

中國醫藥大學中國藥學研究所藥學碩士論文

組別：植物化學組 編號：ICPS-M282

指導教授：張淑貞 博士

共同指導教授：陳忠川 博士

論文題目

三星石斛之化學成分研究

Studies on the Chemical Constituents of

Dendrobium sanseiense HAYATA



研究生：吳宛諭

中國醫藥大學中國藥學研究所

中華民國九十三年六月七日

謝 辭

兩年的研究所生活轉眼就過去了，心中充滿著懷念與感恩。本論文之完成，最感謝恩師張淑貞老師，老師在學術上的認真教導及生活中的照顧，讓我獲益良多。其次要感謝共同指導教授陳忠川老師在論文上的細心指導，並且感謝口試委員何禮剛老師對論文的詳細審閱與殷切指正，使本論文更趨完善，在此謹致上最深的謝意。

感謝張淑貞老師、陳忠川老師、林宗輝博士、黃世勳碩士，在植物採集及基原鑑定方面的幫忙。

感謝江芙美老師、賴妙英老師、顏秀芳老師、張美玲學姐在生活上的照顧。

感謝黃太鴻老師、龔語慧小姐、許麗梅小姐(中興) 在儀器測定方面的幫忙。

感謝同學陳松賓、賴佳欣、呂志宏、賴勇吉、許榮麒、蔡宗翰、何露菁、羅如海、周奎翰、呂宗俊、吳國任、羅福源、陳銘琛、張川虎，學妹方靜文、江雯怡等伴我度過這多采多姿的研究所生活。

此外中藥所、藥學系及藥化所等諸多老師及學長姐和學弟妹們也在此感謝。

最後要感謝的是我的家人，尤其是父母親，今僅以本論文獻與他們分享，願他們健康平安。

目 錄

	頁數
目錄.....	I
圖目錄.....	II
表目錄.....	IV
中文摘要.....	V
英文摘要.....	VI
第一章 緒論.....	1
第一節 研究之背景及目的.....	1
第二節 石斛之本草系統圖.....	2
第三節 石斛之藥用植物學簡介.....	3
第四節 石斛之化學成分考察.....	5
第五節 石斛之多醣考察.....	17
第六節 真菌對藥用石斛培育的影響.....	22
第二章 實驗部分.....	25
第一節 實驗材料.....	25
第二節 試藥與層析材料.....	25
第三節 實驗儀器.....	26
第四節 植物成分之抽取與分離.....	28
第三章 結果.....	32
第一節 GC/MS 分析.....	32
第二節 化合物之結構決定.....	37
第三節 化合物之光譜數據.....	57
第四章 討論.....	59
第五章 結論.....	63
參考文獻.....	64

圖目錄

	頁數
圖 1 : 石斛之本草系統圖.....	2
圖 2 : 三星石斛抽取流程.....	28
圖 3 : 三星石斛莖部正己烷抽出物之分離流程.....	29
圖 4 : Fraction D 之分離流程.....	30
圖 5 : 三星石斛莖部乙酸乙酯抽出物之分離流程.....	31
圖 6 : 正己烷層之 Fraction A 氣相層析圖.....	32
圖 7 : 正己烷層之 Fraction B 氣相層析圖.....	33
圖 8 : 正己烷層之 Fraction C 氣相層析圖.....	35
圖 9 : EIMS (70 eV)spectrum of 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene	39
圖 10 : ¹ H-NMR (acetone- <i>d</i> ₆ , 200 MHz) spectrum of 2,3,4,7-tetra- methoxyphenanthrene.....	39
圖 11 : ¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 50 MHz) spectrum of 2,3,4,7-tetra- methoxyphenanthrene.....	40
圖 12 : DEPT spectrum of 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene.....	40
圖 13 : UV spectrum of 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene.....	41
圖 14 : IR spectrum of 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene.....	41
圖 15 : EIMS (70 eV) spectrum of phytosterol.....	44
圖 16 : ¹ H-NMR (CDCl ₃ , 200 MHz) spectrum of phytosterol.....	44
圖 17 : ¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 50 MHz) spectrum of phytosterol.....	45
圖 18 : IR spectrum of phytosterol.....	45
圖 19 : EIMS (70 eV) spectrum of stigmast-4-en-3-one.....	48
圖 20 : ¹ H-NMR(CDCl ₃ , 200 MHz) spectrum of stigmast-4-en-3-one	48
圖 21 : ¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 50 MHz) spectrum of stigmast-4-en-3-one	49
圖 22 : UV spectrum of stigmast-4-en-3-one.....	49
圖 23 : IR spectrum of stigmast-4-en-3-one.....	50
圖 24 : EIMS (70 eV) spectrum of heptacosane.....	52
圖 25 : ¹ H-NMR (CDCl ₃ , 200 MHz) spectrum of heptacosane.....	52
圖 26 : ¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 50 MHz) spectrum of heptacosane.....	53
圖 27 : IR spectrum of heptacosane.....	53
圖 28 : EIMS (70 eV) spectrum of hexacosanol.....	55

圖 29 :	^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz) spectrum of hexacosanol.....	55
圖 30 :	^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50 MHz) spectrum of hexacosanol.....	56
圖 31 :	IR spectrum of hexacosanol.....	56
圖 32 :	連珠石斛組織圖.....	61
圖 33 :	三星石斛組織圖.....	62

表 目 錄

表 1：正己烷層之 Fraction A 分析結果.....	32
表 2：正己烷層之 Fraction B 分析結果.....	33
表 3：正己烷層之 Fraction C 分析結果.....	35
表 4：NMR spectral data of 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene.....	38
表 5：NMR spectral data of phytosterol.....	43
表 6： <i>NMR spectral data of stigmast-4-en-3-one</i>	47

三星石斛之化學成分研究

吳宛諭

中國醫藥大學 中國藥學研究所

中文摘要

本研究針對蘭科石斛屬(*Dendrobium SWARTZ*)之化學成分、多醣及真菌等項考察，提供了相關的訊息，作為從事石斛化學成分研究之參考。

延續本研究室對於臺灣蘭科植物的成分之探討，本論文完成三星石斛的成分分析。

從三星石斛(*Dendrobium sanseiense HAYATA*)莖部分離得到 5 個化合物，經光譜分析，鑑定為 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene、phytosterol、stigmast-4-en-3-one、heptacosane、hexacosanol。

此外正己烷層抽出物，經 GC, GC/MS 分析，分別鑑定直鏈烷類、烯類、脂肪酸類等化合物。

關鍵語：石斛、三星石斛、菲類

Studies on constituents of *Dendrobium sanseiense* HAYATA

Wan-Yu Wu

Graduate Institute of Chinese Pharmaceutical Sciences
China Medical University

Abstract

This study was based on the investigations and literature survey of phytochemistry, polysaccharide, fungus of *Dendrobium* genus. This research provided some informations for chemical studies of Shu-hu .

In the course of our studies on the constituents of Taiwanese Orchidaceae plants, this study carried out the chemical analysis of *Dendrobium sanseiense* HAYATA.

Five compounds were isolated from the the stems of *Dendrobium sanseiense* HAYATA. On the basis of spectral analysis, they were identified as 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene, phytosterol, stigmast-4-en-3-one, heptacosane, and hexacosanol.

From GC, GC/MS analysis, long chain alkanes, alkenes, fatty acids were also detected in the fractionated hexane extract, respectively.

Key word: Shu-hu, *Dendrobium sanseiense* HAYATA, phenanthrene

第一章 緒 論

第一節 研究之背景及目的

蘭科(Orchidaceae)是植物王國中最大的族群，其中大約含有 500 個屬，超過 24000 種以上的植物，以陸生、腐生、寄生的方式廣泛分布在世界上，主要集中在熱帶、副熱帶區域⁽¹⁻³⁾。

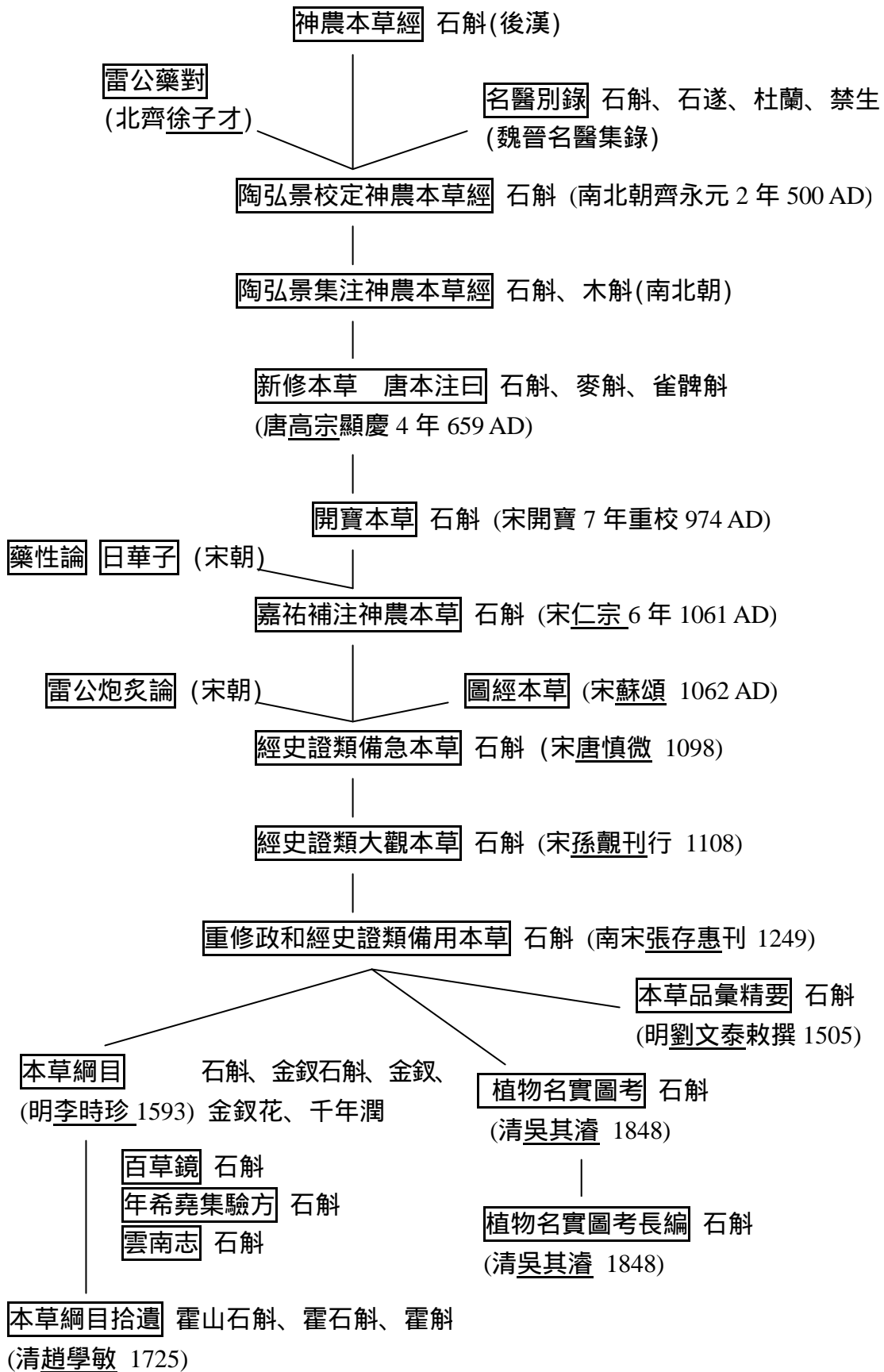
石斛屬(*Dendrobium* SWARTZ)是蘭科中的大屬，全世界約有 1600 種^(2,3)，大陸有 60 種以上⁽⁴⁻⁹⁾，供藥用的約 40 餘種，臺灣則有 15 種^(4,5)，除了觀賞外也供作藥用⁽⁴⁻⁸⁾，資源非常豐富。

石斛藥用歷史悠久，自神農本草經以來，歷代諸家本草皆列為上品藥用之，具滋陰清熱、生津益胃、潤肺止咳之效，用於熱病傷津，口乾煩渴，病後虛熱，現代藥理研究方面則有抗發炎、抗過敏、抗腫瘤、抗衰老、增強人體免疫力及擴張血管等活性⁽⁵⁻⁷⁾。在亞洲，除了臺灣、大陸外，日本、韓國、馬來西亞等國家在傳統醫療方面使用⁽¹⁾。

近十幾年來，政府大力支持石斛相關的研究計畫，包括活性成分之分離⁽¹⁰⁻¹³⁾、指標成分之製備⁽¹⁴⁾、藥效及藥理⁽¹⁵⁻¹⁸⁾、組織培養及生產技術改進研究⁽¹⁹⁻²²⁾，最近三、四年來，由於生物技術蓬勃發展，更以 DNA 分子鑑定做石斛基原、品種分類、篩選優良品系，利用組織培養大量繁殖⁽²³⁻²⁵⁾，以及分子層面藥理機轉探討。

保健意識抬頭的今天，臺灣本土植物的保育與利用，儼然成為一個值得關切的重要課題，在臺灣的 15 種石斛屬植物中，連珠石斛 *D. nakaharai* SCHLECHTER 和三星石斛 *D. sanseiense* HAYATA 為臺灣特有種⁽²⁾，兩者形態有些相似，在植物分類上命名十分混淆。陳忠川博士完成這兩種植物生藥學方面的研究⁽⁴⁾；林宗輝博士完成連珠石斛 *D. nakaharai* SCHLECHTER 化學成分方面的研究⁽⁵⁾，為了比較連珠石斛、三星石斛兩者之化學組成，以輔助藥用植物學、生藥學等相關研究，進一步對三星石斛 *D. sanseiense* HAYATA 化學成分進行探討，以利臺灣固有的植物資源開發。

第二節 石斛之本草系統圖^(4,8) (圖 1)



第三節 石斛之藥用植物學簡介

一、蘭科(*Orchidaceae*)植物之共同特徵

根為鬚根或氣生根。莖常在基部或全部膨大為具一節或多節的假鱗莖。葉通常互生、二列或螺旋狀排列，有時生於假鱗莖頂端。花為兩性，花被 6 片，排列為 2 輪，外輪 3 片為萼片；內輪兩側的 2 片稱花瓣，中央的 1 片稱唇瓣，呈各種形狀^(2,4,5,26)。

二、石斛屬 (*Dendrobium* SWARTZ)植物之共同特徵

以其原始生長型態來做區分是屬於著生蘭，本屬植物多附生於岩石或大樹幹上。莖肉質、圓柱狀有節，常形成假球莖。葉臘質常具有關節狀鞘。花單一，從莖上生出，具有類似下巴的頰；唇瓣變異大，為鑑定之依據，通常成三淺裂，側裂片直立；花粉塊 4 粒^(2,4,5,26)。

臺灣的石斛屬植物依據文獻^(2,4,5,26)，主要有 15 種，如下：

白花石斛	<i>D. alboviride</i> HAYATA
巒大石斛	<i>D. chameleon</i> AMES
金草蘭	<i>D. clavatum</i> LINDLEY var. <i>aurantiacum</i> (REICHENBACH fil.) TANG et WANG
鵠石斛	<i>D. crumenatum</i> SWARTZ
新竹石斛	<i>D. falconeri</i> HOOKER
雙花石斛	<i>D. furcatopedicellatum</i> HAYATA
細莖石斛	<i>D. leptocladum</i> REICHENBACH fil.
櫻石斛	<i>D. linawianum</i> REICHENBACH fil.
石斛	<i>D. moniliforme</i> (LINNE) SWARTZ
連珠石斛	<i>D. nakaharai</i> SCHLECHTER
三星石斛	<i>D. sanseiense</i> HAYATA
小雙花石斛	<i>D. somai</i> HAYATA
黃花石斛	<i>D. tosaense</i> MAKINO
燕子石斛	<i>D. ventricosum</i> KRANZL
紅石斛	<i>D. victoriae-reginae</i> LOHER var. <i>miyakei</i> (SCHLECHTER) LIU & SU

三、三星石斛

學名：*Dendrobium sanseiense* HAYATA

(*Epigeneium sanseiense* (HAYATA) SUMMERHAYES)

(*Epigeneium sanseiense* (HAYATA) NACKEJIMA)

別名：小攀龍

1916年5月，早田文藏在宜蘭三星山採到本種植物，命名為三星石斛⁽⁹⁾*Dendrobium sanseiense* HAYATA^(2-4,26)。1957年時被命名為*Epigeneium sanseiense* (HAYATA) SUMMERHAYES，1972年時被命名為*Epigeneium sanseiense* (HAYATA) NACKEJIMA，1978年時被命名為*Dendrobium sanseiense* HAYATA^(2-4,26)。

1975年臺灣植物誌(第一版)⁽²⁾將此種植物命名為*Dendrobium sanseiense* HAYATA；新版的臺灣植物誌(第二版)⁽³⁾，將連珠石斛和三星石斛合併歸為著頰蘭屬(*Epigeneium* GAGNEPAIN)的蠟著頰蘭*Epigeneium nakaharai* (SCHLTR.) SUMMERHAYES。

四、形態

假球莖為倒卵狀紡錘形尖端略歪斜，深紫褐色，披有鱗片，縱向溝紋，長1-2 cm，寬6 mm。葉單一，倒卵形，葉尖淺凹，長1.5-2 cm，寬8-10 mm。花單一，白淡紅色或淡紫(粉紅)色，花期4-7月；唇瓣斜上，尖端反捲成3裂；側裂片成半長橢圓，直立；中裂片微凹頂，白色，中央具有兩條龍骨自基部延伸到中裂片基部；背萼片卵狀披針形，銳頭；側萼片三角狀披針形，銳頭；花瓣三角狀線形，漸尖狀鈍形^(2-4,26,27)。

五、分布

特有種；臺灣北部、東部、中部海拔1000-2000公尺山區（棲蘭山、玉山、大雪山、比壽潭山、阿里山、谷關、北插天山、鳶嘴山 - 稍來山），附生於岩石或大樹幹上^(2-4,26-28)。

第四節 石斛之化學成分考察

依據文獻報導^(5,29-105)，世界各地已完成的石斛屬植物之化學成分研究，依其結構類別共分為 24 類，分別敘述如下：

(一) Phenanthrene

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. chryseum</i>	confusarin	29
	moscatin	30
<i>D. chrysotoxum</i>	chrysotoxene	31
	confusarin	31
	2,7-dihydroxy-3,4,6-trimethoxyphenanthrene	32
<i>D. densiflorum</i>	2,6-dihydroxy-1,5,7-trimethoxyphenanthrene	33
	moscatin	33
<i>D. fimbriatum</i>	confusarin	34
<i>D. loddigesii</i>	moscatin	35
<i>D. moscatum</i>	moscatin	36
<i>D. nakaharai</i>	bulbophyllanthrin	5
	confusarin	5
	2,5-dihydroxy-3,4-dimethoxyphenanthrene	5
	nakaharain	5
	nudol	5
	2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene	5
<i>D. plicatile</i>	epheranthol B	37
	3-hydroxy-2,4,7-trimethoxyphenanthrene	38
	nudol	38
	plicatol A	39
	plicatol B(moscatin)	39
<i>D. rotundatum</i>	2,7-dihydroxy-3,4,6-trimethoxyphenanthrene	40
	moscatin	40
	nudol	40
<i>D. sonia</i>	confusarin	41
	nudol	41

(二) Phenanthraquinones

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. densiflorum</i>	cyprapedin	33
	densiflorol B	33
<i>D. moniliforme</i>	denbinobin	42,43
<i>D. nakaharai</i>	denbinobin	5
	nakaquinone	5
<i>D. nobile</i>	denbinobin	44
<i>D. sonia</i>	denbinobin	41

(三) Phenanthradiquinones

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. moniliforme</i>	moniliquinone	42

(四) Phenanthropyran

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. fimbriatum</i>	fimbriatone (2,7-dihydroxy-8-methoxy-5H-phenanthro [4,5-bcd]pyran-5-one)	34

(五) 9,10-Dihydrophenanthrenes

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. chrysotoxum</i>	erianthridin	45
	2,4,7-trihydroxy-9,10-dihydrophenanthrene	32
<i>D. densiflorum</i>	lusianthridin	33
<i>D. nobile</i>	lusianthridin	44
	4,5-dihydroxy-3,7-dimethoxy -9,10-dihydrophenanthrene	46
<i>D. plicatile</i>	2,5-dihydroxy-4-methoxy -9,10-dihydrophenanthrene	38
	3,7-dihydroxy-2,4-dimethoxy -9,10-dihydrophenanthrene	38
	erianthridin	37
	7-hydroxy-2,3,4-trimethoxy -9,10-dihydrophenanthrene	38
	lusianthridin	37
	plicatol C	39
<i>D. rotundatum</i>	2,7-dihydroxy-3,4,6-trimethoxy-9,10-dihydrophenanthrene	40
	rotundatin(plicatol C)	40
<i>D. sonia</i>	lusianthridin	41

(六) 9,10-Dihydrophenanthraquinones

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. nakaharai</i>	nakaharaiquinone	5
<i>D. plicatile</i>	ephemeranthoquinone	37

(七) 9,10-Dihydrophenanthropyrans

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. anoenum</i>	amoenumin(flaccidin)	47
	imbricatin	48
<i>D. herbaceum</i>	imbricatin	48
<i>D. pierardi</i>	flavidin	48

(八) Bidihydrophenanthrene

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. plicatile</i>	2,2'-dimethoxy-4,4',7,7'-tetrahydroxy-9,9',10,10'-tetrahydro-1,1'-biphenanthrene	37

(九) Bibenzyls

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. anoenum</i>	amoenylin	49
	batatasin-III	48
	3,4'-dihydroxy-5-methoxybibenzyl	49
	isoamoenylin	49
	moscatilin	49
<i>D. chrysanthum</i>	batatasin-III	48
<i>D. chryseum</i>	chrysotobibenzyl	29
	chrysotoxin	29
	moscatilin	30
<i>D. chrysotoxum</i>	chrysotobibenzyl	31
	chrysotoxine	50
	5,4'-dihydroxy-3,3'-dimethoxybibenzyl	32
	erianin	31
<i>D. crepidatum</i>	crepidatin	51
<i>D. cumulatum</i>	cumulating	52
	tristin	52
<i>D. densiflorum</i>	batatasin-III	48
	gigantol	33
	moscatilin	33
	tristin	33
<i>D. fimbriatum</i>	chrysotobibenzyl	53
	chrysotoxine	54
	crepidatin	34
	moscatilin	54
<i>D. graminifolium</i>	batatasin-III	48
<i>D. herbaceum</i>	batatasin-III	48
<i>D. lituiflorum</i>	batatasin-III	48
<i>D. loddigesii</i>	dendrophenol (moscatilin)	55,35
	gigantol	56
<i>D. moscatum</i>	moscatilin	57
<i>D. nobile</i>	batatasin-III	48
	4,5-dihydroxy-3,3'-dimethoxybibenzyl	58
	gigantol	59
	4-hydroxy-3,3',5-trimethoxybibenzyl	58
<i>D. plicatile</i>	batatasin	37
	3-O-methylgigantol	37

	3,3',5-trihydroxybibenzyl	38
<i>D. rotundatum</i>	batatasin-III	40
<i>D. sonia</i>	gigantol	41
	3- <i>O</i> -methylgigantol	41
<i>D. spathaceum</i>	batatasin-III	48
<i>D. terminale</i>	batatasin-III	48

(十) Phenolic esters

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. chryseum</i>	defuscin	30
	<i>n</i> -octacosyl <i>trans</i> -ferulate	30
<i>D. chrysotoxum</i>	defuscin	60
	<i>n</i> -octacosyl <i>trans</i> -ferulate	60
<i>D. clavatum</i> LINDL. var. <i>aurantiacum</i>	ferulic esters	61
<i>D. fimbriatum</i>	<i>n</i> -alkyl <i>cis</i> -cinnamates(C24-32)	62
	<i>n</i> -alkyl <i>trans</i> -cinnamates(C24-32)	62
	defuscin	62
	<i>n</i> -octacosyl ferulate	34
<i>D. fuscescens</i>	defuscin	63
<i>D. loddigesii</i>	<i>n</i> -docosyl <i>trans</i> -ferulate	64
	<i>n</i> -hexacosyl <i>trans</i> -ferulate	64
	<i>n</i> -octacosyl <i>trans</i> -cinnamate	64
	<i>n</i> -octacosyl <i>trans</i> -ferulate	64
<i>D. moniliforme</i>	alkyl ferulate	43
	alkyl 4'-hydroxy- <i>cis</i> -cinnamates	43
	alkyl 4'-hydroxy- <i>trans</i> -cinnamates	43
<i>D. nakaharai</i>	alkyl ferulate	5
	alkyl 4'-hydroxy- <i>cis</i> -cinnamates	5
	alkyl 4'-hydroxy- <i>trans</i> -cinnamates	5

(十一) Coumarins

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. chryseum</i>	coumarin	13
<i>D. clavatum</i> LINDL. var. <i>aurantiacum</i>	coumarin p-hydroxycinnamates	61 61
<i>D. densiflorum</i>	ayapin (6,7-methylenedioxy coumarin) psoralene scopoletin scopoletin methyl ether (scoparone)	65,33 66 65,33 65,33
<i>D. farmerii</i>	aesculatin dimethyl ether (6,7-dimethoxy coumarin) ayapin (6,7-methylenedioxy coumarin)	67 67
<i>D. fimbriatum</i>	ayapin (6,7-methylenedioxy coumarin) scopoletin methyl ether (scoparone)	34 34
<i>D. thyrsoiflorum</i>	ayapin (6,7-methylenedioxy coumarin) coumarin 6,7-dimethoxy coumarin scopoletin (7-hydroxy-6-methoxy coumarin)	68 68 68 68

(十二) Fluorenones

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. chrysotoxum</i>	chrysotoxone dendroflorin dengibsin (9R)-4-methoxy-9H-fluorene-2,5,9-triol	45 60 60 69
<i>D. densiflorum</i>	dendroflorin dengibsin dengibsinin	66 66 66
<i>D. farmerii</i>	dengibsin	67
<i>D. gibsonii</i>	dengibsin dengibsinin	70 70
<i>D. nakaharai</i>	dengibsin	5

(十三) Alkaloid salts

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. anosmum</i>	octahydrodipyrido [1, 2-a: 1', 2'-c] imidazol-10-ium bromide	71
<i>D. friedricksianum</i>	<i>N</i> -isopentenyl dendroxinium chloride <i>N</i> -isopentenyl-6-hydroxy dendroxinium chloride	72
<i>D. hildebrandii</i>	<i>N</i> -isopentenyl dendroxinium chloride <i>N</i> -isopentenyl-6-hydroxy dendroxinium chloride	72
<i>D. lohohense</i>	betaine	73-75
<i>D. nobile</i>	dendrobine N-oxide <i>N</i> -isopentenyl dendrobium bromide <i>N</i> -isopentenyl dendroxinium chloride <i>N</i> -isopentenyl-6-hydroxy dendroxinium chloride <i>N</i> -methyl dendrobium iodide	76,77 76 76 76 76
<i>D. parishii</i>	octahydrodipyrido [1, 2-a: 1', 2'-c] imidazol-10-ium bromide	71
<i>D. pierardii</i>	betaine	75
<i>D. wardianum</i>	dendrowardine	78

(十四) Dendrobine-type alkaloids

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. findlayanum</i>	dendrobine 2-hydroxy dendrobine	79 79
<i>D. friedricksianum</i>	dendramine	72
<i>D. hildebrandii</i>	dendramine	80
<i>D. moniliforme</i>	dendrobine	43
<i>D. nobile</i>	dendramine (6-oxo dendrobine) dendrine dendrobine 3-hydroxy-2-oxo dendrobine <i>N</i> -isopentenyl nordendrobine	81,83 84 76,77 77 85
<i>D. Snowflake "Red Star"</i>	mubironine A mubironine B mubironine C	86 86 86

(十五) Dendroxine-type alkaloids

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. nobile</i>	dendroxine	82
	4-hydroxy-dendroxin	87
	6-oxydendroxin	83

(十六) Indolizine alkaloids

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. chrysanthum</i>	hygrine	88
<i>D. crepidatum</i>	crepidamine	89
	crepidine	89
	dendrocrepin	89
<i>D. loddigesii</i>	monool	64
	shihunidine	55
<i>D. primulinum</i>	dendroprimine	90
	hygrine	88

(十七) Nobiline-type alkaloids

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. findlayanum</i>	nobiline(nobilonine)	79
<i>D. friedricksianum</i>	6-hydroxynobiline	72
	nobiline(nobilonine)	72
<i>D. hildebrandii</i>	6-hydroxynobiline	72
	nobiline(nobilonine)	72
<i>D. nobile</i>	nobilonine	91

(十八) Spirophthalides (phthalide- pyrrolidine alkaloids)

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. loddigesii</i>	shihunine	55
<i>D. pierardii</i>	pierardine	75,92
	shihunine	75,92

(十九) Sesquiterpenes

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. aduncum</i>	aduncin(4-hydroxy-6-deoxydihydropicrotoxin)	93
<i>D. anoenum</i>	amoenin	94
	amotin	94
<i>D. nobile</i>	nobilomethylene	87
	dendrobane A	58
<i>D. Snowflake "Red Star"</i>	flakinin A	86
	flakinin B	86

(二十) Steroids

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. chryseum</i>	β -sitosterol	19
<i>D. chrysotoxum</i>	β -sitosterol	21
<i>D. clavatum</i> LINDL. var. <i>aurantiacum</i>	phytosterol (β -sitosterol, stigmasterol, campesterol)	61
	stigmast-4-en-3-one	61
<i>D. densiflorum</i>	β -sitosterol	66
<i>D. fimbriatum</i>	denfigenin	95
	diosgenin	95
	stigmasterol	62
	β -sitosterol	53,62
<i>D. gibsonii</i>	β -sitosterol	70
<i>D. loddigesii</i>	stigmast-4-en-3-one	64
<i>D. moniliforme</i>	ergosterol	43
	ergosterol peroxide	43
	phytosterol (β -sitosterol, stigmasterol, campesterol)	43
	stigmast-4-en-3-one	43
<i>D. nakaharai</i>	phytosterol (β -sitosterol, stigmasterol, campesterol)	5
<i>D. superbum</i>	β -sitosterol	96

(二十一) Flavonoid

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. densiflorum</i>	homoeriodictyol	33
	naringenin	33
<i>D. nakaharai</i>	vitexin	5

(二十二) Glycosides

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. chryseum</i>	daucosterol	30
<i>D. chrysotoxum</i>	daucosterol	45
<i>D. densiflorum</i>	densifloroside	97
	densifloroside[<i>cis</i> isomer]	97
<i>D. fimbriatum</i>	daucosterol	54
<i>D. nakaharai</i>	nakaharoside A	5
	nakaharoside B	5
<i>D. nobile</i>	dendroside A	7998
	dendroside B	58
	dendroside C	58
	dendroside D	99
	dendroside E	99
	dendroside F	99
	dendroside G	99
	dendronobilosides A	98
	dendronobilosides B	98
	dendronobilosides C	58
	dendronobilosides D	58
dendronobilosides E	58	
<i>D. ochreatum</i>	dendrosteroides	100
	epi-ochreasteroides	100
	ochreasteroides	101
<i>D. Pompadour</i>	quercetin 3-glucoside	102
	quercetin 3-rutinoside	102
	quercetin 7-glucoside	102
	quercetin 3-rutinoside-7-glucoside	102
	kaempferol 3-rhamnosyl(1-6) galactoside	102
	kaempferol 3-rutinoside	102
	kaempferol 7-glucoside	102
	kaempferol 3-neohesperidoside-7-glucoside	102
	kaempferol 3-rutinoside-7-glucoside	102
	quercetin 3-ferulylrutinoside-7-glucoside	102

(二十三) Acylated anthocyanins

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. Pompadour</i>	cyanidin 3- <i>O</i> -[6- <i>O</i> -(malonyl)- -7,3'- <i>O</i> -di-[6- <i>O</i> -(<i>trans</i> -sinapyl)- -D-glucopyranoside]and its demalonyl derivative	102
<i>D. ' Pramot '</i>	cyanidin-3- <i>O</i> -[6- <i>O</i> -(malonyl)- -7,3'-di- <i>O</i> -[6- <i>O</i> -(4- <i>O</i> -(-D-glucopyranosyl)oxybenzoyl)- -D-glucopyranoside] cyanidin-3- <i>O</i> -[-7,3'-di- <i>O</i> -[6- <i>O</i> -(4- <i>O</i> -(-D-glucopyranosyl)oxybenzoyl)- -D-glucopyranoside]	103 104

(二十四) Others

植物學名	化學成分	文獻
<i>D. chryseum</i>	2,4-dihydroxy-3,6-dimethyl methyl benzoate	30
	2,6-dimethoxybenzoquinone	30
<i>D. chrysotoxum</i>	protocatechuic acid (3,4-dihydroxy-benzoic acid)	32
<i>D. clavatum</i> LINDL. var. <i>aurantiacum</i>	aliphatic alcohols	61
<i>D. densiflorum</i>	oleanolic acid	66
<i>D. farmerii</i>	<i>p</i> -hydroxyphenyl propionic acid	66
<i>D. fimbriatum</i>	aloe-emodin	54
	chrysophanol	53
	n-dotriacontanoic acid	53
	emodin	54
	physcion	34
	rhein	34
	(-)-shikimic acid	54
<i>D. fuscescens</i>	(-)-shikimic acid	105
<i>D. gibsonii</i>	aurantiamide acetate	70
	dimethyl terephthalate	70
<i>D. moniliforme</i>	heptacosane	43
	heptatriaconsanoic acid	43
	linoleic acid	43
	methyl and ethyl linolenates	43
	4-methoxybenzaldehyde	43
	octacosanyl hexadecanoate	43
vanillin	43	
<i>D. nakaharai</i>	protocatechuic acid (3,4-dihydroxy-benzoic acid)	5
	<i>trans</i> - β -carotene	5
<i>D. superbum</i>	4-(4-hydroxyphenyl)-2-butanone	96

第五節 石斛之多醣考察

石斛類藥材富含的多醣類是具有免疫增強作用和抗腫瘤作用的活性成分。傳統上評斷品質優劣標準是以“質重，嚼之黏牙，口甜，無渣者為優”。

1990年，李滿飛等⁽¹⁰⁶⁾以比色法測定了25種石斛36個樣品的含量，結果表明，傳統認為質重、嚼之黏牙、味甘、無渣者為優的樣品其多醣含量亦高。處理方法：樣品加石油醚脫脂，接著用乙醇提取除去單醣、低聚醣等干擾性成分，再用水提取多醣類。多醣類採用苯酚-硫酸比色法定量，使其在硫酸作用下先水解成單醣分子，並迅速脫水成醣醛衍生物與苯酚縮合成有色化合物，以比色法測定其含量。

1994年，黃民權等⁽¹⁰⁷⁾從鐵皮石斛 *D. candidum* WALLICH ex LINDLEY 中提取製備一種水溶性多醣物質，具有顯著增強免疫功能的效應。其單醣組分為D-木糖(15.9%)、L-阿拉伯糖(19.4%)和D-葡萄糖(64.7%)，多醣含量達22.7%。同時測定其他2種石斛屬植物的水溶性多醣含量分別為：美花石斛 *D. loddigesii* ROLFE 12.9%，兜唇石斛 *D. aphyllum* (ROXB.) C. E. C. FISHER 19.2%。提取製備方法更精進，又加上以Sevay法脫蛋白，濾液用CTAB絡合精製。

1994年，王世林等⁽¹⁰⁸⁾從鐵皮石斛(黑節草) *D. candidum* WALLICH ex LINDLEY 中得到3種多醣確定它們為O-乙醯葡萄糖甘露聚糖，分子量分? 是1,000,000、500,000、120,000。由幾個 β -(1-3)-甘露型? 喃糖基和一個 β -(1-4)-D-? 喃糖基重複構成主鏈。

1994年，趙永靈等⁽¹⁰⁸⁾從兜唇石斛 *D. aphyllum* *D. aphyllum* (ROXB.) C. E. C. FISHER 的莖中分離得到3種多醣，它們的分子量分? 為86,300、61,500、43,100。它們是以 β -(1-4)連接，含O-乙醯基的? 喃型的直鏈D-葡萄糖甘露聚糖。

1996年，陳穎等⁽¹⁰⁹⁾通過對不同提取時間石斛多醣提取率的測定來探討工藝的最佳提取時間。發現迴流時間越長多醣的提取率越高。

1996年，黃民權等⁽¹¹⁰⁾由小鼠實驗證實，鐵皮石斛 *D. candidum* WALLICH ex LINDLEY 多醣能夠抵消實驗條件下免疫抑制劑的加入所引起的外周圍白細胞數的劇烈下降，還能促進免疫系統淋巴細胞產生移動抑制因子。

1997年，黃民權等⁽¹¹¹⁾比較6種石斛屬植物水溶性多醣的單醣組成，包括：鉤? 石斛 *D. aduncum* WALLICH ex LINDLEY，束花石斛 *D. chrysanthum* WALLICH ex LINDLEY，美花石斛 *D. loddigesii* ROLFE，鐵皮石斛 *D. candidum* WALLICH ex LINDLEY，紫斑金釵 *D. clavatum* WALLICH ex LINDLEY 和流蘇石斛 *D. fimbriatum* HOOKER。結果表明：它們均含有 D - 木糖和 D - 葡萄糖。

1997年，馬雪梅等⁽¹¹²⁾研究雲南石仙桃 *Pholidota yunnanensis* ROLFE(石斛代用品)(17.65%)、金釵石斛(21.75%)、鐵皮石斛(17.90%)之間多醣含量的差異。

1999年，顧慧芬等⁽¹¹³⁾對鐵皮石斛 *D. candidum* WALLICH ex LINDLEY 試管苗進行快速生長與栽培研究，並將鐵皮石斛試管苗(37.08%)與原藥材(39.48%)進行多醣含量比較。

2000年，羅慧玲等⁽¹¹⁴⁾做石斛多醣增強臍帶血和腫瘤病人外周血 LAK 細胞体外殺傷作用的研究，發現石斛多醣(*Dendrobium candidum* polysaccharide, DCP)(200 mg/L)與 rIL-2(500 u/ml)聯合培養 96 h，顯著增強 PB-LAK 殺傷活性，DCP 可作為生物反應調節劑用於 LAK/rIL-2 免疫治療。

2000年，鄭紅等⁽¹¹⁵⁾認為現今以石斛鮮品或乾品與其它藥物入水同煎服用，或以石斛加工品楓斗泡茶代飲的用法難以使有效成分溶出。考證諸本草：古人或用酒浸泡後服，或以酒浸潤蒸透後服，或以水久煎或熬膏服用。並以組織構造解釋：石斛外表被有厚的角質層，通過酒浸? 脂處理，便於? 部有效成分的溶出，多醣一般難溶於水，需在熱水中慢慢煎熬才能溶出，藥材研成細粉可增加與水的接觸面，有利於多醣及其他成分的析出。

2000年，倪立堅等⁽¹¹⁶⁾用正交試驗L9(3⁴)對水煎煮提取金釵石斛 *D. nobile* LINDLEY 中石斛多醣的方法進行比較。結果表明提取次數影響最大，加水量和煎煮時間差異無顯著性，採用短時多次提取方法省時合理。最佳提取條件為10倍量的水煎煮3次，每次1小時。

2001年，陳雲龍等⁽¹¹⁷⁾分析細莖石斛 *D. moniliforme* (LINNE) SWARTZ 的上、中、下部及根部中的多醣含量，以莖上部最高，其次是莖下段、莖中段，根部最低。採用自然曬乾處理的細莖石斛，其多醣總量較殺青烘乾處理的每100g約下降1.1g，且不同部位中的多醣含量呈現平均分布趨勢。作者結論：石斛乾燥加工以高溫殺青後60 烘乾為宜。

2001年，徐紅等⁽¹¹⁸⁾實驗結果表明鼓槌石斛 *D. chrysotoxum* LINDLEY 組培苗的多醣含量(7.254%) 高於原植物(2.833%)。

2001年，陳仕江等⁽¹¹⁹⁾用 GA3(赤霉素)、6-BA(細胞分裂素)兩種植物生長調節劑浸根處理金釵石斛 *D. nobile* LINDLEY。結果表明兩種植物生長調節劑在一定濃度下可使石斛可溶性總糖含量增加。

2002年，陳照榮等⁽¹²⁰⁾探討不同炮製方法對金釵石斛 *D. nobile* LINDLEY 多醣溶出率的影響。比較石斛乾品、清炒石斛、酒炙石斛3種炮製品的有效成分溶出率。結果：酒炙法炮製的石斛的多醣含量明顯高於其它方法。

2002年，李亞芳等⁽¹²¹⁾對研究最多的兩個石斛品種金釵石斛 *D. nobile* LINDLEY、鐵皮石斛 *D. candidum* WALLICH ex LINDLEY 以苯酚-硫酸比色法測定兩者的多醣含量。

2003年，陳雲龍等⁽¹²²⁾由細莖石斛 *D. moniliforme* (LINNE) SWARTZ 中提取分離水溶性多醣。實驗流程上先做石斛多醣提取條件的正交試驗 L9(3⁴)(苯酚-硫酸比色法)，發現對提取效果的影響大小順序：溶劑用量>提取次數>提取溫度>提取時間，進一步確定較佳提取方法：用20倍重量的水，在50℃水浴中加熱提取3次，每次1小時。以此條件進行細莖石斛的多醣萃取，進一步分離出得到 DMP1a-1, DMP1a-2, DMP2a-1, DMP3a-1, DMP4a-1, DMP5a-1, DMP6a-1和 DMP7a-1 等8種均一多醣，其中 DMP1a-1的含量最多(佔3/4)，再進一步以 DMP1a-1進行單醣組成分析，得到 DMP1a-1是由葡萄糖、甘露糖1:4.798組成，分子量為28000, Periodate oxidation analysis 指出 DMP1a-1 其 molar ratio 為8.75:23.59:1，紅外光譜顯示該多醣為 α -D-pyranyl glucomannan。

2003年，陳雲龍等⁽¹²³⁾對細葉石斛 *D. hancockii* ROLFE 莖上、中、下部和根的多醣含量進行了分析，結果發現，細葉石斛中總多醣含量較高，與細莖石斛 *D. moniliforme* (LINNE) SWARTZ 及鐵皮石斛 *D. officinale* KIMURA et MIQO 相比，其水溶性多醣的含量較低，而且不同部位中的含量存在差異。

2003年，陳雲龍等⁽¹²⁴⁾觀察細莖石斛 *D. moniliforme* (LINNE) SWARTZ 多糖對小鼠血糖水平的影響，石斛多糖能顯著降低腎上腺素、四氧嘧啶引起的糖尿病小鼠的血糖水平(p<0.01)，提高四氧嘧啶性糖尿病小鼠的葡萄糖耐量(p<0.01)，但對正常小鼠的血糖水平無影響。

小結

1. 多醣類定量採用苯酚-硫酸比色法：

使多醣類在硫酸作用下先水解成單醣分子，並迅速脫水成醣醛衍生物與苯酚縮合成有色化合物，以比色法測定其含量。

2. 石斛多醣目前已分析出來的為：

鐵皮石斛(黑節草) *D. candidum* WALLICH ex LINDLEY 中得到3種醣 O-乙醯葡萄糖甘露聚糖，分子量分? 是1,000,000、500,000、120,000，由幾個 β -(1 3)-甘露型? 喃糖基和一個 β -(1 4)-D-? 喃糖基重複構成主鏈。

兜唇石斛 *D. aphyllum* *D. aphyllum* (ROXB.) C. E. C. FISHER 的莖中分離得到3種多醣，分子量分? 為86,300、61,500、43,100，是以 β -(1 4)連接，含 O-乙醯基的? 喃型的直鏈 D-葡萄糖甘露聚糖。

細莖石斛 *D. moniliforme* (LINNE) SWARTZ 中得到以分子量28000為主的 β -D-pyranyl glucomannan，是由葡萄糖、甘露糖1：4 .798組成。

3. 多醣類的單醣組分目前已分析出來的為：

D - 木糖、D - 葡萄糖、L - 阿拉伯糖、甘露糖，其中 D - 木糖、D - 葡萄糖普遍存在於所分析的石斛種類中。

4. 多醣類的藥理作用：

(1)抵消實驗條件下免疫抑制劑的加入所引起的外周圍白細胞數的劇烈下降，還能促進免疫系統淋巴細胞產生移動抑制因子。

(2)增強臍帶血和腫瘤病人外周血 LAK 細胞体外殺傷作用，可作為生物反應調節劑用於 LAK/ ?IL- 2免疫治療。

(3) 石斛多醣能顯著降低腎上腺素、四氧嘧啶引起的糖尿病小鼠的血糖水平 ($p < 0.01$)，提高四氧嘧啶性糖尿病小鼠的葡萄糖耐量 ($p < 0.01$)，但對正常小鼠的血糖水平無影響。

5. 石斛炮製方法：

石斛乾燥加工以高溫殺青後60 烘乾為宜；使用酒精為提取溶媒提取率高於水。

提取效果的影響大小順序：溶劑用量>提取次數>提取溫度>提

取時間。

6. 石斛組培苗的多醣含量高於原植物，並發現植物生長調節劑在一定濃度下可使石斛可溶性總糖含量增加。

第六節 真菌對藥用石斛培育的影響

自然界中幾乎所有的蘭科植物均與真菌共生，真菌能侵入根的表皮或皮層細胞內形成菌絲結(peloton)，它們可以被蘭根細胞消化、分解後提供營養給寄主植物。

石斛種子和其他蘭科種子一樣，種皮由單層細胞組成，胚位於種皮內中間部位，種子成熟時為原胚階段，不具萌發所需營養儲存組織，從種子萌發到抽出綠葉所需營養全部由菌根真菌提供。

1990年，郭順星等⁽¹²⁵⁾自野生蘭科藥用植物細葉石斛 *D. hancockii* ROLFE 及見血清 *Liparis nervosa*(THUNB.)LINDLEY 種子萌發的原球莖中分離出7種真菌，其中2種菌株(G3、G4)對石斛屬的3種石斛(細葉石斛 *D. hancockii* ROLFE，羅河石斛 *D. lohohense* TANG et WANG，鐵皮石斛 *D. candidum* WALLICH ex LINDLEY)種子萌發有顯著促進作用。同時測定了這幾種真菌的最適生長溫度(G3：25、G4：25-28)。經鑑定G3菌株為微囊菌屬 (*Microascus* ZUKAL)，G4菌株為毛殼菌屬 (*Chaetomium* KUNZE et SCHMIDT)。

1990年，郭順星等⁽¹²⁶⁾從蘭科植物原球莖中的幾種真菌，對細葉石斛 *D. hancockii* ROLFE 種子萌發有顯著促進作用，種子拌菌播種發芽率達20%以上，而無菌播種無一粒種子萌發；這些真菌培養物的醇、水提取液培養種子，發芽率達40-70% (提取液播種發芽率高於菌絲伴播種)，但不利原球莖的繼續發育，反而是菌絲伴播種子方法有利原球莖的繼續發育。

1990年，郭順星等⁽¹²⁷⁾利用超薄切片技術和電子顯微鏡，對細葉石斛 *D. hancockii* ROLFE 種子萌發過程中細胞超微結構變化過程中進行了研究。真菌(G3)自胚柄處侵入種胚細胞，在胚細胞中稀疏分布，受真菌侵入的刺激胚細胞質膜內陷、產生許多囊狀體包圍消化入侵的菌絲，這是細葉石斛種子同化真菌獲得營養的主要方式。為染菌前，胚細胞具正常內含物，真菌入侵後，胚細胞質及細胞器有消失現象。

1990年，郭順星等⁽¹²⁸⁾採用種子拌菌(G3、G4 *Mycena osmundicola*)播種方法，羅河石斛 *D. lohohense* TANG et WANG 種子發芽率達20%，鐵皮石斛 *D. candidum* WALLICH ex LINDLEY 種子發芽率達64%，而無菌播種無一粒種子萌發。對鐵皮石斛種子接菌萌發中細胞超微結構變化

進行觀察，菌絲自胚柄處侵入種胚，染菌的胚細胞器消失，菌絲被胚細胞質包圍並加厚，菌絲逐漸被分解作為胚萌發的營養物質，鄰近染菌細胞的未染菌胚細胞代謝功能旺盛。

1996年，郭順星等⁽¹²⁹⁾以原球莖為材料，建立了鐵皮石斛 *D. candidum* WALLICH ex LINDLEY 人工種子的初步製作流程。以改良1 / 2MS 培養基各種成分附加蔗糖為人工胚乳的人工種子存活率、發芽率、成苗最好，其發芽率可達80%以上。

2000年，陳曉梅等⁽¹³⁰⁾用甲醇提取、分離石斛小菇 *Mycena dendrobii* FAN et GUO 的化學成分，從石斛小菇菌絲體的甲醇提取物中分離得到了2種固醇類化合物，鑑定 ergosterol oxide 類化合物，為6,9-epoxy ergosta-7,22-dien-3-ol 及 β -sitosterol。
(石斛小菇 *Mycena dendrobii* 是從野生鐵皮石斛中分離得到的菌根真菌)

2000年，郭順星等⁽¹³¹⁾又從石斛小菇 *Mycena dendrobii* FAN et GUO 中分離出7個化合物：D-mannitol()，uracil()，xanthine()，5-hydroxymethyl furfuraldehyde()，2-furancarboxaldehyde，5,5'-[oxybis(methylene)] bis-()，hentriacontane()及urea()。

2000年，郭順星等⁽¹³²⁾對雲南、四川等地採集的野生鐵皮石斛 *D. candidum* WALLICH ex LINDLEY 和金釵石斛 *D. nobile* LINDLEY 根中的內生真菌進行分離(平板分離法)並測定其生物活性。結果：分離獲得內生真菌25種，主要屬於擔子菌 *Basidiomycotina* 和半知菌 *Deuteromycotina*；生物活性測定結果表明：其中5種真菌可促進鐵皮石斛種子萌發；7種真菌可與鐵皮石斛和金釵石斛幼苗形成共生關係，但僅有3種真菌對幼菌有促生作用。作者結論為分離和篩選促進石斛生長發育的適宜菌根真菌，是菌根技術應用於石斛生產的關鍵。

2000年，宋經元等⁽¹³³⁾研究離體培養時瘤菌根菌屬(*Epulorhiza* sp.) 真菌 AR-18對鐵皮石斛 *D. candidum* WALLICH ex LINDLEY 和金釵石斛 *D. nobile* LINDLEY 生長的影響。

2000年，高微微等⁽¹³⁴⁾研究開唇蘭小菇 *Mycena anoectochila*、石斛小菇 *M. dendrobii* 和蘭小菇 *M. orchidicola* 3種小菇屬內生真菌菌絲體及代謝物對蘭科藥用植物鐵皮石斛 *D. candidum* WALLICH ex LINDLEY 及生長的促進作用。方法：在植物試管苗培養基中分別加入20%(V/V) 真菌菌絲及10mg/L 發酵液的乙酸乙酯提取物，觀察對細胞增殖及苗

生長的影響。結果3種菌的菌絲體及蘭小菇的乙酸乙酯提取物均能顯著提高鐵皮石斛原球莖的增殖率。作者結論為3種内生真菌對鐵皮石斛的促生長作用與菌絲內及分泌到菌絲外的代謝產物有關。

2002年，高微微等⁽¹³⁵⁾研究開唇蘭小菇 *Mycena anoectochila*、石斛小菇 *M. dendrobii* 和蘭小菇 *M. orchidicola* 3種小菇屬内生真菌菌絲體及代謝物對蘭科藥用植物鐵皮石斛 *D. candidum* WALLICH ex LINDLEY 及生長的促進作用。方法：採用植物無菌原球莖及試管苗與真菌進行雙重培養，觀測原球莖增殖及苗的生長情況。結果：接種3種内生真菌後，鐵皮石斛苗的生長量高於對照 3—5倍，石斛小菇、蘭小菇對鐵皮石斛原球莖增殖也有明顯促進作用 ($P < 0.05$)。作者結論為3種小菇屬内生真菌能夠促進鐵皮石斛幼苗生長，對鐵皮石斛的成功栽培具有實際應用價值。

小結

分離和篩選促進石斛生長發育的適宜菌根真菌，是生產石斛的關鍵之一，以鐵皮石斛 *D. candidum* WALLICH ex LINDLEY 為例，開唇蘭小菇 *Mycena anoectochila*、石斛小菇 *M. dendrobii* 和蘭小菇 *M. orchidicola* 3種小菇對其生長有促進作用。

第二章 實驗部分

第一節 實驗材料

本研究的植物由張淑貞教授、林宗輝博士、黃世勳碩士於民國90年4月在台中縣和平鄉採集而得，經由陳忠川教授鑑定確認此植物為蘭科植物石斛屬之三星石斛(*Dendrobium sanseiense* HAYATA)。

第二節 試藥與層析材料

1、試藥

(1) 溶媒

工業級溶媒，如 n-hexane、benzene、dichloromethane、ethyl acetate、methanol 等，經過蒸餾後，使用於浸泡植物、矽膠管柱層析之沖提溶媒及薄層層析之展開溶媒，購自六和公司；試藥級溶媒，如 ethyl acetate，用於化合物再結晶；光譜級溶媒，如 chloroform、methanol，用於測紫外光譜； CDCl_3 、acetone- d_6 ，用於測 NMR 光譜，購自 Merck 公司。

(2) 試劑

試藥級 H_2SO_4 購自島久藥品株式會社(H_2SO_4 配成 10% 硫酸溶液作為 TLC 呈色劑)；測 IR 的 KBr 購自 Merck 公司。

2、層析材料

(1) 薄層層析(Thin Layer Chromatography, TLC)

TLC---Kieselgel 60 F₂₅₄, Art. No. 5554 (E. Merck 公司)。

(2) 管柱層析 (Column Chromatography, CC)

Kieselgel 60 70-300 mesh Art. No. 7734 及 230-400 mesh Art. No. 9385 (E. Merck 公司)。

Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司)。

第三節 實驗儀器

1、質譜儀(Mass spectrometer, MS)

(1)氣相層析儀(GC)

Hitachi GC 3000 , 毛細管柱 DBwax 30 m × 0.53 mm , 管柱溫度為 50 -220 , 每分鐘升溫 5 , 載氣為 N₂ , 流速 4 kgf/cm² , FID , 並用 Hitachi D-2100 積分儀記錄 GC 圖及積分各峰面積。

(2)質譜儀 (MS)

VG PLATFORM Mass spectrometer , 離子化電壓為 70 eV (中國醫藥大學)。

Finnign/Thermo Quest MAT 95XL, 離子化電壓為 70 eV(中興大學)

(3)氣相層析/質譜儀(GC/MS)

JEOL JMS-SX/SX 102A Tandem mass spectrometer(中興大學)。

2、核磁共振儀 (Nuclear magnetic resonance spectrometer, NMR)

Bruker DPX-200 FT-NMR (中國醫藥大學)。

表示化學位移(chemical shift) , 單位為 ppm , *J* 表示偶合常數 , 單位為 Hz , *s* 表示單峰(singlet) , *d* 表示雙重峰(doublet) , *t* 表示三重峰(triplet) , *m* 表示多重峰(multiplet) , *br* 表示寬峰(broad)。

3、紅外線光譜儀(Infrared spectrometer, IR)

採用 Avatar 330FT-IR Thermo Nicolet , 以 KBr 粉末作為打錠稀釋劑 ; 單位為波數(cm⁻¹) (中國醫藥大學)。

4、紫外光譜儀(Ultraviolet spectrometer, UV)

Shimadzu UV-160A UV-visible recording spectrometer(中國醫藥大學)。

5、微量熔點測定計(Melting point apparatus)

Yanaco micro melting point apparatus MP-500D , 溫度未校正。

6、其它

- (1)烘箱：Eyela WFO-450ND。
- (2)電子天平：Mettler AJ100 及 Mettler Toledo PB 602。
- (3)電熱板：Frano-Geratetechnik M 21/1。
- (4)紫外燈：Model UVGL-25；Multiband UV-254/365 nm。
- (5)減壓濃縮機：Rotary Vacuum Evaporator SN Series (Rika)。
- (6)玻璃展開槽：70 mm × 120 mm 及 120 mm × 150 mm。
- (7)粉碎機：1-Phase Induction Motor。
- (8)蒸餾水製造機：Milli-Q (Millipore 公司)

第四節 植物成分之抽取與分離

(一) 三星石斛之抽取

將三星石斛的莖、根、葉分開，挑除雜質，莖陰乾粉碎得到 910 公克，以 1.5 公升的正己烷冷浸萃取 5 次，合併萃取液經減壓濃縮至乾，得正己烷粗抽物為 7.2 公克，其殘渣以 1.5 公升的乙酸乙酯冷浸萃取 7 次，得乙酸乙酯粗抽物 20 公克，其抽取流程如圖 2。

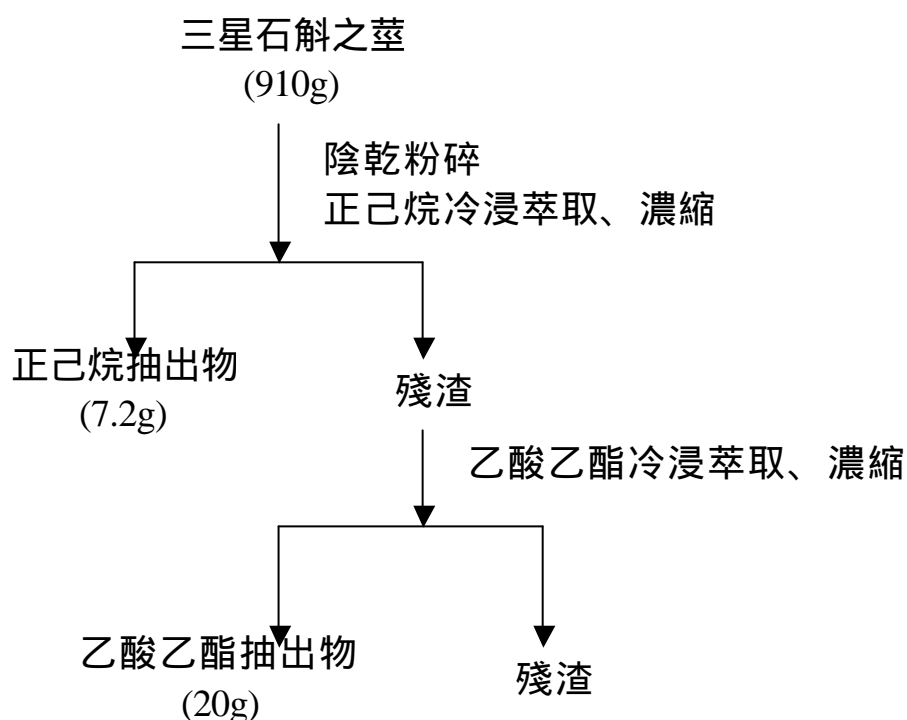


圖 2 三星石斛抽取流程

(二) 三星石斛莖部正己烷粗抽物的分離

將三星石斛莖部正己烷粗抽物 7.2 公克，以 500 公克 70-230 mesh 矽膠充填，進行矽膠管柱層析法分離：用正己烷、乙酸乙酯做梯度沖提，每 500mL 收一瓶，再依 TLC 展開結果合併。其中 Fraction A、B、C 進行氣相層析分析；Fraction D、E、F 再進一步進行管柱層析法分離，其分離流程如圖 3 及圖 4。

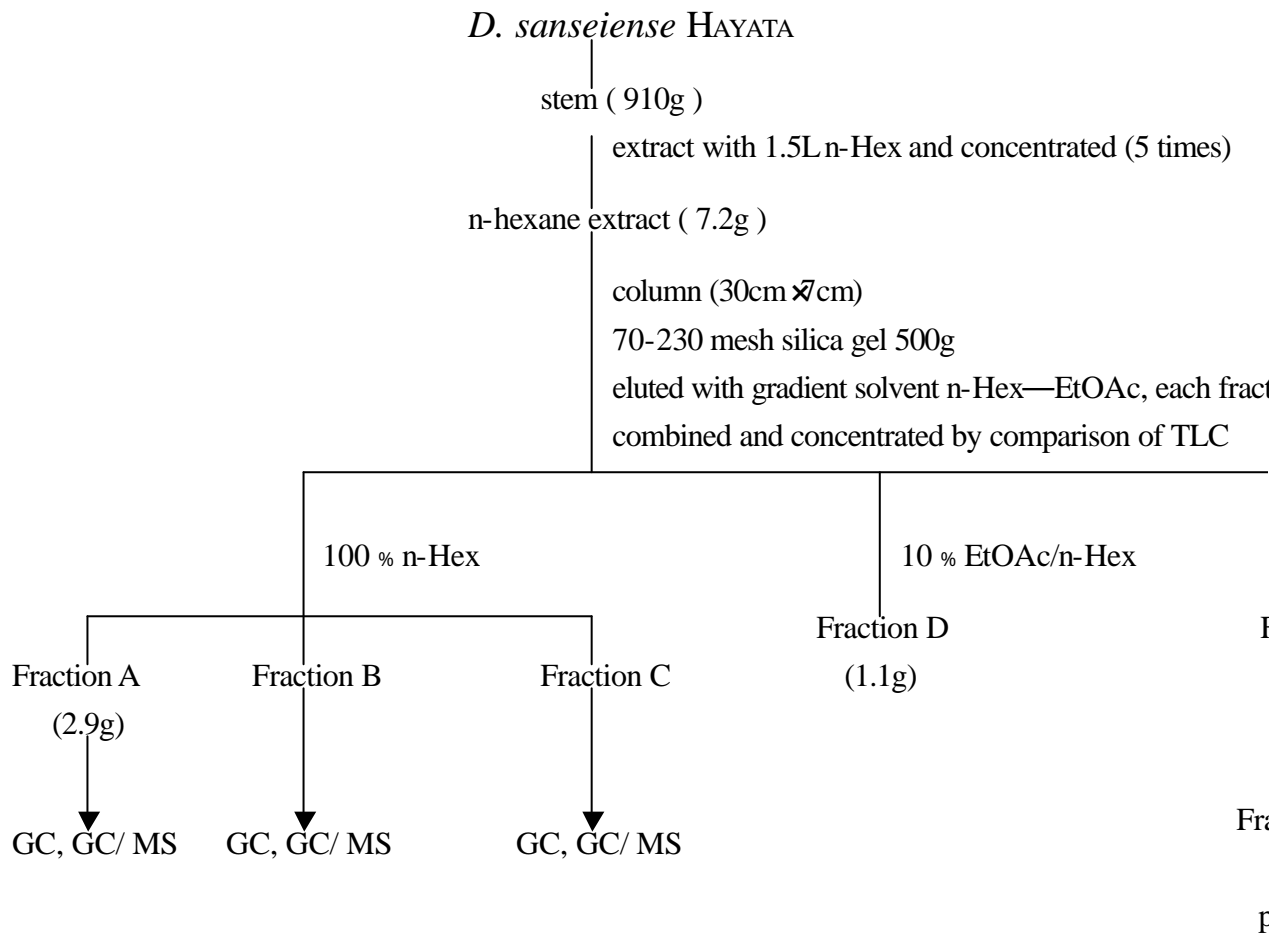


圖 3 三星石斛莖部正己烷抽出物之分離流程

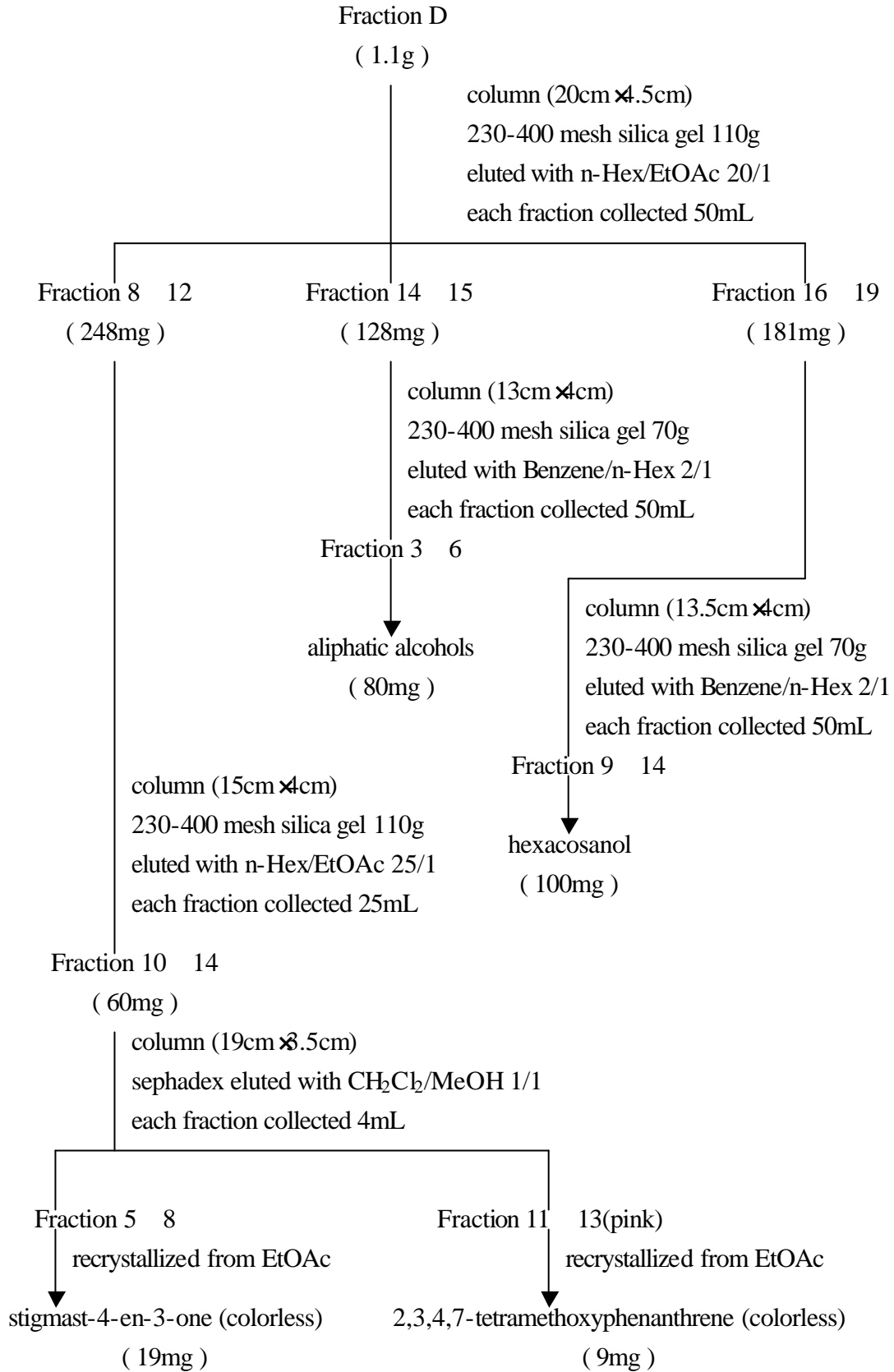


圖 4 Fraction D 之分離流程

(三) 三星石斛莖部乙酸乙酯粗抽物的分離

將三星石斛乙酸乙酯粗抽物 20 公克, 以 500 公克 70-230 mesh 矽膠充填, 進行管柱層析法分離: 用正己烷、乙酸乙酯、甲醇做梯度沖提, 每 500mL 收一瓶, 再依 TLC 展開結果合併其分離流程如圖 5。

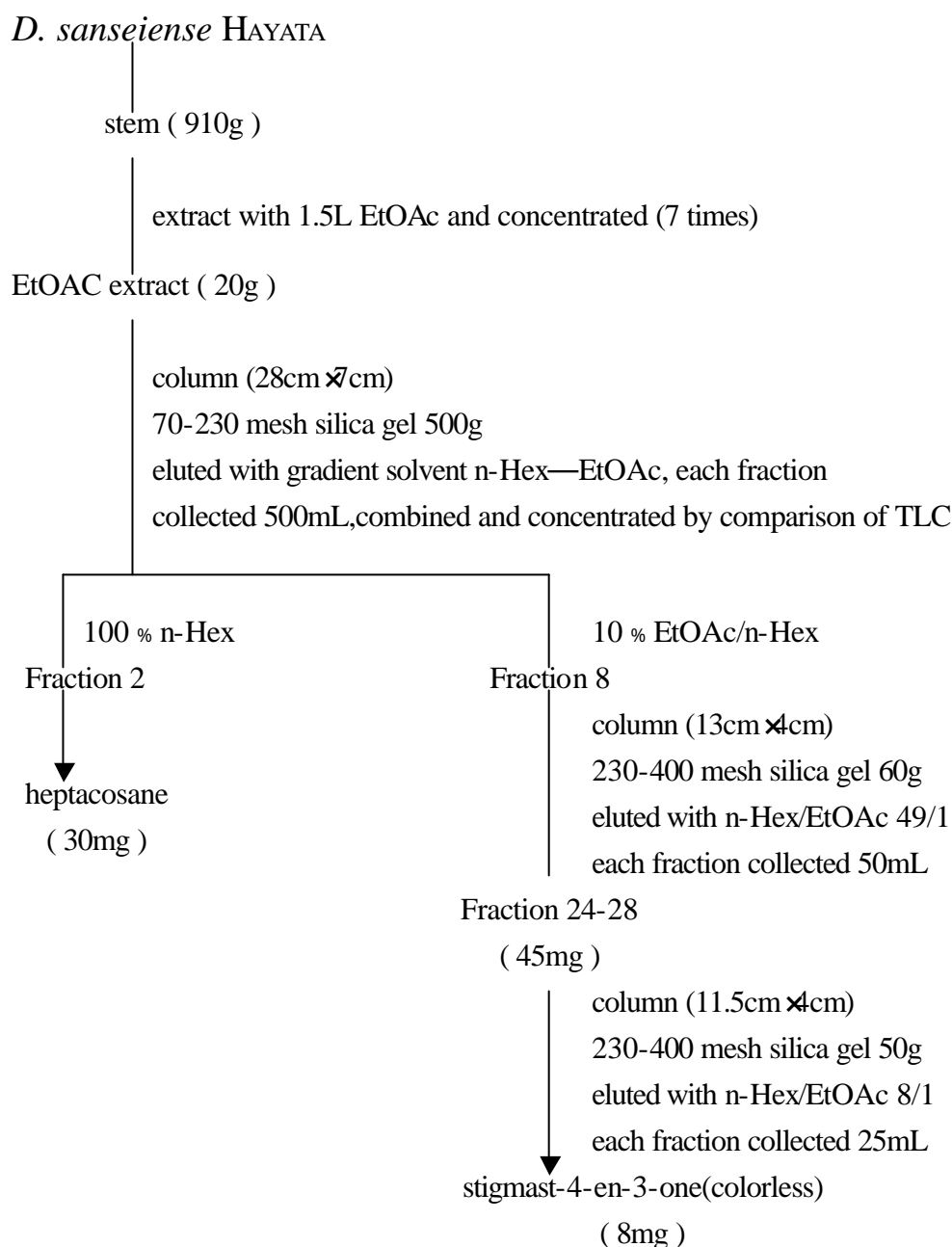


圖 5 三星石斛莖部乙酸乙酯抽出物之分離流程

第三章 結果

第一節 GC/MS 分析

三星石斛之莖的正己烷抽出物經管柱層析分離，低極性(100 % 正己烷)部分(Fraction A)經氣相層析分析(見圖 6)，質譜鑑定為長鏈烷類化合物(18 個碳至 29 個碳)，其中 heptacosane 為主成分(見表 1)。

三星石斛之莖的正己烷抽出物經管柱層析分離，低極性(100% 正己烷)部分(Fraction B)經氣相層析分析(見圖 7)，質譜鑑定為 herbertene、calamene、dioctyl phthalate、長鏈烷類(pentacosane、hexacosane、heptacosane、nonacosane)、脂肪酸類(hexadecanoic acid、heptadecanoic acid、octadecanoic acid)化合物，其中 heptacosane、heptadecanoic acid 為主成分(見表 2)。

三星石斛之莖的正己烷抽出物經管柱層析分離，低極性(100% 正己烷)部分(Fraction C)經氣相層析分析(見圖 8)，質譜鑑定為 dibutyl phthalate、dioctyl phthalate、alloaromadendrene、長鏈烷類(octadecane、eicosane)、脂肪酸類(octadecanoic acid) 烯類(heptene、octene、undecene、eicosene、nonacosene)化合物，其中 eicosene 為主成分(見表 3)。

第二節 化合物之結構決定

2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene 化學結構的決定

本化合物經乙酸乙酯再結晶後為無色片狀結晶，m.p.149–150，TLC 以正己烷/乙酸乙酯(20/1)為展開溶媒，以 10% 硫酸溶液為呈色劑，加熱後在 $R_f=0.24$ 處呈淡藍色點。EIMS (圖 9)顯示分子量為 m/z 298。配合 NMR 及 IR 光譜，顯示其為含有 4 個 $-OCH_3$ 的 18 個碳的化合物，推定分子式為 $C_{18}H_{18}O_4$ 。

從氫譜(圖 10)中看到吸收峰出現在 7.65 (d , $J=9.0$ Hz)和 7.70 (d , $J=8.9$ Hz)，這是 phenanthrene 類化合物 H-9 和 H-10 的吸收；吸收峰出現在 7.24 (dd , $J=9.4, 2.9$ Hz), 7.37 (d , $J=2.8$ Hz)和 9.40 (d , $J=9.4$ Hz) 是 aromatic ring 上 H-6、H-8 和 H-5 的吸收；吸收峰出現在 7.29 是 aromatic proton H-1 的吸收；吸收峰出現在 3.94、3.95、3.99 和 3.99 則是 aromatic ring 上 4 個 $-OCH_3$ 的吸收。

從碳譜(圖 11)與 DEPT 圖(圖 12)中可看到 8 個四級碳的吸收峰 (119.2、124.2、129.1、133.4、142.9、151.8、151.8 和 157.1)；6 個三級碳的吸收峰(105.2、108.7、116.7、126.7、127.1 和 128.3)；4 個 $-OCH_3$ 的吸收峰(55.3、55.9、60.2 和 61.3)。

從 UV 光譜(圖 13)在 211、232、255、281、291、303、342 和 359 nm ($\log \epsilon$: 4.07、4.06、4.31、3.90、3.81、3.59、2.93 和 2.93) 的吸收，可證明此化合物為 phenanthrene 類化合物⁽¹³⁶⁾。

從 IR 光譜(圖 14)看到了此化合物的特徵吸收：在 2928 和 2852 cm^{-1} 為 $-OCH_3$ 之飽和碳氫的吸收；1616、1479、1454 和 1433 cm^{-1} 為苯環上雙鍵的吸收；1279 和 1230 cm^{-1} 為 C-O 的吸收。

上述資料整理如表 4，在與文獻⁽⁵⁾比對後，確認此化合物為 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene。此化合物最早由 *Bletilla striata* 植物發現⁽¹³⁷⁾，在石斛屬植物首次由連珠石斛 *D. nakaharai* SCHLECHTER⁽⁵⁾中分離。結構如下：

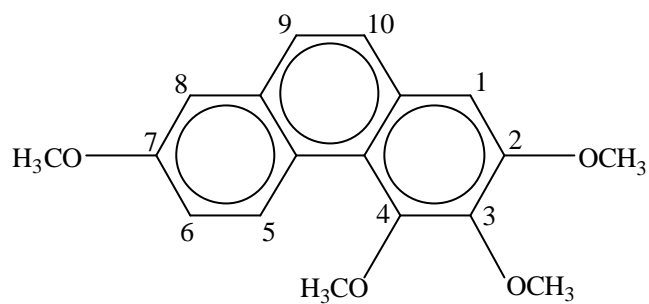


表4 NMR spectral data of 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene

	DEPT	¹ H (mult., J (Hz))	¹³ C
1	CH	7.29(<i>s</i>)	105.2
2	C		151.8
3	C		142.9
4	C		151.8
4a	C		119.2
4b	C		133.4
5	CH	9.40(<i>d</i> , 9.4)	128.3
6	CH	7.24(<i>dd</i> , 9.4, 2.9)	116.7
7	C		157.1
8	CH	7.37(<i>d</i> , 2.8)	108.7
8a	C		124.2
9	CH	7.65(<i>d</i> , 9.0)	126.7
10	CH	7.70(<i>d</i> , 8.9)	127.1
10a	C		129.1
2-OCH ₃	OCH ₃	3.99(<i>s</i>)	55.9
3-OCH ₃	OCH ₃	3.95(<i>s</i>)	61.3
4-OCH ₃	OCH ₃	3.99(<i>s</i>)	60.2
7-OCH ₃	OCH ₃	3.94(<i>s</i>)	55.3

Phytosterol (β -sitosterol, stigmasterol, campesterol)化學結構的決定

本化合物經乙酸乙酯再結晶後為無色片狀結晶，m.p.130–132，TLC 以正己烷/乙酸乙酯(4/1)為展開溶媒，以 10% 硫酸溶液為呈色劑，加熱後，在 $R_f=0.34$ 處呈紅色點，推測可能是 steroid 類化合物。

由 EIMS 光譜(圖 15)可知 m/z 414 (22.4)、412 (5.7)、400 (1.4)，分別為 3 個化合物混合的分子離子峰，分子式為 $C_{29}H_{50}O$ 、 $C_{29}H_{48}O$ 和 $C_{28}H_{48}O$ ，以 m/z 414 的化合物為主。

從氫譜(圖 16)中看到出現在 δ 0.66、0.79、0.81、0.81、0.90 和 0.99，為 6 個 $-CH_3$ proton 的吸收，屬於 steroid 的特徵；出現在 δ 5.33 的 doublet 可標定為 H-6 的吸收；出現在 δ 3.49 的 multiplet 為 H-3 的吸收；出現在 δ 5.06 (1H, *dd*, $J=15.6, 8.1$ Hz)、 δ 5.14 (1H, *dd*, $J=15.1, 8.2$ Hz) 則為 stigmasterol H-22 及 H-23 的吸收。

從碳譜(圖 17)中看到在高磁場 δ 11.8、12.0、18.8、19.0、19.4、19.8 之 6 個 $-CH_3$ 上的一級碳； δ 71.8 為帶 $-OH$ 基之 C-3 的吸收； δ 140.7 和 121.7 為 steroid $C=C$ 之 C-5 和 C-6 的吸收； δ 33.9 和 26.0 為 steroid 中 β -sitosterol 之二級碳 C-22 和 C-23 的吸收； δ 138.3 和 129.2 為 steroid 中 stigmasterol 之三級碳 C-22 和 C-23 的吸收。

從 IR 光譜(圖 18)看到的特徵吸收：在 3421 cm^{-1} 為 $-OH$ 的吸收； 2937 、 2868 cm^{-1} 為 C-H 伸展振動的吸收； 1466 、 1383 cm^{-1} 為 C-H 彎曲振動的吸收； 1053 cm^{-1} 為 C-C-O 伸展振動的吸收。

上述資料整理如表 5 並參考文獻⁽¹³⁸⁾ 比對，得知此為 β -sitosterol、stigmasterol 和 campesterol 三種 steroid 的混合物，以 β -sitosterol 為主成分。結構如下：

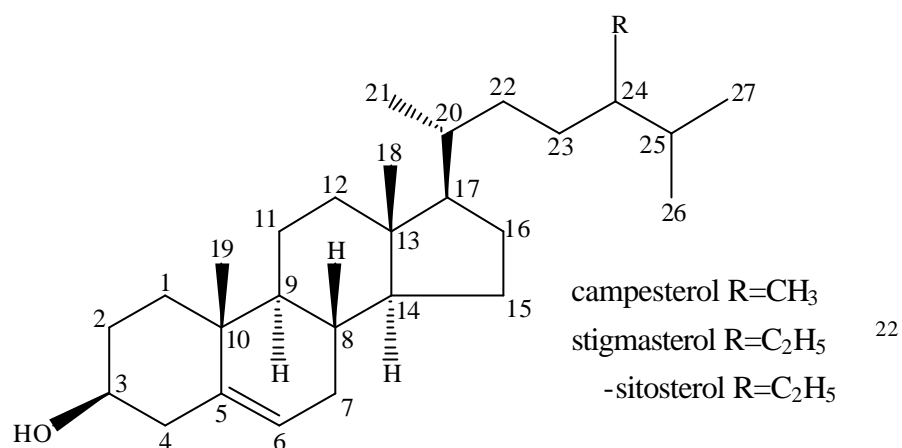


表 5 NMR spectral data of phytosterol

	DEPT	¹ H(mult., J)	¹³ C		DEPT	¹ H (mult., J (Hz))	¹³ C
1	CH ₂		37.2	16	CH ₂		28.2
2	CH ₂		31.6	17	CH		56.0
3	CH	3.49 (<i>m</i>)	71.8	18	CH ₃	0.66 (<i>s</i>)	11.8
4	CH ₂		42.3	19	CH ₃	0.99 (<i>s</i>)	19.0
5	C		140.7	20	CH		36.1
6	CH	5.33 (<i>d</i> , 5.1)	121.7	21	CH ₃	0.90 (<i>d</i> , 6.4)	18.8
7	CH ₂		31.9	22	CH ₂ ; CH	5.06 (<i>dd</i> , 15.6, 8.1)	33.9; 138.3
8	CH		31.9	23	CH ₂ ; CH	5.14 (<i>dd</i> , 15.1, 8.2)	26.0; 129.2
9	CH		50.1	24	CH		45.8
10	C		36.5	25	CH		29.1
11	CH ₂		21.1	26	CH ₃	0.81 (<i>d</i> , 6.8)	19.4
12	CH ₂		39.8	27	CH ₃	0.79 (<i>d</i> , 6.8)	19.8
13	C		42.3	28	CH ₂		23.0
14	CH		56.7	29	CH ₃	0.81 (<i>t</i> , 6.8)	12.0
15	CH ₂		24.3				

Stigmast-4-en-3-one 化學結構的決定

本化合物經乙酸乙酯再結晶後，為無色片狀結晶，m.p.88-90。TLC 以正己烷/乙酸乙酯(20/1)為展開溶媒，以 10% 硫酸為呈色劑，加熱後，在 $R_f=0.19$ 處呈淡黃色點。EIMS 圖譜(圖 19)顯示分子量為 412。配合 NMR、UV 及 IR 光譜，顯示其為含有 C=O 的 29 個碳的化合物，推定分子式為 $C_{29}H_{48}O$ 。

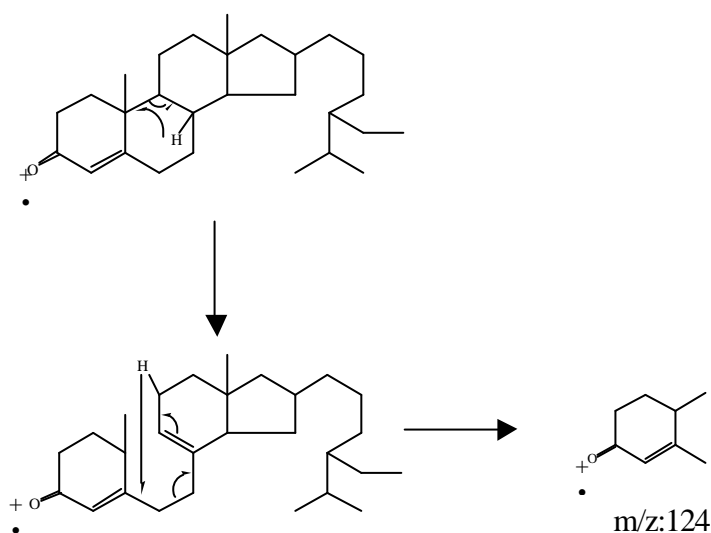
從氫譜(圖 20)中看到出現在 0.69、0.79、0.81、0.81、0.89 和 1.16，為 6 個 $-CH_3$ proton 的吸收，屬於 steroid 的特徵；出現在 5.70 的 singlet 為 steroid 環中不飽和雙鍵上的 proton(H-4)之吸收訊號。

從碳譜(圖 21)中看到共有 29 個碳。200.2 為 C=O 上四級碳 C-3 的吸收；172.3 和 124.3 為 steroid C=C 之四級碳 C-5 和三級碳 C-4 的吸收；此外還有在高磁場 12.5、12.5、12.9、19.2、19.5、20.3 之 6 個 $-CH_3$ 上的一級碳。

從 UV 光譜(圖 22)在波長 250 nm ($\log \epsilon 4.29$)的吸收可支持此化合物含有 α, β -不飽和 C=O。

從 IR 光譜(圖 23)看到了此化合物的特徵吸收：在 $2937, 2870\text{ cm}^{-1}$ 為 C-H 伸展振動的吸收； 1678 cm^{-1} 為 C=O 與 C=C 共軛後 C=O 的吸收； 1618 cm^{-1} 為 C=C 與 C=O 共軛後 C=C 的吸收。

此外，由質譜顯示 m/z 124 為基峰⁽⁶¹⁾，其裂解方式如下：



上述資料整理如表 6 並參考文獻⁽⁵⁾比對，得知此化合物為

stigmast-4-en-3-one，結構如下：

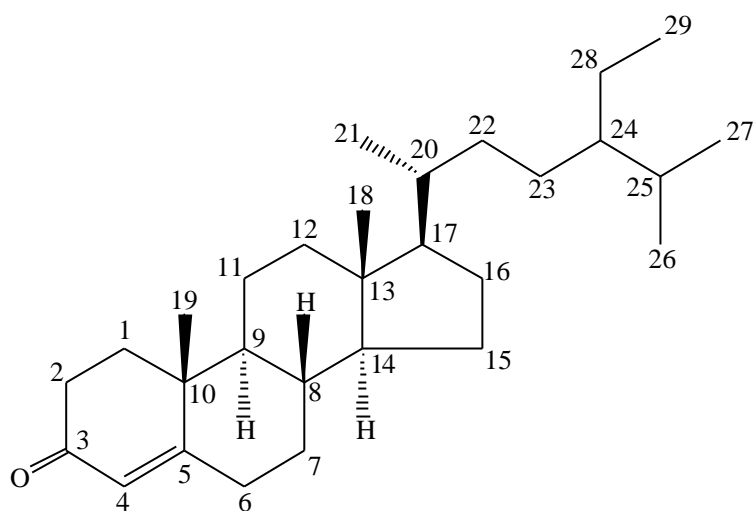


表 6 NMR spectral data of stigmast-4-en-3-one

^1H (mult., J) ^{13}C			^1H (mult., J (Hz)) ^{13}C		
1	CH ₂	36.2	16	CH ₂	28.7
2	CH ₂	32.6	17	CH	56.4
3	C	200.2	18	CH ₃	12.5
4	CH	124.3	19	CH ₃	17.9
5	C	172.3	20	CH	36.6
6	CH ₂	34.5	21	CH ₃	19.2
7	CH ₂	33.5	22	CH ₂	34.5
8	CH	36.2	23	CH ₂	26.6
9	CH	54.3	24	CH	46.3
10	C	39.1	25	CH	29.7
11	CH ₂	21.6	26	CH ₃	20.3
12	CH ₂	40.1	27	CH ₃	19.5
13	C	42.9	28	CH ₂	23.6
14	CH	56.5	29	CH ₃	12.5
15	CH ₂	24.7			

heptacosane 化學結構的決定

本化合物為白色固體，m.p.44-46。EIMS 圖譜(圖 24)中，顯示分子量為 380。由 EIMS 中相差 14 的裂片，可知為長鏈烷類化合物，推測分子式為 $C_{27}H_{56}$ 。

從氫譜(圖 25)中看到吸收峰出現在 1.24(*br.s*)為 aliphilic group 長鏈上-CH₂ 的吸收；吸收峰出現在 0.86(3H, *t*, $J=6.5$ Hz)為末端-CH₃ 的吸收。

從碳譜(圖 26)中看到吸收峰出現在 22.7、29.4、29.7、31.9 為 aliphilic group 長鏈上-CH₂ 的吸收；吸收峰出現在 14.1 為末端-CH₃ 的吸收。

從 IR 光譜(圖 27)看到了此化合物的特徵吸收：2912、2847 cm^{-1} 為 C-H 伸展振動的吸收；1465、1378 cm^{-1} 為 C-H 彎曲振動的吸收；717 cm^{-1} 為-CH₂ 擺動吸收的訊號。

經由上述資料，確定為 heptacosane。結構如下：



hexacosanol 化學結構的決定

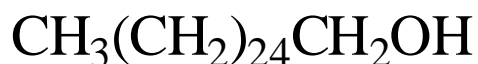
本化合物為白色固體，m.p.77-79，TLC 以正己烷/苯(4/1)為展開溶媒，以 10% 硫酸為呈色劑，加熱後，在 $R_f=0.34$ 處呈褐色點。EIMS 圖譜(圖 28)中，顯示 364 $[M-H_2O]^+$ 。

從氫譜(圖 29)中看到吸收峰出現在 0.86(3H, *t*, $J=6.5$ Hz)為末端 $-CH_3$ 的吸收；吸收峰出現在 1.23(*br.s*)、1.53(2H, *m*) 為 aliphilic group 長鏈上 $-CH_2$ 的吸收；吸收峰出現在 3.61(2H, *t*, $J=6.5$ Hz) 為 $-OH$ 基鄰位上 $-CH_2$ 的吸收。

從碳譜(圖 30)中看到吸收峰出現在 63.1 為 $-OH$ 基位碳的吸收；吸收峰出現在 22.7、25.7、29.4、29.7、31.9、32.8 為 aliphilic group 長鏈上 $-CH_2$ 的吸收；14.1 為末端 $-CH_3$ 的吸收。

從 IR 光譜(圖 31)看到了此化合物的特徵吸收：在 3304cm^{-1} 為 $-OH$ 基的吸收； 2918 & 2848cm^{-1} 為 C-H 伸展振動的吸收； 1464cm^{-1} 為 C-H 彎曲振動的吸收； 1061cm^{-1} 為 C-C-O 伸展振動的吸收； 719cm^{-1} 為 $-CH_2$ 擺動吸收的訊號。

經由上述資料與文獻值⁽⁶¹⁾比對，得知此化合物為 hexacosanol，分子式為 $C_{26}H_{54}O$ 。結構如下：



第三節 化合物之光譜數據

2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene 化學結構的決定

colorless crystall, m.p.149–151, $C_{18}H_{18}O_4$

R_f : 0.24 (n-Hex/EtOAc 20/1)

IR ν_{max}^{KBr} : 2928, 2852, 1616, 1479, 1454, 1433, 1279, 1230, 1126, 1084, 1001, 870, 806 cm^{-1} .

UV (CH₃OH) I_{max}^{nm} (log ϵ): 211 (4.07), 232 (4.06), 255 (4.31), 281 (3.90), 291 (3.81), 303 (3.59), 342 (2.93), 359 (2.93).

EIMS m/z (%) (rel. int.): 298 [M]⁺ (100), 283 (40), 240 (71), 225 (22), 197 (36), 169 (70), 126 (53)

¹H-NMR (acetone-d₆, 200 MHz)見圖 10

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz)見圖 11

phytosterols(b-sitosterol, Stigmasterol, and Campesterol)

colorless crystal, m.p.130–132, $C_{29}H_{50}O$, $C_{29}H_{48}O$, $C_{28}H_{48}O$.

R_f : 0.34 (n-Hex/EtOAc 4/1)

IR ν_{max}^{KBr} : 3421, 2937, 2868, 1466, 1383, 1053 cm^{-1} .

EIMS m/z (%) (rel. int.): 414 [M]⁺ (22.4), 412 [M]⁺ (5.7), 400 [M]⁺ (1.4), 145 (24), 133 (22), 119 (23), 107 (25), 91 (22), 67(20), 57 (27), 55 (39), 43 (100).

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz)見圖 16

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz)見圖 17

stigmast-4-en-3-one

colorless crystal, m.p.88–90, $C_{29}H_{48}O$

R_f : 0.19 (n-Hex/EtOAc 20/1)

IR ν_{\max}^{KBr} : 2937, 2870, 1678, 1618 cm^{-1} .

UV (CHCl_3) I_{\max}^{nm} ($\log \epsilon$): 250 (4.29).

EIMS m/z (%) (rel. int.): 412 $[\text{M}]^+$ (99.8), 370 (36), 289 (30), 271 (24), 229 (68), 147 (29), 124 (100).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): 見圖 20

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): 見圖 21

heptacosane

white solid, m.p.44–46, $\text{C}_{27}\text{H}_{56}$.

IR ν_{\max}^{KBr} : 2912, 2847, 1465, 1378, 717 cm^{-1} .

EIMS m/z (%) (rel. int.): 380 $[\text{M}]^+$ (1), 352 (2.5), 295 (0.9), 281 (1)267 (1), 253 (1.1), 239 (1.3), 225 (1.5), 211 (1.8), 197 (2), 183 (3), 169 (3), 155 (4), 141 (5), 127 (11), 113 (14), 99 (28), 85 (78), 71 (100), 57 (98), 43 (53).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz)見圖 25

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz)見圖 26

hexacosanol

white solid, m.p.77–79, $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{O}$.

R_f : 0.34 (n-Hex/Benzene 4/1)

IR ν_{\max}^{KBr} : 3304, 2918, 2848, 1464, 1061, 719 cm^{-1} .

EIMS m/z (%) (rel. int.): 364 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (0.19), 209 (0.2), 195 (0.4), 181 (0.6), 167 (0.7), 153 (1), 139 (2), 125 (5), 111 (11), 97 (34), 83 (45), 69(61), 55 (77), 43 (100).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz)見圖 29

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz)見圖 30

第四章 討論

在石斛之多醣考察、石斛之真菌考察中發現中發現鐵皮石斛的拉丁學名一直以 *D. candidum* WALLICH ex LINDLEY 表示，直到 2003 年陳雲龍等⁽¹²³⁾報導的多醣研究中才以 *D. officinale* KIMURA et MIQO 表示。

其實鐵皮石斛的拉丁學名 *D. officinale* KIMURA et MIQO 是木村康二、御江久夫於 1936 年作為新種發表的，但 20 世紀 80 年代起中國眾多文獻多採用 *D. candidum* WALLICH ex LINDLEY。據吉占和報導，這一學名是誤訂，該植物產錫金、喜馬拉雅山一帶，中國不產。

至於 1994 年王世林等⁽¹⁰⁸⁾將鐵皮石斛又稱做“黑節草”，此名稱在雲南等省係指鐵皮石斛 *D. officinale* KIMURA et MIQO。

在 GCMS 實驗部分，有些化合物的分子離子峰未見到，可能是 EIMS 的電壓 70eV 稍大，使得某些易分解的化合物碎裂，以至於無法見到分子量。

在化合物分離實驗部分，化合物 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene 和 stigmast-4-en-3-one 極性相差不大，TLC 以正己烷/乙酸乙酯 20/1 為展開溶媒，以 10% 硫酸溶液為呈色劑，加熱後，分別在 $R_f=0.24$ 處呈淡藍色點及在 $R_f=0.19$ 處呈淡黃色點；由矽膠管柱及製備式薄層層析法均不易分離，最好的分離方法是以 sephadex LH-20 充填的管柱，二氯甲烷/甲醇(1/1)為沖提溶媒，依分子量(298, 412)的不同達成分離。

新版的臺灣植物誌(第二版)⁽³⁾，將連珠石斛和三星石斛合併歸為著類蘭屬(*Epigeneium* Gagnepain)的蠟著類蘭 *Epigeneium nakaharai* (Schltr.) SUMMERH，但是根據植物考察，發現連珠石斛和三星石斛形態上確實有差異，所以本研究承襲陳忠川教授之石斛研究⁽⁴⁾，還是將它們歸為石斛屬植物

其次，由化學成分層面比較，此次實驗從三星石斛莖部分離得到 5 個化合物，其中 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene、phytosterol、stigmast-4-en-3-one 在連珠石斛中也存在著⁽⁵⁾，而 heptacosane、hexacosanol 是高等植物中普遍存在的成分。

這兩種植物的比較，列於如下：

	連珠石斛	三星石斛
學名	<i>Dendrobium nakaharai</i> SCHLECHTER <i>Epigeneium nakaharae</i> (SCHLECHTER) SUMMERH	<i>Dendrobium sanseiense</i> HAYATA <i>Epigeneium sanseiense</i> (HAYATA) SUMMERHAYES <i>Epigeneium sanseiense</i> (HAYATA) NACKEJIMA
別名	蠟連珠、蠟石斛、中原氏石斛、著頰蘭	小攀龍
假球莖	多角之扁卵形 茶褐色或黃綠色	倒卵狀紡錘形尖端略歪斜 深紫褐色
葉	單一，長橢圓形或卵形，葉尖淺凹 長 3-5cm，寬 1-1.5cm	單一，倒卵形，葉尖淺凹 長 1.5-2cm，寬 8-10mm
花	單一，褐黃色	單一，白淡紅色或淡紫(粉紅)色
唇瓣	褐紅色	白色
化學成分	bulbophyllanthrin confusarin 2,5-dihydroxy-3,4-dimethoxy-phenanthrene nakaharain* nudol 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene denbinobin nakaquinone* nakaharaiquinone* alkyl ferulate alkyl 4'-hydroxy- <i>cis</i> -cinnamates alkyl 4'-hydroxy- <i>trans</i> -cinnamates dengibsin phytosterol vitexin nakaharoside A* nakaharoside B* protocatechuic acid <i>trans</i> - β -carotene	2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene phytosterol stigmast-4-en-3-one heptacosane hexacosanol

*新化合物

由現階段的分析結果提供部分支持證據，等完整的分析後將更能提供正確的資訊。

第五章 結論

在石斛之化學成分考察部分，依文獻，將世界各地已完成的石斛屬植物之化學成分研究，依其結構類別分為 24 類，統計的結果共有 199 種化合物。

在實驗部分，三星石斛的成分分析結果如下：

三星石斛之莖的正己烷抽出物經管柱層析分離，低極性(100 % 正己烷)部分在經 GC, GC/MS 分析鑑定，主要為長鏈烷類化合物：18 個碳至 29 個碳的直鏈烷；此外還有烯類：heptene、octene、undecene、eicosene、nonacosene；脂肪酸：hexadecanoic acid、heptadecanoic acid、octadecanoic acid；和 herbertene、calamene、dibutyl phthalate、dioctyl phthalate、alloaromadendrene。10 % 正己烷/乙酸乙酯沖出部分經進一步管柱層析分離得到 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthrene、hexacosanol、stigmast-4-en-3-one。20 % 正己烷/乙酸乙酯沖出部分經進一步管柱層析分離得到 phytosterol。

三星石斛之莖的乙酸乙酯抽出物經管柱層析分離，在 100 % 正己烷沖出部分得到 heptacosane；10 % 正己烷/乙酸乙酯沖出部分經進一步管柱層析分離得到 stigmast-4-en-3-one。

參考文獻

1. Kong Jin-Ming, *Acta Pharmacologica Sinica Chinese Pharmacological Society*, **24**(1):7-21, 2003.
2. Su HJ：臺灣植物誌(第一版)，現代關係出版社，台北，Vol.5，p.859，pp.965-967。
3. Su HJ：臺灣植物誌(第二版)，現代關係出版社，台北，Vol.5，p.729，pp.857-858。
4. 陳忠川，石斛類藥材之生藥學及櫻石斛組織培養之研究，中國醫藥學院中國藥學研究所博士論文，台中，1995。
5. 林宗輝，臺灣蘭科植物 - 石斛、連珠石斛與臺灣金線連之化學成分及藥理活性研究，台中，2001。
6. 張光濃、畢志明、王崢濤、徐珞珊、徐國鈞，石斛屬植物化學成分研究進展，*中草藥* **34**(6)，2003。
7. 竹劍平：石斛，浙江科學技術出版社，pp.1-25。
8. 包雪聲、順慶生，中國藥用石斛，復旦大學出版社，pp.1-4。
9. 中國科學院北京植物研究所：中國高等植物圖鑑，科學出版社，北京，Vol. 5，pp.695-707，pp.982-986，1996。
10. 陳建志，石斛及大葉南蛇藤活性成分之分離，PS8201-3563，1993。
11. 陳建志，大爪石斛之抗血小板凝集活性成分之分離，PB8604-1176，1997。
12. 蔡維人，美花石斛、小還魂及補血草活性成分與機轉探討，PC8803-0482，1999。
13. 陳建志，台灣產植物之抗乙型肝炎病毒與免疫抑制活性成分研究-貝殼石斛，白珠樹及文旦柚莖皮(1/3)，PC9208-1670，2003。
14. 陳建志，石斛指標成分之製備，PG8301-0256，1994。
15. 吳榮燦，眼科用中藥霍山石斛生物活性及其有效成分的探討，PB 8705-1274，1998。
16. 吳榮燦，藥用及保健植物-以視網膜色素上皮細胞為眼底疾病模型探討中藥霍山石斛之藥效，PC8805-0197，1999。
17. 吳榮燦，藥用及保健植物霍山石斛之開發及利用-霍山石斛生物活性及其有效成分作用機轉的探討，PD9012-0008，2001。
18. 吳榮燦，霍山石斛生物活性及其有效成分作用機轉的探討(第二年)，PD9006-0001，2001。
19. 范日新，文心蘭、秋石斛蘭組織培養小苗作介質栽培健化試驗，PG8301-0923，1994。
20. 范日新，引進新品種春石斛蘭生長觀察試驗，PG8401-1141，1995。

21. 蔡月夏，蘭花生產技術改進研究，PB8506-2677，1996。
22. 張庚鵬，蘭科花卉養液栽培技術之研發(產學合作)，PG9206-1642，2003。
23. 蔡新聲，珍稀霍山石斛基原植物之收集、分子鑑定、授粉適期及大量繁殖種苗之研究，PD9009-0282，2001。
24. 蔡新聲，珍稀霍山石斛基原植物之收集、分子鑑定、授粉適期及大量繁殖種苗之研究(II)，PD9108-0347，2002。
25. 鄭可大，石斛品種分子標記的篩選，PD9108-0591，2002。
26. 林讚標，台灣蘭科植物第三冊，昌達印製廠，嘉義，pp.62-63，1988。
27. 王震哲，棲蘭山檜木林區植物資源調查研究，PG8901-0514，2000
28. 郭城孟、張和明，玉山國家公園瓦拉米地區生態資源與經營管理之研究，國家公園學報 **13**(1):1-31，2003。
29. Ma GX, Wang TS, Yin L, Pan Y, Xu GJ, Xu LS. Studies on the constituents of *Dendrobium chryseum*. J. Chin. Pharm. Sci. **7** (1):52-54, 1998.
30. Zheng WP, Tang YP, Lou FC, Fei Z. Studies on the constituents of *Dendrobium chryseum* ROLFE, Zhongguo Yaoke Daxue Xuebao **31**(1): 5-7, 2000.
31. 馬國祥、徐國鈞、徐珞珊、王崢濤、菊池泖，鼓槌石斛化學成分的研究，藥學學報 **29**(10):763-766，1994。
32. 楊虹、王崢濤、徐珞珊、王崢濤、胡之璧，鼓槌石斛化學成分的研究，中國醫學科學院學報 **33**(5):367-369，2002。
33. Chengqi Fan, Wei Wang, Yiping Wang, Guowei Qin, Weimin Zhao*. Chemical constituents from *Dendrobium densiflorum*. Phytochemistry **57**:1255-1258, 2001.
34. 畢志明、王崢濤、徐珞珊、徐國鈞，流蘇石斛化學成分研究，藥學學報 **38**(7):526-529，2003。
35. Chen CC, Wu LG, Ko FN, Teng CM. Antiplatelet aggregation principles of *Dendrobium loddigesii*. J. Nat. Prod. **57**(9):271-274, 1994.
36. Majumder PL, Sen RC. Structure of moscatin-a new phenanthrene derivative from the orchid *Dendrobium moscatum*. Indian J. Chem., Sect. B **26B**(1):18-20, 1987.
37. Yamaki M, Honda C. The stilbenoids from *Dendrobium plicatile*. Phytochemistry **43**(1):207-208, 1996.
38. Honda Chie, Yamaki Masae. Stilbenoids from *Dendrobium plicatile*. Natural Medicines **55**(2):68-70, 2001.
39. Honda C, Yamaki M. Phenanthrenes from *Dendrobium plicatile*. Phytochemistry **53**:987-990, 2000.
40. Majumder PL, Pal S. Rotundatin, A new 9,10-dihydrophenanthrene

- derivatives from *Dendrobium rotundatum*. *Phytochemistry* **31**(9):3225-3228, 1992.
41. Huang YL, Lay HL, Shen CC, Chen FC, Chen CC. Stilbenoids from the stem of *Dendrobium sonia*. *Chin. Pharm. J.* **52**(6):305-311, 2000.
 42. Lin Tzong-Huei, Chang Shu-Jen, Chen Chung-Chuan, Wang Jih-Pyang, Tsao, Lo-Ti. Two Phenanthraquinones from *Dendrobium moniliforme*. *Journal of Natural Products* **64**(8):1084-1086, 1608, 2001.
 43. Lin Tzong-Huei, Chang Shu-Jen, Chen Chung-Chuan. Constituents from the stems of *Dendrobium moniliforme*. *Chinese Pharmaceutical Journal* **52**(5):251-259, 2000.
 44. Lee YH, Park JD, Baek NI, Kim SI, Ahn BZ. *In vitro* and *in vivo* antitumoral phenanthrenes from the aerial parts of *Dendrobium nobile*. *Planta Med.* **61**(2):178-180, 1995.
 45. 楊虹、龔燕晴、王崢濤、徐珞珊、胡之璧、徐國鈞，鼓槌石斛化學成分的研究，*中草藥* **32**(11):973-974，2001。
 46. Ye Qinghua, Zhao Weimin. New alloaromadendrane, cadinene and cyclocopacamphane type sesquiterpene derivatives and bibenzyls from *Dendrobium nobile*. *Planta Medica* **68**(8):723-729, 2002.
 47. Veerraju P, Prakasa Rao NS, Jaganmohana Rao L, Jaganmohana Rao KV, Mohana Rao PR. Amoenumin, a 9,10-dihydro-5H-phenanthro-(4,5-*b,c,d*)-pyran from *Dendrobium amoenum*. *Phytochemistry* **28**(3):950-951, 1989.
 48. Veerraju P, Prakasa Rao NS, Jaganmohana Rao L, Jaganmohana Rao KV, Mohana Rao PR. Bibenzyls and phenanthrenoids of some species of Orchidaceae. *Phytochemistry* **28**(11):3031-3034, 1989.
 49. Majumder PL, Sen S. Bibenzyl derivatives from the orchid *Dendrobium amoenum*. *Phytochemistry* **52**:1365-1369, 1999.
 50. 馬國祥、徐國鈞、徐珞珊、王崢濤、菊池湖，鼓槌石斛中一新的聯苯化合物---鼓槌石斛素，*藥學學報* **31**(3):222-225，1996。
 51. Majumder PL, Chatterjee S. Crepidatin, a bibenzyl derivative from the Orchid *Dendrobium crepidatum*. *Phytochemistry* **28**(7):1986-1988, 1989.
 52. Majumder PL, Pal S. Cumulatin and tristin, two bibenzyl derivatives from the orchids *Dendrobium cumulatum* and *Bulbophyllum triste*. *Phytochemistry* **32**(6):1561-1565, 1993.
 53. 畢志明、楊毅生、王崢濤、龔燕晴、何菊秀、隋忠人，流蘇石斛化學成分的研究 I，*中國藥科大學學報* **32**(3):200-202，2001。
 54. 畢志明、王崢濤、張勉、徐德然、徐珞珊、徐國鈞，流蘇石斛化學成分的研究 II，*中國藥科大學學報* **32**(6):421-422，2001。
 55. 李滿飛、平田義正、徐國鈞、丹羽正武、吳厚銘，粉花石斛化學成分的研究，*藥學學報* **26**(4):307-310，1991。

56. 秦海林、張建新、楊小生、秦海林、王崢濤、徐珞珊、郝小江，環草石斛的¹H-NMR 指紋圖譜解析，中國中藥雜誌 27(12):919-923，2002。
57. Majumder PL, Sen RC. Moscatilin, a bibenzyl derivative from the orchid *Dendrobium moscatum*. *Phytochemistry* 26(7):2121-2124, 1987.
58. Ye Qinghua, Zhao Weimin. New alloaromadendrane, cadinene and cyclocopacamphane type sesquiterpene derivatives and bibenzyls from *Dendrobium nobile*; *Planta Medica* 68(8):723-729, 2002.
59. Miyazawa M, Shimamura H, Nakamura S, Kameoka H. Antimutagenic activity of gigantol from *Dendrobium nobile*. *J. Agric. Food Chem.*, 45:2849-2853, 1997.
60. Ma GX, Wang ZT, Xu LS, Xu GJ. A New Fluorenone derivative from *Dendrobium chrysotoxum*. *J. Chin. Pharm. Sci.* 7(2):59-61, 1998.
61. Lin Tzong-Huei, Chang Shu-Jen, Chen Chung-Chuan, Constituents from the stems *Dendrobium clavatum* var. *aurantiacum*. *J Chin Med* 12(3):211-218, 2001
62. 李滿飛、平田義正、徐國鈞、丹羽正武、吳厚銘，流蘇石斛化學成分的研究，中草藥 23(5):227-228，1992。
63. Talapatra B, Das AK, Talapatra SK. Defuscin, a new phenolic ester from *Dendrobium fuscescens*: conformation of shikimic acid. *Phytochemistry* 28(1):290-292, 1989.
64. 吳麗琴、柯逢年、鄧哲明、陳建志，石斛的抗血小板凝集活性成分之研究，中醫藥雜誌 5(4):198-199，1994。
- 65. Dahmen J, Leander K, Rosenblom J. Studies on Orchidaceae**
glycoside, a new glycoside, 2-(⁻D-glycopyranosyloxy)-4,5-dimethoxy-*trans*-cinnamic acid(densifloroside), from *Dendrobium densiflorum* WALL.. *Acta Chem. scand.* B29(5):627-639, 1975.
66. Talapatra SK, Bose S, Mallik AK, Talapatra B. On the chemistry of Indian Orchidaceae plants. part-iii. dendroflorin, a new fluorenone derivative from *Dendrobium densiflorum* WALL.. *J. Indian Chem. Soc.* LXI(9):1010-1012, 1984.
67. Majumder PL, Chakraborti J. Chemical constituents of the orchid *Dendrobium farmerii*: further evidence for the revised structure of dengibsin. *J. Indian Chem. Soc.* 66:834, 1989.
68. Wrigley TC. Ayapin, scopoletin and 6,7-dimethoxycoumarin from *Dendrobium thyrsoflorum* (REICHB. fil.). *Nature*, 188:1108, 1960.
69. HongYong, Gui-Xin Chou, Zheng-Tao Wang, Yue-Wei Guo, Zhi-Bi Hu, Luo-Shan Xu. Two new compounds from *Dendrobium chsotoxum*. *Helvetica Chimica Acta* 87:394-399, 2004.

70. Talapatra SK, Bose S, Mallik AK, Talapatra B. On the chemistry of Indian Orchidaceae plants-II, dengibsin and dengibsinin, the first natural fluorenone derivatives from *Dendrobium gibsonii* LINDL.. Tetrahedron **41**(13):2765-2769, 1985.
71. Leander K, Luning B. Studies on Orchidaceae alkaloids viii, an imidazolium salt from *Dendrobium anosmum* LINDL. and *Dendrobium parishii* RCHB. f.. Tetrahedron Letters **8**:905-908, 1968.
72. Hedman K, Leander K, Luning B. Studies on Orchidaceae alkaloids xxv. *n*-isopentenyl derivatives of dendroxine and 6-hydroxy-dendroxine from *Dendrobium friedricksianum* LINDL. and *Dendrobium hildebrandii* ROLF.. Acta Chem. Scan. **25**(3):1142-1144, 1971.
73. Inubushi Y, Tsuda Y, Konita T, Matsumoto S. Shihunine, a new phthalide-pyrrolidine alkaloid. Chem. Pharm. Bull. **12**(6):749-750, 1964.
74. Inubushi Y, Tsuda Y, Konita T, Matsumoto S. The structure of shihunine: a new phthalide-pyrrolidine alkaloid. Chem. Pharm. Bull. **16**(6):1014- 1018, 1968.
75. Elander M, Gawell L, Leander K. Studies on Orchidaceae alkaloids xxii. Synthesis and absolute configuration of pieradine. lactone-betaine isomerization of shihunine. Acta Chem. Scan. **25**(2):721-724, 1971.
76. Hedman K, Leander K. Studies on Orchidaceae alkaloids xxvii. Quaternary salts of the dendrobine type from *Dendrobium nobile* LINDL.. Acta Chem. Scan. **26**(8):3177-3180, 1972.
77. Wang H, Zhao T, Che CT. Dendrobine and 3-hydroxy-2-oxodendrobine from *Dendrobium nobile*. J. Nat. Prod. **48**(5):796-801, 1985.
78. Blomqvist L, Brandange S, Gawell L, Leander K, Luning B. Studies on Orchidaceae alkaloids XXXVII. Dendrowardine, a quaternary alkaloid from *Dendrobium wardianum* WR.. Acta Chem. Scand. **27**:1439-1441, 1973.
79. Granelli I, Leander K, Luning B. Studies on Orchidaceae alkaloids xvi. a new alkaloid, 2-hydroxydendrobine, from *Dendrobium findlayanum* PAR. et RCHB. fil. Acta Chem. Scan. **24**(4):1209-1212, 1970
80. Elander M, Leander K. Studies on Orchidaceae alkaloids xxi. 6-hydroxynobiline, a new alkaloid from *Dendrobium hildebrandii* ROLF, Acta Chem. Scan. **25**(2):717-720, 1971.
81. Inubushi Y, Tsuda Y, Katarao E. The structure of dendramine. Chem. Pharm. Bull. **14**(6):668-671, 1966.
82. Okamoto T, Natsume M, Onaka T, Uchimaru F, Shimizu M. The structure of dendroxine. The third alkaloid from *Dendrobium nobile*. Chem. Pharm. Bull. **14**(6):672-675, 1966.
83. Okamoto T, Natsume M, Onaka T, Uchimaru F, Shimizu M. The

- structure of dendramine (6-oxydendrobine) and 6-oxydendroxine. The fourth and fifth alkaloid from *Dendrobium nobile*. Chem. Pharm. Bull. **14**(6):676-680, 1966.
84. Granelli I, Leander K. Studies on Orchidaceae alkaloids XIX. Synthesis and absolute configuration of dendrine. Acta Chem. Scand. **24**:1108-1109, 1970.
 85. Li M, Xu G, Wu H, Hirata Y, Niwa M. Chemical constituents of the essential oil from *Dendrobium nobile* LINDL.. Youji Huaxue **11**(2): 219-224, 1991. (CA 115:68440s)
 86. Morita H, Fujiwara M, Yoshida N, Kobayashi J. New picrotoxinin-type and dendrobine-type sesquiterpenoids from *Dendrobium snowflake* 'Red Star' . Tetrahedron **56**:5801-5805, 2000.
 87. Okamoto T, Natsume M, Onaka T, Uchimaru F, Shimizu M. Further studies on the alkaloidal constituents of *Dendrobium nobile* (Orchidaceae)-structure determination of 4-hydroxydendroxine and nobilomethylene. Chem. Pharm. Bull. **20**(2):418-421, 1972.
 88. Luning B, Leander K. Studies on Orchidaceae alkaloids iii.the alkaloids in *Dendrobium primulinum* LINDL. and *Dendrobium chrysanthum* WALL.. Acta Chem. Scan. **19**(7):1607-1611, 1965.
 89. Elander M, Leander K, Rosenblom J, Ruusa E. Studies on Orchidaceae alkaloids xxxii.crepidine,crepidamine and dendrocrepine , three alkaloids from *Dendrobium crepidatum* LINDL.. Acta Chem. Scan. **27**(6): 1907-1913, 1973.
 90. Blomqvist L, Leander K, Luning B, Rosenblom J. Studies on Orchidaceae alkaloids xxix. The absolute configuration of dendropriamine, an alkaloid from *Dendrobium primulinum* LINDL.. Acta Chem. Scan. **26**(8):3203-3206, 1972.
 91. Onaka T, Kamata S, Maeda T, Kawazoe Y, Natsume, Toshihiko Okamoto M, Uchimaru F, Shimizu M. The structure of nobilonine. The second alkaloid from *Dendrobium nobile*. Chem. Pharm. Bull. **13**(6): 745-747, 1965.
 92. Elander M, Leander K, Luning B. Studies on Orchidaceae alkaloid sxiv. a phthalide alkaloid from *Dendrobium pierardii* ROXB.. Acta Chem. Scan. **23**(6):2177-2178, 1969.
 93. Gawell L, Leander K. The constitution of aduncin, a sesquiterpene related to picrotoxinin, found in *Dendrobium aduncum*. Phytochemistry **15**:1991-1992, 1976.
 94. Dahmen J, Leander K. Amotin and amoenin, two sesquiterpenes of the picrotoxane group from *Dendrobium amoenum*. Phytochemistry **17**: 1949-1952, 1978.
 95. Talapatra SK, Bhaumik A, Talapatra B. Denfigenin, a diosgenin derivative from *Dendrobium fimbriatum*. Phytochemistry **31**(7):2431-2434, 1992.

96. Nishida R, Iwahashi O, Tan KH. Accumulation of *Dendrobium superbum* (Orchidaceae) fragrance in the rectal glands by males of the melon fly, *Dacus cucurbitae*. J. Chem. Ecol. **19**(4):713-722, 1993.
97. Dahmen J, Leander K, Rosenblom J. Studies on Orchidaceae glycosides.3. a new glycoside,2-(-D-glycopyranosyloxy)-4,5-dimethoxy-*trans*-cinnamic acid (densifloroside), from *Dendrobium densiflorum* WALL.. Acta Chem. scand. **B29**(5):627-639, 1975.
98. Zhao Weimin, Ye Qinghua, Tan Xiaojian, Jiang Hualiang, Li Xiaoyu, Chen Kaixian, Kinghorn. Three new sesquiterpene glycosides from *Dendrobium nobile* with immunomodulatory activity. Journal of Natural Products **64**(9):1196-1200, 2001.
99. Ye Qinghua, Qin Guowei, Zhao Weimin. Immunomodulatory sesquiterpene glycosides from *Dendrobium nobile*. Phytochemistry **61**(8):885-890, 2002.
100. Behr D, Leander K. Three steroid glycosides of the stigmastane type from *Dendrobium ochreatum*. Phytochemistry **15**:1403-1406, 1976.
101. Behr D, Berg JE, Karlsson B, Leander K. Anne-marie pilotti and anne-charlotte wiehager, studies on Orchidaceae glycoside from *Dendrobium ochreatum* LINDL.. Acta. Chem. Scand. **B29**(3): 401, 1975.
102. Williams C.A., Greenham J., Harborne J.B., Kong J.-M., Chia L.-S., Goh N.-K., Saito N., Toki K., Tatsuzawa F. Acylated anthocyanins and flavonols from purple flowers of *Dendrobium* cv. 'Pompadour'. Biochemical Systematics and Ecology **30**(7): 667-675, 2002
103. Saito N, Toki K, Uesato K, Shigihara A, Honda T. An acylated cyanidin glycoside from the red-purple flowers of *Dendrobium*. Phytochemistry **37**(1):245-248, 1994.
104. Figureiredo P, George F, Tatsuzawa F, Toki K, Saito N, Brouillard R. New features of intramolecular copigmentation by acylated anthocyanins. Phytochemistry **51**:125-132, 1999.
105. Talapatra B, Das AK, Talapatra SK. Defuscin, a new phenolic ester from *Dendrobium fuscescens* :conformation of shikimic acid. Phytochemistry **28**(1):290-292, 1989.
106. 李滿飛、徐國鈞、平田義正、丹田正武，中藥石斛類多醣的含量測定，中草藥 **21**(10):442-444，1990。
107. 黃民權、黃步漢、蔡體育、劉慶倫、李端、陳愛珍，鐵皮石斛多醣的提取、分離和分析，中草藥 **25**(3):128-129，1994。
108. 陳曉梅、郭順星，石斛屬植物化學成分和藥理作用的研究進展，天然產物研究與開發 **1**(13):70-75，2001。
109. 陳穎、蔣世熙、周淡宜，鮮石斛口服液的工藝研究，中草藥 **27**(12):724-725，1996。

- 110.黃民權、蔡體育、劉慶倫，鐵皮石斛多醣對小白鼠白細胞數翰林巴細胞移動抑制因子的影響，天然產物研究與開發 8(3):39, 1996。
- 111.黃民權、阮金月，6種石斛屬植物水溶性多醣的單醣組分分析，中國中藥雜誌 22(2):74,115, 1997。
- 112.馬雪梅、章萍、于蘇萍、李滿飛，雲南石仙桃及石斛總生物鹼和多醣含量的分析，中草藥 28(9):561-563, 1997。
- 113.顧慧芬等，鐵皮石斛試管苗快速生長與栽培研究及多醣含量測定，中成藥 21(12):658, 1999。
- 114.羅慧玲、蔡體育、陳巧倫、梅承恩、李永強、黃民權，石斛多醣增強臍帶血和腫瘤病人外周血 LAK 細胞體外殺傷作用的研究，癌症 19(12):1124-1126, 2000。
- 115.鄭紅、來平凡，石斛用法芻議，浙江中醫學院學報 24(4):18, 2000
- 116.倪立堅、蔣小平、陳東紅，石斛中石斛多醣提取工藝的優選，海峽藥學 12(4):41-42, 2000。
- 117.陳雲龍、張銘、華允芬、何國慶，細莖石斛不同部位有效成分及分布規律研究，中國中藥雜誌 26(10):709-710, 2001。
- 118.徐紅、劉峻、王崢濤、徐德然、丁家宜，鼓槌石斛組織培養研究，中國中藥雜誌 26(6):378-380, 2001。
- 119.陳仕江、張明、李泉森、夏鴻西、朱利泉、別之龍，植物生長調節劑對金釵石斛藥用化學成分的影響，中草藥 32(10):885-885, 2001
- 120.陳照榮、來平凡、林巧，不同炮制方法對石斛中石斛鹼和多醣溶出率的影響，浙江中醫學院學報 26(4):79-81, 2002。
- 121.李亞芳、張曉華、孫國明，石斛中總生物鹼和多醣的含量測定，中國藥事 16(7):426-428, 2002。
- 122.陳雲龍、何國慶、華允芬、張銘，細莖石斛多醣的提取分離純化和性能分析，中國藥學雜誌 38(7):494-497, 2003。
- 123.陳雲龍、張銘、何國慶、傅琛，細葉石斛有效成分分析及其水溶性提取物的血管舒張活性，植物資源與環境學報 12(1):6-9, 2003。
- 124.陳雲龍、何國慶、張銘、李慧君，細莖石斛多醣的降血醣活性作用，浙江大學學報 30(6):693-696, 2003。
- 125.郭順星、徐錦堂，促進石斛等蘭科藥用植物種子萌發的真菌分離與培養，中草藥 21(6):270-271, 1990。
- 126.郭順星、徐錦堂，真菌及其培養物提取液在細葉石斛種子萌發中的作用，中國中藥雜誌 15(7):397-399, 1990。
- 127.郭順星、徐錦堂，細葉石斛種子同真菌共生萌發中細胞超微結構變化的研究，中草藥 21(8):365-367, 1990。
- 128.郭順星、徐錦堂，真菌在羅河石斛和鐵皮石斛種子萌發中的作

- 用，中國醫學科學院學報 13(1):46-49，1991。
129. 郭順星、曹文岑、張集慧、徐錦堂，鐵皮石斛人工種子製作流程及發芽研究，中草藥 27(2):105-107，1996。
 130. 陳曉梅、楊峻山、郭順星，石斛小菇中的甾醇類化合物，藥學學報 35(5):367-369，2000。
 131. 郭順星、陳曉梅、楊峻山、曹文岑、肖盛元，石斛小菇化學成分的研究，中國藥學雜誌 65(6):372-374，2000。
 132. 郭順星、曹文岑、高微微，鐵皮石斛及金釵石斛菌根真菌的分離及其生物活性測定，中國中藥雜誌 25(6):338-341，2000。
 133. 宋經元、郭順星，離體培養時真菌對鐵皮石斛和金釵石斛生長的影響，中國醫學科學院學報 23(6):547-551，2001。
 134. 高微微、郭順星，內生真菌菌絲及代謝物對鐵皮石斛及金線蓮生長的影響，中國醫學科學院學報 23(6):556-559，2001。
 135. 高微微、郭順星，三種內生真菌對鐵皮石斛、金線蓮生長影響的研究，中草藥 33(6):543-545，2002。
 136. Letcher RM, Nhamo LRM. Chemical constituents of the combretaceae. Part I. Substituted phenanthrenes and 9,10-dihydrophenanthrenes from the heartwood of *Combretum apiculatum*. J. Chem. Soc. (C) 3070-3076, 1971.
 137. Yamaki M, Kato T, Bai L, Inoue K, Takagi S. Methylated stilbenoids from *Bletilla striata*. Phytochemistry 30(8):2759-2760, 1991.
 138. Huang KF, Yen YF. Constituents of *Erythrina variegata* (II). Chin. Pharm. J. 49:21-29, 1997.