

聚己內酯、聚丁二酸丁二醇酯生物可分解塑膠之結晶研究

羅宇庭、劉玗英、張曼琳、強詠琪、何庚達、戴宏哲
義守大學化學工程學系

摘要

聚己內酯(polycaprolactone, PCL) 為一種半結晶型聚合物，是化學合成的生物降解性高分子材料。無色結晶固體，具有蠟質感，且具有良好的生物相容性、 生物降解性、 相容性、 高結晶性和低熔點性。聚丁二酸丁二醇酯(Polybutylene-succinate, PBS)，由丁二酸和1,4-丁二醇合成的可生物降解聚合物。價格低廉，耐熱性能好。高分子結晶也可用結核(Nucleation)與成長(Growth)兩機構來看。結晶速度可由結晶動力來預測，通常使用 Avrami 方程式。透過示差掃描熱卡計DSC實驗使我們能了解及熟悉高分子結晶及其結晶動力學。

實驗方法

動態加溫與降溫：50℃ 以升溫速率為10℃/min 上升至210℃，持溫 10 分鐘，再以10℃/min降溫回 50℃。由動態加溫可以求得不同成份高分子起始熔點，熔解峰的寬窄(通常以熔化峰半高寬度表示)。由降溫曲線可得不同成份高分子起始結晶點，結晶峰的寬窄(通常以結晶峰半高寬度表示)，而這通常可以用來判斷結晶速率的快慢。恆溫結晶：在220℃下10分鐘，再以 100℃/min 快速降溫至結晶溫度，然後持溫 3 – 10 分鐘。將這些恆溫結晶曲線以Avrami方程式來化簡。將這些恆溫結晶的樣品自 50 ℃ 以升溫速率為 10℃ /min 上升至200℃，求其熔點與熔解熱，看不同溫度結晶的高分子，其熔點、結晶點、結晶熱與熔解熱有何差別。

結果與討論

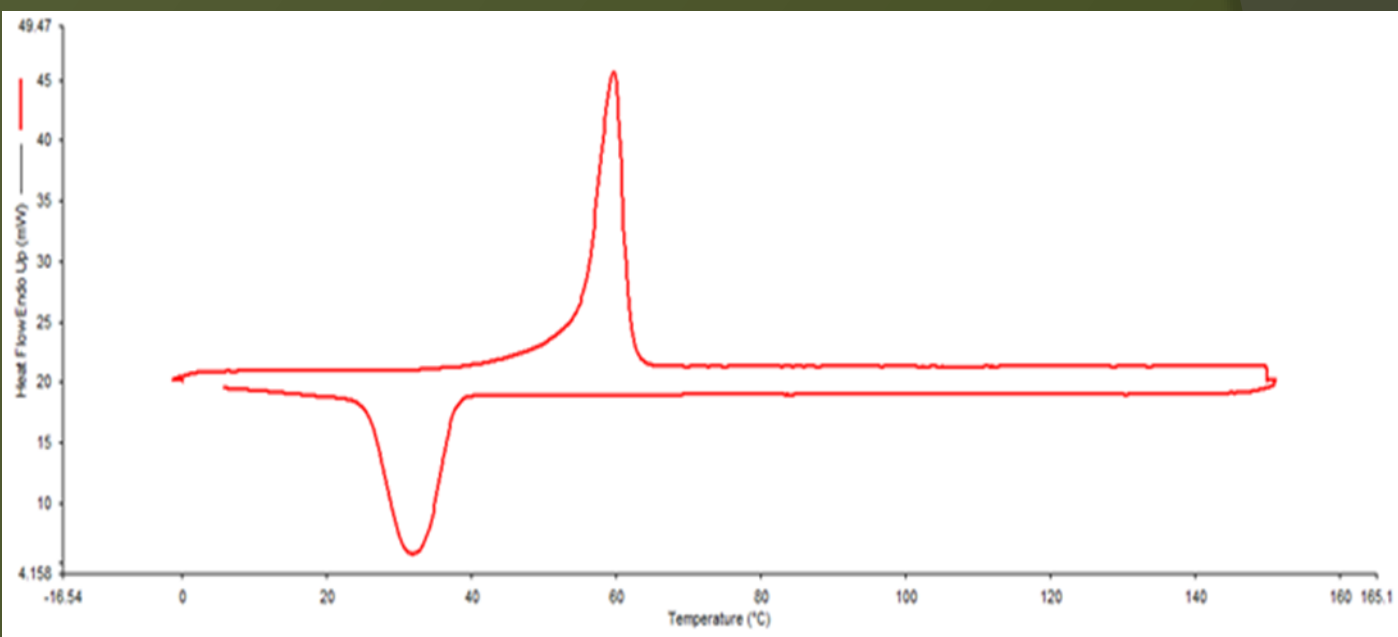
由圖一與圖四比較可以發現PCL具有較低的結晶及溶解溫度，但其結晶半高寬卻約為PBS的兩倍，有此可見其結晶速度較慢，其加工比PBS更難，但PBS擁有極寬的熔化峰，可見其熔化行為比PCL複雜。由圖六熔解峰可觀察到PBS有數個波峰，可能是該材料有多個結晶結構存在，各結構在特定溫度下熔化結晶。表一與表二比較，圖三與圖六比較，PBS具略高的結晶熱，但多結晶的材料，熔化實驗誤差可能會越大，結晶與熔化過程混雜，也越難呈現完整熔化過程。因此圖八呈現混亂的熔解溫度，圖七PCL則呈現在愈高溫結晶，其熔解溫度愈高。而結晶溫度愈高，圖九與圖十均顯示:不管是PCL還是PBS，結晶速度都比較快。

表一 聚己內酯(PCL)結晶數據

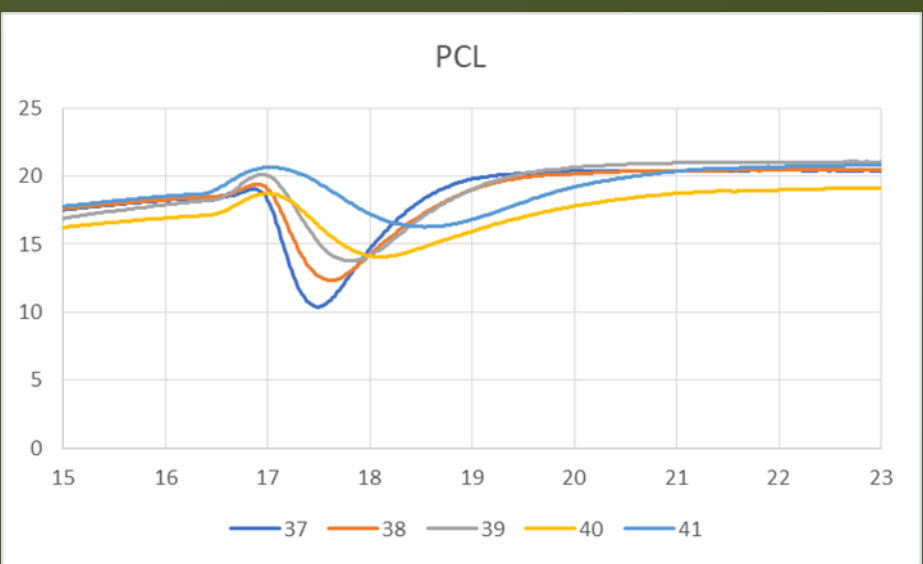
恆溫結晶溫度	37	38	39	40	41
t _i	207.42	207.42	211.26	213.06	215.88
t _{1/2}	44.46	57.32	65.1	91.18	109.46
結晶熱	-81.06	-80.52	-81.32	-80.27	-78.56
Ln K	-11.75	-12.51	-12.89	-13.91	-14.46
Tm(°C)	56.79	56.95	57.09	57.27	57.45
融化熱	78.98	83.08	84.84	82.26	84.19

表二 聚丁二酸丁二醇酯(PBS)結晶數據

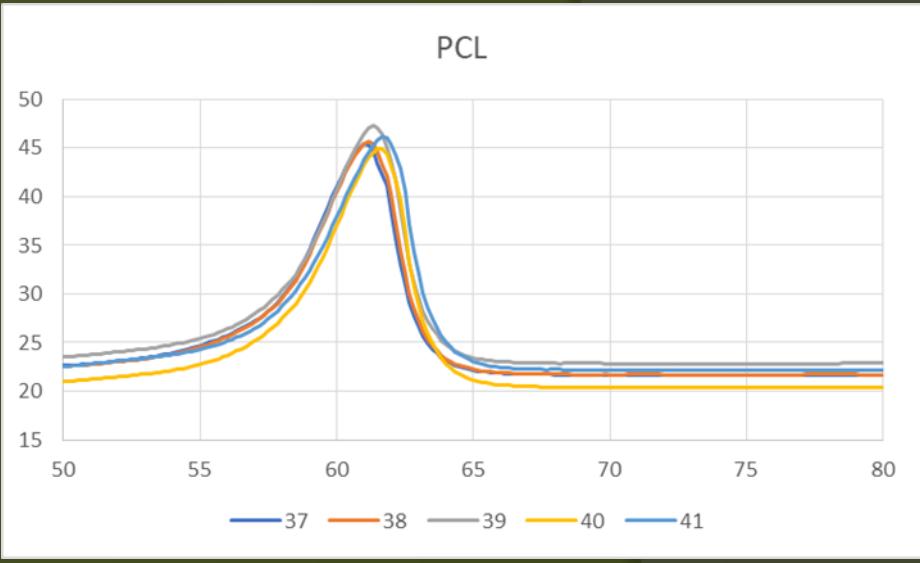
恆溫結晶溫度	81	82	83	84	85
t _i	134.82	143.46	147.66	152.64	155.22
t _{1/2}	84.36	96.96	119.24	158.27	211.05
結晶熱	-88.40	-90.14	-88.87	-88.48	-87.33
Ln K	-13.67	-14.09	-14.71	-15.56	-16.42
Tm(°C)	110.96	111.14	110.81	110.97	110.98
融化熱	86.57	82.69	89.79	91.50	84.34



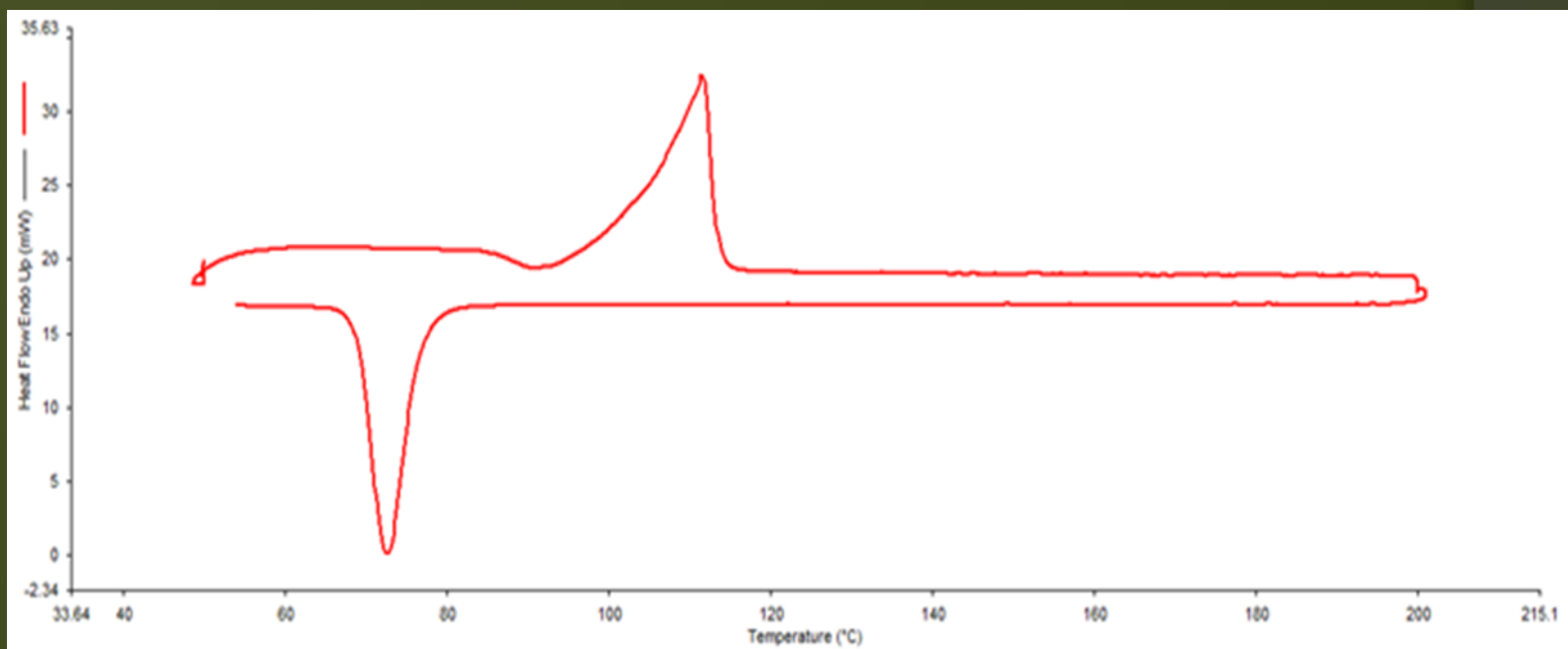
圖一 PCL動態升降溫圖



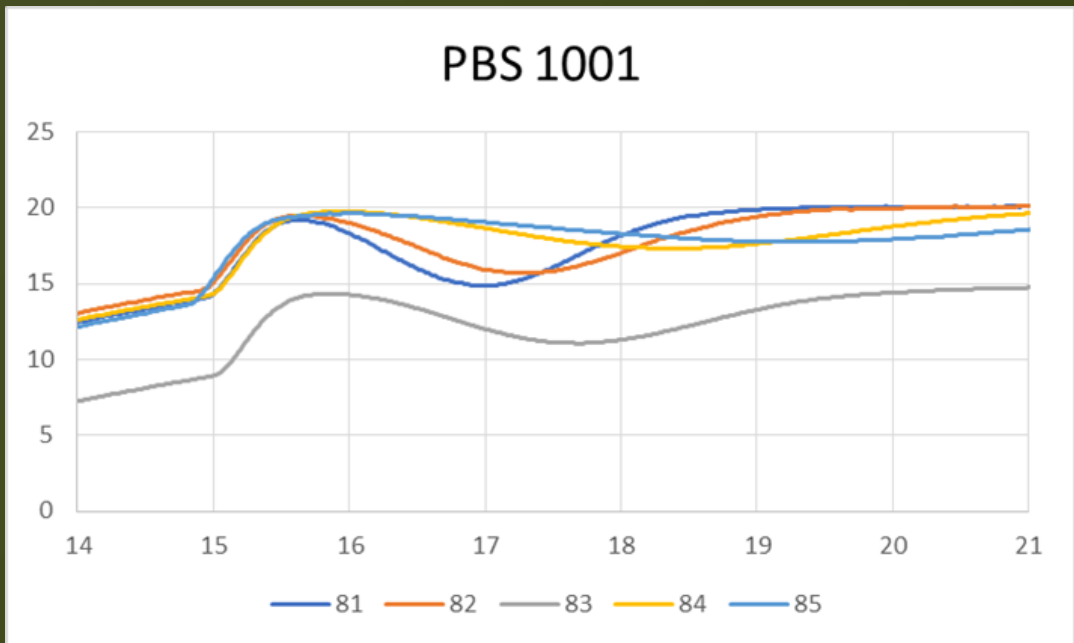
圖二 PCL恆溫結晶圖



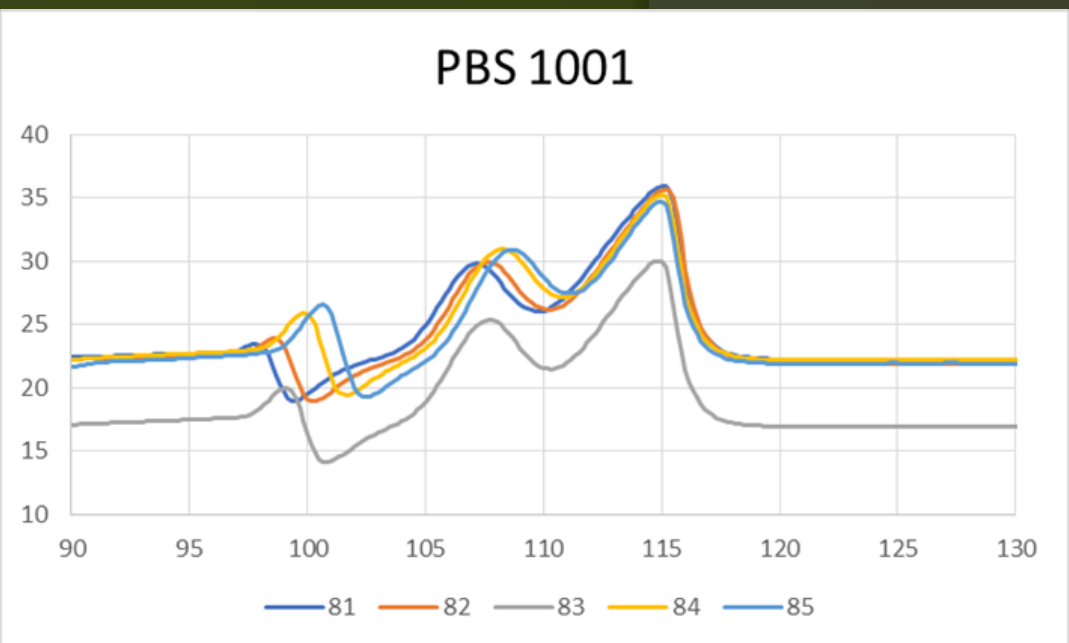
圖三 PCL恆溫結晶後溶解峰



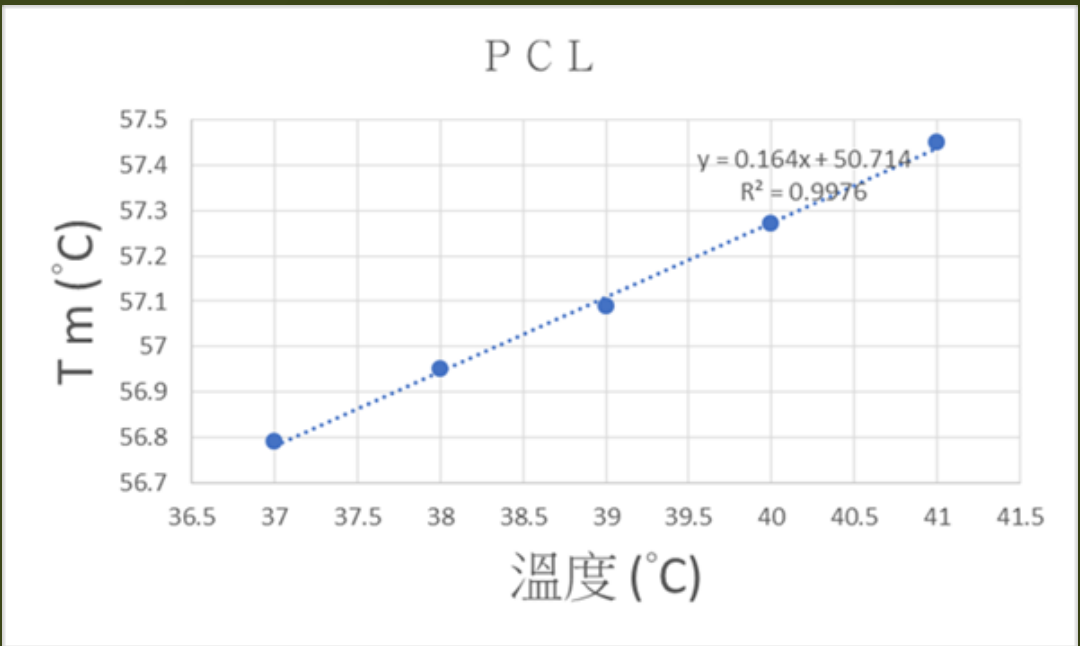
圖四 PBS動態升降溫圖



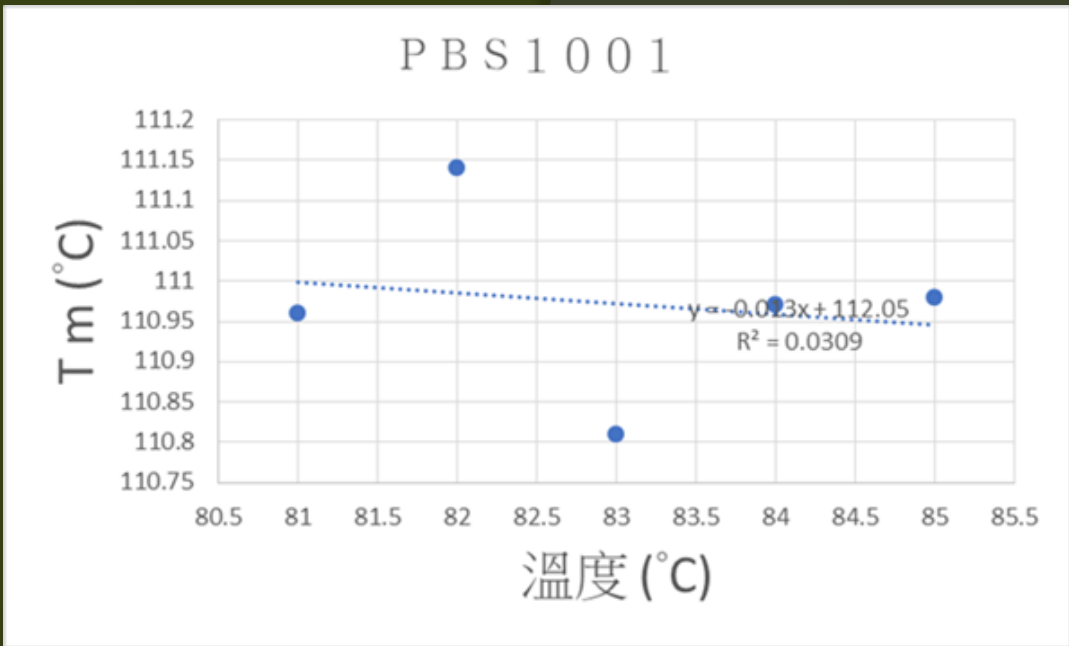
圖五 PBS恆溫結晶圖



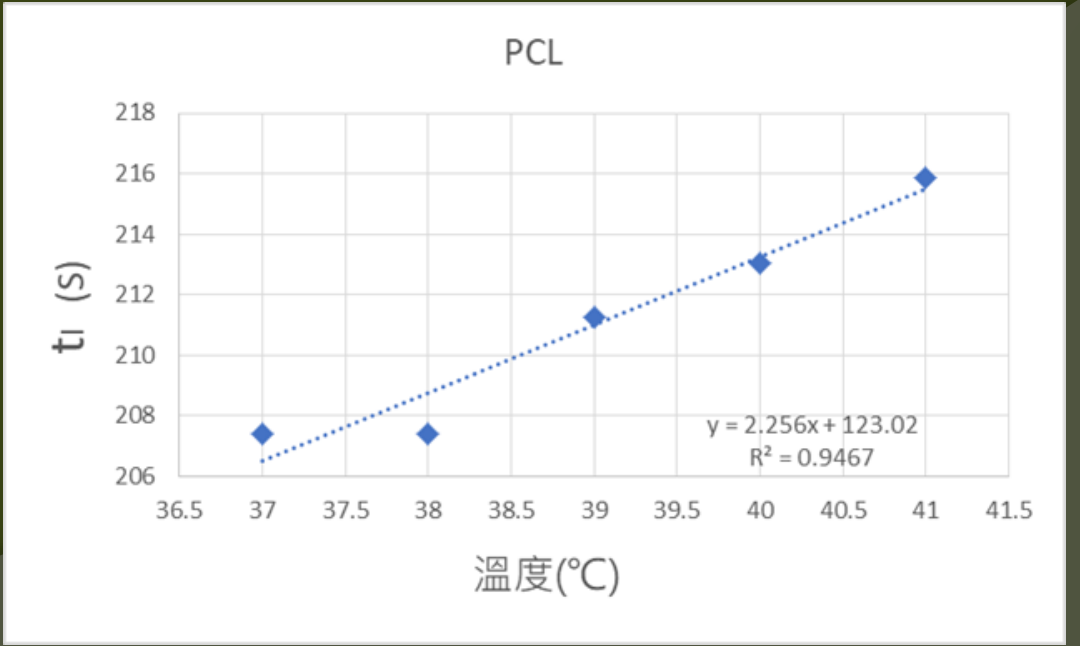
圖六 PBS恆溫結晶後溶解峰



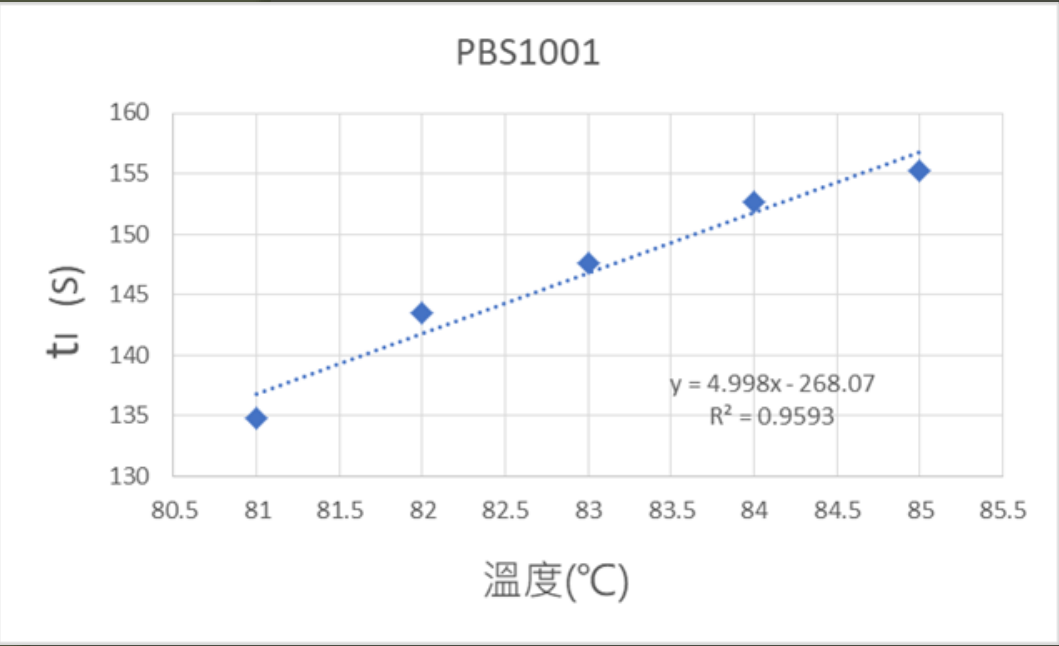
圖七 PCL熔點與結晶溫度關係圖



圖八 PBS熔點與結晶溫度關係圖



圖九 PCL結晶時間與結晶溫度關係圖



圖十 PBS結晶時間與結晶溫度關係圖

PP/HDPE結晶動力學

Crystallization Kinetics Study of PP/HDPE/PBS

朱珮嘉、丘宛玉、徐煒傑、何庚達、戴宏哲*

義守大學 化學工程系

摘要：

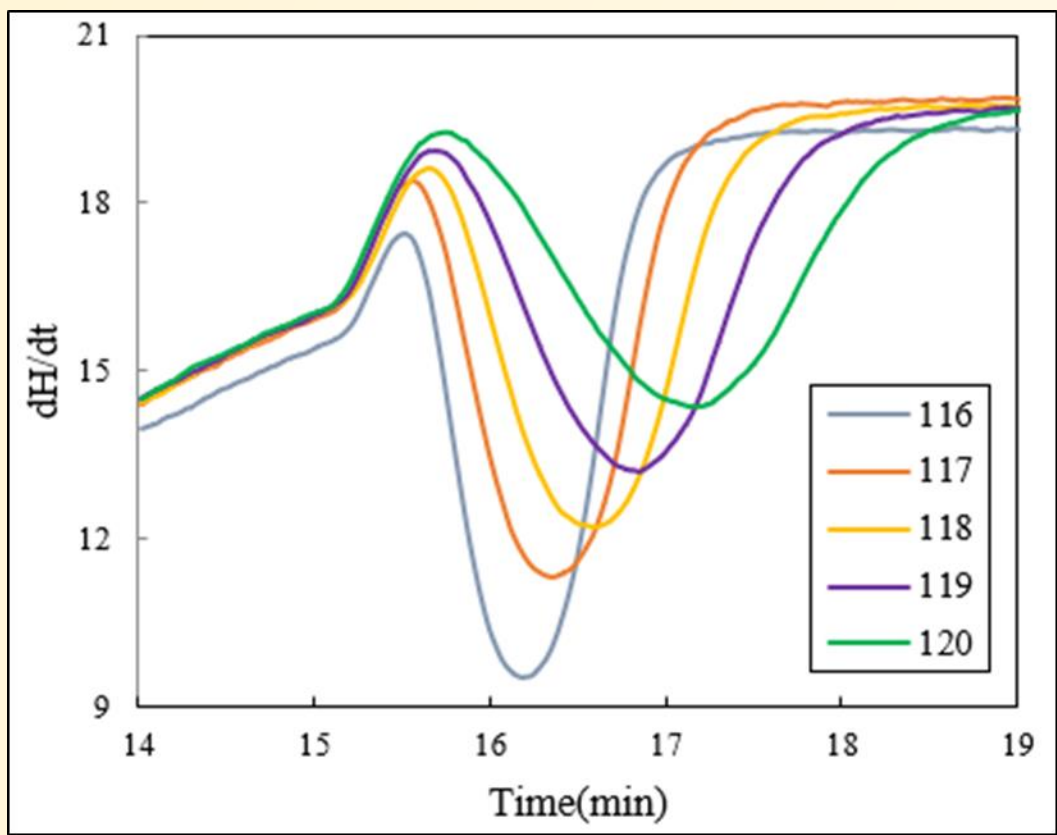
本研究探討以下三種樣品: Polypropylene(PP)、PP塑膠杯、High Density Polyethylene(HDPE) 之結晶以及結晶動力學之比較。本研究利用Differential Scanning Calorimeter (DSC)儀器測試上述三種樣品，並以以下兩種方式來進行測試：(1)動態加溫與降溫；(2)恆溫結晶。從第一部分測試動態加溫與降溫之結果發現，此三種樣品為高分子(不完美物質)。因其熔解峰與結晶峰錯開。從第二部份測試恆溫結晶之結果發現，結晶峰為雙峰者，是因其具有SCB(短鏈分支)稱為共聚物。而結晶峰為單峰者，是因其幾乎沒有支鏈，稱為單體。結晶速率快慢通常與透明度、結晶溫度、結晶誘發時間(tI)、結晶度50%時間、熔點、半高寬、結晶速率常數、結晶熱以及熔化熱相關。將測試結果與Avrami 方程式結合，並重新計算出新的 Avrami 指數。從計算結果發現，新的Avrami 指數大多都接近2，是因樣品被壓為薄片狀去進行測試的關係。

實驗方法：

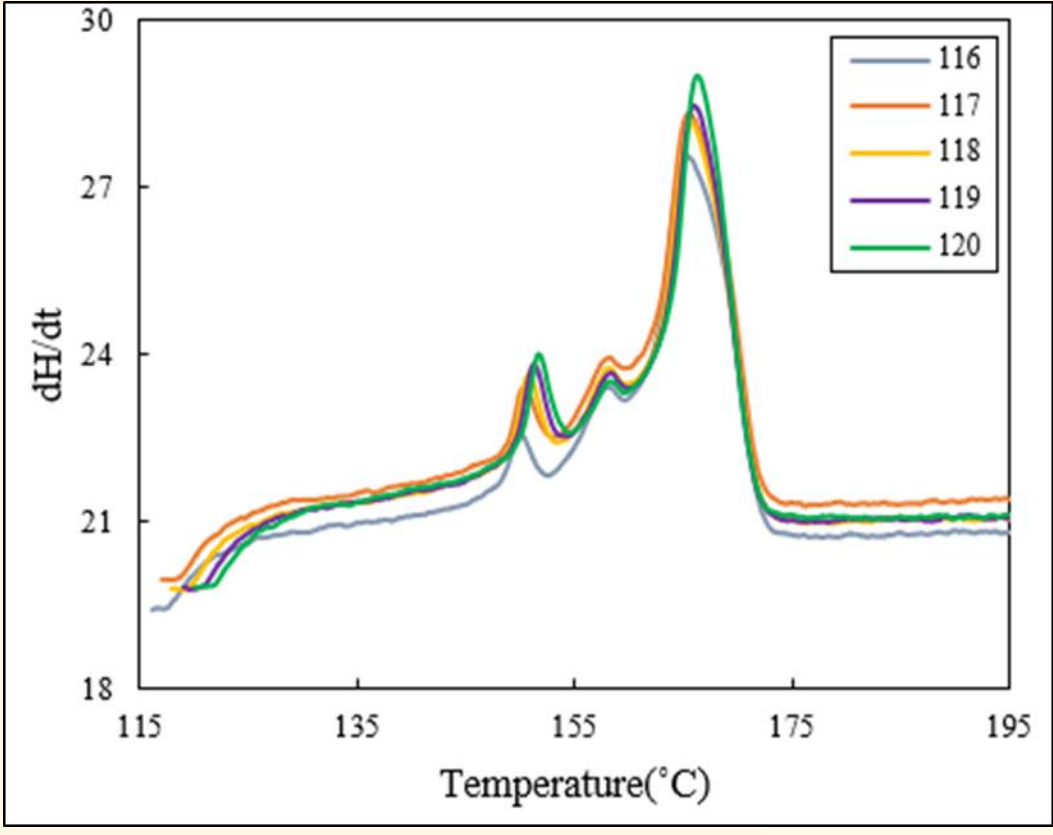
動態結晶：50°C下持溫1分鐘。再以升溫速率為10°C/min上升至220°C，持溫10分鐘，最後以降溫速率為10°C/min降至50°C。由動態加溫可以求得不同成份高分子起始熔點，熔解峰的寬窄(通常以熔化峰半高寬度表示)。由降溫曲線可得不同成份高分子起始結晶點，結晶峰的寬窄(通常以結晶峰半高寬度表示)，而這通常可以用來判斷結晶速率的快慢。

恆溫結晶：50°C下持溫1分鐘，以速率為10°C/min上升至220°C，持溫10分鐘，再以 100°C/min 快速降溫至116、117、118、119、120°C，然後維持在此溫度下12分鐘。將這些恆溫結晶曲線以Avrami方程式來化簡。此外，再以速率為 10°C/min 上升至220°C，求其熔點與熔解熱，看不同溫度結晶的高分子，其熔點、結晶點、結晶熱與熔解熱有何差別。

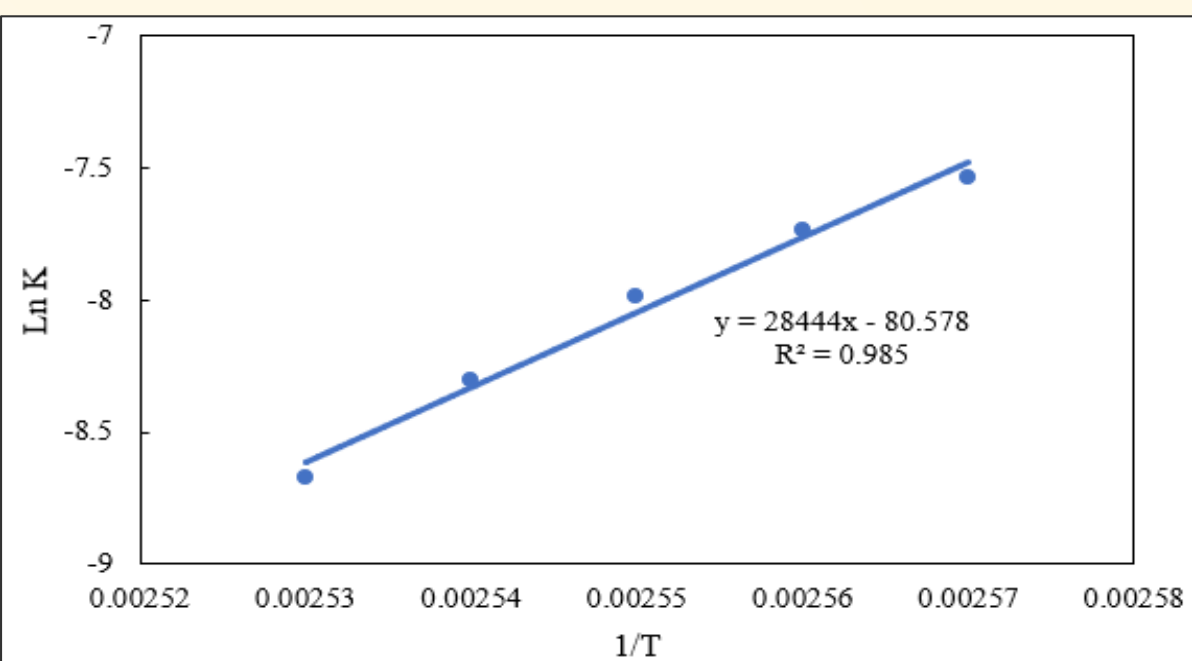
結果：



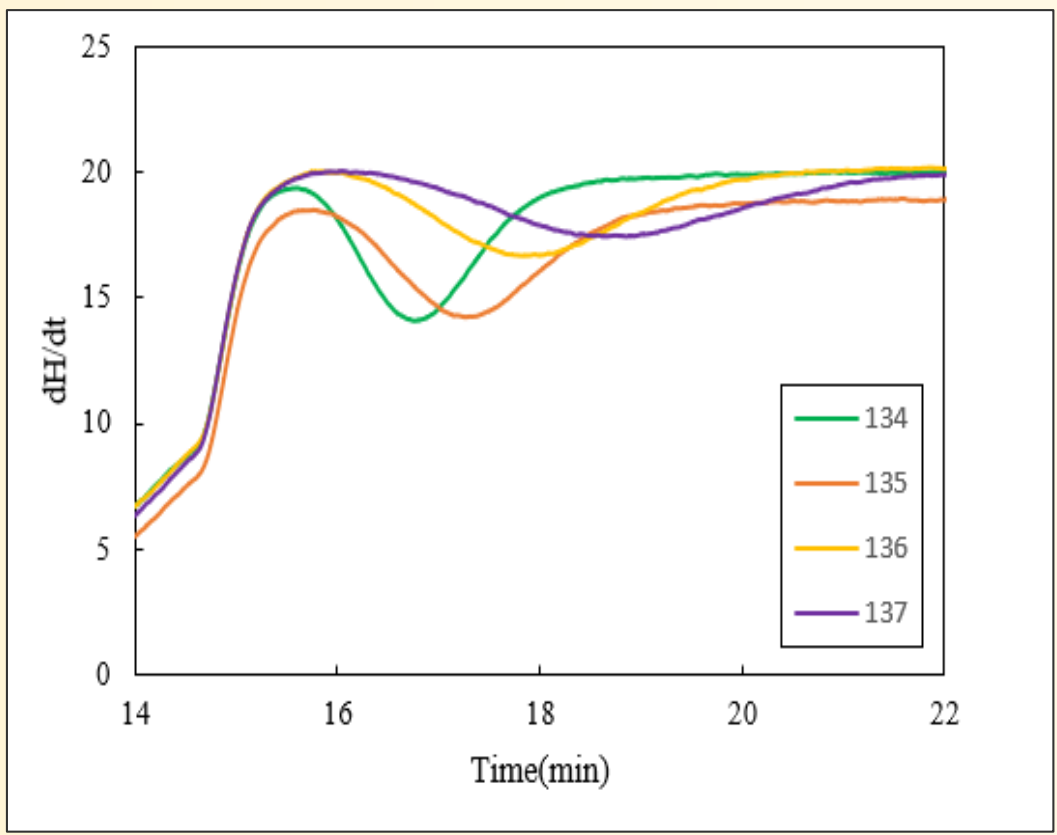
PP：溫度越高， $t_{1/2}$ (結晶度50%時間，s) 越長越往右移。



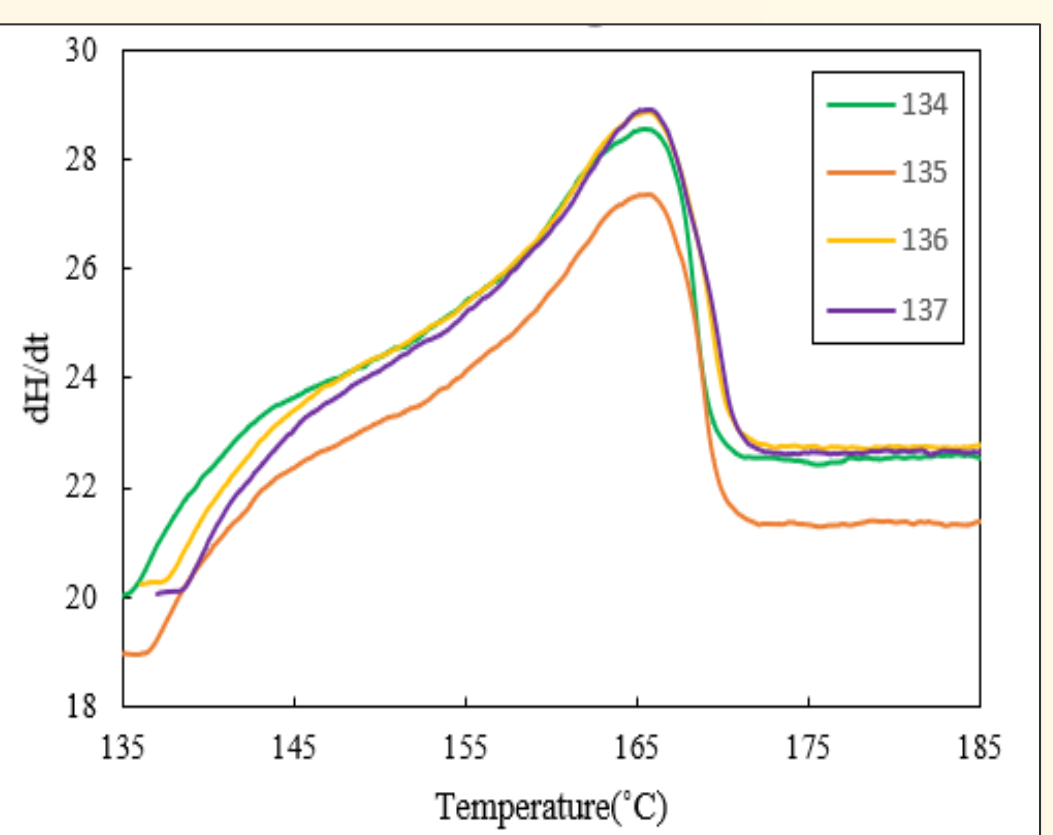
PP：由左圖可知，溫度越高， $t_{1/2}$ 越長越往右移。



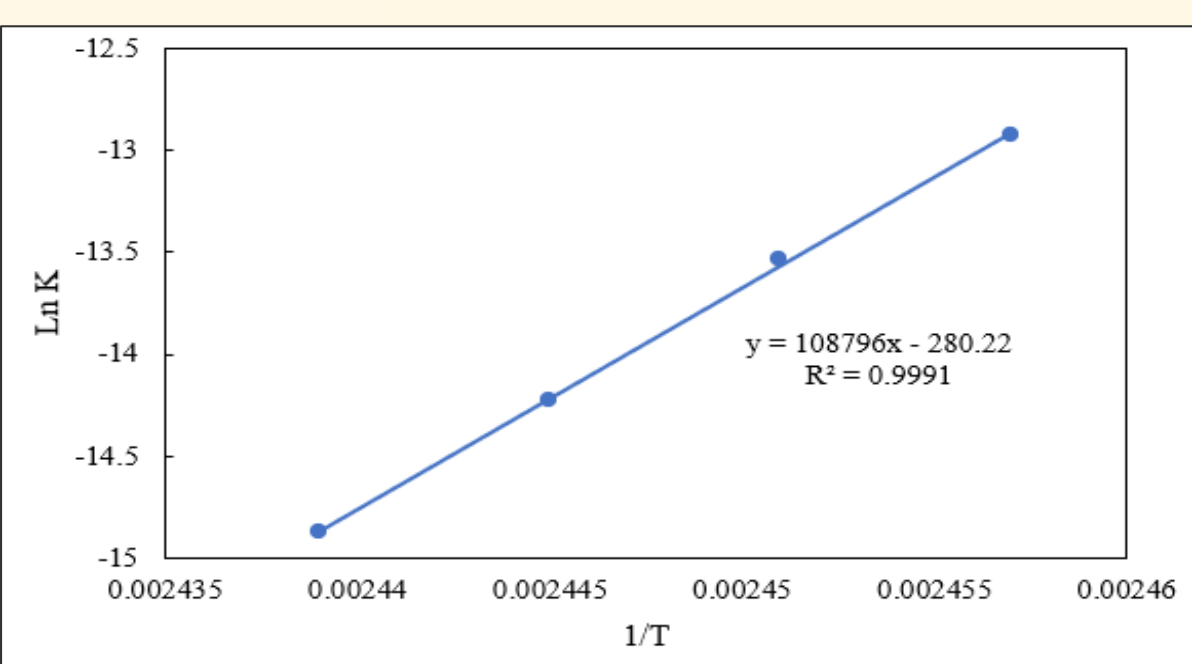
左圖為 PP 在不同溫度時，與結晶速率關係圖。



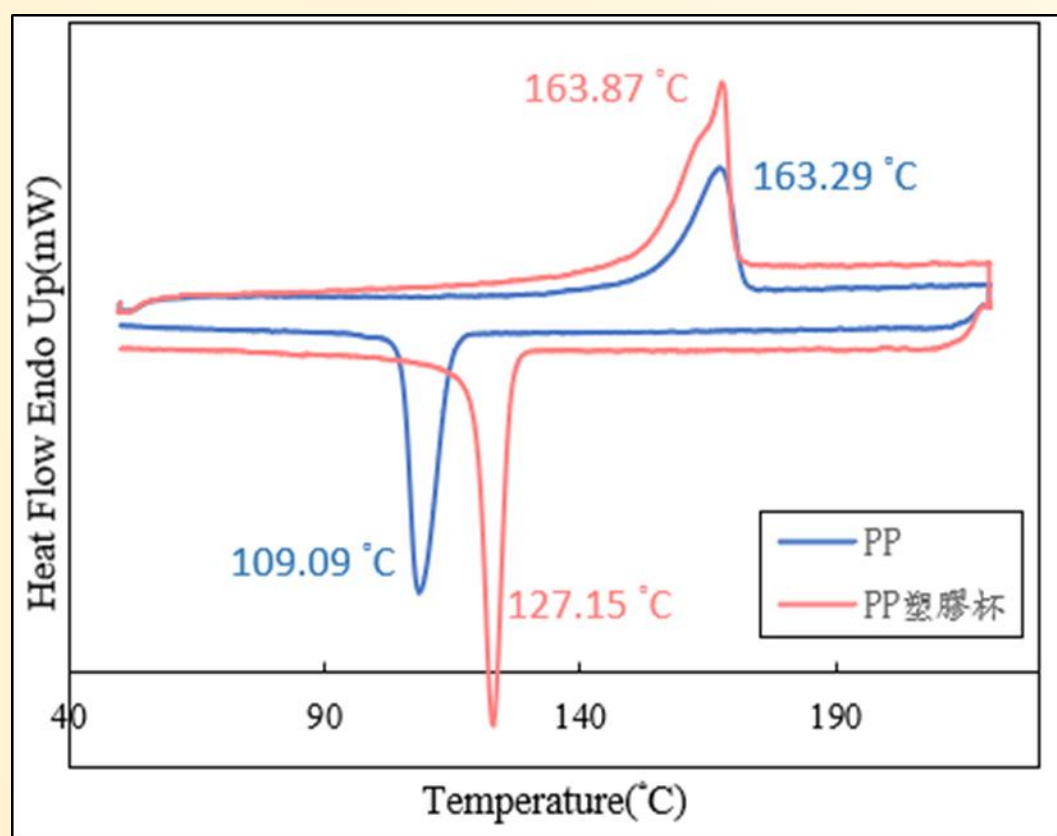
PP塑膠杯：溫度越高， $t_{1/2}$ 越長越往右移。



PP塑膠杯: 由左圖可知，溫度越高，熔化熱越高。PP塑膠杯的熔化熱較PP小。



左圖為 PP塑膠杯在不同溫度時，與結晶速率關係圖。PP塑膠結晶速率較PP快。



由左圖可知，PP塑膠杯的 T_m 較PP高。而PP的 T_c 較PP塑膠杯小。PP塑膠杯的 T_m 與 T_c 差值較小，結晶速率較快。

結論：

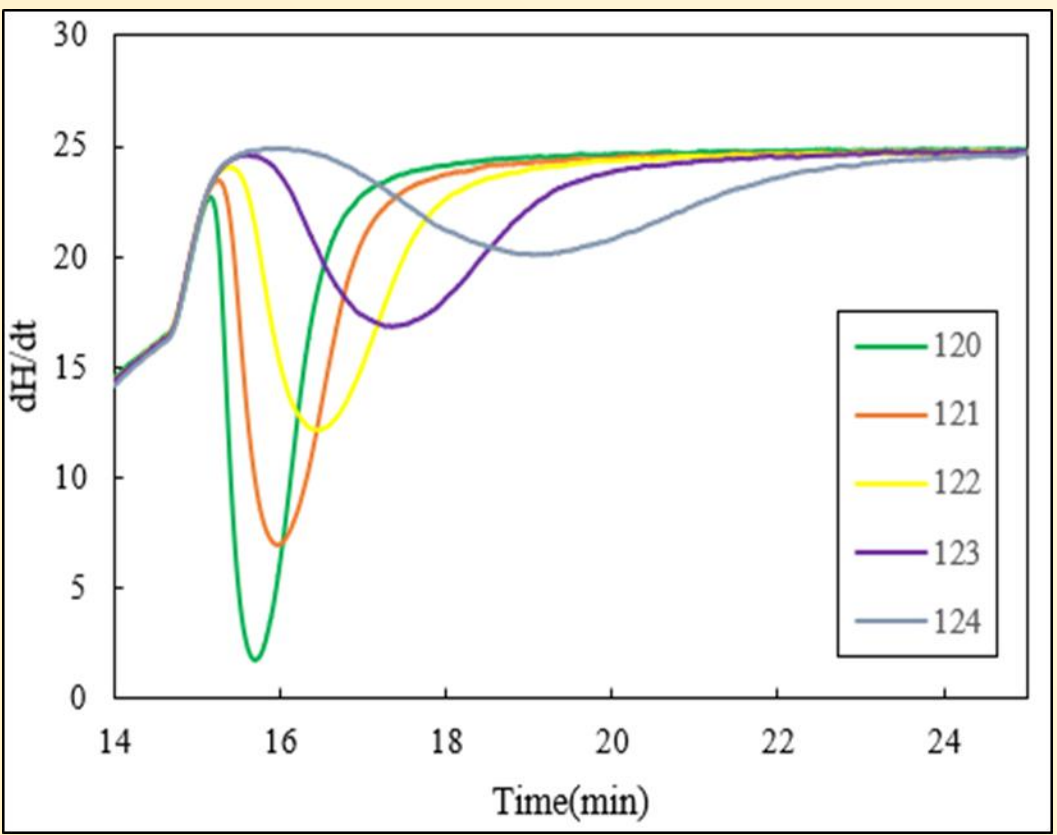
PP塑膠杯的結晶速率較PP快，結晶熱也較PP大，HDPE則最快。

PP塑膠杯的熔化熱較PP小，HDPE最大。

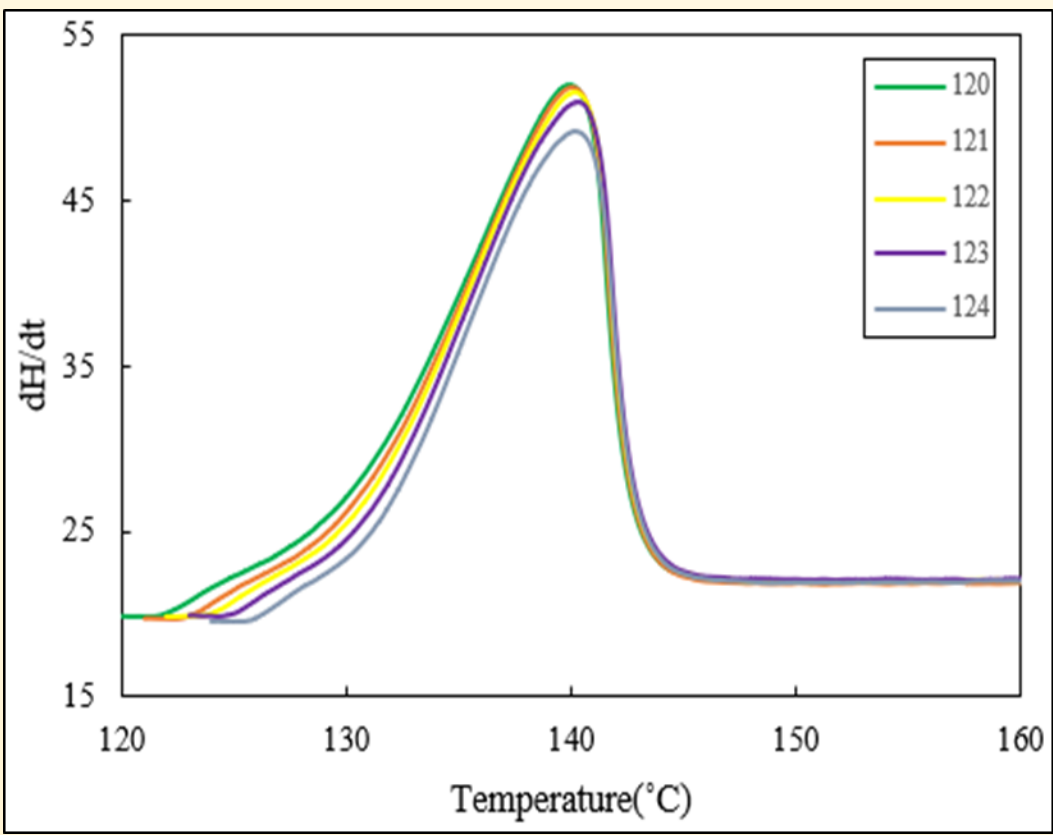
塑膠杯的熔點 T_m 較PP高。而PP的結晶點 T_c 較PP塑膠杯小，HDPE最低。

PP塑膠杯的 T_m 與 T_c 差值較小，結晶速率較快。

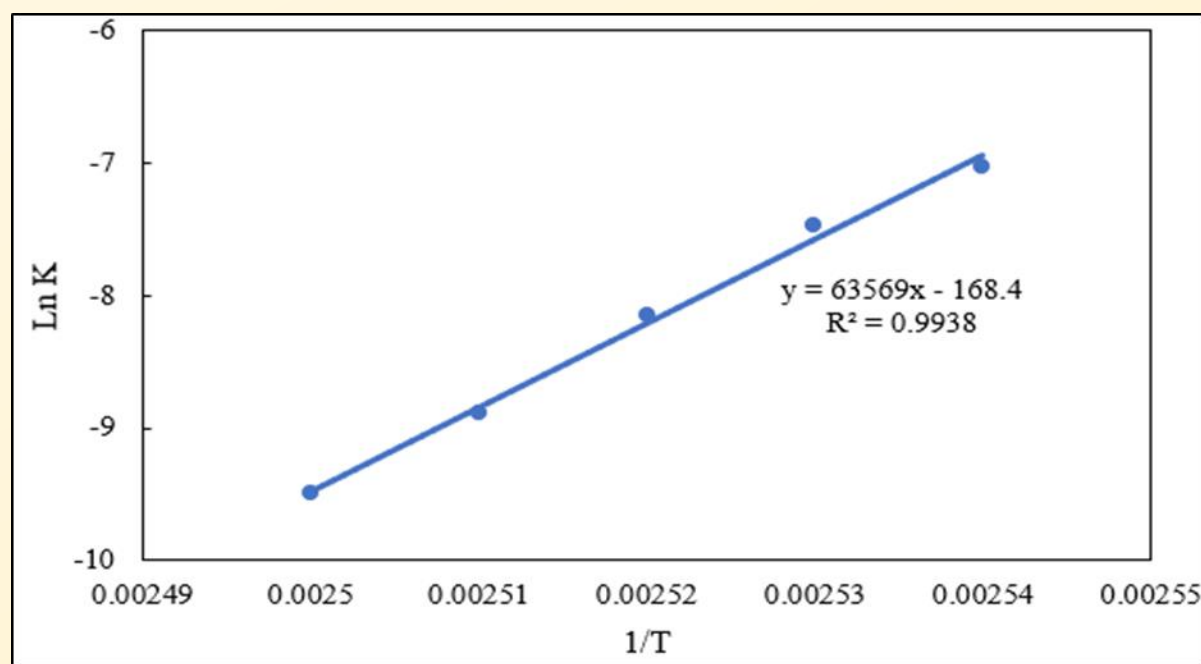
外觀上來說越透明結晶速率愈快。



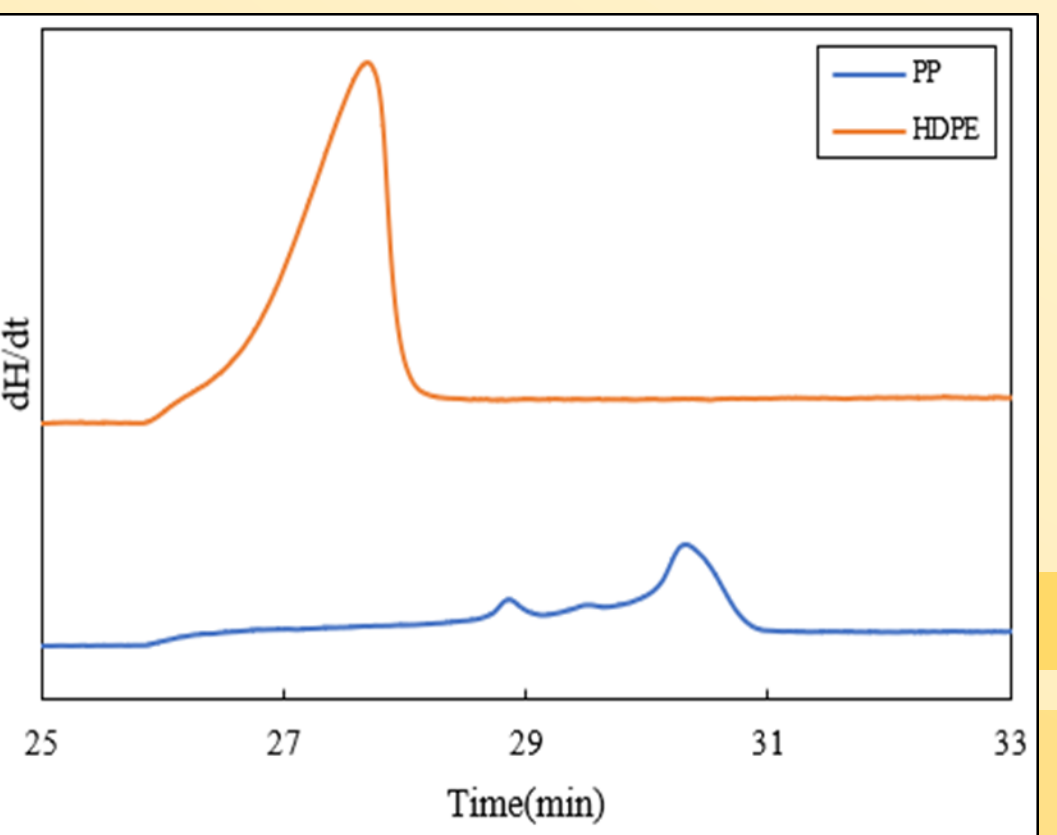
HDPE：溫度越高， $t_{1/2}$ 越長越往右移。



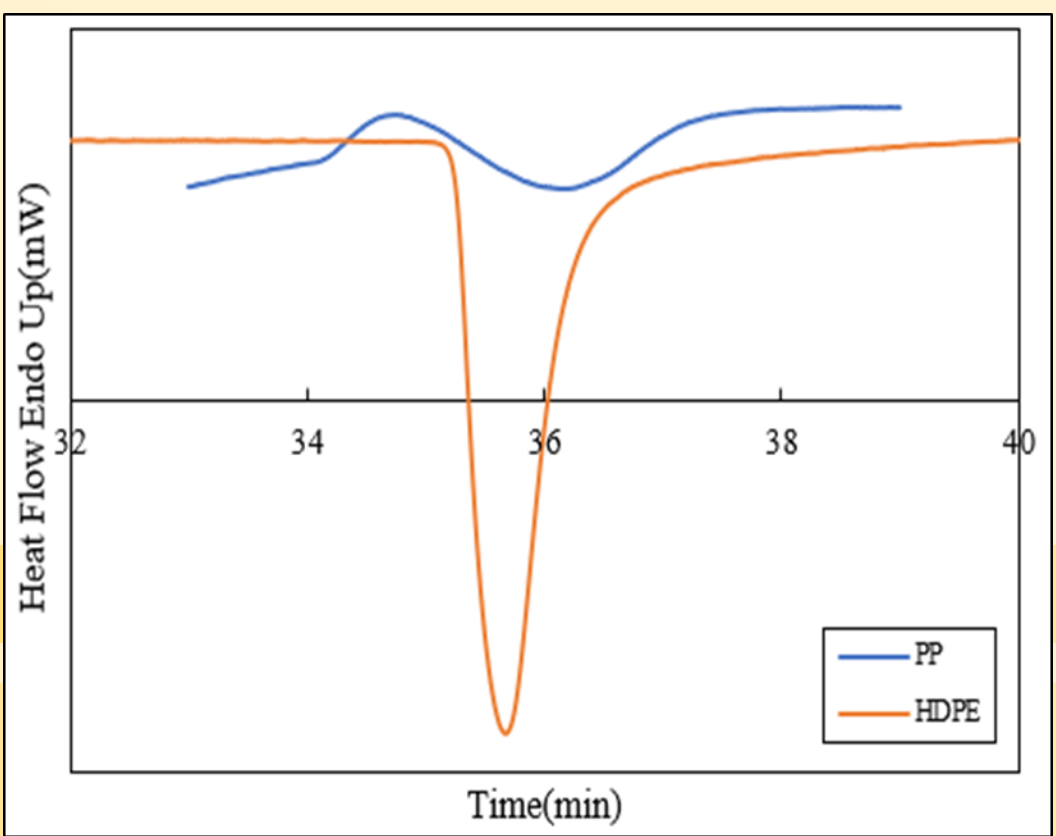
HDPE: 由左圖可知，溫度越高，熔化熱越高。HDPE的熔化熱較PP大。



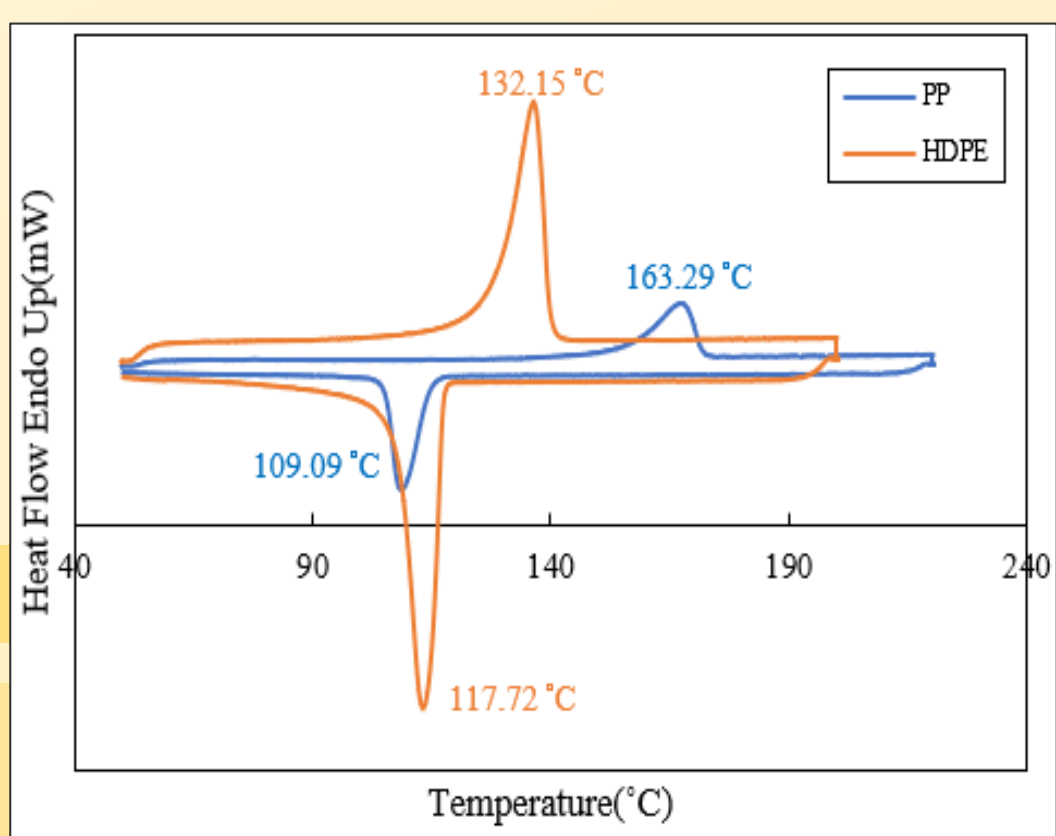
左圖為 HDPE在不同溫度時，與結晶速率關係圖。HDPE結晶速率較PP快。



PP的結晶峰為雙峰，因其具有短鏈分支。而HDPE的結晶峰為單峰，因其幾乎沒有支鏈。



由左圖可知，HDPE的結晶速率較PP快。而結晶熱HDPE較大。



PP的 T_m 較HDPE高。而PP的 T_c 較HDPE小。HDPE的 T_m 與 T_c 差值較小，結晶速率較快。



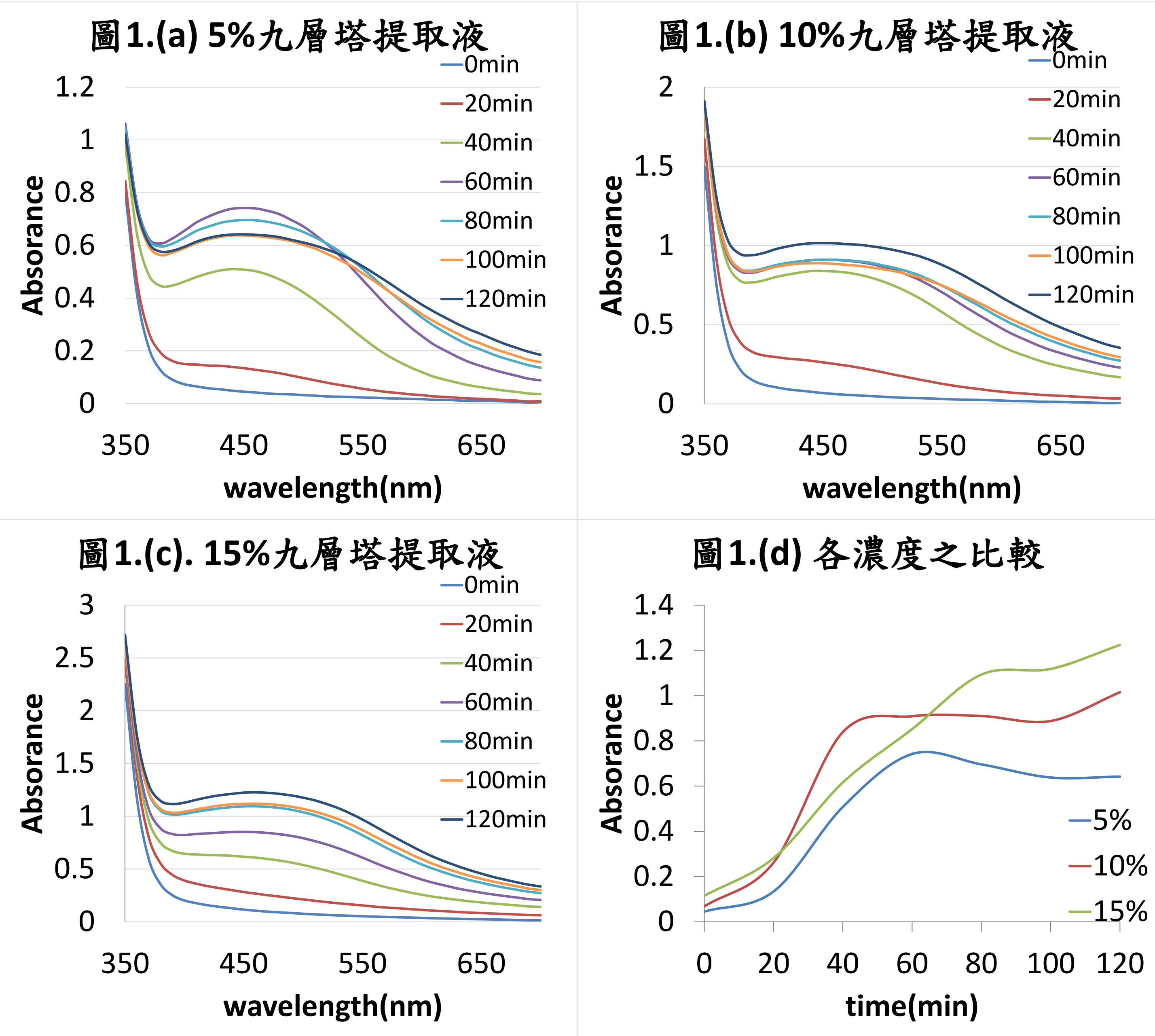
利用九層塔水溶液提取液綠色合成銀奈米粒子

林駿騰、魏顯斌、盧禹僑、馬正剛、楊志馮*
義守大學化學工程學系, E-mail:jfyang@isu.edu.tw
關鍵字：九層塔、奈米銀粒子、綠色合成法、紫外光可見光光譜儀

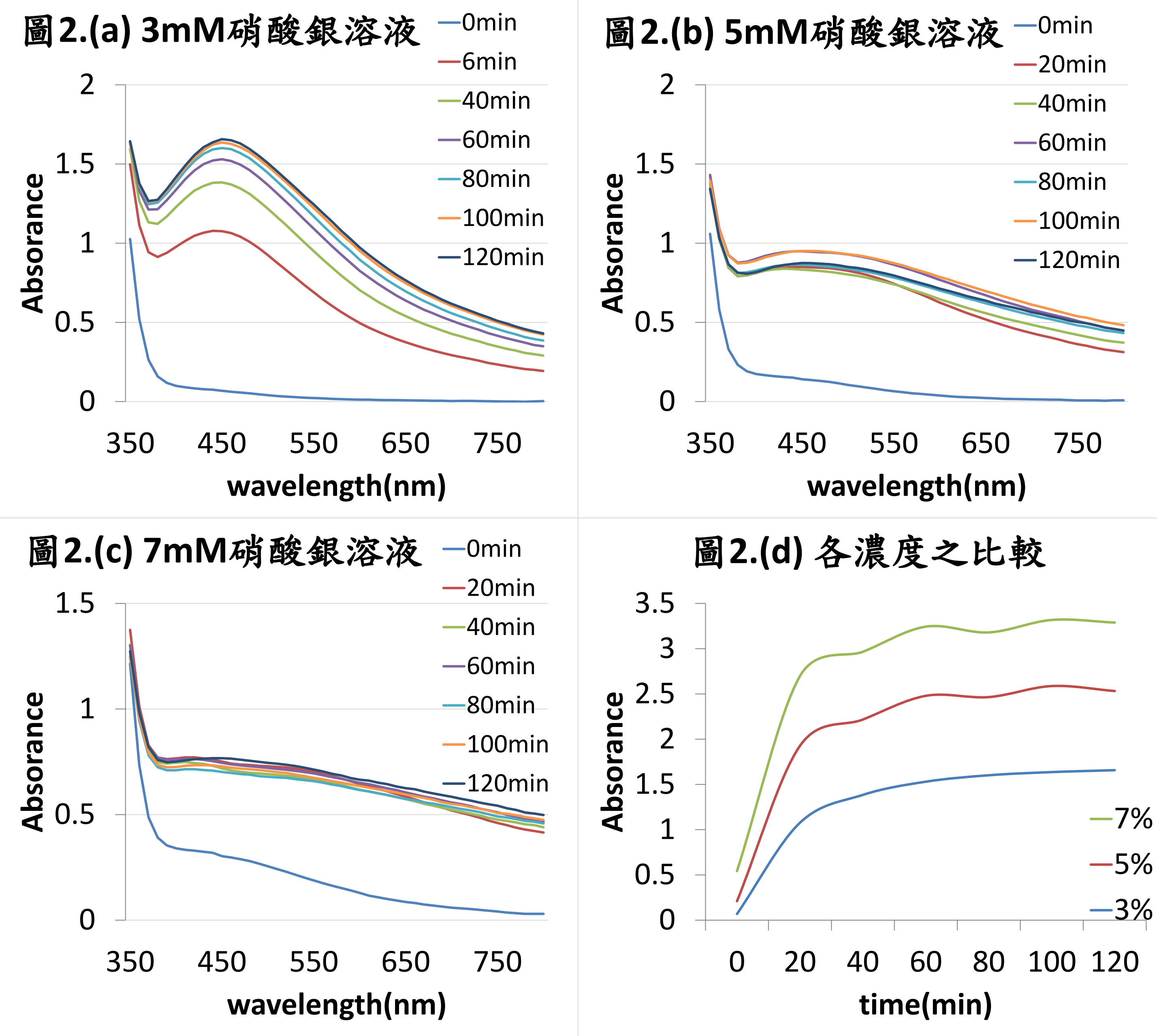
摘要

本實驗中使用九層塔 (*Ocimum basilicum*) 之水溶液提取物綠色合成銀奈米粒子 (AgNPs)¹⁻⁴。在反應中利用九層塔水溶液提取物當作還原劑和以硝酸銀做為銀離子來源，並比較不同實驗條件變數 (九層塔水溶液提取液添加百分比、硝酸銀濃度、pH值和溫度)，探討合成銀奈米粒子的最佳反應條件。

結果與討論



▲圖1(a-c)不同百分比九層塔提取液之吸收度，(d)不同百分比九層塔提取液之最大吸收度比較。



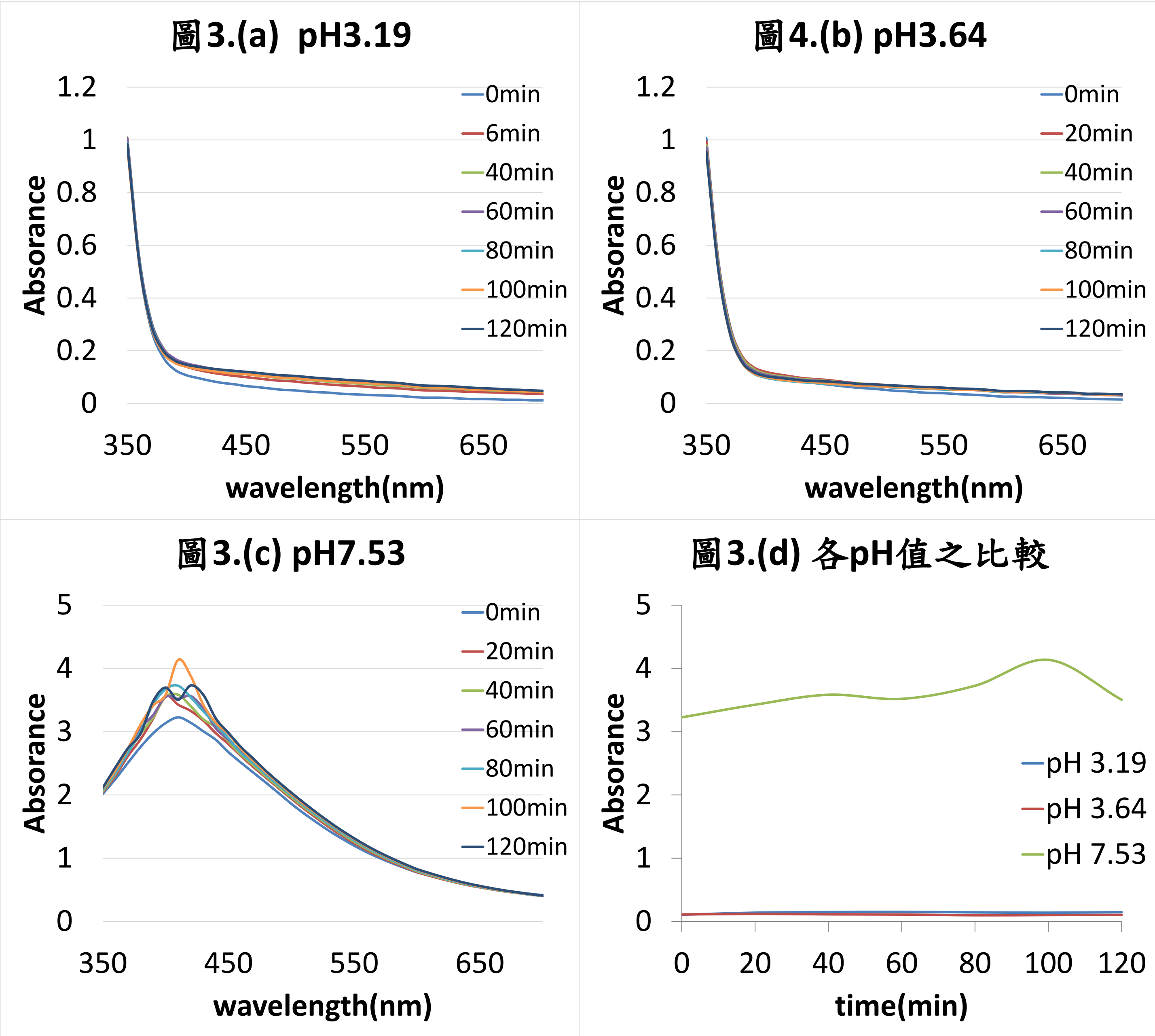
▲圖3(a-c)不同 pH 值之吸收度，(d)不同 pH 值之最大吸收度比較。

結論

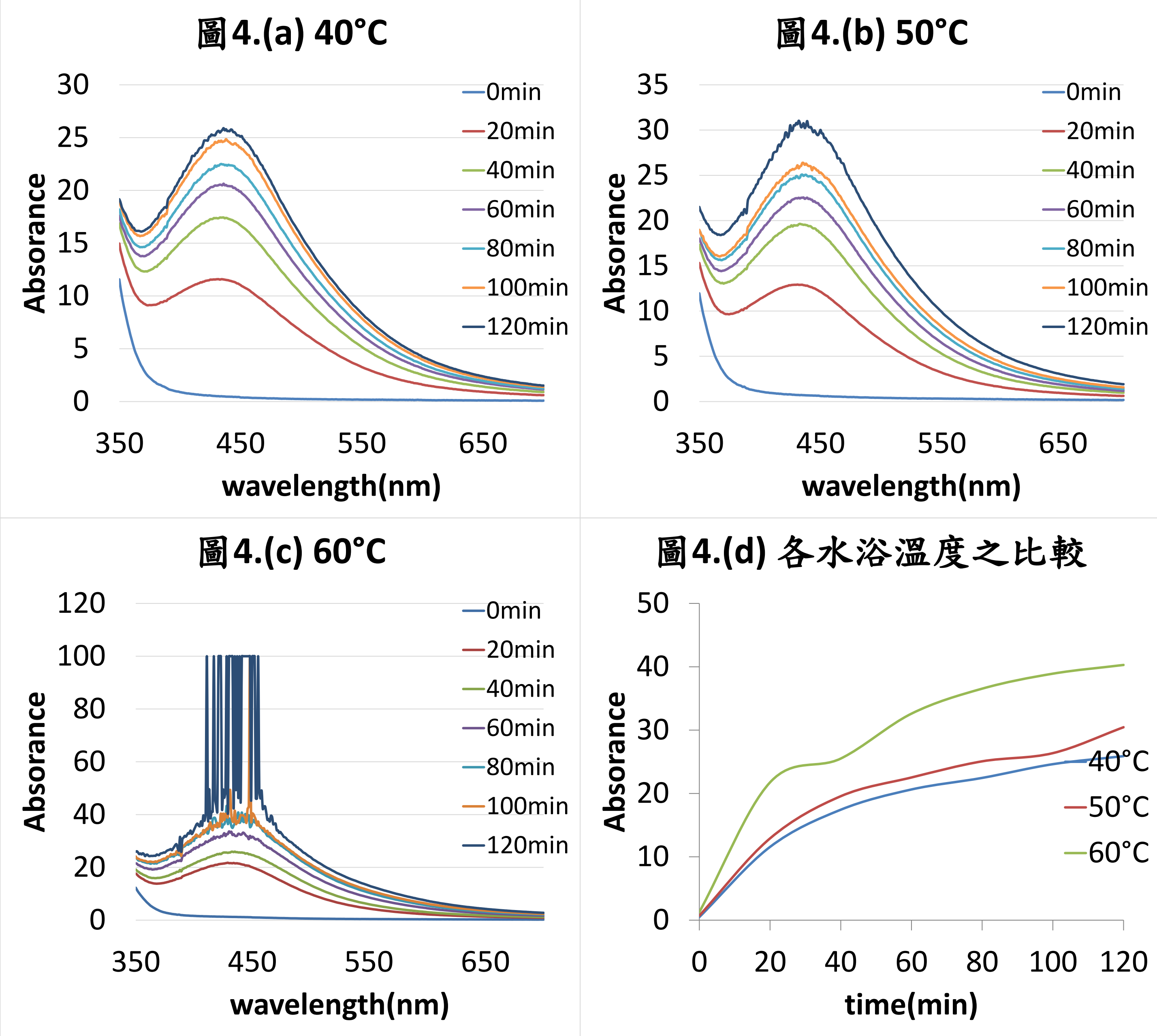
可由上述實驗數據得知，九層塔提取液之濃度提高、pH 值增高，可使銀奈米粒子之生成速率提高，而水浴之溫度提高時亦會使生成速率提高，但同時也導致銀奈米粒子團聚，導致吸收峰產生毛躁狀態，而隨著硝酸銀溶液濃度的提高，反而使最大吸收度下降，推測可能是因硝酸銀水溶液濃度提高，使整體反應環境偏酸而導致。

由以上數據中，我們得出最佳條件為：以 15% 九層塔提取液溶液，加入 3mM 硝酸銀溶液，以 40°C 水浴，並將溶液保持於 pH=7.53 之鹼性環境中進行反應。

而我們利用紫外-可見光光譜儀檢測進行吸收峰分析銀奈米粒子之特徵得知，銀奈米粒子之最大吸收波長為 450nm，



▲圖2(a-c)不同硝酸銀濃度之吸收度，(d)不同硝酸銀濃度之最大吸收度比較。



▲圖4(a-c)不同水浴溫度之吸收度，(d)不同水浴溫度之最大吸收度比較。

參考資料

1. Pirtarighat, S.; Ghannadnia, M.; Baghshahi, S. *Mater. Sci. Eng. C*, **2019**, 98, 250-255.
2. Ahmed, A. F.; Attia, F. A.K.; Liu, Z.; Li, C.; Jinfeng Wei, J.; Kang, W. *Food Science and Human Wellness*, **2019**, 8, 299-305.
3. Sökmen, M.; Alomar, S.Y.; Albay, C.; Serdar, G. *J. Alloys Compd.*, **2017**, 725, 190-198.
4. Anbu, P.; Gopinath, S.C.B.; Yun, H.S.; Choul-Gyun Lee, C.G. *J. Mol. Struct.*, **2019**, 1177, 302-309.



青花菜水溶液提取液綠色合成銀奈米粒子

陳威伶、劉軒妤、楊志馮*

義守大學化學工程學系、E-mail:jfyang@isu.edu.tw

關鍵字:綠色和成法、青花菜提取液、奈米銀粒子、紫外光可見光光譜儀

摘要

將硝酸銀溶液和青花菜 (*Brassica oleracea* var. *italica*) 水溶液提取液混合後，在不同的實驗條件變數下進行還原反應合成銀奈米粒子 (AgNPs)，並透過紫外光/可見光光譜儀對綠色合成的 AgNPs 進行表徵 (410~450 nm) 吸收峰的偵測¹⁻²。本實驗探討各種不同實驗條件對銀奈米粒子合成的影響，其實驗條件如下: 1) 青花菜水溶液提取液的添加百分比 (10%、15%、20%); 2) 硝酸銀溶液的濃度 (2mM、3mM、4mM); 3) pH值 (11.48、8.44、3.10) 和 4) 水浴的溫度 (35°C、45°C、55°C)。

實驗方法

1. 製備青花菜水溶液提取液

2. 銀奈米粒子合成實驗條件

青花菜水溶液提取液添加百分比

硝酸銀溶液濃度

pH值

水浴的溫度

結果與討論

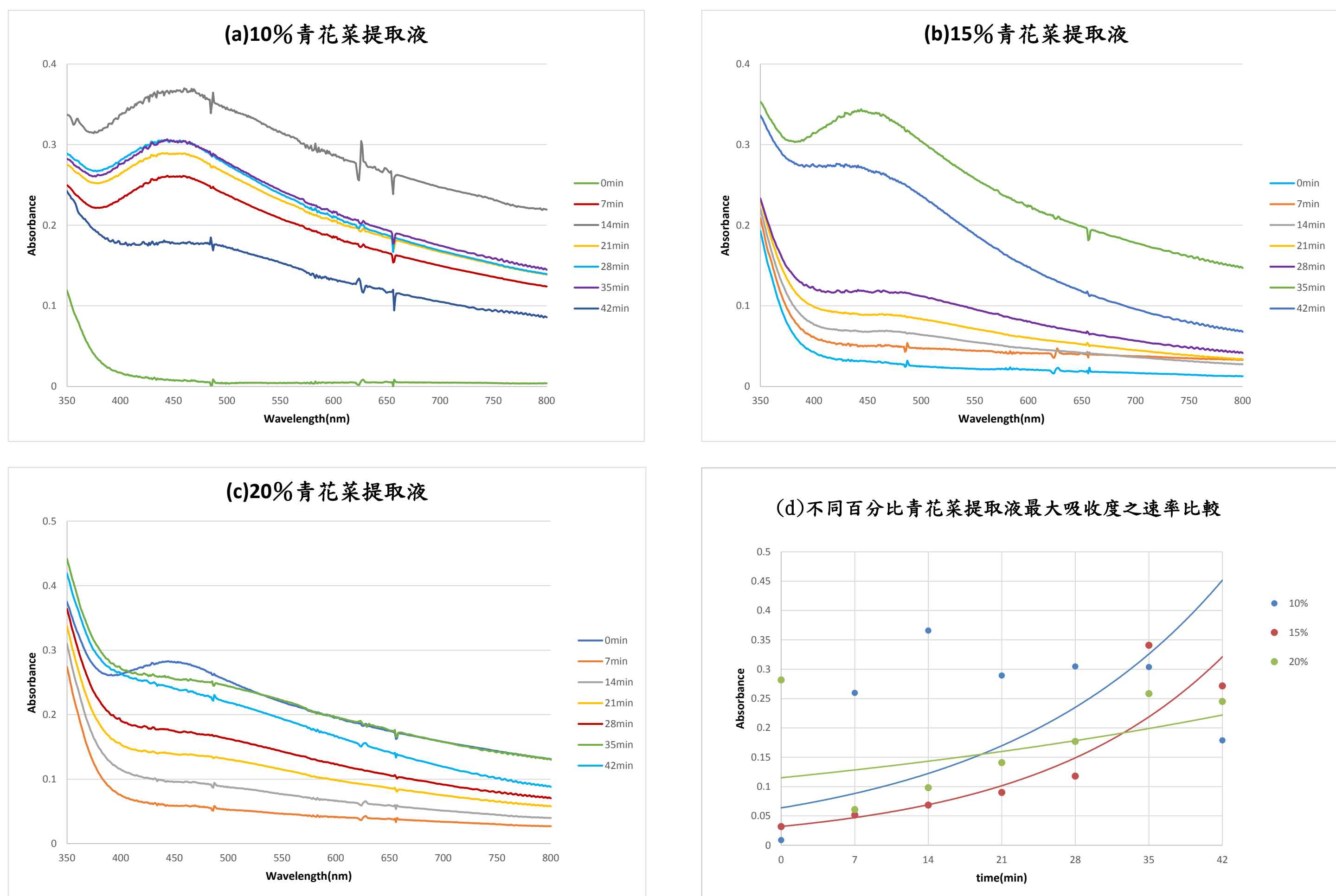


圖1-不同百分比之青花菜提取液 (a) 10%、(b) 15%、(c) 20% 之吸收度，(d) 不同百分比青花菜提取液最大吸收度之速率比較。

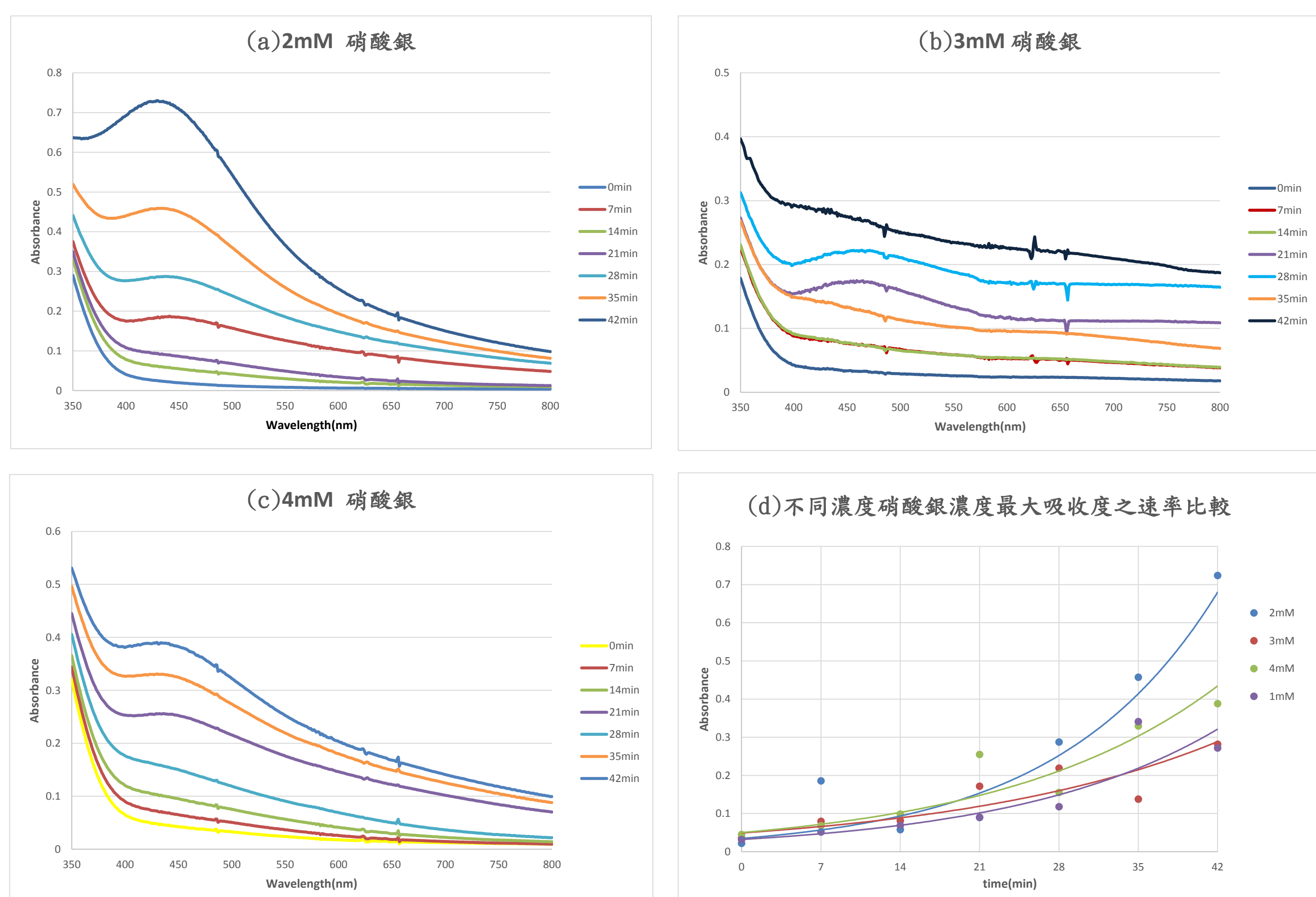


圖2-不同濃度硝酸銀濃度 (a) 2mM、(b) 3mM、(c) 4mM 之吸收度，(d) 不同濃度硝酸銀濃度最大吸收度之速率比較。

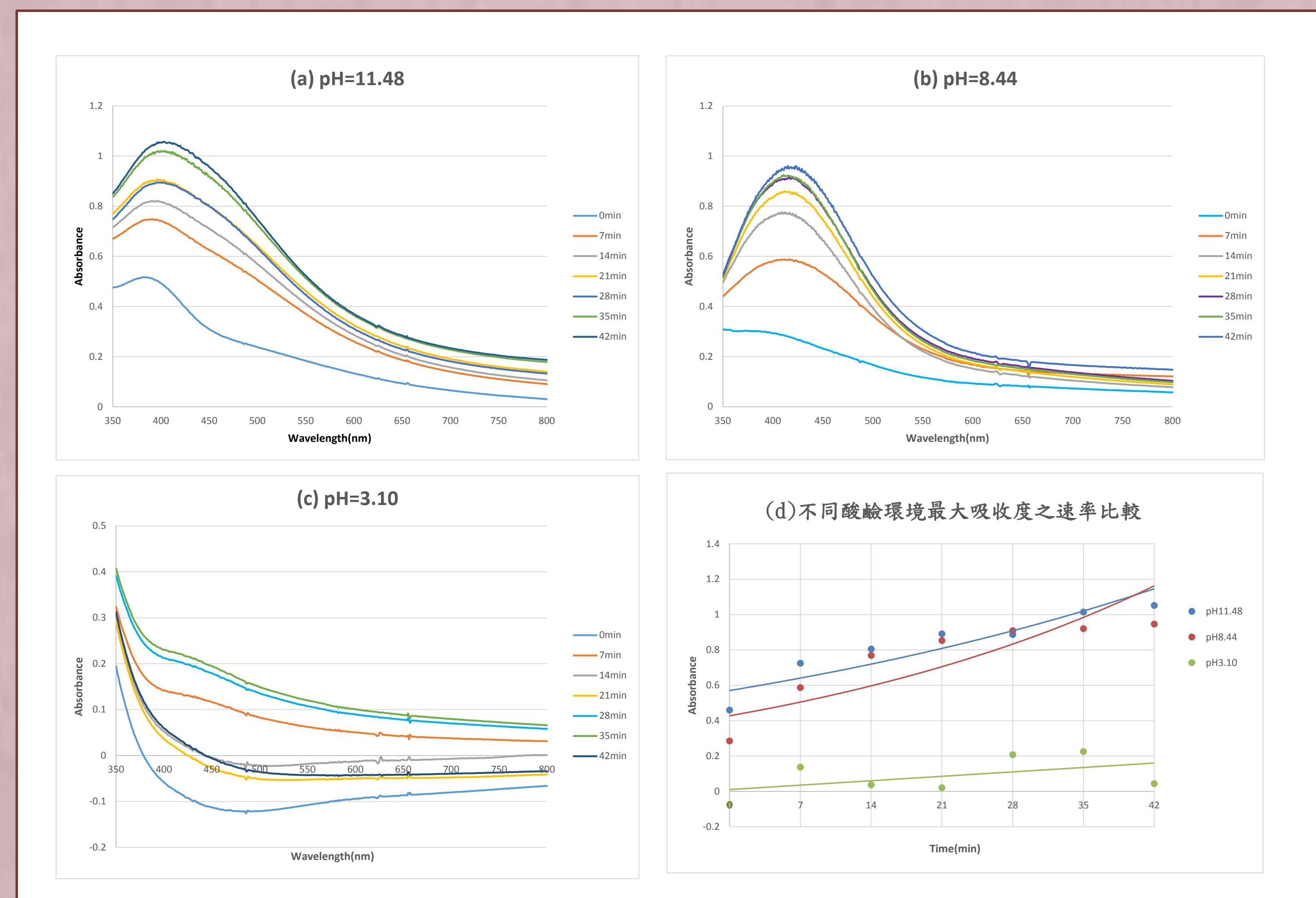


圖3-不同酸鹼度 (a) pH=11.48、(b) pH=8.44、(c) pH=3.10 之吸收度 (d) 不同酸鹼環境最大吸收度之速率比較。

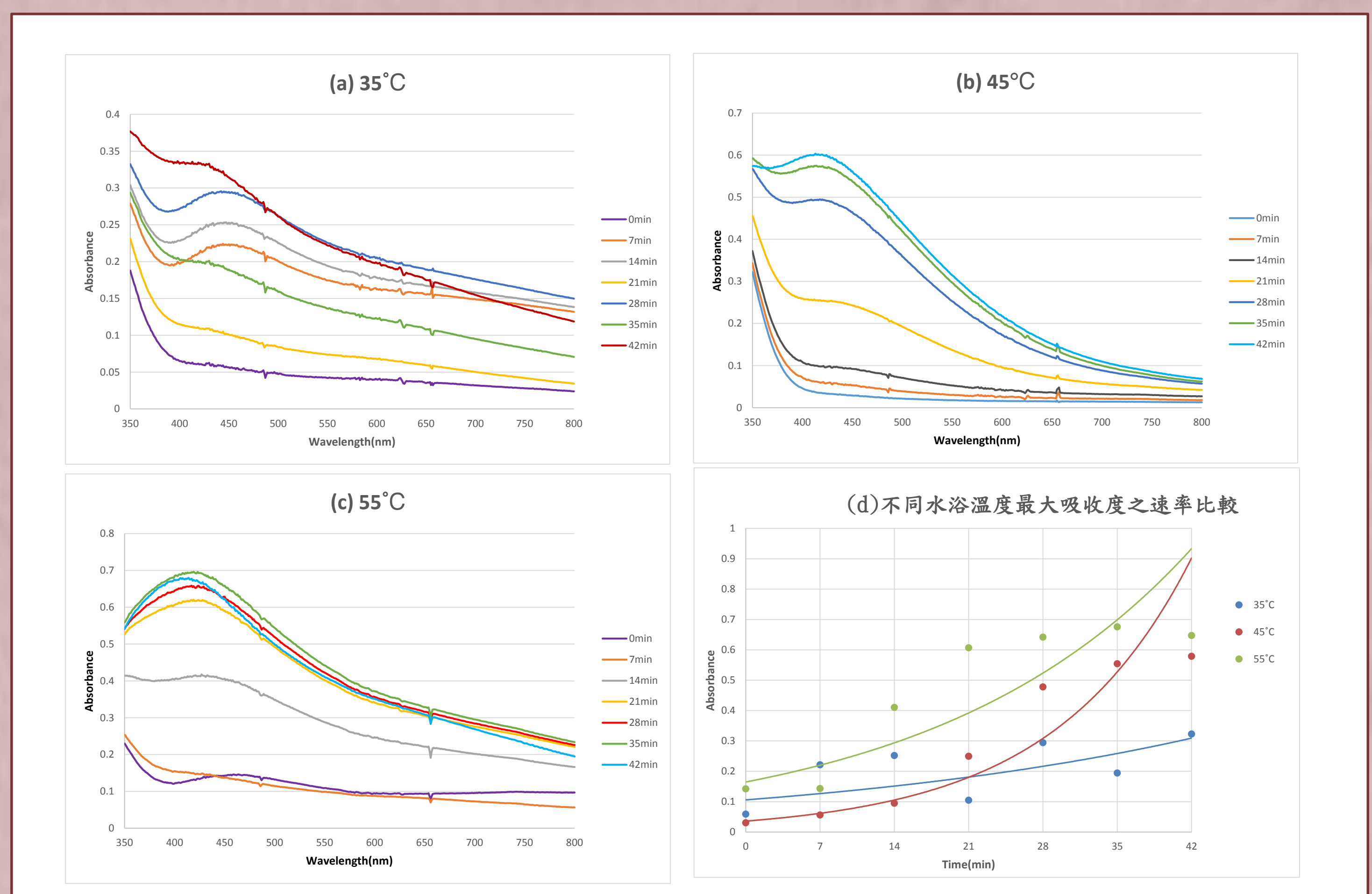


圖4-不同水浴溫度 (a) 35°C、(b) 45°C、(c) 55°C 反應之吸收度，(d) 不同水浴溫度最大吸收度之速率比較。

結論

在實驗中吸收度會因為青花菜水溶液提取液添加百分比、硝酸銀濃度、pH值和溫度的改變，而呈現不同的結果。當青花菜水溶液提取液的添加百分比=15%時有 AgNPs 的產生，10% 次之，20% 的水溶液提取液則無法合成 AgNPs；相較於硝酸銀濃度為 3mM 和 4mM，當硝酸銀濃度=2mM 時，AgNPs 生成的表徵吸收度最好；當 pH 值在鹼性比酸性時，有較高 AgNPs 表徵的吸收度。此外，pH=11.48 比 pH=8.44 的 AgNPs 表徵吸收度較高；水浴溫度在 55°C 有較多 AgNPs 產生，45°C 次之，35°C 則無 AgNPs 生成。

參考文獻

- Arakha, M.; Borah, S.M.; Saleem, M.; Jha, A.N.; Jha, S. *Free Radic. Biol. Med.*, **2016**, 101, 434-445.
- Zhang, X.F.; Liu, Z.G.; Shen, W.; Gurunathan, S. *Int. J. Mol. Sci.*, **2016**, 17, 1534-1567

Microwave assisted transesterification of cottonseed oil in sodium methoxide promoted by ion powder absorbent

Yi-Ying Li, Xiao-Jing Wang, Chih-Min Tsai, Tien-Tsan Hung, and Tzong-Rong Ling*

Department of Chemical Engineering, I-Shou University, Kaohsiung 84001, Taiwan

*Email: trling@isu.edu.tw

MOST 109-2221-E-214-009



In this study, microwave assisted transesterification reactions were carried out with cottonseed oil in the presence of sodium methoxide (NaOCH_3) based on the weight ratio of (cottonseed oil : methanol : NaOH = 1 : 1.58 : 0.02) in a close glass bottle. A microwave absorbent, ion powder, was used to enhance the reaction. In the microwave assisted transesterification process, the FAME yield affected by some factors such as: microwave irradiation time (1-3-5-7-9 min), the weight ratio of absorbent/cottonseed oil (10–15-17-20 wt.%), the weight ratio of cottonseed oil/methanol (1:1 –1:1.58 –1:2), etc were investigated. The result indicated that the FAME yield is significantly increased from 30.2% to 61.3%, respectively, corresponding to without and with 15wt% of ion powder absorbent/cottonseed oil for 3 minutes microwave irradiation. At the same condition, the FAME yield of conventional transesterification is only 16.1%.

Introduction

Microwave irradiation, an efficient heat transfer medium, is considered as green and environmental friendly heating process for biodiesel production due to its lower energy consumption, less reaction times and lower solvent requirements, excellent product selectivity and yield, less waste generation. Biodiesel can be produced by a trans-esterification process in which triglycerides from the plant and animal-derived feedstocks are alcoholized with light alcohols like methanol in the presence of catalyst to gain fatty acid methyl esters (FAME). The most highly used homogeneous catalysts are NaOH , KOH and their alkoxides.

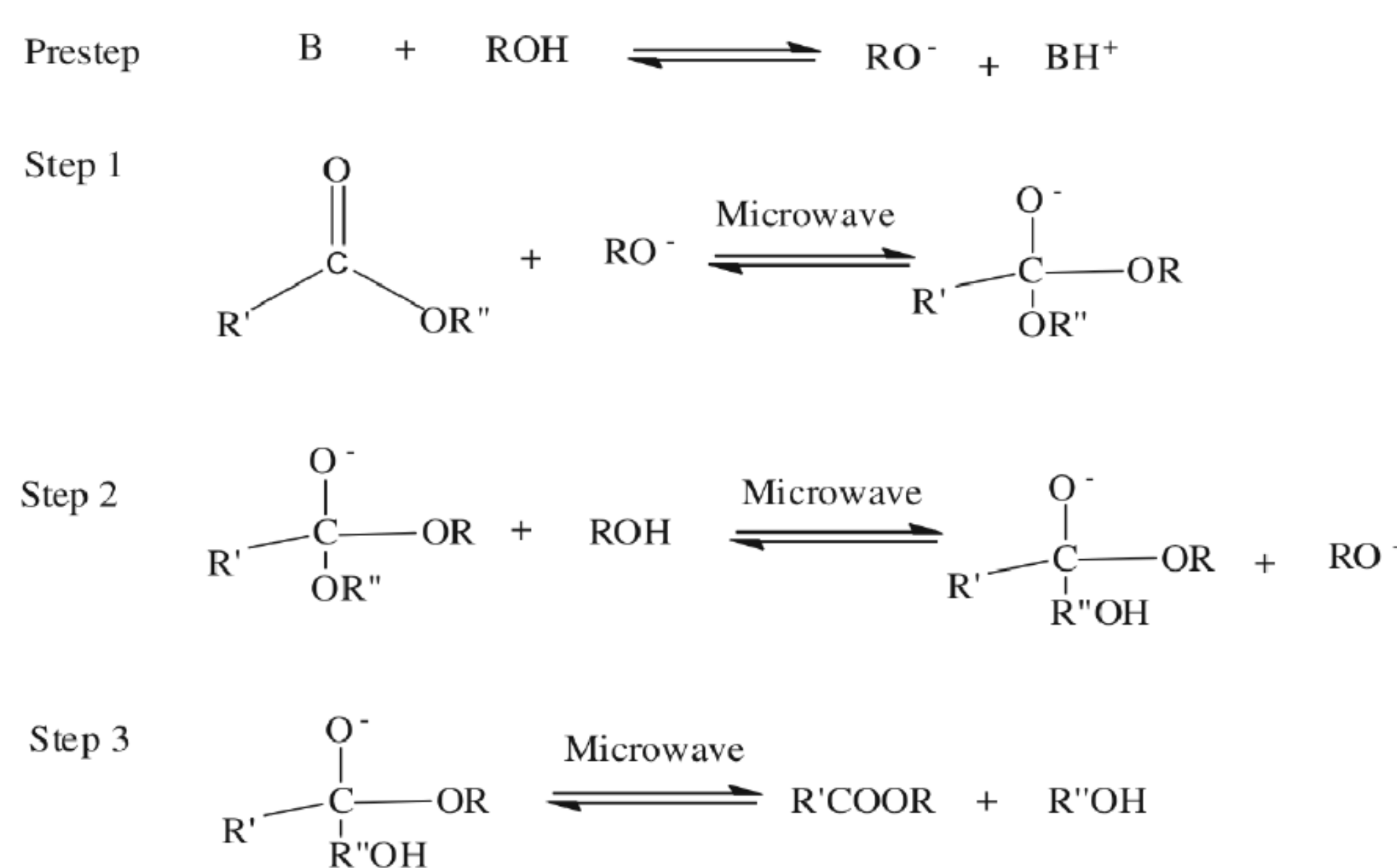


Figure 1. Mechanism of microwave transesterification reaction [1]

B: base catalyst R'' ; glyceride R' : carbon chain of fatty acid
R: alkyl group of the alcohol

[1]. Angeles Cancela et. al, Energies 2012, 5, 862-871

In this study, microwave assisted transesterification reactions were carried out with cottonseed oil in the presence of sodium methoxide (NaOCH_3). It was attempted to promote the transesterification rate by using microwave absorbent ion powder. Several factors were studied such as: microwave irradiation time, the weight ratio of absorbent/cottonseed oil, the weight ratio of cottonseed oil/methanol, etc.

Experimental

Microwave system



Power attenuation

Time controller

Figure 2. Apparatus and photo for Microwave(YM2005CB) with its arrangement.

Analysis

$$C = \frac{\sum A - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

C : FAME (m/m)

$\sum A$: total peak area of each FAME compound C_{14} - C_{24}

A_{EI} : peak area of internal standard C_{17} (Methyl heptadecanoate) C_{EI} : concentration of internal standard of C_{17} (mg/ml)

V_{EI} : volume of internal standard C_{17} (ml)

m : sample weight (mg)

$$\text{FAME Yield (\%)} = \left(\frac{\text{weight of biodiesel}}{\text{weight of cottonseed oil}} \right) \times 100\%$$

Results and Discusses

Effect of oil/methanol weight ratio

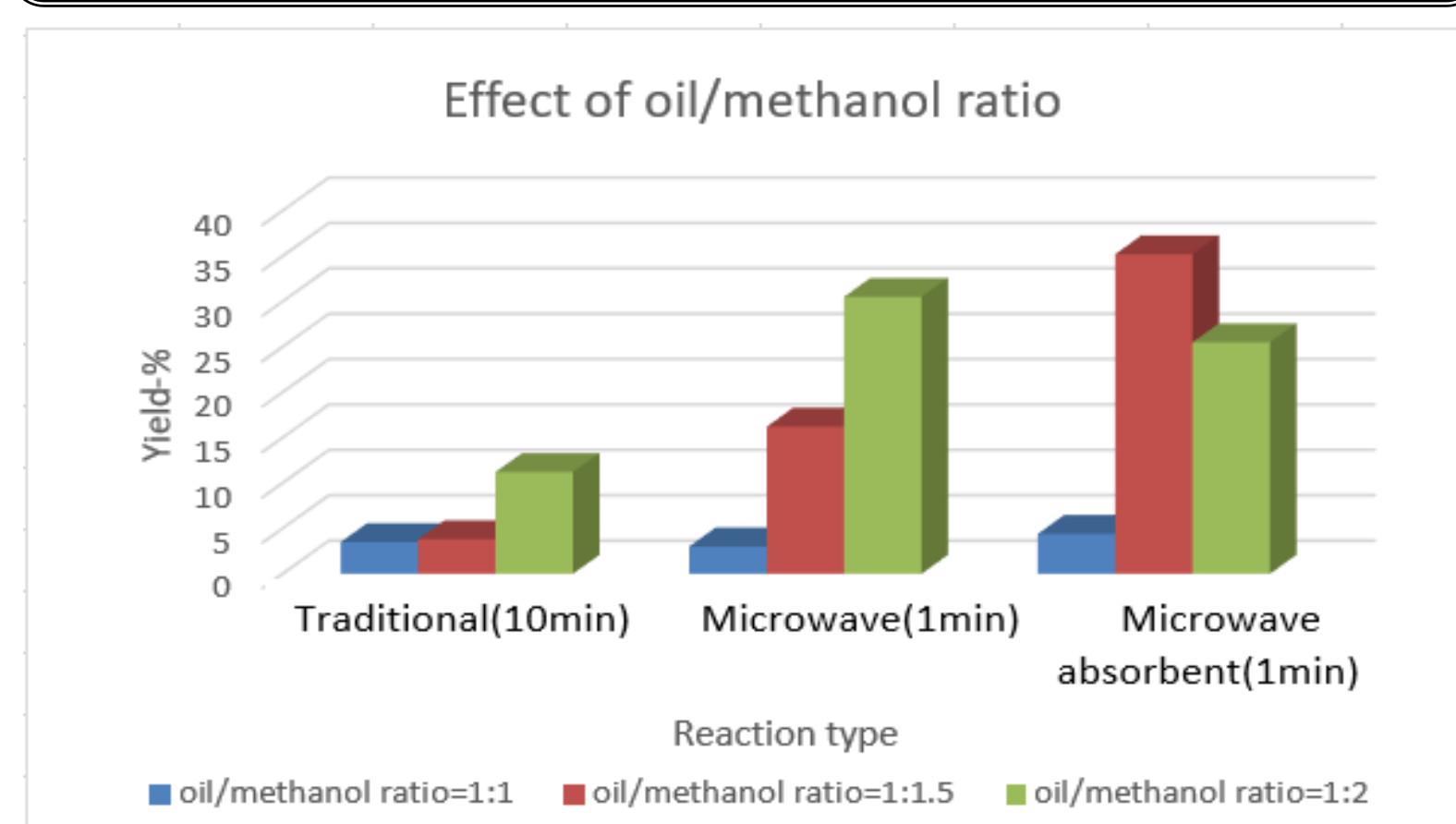


Figure 3. FAME yield of cottonseed oil using different weight ratio of oil/methanol under different transesterification methods. Microwave esterification have significantly higher yields than traditional esterification method.

Effect of microwave absorbent amount

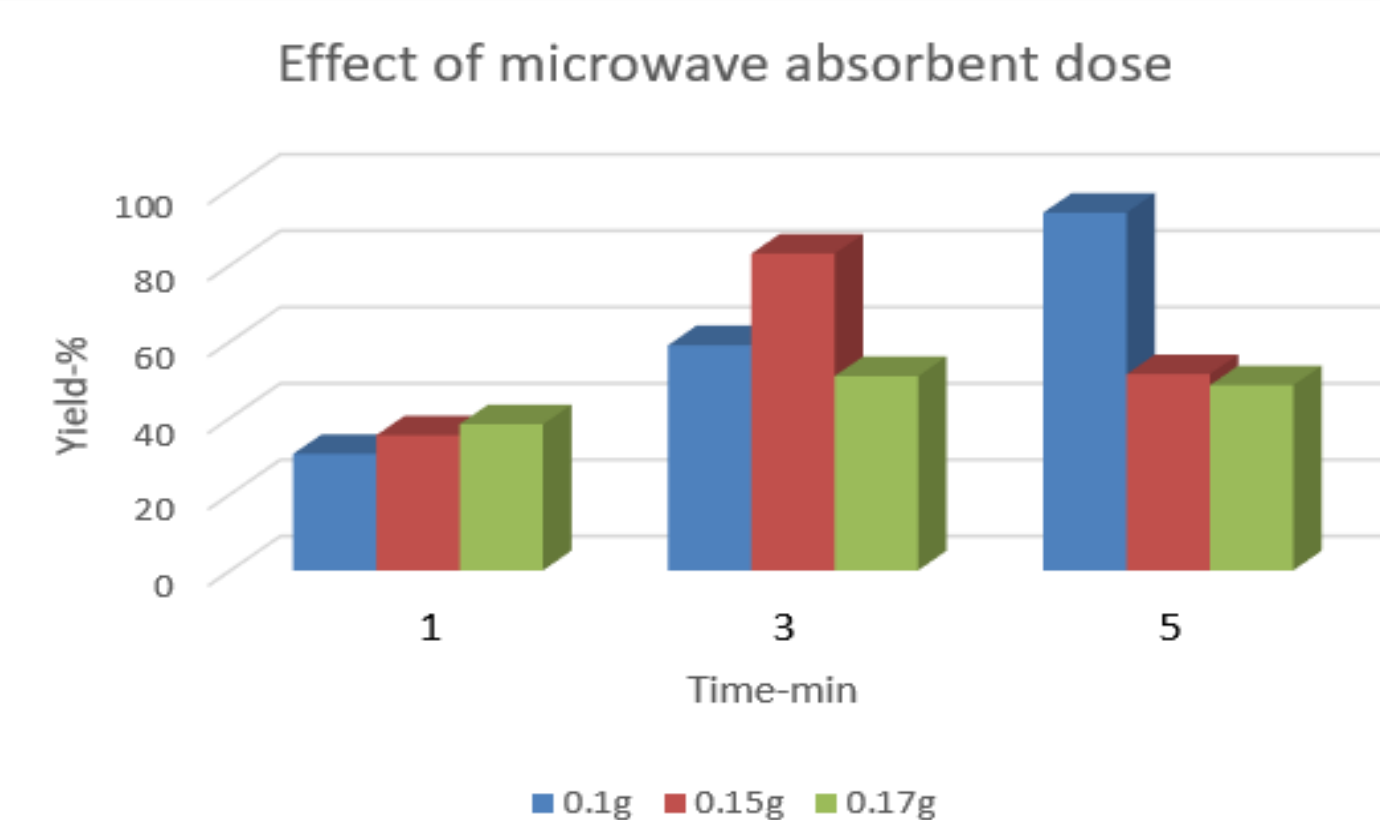


Figure 4. FAME yield of cottonseed oil using different amount of microwave absorbent iron powder at different reaction time. The different optimum amount of the microwave absorbent iron powder exhibits their best FAME yields.

Effect of time on FAME yield

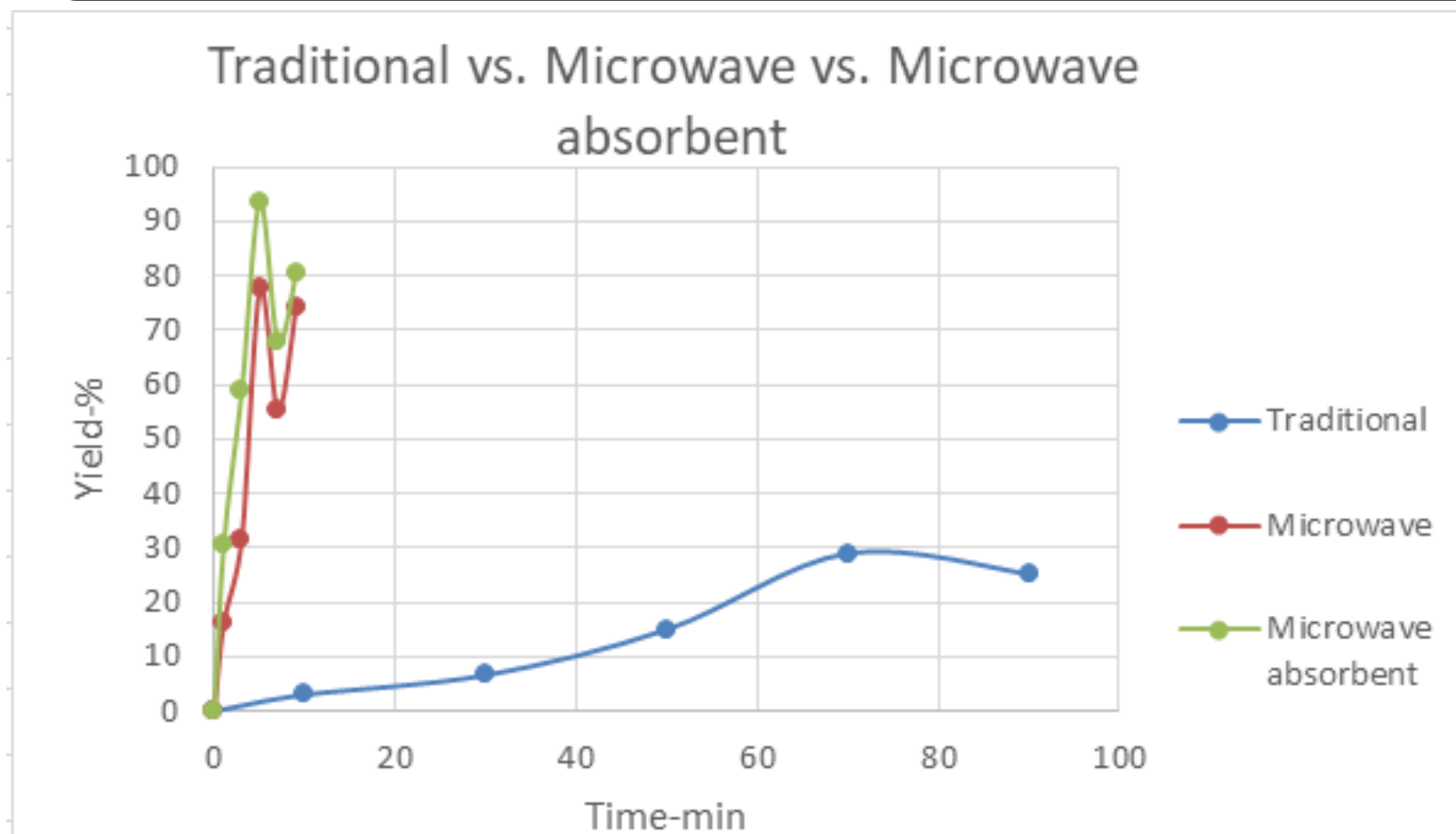


Figure 5. FAME yield of cottonseed oil using different transesterification methods. Microwave esterification with and without iron powder, both have significantly higher yields than traditional esterification method.

Effect of powder of Fe and Fe_2O_3

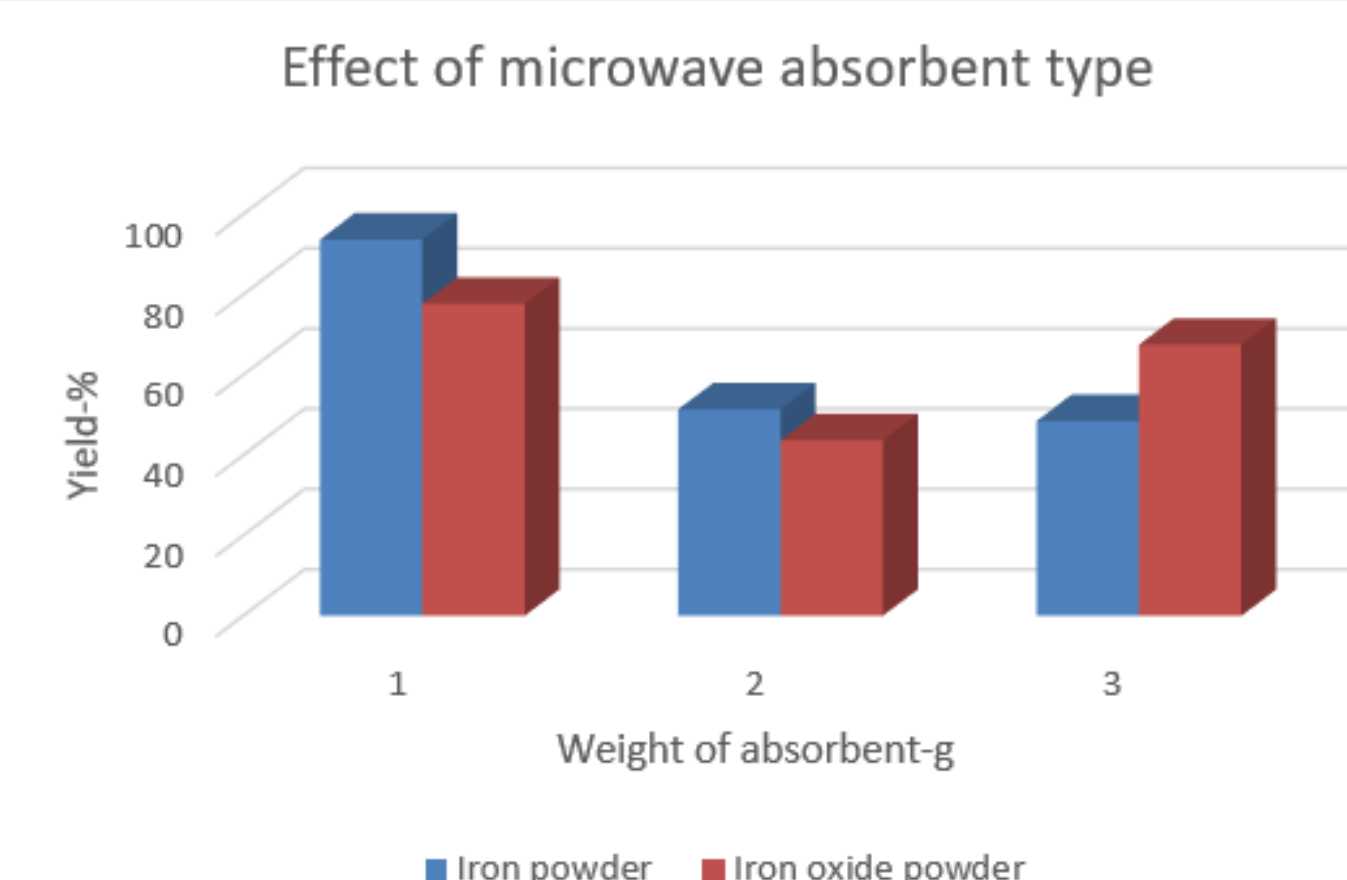


Figure 6. FAME yield of cottonseed oil using Fe and Fe_2O_3 powder in the microwave transesterification. The best FAME yield is 0.1g of Fe powder, Fe powder should be better than iron oxide powder.

Effect of microwave absorbent iron powder

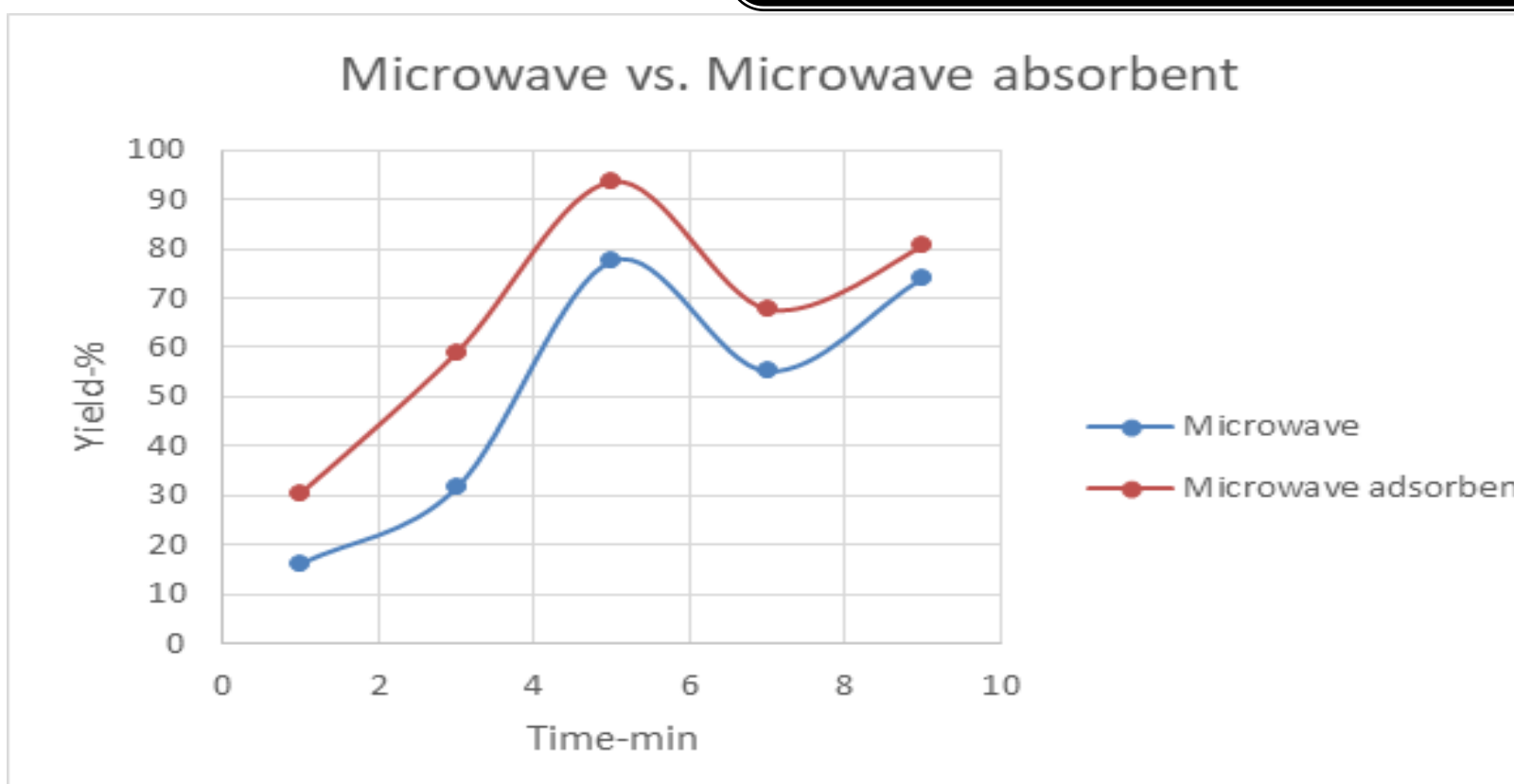


Figure 7. FAME yield of cottonseed oil using microwave transesterification with and without iron powder. Microwave esterification with iron powder has significantly higher yields than that without iron powder.

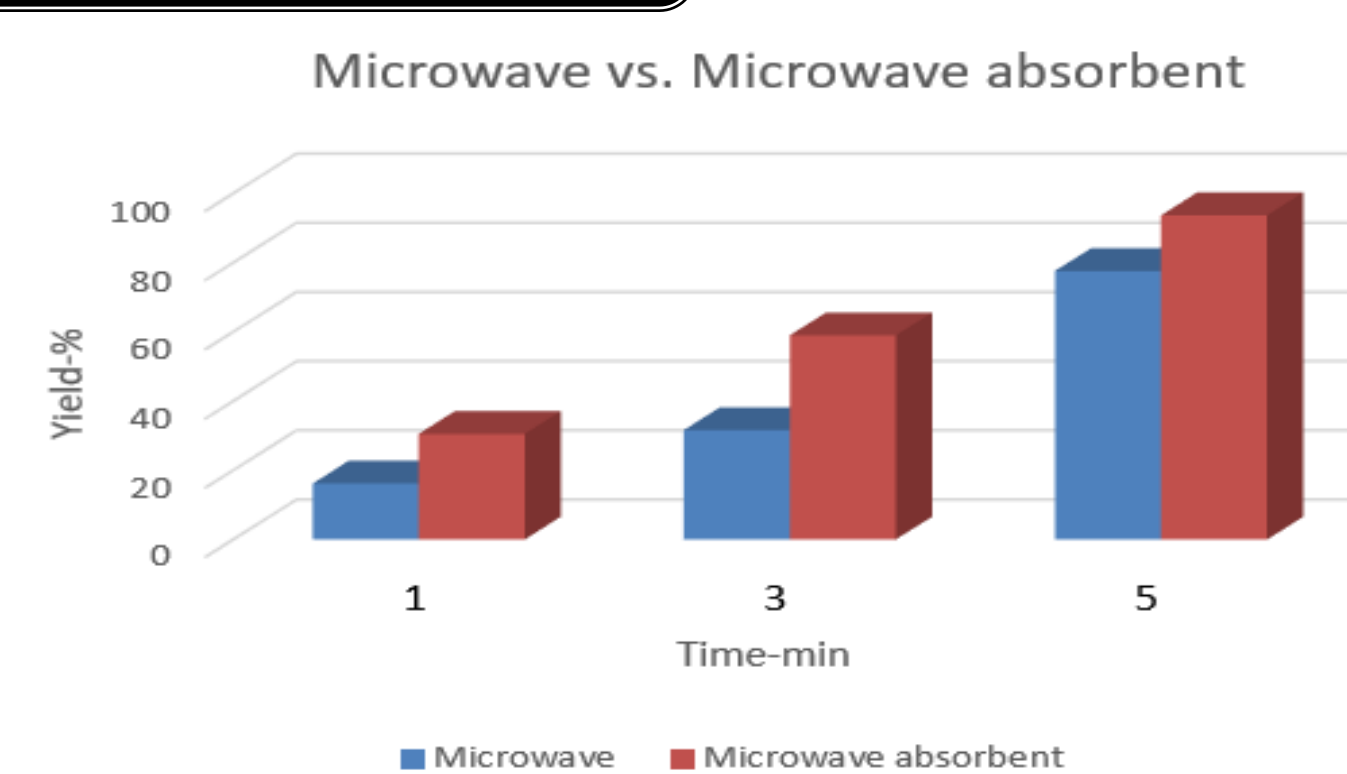


Figure 8. FAME yield of cottonseed oil using microwave transesterification with and without iron powder. FAME yield of microwave esterification with iron powder is proportional to reaction time during the beginning of 5 minutes.

Conclusions

The transesterification of cottonseed oil using microwave irradiation reduces significantly the reaction time, moreover a microwave absorbent iron powder also increase the yield of FAME. From this research, it can be concluded that the best FAME yield of the process conditions is 93.7% for microwave-assisted transesterification reaction based on the weight ratio of cottonseed oil: methanol: NaOH : iron powder = 1:1.58: 0.02 :0.1 (wt/wt) and the reaction time of 5 min in this system. By using the microwave absorbent, iron is better than iron oxide to obtain the higher FAME yield. Future work must be performed to optimize the biodiesel yield and analyze the percentage conversion from acylglycerides to free fatty acid.

Acknowledgements

Funding, provided for this research, by the Ministry of Science and Technology of Republic of China Taiwan (Grant Nos. MOST 109-2221-E-214-009) is gratefully acknowledged.

新型紅色磷光摻雜物之合成及其應用在有機發光二極體之研究

吳振維, 吳中和, 洪添燦*
義守大學化工系
ISU-107-01-06A

Abstract

我們設計並合成了一個新的紅色摻雜材料，Ir(TBPQ)₂(acac)，並應用於有機發光二極體中。在結構上的改良為在苯環上引入了一叔丁基，經過材料純化後，其純度可達到99% 以上。當溶於THF中，其UV-Vis最大的吸收波長約302.9 nm，而最大放光波長為626.6 nm。TGA結果大約在266.4 °C時，材料開始裂解。DSC量測的結果顯示，在裂解溫度260 °C前，材料看不到任何的吸收或放熱曲線，證明材料在260°C溫度以下，具有相當優異的熱穩定性。與市售材料Ir(piq)₃ 相比，其光電性能皆能有效的提升。8% Ir(TBPQ)₂(acac) 在驅動電壓6 V，電流密度為54.52 mA/cm²，其亮度約3270.5 cd/m²，發光效率為6.00 cd/A，其中摻雜4 %的Ir(TBPQ)₂(acac)，其發光效率已經接近8%的Ir(piq)₃，亮度甚至提高了600 cd/m²，顯示消耗較少的材料即可達到更好的亮度，因此可有效的降低製作成本，在紅色摻雜材料的選擇上，提供更優異的選擇。

1. Introduction

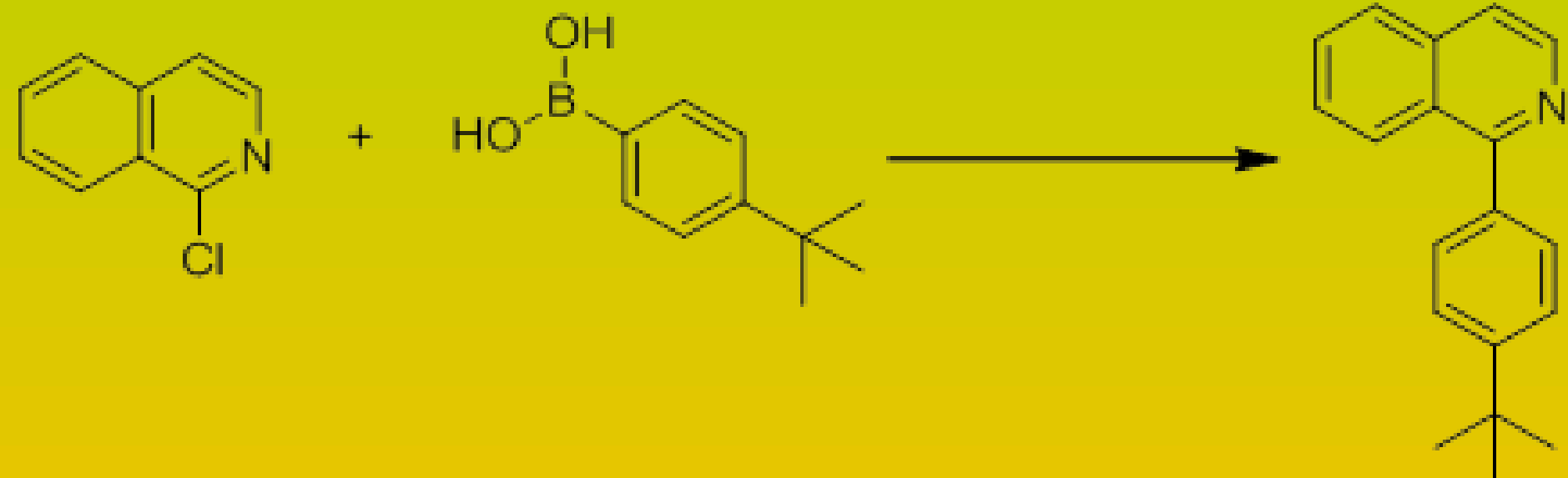
有機發光二極體 (Organic Light Emitting Diode，OLED) 具有自發光，不需背光源 (Backlight) 模組及彩色濾光片 (Color Filter)、輕薄、可撓曲式 (採用塑膠底材)、易攜性、全彩高亮度、低驅動電壓(3 ~ 9 V)並省電、可視角廣及無影像殘影...等優點，為未來平面顯示器的新趨勢。由於有機發光二極體的紅光效率一直無法提升，因此紅光有機發光二極體從螢光轉向磷光發展，希冀磷光材料能夠提升更高的外部量子效率與發光壽命，因此我們參考了piq 類型的銦複合物的文獻結構，但由於起產率較低，不利於未來商品化，故又參考Jang Hyuk Kwon教授的摻雜材料結構，並從叔丁基的相關文獻中，發現叔丁基的拉電子特性，可使材料產生紅位移的效果，所以設計了一款新型摻雜材料-Ir(TBPQ)₂(acac)，藉由在3-(phenyl)isoquinoline配位體的苯環上引入一叔丁基，觀察其材料相關特性，且與市售摻雜材料Ir(piq)₃各別做成有機電激發光元件比較其效率，希望可以獲得更有價值的紅光有機發光二極體元件。

2. Experimental

Synthesis of Ir(TBPQ)₂(acac)

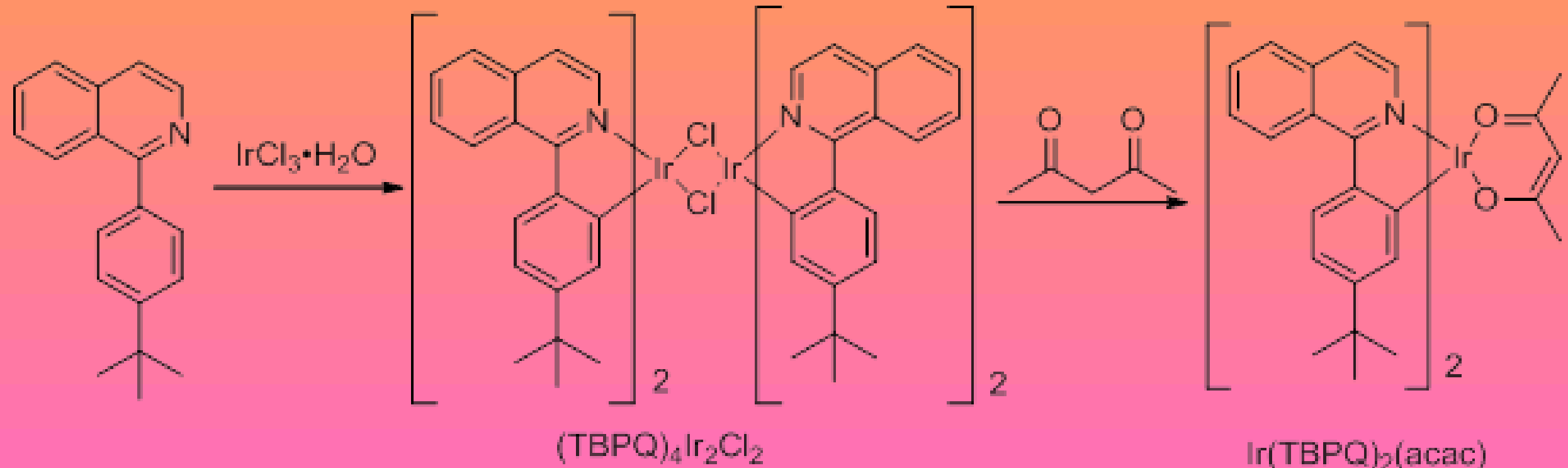
架一1L單頸瓶，將1,4-Dioxane 600 ml、2M Na₂CO₃溶液250 mL 加入瓶內，密封下通入氮氣除氧30分鐘。取1-chloroisoquinoline 56 g (342 mmole)，與4-tert-Butylphenylboronic acid 61 g (342 mmole)、1g Tetrakis(triphenylphosphine) –palladium (0.865 mmole) 一併加入瓶內，套氮氣球，升溫至110°C迴流攪拌24小時。點TLC (CH₂Cl₂/ Hexane = 1/1.5) 確認反應完成，降溫至室溫，將產物過濾後取濾液。濾液加入500 mL CH₂Cl₂ 與H₂O萃取3次，取CH₂Cl₂層，用無水硫酸鎂除水後，過濾取濾液濃縮(濃縮至濃稠狀)，抽真空移除溶劑至乾。冷卻後自然形成結晶狀。烘乾稱重得白色固體 (TBPQ) 76 g (85%)。

STEP-1



架一250 ml單頸瓶，2-exhoxyethanol 120 ml、水40 ml加入瓶內，以氮氣除氧1小時，於氮氣下加入IrCl₃·H₂O 4.2 g (13.3 mmole)、STEP-1之TBPQ 7 g (26.6 mole)，升溫至120°C迴流隔夜。冷卻至室溫，架冰浴至0°C，於低溫下攪拌30分鐘後過濾，得暗紅色固體。固體加入300 ml燒杯，加入100 ml乙醇攪拌30分鐘後過濾，取固體。固體烘乾後稱重，得暗紅色固體 (TBPQ)₄Ir₂Cl₂ 8.074 g (81%)。緊接著，架一500 ml三頸瓶，除水後將2-ethoxyethanol 120 ml加入瓶內，以氮氣除氧30分鐘。將(TBPQ)₄Ir₂Cl₂ 6.1 g (4.059 mmole)、Na₂CO₃ 10.2 g、acetylacetone 4.8 g (48 mmole)加入反應瓶中，套氮氣球，升溫至120°C迴流隔夜。點TLC片確認反應完成後，冷卻至室溫，架冰浴至0°C，於低溫下攪拌1小時後過濾，取暗紅色固體。固體加入500 mL 燒杯，加入100 mL乙醇攪拌1小時後過濾取固體。再將固體加入原燒杯，倒入100 mL Hexane攪拌1小時後過濾取固體。固體烘乾，得暗紅色固體 Ir(TBPQ)₂(acac) 4.0 g (59.6%)，再用真空昇華純化。

STEP-2



Preparation of Ir(TBPQ)₂(acac) and Ir(piq)₃ phOLED

ITO / WHI-111 (300Å) / WHT-217 (950Å) / X% dopant @ WPH-401 (300Å) / WET-603 (300Å) / LiF (10Å) / Al (1500Å)

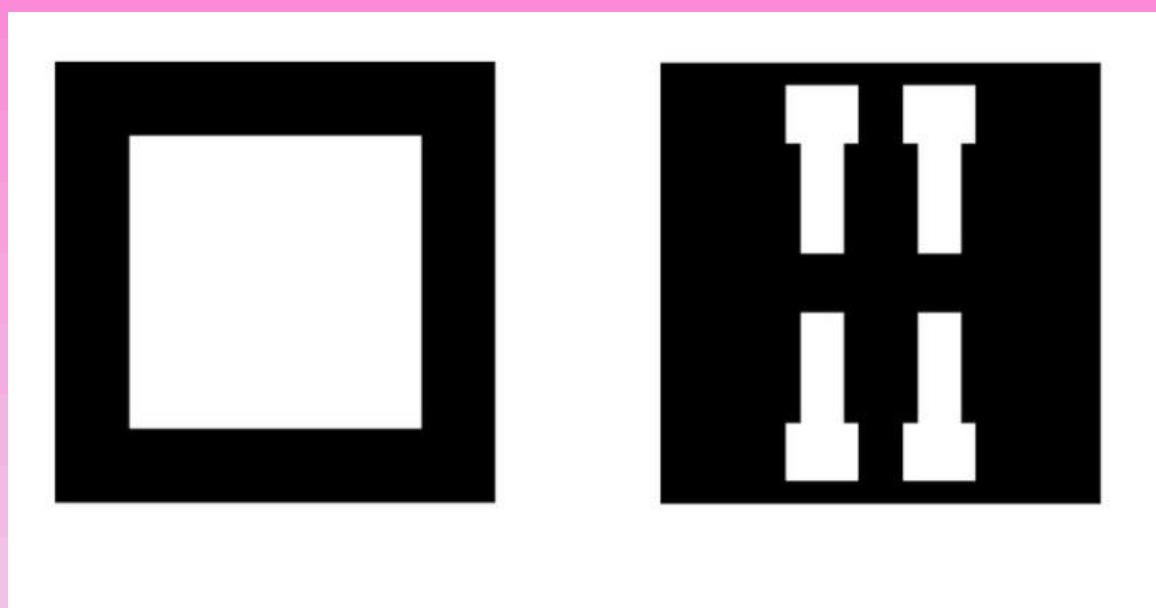


圖1(a)、元件蒸鍍有機層圖型

圖1 (b)、Al陰極層圖型

3. Results and Discussion

Analysis of UV-vis and PL Spectra

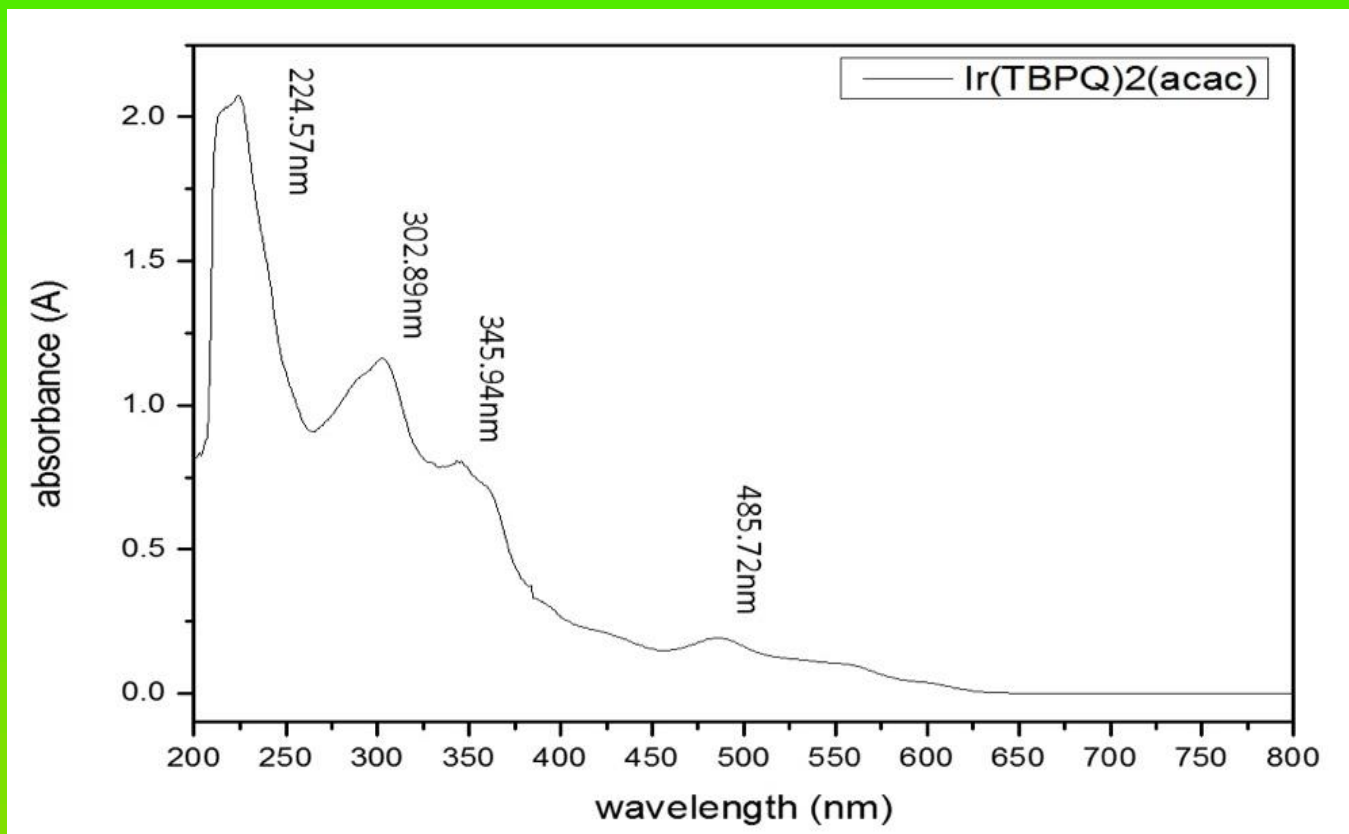


圖2、Ir(TBPQ)₂(acac) UV-VIS 光譜 (溶於THF中)

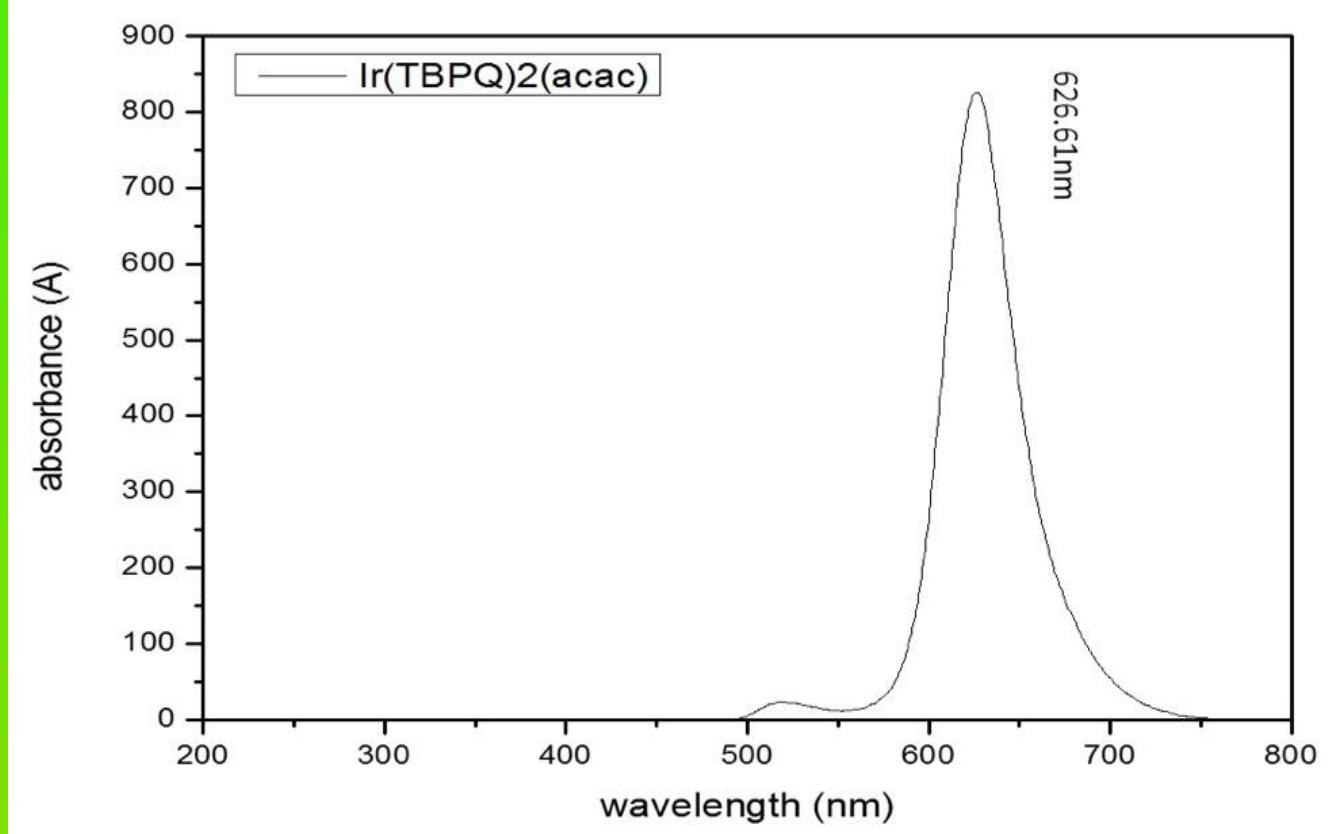


圖3、Ir(TBPQ)₂(acac) PL 光譜 (溶於THF中)

Thermal Analysis of Ir(TBPQ)₂(acac)

由圖4可看出，Ir(TBPQ)₂(acac) 在大約266.371°C 開始產生裂解，而當熱重損失重量百分比為0.3%、0.5%、5% 時的溫度，分別為315.754°C、323.568°C、354.602°C。由TGA結果，可知大約266°C時，Ir(TBPQ)₂(acac) 開始產生裂解，故DSC設定在260°C進行實驗，做2次升溫，由圖5可看出，升降溫過程中，材料並無明顯的T_g 及T_m。

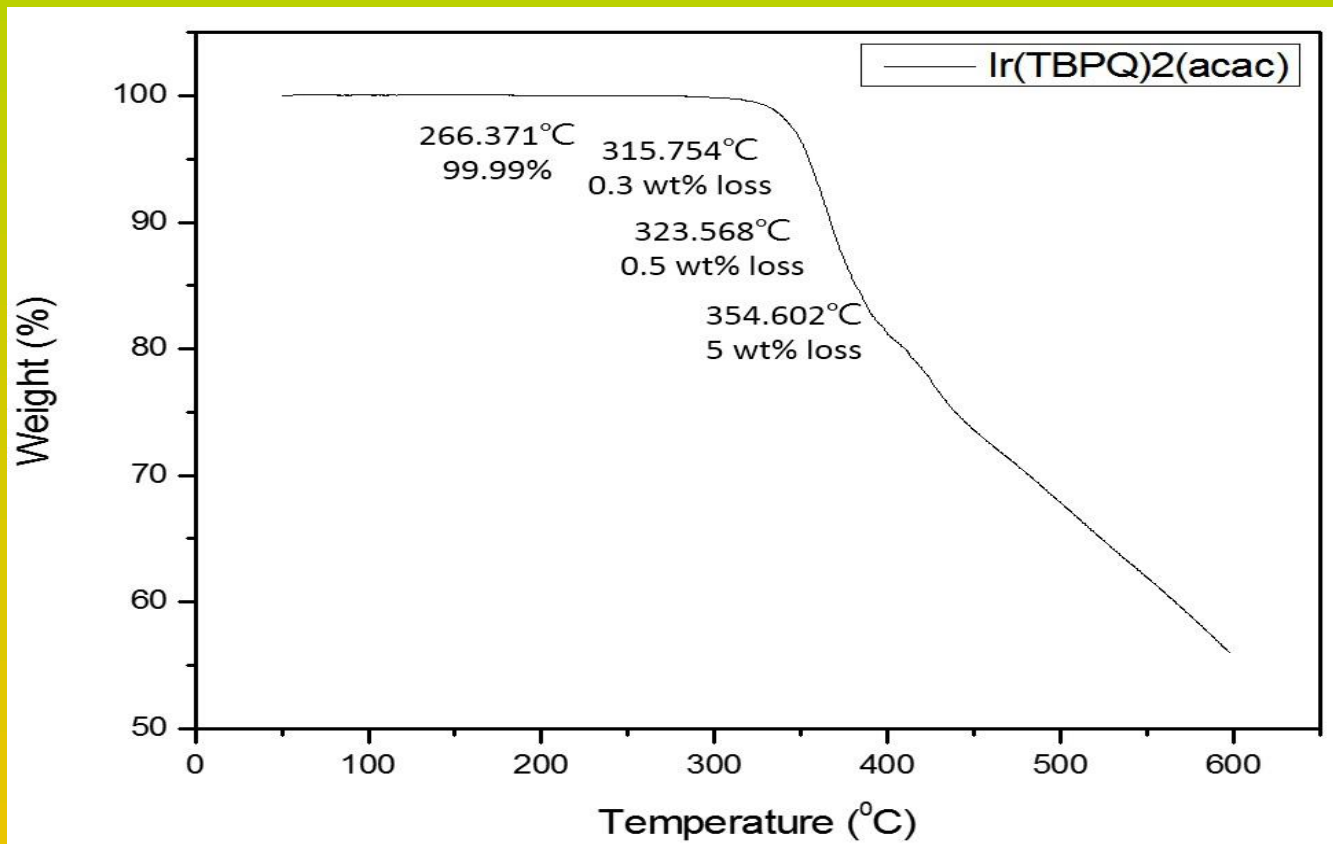


圖4、Ir(TBPQ)₂(acac) TGA thermograms

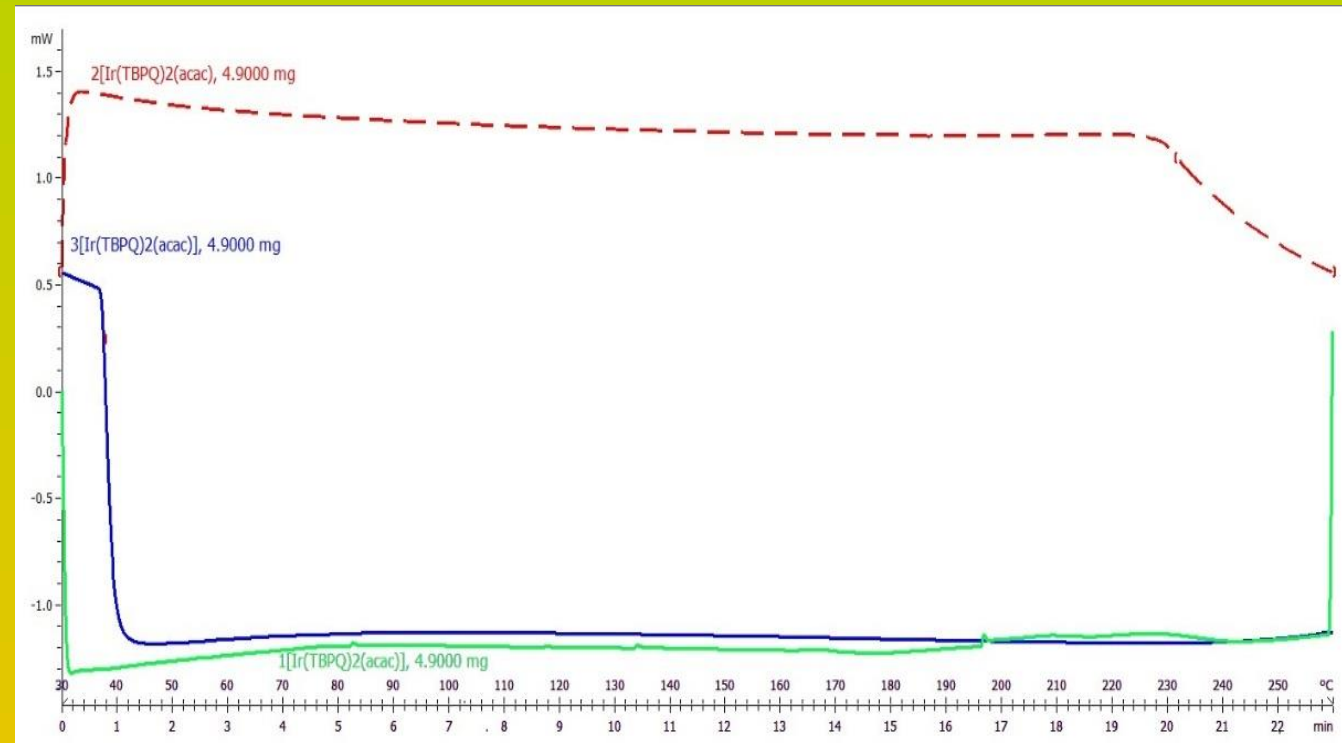


圖5、Ir(TBPQ)₂(acac) DSC thermograms

Opto-Electronic Properties of phOLED

表1為不同摻雜濃度Ir(TBPQ)₂(acac) PhOLED元件，與Ir(piq)₃ PhOLED元件性質；表2中可看出，在相同的電流密度下，摻雜比例越高，亮度、能量效率、發光效率也隨著增加，最大亮度、能量效率、發光效率出現在8% Ir(TBPQ)₂(acac)，分別是715.545 cd/m²、5.74 lm/w、6.57 cd/A。

表 1、在相同亮度下的表現 (1000 nits (cd/m²))

濃度(v%)	電壓 (v)	電流密度 (mA/cm ²)	能量效率 (lm/w)	發光效率 (cd/A)	CIExy	波峰 (nm)
2% Ir(piq) ₃	5.4	37.17	1.71	2.95	(0.647 , 0.348)	621.99
4% Ir(piq) ₃	4.8	24.40	2.94	4.49	(0.655 , 0.343)	623.62
8% Ir(piq) ₃	4.4	17.20	4.53	6.35	(0.663 , 0.336)	626.87
2% Ir(TBPQ) ₂ (acac)	5	34.57	2.02	3.22	(0.683 , 0.316)	633.39
4% Ir(TBPQ) ₂ (acac)	4.2	18.30	4.39	5.86	(0.687 , 0.312)	636.64
8% Ir(TBPQ) ₂ (acac)	4	15.58	5.10	6.50	(0.684 , 0.312)	636.64

表 2、在相同電流密度下的表現 (10 mA/cm²)

濃度(v%)	電壓 (v)	亮度 (cd/m ²)	能量效率 (lm/w)	發光效率 (cd/A)	CIExy	波峰 (nm)
2% Ir(piq) ₃	3.4	315.93	2.95	3.19	(0.651 , 0.345)	623.62
4% Ir(piq) ₃	3.6	493.993	4.11	4.71	(0.656 , 0.343)	623.62
8% Ir(piq) ₃	3.8	697.098	5.45	6.58	(0.663 , 0.336)	626.87
2% Ir(TBPQ) ₂ (acac)	3.4	380.855	3.00	3.25	(0.683 , 0.315)	633.39
4% Ir(TBPQ) ₂ (acac)	3.4	579.331	5.49	5.94	(0.687 , 0.312)	636.64
8% Ir(TBPQ) ₂ (acac)	3.6	715.545	5.74	6.57	(0.684 , 0.312)	636.64

Conclusion

我們設計並合成了一個新的紅色摻雜材料，Ir(TBPQ)₂(acac)，並應用於有機發光二極體中。TGA與DSC的測試結果顯示，此新型的紅色摻雜材料在260 °C以下，具有相當優異的熱穩定性。摻雜8%的Ir(TBPQ)₂(acac)所製成的有機發光二極體其驅動電壓為6 V，電流密度為54.52 mA/cm²，擁有最大亮度3270.5 cd/m²，發光效率為6.00 cd/A。EL光譜的測試結果可清楚發現，紅位移了近10 nm，證明加入叔丁基是能有效使光色紅位移，使光色更接近深紅色，在紅色摻雜材料的選擇上，提供更優異的選擇。

龍鬚菜中各成分清除自由基及還原力試驗

石靜元、王怡雯、洪志勳*

義守大學化學工程學系暨生物技術與化學工程研究所

*E-mail : chhung@isu.edu.tw

摘要

紅藻中的龍鬚菜在全世界至今有超過100種以上的紀錄，而台灣目前共有17個紀錄種(黃，2001)。研究顯示，龍鬚菜含有豐富的不飽和脂肪酸、多醣類(洋菜)、凝集素、類胡蘿蔔素及無機元素等，這些物質經實驗證明，在抗氧化活性、提高免疫機能、降低血壓血脂及抗癌方面具有一定的效果。

實驗步驟

(一) 清除 α, α -Diphenyl- β -picrylhydrazyl (DPPH) 自由基能力測定

分別取0.1 mL不同濃度 (0~25 mg/mL)之樣品 + 0.4 mL 0.2M pH6.6 PBS + 0.5 mL 之250 μ M 的DPPH 乙醇溶液

↓ 反應20 min
測O.D._{517nm}

清除率 (%) = 1 - (樣品於517 nm之吸光值 / 控制組於517 nm之吸光值) × 100

(二) 還原力測定

取250 μ L不同濃度樣品 + 50 μ L 0.2M PBS(pH7.2) + 250 μ L 1%赤血鹽

↓ 50°C 水浴反應20 min
加入50 μ L 10% TCA
↓ 離心 (3000 xg, 10 min)

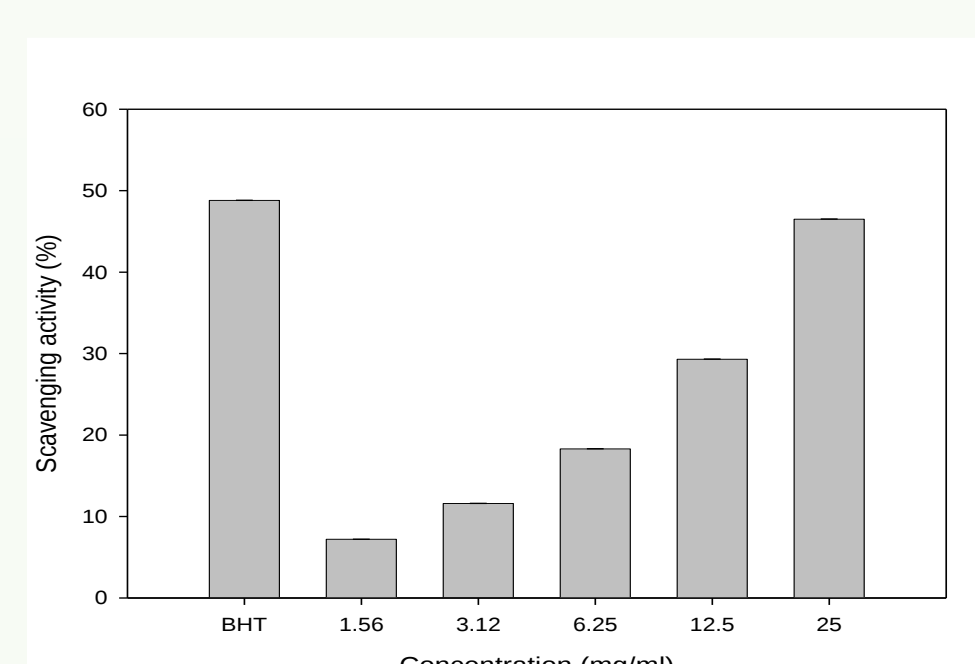
取上清液500 μ L

↓ 加入90 μ L 0.35%氯化鐵 (FeCl₃)

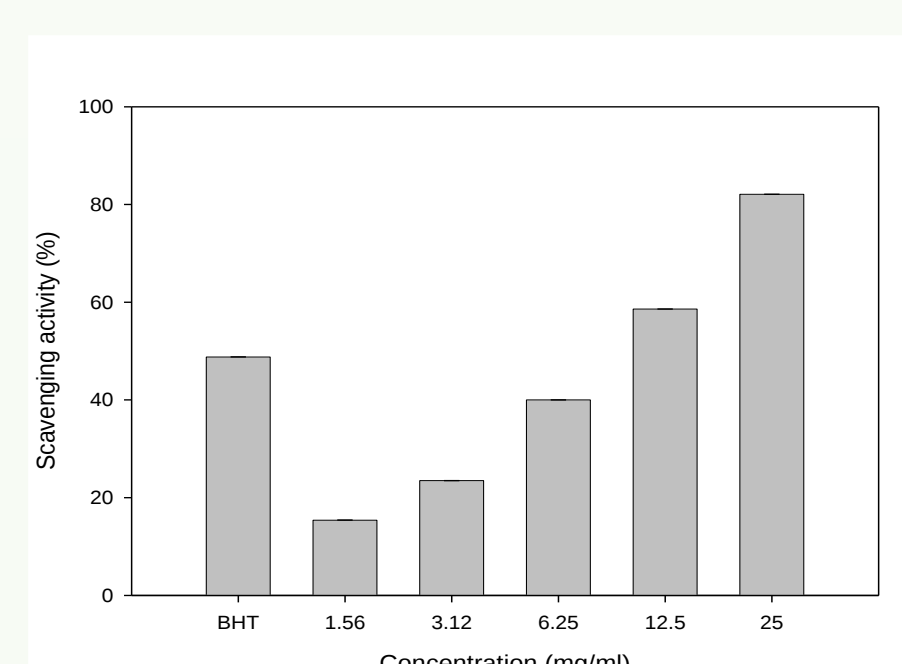
↓ 測O.D._{700nm}

實驗結果

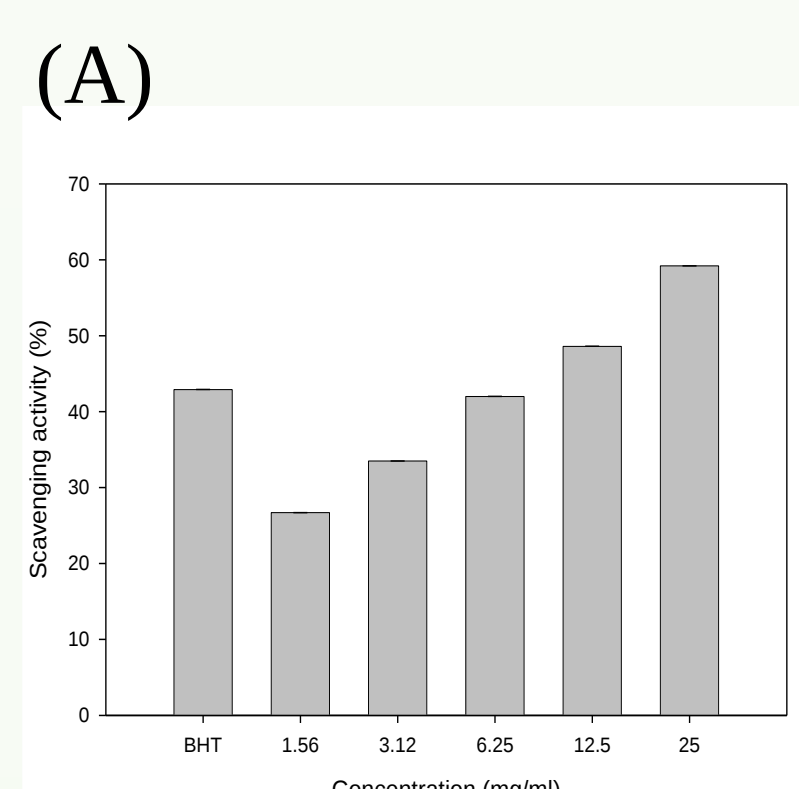
(一) 清除自由基能力測定結果



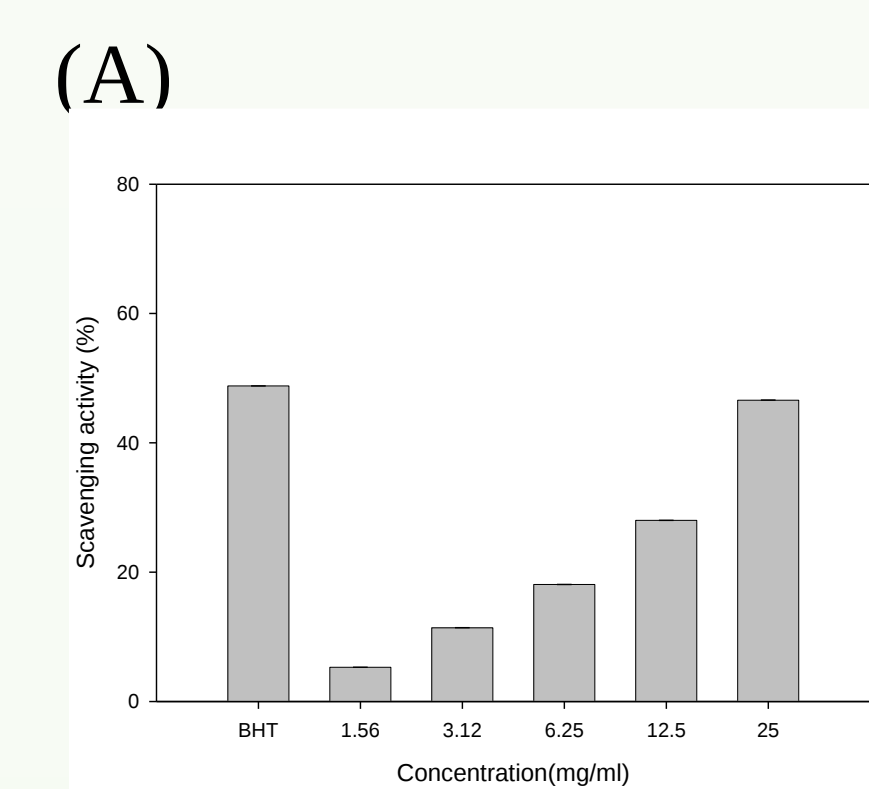
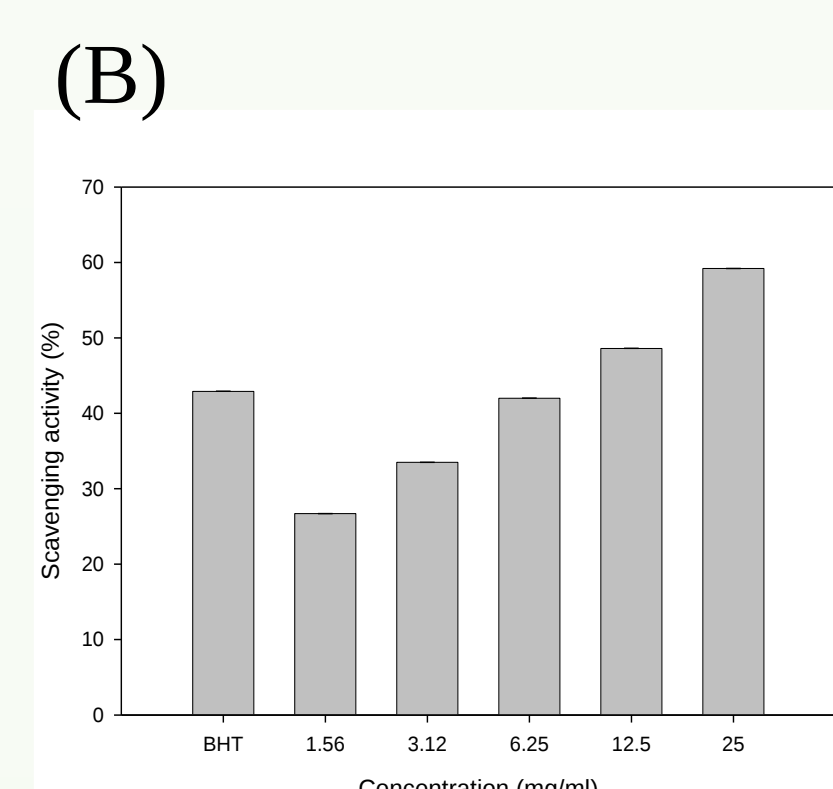
圖一、以PBS萃取龍鬚菜蛋白粗抽物在不同濃度下與1 mg/mL BHT對DPPH捕捉能力。



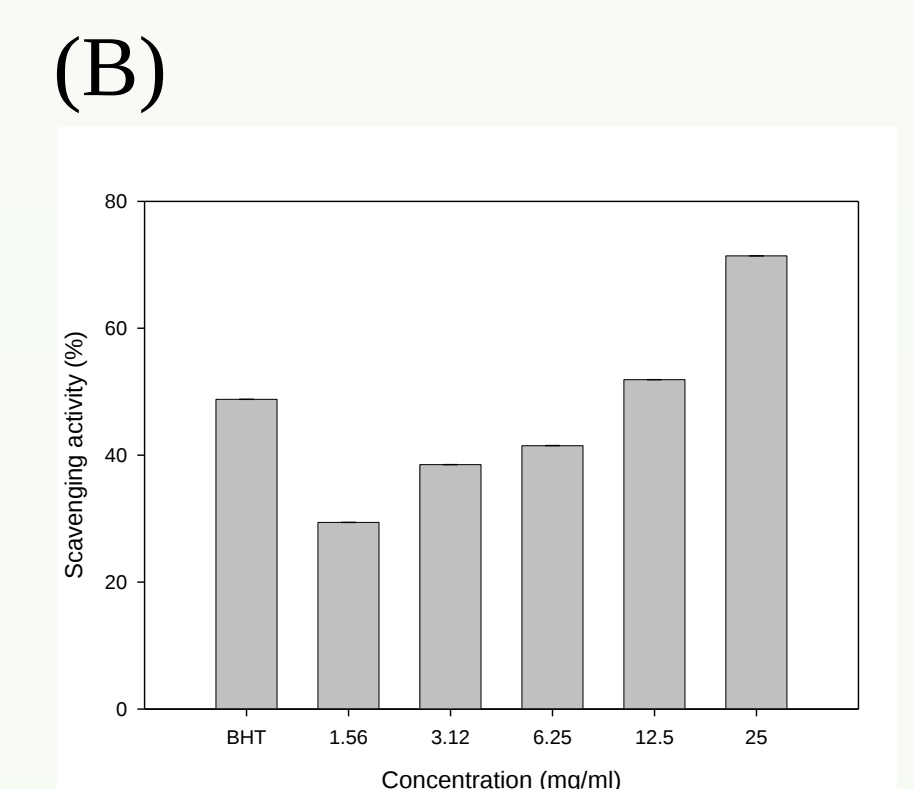
圖二、以95%酒精萃取龍鬚菜色素相關粗抽物在不同濃度下與1 mg/mL BHT對DPPH捕捉能力。



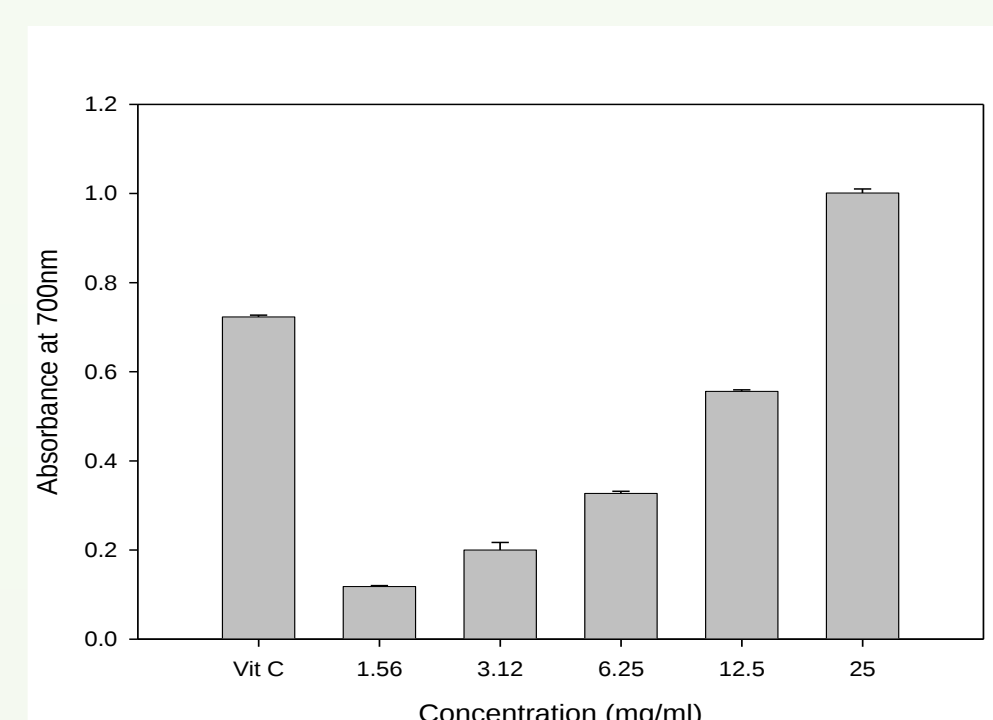
圖三、以熱水萃取龍鬚菜多醣(大分子)在不同濃度下與1 mg/mL BHT對DPPH捕捉能力。(A)未經洋菜酶水解；(B)經洋菜酶水解。



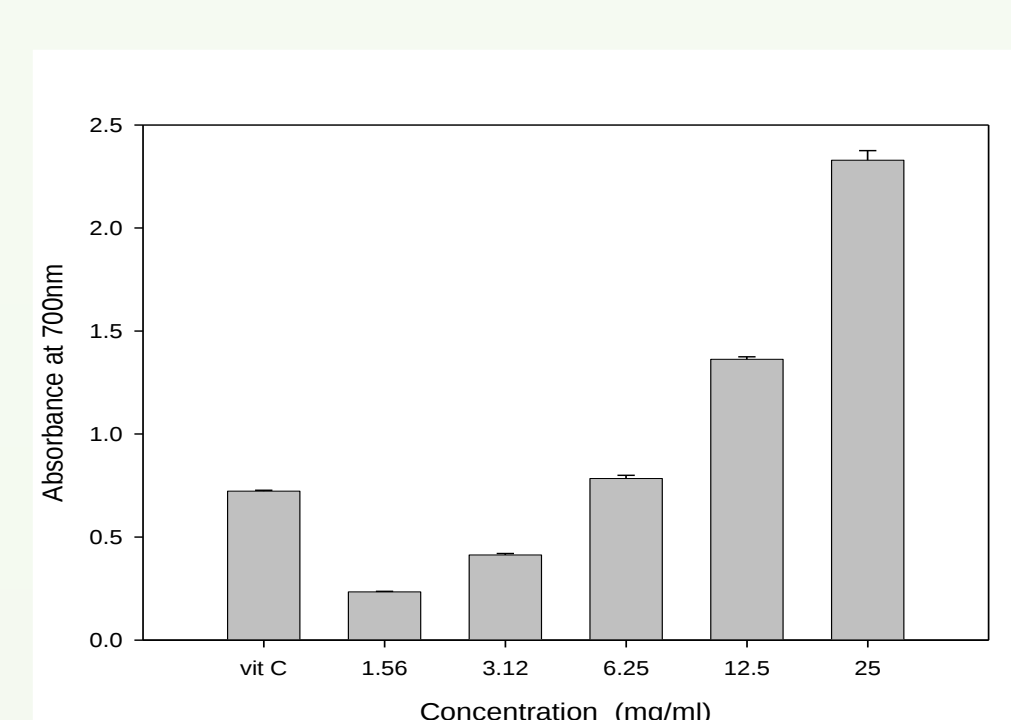
圖四、以熱水萃取龍鬚菜多醣(小分子)在不同濃度下與1 mg/mL BHT對DPPH捕捉能力。(A)未經洋菜酶水解；(B)經洋菜酶水解。



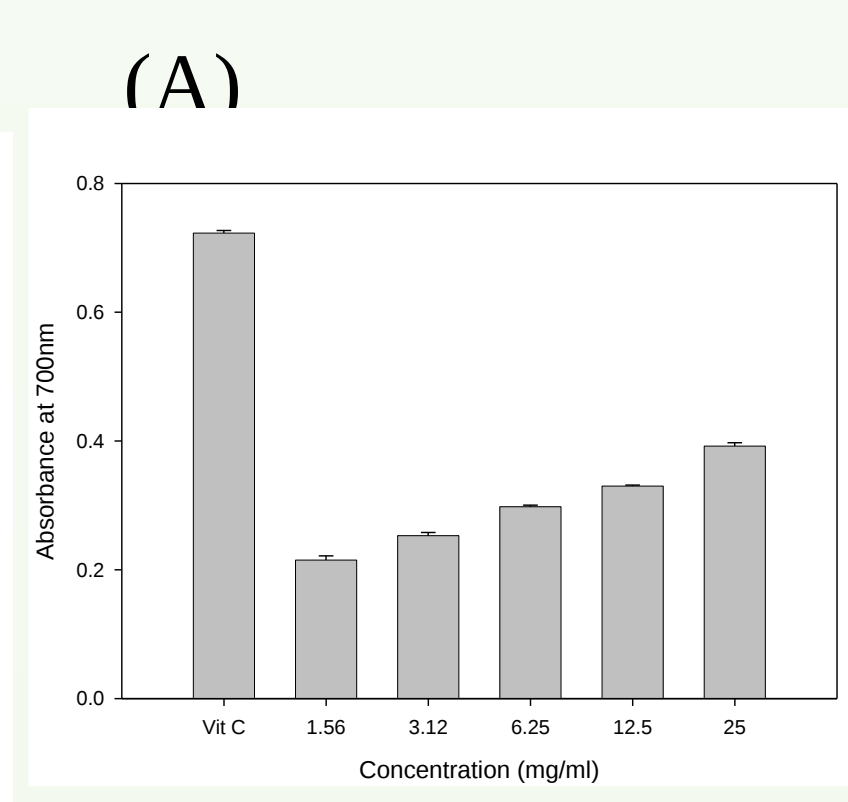
(二) 還原力測定



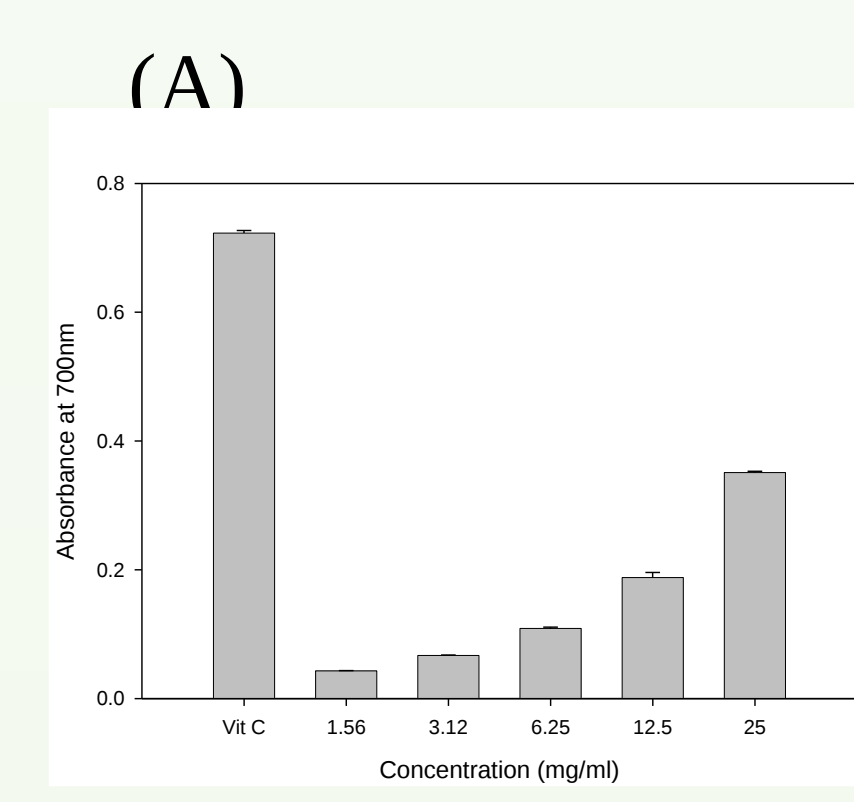
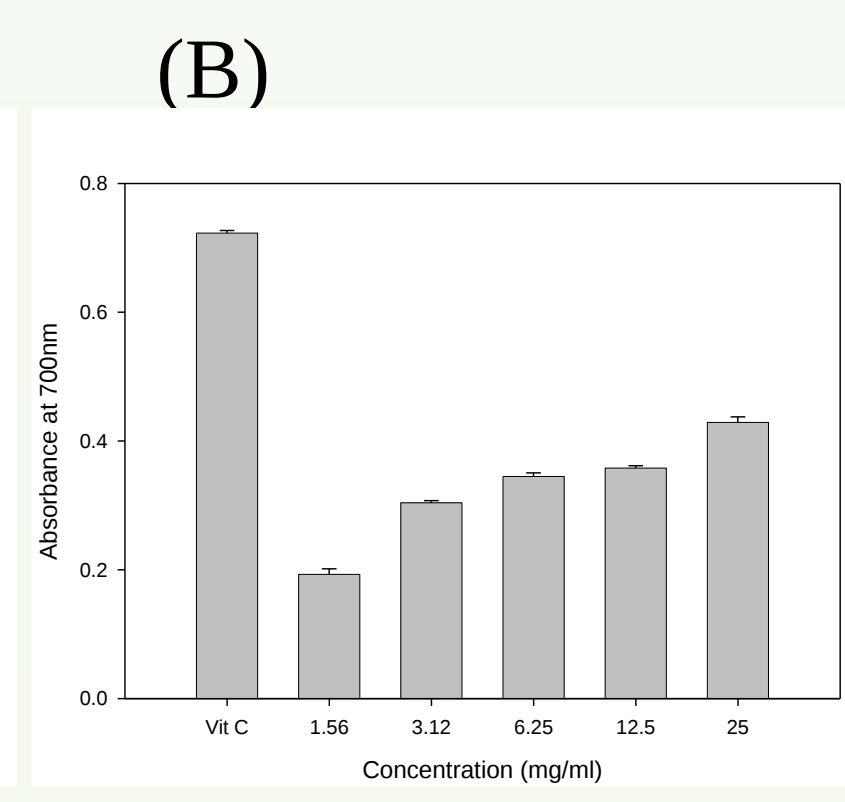
圖五、以PBS萃取龍鬚菜蛋白粗抽物在不同濃度下與0.017 mg/mL維生素C之還原能力。



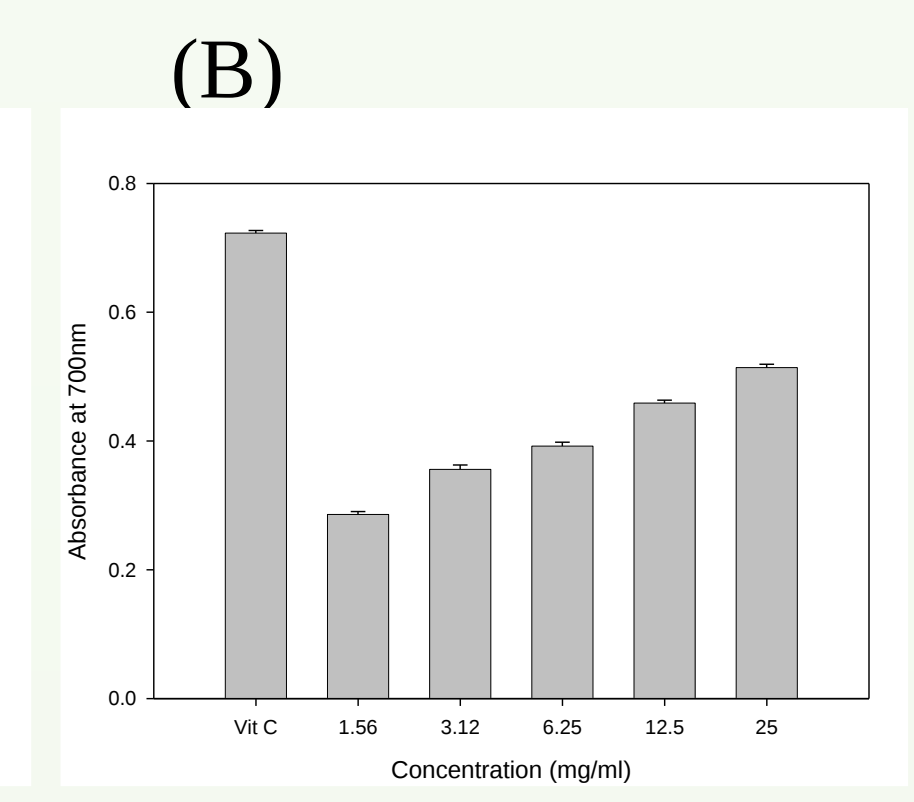
圖六、以95%酒精萃取龍鬚菜色素相關粗抽物在不同濃度下與0.017 mg/mL維生素C之還原能力。



圖七、以熱水萃取龍鬚菜多醣(大分子)在不同濃度下與0.017 mg/mL維生素C之還原能力。(A)未經洋菜酶水解；(B)經洋菜酶水解。



圖八、以熱水萃取龍鬚菜多醣(小分子)在不同濃度下與0.017 mg/mL維生素C之還原能力。(A)未經洋菜酶水解；(B)經洋菜酶水解。



結論

DPPH是一種很穩定的自由基，DPPH的乙醇溶液在517nm下有強的吸光值；但是被抗氧化劑或自由基還原時，則吸光值會降低。因此由上述DPPH自由清除能力結果則以**藻色素**清除能最佳，次之為藻多醣，最後則為藻紅蛋白。

還原力的原理則是利用赤血鹽 (Fe³⁺(CN)₆³⁻) 還原成黃血鹽 (Fe²⁺ + (CN)₆⁴⁻)，形成普魯氏藍之深藍色複合物，於700nm有強的吸收波峰。當吸光值越高表示試劑含有較多的還原物質，而還原能力越強。由上述還原力結果則以藻色素還原力最佳，次之為藻多醣，最後則為藻紅蛋白。

參考文獻

- Caciuttolo, M.A., Trinh, L., Lumpkin, J.A., Rao, G. 1993. Hyperoxia induces DNA damage in mammalian cells. Free Radical Biology and Medicine, 14, 267-276.
- Catherine, A., Rice, E., Nicholas, J. Miller. and George, P. 1997. Antioxidant properties of phenolic compounds. 2: 152-159.
- Draize, F., Woodard, G., Calvery, H. O. 1948. Appraisal of the safety of chemicals in food, drugs and cosmetics. Pharmacologic. 93 : 377-392.
- Halliwell, B., Murcia, M. A., Chirico, S. and Aruoma, O. I. 1995. Free radicals and antioxidants in food and in vivo: What they do and how they work. Critical Review in Food Science and Nutrition. 35: 7-20.
- Jay, D., Cuellar, A., Zamorano, R., Munoz, E., Gleason, R. 1991. Captopril does not scavenge superoxide; captopril prevents O₂⁻ production by chelating copper. Biochemical and Biophysical. 209 :463-467.
- Laura Landi, Luciana Cabrini, Anna Maria Sechi, Petronio Pasquali. 1984. Antioxidative effect of ubiquinones on mitochondrial membranes. Biochemical Journal. 222: 463-466.

摘要

Acinetobacter baumannii (鮑氏不動桿菌) 為革蘭陰性桿菌，廣泛地存在土壤、水、食物等等自然中。但免疫力低的住院病患容易感染而引發肺炎、菌血症、敗血症等。鮑氏不動桿菌易產生嚴重的多重抗藥性，是院內重要感染致病菌，死亡率達六成。而本實驗的目的在於尋找能夠溶裂、抑制 *A. baumannii* 之噬菌體，進而探討噬菌體混和治療之成效，以解決 *A. baumannii* 多重抗藥性之問題。本實驗由義大醫院廢水中篩選出 6 株噬菌體以及保存之 38 株噬菌體，測試寄主感染範圍。這44 株噬菌體中，共有42 株具有不同的寄主專一性。為縮小研究範圍，取噬菌體感染率最高 10 株進行混和，測試噬菌體混合後的寄主範圍改變情形。取感染率 (62%) 最高的噬菌體 $\phi 163$ ，與噬菌體 $\phi 327-2$ (感染率27%)，噬菌體 $\phi 453$ (感染率31%) 混合，噬菌體 $\phi 403-2$ (感染率29%)混合，形成M1 ($\phi 163 + \phi 327-2$)、M2 ($\phi 136 + \phi 453$) 及 M3 ($\phi 163 + \phi 403-2$)，從宿主範圍測定中發現， $\phi 163$ 與其他噬菌體混和後，與噬菌體間可能產生拮抗作用，例如：M1 對 *A. baumannii* 菌株感染率下降為 36 %，且減少了 25 株潛溶菌株以及減少了 18 株溶裂菌株。M2 感染率下降為 30 %，且減少了 21 株潛溶菌株以及減少了 28 株溶裂菌株。取感染率較低之噬菌體 $\phi 435$ (感染率12%)、 $\phi 1\text{-TVG52-4}$ (感染率8%)、 $\phi 403$ (感染率8%)、 $\phi 448$ (感染率8%)混合，形成 M4($\phi 435 + \phi 1\text{-TVG52-4}$)、M5 ($\phi 435 + \phi 403$)、M6 ($\phi 435 + \phi 448$)以及M7($\phi 435 + \phi 403 + \phi 448$)以 $\phi 435$ 為主和一宿主差異性較大之噬菌體混和液，而噬菌體之中也可能產生加成性，例如：M4 對 *A. baumannii* 菌株感染率上升為 17 %，增加了11 株溶裂菌株。從噬菌體基因體 *HincII* 片段分析差異性，可確認在寄主專一性有差異的時，可認為彼此不同株之噬菌體。而除了單一噬菌體混和本實驗也做了噬菌體與其他噬菌體混和後對寄主感染的效果分析，而在結果中可以發現混和後對宿主的感染沒有影響。

研究目的

由於超級細菌造成的恐慌，因此全球無不積極尋求其他的治療方法。而在抗生素問世之前，噬菌體的治療早已廣為使用。噬菌體的特性為高度的專一性，只針對單一菌種進行感染並且溶裂，但是細菌感染通常為多種細菌感染，非單一菌種感染，而抗生素能夠廣效性的抑制，所以造成噬菌體治療逐漸的沒落。但是由於多重抗藥性菌株的出現，使噬菌體的治療又重新的被重視。本實驗目的主要為尋找多重抗藥性菌種 *A. baumannii* 之噬菌體，探討混合噬菌體 (噬菌體雞尾酒療法) 對感染寄主範圍的影響，用以解決 *A. baumannii* 多重抗藥性的問題。

方法

可溶裂宿主測試

將欲測試之菌株挑選一單一菌落，接種置 5 ml LB 液態培養基，經 37°C，200 rpm/min 震盪培養約 12 小時，取 100 μl 待測菌液，加入5ml 已預熱溶化之 soft agar 中，震盪均勻後平鋪於 LB 固態培養基，形成 double layer plate，待其凝固後取 2 μl 噬菌體滴在 double layer plate上，置於 37°C 培養箱中培養 4 個小時，觀察是否有出現溶菌斑。

限制酵素切割分析

利用 Viral Nucleic acid Extraction Kit (Biokit) 抽取出病毒核酸 DNA，以 *HincII* 切割。

單一噬菌體與綜合噬菌體對寄主感染差異性測試

將欲測試噬菌體之宿主經液態培養增值至 OD 值為 1，分別加入單一噬菌體和混和噬菌體 (MOI=0.1)，而每半個小時進行取點，測試其混濁度與噬菌體濃度，紀錄 6 個小時。

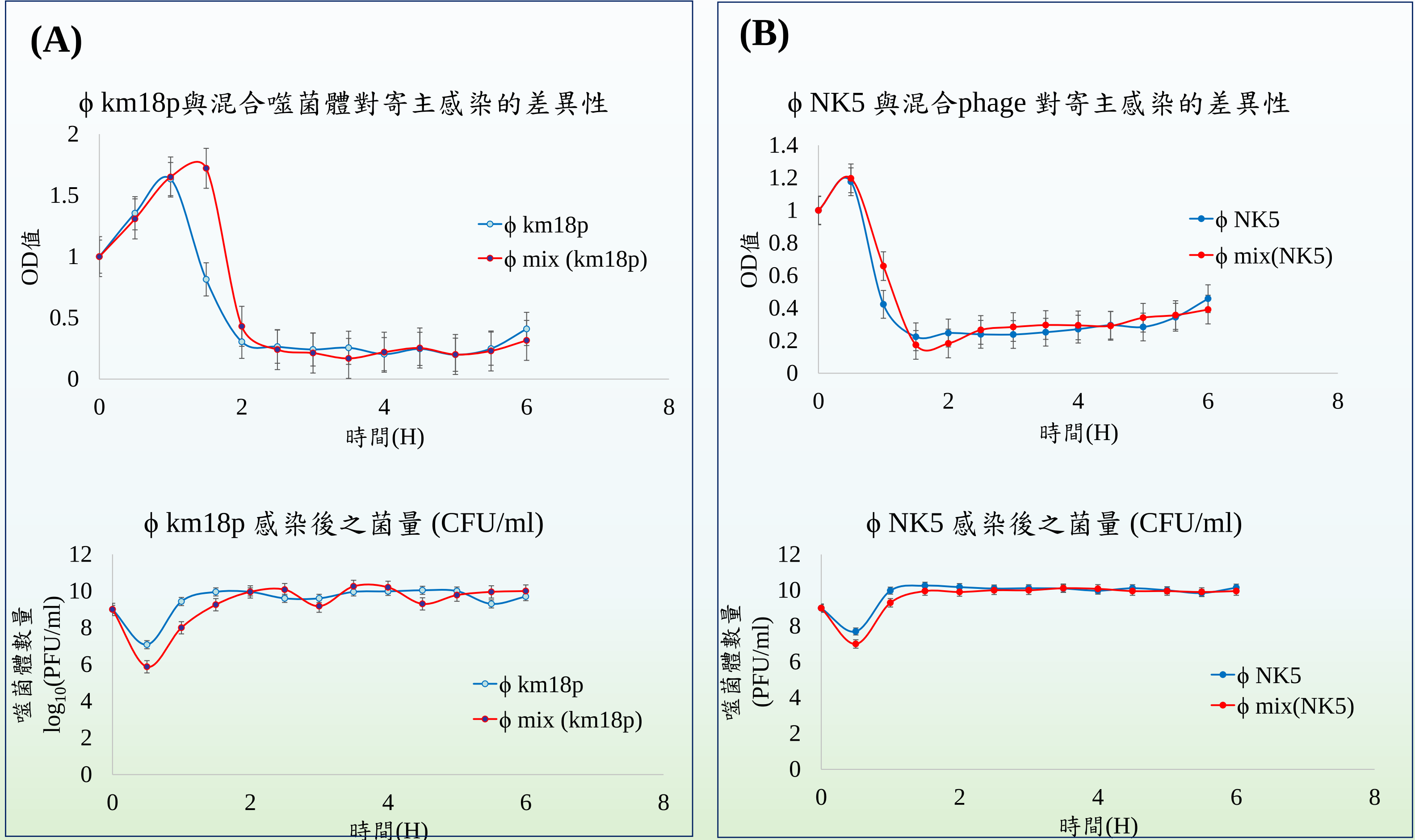


Fig. 2 噬菌體與其他噬菌體混合後對寄主感染效果分析。將宿主細胞培養到 OD₆₀₀ 的吸光值等於 1 時，加入混和噬菌體與單一噬菌體進行感染，在室溫中培養 6 小時並記錄吸光值變化。(A) ϕkm18p 與混和噬菌體對宿主 km18 感染和增值曲線的比較圖；(B) ϕNK5 與混和噬菌體對宿主 NK5 感染和增值曲線的比較圖。

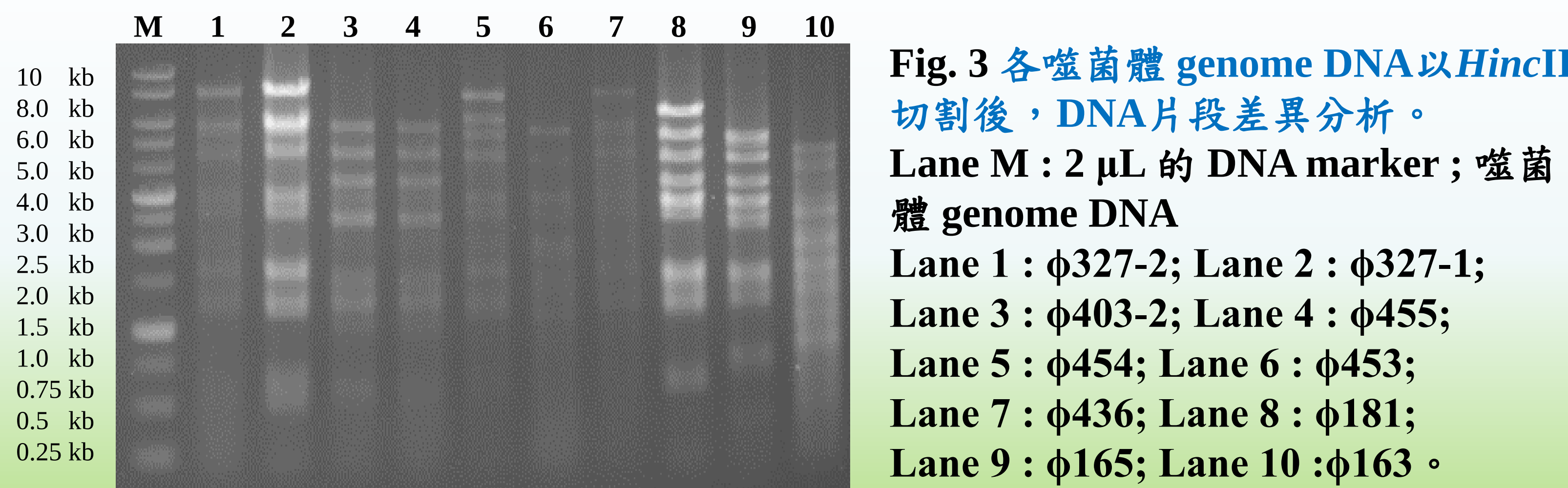


Fig. 3 各噬菌體 genome DNA以*HincII* 切割後，DNA片段差異分析。
Lane M : 2 μL 的 DNA marker；噬菌體 genome DNA
Lane 1 : $\phi 327-2$; Lane 2 : $\phi 327-1$;
Lane 3 : $\phi 403-2$; Lane 4 : $\phi 455$;
Lane 5 : $\phi 454$; Lane 6 : $\phi 453$;
Lane 7 : $\phi 436$; Lane 8 : $\phi 181$;
Lane 9 : $\phi 165$; Lane 10 : $\phi 163$ 。

實驗結果

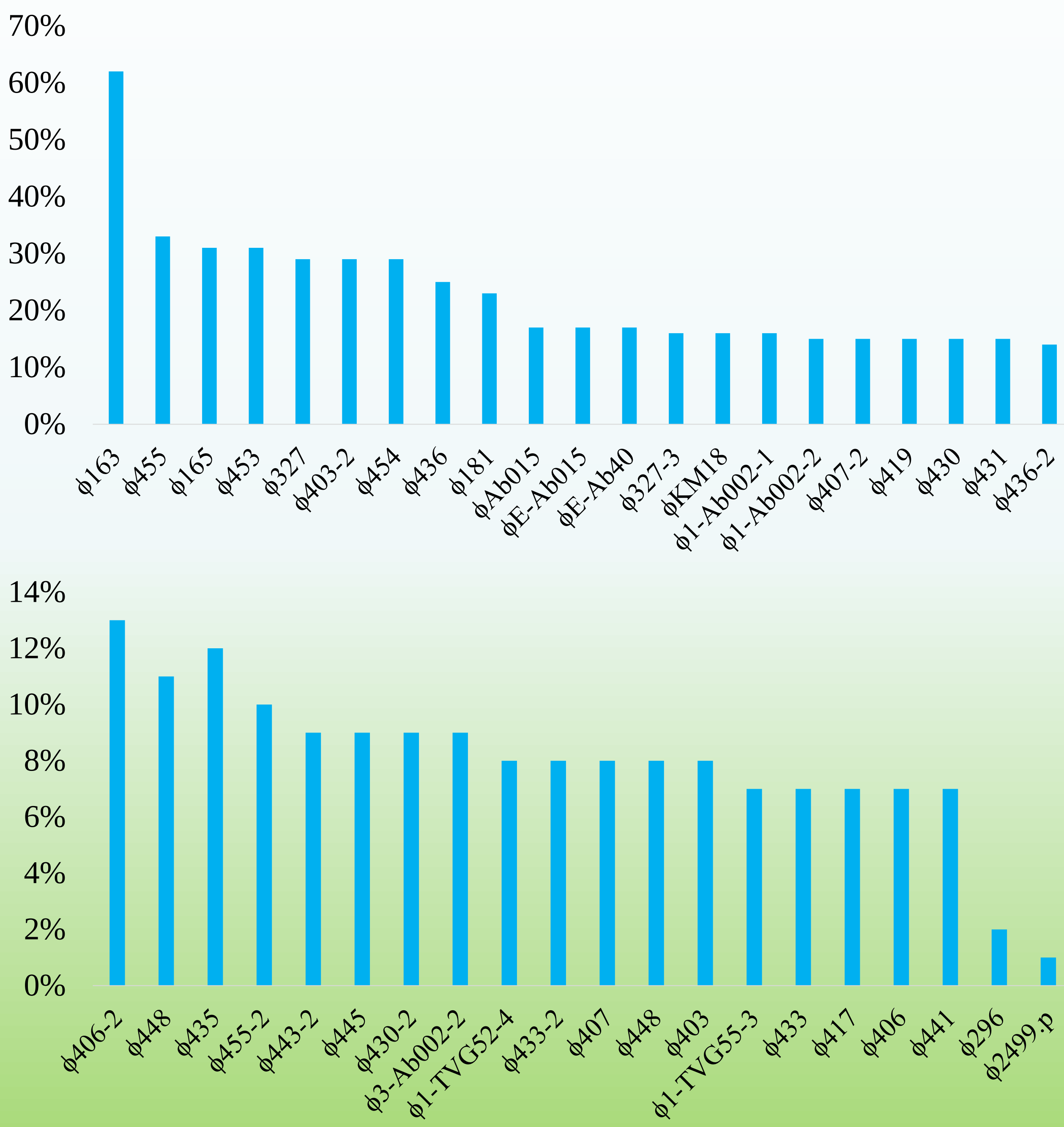


Fig.1 42 株噬菌體對於 90 株 *A. baumannii* 菌株之感染率統計

Table.1 噬菌體雞尾酒配方對寄主廣度之測試。將高感染率噬菌體 $\phi 163$ 、 $\phi 327-2$ 、 $\phi 453$ 、 $\phi 403-2$ 混和以及低感染率噬菌體 $\phi 435$ 、 $\phi 1\text{-TVG52-4}$ 、 $\phi 403$ 、 $\phi 448$ 混和並且觀察其溶裂數以及潛溶數變化

	混和噬菌體	溶裂數比較	潛溶數比較	感染率
高感染率	M1 [$\phi 163$ (61%) + $\phi 327-2$ (27%)]	-18	-25	36%
	M2 [$\phi 163$ (61%) + $\phi 453$ (31%)]	-21	-28	30%
	M3 [$\phi 163$ (61%) + $\phi 403-2$ (29%)]	-25	-22	38%
低感染率	M4 [$\phi 435$ (12%)+ $\phi 1\text{-TVG52-4}$ (8%)]	+11	0	17%
	M5 [$\phi 435$ (12%)+ $\phi 403$ (8%)]]	+7	-1	12%
	M6 [$\phi 435$ (12%)+ $\phi 448$ (8%)]]	-1	-1	6%
	M7 [$\phi 435$ (12%)+ $\phi 403$ (8%)+ $\phi 448$ (8%)]]	+6	-1	8%

討論

- ✓對 90 株 *A. baumannii* 菌株感染率最高之噬菌體為 $\phi 163$ ，可感染 56 株 *A. baumannii* 菌株，其感染率為 62%
- ✓實驗過程中發現單一噬菌體經由混和噬菌體後，對於其不同的宿主細胞依然有感染溶裂之效果
- ✓三種噬菌體混和後可增加廣效性
- ✓將皆為感染 *A. baumannii* 菌之噬菌體混和後，會產生拮抗性或是加成性
- ✓在感染溶裂的趨勢以及速率上並無太大之差異性，所以欲治療多重細菌感染，混和噬菌體也是一項可以選擇利用的方法。



退化性關節炎抗體之抗原基因選殖與蛋白表現

田亞卉，羅宇庭，黃昭憶，洪志勳*

義守大學 化學工程學系暨生物技術與化學工程研究所

chhung@isu.edu.tw

摘要

退化性關節炎（Osteoarthritis，OA）是一種國內常見的關節退化性疾病，好發於年長患者，輕則導致疼痛不適，重則不良於行、影響生活，患者需要人力照顧及耗費大量醫療資源，以往皆使用 X 光攝影來診斷及分期，但因是人為判讀，依然會有一定程度的誤判，因此退化性關節炎快篩試片的研發改變了舊有的檢測方式，無需多餘的檢驗，將檢體滴上試片便可非常快速的得知病患是否患有退化性關節炎。本次實驗的目標及是尋找出新的蛋白，使試片的檢測更加穩定，並使用能夠定量的方式進行檢驗。

本研究將實驗室之第二型膠原蛋白基因進行 PCR 增幅 (378bp) 並純化回收後，基因選殖於表現質體 pET21b 構築成 pEcomp61F-2，轉殖於宿主細胞 *E. coli* Rosetta (DE3) 後進行蛋白大量表現之誘導條件測試，測試結果顯示在誘導 3 小時之情況下，誘導效果最佳，並在使用 His-tag 抗體進行活性測試中，證實其具有活性，能夠接續進行抗體純化等測試。

實驗目的

本實驗室已開發退化性關節炎檢測試片，臨床測試結果有 90% 的準確度，具有檢測定性的效果。由前人實驗結果表明以此快篩試片可提早發現症狀並治療、控制，延緩關節老化之速度、提高生活的品質，做為早期退化性關節炎之篩檢工具極具發展潛能。

本實驗目的為開發第二代檢驗試片，將解決第一代選殖表現的標準蛋白不穩定特性，若能發展以定量的方式來進行檢測之快篩試片，進而量產及上市普及，更可以為病患及臨床醫師帶來極大的幫助。

實驗方法

基因選殖

將 pET21b 以 *Xho* I、*Nde* I 切割，comp61F-438 利用 PCR 大量增幅，再使用連接酶黏合後，利用熱休克將重組質體送入勝任細胞中，所生長出之菌株即為經過基因選殖後之重組菌株。

蛋白純化

重組菌株進行大量純化，以超音波震盪儀破菌後，使蛋白液釋出後進行蛋白表現，將純化後之蛋白質以 SDS-PAGE 電泳進行片段分析，一組使用孔雀藍染色對照，一組使用西方墨點法進行抗原測試，確認有無蛋白表現。

退化性關節炎檢測試片診斷

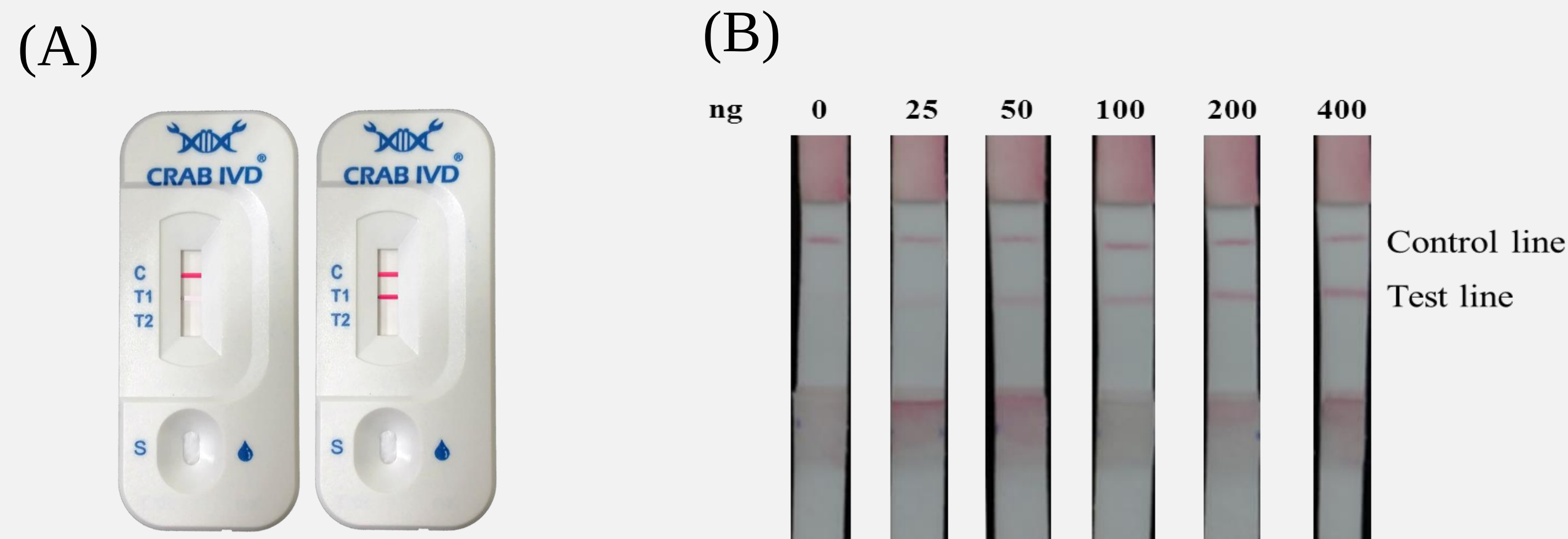


Fig 1.退化性關節炎檢測試片診斷。(A)為檢出及未檢出的圖示。(B)為抗原濃度梯度測試。

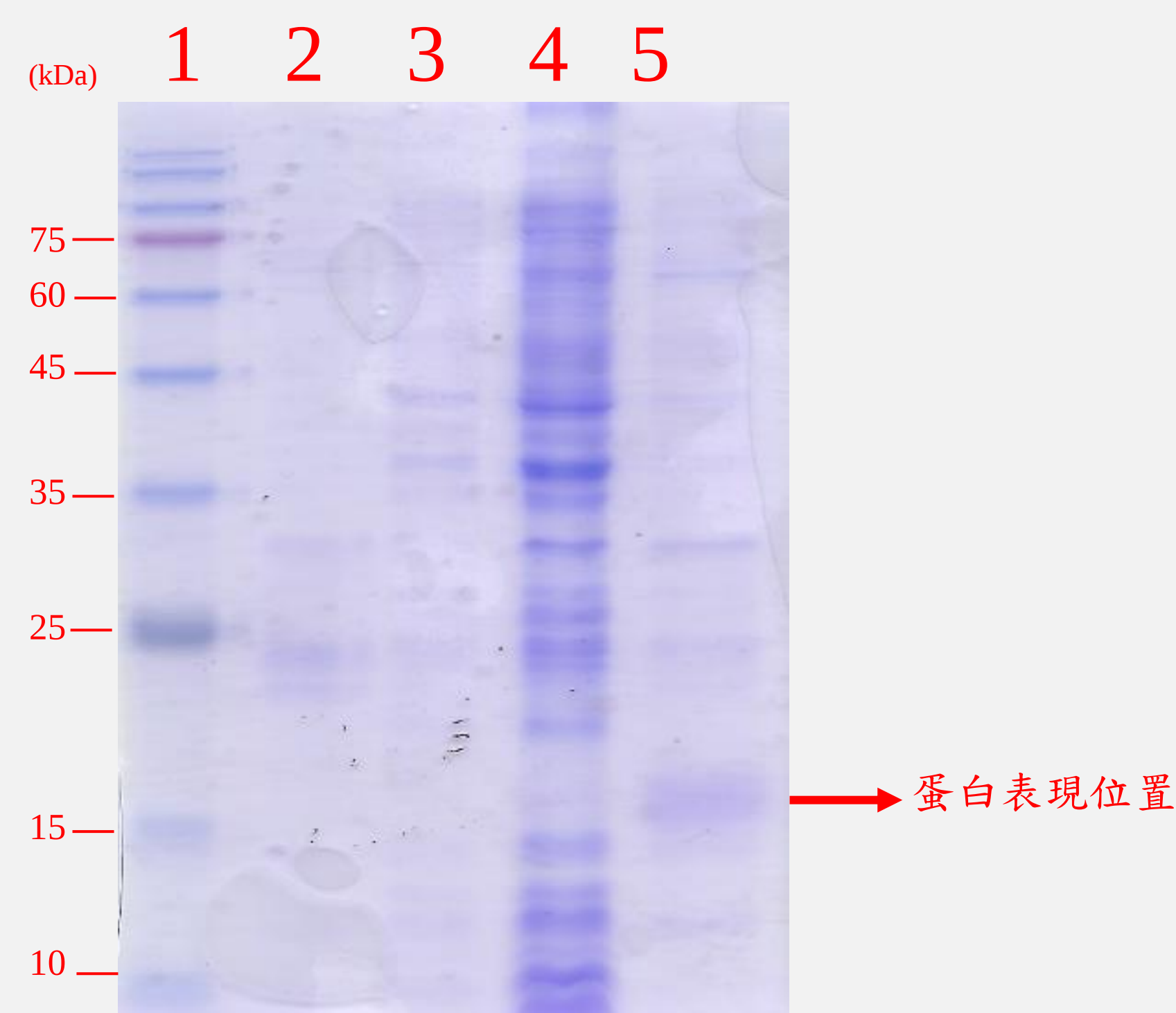


Fig 3.第二型膠原蛋白之蛋白純化 SDS-PAGE 圖。Lane 1：為 protein marker，Lane 2：control，Lane 3：introduction 前，Lane 4：induction 3 小時後，Lane 5：Elute 1。

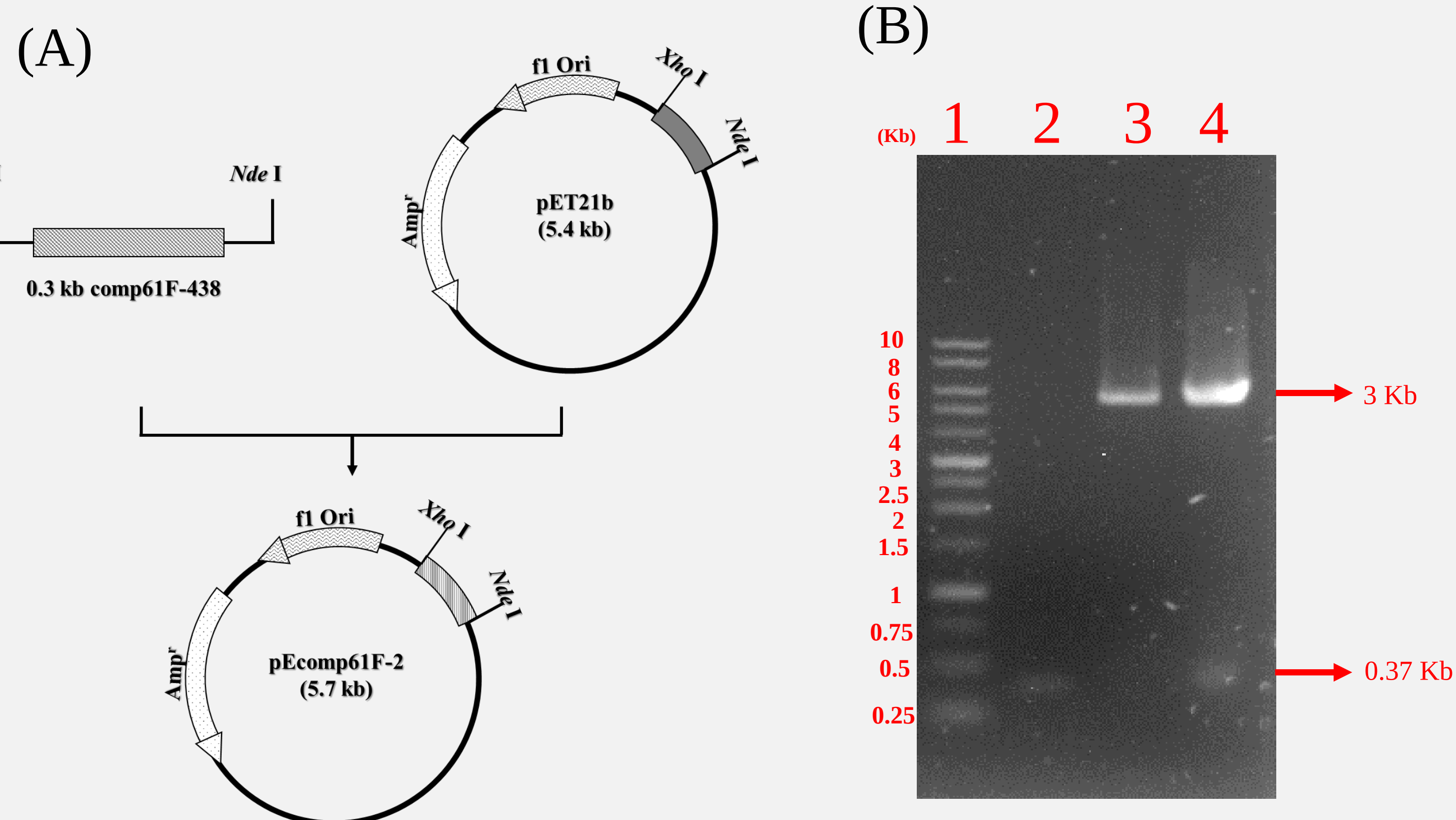


Fig 2. 重組質體 pEcomp61F-2 構築及經過 0.8% 膠體電泳確認圖。(A)將酵素切割過後之第二型膠原蛋白基因 (378 bp)與經過酵素處理後之載體 pET21b (5.4kb)進行黏合及基因選殖。(B)第二型膠原蛋白之基因選殖片段確認。Lane 1：為 DNA ladder，Lane 2：將第二型膠原蛋白基因 PCR 後之分析圖(378bp)，Lane 3：pET21b 經 *Xho* I 酵素切割後之分析 (5.4Kb)，Lane 4：第二型膠原蛋白基因經 *Xho* I / *Nde* I 酵素切割後之分析圖。

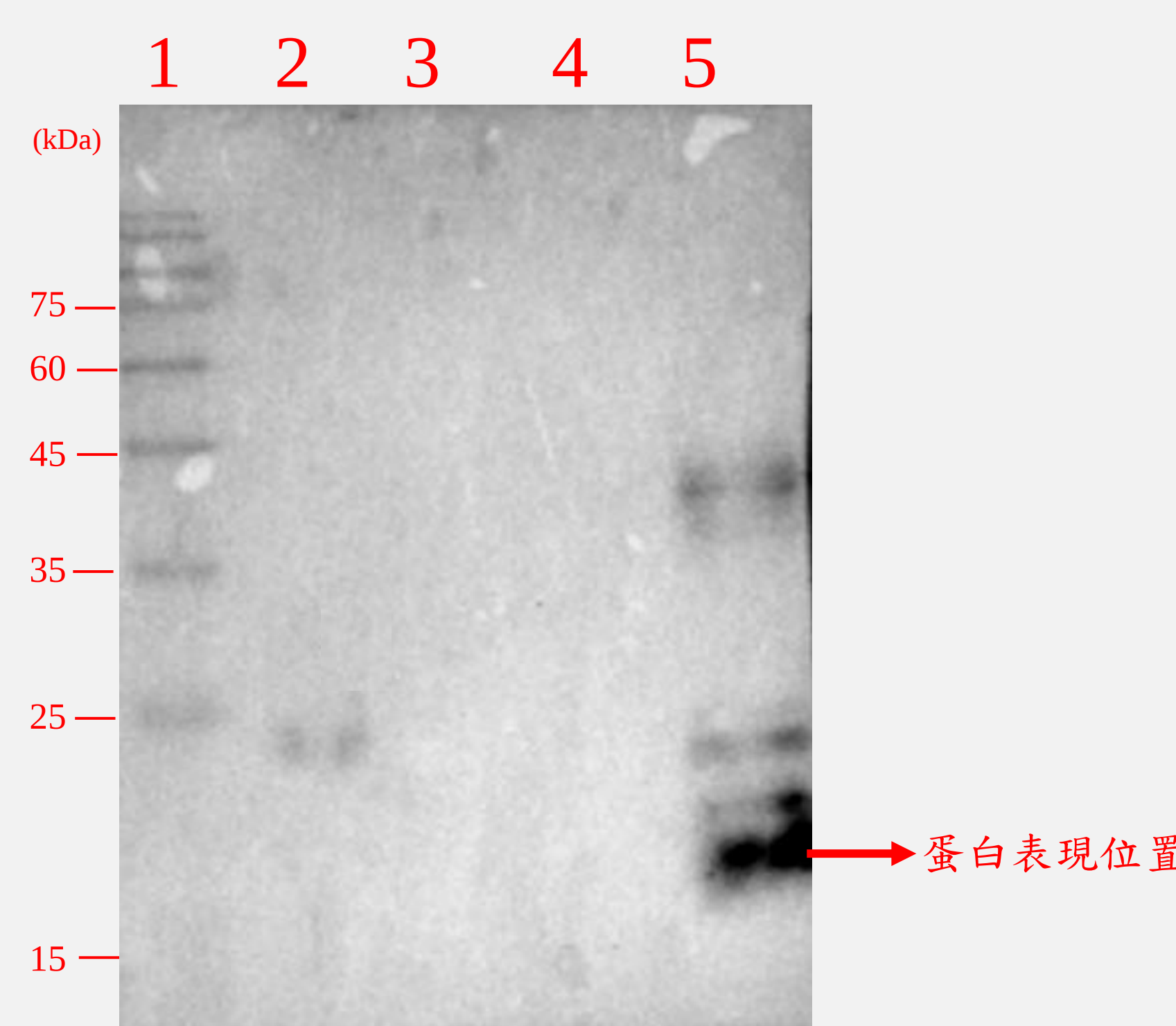


Fig 4.以第二型膠原蛋白進行西方墨點墨法。Lane 1：為 protein marker，Lane 2：control，Lane 3：introduction 前，Lane 4：induction 3 小時後，Lane 5：Elute 1。

結果

- 經由小量表現確定蛋白最佳誘導條件為：混濁度 $OD_{600} = 0.6$ ，誘導時間 3 小時。
- 確定最佳條件後，進行蛋白質大量純化，並且使用 His-tag 抗體測試蛋白質活性，測試結果顯示此蛋白具有良好的活性。
- 整合上述結果，此蛋白可接續進行抗體純化及量產，直至第二代退化性關節炎試片之抗體製備出來並應用於醫療檢驗。



產婦圍產期肛門、陰道致病性大腸桿菌之群聚分型與新生兒感染之症關聯性之分析

羅宇庭¹；劉宣濡²；洪婉瑜³；劉子豪³；王竣令⁴；鄭名芳³；洪志勳^{1,*}

¹義守大學 化學工程學系；²高雄醫學大學附設醫院 胃腸內科；

³高雄榮民總醫院 兒童醫學部；⁴國立成功大學醫學院附設醫院 一般內科

摘要

新生兒常見的細菌感染致病菌為 B 型鏈球菌 (Group B *Streptococcus*) 及大腸桿菌 (*Escherichia coli*, *E. coli*)。新生兒感染通常發生在新生兒經過產道時或出生後不久的新生時期，只有少部分是在媽媽體內經由胎盤感染。目前 *E. coli* 仍是新生兒敗血症最主要的原因，尚未有效防治新生兒感染大腸桿菌的方案。

本研究於產檢時採集肛門與陰道 檢體進行 *E. coli* 篩檢，排除自然流產、人工流產、死胎以及出生為雙胞胎的個案，從 2016 年 3 月至 2017 年 6 月在南台灣收集了 161 名懷孕婦女，可用檢體共 137 名，檢體共分離出 165 株 *E. coli*，產婦陰道分離出 41 株，產婦肛門分離出 124 株 *E. coli*。

產婦陰道分離出的 41 株 *E. coli* 中，有 1 株 *E. coli* 為廣效性乙內醯胺酶 (Extended-spectrum β -lactamases; ESBL)、有 4 株 *E. coli* O25b、有 2 株為 O25b-ST131，其中 1 株為 CTX-M-group-9-14。另外，於產婦肛門分離出的 124 株 *E. coli*，2 株為 *E. coli* O25b，1 株為 O25b-ST131。以上基因分行結果與臨床病歷作統計分析後，發現在 62 名孕婦中有 49 名 (35.8%) 沒有病徵但卻帶致病性 *E. coli*。137 名當中，有 2 名 (1.5%) 孕婦帶有腸附著性大腸桿菌 (EAEC) 血清型、有 5 名 (3.6%) 腸道出血性大腸桿菌 (EHEC)、有 10 名 (7.3%) 帶有腸侵襲性大腸桿菌 (EIEC)、有 17 名 (12.4%) 帶有腸毒素型大腸桿菌 (ETEC)、有 41 名 (29.9%) 腸道外致病性大腸桿菌 (ExPEC)。這些帶有致病性 *E. coli* 懷孕婦女所生產的新生兒較容易於圍產期 (妊娠 28 周至分娩 1 周) 被感染，這些新生兒感染後症狀大多為呼吸窘迫症候群或腸胃道感染。

由於目前對於孕婦直腸陰道區感染致病性 *E. coli* 尚未有完善的流行病學研究，尚需要進一步探討懷孕婦女感染致病性 *E. coli* 的因素以及新生兒受感染之間的關係，本研究希望透過對懷孕婦女的篩檢，探討病原菌的感染源並能夠找到有效預防新生兒感染的方法。

研究目的

大腸桿菌 是臨床上相當常見且重要之菌株，它是腸內正常之菌種但亦可侵入人體之各組織而造成相當多樣化之感染，是人和動物腸道中最常見的一種細菌，主要寄生於大腸內，多數大腸桿菌菌株無害共生。然而，一些菌株可引起嚴重的傳染病。

本次實驗採集對象為一般產檢婦女，希望瞭解沒有病徵的懷孕婦女卻帶致病性 *E. coli* 是否會對新生兒造成影響，期望未來能建立對母體的篩檢制度來預防新生兒的傳染病。

實驗步驟

➤ 檢體分離純化

經高雄榮總 IRB 同意後，由高雄榮民總醫院婦產科自 2016 年 3 月至 2017 年 6 月檢體採樣，並分離純化單一菌落，以供後續菌種鑑定。

➤ 菌種鑑定

取得單一菌落，分別利用 CHROMagar™ ECC 及 CHROMagar™ ESBL 鑑定 *E. coli* 及 ESBL 菌株。

➤ 基因分析

利用聚合酶連鎖反應 (PCR) 進行 O25b 分型；sequences type (ST69、ST73、ST95、ST131)；EHEC (*hly*、*eseA*、*stx1*、*stx2*)；EIEC (*ipaH*)；ETEC(*estA*、*eltB*)；ExPEC(*focG*、*kspM II*、*papA*、*sfaS*、*afa*、*iutA*、*hlyD*)；EAEC (*agg*) ；*mcr-1*，以 2% 洋菜膠體电泳進行基因分析。

➤ 臨床資料分析統計

分析新生兒出生後 28 天內醫療紀錄。

➤ 統計分析軟體

Stata/SE 12.1 for Windows 7 (StataCorp., College Station, Texas, USA).

實驗結果

菌株的純化與菌種鑑定

1. 產婦陰道 137 個檢體中篩選出 259 株菌株，41 株為 *E. coli*，其中一株為 ESBL *E. coli*。
2. 產婦肛門 137 個檢體中篩選出 293 株菌株，124 株為 *E. coli*。

Table 1. 腸道致病性 *E. coli* 血清型分析。

	PV	PA
<i>E.coli</i>	41	124
EAEC	0	1
EHEC	0	3
EIEC	0	6
ETEC	1	10
ExPEC	26	33
EAEC & ExPEC	0	1
EHEC & ExPEC	1	0
EIEC & ExPEC	0	3
ETEC & ExPEC	6	7
EHEC & EIEC & ETEC	0	1
EIEC & ETEC & ExPEC	0	1
EHEC & EIEC & ExPEC	2	0
ND	5	58

* PV(產婦陰道之 *E. coli*)；PA (產婦肛門之 *E. coli*)；腸附著性大腸桿菌 (enteroadherent *E. coli*，EAEC)；腸出血性大腸桿菌 (enterohaemorrhagic *E. coli*，EHEC)；腸侵襲性大腸桿菌 (enteroinvasive *E. coli*，EIEC)；腸毒素產生性大腸桿菌 (enterotoxigenic *E. coli*，ETEC)；腸管外病原性大腸菌 (Extraintestinal Pathogenic *E. coli*：ExPEC)。

Table 2. *E. coli* 菌株 ESBL、O25b 及 *mcr-1* 基因分析。

	PV			PA		
<i>E. coli</i>	41			124		
	ESBL	O25b	<i>mcr-1</i>	ESBL	O25b	<i>mcr-1</i>
	1	4	0	0	2	0
ST69	0	0	0	0	1	0
ST73	0	0	0	0	0	0
ST95	0	1	0	0	0	0
ST131	0	3	0	0	1	0

Table 3. 2016 年 3 月至 2017 年 6 月間，137 個含 *E. coli* 產婦檢體與新生兒產後 28 日內病歷分析，探討母體帶原與新生兒產後健康之關係。

	Maternal colonization with pathogenic <i>E. coli</i> (n = 49)	Maternal non-colonization with pathogenic <i>E. coli</i> (n = 88)	Total (n = 137)	<i>P</i> value
特徵				
早產	7 (14)	9 (10)	16	0.48
出生體重過輕	7 (14)	5 (6)	12	0.12
胎兒小於妊娠年齡	5 (10)	8 (9)	13	1
住院	28 (57)	25 (28)	53	0.001*
住院超過七天	9 (18)	5 (6)	14	0.02*
使用抗生素	15 (31)	18 (21)	33	0.18
使用呼吸器	6 (12)	3 (3)	9	0.07
臨床症狀				
新生兒發燒	2 (4)	2 (2)	4	0.62
圍產期感染	19 (39)	19 (22)	38	0.03*
呼吸窘迫症候群	3 (6)	0 (0)	3	0.04*
短暫性新生兒呼吸急促症	4 (8)	3 (3)	7	0.25
胎便吸入症候群	1 (2)	3 (3)	4	1
高膽紅素血症	17 (35)	14 (16)	31	0.01*
呼吸道感染	10 (20)	10 (11)	20	0.15
腸胃道感染	7 (14)	2 (2)	9	0.01*

結論

- 實驗數據顯示，只有極少數 *E. coli* 帶有 ESBL、O25b-ST131 基因分型。
- 137 名孕婦中有 49 名孕婦帶有致病性 *E. coli*，與新生兒圍產期感染、呼吸窘迫症候群 (RDS)、高膽紅素血症以及腸胃道感染具有可信度的相關性。
- 經基因分析發現，多數具有腸道致病性 *E. coli* 多為腸道外致病性大腸桿菌 (ExPEC)。
- 臨床病例分析發現，具有腸道致病性血清型致病性 *E. coli* 增加新生兒圍產期感染風險。



Antioxidant and Anti-biofilm Formation Activities of the Various Extracts from *Rheum palmatum*

Shi-Ting Huang[†], Li-Yeh Chuang^{†,*}

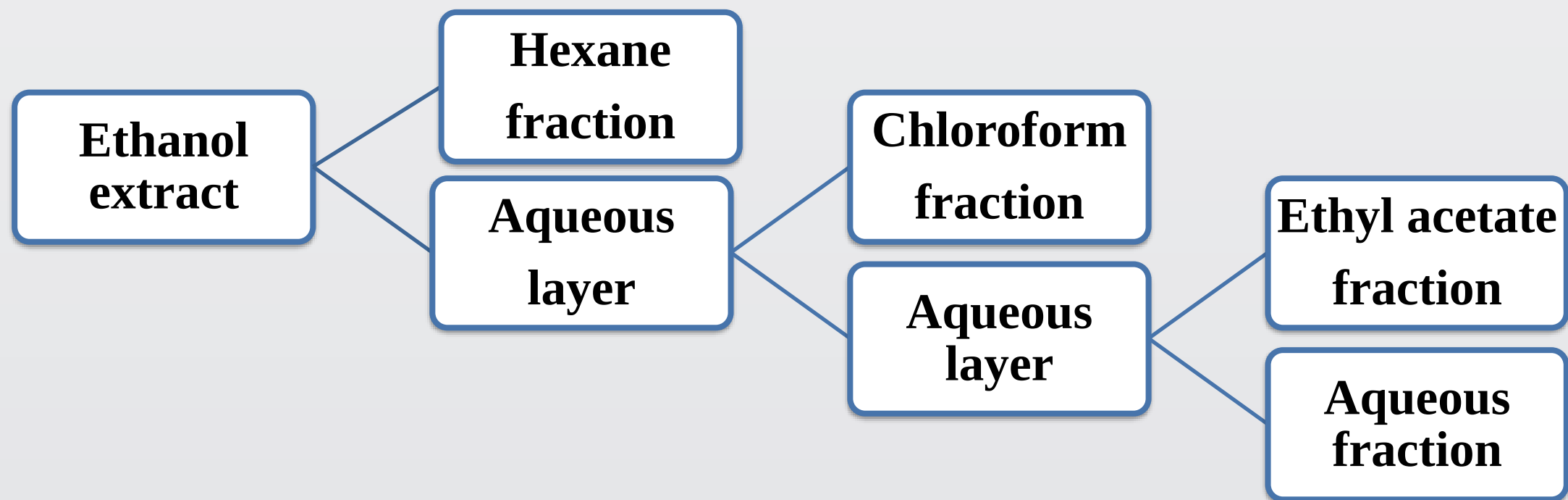
[†]Department of Chemical Engineering, I-Shou University, Kaohsiung, Taiwan
*Corresponding author. Tel.: 886-07-6577711 ext 3402; Fax: 886-07-6578945.
E-mail address: chuang@isu.edu.tw

INTRODUCTION

Rheum palmatum has been widely used as a traditional medicine. The aim of this study was to evaluate the antioxidant and anti-biofilm formation activities of the various extracts from *Rheum palmatum*. The active constituents were extracted by 95% ethanol, and the crude ethanol extracts were then subjected to partition extraction according to the polarity of the solvents, including n-hexane, chloroform and ethyl acetate (EA). Antioxidant activity was analyzed by DPPH free radical scavenging activity and reduction capacity. In addition, the chemical components of the extracts were determined by the total flavonoids and total phenolic contents. The results showed that the EA fraction of *Rheum palmatum* revealed a better antioxidant activity with 2.30 abs/10⁻³ppm of reduction capacity and with an IC₅₀ value of 33.67 ppm for DPPH scavenging activity. In the determination of total flavonoids and phenolic contents, the chloroform and EA fractions was found having a highest content (24.68 g/100g DW and 23.38 g/100g DW, respectively) among the test extracts. The ethanol extract revealed a superior ability in anti-biofilm formation by the crystal violet staining method. The results of this study not only provide the scientific evidence of *Rheum palmatum* as a traditional medicine, but also evaluate the feasibility of extracts as substitutes for bacteriostatic and antioxidant agents.

Keywords: *Rheum palmatum*, antioxidant activity, anti-biofilm formation activity

EXTRACTION CONDITIONS



METHODS

1. Antioxidant activity analysis :

The various extracts were diluted with methanol and then reacted with the DPPH solution. The mixture was shaken vigorously and left to stand at room temperature for 30 min in the dark. The absorbance at 517 nm of the reaction solution was measured by spectrophotometer.

2. Reduction Capacity :

The extract solution of different concentrations was used to provide electrons to reduce the Fe³⁺ in the reagent to Fe²⁺. The absorbance at 700 nm is plotted against the concentration, and the cubic of slope is the antioxidant capacity. The reducing power is based on the supply of electrons. The higher the absorbance value, the better the antioxidant capacity, which means the stronger the antioxidant activity.

3. Total Phenolic Contents :

Gallic acid was used as a standard to plot the calibration curve based on the absorbance value and concentration at 760 nm wavelength. The measured absorbance values of different extract solutions to the calibration curve of the standard gallic acid was used to calculate the content of total phenol.

4. Total Flavonoids Contents :

Using the standard quercetin to plot the calibration curve based on the absorbance at a wavelength of 415 nm against the concentration. The measured absorbance values of different extract solutions to the calibration curve of the standard quercetin was used to determine the content of total flavonoids.

RESULTS

Antioxidant Activity :

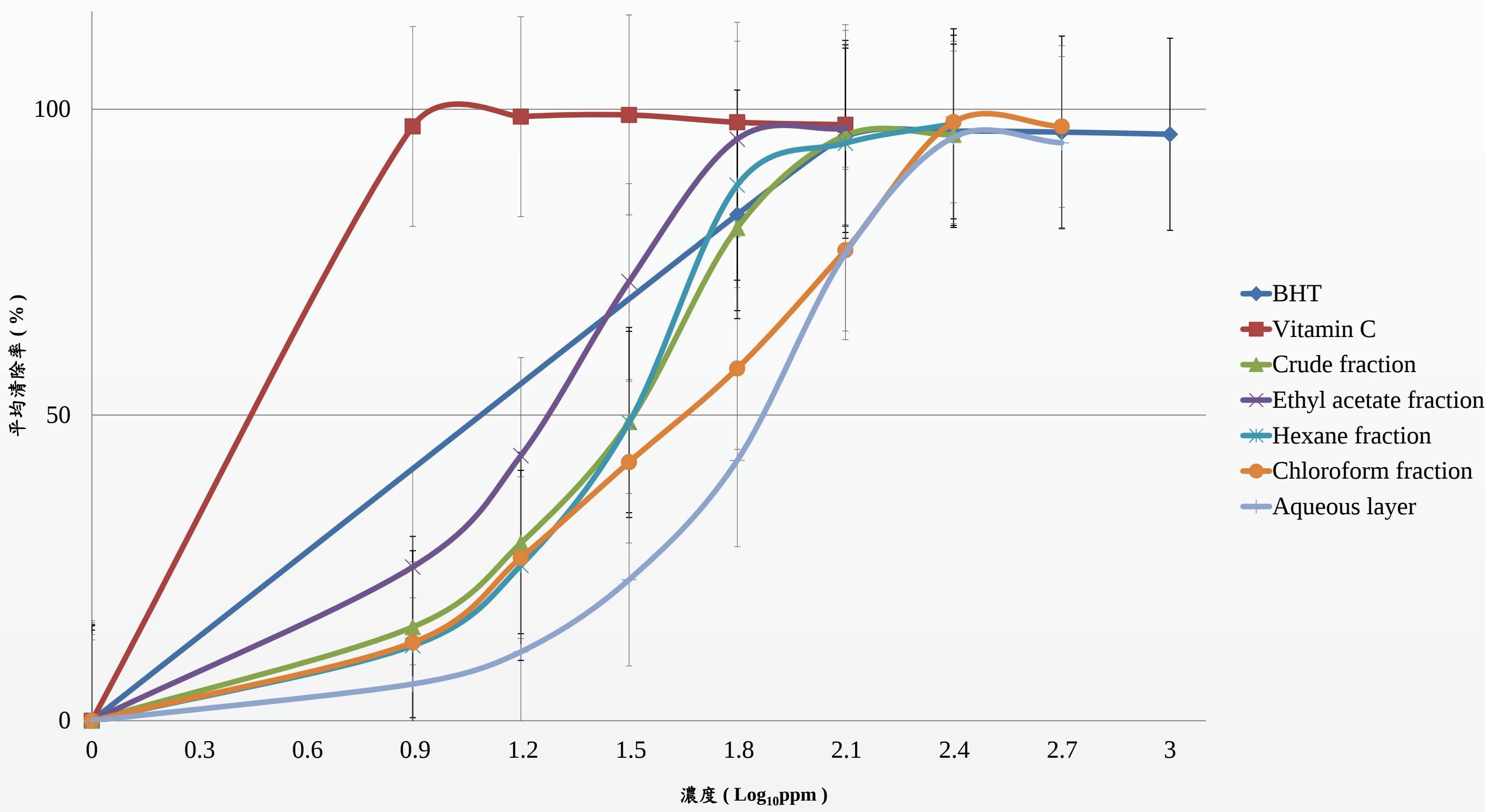


Figure 1. DPPH free radical scavenging activity of *Rheum palmatum* extracts

Reduction Capacity :

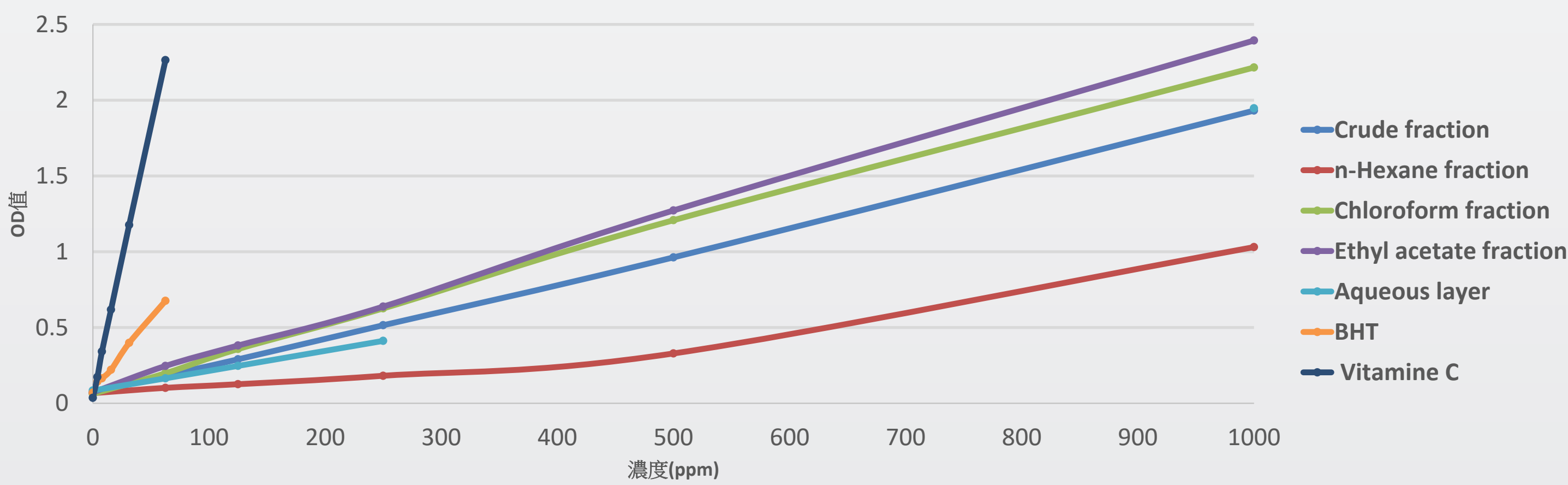


Figure 2. Reduction Capacity of *Rheum palmatum* extracts

Total Phenolic Contents :

Table. 1 Total Phenolic Contents of *Rheum palmatum* ethanol extracts

Extracts	TPC (g Gallic acid/100 g DW)
Crude	20.8666667
n-Hexane	10.34814815
Chloroform	23.38518519
EA	19.60740741
Water	7.051851852

Total Flavonoids Contents :

Table. 2 Total Flavonoids Contents of the *Rheum palmatum* ethanol extracts

Extracts	Flavonoid (g Quercetin/100 g DW)
Crude	4.146
n-Hexane	14.679
Chloroform	4.773
EA	24.682
Water	0.008

CONCLUSIONS

1. Antioxidant activity was determined by DPPH free radical scavenging ability and reduction capacity. Comparing the antioxidant activity of each fraction, EA fraction showed a better free radical scavenging ability.
2. Through the analysis of total phenolic and total flavonoids contents, the highest contents was found in the chloroform layer among the various extracts.
3. The future work of this study will focus on the determination of the composition and chemical structures of the active extracts.



Antimicrobial and Antioxidant Activities of Various Extracts from Mango Peel

Zong-Ying Yang[†], Li-Yeh Chuang^{†,*}

[†]Department of Chemical Engineering, I-Shou University, Kaohsiung, Taiwan
*Corresponding author. Tel.: 886-07-6577711 ext 3402; Fax: 886-07-6578945.
E-mail address: chuang@isu.edu.tw

1. INTRODUCTION

Mango is one of the main fruits produced in southern Taiwan. In this study, the wastes of mango (mango peel) was evaluated for the antioxidant and antimicrobial activity. The crude extracts of mango were obtained from ethanol extraction and then the crude extracts were further partitioned extracted with n-hexane, chloroform and ethyl acetate (EA). The antioxidant abilities of extracts were evaluated by DPPH free radical scavenging activity, total flavonoid content (TFC), total phenolic content (TPC) and reducing power. The results revealed that among the various extracts, the EA extracts possessed a best antioxidant activity with an IC₅₀ value of 34.16 ppm for DPPH radical scavenging ability, 0.85abs/10⁻³ ppm of reducing power, 19.73 g/100g DW of total flavonoid content and 5.27 g/100g DW of total phenolic content. Antimicrobial activity against the clinical isolates was determined using the disc diffusion method. The results showed that the EA extracts had the highest antimicrobial activity against all the test isolates with a larger disc inhibitory zones (10-26 mm). The results of this study suggest that the potential value of the extracts from mango peel can be developed as substitutes for bacteriostatic and antioxidant agents.

2. MATERIALS

The mango peels were obtained from a factory of dried mango at Pingtung city in south Taiwan. A total of 12 different strains, including 2 standard strains and 10 clinical antibiotic resistant isolates were used for the determination of antimicrobial activity. The clinical isolates were obtained from CHIA-YI Christian Hospital (Chiayi, Taiwan).

3. EXTRACTION CONDITIONS

The active constituents of mango peel were extracted by 95% ethanol, and the crude ethanol extracts were then subjected to partition extraction according to the polarity of the solvents, including n-hexane, chloroform, ethyl acetate (EA) and aqueous layer.

4. METHODS

4-1. Antioxidant activity analysis :

The various extracts were diluted with methanol and then reacted with the DPPH solution. The mixture was shaken vigorously and left to stand at room temperature for 30 min in the dark. The absorbance at 517 nm of the reaction solution was measured by spectrophotometer.

4-2. Antimicrobial activity analysis :

A petri dish with a base layer of Muller Hinton (MH) agar 10 mL and a top layer of 0.75 % MH agar (5 mL) was inoculated with 50 µL of each bacterial suspension (10⁵ bacteria / mL). Paper discs (8 mm in diameter) were impregnated with 30 µL of the extract (0.3 mg/disc), placed on the inoculated plates, incubated at 37°C for 16 hours, then the range of inhibition zone was measured.

6. CONCLUSIONS

1. Comparing the antioxidant activity of each fraction, the EA layers showed a better antioxidant ability among all the test extracts.
2. Based on the diameter of disk inhibitory zone, the EA extract showed broad antimicrobial activity against the test strains.
3. Among the test isolates, the EA extract revealed significant antimicrobial activity against the clinical antibiotic resistant isolates of *Staphylococcus aureus*.
4. The future work of this study should determine the composition and isolate the active components from the active extracts.

5. RESULTS

5-1. Antioxidant activity analysis

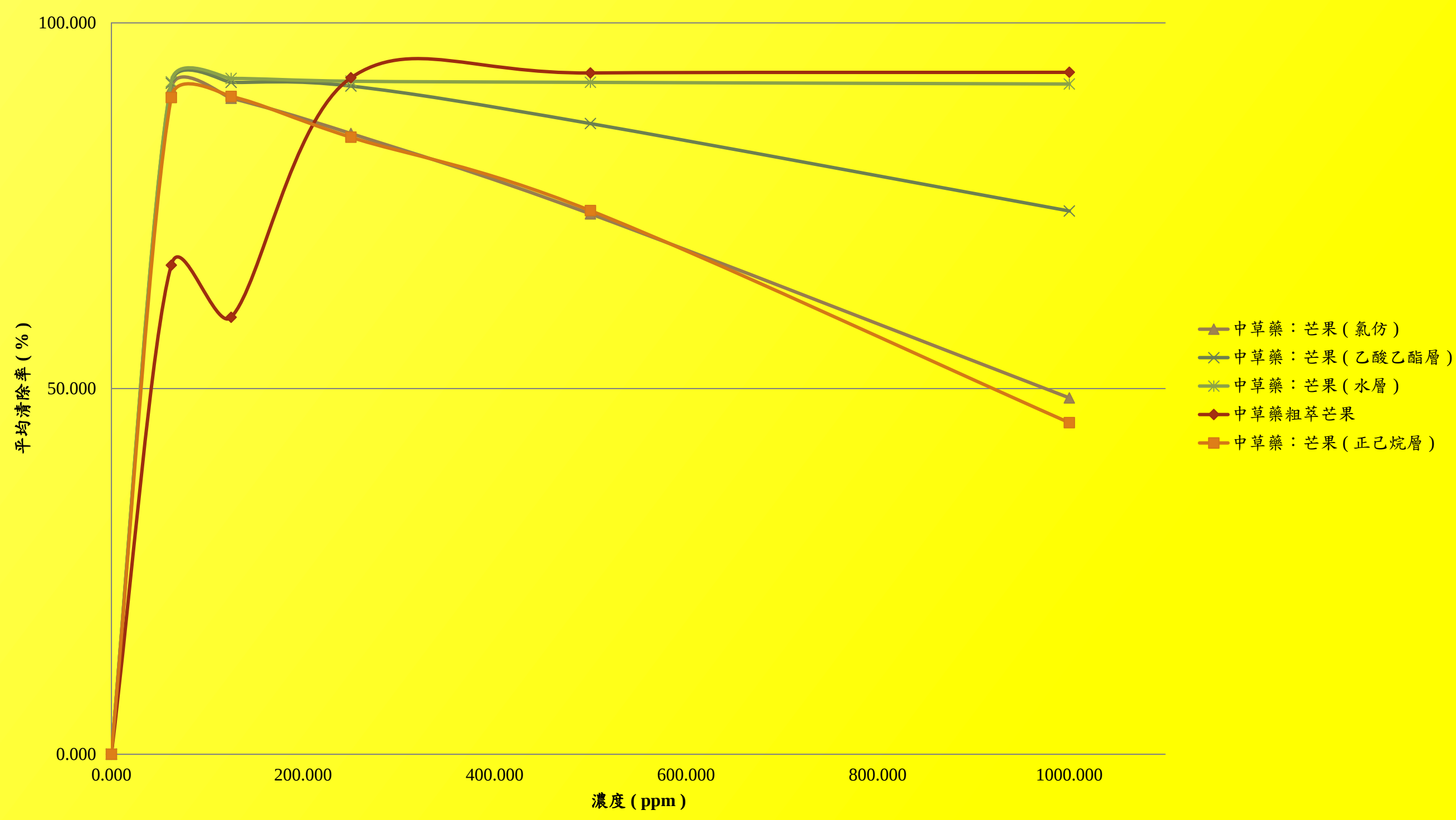


Figure 1. DPPH free radical scavenging activity of mango peel extracts

5-2. Total Phenolic and Flavonoids Contents

Extracts	Total phenolic content (g/100g DW)	Total flavonoids content (g/100g DW)
Crude	7.105	20.892
Hexane	0.268	12.448
Chloroform	2.286	28.281
Ethyl acetate	5.054	19.726
Aqueous	2.192	36.429

5-4. Reduction Capacity

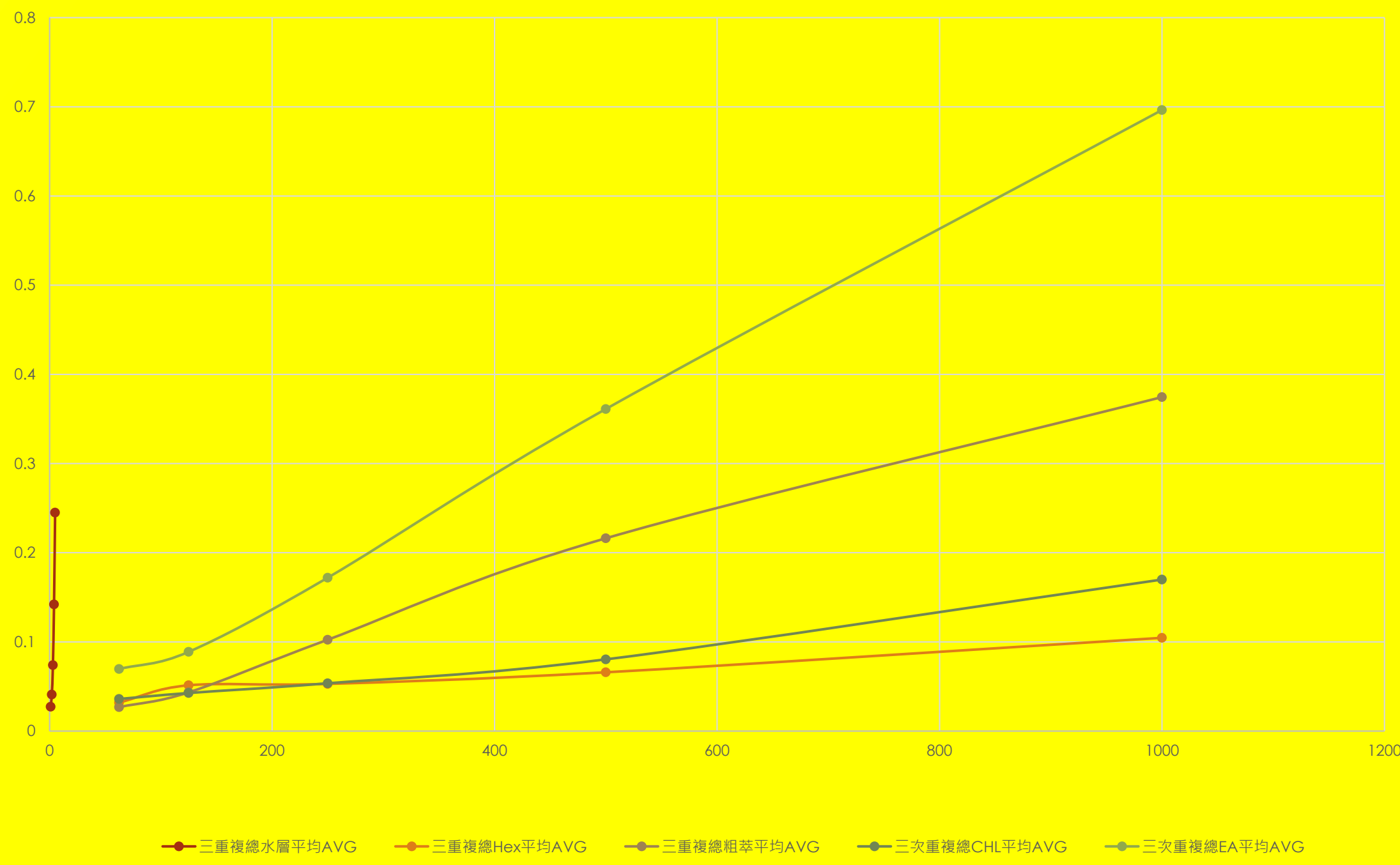


Figure 2. Reduction Capacity of the mango extracts

5-5. Antimicrobial Activity

Disc inhibitory zone of the antimicrobial activity test			
strains	TC	DMSO	EA
E-coli25257	21.1±2.8	0±0	0±0
E-coli90059005	18.8±2.1	0±0	9.7±6.4
Sa6538P	31.8±4.4	0±0	11.1±6.6
Pa717	22.4±2.1	0±0	13.6±3.9
Ab814	17.1±4.5	0±0	8.7±8.7
Sa985	25.7±3.5	0±0	13.3±9.3
ORSA220	13.9±1.1	0±0	13.7±4.1
MRSA2118	23±1.8	0±0	13.6±4.2
Pa4016	17.4±1.1	0±0	13.6±3.9
Ab2344	12.8±0.7	0±0	13.4±4.7
Sa175	26.2±0.1	0±0	26±0.1
Sa1733	22.9±0.8	0±0	25.4±0.3

The Study of Reaction of 1,2-Dichlorobenzene with Ozone

鄰二氯苯與臭氧反應之探討

Yao-Hua Yang 楊曜華，Mei-Lee Hwang(黃美利)*

義守大學 化學工程學系

E-mail : mlhwang@isu.edu.tw

Abstract

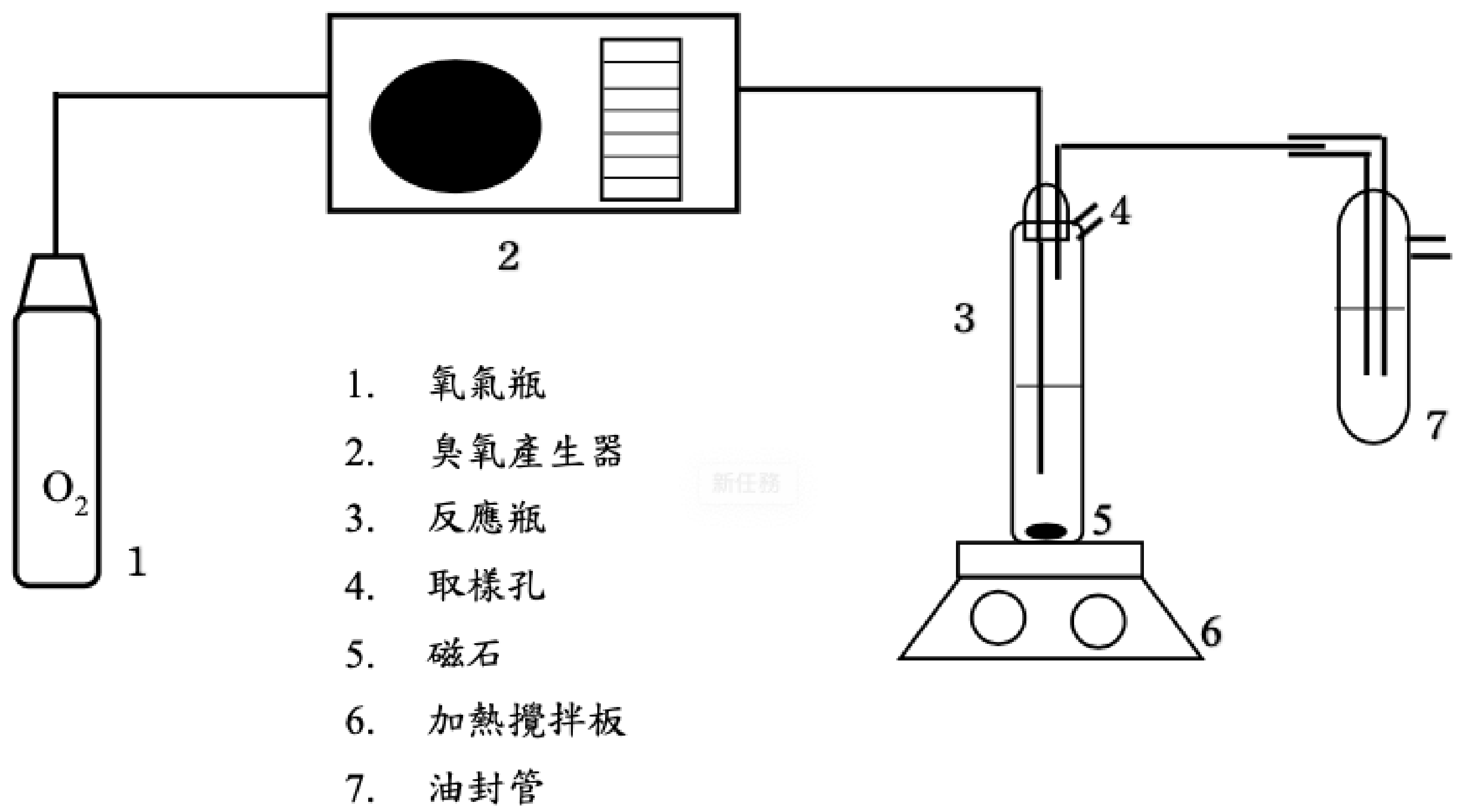
本實驗利用IR及GC/MS分析探討臭氧與鄰二氯苯之反應。在IR圖譜發現有C=O 和O-H之伸縮振動吸收之新波峰。GC/MS圖譜偵測到新波峰之分子量與預期之產物分子量不符合。反應最後有褐色沉澱物產生，IR圖譜偵測到=C-H、C=C、C=O 和O-H之伸縮振動吸收之新波峰，將其溶於不同溶劑中，GCMS測得許多高分子量的產物，顯示鄰二氯苯與臭氧反應後可能有聚合反應,尚待進一步純化、分析探討以確定其反應機制。

Introduction

有機溶劑及其衍生之揮發性有機物(Volatile Organic Compounds)對環境有嚴重的影響。鄰二氯苯(ODCB)為製作除草劑的主要原料，會與土壤或沉積物鍵結，這些在泥土中的二氯苯難以被土壤中的有機物分解，進而被植物或魚類所吸收。

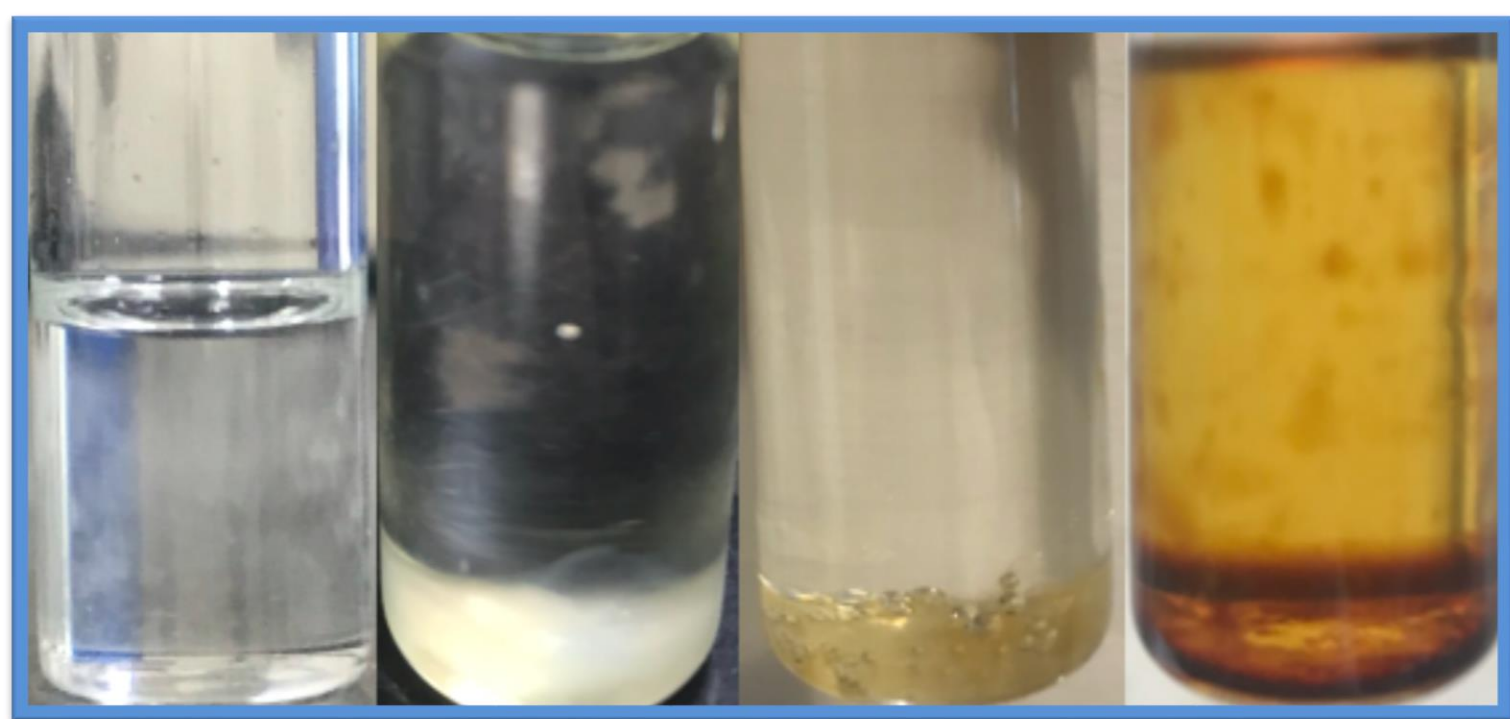
苯及二甲基苯與臭氧反應以多有探討，甲基是送電子基，送電子基有利於臭氧親電子反應。因此本研究將探討含官能基苯環(鄰二氯苯)與臭氧反應，分析ODCB與臭氧反應後生成產物進而瞭解可能之反應機制。

Experimental Device

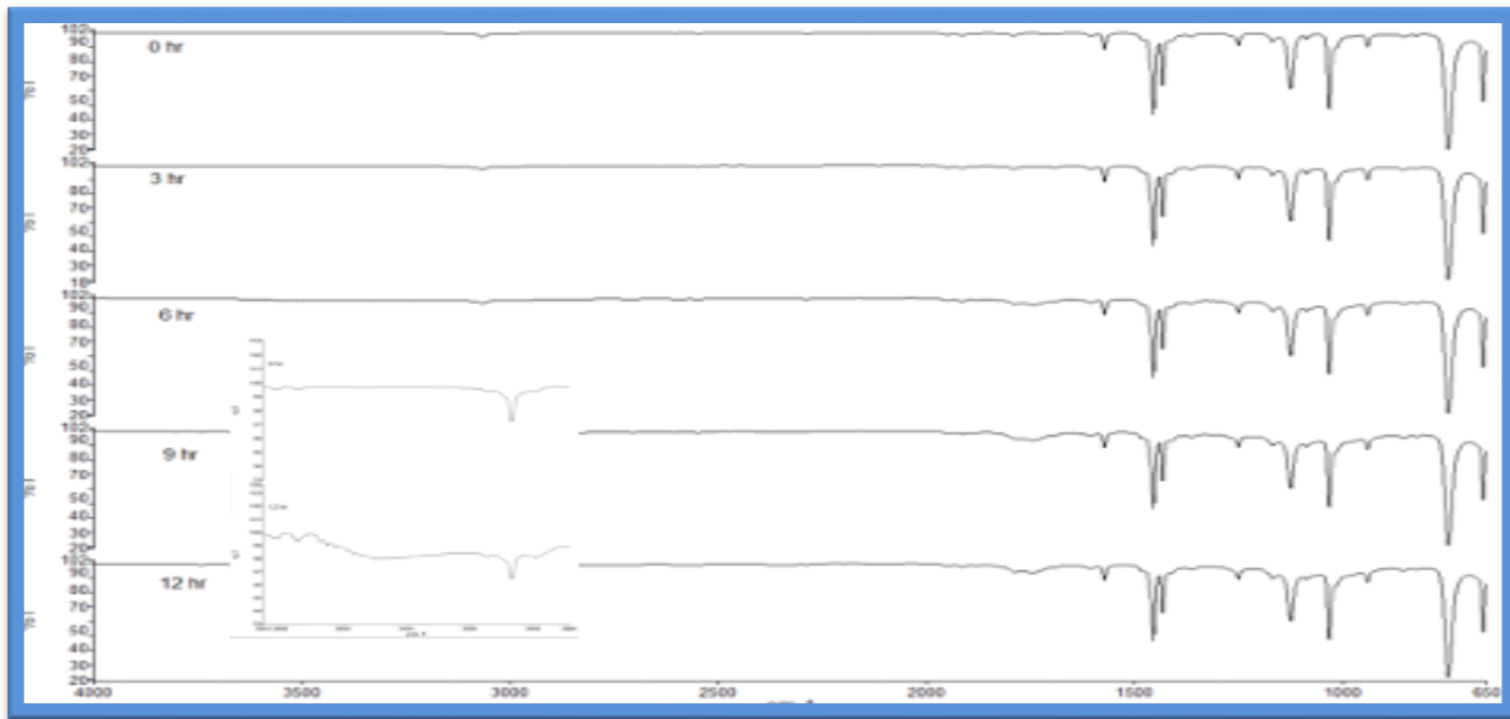


Results and Discussion

臭氧通過ODCB溶液後反應溶液顏色會隨時間而變化，如圖一。反應時間13小時後，會有油滴狀物質，靜置4~5天會有褐色沉澱物。臭氧通過ODCB溶液，不同時間之IR圖譜變化如圖二。發現約在 1747 cm^{-1} 及 3400 cm^{-1} 吸收峰形狀有些微變化。波峰之強度隨時間增加而變大，表示產物濃度增加。新生成產物可能含有C=O和-OH的官能基。褐色沉澱物相較於ODCB之IR圖，明顯發現在 893 cm^{-1} 、 1636 cm^{-1} 、 1727 cm^{-1} 及 3212 cm^{-1} 有新吸收峰。表4-1為反應後的IR光譜新吸收峰與褐色沉澱之吸收峰位置與對應之官能基。



0 hr 反應13 hr 靜置一天 靜置五天



圖一 反應溶液顏色隨時間之變化

圖二 臭氧與ODCB 反應前後反應後不同時間之IR 圖

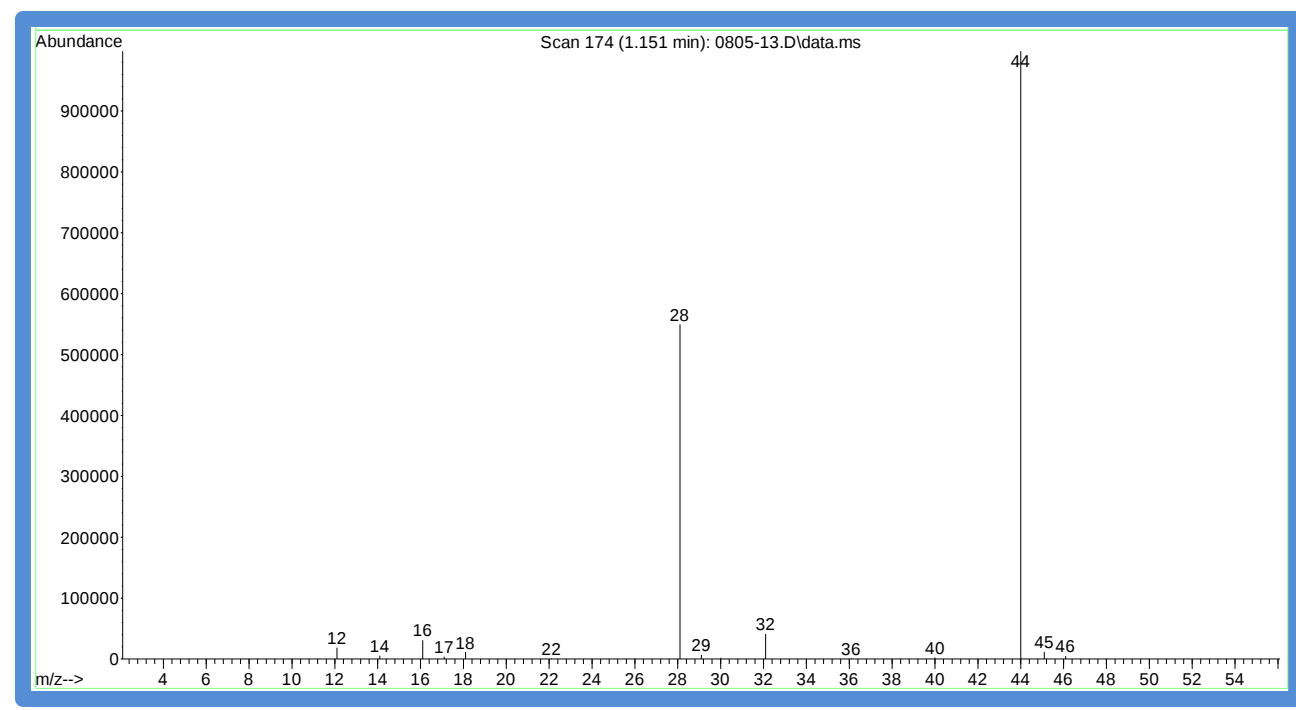
表一 ODCB與臭氧反應後溶液與褐色沉澱之IR新波峰位置 (cm^{-1})

反應13 小時後	褐色沉澱物	assignment
	$900-690\text{ cm}^{-1}$	=C-H out-of-plane bending
	$1660-1600\text{ cm}^{-1}$	C=C stretching
$1650-1750\text{ cm}^{-1}$	$1650-1750\text{ cm}^{-1}$	C=O stretching
$3200-3500\text{ cm}^{-1}$	$3200-3500\text{ cm}^{-1}$	O-H stretching

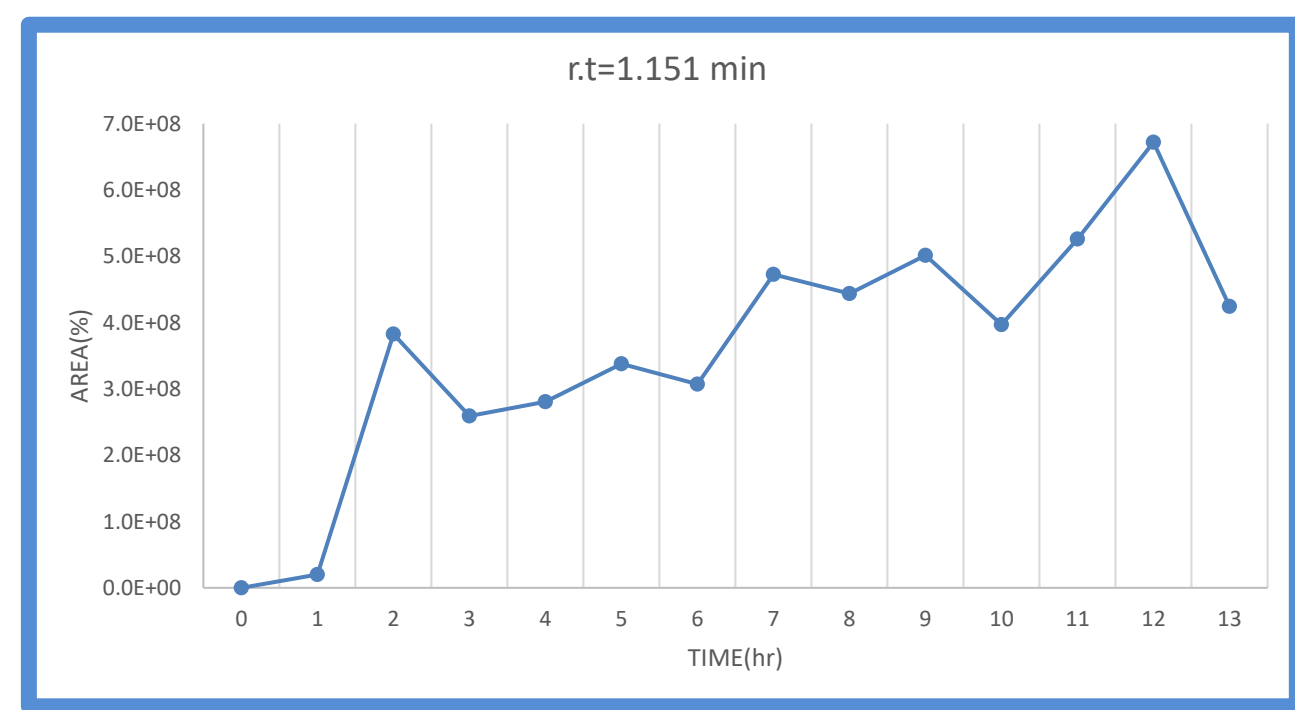
References

- Pavia, D., Lampman, G., Kriz, G., & Vyvyan, J. (2008). Introduction to spectroscopy. Cengage Learning, Chapter 2
- 鄭有賢，”利用FTIR分析對位二甲苯與臭氧在沸石上之反應”義守大學，生物技術與化學工程研究所，碩士論文，2007
- Rong-Luh Jeng, Yun-Ta Hsieh, Zi-Yu Su, Mei-Lee Hwang, “The Study of Reaction of O-xylene and M-xylene with Ozone”, 2018台灣化學工程學會年會暨科技部化工學門成果發表會, pp.117, 2018.11
- Mei-Lee Hwang, Zi-Yu Su, "The Study of Reaction of p-Xylene with Ozone", 中國化學會年會, pp.212, Taiwan, 2017.12
- Rong Jeng, Yi-Shan Li, Mei-Lee Hwang*, "A Study of Reaction of p-Xylene with Ozone", 2015 Taiwan/Korea/Japan Joint Meeting on Chemical Engineering, pp.45, Taiwan, 2015.11

臭氧通過ODCB樣品1小時後，發現1支新波峰，滯留時間為1.151 min，其對應之MS圖譜如圖三，對應之荷質比(m/z)為44，經比對質譜碎片分析其分子量後，推測產物可能為 CO_2 。其波峰強度隨時間變化如圖四，顯示產物穩定存在。將褐色沉澱與ODCB分別溶於丙酮、乙醇及甲醇中，分別測GCMS圖。在丙酮溶液中有5支新波峰，乙醇溶液中也有5支新波峰，在甲醇溶液中較明顯的有3支新波峰，其滯留時間與對應之荷質比(m/z)顯示如表二。



圖三 臭氧通ODCB反應13小時後之GC波峰 (r.t=1.151 min) 之MS圖

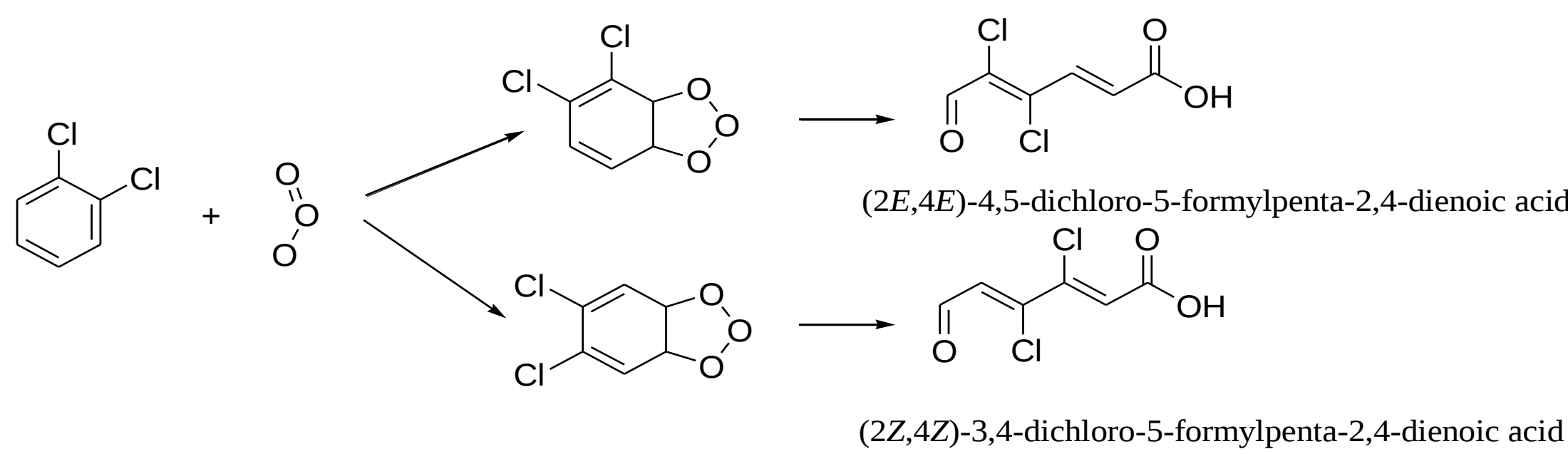


圖四 ODCB與臭氧反應後，GC新波峰 (r.t=1.151 min)之波峰面積與時間變化圖

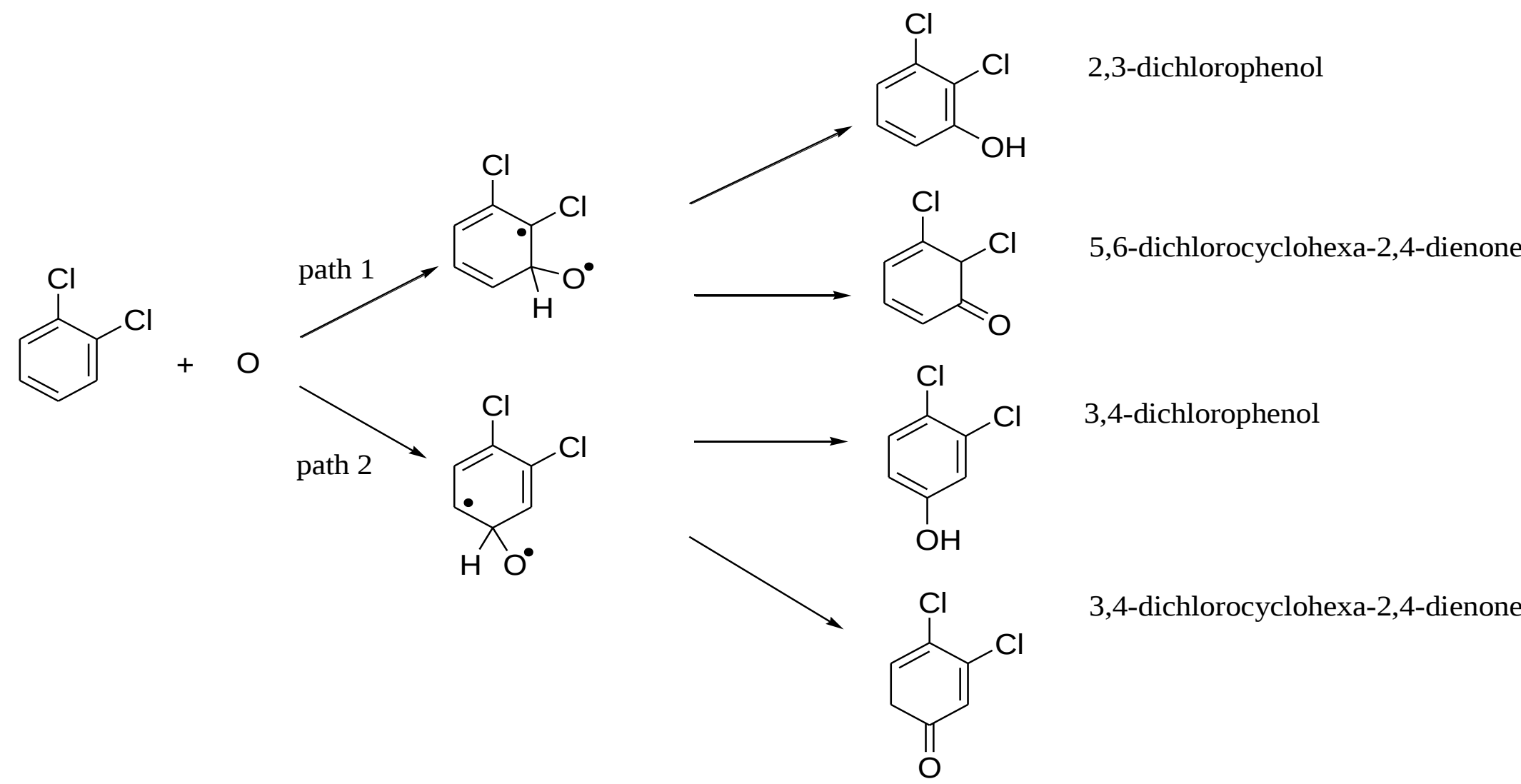
表二 褐色沉澱溶於不同溶劑之GC新波峰之滯留時間與其對應之荷質比

褐色沉澱物溶於丙酮		褐色沉澱物溶於乙醇		褐色沉澱物溶於甲醇	
滯留時間 (min)	荷質比(m/z)	滯留時間 (min)	荷質比(m/z)	滯留時間 (min)	荷質比(m/z)
2.222	281	2.462	281	2.234	327
2.917	281	2.948	281	2.572	327
3.403	283	3.311	355	5.579	429
3.593	286	3.925	429		
6.360	419	6.385	493		

參考臭氧與鄰二甲苯之反應機制，鄰二氯苯與臭氧反應之機制可能如Scheme I與Scheme II。若臭氧直接加成到苯環上，可能產物為分子量應為194，但在GC/MS圖譜中並未發現。由氧原子直接和ODCB反應，可能生成分子量為16之產物，也未在GC/MS圖譜上發現。建議反應機制可能和ODCB與臭氧反應不同。不同反應時間之反應溶液之GCMS圖只偵測到 CO_2 之訊號，但IR圖譜並未偵測到 CO_2 的特徵吸收峰，此可能產物之濃度太低以致IR吸收峰不明顯。反應最後會產生褐色沉澱物，將其溶於不同溶劑中，GCMS測得許多高分子量的產物，顯示ODCB與臭氧反應後可能有聚合反應。



Scheme I 臭氧和鄰二氯苯直接反應之反應路徑



Scheme II 氧原子和臭氧和鄰二氯苯直接反應之反應路徑

Conclusion

本實驗利用IR及GC/MS分析探討臭氧與ODCB之反應。在IR圖譜發現有C=O 和O-H之伸縮振動吸收之新波峰。GC/MS圖譜偵測到新波峰之分子量與預期之產物分子量不符合，反應最後有褐色沉澱物產生，將其溶於不同溶劑中，GCMS測得許多高分子量的產物，顯示ODCB與臭氧反應後可能有聚合反應，尚待進一步純化、分析探討以確定其反應機制。

感謝撥冗觀看，敬請指教。