

基于 GC-MS 法构建不同基原的天然没药和胶质没药指纹图谱及成分分析

曹长鸿¹, 钟文婷¹, 高枫¹, 张英^{1,2,3}, 马志国^{1,2,3}, 曹晖^{1,2,3*}, 吴孟华^{1,2,3*} (1. 暨南大学药学院, 岭南传统中药研究中心, 广州 510632; 2. 曹晖全国名老中医药专家传承工作室, 广州 510632; 3. 国家中药现代化工程技术研究中心岭南资源分中心, 广州 510632)

摘要:目的 采用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)对不同基原来源的天然没药和胶质没药进行成分鉴别及特征图谱的研究。方法 以分子鉴定技术鉴定没药的基原研究为基础,采用 GC-MS 对 10 批次胶质没药和 15 批次天然没药的挥发油成分进行定性分析。同时,通过中药色谱指纹图谱相似度评价系统分别建立天然没药和胶质没药的特征图谱,对不同基原、相同商品类型的没药与其共有模式图进行相似度评价。结果 天然没药的挥发性成分远多于胶质没药,胶质没药主要含有低沸点成分,天然没药则低、高沸点成分兼具,两者挥发油主要成分均为倍半萜类化合物。结论 天然没药和胶质没药特征图谱差异明显,相同商品类型但是基原不同的没药之间挥发性成分无明显差异。天然没药与胶质没药挥发性成分差异明显,没药挥发性成分与商品类型有关,与基原无关。

关键词:天然没药;胶质没药;气相色谱-质谱联用法;特征图谱;基原

doi:10.11669/cpj.2025.03.011 中图分类号:R917;R284.1 文献标志码:A 文章编号:1001-2494(2025)03-0284-06

Construction of Fingerprints and Compositional Analysis of Natural Myrrh and Colloidal Myrrh Based on GC-MS with Different Matrices

CAO Changhong¹, ZHONG Wenting¹, GAO Feng¹, ZHANG Ying^{1,2,3}, MA Zhiguo^{1,2,3}, CAO Hui^{1,2,3*}, WU Menghua^{1,2,3*} (1. Lingnan Research Center of Traditional Chinese Medicines, School of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. National Inheritance Workshop of Famous Elderly Traditional Chinese Medicine Experts of Cao Hui, Guangzhou 510632, China; 3. Lingnan Sub-center of Resources, National Research Center for Modernization of Traditional Chinese Medicines (NRCMM), Guangzhou 510632, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To investigate the components and characteristic chromatograms of natural myrrh and colloidal myrrh from different origins using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **METHODS** Based on the study of molecular identification techniques for determining the botanical origins of myrrh, GC-MS was utilized to conduct a qualitative analysis of the volatile oil components in 10 batches of colloidal myrrh and 15 batches of natural myrrh. Furthermore, the Traditional Chinese Medicine Chromatographic Fingerprint Similarity Evaluation System was used to establish the characteristic chromatograms for natural myrrh and colloidal myrrh, respectively. The similarity between different origins and the same commercial type of myrrh with their common mode chromatograms was evaluated. **RESULTS** Natural myrrh contained significantly more volatile components than colloidal myrrh. Colloidal myrrh primarily consisted of low-boiling-point components, whereas natural myrrh contained both low- and high-boiling-point components. The main components of the volatile oils in both types of myrrh were sesquiterpenes. **CONCLUSION** There are notable differences in the characteristic chromatograms between natural myrrh and colloidal myrrh. However, there are no significant differences in the volatile components between myrrh of the same commercial type but different botanical origins. There are significant differences in the volatile components between natural myrrh and colloidal myrrh. The volatile components of myrrh are related to its commercial type but not to its botanical origin.

KEY WORDS: natural myrrh; colloidal myrrh; GC-MS; characteristic spectrum; origin

橄榄科没药属植物全球共有 150 余种^[1-2], 多为灌木或小乔木, 其广泛分布在非洲和阿拉伯半岛等地区^[3-5]。没药是一种从没药属植物枝干中流出来

的树脂, 有研究^[6-8]证明其含有 2% ~ 8% 的挥发油、23% ~ 40% 的树脂、40% ~ 60% 的树胶, 通常具有芳香气味。在古代埃及, 人们用它制作木乃伊的防腐

基金项目:国家重点研发计划项目资助(2023YFC3504200);国家药典委员会药品标准制订研究课题资助(2020Z003);三种进口树脂药材(血竭、乳香、没药)项目商品规格市场调研与基原的分子鉴定研究项目资助(2023GSMPPA-KL01);全国中药特色技术传承人才培养项目资助(T20234832002)

作者简介:曹长鸿,男,硕士研究生 研究方向:生药质量研究的新技术应用 * 通讯作者:曹晖,男,博士,研究员 研究方向:本草考证、中药鉴定、饮片炮制规范和质量标准研究 Tel:(020)85220010;吴孟华,女,博士,副教授 研究方向:本草考证与生药鉴定,中药质量标准研究 Tel:(020)85220010

剂,更是将没药焚烧以献祭太阳神^[9],在各种宗教场所中,随处可见由各种树脂制成的香,其中就包含了没药^[10]。现代香水生产商常常提取没药的挥发油用来制作名贵香水。除在西方是一种名贵香料以外,没药还是中国传统药物,常用来治疗各种疾病,例如胸痹心痛、胃脘疼痛、痛经经闭^[11]等。《中国药典》2020年版^[11]规定没药为橄榄科植物地丁树(*Commiphora myrrha* Engl.)或哈地丁树(*Commiphora molmol* Engl.)的干燥树脂,分为天然没药和胶质没药两种商品类型。但《美国药典》^[12]、《欧洲药典》^[13]等则认为没药为*C. myrrha*及其同属近缘植物的树脂。本课题组之前的工作已经详细描述了没药的基原差异,但并未对两种没药之间化学成分的差异以及不同基原相同商品类型的没药进行分析。

有研究采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术对天然没药和胶质没药挥发油的成分进行分析,发现两者挥发油主成分完全不同^[14]。没药挥发油化学成分研究集中于萜类成分,尤其是倍半萜类^[15]。但大部分研究只局限于对没药挥发油化学成分的定性研究,《中国药典》2020年版也仅仅是测量了挥发油的含量,并未深入研究化学成分与基原和商品类型之间的关系。不同基原的没药树是否会产生相同

类型的树脂,相同基原的没药树是否会产生不同类型的树脂,仍然未曾得知。因此本研究建立了一种可靠适用于已确定基原的没药样本的GC-MS定性分析方法,同时建立了天然没药和胶质没药的特征图谱,结合分子鉴定结果,评估基原与商品类型之间的关系,为没药的质量标准提供参考,对市售没药的用药安全具有重要意义。

1 材料

1.1 仪器与试剂

Thermo Scientific TRACE 1300型气相色谱仪、Thermo Scientific ISQ-QD质谱仪(美国赛默飞公司);万分之一分析天平(奥豪斯公司);XSR105/A十万分之一天平(瑞士梅特勒-托利多公司)。

正己烷、无水硫酸钠、乙酸乙酯均为分析纯;自制超纯水。

1.2 样品

收集不同基原的15批次天然没药和10批次胶质没药,对收集的25批次没药样本进行分子鉴定,发现胶质没药中J9为*C. edulis* Engl.,天然没药中T2、T15为*C. myrrha* Engl.,其余样本均为*C. gileadensis* C. Chr.。样本信息见表1。

表1 天然没药与胶质没药样本信息

Tab. 1 Sample information on natural and colloidal myrrh

Sample No.	Origin (in Chinese)	Collection point (in Chinese)	Collection time	Species
J1	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
J2	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
J3	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
J4	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
J5	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
J6	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
J7	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
J8	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
J9	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora edulis</i> Engl.
J10	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
T1	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
T2	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora myrrha</i> Engl.
T3	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
T4	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
T5	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
T6	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
T7	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
T8	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
T9	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
T10	Kenya(肯尼亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
T11	Kenya(肯尼亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
T12	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
T13	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
T14	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora gileadensis</i> C. Chr.
T15	Ethiopia(埃塞俄比亚)	Guangzhou markets(广州市场)	2023. 04	<i>Commiphora myrrha</i> Engl.

2 方法与结果

2.1 GC-MS 条件

Agilent HP-5 ms 色谱柱(250 μm \times 30 m, 0.25 μm), 载气为 He, 流量为 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量为 1 μL , 分流比为 50:1, 传输线温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 程序升温, 初始温度为 60 $^{\circ}\text{C}$, 保留 1 min; 以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 100 $^{\circ}\text{C}$, 保留 1 min; 以 2 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 130 $^{\circ}\text{C}$, 保留 3 min; 以 2 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$, 保留 2 min。电离方式为 EI, 离子源温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 电子能量为 70 eV, 溶剂延迟 5 min, 全扫描数据采集模式。

2.2 供试品溶液的制备

取天然没药和胶质没药样本适量, 敲碎为 5 mm 左右的均匀小块。精密称取各样本 10 g, 置于 500 mL 圆底烧瓶中, 加蒸馏水 200 mL, 连接挥发油测定器及回流冷凝管, 2 mL 正己烷富集, 加热并保持微沸 5 h 后, 用正己烷分次洗涤测定器及冷凝管, 转入同一量瓶中, 用正己烷定容至刻度, 过 0.22 μm 滤膜, 即得供试品溶液, 冷藏待用。

2.3 方法学考察

2.3.1 精密度实验 精密吸取“2.2”项下天然没药溶液(T4)和胶质没药溶液(J4)各 1 μL , 按照“2.1”项下色谱条件, 连续进样 6 次, 计算胶质没药和天然没药中各成分与对照峰的比值的相对标准偏差(RSD)。胶质没药中各成分的 RSD 值均小于 2%, 天然没药各成分的 RSD 均小于 9%, 表明仪器精密度良好。

2.3.2 稳定性试验 各精密称取胶质没药(J4)和天然没药(T4) 10 g, 按“2.2”项下条件制备供试品溶液, 分别于 0、4、8、12、16、20、24 h 按“2.1”项下色谱条件进样测定, 分别计算胶质没药和天然没药各成分峰与对照峰的比值的 RSD。胶质没药中各成分的 RSD 值均小于 9%, 天然没药各成分的 RSD 均小于 8%, 表明 24 h 内供试品溶液稳定性良好。

2.3.3 重复性实验 各取胶质没药(J4)和天然没药(T4)样品各 6 份, 按“2.2”项下条件制备供试品溶液, 按“2.1”项下色谱条件进样测定。分别计算胶质没药和天然没药各成分峰与对照峰的比值的 RSD。胶质没药中各成分的 RSD 值均小于 8%, 天然没药各成分的 RSD 均小于 8%, 表明该方法重复性良好。

2.4 天然没药和胶质没药挥发油成分分析

按“2.1”项下 GC-MS 条件对所有样品进行分析, 天然没药和胶质没药的总离子流图见图 1。经 NIST MS 数据库匹配并参考相关文献对检出成分进行定性, 利用峰面积归一化法计算各挥发性成分的

相对含量, 并对鉴定出的所有挥发性组分进行分类, 结果见表 2~3。

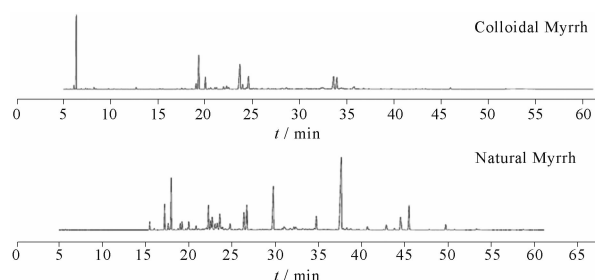


图 1 胶质没药和天然没药的总离子流图

Fig. 1 Total ion flow diagram of natural and colloidal myrrh

由图 1 可知, 天然没药样品中挥发油成分峰比胶质没药样品中更多, 两者在成分上差异明显。天然没药成分保留时间多位于 15~40 min, 胶质没药成分保留时间多位于 5~35 min。表明胶质没药含低沸点成分为主, 天然没药兼有低沸点成分与较高沸点成分。

由表 2~3 得知, 天然没药挥发油中共检测出 35 个化合物, 其中含量较高的是大根香叶烯 D(germacrene D) 和表蓬莪术烯酮(epicurzerenone); 胶质没药挥发油中共检测出 12 个化合物, 其中含量较高的是反式- β -罗勒烯(trans- β -ocimene) 和 α -红没药烯(α -bisabolene)。所有天然没药和胶质没药中都检测出了大根香叶烯 D(germacrene D)。两者挥发油主要成分均为倍半萜类化合物。两者所含成分差异较大, 区别明显。

2.5 特征图谱的建立及特征峰的鉴定

将所有批次的天然没药和胶质没药的 GC-MS 检测数据导入《中药指纹图谱相似度评价系统》(2012 年版) 软件, 得到胶质没药和天然没药的特征图谱和共有模式图谱, 见图 2~3。分别选择天然没药和胶质没药样品挥发油成分中分离度较好, 含量较高的峰为特征峰, 可知天然没药特征峰为 16 个, 胶质没药特征峰为 10 个, 天然没药 A7 号特征峰和胶质没药 B6 号特征峰鉴定为共有峰, 为大根香叶烯 D。通过质谱数据库 NIST MS 检索并与对照品比对后指认, 鉴定结果见表 4~5。

2.6 不同基原没药特征图谱比较

分别将胶质没药 J9 与胶质没药共有模式图做对比, 天然没药 T2、T15 与天然没药共有模式图做对比, 见图 4~5, 不同没药与其对应商品类型的共有模式图无明显差异, 相似度结果见表 6。胶质没药 J9 与胶质没药共有模式图的相似度为 0.993,

表2 天然没药挥发性成分种类及相对含量

Tab. 2 Types and relative contents of volatile components of natural myrrh

No.	Retention index(RI)	t/min	Compound	Molecular formula	Relative percentage/%
1	1 339	15. 37	δ -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	6. 16
2	1 351	15. 87	α -Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	0. 27
3	1 376	17. 06	α -Copaene	C ₁₅ H ₂₄	3. 95
4	1 385	17. 48	β -Bourbonene	C ₁₅ H ₂₄	3. 5
5	1 392	17. 81	β -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	4. 26
6	1 408	18. 61	α -Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	0. 52
7	1 417	19	β -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	1. 4
8	1 428	19. 52	β -Copaene	C ₁₅ H ₂₄	0. 82
9	1 442	20. 25	Isogermacrene D	C ₁₅ H ₂₄	0. 67
10	1 451	20. 69	α -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0. 54
11	1 470	21. 67	(4 <i>R</i> ,4 <i>aS</i> ,6 <i>S</i>)-4,4a-Dimethyl-6-(prop-1-en-2-yl)-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalene	C ₁₅ H ₂₄	0. 67
12	1 474	21. 89	γ -Muurolene	C ₁₅ H ₂₄	0. 44
13	1 478	22. 14	Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	6. 17
14	1 483	22. 38	β -Selinene	C ₁₅ H ₂₄	1. 12
15	1 486	22. 55	γ -Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	1. 18
16	1 491	22. 86	α -Selinene	C ₁₅ H ₂₄	0. 71
17	1 494	23. 04	Curzerene	C ₁₅ H ₂₀ O	2. 18
18	1 522	24. 6	δ -Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	1. 13
19	1 549	26. 17	Elemol	C ₁₅ H ₂₆ O	1. 36
20	1 554	26. 51	Germacrene B	C ₁₅ H ₂₄	1. 9
21	1 603	29. 66	Epicurzerenone	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	7. 65
22	1 623	30. 76	Furanoedesma-1,3-diene	C ₁₅ H ₁₈ O	9. 49
23	1 629	31. 12	Lindestrene	C ₁₅ H ₁₈ O	4. 29
24	1 637	31. 59	T-Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 82
25	1 688	34. 62	Germacrene	C ₁₅ H ₂₂ O	1. 31
26	1 716	36. 22	(<i>R</i> ,5 <i>E</i> ,9 <i>E</i>)-8-Methoxy-3,6,10-trimethyl-4,7,8,11-tetrahydrocyclodeca[b]furan	C ₁₆ H ₂₂ O ₂	1. 53
27	1 737	37. 36	Hydroxypentanoic acid	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	3. 66
28	1 751	38. 11	Furanodienon	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	0. 53
29	1 794	40. 52	Isofuranodienone	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	1. 21
30	1 837	42. 75	Dihydroxyrocuzerenone	C ₁₅ H ₁₈ O	0. 97
31	1 855	43. 67	Zederone	C ₁₅ H ₁₈ O ₃	0. 74
32	1 869	44. 39	2-Hydroxy-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohepta-2,4,6-trien-1-one	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	2. 16
33	1 887	45. 36	(3 <i>aS</i> ,5 <i>S</i> ,8 <i>S</i>)-3a-Hydroxy-1,5,8-trimethyl-4,5,8,9-tetrahydronaphtho[2,1-b]furan-2,6(3 <i>aH</i> ,7 <i>H</i>)-dione	C ₁₅ H ₁₈ O ₄	3. 64
34	1 973	49. 62	Paraxylene	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₃	1
35	1 981	49. 99	2-Isopropenyl-2,3-dihydrofuro[3,2-g]chromen-7-one	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	0. 23

表3 胶质没药挥发性成分种类及相对含量

Tab. 3 Types and relative contents of volatile components of colloidal myrrh

No.	RI	t/min	Compound	Molecular formula	Relative percentage/%
1	1 035	6. 03	<i>cis</i> - β -Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	1. 82
2	1 049	6. 29	<i>trans</i> - β -Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	42. 76
3	1 416	18. 97	<i>cis</i> - α -Bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	1. 59
4	1 421	19. 19	α -Santalene	C ₁₅ H ₂₄	9. 41
5	1 436	19. 95	<i>trans</i> - α -Bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	4. 22
6	1 479	22. 19	Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	2. 78
7	1 503	23. 51	α -Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	9. 78
8	1 509	23. 85	β -Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	1. 78
9	1 519	24. 44	Teresantalol	C ₁₀ H ₁₆ O	2. 73
10	1 649	32. 26	4(15),5,10(14)-Germacatrien-1-ol	C ₁₅ H ₂₄ O	0. 58
11	1 669	33. 48	(<i>Z</i>)-Sesquisabinene hydrate	C ₁₅ H ₂₆ O	2. 45
12	1 675	33. 83	(<i>E</i>)-5-((1 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,6 <i>S</i>)-2,3-Dimethyltricyclo[2.2.1.0 _{2,6}]heptan-3-yl)-2-methylpent-2-enal	C ₁₅ H ₂₂ O	0. 8

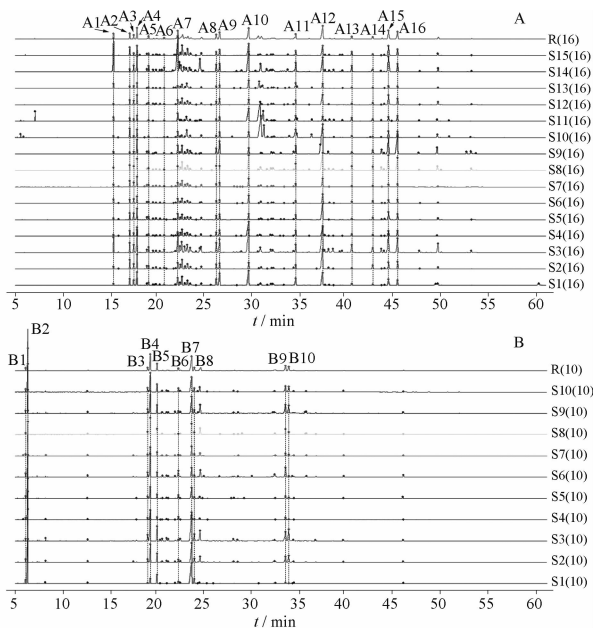


图2~4中峰A1~A16同表4中A1~A16;图2~3,5中峰B1~B10同表5中B1~B10。

Peaks A1 - A16 in Fig. 2 - 4 are the same as A1 - A16 in Tab. 4; Peaks B1 - B10 in Fig. 2 - 3 and Fig. 5 are the same as B1 - B10 in Tab. 5.

图2 天然没药(A)与胶质没药(B)的气相色谱-质谱联用(GC-MS)特征图谱

Fig. 2 Characterization of GC-MS of natural myrrh(A) and colloidal myrrh(B)

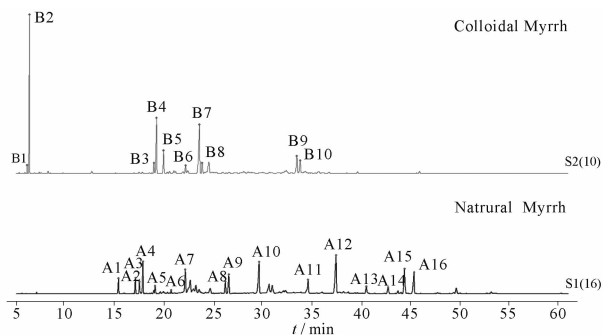


图3 天然没药与胶质没药的GC-MS特征图谱共有模式图

Fig. 3 Shared pattern of GC-MS characterization of natural myrrh and colloidal myrrh

天然没药 T2、T15 与天然没药共有模式图的相似度均为 0.960,表明没药挥发性成分与商品类型有关,但是与基原无关。

3 讨论

本研究先对 25 批没药进行 DNA 分子鉴定,其中胶质没药 J9 经分子鉴定为 *C. edulis* Engl.,天然没药 T2、T15 鉴定为 *C. myrrha* Engl.。通过采用 GC-MS法对 10 批次胶质没药和 15 批次天然没药

表4 天然没药特征图谱特征峰的指认结果

Tab. 4 Results of identification of characteristic peaks of natural myrrh profiles

Peak No.	Compound	t/min
A1	δ -Elemene	15.37
A2	α -Copaene	17.14
A3	β -Bourbonene	17.48
A4	β -Elemene	18.81
A5	β -Caryophyllene	19.15
A6	α -Caryophyllene	20.69
A7	Germacrene D	22.14
A8	Elemol	26.17
A9	Germacrene B	26.63
A10	Epicurzerenone	29.66
A11	Germacrene	34.62
A12	Hydroxypentanoic acid	37.36
A13	Isofuranodienone	40.52
A14	Dihydropyrocuzerenone	42.75
A15	2-Hydroxy-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohepta-2,4,6-trien-1-one	44.39
A16	(3 <i>aS</i> ,5 <i>S</i> ,8 <i>S</i>)-3 <i>a</i> -Hydroxy-1,5,8-trimethyl-4,5,8,9-tetrahydronaphtho[2,1- <i>b</i>]furan-2,6(3 <i>aH</i> ,7 <i>H</i>)-dione	45.36

表5 胶质没药特征图谱特征峰的指认结果

Tab. 5 Results of identification of characteristic peaks of colloidal myrrh profiles

Peak No.	Compound	t/min
B1	<i>cis</i> - β -Ocimene	6.03
B2	<i>trans</i> - β -Ocimene	6.29
B3	<i>cis</i> - α -Bergamotene	18.97
B4	α -Santalene	19.19
B5	<i>trans</i> - α -Bergamotene	19.95
B6	Germacrene D	22.19
B7	α -Bisabolene	23.51
B8	β -Bisabolene	23.85
B9	(<i>Z</i>)-Sesquisabinene hydrate	33.48
B10	(<i>E</i>)-5-((1 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,6 <i>S</i>)-2,3-Dimethyltricyclo[2.2.1.02,6]heptan-3-yl)-2-methylpent-2-enal	33.83

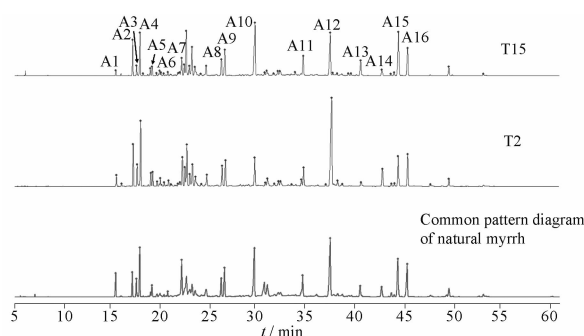


图4 天然没药 T2、T15 的 GC-MS 特征图谱与天然没药共有模式图对比

Fig. 4 Comparison of GC-MS characterization profiles of T2 and T15 with the natural myrrh shared pattern map

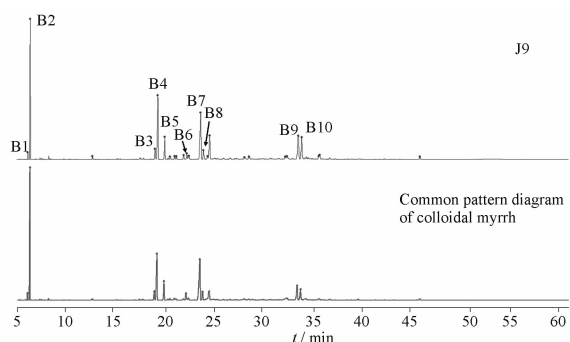


图5 胶质没药 J9 的 GC-MS 特征图谱与胶质没药共有模式图对比

Fig. 5 Comparison of the GC-MS characterization profile of J9 with that of the colloidal myrrh common mode map

表6 胶质没药 J9 与天然没药 T2、T15 与各自 GC-MS 特征图谱共有模式图相似度

Tab. 6 Similarity of shared mode maps of J9 and T2, T15 with their respective GC-MS characterization profiles

No.	Sample No.	Similarity
1	J9	0.993
2	T2	0.960
3	T15	0.960

进行挥发性成分的分析,天然没药挥发性成分远多于胶质没药,天然没药指认成分为 35 个,胶质没药为 12 个,两者在成分上差异明显。胶质没药含低沸点成分为主,天然没药兼有低沸点成分与较高沸点成分。两者挥发油成分中倍半萜含量最高。使用《中药指纹图谱相似度评价系统》(2012 年版)软件分别构建天然没药和胶质没药的 GC-MS 特征图谱,选择分离度较好,含量较高的峰为特征峰。天然没药特征峰为 16 个,胶质没药特征峰为 10 个,两者共有峰仅 1 个,为大根香叶烯 D。

《中国药典》2020 年版规定没药分为天然没药和胶质没药两种类型,但并未详细说明两种没药的化学成分差异,也并未解释商品类型与基原之间的关系。根据分子鉴定结果,将胶质没药 J9 与胶质没药共有模式图对比,相似度为 0.993;天然没药 T2、T15 与天然没药共有模式图对比,相似度均为 0.960。表明没药挥发性成分很可能只与商品类型

有关,与基原无关,并且商品类型与基原无关。没药为常用进口中药材,国内未见种植,关于没药的产地、采收、加工等信息国内研究甚少,也不清楚没药为何分为天然没药和胶质没药。本研究结果可为天然没药和胶质没药的化学成分差异提供参考数据,也为基原与商品类型的联系提供一些建议。建议《中国药典》增加没药化学成分的研究,厘清没药基原与商品类型的关系。

REFERENCES

- [1] THULIN M. *Flora of Somalis*: Vol 2 [M]. Britain: Royal Botanic Gardens Kew, 2000:187-228.
- [2] DEKEBO A, DAGNE E, STERNER O. Furanosesquiterpenes from *Commiphora sphaerocarpa* and related adulterants of true myrrh [J]. *Fitoterapia*, 2002, 73 (1): 48-55.
- [3] HAMM S, BLETON J, TCHAPLA A. Headspace solid phase microextraction for screening for the presence of resins in Egyptian archaeological samples [J]. *J Sep Sci*, 2004, 27 (3): 235-243.
- [4] BEENTJE H J. Kenya Trees, *Shrubs and Lians* [M]. Kenya: National Museums of Kenya, 1994:381-403.
- [5] DEMISSEW S. A description of some essential oil bearing plants in Ethiopia and their indigenous uses [J]. *J Essent oil Res*, 1993, 5 (5): 465-479.
- [6] MAHR D. *Commiphora*; an introduction to the genus; part 1: distribution, taxonomy, and biology [J]. *Cactus Succulent J*, 2012, 84 (3): 140-154.
- [7] MASSOUD A, MASSOUD A, SALAMA O, et al. Preliminary study of therapeutic efficacy of a new fasciolocidal drug derived from *Commiphora molmol* (myrrh). [J]. *Am J Trop Med Hyg*, 2001, 65 (2): 96-99.
- [8] HANUŠ L O, ŘEZANKA T, DEMBITSKY V M, et al. Myrrh-commiphora chemistry [J]. *Biomed Papers*, 2005, 149 (1): 3-28.
- [9] SAEED M A, SABIR A W. Antibacterial activities of some constituents from oleo-gum-resin of *Commiphora mukul* [J]. *Fitoterapia*, 2004, 75 (2): 204-208.
- [10] MOLDENKE H N. The economic plants of the Bible [J]. *Econ Bot*, 1954, 8 (2): 152-163.
- [11] *Ch. P* (2020) Vol I (中国药典 2020 年版. 一部) [S]. 2020: 193-194.
- [12] *USP* 35 [S]. 2017:5259-5260.
- [13] *EP* 9 [S]. 2016:1446-1447.
- [14] TIAN J G, SHI S M. Study on the volatile oil components of imported natural myrrh and colloidal myrrh [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1996 (4): 235-237, 256.
- [15] BAŞER K H C, DEMIRCI B, DEKEBO A, et al. Essential oils of some *Boswellia* spp., Myrrh and *Opopanax* [J]. *Flavour Frag J*, 2003, 18 (2): 153-156.

(收稿日期:2024-07-30)