

• 综述 •

手参属植物化学成分及药理活性研究进展

李 敏, 王春兰*, 郭顺星, 杨峻山, 肖培根

(中国医学科学院中国协和医科大学 药用植物研究所, 北京 100094)

摘要: 兰科手参属植物手参、西南手参、短距手参与峨眉手参等为珍稀药用植物, 具有较高的临床药用价值, 近年来逐渐受到国内外学者的关注。综述手参属植物化学成分和药理活性的研究进展, 其中化学成分包括二氢苜蓿类、菲类、苷类、苯丙素类、异戊二烯类、脂肪酸衍生物等多种类型; 药理活性包括抗氧化、抗过敏、促进祖细胞增殖、抑制乙型肝炎病毒表面抗原等作用, 以期为今后对该属植物进一步研究和开发利用提供参考。

关键词: 手参属; 手参; 二氢苜蓿类化合物

中图分类号: R282.7 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2006)08-1264-05

Advances in studies on chemical constituents and pharmacological activities for plants of *Gymnadenia* R. Br.

LI Min, WANG Chun-lan, GUO Shun-xing, YANG Jun-shan, XIAO Pei-gen

(Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100094, China)

Key words: *Gymnadenia* R. Br.; *Gymnadenia conopsea* (L.) R. Br.; dihydrostilbenes

手参属 (*Gymnadenia* R. Br.) 为兰科兰族兰亚族下 19 个属之一。该属约 10 种, 分布于欧洲与亚洲温带及亚热带山地。我国产 5 种, 多分布于西南部^[1]。目前, 国内外对该属植物的药理活性研究较少, 且只涉及手参 *G. conopsea* (L.) R. Br.; 在化学成分研究方面, 手参块茎的化学成分研究较多, 国内外均有报道。此外, 国外对手参与 *G. odoratissima* (L.) Rich. 花中化学成分也有研究。其他方面的报道有应用、人工栽培、组培、生药鉴定与基因研究等^[2~11]。本文主要对手参属植物的化学成分及药理活性作一综述, 以期对其进一步研究和开发利用提供参考。

1 我国手参属植物概况

该属植物为地生兰科多年生草本, 植株高多在 70 cm 以下, 生于山坡林下、灌丛下、草地或砾石滩草丛中等。除手参生长海拔高度的范围 (265~4 700 m) 较宽外, 另 4 个种: 西南手参 *G. orchidis* Lindl.、短距手参 *G. crassinervis* Finet、峨眉手参 *G. emeiensis* K. Y. Lang、角距手参 *G. bicornis* T. Tang et K. Y. Lang 均生于海拔 2 800 m 以上^[1]。

该属植物模式种手参为我国传统中药, 其块茎入药, 有补肾益精、理气止痛之效。除我国外, 朝鲜半岛、日本、俄罗斯、西伯利亚至欧洲一些国家均有分布^[1], 但数量很少, 自然繁殖十分困难, 特别是近年来的过度开采, 造成了手参资源的急剧减少^[5], 现已被《涉危野生动植物种国际贸易公约》

(CITES) 列为 I 级珍稀药用植物。该属的另 3 个种 (西南手参、短距手参与峨眉手参) 药用功效同于手参^[1]。但据最近本草考证认为由于历代医籍传承有异, 同名异物、同物异名之故, 如今手参的代用品、混用品共涉及兰科植物 7 属 22 种, 严重影响了传统生药的临床疗效^[12]。

2 化学成分

自 20 世纪 70 年代以来, 国内外学者对该属植物的化学成分陆续进行了研究。其中从手参块茎中共分离鉴定了 49 个化合物; 从手参与 *G. odoratissima* 花中共分离了 59 个化合物, 鉴定了其中的 55 个。

2.1 块茎中的化学成分: 目前的研究仅限于手参。李帅等^[13]首次对手参的次生成分进行了研究, 共鉴定了 7 个化合物, 为十八烷酸、丁香酚、谷甾醇、5-羟甲基糠醛、β-D-正丁基吡喃果糖苷、薯蓣皂苷和果糖。此后, 邸迎彤^[14]分离得到 9 个化合物, 除已报道的化合物外, 另得到佛手参素 [4-(4-羟基苯氧基) 苄基 4-羟基苄基醚]、香草酸、胡萝卜苷、腺嘌呤核苷、4-羟基苯甲醇和 4-羟基苄基醚。最近, 日本学者从手参甲醇提取物中分离得到 37 个化合物, 并首次确定了药理活性成分^[15,16]。另外, 张晓红等^[17,18]对手参多糖 (GCP) 进行了结构鉴定。根据以上研究结果, 将手参块茎的化学成分归为以下几类。

2.1.1 二氢苜蓿类: 日本学者用甲醇回流提取手参块茎, 所得

收稿日期: 2005-11-11

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目 (30325047)

作者简介: 李 敏 (1977-), 女, 安徽省池州市人, 硕士, 从事中草药成分分析和研究工作。 E-mail: wanliming2004@yahoo.com.cn

* 通讯作者 王春兰 Tel: (010)62899734 E-mail: clwang@implad.ac.cn

浸膏经反相硅胶柱得到甲醇洗脱部分,再通过硅胶柱色谱及制备 HPLC 等,共分离鉴定了 12 个二氢芪类化合物(I ~ XII)(图 1 及表 1)。

2.1.2 菲类:日本学者从手参块茎中共分离得到 10 个菲类化合物,包括 5 个二氢菲(XIII ~ XVI)、1 个菲(XVII)及 4 个二聚菲(XIX ~ XXI)(表 2 及图 1~2)。

2.1.3 苷类化合物:目前从手参块茎中分离到的苷类化合物有胡萝卜苷、薯蓣皂苷、 β -D-正丁基吡喃果糖苷、腺嘌呤核苷(XXIII ~ XXVI)(图 3)。

2.1.4 芳香族化合物:从手参块茎中得到的 19 个芳香族化合物中,除常见取代基羟基、甲氧基外,部分化合物含有羧基、醛基、醚键等官能团。含羧基的酚类化合物为香草酸、*p*-香豆酸、4-羟基苯甲酸、3-甲氧基-4-羟基苯甲酸;含醛基的酚类化合物为 4-羟基苯甲醛、3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛;含醚键的酚类化合物为佛手参素、4-羟基苜蓿素、4-羟基苜蓿甲醚;其他的芳香族化合物有松脂酚 pinoresinol(4,4'-二羟基-3,3'-二甲氧基-7-*O*-9',9-*O*-7'-木脂素)、苯酚、5-羟甲基

糠醛、1,2-二羟基苯、2,6-二甲氧基苯酚、丁香酚、4-羟基苯甲醇、4-羟基苯丙醇、4-甲氧基苯丙醇、4-乙氧基苯丙醇。

2.1.5 其他类:张晓红等^[17,18]对 GCP 进行了结构鉴定,结果表明:GCP 由葡萄糖和甘露糖按物质的量 1:1.5 组成,糖苷键为 β 吡喃型,键合位置主要在 1-3 位,部分在 1-4 位;其重均相对分子质量(*M_w*)为 8.03×10^4 ,数均相对分子质量(*M_n*)为 3.21×10^4 。此外,从手参中分离得到的化合物有果糖、 β -谷甾醇、十八烷酸。

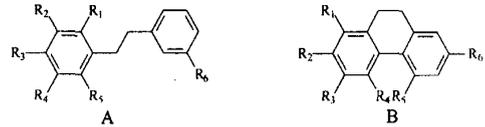


图 1 手参块茎中二氢芪类(A)及二氢菲类(B)化合物母核

Fig. 1 Stem-nucleuses of dihydrostilbenes (A) and dihydrophenanthrenes (B) from tubers of *G. conopsea*

表 1 手参块茎中二氢芪类化合物结构

Table 1 Structures of dihydrostilbenes from tubers of *G. conopsea*

No.	化合物名称	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
I	batatacin ■	H	OH	H	OCH ₃	H	OH
■	3'- <i>O</i> -methylbatatacin ■	H	OH	H	OCH ₃	H	OCH ₃
■	3',5'-dihydroxy-2-(4-hydroxybenzyl)-3-methoxybibenzyl	CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	OCH ₃	H	OH	H	OH
IV	3,3'-dihydroxy-2-(4-hydroxybenzyl)-5-methoxybibenzyl	CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	OH	H	OCH ₃	H	OH
V	gymconopin D	CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	OH	H	OCH ₃	H	OCH ₃
VI	3,3'-dihydroxy-2,6-bis(4-hydroxybenzyl)-5-methoxybibenzyl	CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	OH	H	OCH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	OH
VII	5- <i>O</i> -methylbatatacin ■	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H	OH
VIII	2-(4-hydroxybenzyl)-3'- <i>O</i> -methylbatatacin ■	CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	OCH ₃	H	OH	H	OCH ₃
IX	arundinin	H	OH	CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	OCH ₃	H	OH
X	arundin	CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	OH	H	OCH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	H
XI	bulbocodin C	CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	OCH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	OH	H	OH
XII	bulbocodin D	CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	OH	CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	-OCH ₃	H	OH

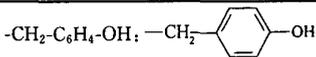


表 2 手参块茎中二氢菲类化合物结构

Table 2 Structures of dihydrophenanthrenes from tubers of *G. conopsea*

No.	化合物名称	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
XIII	gymconopin A	CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	OCH ₃	H	OH	OH	H
XIV	gymconopin B	H	OCH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	OH	OH	H
XV	1-(4-hydroxybenzyl)-4-methoxy-9,10-dihydrophenanthrene-2,7-diol	CH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	OH	H	OCH ₃	H	OH
XVI	4-methoxy-9,10-dihydrophenanthrene-2,7-diol	H	OH	H	OCH ₃	H	OH
XVII	2-methoxy-9,10-dihydrophenanthrene-4,5-diol	H	OCH ₃	H	OH	OH	H

2.2 花中的化学成分:该属植物花中的化学成分研究主要集中于手参与 *G. odoratissima*。到目前为止,得到的化合物类型主要包括苷类、苯丙素类、苯环型化合物、脂肪酸衍生物及异戊二烯类。

2.2.1 苷类化合物:自 20 世纪 70 年代开始,国外学者从手参与 *G. odoratissima* 花中鉴定到一系列苷类成分,其中从手

参得到 4 个黄酮苷(XXVII ~ XXX)^[19]及 4 个花青苷(XXXI ~ XXXIV)^[20,21],从 *G. odoratissima* 得到 3 个花青苷(XXXI ~ XXXIV)(图 4)^[20]。其中 orchicyanin I (cyanidin oxalyl-3,5-diglucoside-kaemperol 7-glucoside)与 orchicyanin II (cyanidin oxalyl-3,5-diglucoside)乙二酰基的取代位置未得到确定,因此未能鉴定该化合物结构^[22]。

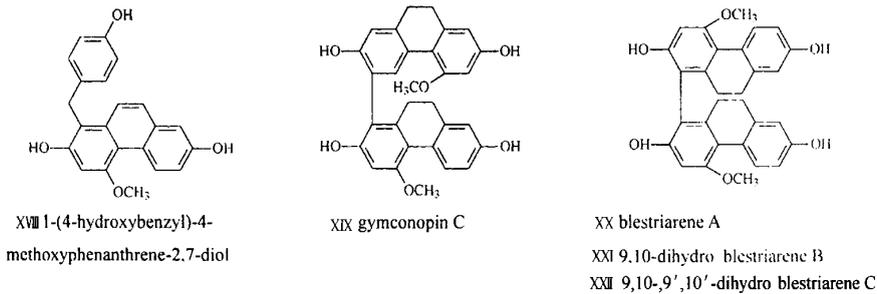


图 2 手参块茎中菲类及二萜菲类化合物结构

Fig. 2 Structures of phenanthrenes and biphenanthrenes from tubers of *G. conopsea*

总量达 70%~77%, *G. odoratissima* 的 7 个活性化合物总量达 77%~82% (表 3)。

3 药理活性

目前,对手参属植物的药理活性报道较少。日本学者对手参进行了药理活性研究,结果表明其主要有抗过敏、抗氧化作用^[15,16]。我国学者对手参进行了药效学研究,认为其具有抑制乙型肝炎病毒表面抗原及促进祖细胞增殖作用^[24]。

3.1 抗过敏作用:手参块茎甲醇提取物在鼠耳部被动皮肤过敏试验(PCA)中显示抗过敏性。甲醇提取物通过反相硅胶柱色谱得到的甲醇洗脱流份,其抗过敏活性比甲醇提取物更强,效能接近于抗过敏药 Tranilast。在大鼠嗜碱性白血病细胞(RBL-2H3)抗原诱导脱颗粒的抑制活性检测中,甲醇洗脱流份对 RBL-2H3 抗原诱导所致的 β-胺基己糖苷酶释放的抑制作用也同样比甲醇提取物强。对此甲醇洗脱流份进行分离,得到菲类和二氢茛菪类化合物,并对这两类化合物进行了 RBL-2H3 抗原诱导脱颗粒的抑制活性检测,结果表明具有活性的菲类和二氢茛菪类应具有下列结构要求:1)4-羟基苜基在 Gymconopin B 的 3-对活性具有重要作用;2)菲和二氢菲具有 4-甲氧基和 2,7-二羟基对活性具有重要作用;3)9/10 双键或二氢菲二聚体对活性无影响;4)4-羟基苜基在二氢茛菪的 2-和/或 6-增强活性;5)3'-羟基甲基化不影响活性^[15]。

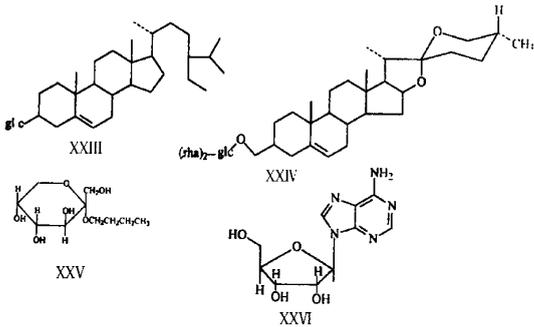


图 3 手参块茎中苷类化合物结构

Fig. 3 Structures of glycosides from tubers of *G. conopsea*

2.2.2 非苷类化合物:Huber 等^[23]利用顶空吸收法采集手参与 *G. odoratissima* 花的气味,通过 GC-MS 分析,共分离得到 51 个挥发性化合物,即从手参中分离得到 45 个,从 *G. odoratissima* 得到 44 个,并鉴定了其中的 49 个。所发现的化合物类型包括:苯环类(XXXV~L I)、脂肪酸衍生物(L II~L IX)、苯丙素类(LX~L XXVI)、异戊二烯类(L XXVII~L XXXI)及其他类(L XXXII~L XXXV)。在对这些化合物的活性检测中,共有 8 个化合物对嗅觉感受器引起了应答,同时这 8 个活性化合物在挥发物中的总量很高,手参的 3 个活性化合物

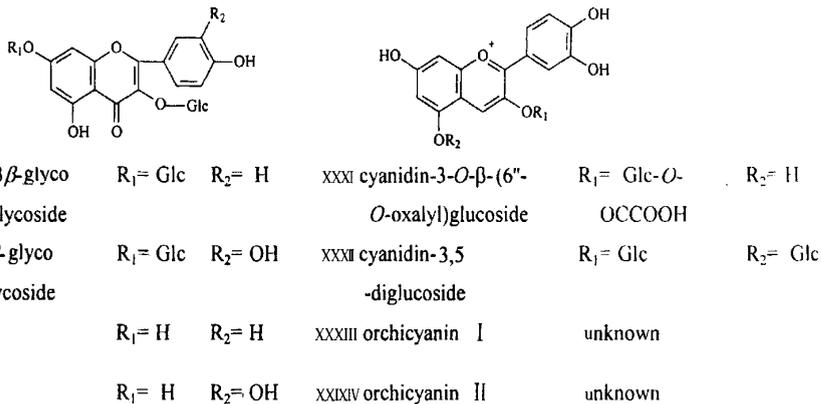


图 4 手参与 *G. odoratissima* 花中苷类化合物结构

Fig. 4 Structures of glycosides from flowers of *G. conopsea* and *G. odoratissima*

表 3 手参与 *G. odoratissima* 花中挥发性化合物类型

Table 3 Types of volatile compounds from flowers of *G. conopsea* and *G. odoratissima*

No.	化合物类型	化合物名称	手参	<i>G. odoratissima</i>	No.	化合物类型	化合物名称	手参	<i>G. odoratissima</i>
	苯环类				LX		丁香酚***		
XXXV		苯甲醛**			LXI		苯丙醇		
XXXVI		苯乙醛**			LXII		(Z)-肉桂醇		
XXXVII		乙酸苄酯***			LXIII		桂皮醛		
XXXVIII		1-苯基-2,3-丁二酮**	—		LXIV		(E)-肉桂醇		
XXXIX		乙酸苯乙烯酯**	—		LXV		乙酸苯丙酯		
XL		苯甲酸苄酯*			LXVI		(Z)-乙酸肉桂酯		
XL I		苯甲醇			LXVII		甲基丁香酚		
XL II		对甲基酚			LXVIII		(Z)-异丁香油酚		
XL III		苯乙醇	—		LXIX		香草醛		
XL IV		1-苯基-1,2-丙二酮			LXX		(E)-乙酸肉桂酯		
XL V		丙酸苄酯		—	LXXI		(E)-异丁香酚		
XL VI		丁酸苄酯			LXXII		(Z)-甲基异丁香油酚		
XL VII		3-羟基-4-苯基-2-丁酮			LXXIII		(E)-甲基异丁香油酚		
XL VIII		2-甲基丁酸苄酯			LXXIV		乙酸丁香酚酯		
XL IX		异戊酸苄酯			LXXV		榄香脂素		
L		苯乙烯			LXXVI		异榄香脂素		
LI		2-苯基丙烯醛	—			异戊二烯类			
	脂肪酸衍生物				LXXVII		α-蒎烯		
LI I		十五烷		—	LXXVIII		柠檬烯		
LI II		壬醇			LXXIX		6-甲基-5-庚烯-2-酮		
LI V		壬醛			LXXX		6-甲基-5-庚烯-2-醇		—
LI V		癸醛			LXXXI		香叶基丙酮		—
LI VI		庚醛		—		其他类			
LI VII		辛醛		—	LXXXII		香豆酮		—
LI VIII		(Z)-乙酸-3-己烯酯		—	LXXXIII		2'-羟基苯乙酮		—
LIX		乙酸己酯		—	LXXXIV		unknown**		
	苯丙素类				LXXXV		unknown		

* 手参花中的活性化合物; * *G. odoratissima* 花中的活性化合物; —, 手参或 *G. odoratissima* 花中不存在的化合物

* active compounds from flowers of *G. conopsea*; * active compounds from flowers of *G. conopsea* or *G. odoratissima*; —; not exist in flowers of *G. odoratissima*

3.2 抗氧化作用: 手参中化合物 XIII ~ XVII 及 XX 具有较好的清除自由基活性, 对 DPPH 自由基的 SC₅₀ (半数清除浓度) 分别为 29.2、33.4、8.2、12.7、31.2、15.7、5.8 μmol/L。在超氧阴离子自由基清除试验中, 化合物 XV、XVI、XX 表现出显著的体外抗氧化功能^[16]。

3.3 对乙型肝炎病毒表面抗原的抑制作用: 在抑制 HBsAg (机体感染乙型肝炎病毒的标志, 也是机体血清中首先出现的病毒标志物) 活性检测中, 手参提取物的 4 个不同剂量 (0.01、0.03、0.06、0.12 mg/μL) 与 8 个血凝单位的 HBsAg (采用乙型肝炎患者血清) 接触 4 h 后, 0.01 mg/μL 未出现抑制; 0.03 mg/μL 出现 2 倍抑制; 0.06、0.12 mg/μL 出现 4 倍抑制。0.06、0.12 mg/μL 手参提取物与 8~800 个血凝单位的 HBsAg 接触 4 h 后, 仍然是 4 倍抑制; 0.06、0.12 mg/μL 手参提取物与 8 个血凝单位的 HBsAg 接触 1~6 h 时, 以 2 h 时出现 4 倍抑制。上述结果表明手参有中度的抑制 HBsAg 的作用^[24]。

3.4 促进祖细胞增殖作用: 在⁶⁰Co-γ 射线照射小鼠红系祖细胞 (CFU-E) 造成的放射性贫血模型中, 观察各组 CFU-E 培养体系的细胞灶数, 发现手参组与对照组比较具有促进祖细胞增殖作用^[24]。

3.5 其他: 另外药理学研究认为手掌参 (其基原即为手参和短距手参的块茎) 与党参有类似的功效^[25]。《中药大辞典》记载: 手参地下茎的水提取物对兔、犬有利尿作用, 但剂量过大反能降低尿量, 这是对肾脏的直接作用。对兔血压呼吸无明显作用, 对蛙下肢血管具有收缩作用, 对小鼠的全身状态则呈抑制作用^[26]。

4 临床应用

该属植物作为民间药用的手参、短距手参、西南手参与峨眉手参功效相同。在临床应用中, 手参除了常与短距手参混用外, 同科植物长苞舌舌兰 *Coeloglossum viride* (L.) Hartm. 的块茎在陕西、甘肃、宁夏与青岛地区亦同等入药^[26]。

手参作为我国传统中药, 在蒙、藏族尤其广为应用^[13], 历代蒙、藏医古籍, 如《四部医典》、《晶珠本草》、《本草图鉴》、《蓝琉璃》等均有记载。其块茎具有补益气血、生津止渴的功效, 主治肺虚咳嗽、虚劳消瘦、神经衰弱、久泻、失血、带下、乳少、慢性肝炎等症^[26], 历代医书也总结有不少验方。目前市场上已出现含有手参的复方中成药: 手参肾宝胶囊、复方手参益智胶囊、十味手参散、洛布桑胶囊、桑娃补肾丸, 其功能主治的共同点为补肾强身。另外, 市售的手参提取物 (粉剂) 以手参为原料, 采用 CO₂ 超临界技术提取而成, 具有理气、生

津、滋补等功效。

目前涉及到本属植物的专利有 2 项：一是手参、短距手参或其提取物中具有活性氧清除或抗过敏作用的有效成分以及包括这些成分的人类和动物的药品和食品^[15]；二是手参块茎作为复方成分之一的具有镇静安神效应的牙膏产品^[27]。

5 结语

手参、西南手参、短距手参与峨眉手参等作为珍贵的传统药材，具有较高的临床应用价值，但目前国内外对该属植物药用部位的化学成分研究仅局限于手参，在药理活性方面更为缺乏，并且迄今为止尚未明确该属植物发挥功能主治的活性成分。临床上代用、混用情况严重，已影响了传统生药的临床疗效。同时由于该属植物分布较窄，储量稀少，加上近年来的过度开采，已造成了药材资源的急剧减少，因此今后可从以下几方面开展工作：(1)对本属植物的化学成分进行系统研究，配合药理活性筛选与跟踪，确定其发挥功效的物质基础，为本属植物的进一步开发利用、研制新药提供理论依据。(2)根据性味及临床实践寻找在临床上具有相同功效的代用品，并确定其活性成分，从而因地制宜，充分开发利用各地区的药材资源。(3)做好资源调查及保护工作，防止濒危植物的灭绝。同时可开展人工栽培、组培技术，为市场大量需求提供服务。(4)在实验研究的基础上进一步开发药品、保健品等，如手参与短距手参具有很高的药用价值外，在西藏等地主要用作滋补品食用^[14]，故在保健食品方面也具有开发利用价值。

References:

[1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Sinicae Edita. *Flora Ripublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Vol 17. Beijing: Science Press, 1999.

[2] Yang C J, Xu M, Yu F Q. Identification and unique application of Korea medicine of *Gymnadenia conopsea* [J]. *Chin J Ethnomed Ethnopharm* (中国民族民间医药杂志), 1999, 39: 217-218.

[3] Luo C L, Liu F L, Jin J P. Discussion on the application of *Gymnadenia conopsea* in Tibetan medicine and traditional Chinese medicine [J]. *J Gansu Coll Tradit Chin Med* (甘肃中医学院学报), 2001, 18(4): 43-44.

[4] Van Wases J, Debergh P. *In vitro* germination of some Western European orchids [J]. *Physiol Plant*, 1986, 67(2): 253-261.

[5] Jin H, Wang J J, Zhang Z. Study on the tissue culture of *Gymnadenia conopsea* (L.) R. Br. [J]. *J Inner Mongolia Ins Agric Anim Husb* (内蒙古农牧学院学报), 1995, 16(2): 74-77.

[6] Uphoff W. Identification of European orchids by determination of the anthocyanin concentration during development of the blossoms [J]. *Experientia*, 1982, 38(7): 778-780.

[7] Xie J, Zhang H, Yu S, et al. Pharmacognostic identification of original plants of Tibetan medicine of *Gymnadenia conopsea* [J]. *West China J Pharm Sci* (华西药理学杂志), 2005, 20(3): 197-199.

[8] Gustafsson S, Thoren P. Microsatellite loci in *Gymnadenia conopsea*, the fragrant orchid [J]. *Molec Ecol Notes*, 2001, 1(1/2): 81-82.

[9] Campbell V, Roew G, Beebee T, et al. Isolation and charac-

terization of microsatellite primers for the fragrant orchid *Gymnadenia conopsea* (L.) R. Brown. (Orchidaceae) [J]. *Molec Cons Gen*, 2002, 3(2): 209-210.

[10] Gustafsson S, Sjoegren-Gulve P. Genetic diversity in the rare orchid, *Gymnadenia odoratissima* and a comparison with the more common congener, *G. conopsea* [J]. *Conserv Gen*, 2002, 3(3): 225-234.

[11] Gustafsson S, Loenn M. Genetic differentiation and habitat preference of flowering-time variants within *Gymnadenia conopsea* [J]. *Heredity*, 2003, 91(3): 284-292.

[12] Wu Q S, Bu R E. Varietal investigation and herballurgical study of Mongolia medicine of *Gymnadenia conopsea* [J]. *Chin J Ethnomed Ethnopharm* (中国民族民间医药杂志), 2005, 73: 116-119.

[13] Li S, Wang D, Kuang H X, et al. Study on chemical constituents of *Gymnadenia conopsea* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(1): 18.

[14] Di Y T. Studies on the chemical constituents of *Swertia mileensis* and *Gymnadenia conopsea* [A]. *Dissertation of Master Degree of Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Science* (中国科学院成都生物研究所硕士学位论文) [D]. Chengdu: Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Science, 2003.

[15] Matsuda H, Morikawa T, Xie H H, et al. Antiallergic phenathrenes and stilbene from the tubers of *Gymnadenia conopsea* [J]. *Planta Med*, 2004, 70(9): 847-855.

[16] Yoshikawa M, Matsuda H, Morikawa T. Active oxygen scavenging or antiallergic compositions containing Orchidaceae plants, their alcohol extracts, or their components, and drugs or foods containing the compositions for human or animals [P]. JP: 2005041788, 2005-02-20.

[17] Zhang X H, Borjihan Gereltu. Molecular weight and composition determination of *Gymnadenia conopsea* polysaccharide [J]. *J Inner Mongolia Univ: Nat Sci* (内蒙古大学学报: 自然科学版), 2005, 36(1): 43-46.

[18] Zhang X H, Borjihan Gereltu. Structural analysis of *Gymnadenia conopsea* polysaccharide [J]. *J Inner Mongolia Univ: Nat Sci* (内蒙古大学学报: 自然科学版), 2005, 36(2): 148-151.

[19] Schoensiegel I, Egger K. Flavonol glycosides in the flowers of *Gymnadenia conopsea* [J]. *Zeitschrift fuer Pflanzenphysiol*, 1969, 6(4): 343-345.

[20] Uphoff W. Anthocyanins in the flowers of European orchids [J]. *Experientia*, 1979, 35(8): 1013-1014.

[21] Dieter S, Ekkehard B, Victor W, et al. Cyanidin 3-oxalylglucoside in orchids [J]. *Bioscience*, 1986, 41(7/8): 707-711.

[22] Stract D, Busch E, Klein E. Anthocyanin patterns in European Orchids and their taxonomic and phylogenetic relevance [J]. *Photochemistry*, 1989, 28: 2127-2139.

[23] Huber F, Kaiser R, Sauter W, et al. Floral scent emission and pollinator attraction in two species of *Gymnadenia* (Orchidaceae) [J]. *Oecologia*, 2005, 142(4): 564-575.

[24] Lu W H, Zhang H J, Wang W Z. Research on Pharmacodynamics of *Gymnadenia conopsea* [J]. *Res Tradit Chin Med* (中医药研究), 2002, 18(2): 43-44.

[25] Qinghai Institute for Drug Control, Qinghai Institute of Tibetan Pharmaceutical Research. *Chinese Tibetan Medicine* (中国藏药) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1996.

[26] Jiangxi New Medicine College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1975.

[27] Jia R Z. Production of toothpaste having tranquilizing and tonifying effects [P]. CN: 1184630, 1998-06-17.