

# 眼科民間保健藥用植物毛山葡萄之成分研究

## Study on the Constituents of *Ampelopsis brevipedunculata* var. *ciliate* (Nakai) Lu. of the Ophthalmic Folk Medicines

謝明學 Ming-Shueh Shieh  
元培科技大學 環境工程衛生系

Department of Environmental Engineer and Health, Yuanpei University

**摘要：**由台灣產民間治療眼疾保健植物毛山葡萄 *Ampelopsis brevipedunculata* var. *ciliate* (Nakai) Lu. 分離出四種三萜類化合物(lupeol, lupenone, squalene, cycloartenol)兩種酚類化合物，並用 EI-MS，IR，<sup>1</sup>H-NMR，<sup>13</sup>C-NMR 等光譜分析技術測定成分的化學結構。其中化合物 lupeol 及 squalene，據文獻報導，它能促進視網膜色素上皮細胞(RPE)的吞噬作用。

**關鍵詞：**毛山葡萄、眼科民間藥、三萜類、lupeol、lupenone、squalene、cycloartenol

**Abstract:** Four known triterpenoids (lupeol, lupenone, squalene, cycloartenol) and two phenolic compounds were isolated from *Ampelopsis brevipedunculata* var. *ciliate* (Nakai) Lu. of the Ophthalmic Folk Medicines in Taiwan. According to the literature, lupeol and squalene can enhance Retinal Pigment Epithelial (RPE) cell phagocytosis in retina. Structure determination was carried out by spectral techniques such as, EI-MS, IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR.

**Keywords:** *Ampelopsis brevipedunculata* var. *ciliate* (Nakai) Lu.; Ophthalmic folk medicines; triterpenoid; lupeol; lupenone; squalene; cycloartenol

## 1. 前言

在醫學發達的今天，人們壽命普遍延長，使得社會人口趨向老年化，而眼睛為靈魂之窗，對於老年人的視力的維持、保護或眼疾的治療，受到相當的重視。在傳統中國醫學與西方醫學的眼科醫療及研究領域雖有不同的方向，但仍然有共同之觀點，有謂經由眼睛之生理、症狀可以反映出若干全身疾病之狀況；對內科醫師而言，熟悉病人眼睛疾病特徵也是重要的，同樣的眼科醫師在處理眼疾時，也有必要認知病人全身相關的疾病症狀，將之合併考慮評估(王竹賢等，1988)。近年來有學者研究以檢視眼睛的虹膜，對於「防病、防癌、防疫、抗衰老」能「早知道」(吳邦新，2009)。

目前已發展的眼科藥物不多，只有治療用的抗生素及固醇類荷爾蒙，而所謂保健眼用藥者，也



僅止於維生素點眼藥水(Lewis *et al.*, 1977)，而在傳統之中藥、民間藥中雖有多種用於治療眼疾者，但其成份與藥效並不十分清楚。因此探討傳統中藥或民間藥中眼疾之治療劑，並對其有效成份及作用機轉之探討具有相當的醫學意義。

天然化學物質與治療眼疾之研究文獻中，日本學者 M. Shimizu (Shimizu, *et al.*, 1987)及西班牙學者 F. A. Tomas-Barberan 等(Tomas-Barberan, *et al.*, 1986)，發現數十種類黃酮素(flavonoids)化合物，對老鼠的眼球內晶狀體之醛還原酵素(lens aldose reductase)具有抑制效應，他們並歸納出化學結構與抑制作用之相關性。同理在人類眼球中這些酵素如果濃度太高將造成醛醣被還原成多元醇類(polyol)，而使晶狀體(lens)模糊不清楚(Kinoshita, *et al.*, 1962; Varma, *et al.*, 1974; Tanimoto, *et al.*, 1983)，此為白內障眼疾病因之一。

植物中天然成份種類頗多，含有黃酮素者亦不少，然其他類的天然物可能具有活性，值得研究。有多位學者選定與眼睛機能息息相關的視網膜色素上皮細胞(retinal pigment epithelial cell, RPE)為對象，藉著藥物或生藥對它的調節作用做研究(Bryan, *et al.*, 1986; Glaser, *et al.*, 1985)，RPE 細胞位於網膜的最外層和視神經細胞相接，對於視神經功能的運作有相當密切的關係，一般被認為和光的吸收，維生素 A 的儲存，rhodopsin 的合成，視細胞養分及代謝產物的輸送，吞吃桿細胞外節 (rod outer segments, ROS)及供給 ROS 再生時所需物質有關。一般 RPE 會釋放出一些不明的新生血管抑制因子，來抑制視網膜新生血管的形成，RPE 也具有免疫細胞的待性，可以表現 HLA-DR antigen，在實驗性自體免疫葡萄膜炎(experimental autoimmune uveitis)可以觀察到 Ia antigen 的表現，具有吞食(phagocytic)機能，類似大食細胞(macrophage)的性質(Chan, *et al.*, 1986)。

中藥、民間藥中有許多種可用於治療眼疾者，例如：菊苣 (*Lactuca sativa* L. var. *cristapa* L.)、毛山葡萄(*Ampelopsis brevipedunculata* var. *ciliata* (Nakai) Lu.)、葉下珠(*Phyllanthus urinaria* L.)、蔓黃菀(又稱千里光)(*Spnecio scandens* L.)等；其中菊苣與葉下珠成分已有相當多的研究，而毛山葡萄尚未有文獻報導，因而本文首次對台灣民間常用之眼科用藥材毛山葡萄進行研究。

毛山葡萄學名 *Ampelopsis brevipedunculata* var. *ciliata* (Nakai) Lu. 屬於葡萄科，山葡萄屬。本植物自生於全省平地或山麓叢林內之藤本植物，莖基為木質，幼枝有稜，幼嫩部份，有紅褐色綿毛。本省民間主要取其根、莖，其根莖味甘苦、性寒，有清熱解毒，散瘀消腫功能主治各種炎症，瘡瘍腫毒(許鴻源，1979)。民間認為祛風，解毒，補腎，明目功能，經常與其他民間藥配合，作為治療眼炎、眼疾、腰痠、赤血帶、風濕等(許鴻源，1972)。山葡萄屬有多種不同植物，其一種為漢氏山葡萄學名 *Ampelopsis brevipedunculata* var. *hancei*，另一種為山葡萄(*Ampelopsis brevipedunculata* Trautv.) (Li, *et al.*, 1976)，兩種植物文獻已有相當多的研究。根據顏焜熒等所作山葡萄的抗生作用及藥理作用結果報告(Yen, *et al.*, 1967)，其乙醇萃取液對金黃色葡萄球菌 No.15 有顯著的抑制作用，但對大腸桿菌的抑制力較弱，由藥理試驗得知 20% 以上的濃度則有明顯利尿作用；文獻記載 1990 年 T. kato 曾分離出 10 種 flavonol-3-O-glycosides(Kato, *et al.*, 1990)，而在 1991 年又分離到一種槲皮素配醣體 quercetin-3-O-(2- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)-D- $\beta$ -galactopyranoside，及一種山柰酚配醣體 kaempferol-3-O-di- $\beta$ -D-glucopyranoside 和七個 phenol 相關化合物(Kato, *et al.*, 1991)。另種漢氏山葡萄(*Ampelopsis brevipedunculata* var. *hancei*) 曾分離到三個新奇的結構 oligostilbenes: Ampelopsins A, B, C (Oshima, *et al.*, 1990)；而劉瓊琳等，於 2009 年對漢氏山葡萄成分做活性成分研究(劉瓊琳，2009)，發現成分中以細胞毒殺活性方面有化合物 betulinic acid、resveratrol、



3,4',5-trihydroxybibenzyl、p-hydroxybenzaldehyde 及 gallic acid，其對於人類肝癌細胞株 SK-Hep1 具有毒殺效果；而抗氧化試驗方面有化合物 resveratrol、syringic acid、protocatechuic acid、gallic acid 及 syringaresinol 具有清除 DPPH 自由基之能力。由以上研究顯示山葡萄屬植物的成分具有相當的藥用潛力。

基於本植物為眼科重要藥材，且毛山葡萄迄今尚未有研究報告，因此對此植物做成份研究，以探討其成分之生物活性，是否含有對眼睛有益的成分；本實驗利用化學方法進行萃取、分離及純化，並用光譜分析技術，確立成分之化學結構，而此化學成分將來可提供眼科醫學上治療眼疾之參考藥物及相關的機制探討研究。

## 2. 實驗材料與方法

### 2.1 材料前處理:

將採自南投縣永豐里之毛山葡萄乾燥後，將植物的莖粉碎得乾重 12.4 kg，室溫下以甲醇冷兩週後，再以甲醇加熱迴流萃取六次，過濾合併兩種萃液，利用減壓機濃縮至稠狀物，冷凍儲備。

### 2.2 材料萃取與初步分離:

萃取出稠狀物再通過活性炭之管柱層析，分別以甲醇、甲醇/氯仿(7:3, v/v)、氯仿等溶劑，分梯度沖提成三大部份 A、B、C。減壓濃縮後得到 A 部分(232 g)，B 部分(185 g)，C 部分(9 g)之黃褐色油狀混合物。

### 2.3 成分分離:

A 部分以填充 polyamide 材質之層析管柱，以水及甲醇不同體積比例混合之溶劑沖提，得到四個部分。B 部分先以管徑粗大矽膠(silica gel)材質填充之層析管柱初分，以甲醇及氯仿溶劑不同體積比例混合之溶劑沖提，共得到四個部分。以上部分再經由較細之矽膠管柱經多次層析，分段收集，以薄層層析法(TLC)確認純度後，經再結晶、過濾、乾燥後獲得成分化合物，並分批做光譜分析。

## 3. 結果與討論

### 3.1 由 B 部分得到 4 個化合物，構造決定分析如下：

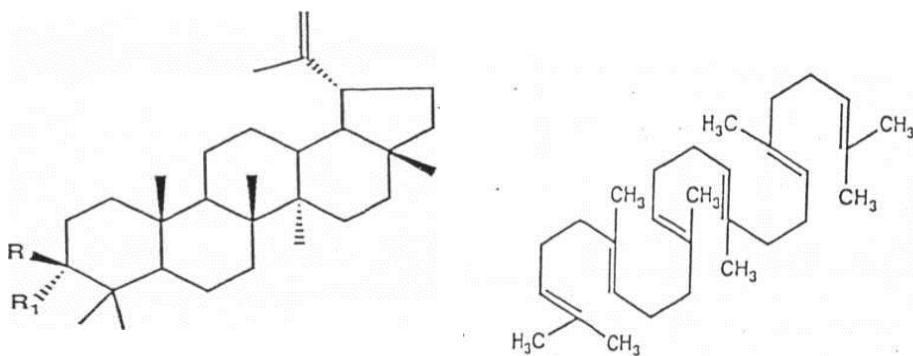
化合物 1，以丙酮再結晶得無色針狀結晶，熔點 218~219°C，L.B.試驗呈陽性（紅色），知其為三萜類化合物。其 IR 光譜在 3350  $\text{cm}^{-1}$  有羥基吸收，3080  $\text{cm}^{-1}$  為 C=C(雙鍵)上 C-H 的吸收，1640，880  $\text{cm}^{-1}$  的吸收顯示有末端雙鍵的存在。<sup>1</sup>H-NMR 光譜在  $\delta$ 0.76，0.78，0.82，0.93，0.95 及 1.02 各為甲基質子的單峰信號，共有六個三級甲基， $\delta$ 1.67(3H, s)為乙烯基上的甲基吸收訊號， $\delta$ 3.20(1H, dd, J = 11.0, 4.8 Hz)為二級羥基根部質子的訊號，且其耦合常數值顯示質子為 3 $\alpha$  位置，羥基為 3 $\beta$  位向最為可能， $\delta$ 4.56 (1H, d, J = 2.0 Hz)及  $\delta$ 4.68 (1H, d, J = 2.0 Hz)互為耦合關係是為末端雙鍵上兩個質子的訊號。又 <sup>13</sup>C-NMR，DEPT 光譜在  $\delta$ 150.7， $\delta$ 109.3 有末端雙鍵碳的吸收。由 EI-MS 圖譜 m/z 426(M<sup>+</sup>)，411(M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>)，408 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O)，393，383，218，207 及 189 等斷片，綜合以上資料得知化合物為 lupeol，經與文獻數據比對(Budzikiewicz, D.H., 1962; Sholichin, M., 1980; Djerassi,



C., 1955), 其 m.p.數值, IR, MS, <sup>1</sup>H-NMR 及 <sup>13</sup>C-NMR 光譜圖完全一致。

化合物 2, 以丙酮再結晶得無色針狀結晶, 熔點 169~171°C, L.B.試驗呈陽性(紅色), 知其為三萜類化合物。其 IR 光譜 3070 cm<sup>-1</sup> 為 C=C 雙鍵上 C-H 吸收, 1640 cm<sup>-1</sup> 及 880 cm<sup>-1</sup> 顯示有末端雙鍵, 1705 cm<sup>-1</sup> 為酮基 C=O 之吸收, <sup>1</sup>H-NMR 光譜在 δ 0.76, 0.84, 0.93, 1.00, 1.05 之單峰為六個甲基質子訊號, 而 δ 1.65 (3H, s) 為乙烯基上甲基的訊號, 與化合物 1 比較, 沒有 δ 3.20 的質子訊號而有 δ 2.43 (2H, m) 的質子訊號, 其他均相似; 且由 EI-MS 圖譜 m/z 424 (M<sup>+</sup>) 比化合物 1 之 m/z 426 (M<sup>+</sup>) 少了兩個質子質量單位, 因而推測在 C<sub>3</sub> 位置為酮基, 又由 <sup>13</sup>C-NMR 光譜 δ 218.9 的吸收顯示有酮基之碳, 而 δ 150.9 與 δ 100.3 的吸收, 為末端雙鍵碳核的訊號, 綜合以上資料推定, 此化合物 2 為 lupenone, 經與文獻 <sup>1</sup>H-NMR 及 <sup>13</sup>C-NMR 光圖譜 (Wenkert, E., 1978) 比較完全一致。

化合物 3, 經分離純化後得無色液狀物, L.B.試驗呈陽性(紅色), 顯示為三萜類化合物, EI-MS 圖譜 m/z 410 (M<sup>+</sup>) 顯示分子量。IR 光譜有 3050 cm<sup>-1</sup> (雙鍵 C-H), 2920 cm<sup>-1</sup> (C-H), 1450 cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>2</sub>), 1380 cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>3</sub>) 的吸收, 顯示為不飽和之碳氫化合物, 同時由 <sup>1</sup>H-NMR 光譜及 <sup>13</sup>C-NMR 光譜, 在 CDCl<sub>3</sub> 為溶劑測定時, 顯示訊號不多, 氫譜僅出現 δ 5.11 (m) 之烯基質子, δ 2.05 (m) 附近之丙烯質子及 δ 1.68, δ 1.60 之乙烯基上甲基質子訊號, 碳譜在雙鍵區僅出現 δ 124.3, δ 131.2, δ 134.7, δ 135.1 四個碳核訊號; 而經更換以 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 為溶劑測定時, 氫譜之甲基訊號已因苯環溶劑效應, 拉開為 δ 1.58, δ 1.62, δ 1.63, δ 1.70 四個單峰訊號, 而碳譜之雙鍵訊號則拉開為 δ 124.8, δ 124.9, δ 125.0, δ 131.1, δ 135.0, δ 135.1 六個碳核訊號。綜合以上資料推測此化合物分子相當對稱, 可能有八個烯基甲基, 六個雙鍵, 而此化合物與 squalene 結構特性相符合, 經比對文獻的 squalene 之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜及 IR 光譜 (Pouchert, C. J. 1983; Ernst, J., 1976) 完全符合, 因而證明為 squalene 化合物。



R = OH R<sub>1</sub> = H lupenol

R = R<sub>1</sub> = O lupenone

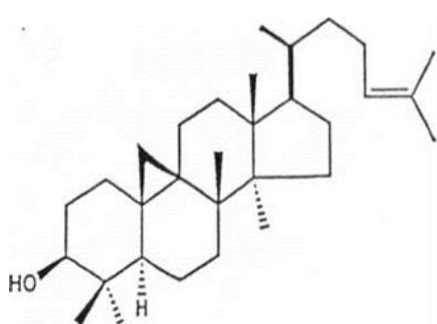
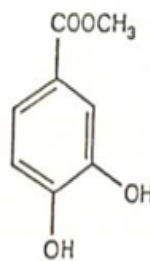
squalene

化合物 4, 以氯仿/甲醇再結晶, 得到無色針狀結晶, 熔點 87~88°C, L.B.試驗呈陽性(紅色), 知其為三萜類化合物, 其 IR 光譜 (Fig.78) 3050 cm<sup>-1</sup> 為 C=C 雙鍵上 C-H 吸收, 1660 cm<sup>-1</sup> 雙鍵吸收, 1045 cm<sup>-1</sup>, 1020 cm<sup>-1</sup> 為 C-O 吸收, 在 <sup>1</sup>H-NMR 光譜 δ 0.31 (1H, d, J = 4.0 Hz), δ 0.53 (1H, d, J = 4.0 Hz) 兩質子互為耦合, 推定此化合物為具有環丙烷的 cycloartane 型的四環性三萜類。又 δ 0.78 (3H, s), δ 0.89 (3H, s), 重疊 δ 0.95 (6H, s) 共四個三級甲基, δ 0.86 (3H, d, J = 6.0 Hz) 為二級甲基。另有雙鍵上質子 δ 5.07 (1H, t, J = 8.2 Hz), 再配合 <sup>13</sup>C-NMR, DEPT 之雙鍵區域有 δ 125.3, δ 130.9 顯示為一個三取代雙鍵, 且 <sup>1</sup>H-NMR 光譜中 δ 1.58 (3H, s) 與 δ 1.65 (3H, s) 為此化合物唯一雙鍵上的兩個甲基, 故可得此化合物之側鏈的部份結構。另由 <sup>13</sup>C-NMR 光譜中 δ 78.8 (CH) 顯示有一個二級羥基, 推測可





能為 C<sub>3</sub> 的位置，由氫譜  $\delta$ 3.25 (1H, dd, J=11.2, 4.4Hz) 顯示質子為  $\alpha$  取向，羥基為  $\beta$  取向。其 EI-MS 圖譜顯示  $m/z$  426 (M<sup>+</sup>), 411(M-CH<sub>3</sub>), 408(M-H<sub>2</sub>O), 393 (M-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>), 315 (M-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>)。綜合以上資料，推定化合物為 9,19-cyclo-9 $\beta$ -lanost-24-en-3 $\beta$ -ol 即 cycloartenol，經與文獻之 IR(Allsop, I.L., 1956), <sup>1</sup>H-NMR(Nes, W.D., 1988), <sup>13</sup>C-NMR (Radics, L. 1975)光譜圖比對完全符合。

9,19-cyclo-9 $\beta$ -lanost-24-en-3 $\beta$ -ol

methyl 3,4-dihydroxybenzoate

### 3.2 由 A 部分得到 2 個化合物，構造決定分析如下：

化合物 5，由甲醇再結晶得無色片狀結晶，熔點 128~130°C，FeCl<sub>3</sub> 試驗呈陽性（污綠色），知其為酚類化合物；將其 EI-MS 圖譜及 <sup>1</sup>H-NMR 光譜與標準品光譜比對，完全相符，確認化合物為 methyl 3,4-dihydroxybenzoate。

化合物 6，以丙酮再結晶，得無色針狀結晶，熔點 238~240 °C (分解)，FeCl<sub>3</sub> 試驗呈陽性(污綠色)，知其為酚類化合物；IR 光譜有 3500~3000 cm<sup>-1</sup> (羥基 O-H)，1700 cm<sup>-1</sup> (羧酸羰基 C=O)，1610、1550、1450 cm<sup>-1</sup> (苯環)，1020 cm<sup>-1</sup>(C-O)，UV 光譜圖 221 nm，272nm 顯示取代苯環吸收。EI-MS 圖譜，顯示  $m/z$  170(M<sup>+</sup>)，153(M<sup>+</sup>-OH)訊號；<sup>1</sup>H-NMR 光譜顯示  $\delta$ 6.90 (2H, s)， $\delta$ 3.45 (bs)訊號，由 <sup>13</sup>C-NMR 光譜顯示  $\delta$ 167.7 為羧酸 C=O 之碳核訊號， $\delta$ 120.9、 $\delta$ 137.9、 $\delta$ 145.4 為苯環上氫被取代之碳核訊號，另有  $\delta$ 108.7 為苯環上氫未被取代之碳核訊號，綜合以上資料推定化合物 6 為 gallic acid，經與 gallic acid 的標準 IR 光圖譜(Pouchert, C. J. 1983)比對及標準品 co-TLC，m.p，均完全符合。

### 3.3 光譜數據：

化合物 1: lupeol (C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O) (58mg)

無色針狀結晶(Acetone); m.p: 218~219°C, MS:  $m/z$  (rel. int. %) = 426 (100, M<sup>+</sup>), 411(14), 408(5), 393(5), 383(5), 316(5), 234(14), 218(46), 207(41), 204(27), 189(24). IR (cm<sup>-1</sup>): 3350, 3080, 2950, 2860, 1640, 1460, 1385, 1190, 1110, 1040, 1020, 980, 880. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , ppm: 0.76, 0.78, 0.82, 0.93, 0.95, 1.02 (each, 3H, s), 1.67(3H, s), 2.36 (1H, m), 3.20(1H, dd, J = 11.0, 4.8Hz), 4.56(1H, d, J = 2.0Hz), 4.68(1H, d, J = 2.0Hz). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , ppm: 14.5, 15.3, 15.8, 16.0, 18.0, 18.2, 19.2, 21.0, 25.0, 27.2, 27.4, 27.9, 29.8, 35.5, 37.0, 37.0, 38.0, 38.6, 38.7, 39.9, 40.7, 42.7, 42.9, 47.8, 48.1, 50.3, 55.2, 78.8, 109.3, 150.7。

化合物 2: lupenone (C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O) (32mg)

無色針狀結晶(Acetone); m.p: 169~171°C. MS:  $m/z$  (rel. int. %) = 424(100, M<sup>+</sup>), 409(18), 381(5), 314(23), 232(18), 218(28), 205(79), 189(23). IR (cm<sup>-1</sup>): 3075, 2950, 2850, 1710, 1640, 1480, 1460, 1450, 1140, 1120, 1020, 880. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , ppm: 0.76, 0.84, 0.93, 1.00 (each, 3H, s), 1.05(6H, s),



1.65(3H, s), 1.87 (2H, m), 2.38(2H, m), 2.43(2H, m), 4.54(1H, d, J = 2.0Hz), 4.66(1H, d, J = 2.0Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 14.4, 15.8, 16.0, 18.0, 19.3, 19.7, 21.0, 21.5, 25.2, 26.7, 27.4, 29.8, 33.5, 34.2, 35.5, 36.8, 38.2, 39.6, 40.0, 40.7, 42.9, 42.9, 47.3, 48.0, 48.3, 49.8, 54.9, 100.3, 150.9, 218.9。

化合物 3: Squalene (35mg)

無色油狀物; MS:  $m/z$  (rel. int. %) = 410(92,  $\text{M}^+$ ), 396(30), 367(46), 341(100), 328 (41), 299(27), 273(36), 23(39), 218(20), 203(64), 192 (95). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3050, 2920, 1500, 1380, 1110, 900.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 1.60(9H, s), 1.68(3H, s), 2.02(10H, m), 5.11(3H, m).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ , ppm: 1.58 (3H, s), 1.63(3H, s), 1.62(3H, s), 1.70(3H, s), 2.16(10H, m), 5.30(3H, m).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 16.0, 15.9, 17.7, 25.7, 26.6x2, 26.7, 28.2, 39.7, 124.3x3, 131.2, 134.7, 135.1。

化合物 4: 9,19-cyclo-9 $\beta$ -lanost-24-en-3 $\beta$ -ol (18mg)

無色針狀結晶 ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH); m.p: 87 ~88 °C, MS:  $m/z$  (rel. int. %) = 426 (93,  $\text{M}^+$ ), 411(16), 408 (21), 393(22), 365(8), 399(12), 315(3), 286(27), 175(19), 69(100). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3450, 3050, 2950, 1640, 1470, 1450, 1380, 1100, 1050, 1020, 1010.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 0.31(1H, d, J = 4.0Hz), 0.53(1H, d, J = 4.0Hz), 0.78(3H, s), 0.86(d, J = 6.0Hz), 0.89(3H, s), 0.95(6H, s), 1.58(3H, s), 1.65(3H, s), 2.00(2H, m), 3.25(1H, dd, J = 11.2, 4.4Hz), 5.07(1H, t, J = 8.2Hz),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 14.0, 17.6, 18.0, 18.2, 19.3, 20.0, 21.1, 24.9, 25.42, 25.7, 26.0, 26.1, 26.5, 28.13, 29.8, 30.4, 32.0, 35.6, 35.9, 36.4, 40.5, 45.3, 47.1, 48.0, 52.3, 78.8, 125.3, 130.9。

化合物 5: methyl 3,4- dihydroxybenzoate ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ ) (28mg)

無色針狀結晶(MeOH); m.p: 128~130°C. MS:  $m/z$  (rel. int. %) = 168(87,  $\text{M}^+$ ), 137(100), 109(18), 81(11)。  $^1\text{H-NMR}$  (Acetone- $\text{d}_6$ )  $\delta$ , ppm: 3.80(3H, s), 6.88(1H, d, J = 8.2Hz), 7.41(1H, d, J = 8.2, 1.9Hz), 7.47(1H, d, J = 1.9Hz), 8.55(2H, s)。加入  $\text{D}_2\text{O}$  後再測定時， $\delta$ 8.55 訊號消失。

化合物 6: gallic acid ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ ) (65mg)

無色針狀結晶(Acetone); m.p: 238 ~240°C (dec.). MS:  $m/z$  (rel. int. %) = 170(100,  $\text{M}^+$ ), 153(42), 73(8). IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 3500~3000, 1700, 1640, 1550, 1440, 1340, 1250, 1020, 860, 760, 700。UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (log  $\epsilon$ ) = 222(4.2), 273(3.8).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ , ppm: 108.8, 120.9, 137.9, 145.4, 167.7。  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ , ppm: 6.90(2H, s), 3.45(bs)。

## 4. 結論

在保健食品廣泛食用的今天，有些食品有保健效果，有些只是民間以訛傳訛，尚未得到科學的印證。本研究從眼科保健植物毛山葡萄 *Ampelopsis brevipedunculata* var. *ciliata* (Nakai) Lu. 莖部的甲醇萃液，經由多種矽膠管柱層析法，分離到六個化學成分，並用光譜分析技術鑑定為四種三萜類化合物(lupeol, lupenone, squalene, cycloartenol)，兩種酚類化合物(methyl 3,4-dihydroxybenzoate, gallic acid)，較特殊的四種三萜類化合物，係首次由本植物分離到並確立化學結構，此類化合物一般都具有不同的生物活性。據文獻報導(張由美, 1994)，有數種三萜類化合物: lupeol、 $\beta$ -amyirin、squalene，能促進網膜色素上皮 (RPE) 細胞吞噬作用，而本研究由民間食用的毛山葡萄植物莖部分離到對眼睛有益成分 lupeol 及 squalene，此結果在傳統中草藥對眼睛視力維護的觀點及保健食品的使用上提



供有益的說法，讓我們認知眼科的民間藥毛山葡萄的莖成分對 RPE 細胞確實有極佳的調節作用，另一方面本植物分離出的天然物化學成分及分子結構亦可提供眼科醫學、相關科學研究參考。

## 參考文獻

- [1] 王竹賢，何聖佑，從眼睛看全身疾病，台北:藝軒圖書出版，民國 77 年。
- [2] 吳邦新，從眼睛虹膜看健康，台灣:白象文化出版，第 8 章，民國 98 年。
- [3] 許鴻源，漢方對疑難症之治療一癌腫篇，台北:新醫藥出版社，第二輯，民國 68 年。
- [4] 許鴻源，台灣地區出產中藥藥材圖鑑，台北:行政院衛生署中醫藥委員會出版，民國 61 年。
- [5] 張由美，行政院衛生署中醫藥年報，第十一期，第二冊，民國 83 年，186-198 頁。
- [6] 劉瓊琳，「漢氏山葡萄莖部化學成分及生物活性研究」，屏東科技大學碩士論文，民國 98 年。
- [7] Allsop, I. L., Cole, A. R. H., White, D. E. and Willix, R. L. S., "Infrared Spectra of Natural Products. Part VI. The Characterization of Equatorial and Axial 3-Hydroxyl Groups in Triterpenoids," *J. Chem. Soc.*, 1956, pp. 4868-4873.
- [8] Bryan, J. A. and Campochiaro, P. A., "A Retinal Pigment Epithelial Cell-Derived Growth Factor(s)," *Arch Ophthalmol.*, Vol. 104, No.3, 1986, pp. 422-425.
- [9] Budzikiewicz, D. H., Wilson, J. M. and Djerassi, C., "Mass Spectrometry in Structural and Stereochemical Problems Unsaturated Pentacyclic Triterpenoids," *Tetrahedron Letters*, No.7, 1962, pp. 263-270.
- [10] Chan, C. C., Hooks, J. J., Nussenblatt R. B. and Detrick, B., "Expression of La Antigen on Retinal Pigment Epithelium in Experimental Autoimmune Uveoretinitis," *Curr. Eye Res.*, Vol.5, No.4, 1986, pp. 325-330.
- [11] Djerassi, C., Farkast, E., Liu, L. H. and Thomas, G. H., "The Cactus Triterpenes Thurberogenin and Stelatogenin," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 77, 1955, pp.5330-5534.
- [12] Ernst, J., "The Crystal Structure of Squalene," *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 15, 1976, p. 778.
- [13] Glaser, B. M., Campochiaro, P. A., Davis, J. L. and Sato, M., "Retinal Pigment Epithelial Cells Release an Inhibitor of Neovascularization," *Arch Ophthalmol.*, Vol. 103, 1985, pp. 1870-1875.
- [14] Glaser, B. M., Campochiaro, P.A., Davis, J. L. and Jerdan, J. A., "Retinal Pigment Epithelial Cells Release inhibitors of Neovascularization," *Ophthalmology*, Vol. 94, 1987. pp. 780-784.
- [15] Kato, T., Yamane, F. and Morita, Y., "The Flavonol Glycosides from *Ampelopsis Brevipedunculata* Trautv.," *Chem. Abstr.*, Vol. 112, 1990, p. 195288m .
- [16] Kato, T., Yamane, F. and Morita, Y., "Flavonol Glycosides and Other Constituents from the Leaves of *Ampelopsis Brevipedunculata* Trautv.(2)," *Chem. Abstr.*, Vol. 114, 1991, p. 58890d .
- [17] Kinoshita, J. H. and Merola, O. L., "Osmotic Changes in Experimental Galactose Cataracts," *Exp. Eye Research*, Vol. 1, 1962, pp. 405-410.
- [18] Lewis, W. H. and Elvin-Lewis, M. P. F., *Medical Botany* (plants affecting man's health), New York: John Wiley & Sons, 1977, p. 221.
- [19] Li, H. L., Liu, T. S., Hung, T. C., Koyama T. and Devol, C. E., *Flora of Taiwan*, Vol. III, Epoch



- publishing Co. Ltd Taipei, Taiwan, 1976, p. 664.
- [20] Nes, W. D. and Schmidt, J. O., "Isolation of 25(27)-Dehydrolanost-8-enol from *Cereus Giganteus* and Its Biosynthetic Implications," *Phytochemistry*, Vol. 27, No. 6, 1988, pp. 1705-1708.
- [21] Oshima, Y., Ueno, Y. and Hikion, H., "Ampelopsins A, B and C, new oligostilbenes of VAR.," *Tetrahedron*, Vol. 46, 1990, pp. 5121-5126.
- [22] Pouchert, C. J. (Ed.), *The Aldrich Library of IR spectra*, (2nd. Ed.), Vol. 1, 1983, p. 36c.
- [23] Pouchert, C. J. (Ed.), *The Aldrich Library of IR spectra*, (2nd. Ed.), Vol. 2, 1983, p. 859.
- [24] Radics, L. and Kajar-Peredy, M., "Carbon-13 NMR Spectra of Some Polycyclic Triterpenoid," *Tetrahedron Letters*, No.48, 1975, pp. 4287-4290.
- [25] Shimizu, M., Horie, S., Arisawa, M., Hayashi, T., Suzuki, S., Morita, N., Bergan, L. H., Frro E. and Basualdo, I., "Chemical and Pharmaceutical Studies on Medicinal Plant in Paraguay. I. Isolation and Identification of Lens Aldose Reductase Inhibitor from Tape cue *Acanthospermum Australe* O.K." *Chem. Pharm. Bull.*, Vol. 35, No.3, 1987, pp. 1234-1237.
- [26] Sholichin, M., Yamasaki, K., Kasai, R. and Tanaka, O., "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance of Lupan-Type Triterpens, Lupeol, Betulin and Betulinic Acid," *Chem. Pharm. Bull.*, Vol. 28, No.3, 1980, pp. 1006-1008.
- [27] Tanimoto, T., Fukuda, H. and Sato, H., "Sorbitol Pathway in Lenses of Normal and Diabetic Rabbits," *Chem. Pharm. Bull.*, Vol. 31, No.1, 1983, pp. 204-208.
- [28] Tomas-Barberan, F. A., Lopez-Gomez, C., Villar A. and Tomas-Lorente F., "Inhibition of Lens Aldose Reductase by Labiatae Flavonoids," *Planta Medica*, 1986, pp. 239-240.
- [29] Varma, S. D. and Kinoshita, J. H., "The Absence of Cataracts in Mice with Congenital Hyperglycemia," *Exp. Eye Research*, Vol. 19, 1974, pp. 577-582.
- [30] Wenkert, E., Baddeley, G. V., Burfitt, I. R. and Moreno, L. N., "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Naturally-Occurring Substances- LVII Triterpenes Related to Lupane and Hopane," *Org. Magn. Reson.*, Vol. 11, 1978, pp. 337-343.
- [31] Yen, K.Y., Lee, W. H. and Lee, J. F., "Studies on the Pharmacological Effective Components of Local Plants in Taiwan(II) The Antibiotic Activity and Pharmacological Action of *Ampelopsis Brevipedunculata* Traut · Var. *Hancei* Li," *J. Taiwan Pharm. Assoc.*, Vol. 19, 1967, pp. 15-20.

