·综　述·

马铃薯酚类化合物的研究

吴文标，盛德贤，吕世安，向常青

(南方马铃薯研究中心，湖北　恩施　445000)

摘　要：综述了马铃薯酚类化合物的成分与分析。它的生物合成，它与植物的抗性，酶促褐化反应和煮后变黑及其它颜色变化之间的相关性，温度、光线及 γ-射线照射对它的影响，如何抑制褐化反应以及酚类化合物的抗氧化性质和它对人体的保健作用。并且提出未来研究建议。

关键词：马铃薯；酚类化合物

中图分类号：S532，TQ243.1+1　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-0092 (2001) 03-158-05

1　简　介

酚类化合物是植物次生代谢产物。它存在于包括马铃薯等许多植物组织中[1]。酚类化合物与作物抵抗细菌性、真菌性及病毒性病害的能力具有相关性。就减轻植物中潜在病原体的毒害作用而言，多酚化合物优于如绿原酸等单分子酚类化合物。多酚氧化酶催化的高分子聚合作用有助于受机械损伤的植物表皮的愈合[2]。

酶促褐化反应是一种在酪氨酸酶的催化作用下将单分子酚类化合物氧化成醌后，再将醌转化为黑色素的过程[3~5]。这一过程导致马铃薯在收获后的贮藏与加工过程中产生风味、颜色以及营养质量方面不良的变化。因此，如何有效地阻止酶促褐化反应具有十分重要的意义。

多酚化合物具有抗癌、抗血糖症等保健作用以及抗氧化作用[6~9]。这种性质使其在防止油脂酸败及作为保健食品添加剂方面具有一定的应用前景。仅有不利的一方面是酚类化合物的存在会导致蛋白质吸收利用率下降[10~12]。

在植物科学、昆虫学、食品科学、营养学和医学方面都有大量的关于酚类化合物的研究报道。限于篇幅，本文重点收集、整理有关马铃薯酚类化合物方面的研究资料，希望能对今后的进一步研究工作提供一些帮助。主要就以下几方面进行较详细的论述：(1) 酚类化合物的成份与分析；(2) 酚类化合物的生物合成；(3) 它与植物抗性的关系；(4) 酶促褐化反应；(5) 块茎煮后变黑及其它颜色变化；(6) 温度、光线及 γ-射线照射对酚类化合物的影响；(7) 抑制褐化反应以及酚类化合物的抗氧化性与它对人体的保健作用。并就如何减少酚类化合物在饮食中的不良影响和加强其有益方面的应用提出一些未来研究工作建议。

2　成分组成及其分析

马铃薯块茎中的总酚含量以干重计在 0.1%～0.3%之间[13]，芽中的含量高达 0.8%[14]。其中约 90%是绿原酸。其它的包括芥子酸、咖啡酸、阿魏酸、单宁、花青素、酪氨酸、香豆酸、7-羟基-6-甲氧基香豆素、6-羟基-7-甲氧基香豆素及黄酮[15~20]。施用钾肥、土壤温度及其有机质含量都能影响马铃薯中绿原酸的含量。

酚类化合物主要存在于马铃薯的皮和皮层之间，约有 50%存在于皮及邻近的组织中，越靠近块茎的中心，它的浓度越低[21~22]。

用于提取和纯化酚类化合物的溶剂有丙酮、乙醇、甲醇，其抽提效率是甲醇>乙醇>丙酮。

目前，应用于马铃薯酚类的分析方法主要有气相色谱、液相色谱、薄层层析及紫外光谱法、气相-液相色谱联机法和比色法几种方法。气相-液相色谱联机能定量地测定冷冻干燥马铃薯中的绿原酸、柠檬酸、苹果酸、咖啡酸、果糖、葡萄糖和蔗糖的含量，用于绿原酸含量的测定时，结果与紫外光谱法相吻合，而当用于测定芽中的绿原酸含量时上述两种方法测定结果不具有相关性[23]。液相色谱法能用于分离马铃薯中绿原酸的各种异构体。采用这种方法发现马铃薯中含有 3-O-咖啡奎尼酸、4-O-咖

收稿日期：2002－01－07

作者简介：吴文标 (1962－)，男，中国南方马铃薯研究中心副主任，研究员，1992 年获英国里丁大学博士学位。从事马铃薯生理与加工方面的研究。

啡奎尼酸、3，4-二咖啡奎尼酸和3，5-二咖啡奎尼酸。当液相色谱与电化学检测分析相结合时可同时测定马铃薯中的茄碱和酚类化合物[24,25]。用此方法可以测定混合物中某一特定的酚类化合物，当用于绿原酸的测定时，随着放置时间的延长和光照而发生变化，所以测定结果不是十分稳定[26]。基于绿原酸与硝酸反应的比色法已成功地用于定量测定马铃薯中绿原酸的含量[27]。由于绿原酸与其衍生物的紫外光谱吸收峰基本上类似，所以采用紫外光谱法定量测定马铃薯中绿原酸的含量时，其结果很稳定。

3 植物生理

生物合成：绿原酸及相关的多酚化合物存在于许多植物中，其中包括茄科植物。因为马铃薯中的酚类化合物90%是绿原酸，所以在此只简述绿原酸的生物合成途径。它主要来源于苯丙氨酸。其生物合成过程概括如图1所示[28~32]。

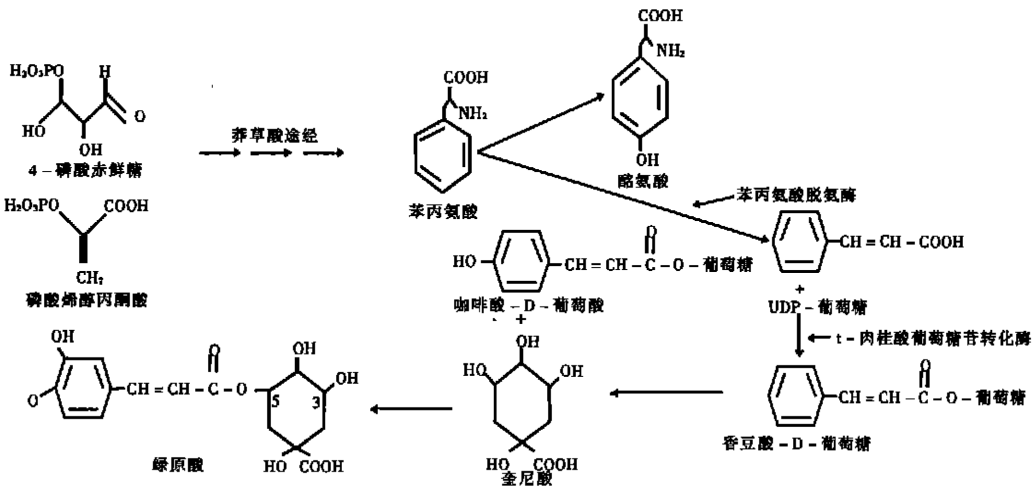

图1 绿原酸的生物合成过程

植物抗病性：酚类化合物与植物抗性的相关性主要表现在如下几个方面：第一，酿类化合物是植物抵抗软腐病机理中很重要的一部分；第二，一些酚类化合物能抑制欧文氏菌的生长；第三，酚类化合物能抑制病菌中酶的活性；第四，多酚化合物能与蛋白质结合生成难溶物质，这种物质能抑制果胶酶的活性。如果将咖啡酸，绿原酸和阿魏酸混合一起使用防止软腐病比使用任一种单一化合物更有效[33]。多酚化合物的氧化产物有助于马铃薯抵抗癌肿病[34]。酚类化合物并非对所有的病虫害都有抑制作用。例如，对晚疫病和卷叶病的作用是不明显的[35]。基于绿原酸与硝酸反应的组织化学实验证明，酚类化合物与马铃薯块茎内部组织坏死具有相关性，酚类化合物如黄酮、肉桂酸的衍生物和香豆素总是在紧接受损伤组织的健康组织中积累；如果受损伤的组织已感染上病害，则会在邻近的健康组织中积累绿原酸、7-羟基-6-甲氧基香豆素、6，7-二羟基香豆素、6-羟基-7-甲氧基香豆素、咖啡酸等化合物。

上述观察结果表明酚类化合物与马铃薯的某些抗性具有相关性，至于酚类化合物在马铃薯抗病机理中的作用究竟重要到何种程度尚未十分清楚。

4 贮藏与加工

贮藏过程的影响：在50 °F条件下贮藏的马铃薯块茎中多酚氧化酶的活性明显地强于40 °F条件下贮藏的块茎[36]。多酚氧化酶的活性越强，由单分子酚类化合物转化成多酚化合物的量越大，而导致马铃薯更易变色。尽管在高温条件下贮藏的块茎中的总酚含量和绿原酸的含量没有什么变化，但是在0 ℃下贮藏五星期以上时会增加总酚和绿原酸的含量。刚收获的新鲜马铃薯或者已贮藏一段时间的块茎在感染了软腐病和干腐病后也会增加其总酚的含量[37]。

光线的影响：马铃薯块茎在被光线照射后，其绿原酸的含量会明显地增加[38]。其增加的幅度与品种有关，光线能诱导催化绿原酸生物合成过程中的苯丙氨酸脱氨酶的合成[39]。块茎因光照而变绿后，它的绿原酸含量可以从7 mg/100g增加到16 mg/100g。

γ-射线照射的影响：用γ-射线照射后能有效地防止块茎发芽和它在贮藏过程中受到病虫害的侵袭。这一处理过程可能影响到块茎中酚类化合物的含量。有关这方面不同的研究者得出不同的结论。采用TLC为检测手段的研究表明，块茎在受到γ-射线照射后．它的酚类化合物含量会迅速上升，但是在继续贮藏几个星期后，其含量又恢复到正常水平[40]。也有报道称块茎在受到γ-射线照射后，它的绿原酸及总酚含量会下降[41]。

5　膳食重要性

损伤诱导的变色反应：块茎在受到损伤后会导致褐变及其它颜色变化，内部受损伤后，可诱导多酚氧化酶催化酪氨酸氧化而产生褐化反应，块茎表皮损伤后，可同时产生萎缩、腐烂及褐化现象，褐化反应速度与块茎中酪氨酸的含量、多酚氧化酶的活性成正比[42]，而与绿原酸的含量无关[43]。

煮后变黑：绿原酸可能是导致块茎煮熟后并暴露在空气中而变成青灰色的因素。其变色过程是绿原酸先与铁离子生成一种无色的化合物，然后，这种含铁的化合物暴露在空气中后被氧化成黑色的物质[44]。蒸煮后的水因绿原酸与谷氨酸发生反应而变成绿色[45]。

抑制褐化反应：酶促褐化反应机理及抑制该反应的机理示于图 2。含巯基的化合物，例如，半胱氨酸、N-乙酰-L-半胱氨酸、还原谷胱甘肽及抗坏血酸、柠檬酸、亚巯酸盐都能抑制多酚氧化酶的活性。含巯基化合物不仅能抑制酶促褐化反应，而且还能抑制非酶促褐化反应[46]。

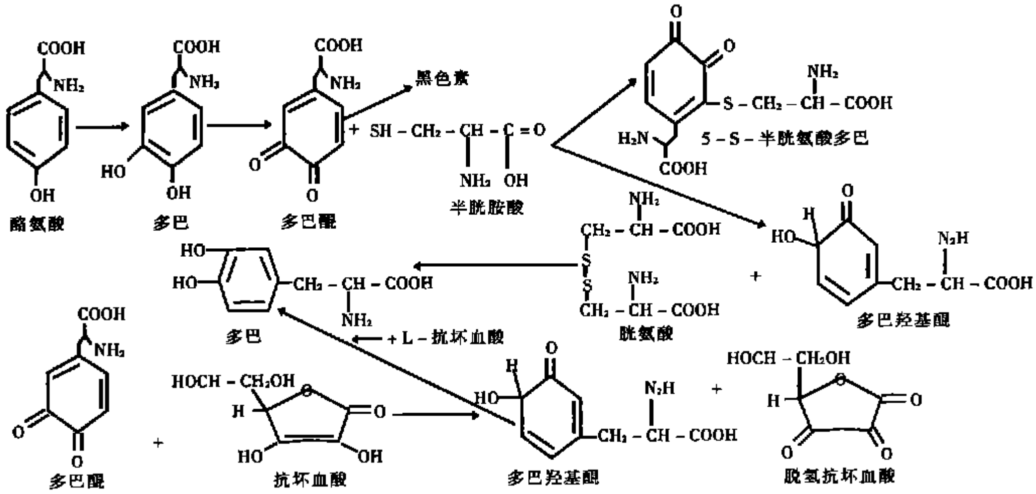

图 2　酶促褐化反应及抑制该反应的机理

L-半胱氨酸已被列入“通用安全录”（GRAS list），并且作为一种抗氧化剂已被广泛地应用于焙烤工业[47]。它不仅是优良的营养物质，而且还具有抗癌作用[48]。还原谷胱甘肽天然地存在于许多食品中。尽管没有发现 N-乙酰-L-半胱氨酸存在于天然食品中，但是它作为药品已被用于治疗肺充血[49]。亚硫酸盐遇酸后能产生 SO_2 气体而消除掉。所以在加工过程中使用上述物质是十分安全的。

其它能用于抑制酶促褐化反应的物质还有柠檬酸与焦磷酸钠的混合物及 β-环糊精等。

与食味的关系：酚类物质可能带来苦涩味。茄碱也有类似的作用。因此，如块茎具有苦涩味应是这两类物质共同作用的结果。

抗氧化作用：酚类物质是天然的抗氧化剂。从冷冻干燥的马铃薯中抽提出来的酚类化合物能有效地防止大豆油脂的氧化，每 20 g 豆油中加人 50 mg 的酚类抽提物，放置一段时间后，油的过氧化值只有 22～28，而未加入的空白实验油的过氧化值却高达 109[50]。将这种抽提物用于葵花油时也获得同样的效果。通过使用 HPLC 和 TLC 分离鉴定出这种抽提物中具有抗氧化性的主要物质是绿原酸（50.3%）、没食子酸（41.7%）、原儿茶素（7.8%）和咖啡酸（0.2%）[51]。

抗癌作用：酚类化合物具有清除 DNA 损伤产生的亲电子物质，自由基、有毒金属离子，抑制能催化致癌的酶的活性，诱导产生能清除癌毒的酶的作用[52]。绿原酸能与食品中的亚硝酸盐结合，因此能阻止亚硝酸与胺结合产生能致癌的亚硝胺的合成[53]；绿原酸还能 100% 地结合能致癌的苯并芘[54]；它还能减轻黄曲霉素的致癌作用[55]。

降血糖作用：进食马铃薯中的酚类化合物能起到降低血糖及防止糖尿病的作用[56]。其作用机理尚不十分清楚。

防止心血管疾病：脂蛋白的氧化是导致心脏病的主要因素。绿原酸和其它酚类化合物具有阻止脂蛋白氧化的能力。动物实验证明，马铃薯酚类物质具有降低胆固醇的作用[57]。

对蛋白质营养质量的影响：绿原酸能与蛋白质分子中赖氨酸的 ε-NH_2 基，半胱氨酸的-SH 基和丝氨酸或酪氨酸的-OH 基结合[58]。其结合机理可能是绿原酸醌通过丙烯酸侧链或苯环与蛋白质结合的。酚类化合物及其衍生物在肠胃中结合蛋白质（酶）会影响人体对食物中各营养物质的吸收[59]，它与食品中的蛋白质结合会降低蛋白质的消化吸收率，尽管如此，尚未发现因食用酚类化合物而导致胰脏营养不良的现象[60,61]。

6 未来研究建议

本综述从理论上和实践上两方面较系统地总结了植物和膳食中酚类化合物的功能。希望通过本文能促进各学科之间更广泛的交叉配合。这种配合将对以下几方面具有促进作用：(1) 生产含酚类化合物高的马铃薯；(2) 利用它加工具有保健作用的安全食品；(3) 马铃薯的抗病虫害研究。

通过对已收集到的关于马铃薯酚类化合物的文献报道进行分析后，笔者认为还应该重点在以下几方面作进一步深入的研究。

1. 进一步证实马铃薯酚类化合物的含量和种类与其抵抗病虫害的能力之间的关系。

2. 通过 DNA 技术或者常规育种方法提高马铃薯块茎中绿原酸及其它酚类化合物的含量。

3. 马铃薯叶中的酚类化合物含量是块茎中的10倍以上，它并且含有以干重计20%以上的蛋白质及叶绿素，所以研究利用马铃薯叶生产保健食品的潜在可能性具有十分重大的意义。

4. 马铃薯块茎中的酚类化合物有50%在皮及皮层之间，所以探索利用皮生产保健食品的可能性也有价值。

参 考 文 献

[1] Deshpande S S, Sathe, S K, Salunkhe, D K Chemistry and Safety of plant Polyphenols. In Nutritional and Toxicological Aspects of Food Safety. Friedman, M., Ed, plenum: New York, 1984, 457—495.

[2] Friedman. M. Chemistry, Biochmistry and Dietary Role of Potato Polyphenols.

[3] Hurrell, R F, Finot P a. Nutritional consequences of the reactions between proteins and oxidiaed polyphenols. In Nutritional and Toxicological Aspects of Food Safety. Friedman M. Ed, plenum: New York, 1984, 423—435.

[4] Lee C Y, Whitaker, J R, Eds. EnzymaticBrowning and Its Preventions, ACS Symposium Series 600. American Chemical Society: Washington, DC, 1995.

[5] Schwimmer, S. Sourcebook of Food Enzymology. AVI: Westport, CT, 1981.

[6] Friedman, M. Smith G A. Inactivation of quercetin mutagenicity. Food Chem. Toxicol. 1984, 22, 535—539.

[7] Tanaka T. Kawamori, T. Mori H. Chemoprevention of digestive organ carcinogenesis by natural products protochatechuic acid. Cancer, 1995, 75: 1433—1439.

[8] Tanaka T. Kawamori T. Ohnishi M. Okamoto K. Mori H. Hara. A. Inhibition of 4—nitroquinoline i-oxide-induced rat tongue carcinogenesis by the naturally occurring plant phenolics caffeic, ellagic, chlorogenic, and ferulic acids. Carcinogenesis 1993, 14, 1321—1325.

[9] Thompson L U. Yoon J H. Jenkins D J A. Wolwer J. Jenkins, A L. Relationship between polyphenol intake and blood glucose response of normal and diabetic individuals. Am. J. Clin. Nutr. 1983, 39, 745—751.

[10] Duffy S S, Sout M J. Antinutrition and toxic component of plant defence against insects. Arch. Insect Biochem. 1996, 32, 3—37.

[11] Friedman M. Ed, Absorption and Utilization of Amino Acids, CRC Press: Boca RAton, FL, 1989.

[12] Oste R E. Digestibility of processed food proteins. In Nutritional and Toxicological Consequences of Food Processing. Friedman M Ed. Plenum: New Youk, 1991, 371—388.

[13] Burton W G. The potato 3rd ed. Harlow, Longman Scientific and Technical. 1989.

[14] Dao L and Friedman M Chlorogenic acid content of fresh and procesed potato determined by ultraviolet spectrophotometry. Jrl of Agricultural and Food Chemistry, November 1992, 2152—2156.

[15] Hughes J C and Swain T. Scoplin production in potato tubers infected with phytophthora infestans. Phytopathology, 1960, 50: 398.

[16] Harborne J B. Phenolic compounds. Phtochemical Methods: a guide to modern techniques of plant analysis. London, Chapman and Hall. 1973.

[17] Artschwager E F. Studies on the potato tuber. J. Agric. Res., 1924, 27: 809—836.

[18] Harborne J B. Plant polyphenols. I Anthocyanin production in the Cultivated potato, Biochem. J, 960, 74: 262—269.

[19] Lampitt L H and Goldenberg, N. The Composition of the potato. Chem. Ind, 1940, 748—761.

[20] 吴文标. 马铃薯块茎的6-羟基-7-甲氧基香豆素的分离和鉴定[J]. 马铃薯杂志, 1999, 13 (4): 79—80

[21] Reeve R M, Hautala E, Wearer M L. Anatomy and Compositional Variation within the potatoes. 2. Phenolics, enzymes and other minor components. Am. Potato J. 1969, 46, 374—386.

[22] Hasegawa D, Johnson R M, Gould W A. Effect of cold storage on chlorogenic acid content of potatoes. J. Agric. Food Chem. 1966, 14: 165—169.

[23] Tisza S, Molnar-Perl, I., Friedman, M, Sass, P. Simultaneous capillary GC of acids and sugars as their silyl (oxime) derivatives. Quantitation of chlorogenic acid, raffinose and pectin substances, J. High resolut. Chromatogr. 1996, 19: 54—58.

[24] Brandl W, Herrmann, K. The occurrence of chlorogenic acid in potatoes. Z. Lebensm. Unters. Forsch, 1984, 178, 192—194.

[25] Nagels L, Van Dongen W, De Brucker J, De Poter, H. High-performane liquid chromatographic separation of naturally occurring esters of phenolic acids. J. Chromatogr. 1980, 187, 181—187.

[26] Dao L, Friedman M, Chlorophyll, Chlorogenic aicd, glycoalkaloid, and protease inhibitor content of fresh and green potatoes. J. Agric. Food Chem. 1994, 42: 633—639.

[27] Giffiths D W, Bain H, Dale M F B. Development of a rapid calorimetric method for the determination of chlorogenic acid in freeze-dried

potato tubers, J. Sci. Food AGric, 1992, 58: 41—58.
[28] Herrmann K M. The shikimate pathway as an entry to aromatic secondary metabolism. Plant Physiol. 1995, 107, 7—12.
[29] Moriguchi T, Villegas R J A, Kondo T, Kojima M. Isolation of 1-o-trans-coumaroyl-β-D-glucopyranose form sweet potato roots and examination of its role in chlorogenic acid biosynthesis. Plant Cell Physiol. 1988, 29: 1221—1226.
[30] Schmidt J. Amrhein N. Molecular or organization of the shikimate pathway in higher plants. Phytochemistry, 1995, 39: 737—749.
[31] Tanaka M, Kojima M. Purification and characterization of P-coumaryl-D-glucose hydroxylase of sweet potato (ipomoea batatas) roots. Arch. Biochem. Biophys. 1991, 284: 151—157.
[32] Villegas R J A, Kojima M. Purification and characterization of hydroxycinnamoyl D-glucose. J. Biol. Chem. 1986, 261, 8729—8733.
[33] Ghanekar A S, Padwal-Desai, S F, Nakaarni G B. The involvement of phenolics and phytoalexins in resistance of potato to soft rot. Potato REs. 1984, 27, 189—199.
[34] Johnston K A, Pearce R S. Biochemical and bioassay analysis of resistance of potato (solanum tuberosum L) cultivars to attack by the slug Doroceras reticulum (Muller). Ann. Appl. Biol, 1994, 124, 109—131.
[35] Lyon G D, Barker H. The measurement of chlorogenic acid in potato leaf extracts by high pressure liquid chromatography. Potato Res, 1984, 27: 291—295.
[36] Mondy N I, Gedde-Dahl S B, Owens-Mobley E. Effect of storage temperature on the cytochrome oxidase and polyphenol oxidase activities and phenolic content of potatoes. J. Food Sci. 1966, 31, 32—37.
[37] Rober K C. Investigation on the synthesis of polyphenols and phytoalexins in rot infccted potato tubers. Biochem. Physiol. Pflanzen. 1989, 184, 277—284.
[38] Griffiths D W, Bain H, Dale M F B. Photo-induced changes in the total chlorogenic acid content of potato (solanum tuberosum) bubers. J. Sci. Food AGric. 1995, 68, 105—110.
[39] Zucker M, Induction of phenylalanine deaminase by light and its relation to chlorogenic acid analysis in potato tuber tissue. Plant Physiol. 1965, 40, 779—794.
[40] Penner H, Fromm H. Studies on the identification of irradiated potatoes. 2. Determination of chlorogenic acid. Z. Lebensm. Unters. Forsh. 1972, 150, 84—87.
[41] Penharkar M B, Nair P M A. Comparative study of phenylpropanoid metabolism in r-irradiated and unirradiated potato tubers. Potato Res. 1995, 38, 187—198.
[42] Shety K K, Dwelle R B, Fellman J K, Patterson M E. Blacksot injury of film-wrapped potatoes in relation to bruising and respiratory gaess. Potato Res, 1991, 34, 253—260.
[43] Mapson L W, Swain T, Tomlin A W. Influence of variety cultural conditions and temperature of storage on enzymic browning of potato tubers. J Sci. Food Agric. 1963, 14, 673—684.
[44] Muneta P, Kaisaki F. Ascorbic acid-ferrous iron complexes and after cooking darkening of potatoes. Am. Potato J. 1985, 62, 531—536.
[45] Adams J B. Green clour development in potato cooking water. Food Chem. 1994, 49, 295—298.
[46] Sapers G M. Browning of food: control by sulfites antioxidants, and other means. Food Technol. 1993, No—10, 75—84.
[47] Friedman M. Food browning and its prevention. An Overview. J. Agric. Food Chem. 1996, 44, 631—653.
[48] De Flora S, Benicelli C, Serra D, Lzotti A., Cesarone C F. Role of grutathione and N-acetylicysteine as inhibitors of mutagenesis and carcinogenesis. In Absorption and Utilization of Amino ACids. Friedman M. Ed. CRC: Boca Raton, FL. 1989, Vol. 3, 19—53.
[49] Friedman M. The chemistry and biochemistry of the sulfhydryl group in amino acids. Peptides and proteins. Pergamon press: Oxford England, 1973.
[50] Onyeneho. S-N. Hettiaachchy. N. S. Antioxidant activity, fatty acid and phenolic acid composition of potato peels. J. Sci. Food Agric, 1993, 62, 345—350.
[51] Rodriguez de Sotillo D, Hadley M, Holm E T. Potato peel waste, stability and antioxidant activity of freeze-dried extract. J. Food Sci. 1994, 59, 1031—1033.
[52] Tanaka T. Cancer chemoprevention by natural products (review). Oncol. Rep, 1994, 11, 39—155.
[53] Kikugawa K, Hakamaka T, Hasunuma M, Kurechi T. Reaction of p-hydroxycinnamic acid derivatives with nitrite and its relevance to nitrosamine formantion. J. Agric. Food Chem. 1983, 31, 780—785.
[54] Camire M E, Zao J, Dougherty M P, Bushway R J. In vitro binding of benzy (a) pyrene by extruded potato peel. J. Agric. Food Chem. 1995, 43, 970—973.
[55] Stich H F, Rosin M P. Naturally occurring phenolics as antimutagenic and anticarcinogenic agents. In Nutritional and Toxicological Aspects of Food Safety, Friedman M. Ed, Plenum: New York, 1984, 1—29.
[56] Thomposon L U, Yoon J H, Jenkins D J A, Wolwer J, Jenkins A. A. Relationship between polyphenol intake and blood glucose of normanl and diabetic individuals. Am J. Clin. Nutr. 1983, 39, 745—751.
[57] Vinson J A, Jan J, Dabbagh Y A, Serry M M, Cai S. Plant polyphenols exhibit lipoprotein-bound antioxidant activity using an in vitro oxidation model for heart disease. J. Agric. Food Chem. 1995, 43, 2687—2689.
[58] Matheis G. Whitaker J R. Modification of proteins by polyphenol oxidase and peroxidase and their products. J. Food. Biochem, 1984, 8, 137—162.
[59] Deffey S S, Stout M J. Antinutritive and toxic component of plant defence against insects. Arch Insect Biochem, 1998, 32, 3—27.
[60] Gumbmann M R, Friedman M. Effect of sulfur amino acid supplementation of raw soy flour on the growth and panceatic weights of rats. J. Nutr, 1987, 117, 1018—1023.
[61] Wu W. Recovery of proteins from potato juice. Ph. D. Thesis, University of Reading, 1992.