只提及水-有機溶劑萃出的寡聚化合物，含量有些但無法萃出的單寧類都隻字未提。單寧的生物作用通常取決於聚合程度和溶解性。高聚合單寧在小腸處的生物有效性低，大腸菌群的發酵程度也低。

本文彙整可萃取和不可萃取單寧類的新分析手段、主要的食物來源、貯藏與加工對單寧含量及生物利用性之影響等，說明其生物性質，以及對糖尿病之作用。

1

- 單寧/鞣質類的最初定義(Bate-Smith and Swain, 1962)：水溶性、分子量500至超過3000的多酚化合物。

特徵：其化學識別反應係針對酚類(phenols)與沉澱蛋白質之能力。然而有些單寧類並非水溶性，有些分子量在3000至30000以上，且和細胞壁多醣聚合。

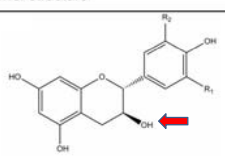
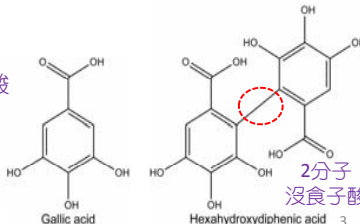
因而，單寧類可定義為：一群和碳水化合物、蛋白質強力複合之較大分子量的特定酚酸代謝物。

- 單寧類可依據化學結構或溶解性與可萃取性(extractability)而分類(表一)。就化學結構，依照單體的結構分成4主群：
 - (1)無色/原花色素類(proanthocyanidins)或縮合單寧類
 - (2)可水解單寧類(hydrolysable tannins)
 - (3)海洋褐藻的褐藻多酚類(phlorotannins)
 - (4)複合單寧類(complex tannins)。

2

Table 1. Tannins classifications on the basis of, A: chemical structure and constitutive monomer and B: extraction technique

A. Chemical structure

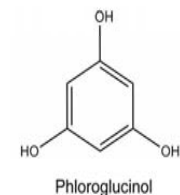
Group	Monomer	Monomer structure
Proanthocyanidins 原花色素類 縮合單寧類	(+)-catechin R1=OH, R2=H (+)-afzelechin R1=H, R2=H (-)-gallocatechin R1=OH, R2=OH 右旋-兒茶素 右旋-阿夫兒茶精 右旋-沒食子兒茶素 (-)-epicatechin R1=OH, R2=H (-)-epiafzelechin R1=H, R2=H (-)-epigallocatechin R1=OH, R2=OH 左旋-表兒茶素 左旋-表阿夫兒茶精 左旋-表沒食子兒茶素	
可水解單寧類 Hydrolysable tannins	Gallic acid 沒食子酸 Hexahydroxydiphenic acid 六羥基聯苯酸 Ellagic acid (formed after hydrolysis) 鞣花酸(水解後生成；六羥基聯苯酸的雙內酯 dilactone) 鞣花酸	

Phlorotannins
褐藻多酚類

Phloroglucinol
間苯三酚(藤黃酚、根皮酚)

Complex tannins
複合單寧類

Complex structures which contain structural elements of different tannin groups and other macromolecules

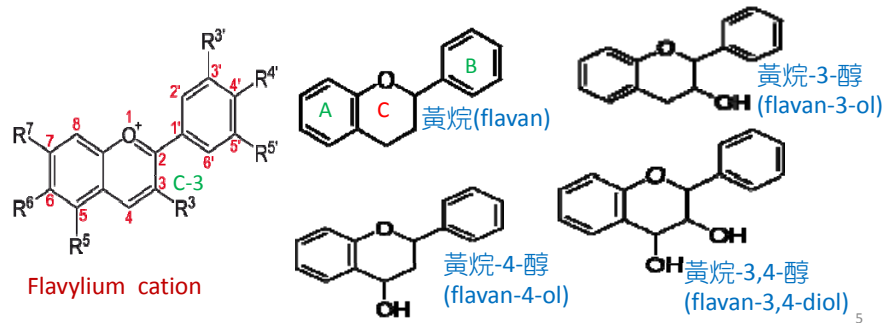


B. Extraction technique

Group	Extraction technique	Analysis
Extractable tannins 可萃取單寧類	Aqueous-organic solvents extraction 水相-有機溶劑萃取	Spectrophotometric (Ferrum chloride, Folin-Ciocalteu, Vanillin-HCl) Chromatographic (HPLC, MALDI-TOF-MS, Thiolysis)
不可萃取單寧類 Non-extractable tannins	酸與鹼水解 Acid and basic hydrolysis	Monomers quantification

4

- **原花色素類 proanthocyanidins**：多羥黃烷(polyhydroxyflavan)的寡聚物或多聚物，單體之**黃烷醇類(flavanols)**在**A及B環**上的羥化樣式與**C-3**的立體化學不同，最常見單體為非鏡像異構物的**右旋-兒茶素(+)-catechin/左旋-表兒茶素(-)-epicatechin**、**右旋-沒食子兒茶素(-)-gallocatechin/左旋-表沒食子兒茶素(-)-epigallocatechin**、**右旋-阿夫兒茶精(+)-afzelechin/左旋-表阿夫兒茶精(-)-epiafzelechin**，所生成的寡聚物和多聚物分別稱**原矢車菊素配質類(procyanidins)**、**原花翠素配質類(prodelphinidins)**與**原天竺葵素類(propelargonidins)**。



- **黃烷醇單體**通常以**4→6**或**4→8**位**C-C鍵連結(B型原花色素類)**，有些植物也有額外的**C2→C7 ether-linkage (A型原花色素類)**(圖1)。聚合的程度從**二聚物至約200個黃烷醇單體**。

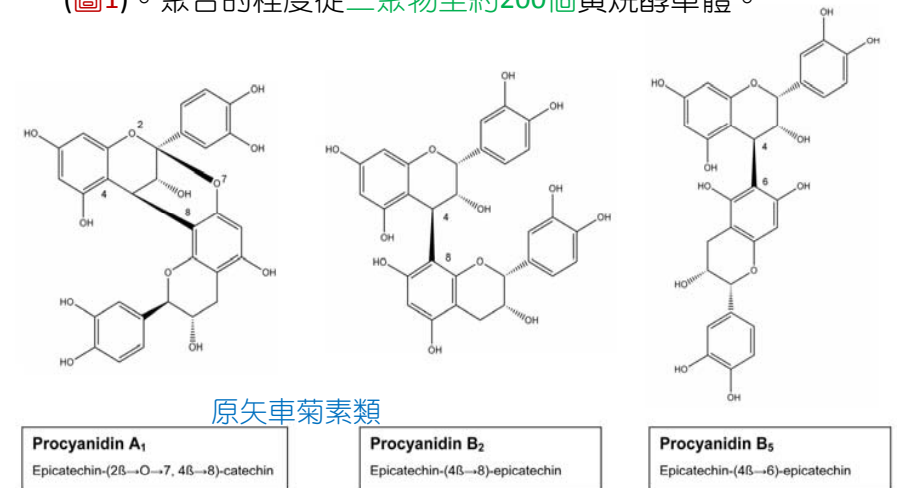


Figure 1. Structures of simple dimeric procyanidins to demonstrate different linkage types in condensed tannins.

6

- **B型原花色素類**依鏈伸展單位的**羥化樣式**而分為：
原矢車菊素類 Procyanidins、**原花翠素類 prodelphinidins**、
原天竺葵素類 propelargonidins、**profisetinidins**、
prorobinetinidins、**proteracacinidins**、
promelacacinidins、**procassinidins** 及 **probutinidins** (圖2)。

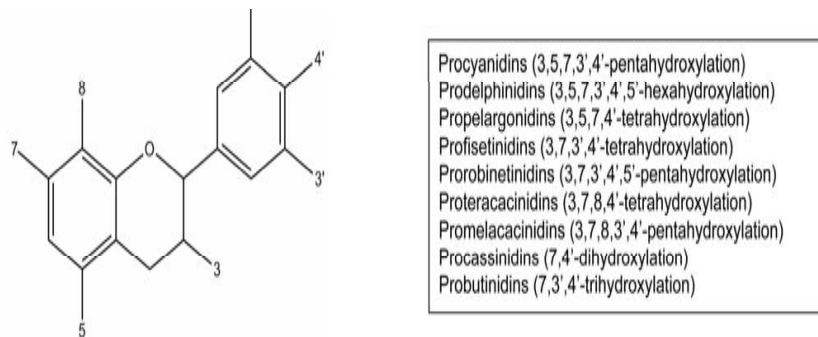


Figure 2. Proanthocyanidins classification in relation to the hydroxylation pattern.

7

- 有時，有一些位置上，原花色素與沒食子酸或糖(少見)形成**酯化**。不同於可水解單寧，**酸淬取時**，原花色素變成不溶性**鞣酐/鞣紅(phlobaphenes)**，紅色、醇溶但不溶水的**花色(青)素類(anthocyanidins)**，故稱**無色/原花色(青)素類**。
Phlobaphene：有些玉米品種的外皮紅色色素。

- **可水解單寧類**：一個**醣基**(或其它非芳香族多羥基化合物)和**有機酸**形成的**多酯類**，可水解單寧意指這些化合物經**稀酸**處理後水解成為**糖和酸**，前者大多是葡萄糖，以及果糖、木糖、蔗糖與少見的hamamelose等。如酸是沒食子酸，該化合物稱**沒食子單寧類(gallotannins)**，若是六羥基聯苯酸則稱**鞣花單寧類(ellagitannins)**(圖3)，多數的鞣花單寧類都同時和六羥基聯苯酸及沒食子酸兩者形成酯化。



8

- 也含有不同團基的**複合結構者**稱**procyanidino-ellagitannins**，乃含**右旋兒茶素**或**左旋表兒茶素**單位以**醚甘鍵**結合至**鞣花單寧(ellagitannin)**單位。水解後，複合單寧生成**右旋兒茶素**或**左旋表兒茶素**以及**沒食子酸**或**鞣花酸**。

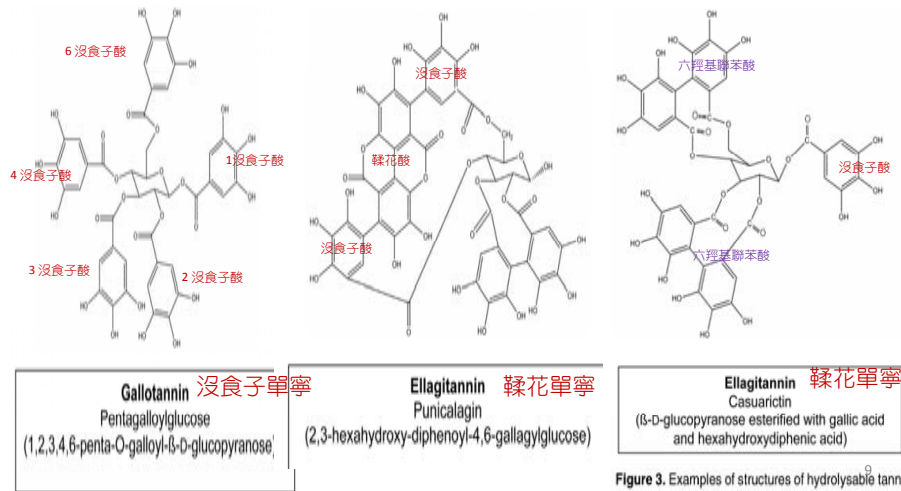


Figure 3. Examples of structures of hydrolysable tannins.

- 和化學結構無關，**單寧**也可分為**可溶性**與**不溶性單寧**。
可溶性單寧為**寡聚型原花色素**，能以各種水相與有機溶劑(如甲醇或丙酮)迅速萃出的**較低分子量可水解單寧類**，
高分子量單寧或和蛋白質或細胞壁多醣形成複合物之單寧類則為不溶性，剩留於萃取之後的殘渣。譬如草本豆科牧草含55-86%無色花青素是和蛋白質結合，但也有報告指出牧草中的結合態原花色素的量低(約20%)。

- 海洋褐藻中，含特殊化學結構的單寧稱為**褐(鼠尾)藻多酚類(phlorotannins)**(圖4)。是寡聚或多聚型**間苯三酚(phloroglucinol; 1,3,5-trihydroxybenzene)**的衍生物，間苯三酚單位以**aryl-aryl 鍵(fucols)**、**醚鍵(phlorethols, hydroxyphlorethols, fuhalols)**或兩者作連結。

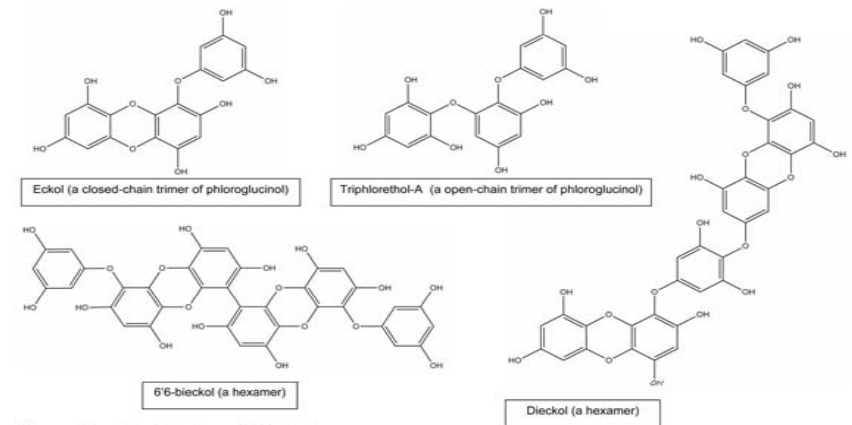


Figure 4. Examples of structures of phlorotannins.

2 Extraction and Analysis (略)

3 食物來源、貯藏與加工的影響和膳食攝取

一些有益健康的影響被歸因是由於攝取單寧，尤其無色花青素類。說明這些影響需有足夠的資料，包括活性以及膳食中的含量，就可建立和慢性病的發生之間的流行病學相關性。

3.1 食物來源

單寧無所不在(表2)，被指出在西方飲食所攝取的多酚類占有相當份量。特定食物中無色花青素(聚合度<10單位)的測定方法於2000及2002年才建立，從文獻可得知食物的無色花青素含量，美國農業部也建立一些食品的無色花青素含量資料庫(<http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/Data/PA/PA.html>)。

Table 2. Proanthocyanidin and hydrolysable tannin occurrence in different food sources.

Food group	Proanthocyanidins	Ellagitannins	Gallotannins	Reference
Cereals				
Barley	X			[40–42]
Sorghum	X			[43–45]
Legumes				
Beans	X			[47–51]
Chickpeas			X	[52]
Cowpeas	X		X	[53–55]
Lentils	X			[56]
Fruits				
Apple	X	X		[46, 56, 57]
Apricots	X			[46, 56]
Avocados	X			[46]
Bananas	X			[46, 58]
Blackberries	X	X		[46, 56, 59–61]
Blueberries	X	X		[46, 56, 59]
Cherries	X	X		[46, 56, 62]
Cloudberries		X		[63]
Cranberries	X	X		[46, 61, 63, 65]
Currants	X	X		[46, 56]
Dates	X			[46]
Grape	X	X		[46, 56, 60, 62, 66, 67]
Kiwi	X			[46, 56]
Lime		X		[68]
Mangos		X	X	[69, 70]
Medlar	X			[56]
Nectarines	X			[46]
Peaches	X			[46, 56]
Pears	X			[46, 56]
Persimmons	X		X	[71]
Pineapple		X		[59]

13

Food group	Proanthocyanidins	Ellagitannins	Gallotannins	Reference
Plum	X			[46, 56]
Pomegranate	X	X		[56, 72]
Prune		X		[60]
Quince	X			[56]
Raspberries	X	X		[46, 56, 61, 73, 74]
Star fruit (<i>Averrhoa carambola</i> L.)	X		X	[75]
Strawberries	X	X		[46, 56, 61, 59, 76, 77]
Vegetables				
Rhubarbs	X	X	X	[78, 79]
Squash	X			[46]
Beverages				
Cider	X			[80, 81]
Wine	X	X		[46, 82–84]
Beer	X			[46, 56, 85]
Tea	X			[56, 86, 87]
Cacao				
Cacao beans	X			[88, 89]
Chocolate liquor	X			[90]
Cocoa powder	X			[46]
Nuts				
Almonds	X			[46]
Cashew nuts	X	X		[46, 61]
Chestnut		X		[91]
Hazelnuts	X			[46]
Peanuts	X	X		[46, 61, 92, 93]
Pecans	X	X	X	[46, 61, 94]
Pistachio	X			[46]
Walnuts	X	X		[46, 95, 96]

14

包含漿果的水果類是膳食原花色素類的主要來源，一般而言，蔬菜並非重要的來源。

※「漿果」的英文為「**berry**」，但草莓(Strawberry)、楊梅(Bayberry)、黑莓(Blackberry)等並非漿果，而是**聚合果(compound fruit)**，也稱**聚心皮果**，意指單一果實由兩個或多個**心皮**及**莖軸**發育而成。聚合果包括**聚合果aggregate fruit** (覆盆子)、**複果(multiple fruit)** (鳳梨)與 **a simple fruit formed from a compound ovary** (複合子房)(番茄)。



覆盆子

番茄



鳳梨



桑葚

豆類、堅果和其它如少數高粱及大麥都含原花色素，但主食作物如玉米、米及小麥中卻無法測出；酒、啤酒和常見的果汁是好的來源，咖啡則否。原花色素傾向集中存在**水果皮**和**穀物糠層**，例如含皮蘋果的原花色素含量高於不含皮者，聚合度也是皮高於肉。

前提及，可水解單寧類以**沒食子單寧(gallotannins)**和**鞣花單寧(ellagitannins)**兩種型式存在。

沒食子單寧在高等植物的分布不多，僅限於木本和草本雙子葉植物。**鞣花單寧**廣佈於低等金縷梅亞綱(Hamamelidae)、五桠果亞綱(Dilleniidae)與薔薇亞綱(Rosidae)，幾乎所有漿果品種與其衍生製品如果汁、果醬和果凍中都存在。

穀物很可能也是膳食中可水解單寧的來源，由於穀糠含相當量的酚類化合物、苯甲酸與羥基肉桂酸類，大多以酯化連結為多聚物而存在植物細胞壁。

16

薔薇科(Rosaceae)懸鉤子屬(Rubus)莓果是鞣花單寧的最佳膳食來源，由於淬取和水解條件會影響鞣花酸產量，鞣花單寧含量在不同的報告會有差異。

- 石榴汁的原生(native)鞣花單寧和其它鞣花酸來源的總量為1770 mg/mL，主要的鞣花單寧為安石榴苷(punicalagin)。
- 雲莓、覆盆子和草莓丙酮萃取物的原生鞣花單寧含量分別為1600–2400、2500–2600 及 80–180 mg/kg。覆盆子的主要鞣花單寧為 sanguin H-6 與 lambertianin C。
- 胡桃(pecans)及核桃(walnuts)的總鞣花酸含量 為310及570 mg/kg。核桃中的主要鞣花單寧為 pedunculagin。

刺莓

覆盆子

黑莓



3.2 貯藏與加工的影響

這方面的文獻少。

▣ 貯藏對單寧含量的影響

- 覆盆子貯存4℃3天後再於18℃24小時(模擬收穫至消費的條件)，鞣花單寧量增加，但抗氧化力不受影響。
- 凍藏12個月後雲莓鞣花單寧量減25%而紅覆盆子量減50%。
- 先水解後再測鞣花酸量，-20℃凍藏9個月後，草莓鞣花單寧量減少40%，在紅覆盆子減少30%。覆盆子凍藏1年後，鞣花酸量降低14-21%。
- 乾燥與貯藏影響。白樺新鮮葉於-20℃凍藏3個月，單寧量變化不明顯；凍結乾燥葉子於4℃與室溫貯藏1年，鞣花單寧的一種主要成分pedunculagin量減少，室溫貯藏下 isostrictinin 及 2,3-(S)-hexahydroxydiphenoyl-glucose量增加，可能來自單寧的降解。

18

▣ 加工過程中的影響

各種加工方法影響單寧穩定性之文獻較多。大部分研究的用意在於要從植物移除單寧(用做飼料，具抗營養作用)，主要針對原花青素配體為對象。

加工與蒸煮也會影響食物中原花青素配體含量：

- 無色花青素含量在新鮮梅與葡萄較高，在梅乾與葡萄乾已無法測出，顯示乾燥過程中無色花青素降解或聚合成聚合度更大的化合物，使萃取或定量不完全。
- 桃熱加工/製罐後無色花青素組成的變化，單體至五聚體減少5-12%，六聚體及七聚體少約30%，八聚體測不出；分析罐頭內糖漿，顯示procyanidins移轉至糖漿，但罐頭貯放時間愈長，四聚體以上的化合物就無法測出。

19

- 葡萄汁製造方法對無色花青素含量的影響。無浸漬冷壓榨的淬取最少，60℃浸漬60分鐘後再熱壓榨是淬取黃烷-3-醇類之最有效方法。殺菌的影響視情況，冷壓榨果汁的兒茶素類濃度增加，但熱壓榨果中則減少。於100℃及140℃加熱後葡萄籽的無色花青素量降低11-16%。

加工方法對高粱單寧含量的影響：

- (1) 穀物磨料脫殼、醋酸濕潤與20℃貯存7天是去除單寧的最有效方法。全部移除單寧，蛋白質的消化性(試管試驗)提高至87.2%。(2) 高粱浸泡2%碳酸氫鈉過夜、浸泡各種鹼液、氨化與殺菌釜加熱：完全除去單寧酸以氨化最佳，籽浸泡於鹼液也有效果。(3) 高粱糠製成餅乾與麵包，procyanidins量顯著降低，高分子量聚合物明顯增多，餅乾(42-84%)比麵包(13-69%)保留更多 procyanidins。(4) 高粱穀物擠壓後，procyanidin寡聚物(聚合度≤4)增加而多聚物(聚合度≤6)減少，可能高分子量物裂解為較低分子量者。

20

- **蠶豆**加工如浸泡12小時、脫殼、整顆蒸煮及脫殼籽加壓15-25分鐘和發芽24、36、48小時之影響。浸泡後單寧含量減少42-51%，脫殼籽減少70-73%，蒸煮也降低76-81%單寧量，殺菌釜加熱幾乎完全去除單寧，發芽48小時也造成90%損失。
- **豇豆(cowpea)**的全豆與外皮中的縮合單寧濃度為0.3-6.9與7.2-116 mg/g，去皮除去98%的量。
- 凍結、凍結乾燥與很低溫度下的處理大抵可有效防止食物或植物中縮合單寧的降解。含單寧食物的機械加工須避免脫殼(皮)，因無色花青素都聚集種子外層，各種熱加工都引起單寧的相當損失。

3.3 膳食攝取

一些研究者**依據食物組成與消費調查數據來推測單寧的每日攝取量**。美國民眾(2歲以上)的無色花青素(聚合度>2)平均攝取量為53.6毫克/日/人；西班牙人的高聚合無色花青素攝取量為450 毫克/日/人，另根據無色花青素組成數據而推估無色花青素的攝取約240 毫克/日/人，數值較低的原因乃欠缺有些食物的無色花青素組成的數據。

有關沒食子單寧(gallotannins)和鞣花單寧(ellagitannins)攝取量的文獻少。有些可根據已知食物的鞣花酸含量作推估，巴伐利亞人每日攝取5.2 毫克鞣花酸；西班牙人的可水解型多酚類攝取量約1250毫克/人/日，這些數據都可能低估或者高估可水解型單寧的攝取。

4 生物可利用性bioavailability

有關單寧的代謝命運與生物可利用性所知很少。為發揮生物特性，單寧須在標的組織中可存在一定的量，故單寧生物特性取決於在腸道的吸收與生物可利用性。

動物及人類中單體型酚類的吸收、生物可利用性與代謝已被廣泛探討，但聚合型單寧的生物可利用性瞭解甚少，且結果分歧。高分子量單寧不能被直接吸，來自蘋果汁的90%原花青素在迴腸流出物處回收，並在生理環境下到達結腸。單寧在體內的命運主要受其聚合程度所影響，例如高度聚合原花青素基本上由於腸道障礙而吸收差，相較於兒茶素，被腸道菌代謝有限。

4.1 Gastric and small intestine metabolism and absorption

4.2 Large intestine metabolism and absorption

5 Biological effects

5.1 Antioxidant and radical scavenging properties

5.2 Antimicrobial and antiviral properties

5.3 Antimutagenic activity

5.4 Antinutrient effects

5.5 Cardiovascular diseases

5.6 Diabetes mellitus

6 Concluding remarks

- Tannins are widely distributed in nature and are present in almost all plant foods and some beverages; moreover, they are often the active compounds of the medicinal plants in which they occur. Nowadays, most of the interest in tannin intake derives from the possible implications for disease prevention. Reports of several in vitro assays demonstrate potentially significant interactions with biological systems evidencing **antiviral, antibacterial, enzyme-inhibiting, antioxidant, radical-scavenging and antimutagenic properties**. Nevertheless, to determine the significance of tannins for human health, it is essential to know the amount of tannins consumed in the diet and their bioavailability. Literature data on the content and composition of dietary tannins are partial and insufficient to determine dietary intakes.

25

- In general terms, **proanthocyanidins** are principally found in fruits, especially berries, cocoa and some beverages like wine, beer and tea. Berries, legumes and leafy vegetables are the major sources of hydrolysable tannins.
- The tannin content in food is principally affected by storage and thermal processes, where significant reductions are observed. However, it is not clear whether tannins are degraded during thermal processes or are polymerised to more highly-polymerised compounds, which could result in incomplete extraction or quantification.
- The biological properties of any bioactive compound may depend on their bioavailability, nevertheless tannins bioavailability may differ quantitatively and qualitatively depending on the chemical analysis performed, since significant amounts of potentially bioactive tannins not extracted by traditional methods are sometimes ignored.

26

- Nowadays we know for certain that tannins are partially metabolised and available for absorption at different sites in the gastrointestinal tract, the colon being the principal site of absorption. It is therefore believed that tannins may exert their biological effects in two different ways: (i) as an unabsorbable, complex structure with binding properties which may produce local effects in the gastrointestinal tract (antioxidant, radical scavenging, antimicrobial, antiviral and the possible induction of intracellular signalling pathways and genes modulation) or (ii) as absorbable tannins (probably low molecular-weight) and absorbable metabolites from colonic fermentation of tannins which may produce systemic effects in various organs.

27

- Further research in this field is needed to focus on identifying and quantifying all the tannins contained in food, to further analyse the bioaccessibility and bioavailability of tannins, and to identify specific tannin molecules or metabolites that may have significant effects on human health. Data on tannin bioavailability may also be useful for the design and interpretation of epidemiological studies on the health effects of tannins.

28