

石斛属植物生物碱成分研究进展

李振坚¹, 王元成¹, 韩彬², 杨业波³, 王振¹, 孙振元^{1*}

1. 中国林业科学研究院林业研究所, 国家林业局林木培育重点实验室, 北京 100091

2. 中国科学院植物研究所, 北京 100093

3. 中国绿色碳汇基金会, 北京 100013

摘要: 生物碱是药用石斛重要的生理活性成分, 是金钗石斛 *Dendrobium nobile* 的特征药效成分。石斛属植物中共获得 52 个生物碱成分, 依据结构分为 5 种, 包括倍半萜类、八氢中氮茛类、酰胺碱类、四氢吡咯类和咪唑类生物碱。倍半萜类生物碱又划分为石斛碱型、石斛星型、石斛酮型等。含有生物碱的石斛共有 19 种, 主要有金钗石斛、束花石斛 *D. chrysanthum*、玫瑰石斛 *D. crepidatum*、棒节石斛 *D. findleyanum*、黄喉石斛 *D. signatum*、铬黄石斛 *D. friedricksianum* 等。对石斛属植物中生物碱的结构分类、含生物碱的石斛种类以及石斛属生物碱含量的影响因素研究现状进行综述, 以期对石斛属生物碱的深入研究及开发提供参考。

关键词: 兰科; 石斛属; 生物碱; 石斛碱; 倍半萜; 八氢中氮茛

中图分类号: R284 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2019)13-3246-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.13.034

Research progress on constituents of alkaloids in plants from *Dendrobium* Sw.

LI Zhen-jian¹, WANG Yuan-cheng¹, HAN Bin², YANG Ye-bo³, WANG Zhen¹, SUN Zhen-yuan¹

1. Key Laboratory of Tree Breeding and Cultivation, State Forestry Administration, Research Institute of Forestry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China

2. Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100093, China

3. China Green Carbon Foundation, Beijing 100013, China

Abstract: Alkaloids were regarded as important biological activity constituent in medicinal *Dendrobium* Sw., being characteristic pharmacodynamic components in plants from *Dendrobium* Sw. A total of 52 constituents of alkaloids were found in plants of *Dendrobium* Sw. They could be divided into five types, according to different structures. They were sesquiterpenoid alkaloids, octahydroindolizine alkaloids, amides alkaloids, pyrrolidine alkaloids, and imidazole alkaloids etc. Sesquiterpenoid alkaloids could be divided into dendrobine type, dendroxine type, nobiline type, etc. Over 19 *Dendrobium* species contain alkaloids, and the main species included *D. nobile*, *D. chrysanthum*, *D. crepidatum*, *D. findleyanum*, *D. signatum*, *D. friedricksianum*, etc. This paper reviews the structural classification of alkaloids in *Dendrobium*, and the species which containing alkaloids and the influencing factors of alkaloids in *Dendrobium* Sw., in order to provide reference for the in-depth study and the development of alkaloids in plants from *Dendrobium* Sw. **Key words:** Orchidaceae; *Dendrobium* Sw.; alkaloids; dendrobine; sesquiterpenoid; octahydroindolizine

石斛属 *Dendrobium* Sw. 为兰科第 2 大属, 该属植物主要分布于亚洲亚热带以南和大洋洲, 依附于树体和悬崖峭壁生长, 喜温暖湿润, 全球有 1 000 种以上的原种^[1]。中国记载的石斛原种超过 80 种^[2], 中国西北的云南、贵州、四川、广东、广西等省为石斛的分布中心。中国石斛属植物中, 供药用的石

斛种类超过 30 种^[3]。曾经被《中国药典》历年收载的有 5 种^[4], 包括铁皮石斛 *D. officinale* Wall. ex Lindl.、金钗石斛 *D. nobile* Lindl.、美花石斛 *D. loddigesii* Rolfe.、流苏石斛 *D. fimbriatum* Hook.、鼓槌石斛 *D. chrysotoxum* Lindl.。石斛为传统名贵中药, 具有益胃生津、滋阴清热功效, 用于热病津伤、

收稿日期: 2019-04-03

基金项目: 国家林业局 948 项目 (2015-4-10)

作者简介: 李振坚 (1974—), 男, 副研究员, 研究方向为兰花种质创新与遗传改良。E-mail: zhenjianli@163.com

*通信作者 孙振元 (1964—), 男, 研究员, 博士生导师。E-mail: sunzy@263.net

口干烦渴、胃阴不足、食少干呕、病后虚热不退、阴虚火旺、骨蒸劳热、目暗不明、筋骨痠软^[4]。其化学成分较复杂，主要的成分有生物碱类、多糖类、萜类、联苣类、菲类、菊酮类、苯丙素类、甾体类等。生物碱和多糖是石斛的 2 种主要药效成分，铁皮石斛主要的特征成分为石斛多糖，金钗石斛的主要特征成分为生物碱。《中国药典》2010 年版首次把石斛碱作为金钗石斛的检测标准^[5]，规定石斛碱的标准质量分数为 0.4% 以上^[4]。

目前对石斛多糖的研究较多，而对生物碱研究较少^[6]。生物碱含量高的石斛种类仅金钗石斛进行了较多研究，其他生物碱含量高的野生石斛值得深入研究。本文对石斛属植物中生物碱的结构分类、含生物碱的石斛种类以及石斛属生物碱含量的影响因素研究现状进行综述，以期对石斛属生物碱的深入研究及开发提供参考。

1 石斛属植物中生物碱类型

兰科植物许多属中含有生物碱类化合物，在石斛属植物中广泛存在。这些生物碱类成分具有抗炎、抗肿瘤、降血糖、调血脂及细胞毒性等生物活性^[7]。石斛属植物中已发现 52 个生物碱类化合物，分为倍半萜、八氢中氮茛、四氢吡咯、酰胺和咪唑 5 种类型，分别归属于萜类、哌啶类、吡咯类、有机胺类等大类生物碱。

1.1 倍半萜类生物碱

石斛属植物中倍半萜类生物碱基本骨架是含有 15 个碳的 picrotoxane 型倍半萜（图 1），含有 1 个五元内酯环，氮与 picrotoxane 倍半萜的 2 位与 11 位形成五元杂环，其结构特点是含氮吡咯环与倍半萜部分组成紧密的四环体系^[8]。含有倍半萜类生物碱的石斛属植物包括金钗石斛、棒节石斛 *D. findleyanum* Par. et Rchb. f.、矩唇石斛 *D. linawianum* Rchb. f.、线叶石斛 *D. aurantiacum* Rchb. f.、‘红星’春石斛 *D. snowflake* ‘Red Star’、铬黄石斛 *D. friedericksianum* Lindl.、黄喉石斛 *D. signatum* Rchb. f.、细茎石斛 *D. moniliforme* (L.) Sw.、大苞鞘石斛 *D. wardianum* Warner，其中金钗石斛中此类生物碱的种类较多。参考王锋鹏^[9]对倍半萜类生物碱的分类，根据生物碱的结构特点，将石斛属植物中的倍半萜类生物碱划分为 4 种类型：石斛碱型（dendrobine 型，I）、石斛星型（dendroxine 型，II）、石斛酮型（nobiline 型，III）、其他类型（IV），具体化合物及结果见表 1、图 2。

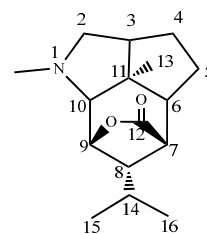


图 1 石斛属植物中倍半萜类生物碱母核骨架

Fig. 1 Maternal skeleton of alkaloids in plants from *Dendrobium* Sw.

1.2 八氢中氮茛类生物碱

中氮茛生物碱是一类重要的天然有机化合物，具有抗病毒、抗肿瘤、抗炎、抗真菌、抗利什曼原虫、抗氧化、组胺 H3 受体拮抗及免疫调节等多种生物活性。八氢中氮茛类生物碱（ahydroindolizine alkaloids）是一个氮原子的五元和六元并环体系，含有叔氮稠合哌啶环与吡咯环的生物碱（图 3），也称为吲哚里西啶类生物碱^[7]，归属于哌啶类生物碱。报春石斛 *D. primulinum* Lindl. 和玫瑰石斛中有八氢中氮茛类生物碱类化合物，玫瑰石斛含 7 个，报春石斛含 1 个（表 2、图 4）。

1.3 酰胺类生物碱

酰胺类生物碱是指氮原子未结合在环内的一类生物碱（图 5），属于有机胺类^[2]。2009—2013 年，研究者从 5 种石斛中发现了 8 个酰胺类生物碱（表 3、图 6），多糖含量较高的 3 个石斛种类，铁皮石斛、细茎石斛、齿瓣石斛 *D. devonianum* Paxt. 中皆含有酰胺类生物碱。

1.4 四氢吡咯类生物碱

四氢吡咯类生物碱为简单吡咯类，琥珀酰苯甲酸是其合成前体（图 7），属于吡咯类生物碱（pyrroles alkaloids）^[39]。石斛属植物中四氢吡咯型生物碱共有 8 个，在 5 种石斛中发现，束花石斛 *D. chrysanthum* Lindl. 中含有 5 个，美花石斛、兜唇石斛 *D. aphyllum* (Roxb.) C. E. Fischer 各含有 2 个，罗河石斛 *D. lohohense* T. Tang et F. T. Wang、报春石斛各含有 1 个（图 8、表 4）。

1.5 咪唑类生物碱

咪唑是分子结构中 1、3 位含有 2 个间位氮原子的芳香五元杂环化合物。1968 年 Leader 等^[45]从卓花石斛 *D. anosmum* Lindl. 和紫瓣石斛 *D. parishii* Rchb. f. 中分离出 dendroparine 咪唑类生物碱，这是石斛属生物碱中唯一的咪唑类（图 9），也称作 anosmine。

表 1 石斛属植物中倍半萜类生物碱

Table 1 Sesquiterpene alkaloids in plants from *Dendrobium* Sw.

编号	化合物	分子式	类型	植物来源	参考文献
1	石斛碱 (dendrobine)	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂	I	金钗石斛、棒节石斛、矩唇石斛	10-12
2	石斛胺碱 (dendramine)	C ₁₆ H ₂₅ NO ₃	I	金钗石斛、铬黄石斛、黄喉石斛	12-14
3	石斛酯碱 (dendrine)	C ₁₈ H ₂₇ NO ₄	I	金钗石斛	15
4	10-羟基石斛碱 (10-hydroxy-dendrobine)	C ₁₆ H ₂₅ NO ₃	I	棒节石斛	11
5	2-羟基石斛碱 (2-hydroxy-dendrobine)	C ₁₆ H ₂₅ NO ₃	I	棒节石斛	11
6	3-羟基-2-氧-石斛碱 (3-hydroxy-2-oxodendrobine)	C ₁₆ H ₂₄ NO ₄	I	金钗石斛、线叶石斛	16-17
7	红星碱 A (mubironine A)	C ₁₆ H ₂₃ O ₃ N	I	‘红星’春石斛	18
8	红星碱 B (mubironine B)	C ₁₅ H ₂₃ O ₂ N	I	‘红星’春石斛	18
9	金钗酯碱 (dendronobiline A)	C ₁₉ H ₂₉ NO ₃	I	金钗石斛	19
10	<i>N</i> -甲基石斛碱 (<i>N</i> -methyl-dendrobine)	C ₁₇ H ₂₈ NO ₂ ⁽⁺⁾	I*	金钗石斛	12
11	石斛碱氮氧化物 (dendrobine- <i>N</i> -oxide)	C ₁₆ H ₂₅ NO ₃ ⁽⁺⁾	I*	金钗石斛	20
12	<i>N</i> -异戊烯基石斛碱 (<i>N</i> -isopentenyl-dendrobine)	C ₂₁ H ₃₄ NO ₂ ⁽⁺⁾	I*	金钗石斛	20
13	石斛星碱 (dendroxine)	C ₁₇ H ₂₅ NO ₃	II	金钗石斛	21
14	6-羟基石斛星碱 (6-hydroxy-dendroxine)	C ₁₇ H ₂₅ NO ₄	II	金钗石斛、铬黄石斛、黄喉石斛	13-14,22
15	4-羟基石斛星碱 (4-hydroxy-dendroxine)	C ₁₇ H ₂₅ NO ₄	II	金钗石斛	23
16	8-羟基石斛星碱 (8-hydroxy-dendroxine)	C ₁₇ H ₂₅ NO ₄	II	金钗石斛	23
17	<i>N</i> -异戊烯-6-羟基石斛星碱 (<i>N</i> -isopentenyl-6-hydroxy-dendroxine)	C ₂₂ H ₃₄ NO ₄ ⁽⁺⁾	II*	铬黄石斛、黄喉石斛、金钗石斛	13,20
18	<i>N</i> -异戊烯基石斛星碱 (<i>N</i> -isopentenyl-dendroxine)	C ₂₂ H ₃₄ NO ₃ ⁽⁺⁾	II*	铬黄石斛、黄喉石斛、金钗石斛	13,20
19	石斛酮碱 (nobiline)	C ₁₇ H ₂₇ NO ₃	III	金钗石斛、棒节石斛、铬黄石斛、黄喉石斛、细茎石斛	11,13,24 14,25
20	6-羟基石斛酮碱 (6-hydroxy-nobiline)	C ₁₇ H ₂₇ NO ₄	III	黄喉石斛、铬黄石斛、细茎石斛	13-14,25
21	大苞鞘碱 (dendrowardine)	C ₁₉ H ₃₂ NO ₄ ⁽⁺⁾	IV	大苞鞘石斛	26
22	红星碱 C (mubironine C)	C ₁₇ H ₂₉ O ₃ N	IV	‘红星’春石斛	18
23	细茎石斛碱 (moniline)	C ₁₈ H ₃₀ NO ₄	IV	细茎石斛	25
24	棒节碱 A (findlayine A)	C ₁₆ H ₂₃ NO ₃	IV	棒节石斛	27
25	棒节碱 B (findlayine B)	C ₁₅ H ₂₁ NO ₃	IV	棒节石斛	27
26	棒节碱 C (findlayine C)	C ₁₆ H ₂₅ NO ₄	IV	棒节石斛	27
27	棒节碱 D (findlayine D)	C ₁₇ H ₂₅ NO ₅	IV	棒节石斛	27

*为季铵盐类生物碱

*Alkaloid-derived quaternary ammonium salts

2 含生物碱的石斛属种类

常见含有生物碱的石斛属种类主要有金钗石斛、束花石斛、玫瑰石斛、报春石斛、棒节石斛、铬黄石斛、黄喉石斛 7 个种，前 5 种在我国分布广泛。石斛种类不同，植株中生物碱成分有着一定的差异。1966 年 Luning 等^[46]研究了 548 个兰科植物的生物碱，覆盖了 120 种石斛属植物，基本涵盖了石斛属的各个组，发现报春石斛中的生物碱类型不同于金钗石斛、玫瑰石斛，还发现紫瓣石斛中包含

咪唑碱，除石斛组外，刀叶组和圆柱叶组的石斛中也含有生物碱。

金钗石斛中目前发现了 21 个生物碱，其生物碱类成分具有多种药理活性，是其主要活性成分^[47]。金钗石斛中的石斛碱是其特征性成分，是最早分离并进行结构确认的化合物，属于石斛种类中最普遍的倍半萜类。目前已发现 4 个种含石斛碱，包括金钗石斛、矩唇石斛、棒节石斛、线叶石斛。金钗石斛除含有母核相同或相近的倍半萜类生物碱外，还

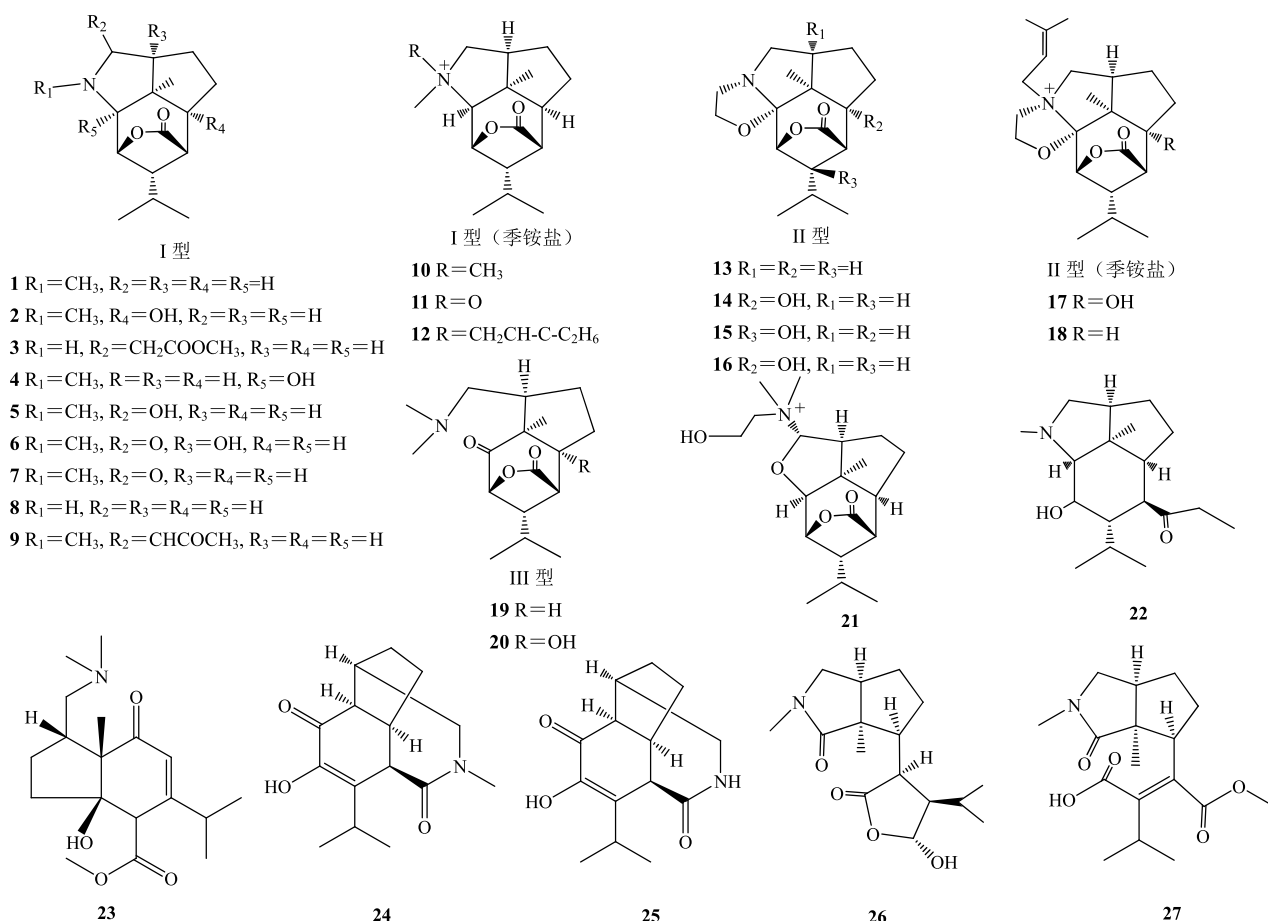


图 2 石斛属植物倍半萜类生物碱结构

Fig. 2 Structures of sesquiterpene alkaloids in plants from *Dendrobium* Sw.

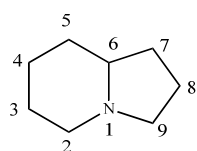


图 3 石斛属植物中八氢中氮茛类生物碱母核骨架

Fig. 3 Maternal skeleton of octahydroindolizine alkaloids in plants from *Dendrobium* Sw.

含有不同母核的 5 个酰胺类生物碱，其中以倍半萜类生物碱为主。

棒节石斛含有 8 个倍半萜类生物碱。玫瑰石斛含有 7 个八氢中氮茛类生物碱。束花石斛含有 5 个四氢吡咯类生物碱。铬黄石斛和黄喉石斛含有 5 个相同的倍半萜类生物碱。报春石斛含有 1 个四氢吡咯类古豆碱、1 个八氢中氮茛类 dendroprimine，以及 2 个

表 2 石斛属植物中八氢中氮茛类生物碱

Table 2 Alkaloids constituents of octahydroindolizine alkaloids in plants from *Dendrobium* Sw.

编号	化合物	分子式	植物来源	参考文献
28	报春石斛碱 (dendroprimine)	$C_{10}H_{19}N$	报春石斛	28
29	玫瑰石斛啶碱 (crepidine)	$C_{21}H_{29}NO_3$	玫瑰石斛	29
30	玫瑰石斛胺 (credamine)	$C_{18}H_{25}NO_2$	玫瑰石斛	30
31	玫瑰石斛碱 (dendrocrepine)	$C_{33}H_{44}N_2O_3$	玫瑰石斛	30
32	异玫瑰石斛胺 (iso-crepidamine)	$C_{18}H_{25}NO_2$	玫瑰石斛	30
33	异玫瑰石斛碱 (iso-dendrocrepine)	$C_{33}H_{44}N_2O_3$	玫瑰石斛	30
34	玫瑰啶碱 A (homocrepidine A)	$C_{33}H_{44}N_2O_3$	玫瑰石斛	31
35	玫瑰啶碱 B (homocrepidine B)	$C_{18}H_{27}NO_2$	玫瑰石斛	31

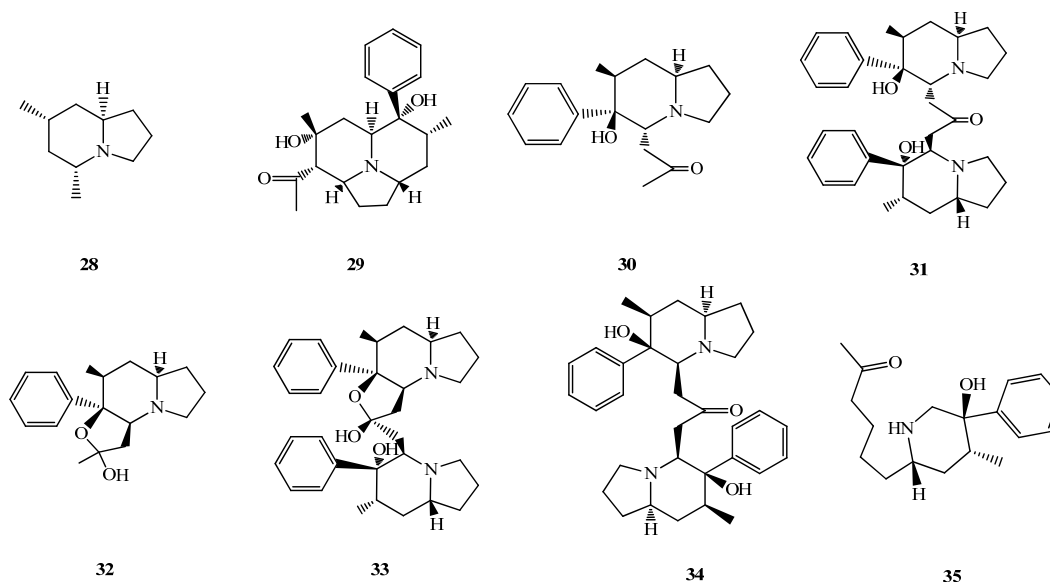


图 4 石斛属植物八氢中氮茛苈类生物碱结构

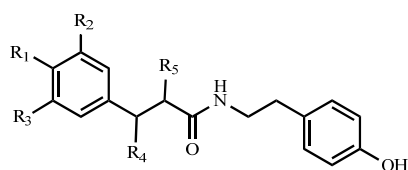
Fig. 4 Structures of octahydroindolizine alkaloids in plants from *Dendrobium* Sw.

图 5 石斛属植物中酰胺类生物碱母核骨架

Fig. 5 Maternal skeleton of amides alkaloids in plants from *Dendrobium*

酰胺类生物碱，共含有 3 种不同类型的 4 个生物碱。

除上所述的金钗石斛等 7 种石斛属植物外，含有生物碱的石斛种类还有矩唇石斛、美花石斛、卓花石斛、罗河石斛、细茎石斛、紫瓣石斛、兜唇

石斛、‘红星’春石斛、大苞鞘石斛、齿瓣石斛、铁皮石斛、杯鞘石斛 12 个种。

3 石斛属植物生物碱含量的影响因素

石斛属共有 19 个种的植株含有生物碱，除种类的不同将导致生物碱含量的差异外，植株部位、采收期、栽培模式和加工方式也影响着生物碱含量。

3.1 不同种类生物碱含量差异

石斛植株中，不同种类生物碱成分不同，不同种类的含量也存在差异。1964 年，Luning 等^[48]研究了 525 个兰花种，对其中 54 种石斛属植物进行了总生物碱的测定。结果发现石斛属是兰科中富含生物

表 3 石斛属植物中酰胺类生物碱

Table 3 Alkaloids constituents of amides alkaloids in plants from *Dendrobium* Sw.

编号	化合物	分子式	植物来源	参考文献
36	<i>N-p</i> -香豆酰酪胺 (<i>N-p</i> -coumaroyl-tyramine)	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	铁皮石斛、齿瓣石斛、报春石斛、金钗石斛	32-35
37	二氢阿魏酸酰酪胺 (dihydro-feruloyltyramine)	C ₁₈ H ₂₁ NO ₄	铁皮石斛	32
38	<i>N-p</i> -阿魏酸酰酪胺 (<i>N-p</i> -feruloyl-tyramine)	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	铁皮石斛、齿瓣石斛、报春石斛、金钗石斛	32,34-36
39	对羟基苯丙酰酪胺 (<i>p</i> -hydroxy-phenylpropionyl-tyramine)	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	铁皮石斛、齿瓣石斛	32-33
40	<i>N</i> -顺式香豆酰酪胺 (<i>N-cis</i> -coumaroyl-tyramine)	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	金钗石斛、齿瓣石斛	33,35
41	<i>N</i> -顺式阿魏酸酰酪胺 (<i>N-cis</i> -feruloyl-tyramine)	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	金钗石斛、铁皮石斛	35,37
42	<i>N-p</i> -桂皮酸酰酪胺 (<i>N-p</i> -cinnamoyl-tyramine)	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂	金钗石斛、杯鞘石斛 <i>D. gratiosissimum</i> Rchb. f.、铁皮石斛	35,37-38
43	<i>N-p</i> -咖啡酰酪胺 (<i>N-p</i> -caffeoyl-tyramine)	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄	齿瓣石斛	33

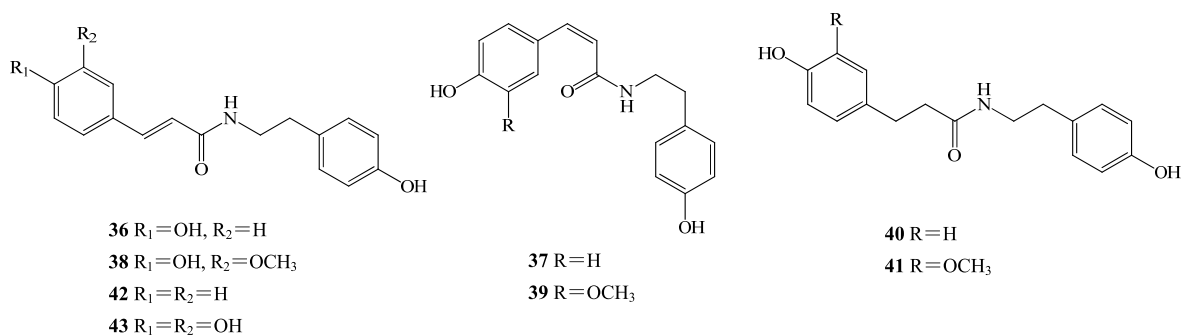


图 6 石斛属植物酰胺类生物碱的结构

Fig. 6 Structures of amides alkaloids in plants from *Dendrobium* Sw.

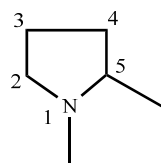


图 7 四氢吡咯类母核骨架

Fig. 7 Maternal skeleton of pyrrolidine alkaloids in plants from *Dendrobium* Sw.

碱的属。54 种石斛中，生物碱含量高于 0.10% 的石斛种有 7 个，分别为束花石斛、玫瑰石斛、金钗石斛、紫瓣石斛、报春石斛、卓花石斛、黑喉石斛 *D. ochreatum* Lindl.。生物碱含量介于 0.01%~0.10% 的石斛种类有 6 个，分别为钩状石斛 *D. aduncum* Lindl.、刀叶石斛 *D. terminale* Par. et Rchb. f.、兜唇石斛、铬黄石斛、黄喉石斛、扭瓣石斛 *D. tortile* Lindl. [48]。这 12 种石斛中

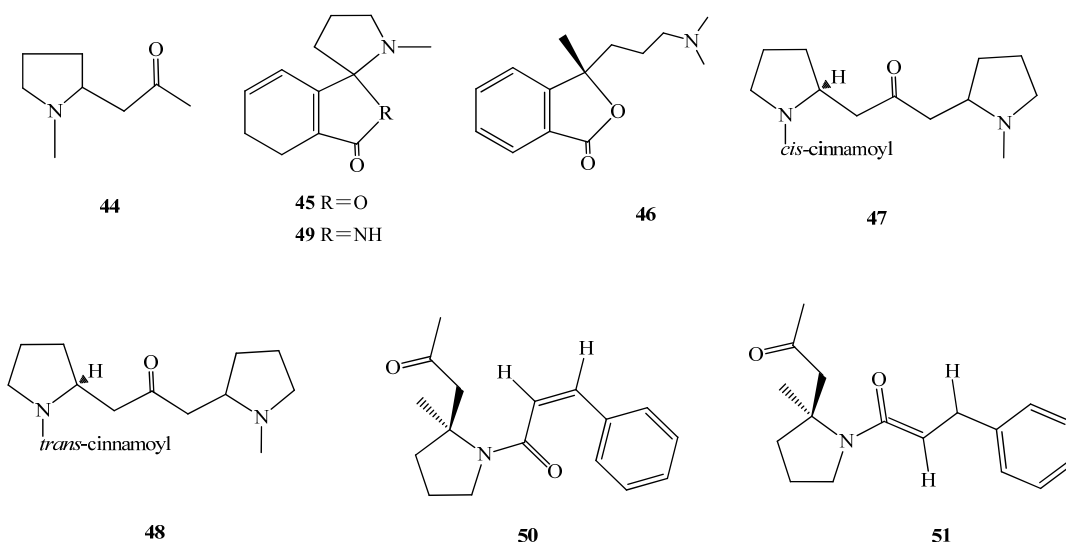


图 8 石斛属植物四氢吡咯类生物碱的结构

Fig. 8 Structures of pyrrolidine alkaloids in plants from *Dendrobium* Sw.

表 4 石斛属四氢吡咯类生物碱化合物

Table 4 Alkaloids constituents of pyrrolidine alkaloids in plants from *Dendrobium* Sw.

编号	化合物	分子式	植物来源	参考文献
44	古豆碱 (hygrine)	$C_8H_{15}NO$	束花石斛、报春石斛	28
45	石斛宁 (shihunine)	$C_{12}H_{13}NO_2$	罗河石斛、美花石斛、兜唇石斛	14,40-41
46	兜唇石斛碱 (pierardine)	$C_{13}H_{17}NO_2$	兜唇石斛	42
47	顺式石斛黄碱 (cis-dendrochrysine)	$C_{21}H_{28}N_2O_2$	束花石斛	43
48	反式石斛黄碱 (trans-dendrochrysine)	$C_{21}H_{28}N_2O_2$	束花石斛	43
49	石斛宁定 (shihunidine)	$C_{12}H_{14}N_2O$	美花石斛	41
50	顺式束花碱 (N-cis-dendrochrysanine)	$C_{16}H_{19}NO_2$	束花石斛	44
51	反式束花碱 (N-trans-dendrochrysanine)	$C_{16}H_{19}NO_2$	束花石斛	44

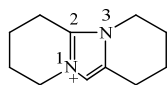


图 9 Dendroparine 结构

Fig. 9 Structure of dendroparine

有 9 种为我国分布种。

1966 年, Luning 进一步测定了 548 个兰科植物的生物碱, 覆盖了 120 种石斛种类^[46]。发现含量大于 0.10% 的石斛种类有 5 种: 棒节石斛、罗河石斛、*D. koordersii* Sm.、*D. ecolle* Sm.、*D. mannii* Ri.。含量介于 0.01%~0.10% 的种类有 31 种。31 种中, 属于我国原种的有翅梗石斛 *D. trigonopus* Rchb. f.、大苞鞘石斛、长距石斛 *D. longicornu* Lindl.。

金蓉鸾等^[49]比较 11 种石斛的总生物碱, 发现凡性别鉴定时具苦味的石斛中总生物碱的含量较高, 其中金钗石斛中总生物碱含量远高于其他品种。王再花等^[50]采用热水浸提法和酸性染料比色法比较研究了 26 种野生石斛, 发现生物碱含量最高可达 0.638%, 5 种野生种石斛的生物碱含量高于 0.10%, 分别为报春石斛 (0.638%)、兜唇石斛 (0.586%)、玫瑰石斛 (0.500%)、金钗石斛 (0.415%) 和束花石斛 (0.337%)。报春石斛的生物碱含量显著高于其他石斛, 其中金钗石斛的生物碱含量要显著低于报春石斛、兜唇石斛和玫瑰石斛; 生物碱含量较低的几种石斛种类为齿瓣石斛、美花石斛、密花石斛 *D. densiflorum* Lindl.、翅梗石斛和苏瓣石斛 *D. harveyanum* Rchb. f., 其含量均低于 0.01%; 春石斛生物碱含量在 0.156%~0.308%, *D. Second Love* 'Tokimeki' 含量最高; 通过实验和田间味觉感官相结合, 发现凡植株口感苦味明显的含生物碱量较高; 味淡种类生物碱含量极微^[50]。

3.2 不同部位生物碱的含量差异

金钗石斛不同部位石斛碱含量差异较大, 茎的石斛碱含量显著高于花和叶, 花的石斛碱含量显著高于叶^[51]。胡志刚等^[52]研究发现金钗石斛茎 (0.63%) 石斛碱含量高于叶片 (0.45%)。丁亚平等^[53]测定安徽霍山石斛 *D. huoshanense* C. Z. Tang et S. J. Cheng、细茎石斛、铁皮石斛中总石斛碱的含量分别为 0.029%、0.028%、0.240%; 3 种石斛成熟期叶的石斛碱含量高于茎, 根和茎中含量相等。包英华等^[54]利用组织化学定位方法, 对金钗石斛茎和叶的生物碱分布进行比较, 也证明了茎含量高于叶片。

生物碱在植物体不同器官和不同季节的分布规律, 与石斛多糖差异较大。生物碱在植株不同器官中, 花和叶中的生物碱含量与茎类似, 比较高。

3.3 其他因素对生物碱含量的影响

何沁崑^[55]研究金钗石斛的生物碱积累规律, 发现金钗石斛茎和叶的生物碱含量在 8~11 月间迅速积累, 在 9~10 月达到全年的最高值。齿瓣石斛在 4 种植植模式下, 总生物碱含量以自然林仿野生栽培法最高, 集约化种植较低^[56]。另外, 不同的炮制方法也影响石斛药材加工品的生物碱含量, 陈照荣等^[57]比较了石斛干品、清炒石斛和酒炙石斛 3 种炮制品有效成分的溶出率, 发现酒炙石斛的生物碱溶出率明显高于其他方法, 并缩短了煎煮时间。

4 结语

石斛属是兰科大属, 我国原生种类繁多, 地域分布广泛。药用石斛历史悠久, 价格昂贵。我国药用石斛的生产、研究在全球独树一帜。目前药用石斛理论研究中, 对石斛多糖关注颇多, 但对生物碱的含量、成分、药效、机制研究相对匮乏, 且石斛生物碱的研究多集中于石斛碱。应深入研究不同石斛中生物碱成分的药用功效, 探索其消炎清热的机制, 提升石斛生物碱的药用价值。

参考文献

- [1] Kamemoto H, Amore T D. *Breeding Dendrobium Orchids in Hawaii* [M]. Hawaii: University of Hawaii Press, 1999.
- [2] 王 雁, 李振坚, 彭红明, 等. 石斛兰资源·生产·应用 [M]. 北京: 中国林业出版社, 2007.
- [3] 包雪声, 顺庆生, 陈立钻. 中国药用石斛彩色图谱 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 2001.
- [4] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [5] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [6] Han X J, Li Q B, Li S L. Chemistry, bioactivity and quality control of *Dendrobium*, a commonly used tonic herb in traditional Chinese medicine [J]. *Phytochem Rev*, 2013, 12(2): 341-367.
- [7] 刘宏栋, 潘玲玲, 周 翔, 等. 兰科植物生物碱类化学成分及药理活性研究进展 [J]. 中草药, 2019, 50(3): 731-744.
- [8] 叶庆华, 赵维民, 秦国伟. 石斛属植物化学成分及生物活性研究进展 [A] // 彭司勋. 药物化学进展 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [9] 王锋鹏. 生物碱化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [10] Suzuki H, Keimatsu I. Studies on alkaloids in *Dendrobium nobile* [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1932, 52:

- 1049-1060.
- [11] Granelli I, Leander K, Luning B. Studies on orchidaceae alkaloids XVI. A new alkaloid, 2-hydroxydendrobine, from *Dendrobium findlayanum* Par. et Rchb. f. [J]. *Acta Chem Scand*, 1970, 24(4): 1209-1212.
- [12] Inubushi Y, Ishii H, Yasui B. Isolation and characterization of alkaloids of the Chinese drug Chin-Shih-Hu [J]. *Chem Pharm Bull*, 1964, 12(10): 1175-1180.
- [13] Hedman K, Leander K, Lu N B. Studies on orchidaceae alkaloids XXV. *N*-isopentenyl derivatives of dendroxine and 6-hydroxydendroxine from *Dendrobium friedricksianum* Lindl. and *Dendrobium hildebrandii* Rolfe [J]. *Acta Chem Scand*, 1971, 25(2): 717-720.
- [14] Elander M, Leander K. Studies on orchidaceae alkaloids XXI. 6-hydroxynobiline, a new alkaloid from *Dendrobium hildebrandii* Rolfe [J]. *Acta Chem Scand*, 1971, 25(2): 717-720.
- [15] Inubushi Y, Nakano J. Structure of dendrine [J]. *Tetrahedron Lett*, 1965, 6(31): 2723-2728.
- [16] Wang H K, Zhao T F, Che C T. Dendrobine and 3-hydroxy-2-oxodendrobine from *Dendrobium nobile* [J]. *J Nat Prod*, 1985, 48(5): 796-801.
- [17] Zhang S Z, Lin Z H, Chen Z C. Constituents from *Dendrobium clavatum* var. *aurantiacum* [J]. *J Chin Med*, 2001, 12(3): 211-218
- [18] Hiroshi M, Masako F, Naotoshi Y, *et al.* New picrotoxinin type and dendrobine type sesquiterpenoids from *Dendrobium* Snowflake 'Red Star' [J]. *Tetrahedron Lett*, 2000, 56(32): 5801-5805.
- [19] Liu Q F, Zhao W M. A new dendrobine-type alkaloid from *Dendrobium nobile* [J]. *Chin Chem Lett*, 2003, 14(3): 278-279.
- [20] Hedman K, Leander K. Studies on Orchidaceae alkaloids XXVII. Quaternary salts of the dendrobine type from *Dendrobium nobile* Lindl. [J]. *Acta Chem Scand*, 1972, 26(8): 3177-3180.
- [21] Toshihiko O, Mitsutaka N, Tadamasa O, *et al.* The structure of dendroxine, the third alkaloid from *Dendrobium nobile* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1966, 14(6): 672-675.
- [22] Toshihiko O, Mitsutaka N, Tadamasa O, *et al.* The structure of dendramine (6-oxydendrobine) and 6-oxydendroxine, the fourth and fifth alkaloid from *Dendrobium nobile* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1966, 14(6): 676-680.
- [23] Toshihiko O, Mitsutaka N, Tadamasa O, *et al.* Further studies on the alkaloidal constituents of *Dendrobium nobile* (Orchidaceae)-structure determination of 4-hydroxy-dendroxine and nobilomethylene [J]. *Chem Pharm Bull*, 1972, 20(2): 418-421.
- [24] Yamamura S, Hirata Y. Structures of nobiline and dendrobine [J]. *Tetrahedron Lett*, 1964, 5(2): 79-87.
- [25] Liu W H, Hua Y F, Zhan Z J. Moniline, a new alkaloid from *Dendrobium moniliforme* [J]. *J Chem Res*, 2007, 48(6): 317-318.
- [26] Blomqvist L, Brandange S, Gawell L, *et al.* Studies on Orchidaceae alkaloids XXXVII. Dendrowardine, a quaternary alkaloid from *Dendrobium wardianum* Warner [J]. *Acta Chem Scand*, 1973, 27(4): 1439-1441.
- [27] Yang D, Cheng Z Q, Yang L, *et al.* Seco-dendrobine-type alkaloids and bioactive phenolics from *Dendrobium findlayanum* [J]. *J Nat Prod*, 2018, 81(2): 227-235.
- [28] Luning B, Leander K. Studies on Orchidaceae alkaloids III. The alkaloids in *Dendrobium primulinum* Lindl. and *Dendrobium chrysanthum* Wall [J]. *Acta Chem Scand*, 1965, 19(7): 1607-1609.
- [29] Kierkegaard P, Pilotti A M, Leander K. Studies on Orchidaceae alkaloids XX. The constitution and relative configuration of crepidine, an alkaloid from *Dendrobium crepidatum* Lindl [J]. *Acta Chem Scand*, 1970, 24(10): 3757-3759.
- [30] Elander M, Leander K, Rosenblom J, *et al.* Studies on Orchidaceae alkaloids XXXII. crepidine, crepidamine and dendrocrepine, three alkaloids from *Dendrobium crepidatum* Lindl. [J]. *Acta Chem Scand*, 1973, 27(6): 1907-1913.
- [31] Hu Y, Zhang C F, Zhao X. (±)-Homocrepidine A, a pair of anti-inflammatory enantiomeric octahydro indolizine alkaloid dimers from *Dendrobium crepidatum* [J]. *J Nat Prod*, 2016, 79(1): 252-256.
- [32] 李 燕. 铁皮石斛化学成分的研究 [D]. 北京: 中国协和医科大学, 2009.
- [33] 孟志霞, 董海玲, 王春兰, 等. 齿瓣石斛化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2013, 48(11): 855-859.
- [34] 梅 媛, 叶庆华, 杨培明, 等. 报春石斛化学成分研究 [J]. 中国医药工业杂志, 2014, 45(3): 224-228.
- [35] 汪代芳, 俞桂新, 赵宁毅, 等. 金钗石斛茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(8): 1492-1495.
- [36] 张爱莲, 于 敏, 徐宏化, 等. 齿瓣石斛的化学成分及其抗氧化活性 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(6): 844-847.
- [37] 管惠娟, 张 雪, 屠凤娟. 铁皮石斛化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(12): 1873-1876.
- [38] 高 巍, 杨 柳, 李慧慧, 等. 杯鞘石斛的化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2015, 17(4): 311-314.

- [39] 王宪楷, 赵同芳. 石斛属植物的化学成分与中药石斛 [J]. 药学通报, 1986, 21(11): 666-669.
- [40] Yasuo I, Yoshisuke T, Takeshi K, *et al.* Shihunine: A new phthalide-pyrrolidine alkaloid [J]. *Chem Pharm Bull*, 1968, 12(6): 749-750.
- [41] 李满飞, 平田义正, 徐国钧, 等. 粉花石斛化学成分研究 [J]. 药学学报, 1991, 26(4): 307-310.
- [42] Elander M, Leander K, Luning B. Studies on Orchidaceae alkaloids XIV. A phthalide alkaloid from *Dendrobium pierardii* Roxb. [J]. *Acta Chem Scand*, 1969, 23(6): 2177-2178.
- [43] Ekevåg U, Elander M, Gawell L, *et al.* Studies on Orchidaceae alkaloids XXXIII. Two new alkaloids, *N-cis*- and *N-trans*-cinnamoylnorcuskygrine from *Dendrobium chrysanthum* Wall [J]. *Acta Chem Scand*, 1973, 27(6): 1982-1986.
- [44] Zhang C F, Nakamura N, Tewtrakul S, Two new alkaloids from *Dendrobium chrysanthum* [J]. *Heterocycles*, 2005, 65(3): 633-636.
- [45] Leander K, Luning B. Studies on orchidaceae alkaloids VIII. An imidazolium salt from *Dendrobium anosmum* Lindl. and *Dendrobium parishii* Rchb. F [J]. *Tetrahedron Lett*, 1968, 9(8): 905-908.
- [46] Luning B. Studies on Orchidaceae alkaloids IV.: Screening of species for alkaloids 2 [J]. *Phytochemistry*, 1967, 6(6): 857-861.
- [47] 张一新, 刘浩, 凌蕾, 等. 金钗石斛生物碱药理作用研究进展 [J]. 上海中医药杂志, 2019, 53(2): 95-97.
- [48] Luning B. Studies on Orchidaceae alkaloids I. Screening of species for alkaloids [J]. *Acta Chem Scand*, 1964, 18(12): 1507-1516.
- [49] 金蓉鸾, 孙继军, 张远名. 11种石斛的总生物碱的测定 [J]. 南京药学院学报, 1981, 16(1): 9-13.
- [50] 王再花, 李杰, 章金辉, 等. 石斛属植物多糖与生物碱含量的比较研究 [J]. 中国农学通报, 2015, 31(24): 242-246.
- [51] 李泽生, 李桂琳, 白燕冰, 等. 金钗石斛组培苗品质评价研究 [J]. 热带农业科技, 2017, 40(3): 17-21.
- [52] 胡志刚, 梁欢, 卢金清, 等. 金钗石斛茎和花中生物碱的含量比较研究 [J]. 中国药师, 2014, 17(8): 1303-1305.
- [53] 丁亚平, 杨道麒, 吴庆生, 等. 安徽霍山三种石斛总生物碱的测定及其分布规律研究 [J]. 安徽农业大学学报, 1994, 21(4): 503-506.
- [54] 包英华, 白音, 陈珺霞, 等. 金钗石斛生物碱的组织化学定位研究 [J]. 广西植物, 2013, 33(2): 199-202.
- [55] 何沁凝. 金钗石斛中生物碱积累规律及抗肿瘤活性研究 [D]. 成都: 四川农业大学, 2016.
- [56] 赵菊润, 孙永玉. 不同种植模式对齿瓣石斛生物碱与多糖含量的影响 [J]. 安徽农业科学, 2013, 41(28): 11340-11341.
- [57] 陈照荣, 来平凡, 林巧. 不同炮制方法对石斛中生物碱和多糖溶出率的影响 [J]. 浙江中医学院学报, 2012, 26(4): 79-81.