

相思樹心材黃酮類化合物光安定特性之分析與應用

張上鎮¹、張資正²

相思樹(*Acacia confusa* Merr.)廣泛分布於臺灣中低海拔地區，耐烈日、強風、乾旱及潮溼，且可在土壤貧瘠之地方生長，早期常被作為枕木、坑木、農具、家具或薪炭材之材料，為臺灣主要造林樹種之一，分布面積為10,748 ha，總蓄積量1,540,000 m³，是全國人工闊葉林中面積最大的樹種(邱立文等，2015)，但近年來因社會經濟發展與生活型態轉型，相思樹無法被有效利用而淪為雜木(林亞立，1997)。然而，由於相思樹富含許多酚酸類化合物(Phenolic acids)、黃酮類化合物(Flavonoids)、縮合單寧(Condensed tannins)等多酚類化合物(Polyphenols)，可應用於膠合劑(李文昭等，1999)、醫療保健品(張上鎮等，2015)、染料(張資正等，2020)等，使得相思樹得以有新型態的利用。多酚類化合物具有良好的抗氧化、清除自由基等功效，本研究團隊先前曾初步證實相思樹心材抽出物能藉由吸收紫外光而減少木材自由基之生成，具有開發成天然光安定劑的潛力(Chang *et al.*, 2014；張上鎮、張資正，2015)，於是進一步將相思樹心材的多酚類化合物予以分離、鑑定及分析其光安定特性，探討其可能應用之領域。

相思樹心材中的黃酮類化合物及其光安定能力

黃酮類化合物主要是以二苯基丙烷(Di-phenylpropane, C₆C₃C₆)為骨架的酚類化合物，

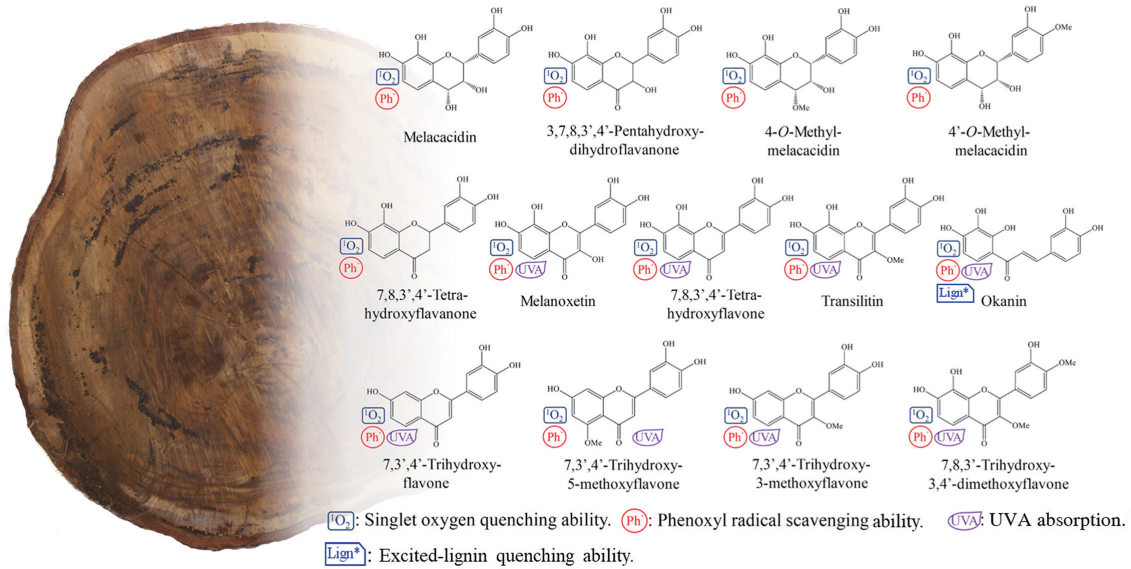
可吸收紫外光、清除自由基、抗氧化、淬滅單態氧(Huvaere and Skibsted, 2015)。相思樹心材中已發現的黃酮類化合物主要為黃烷-3,4-二醇化合物(Flavan-3,4-diols)、黃烷酮化合物(Flavanones)、黃烷酮醇化合物(Flavanonols)、黃酮化合物(Flavones)、黃酮醇化合物(Flavonols)及查耳酮化合物(Chalcones)六類化合物(黃于庭等，2015；Wu *et al.*, 2005；Chang and Chang, 2017)，其中包含Melacacidin、3,7,8,3',4'-Pentahydroxydihydroflavanone、4-*O*-Methylmelacacidin、4'-*O*-Methylmelacacidin、7,8,3',4'-Tetrahydroxyflavanone、Melanoxetin、7,8,3',4'-Tetrahydroxyflavone、Transilitin、Okaniin、7,3',4'-Trihydroxyflavone、7,3',4'-Trihydroxy-5-methoxyflavone、7,3',4'-Trihydroxy-3-methoxyflavone、7,8,3'-Trihydroxy-3,4'-dimethoxyflavone及Polyflavanols。進一步分析，結果發現這些黃酮類化合物可以液相-液相萃取方式分配至乙酸乙酯溶劑中，且占總萃取物70%以上。



位於墾丁國家公園的相思樹純林。(張資正 攝)

¹ 國立臺灣大學森林環境暨資源學系·終身特聘教授

² 國立宜蘭大學森林暨自然資源學系·助理教授



相思樹心材的黃酮類化合物及其光安定能力。(張資正 繪製)

一般而言，紫外光是導致材料劣化的最主要因子，由於其能量高，容易使有機化合物的共價鍵斷裂、誘發自由基生成或使有機分子激發成高能量且具高反應性的激發態分子，因此長期暴露在紫外光的環境下，容易使材料變質、損壞。而人體暴露於紫外光環境下，會造成皮膚老化、損傷、發炎、甚至誘發癌症等症狀。由於黃酮類化合物之結構特性，能有效清除自由基、減少活性氧，若其結構中具有共軛系統，則具有良好吸收紫外光A(320 nm~400 nm)的能力。本研究團隊分析相思樹心材抽出物之光安定能力(Chang and Chang, 2017)，發現其紫外光A吸收能力達479 L/g/cm、酚氧自由基的半數清除濃度(IC₅₀)為380 ng/mL、單態氧半數淬滅濃度為1.12 μg/mL；而乙酸乙酯分離部(EA)之紫外光A吸收能力為403 L/g/cm、酚氧自由基的半數清除濃度為340 ng/mL、單態氧之IC₅₀為0.87 μg/mL，可見相思樹心材之光安定能力成分集中於乙酸乙酯分離部中。若和市售常見具抗氧化能力的黃酮化合物—Quercetin相較，相思樹心材抽出物之紫外光A吸收能力雖然僅為Quercetin的10%，但其酚氧自由基清除能力及

單態氧淬滅能力皆和Quercetin相當。

進一步將相思樹心材乙酸乙酯分離部(EA)以管柱層析法將其分成六個次分離部(EA1~EA6)，並藉由多酚類化合物分析得知，EA1、EA2及EA3具有較多的黃烷酮、黃烷醇及聚黃烷醇化合物；EA4及EA5則具有較多之黃酮化合物及黃酮醇化合物(Chang and Chang, 2018)。由光安定分析結果亦發現，於EA1-EA5之黃酮類化合物皆具有良好酚氧自由基清除能力(IC₅₀約為300 ng/mL)，且較Quercetin之清除能力佳。EA4及EA5因具有較豐富之黃酮化合物及黃酮醇化合物，因此，其單態氧淬滅能力(< 0.5 μg/mL)和紫外光A吸收能力(> 1400 L/g/cm)皆較EA1、EA2及EA3佳，其單態氧淬滅能力為Quercetin之1.6~2.0倍左右，紫外光A吸收能力為Quercetin的35~50%。再將EA5之主要化合物分離及鑑定後發現，EA5的主要化合物為Melanoxetin、Okanin、7,3',4'-Trihydroxy-5-methoxyflavone及7,8,3'-Trihydroxy-3,4'-dimethoxyflavone，其中又以Melanoxetin及Okanin的含量最多(Chang and Chang, 2019)。

由光安定能力分析得知，Melanoxetin



未經妥善維護的木質材料長期暴露而逐漸毀損。
(張資正 攝)

的紫外光A吸收能力雖為Quercetin的50%，但酚氧自由基清除能力(IC₅₀約為1.0 μM)與Quercetin(IC₅₀約為1.2 μM)相當，單態氧淬滅能力(IC₅₀約為1.6 μM)為Quercetin(IC₅₀約為3.0 μM)的1.9倍；而屬於查耳酮化合物的Okaniin的紫外光A吸收能力則與Quercetin相當，且酚氧自由基清除能力(IC₅₀約為0.4 μM)為Quercetin的3倍，單態氧淬滅能力(IC₅₀約為1.8 μM)為Quercetin的1.7倍。由上述結果得知，相思樹心材黃酮類化合物具有優良的光安定能力，且其中的黃酮化合物、黃酮醇化合物及查耳酮化合物還具有良好的單態氧淬滅能力和紫外光A吸收能力，非常值得加以開發與利用。

相思樹心材黃酮類化合物應用於提升木材的光安定性

由於相思樹心材黃酮類化合物具有不錯的光安定能力，因此本研究團隊嘗試將其應用於改善木材之耐光性，評估其提升木材光安定性的潛力。由試驗結果(Chang and Chang, 2017、2018、2019)得知，未處理杉木(*Cunninghamia lanceolata*)照光48 h後之表面木質素相對含量僅剩約34%，若以5 wt%相思樹心材抽出物溶液含浸杉木，其照光48 h後之表面木質素相對含量仍有75%以上，而市售光安定劑處理杉木照光48 h後之表面木質素相對含

量則有60%。由此可知，相思樹心材抽出物的光安定能力，的確可提升木材的光安定性，且效果比市售光安定劑佳。進一步試驗發現，將含有黃酮類化合物的乙酸乙酯分離部含浸於木材中，照光48 h後之表面木質素相對含量仍有90%；若將其6個次分離部含浸於木材中，其照光48 h後之表面木質素相對含量則為75%。

由前述各次分離部之黃酮類化合物組成對光安定能力之影響得知，不同類別之黃酮類化合物具有不同的光安定能力，亦即這些黃酮類化合物應可在木材光劣化的過程中扮演不同的光安定角色，減緩木材中木質素的劣化。因此，將這些黃酮類化合物混合使用或直接使用乙酸乙酯分離部或次分離部，便能發揮加成或協同之效果，提升木材的光安定性。此外，前述探討相思樹心材黃酮類化合物光安定能力亦發現，相思樹心材抽出物中含量較多之Melanoxetin和Okaniin具有各種不同的光安定能力，除可藉由清除自由基和淬滅單態氧來減緩木質素光劣化外，還能吸收紫外光，降低木質素吸收紫外光而劣化的機率。進一步分析亦發現，Okaniin可轉移木質素所吸收的紫外光能量，以熱能方式將其逸散，使木質素不會形成易反應的高能量激發態，進而降低木質素光反應之機率。

相思樹心材黃酮類化合物對木材表面顏色之影響

由於相思樹心材抽出物富含酚酸類化合物、縮合單寧及各式黃酮類化合物，因此能賦予木材不同顏色。當杉木含浸相思樹心材抽出物後，由於黃酮類化合物和縮合單寧的關係，會使木材具有更深之紅色調與黃色調，而呈現

紅褐色。乙酸乙酯分離部亦有類似之效果，然而，如以其6個次分離部(EA1~EA6)處理後，由於EA1處理試材僅含有縮合單寧、黃烷酮化合物和黃烷酮醇化合物，因此僅有紅色調明顯增加，外觀呈現淡粉紅色，而隨著黃酮化合物和黃酮醇化合物的含量增加，EA2~EA5處理試材的黃色調逐漸增加，並逐漸呈現棕色外觀，尤以EA4和EA5處理試材最為明顯。由於前述相思樹心材抽出物具有優良之光安定能力，因此亦可利用此特性，將其開發為具有提升木材光安定性的天然染料。

先前之研究發現(Chang *et al.*, 2010、2014；Chang and Chang, 2017、2018、2019)，相思樹心材黃酮類化合物照光後會先與紫外光反應而氧化，藉此降低木質素受紫外光破壞。因此，當這些黃酮類化合物照光氧化後，其化學結構便產生更多或更容易吸收較短波長可見光之助色團，而使外觀之黃色調逐漸褪去，僅留下紅色調，而使外觀變成深棕色調，其中以EA1之變色程度最大，EA5和EA6變色程度最小。進一步解析這些處理組別之顏色變化後發現，當抽出物縮合單寧含量越多，照光後越容易產生紅色調氧化物，但隨著黃酮化合物和黃酮醇化合物含量增加，可減緩紅色調氧化物的增加，而其黃色調會逐漸褪去，此為使用時需要注意的特性，又或者試材以抽出物處理後進行適當的照光預處理，降低其實際使用時產生的顏色變化。

結語

相思樹目前為闊葉樹人工林面積最大之樹種，且隨著生活型態改變及加工技術的精進，相思樹已從過去枕木、坑木或薪炭材

的利用轉而成為培養蕈菇的段木或樂器、生活器具、建築裝潢等用材。而近十幾年來對相思樹心材抽出物的研究結果亦證實，其中的黃酮類化合物不僅具有優異的醫療保健用途，亦具有良好的材料保存功效，不僅可開發成特用化學品應用於木材塗裝製程，亦能應用於具有光安定需求的工業產品中(如染料、防曬劑等)。至於這些抽出物的來源，其實可利用木材加工所產生的刨屑或餘料予以進一步加工得到，將其再開發成另一類高經濟價值的產品，此亦能落實循環經濟之訴求。然而可惜的是，現今在木材工業的製程或產業鏈中，對於抽出物或有效成分的量產策略仍尚未成熟，無法形成有規模的生產供應鏈，此亦使抽出物的應用成本仍無法與市售相關特用化學品比擬，使得即便具有非常優異應用價值的天然產物，仍難以開發成商業化產品，殊為可惜。然而，若以循環經濟的精神重新思考生產供應鏈，在木材加工餘料進行最終廢棄之前，先將這些具有經濟價值的抽出成分予以收集與應用，甚至將萃取後之餘料再進一步加工製成其他產品，創造額外產值並降低廢棄物的生成，亦不失為環境友善的經營模式，值得吾人加以省思。(本文為執行科技部計畫之部分結果，感謝其經費補助；亦感謝臺灣大學實驗林提供相思樹試材；臺灣大學葉汀峰副教授研究團隊提供磨木木質素；本文主要研究結果已分別發表於Wood Science and Technology、Journal of Wood Chemistry and Technology及Polymer Degradation and Stability)🌳

(參考文獻請逕洽作者張上鎮，e-mail: peter@ntu.edu.tw)