

精油的化學

◎中興大學森林學系·蘇裕昌 ◎林業試驗所木材纖維組·何振隆

前言

人類運用精油已有數千年的歷史，精油一詞最早由Paracelsus氏於16世紀所命名，其意指蔬果香味之精髓，且Paracelsus氏指出，其組成分為一群複雜的化合物，其性質及成分決定於植物體的種類、栽植條件、季節及收穫前的處理。人類首度使用精油之風氣，為從古埃及時代開始，主要為利用雪松(Cedarwood)、沒藥(Myrrh)等精油來保存屍體，事實上，此二種精油的抗菌性、利尿、鎮靜等功效已被人們所認同。而至今日，隨著時代的進步，目前相當受歡迎的芳香療法(Aromatherapy)，即為利用草本或木本植物之精油，藉沐浴、按摩或吸入等方式來改善人們的身心健康或預防及治療疾病。總之，許多精油的效果已被國內、外學者研究，且大部份具芳香性樹種的精油已證實具有殺菌、醫療等功效，對人們的身體有相當大的益處；另外，對於振奮精神、舒緩緊張情緒、鎮靜神經等方面亦有正面的效果。然而精油的益處如此之多，但其基本組成分為何、如何取得、如何分析等詳細內容，仍有相當部份有待進一步探討。本文章即歸納及介紹精油之基本化學組成分及結構，並整理精油之萃取方法、成分分析法及其可能用途等以供參考。

精油的化學

現今，物質生活進步，精油已經成了十分普遍的商品，很多人都買過精油，但是，精油到底是什麼？簡單的說，精油就

是從植物中萃取出來特殊的香味物質，這些成分主要是由異戊間二烯(Isoprene)為構成單元所組成之萜類(Terpenoids)，其中單萜類(Monoterpenoids)、倍半萜類(Sesquiterpenoids)具有高揮發性並具有特殊香味，而這些成分，有許多文獻證實具有抗氧化、抗菌及抗發炎等活性。然而，如何萃取精油，且其組成分如何分析呢？以下即予以探討。

(一)精油萃取方法

精油萃取方法常見的有：水蒸餾法(Water distillation)、水蒸氣蒸餾法(Steam distillation)、有機溶劑萃取法(Organic solvent extraction)、同時水蒸氣蒸餾－有機溶劑萃取法(Simultaneous steam distillation-extraction, SDE)、冷吸法(Enfleurage)、壓榨法(Expression)、超臨界流體香精油萃取法(Supercritical fluid extraction, SFE)及微波抽取法(Microwave extraction)等。

水蒸餾法為香料工業取得精油最普遍的方法。此法是將植物體與水混合加熱，植物體的精油可隨著水蒸氣一起餾出，精油和水蒸氣冷卻後，因精油比重較水小而留於上層，將兩者分離即可取得精油。水蒸氣蒸餾法為將植物體與水分開，蒸餾時利用水蒸氣直接通過植物體而將精油餾出，冷卻後即可獲得精油。

上述兩種方法，因在高溫下進行精油萃取，可能會使精油產生變質，即其成分產生異構化(Isomerization)、皂化(Saponification)及重排(Rearrangement)等反應。故一般若使用有

機溶劑萃取時，溫度不會超過40°C，所以比較不會受高溫影響而產生變質。至於溶劑的選擇則需考慮極性大小、沸點高低及安全性之外，溶劑萃取所得到的粗精油成分亦可能會包含許多非精油成分的部分，因此，必須再使用同時水蒸氣蒸餾—有機溶劑萃取法取得其中的揮發性成分，再進行分析，即可避免上述的困難。

吸附法容易使精油無法保存天然香味，常用於花中香精的萃取；壓榨法較適用於果皮富含精油的水果，如柑橘及檸檬等，目前商業上即使用此法。超臨界流體香精抽取法的優點是萃取快速，所需時間短，適於熱不穩定性成分的取得，且其二氧化碳價格便宜，無毒性，無爆炸危險，無腐蝕性，適合於食品工業應用，缺點是設備成本價格高。

微波抽取法為利用微波爐萃取精油，所需的時間少，且僅需少量試樣且適合應用在分析不同部位及不同採收季節精油成分的分析。

(二) 萜類化合物(Terpenoids)

前述提到精油化學組成分為萜類一部份，而萜類化合物主要是以異戊間二烯($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$)為構成單元，以2個或多個碳素單元(C_5)所形成之化合物，稱之萜類化合物。他們的分類是依據其含 C_5 單元的數目而定(表1)：單萜類(C_{10})即含2個 C_5 、倍半萜類(C_{15})即含3個 C_5 、二萜類(Diterpenoids)(C_{20})即含4個 C_5 、二倍半萜類(Sesterterpenoids)(C_{25})即含5個 C_5 、三萜類(Triterpenoids)(C_{30})即含6個 C_5 、四萜類(Tetraterpenoids)(C_{40})即含8個 C_5 。



圖1 水蒸餾法萃取裝置(李淑靜 攝)



圖2 水蒸氣蒸餾法萃取裝置(李淑靜 攝)

表1 萜類之分類

Number of isoprene units	Carbon number	Name or class	Occurrence
2	C ₁₀	Monoterpenoids	Essential oils
3	C ₁₅	Sesquiterpenoids	Essential oils, Resins
4	C ₂₀	Diterpenoids	Resins, Bitters
5	C ₂₅	Sesterterpenoids	Resins, Bitters
6	C ₃₀	Triterpenoids	Resins, Bitters, Latex
8	C ₄₀	Tetraterpenoids	Green tissue, Roots, Fruit
N	C _n	Polyisoprene	Rubber

(1) 單萜類

單萜類為由2個異戊間二烯單位組合而成的C₁₀化合物，其大部分為來自高等植物，而相當多之單萜類也於藻類、海底微生物及昆蟲中被發現。其結構可依其環狀之結構分為三組：開環單萜類(Acyclic monoterpeneoids)、雙環單萜類(Bicyclic monoterpeneoids)以及單環單萜類(Monocyclic monoterpeneoids)(圖3)。其中，開環狀單萜類中Myrcane，單環單萜類的*p*-Menthane和Iridane，及雙環單萜類的Thujane、Carane、Pinane和Bornane之骨骼為經常出現的。而有些單萜化合物如：Furanoid和Pyranoid則為是Myrcane骨架與氧結合而獲得。

(2) 倍半萜類

倍半萜類為由3個異戊間二烯單位組合而成的Farnesyl或Nerolidol具15個碳素(C₁₅)的化合物，出現於許多不同有機體中。最近二十年，因分析技術的進步，利用新穎的光譜分析方法，更可鑑定出許多倍半萜類化合物。其結構於化學分類上，與單萜類相似，係依據環狀結構分成四類(圖4)：開環倍半萜(Acyclic sesquiterpenoids)，單環倍半萜(Monocyclic sesquiterpenoids)，雙環倍半萜(Bicyclic sesquiterpenoids)，及Sesquiterpenoids lactones，而四類中較為常見的構造有：開環倍半萜中Farnesol及Nerolidol等，單環倍半萜中γ-Bisabolene及Abscisic acid等，雙環倍半萜中α-Cadinene、β-Selinene及β-Eudesmol、Caryophyllene等，Sesquiterpenoids lactones中Xanthinin、Santonin等。

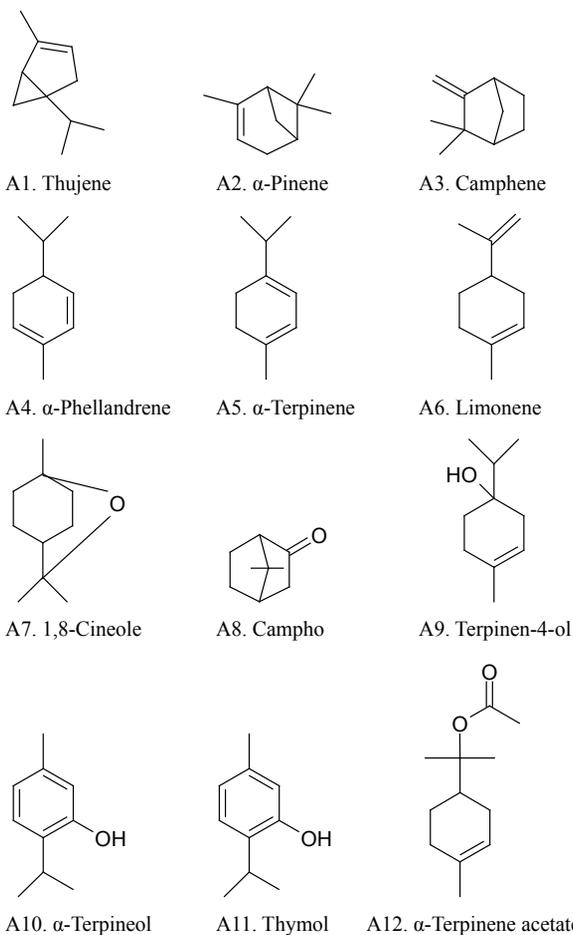


圖3 常見單萜類結構式

精油成分分析

精油成分分析技術中，常用的分析方法有氣相層析技術、高液相層析技術、超臨界液體層析、薄層層析術、核磁共振光譜術等方法，其中以氣相層析技術為最常採用的分析方法，故以下即介紹氣相層析技術。

氣相層析技術係在充滿填充物之管柱內，以遞載氣體(Carrier gas)將氯化之混合物

展開分離的方法，而遞載氣體有氮氣、氬氣等種類。其偵測器有很多種，包括熱傳導型偵測器(Thermal conductivity detector, TCD)，火焰離子化偵測器(Flame ionization detector, FID)以及電子捕獲型偵測器(Electron capture detector, ECD)等。若將GC與質譜儀技術(Mass spectrometry, MS)結合成GC-MS，則為分離及鑑定複雜混合物成分的極佳技術。1970年所發展之GC-MS技術，現已十分成熟，又近年來電腦軟硬體之技術突飛猛進，更使層析後各波峰面積之量測及大量試樣資料之處理分析等工作簡化許多。

於化合物之鑑定及定量分析技術，有以下方法：

1. 鑑定分析

a. Kovats retention index system

依據滯留索引系統(Retention index system)，做鑑定化合物的參考資料，其中最簡單的方法為依據GC圖譜中所提供各組成分之滯留時間進行分析。而這些特徵可有多種方式記錄：

- (I) 滯留時間 t_R (Retention time t_R)：為自打入GC至未知化合物積分波峰之時間。
- (II) 修正滯留時間 t'_R (Adjusted retention time t'_R)：為 t_R 減去溶劑所出現時間。
- (III) 相對滯留時間 t_{RR} (Relative retention time t_{RR})：為 t_R 對標準品所出現時間之比值。但此法於相對滯留時間 t_{RR} 雖可判斷其化合物，但其所有條件必須相同，造成操作者不便。

故現今使用最為廣泛的為Kovats retention index system，其為使用了同質系的n-alkanes系列的標準品為基準，對於未知

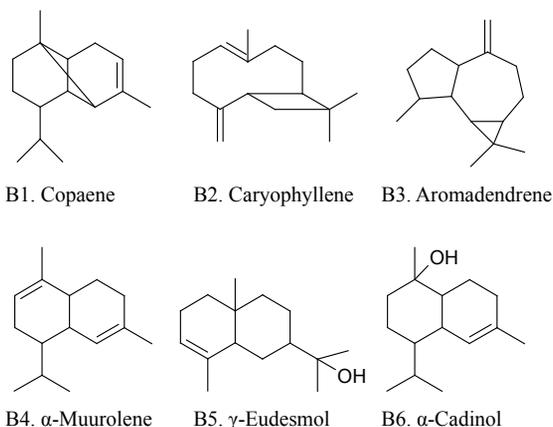


圖4 常見倍半萜類結構式

化合物(Ix)之retention index之計算公式為：

$$I_x = 100N + 100n \frac{\log t'_{R(x)} - \log t'_{R(N)}}{\log t'_{R(N+n)} - \log t'_{R(N)}}$$

$t'_{R(N)}$ 和 $t'_{R(N+n)}$ 為碳數N及N+n之n-alkanes修正滯留時間，但未知化合物X之滯留時間必須介於碳數N及N+n之n-alkanes之滯留時間。

$t'_{R(x)}$ 為未知化合物X之修正滯留時間。

b. Mass-spectral library data

即以氣相層析-質譜儀所得之裂解質譜，比對Mass-spectral 資料庫，如：NIST (National Institute of Standards and Technology) 及 Wiley 資料庫等，以鑑定各吸收峰之各化合物。

c. 標準品比對法

將適量標準品以同樣條件注射至GC-MS內，並比對其滯留時間，以確定是否為此化合物。再將標準品加入樣品內，再以同樣條件注射至GC-MS內，以比對其相同之Peak是否增強，才可將此化合物鑑定。

2. 定量分析

a. FID response

為將GC層析後圖譜之各吸收峰的FID response或ECD response之積分面積百分率予以定量。

b. Response factor

利用上述a方法定量之缺點為：不同化合物之FID response或ECD response不能推測為相同的(包括同系列之化合物)，故其各吸收峰所得之積分面積應乘於係數才可比較各化合物含量。Dietz 於1967年提出每一化合物有其Response factor，其算法為：

$$\text{Response factor} = \frac{\text{Compound weight}(\mu\text{g})}{\text{Peak area}(\mu\text{V} \cdot \text{S})}$$

即將已知之標準品重量除以所得之積分面積，即得Response factor。求出各個化合物之Response factor後，再利用各吸收峰之積分面積，求出各裂解產物重量，再除以化合物本身之分子量，即得化合物之莫耳數。

精油的功能及應用

芳香植物之精油可多方面運用，如：食品方面之應用、香皂、香水及化妝品等工業之生產應用、醫藥等用途，故精油為一多用途之植物抽出成分，以下即探討精油之用途：

(1) 食品上之應用

芳香植物精油應用於食品上主要當作為香料、食品添加物、抗氧化劑等等。如肉桂(Cinnamon)，其可用於製造糖果、點心、冰淇淋、飲料、口香糖及糕點等。而肉桂粉為中國五香粉之一，可當香料。

(2) 化妝品工業之應用

於化妝品工業之應用大都為香水、香皂、沐浴乳等等。如：香水樹(*Canica albi-ca*)，其葉精油可做為香水。而茶樹(Tee tree)、百里香(Thyme)等精油，因其抗菌性強，故常用來做為抗菌香皂及抗菌沐浴乳等。

(3) 醫藥之應用

於醫藥之應用有化痰劑、鎮靜劑、消炎等等。如桉樹精油因其抗菌性強，故可應用於醫藥方面，如治療咳嗽(Cough)、肺炎(Pneumonia)、結核病(Tuberculosis)、上呼吸道感染(Upper respiratory tract infections)、發燒(Fever)及皮膚病(Skin diseases)等等。

(4) 其他方面應用

為可作為矯味芳香劑，如薄荷(Peppermint)味牙膏、牙線、漱口水、喉糖等。而肉桂可當煙草香料之基礎。

結語

精油為木材抽出成分中，佔重要之地位，且有些樹種之精油化合物已證實具抗菌、醫療等功效。於過去，因受限於分離技術及鑑定儀器設備，並不能對具有效藥效之成分予以分離及鑑定，並了解其作用機制，但隨著技術與儀器的進步，分離、純化、收集這些具生物活性之植物成分，並鑑定結構及嘗試了解其作用機制定能對此類成分之應用增加其可行性。使森林之原有功能，提升至森林非林產物的利用，如轉變為森林之健身及醫療等功能，並使森林於永續經營利用的原則下，提升森林林產物之價值，同時亦發揮林木多目標利用的功效。⊗