

二氧化碳超臨界流體方法抽取錫蘭肉桂葉 香精研究

謝瑞忠^{1,2)}

摘要

探討超臨界流體方法在不同壓力下二氧化碳抽取錫蘭肉桂葉香精含量及其化學成分之變化, 化學成分係採用氣相層析儀 (GC) 之滯留時間(retention time)及氣相層析-質譜儀 (GC-MS) 之質譜圖鑑定。精油含量在超臨界流體方法中使用 80, 100 及 120 kg/cm² 之二氧化碳抽取精油含率依序為 0.81, 1.12 及 1.47 mL/100 g。顯示壓力增加精油收率有增加趨勢。較水蒸氣蒸餾法之精油含率 1.74 mL/100g 比較略降低。使用 GC-MS 鑑定出錫蘭肉桂葉精油有 20 個成分, 主成分為 eugenol, 重要成分為 cinnamic aldehyde, linalool, bornyl acetate 及 α -phellandrene 等, 及其它 15 個微量成分。精油成分含量使用超臨界流體方法在 80, 100 及 120 kg/cm² 之不同壓力下, eugenol 含量依序為 80.83%, 84.87% 及 87.45%, eugenol 含量隨抽出壓力增加略有增加, 與水蒸氣蒸餾法 eugenol 含量 92.26% 比較略為減少, 其它成分含量變化差異不大。

關鍵詞: 超臨界流體香精抽取方法、錫蘭肉桂、精油、含油量、化學成分。

謝瑞忠 1997 二氧化碳超臨界流體方法抽取錫蘭肉桂葉香精研究。台灣林業科學 12(1): 71-79。

Carbon Dioxide Supercritical Fluid Extractions of Essential Oil from Leaves of *Cinnamomum zeylanicum*

Jui-chung Shieh^{1,2)}

【 Summary 】

Variations in yields and components from the leaves of *Cinnamomum zeylanicum* were determined under different extraction pressure by using liquid carbon dioxide in a supercritical fluids extraction method (SCF). Components of the essential oils were analyzed and identified by means of retention times (RT) of gas chromatograph (GC) and gas chromatograph-mass spectrometry (GC-MS) methods.

The yields of essential oils from the leaves of *C. zeylanicum* under 80, 100, and 120 kg/cm² pressures of carbon dioxide extraction were 0.81, 1.12, and 1.47 mL/100 g, respectively. The yields of essential oil increased with increasing pressure. The yields of essential oils from the SCF method were a little lower than those obtained by using a conventional steam distillation method.

Twenty components were identified in the essential oil of *C. zeylanicum* leaves. The main components were eugenol, cinnamic aldehyde, linalool, bornyl acetate, and α -phellandrene. etc. Other

1) 林業試驗所森林化學系, 台北市南海路53號 Division of Wood Chemistry, Taiwan Forestry Research Institute. 53 Nan-Hi Rd., Taipei, Taiwan, ROC.

2) 通訊作者 Corresponding author
1996年8月送審 1996年11月通過 Received August 1996, Accepted November 1996.

minor components, such as α -pinene, camphene, β -pinene, limonene, 1,8-cineole, terpinolene, benzaldehyde, β -caryophyllene, 4-terpineol, α -terpineol, borneol, benzyl acetate, geraniol, 3-phenyl propanal, and isoeugenol (Table 2), were also identified.

The major component of the essential oil of *C. zeylanicum* leaves from both the SCF and steam distillation methods was eugenol. The content of eugenol under 80, 100 and 120 kg/cm² pressures from the SCF method were 80.83, 84.87 and 87.45 mL/100 g of the total, respectively. The content of eugenol increased with increasing pressure. By using the SCF method, the contents of eugenol (80.83% to 87.45%) were lower than those of using conventional steam distillation method (92.26 %). There was little difference in the contents of each component with respect to different extraction pressures of the SCF method.

Key words: Supercritical fluids extraction, *Cinnamomum zeylanicum*, essential oil, oil content, chemical component.

Shieh, J. C. 1997. Carbon dioxide supercritical fluid extractions of essential oil from leaves of *Cinnamomum zeylanicum*. Taiwan J. For. Sci. 12(1): 71-79.

一、緒言

錫蘭肉桂(*Cinnamomum zeylanicum* Bl.) 屬樟科(Lauraceae), 是一種多年生木本植物, 為重要香料植物之一, 原產地在錫蘭及其周圍的馬拉巴(Malabar) 群島, 樹高約 30-40 英尺, 錫蘭肉桂做為香辛料主要係樹皮之內層部分, 因樹皮含有精油, 主要成分為 cinnamic aldehyde (Guenther, 1972; Masada, 1975), 可用於天然食用香料, 如冰淇淋, 糖果, 焙烤食品, 口香糖, 肉類產品, 調味料, 醃漬食物等, 化粧品原料及醫藥上用 (Guenther, 1972; 朱紹洪 1980), 因此錫蘭肉桂成重要香料產品, 流通於市場上(Senanayake, 1978), 另外錫蘭肉桂葉含有精油, 主成分為 eugenol(謝瑞忠 1985), 使用於香水調配, 食品及香菸等產品(Arctander, 1969)。

由於錫蘭肉桂為重要藥用及香料原料, 亦為國際貿易商品之一, 本省早期由國外引進栽培, 結果發現生長良好, 可供今後本省發展開發之香料樹種。

香精抽取方法很多種, 傳統最常用為水蒸氣蒸餾法 (steam distillation), 另外抽取方法有有機溶劑抽取法 (organic solvent extraction) 及冷吸法 (enfleurage) 等(Guenther, 1972), 如水蒸氣蒸餾因抽取溫度太高, 容易使香氣成分產生變化, 有機溶劑抽取法因抽取時間久, 且溶劑多少會殘留一

些在精油中, 冷吸法亦因需要用油脂抽取, 容易使精油無法保存天然香味。近年來利用二氧化碳(CO₂)抽取香精之超臨界流體香精抽取法(super critical fluid extraction, 簡稱 SCF)被開發, 此法因使用二氧化碳, 價格便宜, 無毒性, 無腐蝕性, 不會產生爆炸, 因此被認為可能取代傳統的抽取方法 (Caragay, 1981), 此方法在蘇俄, 美國, 德, 日, 等國家之科學家正積極從事這方面研究。鑑於國內迄今, 使用超臨界流體香精抽取法抽取錫蘭肉桂香精, 尚無任何之資料。本研究主要探討錫蘭肉桂葉使用 SCF 抽取其精油含量, 並配合氣相層析儀及氣相層析-質譜儀鑑定精油中各成分。

二、材料與方法

(一) 試驗材料及儀器

1. 材料

錫蘭肉桂葉(Fig. 1), 係採自本所蓮華池分所著者所設立之香料植物區內之錫蘭肉桂 8 年生, 使用於萃取錫蘭肉桂葉之重量總重為 1900 公克, 為保持材料新鮮, 採葉後立刻放入冷藏箱運回臺北, 進行水分含量及精油含量測定。

2. 各種精油標準品如 α -pinene 及 β -caryophyllene 等 50 種。

3. 儀器設備

(1) 水蒸氣蒸餾裝置 (Steam distillation

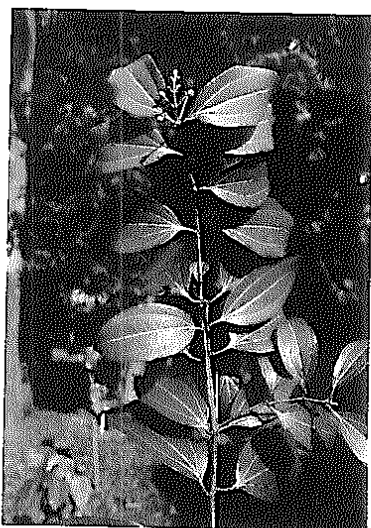


Fig. 1. Leaves of *Cinnamomum zeylanicum*.

- apparatus)
- (2) 超臨界流體香精抽取設備 (Supercritical extraction screening system) 係美國 Autoclave Engineering, Inc. 製造 Model 08U066FS。
 - (3) 氣相層析儀 (gas chromatograph) 荷蘭 (The Netherlands) Chrompack 公司製造 The CP 9000 Gas Chromatograph, 具有 microprocessor controller 裝置。
 - (4) 積分儀 (integrator) 日本 Shimadzu Chromatopac-EIA。
 - (5) 氣相層析-質譜儀 (gas chromatograph-mass spectrometry, 簡稱 GC-MS) 美國 Hewlett-Packard 製造之 5985 型系統組合。

(二) 試驗方法

1. 精油含量測定

(1) 水蒸氣蒸餾法 (steam distillation method)

在進行精油含量測定之前，先取樣品測定水分含量，水分測定係使用烘箱在 105 °C 下，烘至恒重，精油採取係按照 Guenther 氏之方法 (Guenther, 1972)，利用水蒸氣直接通過錫蘭肉桂葉，水蒸氣將精油抽出，經冷卻後收集浮在水面之精油後，計算精油收率。

(2) 超臨界流體香精抽取法 (supercritical fluid extraction method)

超臨界流體香精抽取法之抽取流程可參照 Caragay 發表 (Caragay, 1981)，本實驗主要使用液態二氧化碳將錫蘭肉桂葉在二氧化碳臨界壓力之上時抽出精油，二氧化碳臨界壓力 [critical pressure (kg/cm²)] 為 72.8 kg/cm²，臨界溫度 [critical temperature (°C)] 為 31.0 °C。

本試驗條件如下：

抽取壓力分三種，80，100，120 kg/cm² 抽取溫度 60 °C 抽取，按以前抽取經驗，不宜再提高溫度以免抽出成分變質，天然精油抽出技術最主要講究所抽出精油能保持原植物之香味，因此抽取溫度盡可能降低，以免成分有變化，monoterpenes 很多成分容易受光、熱而產生變化 (Guenther, 1972)，若抽取溫度高，且在高壓下，如 benzaldehyde 易形成 benzoic acid， α -pinene 易形成 cyclofenchene，抽取時間 3 小時。

2. 錫蘭肉桂精油化學成分分析

(1) 氣相層析 (gas chromatograph) 分析

氣相層析儀所用分離管係使用 carbowax 20 m 之 fused silica capillary column [外徑(OD) 0.35 mm，內徑(ID) 0.25 mm，長為 50 m] 最初分析溫度為 65 °C 保持 4 分鐘，然後以每分鐘 3 °C 上昇到 210 °C，檢測器 (detector) 使用 FID (flame ionization detector)。各成分之含量測定，係用積分儀使用面積百分率法 (area normalization method) 計算。

(2) 毛細管氣相層析-質譜 (capillary gas chromatograph-mass spectrometry) 分析：

GC-MS 使用條件如下

① Mass spectrometry 條件如下

Mode: EI

Ion voltage: 70 eV

Ion source temp.: 250 °C

② Capillary gas chromatograph 條件：

A. Column: Fused silica carbowax 20 m (50 m 長)

B. Carrier gas: He

(a) Split ratio: 1:90

Column carrier gas 流量為 1 mL/min

(b) Makeup gas 為 39 mL/min

(c) Sample purge 為 5 mL/min

C. Column temp.: 最初為 65 °C 保持 4 分鐘，然後上昇溫度為 3 °C/min，最後溫度為 210 °C 一直保持到成分都出來。

三、結果與討論

(一) 精油含率

錫蘭肉桂葉使用超臨界流體香精抽取法利用二氧化碳抽取，壓力分 80, 100 及 120 kg/cm²，經 10 次抽取結果列於 Table 1，其精油平均收率依序分別為 0.81，1.12 及 1.47 mL/100g，若和水蒸氣蒸餾法之精油平均收率 1.74 mL/100 g(v/w) 比較結果顯示精油收率偏低，但在不同壓力抽取發現，壓力增加精油收率亦增加。當抽取時，流體於臨界狀態時，流體具有氣體及液體的特性，表示擴散性及滲透性良好，當壓力提高時二氧化碳之擴散性及滲透性更強，進入錫蘭肉桂葉組織之流體量愈多，因此抽出之精油含量會增加。

(二) 錫蘭肉桂葉精油化學成分分析

1. 精油化學成分之鑑定

(1) 氣相層析儀成分分析

氣相層析儀(GC)所使用層析管(column)和氣相層析-質譜儀(GC-MS)所用之層析管為同一層析管，即 carbowax 20 M 之 fused silica capillary column，分析條件均相同因此氣相層析圖結果如 Fig. 2 所示，所用精油標準品依據滯留時間 (retention time，簡稱 Rt) 比對結果，被證實之錫蘭肉桂葉精油成分(括弧者為該成分滯留時間，單位:分)計有 peak 1 : α -pinene (6.8)，peak 2 : camphene (7.5)，peak 3 : β -pinene (8.3)，peak 4 : α -phellandrene (9.93)，peak 5 : limonene (10.68)，peak 6 : 1, 8-cineole (10.93)，peak 7 : terpinolene (13.03)，peak 8 : benzaldehyde (21.9)，peak 9 : linalool (24.35)，peak 10 : bornyl acetate (26.1)，peak 11 : β -caryophyllene (26.4)，peak 12 : 4-terpineol (28)，peak 13 : α -

-terpineol (29.3)，peak 14 : borneol (30.75)，peak 15 : benzyl acetate (32.5)，peak 16 : geraniol (36)，peak 17 : 3-phenyl propanoal (39)，peak 18 : cinnamic aldehyde (42.5)，peak 19 : eugenol (45.9)，及 peak 20 : isoeugenol (48.7)等 20 個成分。其中 peak a 為 air 之 peak 不予計算。由 Fig. 2 可知悉錫蘭肉桂葉中精油之主成分為 eugenol，由 Table 3 可知悉使用水蒸氣蒸餾法及超臨界流體香精抽取法抽取錫蘭肉桂葉之精油主成分均為 eugenol 含量在 80.83%~ 92.26% 之間，其它成分含量差異詳細列於 Table 3。在本文之下節 " 2. 使用超臨界流體香精抽取法在不同壓力下抽取錫蘭肉桂葉精油成分差異" 中有詳細討論。

Table 1. Variation of contents of essential oil from leaves of *Cinnamomum zeylanicum* between steam distillation and super critical fluid extraction methods.

Extraction No.	Steam distillation	SCF ¹⁾ (kg/cm ²)		
		80	100	120
1	1.80 ²⁾	1.30 ²⁾	1.50	1.90
2	2.45	1.20	1.45	2.00
3	1.55	0.70	0.90	1.30
4	2.10	0.90	1.30	1.50
5	1.90	0.60	0.75	1.10
6	2.40	0.55	0.85	1.20
7	1.30	0.80	1.10	1.40
8	1.40	0.70	1.23	1.60
9	1.30	0.80	1.40	1.70
10	1.20	0.50	0.70	1.00
Range of essential oil contents	2.45~1.20	0.5~1.30	0.7~1.45	1.00~2.00
Average essential oil contents	1.74	0.81	1.12	1.47

¹⁾ SCF: super critical fluid extraction method

²⁾ The yield of essential oils was calculated from 100 g dry leaves (units: ml/100 g) by steam distillation and SCF methods.

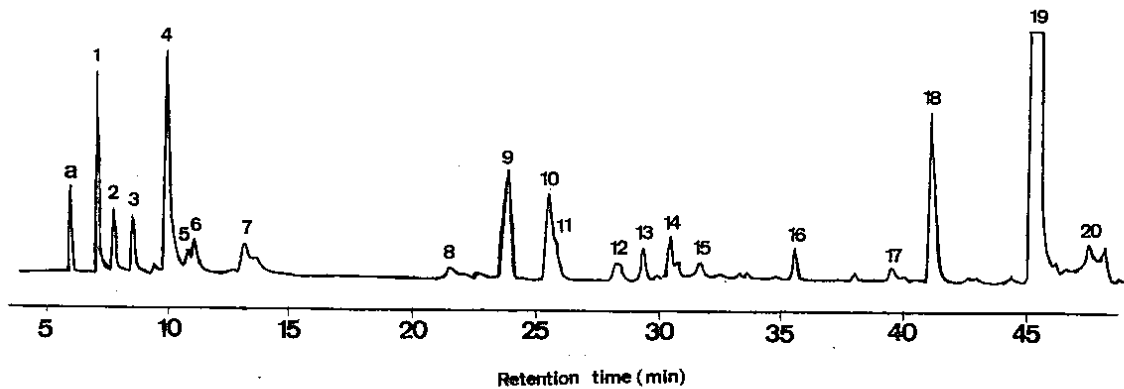


Fig. 2. GC chromatogram of essential oil from leaves of *Cinnamomum zeylanicum* analyzed by GC-MS.

Table 3. Variation of contents(%) of essential oil components from the leaves of *Cinnamomum zeylanicum* between conventional steam distillation and super critical fluid extraction methods.

GC PEak No.	Identified components	Steam distillation	SCF ¹⁾ (kg/cm ²)			Units:% ²⁾
			80	100	120	
1	α -pinene	trace	1.22	0.13	0.46	
2	camphene	trace	0.44	0.18	0.14	
3	β -pinene	trace	0.45	trace	0.18	
4	α -phellandrene	trace	3.13	0.46	1.41	
5	limonene	trace	0.31	0.27	0.14	
6	1.8-cineole	0.22	0.53	0.19	0.43	
7	terpinolene	trace	0.60	0.29	0.81	
8	benzaldehyde	trace	0.30	0.16	0.11	
9	linalool	0.08	1.73	2.05	1.79	
10	bornyl acetate	1.69	1.89	1.21	1.81	
12	4-terpineol	0.34	0.43	0.30	0.35	
13	α -terpineol	0.20	0.40	0.43	0.31	
14	borneol	0.20	0.60	0.56	0.12	
15	benzyl acetate	trace	0.28	0.16	0.09	
16	geraniol	trace	0.31	1.17	trace	
17	3-phenyl propanal	0.28	0.30	0.23	0.45	
18	cinnamic aldehyde	2.90	2.13	3.23	1.94	
19	eugenol	92.26	80.83	84.87	87.45	
20	isoeugenol	0.11	0.10	0.19	0.12	

¹⁾ SCF: super critical fluid extraction method.

²⁾ Counted by digital integrator: the method of area normalization was used in the quantification of each volatile component in essential oils of *Cinnamomum zeylanicum* leaves.

(2) 氣相層析-質譜儀 (GC-MS)分析

用氣相層析--質譜儀 (GS-MS) 之 capillary carbowax 20 m column 分離精油各成分後, 由記錄器獲得氣相層析圖 (Fig. 2)主要波峰 (peak) 有 20 個, 由質譜儀逐一分析, 所獲得之每一波峰之質譜圖(mass spectrum)參照已知成分標準質譜圖 (Heller and Milne, 1980; Masada, 1975; Yukawa,

1979)及標準品比對, 經比對各成分質譜圖 (mass spectrum) 相同無誤者, 按波峰數由小而大之順序, 將錫蘭肉桂葉中精油被鑑定出各成分之名稱, 分子量, 分子式, 質譜圖中之主要波峰(base peak) 及主要碎片(main fragments) 均詳列於 Table 2, 其中主要碎片係按碎片之強度由高而低逐漸依序列出。

Table 2. Volatile compounds identified in the essential oil of *Cinnamomum zeylanicum* leaves by capillary gas chromatograph-mass spectrometry.

Peak No.	Identified compound	M.wt ¹⁾	M.f ²⁾	Base peak	Main ³⁾ fragments, m/z
1	α -pinene	136	C ₁₀ H ₁₆	93	91,92,77,79,136,121,105
2	camphene	136	C ₁₀ H ₁₆	93	121,79,136,107,41
3	β -pinene	136	C ₁₀ H ₁₆	93	41,69,91,69,77,79
4	α -phellandrene	136	C ₁₀ H ₁₆	93	91,77,92,136
5	limonene	136	C ₁₀ H ₁₆	68	67,93,79,136,121,53,107
6	1,8-cineole	154	C ₁₀ H ₁₈ O	43	81,71,108,154,111,84,139,55
7	terpinolene	136	C ₁₀ H ₁₆	121	93,136,91,77,79
8	benzaldehyde	106	C ₇ H ₆ O	106	105,77,51,50,78
9	linalool	154	C ₁₀ H ₁₈ O	71	41,43,55,93
10	bornyl acetate	196	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	43	95,41,93,121,136,154
11	β -caryophyllene	204	C ₁₅ H ₂₄	41	69,93,133,79
12	4-terpineol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	71	93,43,111
13	α -terpineol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	59	93,43,121,136
14	borneol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	95	41,110,139
15	benzyl acetate	150	C ₉ H ₁₀ O ₂	108	43,91,90,79,150,77
16	geraniol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	69	41,93
17	3-phenyl propanal	134	C ₉ H ₁₀ O	91	134,92,78,105,51
18	cinnamic aldehyde	132	C ₉ H ₈ O	51	131,103,77,50
19	eugenol	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	149,139,103,77,55
20	isoeugenol	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	43,149,91,77,103

¹⁾ M.wt: Molecular weight.

²⁾ M.f: Molecular formula.

³⁾ Main fragments in order of decreasing intensity and number indicates relative percentages of base peaks.

本研究總共在赤桉葉精油中由質譜圖(mass spectrum) 鑑定出 20 個精油成分，另使用氣相層析之精油成分之標準品滯留時間(retention time, 簡稱 Rt) 之比對完全一樣者，列於 Tables 2-3 中，可見使用滯留時間鑑定出之成分和使用質譜圖鑑定成分完全符合。

由 Fig. 2 及 Tables 2-3 本省錫蘭肉桂葉不管使用水蒸氣蒸餾法或超臨界流體香精抽取法，主成分均為 eugenol，含量高達 80.83%~ 92.96% 之間。依據文獻記載 (Senanayake, 1978) 錫蘭肉桂葉油(Cinnamon leaf oil)主成分為 eugenol 含量 70.1%，顯示本研究結果和 Senanayake 等(1978) 研究結果相符合。

由 Table 3 可看出除主成分 eugenol 外尚有 4 個含量較多之重要成分 α -phellandrene, linalool,

bornyl acetate, cinnamic aldehyde, 各主要成分之質譜圖分別依序為 Figs. 3,4, 5, 6 及 7 等，各主要成分之質譜解析分析如下，但其它微量成分計有(見 Table 2) α -pinene, camphene, β -pinene, limonene, 1,8-cineole, terpinolene, benzaldehyde, β -caryophyllene, 4-terpineol, α -terpineol, borneol, benzyl acetate, geraniol, 3-phenyl propanal, 及 isoeugenol 等 15 個成分，在 Fig. 2 及 Table 3 中可見 α -pinene 成分在 SCF 中使用 80 kg/cm² 壓力抽出含量為 1.22 % 其它壓力(100 及 120 kg/cm²)時含量很少，因此在此不特別討論其質譜。這些少量成分直接以質譜圖(Mass spectrum) 比對及配合氣相層析分析之標準品滯留時間鑑定，不再一一詳述。

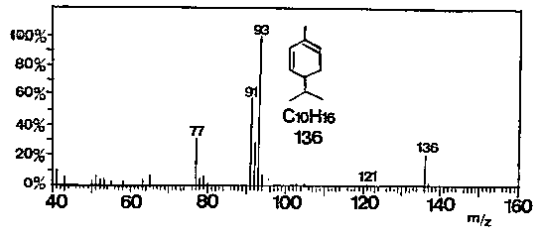


Fig. 3. Mass spectrum of α -phellandrene in the essential oil of *Cinnamomum zeylanicum* leaves.

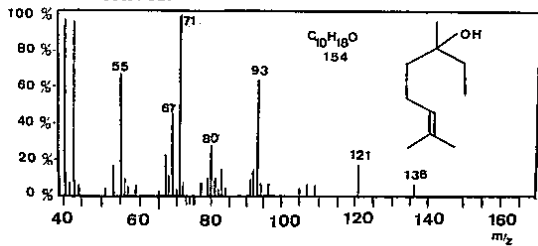


Fig. 4. Mass spectrum of linalool in the essential oil of *Cinnamomum zeylanicum* leaves.

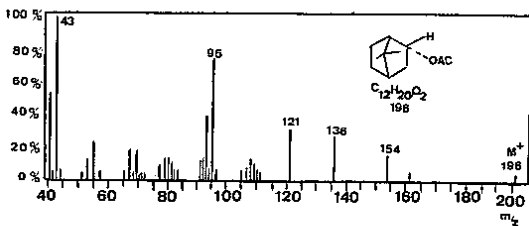


Fig. 5. Mass spectrum of bornyl acetate in the essential oil of *Cinnamomum zeylanicum* leaves.

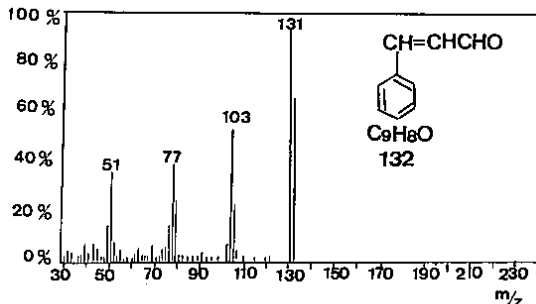


Fig. 6. Mass spectrum of cinnamic aldehyde in the essential oil of *Cinnamomum zeylanicum* leaves.

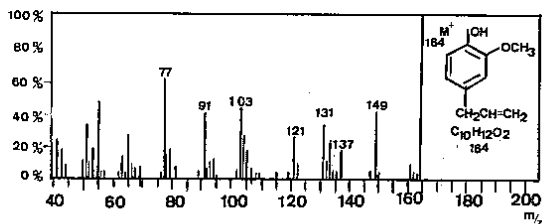


Fig. 7. Mass spectrum of eugenol in the essential oil of *Cinnamomum zeylanicum* leaves.

1978 年 Senanayake 氏研究蘭肉桂葉油 (cinnamon leaf oil), 精油係由英國香料公司 (Bush Boake Allen, Ltd.) 提供, 經分析證實錫蘭肉桂葉油含有 ρ -cymene, safrole, acetyl eugenol, cinnamyl acetate, 及 benzyl benzoate 等少量成分。本研究使用 fused silica capillary column 分析本省產之錫蘭肉桂葉精油, 並沒發現上述 5 種成分存在於本省錫蘭肉桂葉精油中, 這可能本省產錫蘭肉桂葉含該成分含量太微量, 因此無法獲得正確質譜圖, 所以無法確定此 5 種成分是否存在於本省錫蘭肉桂葉精油中。

Fig. 3 錫蘭肉桂葉精油氣相層析圖 (Fig. 2) 中之波峰 4 (peak 4), m/z 93 為 base peak, 為 monoterpene hydrocarbons 之單環化合物特徵, 分子離子 (parent ion) 波峰 m/z 136 很明顯, 可知此化合物分子量為 136, 分子式應為 $C_{10}H_{16}$, 且 m/z 121 波峰不強, 可能 α -phellandrene, 其質譜和 α -phellandrene 質譜圖 (Masada, 1975) 比較完全相同, 使用 α -phellandrene 標準品注入氣相層析儀 (GC) 之滯留時間 [retention time 簡稱 (Rt)] 為 9.93 分和波峰 4 相同, 由以上資料可鑑定波峰 4 為 α -phellandrene。

Fig. 4 錫蘭肉桂葉精油氣相層析圖 (Fig. 2) 中之波峰 9 之質譜圖 (mass spectrum)。因醇類化合物 (alcohols) 分子離子 (parent ion) 一般很小 (Silverstein, 1963), 但在來自 $[M-H_2O]^+$ 碎片容易看見, 因此 m/z 136 可能為 $[M-H_2O]^+$ 碎片, 故推論此化合物分子量應為 154, 分子式應為 $C_{10}H_{18}O$, 而 base peak m/z 71 為 linalool 的特性, m/z 121 為 $[M-H_2O-CH_3]^+$ 碎片, m/z 93 為 $[M-C_3H_5]^+$ 碎片, 其質譜圖 (Yukawa, 1979) 和 linalool 標準品圖譜比較結果完全相同, 比較 linalool 標準品之滯留時間 (Rt) 24.35 分, 和波峰 9 相同故可確認波峰 9 為 linalool。

Fig. 5 為錫蘭肉桂葉氣相層析圖 (Fig. 2) 中波峰 10 之質譜圖, m/z 196 為分子離子 (parent ion), 可見此化合物分子量為 196, m/z 154 為 $[M-42]^+$ 碎片, m/z 136 為來自 $[M-42-H_2O]^+$ 之碎片, m/z 121 為來自 $[M-42-CH_3-H_2O]^+$ 之碎片, m/z 43 係來自 $[C_3H_7]^+$ 之碎片, 因 base peak m/z 95 及 m/z 43 均很強, 為 bornyl acetate 圖譜之特性, 此化合物質譜圖和 bornyl acetate 質譜

圖比較結果完全相同 (Heller, 1980; Yukawa 1979), 比較 bornyl acetate 標準品之滯留時間(Rt) 為 26.1 分和波峰 10 完全相同, 故可證明波峰 10 為 bornyl acetate。

Fig. 6 為錫蘭肉桂葉精油氣相層析圖 (Fig. 2) 中之波峰 18 之質譜圖, 由 Fig. 6 可見 m/z 131 及 m/z 132 很強, 為醛類化合物特性, m/z 131 為 base peak, 可見分子量應為 132, m/z 103 為 $[M-CHO]^+$, 此碎片係由分子離子失去一醛基 (aldehyde group) 所形成碎片, 可見此化合物應為醛類化合物, m/z 77 為來自 $[M-CH=CHCHO]^+$ 碎片, m/z 51 為 $[M-77-C_2H_2]^+$ 之碎片, 而 base peak m/z 131 與 m/z 103 為 cinnamic aldehyde 之質譜特性, 此化合物質譜圖和 cinnamic aldehyde 質譜比較結果完全相同 (Masada, 1975; Heller, 1980), 比較 cinnamic aldehyde 標準品之滯留時間(Rt) 為 42.5 分和波峰 (peak) 18 相同, 故可鑑定波峰 18 為 cinnamic aldehyde。

Fig. 7 為錫蘭肉桂葉精油氣相層析圖 (Fig. 2) 中波峰 (peak) 19 之質譜圖, 由 Fig. 7 可見 m/z 164 為 base peak, 此化合物分子量應為 164, m/z 149 係來自 $[M-CH_3]^+$ 碎片, m/z 131 係為 $[M-CH_3-H_2O]^+$ 碎片, 而 m/z 164 為 base peak 又為分子離子, 應為 eugenol 的特性, 此化合物質譜圖和 eugenol 質譜比較結果相同 (Heller, 1980; Yukawa, 1979), 另使用 eugenol 標準品注入氣相層析儀之滯留時間(Rt) 為 45.9 分和波峰 (peak) 19 相同, 故可確認波峰 19 為 eugenol。

2. 使用超臨界流體香精抽取法在不同壓力下抽取錫蘭肉桂葉精油成分差異

本研究用超臨界流體香精抽取法在 80, 100 及 120 kg/cm² 不同壓力下抽取錫蘭肉桂葉所得精油與水蒸氣蒸餾法所得精油經氣相層析儀分析, 配合積分儀定量, 結果如 Table 3。使用超臨界流體抽取在 80, 100 及 120 kg/cm² 下二氧化碳所抽出之主成分 eugenol 含量依序為 80.83%, 84.87%, 及 87.45%, 顯示抽取壓力增加時主成分含量有增加之趨勢, 但若和水蒸氣蒸餾法之 eugenol 含 92.26% 比較, 顯示略為少一點, 其它成分在不同壓力下抽取, 含量差異不太明顯。

在錫蘭肉桂葉主成分為 eugenol, 而錫蘭肉桂皮主成分為 cinnamic aldehyde (謝瑞忠, 1985;

Senanayake, 1978), 可用於開發 cinnamic aldehyde 的單體原料市場, 用於香料及化粧品原料, 另也可當天然食用香料, 及醫藥上的應用 (Guenther, 1972; 朱紹洪, 1980)。另外因錫蘭肉桂葉部含 eugenol 量高, 可用於開發 eugenol 的單體原料市場, 用於香料及香水之調配用, 另也可當丁香香菸之賦香劑, 此種香菸在印尼很流行。可見錫蘭肉桂及莖在利用上各有互補的效果。

四、結論

- (一) 錫蘭肉桂葉精油使用超臨界流體香精抽取法獲得精油, 經氣相層析儀及氣相層析-質譜儀鑑定結果含有 20 種精油成分, 主成分為 eugenol, 主要成分 α -phellandrene, linalool, bornyl acetate, 及 cinnamic aldehyde 等成分。其它尚含有微量成分如 α -pinene 等 15 種微量成分。
- (二) 在 SCF 法中使用不同壓力, 二氧化碳抽取錫蘭肉桂葉精油, 顯示壓力增加精油收率有正相關效果。使用 SCF 的精油收率在 0.81-1.47 mL/100 g 之間, 比水蒸氣蒸餾法 1.74 mL/100 g 略少。
- (三) 在成分含量方面使用 SCF 法及水蒸氣蒸餾法, 主成分均為 eugenol, 在 SCF 法中抽取壓力增加 eugenol 含量略有增加, 其它成分含量變化差異不大。

謝誌

本研究之 GC-MS 分析承蒙食品工業研究所王明欽先生協助, 及日本愛媛大學農學部生物資源利用化學科教授橘燦郎博士協助質譜鑑定, 使本研究得以順利完成, 特此誌謝。

引用文獻

- 朱紹洪 1980 天然食用香料。食品工業發展研究所。58-72 頁。
- 謝瑞忠、尹華文 1985 省產錫蘭肉桂精油之氣相層析鑑定。台灣省林業試驗所報告第

77 號。

- Arctander, S.** 1969. Perfume and flavor chemicals Vol.I Published by the Author 1969 Montclair, NJ (U.S.A.) p.1369-1370.
- Caragay, A. B.** 1981. Supercritical fluids for extraction of flavors and fragrances from natural products. *Perfumer and Flavorist*. 6: 43-55.
- Guenther, E.** 1972. The essential oils, Vol. 1. Robert E. Krieger Publ. Co., Inc., New York. p.111-178.
- Heller, S. R., and G. W. A. Milne.** 1980. EPA/NIH mass spectral data ase. Vols. 1-4; U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., p.4089-4095.
- Masada, Y.** 1975. Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spectrometry. Hirokawa Publ. Co., Inc., Tokyo. p.109-129 and p.193-199.
- Senanayake, U. M., T. H. Lee, and R. B. H. Wills.** 1978. Volatile constituents of Cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum*) oils. *J. Agric. Food Chem.* 26(4): 822-824.
- Silverstein, R. M., and G. C. Bassler.** 1963. Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley, New York. p.19-20.
- Yukawa, Y., and S. Ito.** 1979. Spectra atlas of terpenes and the related compounds. Japan Perfumery and Flavouring Association, Tokyo. p.16-108.