

快速鑑別土肉桂品系之方法

文/圖 張上鎮 ■ 國立台灣大學森林環境暨資源學系教授

一、前言

許多研究證實，台灣本土闊葉樹土肉桂（*Cinnamomum osmophloeum* Kaneh.）葉子精油及其成分具有極佳的抗病媒蚊幼蟲、抗室塵蟎、抗細菌、抗黴菌、抗退伍軍人菌（*Legionella pneumophila*）、抗植物病原菌、抗天狗巢病原菌（*Aciculosporium take*）、抗腐朽菌、抗白蟻、抗紅火蟻（*Solenopsis invicta* B.）、抗氧化、抗發炎、抗腫瘤、抑制尿酸、調節胰島素及代謝症候群等生物活性（Bioactivities），顯示土肉桂葉子極具開發應用之潛力。由不同地理品系土肉桂葉子精油成分分析結果發現，土肉桂有許多不同的化學品系，品系間的變異大，香味、辣味及生物活性均有顯著的差異，應用價值亦隨之不同，故品系的選擇相當重要。最近常有業者與有興趣的人士詢問有關土肉桂品系之相關問題，或希望知道所種之土肉桂屬於那種品系，因而促使筆者嘗試開發快速鑑別土肉桂化學品系之方法。

筆者等人先前曾利用水蒸餾法所得之土肉桂

葉子精油，依其成分差異分為六種化學品系，然而以水蒸餾法取得精油，除需大量葉子外，亦較費時（一般約需6-8 hr之蒸餾時間），且所需成本較高。因此，如何尋得一種簡單、快速且不需使用有機溶劑萃取之鑑別方法就顯得十分重要。

近年來利用固相微萃取法（Solid Phase Microextraction, 簡稱SPME）從事植物芬多精及精油、食品香味等揮發性有機物之分析愈來愈多，固相微萃取法是一種不需使用有機溶劑且高靈敏度的前濃縮與萃取技術，主要是基於萃取塗覆層與樣品間的吸附－脫附平衡原理，集採樣、萃取和濃縮等功能於一體，目前已廣泛應用於多種領域。由於SPME法的方便性及其廣泛的應用性，筆者研究室乃嘗試利用SPME法對土肉桂葉子之揮發成分進行分析。

二、固相微萃取法

1990年，Janusz Pawliszyn等人設計出固相微萃取法之裝置，目前已有商業化之產品，如

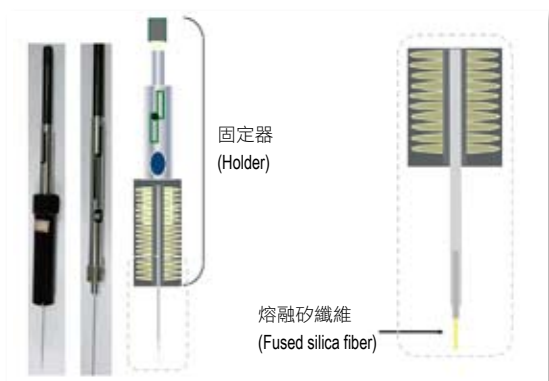


圖1 SPME吸附纖維構造

Supelco固相微萃取裝置(圖1)。商業化產品主要包含兩個部分，一為固定器(Holder)，另一為塗覆(Coating)高分子吸附物質的熔融矽纖維(Fused Silica Fiber)。固定器的功用是用來固定和支撐熔融矽纖維，控制纖維之伸縮；塗覆纖維部分則有許多種類之塗覆物質，可依所欲萃取試樣之特性而選用適當之吸附纖維。

目前已商業化的吸附纖維共有八種，包括Polydimethylsiloxane (PDMS)、Polyacrylate(PA)、Polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB)、Carboxen/polydimethylsiloxane (CAR/PDMS)、Carboxen/divinylbenzene (CAR/DVB)、CW/DVB (Carbowax/divinylbenzene)、CW/TPR (Carbowax/templated resin) 及Divinylbenzene/Polydimethylsiloxane/Carboxen (DVB/PDMS/CAR)，同時又有許多不同的塗覆厚度，欲獲得靈敏度佳的分析效果，需根據分析試樣的特性，選擇適合之塗覆纖維種類與厚度，一般是根據「Like Dissolves Like」原理，例如低極性的PDMS適合用於揮發性香味成分等低極性化合物的萃取；PDMS是屬於較堅固耐用的吸附纖維，可承受高溫達300℃。至於其他的吸附纖維，如較高極性的PA則較適用於極性較高的分析物，如酚類(Phenols)及醇類(Alcohols)等；混合型的塗

覆纖維，如PDMS/DVB、CAR/DVB、CW/DVB以及CW/TPR，較適用於低分子量之揮發性化合物與極性化合物。CAR/PDMS與其他相似的吸附纖維相比，具有較佳的吸附效能，但其再現性較差，同時所需之平衡時間亦較長。除了塗覆物質外，塗覆厚度對不同揮發性分析物的萃取效果、分析靈敏度也有很大的影響，一般而言，揮發性化合物需要較厚的塗覆物，而較薄的塗覆物對半揮發性化合物的吸附效率較佳；塗覆物較厚的吸附纖維，可吸附較多量之樣品，故可提高分析靈敏度；然而塗覆物越厚，所需的平衡時間越長，故所需的分析時間亦越長。

固相微萃取法從不同基質中萃取分析物，僅需要一個萃取步驟即可完成，且萃取過程無需使用溶劑，十分簡單快速，既可大幅降低分析物於多步驟萃取過程中漏失的情形，也減低了操作上的困難與溶劑對環境的危害，比傳統方法靈敏度高，適用範圍廣。此外，固相微萃取纖維在每次分析之後，只要經適當的活化步驟(Condition Process)，即可重複使用，亦符合經濟上的考量。

固相微萃取裝置採樣完成後，目前大多使用氣相層析儀或氣相層析質譜儀進行分析，將萃取纖維直接在氣相層析儀的注射口處進行熱脫附而不需任何改裝。一般而言，最佳的脫附溫度大約等於揮發性最低化合物的沸點。而吸附纖維塗覆厚度較厚、注射口溫度較低時，需要較長的脫附時間，故最佳的脫附時間與脫附溫度須視分析物的種類及不同的吸附纖維而調整。

除了分析樣品的極性以及纖維塗覆厚度會影響吸附纖維對樣品之萃取量外，吸附時間與待分析樣本之濃度亦會對吸附效率造成影響，此外，藉由攪拌、添加鹽類、調整pH值以及改變溫

度等方式，亦可改善吸附纖維之萃取效率。

總之，固相微萃取法需先找到適合樣品性質的吸附條件，如：塗覆纖維的選擇、吸附溫度、吸附時間、pH值、攪拌速度、脫附時間、脫附溫度（等於氣相層析儀注射口溫度）等，一旦條件確立後，就能得到可信的結果。

三、固相微萃取法分析土肉桂葉子揮發成分

PDMS/DVB與CAR/PDMS兩種吸附纖維屬於Bipolar之塗覆纖維基質，分別適用於極性之揮發性有機物以及空氣或揮發物之偵測。因此，筆者乃以PDMS/DVB與CAR/PDMS兩種常用之吸附纖維進行6種地理品系土肉桂葉子揮發成分吸附效果之測試，期能尋得適當之吸附纖維，利用SPME建立一套能迅速分析土肉桂葉子揮發成分並辨認品系之快速篩選方法。

試驗之6種地理品系土肉桂包括：台電四段四號（D4）、白鹿1號（B1）、佳保台2號（G2）、曾文水庫1號（T1）、埔里竹子籬3號（P3）及里龍山1號（LL），採集其葉子進行分析鑑定，由其主成分分析結果得知，6種地理品系分別為：以Cinnamaldehyde與Cinnamyl acetate為主之Cinnamaldehyde-cinnamyl acetate type（G2）；以Cinnamaldehyde為主之Cinnamaldehyde type（D4）；以Linalool為主要成分之Linalool type（LL）；以Camphor為主要成分之Camphor type（T1）；以Cinnamyl acetate為主要成分之Cinnamyl acetate type（B1）以及無明顯主要成分之Mixed type（P3）。

由評估適合樣品吸附條件之試驗結果得知，PDMS/DVB較適合作為土肉桂葉子揮發成分分析之吸附纖維，吸附條件之選擇以0.3 g之樣本重量、50°C之水浴溫度、5 min之水浴加熱時間、

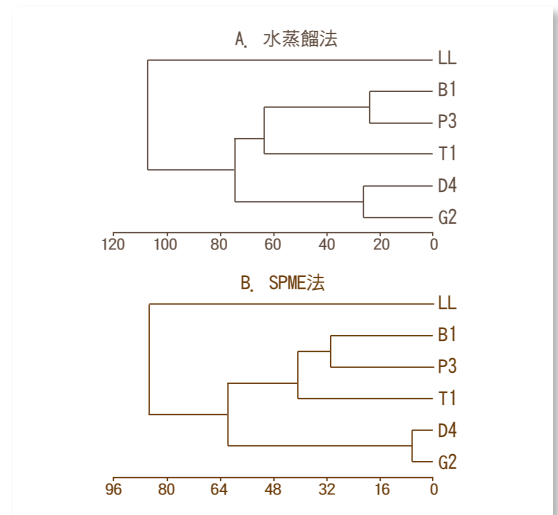


圖2 水蒸餾法與SPME法獲得之不同品系土肉桂精油成分進行群團分析結果（引用自中華林學季刊）

15 min之吸附時間以及5 min之脫附時間所獲得之分析效果最佳。利用上述之吸附條件進一步將SPME法吸附葉子揮發成分之分析結果與水蒸餾法所得精油成分之分析結果，分別進行群團分析（Cluster analysis），其結果顯示SPME法與水蒸餾法所獲得之分類結果一致（圖2）。由此結果證實，SPME法確實可應用於土肉桂揮發成分之分析與品系鑑定，且可大幅縮減分析所需的時間。

四、結語

SPME的裝置簡單、攜帶容易、使用方便、採樣時間短、偵測極限佳，再加上無需使用任何有機溶劑，且易於自動化，為一理想的萃取分析方法。試驗結果顯示，使用SPME法不需大量葉子，能大幅縮減分析所需的時間，迅速辨認出品系來源，而其所鑑別之土肉桂化學品系與水蒸餾法所獲得的結果一致，證實SPME為一快速且能準確分析土肉桂葉子揮發成分與品系鑑定的新方法，對土肉桂品系之篩選及應用提供了有利的分析工具。

參考文獻（請逕洽作者）