

MC-Transaction on Biotechnology, 2012, Vol. 4, No. 1, e6

©This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/2.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 文獻回顧：

# 香氣分析：氣相層析法探討柑橘類精油成份組成

陳良宇\*、徐品家、李家齊、高詩堯

銘傳大學 健康科技學院 生物科技學系 生物痕跡鑑識實驗室(中華民國 台灣 桃園)

## 中文摘要

台灣為亞熱帶國家，生長並經濟種植許多柑橘類的水果。柑橘類果皮的濃厚香氣是其特色，而食用過後剩餘的有機廢棄物，如何減少對環境的傷害並創造更豐富的價值是有趣的課題。本文針對柑橘類果皮精油之功效與應用，如芳香療法及衛生保健進行文獻的整理與瞭解，並就實務運用或研究上，提供研究人員基本的參考工具，對精油之提煉、化學組成與品質分析技術進行驗證。

關鍵字：芳香療法、感官評價科學、精油組成分析

通訊作者：陳良宇[[liang121@mail.mcu.edu.tw](mailto:liang121@mail.mcu.edu.tw)]

收稿：2012-10-31 接受：2012-11-30

## 1. 香氛與身心科學

生活中我們可以經常感受到芳香的效果，例如：口嚼薄荷口香糖使頭腦清醒，嗅聞檸檬芳香可解除疲勞，進入花店時，心情自然變得平靜愉悅。香味是一種主觀的感覺，經由外用塗抹、吸入及口服飲用，「芳香」更具有改變身體的各種作用能力，並且可以提升自然的治療力，進而緩和身體的不適或傷痛 [1]。嗅覺的傳導主要是由三種細胞所構成：嗅覺感受器、支持細胞與基底細胞。因為嗅上皮被遮蔽且不在呼吸流動的通道上，一般空氣中的氣味分子約只有20%可以抵達嗅上皮區域。而嗅覺感受器和其他神經元不同，每隔35天就會退化並由基底細胞分化出全新的嗅覺感受器，包括嗅覺黏膜到嗅球的軸突末梢都會全部更新。而嗅覺感受的強度取決於氣體分子在黏膜界面上的濃度，及氣味分子對感受器細胞的親和力(affinity)，也就是氣體分子與受體蛋白的結合是必要的過程。

「芳香療法」(aromatherapy)是由二個字組成，aroma-為「芳香」-therapy為「治

療」的意思。利用芳香草藥或萃取精油所產生香氣，但並不局限於香氣或嗅覺，搭配以薰香、水療及按摩等方式，作用在生物體上，來舒緩、純淨身心的一種輔助療法(complementary therapy)或替代性醫學(alternative medicine) [2]。

精油(essential oil)又叫植物荷爾蒙，是香草植物代謝的副產物。芳香植物精油在民生工業上的應用以香妝品或添加之功能性成份為主，而香精於食品主要為香料、食品添加物、抗氧化劑和抑制食物腐敗的防腐劑等應用。精油可以提供愉悅芳香味道外，更具有舒壓、提神與安撫情緒之美容及保健價值 [3]。此外，許多植物精油因抗菌性及生理活性而廣泛應用於醫藥方面，例如：香蜂草及洋甘菊的運用，治療咳嗽、上呼吸道感染、發燒及皮膚病 [2, 4]。部份藥草經由更具有抗發炎(anti-inflammatory)、肺炎(pneumonia)及止痛(analgesic)之功效。精油亦可作為矯味芳香劑，如薄荷味(peppermint)牙膏、漱口水、喉糖等[3]。綜合上述，精油在保健及疾病預防方面的應用甚廣。

## 2. 香氣精油的化學組成

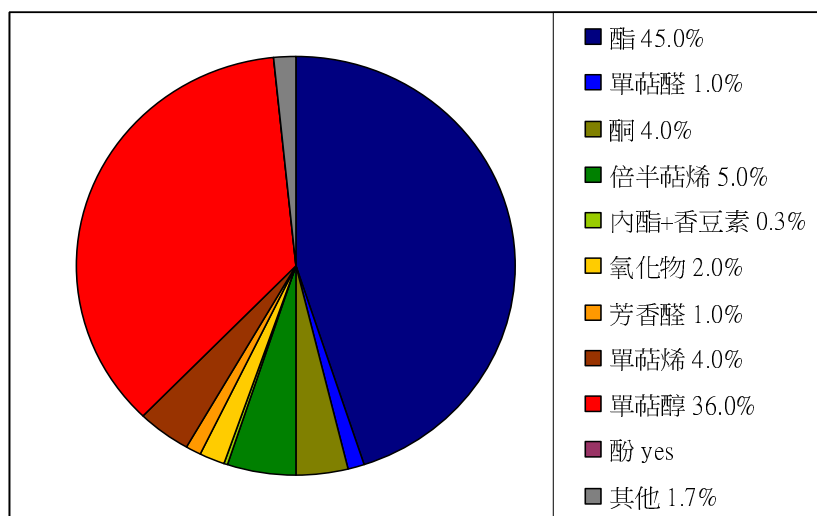
精油之所以有益於人體，因含有多種活性成分。一般分類大致上有：萜類、醛類、酮類、醇類、酸類(氧化物)、酯類及酚類，如表一所示。然而，精油的香氣與組成通常會隨著植物品種、產地、部位(根、枝幹、葉子、果實、花朵)、加工程序及儲存方式等，而有所不同 [4]。

精油化學組成最主要由植物的生物合成與萃取法所決定，如圖一所示，以揮發性及親油性分子為主。異戊二烯(isoprene)為五個碳原子的結構，是精油中最常見的芳香成份的最小生化合成單位，當兩個以上的異戊二烯結合，就形成萜烯類化合物。蒸餾萃取法的精油，可以獲得高揮發性及不溶於水的成分，例如萜烯類化合物及苯環衍生物。目前常被使用判斷精油品質與其化學組成的分析設備為氣相層析質譜儀(GC-MS)，氣相層析可以將精油中的單一化學成份分離出來，而質譜儀可以測量化學成分的質量圖譜，並確認其特殊的化學結構 [2, 3, 4, 5]。

表一：常見植物精油之成份分類列表

成分	生理效能及特色
萜烯類 Terpenes	A. 萜烯具有滋養、提升免疫機能、抗感染、抗發炎及鎮靜的功效。 B. 柑橘、針葉、香草及香料類的植物具有較高量的單萜稀。 C. 油溶性小分子，油相清澈，低黏度。
酸類 Acids	水溶性佳，有祛痰、消炎、鎮靜功能，純露中具有豐富的酸。

酯類 Esters	油溶性芳香物質，可以安撫神經、抗攣、及潤滑保濕。
醇類 Alcohols	A. 具有抗菌、激勵免疫功能，及使人愉悅的效果。 B. 增強免疫力，使平復情緒，適合敏感的人。 C. 單萜醇極性分子，稍溶於水，氧化後可得醛和酮。 D. 倍半萜醇不溶於水，揮發較慢，木質類精油含較多。
酮類 Ketones	A. 抗充血、促使細胞再生、助黏液流動的效果。 B. 中度揮發性及刺激性，易引起黏膜及皮膚敏感。 C. 細胞毒性較醇強，內服易引起肝毒及神經毒性。
醛類 Aldehydes	A. 消炎作用，使人脫離不安情緒、重新獲得力量。 B. 醇氧化可得醛，萜烯醛具鎮定及而芳香醛較刺激性。
酚類 Phenols	A. 止痛、活化免疫系統。 B. 生物毒性較強，內服易引起肝毒及神經毒性，建議低劑量使用。 C. 中度揮發性，但對皮膚刺激性大，易造成敏感。



圖一：植物精油之化學成分組成 [2]

### 3. 柑橘類精油的萃取與分析

台灣種植柑橘種類很多，主要用途為鮮食。近年來柑橘果皮的利用受到重視，主要原因為柑橘類果皮中含有：(1)為萃取果膠最佳原料。(2)精油 (essential oil) 含量高，除芳香療法(aromatherapy)外，精油中主要成分檸檬烯 (limonene) 具有預防癌症，抑制癌細胞蔓延。精油更為良好的抑菌及驅蟲劑，如抑制真菌、桿菌類的生長，對於蒼蠅、德國蟑螂及對危害穀類作物之象蟲有擊昏及致死效能，且能

影響蟲卵及蟲蛹。(3) 含於柑橘皮內的類黃酮素(維他命 P)，對人體主要機能包括抗氧化、抗癌、抗發炎及降低血管疾病等 [3]。

本研究主要目的是運用氣相層析儀，探討柑橘類精油萃取的各種方法、條件對精油產率的影響，並且探討萃取的柑橘類精油與市售柑橘類精油成份組成的差異。而柑橘類果皮的利用，如精油萃取再利用及各種橘皮加工等，將提高農業廢棄物利用率及附加價值。

### 3.1 實驗藥品及溶劑

溶劑：乙醇(ethanol)及正己烷 (n-hexane 95%)為購自默克公司(Merck, 德國)之溶劑。做為參考比對樣品之市售冷壓精油(O'DDENIO Cold Pressed)：檸檬(lemon)、年柑(mandarin)、橘子(orange)、葡萄柚(grapefruit)。柑橘類果皮則購買新鮮水果食用後保存一周內使用。

### 3.2 柑橘精油的萃取 [2, 4]

首先在果皮上輕劃或輕戳，將果皮表面的油胞加以破壞後，再將果皮切成小片段置入 500 ml 燒杯中浸泡正己烷，並加熱至 40-50°C 約 2~3 分鐘，先將些許精油溶出並將精油腺體加以破壞。再將浸泡加熱後的果皮置入圓桶濾紙內，將燒杯中的正己烷，倒入索式萃取裝置(soxhlet extraction equipment)的玻璃瓶中，再注入新的正己烷補滿至可使萃取裝置回流的量，利用電壓 40~50 V 進行回流熱萃取 5 個小時。萃取後溶液進行低溫減壓濃縮(rotary evaporator)直到油狀物生成，再加少量的溶劑以回溶精油，將回溶後的液體轉至褐色樣品瓶並儲存於 4°C。

### 3.3 氣相層析分析

氣相層析法是靠著將試樣氣化，藉由攜行氣體(如氮、氫或氦)混合帶動，通過微細的管柱將各別成份加以分離。有機化合物在管柱中大面積的固或液相薄膜界面上進行不同程度的作用，造成分子移動速率上的差異導致分離。再藉由特定的標準品進行比對，則可以對組成進行定性與定量的研究 [5]。

本實驗使用氣相層析儀(TRACE GC Ultra, Thermo Electron Corp., 義大利)，搭配火焰游離偵測器(flame ionization detector, FID)及液體進樣器(AI-3000 autoinjector)。氣相層析之毛細管柱為 Rtx-WAX (60 m × 0.53 mmid × 1 μm, RESTECK, USA)。攜行氣體為氮氣，固定流速為 2 ml/min；分流(split)比為 50；進樣口(inlet)溫度：250°C；FID 偵測器操作溫度：240°C；液體樣品注射量為 1 micro-liter。

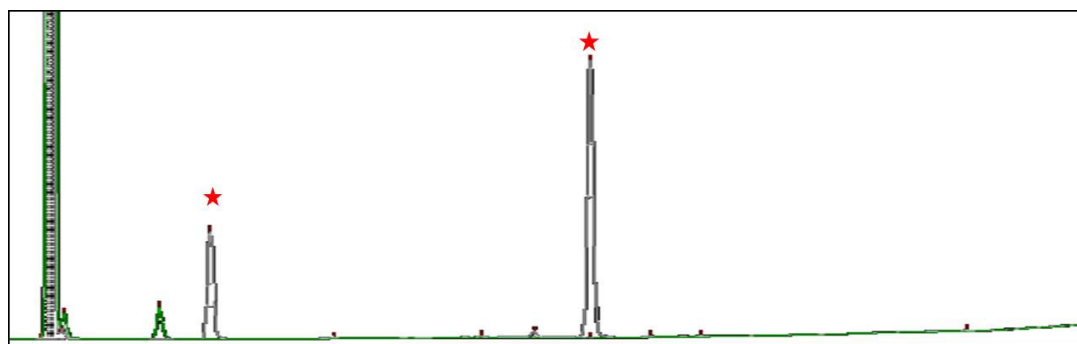
升溫程序：初始溫度 60°C 保持 3 min，然後以 15°C/min 的速率上升到 200°C，

並保持 5 min。所有資料均收集並記錄於電腦檔案系統中，訊號分析及定量積分軟體為 Chrom-Card (Thermo Electron Corp., 義大利)。

開機程序：開氣體並確認氣體壓力，設定 carrier gas 流速、inlet zone 溫度、detector 溫度、oven 溫度，存檔並開始分析。氣相層析儀打開後，先注射幾瓶空氣或純水，待機器穩定後再開始進行樣品的分析。樣品取至專用樣品瓶前，要先將樣品稀釋，尤其是市售精油之樣品，如果未稀釋就進入儀器中分析會使訊號過大。關機程序：升高烘箱溫度，空燒 30 分鐘。熄火關閉空氣及氫氣，降低 inlet zone 溫度至室溫，降低偵測器溫度小於 50°C，關閉電源。

#### 4. 柑橘精油的化學組成

在自行萃取柑橘類精油的香氣比對上，發現和市售精油的香氣明顯有差別，所以想探討出這兩種之間的成分差別和相異性。將自己萃取出來的柑橘類精油和市售的精油利用 GC 氣相層析儀分析，相互比較。



圖二：市售和自製葡萄柚精油的比較，灰線為市售精油，綠線為自己萃取精油。除前方組成類似外，部分組成(★)有明顯差異。

本次實驗顯示圖譜的訊號較小且簡單，推測可能為萃取效率的問題。因為油胞內多數為油溶性揮發成份，所以應該將油鎖起來，萃取出精油成分較為豐富。在材料準備上可以將果皮表面徹底地清潔，擦拭以除去溼氣，併以橄欖油塗滿表面，破壞果皮的油胞，再開始溶劑萃取的步驟。

柑橘類果皮之油胞層含有大量精油，成分主要為萜烯類(terpenes)、酯類(esters)、醇類、醛類、酮類及酸類等碳氫化合物，其中以檸檬烯含量為精油總量的 70% 以上，其次為香葉烯、 $\alpha$ -蒎烯、芳樟醇等物質。因此，較強的檸檬烯可能遮蔽了其他成份較微弱的訊號，建議應該選用較高極性的溶劑，如乙醇及乙酸乙酯來萃取，應可以得到較複雜之化學組成。

表二：常見幾種柑橘皮精油之含量及主要成分 [3]。

種類	含量 (%)	成分 (精油量的百分比)				
		$\alpha$ -蒎烯	檸檬烯	香葉烯	芳樟醇	其他
桶柑	1.14	0.53	96.53	1.15	0.65	1.14
椪柑	1.29	1.12	86.47	0.84	3.84	0.73
檸檬	1.27	11.18	72.80	1.77	0.24	14.04
柳橙	1.09	1.98	94.74	1.71	0.34	1.23
麻豆文旦	1.01	0.54	95.85	1.94	0.07	1.60
葡萄柚	0.96	0.57	94.99	2.07	0.11	2.26
海梨柑	0.85	0.27	92.92	1.67	1.21	3.93

柑橘類的植物精油具有較高量的單萜稀，油相清澈，低黏度。單萜醇為極性分子，稍溶於水，氧化後可得醛和酮，具有激活免疫功能、抗菌，平復情緒使人愉悅的效果。烯萜及芳香類物質，普遍具消炎作用、使人脫離不安情緒(鎮靜、紓壓)、重新獲得力量(活化思緒)的功能。研究顯示柑橘類精油已應用於微生物與昆蟲之病害防治上，更可降低化學性腫瘤發生及抑制口腔癌活性。揮發的精油成份，可促進呼吸道黏膜分泌增加，並能緩解支氣管痙攣，利於排痰，芳香療法中更用來緩解焦慮及憂鬱等心理症狀。

## 5. 分析技術應用於感官鑑別

感官分析(sensory)藉由人的視覺、味覺及嗅覺等感官進行評價，往往仰賴個人天賦、經驗及長年訓練的專家，容易受到環境與社會風潮變遷的影響，實務上更必須借重統計工具及大量實驗加以整合，才能取得具有鑑別力的品質資訊。因此，感官分析多數採用級分制來評價，造成定量的精密性不佳，外加昂貴的人力成本是其最大的缺點。

芳香療法運用單方或複方的精油，透過按摩、水療、揮發、噴霧等方式，刺激嗅覺感受器或藉由肺部與皮膚吸收，將訊息傳遞至大腦中樞以進行解釋，進而改變或影響生理及心理的反應。計量與使用方式的差異的都將造成感受強度上結果的不同，若考慮人類的主觀覺受度差別，對非嚴謹設計的感官分析而言，結果的一致性及其比較性並無法獲得科學邏輯的信賴。

藉由氣相層析儀在揮發性有機物的分析上具有卓越的效能，本研究對精油萃取及儀器設備的操作進行驗證，並進行精油成份的比對鑑定。雖然，我們無法將柑橘精油中的複合成份完全分離鑑別，但在層析圖譜中發現自己萃取的精油和市售的

柑橘類精油在氣味、外觀及化學組成上還是有明顯的差異，這代表運用科學量測是可以做為生理感官評價的依據，而萃取方式及精油的儲存方式是造成其香氣差異的主要原因。

## 參考文獻

- [1] 高詩堯：銘傳大學生物科技學系 2009 學士論文。
- [2] Jane Buckle, *Clinical Aromatherapy: Essential Oils in Practice*, 2/e, Elsevier. 臨床芳香療法：精油在臨床上的運用，2011 洪慈雅 譯。
- [3] 徐品家：銘傳大學生物科技學系 2008 學士論文。
- [4] 秦立德等人：香蜂草蒸餾精油組成成份鑑定與含量分析初步報告，台中農改場研究彙報 2001，72 期：29- 34。
- [5] 李家齊：銘傳大學生物科技學系 2007 學士論文。

## Mini-Review: Fragrance Analysis: Preliminary Study of the Citrus Essential Oil by Gas Chromatography

Liang-Yu Chen\*, Jenny Pin-Chia Hsu, Chia-Chi Li, Shih-Yao Kao

Biological Trace Investigation Laboratory, Biotechnology Department, School of Health Technology, Ming-Chuan University, 333 Taoyuan, Taiwan, R.O.C.

### Abstract

There are many kinds of citrus plants in Taiwan, and the mainly purpose is for eating its fruit. However, the citrus peel is paid much attention to reuse in recent years, because it contains some valuable chemical composition. First, the one of citrus peel (*albedo, mesocarp*) contains highly fruit pectin which is the best material for making pectin. Second, the other of citrus peel (*flavedo, epicarp*) contains highly essential oil with volatile organic compounds in oil glands. The citrus essential oil is used as a well agent in aromatherapy and potential to prevent cancer. Because the mainly composition of the oil is limonene which can inhibit the skin cancer or breast cancer extend. Otherwise, the citrus oil is a good inhibitor for growth of fungus and bacillus in environmental and healthy applications. Reusing of the citrus peel is not only making use of agricultural waste material but also appending its additional value. This study is focus on analysis citrus essential oil by using gas chromatography (GC), the results represent some difference in the composition of essential oil to compare with the marketing products.

Keyword: bio-aerosols, indoor air quality (IAQ), public health, environmental management

Corresponding author: Liang-Yu Chen [ loknath@mail.mcu.edu.tw ]

Received 2012-10-31/Accepted 2012-11-30

---

MC-Transaction on Biotechnology, 2012, Vol. 4, No. 1, e6

©This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/2.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.