

超臨界二氧化碳萃取紅檜木屑之成分分析研究： 和水蒸氣蒸餾法及溶劑萃取法相比較

傅明仁¹ 呂冠霆¹ 柯淑惠¹ 潘懷宗^{2*}

¹東吳大學化學系

²國立陽明大學生命科學院藥理學研究所

摘 要

本實驗主要目的有二：第一是利用較先進且較符合環保要求的萃取方法—超臨界二氧化碳萃取法(SFE-CO₂)，對紅檜木屑進行萃取。第二是配合其它不同的萃取方法，包括溶劑萃取法、水蒸氣蒸餾法以及頂空氣相法，來和SFE-CO₂進行比較分析，這樣才能進一步了解SFE-CO₂的萃取特性。紅檜木屑分別經各種不同的萃取方法萃取之後，注入氣相層析/質譜儀進行分析，再以資料庫搜尋系統 (Library search) 做比對，並比較其結果。結果顯示(1)對萃取檜木而言，二氧化碳在35°C、3000psi下，其極性是介於乙醚和水之間。(2)因為當使用n-hexane來萃取時，所得之peak數目很少，且Abundance非常的低，所以顯示檜木之木屑中絕大部分是屬於極性物質。最後由於SFE-CO₂萃取沒有一個完美的經驗公式能夠計算任一物質的萃取率，所以針對每一物質萃取所得到的結果，均有其參考及利用之價值，尤其是目前以SFE-CO₂萃取台灣本土植物的資料庫依然貧乏之際，更是值得大家用心去灌溉。

關鍵詞：超臨界二氧化碳萃取，水蒸氣蒸餾法，氣相層析質譜術，紅檜木屑。

前 言

紅檜 (Red Cypress)，別名為松梧、薄皮、水古杉或松蘿，學名為 *Chamaecyparis taiwanensis*，為台灣的特殊植物，是扁柏屬植物的一種，其與扁柏、華山松、肖楠、鐵杉合稱為台灣五木^(1,2)。

紅檜是世界上最優良的木材之一，主要是用於建築、傢俱、枕木、車輛、器具、彫刻、造船及合板等方面，由於在生產過程中產生大量的紅檜木屑，且通常均為工廠所丟棄，甚為可惜。因為木屑中仍含有紅檜之特殊香味，如能從木屑中提煉紅檜之香味成分，以供香料工廠及化粧品工廠使用，則是一項廢物利用的實例，頗值得深入探討。

關於紅檜成分的研究，開始於1931年，日本人Kinzo Kafuku以水蒸氣蒸餾，取出葉子的精油部分，加以分析⁽³⁾。但對於紅檜材質部分的研究，則是到了1966年，才由台灣大學化學系鄭玉瑕教授進行詳細的分析研究⁽⁴⁻⁷⁾，鄭教授分離出約有33種化合物，其中包括 borneol, myrtenol, β -elemene, β -selinene, S-cadinene及 α -pinene等多種重要成分。

目前分析化學界可以用來萃取檜木木屑中香味成分的方法有許多種，而其中比較為大家所常用的方法是：溶劑萃取法及水蒸氣蒸餾法。但是自從1960年超臨界二氧化碳萃取技術 (Supercritical Carbon Dioxide Extration; SFE CO₂) 被蘇俄科學家(Krasnador Institute)及美國農業部加州研究中心發展出來以後，已經普遍

地受到歐、美、日等先進國家的重視⁽⁸⁾，並且廣泛地利用這項先進的萃取技術到食品工業及製藥工業上，尤其是從天然植物中萃取香味成分更是快速而且有效率，目前從文獻上已看到人們利用SFE CO₂萃取薄荷⁽⁹⁾、薑^(10,11,12)、辣椒⁽¹¹⁾、柚皮⁽¹³⁾、月見草⁽¹⁴⁾、黑胡椒⁽¹⁵⁾、肉荳蔻^(10,15)、香草⁽¹⁵⁾、大蒜⁽¹⁶⁾、丁香^(17,18)、砂仁⁽¹⁷⁾、木香⁽¹⁹⁾及除蟲菊花⁽²⁰⁾等多種植物的有效成分，而此種技術被廣泛應用的原因為超臨界二氧化碳是介於氣相與液相之間的一種流體，它具有和液相差不多的密度(0.2~0.5g/cm³)，因此其單位體積內所能溶解物質的量比氣體大，約1000倍左右。而又因為超臨界二氧化碳流體，其擴散係數和氣體比較相近(約10-3cm²/sec)，所以比液體的擴散速率多出約100倍，就因為這兩項優點同時加在一起，其萃取速度和傳統的溶劑萃取法比較起來，就顯得相當快速驚人。另一方面，由於超臨界二氧化碳的臨界溫度只有31.1℃，比起常用之水蒸氣蒸餾法所使用的溫度(100℃)低很多，所以SFE CO₂更能萃取得到熱穩定及易揮發之有效成分，因此它所能萃出的香味成分理論上來說應該會比水蒸氣蒸餾法來得多，所以本實驗擬以SFE CO₂來萃取檜木木屑中之成分，並與水蒸氣蒸餾法，正己烷萃取法，及乙醚萃取法進行比較。各種方法之萃取物均利用氣相層析質譜儀進行成分分析之工作。

除利用上述四種萃取法進行比較外，我們亦使頂空氣相法(head-space)來分析檜木木屑之成分，這種方法是利用特製的針筒進入檜木木屑密閉槽內直接抽取上層空氣，再直接將此氣體注射進入氣相層析質譜儀內，利用此方法可以得知較易揮發性之物質是否在SFE CO₂萃取時被流失，頗有參考價值。

材料與方法

一、材料

檜木木屑是由長譽實業有限公司(台北市, Republic of China)同一批贈送，其處理方法是以20號篩進行過濾(Particle < 20 mesh才能通過)，然後放入玻璃瓶中，儲存在4℃的冰箱內備用。HPLC級的正己烷及乙醚溶劑是購自美國J. T. Baker, Inc.，而水蒸氣蒸餾法所使用之水則取自於Milli-Q water purification system。

二、方法

(一)正己烷及乙醚溶劑萃取法

取1g之檜木屑，分別浸在10ml的乙醚及正己烷中，容器必須加蓋並且旋緊，以避免溶劑揮發散失，並且適時搖動以增加萃取之效果，三天後取出萃取液置於適當之瓶中，封口、貼上標籤並保存於冰箱內。

(二)水蒸氣蒸餾法

取100g的檜木屑，以水蒸氣蒸餾法進行萃取。將約100 ml的水置於200 ml的圓底瓶中，並放置數粒沸石，以沙浴法加熱之，以緩慢的加熱速度使溫度上昇，以便使系統持續提供穩定之蒸氣，將蒸氣導入裝有檜木屑之150 ml的圓底瓶中進行蒸氣蒸餾，再將氣體導入15 cm的冷凝管中，並收集蒸餾之冷凝液。最後以正己烷來萃取收集液，取有機層。萃取液置於瓶中，封口、貼上標籤並保存於冰箱內。

(三)超臨界萃取法

將處理好之檜木木屑，每次稱取約100g，放入一1之萃取槽內，再將此槽放入一恆溫水浴中，水浴設定之溫度為35℃，除恆溫水浴有溫度監控外，一1之萃取槽內，亦放有一根溫度感應器，直接顯示在數字儀錶板上，以確定其萃取槽內外之溫度相同後，才開始進行二氧化碳加壓的步驟。

本實驗所使用之萃取設備是購自美國芝加哥一1之系統(Zaar Tech., Inc.)，當萃取槽內外之溫度均達設定的溫度後(35℃)，液態二氧化碳即由鋼瓶內釋出，經由加壓幫浦打入萃取槽中，此時萃取槽之出口密閉，並有一壓力計持續讀取萃取槽內之壓力上升情形。待壓力計的讀數到達我們所設定之壓力時(3000 psi)，我們才打開萃取槽之出口閥，另使用微調針閥進行減壓設定，CO₂的流速固定在3 l/min。此種萃取條件是經過初步測試後，所選擇之最適當條件，萃取時間固定在五小時。所得之萃出物從減壓閥洩出後，直接導入錐形瓶中以收集。所得之精油經稱重後，放入4℃冰箱中保存。

由於SFE萃取液的濃度太高，故以n-hexane稀釋成兩倍體積，也就是原來萃取液濃度的一半。

(四)頂空氣相法

Table 1. List of major compounds from the extract of red cypress sawdust using n-hexane extraction. Quality means that the matching percentage of the compound from the Wiley Mass Spectrum Library

Solvent Extraction/n-hexane			
No.	R.T.(min)	Chemical	Quality
1	28.33	myrtanol	64
2	32.28	phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-	47
3	35.27	trans-caryophyllene	80
4	38.17	α -murolene-(-)	90
5	38.77	naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahy	92
6	43.38	naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahy	78
7	43.85	α -cadinol	35
8	44.54	naphthalene, 1,6-dimethyl-4-(1-methyl)	94

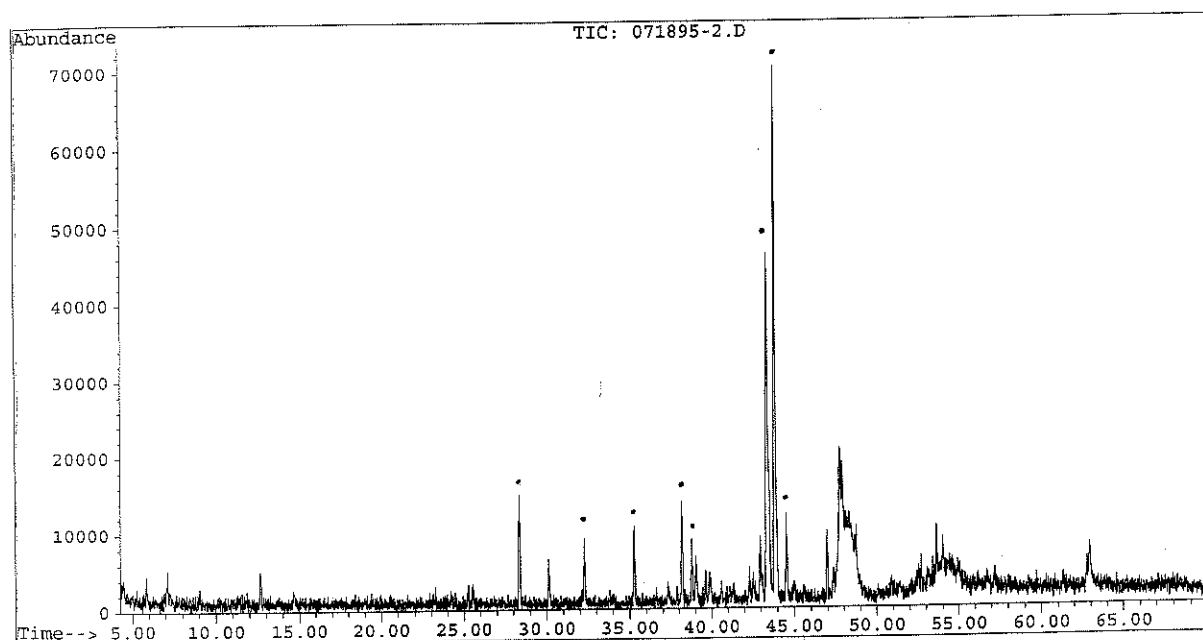


Figure 1. A typical total ion chromatogram for the extract of red cypress sawdust using n-hexane extraction.

取1g的檜木屑，置於瓶中並以封口夾封口，以鋁箔紙包覆後置於恆溫箱中，溫度分別設定在 60°C、80°C 及 100°C，靜置一日後以特製之針筒吸取 10 ml 瓶內之氣體，注入 GC/MS。為了使針筒與樣品氣體的溫度相同，避免溫差造成冷凝或者其他不必要的現象，在上機之前應將針筒也以鋁箔紙包覆並置於恆溫箱中，保持其溫度。

以上四種萃取方法均重覆三次，然後再將萃取物進行成分分析工作以確定再現性，而所使用的分析儀器是氣相層析質譜儀。特別強調的是，本實驗不做定量分析，僅做定性分析。

三、氣相層析質譜儀分析條件

各萃取方法所得到的萃取液，每次均注射 1 μ l 進入氣相層析質譜儀內加以分析，注射溫

Table 2. List of major compounds from the extract of red cypress sawdust using ether extraction. Quality means that the matching percentage of the compound from the Wiley Mass Spectrum Library

Solvent Extraction/ether			
No.	R.T.(min)	Chemical	Quality
1	23.12	cyclohexanol,1-methyl-4-(1-methyleth	86
2	24.23	1-borneol	83
3	25.24	3-cyclohexene-1-methanol, α -,	91
4	25.56	myrtenol	93
5	28.39	cyclooctene,4-ethenyl-	46
6	30.22	cyclohexanol,2-(2-hydroxy-2-propyl)-	72
7	32.31	phenol,2-methoxy-4-(2-propenyl)-	98
8	33.96	(-)- β -elemene	35
9	35.29	trans-caryophyllene	99
10	37.32	calarene	89
11	38.20	α -muurolene	96
12	38.44	phenol,2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-	96
13	38.80	naphthalene,1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahy	93
14	39.05	δ -cadinene	94
15	39.88	naphthalene,1,2-dihydro-1,1,6-trimet	80
16	40.60	naphthalene,1,2-dihydro-1,1,6-trimet	90
17	41.34	cis-syn-trans-tricyclo[7,3,0,0(2,6)]d	38
18	42.53	naphthalene,1,2,3,4,4a,7-hexahydro-1	62
19	42.67	1,3,6-trimethyl-8-ethyl-2,7-naphthi	83
20	43.41	rac-(1R,2S,5R,6R)-5-isopropyl-2,8-dim	64
21	43.89	2,2,7-trimethyl-bicyclo(4,3,0)non-6-	47
22	44.57	naphthalene,1,6-dimethyl-4-(1-methyl	95
23	46.98	β -selinene	60
24	47.36	3-cyclopentene-1-ethanol,2,2,4-trime	38
25	47.75	camphene	53
26	47.91	2-oxatricyclo(4,4,1,0)undecan-4-one	50
27	50.90	1(3H)-isobenzofuranone,3a,4,5,7a,tet	27
28	52.51	(-)-elemene-1,3,11(13)-trien-12-ol	46
29	53.12	7-hydroxycadalene	74
30	67.08	(-)-hinokione	81

度定為250℃，並採取三明治吸取法，兩段空氣中夾一段樣品，注射樣品前後，注射針筒均以正己烷清洗。

氣相層析質譜儀是購自美國惠普公司的(Hewlett-Packard)GC/MS Engine (型號5989A)，層析管柱是DB-1 (15 meters 長，250 μ m i.d., 0.25 μ m film thickness)，購自美國

Supelco公司。氣相層析oven中的溫度設定為：起始溫度50℃，持續2分鐘，然後以3.5℃/min之昇溫速率上升到210℃，持續1分鐘，再以10℃/min的快速昇溫速率，上升到250℃，再持續約24.3分鐘，分析時間總共為75分鐘整。

所測得之氣相層析質譜圖(Total Ion Chromatogram)再以資料庫搜尋系統(Wiley

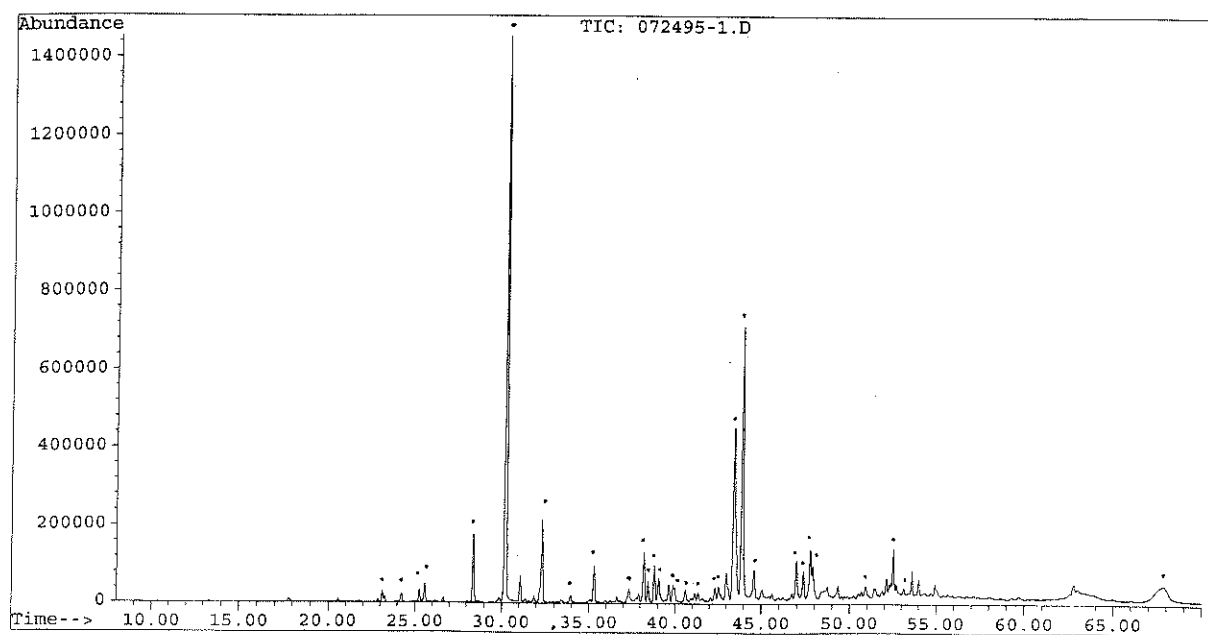


Figure 2. A typical total ion chromatogram for the extract of red cypress sawdust using ether extraction.

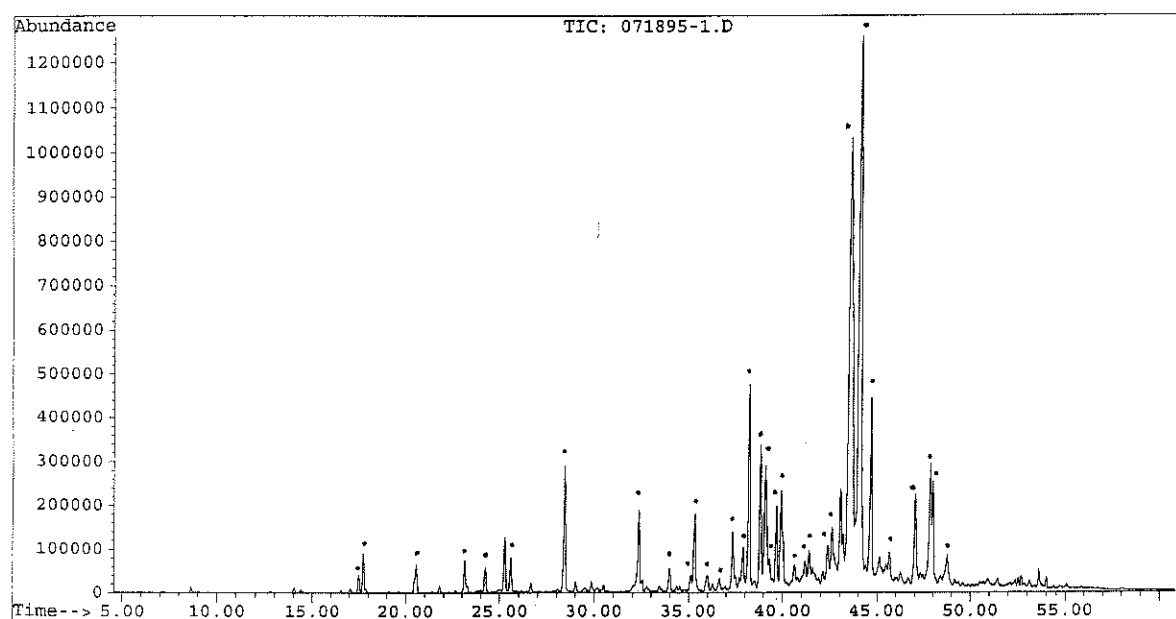


Figure 3. A typical total ion chromatogram for the extract of red cypress sawdust using steam distillation.

Mass Spectrum Library)做比對，以確定各個主要波峰是何種化合物。

結果與討論

一、正己烷及乙醚溶劑萃取法

正己烷溶劑萃取法所得到之萃取物，經氣相層析質譜儀分析後所得之氣相層析質譜圖詳見圖一，由圖中可知在44分鐘前，有八根主要的波峰被資料庫搜尋系統辨識出來，它們按滯留時間的先後次序分別被列在表一中。

為方便讀者進行圖和表的比對，下面所有

Table 3. List of major compounds from the extract of red cypress sawdust using steam distillation extraction. Quality means that the matching percentage of the compound from the Wiley Mass Spectrum Library

Solvent Distillation

No.	R.T.(min)	Chemical	Quality
1	17.49	benzene,1-methyl-2-(1-methylethyl)-	91
2	17.74	cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethyl)-	95
3	20.54	benzene,1-methyl-2-(2-propenyl)-	93
4	23.12	cyclohexanol,1-methyl-4-(1-methylethyl)-	91
5	24.23	endo-borneol	90
6	25.57	myrtenol	72
7	28.43	cyclooctene,4-ethenyl-	46
8	32.33	phenol,2-methoxy-4-(2-propenyl)-	97
9	33.97	elemene	80
10	35.10	1H-3a,7-methanoazulene,2,3,4,7,8,8a-	98
11	35.30	trans-caryophyllene	99
12	35.98	phenol,2-methoxy-4-(1-propenyl)-	95
13	36.63	α -humulene	95
14	37.36	naphthalene,1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-	95
15	37.90	β -selinene	97
16	38.24	α -muurolene	98
17	38.84	naphthalene,1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-	95
18	39.11	naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro-1,6-dihydro-	96
19	39.31	1H-3a,7-methanoazulene,2,3,4,7,8,8a-	90
20	39.68	α -muurolene(-)	78
21	39.91	naphthalene,1,2-dihydro-1,1,6-trimethyl-	64
22	41.38	cis-syn-trans-tricyclo[7,3,0,0(2,6)]dodecane	35
23	41.58	capnellane-8-one	87
24	42.36	α -cedrol	95
25	42.58	naphthalene,1,2,3,4,4a,7-hexahydro-1,6-dihydro-	95
26	43.19	β -maaliene	97
27	43.59	δ -cadinene	83
28	44.10	torreyol	56
29	44.67	naphthalene,1,6-dimethyl-4-(1-methyl-2-propenyl)-	95
30	45.65	4-isopropyl-6-methyl-1,2,4,4-tetrahydronaphthalene	83
31	47.03	(+)- γ -costol	98
32	47.83	(+)- β -costol	95
33	47.97	1-acetyl-4-fluoromethylnaphthalene	80
34	48.77	8-oxo-neoisolongifolene	72

的圖和表，除同一種萃取法所得之圖和表的號碼保持一致外(例如：圖一對表一或圖二對表二)，另凡被資料庫搜尋系統辨識出來的波

峰，均在圖中波峰的正上方以小黑點標示之。

圖一中，在44分鐘後有兩團物質，無法被氣相層析術所完全分離開，因為正己烷是屬無

Table 4. List of major compounds from the extract of red cypress sawdust using SFE CO₂ extraction. Quality means that the matching percentage of the compound from the Wiley Mass Spectrum Library

SFE			
No.	R.T.(min)	Chemical	Quality
1	25.57	myrtenol	92
2	28.42	cyclooctene,4-ethenyl-	50
3	30.19	cyclohexanol,2-(2-hydroxy-2-propyl)-	72
4	33.96	(-)- β -elemene	90
5	37.34	α -longipinene	95
6	37.90	β -selinene	99
7	38.23	α -muurolene	97
8	38.83	γ -cadinene	98
9	39.07	δ -cadinene	97
10	39.66	naphthalene,1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-	94
11	39.90	naphthalene,1,2-dihydro-1,1,6-trimet	80
12	40.02	elemol	90
13	41.37	cis-syn-trans-tricyclo[7,3,0,0(2,6)]d	27
14	42.36	cadinene	92
15	43.17	(+)- δ -selinene	91
16	43.50	δ -cadinene	83
17	44.14	epiglobulol	83
18	44.65	naphthalene,1,6-dimethyl-4-(1-methyl	94
19	48.65	bicyclo[4,4,0]dec-1-en,2-isopropyl-5	87
20	50.31	1,3,5-trimethyl-6-methyliden-tricyclo	93
21	50.73	longifolinaldehyde	94
22	50.99	1(3H)-isobenzofuranone,3a,4,5,7a,tet	38
23	52.19	6 β -methyl-2-propyl- δ 1-bicy	53
24	53.18	7-hydroxycadalene	98
25	71.97	1,2-benzenedicarboxylic acid,3-nitro	91
26	73.51	hinokione	95

極性的溶劑，所以此兩團物質極可能是重油類及油蠟類的物質。由於圖中各物質的離子強度均不大 (abundance)，顯示其所含物質之濃度頗低。在表一中的八種物質均為醇類及烯類，顯示萃取物中香味物質仍佔大部份，另外值得一提的是，表一中第五、第六及第八個物質是 naphthalene 的衍生物，因此也進一步證明了台灣紅檜不受白蟻侵蝕的主要原因。

乙醚萃取液的氣相層析質譜圖，詳見圖二，由於其極性比正己烷來得大，因此重油類及油蠟類的物質並未被萃取出來，所以質譜圖中沒有像圖一中的兩團無法被分離之物質。此

一發現告訴我們，如果適當地選擇溶劑(正己烷或乙醚)，可以非常有效的得到或捨棄重油類及油蠟類的物質。並且由於乙醚的極性比正己烷來得大，因此其萃取液中理論上應含有較多種類以及較高含量的醇類及烯類。表二中列出經辨識後可鑑別出的30種化合物之名稱，比起正己烷所能萃取出的物質數目，可以說高出數倍。另外比較圖一及圖二中，其相同物質波峰的離子強度，均為圖二大於圖一，因此證明理論與實際是相符合的。

二、水蒸氣蒸餾法

Table 5. List of major compounds from the head space sample of red cypress sawdust. Quality means that the matching percentage of the compound from the Wiley Mass Spectrum Library

Headspace			
No.	R.T.(min)	Chemical	Quality
1	6.44	benzene,methyl-	90
2	13.32	α -pinene,(-)-	91
3	14.03	camphene	97
4	14.26	benzene,butyl-	59
5	15.81	β -myrcene	83
6	15.97	bicyclo[3.2.1]oct-2-ene,3-methyl-	64
7	17.14	2,3,3-trimeethyl-1-vinyl--cyclopent	83
8	17.49	benzene,-methyl-2-(-methylethyl	64
9	17.72	d-limonene	96
10	20.53	benzene,1-methyl-4-(-methylethylethen	93
11	23.09	linalool	53
12	23.24	camphor	95
13	24.19	endo-borneol	83
14	25.21	3-cyclohexene-1-methanol,.alpha.,alpha	90
15	25.53	mytenol	72
16	28.34	citronelly propionate	38
17	33.93	camphene	50
18	37.3	trans-caryophyllene	47
19	37.85	(-)-caryophyllene oxide	42
20	38.17	(E)-farnesene	47
21	38.77	γ -cadinene	96
22	39.00	5,6-decadien-3-yne,5,7-diethyl	49
23	39.84	benzene,2-(1,3-butadienyl)-1,3,-trimethyl-	43
24	43.36	γ -cadinene	47

利用傳統之水蒸氣蒸餾法所萃得之萃取液，經氣相層析質譜儀分析後其層析圖詳見圖三，並經辨識後，可得到34種化合物(詳見表三)。和乙醚萃取法(參考圖二)比較起來，我們可以很清楚的看出，雖然二種萃取法所萃取出之化合物種類非常相似，但是所萃出之主要物質卻有所不同，利用乙醚萃取時，萃取液中之主要物質是2-(2-hydroxy-2-propyl)-cyclohexanol，滯留時間為30.22分鐘，而水蒸氣蒸餾法所得到的主要物質則是maaliene(滯留時間為43.19分鐘)及cadinene(滯留時間為43.59分鐘)的衍生物。由於水分子的極性高於乙醚，所以可萃取出更多量之極性較高的物質，而極性愈高的物質，其沸點也愈高，因此在氣相層析分離

時，其滯留時間也會愈長(30分鐘vs. 43分鐘)。再加上水蒸氣蒸餾時，溫度均高於攝氏一百度，因此許多易揮發之物質(極性較低；亦即滯留時間較短之物質)較易喪失，總括上述兩項原因，所以造成水蒸氣蒸餾出來的主要物質是屬於高極性；亦即在氣相層析中滯留時間較長之物質。

三、超臨界萃取法

利用超臨界萃取法(SFE)所得之萃取物所得之物質濃度非常的高，原因是超臨界萃取法是一種乾燥萃取法(dry extraction)，當二氧化碳在洩壓變成氣體後，所萃出之物質則會自動析出，並無任何溶劑稀釋，在許多食品工業的應

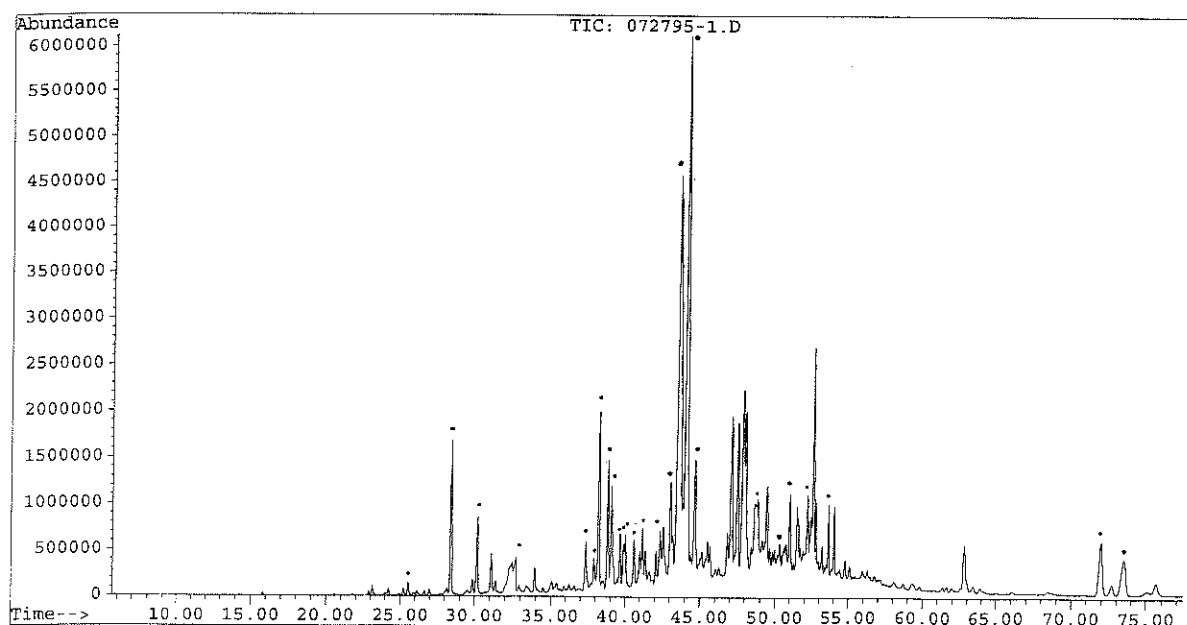


Figure 4. A typical total ion chromatogram for the extract of red cypress sawdust using SFE CO₂ extraction.

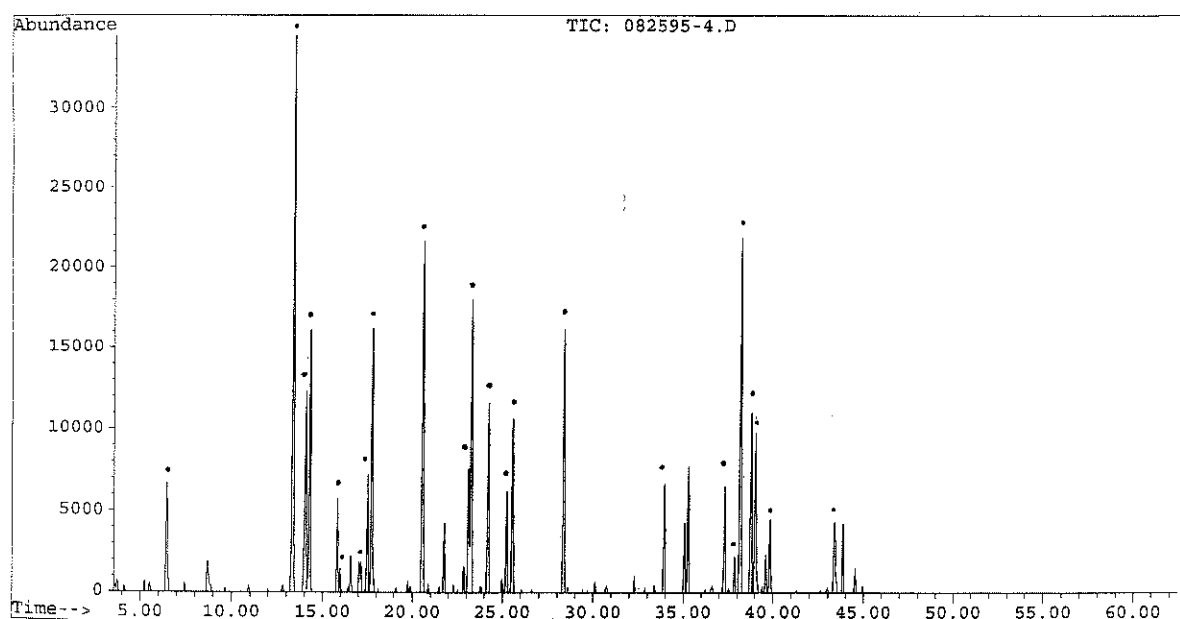


Figure 5. A typical total ion chromatogram from head space sample of red cypress sawdust.

用上，如果需要濃度較高的萃取物時，因為SFE不需再進行濃縮的步驟，所以比較方便。

經由氣相層析質譜儀分析後，其所得的層析圖譜，請參照圖四，經資料搜尋系統辨識後，可得26種化合物名稱(表四)，而其主要的

成份是Epiglobulol (滯留時間為44.14分鐘)和Naphthalene衍生物(滯留時間為44.65分鐘)，和水蒸氣蒸餾法比較起來，超臨界萃取所得到的物質種類並沒有比水蒸氣蒸餾法來得多。但因為SFE是屬於低溫萃取，所以易揮發之物質(極

性較低；亦即滯留時間較短之物質)在量的方面要高於水蒸氣蒸餾法。另外較值得一提的是，二氧化碳是屬於非極性物質，理論上應該只能萃取到非極性物質，但結果顯示，二氧化碳在3500 psi 及35°C下，其極性剛好介於乙醚及水蒸氣蒸餾法的中間。因為直到今天，SFE萃取依然沒有一個完美的經驗公式能夠預測物質的萃取情形，所以針對每一物質萃取所得到的結果，均有其參考及利用之價值，尤其是目前以SFE萃取台灣本土植物的資料庫依然貧乏之際，更是值得大家用心去灌溉。

四、頂空氣相法

當溫度設定在60°C時，我們幾乎看不到任何 peaks，把溫度提高到80°C後，可以鑑別的化合物為16個，最後把溫度設定在100°C時，可以鑑別的化合物是28個(表五)，利用 100°C的頂空氣相法之層析質譜圖詳見圖五。

特別值得一提的是，在可以鑑別的28個化合物中，其滯留時間小於30分鐘的物質有16個(這些都是易揮發之物質)，而其它萃取方法均得不到大部分的物質，甚至包括SFE也得不到，這是一個值得警惕的發現，因為一向標榜為低溫萃取的SFE，竟然抓不到大部分的易揮發物質，原因是這些物質在收集時流失了，所以我們的另一個經驗是SFE的萃取條件固然重要，但是在收集萃取物時，亦要格外小心。

以上在每一種萃取液的層析質譜圖中，都有少數幾根未知的波峰無法被辨識出來，可能的原因是---此少數幾種物質屬較不常見的物質，在常用的質譜資料庫中，並未被列入所致。由於此兩三種物質的辨識需耗費相當可觀的時間和人力，再加上本實驗並非是找出檜木中所含每一物質的結構，因此本文不再深入探討。

結 論

本文重要的發現是(1)對萃取檜木而言，二氧化碳在35°C、3000psi下其極性是介於乙醚和水之間。(2)因為用n-hexane來萃取，所得之 peak數目很少，且Abundance 非常的低，所以顯示檜木之木屑中絕大部分是屬於極性物質。

根據氣相層析質譜圖，這幾種萃取方法對於檜木木屑而言，應該是以SFE、ether、steam distillation三種萃取法較佳，而其中又以steam

distillation來萃取可看到最多的peak，其次是SFE，再來才是ether。所以若是要以溶劑來萃取的話，應該要選擇適當極性的溶劑比較好。由表一到表五中我們可以得知，大約有十二種化合物是不論用何種萃取方法，都可以被萃取出來的，其他大約還有將近五十種以上的化合物，是分別於不同的萃取方法中出現，或是身分未名的。這一部份在將來應該做更進一步的分析研究。

誌 謝

本研究承蒙國家科學發展委員會經費補助(計劃編號NSC 83-0208-M-031-012以及NSC 84-2321-B-010-005)，謹致謝忱。

參考文獻

1. 劉業經。1970。台灣重要樹木彩色圖誌。142頁。台灣省立中興大學及台灣省林務局合作研究報告。台中市。
2. 劉棠瑞，廖日京。1981。樹木學。1430頁。台灣商務。台北市。
3. Kafuku, K. and Ichikawa, N. 1931. ベニヒ葉の揮發成分。Nippon Kagaku Kaishi. 52: 222-229.
4. Cheng, Y.S. 1966. The Structure of Chamaecynone: A Novel Nor-sesquiterpenoid from *Chamaecyparis formosensis* Matsum, Tetrahedron Lett. 3663-3669.
5. Cheng, Y.S. 1967. New Constitutes of *Chamaecyparis formosensis* Matsum, Chem. Pharm. Bull. Jpn. 15(6): 903-908.
6. Cheng, Y.S. 1968. The Structure of two New Acetylenic Nor-sesquiterpenoid, Dehydrochamaecynenol and Dehydrochamaecynenal, Isolated from *Chamaecyparis formosensis* Matsum, Tetrahedron Lett. 33: 3639-3645.
7. Cheng, Y.S. 1971. ベニヒの精油成分。Nippon Kagaku kaishi. 92: 626-629.
8. Wencławski, B. 1992. Analysis with Supercritical Fluids: Extraction and Chromatography, Springer-Verlag, Berlin.
9. Reverchon, E., Senatore, F. and Ambruosi, A. 1994. Isolation of Peppermint Oil Using Supercritical CO₂ Extraction. Flavour. Fragr.

- J. 9: 19-23.
10. D.A. 1993. Extraction of Essential Oils with Carbon Dioxide. *Flavour. Fragr. J.* 8: 235-247.
 11. Carbonell, E.S. 1991. Extraction of Flavors with Supercritical Carbon Dioxide. *Cereal Foods World.* 11: 935-937.
 12. 小林光廣。1990。香味萃取與超臨界萃取技術。 *New Food Industry* 32(11):21-25.
 13. 澤村正義、栗山敏直、李忠富、楠瀬博三。1989。以超臨界二氧化碳法及其化萃取法所得之柚皮精油成分比較。 *日本食品工業學會誌* 36: 34-38.
 14. Favati, F., King, J.W. and Mazzanti, M. 1991. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Evening Promose Oil. *JAOCs.* 68: 422-427.
 15. Moyler, D. 1985. Carbon Dioxide: the Ideal Solvent in Essential Oil Extraction. *Prepared Foods.* 11: 100-101.
 16. 王伯玲。1991。以超臨界二氧化碳萃取蒜油之研究。臺灣大學食品研究所碩士論文。台灣大學。台北。
 17. Pan, W.H.T., Liu, C.K., Chou, L.Y. and Lee, M.H. 1994. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Angelicae Radix, Amomi Semen, and Caryophylli Flos. *J. Chin. Med.* 5: 71-78.
 18. Fuh, M.R.S., Pan, W.H.T., Hsieh, B.F. and Chuo, C.M. 1995. Preparative Supercritical Fluid Extraction of Essential Oils from *Syzygium aromaticum* (Glove Bud). *American Lab.* 12: 36-41.
 19. Pan, W.H.T., Hsieh, B.F., Chang, K.H. and Duh, G.M. 1995. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Saussurea Radix and Analyzing its Composition. *Chemistry.* 53: 155-162.
 20. Pan, W.H.T., Chang, C.C., Su, T.T., Lee, F. and Fuh, M.R.S. 1996. Preparative Supercritical Fluid Extraction of Pyrethrin I and II from Pyrethrum Flower. *Talanta.* 42: 1745-1749.

Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Red Cypress Sawdust: A Comparison of Solvent Extraction vs. Steam Distillation Methods

STEVE MR FUH¹, GUAN-TING LUE¹, SHU-HEI KE¹ AND WYNN H.T. PAN^{2*}

¹*Department of Chemistry, Soochow University, Shih-Lin, Taipei, Taiwan, R.O.C.*

²*Institute of Pharmacology, School of Life Sciences, National Yang-Ming University, Taipei, Taiwan, R.O.C.*

ABSTRACT

By using a supercritical carbon dioxide extraction (SFE-CO₂) technique, We extracted several fragrances from red cypress sawdust under a condition of 3500 psi and 35°C. The extracts were then analyzed by a gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). After a Wiley mass spectrum library search, We identified most of the major peaks in the GC/MS total ion chromatogram, which are borneol, myrtenol, β -elemene, β -selinene, S-cadinene, and α -pinene,

etc. for a total of 26 different compounds. In comparison with n-hexane extraction, ether extraction, steam distillation, and head space sampling techniques, we concluded that(1) the polarity of CO₂ under the condition of 3500 psi and 35°C is between ether and water; and(2) most of the fragrances in the cypress sawdust are polar compounds.

Key words: Gas chromatography/mass spectrometry, supercritical extraction, steam distillation, red cypress sawdust.