

## 目錄

中文摘要.....	II
英文摘要.....	III
圖目錄.....	IV
表目錄.....	VII
第一章 前言.....	1
第二章 文獻整理.....	2
(一) 自由基與活性氧對於生物體生理作用之影響.....	2
(二) 脂質氧化作用.....	24
(三) 抗氧化劑.....	32
(四) 茺蔚子之簡介.....	39
第三章 材料與方法.....	42
第四章 結果與討論.....	59
(一) 茺蔚子的一般組成分析.....	59
(二) 茺蔚子抗氧化成分之萃取、分離及純化.....	59
(三) 茺蔚子純化物質之結構鑑定.....	77
第五章 結論.....	90
第六章 參考文獻.....	91

## 摘要

本研究以中藥材茺蔚子 (Fruits of *Leonurus heterophyllus* Sweet) 為實驗材料，主要探討抗氧化性與其抗氧化成分。實驗可分為兩部分，第一部分為茺蔚子之一般組成分析，茺蔚子一般組成成分中以碳水化合物含量佔 44.99% 為最多，其次依序為粗脂肪、粗蛋白質及灰分，含量分別為 20.15%、18.51% 和 9.64%，水分含量 6.71% 為最少；第二部分為茺蔚子抗氧化成分之分離、純化及結構鑑定，茺蔚子經磨碎後依序以甲醇萃取、過濾、濃縮獲得甲醇粗萃取物，殘渣再依序以乙酸乙酯及水進行萃取、濃縮後，檢測其抗氧化性，三種溶劑萃取物之抗氧化性依序為 BHA > 水萃取物 >  $\alpha$ -生育醇 > 甲醇萃取物 > 乙酸乙酯萃取物 > 控制組。選擇具抗氧化性較佳之茺蔚子水萃取物，經 Amberlite XAD-7 及 Cosmosil ODS 液相管柱層析區分具強抗氧化性的沖提區分，再重覆利用高效液相層析分離與純化，3 種純化物質分別利用可見光-紫外線吸光光譜、液相層析質譜及核磁共振光譜加以鑑定，鑑定其結構分別為 3-3'-dedimethylenyl-pinoresinol-4-O-rutinoside、apigenin 及一因量少尚未鑑定出結構的類黃酮。

## ABSTRACT

The purposes of this study were investigating the antioxidative activity and antioxidative components in fruits of *Leonurus heterophyllus* Sweet. The result of approximate compositional analysis on *L. heterophyllus* fruits showed that the carbohydrate content account, for 44.99%. The content of crude fat, the crude protein, the ash and moisture is in order 20.15%, 18.51%, 9.64% and 6.71% respectively. The ground powder of *L. heterophyllus* fruits was extracted with methanol and the residual was extracted with ethyl acetate and water successively. The antioxidative activity of each extract was measured by the ferric thiocyanate method. The order of antioxidative activity of extract was following: BHA > water extract >  $\alpha$ -tocopherol > methanol extract > ethyl acetate extract > control. Because of its strong antioxidative activity, the water extract was further fractionated, isolated and purified by Amberlite XAD-7, Cosmosil<sub>140</sub>C<sub>18</sub>-OPN ODS and high performance liquid chromatographies repeatedly. The structures of the isolated pure components were identified by various spectrometry to resolute three components: 3-3'-dedimethylenyl-pinoresinol-4-*O*-rutinoside, apigenin and an unidentified flavonoid because of trace amount.

## 圖目錄

圖一、氧分子之氧化還原及激發狀態.....	4
圖二、細胞內抗氧化酵素之防禦系統.....	8
圖三、非酵素性抗氧化防禦系統.....	9
圖四、不同型式抗壞血酸與自由基之反應.....	16
圖五、還原劑之作用機制.....	16
圖六、常見類胡蘿蔔素之結構圖.....	17
圖七、GSH 的生合成途徑.....	18
圖八、麩胱甘肽及相關酵素的保護作用.....	19
圖九、自由基清除劑之抗氧化作用機制.....	20
圖十、類黃酮之基本結構圖.....	21
圖十一、芝麻木質酚的結構.....	23
圖十二、脂質自氧化連鎖反應.....	29
圖十三、脂質自氧化的反應階段.....	30
圖十四、脂質自氧化反應中氫过氧化物的形成.....	30
圖十五、脂質氧化之最終產物.....	31
圖十六、常用之人工合成抗氧化劑.....	37
圖十七、菴蔚子.....	40
圖十八、菴蔚子所含成分結構式.....	41

圖十九、實驗設計流程圖.....	43
圖二十、硫氰酸鐵法之測定流程圖.....	51
圖二十一、Trolox 抗氧化當量活性之測定流程圖.....	54
圖二十二、芫蔚子抗氧化成分研究之流程圖.....	55
圖二十三、芫蔚子各種溶劑萃取物之抗氧化性.....	62
圖二十四、芫蔚子水萃取物之 XAD-7 液相管柱層析圖.....	65
圖二十五、芫蔚子水萃取物經 XAD-7 液相管柱層析後各沖提區分 之抗氧化性 (A)硫氰酸鐵法 (B)脂質過氧化抑制率...	67
圖二十六、芫蔚子水萃取物經 XAD-7 液相管柱層析後各沖提區 分之抗氧化性 (Trolox 抗氧化當量活性) .....	68
圖二十七、芫蔚子水萃取物沖提區分 II、III 及 IV 之薄層層析圖..	68
圖二十八、芫蔚子水萃取物沖提區分 II + III + IV 之 ODS 液相管 柱層析圖.....	69
圖二十九、芫蔚子水萃取物沖提區分 II + III + IV 經 ODS 液相管 柱層析後各沖提區分之抗氧化性 (A) 硫氰酸鐵法 (B) 脂質過氧化抑制率.....	71
圖三十、芫蔚子水萃取物沖提區分 II + III + IV 經 ODS 液相管柱 層析後各沖提區分之抗氧化性 (Trolox 抗氧化當量活 性) .....	72
圖三十一、芫蔚子水萃取物沖提區分 (II + III + IV)-1 之高效液	

相層析圖(A)分析型(B)製備型.....	73
圖三十二、菟蔚子水萃取物純物質 1 之高效液相層析圖(分析型)	74
圖三十三、菟蔚子水萃取物純物質 2 之高效液相層析圖(分析型)	75
圖三十四、菟蔚子水萃取物純物質 3 之高效液相層析圖(分析型)...	76
圖三十五、菟蔚子純化物質 1 之質譜圖.....	80
圖三十六、菟蔚子純化物質 1 之紫外光-可見光光譜圖.....	81
圖三十七、菟蔚子純化物質 1 之 $^{13}\text{C}$ -核磁共振光譜圖.....	82
圖三十八、菟蔚子純化物質 1 之 $^1\text{H}$ -核磁共振光譜圖.....	83
圖三十九、菟蔚子純化物質 2 之質譜圖.....	86
圖四十、菟蔚子純化物質 2 之紫外光-可見光光譜圖.....	87
圖四十一、菟蔚子純化物質 2 之 $^1\text{H}$ -核磁共振光譜圖.....	88
圖四十二、菟蔚子純化物質 3 之紫外光-可見光光譜圖.....	89

## 表目錄

表一、活性氧族群.....	5
表二、自由基與活性氧之主要來源.....	5
表三、自由基的來源與其介入的各種疾病.....	7
表四、酚類化合物的分類.....	21
表五、類黃酮的抗氧化性.....	22
表六、天然抗氧化劑的來源.....	36
表七、合成抗氧化劑之性質.....	38
表八、茺蔚子一般組成分析.....	61
表九、茺蔚子各種溶劑萃取物之產率.....	61
表十、茺蔚子水萃取物經 XAD-7 液相管柱層析後各沖提區分之產率.....	66
表十一、茺蔚子水萃取物沖提區分 II + III + IV 經 ODS 液相管柱層析各沖提區分之產率.....	70