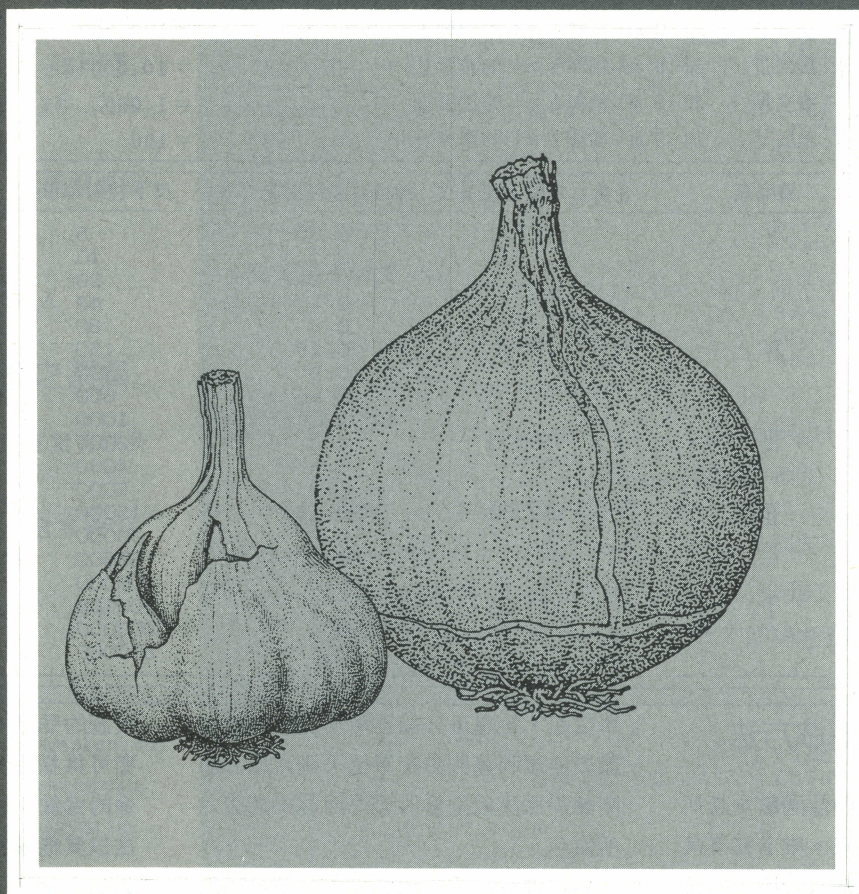


大蒜及洋葱的 化學性質



from: *Scientific American* 1985, March, P94~99

"The Chemistry of Garlic and Onions"

by Eric Block

(感謝陳國棟教授提供)

譯者 / 陳寶秀

很多奇異的硫化物是大蒜臭味的來源及切洋葱流淚之因；而這些化合物也解開長久以來大蒜與洋葱被認為具醫療特性之謎。

千特殊的硫化物是造成大蒜特有
味及導致我們因切洋葱而流淚的原
因。這些化合物也說明了長久以來特屬
蒜及洋葱的醫療特性。

化學家們一直注意具有強烈味道及
風味的物質，並且標明它們在生理
功用。經過化學家們一百多年來的
報告證明洋葱及大蒜球狀部的切片
釋放一部分低分子量的有機分子，
其硫原子是以一種自然界中少有的
形式相結合。這種分子具高活動性
且會自動地轉變成更進一步的硫化
物。此外，這些分子顯示了生物功用上
顯特徵，洋葱的催淚特性便是其中
一。洋葱及大蒜的一些抽出物具有抗
菌特性，其他的抽出物具有抗血栓形
成功能。也就是說，它們能抑制血小
板凝集（血小板和血纖維蛋白的集
聚）。簡言之，它們能防止血液形成
凝塊。

大蒜和洋葱在古時之藥療效果

大蒜及洋葱在幾千年前就已被使用
於民間療法中。The Codex Ebers是
大約於西元前一千五百年的埃及醫
藥書籍，它記載了超過八百種治療上
的藥方，其中廿二種提及大蒜對種種疾病
的療效。在心臟方面、頭痛、咬傷、寄生蟲病
及瘡癤等而言，是一種有效的藥物。

不只是埃及人，Aristotle，
Hippocrates和Aristophanes也介
紹了大蒜在醫學上的功用。羅馬的一位
作家Pliny長老，列舉了許多大蒜及

洋葱在醫療上的使用方法。西元一百年
時羅馬軍隊裡有位主要的內科醫生——
Dioscorides，他將大蒜視為驅蟲藥，
即蛔蟲的剋星。第一次奧林匹克運動會
在希臘舉行期間，大蒜便早已被運動員
視為一種興奮劑食用。在印度，大蒜便
用來做為一種洗傷口和潰瘍的外用消毒
藥水；在中國，大蒜、洋葱茶早已被認
為是治療發熱、頭痛、霍亂及痢疾的
特效藥。

■大蒜及洋葱之臨床實驗

隨著這些民間處方的流傳，使現今
對大蒜及洋葱的認可更多，證明之一為
它是可抗菌的。最近Albert Schweit-
zer也曾指出大蒜在非洲也被用來治療
阿米巴性痢疾。第二次世界大戰時，大
蒜被當作一種防腐劑以防傷口腐爛。實
驗室觀察顯示出稀釋為1/125000的大
蒜汁具有抑制Staphylococcus, Strept-
tococcus，Vibrio（包括霍亂弧菌
）及Bacillus（包括傷寒桿菌）屬細
菌生長的功能。此外，大蒜汁也顯示了
其對抗動物性致病菌、許多酵母菌及引
起陰道炎細菌等的廣大效能。

證明之二是大蒜及洋葱具抗血栓形
成之功能（這包括了舊的及新的證明）
。在法國，馬的腿部患了血栓便被餵以
大蒜和洋葱。最近，在1979年，G.S.
Sainani和他在印度Poona大學B.J.
醫學院的同事，發表了對三種熱門流行
病的研究報告，結果是消耗了不同量的
大蒜及洋葱，將會分別產生不同的實驗

結果。在印度Jain社區一群被實驗的
素食者，他們被分為吃大量大蒜及洋葱
（每星期至少50g大蒜，600g洋葱）
及少量的（每星期不超過10g大蒜，200
g洋葱）以及日常生活中全然不食此二
種食物者三組。

在不食大蒜及洋葱這組最易患血栓
，此外，在這組受試者裡，血漿中含最
多量的血纖維蛋白原（血塊形成的部分
過程是由血纖維蛋白原轉變成血纖維蛋
白所造成）。學者在1970年便已建議
使用大蒜及洋葱所抽出來的油來抑制血
小板的凝集，民間關於大蒜及洋葱的傳
說因此也似乎得到了一些信任。

■大蒜及洋葱如何產生它們的功能

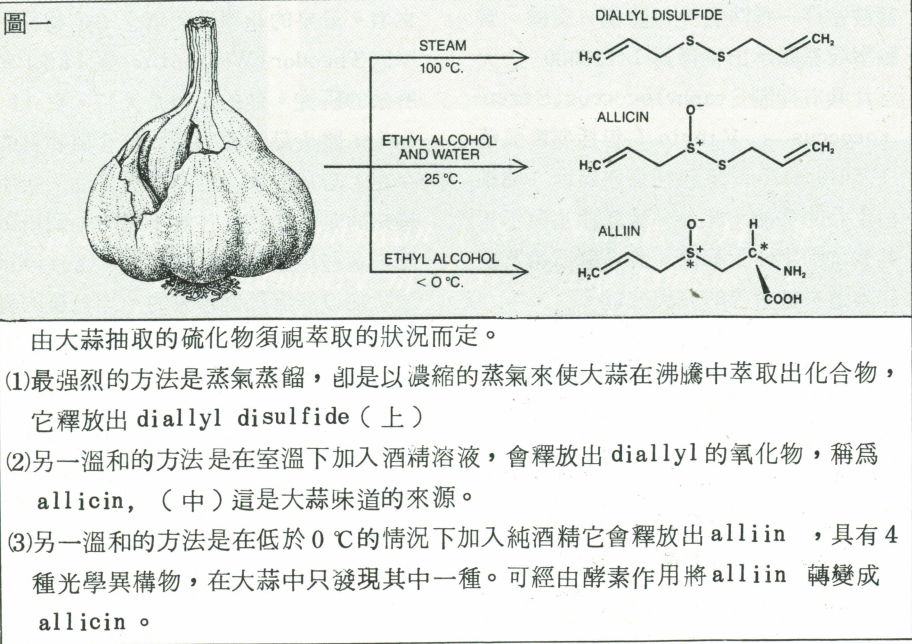
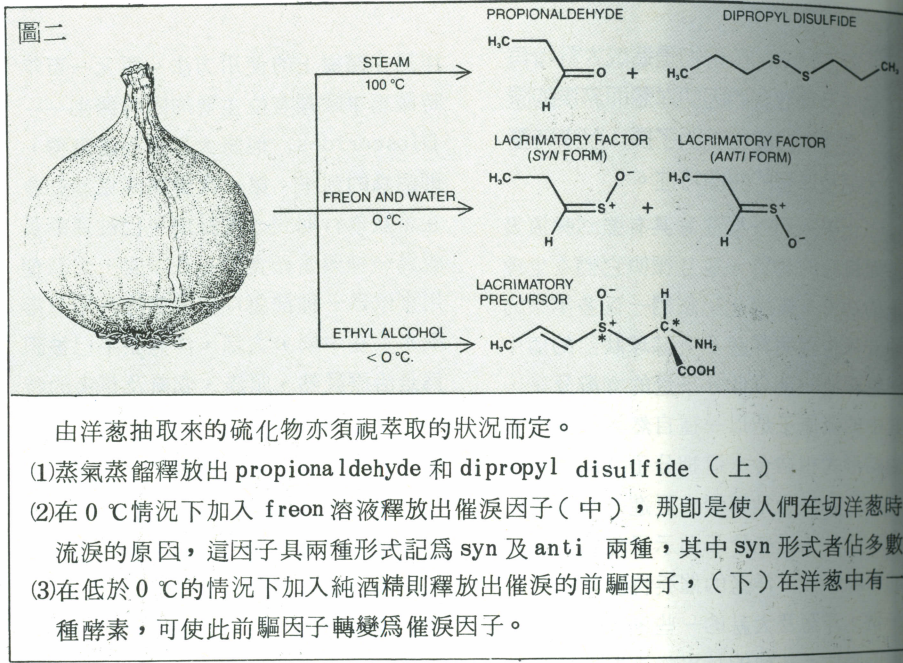
這答案應以它們物質中分子的角度
來看。最早的化學研究者之一是德國化
學家Theodor Wertheim在1844年
所做的研究。他的主題是大蒜，Wert-
heim將大蒜的魅力歸因於含硫物質的
存在，若呈液狀者則稱為大蒜油。衆所
皆知的是純產物往往被不足的知識所限
制，這些純產物是從Allium sativum
球狀部以蒸氣蒸餾得來的。因為硫的鍵
結至目前為止尚很少被研究，所以對這
類物質的研究可望能提供一些科學上的
有用成果。

1892年，另一位德國研究者，化
學家F.W. Semmler，以大蒜瓣用蒸
氣法做實驗，得到每公斤大蒜中1或2
g不好聞的油，油經轉化而產生Di-
allyl disulfide (C₆H₁₀S₂，或記為

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)，並伴隨了少量 diallyl trisulfide 和 Diallyl tetrasulfide (見圖一)。蒸氣蒸餾 5000 公斤的洋蔥產生了稍微不同的油，它結合了 Propionaldehyde ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) 和許多硫化物，包括了 dipropyl disulfide ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$)。(見圖二)。

大蒜中所含化學成分的特質及產生特有味道之機制過程

另一大蒜及洋蔥化學作用的解答，是在 1944 年由 Chester J. Cavallito 和他的同事在紐約 Rensselaer 的一家 Sterling-Winthrop 化工廠中所發現。他們證實了以較蒸氣蒸餾法不活



潑的方法能釋放出稍微不同的物質。而 Cavallito 在室溫下將酒精加於 4kg 的大蒜上，並於最後產生 6 g 的油，其化學式為 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}$ ，這種油經證實為具抗菌及抗黴的功用。在抗斑疹傷寒方面，它似乎較盤尼西林或磺胺胍有效，而在其他的情形下，其效能則較不如盤尼西林了。

在化學上，Cavallito 所發現的油是 Diallyl disulfide 的氧化物，而 diallyl disulfide 是 Semmler 在半世紀前便已分離出來的主要產物。而 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}$ 的正確化學式為 $\text{CH}_2=\text{CHS}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ，其名稱為 allyl 2-propenethiosulfinate 化學

雖然笨重冗長，但能顯示出其精確子特性，名稱的每一部分皆能傳達硫鏈段落的結構或顯示出像硫這類對整個架鏈的干擾。在 allyl 2-pyrenethiosulfinate 中 2 表示了由相鍵結的硫數起第 2 個硫的位置上雙鍵的性質。在原子或原子集團周括弧者，表示這原子或原子集團是於分子主鏈的分枝上。

雖然蒜素具有大蒜顯著的味道，大但將其切碎或壓碎便顯出這種特殊。1948 年，在 Basel 有家 Sandoz 的 Arthur Stoll 和 Ewald Seebeck 證明了為什麼。蒜素在大蒜中產當有一種酵素從無味的前驅分子中形成，而這種分子，Stoll 和 Seebeck 證明為 (+)-S-allyl-L-cysteine sulfoxide 或是 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ （其中“L”顯示了硫原子和碳原子原子鍵結時空間排列的特性）。顯然，切碎或壓碎的大蒜使一種稱為 allinase 的酵素能與蒜素的前驅分子接觸而產生作用。Stoll 和 Seebeck 給這前驅分子命名為 Alliin，佔了標準大蒜球狀部重的 24%，由與在 amino acid cysteine 上的巰基和一個氧原子相接再鍵結於硫原子所形成。Alliin 也可由大蒜中，但抽取的過程必須是平穩和緩的，產生相當細的，無色無味的針狀

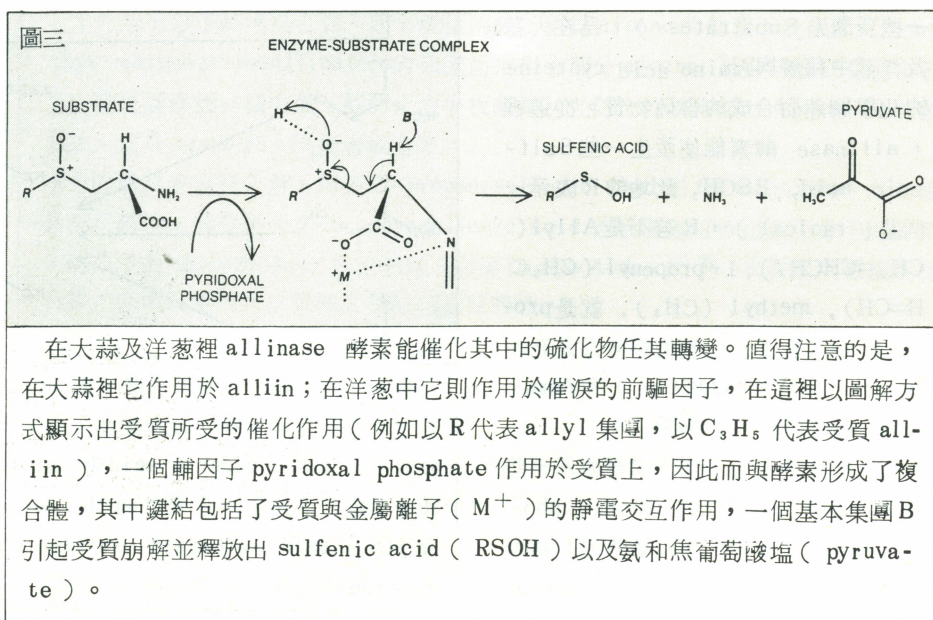
洋蔥催淚因子的產生和 Allinase 所扮演的角色

Alliin 是一種值得注意的分子，特別是它為第一個被發現的天然物質中具有在碳硫間形成不同鏡像的光學異構物。這種物質的溶液能證明其具有對極性光偏轉的能力。對 Alliin 來說，鏡像排列不同最可能在碳硫間，在 Allinase 的影響下，Alliin 分離成 2-propenesulfenic acid。酵素選擇性地作用在 Alliin 標示為 (+) 的異構物上，此 (+) 異構物是指對極性光產生順時針轉向者而言。

當大蒜的化學性質被研究的同時，洋蔥亦被研究。1961 年芬蘭生化學家 Artturi Virtanen（他得到 1945 年

諾貝爾化學獎，主要的研究是關於動物農業方面）他指出洋蔥包含了 Trans-(+)-S-(1-propenyl)-L-cysteine sulfoxide，是一種 Alliin 的位置異構物（見圖二）也就是說，它的化學成分與 Alliin 是相同的，只是結構排列不同而已。（特別是雙鍵的位置，若記為 1 則意指直接接硫的位置）Trans-(+)-S-(1-propenyl)-L-cysteine sulfoxide（或記為 L.P.）是催淚的前驅分子，洋蔥裡的 allinase 酵素將其轉化成催淚因子（或記為 L.F.）這種物質便是造成人們在切洋蔥時流淚的原因。

催淚因子的化學式為 $\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}$ ，它有超過五十種以上不同的化學結構，Virtanen 假設它真正的結構為 CH_3-



$\text{CH}=\text{CHS}(\text{O})\text{H}$ ，而不選擇其可能結構為 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHS}-\text{O}-\text{H}$ ，主因是氧原子在分子碳鏈的主鏈上故（這些化合物也叫做 Trans-1-propenesulfenic acid）另一方面，W.F. Wilkins，一位 Cornell 大學畢業的學生，他提出一種結構 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{SO}$ ，這種結構名為 propanethial S-oxide，十年後，即 1971 年，在 Union Beach, N.J.

International Flavors and Fragrances 公司的 M.H. Brodnitz 和 J.V. Pascale 證實了 Wilkins 的假設。

在大蒜中，Allinase 酵素將 alliin 轉化成蒜素；而在洋葱裡，Allinase 酵素將催淚的先驅分子轉化成催淚因子。這並不只是酵素的作用而已，在大蒜及洋葱裡，酵素只作用在一部分分子上，以化學用語來說，它們具有一些受質（Substrates），為在大蒜及洋葱中藉著與 Amino acid cysteine 的化學關連而合成的含硫物質。從這裡，allinase 酵素能使產生一些 Sulfenic acid, RSOH ，此地的 R 表示一個基（radical），R 若不是 Allyl ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$)，1-propenyl ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$)，methyl (CH_3)，就是 propyl (C_3H_7)，反應的副產品是 Pyruvate ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CO}_2^-$) 和 Ammonia (NH_3)。（見圖三）

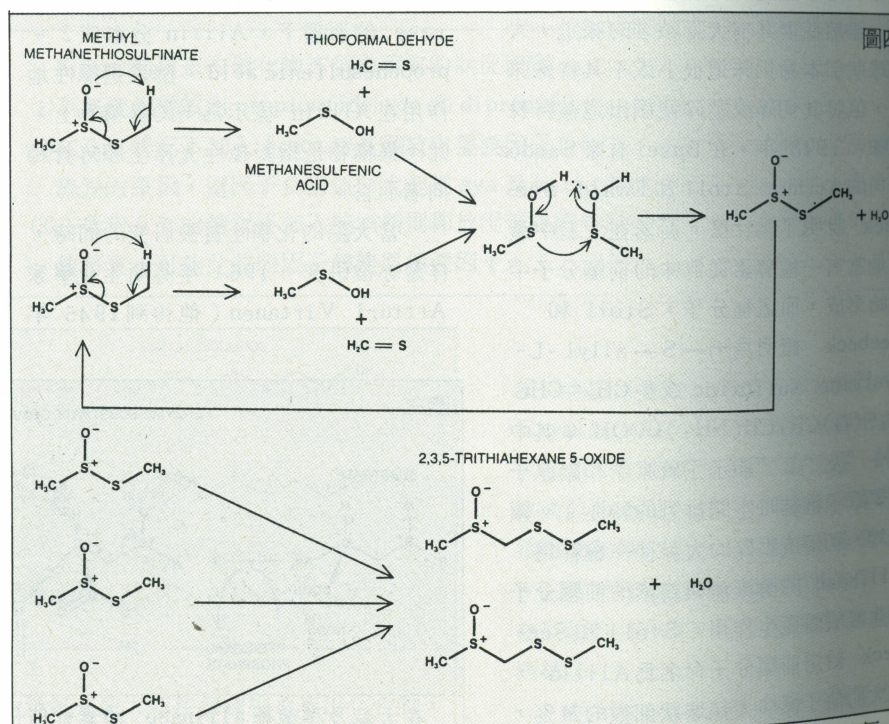
最近的研究指出反應需要加入一些物質或輔因子（稱為 Pyridoxal phosphate）來參與反應。顯然地，輔因子與受質交互作用，因此將受質轉變成

具反應作用的形式。酵素中的一種基本集團（也就是一種捕獲質子的集團）開始釋放出 Sulfenic acid；在酵素這部分的 Sulfenic acid 具高不穩定性，且會主動地產生更進一步的反應。

Eric Block 的研究及其突破性發現

我自己對大蒜及洋葱的研究工作始

於 1971 年，主要是對於蒜素更進一步的探討。我的同事和我在密蘇里大學開始了 Methanethiosulfinate ($\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{SCH}_3$) 化學成分置換的研究，這種化合物是蒜素最簡單的同素物。一方面它包括了一個化學集團 ($\text{S}(\text{O})\text{H}$) 這是形成蒜素主要化學性質的原因；另一方面，它的碳鏈較蒜素簡單。和 John

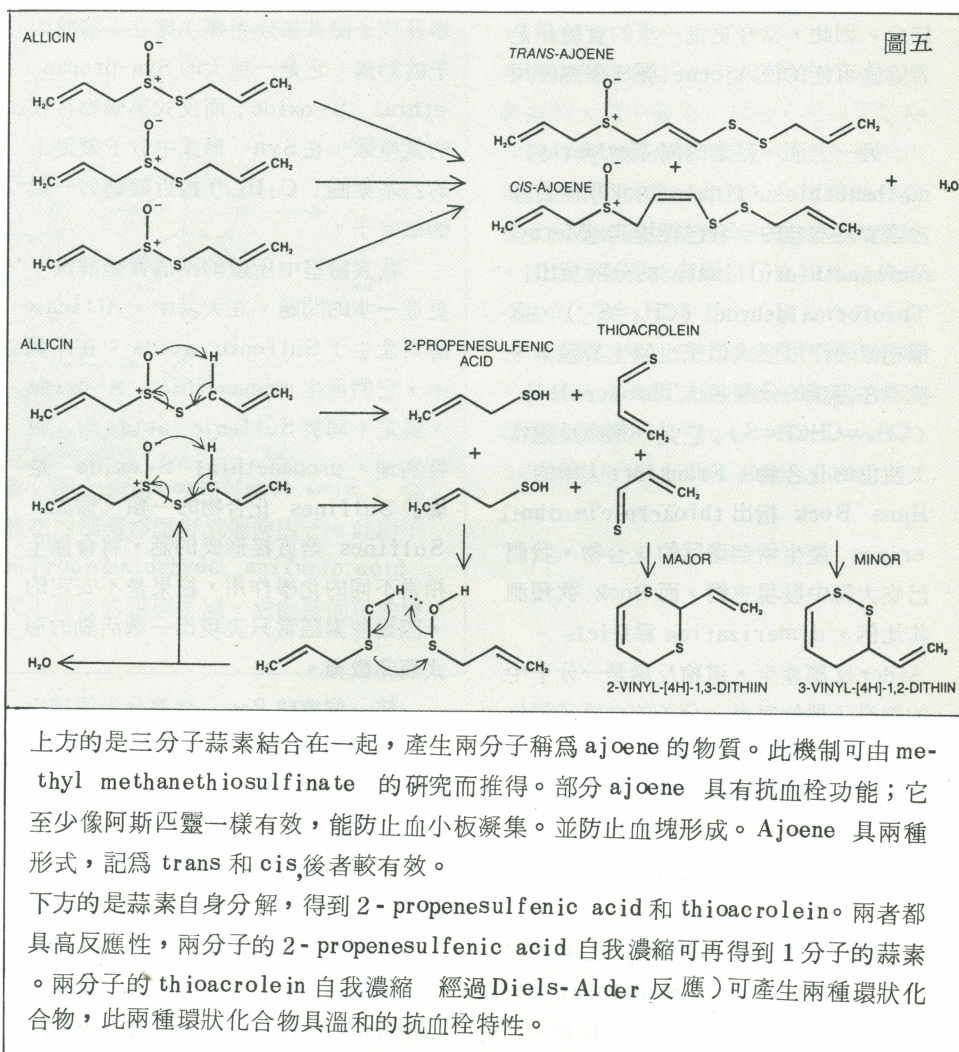


蒜素 (allicin) 的同系物，即 methyl methanethiosulfinate 的分解途徑，有助於說明蒜素本身的分解途徑，根據上方的途徑 methyl methanethiosulfinate 分解為 methanesulfenic acid 和 thioformaldehyde，後來 methanesulfenic acid 和分子結合而產生一分子的 methylmethanethiosulfinate，根據下方的途徑，三分子的 methyl methanethiosulfinate 自我濃縮而產生 2,3,5-trithiahexane 5-oxide。

Connor 一起研究，我發現了兩種不同的作用（見圖四）。其中之一作用為 Methyl methanethiosulfinate 的濃縮，得到 Methanesulfenic acid (CH_3SOH) 及 Thioformaldehyde (CH_2S)。Methanesulfenic acid 與另一分子結合成為一種相當具反應性的二聚體，使其化合（即失去一分子水）便可恢復為 Methyl methanethiosulfinate。另一作用為 Methyl methanethiosulfinate 自我濃縮產生 2,3,5-trithiahexane 5-oxide ($\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$)。

十二年後我們的研究證明了大蒜形成 ajoene 的方式及結構。Delaware 大學的 Chandra K. Jain 和 Roger W. McCarty 與在加拉卡斯化學研究中心的 Rafael Apitz-Castro 和 Maria R. Gonzalez 研究而得到了一些大蒜抽出物，對於防止血小板凝集具有特別活躍的作用。最有效的抽出物其化學式為 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{S}_3\text{O}$ 。我的同事 Delaware, Venezuela, Saleem Ahmad 和我在加州奧爾班尼的研究結果證實了此化合物的結構為 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHSSCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 或是 4,5,9-trithiadodeca-1,6,11-triene 9-oxide。我們對這些化合物命名為 Ajoene，來自 ajo（發音為 aho），為西班牙所稱的大蒜。

我早期的研究是針對 Methyl methanethiosulfinate 的自我濃縮，這方法主要是認為 ajoene 可藉由蒜素



上方的是三分子蒜素結合在一起，產生兩分子稱為 ajoene 的物質。此機制可由 methyl methanethiosulfinate 的研究而推得。部分 ajoene 具有抗血栓功能；它至少像阿斯匹靈一樣有效，能防止血小板凝集。並防止血塊形成。Ajoene 具兩種形式，記為 trans 和 cis，後者較有效。

下方的是蒜素自身分解，得到 2-propenesulfenic acid 和 thioacrolein。兩者都具有高反應性，兩分子的 2-propenesulfenic acid 自我濃縮可再得到 1 分子的蒜素。兩分子的 thioacrolein 自我濃縮經過 Diels-Alder 反應可產生兩種環狀化合物，此兩種環狀化合物具溫和的抗血栓特性。

的自我濃縮而形成。我們靠著簡單的加熱法，加熱由蒜素、水及一種有機溶劑如 acetone 等所組成的混合物（見圖五）。實驗結果顯示其具有一種抗血栓劑 ajoene，它至少具有像阿斯匹靈一般的功效。由 Delaware 和 Venezuela 與

James Catalfamo 合作研究下，認為 ajoene 的作用在於抑制血小板上的纖維蛋白原受體。更特別的是，Ajoene 的碳氫化合物，硫氧及硫硫集團與在血小板表面的化學互補集團之間具交互作用，此化學互補集團也可與纖維蛋白原

結合。因此，當今更進一步的實驗便是希望儘可能的使 Ajoene 製成藥劑使用。

另一方面，蒜素的同系物 Methyl methanethiosulfinate 的化學性質亦被證實為有益的。我已經提到過 Methyl methanethiosulfinate 的分解放出 Thioformaldehyde ($\text{CH}_2=\text{S}$)，這種相似的作用形式似乎也發生於蒜素，特別在蒜素的分解放出 Thioacrolein ($\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{S}$)，它是一種高反應性天藍色的化合物。Frankfort 大學的 Hans Bock 指出 thioacrolein dimerizes 產生兩個環狀的化合物，我們已在大蒜中發現它們，而 Bock 欲預測其比例，dimerization 靠 Diels - Alder 反應產生，這種反應是一分子中的四原子單位與另一分子的二原子單位結合形成一個環。Diels - Alder 反應在有機化學中是相當重要的。（見圖五）

■ 洋葱催淚因子的化學特性

關於洋葱方面，催淚因子已被證明為 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{SO}$ 或 Propanethial S-oxide，但這分子具有兩個異構物。Larry Revelle, Robert E. Penn 和 Ali Bazzi 在我的實驗室中做研究，爲了抽出催淚因子，他們切碎冰洋葱，置於一種溶劑中（Freon）在 -78°C 的情況下移走溶劑而產生殘留物，並且在 -20°C 真空狀態下蒸餾這些殘留物。用兩種獨立的分子分光技術（微波分光

學及核子磁共振分光學）確立了催淚因子的結構。它是一種大的 Syn-propanethial S-oxide，而反式異構物存在的量極微。在 Syn- 形式中分子碳鏈上的乙基集團（ C_2H_5 ）接近碳鏈另一端的氧原子。

我實驗室中所做的兩個實驗解決了更進一步的問題。在大蒜中，Allinase 酵素產生了 Sulfenic acids；在洋葱中，它們產生 propanethial S-oxide，這是不同於 Sulfenic acids 的。很特別地，propanethial S-oxide 是屬於 Sulfines 化合物的一類。假如 Sulfines 是直接形成的話，將會產生相當不同的化學作用，結果是不安定的，因爲酵素經常只表現出一種活動的形式而非數種。

第一個實驗 Pann 藉著分光學確立了 methanesulfenic acid（最簡單的 Sulfenic acid）的結構。與其說是 $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{H}$ 不如寫爲 $\text{CH}_3\text{S}-\text{O}-\text{H}$ 。而在第二個實驗中，Penn 和我發現當 Trans-1-propenesulfenic acid（催淚因子，根據 Virtanen）由化學方法製備時，它很快地再轉變爲 syn-propanethial S-oxide。假如我們假定（據第一個實驗）Trans-1-propenesulfenic acid 的結構爲 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHS}-\text{O}-\text{H}$ 而非 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHS}(\text{O})\text{H}$ ，那麼再排列的意思便可推論爲：它是一種內部氫原子轉移的形式（見圖六）。我們認爲在洋葱催淚因子形成的內部過程中真能產生 Sulfenic acid（1-

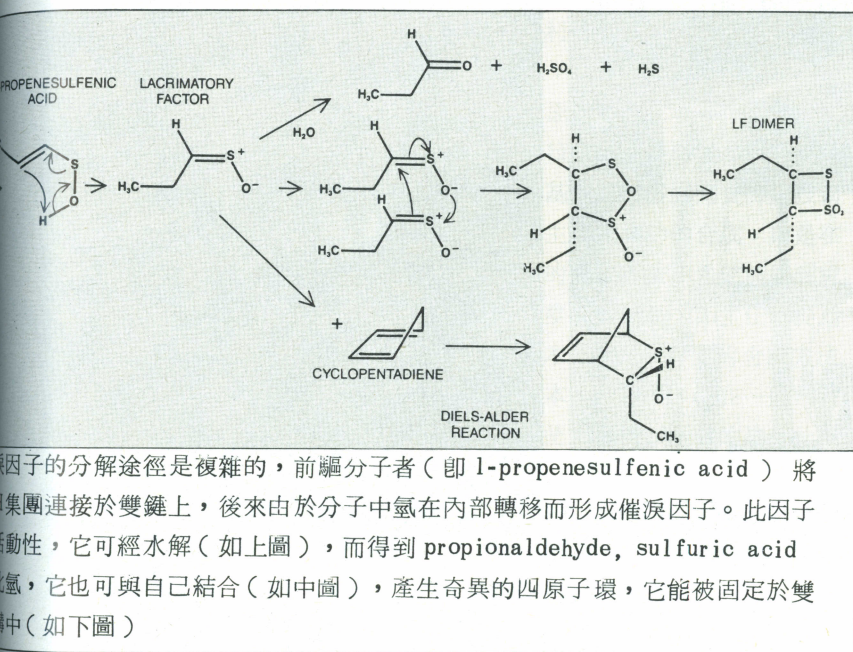
propenesulfenic acid），它後來能快速轉變成真正的催淚因子—syn-propanethial S-oxide。

在轉化中的催淚因子具有高反應性。在實驗室中，它能經水解作用而於其物質中得到 Sulfenic acid，此化合物能 dimerize 產生 L F dimer，這種奇特的結構組成一個四原子環。當 Alan Wall 和我發現時，它能和 cyclopentadiene 經過 Diels - Alder 反應。（Cyclopentadiene 是一種高反應性包含四原子的環形分子，又稱爲 diene unit。）這反應使催淚因子的 Syn 結構固定於一種雙環連結的穩定架構。

催淚因子的化學性質提供了廚房中爲減少處理洋葱時所產生不舒服感的方法，即冷凍洋葱以減少催淚因子的揮發；在流水下去洋葱皮是爲了以水冲掉此因子，因爲催淚因子是水溶性的。

爲何要以化學儀器由自然界的大蒜及洋葱中製造蒜素及催淚因子？因爲蒜素與抗生素一般具抗菌性，它能防止大蒜植株在其球狀部被蟲咬而腐爛，並且催淚因子對一些動物而言是具刺激性的又令人厭惡的，所以，它也有存在的價值。

仍有關於大蒜中一些具抗血栓特性分子的問題存在，我的同事和我曾於脫水後的大蒜粉末中發現 ajoene 或環狀抗血栓化合物，也不曾於藥丸，油萃取物或其他專賣大蒜食品的物品中發現。較合理的解釋爲大部分這些產品的製造是起始於大蒜的蒸氣蒸餾，因此，當



今欲得大蒜有益功效最好的方法只能由新鮮的大蒜中獲得。當然，光以大蒜及洋葱的混合製劑來自我治療並不能取代現代醫學的診斷及治療。一般常識即認為大蒜及洋葱的特殊氣味會使別人察覺，因為大蒜及洋葱顯出了在攝取時殘留不去的信號，主要是由於硫化物進入血液，並藉空氣發散或呼吸間而發現它們。對於大蒜的優缺點摘要記載得最詳盡的或許要算 Sir John Harrington 於 1609 年所著 “The Englishman's Doctor” 一書了。

Selected Readings

1. Characterization of a potent inhibitor of platelet aggregation and release reaction isolated from *Allium sativum* (garlic). Mohammad, S. Fazal; Woodward, Stephen C. (Sch. Med., Univ. Utah, Salt Lake City, UT 84132 USA). *Thromb. Res.* 1986, 44(6), 793-806 (Eng).
2. Effect of diallyl disulfide on the hepatic glutathione S-transferase activity in rat: diallyl disulfide effect on the glutathione S-transferase. Huh, Keun; Lee, Sang II; Park, Jong Min; Kim, Seok Hwan (Coll. Pharm., Yeungnam Univ., Gyongsan. 632 S. Korea). *Arch. Pharmacol. Res.* 1986, 9(4), 205-9 (Eng).
3. Garlic: molecular basis of the putative 'vampire--repellent' action and other matters related to heart and blood. Jain, Mahendra Kumar; Apitz-Castro, Rafael (Dep. Chem., Univ. Delaware, Newark, DE 19716 USA). *Trends Biochem. Sci.* (Pers. Ed.) 1987, 12(7), 252-4 (Eng).
4. Screening of diphenylamine as an antihyperglycemic in certain edible plant organs. Karawya, M. S.; Khayyal, S. E.; Farrag, N. M. (Fac. Pharm., Zagazig Univ., Egypt). *Egypt. J. Pharm. Sci.* 1984 (Pub. 1986), 25(1-4), 21-5 (Eng).
5. Phosphatase activity associated with the roots and the rhizosphere of plants infected with vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi. Dodd, J. C.; Burton, C. C.; Burns, R. G.; Jeffries, P. (Biol. Lab., Univ. Kent, Canterbury/Kent, UK CT2 7NJ). *New Phytol.* 1987, 107(1), 163-72 (Eng).
6. Clastogenic and turbagenic effects of organophosphorus pesticides on *Allium cepa* root meristems. Rao, B. V.; Sharma, C. B. S. R.; Rao, B. G. S. (Dep. Bot., Andhra Univ., Waltair, 530 003 India). *Proc. - Indian Acad. Sci., Plant Sci.* 1986, 96(4), 303-9 (Eng).
7. Depressed metabolic activity of vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi after fungicide applications. Kough, J. L.; Gianinazzi-Pearson, V.; Gianinazzi, S. *New Phytol.* 1987, 106(4), 707-15 (Eng).