

# 精油與抗氧化作用

◎中國醫藥大學藥物化學研究所·廖志中、黃元照

## 前言

大自然孕育人類的生命，亦也提供種種食物、醫療等珍貴的資源供人們利用，例如動植物所含之精油。人類使用精油的起源雖已難考證，然而在許多的宗教或民族的各種儀式或慶典中，總是會利用到自植物或動物體中所提煉出來的香料來增添儀式神秘的氣息，如同眾多的神話故事或聖經故事當中的記載一般。這些神秘的精油、香料，除了在情緒上使人振奮精神、消除疲勞，亦進一步能使人們平撫沮喪、幫助睡眠、紓解壓力；在適當的使用下，則可進一步的用於防腐殺菌，消炎驅蟲等醫療用途。在十六世紀時的法國，有些人們習慣戴一種含有薰衣草及當地各種藥草的香料手套，結果這些有戴香料手套的人對於當時一些流行疫疾的抵抗力較一般人為高，使得當時有許多商人紛紛改行專門生產香料精油；這類精油也曾幫希臘人抵禦了一場流行病，從此之後，以精油為中心的芳香療法遂引起了人們的注意，而流傳到各地。

另一方面，自工業革命之後，超大型都會的興起，人類明顯的群聚現象以及自然環境的破壞，更造成了疾病的快速傳遞，甚至一些新型態的現代社會疾病的發生。面對如此的生活型態，基於近代科技的進步、醫療知識的快速累積，人們除了一般生活品質的提升外，也逐漸注重到醫療、預防醫學、日常生活保健等生活品質的要求。各民族的傳統草藥(folk medicine)有其獨特的使用淵源、

歷史，因此，植物性來源的替代醫療產品，如芳香療法，又再度受到了世人的重視。

其中，精油的功效在許多古代文明民族，如中國、希伯來、阿拉伯與印度等所記載的醫療典籍中，都具有舉足輕重的地位，一直到近代替代療法(alternative medicine)的興起，精油不論在傳統醫學及替代、天然療法中皆扮演著不可忽視的角色。然而，什麼是精油呢？精油又是由何種化合物所組成的呢？在精油的種種功效中，精油又扮演著何種角色呢？以下我們便一一的來解釋這些問題。

## 精油的組成

精油(essential oils)又稱揮發油 (volatile oils) 或醚性油 (ethereal oil)，是一類具有芳香氣味的油狀液體總稱，為植物生理或病理性的分泌、且具有特定氣味的物質。精油通常存在於芳香植物的花、根、莖、枝、木、皮、果、籽等部位的腺毛、油室、油管、分泌細胞或樹脂道中，大多數為油滴狀存在，也有些與樹脂、黏液質共同存在。然在不同的植物體，精油的存在部位亦各不相同，有的全株植物皆含有精油，有的則在花、果、葉或根莖部分的某一器官中含量較多，隨植物品種不同而有所差異。即使是同一植物用藥部位不同，其所含精油的組成成分也有所差異。一般來說，精油分布在植物界的範圍相當廣泛，常見於種子植物如菊科、芸香科、唇形科、繖形科、薑科、馬鞭草科等等。

精油的組成相當複雜，一種精油常常由數十種至數百種複雜的有機分子所組成，

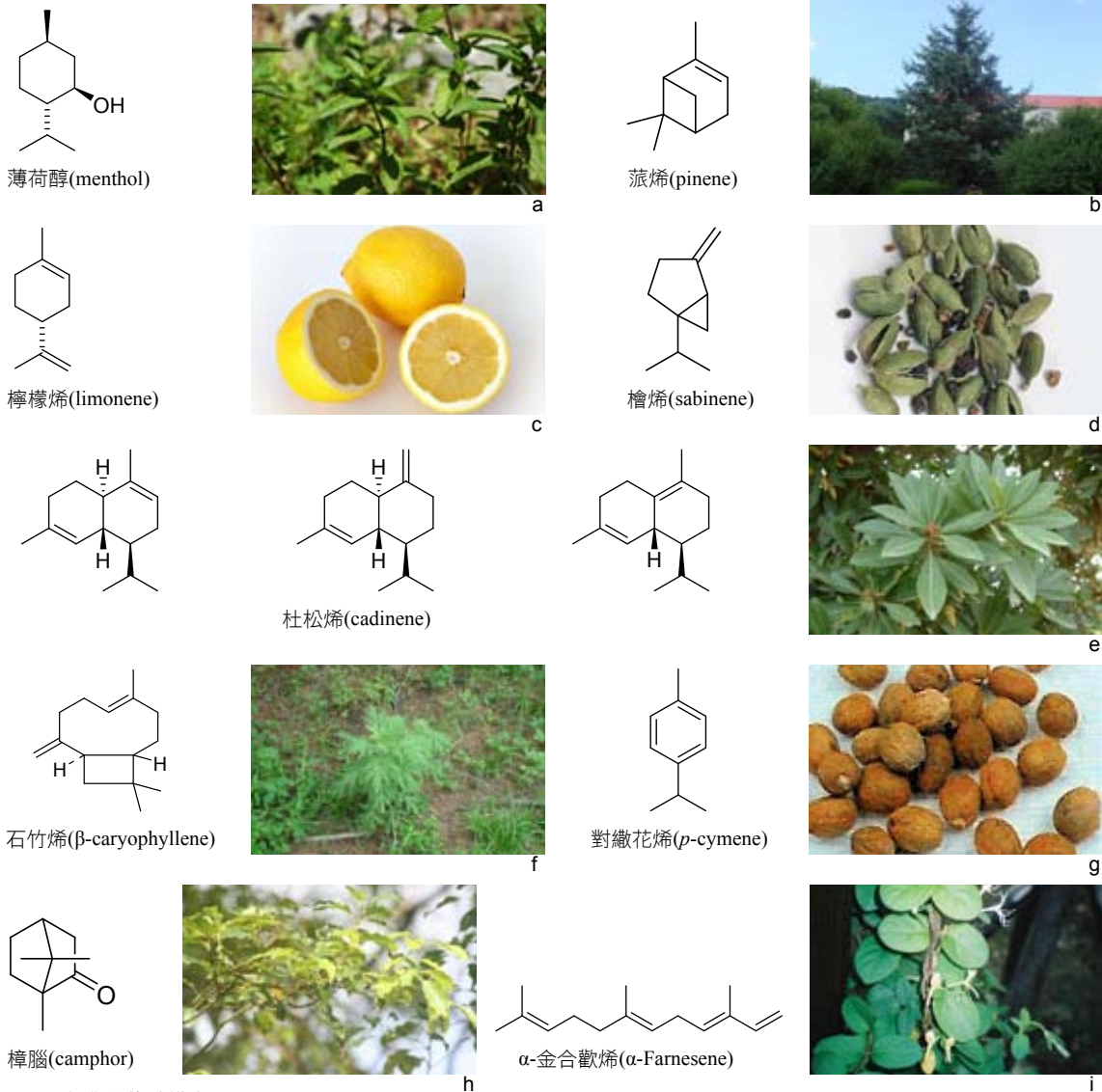


圖1 萜類化合物結構介紹

<sup>a</sup>薄荷, <sup>b</sup>雪松, <sup>c</sup>檸檬, <sup>d</sup>小豆蔻, <sup>e</sup>楊梅, <sup>f</sup>艾草, <sup>g</sup>肉豆蔻, <sup>h</sup>樟葉, <sup>i</sup>金銀花; 部分圖片引用自維基網站

藉由氣相層析法(GC)、高效能液相層析法(HPLC)、氣相層析質譜儀(GC/MS)、氣相層析紅外線光譜儀(GC/IR)以及核磁共振光譜(NMR)等儀器的發展, 才能將這些分子加以分離、鑑定與定量。構成精油成分的有機分子, 大多由萜類化合物(terpene compounds)的單萜類化合物所組成。單萜類化合物能以非環、單環及雙環之碳氫類或其氧化衍生物, 如: 醇、醛、酮、醚、氧化物及酯類

等存於自然界中。此外, 尚有倍半萜類化合物(sesquiterpenes); 另一個精油的主要組成成分則是丙苯酸酯類之芳香族化合物, 此類化合物通常含有 $C_6$ 苯環並接有 $C_3$ 丙烷支鏈。於揮發油中之丙苯酸酯, 大多屬於酚類(phenols)或酚醚類(phenol ethers)化合物。在某些情況下, 丙苯酸酯的丙烷支鏈會縮短而形成 $C_6-C_1$ 結構, 如vanillin, 或 $C_6-C_2$ 結構, 如phenylethyl alcohol。下列列舉精油代表性

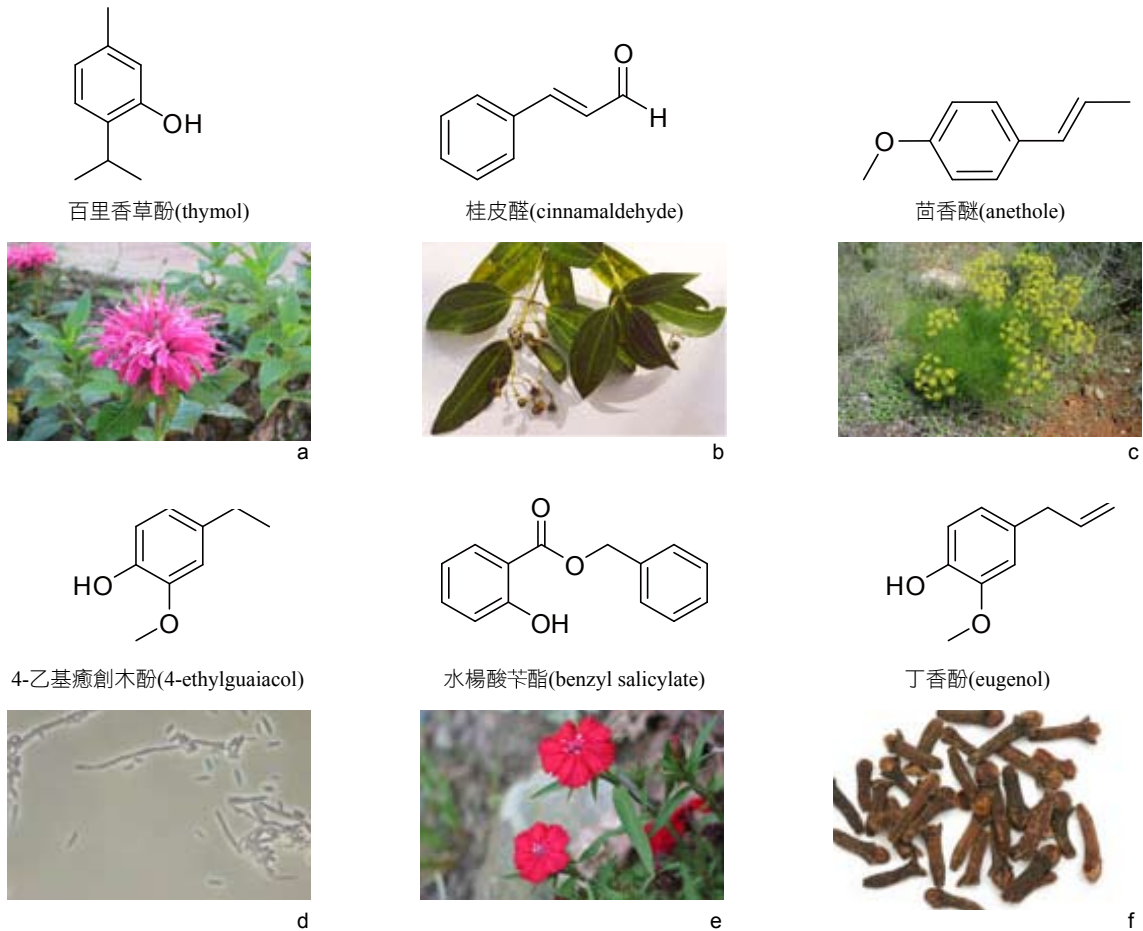


圖2 芳香族化合物結構介紹

<sup>a</sup>美國薄荷，<sup>b</sup>錫蘭肉桂，<sup>c</sup>茴香，<sup>d</sup>酒香酵母，<sup>e</sup>石竹科植物，<sup>f</sup>丁香；部分圖片引用自維基網站

之萜類化合物，丙苯酸酯及縮短的丙苯酸酯 (abridged phenylpropanoids)之芳香族成分。

1. 萜類化合物：主要是單萜、倍半萜及他們的含氧衍生物，而且含氧衍生物多半是生物活性較強或具有芳香氣味的主要成分。如薄荷油含薄荷醇(menthol)8%左右；松節油中含有58-65%的 $\alpha$ -蒎烯(pinene)和30%的 $\beta$ -蒎烯；樟腦油含樟腦(camphor)等。檸檬烯(limonene)為分佈最廣的單環單萜類，存在於柑橘、薄荷、肉豆蔻、藏茴香、小豆蔻以及胡荽等。對羥花烯(*p*-cymene)亦為重要之單環單萜碳氫類化合物，存在於胡荽、麝香、桂皮及肉豆蔻。檜烯(sabinene)為一種雙環單萜化

合物，存在於小豆蔻及檸檬油。月桂烯(myrcene)是一種非環單萜類化合物，存在於楊梅、麝香、檸檬及肉豆蔻。畢澄茄烯(cadinene)是一種典型之雙環倍半萜類(sesquiterpene)化合物，存在於畢澄茄及杜松焦中。石竹烯( $\beta$ -caryophyllene)是一種雙環倍半萜類化合物，存在於苦艾、薄荷、桂皮及丁香油(圖1)。

2. 芳香族化合物：常見的有百里香草酚(thymol)、桂皮醛(cinnamaldehyde)、茴香醚(anethole)、丁香之丁香酚(eugenol)、石竹屬植物康乃馨所含之水楊酸苄酯(benzyl salicylate)與酒香酵母於啤酒發酵過程產生之4-乙基愈創木酚(4-ethylguaiacol)之醚類等(圖2)。

3. 脂肪族化合物：一些小分子脂肪族化合物在精油中常存在。如正庚烷(*n*-heptane)存在於松節油中；另外麝香(muscone)來源於中國西南、西北部高原和北印度、尼泊爾、西伯利亞寒冷地帶的雄性麝鹿的生殖腺分泌物，以及靈貓香(Civer)採自中國長江中下游和印度、菲律賓、緬甸、馬來西亞等地之靈貓肛門及生殖器之間的2個囊狀分泌腺所分泌的黏稠物質(圖3)。

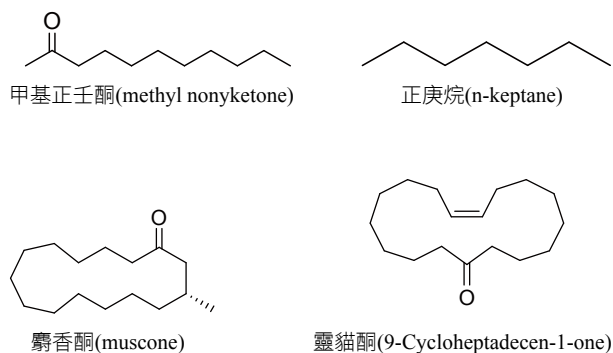


圖3 脂肪族化合物結構介紹

4. 其他類化合物：除上述三種化合物外，還有一些揮發油狀物質，如芥子油(mustard oil)、大蒜油(garlic oil)等等，也能隨水蒸氣蒸餾，因此也被視為精油。

### 精油的提取

精油在一般氣溫下置於空氣中即可揮發，亦可隨水蒸氣蒸發而獲得。因此，精油萃取方法的選擇相當重要，因為這會影響到精油最後的品質與其醫療應用價值。事實上，各種萃取方法得到的精油各有不同，即使是同一植物經過不同的過程所萃取出來的成分往往會有所差異。

一般精油萃取的方法可分為以下幾種：

1. 蒸餾法：是目前最常被用來萃取精油的方法，主要是利用精油可隨水蒸氣蒸餾出來的特性來提取植物中的精油成分。讓蒸氣通過藥材而通過接在蒸餾槽頂端的蒸汽管把揮發油帶到冷凝鍋中，收集而得(圖4)。工業上精油的獲得常藉由蒸汽蒸餾對植物含油脂部位進行精油提取，如水蒸餾法(water distillation)、水蒸氣蒸餾法(water and steam distillation)、直接蒸氣蒸餾法(direct steam distillation)以及先進行酵素水解配糖體後再進行蒸餾法獲得配糖體揮發油(glycosidic volatile oils)等。然水蒸餾法適用於不受煮沸破壞之乾燥植物，如松節油(Turpentine oil)可用此法製得；水蒸氣蒸餾法適用於會被煮沸破壞之乾燥或新鮮植物，桂皮(Cinnamon)及丁香(Clove)可用此法製得；直接蒸氣蒸餾法適用於新鮮植物生藥，薄荷(Peppermint)及綠薄荷(Spearmint)可用此法製得；另外，配糖體揮發油的取得，即為將生藥成分先以酵素水解，再以蒸氣蒸餾而得，如苦杏仁中的苦杏仁配糖體(amygdalin)以苦杏仁酵素(emulsin)水解，再以蒸氣蒸餾，可得揮發油，又如黑芥子中的黑芥子配糖體(sinigrin)以芥子酵素(myrosin)水解，即可得揮發性芥子油(volatile mustard oil)。然其缺點為在蒸汽蒸餾期間，揮發油中的某些成分會招致水解，或者其它成分會因高溫而分解變質。
2. 冷壓法：有些揮發油被蒸餾即易分解變質，而通常使用壓榨法(expression)或其它可能的機械方法以獲得。此法適用於新鮮的檸檬、柑橘等富含精油的原料，

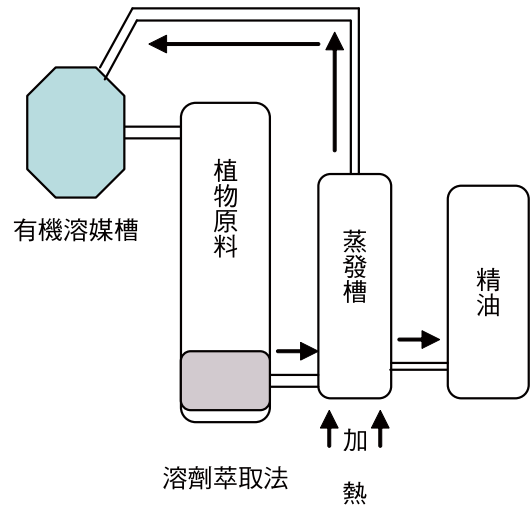
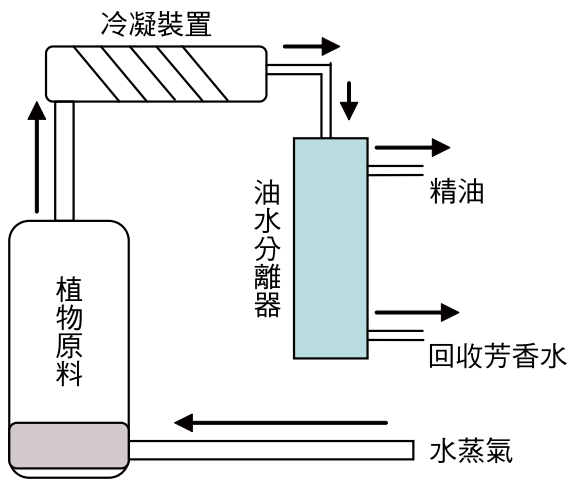


圖4 蒸餾法與溶劑萃取法

經由壓擠或磨碎的方式處理後再收集檸檬油(Lemon oil)及柑橘油(Citrus oil)。在美國，工業上利用埃庫爾冷榨法(ecuelle method)獲得柑橘油。冷壓法之缺點是較容易溶出原料中的非精油類物質。

3. 抽提法：對不宜用水蒸氣提取的精油原料，可以直接利用有機溶劑進行浸取。在香水工業中，大部份現代精油的生產是藉由像石油醚或苯等揮發性溶媒做為溶媒系統的浸取抽提(extraction)過程來完成的。抽提法適用於蒸餾法易分解的精油，或欲保留天然芳香的精油。抽提法優於蒸餾法之處為，可保持整個過程在一定的溫度(通常為50°C)，且香味比蒸餾油自然，蒸餾油易因高溫而改變其化學成分。這樣的特色對香水工業是相當重要的，但是抽提油較為昂貴。其它常用的方法尚有超臨界流體萃取法。
4. 油脂吸附法：新鮮植物部位的揮發油含量常常相當的少以致於藉由上述方法來獲

取揮發油在商業上是不可行的。冷吸法(Enfleurage method)即適用於新鮮的花瓣內揮發油含量甚少時，用於製備高級香精，玫瑰油(Rose oil)可用此法製得，將無香氣的脂肪或固定油塗於玻璃板上成一薄層，再將花瓣鋪於其上，數小時後，再更換新鮮的花瓣，當脂肪吸收足夠的精油後，以酒精來抽提脂肪中的精油。

### 精油與抗氧化作用

精油在眾多植物成分中即具有廣泛生物活性，許多民族傳統藥物即因為其藥材的揮發油含量而被使用在醫療用途上；甚至，自這些藥材所分離獲得的揮發油本身即被用做為藥物，治療人類疾病。這些精油普遍具有消毒作用，抗菌(antibacterial)、抗黴(antifungal)、抗微生物(antimicrobial)及驅風(carminative)等活性。因精油具有抑菌作用，故在古代特定的香料價若黃金。且精油具有特殊的芳香性及防腐性，在以前便知將香料

與食物混合，以防止食物腐敗。此外，精油亦常作為食品的芳香劑及應用於香水、化粧品工業中。

除了具有去痰、止咳、平喘、驅風、健胃、解熱、鎮痛、抗菌消炎以及鎮靜等等作用外，許多植物精油，如當歸、肉豆蔻、月桂、茶樹、丁香、百里香、冬青、香葉、天竺葵、薰衣草和香柏木等亦具有優異的抗氧化作用。現代醫學已證實許多疾病發生的原因都與體內過多的氧化作用有關如癌症、中風、阿茲海默症、動脈粥狀硬化、白內障與糖尿病併發症等等都有直接或間接的關係，而精油的抗氧化作用或許能成為降低罹患這些疾病風險的未來契機之一(圖5)。因此本文將對精油與其抗氧化作用進行介紹。

#### 氧化作用與自由基

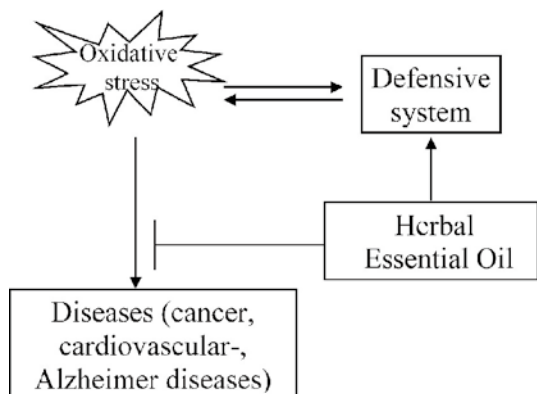


圖5 藥用植物精油與氧化壓力之間的關係

氧，是生物不可缺少的生命要素之一，而氧化作用則是生物體內每天都會進行的重要反應。在人體內氧化作用所產生的ROS (Reactive Oxygen Species)是指化學性質活潑的含氧原子或原子團，包含超氧化物陰離子 (superoxide anion  $O_2^{\cdot-}$ )、過氧化氫( $H_2O_2$ )，氫

氧自由基 (hydroxyl radical $\cdot OH$ )、單重態氧 (singlet oxygen $^1O_2$ )、過氧化脂質(lipid peroxide  $LOO^{\cdot}$ )。這些ROS原本是人體內一種很有效率的防禦系統，但是在過度生產的情況下，這些物質反而會危害正常的細胞、組織或是器官。這些內生性的氧化壓力與外在環境中的自由基在體內會攻擊脂質、蛋白質、DNA等分子，進而引發多種疾病。

#### 抗氧化作用

既然過多的自由基與氧化物質會影響正常的生化反應，當然體內也會有相對應的機制存在。在人體內存在一些抗氧化酵素如超氧化物歧化酶(SuperOxide Dismutase ; SOD)、過氧化氫酶(Catalase ; CAD)、穀胱甘肽轉化酶(Glutathione S-transferase ; GST)與麩氨酸硫過氧化酶(Glutathione Peroxidase ; GPX)等等都可以與過多的自由基反應來維持體內的自由基的恆定。除此之外，在我們日常生活飲食中也會攝取到一些天然的抗氧化物質如維他命C、維他命E、茄紅素、多酚類、兒茶素與類胡蘿蔔素等等。而一般抗氧化物質依其作用的原理可分為：

1. 自由基終止劑(free radical terminator)  
主要作用為干擾或延滯鍊鎖反應的增值步驟，大多數為酚類化合物，提供氫原子後可形成穩定的共振型式阻斷氧化。紅酒中的多酚類和維生素C皆屬於此類。
2. 還原劑或清除劑(oxygen scavenger)  
主要藉抗氧化劑本身氧化還原能力來抑制氧化，如亞硫酸及其鹽類在食品中容易氧化成硫酸鹽，因此有抗氧化作用。
3. 螯合劑(chelating agent)  
可與金屬產生螯合作用而間接的減緩自由

基氧化作用進行，如EDTA、檸檬酸皆屬此類。

- 單態氧的抑制劑(singlet oxygen inhibitor)能破壞單態氧的氧化作用而抑制光氧化進行。常見有類胡蘿蔔素。

#### 精油成分與抗氧化作用

精油中大多都含有具有還原性的成分。這些成分不僅在單獨存在時具有抗氧化作用，而且組合在一起也有抗氧化作用，並且大部分都產生協同作用，從而使其組合後還原性增強(圖6)。另外，精油中某些還原能力很弱的化學成分單獨存在時，在貯存、加工或使用的過程中，由於發生了一系列生化反應，而產生具有強還原性的物質，即精油中還存在潛在的抗氧化性成分。因此精油的抗氧化性是來自本身所含的還原性成分和潛在的還原性成分共同相互作用的結果。我們舉以下的例子來說明：

- 以水蒸氣蒸餾法提取的楊梅葉精油經由

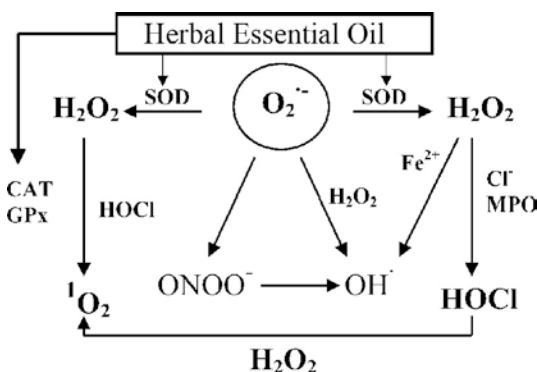


圖6 超氧化物歧化酶與抗氧化酵素

氣相層析串聯質譜(GC-MS-MS)鑑別其主成分以倍半萜類化合物為主(表1)，占總相對含量的97.45%，其中倍半萜烯類占

51.37%，含氧倍半萜類占46.08%。而抗氧化試驗發現楊梅葉精油具有一定的自由基清除能力和優異的脂質抗氧化活性，其抗脂質氧化能力相當於強抗氧化劑BHT的60%~85%，進而從其單體成份抗氧化試驗指出，楊梅葉精油中所含的β-石竹烯、異石竹烯、β-桉葉烯、α-杜松烯皆具有一定的自由基清除能力，比較特別的是5-羥基去氫白菖烯，其DPPH自由基清除能力與BHT相當，而且反應速度更快，這也說明該精油的DPPH自由基的強清除能力可能與其含有較多的5-羥基去氫白菖烯密切相關。

- 從香葉天竺葵精油的研究指出其精油與其單體成份化合物的抗氧化作用相差很大。其中丁二酮對DPPH清除率最高，達到88.14%，其次為香茅醇、乙酸香茅酯、乙酸香葉酯、松油醇。說明香葉油的抗氧化能力是各單體化合物的綜合表達(表2)。

#### 結論

精油除了有抗氧化作用外，還有許多有益的功能。在糧油食品中使用高安全性的精油類抗氧化劑是符合未來食品發展趨勢。開發天然精油型食品抗氧化劑(同時具備殺菌、抑菌、芳香等作用)比開發天然的單純抗氧化劑，具有更大的價值和意義。除此之外，精油的效用在日常生活物品、化妝與保樣品等等領域也有很大的發展潛力，雖然目前對精油的整體功能性尚未有完整的系統研究，但是隨著生物科技的不斷進步，精油的全面應用將指日可待。☼

表1 楊梅葉部分精油鑑定的成分及其相對含量

| 化合物   | 相對含量(%) | 化合物                                  | 相對含量(%) |
|---|---------|--------------------------------------|---------|
| $\beta$ -石竹烯( $\beta$ -Caryophyllene)       | 17.67   | (E)-橙花叔醇(E)-Nerolidol                | 16.68   |
| 5-羥基去氫白菖烯<br>(5-Hydroxycalamenene)          | 7.13    | $\beta$ -桉葉烯( $\beta$ -Selinene)     | 6.63    |
| 異石竹烯(Isocaryophyllene)                      | 6.46    | $\alpha$ -杜松烯( $\alpha$ -Cadinene)   | 5.81    |
| $\alpha$ -金合歡烯( $\alpha$ -Farnesene)        | 3.12    | $\delta$ -杜松烯( $\delta$ -Cadinene)   | 2.92    |
| 長葉醛(Longifolenaldehyde)                     | 2.83    | $\alpha$ -杜松醇( $\alpha$ -Cadinol)    | 2.72    |
| 順式 $\alpha$ -白檀油烯醇(cis- $\alpha$ -Santalol) | 2.13    | $\alpha$ -依蘭油烯( $\alpha$ -Muurolene) | 2.12    |
| 匙葉桉油烯醇(Spathylenol)                         | 2.09    | 綠花白千層醇(Viridiflorol)                 | 2.00    |
| 大根香葉烯A(Germacrene A)                        | 1.27    | $\alpha$ -紫穗槐烯( $\alpha$ -Amorphene) | 0.56    |
| $\delta$ -欖香烯( $\delta$ -Elemene)           | 0.54    | $\beta$ -橙椒烯( $\beta$ -Cubebene)     | 0.37    |
| $\alpha$ -甜旗烯( $\alpha$ -Calacorene)        | 0.35    | $\alpha$ -衣蘭烯( $\alpha$ -Ylangene)   | 0.20    |
| $\alpha$ -廣霍香烯( $\alpha$ -Patchoulene)      | 0.20    | 薄荷(Menthol)                          | 0.18    |
| 6-甲基十三烷-2酮<br>(6-Methyl-2-tridecanone)      | 0.14    | 12-十八碳烯醛(12-Octadecenal)             | 0.13    |
| 油酸(Oleic Acid)                              | 0.09    | 葉綠醇(Phytol)                          | 0.07    |
| 反式-2-癸烯醛(trans-2-Decenal)                   | 0.06    | 苯乙烯(Styrene)                         | 0.06    |
| 十一醛(Undecanal)                              | 0.05    |                                      |         |

表2 香葉油及單體對DPPH的清除作用

| 精油成分  | OD值                 | 清除率%   |
|-------|---------------------|--------|
| 香葉油   | 0.1191 $\pm$ 0.1004 | 59.140 |
| 乙酸香茅酯 | 0.1215 $\pm$ 0.1015 | 44.187 |
| 松油醇   | 0.1293 $\pm$ 0.1012 | 25.100 |
| 乙酸香葉酯 | 0.1239 $\pm$ 0.1013 | 38.178 |
| 芳樟醇   | 0.1366 $\pm$ 0.1012 | 6.109  |
| 丁二酮   | 0.1046 $\pm$ 0.1005 | 88.114 |
| 香葉醇   | 0.1353 $\pm$ 0.1005 | 9.162  |
| 二甲基硫醚 | 0.1325 $\pm$ 0.1010 | 3.185  |
| 香茅醇   | 0.176 $\pm$ 0.005   | 54.81  |