

中国科学院
硕士研究生毕业论文

论文题目：高山红景天化学成分研究*

研究生姓名：余建军

导师姓名：李忠勤 研究员

李 瑜 研究员

专 业：自然地理学

研究方向：寒区资源与环境

学位级别：理学硕士

论文完成日期：1997年9月至1999年1月

论文提交日期：1999年7月

中国科学院兰州冰川冻土研究所

天山冰川观测实验站

一九九九年七月

* 中科院资源环境重点基金支持项目

中文摘要

高山红景天属于红景天属为景天科多年生草本或亚灌木植物，西藏民间草药之一，主要用于抗疲劳，增强机体免疫力。六十年代曾有前苏联学者对其进行植化研究。九六年首次在我国天山发现该植物，目前尚未见对它的研究报告。

本文报道了采集于新疆天山的高山红景天的植化研究。经常规柱层析(CC)，制备薄层层析(PTLC)，重结晶等分离手段分离纯化了二十个化合物，进一步通过各种现代波谱技术(EIMS, IR, UV, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, DEPT)以及与标准样品对照，与文献相关化合物对照等方法确切鉴定了其中十六个化合物的结构。酪醇(1)，红景天甙(2)，没食子酸(3)，没食子酸乙酯(4)， β -谷甾醇(5)，胡萝卜甙(6)， β -谷甾醇-3 β -D-半乳糖(7)，咖啡酸(8)，香草醛(9)，槲皮素(10)，伞型花内酯(11)，麦芽糖(12)，山奈酚(13)，草酸(14)，芦丁(15)，4-(3-羟基-3-甲基-丙基)苯酚(16)。其中十三个化合物1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15为在本植物中首次发现。

同时本论文还对红景天属植物的生物，化学，药理学等方面做了较详细的综述。

以上工作对于红景天属植物的系统研究有一定程度的完善，对开发利用天山药物有一定意义。

关键词：高山红景天，酪醇，红景天甙，适应原，抗应激性

A study on the chemical constituents of *Rhodiola coccinea*

by

Jianjun Yu

Tianshan Glaciological Station, LIGG, Chinese Academy of Sciences,
Lanzhou 730000

Abstract

Rhodiola coccinea (Royle A. Bor), which belongs to Crassulaceae, is one of traditional Chinese medical herbs. In Tibet people usually use it to make body strong and improve the ability of body adapting to inclement nature circumstances. In 1996 *Rhodiola coccinea* was discovered in Tianshan mountains, Xinjiang and no specific study has been conducted so far.

In our recent studies on the stem of *R. Coccinea* collected from Tianshan Mountain twenty crystalline substances had been isolated from the eluant of EtoAc. Sixteen of them were identified by chemical and spectral (UV , IR , ¹H-NMR , ¹³C-NMR , and MS) analysis. They were p- tyrosol (!) ,salidroside (2) ,gallic acid (3) ,gallic acid ethylester (4) , β-sitosterol (5) ,daucosterol (6) , β-sitosterol-3-β-D-galactoside (7) ,caffeic acid (8) ,vanillin (9) ,quercetin (10) ,umbelliferone (11) ,maltose (12) , kaempferol(13), oxalic acid (14) , rhododendrol (15), rutin (16). Attentionally, (1), (2), (3), (4), (6), (7), (8), (9), (12), (13), (15), (16) were obtained from the genus *Rhodiola coccinea* for the first time.

According to about 100 references published domestically and abroad, a

comprehensive review on the study of *Rhodiola L.* in aspects of biochemistry, phytochemistry and pharmacology, as well as the prospect of its application is given here.

Results of this study will be helpful for utilizing the abundant medical resources in cold region.

引 言

中药文献记载[1]红景天具有“活血止血，清肺止咳”的功效，可治“咳血、咯血、肺炎咳嗽、妇女白带”。

原苏联为了适应航天事业的发展需要，从五十年代起对红景天进行了系统的基础理论和应用开发研究。证明红景天及其制剂具有抗缺氧,抗寒冷,抗疲劳,抗微波辐射和抗肿瘤等明显功效，而且还可提高工作效率，延缓机体衰老，预防老年疾病等。

在我国红景天的化学研究主要从八十年代开始，其药物化学研究九十年代才开始起步。

几十年来中外学者共对红景天属的 28 种植物进行了生物、化学、药理学等方面的研究[2-4][13-25]。其中生物学研究多集中于红景天植物的人工栽培、组培、细胞培养以及影响它们培养的因素；其人工栽培已在前苏联，我国东北大面积试种成功；组织培养的植株也在东北移植成功；细胞培养也取得显著成果[5-8]。

化学研究开始主要为红景天属植物的成分确定，为新药开发寻找目标分子。在其已研究的 28 种该属植物中(中国有 8 个种)先后分离出黄酮、甙类、萜类、香豆素类化合物五十多种。已知有效单体为红景天甙、酪醇、二苯甲基六氢吡啶、没食子酸乙酯、

熊果甙、槲皮素、红景天多糖等化合物，它们具有广泛适应原作用。

药理学研究表明[1]红景天属药物同景天科其他属植物不同，具有类似人参和刺五加样“适应原”作用，但无人参兴奋作用过程以及刺五加易致便秘等副作用；其抗疲劳作用超过人参及刺五加；且兴奋智力活动则优于刺五加等。在卫生部指定单位：中国预防医学科学院、北京医科大学、首都医学院进行了三个阶段的安全性，毒性学评价试验。结果证明“红景天无毒性、无亚急性毒性反应，无致突变和畸突作用”。

药理学试验表明：红景天能提高骨髓肌肉 RNA 含量，促进 ATP 的再合成；能改善神经介质的传递，从而对人体具有双向调节作用。同时具有抗缺氧，抗微波辐射、抗疲劳和抗衰老之功效，故也能提高人体的免疫和应激能力。临床可治疗多种疾病，包括老年心血管病、冠心病、高血压、糖尿病、肺结核、妇女月经不调、气管炎等。

在新疆红景天不但种类多，分布广，蕴藏量大，而且植物有效成份丰富，具有很大开发前途。因此以红景天为中心的特殊环境适应药物的深入研究，将为高寒地区植物开发利用开拓一个

全新领域。

第一章 高山红景天的化学成分研究

高山红景天[9](*Rhodiola coccinea*(Royle)A.Bor)又名大红红景天。多年生草本，主根粗长，肉质，侧根较发达，侧根外均被多层紫黑色或紫红色周皮；根颈短缩粗壮肉质，每株具 1 至数个分蘖，每分蘖上具数个残存的老枝及当年生枝，这些枝矮小直立，高仅 5-15cm，有营养枝和生殖枝之分，成丛生长于根颈的顶端，每丛 5 个左右，随着植株的生长发育，根颈的分蘖不断增加，枝丛亦不断增多，它们相互着生在一起而形成直径较大的株丛，从外形看似垫状，最大直径可达 21cm；叶肉质棒状，互生，长 5-6mm，从生长季的早期至始花期，叶为绿色，由盛花期至结实期，逐渐变为红色或紫红色，至果实成熟期自行脱落，仅留下枯萎的枝条。

花在枝的顶端排列成伞房状，从性别观察，高山红景天为雌雄异株，其中雄株每花数为 1-13 个，多数在 5 个左右，雄花的花芽分化初期为两性的，但随着花的不断发育，其雌蕊中胚囊发育到一定阶段时，开始败育，至开花时仅留雄蕊行使生殖功能；雌株每花序花数 1-8 个，一般在 5 个左右，雌花中仅有雌蕊，未见有雄蕊的分化，故在分化时便为单性花。开花时雄花中花药为黄色，而雌花中雌蕊为红色或紫红色；蓇葖果紫褐色，长卵形，

背部具棱，顶端具缘，种子褐色，长圆形。

生于海拔 2660-4850m 的高山石质山坡，河沟边及草甸上。
分布于前苏联地区，中国仅见于新疆天山地区。

该植物的化学成分仅见 70 年代中期前苏联学者有过报道*
(见综述文献[23-25])，共分出 12 种化合物。它们是熊果甙，
6-O-gallayarbutin，伞形花内酯氢醌，槲皮素，异槲皮素葡萄糖
甙，葎菝亭，没食子酸，草酸。

我们对天山地区高山红景天的根茎进行了研究，共分出 20
个化合物，经理化和光谱方法确定了 16 个化合物的结构。

结果讨论

化合物 1. 无色针状结晶(氯仿)mp.90-91℃，EI 源质谱给出
分子量为 138，初步确定分子式为 $C_8H_{10}O_2$ 。三氯化铁—铁氰化
钾反应呈现蓝色，说明有酚羟基。即它分中有一 Ar-OH 结构单
元。其 1H NMR 谱 δ 2.80(2H, t, J=6Hz)， δ 3.8(2H, t, J=6Hz)显示
有一个-CH₂-CH₂-OH 体系。又根据其氢谱呈现的 AA' BB' 型偶
合体系： δ 6.80(2H,d, J=8Hz,C-3,C-5H)， δ 7.10(2H,d,
J=8Hz,C-2,C-6H)可知苯环为对位两取代，故其结构为对羟基一
苯乙醇，通过与文献[17]对比相应氢谱它的结构被确认又称酪

醇。

化合物 2. 无色针晶(氯仿-乙醇)mp158-160℃，三氯化铁-铁氰化钾反应呈蓝色可知有酚羟基存在。EI 源质谱给出分子量为 300 及重要碎片峰 m/z , 162 (glu-HOH)及 138(甙元), 122、107、85、69。初步推测其结构为一葡萄糖与酪醇形成的甙。常法酸水解得到甙元,其 TLC 与酪醇有一致 R_f 值;糖的 TLC 及 PC 和葡萄糖相应 R_f 值一致。其 $^1\text{HNMR}$ δ 9.5(1H,s 为 -Ar-OH), δ 7.13(2H,d,J=8Hz, C-2H, C-6H), δ 6.80(2H, d, J=8Hz, C-3H, C-5H)AA' BB' 型体系说明苯环对位二取代; δ 4.31(1H,d,7Hz,C-1H), δ 3.10-4.20 (8H, m, 糖上质子和 β -2H), δ 2.8(2H, t, 8Hz, α -2H)与上面酪醇氢谱相似, 仅多一个糖的相应质子信号。同时以上数据与所查文献[10]标准红景天甙数据一致。故化合物 2 被确定为红景天甙。

化合物 3. 白色针状结晶(氯仿)mp231-235℃, FeCl_3 反应绿色说明有酚羟基存在。EI 源质谱给出分子量为 170(M^+), 且 m/z 153(M^+-17)提示可能含有-OH, 125(M^+-45)则提示可能脱去一个 COOH, 结合其分子量可知有三个 OH。参照氢谱 δ 12.24(1H, s, D_2O 交换消失, 为 COOH), 而 δ 9.22(2H, s, D_2O 交换后消失)表

示为两对称位上的-OH(可能为 C-3, C-5-OH), δ 8.86(1H,s,D₂O 交换消失)为 C-4-OH, δ 6.91(2H,s,)为苯环上 2 质子(C-2、C-6H)。与标准没食子酸文献[11]记载的理化,光谱数据相比较二者一致,因此化合物鉴定为没食子酸。

化合物 4. 白色针状结晶(氯仿-乙醇)mp157-158℃。FeCl₃ 显绿色。EI 源质谱给出分子量为 198(M⁺), m/z170(M⁺-28), m/z153(M⁺-OCH₂CH₃), 125 (M⁺-COOC₂H₅)。初步推测化合物 4 可能是没食子酸的乙酯。又与化合物 3 比较,其氢谱低场 12.24 处 COOH 质子谱峰消失了,而其高场出现 δ 1.26(3H,t,7.0Hz, 一甲基上 3 个质子), δ 4.2(2H,q,7Hz 一亚甲基上二质子), 因而证实-COOH 酯化, 又 δ 6.94(2H,s, C-2H, C-6H)。即 4 为化合物 3 的乙酯。

化合物 5. 白色针状结晶(乙醇)136-137℃, EI 源质谱分子量为 414(M⁺), Liebermam-Burchard 反应呈阳性, 说明为一甾醇, 分子式为 C₂₉H₅₀O。其 TLC 的 R_f 值与标准品 β -谷甾醇的值一致, 混合物熔点不下降, 故可断定化合物 5 为 β -谷甾醇。

化合物 6. 白色粉末(乙醇) mp 291-293℃不溶于水及大多有机溶剂, 仅溶于热乙醇。Molish 和 Liebermann-Burchard 反应呈

阳性，由黄色→红色→紫色→绿色，故推断为一甾醇甙化合物，EI 源质谱给出分子离子峰为 576(C₃₅H₆₀O₈)，结合 m/z 414(M⁺-glucosyl+H₂O)，m/z396(基峰，M⁺-glucosyl)，m/z163(glucosyl-OH)可推测其为 β-谷甾醇与葡萄糖形成的甙，对照标准品胡萝卜甙理化常数及光谱数据，可知化合物 6 为胡萝卜甙。

化合物 7. 白色针状结晶，mp 279-281℃，难溶于水及大多数有机溶剂。R_f 值比化合物 6 稍大。由 EI 源质谱得到分量为 576；Mohish 和 Liebermann-Burchard 反应阳性。化合物水解后用纸层析检查糖基为 D-半乳糖，故可推断化合物 7 为 β-谷甾醇-3-β-D-半乳糖。*（查阅综述文献[7]得以确认）

化合物 8. 黄色方晶，(水)mp 204-206℃(分解)，190℃软化。FeCl₃ 显兰色表明含有 Ar-OH。EI 源质谱给出分子量为 180(M⁺)，163(M⁺-17，-OH)，135(M⁺-45-COOH)，扣除苯环，羧基外还应有一个双键。参看 ¹H NMR δ 6.12(1H, d, J=16Hz, α-H)，δ 6.68(1H, d, J=8Hz，苯环 C-5H) δ 6.83(1H, s, 苯环 C-2H)，δ 6.91(1H, d, J=8Hz，苯环 C-6H)，可知苯环为三取代(且不对称)。δ 7.35 (1H, d, J=16Hz 为 β-H)，δ 8.70-9.75，(3H, D₂O 交换消失，

为三个羟基质子)。综上所述，分子式 $C_9H_8O_4$ ， $U=6$ ，化合物 8 为 3, 4 一二羟基苯丙烯酸(咖啡酸)，与咖啡酸标准品对照理化常数，光谱数据均相符，故化合物 8 为咖啡酸。

化合物 9. 乳白色针状结晶，有愉快的香气， $mp80-83^{\circ}C$ (氯仿)，EI 源质谱给出分子量为 152；IR (KBr, cm^{-1}):3160(ν O-H)1668(ν C=O)1590、1510、1465(芳环骨架)，同时 814、860 表明芳环 1、2、3 三取代，另 1430(中)为 $-CH_3$ 对称变形振动，可能因与 O 相连使频率增大，因此初步断定化合物 9 有苯环， $-CHO$ ， $-OCH_3$ ， $-OH$ 四个片段,分子式为 $C_8H_8O_3$ 。结合 1H NMR: δ 9.70($-CHO$)， δ 6.23($-OH$)， δ 3.86($-OCH_3$)得出结论，查阅文献 [12]可知以上理化，光谱数据与香草醛一致。

化合物 10. 黄色粉末(丙酮) $mp316-318^{\circ}C$ 。EI 源质谱分子量为 302，结合红外，氢谱数据初步确定分子式为 $C_{15}H_{10}O_7$ 。IR(cm^{-1}): 3400(ν O-H)，1659(ν C=O)，1611、1520、1450(苯环 C=C)。而 $FeCl_3$ 反应呈现墨绿色，盐酸—镁粉反应显红色。UV λ max(nm):263、316.366 都显示出化合物 10 为一黄酮醇。其 1H NMR: δ 7.67(1H,m,2'-H) ， δ 7.54(1H,d, $J=9.60Hz$,6'-H), δ 6.68(1H,d, $J=8.70Hz$ 5-H) , δ 6.41(1H,d, $J=1.24Hz$, 8-H) , δ

6.19(1H,s, 6-H)与槲皮素相应数据相符，故化合 10 为槲皮素。

化合物 11. 白色针状结晶(甲醇)mp274-275℃，在含水乙醇中产生兰色荧光，紫外灯下显强的兰色荧光。薄层层析检查，展开剂：(1)氯仿：甲醇(96:4)；(2)苯：丙酮(96:4)；碘蒸气显色]，Rf 值分别为 0.49 和 0.61。与伞形花内酯的标准品混熔点不下降，对照硅胶薄层层析斑点重叠，即它是伞形花内酯。

化合物 12. 白色结晶(甲醇)，mp169-170℃ 处理 $[\alpha]_D^{20}+140$ 。与 α -萘酚试剂(Molish)反应呈阳性为一糖甙。将化合物 12 用 5%HCL-MeOH 溶液水解，经纸层析检查，单糖为葡萄糖。且化合物 12 与麦芽糖标准品进行纸层析检查 Rf 值一致，混合点样斑点重叠，混合样熔点不下降，因此证明化合物 12 为两个葡萄糖组成的麦芽糖。

化合物 13. 黄色针状结晶(甲醇)，mp273-275℃，FeCl₃ 显墨绿色、盐酸—镁粉反应呈红色，表明化合物为黄酮类化合物。EI 源质谱给出分子量为 286，结合氢谱，推测分子式为 C₁₅H₁₀O₆。由其氢谱(CD₃COCD₃) δ 6.20(1H,s,C-6H)， δ 6.45(1H,s,C-8H)， δ 6.90(2H,d, J=9Hz, C-3H 和 C-5H)， δ 8.10(2H,d, J=9Hz,C-2-和 C-6H)说明-OH 在 C-4'位上，同时 δ 9.41(1H,s, D₂O 交换消失

C-3OH), δ 10.16(1H, s, D₂O 交换消失, C-4'-OH), δ 10.86(1H, s, D₂O 交换消失, 为 C-7-OH), δ 12.60(1H, s, D₂O 交换消失, 为 C-5-OH), 可初步确定化合物 13 为山奈酚。经与综述文献[20]中山奈酚的氢谱数据对照二者一致。

化合物 14. 无色针晶, PH 呈酸性, mp100-101°C(甲醇)与草酸熔点完全相符, 混合熔点测定不降, 因此鉴定化合物 14 为草酸。

化合物 15. 淡黄色粉末 mp188-190°C, 盐酸一镁粉反应呈紫红色, Mollich 反应出现紫色环表明化合物为一黄酮甙。¹HNMR δ 12.60(1H, s, C-5-OH), δ 10.85(1H, s, C-7-OH), δ 9.69(1H, s, C-4-OH), δ 9.22(1H, s, C-3'-OH), δ 7.54(2H, t, J=9.90Hz, C-2'-H, C-6'-H), δ 6.84(1H, d, J=8.02Hz, C-5'-H), δ 6.39(1H, d, J=1.68Hz, C-8-H), δ 6.19(1H, d, J=2.20Hz, C-6-H), δ 5.34(1H, t, J=7.20Hz, 葡萄糖基 H-1), δ 3.0-4.5 (一组糖基质子)。以上数据与槲皮素氢谱对照其 3-OH 质子峰消失, 而 3.0-4.5 多出糖基质子峰。因此可判定化合物为槲皮素 3-OH 与糖相连的甙。化合物 15 与标准品芦丁的熔点, R_f 值皆相符, 因此可鉴定化合物 15 为芦丁。

化合物 16，白色羽状结晶。紫外灯下显荧光 FeCl₃ 醇溶液显深绿色表明含有酚羟基。EI 质谱内的分子离子峰[M⁺]166，m/z: 148(M⁺-H₂O 含有 -OH)，m/z133(M⁺-H₂O-CH₃)，因此初步推测分子式为 C₁₀H₁₄O₂，¹HNMR δ 7.05(2H,d, J=9.0Hz)，6.75 (2H ,d,J=9.0Hz) 显示对位取代苯环特征。高场区 δ 1.32(3H,d,J=7Hz)，δ 3.75-3.92(1H,m) 信号显示可能存在 -CH₂-CH(OH)CH₃ 结构片段。进一步结合质谱氢谱可判定此化合物为 HO-C₆H₄-CH₂-CH₂CH(OH)CH₃。与文献 [26] 化合物 rhododendrol 氢谱碳谱对比二者一致。

实验部分

仪器：Kofler 微量熔点仪(温度计未校正)，Nicolet SDX-FT-IR 红外光谱仪(KBr 压片)，Shimadzu UV-26D 紫外分光光度计，HP-5988 型质谱仪，国产 JASCOJ-20C 自动记录旋光仪，Brucker AM-400 型超导核磁共振波谱仪(δ /PPM，TMS 内标)，254nm 紫外灯。

试剂：本文所用薄层层析(GF₂₅₄) 和柱层析硅胶(200-300 目，300-400 目)均为青岛海洋化工厂产品，溶剂均为分析纯试剂未进行处理。

植物：原植物高山红景天(*Rhodiola coccinea*)1997年8月采于新疆天山中科院冰川站附近地区，植物标本由新疆农业大学生物基础部谭敦炎副教授鉴定。

一、提取分离

高山红景天根茎(3000g)干燥粉碎后分别用 3000ml 95%和70%的乙醇冷浸三次，每次三天。提取液减压浓缩回收乙醇，所得浓缩物(300g)，依次用石油醚，乙酸乙酯，正丁醇反复萃取，分别得浸膏 20g、70g、200g。取乙酸乙酯部分 70g，以 200-300目硅胶 800g 进行柱层析，用石油醚/丙酮，(50:1，30:1，20:1，10:1，8:1，5:1，3:1，2:1，1:1)梯度洗脱至甲醇冲柱以每份 1000ml 接收，回收溶剂后以石油醚/丙酮为展开剂，GF₂₅₄ 作薄板，以紫外灯，5% H₂SO₄-EtOH 显色进行薄层分析，根据 R_f 值将其分成若干部分 A-F。

组分 A，(石：丙 50:1-20:1)桔红色膏状，经薄板检测判断多为长链烷烃，单萜及极性较小的物质，以氯仿/乙酸乙酯(20:1-15:1)梯度洗脱，每流份收集 10ml，两个桔红色透明状单体。(其结构待定)

组分 B(石：丙 15:1-20:1)中有大量白色结针状结晶，检出用

氯仿重结晶得化合物 5(500mg)。

组分 C(石：丙 15:1-8:1)为黄色粉末状物质(2.0g)以 4g300-400 目硅胶拌样,进行柱层析(层析硅胶 300-400 目,共 150g)氯仿/甲醇(10:1-4:1)梯度洗脱每流份收集 15ml 浓缩合并相同组分,得到 C₁, C₂, C₃ 三个主要组分。C₁ 经活性炭脱色后甲醇重结晶得化合物 3 (20mg)。经 CH₃CL-C₂H₅O₂ 重结晶得化合物 13(20mg)。C₃ 经 CH₃CL-CH₃OH 重结晶得化合物 4(50mg)。

组分 D(石油醚/丙酮 8:1-4:1)大约 8g 黄色固体, 200g 硅胶(200-300 目)柱层析, 以石油醚/乙酸乙酯(6:1-乙酸乙酯冲柱)洗脱, 每流份收集 20ml, 浓缩合并 TLC 相同组分, 得 D₁、D₂、D₃、D₄ 等六个组分。D₁ 组分进行薄层制备层析, 石油醚/乙酸乙酯(6:1)为展开剂反复多次层析得化合物 9(10mg)。D₂ 组分经过反复柱层析(石油醚/乙酸乙酯 3:1 洗脱)得两个化合物 16(10mg), 18(5mg)有待进一步鉴定。D₃ 为黄色粉末经过多次 GF₂₅₄ 制备薄层层析(石油醚/乙酸乙酯 4:1 展开剂)得化合物 10(30mg)。D₄ 经水重结晶可得化合物 7(40mg)。D₅ 经甲醇重结晶得化合物 11(25mg)。

组分 E (石油醚/丙酮 4:1-2:1)共 6g, 用丙酮反复冲洗其中大量难溶白色粉末, 此粉末再经甲醇反复冲洗仍不溶, 得化合物

6(1g)和 7(0.5g)。以丙酮洗脱液浓缩进行柱层析，(硅胶 100g200-300 目)，石油醚/乙酸乙酯(4:1—乙酸乙酯冲柱)洗脱每流份收集 10ml，浓缩合并 TLC 相同组分，得大量白色无针色透明针状结晶化合物 1(500mg)。其余组分经过反复柱层析，制备薄层析得两个化合物 19 和 20(有待进一步鉴定)。

组分 F (石油醚/丙酮 2:1-0:1)共 2g 为红色粉状物质。薄层检测多为色素及大极性甙类。

取正丁醇部分浸膏共 200g 取 1g 加丙酮沉淀，丙酮溶解部分进行柱层析(50g200-300 目硅胶)，以 $\text{CH}_2\text{CL}/\text{CH}_3\text{OH}$ (9:2) 洗脱收集 TLC 相同部分。再经 $\text{CH}_3\text{CL}-\text{CH}_3\text{OH}(9:1)$ 硅胶柱层析得化合物 2(150mg)。

正丁醇萃取液浓缩后放置，有沉淀析出，沉淀物经硅胶柱层析(乙酸乙酯/甲醇/水，10:2:1 洗脱)，收集洗脱液得化合物 12(500mg)和化合物 15(10mg)。

各化合物物理和光谱数据

化合物 1 酪醇，无色透明状结晶，mp90-91℃,(氯仿)，

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$; EIMS :

m/z(%)138($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$),108(13),107(100),91(3.2),79(32),65

(4.1),63(4.3), $^1\text{HNMR}$ 见表 1-1-a, $^{13}\text{CNMR}$ 见表 1-1-b,

化合物 2 红景天甙, 无色透明晶体 mp159-160 $^{\circ}\text{C}$, (氯仿-乙醇), $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_7$ [α] $^{20}_{\text{D}}$ -32.80 (C .54, H_2O) EIMS:m/z (%) 300 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_7$) 163($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5$; -7) 138($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$, 45.3), 122(100), 107(77), 103(42.5), 87(50.2), 85(74.2), 73(61), 69(45.6), $^1\text{HNMR}$ 见表 1-1, $^{13}\text{CNMR}$ 见表 1-1-b.

化合物 3 没食子酸, 白色针状结晶, mp231-235 $^{\circ}\text{C}$ (氯仿), $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$; EIMS:m/z(%), 170($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$, 100), 153($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ -OH, 87), 135(M^+ -COOH, 9) 125(22), 107(5), 96(4), 79(12), 68(4), 53(9), $^1\text{HNMR}$ 见表 1-2。

化合物 4 没食子酸乙酯, 白色针状结晶, mp157-158 $^{\circ}\text{C}$ (氯仿), $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$, EIMS:m/z(%) 198($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$, 45.6) 183($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ - CH_3 -OH, 16.5), 170 (M^+ -CO, 20.1) 153(M^+ - OC_2CH_3 , 100), 125 (M^+ - COOC_2H_5 , 18.6), 107(3.7), 79(7.8), 68(3.2) $^1\text{HNMR}$ 见表 1-2。

化合物 5 β -谷甾醇, 白色针状结晶, mp136-137 $^{\circ}\text{C}$ (氯仿), $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$; EIMS: m/z(100%), 414(M^+ , 100%), 396(M^+ - H_2O , 3.2), 382 (M^+ -32, 1), 329(32), 304(1), 273(31), 256(1), 107(47),

95(50), 93 (34),81(50);

化合物 6 胡萝卜甙白色粉末, mp291-293°C (乙醇), $C_{25}H_{60}O_6$, EIMS:m/z 576(M^+), 414, 396。329, 273, 255, 107, 105, 95, 93, 81, 67。

化合物 7, β -谷甾醇-3- β -D-半乳糖,白色针状结晶, mp 279-281°C, $C_{35}H_{60}O$ 。EI-MS/:m/z, 576 (M^+)

化合物 8 咖啡酸, 黄色方晶, mp204-206°C (水),190°C 软化, $C_9H_8O_4$,EIMS:m/z,180(M^+),163(M^+-OH) 145,135,134,117 ,107,89;

化合物 9 香草醛,乳白色针状结晶,mp80-83°C (氯仿), $C_8H_8O_3$, EIMS: 152(M^+), IR 数据见表 1-3, 1H NMR : 9.71(1H,s,-CHO),7.35 (2H,m,3,6-H), 7.00(1H,m,5-H) , 6.23(1H,s, D_2O 交换后消失,4-H) 3.86(3H,s,-OCH₃)

化合物 10 槲皮素,黄色粉末性结晶, mp316-318°C (丙酮), $C_{15}H_{10}O_7$, EIMS: m/z302(M^+), IR ν^{KBr}_{MAX} (cm^{-1}):3400(OH), 1659 (C=O), 1625(C=C), 1611,1520, 1450, (Benzene),1236 (ν C-O-C) ,1014,1092(ν C-O, 烯醇-OH) 866, 826, 79 5,(Benzene1,3,4 取代, 和 1,2,3,5 取代); UV (λ_{max} ,nm)219, 242, 272,309, 364-348, 1H NMR 见表 1-4

化合物 11 伞形花内酯，白色针状结晶,mp234-235℃ (甲醇),EIMS:m/z,286(M⁺), 267, 257, 241, 153, 121,¹HNMR 谱见表。

化合物 12 麦芽糖，白色粒状结晶，mp169-170℃, C₁₂H₁₀O₁₁ [a]²⁰_D+140.

化合物 13 山萘酚，黄色针晶,mp275-277℃,(甲醇),EIMS:m/z 286 (M⁺), 267, 257, 241, 153, 121,; IR (KBr)cm⁻¹ 3350(Ar-OH), 1650, 1606, 1560; ¹HNMR 谱见表 1-4.

化合物 15 芦丁(10mg)mp188-190℃, EIMS (m/z) 610 (M⁺) C₂₇H₃₀O₁₆, ¹HNMR: 12.60 (1H, s, C-3-OH), 10.85 (1H, s, C-7-OH), 9.69 (1H, s, C-4-OH), 9.22 (1H, s, C-3'-OH), 7.54 (2H, t, J=9.90Hz, C-2'-H, C-6'-H), 6.84 (1H, d, J=8.02Hz, C-5'-H), 6.39 (1H, d, J=1.68Hz, C-8-H), 6.19 (1H, d, J=2.20Hz, C-6-H), 5.34 (1H, t, J=7.2Hz 葡萄糖基 H-1), 3.0-4.5(为一组糖基质子)。

化合物 16 1-甲基-羟基-苯丙醇 (rhododendrol) (15mg) 羽状无色结晶, mp79-80℃, [a]²⁰_D-17(C.0.5)EIMS, m/z (%): 166 (M⁺, 36) 149(M⁺-OH,4), 148(M⁺-OH,26) 134(M⁺-H₂O-CH₃,8), 13(76), 107 (100), 77(22), 65(6), 55(6), ¹HNMR:1.32 (3H,d,J-7.0Hz, Me),1.57

(Brs,2-OH),1.67-1.85(2H,m,3-CH₂),2,52-2,77(2H,m,CH₂), 3.75-3.

92,(1H,m,-CH), 7.05(2H,d,J=9.0Hz)

**表 1-1-a 化合物 1, 2 的氢谱数据(TMS as
interstandard,ppm)**

H	1(CDCL₃,Hz)	2(DMSO,Hz)
Ar-OH	9.10(s)	9.15(s)
H-4,H-8	7.10(d,8.0)	7.10(d,8.1)
H-5,H-7	6.80(d,8.0)	6.66(d,8.1)
H-1'		4.40(d,8.0)
H-1	3.81(t,6.0)	3.82(t,7.0)
H-2	2.80(t,6.0)	2.82(t,7.0)
H-1	2.80(s)	*3.00-4.00(8H,m,糖 上质子)

**表 1-1-b 化合物 1, 2 的 ¹³CNMR 数据(TMS as
interstandard,ppm) (CDCL₃,ppm)**

C	1	2	C	2
1	62.3	71.8	1'	103.1
2	39.0	35.3	2'	73.9
3	116.0	131.2	3'	76.7
4,8	130.5	131.4	4'	70.5
5,7	115.7	116.3	5'	76.7
6	156.3	154.9	6'	61.6

表 1-2 化合物 3, 4 的氢谱数据(TMS as
interstandard,ppm)

H	3(DMSO,Hz)	4(DMSO,Hz)
COOH	12.24(s)	
OH-3,5	9.22(s)	9.29(s)
OH-4	8.66(s)	8.95(s)
H-2,6	6.91(s)	6.94(s)
O-CH ₂ -		4.20(q,7.0)
-CH ₃		1.26(t,7.0)

表 1-3 化合物 9 的红外光谱数据

吸收频率	强度	归属
3160	中而宽	因为无 N,故为 ν O-H
1668	强	ν C=O
1590 1510 1465	强 中 中	苯环骨架振动
1430	中	甲基对称变形振动, 可能与氧相连使频率 增大
1268	强	芳醚中的 ν C-O
1170	强	酚中的 ν C-O
860 814 733	中 中强 强	苯环 1,2,3 三取代芳 环变形振动

表 1-4 化合物 10, 13 的氢谱数据(TMS as
interstandard,ppm)

H	10(DMSO,Hz)	13(CD ₃ OCD ₃ ,Hz)
OH-5	12.50(s)	12.60(s)
OH-7	10.79(s)	10.86(s)
OH-4'	9.60(s)	10.16(s)
OH-3	9.38(s)	9.41(s)
OH-3'	9.31(s)	
H-2'	7.67(s)	8.10(d,9.0)
H-6'	7.54(d,9.6)	8.10(d,9.0)
H-3'		6.90(d,9.0)
H-5'	6.68(d,8.7)	6.90(d,9.0)
H-8	6.41(d,1,2)	6.45(s)
H-6	6.19(s)	6.20(s)

参考文献

- [1]邱林刚等，天然产物研与开发，1991,3(1):6-10.
- [2]陈德昌等，植物资源与环境，1994,3(3):54-57.
- [3]戚育芳等，中国药学会中药、天然药物化学学术讨论会文集，1983 第一集.
- [4]中国科学院植物研究所，中国高等植物图鉴，1983,补编第 2 册:3.
- [5]黄德昌等，高原人参—红景天气候条件浅析，气象，1994,20(3):57.
- [6]郑俊民等，国产红景天的研究，中草药，1980,11(4):147.
- [7]刘世强等，辽宁农业科学，1991,(5):17-221.
- [8]张彦福，新疆植物志，第二卷第二分册，乌鲁木齐，新疆科技卫生出版社，1995:242-243.
- [9]新疆八一农学院，新疆植物检索表，第 2 册，乌鲁木齐，新疆人民出版社，1982:453-465.
- [10]刘群等，中草药，1995,26(8):441.

- [11]陈新民等, 天然产物研究与开发, 1992,4(2):23.
- [12]施耀曾等, 有机化合物光谱和化学鉴定, 江苏科学出版社, 1988.
- [13]Maimeskulova,EKSP Klin Farmakol,1998,61(2):37-40.
- [14]JianFeng,Xu,Entyme Microb Technol,1998,23(1/2):20-29.
- [15]Xu,Jianfeng,J chem Technol Biotechnol,1998,72(3):227-234.
- [16]Xu,J,F,J.Biotechnol,1998,61(1):69-73.
- [17]Peng,Tunpeng,Nat Med,1996,50(5):358-362.
- [18]Jianfeng,Xu,Biotechnol Tech,1998,12(1):1-5.
- [19]Starchuk,N.O.,Byull GL Bot Sada,1996,173:133-136.
- [20]Yaremin,Yu.D.,Byuill GL Bor Sada,1996,173:129-133.
- [21]Petersburg,Rastit Resur.,1995,31(2),27-31.
- [22]Kurkin,V,A,Rastit Resur.,1986,27(3):310-319.
- [23]Kurkin,V,A.,Khim-Farm,Zh 1986,20(10):12311-1234.
- [24]Borovska1/a,T,G.,Aatibiot Khimioter,1989,33(8):615-617.
- [25]Barnaulov,O,D.,Khim-Farm zh.,1986,20(9):1107-1121.

[26]F.Meridi,et,al,Planta,Med.,1989,55:206.

第二章 高山红景天生态学研究

1. 红景天植物生境土壤生态学研究[1-5]

在观测点(中科院冰川站)高山红景天一般生长在海拔3490-3800左右的高山草甸上,石缝中及冲沟的边缘。该地土壤为高山草甸土,从剖面观察分A、C两个层次。A层为有机质层,它分为草根盘结层(生草层)和腐殖质层,生草层一般厚约3-5cm,腐殖质层一般厚约20-30cm;C为母质层,常见有冰碛物和冰水沉碛物,对其不同海拔高度植株根部土壤理化性质测定,结果见表1。

表1 高山红景天生境中不同海拔高度土壤的理化性质

土样编号	海拔高度(m)	全 P(%)	全 N(%)	全 K(%)	有机质(%)	PH 值
1	3520	0.144	0.724	2.631	13.70	7.66
2	3570	0.105	0.832	1.500	11.38	7.80
3	3620	0.112	0.183	1.684	17.74	7.05
4	3670	0.131	1.027	2.699	16.31	7.39
5	3720	0.090	0.096	2.564	5.03	7.59
6	3770	0.081	0.086	1.709	4.74	7.47
7	3820	0.099	0.101	2.196	6.55	7.79

*以上数据由新疆农业大学土壤教研室测定。

从表1可知,中P、N、K含量较低,三者中,P含量最低,N含量次之,K含量相对较高。K能促进糖合成,加速光合作用。

但其有机质的含量明显较高，随着海拔高度上升，有机质含量下降。土壤 PH 值近中性偏碱。因此生于此处的高山红景天其所含化学物质多为 C、H、O 组成的糖甙，而含 N、P、S 杂原子的物质鲜见，并且植物所含酸性物质较多。

2. 生境气候状况与高山红景天化学成分的关系

根据位于观测点范围内的乌鲁木齐市大西沟气象站及有关文献的统计资料[2]，该观测点的月平均气温及降水量见表 2。

表 2 大西沟气象站(3529m)1955-1992 年月平均气温和降水统计表

所测项目	月份												年平均
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
月平均气温(°C)	-15.5	-15.4	-10.8	-5.2	-0.7	2.8	4.9	4.4	0.4	-5.1	-10.5	-13.4	-5.3
月降水量(mm)	2.8	4.2	8.3	23.3	49.4	91.6	107.8	81.3	43.5	10.4	2.4	1.9	421.3

根据表 2 可看出高山红景天生境一年中月平均气温的变化过程。1 月份最低 -15.5°C，7 月最低 4.9°C，全年 5-9 月间气温为正值，其余月份为负值。从降水量来看主要集中在每年的 5-9 月，其降水量占全年的 87.5%，其它月份则很少。

综上所述可见高山红景天生境气候恶劣、气温较低，年平均气温仅为 -5.3°C，降水量也分配不均。在如此条件下，高山红景天能

正常生长、发育、繁殖，说明该植物具有较强的抗寒及耐旱能力。将其气候变化与物候特性结合分析不难看出，在一个生长季节，每年 10 月至翌年 3 月，气温、降水较小，根颈上的休眠芽丛处于休眠状态，至 4 月份气温转暖，冰雪消融，降水增多，休眠芽丛也开始解除休眠，开始进行缓慢的居间生长，至此上年积蓄的营养物质也基本消耗殆尽，这从 4 月份采集的红景天其糖甙量较少可以证明。5-6 月气温由负值上升到正值，降水量较多，其光合作用加强，休眠芽丛外侧芽鳞张开、脱落、解除休眠的芽进入旺盛的营养及生殖生长，每个芽都通过居间生长而分别发育成营养枝或生殖枝，此阶段为展叶期和花的生长成熟期，此时红景天植物开始得到补充(但多为其糖甙前体物质)。6 月下旬生殖枝开始进入始花期，7 月上旬至中旬，气温最高降水量大生殖枝转入盛花及结实期。与此同时，根颈顶端丛生枝的中央，生长锥分裂分化形成新的越冬芽丛。此时生长，消耗营养物质都很巨大，为一年三最。因此营养物质增加较少但已为越冬作准备。7 月下旬至 8 月下旬，气温较高，降水较大，果实进入成熟期，种子散落，丛生枝上的叶脱落，枝开始枯死，越冬芽中的生殖芽开始进行花芽分化，从此阶段，看出营养物质继续加速生长其消耗逐渐减小，

由此营养物质大量积蓄为越冬作准备。此时红景天的糖甙量含量较大，这从实验中已得到证实。进入 9 月份气温、降水量急降，生殖芽的花芽分化完成，越冬前的准备工作基本就绪，其营养物质积蓄到此为止，此时红景天中糖量达到最大。到 10 月芽的生长基本停止，重新进入休眠。(此时为营养物质纯低耗阶段)。

3. 结果分析

(1)从分布看高山红景天一般分布在高海拔地区。其土壤为典型的高山草甸土，腐殖质较厚，有机质含量较高，透气性好，有利于植物的生长。尤其在 3600-3700m 左右，土壤有机质含量较其它海拔地区更高，植株生长的密度较大，其有机化合物种类、含量(主要为糖甙)比同种其他地方生长的植物要多要大(因为苏联所产同种红景天不含有红景天甙等有效成份)。因此可见生境土壤中有机质的含量与高山红景天的生长，分布，化学物质种类含量有一定的相关性。

(2)从物候和气候条件看，高山红景天长期生长在高寒严酷的环境中，具有较强的抗寒及其它抗逆特性，从而它具备了含有大量“适应原”性物质条件。同时在每个生长季中，其分化、生长、发育、繁殖的节律都是与其环境条件，尤其气候条件紧密联

在一起。特别在每年 6-8 月，当生境的温度与降水量最适宜植物生长发育时，高山红景天的繁殖、生殖，营养物质的积累也同步进行。这对该物种居群在此生境中延续与扩大具有重要意义，同时也是我们人工栽培、培养红景天必要的条件，并且为我们何时采聚提供了更科学的依据。

参考文献

- [1]Maimeskulova,EKSP Klin Farmakol.,1997,60(1):38-39.
- [2]Yoshikawa,Masayuki.,Chem pharm Bull,1997;45(9):1498-1503.
- [3]Bolshakova,I.V.,Biofizika,1997,42(2):480-483.
- [4]Kim Moon-Hee,Arch Pharmacal Res,1997,20(5):432-437.
- [5]Lishmanov,Yu,B.,EKSP Klin Farmakal,1997,60(3):34-36.

第三章 综 述

红景天是最近几十年倍受重视的东方民间草药，分布在苏联远东地区及中国东北、西北、西南等高寒地区。此药始载于公元八世纪藏文医籍《月禾药珍》其后藏医药经典《四部医典》和《晶珠本草》[1]上均有关于红景天的药用记载。载明此药“具有滋补强壮、镇静、养肺、清热、补肾、扶正固本、理气养血、健脑益智和滋补强身的功效。”公元1400年藏医对红景天的应用有了创造性的开发，配制成红景天酥油丸，红景天药酒、治疗老年性心衰高血压、糖尿病、疲惫、阳萎、神经官能症、心脑血管缺血以及肝脏疾病等[2]。此药清代曾被列为贡品，被康熙大帝御封为仙赐草，作为军旅健身，益神之品、有“雪域人参”之美称。

红景天属中，除少数几种生长于海拔2000米左右的高山草地林下灌丛或沟旁石附近外，大部分种生于海拔3400-5700米的石灰岩、花岗岩山地冰川、山梁草地或山谷岩上的特殊环境下，通常几十平米一片片地密集生长，很少零量分布。由于世代生长在高原高寒、缺氧、大风干旱，强紫外线辐射、昼夜温差大等恶劣多变的生境条件下，形成了许多其他植物没有的特殊遗传基因，由此决定了它们含有多种多样的适应于高寒多变环境的化学成份。

依据这个思路寻找有益于身居在特殊环境下身心健康的药用成份，国内外研究者[3-6, 13]，尤其前苏联学者，对该属植物做了植物化学成分研究，同时成功地进行了人工培养，以下便是对有关红景天生态、生理学研究进展的综述。

一、红景天植物资源及生物学研究概况

红景天属植物的生物学研究开始于七十年代初。研究内容主要集中在红景天植物的培养，特别是组织培养，有效成份的积累及其影响因素。

由于人们对红景天的不断深入研究与开发利用、红景天天然资源受到了严重威胁。因此合理有效利用红景天资源，加快其人工繁殖，缓解资源开发与资源保护间的矛盾，迫使资源可持续发展，已成为当代学者思虑的课题。

前苏联专家于 1974 年在阿尔泰山区成功栽培了红景天[7]。随后 1986 年吉林省临江林业局、沈阳药学院等单位对高山红景天引种成功。现已在临江、通化、长白山县等地进行大面积栽培。库页红景天的组织培养也已获得成功，其试管苗经苗床生根后可直接在田间栽培，从而加快繁殖速度[8]。

组织培养方面，中国学者[9]研究以高山红景天的越冬休眠芽等作外植体探讨：一、不同外植体脱分化能力；二、不同种类及浓度

的激素对愈伤组织诱导和分化的影响，从而筛选出提高愈伤组织诱导率及植株再生能力的适宜培养基，为该资源的合理保护和利用寻找切实可行的途径。90年代初，库叶红景天组织培养试验结果表明，以越冬休眠芽作外植体诱导愈伤组织效率最好，诱导频率高达86.6%。三种类型愈伤组织中，以结构松散，呈颗粒状的紫红色或红褐色胚性愈伤组织的器官分化能力最强。不同激素种类和浓度的搭配组合对愈伤组织的诱导和分化显示不同效果：MS+KTIMG/L+naa0.5mg/L+ZT0.5mg/L+6-BA0.5mg/L 是休眠芽脱分化形成愈伤组织的最佳培养基；MS+6-BA1.5mg/L+NAA0.2mg/L 是愈伤组织分化出芽的最好培养基；B5 培养基为生根效果最好培养基。目前以库叶红景天的休眠芽作外植体诱导愈伤组织，可再生出完整植并成功地移栽成活。为红景天的快速人工繁殖提供了一条新的途径，具有广阔应用前途。

刘世强等[10]还以库叶红景天种子作外植体，诱导愈伤组织并再生出植株。

细胞培养方面，许建峰等[11]发现常规悬浮培养的植物细胞在培养过程中有趋于成团的特性[12]。尤其在培养后期最小粒径可达2mm 以上[14]。这在工程操作上引起诸多麻烦。因此试图改变细胞成团特性以满足工程操作需要成为植物，组织细胞培养的关键。

从生物学意义而论，细胞的成团和细胞的分化往往是次生代谢物产生的基本条件[15]。在苦茄(*Solanum dulcamara*)细胞悬浮培养中，直径为 5mm 或更大的青色细胞团中类固醇含量为小细胞团的千倍[16]。在三角叶薯蓣(*Dioscorea delavoi*)培养中，有意使细胞成团可使薯蓣皂甙元含量提高 40%[17]。另外对于三尖杉(*Cephalotaxus*)，其目标次生代谢物只在固体培养的愈伤组织中存在，一旦转入液体进行单细胞悬浮培养，目标产物就消失或含量降低。由于愈伤组织颗粒其内部组织接触致密，营养物质形成一定梯度有利于细胞组织化及分化，因此可以更适合于次生代谢物的产生[18]。针对植物细胞这个特性，研究以愈伤组织颗粒为代表的成团细胞生产规律便十分重要。研究表明：1.库叶红景天愈伤组织悬浮培养是能够达到一定的生物量(与野生植物含量相当)；2.次生代谢物红景天甙的生成与细胞生长呈偶联型；高山红景天愈伤组织生长过程大致可分为指数生长期和恒速生长期，测得恒速生长期的产率系数 $YX/S=0.66\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ；维持系数 $m=0.33\text{g}(\text{g}\cdot\text{d}^{-1})$ ；愈伤组织颗粒在反应器培养过程中培养液的粘度变化很小使氧易于调控，也不出现“发泡”现象；在气升式反应器培养愈伤组织过程中，颗粒经历一个由小变大后又变小的过程。平均颗粒直径保持在 1.68-2.37mm 之间，实验可平稳操作。

随着红景天的细胞悬浮培养成功，如何提高细胞培养的生物量至关重要。因为在细胞培养中，库叶红景天的次生代谢物含量通常较低，这使其经济价值受到质疑[19]。因此对红景天细胞悬浮培养过程中的生长调节物质及主要营养成分研究，寻找适合细胞生长和红景天苷积累的较佳培养条件，十分重要[20]。通过对 1.生长调节物质；2.碳源；3.氮源；4.磷；5.有机添加物的影响实验，证实[21]：最有利于库叶红景天细胞培养和红景天苷积累的优化培养条件为：基本培养基 MS 中氮源浓度为 $60\text{mm/L}^{-1}(\text{NH}_4^+:\text{NO}_3^{-}:1)$ ， KH_2PO_4 浓度为 $0.5\text{-}1.25\text{mmol/L}^{-1}$ ，附加 30g.L^{-1} 蔗糖（碳源）， $0.3\text{mg.L}^{-1}\text{NAA}$ 、 $3\text{mg.L}^{-1}\text{6-BA}$ 和 200mg.L^{-1} 蛋白胨。在该条件下(接种量为 3.2g.L^{-1})细胞培养 24 天后，生物量达 14.04g.L^{-7} ，干细胞中红景天苷含量为 5.66mg.g^{-1} 。至此为细胞大规模培养作好了准备。

二、化学成分研究

红景天的化学研究开始于 50 年代。为满足航天事业发展，寻找航天医学中急需的太空防护药物，前苏联学者对红景天属植物进行了系统的化学成分研究。发现了具有“适应原样”药理活性的红景天甙，从此揭开了红景天研究的序幕。经过几十年中外学者的努力，取得了丰硕的研究成果。

(一) 已研究红景天属植物的种类

到目前为止,中外学者对该属 28 种植物进行了系统的植化研究

[22]见表 3-1。

表 3-1 已研究的红景属植物种类:

编号	种名	拉丁名	分布	文献
1	互生红景天	<i>R. atterna</i>	藏东北 3800-4600m	48
2	大紫红景天	<i>R. attopurpurea</i>	四川西北,苏联,北美 2000m	27
3	北方红景天	<i>R. borealis</i>	(国内未见)苏联	27
4	短柄红景天	<i>R. breripitiolata</i>	川西 3100-4800m	49
5	高山红景天	<i>R. coccinea</i>	苏联,天山 2660-4650m	23、24、 25
6	大花红景天	<i>R. crenulata</i>	藏滇西,川西,尼,锡,不 2800-5600m	42、43、 44、50
7	长鞭红景天	<i>R. fastigiatae</i>	藏,滇,川,尼,锡,不,克什米尔 2500-5400m	27、40、 45
8	长鳞红景天	<i>R. gelidn</i>	新疆中天山,蒙,苏联 2870-4180m	29、30
9	菱叶红景天	<i>R. hennyi</i>	四川,鄂,甘,陕,豫 1000-3300m	31、32、 39
10	异齿红景天	<i>R. heterodonta</i>	藏,新,伊朗,阿,巴,克什米尔,蒙苏 2800-4700m	28
11	喜马红景天	<i>R. hinnalensis</i>	藏,滇,川西北部,尼,锡,不 3400-4800m	26
12	无名	<i>R. integrifobia</i>	苏联(国内未见)	27
13	狭叶红景天	<i>R. kirilowii</i>	藏,滇,川,青,新,甘,陕,晋,京,缅 2000-5600m	27
14	狭叶红景天(变种)	<i>R. krylovii</i>	苏联(国内未见)	33
15	条叶红景天	<i>R. linearfolia</i>	新疆阿尔泰山,天山,苏联 3000m	29、47
16	黄萼红景天	<i>R. litrinooii</i>	新疆托木峰,蒙古,苏联中亚 3200m	34

17	帕里红景天	<i>R. phariensis</i>	西藏亚东(中国特产)3500m	46
18	羽裂红景天	<i>R. pinnatifida</i>	新疆阿尔泰山区,蒙,苏联外贝尔加湖 2500-4100m	35
19	紫绿红景天	<i>R. purpurevoiridis</i>	云南西北,四川西部 2500-4100m	
20	四裂红景天	<i>R. quadrifida</i>	藏,川,新,青,甘,巴,印,尼,锡,苏,蒙 2900-5100m	28
21	红景天	<i>R. rosea</i>	甘,新,晋,冀,吉,北欧,苏,泰,朝,日,瑞典 1800-2700m	36
22	库叶红景天	<i>R. sachabinensis</i>	吉,黑长白山,朝,日,苏亚东 1600-2500m	37、41
23	圣地红景天	<i>R. sacra</i>	藏,滇西北,尼泊尔 2700-4600m	4
24	粗糙红景天	<i>R. scabridu</i>	滇西北,川西 3200-4760m	49
25	插花红景天	<i>R. semenovii</i>	新疆西部 1800m	38
26	唐古特红景天	<i>R. tagutica</i>	川,青,甘,宁 2000-4700m	29、39
27	浅绿红景天	<i>R. viridula</i>	苏联(国内未见)	28
28	云南红景天	<i>R. yannanensis</i>	藏,滇,贵,鄂西部 2000-4000m	27

(二) 化学成分分布

从以上红景天属植物中正分离出 50 多种化合物主要分为几类:

1. 黄酮体类

(1) 黄酮醇,约 30 种。特有成份为 22 种具 herbactin 基核的化合物。

(2) 黄酮(仅 3 种)

2. 苯烷基(甙)类

(1) 苯乙基(甙)类(3 种)

(2) 苯丙素甙类(4 种)

3. 酚甙类(9种)如: Crenalatin

4. 香豆素类(3种)

5. 三萜(3种)

6. 其它(10种)

以上六十年代大类化合物详情见表 3-2 至表 3-7

黄酮体类表 3-2-(1) 黄酮醇

编号	化合物	红景天种名编号
1	Acetyl rhodalgin	19、23
2	Acetyl rhodalin	20、21、22
3	Alginin-curronide	20、21、22
4	Algininose	20、21、22
5	Diacetyl rhodolyoin	19、23
6	Gelidolin	3、25、26
7	Gelolin	3、25、26
8	Herbacetin	27
9	Herbacetin-8-O-L-rhamanopyranoside	8、24、28
10	8-methylherbacetin	1、19
11	Litrinolin	4、10
12	8-O-β-D-xyl-4-O-β-D-xyl-	8、24、28
13	Rhodulgin	19、20、21、22、23
14	Rhodalginin	1、19
15	Rhodalgiside	19、23
16	Rhodalgisin	19、23
17	Rhodolide	8、19、23、24、28
18	Rhodalin	20、21、22、23

19	Rhodiumin	20
20	Rhodiolin	20
21	Rhodosin	20
22	Triacetylrhodalgin	19、23
23	Gossypin	17
24	Herbacetin-8-O- α -D-lyx	6、7
25	4'-CHO-herbacetin	7
26	Herbacetin-8-arabinoside	6、7
27	Kaempferol	16、18、20、23、26
28	Kaempferol-7-O-x-L-rhamnopyranoside	6、20
29	Crenuloside	6

表 3-2-(2) 黄酮类

编号	化合物	红景天种名编号
30	Tricin	5、7、9、13
31	Tricin-5-O- β -D-glucopyranoside	13
32	Tricin-7-O- β -D-glucopyranoside	13

表 3-3-(1) 苯烷基甙类乙基

编号	化合物	红景天种名编号
33	P-tyrosol	6、7、8、9、10、11、15、18、20
34	Salidroside	13

表 3-3-(2) 苯丙素类

编号	化合物	红景天种名编号
35	Rosin	27
36	Rosovin	27
37	Rosarin	27
38	Pharienside	17

表 3-4 酚(甙)类

编号	化合物	红景天种名编号
39	6-O-gallylarbutin	5
40	Picein	3
41	Crenulutin	6
42	Gallic acid ethy ester	6、7、20、23、25
43	Rhodichim	22
44	Rhodichinoside	22
45	1.2.3.4.6.-Penta-O-gallayl- β -D-glucopyranoside	9
46	Caffeic acid	17、23
47	Gallic acid	6、7、8、9、10、11、 15、17、18、20、23、 26、27

表 3-5 香豆素类

编号	化合物	红景天种名编号
48	Coumarin	15

49	Scopoletin	6
50	Umliferone	10、17、23、27

表 3-6 三萜

编号	化合物	红景天种名编号
51	Isomotioli-3-actate	9
52	Taraxeryl-acetate	9
53	Isomultiflorenyl-Qcetate	9

表 3-7 其它

编号	化合物	红景天种名编号
54	β -sitosterol	7、9、11、15、17、20、23
55	Doucosterol	7、9、11、15、17、20、23
56	β -sitosterol-3- β - -D-gala-ctoside	7
57	Algindin	21
58	A-isopenteny-3-O-glucopyranos ide	6
59	D-altrofurrano-heptulose-3	18
60	Pyridrde	15
61	r-lactone	15
62	Heterodnedrio	9
63	Succicic acid	9

(三) 营养物质分析

化学测试和分析表明红景天是一种天然优良保健药品。除主要成分红景天甙和酪醇外，还含有 18 种氨基酸(包括人体必需的 8 种氨基酸)；34 种微量元素(如钙、锌、硒、锰、锶、铁、钴、镁、钼、锂、钾、铜、铬等)和丰富的维生素如维生素 A、D、E、C、B₁、B₂、B₁₂、P 等营养成份含量甚高，配比合理堪称人类营养成分库。

(四) 化学成分分布规律及结构特点与药理活性

在已做过成分研究的该属植物中，除 *R. heneyi*, *R. krylovii*, *R. semendoii* 外，其余各种均含红景天甙(Salidroside)，富含酪醇(P-tyrosol)，以及具有 herbacetin 基核的黄酮醇(甙)类成分。这与景天科(sedum)其他植物有明显区别。该属植物化学成分种类，含量与环境因素关系密切。

例如红景天植物中黄酮含量和海拔高度有关。生长在 2000m 左右的红景天黄酮含量很低[51]，随着纬度增加其黄酮含量明显增加；而红景天甙含量与辐射量有关。曾经有人做过实验证明增加 UV 照射量，可提高红景天甙的含量[31]。在恶劣的生境条件下，为了生存红景天必需储存大量营养物质。例如强烈辐射、低氧为光合作用提供了有利条件，其化合物因而含有大量糖甙。再如为适应高寒气候，其植物体含有大量蜡质和脂肪且含量也随条件恶劣程度的改变

而变化。

大量药理实验证明红景天属植物中有效成分为红景天甙、苯乙基甙和苯丙素甙类。但大量作用微弱的蜡质，脂肪严重影响其有效成分的提取，分离。所以降低无效成分含量，提高有效成分的含量是为更有效利用开发红景天这一资源所必需的。即利用红景天生长规律，选择适当生存条件，可提高红景天有效成分含量。例如降低其生长海拔高度并人工实施辐照。

(五) 红景天甙及其它有效成分的提取分离和合成

红景天甙为红景天植物的公认有效成分，其一般提取分离法为：将红景天植物根及根茎乙醇提取物的水溶液经石油醚，氯仿，乙酸乙酯顺次萃取后，余下部分再用正丁醇提取。回收正丁醇得膏状物经 Al_2O_3 柱层析，用氯仿-乙醇洗脱，再回收洗脱液得粗结晶，以乙醇-二氯乙烷重结晶即得。结晶 $\text{mp}158\sim 159^\circ\text{C}$ 。

另有改进方法：将乙醇提取物直接用饱和正丁醇萃取，所得萃取物。直接上 Al_2O_3 柱层析，氯仿-乙醇洗脱，然后重结晶即得纯品 $\text{mp}161.5\sim 162.5^\circ\text{C}$ 。

以上方法均为常规分离方法，随着分离技术不断进步，也可用化学和高效液相色谱方法分离制备红景天属植物的有效成分。

随着红景天属植物研究的不断深化，其有效成分也不断地被发

现。最近对其挥发油的研究表明[52]，红景天挥发油有诱人香气，具有抗缺氧、抗衰老、抗辐射等作用。

其制备方法是：取红景天植物粉末 500g，用乙醚浸 24h，置索氏提取器回流 30h，回收乙醚近无，加水 200ml 水蒸气蒸馏。馏出液用乙醚萃取 6-8 次，在 45~50℃ 蒸出乙醚，得油状物—红景天挥发油。然后可利用高效液相层析进一步分离油内某些特殊成分。

超氧化物歧化酶(Superoxide dismutase)是普遍存在于需氧生物内的含金属酶，是一种重要的超氧自由基清除剂。

利用丙烯酰胺凝胶电泳法从库叶红景天的根茎粗提取液中分离出两种不同的超氧化物歧化酶(SOD)同工酶[53]。它们分别为 Cu-Zn-SOD，另一种为 M-SOD。据 NT 光还原法测得库叶红景天根茎 SOD 活性为 1818u/g 鲜重。

红景天属化合物合成，仅见红景天甙的合成有过报告，其他未见[54]。

以酪醇和溴化四乙酰葡萄糖为原料在无水乙醚中以碳酸银为催化剂生成四乙酰红景天甙后，脱乙酰基即得红景天甙，收率 20%。而甙元酪醇合成常用酪氨或对甲氧苯乙酸为原料制得。

(六) 成分含量分析

红景天甙是该属植物的特性成分，也是主要有效成分之一。最初(70年代)采用比色法进行分析[24]。

80年代中期开始出现对红景天进行仪器分析的报道：即薄层扫描法，薄层双波长扫描法以及高效液相色谱法等。

利用这些方法，配合改进了的提取方法能准确简单测定提取液中红景天甙含量。

近年来我国学者[52]首次应用气相色谱/质谱/计算机(GL/MS/DS)分析出，红景天挥发油主成分是肉桂醇，香茅醇，桃金娘烯醇，对伞花醇，仅此4种的含量占总量59%。

三、生理、药理研究

红景天生理药理学研究最早开始于六十年代的苏联。将红景天制剂分类为兴奋型或精神兴奋剂。供药理研究的制剂有红景天提取物；精制提取物也称红景天素(常用含红景天甙2%的水溶液)；单体有红景天甙，甙元(酪醇)及二苯甲基六氧吡啶，苯丙素甙类化合物。药理研究一般是这几个制剂与刺五加作对照实验。结果表明其作用相同或高于刺五加，可提高机体适应特殊环境的抵抗力，调节生理功能使之恢复正常。

国内红景天生理、药理学研究开始于80年代，主要将它做为保

健药品。药理研究制剂主要为浸膏，复方制剂，胶囊等。近几年多见其生物活性酶及苯丙素甙生物物理的研究报道。其药理对照物除刺五加外，还有人参黄芪等中药材。其作用效果类似人参明显高于黄芪，而且无人参兴奋作用过强，刺五加致使便秘等副作用[55]。更重要的是红景天抗疲劳作用超过人参，刺五加、黄芪；而兴奋效果优于刺五加等。同时通过红景天多糖与胰岛素的对照实验表明：100mg/kg 多糖其降糖强度约为 1u/kg 是胰岛素的一半[56]。

二苯甲基六氢吡啶(2-benzene-6-hydro-Pyridine)药理研究内容有细菌毒素，抗疲劳，增加负荷肌肉中 DNA、RNA 含量。大量生物学方面研究表明有中枢神经兴奋作用。

苯丙素类化合物药理研究表明，其作用类似于党参根中分出的三种主要有效成分(Syringin A、川党参甙 I 和川党甙 II)。具有抗缺氧、抗疲劳等“适应原”样作用。

四、临床研究及应用前景

红景天在苏联民间首先作为强壮药物。本世纪六十年代前，前苏联托木斯克医科大学经研究揭示出红景天所含的关键成分红景天甙。用于抗疲劳，镇静、以及防治阳萎、心衰、神经衰弱和糖尿病。随着药理研究的深入，红景天双向调节的适应原样作用越来越受到人们的广泛关注和应用。

由于红景天制剂能改善受试者的体力，智力及工作能力指数，降低疲乏状况下的工作错误率，提高文字校对人员持续工作时间及工作效率，降低心率并能使血压恢复正常。前苏联卫生部门已批准红景天制剂作为兴奋剂使用。其主要适应症为：过度疲劳及工作疲乏时需要提高智力的健康人；病后衰弱期的病人以及各类神经官能症；植物神经—血管张力障碍性疾病；肌无力以及神经治疗剂产生的副作用；还可以用于抗衰老或提高运动员、飞行员、宇航员、潜水员等的工作效率；以及特种环境工作人员的健康防护。有资料表明：健康人员服用红景天制剂通常 1 个疗程即可提高注意力、记忆力和兴奋强度；对于神经官能症患者，服用红景天制剂一个疗程能明显地增强患者的中枢兴奋和抑制过程，恢复其灵活性。

红景天在我国中医药中的应用已有悠久的历史。早在一千多年前我国民间就用它作为补品，并用根茎煎水或泡酒来消除体力劳动带来的疲劳，抵抗病寒地区的冬季严寒。我国著名的《四部医典》详细记载红景天的药理作用及加工炮制方法。李时珍在《本草纲目》中注明红景天为本草上品，主要功能为“扶正固本”。近几年我国医务工作者也开始将红景天用于临床，取得了一系列进展。用于治疗高原低血症，老年心血管瘤、冠心病、高血压、糖尿病、肺结核、妇女月经不调、气管炎等。特别是其中的没食子酸乙酯是天然产物

中很少见的，为一种天然的消炎降压物质；同时能抑制黄曲霉素，阻止致癌物质与 DNA 以共价键结合，故也是一种重要的抗癌物质。但作为新药批准仅见青海三普药业生产的抗缺氧新药红景天胶囊。因此扩大红景天应用范围开发更多新药，是今后的发展趋势。

随着红景天研究在新品质新成分新作用方面纵横展开，可以预料以环境适应药物红景天为中心的开发将开拓一个新的领域。同时环境适应药物的药物化学研究还将为神经系统，心血管系统、糖尿病、肿瘤防治等提供一类新型药物。更有意义的是使红景天制剂不仅停留在保健品阶级，还能以药品保健品，营养添加剂，食品补充剂、天然食用色素、美容化妆品、减肥食品等多种形式得到应用。

参考文献

- [1]帝玛尔、丹增彭措，晶珠本草，上海科学技术出版社，1986，:108-109.
- [2]吴维春等，高山红景天，第一版，沈阳：吉林科学技术出版社，1987:1-3，57-58.
- [3]王曙等，天然产物研究与开发，1991，3(4):58-65.
- [4]邱林刚等，天然产物研究与开发,1991,3(1):6-9.
- [5]王曙等，药学学报,1992,27(2):117-120.
- [6]戚育芳等，中国药学会，中药天然药物化学学术讨论会文集，

第一集,1983.

[7]Revino EA et al inCA,1975,82:167502.

[8]孙世国, 特产研究,1993,(11):24-25.

[9]罗明等, 新疆农业科学,1996,(3):123-125.

[10]刘世强等, 辽宁农业科学,1996,(5):17-22.

[11]许建峰等, 生物工程学报,1996,12(4):460-465.

[12]Tabatam,Dougall D K.In,Springer-Verlag,1977:77-85.

[13]Yu ws et al.,Chinese Chemical letter,1992,3(2):111-112.

[14]Tanaka H.,Proless Biochemistry,1987,(8):106-113.

[15]Dornenburg H,Knorr D.,Enzyme Microb
Technol,1995,(17):674-684.

[16]Zmke A,Eiletu Plant cell Rep,1986,(5):31-37.

[17]Ishida B K.,Plant cell Rep,1988,(7):270-278.

[18]Hulst A C.,Enzyme Microb Technol,1989,(11):546-552.

[19]Drapeall D,weilere.Bilotechnol Bioeng,1987,(30):1946.

[20]周立刚等, 生物工程进展,1991,11(1):29.

[21]韩受明等, 植物生理学通讯, 1997,33(1):33-36.

[22]中科院中国植物志编委会, 中国植物志, 34卷(第一分册),
科学出版社,1984:161.

- [23]E. K krasnov, et. al, khim Prir soedin,1974,(10):400.
- [24]E. K krasnov, et. al, in CA,1973,78:94841g.
- [25]E. K krasnov, et. al, khim prir soedin,1975,(4):474-8.
- [26]邱林刚等, 云南植物研究, 1989,11(2):219-222.
- [27]明海泉等, 中草药, 1988,19(5):37.
- [28]L.A khynykina et al,in CA 1974,81,117100w.
- [29]Mater meehvuz etal,Nauchn konf,1974(pub1975):113-114.
- [30]E.A krasnov,et al,khim prir soedin,197916:860.
- (31)娄红祥等, 中草药, 1990,21(5):2.
- [32]娄红祥等, 沈阳药学院学报, 1990,7(2):145.
- [33]E.A krasnov,et al,khim prir soedin,1984,(20):106.
- [34]E.A krasnov,et al,khim prir sodi,1980,(16):756.
- [35]Mater Mezhvu,et al,Nauchn konf,1974(pub 1975):95-97.
- [36]V.A kurkin,et al,khim prir soedin,soedin,1982,(28):559.
- [37]卢希贤等, 中草药,1980,(11):147.
- [38]T.T.pangarova,et al,khim,prir soedin,1975,(11):334.
- [39]娄红祥等, 中草药,1991,22(7):295-298.
- [40]彭江南等, 药学学报,1996,31(10):798-800.
- [41]杨智蕴等, 中草药,1995,26(8):441-442.

- [42]彭江南等, 中草药,1995,26(4):177-179.
- [43]俞文胜等, 天然产物研究与开发,1992,4(2)L23-28.
- [44]杜玫等, 化学学报,1994,(52):927-931.
- [45]陈金瑞等, 植物学报,1991,33(1):61-64.
- [46]马忠武等, 植物学报,1995,37(7):574-580.
- [47]Petersburg et al,Rastit Resur,1995,31(2):27-31.
- [48]药学学报,1992,27(11):849-852.
- [49]王曙、安峰, 中草药,1994,25(9):466-477.
- [50]Yuwensheng, Planta med., 1993, 59:80-82.
- [51]Yaremin, Yu d,Byullgl,Bot sadu,1996,173:129-133.
- [52]阎吉昌等, 高等学校化学学报,1994,15(8):1175-1177.
- [53]刘声远等, 中草药,1993,24(3):125-126.
- [54]Yamades et al,chem pharm,Bull,1963,11(2):258.
- [55]王钢力等, 植物资源与环境,1994,3(3):54-57.
- [56]程秀娟等, 中国中药杂志,1996,21(11):685-687.
- [57]K.Mitai,et al,chem pharm bull 1988,33:2726.
- [58]Kurkin V.A.,et al.,in CA,1985,102:226096x.

致 谢

本论文是在导师李忠勤研究员，李瑜研究员的精心指导下完成的。自一九九六年进入中国科学院兰州冰川冻土研究所攻读硕士学位以来，两位导师在学习和生活中给予了无微不至地关怀及帮助。他们严谨的治学态度，平易近人的工作作风以及对学学生严格认真的要求都给我留下了深刻印象，使我受益匪浅。在此谨向他们致以最真诚的谢意。

论文植物系中科院天山冰川站与新疆农业大学副教授谭敦炎老师采集，由敦炎老师鉴定；样品分析在兰州大学应用有机国家重点实验室和分析测试中心进行，在此一并表示感谢。

在攻读学位的三年中还得到程国栋院士的关怀及支持；教育处王正文老师，天山冰川站焦克勤副站长及其他老师与张明军，刘保中两位师弟也给予了各方面的支持关心。在此深表谢意。

最后感谢中科院资源环境重点基金对本项研究的支持。