

中国豆蔻属植物种子精油的 主要化学成分及其与果实外部形态的相关性*

陆碧瑶 朱亮锋 吴德邻**

(中国科学院华南植物研究所)

摘要 本文报道中国产14种豆蔻属 *Amomum* 植物种子的精油化学成分并探讨其主要成分与果实外部形态之相关性。按其精油所含的主要化学成分及其含量,初步可划分为三个类型:一类以阳春砂仁为代表,主含乙酸龙脑酯和樟脑;一类以草果,白豆蔻为代表,主含1,8-桉叶油素,除药用外亦可作调料;第三类如九翅砂仁,长果砂仁等主含其它成分,均未正式入药。本文可供寻找新的砂仁药源作参考。

姜科豆蔻属(亦称砂仁属)植物中含有许多重要的中药材,如阳春砂仁,草果,白豆蔻等^[1],为芳香健胃、镇痛的传统中药,在我国已有悠久的历史。随着人民卫生事业的不断发展,上述药材长期供不应求,每年都需要从国外进口一部分,以补充药源的不足。为了发掘我国豆蔻属植物资源,近十多年来对该属植物进行了许多调查研究,先后在广东的海南岛发现了海南壳砂仁(*A. longiligulare*)及海南土砂仁(*A. chinense*),在广西发现细砂仁(*A. microcarpum*),长序砂仁(*A. thyrsoideum*),在云南发现绿壳砂仁(*A. villosum* var. *xanthioides*),红壳砂仁(*A. aurantiacum*)等^[2,3],使解放前我国仅知有两种的砂仁属植物迅速增至26种。这些新发现的种类是否均可作药用?化学成分如何?果实的外部形态和化学成分有无相关?是否可作为寻找新药源的一种依据?这都是人们所关心和感兴趣的问题。对豆蔻属植物果实的精油化学成分研究,国内外虽有报道,但仅局限于八个常见种类,缺乏系统的资料整理。为此,我们对中国产的14种(包括两个同种而不同产地的样品,共计16个样品)豆蔻属植物种子的精油化学成分进行了系统的研究,发现其主要化学成分与果实的外部形态有一定的相关性。本研究结果可作为研究化学分类,发掘利用姜科植物资源的基础资料。

材料与 方法

样品分别采自广东省阳春县、广宁县、海南岛,云南省西双版纳,福建省长泰县,广州市华南植物园等地的野生或栽培的种类,取其成熟果实,阴干后,除去果壳,将种子捣碎,经水蒸汽蒸馏,所得之精油为分析样品。

应用气相色谱,色谱/质谱/计算机联用等分析手段,对14种(16个样品)豆蔻属植物的种子精油进行化学成分分析。气相色谱条件:使用的仪器为配有SP4270微处理机的Pye Unicam GC304气相色谱仪,色谱柱为OV-101 WCOT石英毛细管柱,长30米,内径0.26毫米,柱温60℃开始保持2分钟后以6℃/分升温至200℃,再保持5分钟;FID检测器温度

*本文为中国科学院科学基金资助的课题。

**本所罗友娇、孙碧霞、徐丹参加部分工作。

为220℃。汽化室温度为200℃。高纯氮为载气,分流比为1:22。尾吹为38.2毫升/分。质谱分析使用的仪器为JMSD-300和Finnigan 4510 色谱/质谱/计算机联用仪,离子源为电子轰击源(EI),电子能量为70电子伏特(ev)。并用归一化法,通过SP4270 微处理机计算主要成分的百分含量。

结果与讨论

从中国产14种豆蔻属植物种子的精油中鉴定出一百多个已知化学成分,根据所含主要成分及其含量的相对多少可分为3个类型。

A. 主要含乙酸龙脑酯和樟脑^[2,3](见气相色谱图1—7和表1):

1. 阳春砂仁(长泰砂仁) *A. villosum*; 2. 云南绿壳砂仁(广宁绿壳砂仁) *A. villosum* var. *xanthioides*; 3. 海南壳砂仁 *A. longiligulare*; 4. 长序砂仁 *A. thyrsoideum*; 5. 海南土砂仁 *A. chinense*.

这一类型的果皮多具柔刺,入药作砂仁或砂仁之代用品应用。

B. 主要含1,8-桉叶油素(见气相色谱图8—12和表2):

1. 草果 *A. tsao-ko*; 2. 香豆蔻 *A. subulatum*; 3. 白豆蔻 *A. kravanh*;
4. 爪哇白豆蔻 *A. compactum*; 5. 三叶豆蔻 *A. austrosinense*.

这一类型植物的果皮无柔刺,多数具有纵条纹,个别有狭翅。果实供药用,但药效与A类型不全相同,亦可作调料之用。

C. 主要含橙花叔醇、金合欢醇等其它化学成分(见气相色谱图13—16和表3):

1. 红壳砂仁 *A. auranticum* (主含橙花叔醇); 2. 银叶砂仁 *A. sericeum* (主含橙花叔醇); 3. 长果砂仁 *A. dealbatum* (主含金合欢醇); 4. 九翅砂仁 *A. maximum* (主含金合欢醇)。

这一类型植物的果皮除个别具柔刺外,多数具狭翅。除民间作药用外,未正式入药;除红壳砂仁外,其它三种砂仁的精油含量均甚微。

根据以上分析结果,我们可以得出初步的结论:果皮的形态与其精油的主要化学成分有一定的相关性。即果皮具柔刺者多含乙酸龙脑酯和樟脑(红壳砂仁例外,但它本身不作砂仁之用);而果皮光滑的种类,则多含1,8-桉叶油素。果皮具狭翅者,大多数既不含乙酸龙脑酯、樟脑,也不含1,8-桉叶油素,而是以其它成分为主。然而由于性状交叉,且所做的材料不多,故尚不足以作为划分属以下分类群的依据,但可作寻找新药源之参考。

参 考 文 献

- [1] 江苏新医学院, 1975: 中药大辞典, 第1623—1625页。
- [2] 吴德邻、陈升振, 1978: 中国姜科植物新资料, 植物分类学报, 第16卷, 第3期, 第38页。
- [3] 方鼎, 1978: 广西姜科植物, 植物分类学报, 第16卷, 第3期, 第47—53页。
- [4] 朱亮锋、陆碧瑶、徐丹, 1983: 中国砂仁属植物精油化学成分的研究(一) 阳春砂仁和广宁绿壳砂仁, 广西植物, 第3卷, 第一期, 第48—52页。
- [5] 陆碧瑶、徐丹、罗友娇、朱亮锋, 1983: 中国砂仁属植物精油化学成分的研究(二) 海南壳砂仁, 中国科学院华南植物研究所集刊, 第1集, 第163—166页。

表1 A类分析结果

化 合 物 Compounds	含 量 (%)						
	阳春 砂仁	长泰 砂仁	云南绿 壳砂仁	广宁绿 壳砂仁	海南壳 砂仁	长序 砂仁	海南土 砂仁
α -蒎烯 α -pinene	0.33	0.08	0.15	0.11		0.03	0.23
莰烯 camphene	1.68	0.84	0.01	0.47	0.30	0.86	
β -蒎烯 β -pinene	0.12	0.02	0.01	0.02	0.12	1.12	0.34
对-伞花烃 p-cymene	0.61	0.19	0.02				
柠檬烯 limonene	0.10	0.05	0.03	0.18	1.00		
1,8-桉叶油素 1,8-cineole	3.65	1.52	0.62	1.69	0.02	1.12	0.40
芳樟醇 linalool	0.20	0.13	0.31	0.03	0.03		0.40
樟脑 camphor	29.66	48.86	60.74	39.65	35.52	30.30	4.70
乙酸龙脑酯 bornyl acetate	48.04	35.02	27.75	50.24	27.32	26.90	23.60
香树烯 aromadendrene	0.64			0.16			
乙酸异龙脑酯 isobornyl acetate	0.35	0.13					
异龙脑 isoborneol	0.70	1.56	0.15	0.56	1.60		
龙脑 borneol	4.90	12.21	8.57	2.14	9.33		
甜没药烯 bisabolene	0.60		0.21	0.72	1.03		
δ -毕澄茄烯 δ -cubebene	0.59						
金合欢烯 farnesene	0.60		0.80	0.62			
橙花叔醇 nerolidol	3.41	0.68	0.47	0.35	3.36		
γ -松油烯 γ -terpinene			0.04	0.45			
α -萜蒎酮 α -carvone	0.14	0.09	0.10	0.59			
棕榈酸甲酯 methyl palmitate							2.02
棕榈酸乙酯 ethyl palmitate						2.30	1.82
顺式-氧化芳樟醇 cis-linalool oxide							0.20
反式-氧化芳樟醇 trans-linalool oxide							0.10

表2 B类分析结果

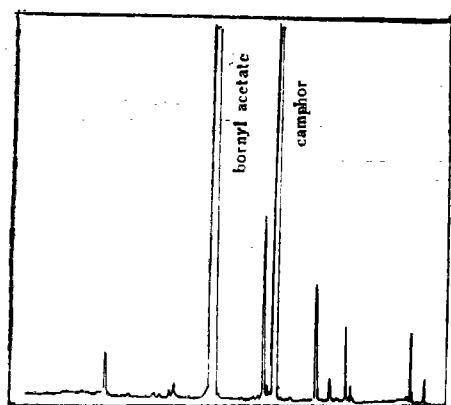
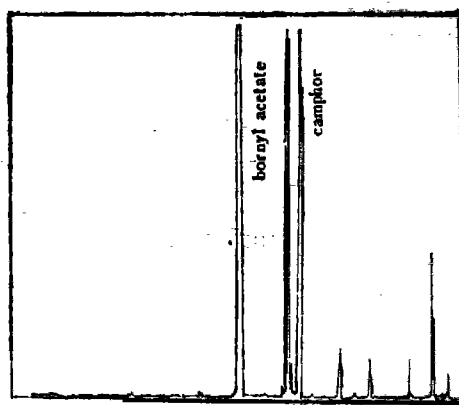
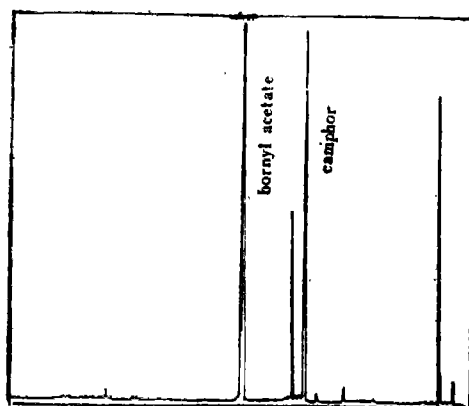
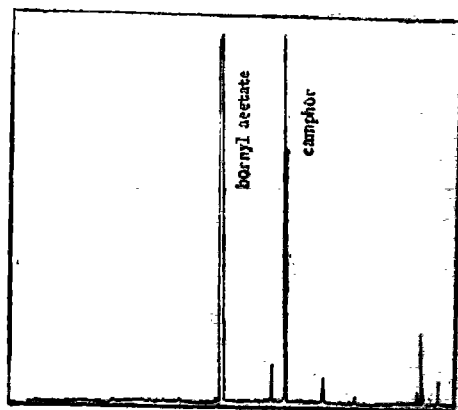
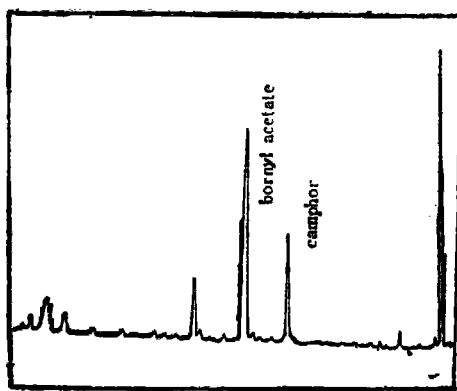
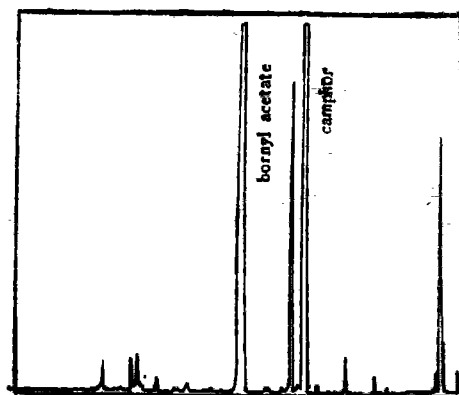
化 合 物 Compounds	含 量 (%)				
	草 果	香豆蔻	白豆蔻	爪哇白豆蔻	三 叶 蔻
α -蒎烯 α -pinene	0.07	0.56	3.71	1.63	0.05
玳烯 camphene			0.29		
β -蒎烯 β -pinene	0.17	0.52	10.94	10.39	1.06
对-伞花烃 p-cymene		0.82		1.11	
柠檬烯 limonene	0.24	0.80			2.27
1,8-桉叶油素 1,8-cineole	33.81	40.56	66.87	68.56	38.62
芳樟醇 linalool		0.57	1.39	1.41	0.79
香桉烯 aromadendrene			0.65		
甜没药烯 bisabolene		0.72	0.31		
丁香烯 caryophyllene			3.01		
橙花叔醇 nerolidol	2.41	2.43	0.45	0.21	1.64
α -水芹烯 α -phellandrene	0.42				
β -侧柏烯 β -thujene	0.11				
α -松油烯 α -terpineol	0.79	4.06	2.03	10.82	3.41
桃金娘醇 myrtenol	2.19	1.97			
β -柠檬醛 β -citral	16.52				
α -柠檬醛 α -citral	8.78				
乙酸-4-松油酯 terin-4-ly acetate			0.17		
水合桉烯 hydrous sabinene			0.35		
葛缕酮 carvone			0.17	14.67	
金合欢醇 farnesol				6.80	
松油醇-4 terpinen-4-ol		1.86	0.81		
α -榄香烯 α -elemene			0.57		
α -榄香烯 α -elemene			0.65		
γ -毕澄茄烯 γ -cubebene			0.48		
γ -藿香烯 γ -patchoulene			0.62		
甲基庚烯酮 methyl heptenone	0.07				

续表 2

化 合 物 compounds	含 量 (%)				
	草 果	香豆蔻	白豆蔻	爪哇白蔻	三 叶 蔻
香茅醛 citronellal	0.12				
乙酸龙脑酯 bornyl acetate			2.04		

表 3 C 类 分 析 结 果

化 合 物 Compounds	含 量 (%)			
	红壳砂仁	银叶砂仁	长果砂仁	九翅砂仁
α -蒎烯 α -pinene			5.93	
1,8-桉叶油素 1,8-cineole				0.04
芳樟醇 linalool	28.47	0.99		
樟脑 camphor			0.16	0.61
乙酸龙脑酯 bornyl acetate			0.17	1.34
香树烯 aromadendrene	0.39			
β -金合欢烯 β -farnesene	0.74	1.35		
丁香烯 caryophyllene	0.20		1.99	0.93
橙花叔醇 nerolidol	32.66	19.77		
金合欢醇 farnesol			22.62	21.02
香叶醇 geraniol	4.71			
藿香醇 patchouliol	3.09			
乙酸小茴香酯 fenchyl acetate				1.39
苯甲醇 phenmethyl alcohol				0.08
苯乙醇 phenylethyl alcohol				0.23

图1 阳春砂仁 *A. villosum* (阳春)图2 阳春砂仁 *A. villosum* (长泰)图3 绿壳砂仁 *A. villosum* var.
xanthioides (云南)图4 绿壳砂仁 *A. villosum* var.
xanthioides (广宁)图5 长序砂仁 *A. thyrsoideum*图6 海南壳砂仁 *A. longiligulare*

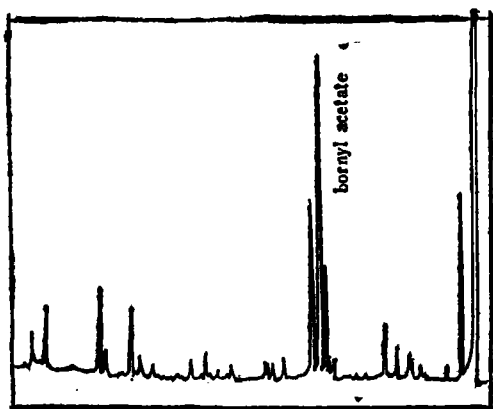


图7 海南土砂仁 *A. chinense*

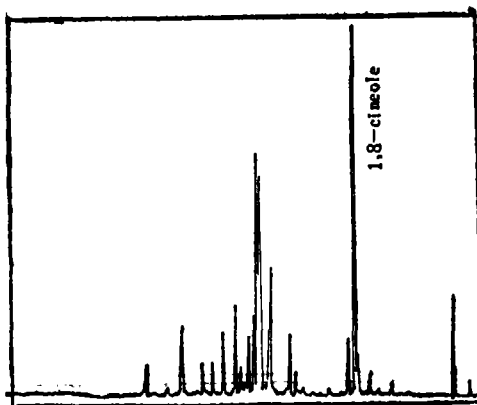


图8 草果 *A. tsao-ko*

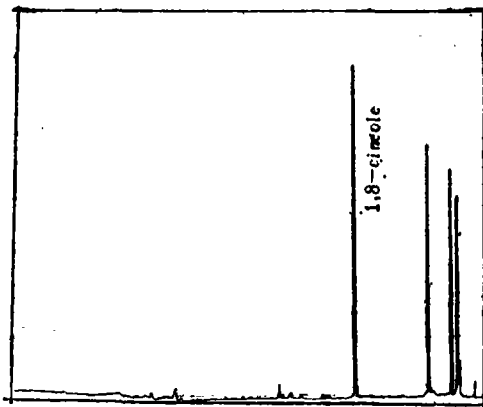


图9 香豆蔻 *A. subulatum*

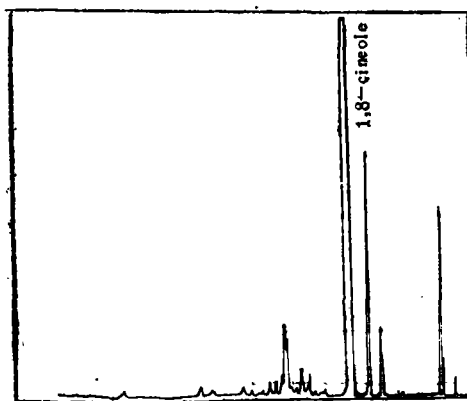


图10 白豆蔻 *A. kravanh*

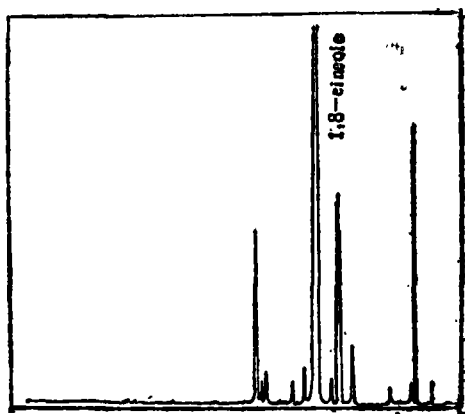


图11 爪哇白豆蔻(波蔻) *A. compactum*

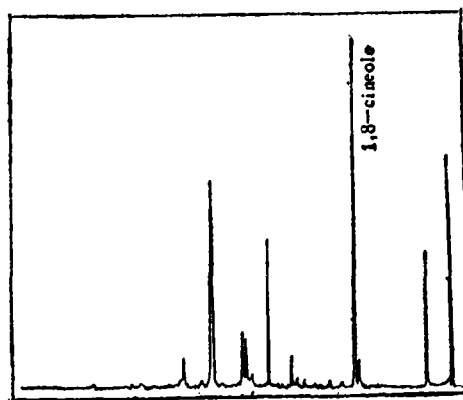
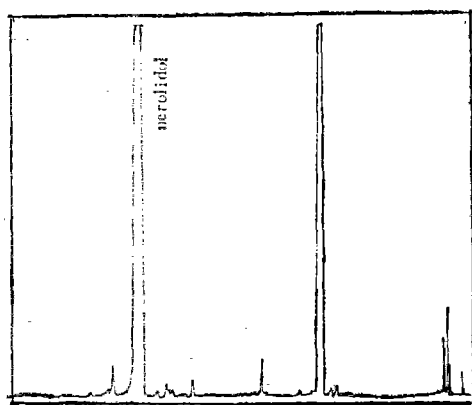
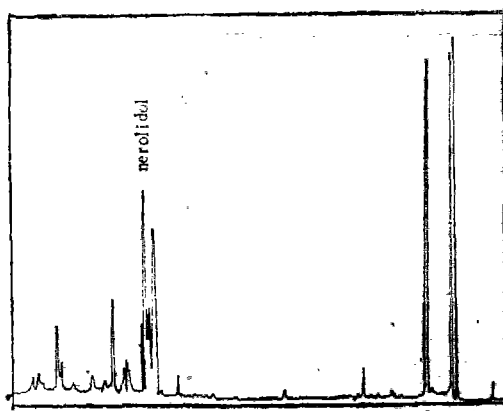
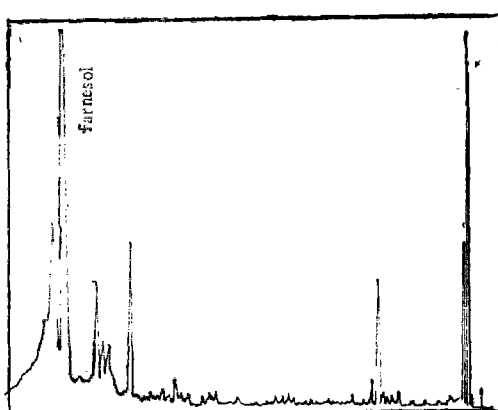
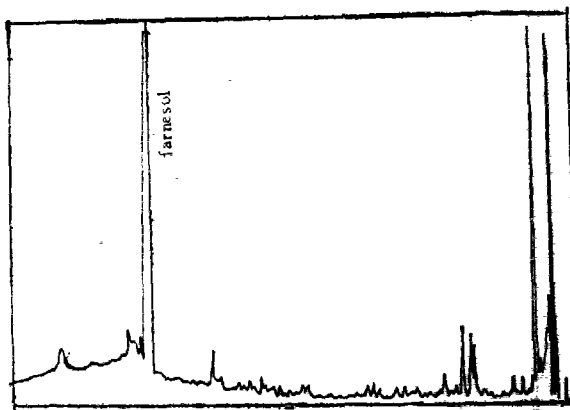


图12 三叶豆蔻 *A. austrosinense*

图13 红壳砂仁 *A. auranticum*图14 银叶砂仁 *A. sericeum*图15 长果砂仁 *A. dealbatum*图16 九翅砂仁 *A. maximum*

THE ESSENTIAL OIL OF CHINESE CARDAMOMS AND THE CORRELATION BETWEEN THE MAIN CHEMICAL CONSTITUENTS AND THE MORPHOLOGY OF THE FRUIT*

Lu Bi-yao Zhu Liang-feng and Wu Te-lin
(South China Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract The essential oil extracted from seeds of 14 Chinese species of *Amomum* has been analysed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry/Digital Computer combination. According to the main chemical constituents of the oil, which show some correlations with the morphology of the fruit. These species can be divided into three groups:

A. Species mainly contain bornyl acetate and camphor (see also GC fig.

* Projects supported by the Science Fund of the Chinese Academy of Sciences.

1—7 and tab. 1.)

1. *Amomum villosum*; 2. *A. villosum* var. *xanthioides*; 3. *A. longiligulare*
4. *A. thyrsoideum*; 5. *A. chinese*.

The fruits of these species have soft spines and are used medically in China.

B. Species mainly contain 1,8-cineole (see also GC fig. 8—12 and tab. 2.)

6. *A. tsao-ko*; 7. *A. subulatum*; 8. *A. kravanh*; 9. *A. compactum*;
10. *A. austrosinense*.

The fruits of these species are glabrous, usually with longitudinal stripes or narrow wings, and are all used as medicine and spice.

C. Species mainly contain nerolidol, farnesol and others (see also GC fig. 13—16 and tab. 3.)

11. *A. auranticum*; 12. *A. sericeum*; 13. *A. dealbatum*;
14. *A. maximum*

The fruits of these species usually have narrow wings, rarely with soft spines (only one species). They are not used as medicine and the contents of essential oils in the seeds are lower than that in species of group A and B.

The result appears to be of no taxonomic significance for redividing the genus, but it may throw some light on finding new medicinal plants.