

別想魚目混珠！——化學分類法可精準鑑別臺灣檜木及其精油

林群雅¹、陳盈如²、鄭森松³、張上鎮^{4*}

一、前言

生長於臺灣山區雲霧帶的代表性樹種——紅檜(*Chamaecyparis formosensis* Matsumura)與臺灣扁柏(*C. obtusa* var. *formosana* (Hayata) Rehder)，一般泛稱為檜木，是亞洲重要、珍貴且知名之樹種，再加上其木材極佳的天然耐久性及常用於高級建材或家具而受人注目且聞名於世。兩樹種均屬於扁柏屬(*Chamaecyparis*)植物，全世界扁柏屬植物共有五種與一變種，除了臺灣兩種外，日本及北美地區也各有兩種，臺灣是檜木生長的最南界，也是唯一有檜木生長的亞熱帶地區。臺灣原生兩種檜木之外觀(如：枝葉及木材)相近，若非植物辨識專家，不易以肉眼辨別，然氣味卻有明顯差異，推測其揮發成分之化學組成或許不同。此外，親緣關係相近但原生於日本的日本扁柏(*C. obtusa* (Sieb. et Zucc.) Endl.)在臺灣也有種植且生長良好，亦有其特殊的香味與性質。有鑑於此，筆者團隊覺得非常值得有系統的研究檜木揮發成分之組成及其特異性，或許亦可用來鑑別臺灣檜木及其他偽檜木之工具。

筆者團隊考量珍貴樹種葉子的採集相對較為容易，最初就先請臺灣林業界的夥伴們協助採集臺灣北、中、南等不同地區的紅檜、

臺灣扁柏與日本扁柏等植物之葉子，以常用的水蒸餾法(Hydrodistillation)萃取其精油，再利用氣相層析質譜儀(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)與氣相層析火焰離子偵測器(Gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID)分析鑑定精油之化學組成分，並成功利用其精油成分之差異性予以區別，研究結果(表1)顯示，3種葉子精油均由不同成分所組成，紅檜葉子精油主要由 α -Pinene所組成，其相對含量約71.62%–85.97%($n = 18$)；日本扁柏之主要成分為 α -Terpinyl acetate(16.83%–17.32%， $n = 6$)及Bornyl acetate(9.58%–9.81%， $n = 6$)；臺灣扁柏葉子精油($n = 18$)成分較為特殊，根據其成分統計分析結果顯示，臺灣扁柏有3種化學品系，分別為Thujopsene型、 β -Elemol型及cis-Thujopsenal型，此3種主要成分於精油中之最高相對含量分別為34.84%、24.33%及25.12%，由此結果得知，此3種親緣關係相近的植物葉子精油成分有明顯差異，故可應用於扁柏屬植物鑑別(Chen et al., 2011)。

隨後，筆者團隊利用簡便快速的固相微萃取(Solid-phase microextraction, SPME)技術分析此3樹種之葉子揮發成分(Lin et al., 2011)，證實此方法不但能有效縮短萃取時

¹ 國立嘉義大學·木質材料與設計學系

² 農委會林業試驗所·森林化學組

³ 國立臺灣大學·實驗林管理處

⁴ 國立臺灣大學·森林環境暨資源學系

* 通訊作者(peter@ntu.edu.tw)

表1 3種扁柏屬植物葉子精油特徵揮發成分之相對含量(%) (林群雅 製)

成分	葉子		
	紅檜	臺灣扁柏*	日本扁柏
α -Pinene	71.62–85.97	-	-
Thujopsene	-	≤ 34.84	-
β -Elemol	-	≤ 24.33	-
<i>cis</i> -Thujopsenal	-	≤ 25.12	-
α -Terpinyl acetate	-	-	16.83–17.32
Bornyl acetate	-	-	9.58–9.81

* 臺灣扁柏具有3種化學品系

間，並可根據樹種間揮發成分的特異性予以區別。然而，因為SPME之吸附纖維具選擇性吸附的特性，此分析方法或許未能如實反映精油組成的特性。由於靜態頂空(Static-headspace, Static-HS)萃取可以利用全自動化的進樣系統，具有極佳的再現性，並能提高對低分子量與高揮發性化合物的分析靈敏度，於是筆者團隊便進一步利用Static-HS/GC-MS分析3種扁柏屬植物葉子之揮發成分(Chen et al., 2015b)。

為獲得與精油成分相似之分析結果，試驗先評估Static-HS/GC-MS之最佳萃取條件，試驗結果得知，Static-HS/GC-MS之最佳萃取條件為：150°C加熱葉子50 min後，再分析其樣品瓶頂空氣體(揮發成分)，其分析結果與精油組成呈現良好之相關性(Pearson's correlation > 0.555)；然後再以最佳化頂空萃取條件分析不同來源的紅檜、臺灣扁柏與日本扁柏葉子揮發成分，並以統計方法之群團分析(Cluster analysis)比較親緣相似度(Chen et al., 2015b)。研究結果證實，以Static-HS/GCMS分析鑑定不同來源地試材之葉子揮發成分，再依其揮發成分相似度，紅檜、臺灣扁柏與日本扁柏被分為3個族群，臺灣扁柏與日本扁柏之相似度為25.12%，而紅檜與前二者之相似度僅4.01%；再根據主成分分析(Principal component analysis, PCA)結果亦顯示，紅檜、臺灣扁柏

與日本扁柏可明顯區分為3個族群，其主要特徵揮發成分分別為 α -Pinene、Thujopsene及 α -Terpinyl acetate，相對含量分別為89.30%–96.90%($n = 15$)、30.35%–49.77%($n = 12$)及16.98%–23.50%($n = 9$)，此結果與我們根據精油成分化學分類之結果相呼應且一致。

二、臺灣檜木材部精油化學組成分

國內雖已有一些關於紅檜及臺灣扁柏材部精油組成分的個別研究，但試驗因子(水蒸餾萃取時間、萃取條件、萃取方法等)及其他因子均不同，可能會導致精油組成分的分析結果不同，故難以比較2樹種精油組成分特性之差異，可惜的是，截至目前為止，並無單一研究報告探討與比較紅檜及臺灣扁柏材部精油組成分之差異。

既然檜木可以其葉子揮發成分之化學組成特異性予以區別，隨後，我們便嘗試分析木材的精油化學組成，並探索其特異性。初步研究得知，紅檜與臺灣扁柏木材精油之化學組成複雜，如果僅使用單一毛細管柱分析，所得之化學組成結果會有所不同，甚至一些成分無法被分離與鑑定，因此，為瞭解其材部精油之化學組成及差異性，筆者團隊乃使用2種極性不同之毛細管柱(DB-5ms與DB-wax)分析，鑑定其組成分(Lin et al., 2022)。

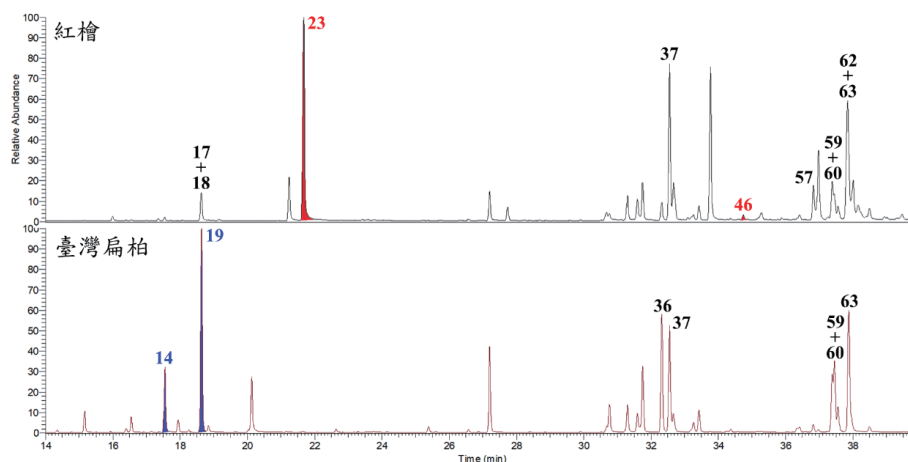


圖1 紅檜與臺灣扁柏木材精油之氣相層析圖(DB-5ms毛細管柱)。化合物代號14：Borneol；17：Myrtenal；18：Myrtenol；19： α -Terpineol；23：*cis*-Myrtanol；36： γ -Cadinene；37： δ -Cadinene；46：Chamaecynone；57：1-*epi*-Cubenol；59：T-Cadinol；60：T-Murolol；62： α -Eudesmol；63： α -Cadinol。紅色與藍色標記峰分別為紅檜與臺灣扁柏之特徵成分。(林群雅製)

兩樹種材部精油GC-MS分析所得成分之鑑定係透過與文獻之滯留常數(Arithmetic index, AI)與質譜資料庫比對及標準品(ST)共注射後確定，紅檜材部精油共鑑定出33個成分，而臺灣扁柏材部精油共鑑定出43個化合物，其主要化合物結果如表2所示。紅檜材部精油大部分成分在低極性毛細管柱(DB-5ms)中之分離效果良好，且它們的AI與rAI均相當一致；然而，仍有些成分之AI太過接近，甚至相同，導致無法分離，而在氣相層析圖中呈現雙重峰或單峰，不利於成分鑑定，例如：化合物17+18、59+60與62+63(圖1)。這些不易鑑定之成分以高極性毛細管柱(DB-wax)分析時，均已明顯的被分離(表2)，如：化合物17+18於毛細管柱DB-5ms中的AI為1192，而在毛細管柱DB-wax中之AI分別為1621及1793，顯見2成分已被明顯分離，故可分別鑑定其成分為Myrtenal (17)與Myrtenol (18)，其它2組成分亦可分別被鑑定出來，分別為：T-Cadinol (59)+T-Murolol (60)與 α -Eudesmol (62)+ α -Cadinol (63)。

紅檜材部精油之主成分為 α -Eudesmol

(62)+ α -Cadinol (63)、T-Cadinol (59)+T-Murolol (60)、*cis*-Myrtanol (23)、Myrtenal (17)+Myrtenol (18)、Chamaecynone (46)、1-*epi*-Cubenol (57)及 δ -Cadinene (37)，它們的相對含量分別為15.0%、9.2%、6.3%、4.1%、4.0%、3.9%及3.8%。這些成分與文獻(Chen et al., 2015a; Cheng et al., 2018; Chung et al., 2018; Kuo et al., 2007; Wang et al., 2005)中所指出的紅檜材部成分相似，然而這些成分之相對含量卻不盡相同，其原因可能為文獻研究所用之紅檜試材與本研究不同，因為包括樹齡、生育地環境，甚至精油萃取方法與條件等，皆會影響精油中成分之相對含量。儘管如此，綜合本研究與前人研究之結果，可歸納出紅檜材部精油中常見之成分，包括： α -Cadinol、T-Murolol、*cis*-Myrtanol、Myrtenal、Myrtenol、1-*epi*-Cubenol及 δ -Cadinene。

臺灣扁柏材部精油大部分化合物亦可由毛細管柱DB-5ms分離，僅1組化合物(59+60)難以分離，不利於成分鑑定。如同前述紅檜材部精油成分之鑑定方法，利用毛細管柱DB-wax可將此組化合物分離(表2)，並鑑定其

表2 臺灣檜木木材精油之主要揮發成分及其於2種毛細管柱中之滯留常數(AI)(林群雅 製)

樹種	成分	毛細管柱	
		DB-5ms	DB-wax
紅檜	Myrtenal + Myrtenol	1192	1261; 1793
	<i>cis</i> -Myrtanol	1260	1870
	δ -Cadinene	1512	1752
	Chamaecynone	1568	2256
	1- <i>epi</i> -Cubenol	1622	2058
	T-Cadinol + T-Muurolol	1636	2164; 2182
	α -Eudesmol + α -Cadinol	1649	2223; 2227
臺灣扁柏	Borneol	1172	1701
	α -Terpineol	1194	1699
	δ -Cadinene	1508	1752
	γ -Cadinene	1512	1752
	T-Cadinol + T-Muurolol	1636	2164; 2182
	α -Cadinol	1649	2227

成分為T-Cadinol (59)+T-Muurolol (60)。

分析鑑定結果得知，臺灣扁柏材部精油之主要成分為 α -Cadinol (63)、T-Cadinol (59)+T-Muurolol (60)、 γ -Cadinene (36)、 α -Terpineol (19)、 δ -Cadinene (37)與Borneol (14)，它們的相對含量分別為20.0%、18.2%、7.3%、6.5%、5.5%及4.6%。這些成分之中，如： α -Cadinol、T-Muurolol、 γ -Cadinene、 α -Terpineol、 δ -Cadinene與Borneol，均於前人研究結果(Chen et al., 2015a; Cheng et al., 2018; Chung et al., 2018)中被報導過，顯示這些成分應普遍存在於臺灣扁柏材部中。

三、臺灣檜木材部精油成分之主成分分析

為瞭解紅檜與臺灣扁柏材部精油化學組成之差異，筆者團隊利用GC-FID半定量材部精油之成分，計算各成分與內標準品(*n*-

Undecane)之比值，進一步再以PCA分析這些成分之比值(Lin et al., 2022)。PCA分析結果(圖2)顯示，PC1與PC2解釋總變異量能力分別為57.0%及16.9%，紅檜與臺灣扁柏材部精油可明顯被區分為2群，分布於圖中左側的族群(紅方框者)為紅檜材部精油，而圖中右側的(藍方框者)則為臺灣扁柏材部精油。圖2中之數字為化合物代號，其所在位置表示其PCA之負荷值(Loadings)，此數值離原點愈遠時，表示該成分對於PCA分群之影響力愈大，由圖2得知，左側族群中較具影響力的成分包括：*cis*-Myrtanol(23)、Chamaecynone(46)及Myrtenal + Myrtenol(17 + 18)；而右側族群較具影響力的成分則包括：T-Cadinol + T-Muurolol(59 + 60)、 α -Cadinol(63)、 α -Terpineol(19)與Borneol(14)。由此結果得知，利用檜木材部精油組成分之差異，確實可成功區別紅檜與臺灣扁柏兩者。

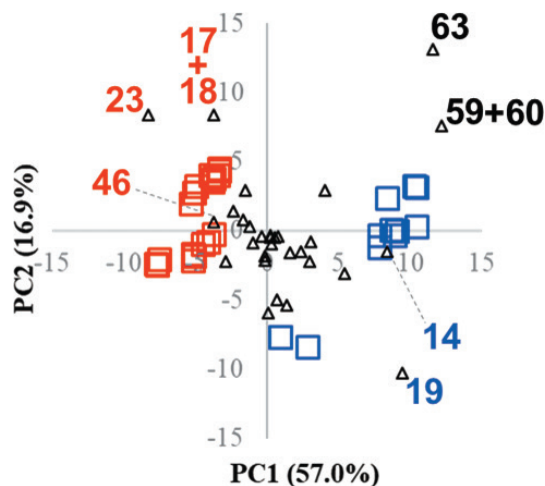


圖2 紅檜與臺灣扁柏木材精油之主成分分析結果。化合物代號14：Borneol；17：Myrtenal；18：Myrtenol；19： α -Terpineol；23：*cis*-Myrtenol；46：Chamaecynone；59：T-Cadinol；60：T-Murrolol；63： α -Cadinol(林群雅製)

由上述結果得知，PCA可做為區別紅檜與臺灣扁柏木材精油的利器，然而，當樣品數量有限時，則可能無法利用PCA分群辨別。故筆者團隊嘗試由紅檜與臺灣扁柏中找出其獨有之成分，分析結果顯示，紅檜與臺灣扁柏分別擁有8種及9種之獨有成分，考量其中有些成分含量較低或標準偏差太大，故從中篩選出含量較多、標準偏差較小者作為該樹種的代表性成分。其中，紅檜較具代表性的成分為*cis*-Myrtenol(比值37.1，相對標準偏差53%)及Chamaecynone(比值11.0，相對標準偏差61%)；而臺灣扁柏的則為 α -Terpineol(比值30.2，相對標準偏差33%)及Borneol(比值24.0，相對標準偏差67%)(Lin et al., 2022)。

四、結語

臺灣檜木(紅檜與臺灣扁柏之統稱)為臺灣特有之高級木材，因諸多良好性質，故極

具經濟價值。為了探索紅檜與臺灣扁柏木材精油組成分及其特異性，筆者團隊成功利用2種極性毛細管柱(DB-5ms及DB-wax)分析兩樹種材部精油(Lin et al., 2022)，結果證實此法確實有助於鑑定這些成分，然後再利用半定量及主成分分析評估紅檜與臺灣扁柏兩者間之鑑別，半定量與*t*-Test的分析結果顯示，紅檜木材精油含有較高含量的*cis*-Myrtenol、Chamaecynone與 α -Eudesmol，而臺灣扁柏木材精油則主要含有 α -Terpineol及Borneol。此外，主成分分析及半定量分析結果顯示，紅檜之代表性成分為*cis*-Myrtenol與Chamaecynone，而臺灣扁柏則為 α -Terpineol及Borneol。這些研究結果顯示，紅檜與臺灣扁柏各自擁有可做為化學鑑別工具的特徵成分，化學分類(Chemotaxonomy)確實能用於區別紅檜與臺灣扁柏，甚至一些偽檜木，顯示極具實際應用價值，有助於檢測臺灣檜木相關產品應有之品質。(參考文獻請洽作者)⊕

(謝誌：感謝科技部之經費補助；臺灣大學森林環境暨資源學系、臺灣大學實驗林管理處、宜蘭大學、中興大學、中興大學實驗林管理處、榮民森林保育事業管理處、林業試驗所、林務局、曹明暘木工師傅等協助收集、採集及製備試材；臺灣大學森林環境暨資源學系生物材料化學與改質研究室ChemTree研究團隊參與研究之所有夥伴；本文主要研究結果已分別發表於Biochemical Systematics and Ecology、Journal of Agricultural and Food Chemistry及Chemistry & Biodiversity)