

國立臺灣師範大學化學系碩士論文

指導教授：林震煌 博士 (Cheng-Huang Lin)

以氣相層析圖及拉曼光譜圖之圖譜特徵在模式識別法
下進行油品快篩的研究

Rapid screening of oils by pattern recognition of spectral
features obtained by GC/MS and Raman spectrometry

研究生：陳瑩 (Ying Chen)

中華民國一百零五年六月

謝誌

碩士兩年的學習生涯即將結束，在此要感謝我的指導教授-林震煌教授悉心教導，再陷入困難時給予我許多的幫助，使研究得以完成。還要感謝呂家榮教授和丁望賢教授撥冗參與口試審查，且在口試時提出的各種建議以及對論文內容的細心修訂，使本碩論能更加完善。

在實驗室的兩年，要感謝已畢業的姍君學姐，在有困難時都會盡其所能地幫助我、鼓勵我，也要感謝冠甫學長在有問題時會教導我，還有慶豪學長、亞汶學姊、侑倫學長和珮華學姊在實驗上的指導和照顧，使實驗能順利進行。感謝一起奮鬥努力的同屆同學人瑛、建翔、紘瑋、亮安、明儒，因為你們的陪伴讓生活變得更多采多姿，也更有動力向前邁進。謝謝學妹凱茵、筱粧，常常餵食我，還陪我去沒吃過的餐廳。還要謝謝其它在師大認識的同學雯華、新茹、瓊誼、嫻婷、惠婷、孟誼，常常給予我鼓勵加油，使我得到信心。

最後感謝我的爸爸、媽媽和姐姐，不管多晚回家都會來接我，還會特地帶我去吃美食，遇到困難時也會給予我精神上的鼓勵，使我能更加努力地走下去。未來期許自己能成為更加優秀的人，最後祝福所有人能開開心心的迎接每一段時光。

陳瑩

中華民國一零五年六月二十二日

中文摘要

以質譜技術與拉曼光譜為基礎，使用 LabVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench) 電腦語言程式，以模式識別 (pattern recognition) 的方法，成功開發了識別相似度的程式，可用來研究油品安全及摻偽快速篩選的判讀。藉由計算標準樣品和參考樣品之間的交叉相關係數 (cross correlation factor, CCF) 來評估相似度的值。程式中定義兩組圖譜的相似度，A 圖譜為標準品，B 圖譜為對照圖，值會在 100% 到 0% 之間。當標準樣品的圖譜特徵和參考樣品相似時，CCF 的值會接近 1。當計算相同的兩圖譜的 CCF 值時會得到 1；相反的，當兩樣品的圖譜特徵完全不同時，會得到接近 0 的值。也就是說，當 $(A \cap B)/(A \cup B) = 1$ 時，相似度為 100%；當 $(A \cap B)/(A \cup B) = 0$ 時，相似度為 0%。CCF 是由個人電腦和用 LabVIEW 所寫出來的程式所計算得到。並可將此程式應用到層析圖譜及拉曼光譜上。以 Florihana 野生高地真正薰衣草精油的氣相層析圖為標準圖譜，比對市售 6 種精油在同條件下的氣相層析圖，相似度在 30% 到 85% 之間。此外，以拉曼光譜測量各種市售橄欖油，使用相同程式進行相似度的評估。選擇日清純橄欖油作為標準品，和其餘 4 種市售橄欖油做比對。發現高價格樣品相似度較高，低價格相似度較低，但都在 80% 以上。而最貴的松露橄欖油則因為添加松露只得 60.56% 的相似度。自行開發的程式具有簡單操作、將相似度量化、快速比對圖形結果等優點，且已成功應用在層析圖譜及拉曼光譜的比對上。

關鍵字：模式識別、氣相層析質譜法、拉曼光譜、LabVIEW

Abstract

A program based on pattern recognition of data, obtained by GC/MS (gas chromatogram/mass spectrometry) and Raman spectrometry, is employed for the rapid screening of oils and related commodities. The degree of similarity is evaluated quantitatively by calculating a cross correlation factor (CCF) between the standard sample and reference commodities. We defined the similarity between A-spectrum and B-spectrum, either obtained from GC/MS or Raman, in the range from 100 to 0 %. The CCF value is close to unity when the spectral feature of the standard is similar to that of the reference; $CCF = 1$ when CCF is calculated between the same spectrum. In contrast, the CCF value is close to zero when the spectral features are completely different from each other. In the other words, when $(A \cap B)/(A \cup B) = 1$, similarity is considered as 100%, whereas when $(A \cap B)/(A \cup B) = 0$, then similarity is counted to 0%. The CCF was calculated using a personal computer and the program was written in LabVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench). As a result, when the Florihana lavender vera wild essential oil was selected as the standard sample, 6 types of commercial lavender oils were compared. We found that, based on the GC/MS data, the other commercial essential oils provide 30 ~ 85% similarities. On the other hand, based on the Raman data, when the Nissin olive oil was selected as the standard sample, 4 types of commercial olive oils were also compared. The findings show that the other commercial olive oils provide 60 ~ 95% similarities.

Keywords: pattern recognition, GC/MS, Raman, LabVIEW

目錄

中文摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	III
圖目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
第一章 緒論	1
1-1 研究目的	1
1-2 研究背景介紹	1
1-3 分析物簡介	3
1-3-1 薰衣草精油.....	3
1-3-2 百合花.....	11
1-3-3 食用油.....	12
第二章 分析方法及原理	15
2-1 氣相層析質譜儀	15
2-1-1 氣相層析儀.....	15
2-1-2 介面	18
2-1-3 質譜儀.....	18
2-1-4 資料處理	21
2-1-5 質譜儀校正.....	22
2-2 頂空固相微萃取	24
2-3 拉曼散射	25

2-3-1 拉曼散射歷史簡介.....	25
2-3-2 拉曼散射原理介紹.....	26
2-4 LabVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench).....	28
2-4-1 LabVIEW 之基本認識.....	28
2-4-2 LabVIEW 的用途.....	29
第三章 藥品與實驗方法.....	30
3-1 LabVIEW 程式開發.....	30
3-1-1 相似度比對的邏輯運算.....	30
3-1-2 相似度比對程式開發.....	31
3-1-3 相似度比對程式操作介面示意圖.....	35
3-2 儀器及周遭設備列表.....	36
3-3 樣品列表.....	38
3-3-1 市售薰衣草精油.....	38
3-3-2 百合花.....	39
3-3-3 市售食用油.....	39
3-4 樣品配置.....	40
第四章 結果與討論.....	41
4-1 市售薰衣草精油之比較與檢測.....	41
4-1-1 狹葉薰衣草精油之間的比較.....	41
4-1-2 不同品種薰衣草精油比較.....	45
4-1-3 薰衣草精油真偽的辨別.....	50
4-2 頂空固相微萃取法.....	52
4-2-1 實驗條件.....	52

4-2-2 條件最佳化.....	52
4-2-3 百合花花藥香味比較	55
4-3 食用油的拉曼光譜比較.....	58
4-3-1 市售橄欖油相似度的比較.....	58
4-3-2 新油與舊油光譜相似度.....	62
4-3-3 加熱 250°C 10 分鐘的油和未加熱的油之比較	64
第五章 結論	65
參考文獻.....	67
研究發表.....	76



圖目錄

圖 1-3-1 三酸甘油酯.....	12
圖 2-1-1 質譜儀校正結果報告.....	23
圖 2-2-1 頂空固相微萃取裝置.....	24
圖 2-3-1 拉曼效應能階圖.....	27
圖 2-3-2 雷利散射和拉曼散射的示意圖.....	27
圖 3-1-1 LabVIEW 程式開發過程（一）.....	30
圖 3-1-2 LabVIEW 程式開發過程（二）.....	31
圖 3-1-3 LabVIEW 程式開發過程（三）.....	32
圖 3-1-4 LabVIEW 程式開發過程（四）.....	33
圖 3-1-5 LabVIEW 程式開發過程（五）.....	33
圖 3-1-6 LabVIEW 程式開發過程（六）.....	34
圖 3-1-7 相似度比對程式操作介面.....	35
圖 3-4-1 索邦妮百合的花藥.....	40
圖 4-1-1 氣相層析儀升溫過程.....	41
圖 4-1-2 AOC 薰衣草.....	42
圖 4-1-3 喀什米爾薰衣草.....	42
圖 4-1-4 FCC 薰衣草.....	43
圖 4-1-5 Hortus 薰衣草.....	43
圖 4-1-6 野生高地真正薰衣草精油.....	46
圖 4-1-7 高地真正薰衣草精油.....	46
圖 4-1-8 醒目薰衣草精油.....	47

圖 4-1-9 穗花薰衣草精油.....	47
圖 4-1-10 頭狀薰衣草精油.....	48
圖 4-1-11 夜市買的廉價薰衣草精油.....	48
圖 4-1-12 廉價薰衣草精油氣相層析圖.....	50
圖 4-2-1 不同升溫過程的百合花花藥層析圖	53
圖 4-2-2 不同萃取溫度的百合花花藥層析圖	54
圖 4-2-3 粉香水百合.....	55
圖 4-2-4 索邦妮百合.....	55
圖 4-2-5 香水百合.....	56
圖 4-2-6 巴卡蒂百合.....	56
圖 4-3-1 日清橄欖油.....	58
圖 4-3-2 王牌義多利橄欖油.....	58
圖 4-3-3 O&CO 松露橄欖油	59
圖 4-3-4 CIRIO 義大利橄欖油.....	59
圖 4-3-5 OLITALIA 義大利橄欖油	60
圖 4-3-6 新、舊苦茶油的比較.....	62
圖 4-3-7 新、舊橄欖油的比較.....	63
圖 4-3-8 新、舊植物奶油的比較.....	63
圖 4-3-9 加熱 250°C 10 分鐘的油和未加熱的油之比較....	64

表目錄

表格 1-3-1 薰衣草生物上的分類.....	5
表格 1-3-2 薰衣草精油常見成分.....	9
表格 1-3-3 百合花生物上的分類.....	11
表格 1-3-4 導致油品變質的主要原因.....	13
表格 1-3-5 食用油品種類及其特性說明	14
表格 2-1-1 不同注入系統比較.....	16
表格 2-1-2 各種不同的層析管柱特性.....	17
表格 2-1-3 不同掃描方式之優缺點.....	21
表格 4-1-1 狹葉薰衣草精油之間的比較	44
表格 4-1-2 不同品種薰衣草精油之間的比較	49
表格 4-1-3 薰衣草精油真假的辨別.....	51
表格 4-2-1 最佳化實驗過程之升溫程序	52
表格 4-2-2 百合花花藥香味相似度.....	57
表格 4-3-1 橄欖油的拉曼特徵峰.....	60
表格 4-3-2 不同橄欖油相似度比較.....	61

第一章 緒論

1-1 研究目的

本實驗主要的研究是以氣相層析質譜儀對市售薰衣草精油作分離得到層析圖，或對市售食用油進行拉曼光譜分析得到光譜圖，之後再使用 LabVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench) 電腦語言程式以模式識別 (pattern recognition) 的方法，開發相似度比對程式進行圖譜比較，目的是希望可以建立一個快速可靠的圖譜比對方法，來協助日後精油認證及食用油安全檢驗的需要。

1-2 研究背景介紹

近年來國內不斷爆發食品安全問題，如 102 年發生大統黑心油事件，在橄欖油中添加低成本棉籽油及葵花油，並以天然食用色素之銅葉綠素調色。但依法規規定銅葉綠素^{[1]-[7]}不可混在食用油中使用，因在高溫下會釋放銅離子，損害人體的肝腎或造成貧血。之後又發生富味鄉公司油品標示不清事件，在食用油中摻加棉籽油，和在調和花生油中添加香料。103 年爆發強冠使用餽水油和從香港進口的動物飼料油製作成全統香豬油。而頂新集團旗下的味全公司則是在一年內曝出三次食品安全問題。在 102 年 10 月，有 21 種油品使用大統含銅葉綠素的黑心油油品再包裝出售。在 103 年 9 月的餽水油事件，味全公司

向黑心油商強冠公司採購劣質油品，製作 12 種肉松、肉醬，並被下架。之後在 103 年 10 月，而且在 102 年年底，查出味全公司旗下豬油生產商正義公司及其相關公司，向鑫好公司購買動物性飼料用油后，混摻入食用豬油中，制成維力清香油等油品銷往臺灣各地。故為了確保油品品質，在這裡以常見的食用油做為樣品進行實驗。^{[8][9]}

精油一般是由植物中所萃取出來的芳香物質，為香水、化妝品、清潔劑等工業的重要產品，也為芳香療法的主要原料。早期的精油會額外添加化學香精或是用異丙醇進行稀釋，使其成本降低。但異丙醇的高揮發性及低閃火點，使其易起火造成火災，如 92 年 7 月發生的薰香精油氣爆事件，且吸入高濃度的異丙醇也會造成暈訊、深度昏迷等症狀。而近年來因芳香療法^[10]在醫療方面的效果越來越受到重視，越來越多人購買精油，但是市面上所販售的精油品質仍然參差不齊。這是因為臺灣醫藥界深受現代醫學影響，不承認精油在芳香療法上的效用，使得政府遲遲無法通過相關法令，也未訂出精油成分的標準，所以市面上充斥著低價格且標示不明的精油。固為了確保和人體有接觸的精油之成分和品質，在這裡選擇了常見的薰衣草精油做為樣品。

[11][12]

1-3 分析物簡介

1-3-1 薰衣草精油

A. 薰衣草歷史

薰衣草的原產地在地中海沿岸，古代羅馬人盛讚其抗菌力，經常使用薰衣草來沐浴薰香和清潔傷口，所以其英文名 Lavender 源自於拉丁文裡的 Lavare，原意為「洗滌」的意思。隨著羅馬人征服西歐，逐漸在英國和歐洲北方的其他土地上繁殖，進而蔓延到全歐洲，但原產地地中海的薰衣草品質仍然最好。目前世界上主要產地為法國、日本與澳大利亞等。

在中古世紀時，黑死病及瘟疫在歐洲肆虐橫行，其中薰衣草被認為有預防及治療流行病的功效，故從其花葉提煉出薰衣草精油用在醫療及薰香上。在第一次世界大戰中，薰衣草精油是軍隊醫療的必備藥品，主要用來消毒殺菌^[13]及治療燒燙傷。而在中國古代醫典「本草拾遺」中也提到可用薰衣草來驅蟲^{[14][15]}，證明薰衣草的治病功效很早就被中西藥理學所肯定。而根據近代醫學的研究，薰衣草的組成成分的確含有殺菌及促進皮膚再生的功效。

B. 芳香療法歷史

法國化學學者蓋特福歇（René-Maurice Gattefossé）在某次實驗時，因引發小爆炸而使一隻手嚴重灼傷，將傷肢放入薰衣草精油浸泡，

事後不但迅速復元^[16]，也沒有留下疤痕，這項奇蹟使他開始投入研究精油的實際療效，於 1928 年首次提出「芳香療法」(Aromatherapy)^[17]概念，並因此被尊為「現代芳療之父」。

蓋特福歌於 1937 年編著的「芳香療法」一書，使法國軍醫瓦涅 (Jean Valnet)^[18]成功地將精油應用在二次世界大戰當中，並於於 1964 年完成「實用芳香療法」(The Practice of Aromatherapy) 一書，是芳香療法界的聖經。而瓦涅的二位學生——摩利 (Marguerite Maury) 和艾美加 (Micheline Arcier)——將在法國所學的芳療知識帶回英國，並迅速開枝散葉。

在 1920 至 1930 年間，義大利的科學家已經開始進行精油的心理療效研究，代表人物為蓋提 (Renato Cayola) 博士和凱拉 (Giovanni Gatti) 博士^[19]。二位主攻心理和神經系統以及各種精油的殺菌力比較，並以實驗證明吸聞精油可以舒緩中樞神經系統，對心理病症有療效。

與此同時，澳大利亞化學家潘福德 (Arthur Ramon Penfold) 博士與他的團隊研究出茶樹精油的醫療效果，並在 1923 年發表論文，證實了茶樹精油是當時醫用消毒劑石炭酸消毒能力的 12 倍^[20]，且溫和無刺激，而後一直到現在都有對茶樹精油殺菌功效的報導和證實。

在 1970 年代，米蘭大學的羅維斯提 (Paolo Rovesti) 教授致力於

能消除緊張與壓力的精油，也在他的學術研究報告中指出，佛手柑精油能夠消除焦慮、放鬆神經、紓緩精神緊張，對於情緒的沮喪與焦慮狀態具有正面影響^[21]。並成為史上第一位在大學教授芳香療法的學者。

C. 薰衣草及精油介紹

表格 1-3-1 薰衣草生物上的分類

科學分類		
界	植物界	Plantae
門	被子植物門	Magnolcciphyta
綱	雙子葉植物綱	Magnoliopsida
目	脣形目	Lamiales
科	唇形科	Lamiaceae
屬	薰衣草屬	<i>Lavandula</i>

從表格 1-3-1 可以清楚看到薰衣草的科學分類，薰衣草（學名：*Lavandula*）在植物學中分屬唇形科的一年生草本、亞灌木或小灌木，目前分為 5 個族群和 28 主原生種。因唇型科是比較容易變種的一種植物科屬，目前品種已超過百種。而且只要是生長環境、氣候、土壤等因素不同，種植出來的薰衣草其化學成分的比例就會有所不同，香味也非常多樣化。

精油是從植物萃取出來的天然揮發性化合物，通常存在於植物的

油腺 (oil glands)、腺毛 (glandular hair) 中，含量很少，可說是香草之精華。而薰衣草精油也已經被廣泛的使用於藥草學上，可用來鎮靜安神、放鬆心情，也可用來治療皮膚燒燙傷或發炎等等。

接下來要介紹的是最常用來製作成市售精油的薰衣草品種，分別為狹葉薰衣草、穗花薰衣草、醒目薰衣草以及頭狀薰衣草。

1. 狹葉薰衣草^{[22][23]} (True lavender, *Lavandula angustifolia*, *Lavandula Officinalis*)

種名為 *angustifolia*，音譯為「安古」，意譯為「狹葉」，若以 *officinalis* 來翻譯則為「藥用」，故安古薰衣草、狹葉薰衣草、藥用薰衣草都是指同一種薰衣草。以前認為真薰衣草與狹葉薰衣草是兩種不同的品種，新的研究則認為兩者是同一種植物，而將真薰衣草的學名 *L.officinalis* 做為狹葉薰衣草的同種異名。而生長在海拔 1800 公尺以上的狹葉薰衣草則被稱為高地薰衣草，學名為 *Lavandula angustifolia vera* 或 *Lavandula angustifolia* Mill。

薰衣草精油的品質由含酯量決定，而由狹葉薰衣草萃取出來的精油有較少的樟腦味和較多的酯類，被視為最高等級，在醫療方面有良好的功效，也可用來製作高品質香水。而乾熱氣候的地方土壤會比潮濕的土壤含酯類成分高；高山地區的薰衣草含酯量也較低地種植的高。故高地薰衣草是薰衣草的極品。目前薰衣草精油的最佳產地，以法國

普羅旺斯品質最佳。而全球各地之狹葉薰衣草精油年產量為 200 公噸，大部份在歐洲地區生產。

2. 寬葉薰衣草^{[24][25]} (Spike lavender, *Lavandula latifolia*)

種名 *latifolia* 意譯為「寬葉」，所以被稱為寬葉薰衣草，也被稱為穗花薰衣草和闊葉薰衣草。較不耐寒，故生長於海拔 700 以下。因為全株具有像樟腦之刺激性香氣，所以主要被用在香皂、洗髮精、昆蟲驅蟲劑、油漆及烹煮調味料等用品上。而且因其含有樟腦的成分，被認為對兒童不宜，故在早期的芳香療法中評價不高，但現在認為只要劑量把握正確，兒童一樣可使用。且因氧化物為寬葉薰衣草主要的成份，在處理呼吸道的問題時，效果比狹葉薰衣草好，可止咳化痰並抗黏膜發炎。也能處理燒燙傷的問題，並且是傷口修復的最佳良伴。此外，還能處理神經炎、神經痛等神經方面的問題。

3. 頭狀薰衣草^[26] (Maritime lavender, *Lavandula stoechas*)

花形看似鳳梨頭，和一般人心目中的薰衣草長相不太一樣。主要的化學成份是單萜酮，易產生神經毒性，不建議以擴香方式使用，且孕婦及幼兒也不宜使用。使用這類精油，可將精油稀釋後，按摩使用，但最好有專業人士指導。能促進傷口癒合、消炎、通經（懷孕的婦女不宜使用，否則會導致流產）、抗感染、抗黏膜發炎、消炎，處理慢性支氣管炎及慢性鼻竇炎等問題。

4. 醒目薰衣草^[27](Lavandin, *Lavandula hybrid*, *Lavandula × intermedia*)

亦稱大薰衣草，為狹葉薰衣草與寬葉薰衣草的雜交品種，其精油之化學成分帶有兩者的特性。醒目薰衣草由於株型較大，生長較快，產量較多及抗病性較強，因此是目前栽植最多的薰衣草（約佔 80% 以上）。其精油產量也比狹葉薰衣草多 4 倍以上，普遍受香水工業所喜愛。但是其氣味帶有較重的樟腦味，失去鎮靜的功效，是與狹葉薰衣草最明顯的差別。因其帶有狹葉薰衣草精油的化學成分，且價格較便宜，故常被不肖業者添加於狹葉薰衣草精油中魚目混珠。目前全球醒目薰衣草精油年產量為 1000 公噸。

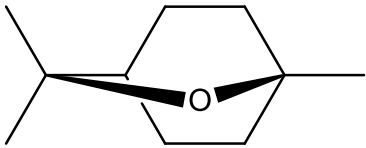
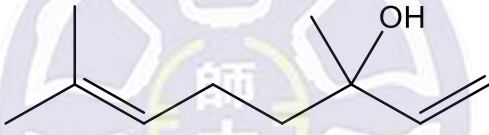

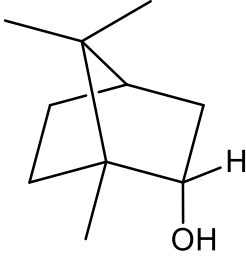
D. 薰衣草精油主成分

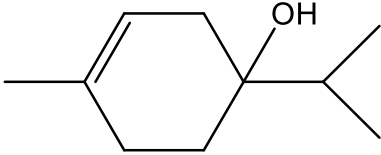
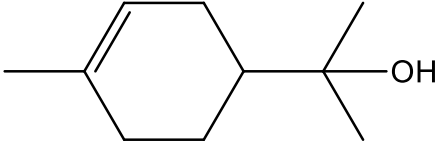
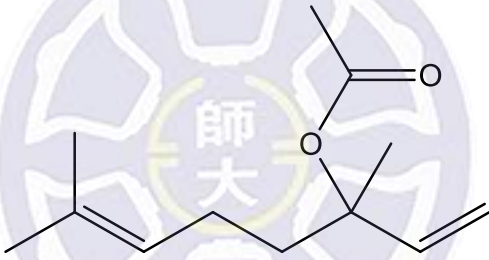
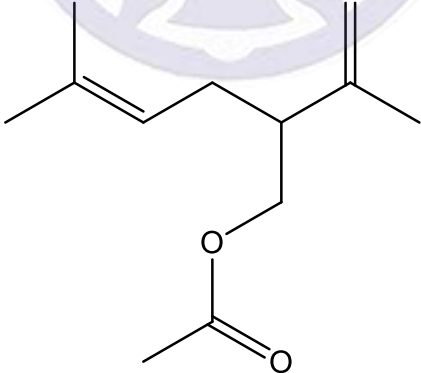
精油的組成大部分為揮發性有機物質^[28]及芳香族物質^[29]，可分為萜烯類、萜醇類、酯類、醚類、酮類。

萜烯類^{[30]-[33]}具有抗菌、防腐、抗感染、抗發炎的作用。醇類和萜醇類^{[34]-[35]}為氣味的來源，具有低的皮膚刺激性、可幫助血液循環、抗菌、鎮定、止痛、抗焦慮、鎮定、抗驚厥、抗發炎。酯類^[36]也是精油中氣味的來源，具有低揮發性，其作用則有抗痙攣、抗炎、及平撫神經系統的功效。精油中醚類多以酚醚^{[37]-[38]}的組成方式存在，具有皮膚穿透性加、抗菌、預防感染、抗發炎、止痛等功效。酮類^{[39]-[41]}具有抗發炎、抗傳染、抗腫瘤、促進傷口癒合及止痛，但使用酮類化

學物質若過量，對神經中樞則具有毒性。表 1-3-2 為常見成分。

表格 1-3-2 薰衣草精油常見成分

中文名稱	英文名稱	結構式	性質
桉葉油醇	1,8-Cineole		分子式： $C_{10}H_{18}O$ 分子量： 154.25 gmol^{-1} 沸點： $176-177^{\circ}\text{C}$ @ 760.00 mm Hg
芳樟醇	Linalool		分子式： $C_{10}H_{18}O$ 分子量： 154.25 gmol^{-1} 沸點： 198°C @ 760.00 mm Hg
樟腦	Camphor		分子式： $C_{10}H_{16}O$ 分子量： 152.25 gmol^{-1} 沸點： 204°C @ 760.00 mm Hg
龍腦	Borneol		分子式： $C_{10}H_{18}O$ 分子量： 154.25 gmol^{-1} 沸點： $135-136^{\circ}\text{C}$ @ 760.00 mm Hg

4-松油醇	4-Terpineol		分子式： $C_{10}H_{18}O$ 分子量： 154.25 gmol^{-1} 沸點： 212°C @ 760.00 mm Hg
α -松油醇	α -Terpineol		分子式： $C_{10}H_{18}O$ 分子量： 154.25 gmol^{-1} 沸點： 219°C @ 760.00 mm Hg
乙酸芳樟酯	Linalyl acetate		分子式： $C_{12}H_{20}O_2$ 分子量： 196.29 gmol^{-1} 沸點： 220°C @ 760.00 mm Hg
乙酸薰衣草酯	Lavandulyl acetate		分子式： $C_{12}H_{20}O_2$ 分子量： 196.29 gmol^{-1} 沸點： 228°C @ 760.00 mm Hg

1-3-2 百合花

表格 1-3-3 百合花生物上的分類

科學分類		
界	植物界	Plantae
門	被子植物門	Angiosperms
綱	單子葉植物綱	Monocotyledons
目	百合目	Liliales
科	百合科	Liliaceae
屬	百合屬	<i>Lilium</i>

從表格 1-3-3 可以清楚看到百合花的科學分類，百合花（學名：*Lilium*）是百合科百合屬多年生草本球根植物，原產於北半球的幾乎每一個大陸的溫帶地區，主要分布在亞洲東部、歐洲、北美洲等，全球已發現有 120 多個品種，其中 55 種產於中國^[42]。近年更有不少經過人工雜交而產生的新品種，如：亞洲百合、麝香百合、香水百合、葵百合、姬百合等。

百合花為整齊花，輻射對稱，花瓣 6 枚，2 輪，每輪 3 片，雄蕊群 6 枚，2 輪排列，每輪 3 枚；雌蕊群由 3 個心皮組成；常有香味，花瓣有白、黃、橙、粉、紅、紫、綠等顏色，部分還有斑點、條紋或鑲邊。

1-3-3 食用油

A. 食用油介紹

1. 主要成分

食用油的主要成分為三酸甘油酯，如圖 1-3-1 所示，是由一個甘油分子和三個脂肪酸分子組成的酯類有機化合物，其中 R1、R2、R3 為烷基長鏈。三個脂肪酸 R1COOH、R2COOH、R3COOH 可能有相同、相異或部份相異的烷基。自然界裡的三酸甘油酯的鏈長差異很大，但是以 16 個、18 個和 20 個碳原子的鏈長最常見。天然的油脂包含許多不同的三酸甘油酯，因此它們沒有固定的熔點，而是有一個非常寬的熔化溫度帶。

而食用油的其它成分則為磷脂、維生素、固醇化合物和游離脂肪酸，但所佔的比例非常小。

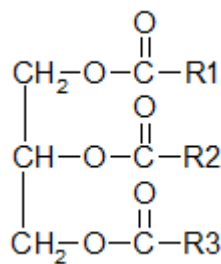


圖 1-3-1 三酸甘油酯

2. 脂肪酸

脂肪酸的種類很多，不同種的食用油其脂肪酸的含量是不一樣的，所以也就決定了不同種的食用油各種性質的不同。

飽和脂肪酸：脂肪酸分子中沒有碳-碳雙鍵者。

不飽和脂肪酸：脂肪酸分子中含有碳-碳雙鍵者。分子中含一個雙鍵的脂肪酸，稱為單元不飽和脂肪酸，如油酸。分子中含兩個及以上雙鍵的脂肪酸，稱為多不飽和脂肪酸，如亞油酸、亞麻酸。

脂肪酸雙鍵的位置會影響油的性質。而且食用油的脂肪酸組成中，飽和脂肪酸比例愈高則油脂的熔點越高，愈不飽和則熔點愈低也較易氧化。

3. 油品變質的主要原因

食用油的不當保存方式會使好油變壞油，產生的自由基甚至會衍生成出致癌物質，造成身體的傷害。而表格 1-3-4 為會造成油品變質的主要原因以及產生的結果。

表格 1-3-4 導致油品變質的主要原因（衛生福利部食品藥物管理署）

反應名稱	作用因子	作用機制	主要產物	產生的結果
水解	水分、高溫	與油脂的酯鍵反應	游離脂肪酸	提高酸價
氧化	氧氣、光線、金屬	與油脂的雙鍵反應	氫過氧化物、酸類、自由基	提高酸價、總極性化合物含量、氣味物質
熱反應	高溫	連結(聚合)水解及氧化的小分子油脂成大分子	聚合物	提高油炸油黏性、食品吸油量、總極性化合物含量

B. 油品種類及其特性

食用油依來源性質可分為動物性油和植物性油，常見食用油品種類及其特性說明如表格 1-3-5。

表格 1-3-5 食用油品種類及其特性說明（衛生福利部食品藥物管理署）

分類	特性	熔點	適合用途	油品
植物油	不飽和脂肪酸含量較高，一般室溫下為液態，比較具健康性	熔點低	適合作為家庭烹調用油	大豆油、葵花籽油、橄欖油、芥花籽油等
動物油	飽和脂肪酸含量較高，一般室溫下為固態，具有可塑性	熔點高	適合作為一般烘焙用油	豬油、牛油

第二章 分析方法及原理

2-1 氣相層析質譜儀

氣相層析質譜儀 (GC/MS) 是由氣相層析儀 (gas chromatography, GC) 與質譜儀 (mass spectrometer, MS) 串連而成。在分析過程中，待測物會在氣相層析儀中進行層析分離，再依序通過介面 (interface) 進入質譜儀作分析。

2-1-1 氣相層析儀

色層分析是利用含混合物之移動相 (mobile phase) 流經固定相 (stationary phase) 時，因為混合物各成分在固定相和移動相之間的分配係數不同，造成各成分移動速率不同，而達到分離之目的。而氣相層析是屬於色層分析的一種，將分析物氣化後，藉由移動相的載流氣體來帶動分析物，通過填充了固定相的管柱來進行分離。

由於氣相層析分離過程是在受熱或加溫的氣化狀態下進行，故不適合分析分子量很大的高沸點物質、極性高物質、受熱會產生分解現象或聚合形成高分子、受熱會增強吸附效應的物質

氣相層析儀基本上可分為五大部份，分別為用來將試樣注入的注入端 (injector)，用來層析分離的管柱 (column)，作為流動相的載流氣體，提供試樣通過訊息的偵測器 (detector)，和記錄器 (recorder)

部份。而在本實驗的偵測器為質譜儀。

一開始，使用氣密針將樣品由注入端^[43]注入後，會先在汽化室中高溫汽化或自然揮發，之後藉由載流氣體將樣品送進管柱進行分離。

注入系統可分成分流(split)、不分流(splitless)和管端注射(on-column)三種，其特色和優點如表格 2-1-1^[44]所示。

表格 2-1-1 不同注入系統比較

	分流 (split)	不分流 (splitless)	管端注射 (on-column)
適用範圍	主要成分	微量與主要成分	微量與主要成分
精確度	不良	好	極佳
注入溫度	200~300°C	200~280°C	注入端未加入
可測最高濃度	由分流比決定	50 ng/分析物	100 ng/分析物
優點	可以控制分流比預防管柱過度負荷。	對微量樣品的定量分析較分流的方式準確。	1. 能分析熱不穩定樣品。 2. 精確度與準確度佳。 3. 可直接定量。
缺點	1. 樣品會散失。 2. 瞬間揮發。 3. 間接定量。 4. 微量分析效果不佳。	1. 瞬間揮發。 2. 樣品需藉由溶劑效應或加以濃縮。	1. 未揮發物質會在管柱前端累積。 2. 部分溶劑會傷害管柱。

分離是由於流動相與固定相之間交互作用，在下面分別介紹。在氣相層析儀中流動相為載流氣體，通常使用惰性氣體，如：He、N₂、Ar，其控制方式分成兩種，為固定壓力與固定流速。

氣相層析儀的固定相為層析管柱的填充物。管柱可分為填充式管

柱和毛細管管柱兩種，而毛細管管柱又可分為管壁塗佈開管式

(support-coated open tubular, SCOT)、熔融系開管式(fused silica open tubular, FCOT)，表格 2-1-2^[45]為各種管柱的比較。

表格 2-1-2 各種不同的層析管柱特性

層析管柱比較	管柱類型			
	FSOT	WCOT	SCOT	填充式
長度 (m)	10~100	10~100	10~100	1~6
內徑 (mm)	0.1~0.53	0.25~0.75	0.5	2~4
效率 (plates/m)	2000~4000	1000~4000	600~1200	500~1000
樣品量 (ng)	10~75	10~1000	10~1000	10~10 ⁶
相對背壓	低	低	低	高
相對速度	快	快	快	慢
化學惰性	佳	→		最差
柔軟性	是	否	否	否

烘箱溫度也是影響分離效率的因素，烘箱溫度越高，流動相的動能就越高，使流動相和固定相之間的平衡改變，因此合適的升溫程序可提分析物分離效率。管柱的粗細長短亦會對分離效果造成影響，越細越長的管柱分離效果越好。

2-1-2 介面

介面扮演著串連氣相層析儀和質譜儀，並將經過層析分離的樣品送入質譜儀的角色。由於質譜儀在高真空的環境下運作，介面需移除大部分的載流氣體才不會破壞真空環境，且在不影響層析分離效果和不改變分析物組成分的前提下，盡可能將待測物導入質譜儀。

2-1-3 質譜儀

質譜儀為 GC/MS 的偵測器，原理是將樣品所產生的離子，依據其質荷比進行分離或篩選，最後執行偵測之儀器。由這些離子的質荷比分佈狀況，和各離子的相對強度，可得到分析物在離子化之後的質譜圖。

質譜儀由四個部分所組成，(一) 真空系統、(二) 離子源、(三) 質量分析器、(四) 離子偵測器。

(一) 真空系統

質譜儀的真空系統一般由機械幫浦 (rotary pump) 串聯擴散幫浦 (diffusion pump) 或渦輪幫浦 (turbo pump) 所組成。一開始先由機械幫浦將真空抽至 10^{-3} torr，接著再由擴散幫浦或渦輪幫浦將真空降至 10^{-6} ~ 10^{-8} torr。約四個小時質譜儀的真空度就會降到可工作的範圍內，但仍須排除儀器內的水氣及空氣等雜質才能使用。

(二) 離子源^[46]

待測物在進入質量分析器以前需先進行離子化。在氣相層析質譜儀中常見的離子化方法有兩種，分別為電子撞擊式離子化法 (electron impact, EI) 和化學離子化法 (chemical ionization, CI)。本實驗是使用電子撞擊式離子化法，此法是利用加熱的鎢絲 (filament) 釋放電子，電子受鎢絲和陽極間的電位加速進入離化室 (ionization chamber) 與待測物碰撞，使待測分子變成激發態，失去電子形成分子離子，此時化學鍵易斷裂形成分子碎片。而分子的斷裂模式會因其結構不同而有其獨特的特異性，因此每種化合物都有特殊的斷裂質譜，可作為判斷化合物結構的依據。^[47]

(三) 質量分析器

本實驗儀器所用的質量分析器為四極柱質量分析器 (quadrupole mass analyzer)。四極柱質量分析器是由四根平行的圓柱狀電極所構成，以四方形對角線排列。^[48]將直流電壓 (direct current voltage) 與射頻電壓 (radio frequency voltage) 通入電極中，只是 Y 軸方向為正電，且兩軸電極之射頻電壓相位差 180 度。X、Y 軸方向電壓所呈現的方程式如下：

$$X \text{ 軸方向：} V_X = + (V_{dc} + V_{rf} \cos \omega t)$$

$$Y \text{ 軸方向：} V_Y = - (V_{dc} + V_{rf} \cos \omega t)$$

不同質荷比的離子在四極柱電場中會有不同的震動軌跡，只有特定質荷比的離子能順利通過到達偵測器，其他離子會撞上四極柱而被中和掉。

四極柱質量分析器同時具有許多優點，像是外型小不占空間、掃描速度快、操作容易，而且還可以用選擇性離子偵測模式來提升靈敏度，是最被廣泛使用的質量分析器。

（四）離子偵測器

一般常見的離子偵測器是電子倍增器（electron multiplier, EM），其作用方式與光電倍增管（photon multiplier tube, PMT）類似。電子倍增管又分為分離式與連續式電子倍增器兩種。^[49]分離式電子倍增器具有 Cu/Be 材質的電極表面；而連續式電子倍增器則具有參雜大量鉛質的玻璃製喇叭裝置。電子倍增器受到離子的撞擊會釋放電子傳送到下一個電極表面，而每一個電極表面都將會接收到電子倍增傳出，經過數次連續碰撞後可將離子訊號增強 10⁷ 倍。

2-1-4 資料處理

氣相層析質譜儀得到的資料有層析圖及質譜圖，將統一由中央處理器判讀。中央處理器有兩種掃描方式。

A. 全離子掃描法 (total ion current monitoring, TIC): 在設定的質荷比範圍內掃描所有離子的訊號。

B. 選擇性離子偵測法 (selected ion monitoring, SIM): 利用四極柱施加特定電壓對某些特定質荷比的離子做循環掃描，有利於降低層析圖的複雜度以及提高偵測的靈敏度。

不同掃描方法的優缺點列於表格 2-1-3^[50]。

表格 2-1-3 不同掃描方式之優缺點

全離子掃描法	選擇性離子偵測法
1. 可對樣品中未知化合物進行定性定量的分析。 2. 可得到較完整的分子質譜資訊。 3. 偵測極限較不好。	1. 只能對目標化合物進行定量分析。 2. 可降低背景離子與基質干擾，提高靈敏度。 3. 偵測極限較好。

2-1-5 質譜儀校正

在分析樣品前應對質譜儀進行校正的動作使其達到最佳狀態。以本實驗質譜儀為例，使用 PFTBA (perfluorotributylamine) 作為標準品，其分子量大，在做質量校正時可以覆蓋較寬的範圍，且揮發性適中，經過電子撞擊後 PFTBA 會斷成質荷比為 69、219、502 的三個斷片，並藉此來調整質譜儀在低、中、高分子量偵測範圍的感度。校正的內容包括設定離子源內部元件的電壓、將解析度最佳化並獲取精確的質量質、調整電子倍增器電壓以達到適當的強度等。圖 2-1-1 為某次校正結果報告，可藉由報告中 Vacuum 的數值及 Abundance 強度來判斷質譜儀的真空度，並參考 EMvolts 的數值決定是否需要清洗離子源或更換電子倍增管。

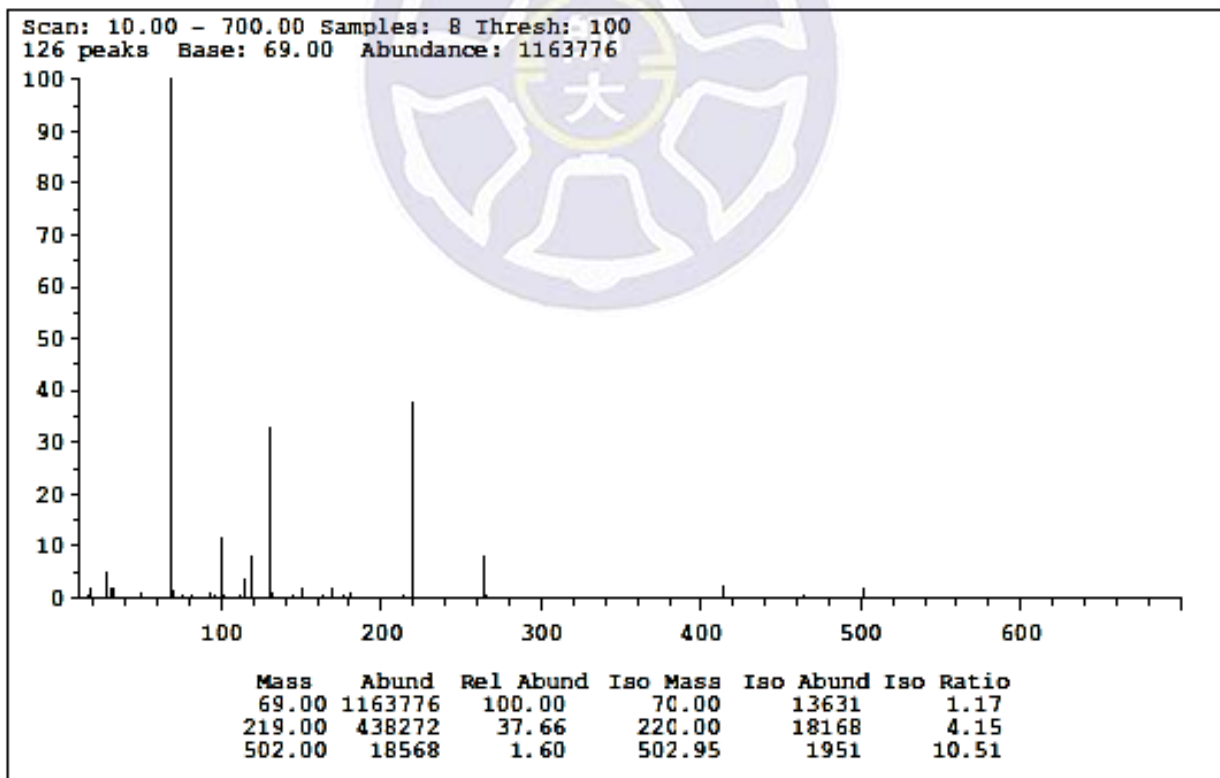
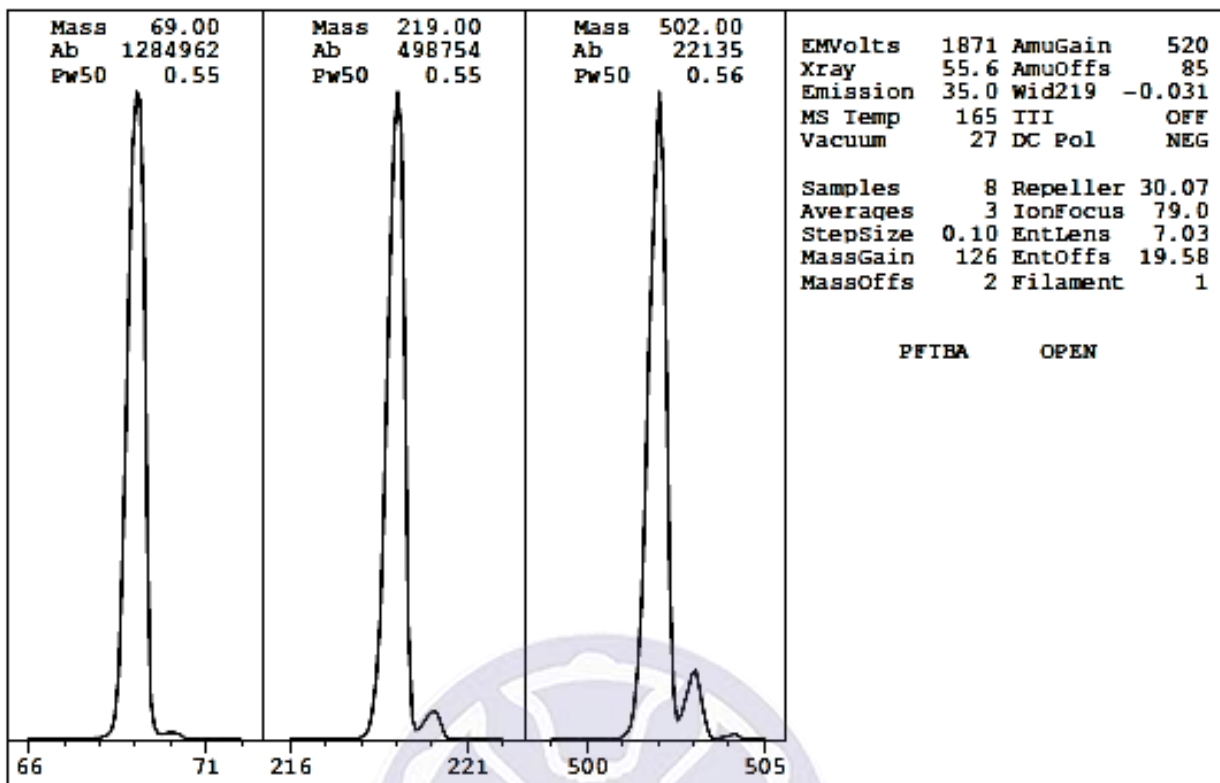


圖 2-1-1 質譜儀校正結果報告

2-2 頂空固相微萃取

頂空固相微萃取法^{[51]-[56]} (headspace solid phase microextraction, HS-SPME) 是將樣品放置到一密閉瓶中，使分析物揮發至頂部空間，再將纖維置於樣品的上方，分析物則會在頂部空間和纖維進行平衡分配，等到平衡後再將纖維取出放入儀器內進行熱脫附，如圖 2-2-1 所示。

此方法的優點有所需樣品量少、靈敏度高、重現性好、操作簡單、方便快捷且不需有機溶劑的特點，逐漸將其應用於香氣物質的捕集。

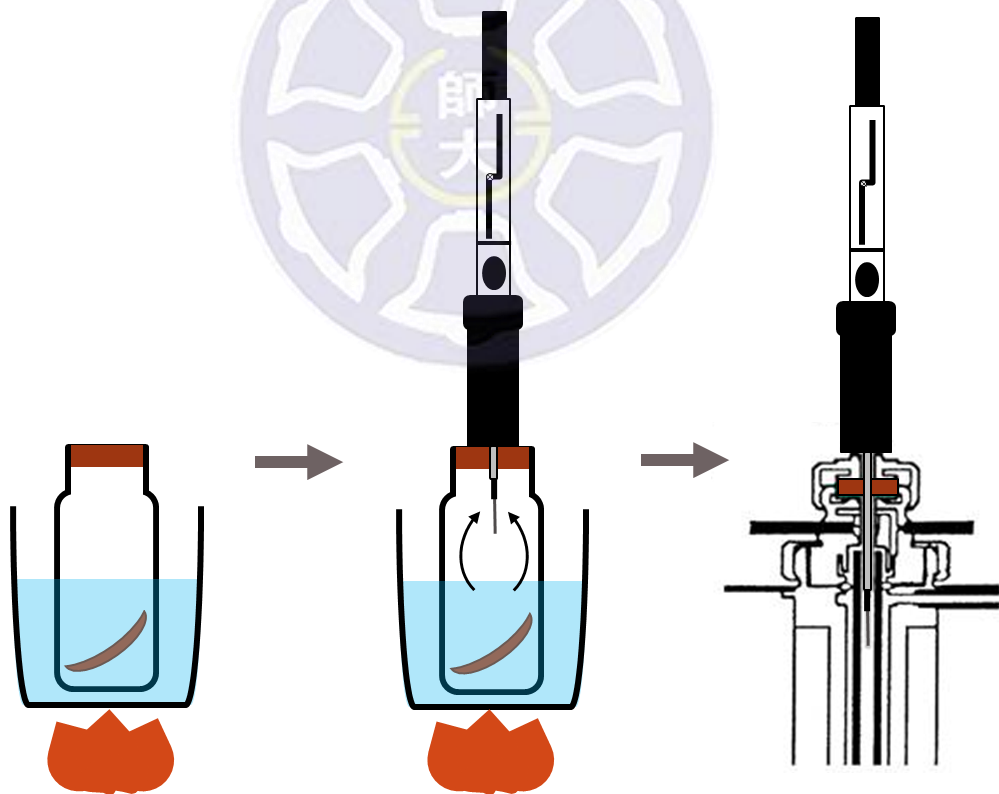


圖 2-2-1 頂空固相微萃取裝置

2-3 拉曼散射

2-3-1 拉曼散射歷史簡介

1928 年由印度物理學家拉曼 (Chandrasekhara Venkata Raman) 觀察到拉曼效應 (Raman effect)，也稱拉曼散射 (Raman scattering)^[57]，並於 1930 年獲得了諾貝爾物理學獎。而拉曼效應系統的開創性理論，則是在 1930 年至 1934 年間由捷克斯拉夫的物理學家 George Placzek 所開發，並以汞弧光燈的單色光作為激發光源。^{[58]-[60]}但因拉曼散射的強度非常微弱，若要獲得一個完整的拉曼光譜，需要花費很多時間，故應用較少。直到 1960 年雷射^{[61][62]}發明後，因其良好的單色性和方向性，且具有高強度，使之成為理想的激發光源，也因此擴展了拉曼光譜的應用範圍。到了 1986 年之後，近紅外光雷射 (NIR-laser)、charge couple device (CCD)^{[63][64]}的發明、電腦運算技術的改善，使得拉曼散射更為廣泛的應用到化學分析領域^[57]。

2-3-2 拉曼散射原理介紹

拉曼效應起源於分子的震動與轉動，當光線照射到分子並且和分子中的電子雲及分子鍵結產生交互作用，就會發生拉曼效應。對於自發拉曼效應，光子將電子從基態激發到一個虛擬的能量狀態（Virtual state），而電子立即躍遷到下能階而發光，即為散射光。若能躍遷回到初始的電子態，則有圖 2-3-1 所示的情況，線的粗細代表訊號的強度。一是彈性散射（elastic scattering），在散射過程中沒有牽扯到能量轉移，散射光頻率也和原激發光頻率相同者，又可稱為雷利散射（Rayleigh scattering）。二是非彈性散射，散射過程中有牽扯到能量轉移，散射光頻率也和原激發光頻率不同者，又可稱為拉曼散射。而拉曼散射又可分為頻率小於入射光頻率的史托克散射（Stokes Raman scattering）和頻率大於入射光頻率的反史托克散射（anti-Stokes Raman scattering）。雷利散射和拉曼散射的波數差成為 Raman shift，圖 2-3-2 即為雷利散射和拉曼散射的示意圖。^{[65]-[66]}

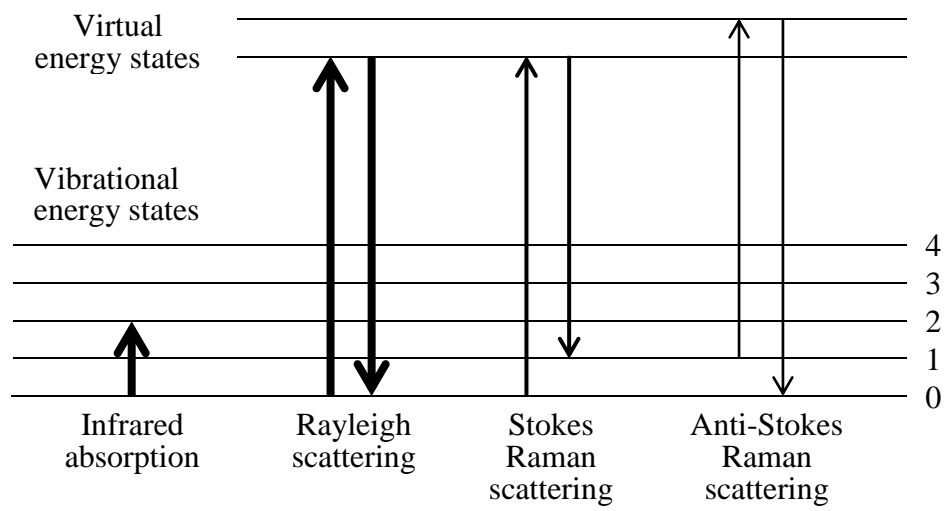


圖 2-3-1 拉曼效應能階圖

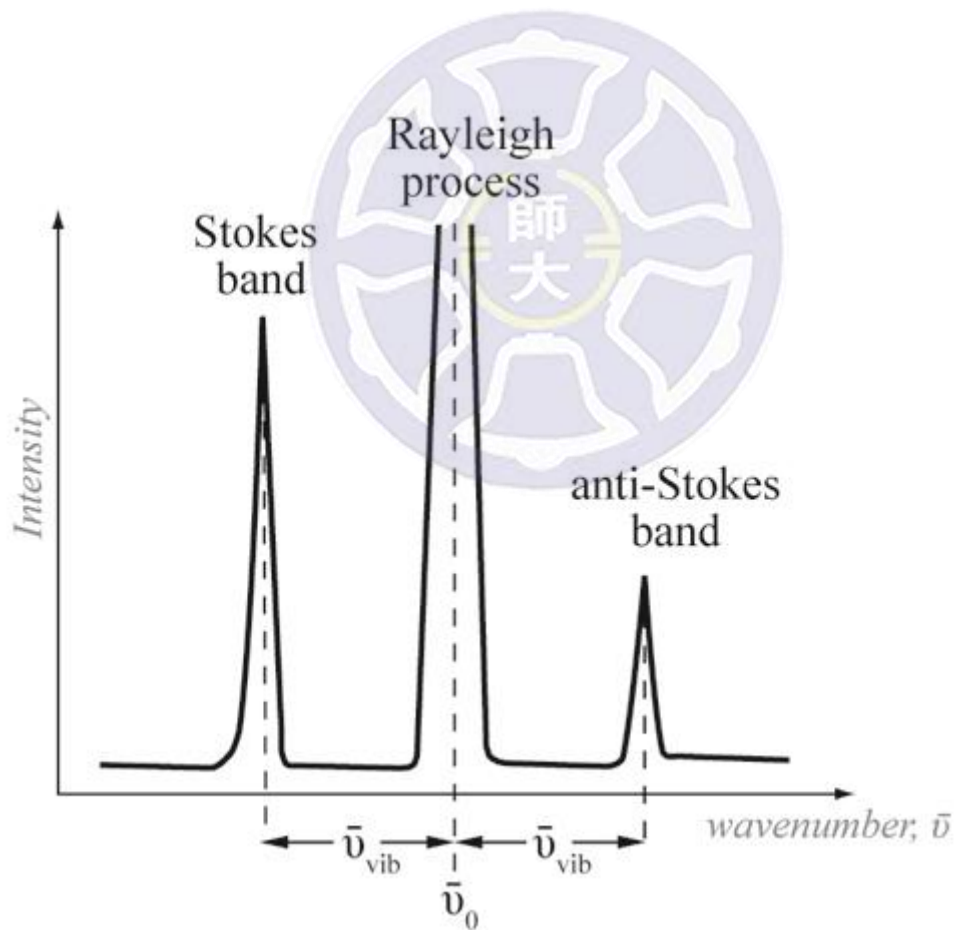


圖 2-3-2 雷利散射和拉曼散射的示意圖

2-4 LabVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench)

2-4-1 LabVIEW 之基本認識

LabVIEW 全名為實驗室虛擬儀器專案平台，是一種圖控程式語言 (graphic-based programming language)^{[67][68]}，即以圖示 (icon) 來簡化程式語言的程式碼，適合不具程式語言能力的人或是害怕電腦程式的人。

此圖控程式語言與傳統程式語言之不同點在於程式流程採用「資料流」之概念打破傳統之思維模式，使得程式設計者在流程圖構思完畢的同時也完成了程式的撰寫，取代文字式的程式撰寫方式。

LabVIEW 是在 1986 年，由傑夫·考度斯基 (Jeff Kodosky) 在蘋果電腦上發表。LabVIEW 最初的發展目標是採用虛擬儀表 (Virtual Instrument) 的概念，使用者可在電腦上設計簡易的人機介面 (front panel) 以控制各項儀器設備，搭配「資料流」的概念設計程式流程，達到自動化作業的目的，至今轉變成為一種逐漸成熟的高階程式語言。

2-4-2 LabVIEW 的用途^{[69][70]}

資料呈現 (data presentation)：將大量的數據以各類圖表呈現出來，而且使用 LabVIEW 的優點是可以建立同一模式的圖形，並使用放大 (Zoom-in) 及縮小 (Zoom-out) 的功能來觀看其微觀或巨觀的變化。此外還可建立 log 檔，記錄所有的檔案執行情形，在 log 檔中，也可以使用放大及縮小的功能。

資料儲存 (data storage)：將所得的結果以想要的檔案格式儲存、輸出。

資料分析 (data analysis)：利用各類數學運算或統計分析將結果呈現出來。而使用 LabVIEW 的優點是計算公式都變成圖示，簡單易學，並可將自己撰寫的計算公式程式製作成次程式 (sub-virtual instrument)，方便未來使用。

訊號擷取 (signal acquisition)：擷取各類訊號，包括人體的生醫訊號。使用商用軟體去擷取訊號，費用較為昂貴，且可能須修改才能適合自己使用。若使用 LabVIEW 撰寫程式則可節省經費，並可訓練學生之邏輯思考。

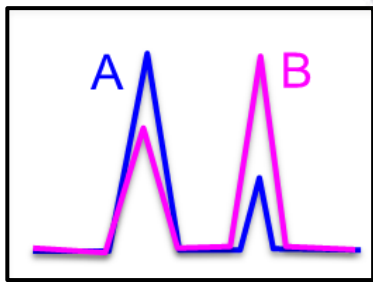
環境控制 (serial instrument control)：以虛擬的介面控制實驗室的儀器。

第三章 藥品與實驗方法

3-1 LabVIEW 程式開發

3-1-1 相似度比對的邏輯運算

在程式中定義兩組圖譜的相似度，如圖 3-1-1 所示，A 圖譜為標準品，B 圖譜為對照圖。當 $(A \cap B)/(A \cup B) = 1$ 時，相似度為 100% ；當 $(A \cap B)/(A \cup B) = 0$ 時，相似度為 0% 。式 1 則是在此相似度分析程式中所使用的數學運算，將兩圖譜的差異除以兩圖譜相加會得到在 0 至 1 的差異值，之後再用 1 減去差異值即可得到相似度的值。



$$\frac{A \cap B}{A \cup B} = 1 \quad \text{相似度：100\%}$$
$$\frac{A \cap B}{A \cup B} = 0 \quad \text{相似度：0\%}$$

圖 3-1-1 LabVIEW 程式開發過程 (一)

$$\text{相似度} = \left[1 - \left(\frac{A - B}{A + B} \right) \right] \% \quad \text{式一}$$

3-1-2 相似度比對程式開發

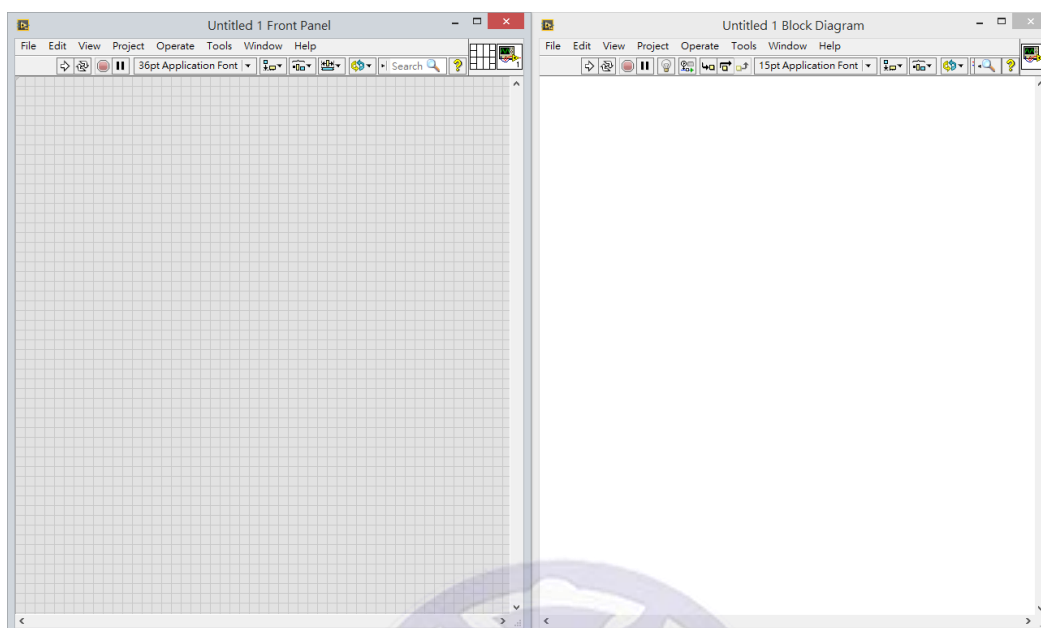


圖 3-1-2 LabVIEW 程式開發過程 (二)

圖 3-1-2 為 LabVIEW2014 人機介面，右區為撰寫程式區，左邊為操作面板。程式撰寫過程分別詳述如下。

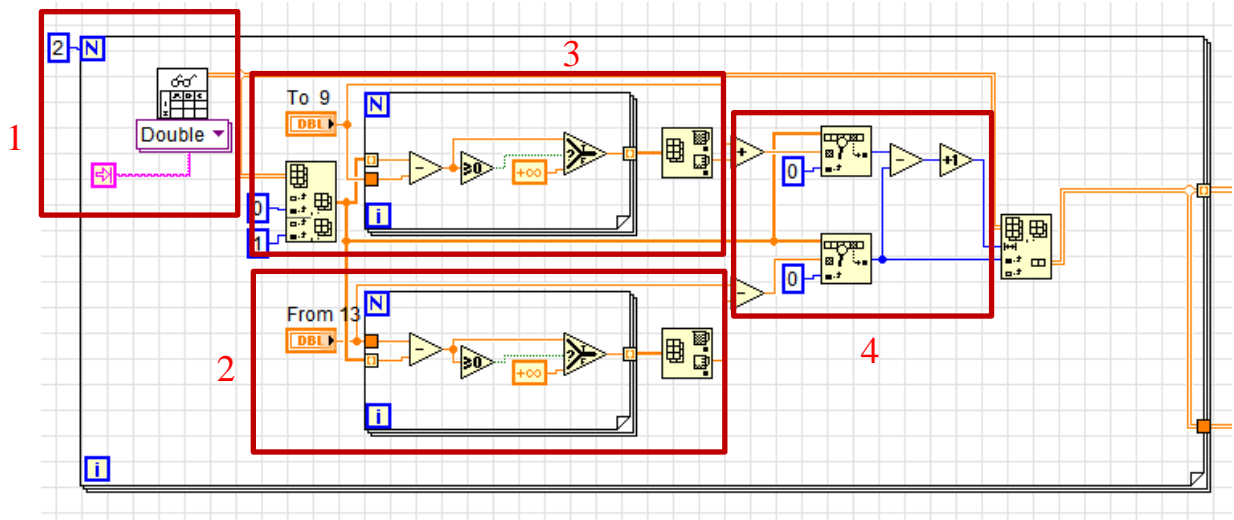


圖 3-1-3 LabVIEW 程式開發過程 (三)

首先是選擇圖譜進行相似度比較的範圍。

1. 首先是選取要比較的兩張圖，並以 txt 檔的形式輸入。
2. 再來是尋找所輸入的 FROM 值，及所選範圍的起始值，但是檔案中不一定會有所要尋找的數值，故必須選擇和其相近的值。那在這裡的做法是將起始值和圖譜的 X 數列全部相減，小於零的值轉換成無限大後，再尋找 X 軸的最小值，之後將起始值減去此最小值，即可得到原本的值。此值小於或等於起始值。
3. 與 TO 值，即終點值相近的值以類似方法尋找，將圖譜的 X 數列和終點值相減，小於零的值轉換成無限大後，再尋找 X 軸的最小值和終點值相加，即可得到原本的值。此值會大於或等於 TO 值。
4. 再 2、3 步驟找到的兩個值帶回去圖譜 X 數列，找其數據點，並將兩個值中間的 X、Y 軸數據點取出，得到一個新的圖譜。

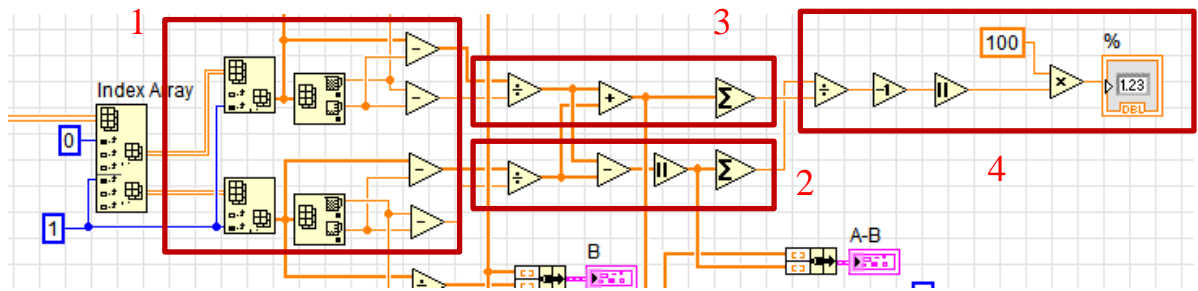


圖 3-1-4 LabVIEW 程式開發過程 (四)

再來是對圖譜數據進行數學運算的部分。

1. 將新的兩個圖譜的 Y 數列分別取出進行歸一化。首先將 Y 數列減去其最小值後得到新的 Y 數列，如圖 3-1-5 所示，這是為了去除底下的雜訊，得到的新的 Y 數列再除以其最大值，就會得到一個 Y 值在 0 到 1 之間的數列。
2. 之後將兩個歸一化後的 Y 數列相減取絕對值後，把數列內的值加總起來。即將兩圖譜每個數據點的差異值相加。
3. 將兩個歸一化後的 Y 數列相加後，把數列內的值加總起來。
4. 將步驟 2 所得到的值除以步驟 3 所得到的值即為兩圖譜的差異度，故需 1 減其值即可得到相似度。

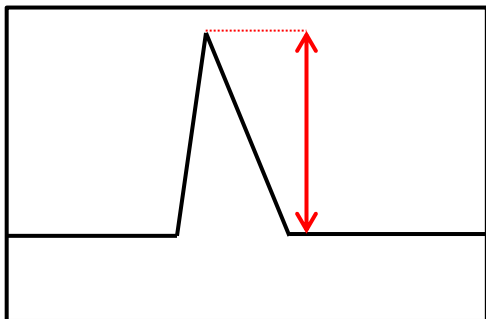


圖 3-1-5 LabVIEW 程式開發過程 (五)

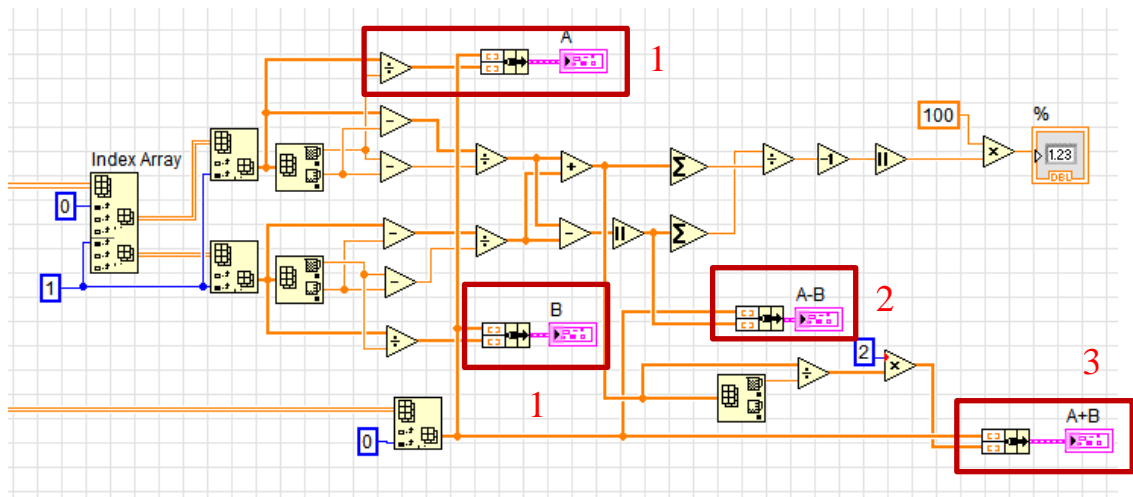


圖 3-1-6 LabVIEW 程式開發過程 (六)

再來是對圖譜做圖，使比較相似度時可以進一步確認兩圖譜和兩者相加、相減後的樣子。

1. 圖中 A、B 為兩圖譜的圖表，將做了歸一化後的兩圖譜呈現於程式中。
2. 圖中 A-B 的部分則為兩圖譜 Y 數列相減後所作的圖表。
3. 圖中 A+B 的部分則為兩圖譜 Y 數列相加後，再進行一次歸一化後所作的圖表。

3-1-3 相似度比對程式操作介面示意圖

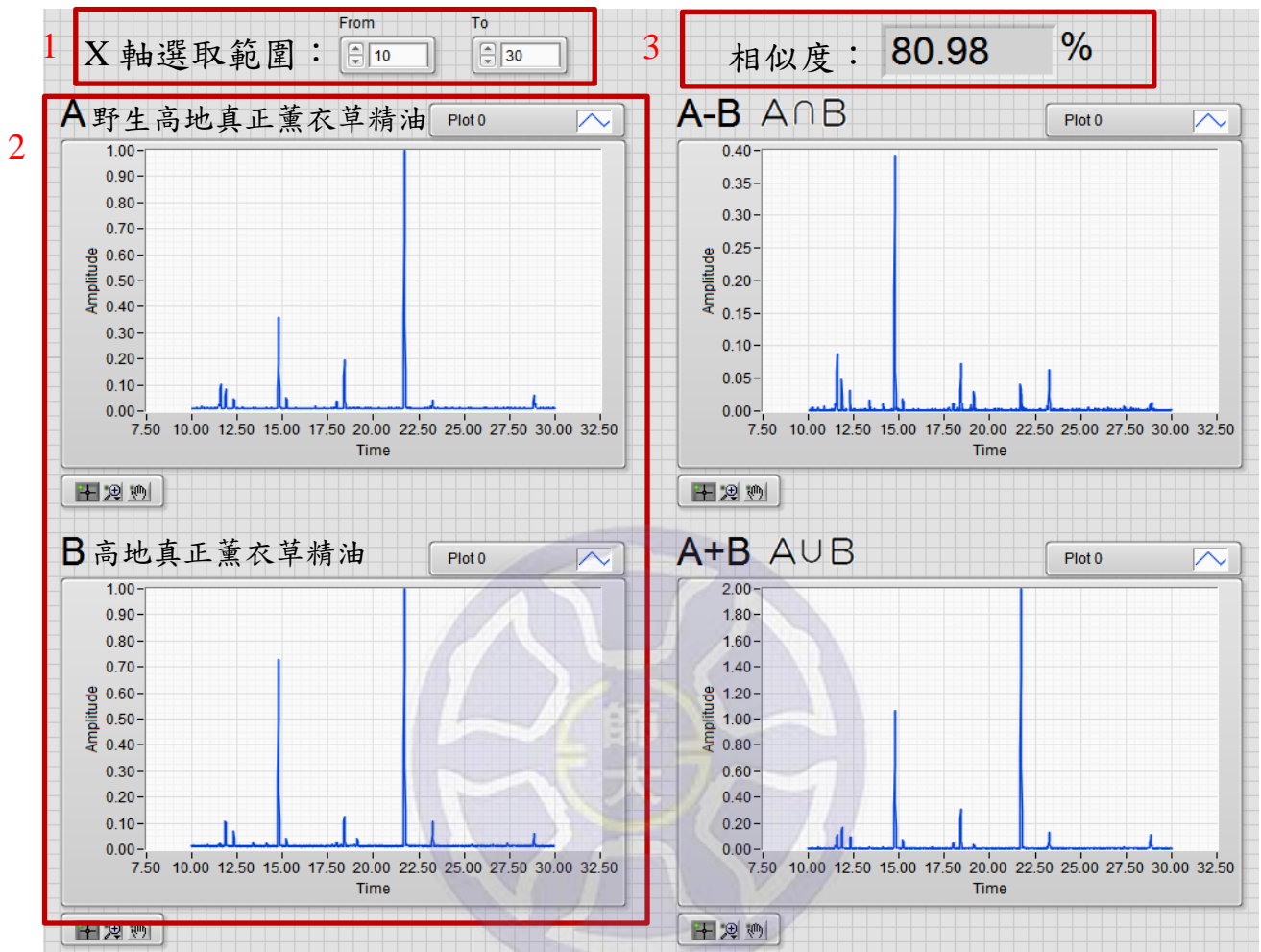


圖 3-1-7 相似度比對程式操作介面

圖中是相似度分析程式中的使用界面，在這裡先以薰衣草精油的氣相層析圖為例。

1. 首先先選擇要比較的 X 軸範圍，from 是起始值，to 是終點值。
2. 之後再選取要進行比較的 A 圖譜和 B 圖譜。
3. 得到一個值即為兩圖譜的相似度。

3-2 儀器及周遭設備列表

名稱	製造廠商	型號	規格及示意圖
氣相層析質譜儀			
氣相層析儀	Avondale, PA	Hewlett-Packard 6890 GC	
質譜儀	Avondale, PA	Hewlett-Packard 5972 MSD	
迴轉泵	EDWARDS	E2M2	
氣相層析毛 細管管柱	Agilent Technologies	DB-5MS	J&W, I.D. 0.25 mm, Length 30 m, Film 0.25 m
氬氣	豐明氣體公司	--	純度 99.999%
注射口墊片	Chromatograph y Research	211165	11 mm
汽化管	Agilent Technologies	5062-3587	Liner,splitless,sing le-taper, glswl, deact
GC 注射針	Hamilton	80300	701N 10ul SYR (26s/2''/2)
固相微萃取 固定器	SUPELCO	57330-U	

吸附纖維	SUPELCO	57310-U	65 μ m PDMS/DVB
拉曼光譜儀			
顯微式拉曼 光譜儀	RENISHEW	InVia Raman Microscope	
激發光源	--	二極體綠光雷射	最大輸出功率:53 mW 輸出波長:532 nm
其他			
LabVIEW	National Instruments	2014 版本	

3-3 樣品列表

3-3-1 市售薰衣草精油

類別	名稱	價位 (元/ 10 mL)
分 析 物	*AOC 真薰衣草精油	1800
	*喀什米爾真薰衣草精油	1400
	*FCC 真薰衣草精油	980
	*Hortus 真薰衣草精油	815
	Florihana 野生高地真正薰衣草精油	760
	Florihana 高地真正薰衣草精油	480
	Florihana 醒目薰衣草精油	340
	Florihana 穗花薰衣草精油	400
	Florihana 頭狀薰衣草精油	540
	夜市買的薰衣草精油	300
溶劑	甲醇	--

*為吳昇鴻學長碩論所使用的薰衣草精油

3-3-2 百合花

類別	名稱	照片
分 析 物	粉香水百合	
	索邦妮百合	
	香水百合	
	巴卡蒂百合	

3-3-3 市售食用油

類別	名稱	價位 (元/L)
分 析 物	日清橄欖油	450
	王牌義多利橄欖油	409
	Oliviers&CO. 橄欖油	11000
	CIRIO 橄欖油	396
	OLITALIA 橄欖油	379
	苦茶油	--

3-4 樣品配置

市售薰衣草精油皆以甲醇稀釋 1000 倍，並取 1 μL 的液體體積打入 GC/MS 測定。

頂空固相微萃取採用百合花的花藥部分進行萃取，如圖 3-4-1 所示。



圖 3-4-1 索邦妮百合的花藥

第四章 結果與討論

4-1 市售薰衣草精油之比較與檢測

4-1-1 狹葉薰衣草精油之間的比較

A. 氣相層析質譜儀條件如下：

Inject temp : 250°C

Split mode : 30 mL/min

Delay time : 3 min

Oven temp program : 50°C hold 3 min, 3°C/min to 240°C hold 10 min

Carry gas : He

Flow rate : 1 mL/min

Ionization energy : 70 eV

Ion source temp : 240°C

Column : DB-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm)

MS range : 35~500

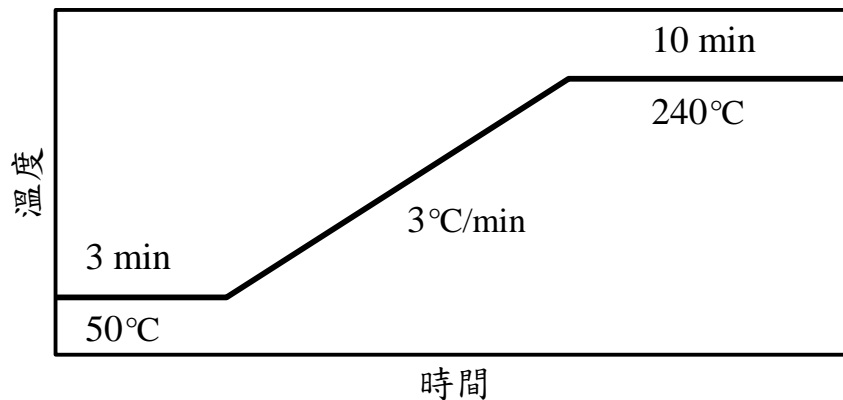


圖 4-1-1 氣相層析儀升溫過程

B. 薰衣草精油層析圖譜

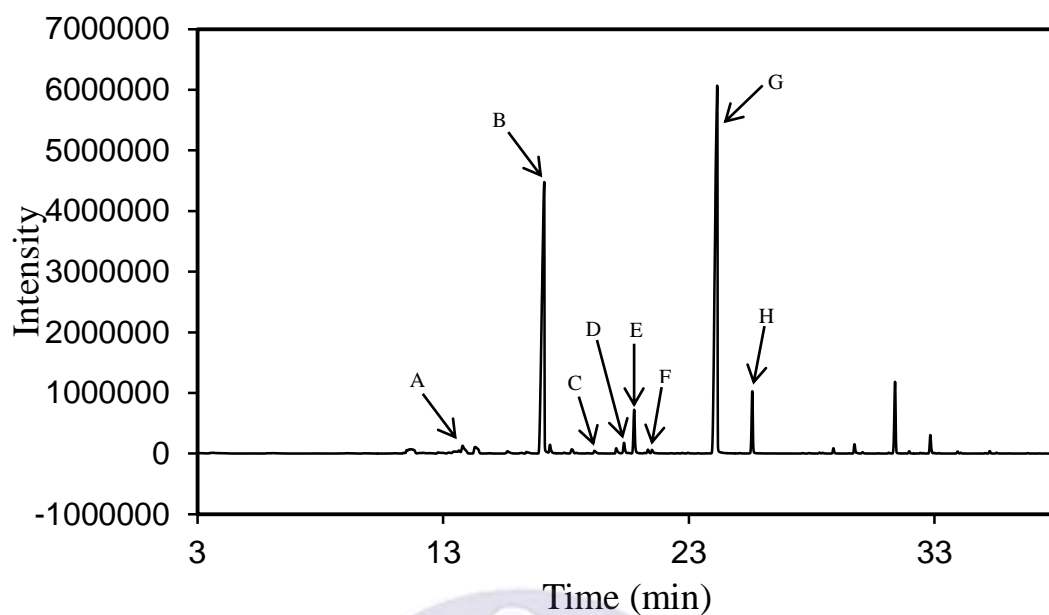


圖 4-1-2 AOC 薰衣草

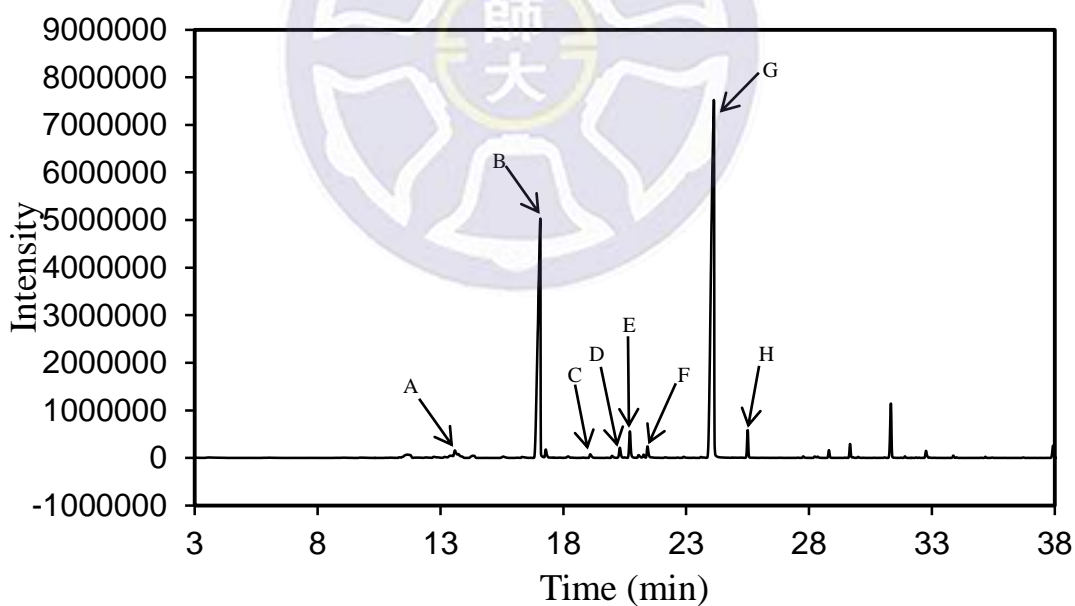


圖 4-1-3 喀什米爾薰衣草

A: 桉葉油醇 B: 芳樟醇 C: 樟腦 D: 龍腦 E: 4-松油醇

F: α -松油醇 G: 乙酸芳樟酯 H: 乙酸薰衣草酯

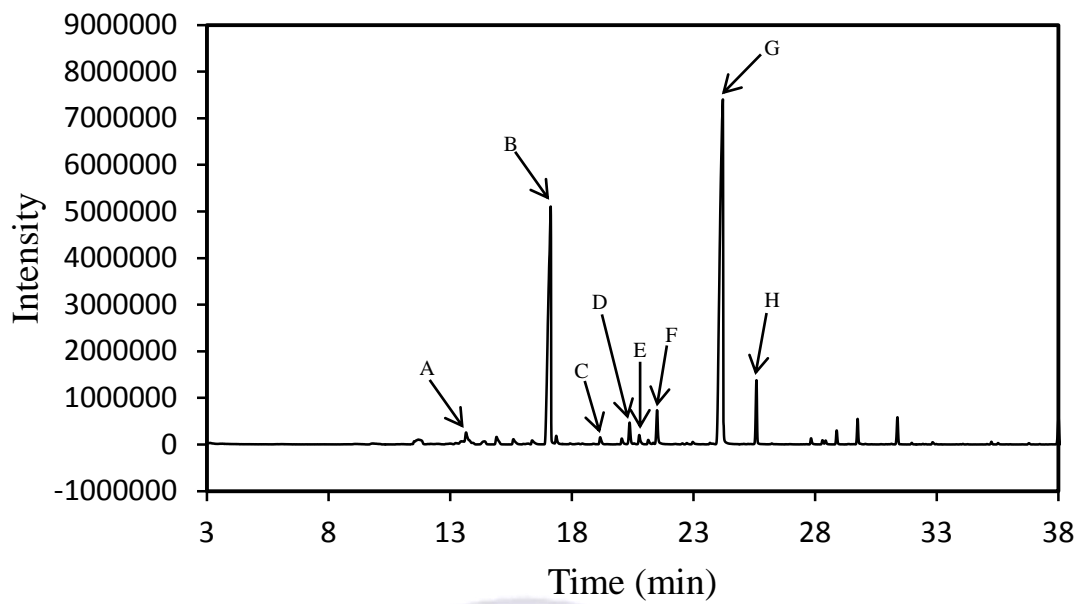


圖 4-1-4 FCC 薰衣草

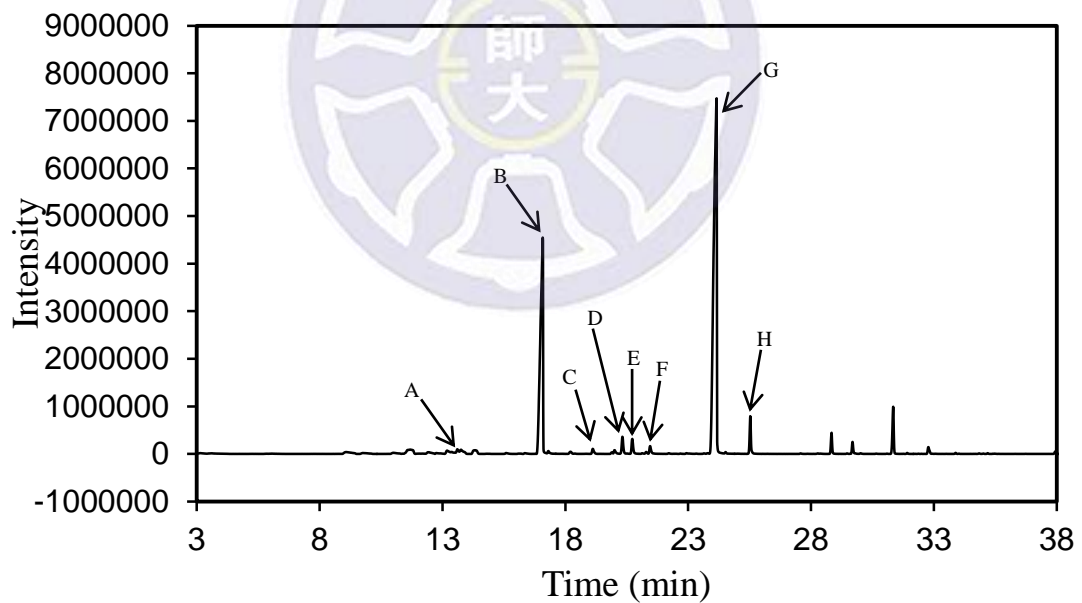


圖 4-1-5 Hortus 薰衣草

A: 桉葉油醇 B: 芳樟醇 C: 樟腦 D: 龍腦 E: 4-松油醇

F: α -松油醇 G: 乙酸芳樟酯 H: 乙酸薰衣草酯

C. 狹葉薰衣草精油之間的比較

表格 4-1-1 狹葉薰衣草精油之間的比較

商品名	AOC 真薰衣草精油	喀什米爾 真薰衣草精油	FCC 真薰衣草精油	Hortus 真薰衣草精油
層析圖相似度	100%	86.50%	81.62%	80.79%
每 10 毫升售價	1800 元	1400 元	980 元	815 元

在這裡要先對同一品種的薰衣草精油進行比較，以價位較高的 AOC 真薰衣草精油的氣相層析圖為標準圖譜，和其餘精油的圖譜做比對。如表格 4-1-1 所示，發現同品種的薰衣草精油相似度皆在 80% 以上，而且隨著價錢降低，相似度也下降。

4-1-2 不同品種薰衣草精油比較

A. 氣相層析質譜儀條件如下：

Inject temp : 250°C

Split mode : 30 mL/min

Delay time : 3 min

Oven temp program : 50°C hold 3 min, 3°C/min to 240°C hold 10 min

Carry gas : He

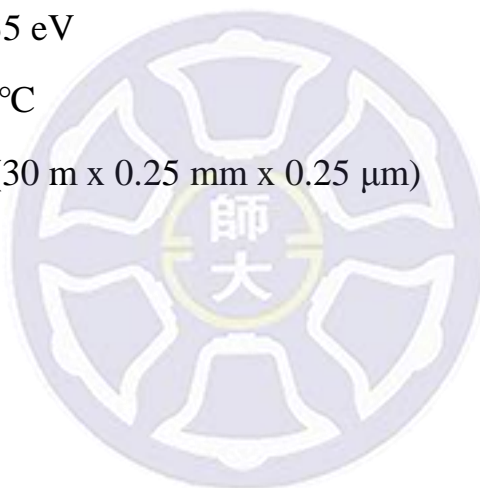
Flow rate : 1 mL/min

Ionization energy : 35 eV

Interface temp : 260°C

Column : DB-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm)

MS range : 40~400



B. 薰衣草精油層析圖譜

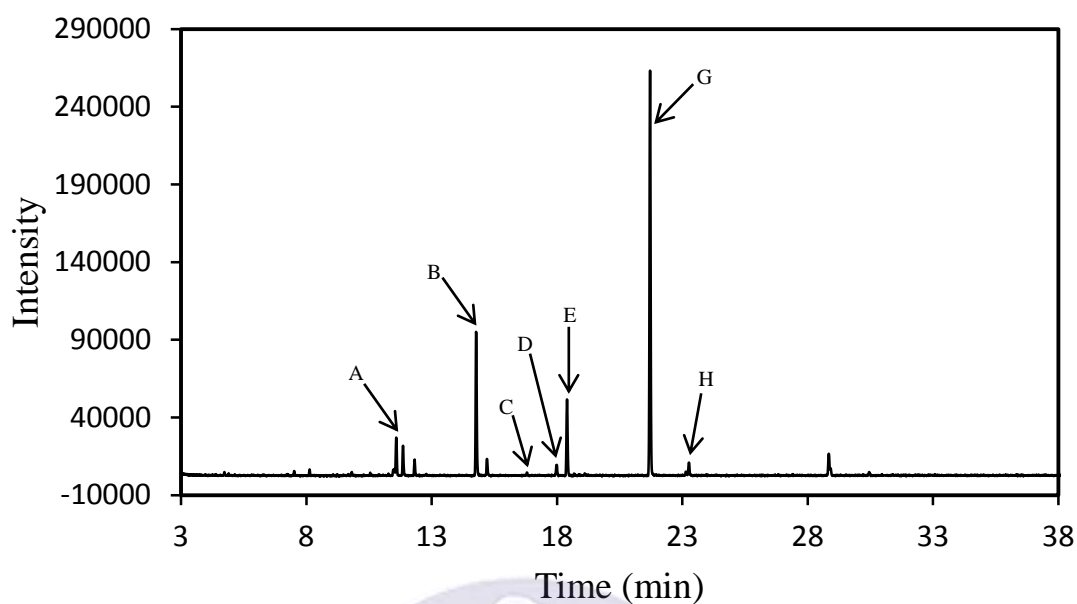


圖 4-1-6 野生高地真正薰衣草精油

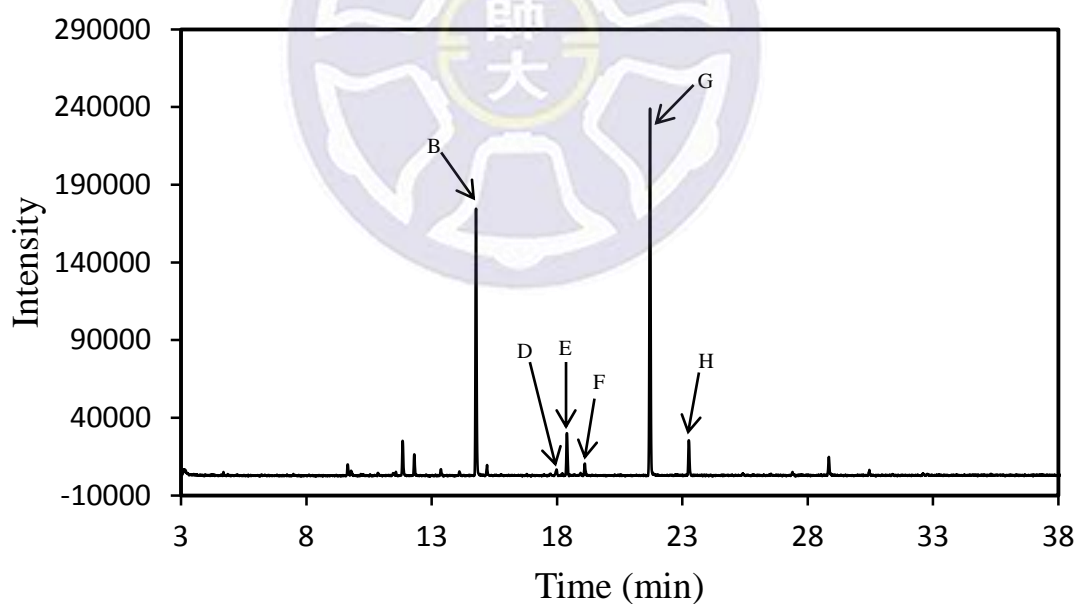


圖 4-1-7 高地真正薰衣草精油

A: 桉葉油醇 B: 芳樟醇 C: 樟腦 D: 龍腦 E: 4-松油醇

F: α -松油醇 G: 乙酸芳樟酯 H: 乙酸薰衣草酯

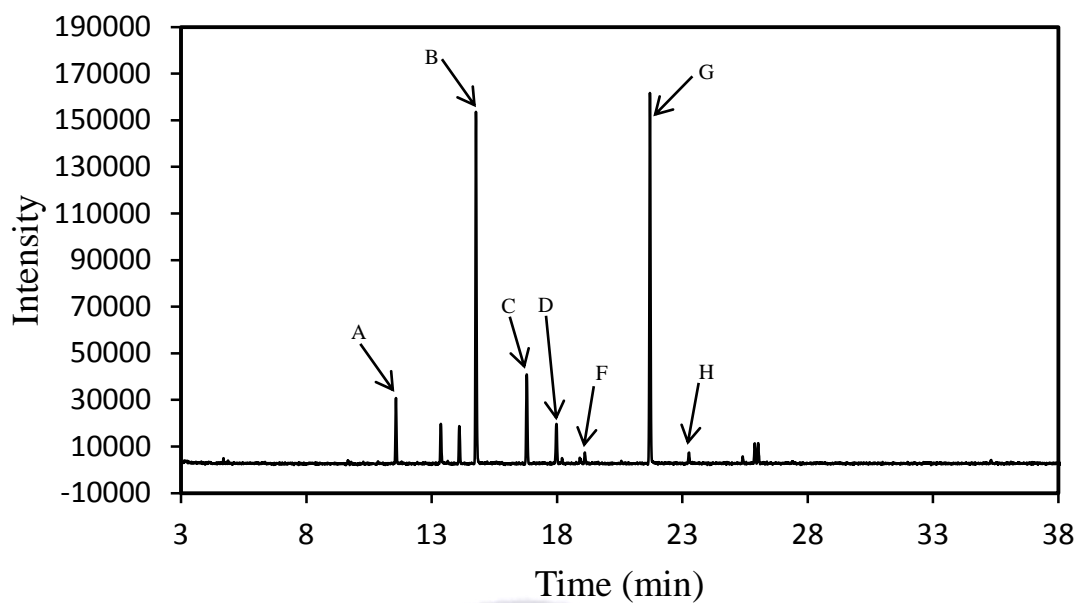


圖 4-1-8 醒目薰衣草精油

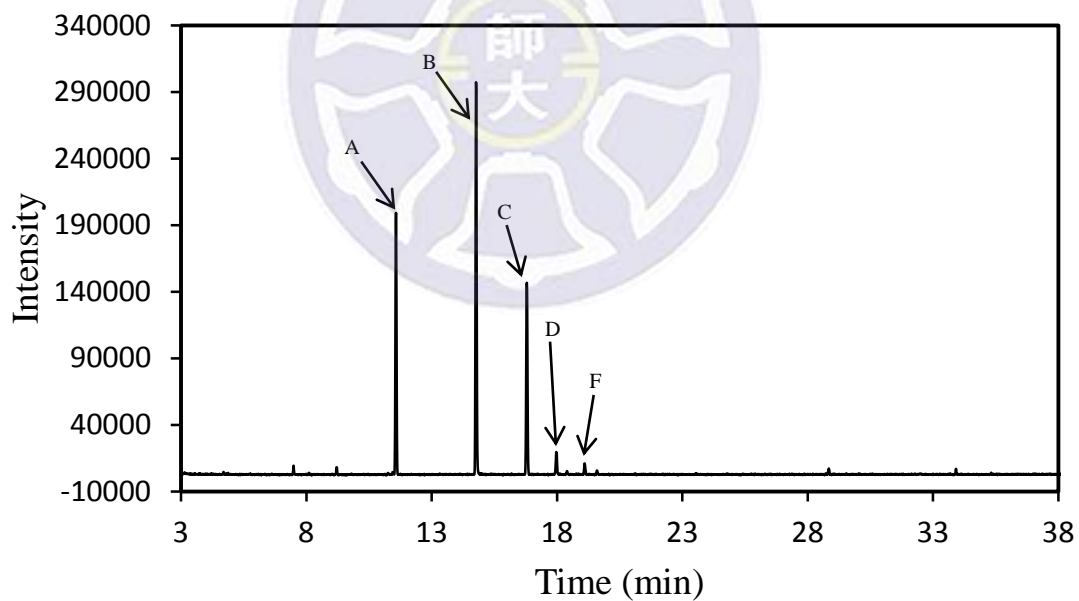


圖 4-1-9 穗花薰衣草精油

A: 桉葉油醇 B: 芳樟醇 C: 樟腦 D: 龍腦 E: 4-松油醇
 F: α -松油醇 G: 乙酸芳樟酯 H: 乙酸薰衣草酯

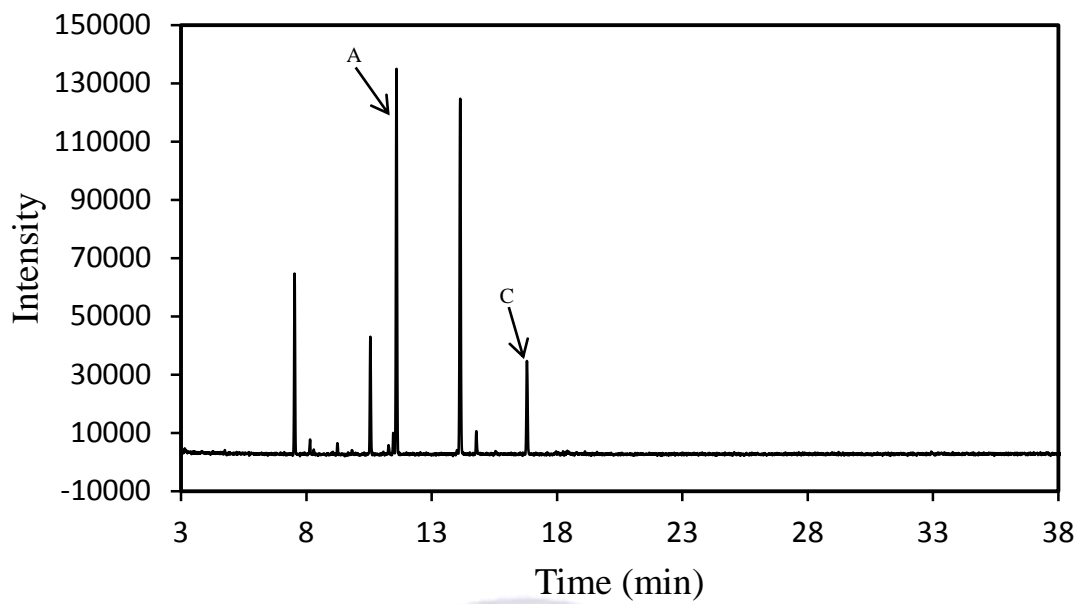


圖 4-1-10 頭狀薰衣草精油

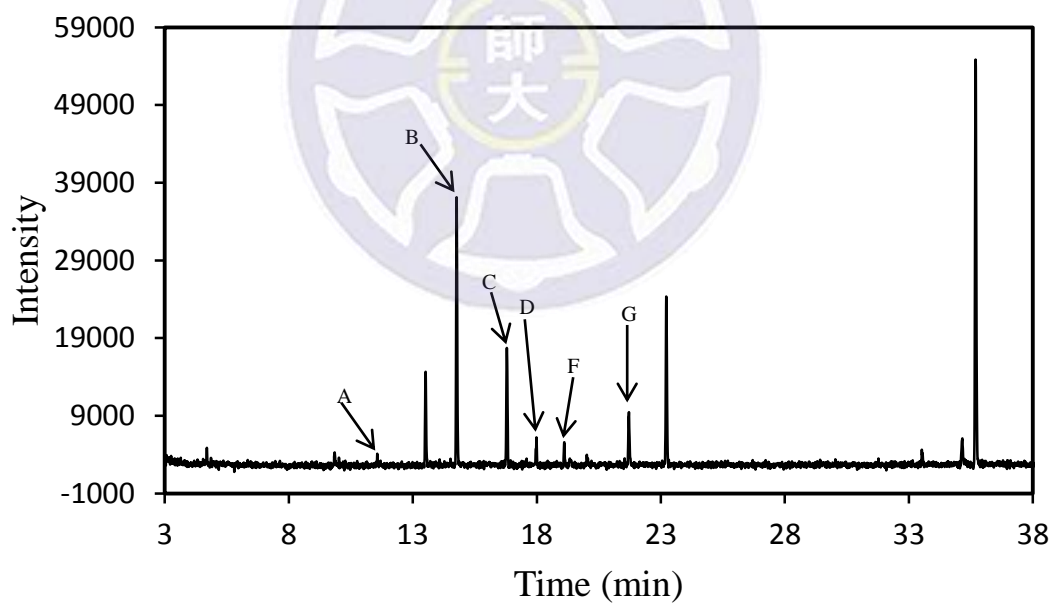


圖 4-1-11 夜市買的廉價薰衣草精油

A: 桉葉油醇 B: 芳樟醇 C: 樟腦 D: 龍腦 E: 4-松油醇

F: α -松油醇 G: 乙酸芳樟酯 H: 乙酸薰衣草酯

C. 不同品種薰衣草精油之間的比較

表格 4-1-2 不同品種薰衣草精油之間的比較

商品名	野生高地真正 薰衣草精油	高地真正 薰衣草精油	醒目 薰衣草精油	穗花 薰衣草精油	頭狀 薰衣草精油
品種	狹葉薰衣草	狹葉薰衣草	醒目薰衣草	寬葉薰衣草	頭狀薰衣草
層析圖 相似度	100%	81.03%	64.75%	44.70%	32.22%

接下來則是對不同品種的薰衣草精油進行比較，如表格 4-1-2 所示，在這裡一樣以價位較高的狹葉薰衣草精油為標準品，和其餘精油做比對，可以發現不同品種的薰衣草精油相似度都在 65% 以下。那在這裡比較特別的是，可以看到由狹葉薰衣草和寬葉薰衣草所雜交而成的醒目薰衣草，其比對後的相似度介於兩者之間。

4-1-3 薰衣草精油真偽的辨別

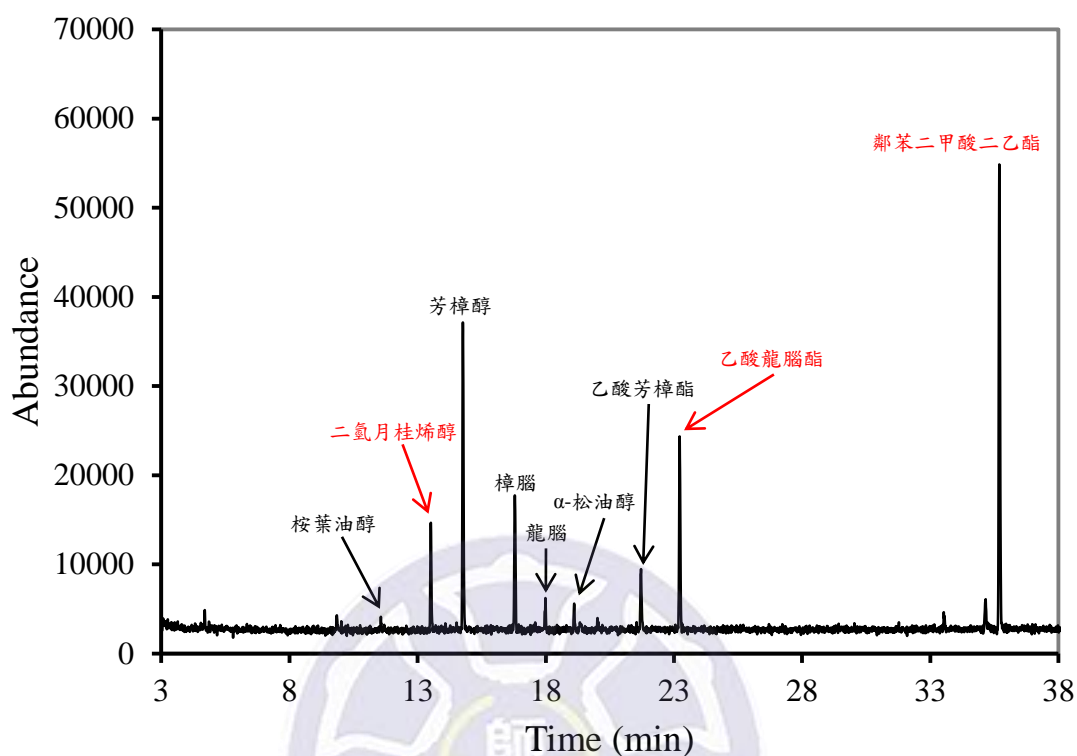


圖 4-1-12 廉價薰衣草精油氣相層析圖

薰衣草精油的真偽也可用這個程式來鑑別。圖 4-1-12 為在夜市買的未知品種的廉價精油層析圖，上面所標示的成分中，黑色的部分為薰衣草精油常見的成分，紅色的部分則為非常見成分。其中二氫月桂烯醇和乙酸龍腦酯是常用來增加香氣的化學成分，而鄰苯二甲酸二乙酯則是一種定香劑，可用來維持香氣散發的持久度。一般在蒸餾出來的精油中並不會看到這些成分。

表格 4-1-3 薰衣草精油真假的辨別

商品名	野生高地真正 薰衣草精油	高地真正 薰衣草精油	醒目 薰衣草精油	穗花 薰衣草精油	頭狀 薰衣草精油
品種	狹葉薰衣草	狹葉薰衣草	醒目薰衣草	寬葉薰衣草	頭狀薰衣草
與廉價的薰衣草精油層析圖比較的相似度	27.91%	34.67%	47.01%	34.99%	33.25%

之後以廉價精油的氣相層析圖和其他常見品種的薰衣草精油相比，發現相似度都低於 50% 以下，這是因為夜市買的精油不純，內含有許多額外添加的成分，故相似度較低。

4-2 頂空固相微萃取法

4-2-1 實驗條件

頂空固相微萃取條件：

Extraction temp : 70°C

Extraction time : 40 min

Desorption time : 5 min

氣相層析質譜儀條件：

Inject temp : 250°C

Split mode : The splitless time was 1 min.

Oven temp program : 70°C, 5°C/min to 250°C hold 3 min

Carry gas : He

Flow rate : 1 mL/min

Ionization energy : 35 eV

Interface temp : 260°C

Column : DB-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm)

MS range : 40~400

4-2-2 條件最佳化

A. 升溫程序最佳化

表格 4-2-1 最佳化實驗過程之升溫程序

A	70°C, 5°C /min to 250°C hold 3 min.
B	70°C, 8°C /min to 250°C hold 3 min.
C	70°C, 10°C /min to 250°C hold 3 min.

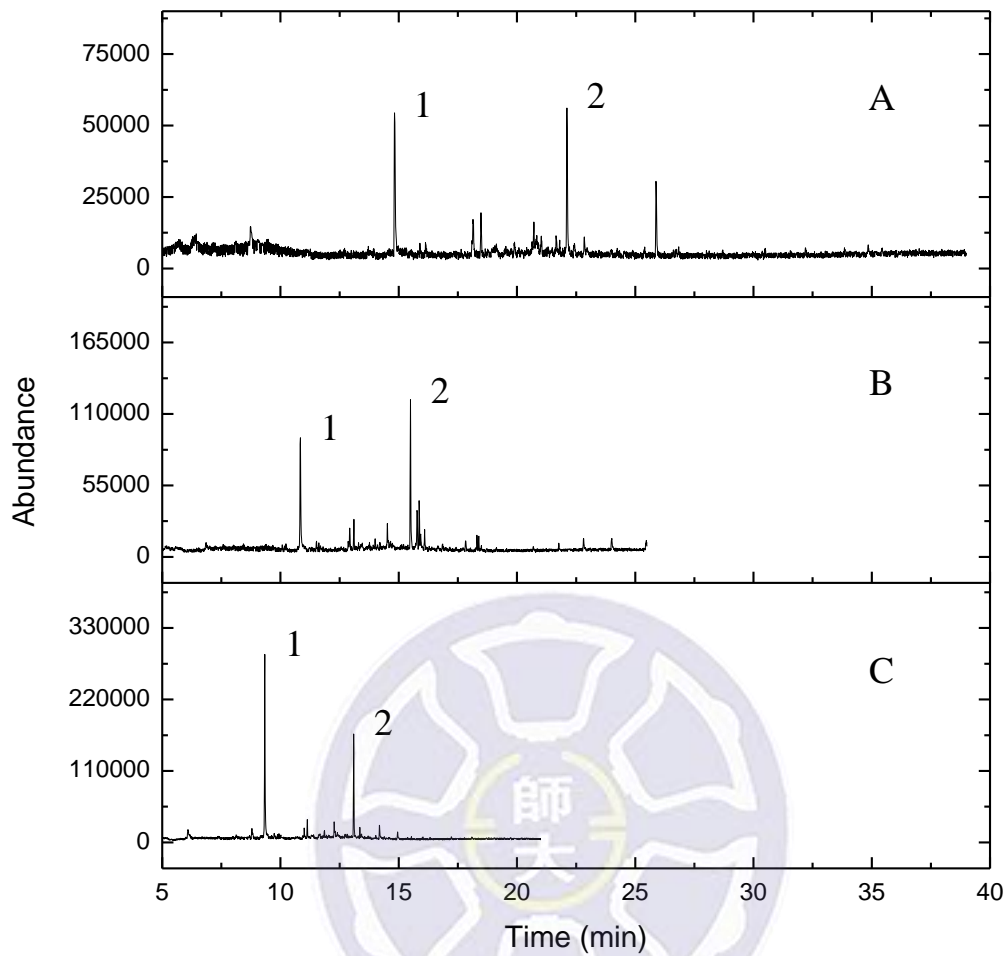


圖 4-2-1 不同升溫過程的百合花花藥層析圖（萃取溫度：50°C；
 萃取時間：60 min；分析物：索邦妮百合花花藥）

在這裡改變其升溫速度，分別為 5°C/min、8°C/min、10°C/min，
 可得到三個圖譜 A、B、C，可以看到 A 圖譜的分離效果最好，故選
 擇此升溫程序作為最佳化。

B. 萃取溫度最佳化

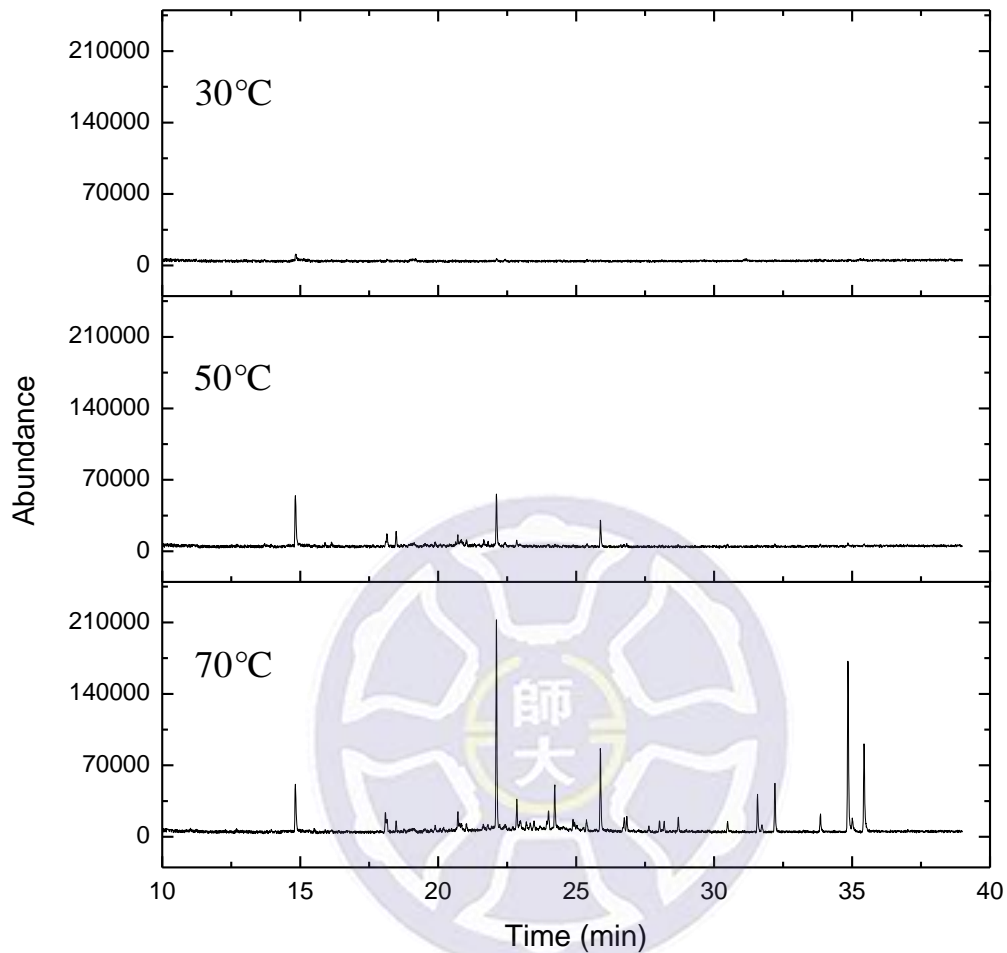


圖 4-2-2 不同萃取溫度的百合花花藥層析圖(萃取時間:60 min; 升溫程序:70°C, 5°C /min to 250°C hold 3 min.; 分析物:索邦妮百合花花藥)

再來是對萃取溫度的最佳化，在這裡分別進行 30、50、70 度 C 的萃取溫度實驗，由層析圖可以發現，70°C 萃取效果最好，故選擇此為最佳萃取溫度。

4-2-3 百合花藥香味比較

A. 百合花藥層析圖

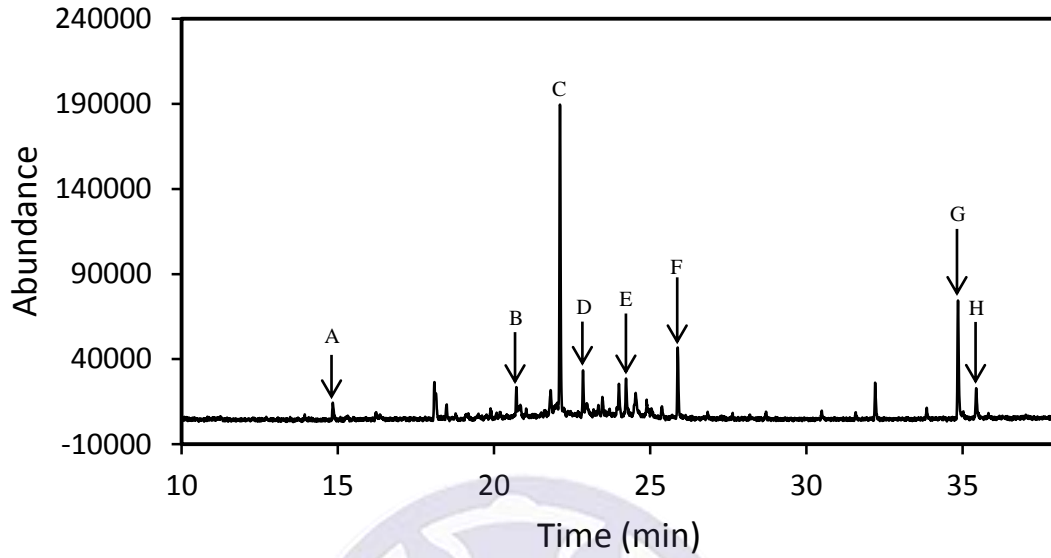


圖 4-2-3 粉香水百合

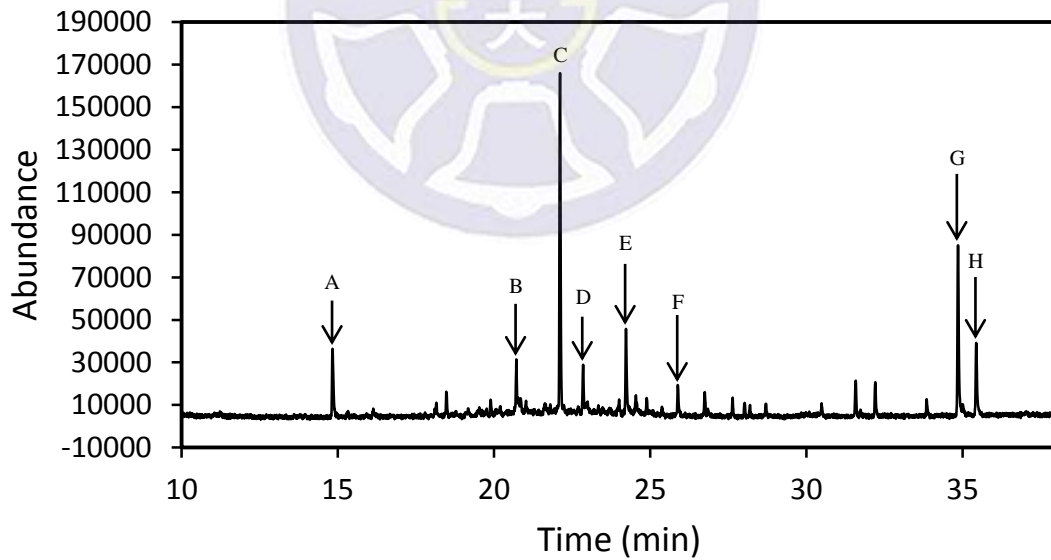


圖 4-2-4 索邦妮百合

A: 異丁香酚 B: 十六烷 C: 苯甲酸苄酯 D: 十九烷 E: 柳酸苄酯

F: 鄰苯二甲酸丁基苯酯 F: 二十二烷 G: 二十四烷

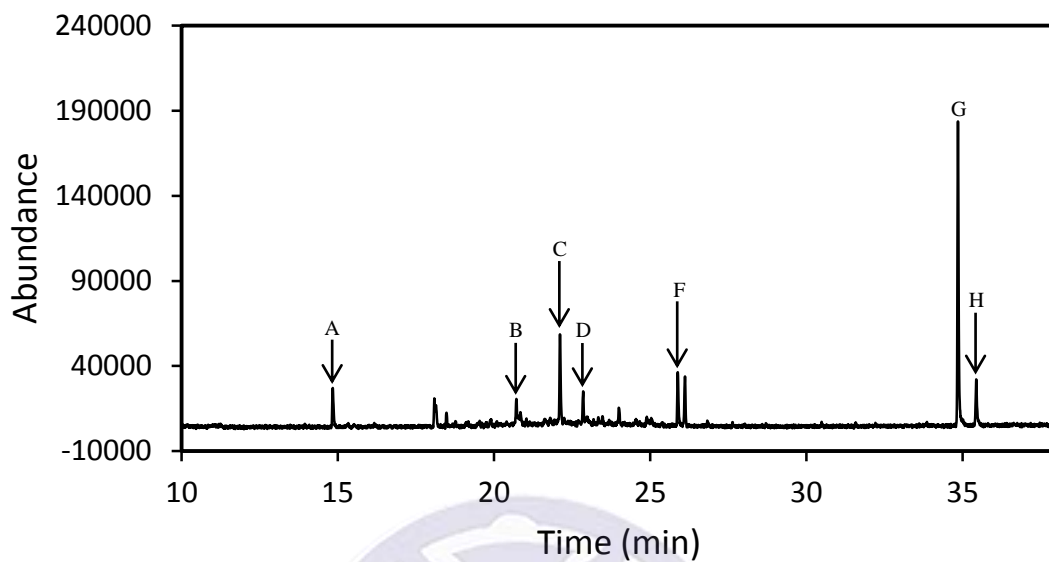


圖 4-2-5 香水百合

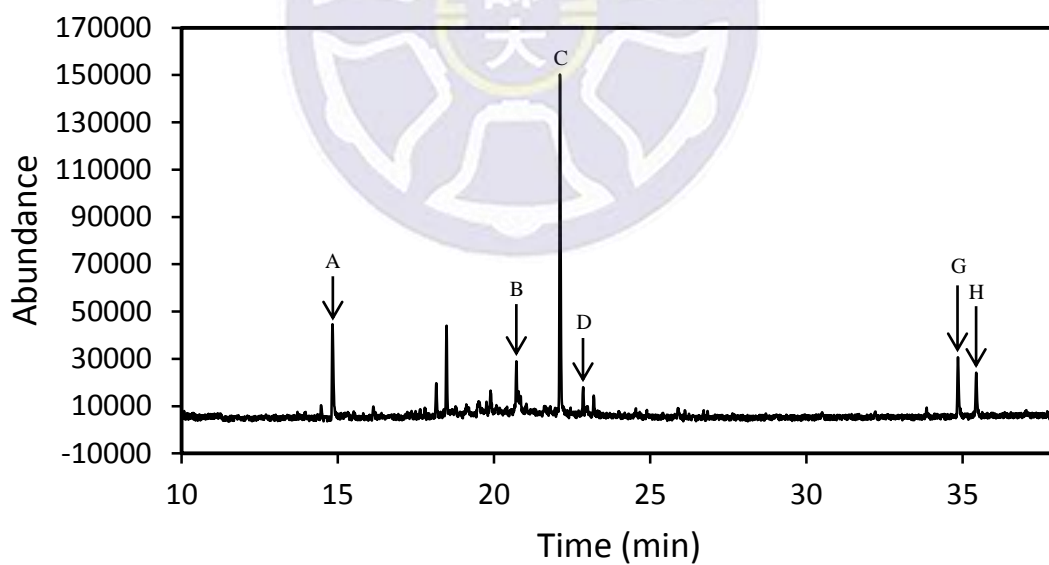


圖 4-2-6 巴卡蒂百合

A: 異丁香酚 B: 十六烷 C: 苯甲酸苄酯 D: 十九烷 E: 柳酸苄酯
 F: 鄰苯二甲酸丁基苄酯 F: 二十二烷 G: 二十四烷

B. 不同百合花花藥香味相似度的比較

表格 4-2-2 百合花花藥香味相似度

花名	粉香水百合	索邦妮百合	香水百合	巴卡蒂百合
光譜相似度	100%	81.91%	77.05%	78.98%

在這裡對百合花的花藥香味進行比對，結果發現百合花的相似度都在 75% 以上。



4-3 食用油的拉曼光譜比較

4-3-1 市售橄欖油相似度的比較

A. 橄欖油拉曼光譜圖

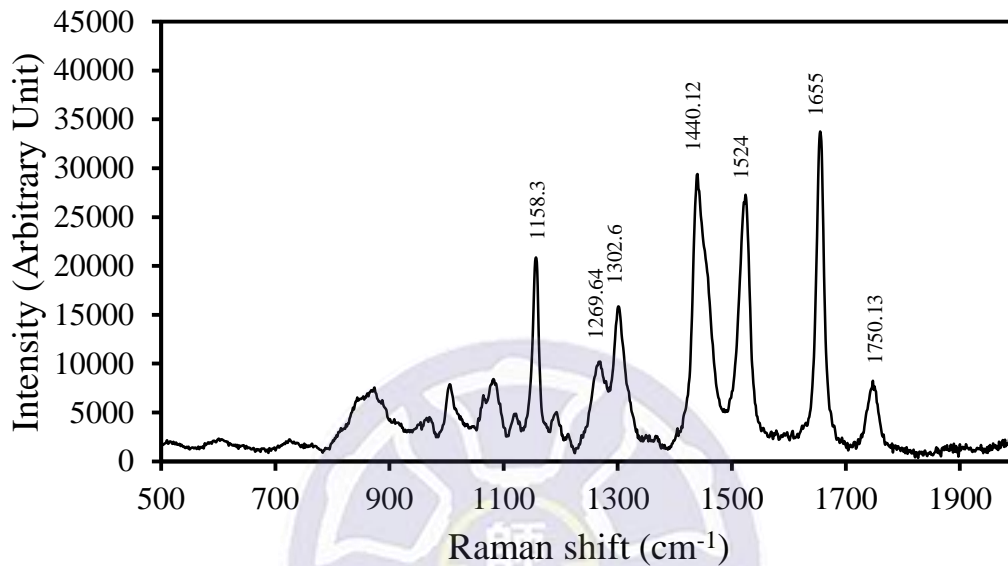


圖 4-3-1 日清橄欖油

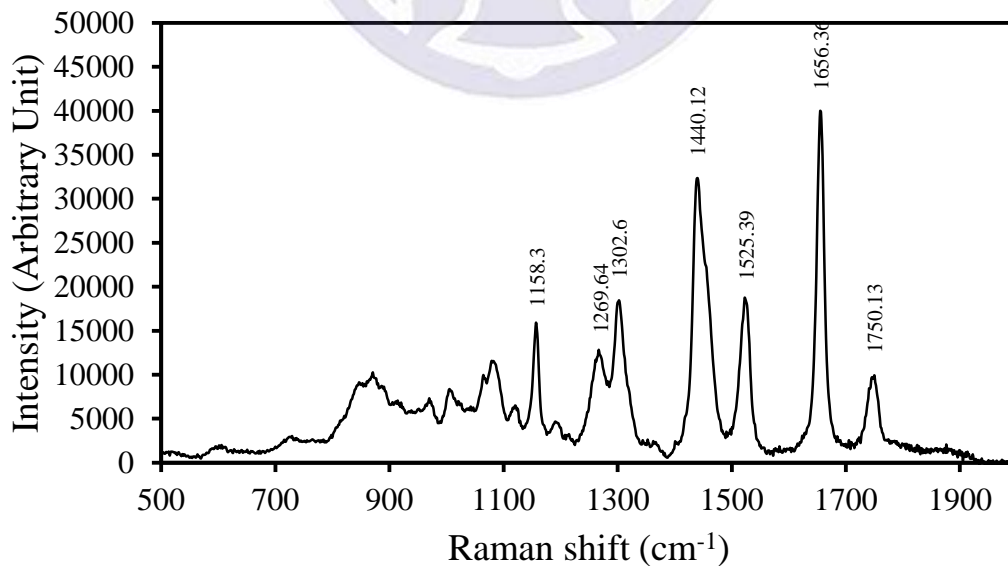


圖 4-3-2 王牌義多利橄欖油

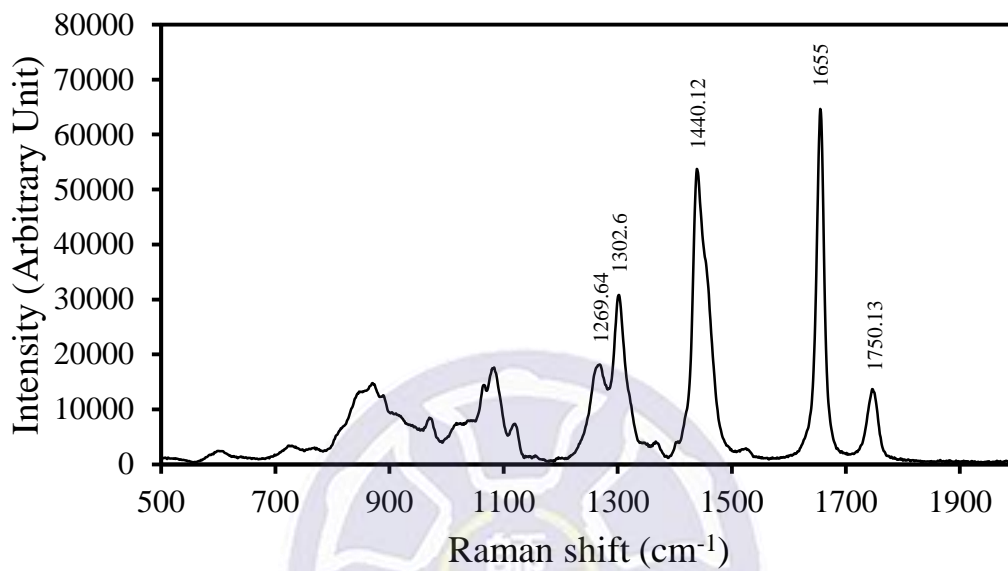


圖 4-3-3 O&CO 松露橄欖油

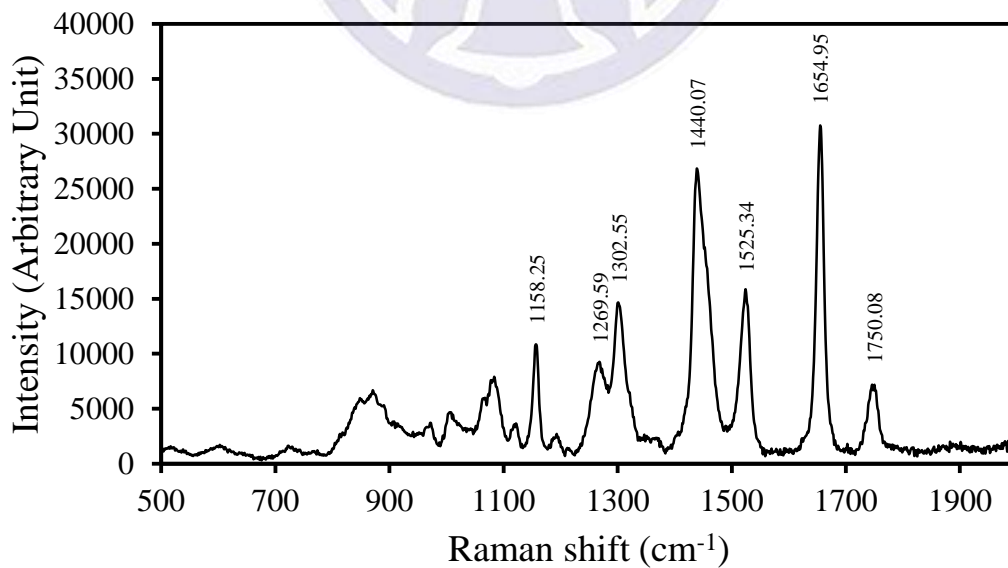


圖 4-3-4 CIRIO 義大利橄欖油

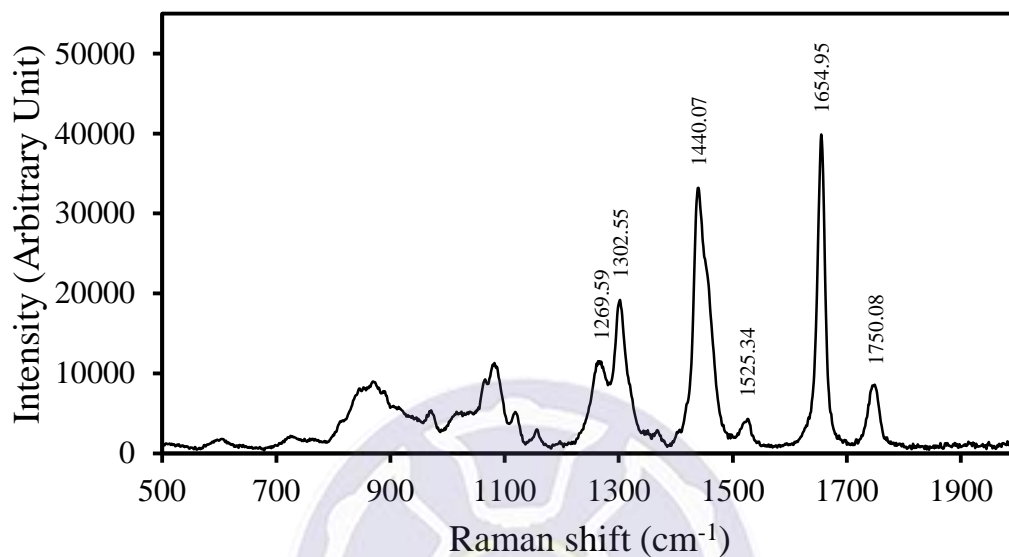


圖 4-3-5 OLITALIA 義大利橄欖油

表格 4-3-1 橄欖油的拉曼特徵峰

Wavenumber (cm ⁻¹)	Molecule/group	Vibrational mode
1750	RC=OOR	C=O stretching
1655	<i>cis</i> RHC=CHR	C=C stretching
1525	RHC=CHR	C=C stretching
1440	-CH ₂	C-H bending (scissoring)
1302	-CH ₂	C-H bending (twisting)
1269	<i>cis</i> RHC=CHR	=C-H bending (scissoring)
1158	-(CH ₂) _n -	C-C stretching

B. 不同橄欖油相似度比較

表格 4-3-2 不同橄欖油相似度比較

商品名	日清	王牌 義多利	CIRIO	OLITALIA	Oliviers&C O.(義大利 極品白松露 橄欖油)
產地	西班牙	義大利	義大利	義大利	義大利
光譜 相似度	100 %	95.16%	95.14%	86.68%	60.56%
每公升售 價	450 元	409 元	396 元	379 元	11,000 元

再來是比較各種市售橄欖油，使用程式進行相似度的評估。如表格 4-3-2 所示，在這裡選擇日清純橄欖油作為參考圖譜，和其餘橄欖油做比對。發現高價格樣品相似度較高，低價格相似度較低，但都在 85% 以上。而最貴的松露橄欖油則因為添加松露只得 60.56% 的相似度。

4-3-2 新油與舊油光譜相似度

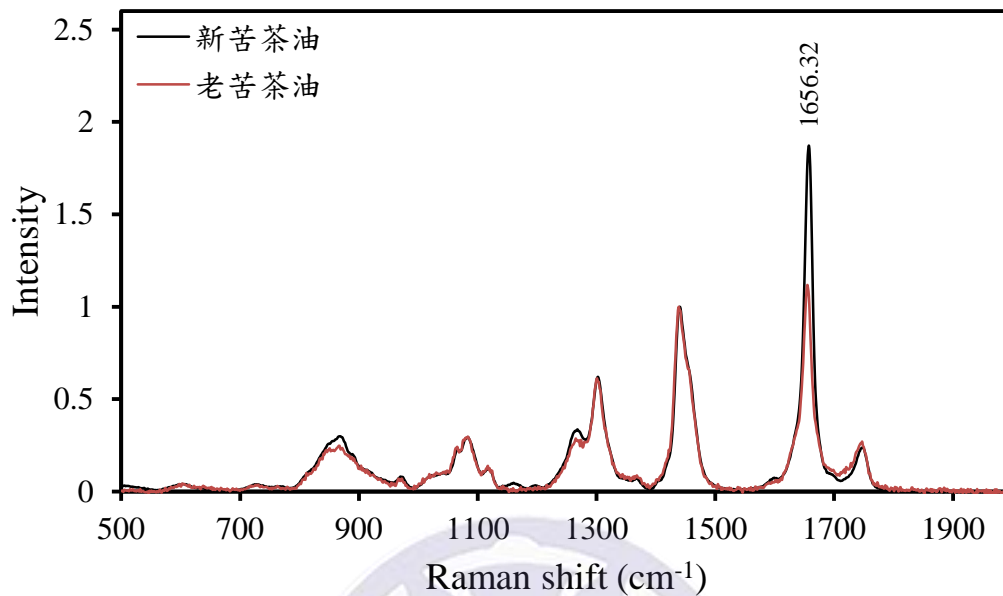


圖 4-3-6 新、舊苦茶油的比較

新、舊油也可用此程式進行比較，以此觀察油品有無變質。在這裡以 1440 cm^{-1} 的譜峰為標準對拉曼光譜做歸一化，由上圖可以發現，放置一年後的苦茶油和新鮮苦茶油相比， 1657 cm^{-1} 譜峰下降，此為 $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動，這是因為氧化反應使油脂的雙鍵變成單鍵。相似度為 84.78% ，由此可知，放置一年未開封的油也會變質。

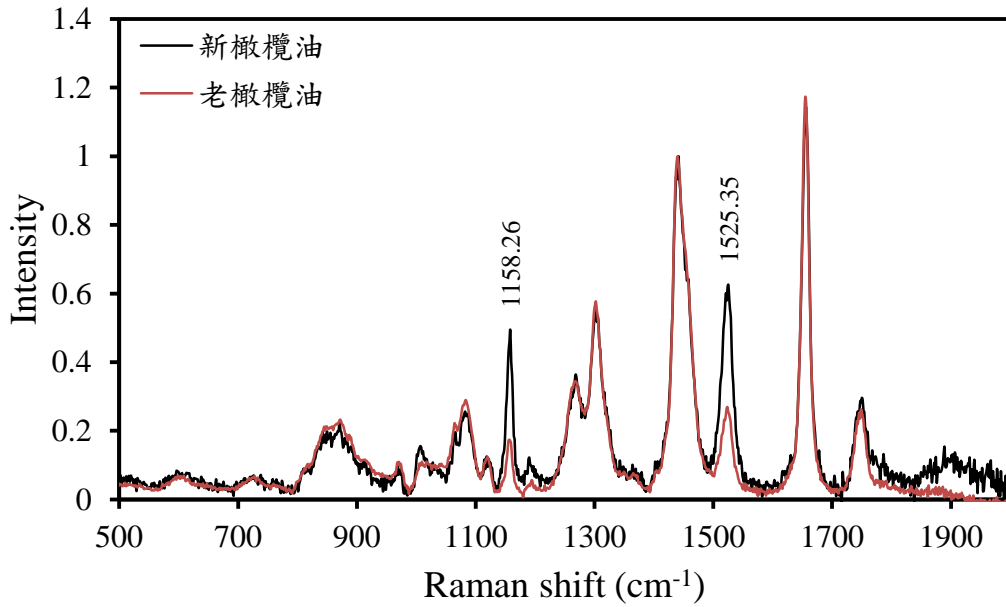


圖 4-3-7 新、舊橄欖油的比較

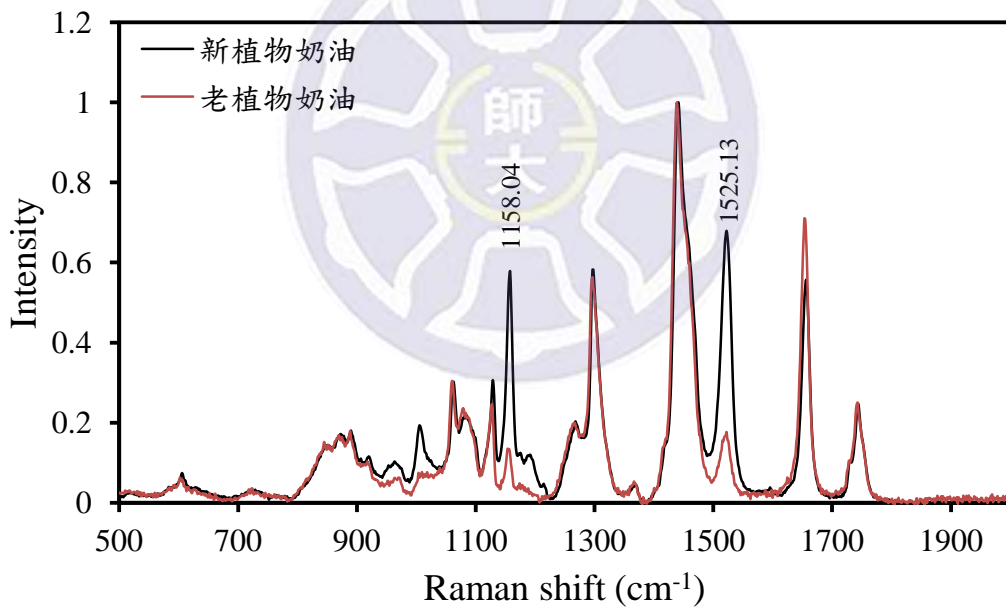


圖 4-3-8 新、舊植物奶油的比較

橄欖油和植物奶油新、舊的差別也可分別由圖 4-2-7 和圖 4-2-8 發現，放置一年後的油和新油相比， 1158 cm^{-1} 和 1525 cm^{-1} 的譜峰下降，兩者分別為 C-C 伸縮振動和 C=C 伸縮振動。

4-3-3 加熱 250°C 10 分鐘的油和未加熱的油之比較

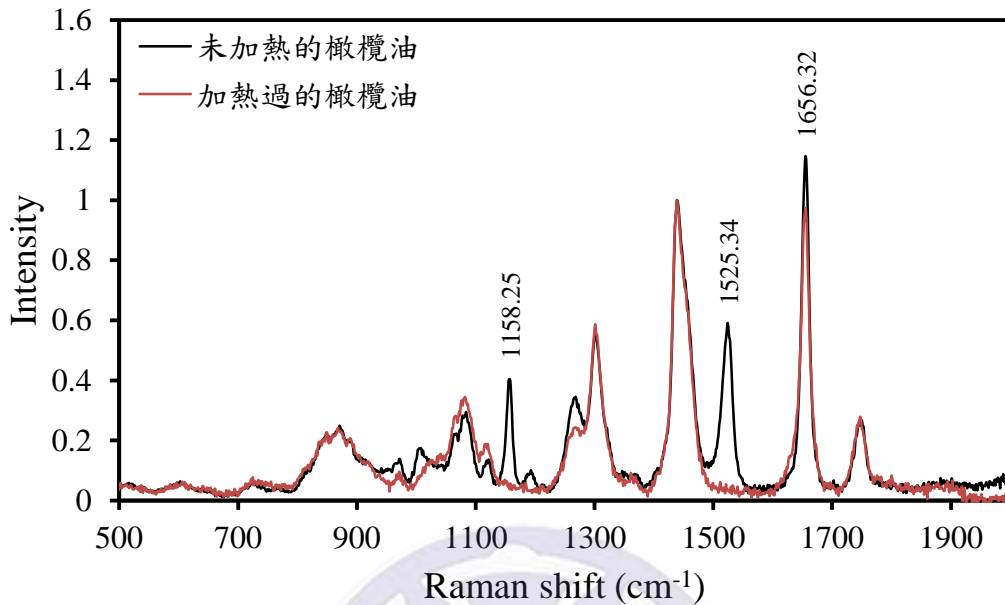


圖 4-3-9 加熱 250°C 10 分鐘的油和未加熱的油之比較

也可以用來比較加熱 250°C 10 分鐘的油和未加熱的油，發現為 C=C 伸縮振動的 1656 和 1525 cm⁻¹ 譜峰下降，為 C-C 伸縮振動的 1156 cm⁻¹ 譜峰消失了，這可能是因為高溫造成氧化反應加快，使雙鍵變成單鍵，且分解成一些分子量較小而揮發性較高的化合物。兩者的相似度為 80.20%，所以此程式也可以作為簡單辨別橄欖油有無使用過的依據。

第五章 結論

本實驗以 LabVIEW 電腦語言程式對層析圖譜與拉曼光譜進行圖譜比對，用來研究油品安全及摻偽篩的快速判讀。得到的結果如下：

1. 利用氣相層析質譜儀所得到的層析圖對市售薰衣草精油作比較，可以發現價位較高的薰衣草精油，經程式比對會有較高的相似度。而同品種的薰衣草，其精油的相似度也比不同品種的高。由狹葉和寬葉薰衣草雜交出來的醒目薰衣草，其精油層析圖的相似度也介於兩者之間。
2. 也可利用頂空固相微萃取配合 GC/MS 對花的香味進行分析，在這裡取花藥的部分作實驗，並比對其相似度，可以發現百合花的相似度都有在 75% 以上。
3. 利用拉曼光譜對市售食用油做比較，可以發現比較五種橄欖油，高價格樣品相似度較高，低價格相似度較低，但都在 80% 以上。而有添加松露的橄欖油其相似度則會低於 65%。新、舊油也可用此程式進行比較，以此觀察油品有無變質。發現放置一年後的舊油和新油相比，相似度都在 85% 以下。也可比較經過高溫油炸的油和未使用過的油，其相似度也都在 85% 以下，可以此作為辨別新、舊油的依據。

而自行開發的相似度比對程式的優、缺點如下：

優點：

1. 因是自行撰寫的程式，故可隨時修改程式添加所需要的功能，使之更加方便使用。
2. 可將相似度量化，得到兩圖譜的相似度，並可用相似度的值和其他對照圖譜進行比較。
3. 只需要輸入想要比較的範圍和圖譜的 txt 檔，即可快速比對得到結果，不需要繁雜的輸入過程。

缺點：

1. 在開發程式前須先熟悉 LabVIEW 軟體。
2. 一次只能比對兩張圖譜的相似度，無法像其他分析方法一次比對全部樣品。

参考文献

- [1] Cruces, M. P., Pimentel, E., & Zimmering, S. (2009). Evidence that low concentrations of chlorophyllin (CHLN) increase the genetic damage induced by gamma rays in somatic cells of *Drosophila*. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 679(1), 84-86.
- [2] Ferruzzi, M. G., & Schwartz, S. J. (2005). Thermal degradation of commercial grade sodium copper chlorophyllin. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(18), 7098-7102.
- [3] Harrisson, J., Levin, S. E., & Trabin, B. (1954). The safety and fate of potassium sodium copper chlorophyllin and other copper compounds. *Journal of the American Pharmaceutical Association*, 43(12), 722-737.
- [4] Nelson, R. L. (1991). Chlorophyllin, an antimutagen, acts as a tumor promoter in the rat-dimethylhydrazine colon carcinogenesis model. *Anticancer research*, 12(3), 737-739.
- [5] Olvera, O., Arceo, C., & Zimmering, S. (2000). Chlorophyllin [CHLN] and the mutagenicity of monofunctional alkylating agents in *Drosophila*: the action of CHLN need not include an influence on metabolic activation. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 467(2), 113-117.
- [6] Pimentel, E., Cruces, M. P., & Zimmering, S. (1999). On the persistence of the radioprotective effect of chlorophyllin (CHLN) in somatic cells of *Drosophila*. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 446(2), 189-192.

- [7] Ferruzzi, M. G., & Schwartz, S. J. (2005). Thermal degradation of commercial grade sodium copper chlorophyllin. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(18), 7098-7102.
- [8] El-Abassy, R. M., Donfack, P., & Materny, A. (2009). Visible Raman spectroscopy for the discrimination of olive oils from different vegetable oils and the detection of adulteration. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(9), 1284-1289.
- [9] Bauer, A. J. R. RAMAN SPECTROSCOPIC DETECTION OF OLIVE OIL ADULTERATION.
- [10] Jimbo, D., Kimura, Y., Taniguchi, M., Inoue, M., & Urakami, K. (2009). Effect of aromatherapy on patients with Alzheimer's disease. *Psychogeriatrics*, 9(4), 173-179.
- [11] Lafhal, S., Vanloot, P., Bombarda, I., Valls, R., Kister, J., & Dupuy, N. (2015). Raman spectroscopy for identification and quantification analysis of essential oil varieties: a multivariate approach applied to lavender and lavandin essential oils. *Journal of Raman Spectroscopy*, 46(6), 577-585.
- [12] Shellie, R., Mondello, L., Marriott, P., & Dugo, G. (2002). Characterisation of lavender essential oils by using gas chromatography–mass spectrometry with correlation of linear retention indices and comparison with comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 970(1), 225-234.
- [13] Hanamanthagouda, M. S., Kakkalameli, S. B., Naik, P. M., Nagella, P., Seetharamareddy, H. R., & Murthy, H. N. (2010). Essential oils of *Lavandula bipinnata* and their antimicrobial activities. *Food Chemistry*, 118(3), 836-839.
- [14] Da Porto, C., Decorti, D., & Kikic, I. (2009). Flavour compounds of

Lavandula angustifolia L. to use in food manufacturing: Comparison of three different extraction methods. *Food Chemistry*, 112(4), 1072-1078.

[15] Kim, N. S., & Lee, D. S. (2002). Comparison of different extraction methods for the analysis of fragrances from Lavandula species by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography a*, 982(1), 31-47.

[16] Cuttle, Leila, et al. "A review of first aid treatments for burn injuries." *Burns* 35.6 (2009): 768-775.

[17] Gattefossé, R. M. (1928). Aromatherapie. *Giradot editeur. Paris*.

[18] Valnet, J. (1966). Aromathérapie, traitement des maladies par les essences des plantes.

[19] Fischer-Rizzi, S. (1990). *Complete aromatherapy handbook: essential oils for radiant health*. Sterling Publishing Company, Inc..

[20] Penfold, A. R., & GRANT, R. (1923). Germicidal Values of Australian Essential Oils and Their Pure Constituents. *Journal of the Proceedings of the Society of New South Wales*, 57, 211.

[21] Fischer-Rizzi, S. (1990). *Complete aromatherapy handbook: essential oils for radiant health*. Sterling Publishing Company, Inc..

[22] Lin, P. W. K., Chan, W. C., Ng, B. F. L., & Lam, L. C. W. (2007). Efficacy of aromatherapy (Lavandula angustifolia) as an intervention for agitated behaviours in Chinese older persons with dementia: a cross-over randomized trial. *International journal of geriatric psychiatry*, 22(5), 405-410.

[23] Verma, R. S., Rahman, L. U., Chanotiya, C. S., Verma, R. K., Chauhan, A., Yadav, A., ... & Yadav, A. K. (2010). Essential oil composition of Lavandula angustifolia Mill. cultivated in the mid hills of Uttarakhand, India. *J.*

Serb. Chem. Soc, 75(3), 343-348.

[24] Harborne, J. B., & Williams, C. A. (2002). Phytochemistry of the genus *Lavandula*. In M. Lis-Balchin (Ed.), *Lavender: The Genus Lavandula*. CRC Press.

[25] Boelens, M. H. (1986). The essential oil of Spike Lavender *Lavandula latifolia* Vill (L. *spica* DC). *Perfum. Flavor*, 11, 43-63.

[26] Bonvehi, J. S., & Coll, F. V. (1993). Physico-chemical properties, composition and pollen spectrum of french lavender (*Lavandula stoechas* L.) honey produced in Spain. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 196(6), 511-517.

[27] Kubota, S., Momose, H., Yoneda, K., & Koshioka, M. (2010). *Lavandula** *intermedia* is a Vernalization Type Plant. *Japan Agricultural Research Quarterly: JARQ*, 44(1), 67-72.

[28] Rohloff, J. (2002). Volatiles from rhizomes of *Rhodiola rosea* L. *Phytochemistry*, 59(6), 655-661.

[29] Picone, J. M., MacTavish, H. S., & Clery, R. A. (2002). Emission of floral volatiles from *Mahonia japonica* (Berberidaceae). *Phytochemistry*, 60(6), 611-617.

[30] Himejima, M., Hobson, K. R., Otsuka, T., Wood, D. L., & Kubo, I. (1992). Antimicrobial terpenes from oleoresin of ponderosa pine tree *Pinus ponderosa*: A defense mechanism against microbial invasion. *Journal of Chemical Ecology*, 18(10), 1809-1818.

[31] Lee, N. H., & Ho, J. W. (2008). Celastrol and terpenes as anti-infective agents. *Anti-Infective Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Infective Agents)*, 7(2), 97-100.

- [32] Menichini, F., Conforti, F., Rigano, D., Formisano, C., Piozzi, F., & Senatore, F. (2009). Phytochemical composition, anti-inflammatory and antitumour activities of four *Teucrium* essential oils from Greece. *Food Chemistry*, 115(2), 679-686.
- [33] Belletti, N., Kamdem, S. S., Tabanelli, G., Lanciotti, R., & Gardini, F. (2010). Modeling of combined effects of citral, linalool and β -pinene used against *Saccharomyces cerevisiae* in citrus-based beverages subjected to a mild heat treatment. *International Journal of Food Microbiology*, 136(3), 283-289.
- [34] Sakurada, T., Kuwahata, H., Katsuyama, S., Komatsu, T., Morrone, L. A., Corasaniti, M. T., ... & Sakurada, S. (2009). Intraplantar Injection Of Bergamot Essential Oil Into The Mouse Hindpaw: Effects On Capsaicin-Induced Nociceptive Behaviors. *International Review of Neurobiology*, 85, 237-248.
- [35] Re, L., Barocci, S., Sonnino, S., Mencarelli, A., Vivani, C., Paolucci, G., ... & Mosca, E. (2000). Linalool modifies the nicotinic receptor-ion channel kinetics at the mouse neuromuscular junction. *Pharmacological Research*, 42(2), 177-181.
- [36] Peana, A. T., D'Aquila, P. S., Panin, F., Serra, G., Pippia, P., & Moretti, M. D. L. (2002). Anti-inflammatory activity of linalool and linalyl acetate constituents of essential oils. *Phytomedicine*, 9(8), 721-726.
- [37] Juhás, Š., Bukovská, A., Čikoš, Š., Czikková, S., Fabian, D., & Koppel, J. (2009). Anti-inflammatory effects of *Rosmarinus officinalis* essential oil in mice. *Acta Veterinaria Brno*, 78(1), 121-127.
- [38] Santos, F. A., Silva, R. M., Campos, A. R., De Araujo, R. P., Júnior, R. L., & Rao, V. S. N. (2004). 1, 8-cineole (eucalyptol), a monoterpene oxide attenuates the colonic damage in rats on acute TNBS-colitis. *Food and*

chemical toxicology, 42(4), 579-584.

[39] Bedoya, L. M., Bermejo, P., & Abad, M. J. (2009). Anti-infectious activity in the cistaceae family in the Iberian Peninsula. *Mini reviews in medicinal chemistry*, 9(5), 519-525.

[40] Chen, J., Sun, Z., Zhang, Y., Zeng, X., Qing, C., Liu, J., ... & Zhang, H. (2009). Synthesis of gibberellin derivatives with anti-tumor bioactivities. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 19(18), 5496-5499.

[41] LaLone, C. A., Rizshsky, L., Solco, A., Nikolau, B., Murphy, P., & Birt, D. F. (2009). Unraveling the complexity of Echinacea fractions to identify alkylamides and ketones important for anti-inflammatory bioactivity. *The FASEB Journal*, 23(1 Supplement), 104-5.

[42] Zhang, H. X., Hu, Z. H., Leng, P. S., Wang, W. H., Xu, F., & Zhao, J. (2013). Qualitative and quantitative analysis of floral volatile components from different varieties of *Lilium* spp. *Scientia Agri Sin*, 46(4), 790-799.

[43] Skoog, D. A., & West, D. M. (1997). *Principles of instrumental analysis* (5th ed.). Philadelphia: Saunders College. (p. 704.)

[44] Karasek, F. W., & Clement, R. E. (2012). *Basic gas chromatography-mass spectrometry: principles and techniques*. Elsevier.

[45] Skoog, D. A., & West, D. M. (1997). *Principles of instrumental analysis* (5th ed.). Philadelphia: Saunders College. (p. 713.)

[46] March, R. E., & Hughes, R. J. (1989). *Quadrupole storage mass spectrometry*. Wiley.

[47] Skoog, D. A., & West, D. M. (1997). *Principles of instrumental analysis* (5th ed.). Philadelphia: Saunders College. (p. 503.)

[48] Message, G. M. (1984). *In Pratical aspects of chromatography/mass*

spectrometry. chapter 5.

- [49] Watson, J. T., & Sparkman, O. D. (2007). *Introduction to mass spectrometry: instrumentation, applications, and strategies for data interpretation*. John Wiley & Sons. (p. 247.)
- [50] Liu, H. W.; Wu, B. Z.; Lo, J. G. (2004). *The. Chinese Chem. Soc*, 62, No.3, 377-386.
- [51] Van Bramer, S., & Goodrich, K. R. (2015). Determination of plant volatiles using solid phase microextraction GC–MS. *Journal of Chemical Education*, 92(5), 916-919.
- [52] Giorgi, A., Panseri, S., Nanayakkara, N. N. M. C., & Chiesa, L. M. (2012). HS-SPME-GC/MS analysis of the volatile compounds of *Achillea collina*: evaluation of the emissions fingerprint induced by *Myzus persicae* infestation. *Journal of Plant Biology*, 55(3), 251-260.
- [53] Abolghasemi, M. M., Karimi, B., & Yousefi, V. (2013). Periodic mesoporous organosilica with ionic liquid framework as a novel fiber coating for headspace solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analytica chimica acta*, 804, 280-286.
- [54] Soto, V. C., Maldonado, I. B., Jofré, V. P., Galmarini, C. R., & Silva, M. F. (2015). Direct analysis of nectar and floral volatile organic compounds in hybrid onions by HS-SPME/GC–MS: Relationship with pollination and seed production. *Microchemical Journal*, 122, 110-118.
- [55] Marton, D., Tapparo, A., Di Marco, V. B., Repice, C., Giorio, C., & Bogialli, S. (2013). Ultratrace determination of total and available cyanides in industrial wastewaters through a rapid headspace-based sample preparation and gas chromatography with nitrogen phosphorous detection analysis. *Journal of*

Chromatography A, 1300, 209-216.

[56] Cai, Y., Yan, Z., Wang, L., NguyenVan, M., & Cai, Q. (2016). Magnetic solid phase extraction and static headspace gas chromatography–mass spectrometry method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons.*Journal of Chromatography A*, 1429, 97-106.

[57] McCreery, R. L. (2005). *Raman spectroscopy for chemical analysis* (Vol. 225). John Wiley & Sons.

[58] Nie, Shuming, and Steven R. Emory. "Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering." *science* 275.5303 (1997): 1102-1106.

[59] Kneipp, K., Wang, Y., Kneipp, H., Perelman, L. T., Itzkan, I., Dasari, R. R., & Feld, M. S. (1997). Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Physical review letters*, 78(9), 1667.

[60] Maruyama, Y., Ishikawa, M., & Futamata, M. (2001). Surface-Enhanced Raman Scattering of Single Adenine Molecules on Silver Colloidal Particles.*Chemistry Letters*, (8), 834-835.

[61] Gould, R. G. (1959, June). The LASER, light amplification by stimulated emission of radiation. In *The Ann Arbor conference on optical pumping, the University of Michigan* (Vol. 15, p. 128).

[62] Chu, Steven; Townes, Charles (2003). Biographical Memoirs. *National Academy of Sciences*. (vol. 83, p. 202)

[63] Janesick, J. R. (2001). *Scientific charge-coupled devices* (Vol. 117). Bellingham, Washington: SPIE press..

[64] Tompsett, M. F., Amelio, G. F., Bertram, W. J., Buckley, R. R., McNamara, W. J., Mikkelsen, J. C., & Sealer, D. A. (1971). Charge-coupled

imaging devices: Experimental results. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 18(11), 992-996.

[65] Vo-Dinh, T. (1998). Surface-enhanced Raman spectroscopy using metallic nanostructures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17(8), 557-582.

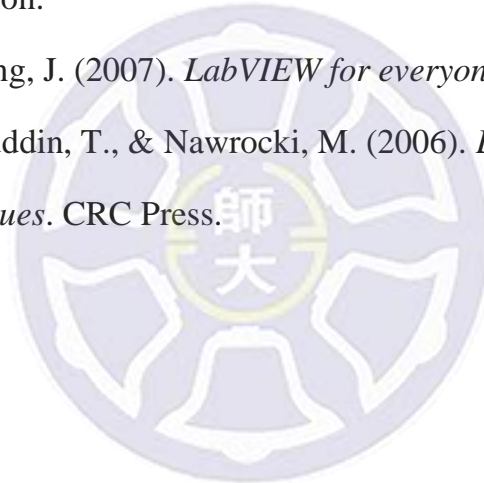
[66] Tu, A. T. (1982). *Raman spectroscopy in biology: principles and applications*. John Wiley & Sons.

[67] Wells, L. K., & Travis, J. (1996). *LabVIEW for everyone: graphical programming made even easier*. Prentice-Hall, Inc..

[68] Johnson, G. W. (1997). *LabVIEW graphical programming*. Tata McGraw-Hill Education.

[69] Travis, J., & Kring, J. (2007). *LabVIEW for everyone*. Prentice-Hall.

[70] Bitter, R., Mohiuddin, T., & Nawrocki, M. (2006). *LabVIEW: Advanced programming techniques*. CRC Press.



研究發表

第二十二屆分析技術交流研討會

發表題目: Rapid screening of oils by pattern recognition of spectral
features obtained by GC/MS and Raman spectrometry

時間 : 2016 年 5 月 21 (六)

地點 : 高雄醫學大學-第一教學大樓

