

福建流通砂仁的质量比较研究

唐建阳¹, 黄颖桢^{1,2}, 陈菁瑛^{1,2}, 苏海兰^{1,2}

(1. 福建省农业科学院农业生物资源研究所, 福建 福州 350003;
2. 福建省农业科学院药用植物研究中心, 福建 福州 350003)

摘要: 研究了福建市场流通的几种砂仁的性状, 并运用 GC/MS 技术分析了挥发油的含量和主要化学成分。研究表明, 福建市场流通的商品砂仁质量不一, 广西防城、福建长泰春砂仁和阳春砂仁均含有砂仁的特征成分, 挥发油含量符合 2005 版国家药典规定, 主要成分和性状特征相似, 可考虑作为正品砂仁入药。建砂仁挥发油含量及其主要成分与春砂仁存在显著差异, 临床上不宜作为药用砂仁。
关键词: 砂仁; 福建省内流通; 性状; 挥发油; 化学成分
中图分类号: R 932 **文献标识码:** A

Quality of various *Fructus amomi* in Fujian

TANG Jiarr yang¹, HUANG Ying zhen^{1,2}, CHEN Jing ying^{1,2}, SU Hai lan^{1,2}
(1. Agricultural Bio resources Institute, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou, Fujian 350003, China 2. Medicinal Plant Research Center, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou, Fujian 350003, China)

Abstract: The characteristics and volatile oil contents analyzed by means of GC/MS of several *Fructus amomi* found on the market in Fujian were compared. The results showed variations in their quality. *Amomum villosum* Lour. from Fangcheng, Guangxi, as well as Changtai and Yangchun, Fujian all contained the feature volatile oil. Their volatile oil contents met the national pharmacopeia standard. The main chemical constituents and characteristics of the volatile oil were similar. Thus, they can be used as a certified medicinal material. On the other hand, *Alpinia japonica* (Thunb.) Miq. from Longyan, Fujian was found significantly different in the oil content and chemical constituents. Thus, it was not recommended for medicinal applications.
Key words: *Fructus amomi*; characteristics; volatile oil; chemical constituent

砂仁是姜科植物阳春砂 (*Amomum villosum* Lour.)、绿壳砂 (*A. villosum* Lour. var. *xanthioides* T. L. Wu et Senjen) 或海南砂 (*A. longiligulare* T. L. Wu) 的干燥成熟果实^[1], 性辛、温, 归脾、胃经, 有化湿开胃、温脾止泻、理气安胎的功效。历史上以广东阳春县所产阳春砂最著名, 是我国的四大南药之一^[1], 现主要分布在我国广东、云南、广西、福建和海南等省区, 栽培与野生均有。但由于砂仁需求量大, 市售商品较混乱, 以劣充优的现象比比皆是。目前市场上流通的砂仁来源比较复杂, 进口与国产同时流通, 但这些砂仁在质量上是否有区别, 值得进一步深入研究。前人曾对砂仁及其混伪品进行过系统的研究, 并对其有效成分作了分析^[2- 6], 但未见有关福建市场上

流通的砂仁药材质量的比较研究, 为此本文对福建市场上流通的几种砂仁药材进行性状特征和挥发油的定性定量分析比较, 为正本清源、规范砂仁用药和评价不同来源的砂仁质量提供一定的科学依据。

1 材料与方法

1. 1 砂仁供试样品

2008 年先后调查和收集福建药市流通的砂仁商品 4 批次, 经供应商确认分别来自广东、广西和福建等地。所收集的样品经笔者鉴定为阳春砂 3 份和建砂仁 (别称土砂仁) 1 份 (表 1)。凭证标本存于福建农科院药用植物研究中心。

1. 2 试验方法

性状比较: 随机取样各 20 颗进行性状比较。

收稿日期: 2009- 06- 10 初稿; 2009- 07- 16 修改稿
作者简介: 唐建阳 (1961-), 男, 研究员, 从事作物栽培、植物营养、生物药肥、土壤质量评价等研究 (E-mail: tjy836@ 163. com)
基金项目: 福建中药种质资源保护利用与共享平台 (2008Y2003); 福建省农科院区域技术支撑项目 (zymn0802)

挥发油提取和含量测定：按照中国药典 2005 版一部挥发油测定法（附录 XD 甲法）测定^[1]。

表 1 砂仁药材的样品及其来源
Table 1 Sources of *F. amomi* samples

| 商品名 | 药材产地/来源 | 鉴定结果 |
|------|---------|--|
| 阳春砂仁 | 广东阳春 | 阳春砂(<i>Amomum villosum</i> Lour.) |
| 广西砂仁 | 广西防城 | 阳春砂(<i>Amomum villosum</i> Lour.) |
| 长泰砂仁 | 福建长泰 | 阳春砂(<i>Amomum villosum</i> Lour.) |
| 建砂仁 | 福建龙岩 | 山姜[<i>Alpinia japonica</i> (Thunb.) Miq.] |

1.3 仪器设备及 GC-MS 条件^[7]

仪器为安捷伦 6890N GC/5973MS。GC: HP-5 MS 石英毛细管柱, 0.25 mm × 30 m × 0.25 μm; 进样口温度 250℃, 接口温度 230℃; 载气为氦气, 流速为 1.3 mL · min⁻¹; 柱压为 79 kPa, 分流比 40:1, 进样量 1 μL; 升温程序: 柱温 60℃, 以

5℃ · min⁻¹ 程序升温至 130℃, 再以 2℃ · min⁻¹ 程序升温至 160℃, 最后以 5℃ · min⁻¹ 程序升温至 230℃。MS: EI 源 (70 eV), 离子源温度 230℃, 质量范围 m/z 40–400 全程扫描, NIST05.L 数据库检索定性。

2 结果与分析

2.1 外观性状比较

4 种供试砂仁外观性状存在差异, 详见表 1。阳春、广西和长泰三产地春砂仁果实外观形态和种子团形态特征差异不明显, 这三者与建砂仁种子团形态差异明显, 建砂仁无明显三棱, 种子大, 种子团千粒重最轻, 香气淡, 苦味较大, 外观质量较差。阳春砂仁和长泰砂仁种子团千粒重相近, 重于广西砂仁。

表 2 流通商品砂仁的性状特征比较
Table 2 Characteristics of various *F. amomi* found on the market

| 外观性状 | 阳春砂仁 | 广西砂仁 | 福建长泰砂仁 | 建砂仁 |
|-----------|--|--|--|---|
| 砂仁果实形状 | 卵圆形或者椭圆形、三棱形不明显 | 椭圆形, 三棱形不明显 | 圆形或长卵形, 三棱形不明显 | 球形或椭圆形 |
| 种子团千粒重(g) | 615 | 565 | 665 | 325 |
| 种子团(cm) | 直径 0.9~1.3, 长 1.0~1.5 | 直径 0.9~1.1, 长 1.2~1.4 | 直径 0~1.1, 长 1.1~1.3 | 直径 0.7~0.9, 长 1.2~1.7 |
| 颜色 | 棕红色 | 紫褐或者灰褐 | 棕红色 | 黄色 |
| 表面 | 刺状突起密生、壳薄质稍硬 | 刺状突起密生、壳薄质软 | 果皮密生刺状突起、壳薄质稍硬 | 被短柔毛而不具软刺 |
| 种子团 | 具三钝棱, 中间有白色隔膜, 将种子分成三瓣, 每瓣有 12~17 粒种子, 呈 5~6 行, 种子为不规则多面体, 直径 2~3 mm, 种子表面棕红色、暗褐色。 | 具三钝棱, 中间有白色隔膜, 将种子分成三瓣, 每瓣有 14~20 粒种子, 呈 6~7 行, 种子为不规则多面体, 直径 2~3 mm, 种子表面棕红色、暗褐色。 | 具三钝棱, 中间有白色隔膜, 将种子分成三瓣, 每瓣有 14~17 粒种子, 呈 6~7 行, 种子为不规则多面体, 直径 2~3 mm, 种子表面暗褐色。 | 种子团瘦小。无明显三棱, 中间有白色隔膜, 将种子分成三瓣, 每瓣有 4~7 粒种子, 呈 4~5 行, 种子为不规则多面体, 直径 3~4 mm, 种子表面灰黄色。 |
| 气味 | 香气浓烈、味辛苦咸。 | 气香淡, 味较苦、微辛咸。 | 气味芳香、味辛凉、微苦。 | 气味淡、味微苦、辛而涩。 |

2.2 挥发油含量测定

砂仁的挥发油含量测定结果见表 3。建砂仁挥发油含量少, 其余砂仁样品挥发油含量在 3.52%~4.90% 之间。

表 3 砂仁挥发油含量
Table 3 Volatile oil contents of *F. amomi*

| 砂仁品种 | 挥发油含量 (%) |
|-------|-----------|
| 阳春砂仁 | 4.30 |
| 广西砂仁 | 4.90 |
| 长泰春砂仁 | 3.52 |
| 建砂仁 | 1.18 |

2.3 挥发油主要化学成分和相对含量分析

主要分析鉴定了文献[7–8]报道的砂仁特征性成分(10种)和含量在 1% 以上的挥发油成分。具体如下: α-蒎烯(α-pinene)、茨烯(camphene)、β-蒎烯(β-pinene)、β-月桂烯(β-myrcene)、柠檬烯(limonene)、芳樟醇(linalool)、樟脑(camphor)、异龙脑(isoborneol)、龙脑(borneol)、乙酸龙脑酯(bornyl acetate)、胡椒烯(copaene)、石竹烯(caryophyllene)、α-石竹烯(α-caryophyllene)、双环大=牛儿烯(bicyclgermacrene)、3-异丙烯yl-5,5-二甲基cyclopentene、β-水芹烯(β-phellandrene)、桉叶油醇(eucalyptol)、松油醇(terpineol)。相对含量分析结果

见表 4, GC/MS 图谱见图 1。

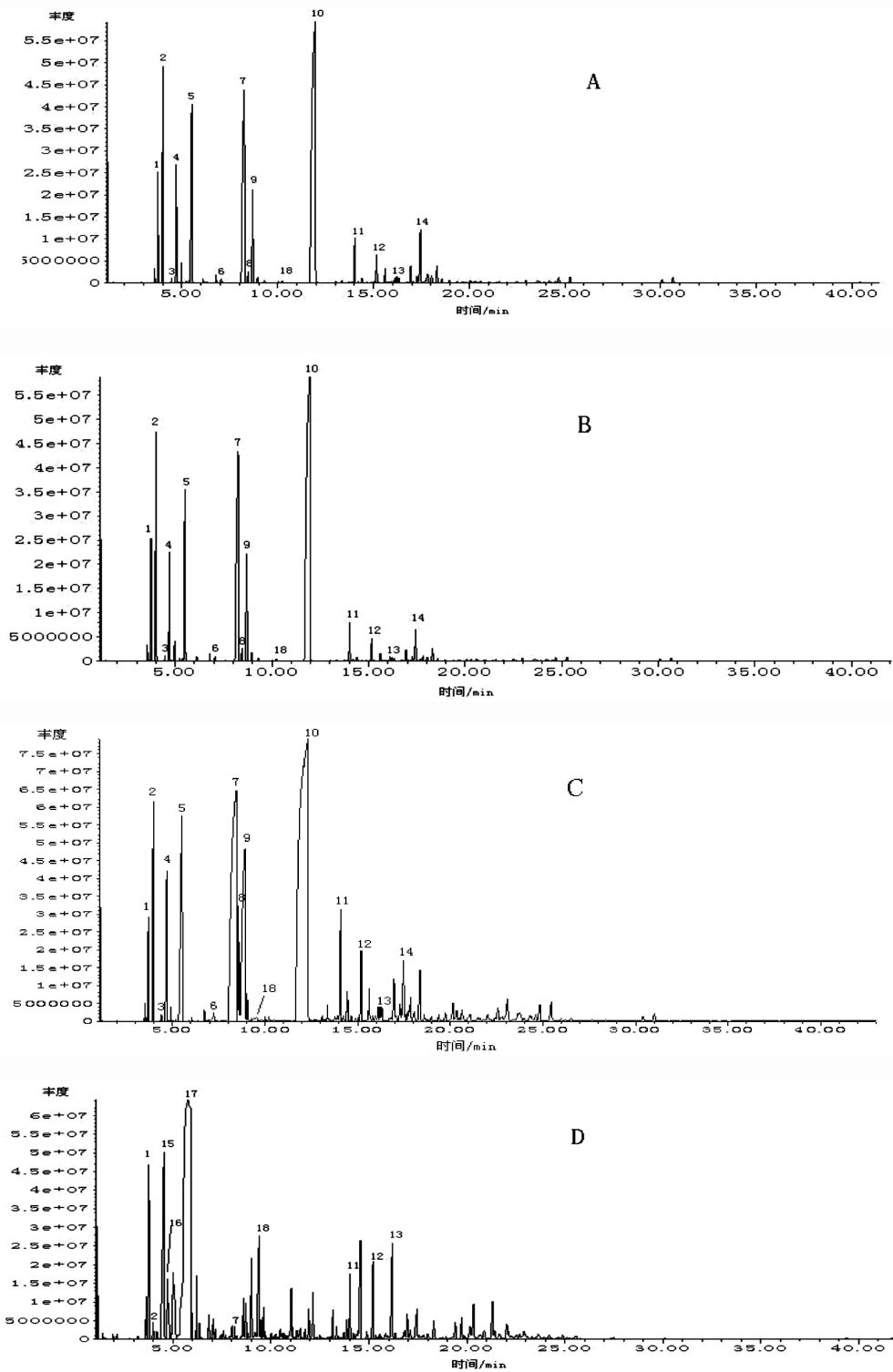


图 1 4 种砂仁的 GC/MS 图谱

Fig 1 GC/MS spectrogram of *F. amomi*

注：①A- 广东阳春砂仁；B- 广西春砂仁；C- 福建春砂仁；D- 福建建砂仁；②砂仁挥发油特征化学成分（10 种）：1 为 α -蒎烯，2 为 茨烯，3 为 β -蒎烯，4 为 β -月桂烯，5 为 柠檬烯，6 为 芳樟醇，7 为 樟脑，8 为 异龙脑，9 为 龙脑，10 为 乙酸龙脑酯；其他主要化学成分：11 为 胡椒烯，12 为 石竹烯，13 为 α -石竹烯，14 为 双环大= 牛儿烯，15 为 cyclopentene，3 isopropenyl 5，5 dimethyl，16 为 β -水芹烯，17 为 桉叶油醇，18 为 松油醇。

结果显示, 阳春、广西和长泰三产地阳春砂仁均含有砂仁的特征成分^[7-10], 主要成分相似, 主要有乙酸龙脑酯、樟脑、茨烯、柠檬烯、龙脑、 β -月桂烯、 α -蒎烯等构成。阳春和广西产地的上述主要成分含量相似, 长泰产地与之有差异, 阳春与广西产地的乙酸龙脑酯相对含量分别为 40.74 和 44.37, 长泰产者为 38.69, 前二者龙脑相对含量仅为 3.81 和 4.67, 而后者达 8.03, 茨烯和 α -蒎烯的含量也有差别。但是三产地春砂仁含量最大的均为乙酸龙脑酯, 其次为樟脑, 建砂仁含量最大的成分为桉叶油醇, 不含乙酸龙脑酯, 其他的特征成分含量少, 从图谱上可以看出有明显差异 (图 1)。

表 4 砂仁挥发油主要化学成分和相对含量
Table 4 Major chemical constituents and comparative contents of *F. amomi* volatile oil (单位: %)

| 编号 | 主要化学成分 | 阳春 砂仁 | 广西 砂仁 | 长泰 春砂仁 | 建砂仁 |
|----|---|----------|----------|-----------|-------|
| 1 | α -蒎烯 | 2.68 | 2.87 | 0.97 | 3.59 |
| 2 | 茨烯 | 7.83 | 8.29 | 4.23 | 0.33 |
| 3 | β -蒎烯 | 0.11 | 0.12 | 0.05 | 0.00 |
| 4 | β -月桂烯 | 3.34 | 2.83 | 2.40 | 0.00 |
| 5 | 柠檬烯 | 8.13 | 6.96 | 6.15 | 0.00 |
| 6 | 芳樟醇 | 0.20 | 0.19 | 0.23 | 0.00 |
| 7 | 樟脑 | 16.87 | 18.33 | 18.99 | 0.20 |
| 8 | 异龙脑 | 0.31 | 0.35 | 1.53 | 0.00 |
| 9 | 龙脑 | 3.81 | 4.67 | 8.03 | 0.00 |
| 10 | 乙酸龙脑酯 | 40.74 | 44.37 | 38.69 | 0.00 |
| 11 | 胡椒烯 | 1.46 | 1.19 | 1.84 | 1.26 |
| 12 | 石竹烯 | 1.09 | 0.83 | 0.99 | 1.89 |
| 13 | α -石竹烯 | 0.22 | 0.22 | 0.22 | 2.97 |
| 14 | 双环大=牛儿烯 | 2.55 | 1.41 | 1.31 | 0.00 |
| 15 | cyclopentene, 3-isopropenyl-5,5-dimethyl- | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 7.07 |
| 16 | β -水芹烯 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.02 |
| 17 | 桉叶油醇 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 39.51 |
| 18 | 松油醇 | 0.12 | 0.15 | 0.02 | 3.66 |
| | 其他成分 | 10.54 | 7.22 | 14.35 | 37.50 |

3 讨 论

3.1 供试 4 种商品砂仁的挥发油含量测定结果显示, 阳春、广西和长泰三地产春砂仁的挥发油含量均大于 3%, 符合 2005 版国家药典规定^[1], 而建砂仁的挥发油含量仅为 1.18%。挥发油是砂仁的主要化学成分^[1], 其含量的高低决定了砂仁的临床

药用价值, 建砂仁俗称“土砂仁”^[11-12], 其挥发油含量及其主要成分与春砂仁存在显著差异, 临床上不宜作药用砂仁。三地产春砂仁性状特征、挥发油含量及主要成分相似, 表明其质量相似, 广西、长泰产砂仁可以考虑作为正品砂仁入药。

3.2 阳春、广西和长泰三产地阳春砂仁均含有砂仁的特征成分^[7-10], 主要成分相似, 含量最大的均为乙酸龙脑酯, 其次为樟脑、柠檬烯和龙脑, 但阳春和广西产春砂仁的乙酸龙脑酯相对含量高于长泰春砂仁, 其龙脑含量约为长泰春砂仁的一半, 茨烯和 α -蒎烯的含量也有较大差异。乙酸龙脑酯、樟脑、龙脑、柠檬烯和茨烯均属于植物次生单萜类化合物及其衍生物^[13], 而次生萜类代谢物的作用主要表现在植物和环境之间的相互作用方面, 如防御食草动物和病原微生物, 吸引传粉动物和播种动物, 作为种间感应化合物参与种间竞争。三产地春砂仁挥发油成分的差别可能由于种植环境的差异产生的。

3.3 运用 GC/MS 技术可以快速鉴别出砂仁的真伪, 长泰春砂仁的挥发油及其特征成分与前人的报道相近^[11-12]。伪品建砂仁的原植物为姜科植物山姜 (*Alpinia japonica* Miq.), 由于种属的差异, 其挥发油的主要成分为桉叶油醇, 与其他品种有显著差异。因此, 今后应加强流通砂仁的质量管理。

3.4 要提高砂仁的产量和提升药效质量, 除了运用传统的良种选育和加强栽培管理手段以外, 还可以应用基因工程技术进行植物萜类代谢工程研究, 这是提高植物萜类产量最有潜力的途径之一。比如在胡椒薄荷 (*Mentha piperita*) 中过量表达 DXR (1-脱氧-D-木酮糖-5-磷酸还原异构酶) 基因, 富含单萜的精油产量增加 40%~60%^[14]; 降低胡椒薄荷中柠檬烯羟化酶基因的表达量, 结果柠檬烯含量提高了 40 倍^[15]。

3.5 福建省长泰县引种阳春砂仁已有百余年的历史^[12], 福建产区的地理和生态条件与广东相近^[16], 春砂仁个大、气香、质优, 且没有 DDT 残留^[17], 是福建传统出口的中药材品种, 主销东南亚和欧美华人聚集区。分析结果表明, 目前福建市场流通的砂仁质量参差不齐, 为了保证商品砂仁的质量, 建议尽快在主产区建立规范化的商品药材种植基地, 药材质量才有一定的稳定性和可靠性。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 [M]. 2005 年版 一部. 北京: 化学工业出版社, 2005: 177.

[2] 陈毓亨, 童玉懿. 我国姜科药用植物研究——1. 砂仁的原植物和生药鉴别 [J]. 中药材科技, 1983 (6): 28.

[3] 赖茂祥, 陈世文, 方鼎, 等. 山姜属伪品砂仁的形态研究 [J]. 中国中药杂志, 1989, 14 (5): 267.

[4] 林级田, 陈新荣, 张建强, 等. 西双版纳阳春砂仁与广东阳春砂仁精油化学成分研究 [J]. 中草药, 1989, 20 (8): 5– 7.

[5] 余竞光, 孙兰, 周立东, 等. 中药砂仁化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1997, 22 (4): 231.

[6] 曾元儿, 胡冬生, 丁平, 等. 砂仁药材质量标准研究 [J]. 中国中药杂志, 1999, 24 (11): 651.

[7] 丁平, 杜景峰, 魏刚, 等. 砂仁与长序砂仁挥发油化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2001, 36 (4): 235– 237.

[8] 魏刚, 尹雪, 何建雄. 阳春砂仁 GC-MS 特征指纹图谱“数字化”信息的构建与应用 [J]. 中成药, 2008, 30 (9): 1256– 1260.

[9] 刘密斯, 汪伟. GC-MS 和 GC/FTIR 联用分析砂仁挥发油的成分 [J]. 中草药, 1997, 28 (4): 202– 204.

[10] 罗天浩, 王兴文, 马治安, 等. 云南引种阳春砂仁的质量与生态环境关系的探讨 [J]. 云南医学院学报, 1992, 15 (4): 4.

[11] 归筱铭, 陈晓亮. 几种福建常用砂仁质量对比的初步研究 [J]. 福建中医药, 1982, 48 (5): 54– 55.

[12] 林炳挥, 吴作平, 孙华香, 等. 闽产三种砂仁的药效研究 [J]. 福建医药杂志, 1987, 9 (3): 30– 31.

[13] 韩军丽, 李振秋, 刘本叶, 等. 植物萜类代谢工程 [J]. 生物工程学报, 2007, 23 (4): 561– 569.

[14] MAHMOUD S S, CROTEAU R. Metabolic engineering of essential oil yield and composition in mint by altering expression of deoxyxylulose phosphate reductoisomerase and menthofuran synthase [J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2001, 98 : 8915 – 8920.

[15] MAHMOUD S S, WILLIAMS M, CROTEAU R. Cosuppression of limonene 3-hydroxylase in peppermint promotes accumulation of limonene in the essential oil [J]. Phytochemistry, 2004, 65: 547– 554.

[16] 张丹雁, 刘军民, 熊清平, 等. 阳春砂资源调查与分析 [J]. 2008, 25 (1): 77– 80.

[17] 陈士林, 魏建和, 韩建萍. 科技创新方能解中药资源难题 [N]. 中国医药报 (2007– 11– 19).

(责任编辑: 林海清)