

# 八角茴香与其伪品莽草的红外光谱三级鉴定研究

周晶<sup>1,3</sup>, 孙建云<sup>1</sup>, 徐胜艳<sup>2</sup>, 周群<sup>3</sup>, 孙素琴<sup>3\*</sup>

1. 甘肃省疾病预防控制中心, 甘肃 兰州 730000
2. 哈尔滨商业大学药学院, 黑龙江 哈尔滨 150076
3. 清华大学化学系, 北京 100084

**摘要** 采用红外光谱三级鉴定的方法区分和鉴别了八角茴香及其伪品莽草。红外光谱三级鉴定即依次采用一维红外光谱、二阶导数谱和二维相关红外光谱, 分辨率逐渐提高, 谱图的差别也进一步放大。一维谱图中, 两者整体峰形比较相似, 但在  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  附近八角茴香只出现一个特征峰  $3\ 392\ \text{cm}^{-1}$ , 而莽草则出现  $3\ 482$  和  $3\ 387\ \text{cm}^{-1}$  两个特征峰。二阶导数谱在  $850\sim 1\ 180\ \text{cm}^{-1}$  波段八角茴香的几个强峰峰强相对比较接近, 其中  $1\ 015\ \text{cm}^{-1}$  为图中最强峰, 而莽草的最强峰在  $1\ 070\ \text{cm}^{-1}$  附近; 在  $1\ 180\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$  波段八角茴香在  $1\ 469, 1\ 454, 1\ 442\ \text{cm}^{-1}$  附近的 3 个特征峰峰强明显强于  $1\ 292, 1\ 276, 1\ 266\ \text{cm}^{-1}$  附近的特征峰, 而莽草则刚好相反。二维相关红外光谱中差异更明显,  $850\sim 1\ 165\ \text{cm}^{-1}$  波段八角茴香在主对角线上的自动峰较强峰出现在  $1\ 153$  和  $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ , 而莽草峰强较强的自动峰出现在  $911$  和  $878\ \text{cm}^{-1}$ ;  $1\ 165\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$  波段八角茴香呈现 2 个自动峰, 而莽草则出现 5 个自动峰。可见红外三级鉴定方法是一种快速有效的鉴定中药材的方法。

**关键词** 八角茴香和莽草; 红外光谱; 二阶导数谱; 二维相关红外光谱

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2864-04

## 引言

八角茴香为木兰科植物八角 *Illicium vatum* Hook. f. 的干燥成熟果实, 具有温阳散寒、理气止痛的功能<sup>[1]</sup>。除药用外还广泛作为调味香料。其干燥果实中含有芳香油约 5%~8%、脂肪油约 22% 以及蛋白质、树脂等, 为我国的特产香辛料和中药, 也是居家必备的调料。由于八角茴香近年来市场供应比较紧俏, 一些不法分子常用伪品充当八角茴香。莽草为木兰科植物莽草 *Illicium lanceolatum* A. C. Smith 的干燥根, 八角茴香的伪品, 有毒性, 其果实形状与八角茴香非常相似, 极易混淆, 因此, 建立一种快速、可靠、方便的鉴别方法尤为重要<sup>[2, 3]</sup>。

不同物质其红外谱图中的吸收峰峰位、峰形及相对峰强亦不同, 均有其各自的宏观指纹特征<sup>[4]</sup>。红外光谱三级鉴定法即依次采用红外光谱、二阶导数谱、二维红外相关光谱对物质进行分析, 三者分辨率依次增大, 可将各物质间谱图差别逐渐放大<sup>[5, 6]</sup>。该方法方便、快速, 并且不破坏药材的完整性<sup>[7-13]</sup>, 本文采用此方法对八角茴香及其伪品进行了分析与

鉴定。

## 1 实验部分

### 1.1 样品来源及样品制备

八角茴香和莽草均由辽宁省药检所提供。将八角茴香和莽草分别采用 KBr 压片法, 测定红外光谱图。然后通过程序控制升温, 从  $50\sim 120\ ^\circ\text{C}$  每隔  $10\ ^\circ\text{C}$  进行原位实时扫描红外谱图, 获得动态光谱集。

### 1.2 仪器条件

傅里叶变换红外光谱仪为 Perkin Elmer 公司的 Spectrum GX 型光谱仪, DTGX 检测器。光谱分辨率  $4\ \text{cm}^{-1}$ , 测量范围  $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ , 扫描信号累加 16 次。变温附件为 Love Control 公司的 Portable Controller 可编程控制单元 (50-886 型), 控温范围  $50\sim 120\ ^\circ\text{C}$ 。

### 1.3 数据处理

二阶导数谱: Perkin Elmer 公司 Spectrum v3.02 操作软件, 平滑点数为 13。二维红外相关光谱: 清华大学分析中心红外光谱组自行设计的二维相关分析软件。

收稿日期: 2007-05-10, 修订日期: 2007-08-20

基金项目: 科技部“十五”重大科技攻关项目和“重大技术标准研究”专项基金课题项目 (2002BA906A29-4) 资助

作者简介: 周晶, 1964 年生, 甘肃省疾病预防控制中心副主任检验师 \* 通讯联系人 e-mail: sunsq@chem.tsinghua.edu.cn

## 2 结果与讨论

### 2.1 八角茴香与莽草的红外光谱比较

从图 1 可看到八角茴香和莽草的红外光谱图整体峰形比较相似, 仔细观察可发现二者的出峰位置不尽相同。首先, 在  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  附近八角茴香只出现一个特征峰  $3\ 392\ \text{cm}^{-1}$ , 而莽草则出现  $3\ 482$  和  $3\ 387\ \text{cm}^{-1}$  两个特征峰; 其次, 八角茴香在  $1\ 611\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰在莽草中则位移到  $1\ 647\ \text{cm}^{-1}$  处, 并且峰形也发生了明显的变化; 另外八角茴香在  $1\ 248\ \text{cm}^{-1}$  附近只有一个较宽钝的特征峰, 莽草在此处呈现出一系列的锯齿状特征峰; 此外, 图中阴影部分所示 C—O 键特征峰区域, 八角茴香最强峰为  $1\ 059\ \text{cm}^{-1}$ , 且峰形比较平滑, 莽草最强特征峰为  $1\ 070\ \text{cm}^{-1}$ , 而该峰周围有几个锯齿状的小峰。由一维红外谱图可看出八角茴香与其伪品莽草的谱图差异还是比较明显的。

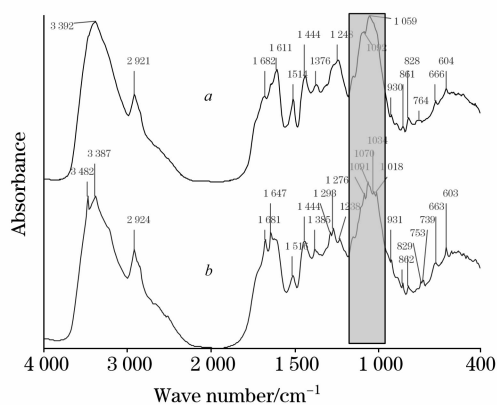


Fig. 1 FTIR spectra of *Illicium vatum* Hook. f. (a) and *Illicium lanceolatum* A. C. Smith (b)

### 2.2 八角茴香与莽草的二阶导数谱比较

二阶导数谱图的分辨率明显提高, 可进一步放大红外谱图上微小的差别, 给出我们更多的信息。图 2(a) 图为  $850\sim 1\ 180\ \text{cm}^{-1}$  波段的二阶导数谱, 纵观此图可发现八角茴香和莽草在该波段特征峰的出峰位置十分相近, 差别主要在峰强与峰形上。八角茴香的几个强峰峰强相对比较接近, 其中  $1\ 015\ \text{cm}^{-1}$  为图中最强峰, 而莽草的最强峰在  $1\ 070\ \text{cm}^{-1}$  附近; 另外, 八角茴香的  $1\ 161\ \text{cm}^{-1}$  附近特征峰峰形比较尖锐, 且峰强也较强, 莽草此峰位移至  $1\ 163\ \text{cm}^{-1}$ , 且峰形较宽, 峰强也相对较弱;  $1\ 015\sim 928\ \text{cm}^{-1}$  这一波段二者峰形差别也较大, 八角茴香在该波段呈现不规则的锯齿峰, 而莽草在该波段有两处较弱的峰  $987$  和  $945\ \text{cm}^{-1}$ 。图 2(b) 所示  $1\ 180\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$  波段的二阶导数谱中, 二者各强特征峰的出峰位置也很相近。不同的是八角茴香在  $1\ 469, 1\ 454, 1\ 442\ \text{cm}^{-1}$  附近的 3 个特征峰峰强明显强于  $1\ 292, 1\ 276, 1\ 266\ \text{cm}^{-1}$  附近的特征峰, 而莽草则刚好相反, 在  $1\ 468, 1\ 454, 1\ 444\ \text{cm}^{-1}$  附近的 3 个特征峰峰强明显弱于  $1\ 295, 1\ 276, 1\ 267\ \text{cm}^{-1}$  附近的特征峰。此外, 图中阴影部分所示的区域八角茴香最强峰为  $1\ 374\ \text{cm}^{-1}$ , 而莽草最强峰为  $1\ 386\ \text{cm}^{-1}$ , 并且

两者在该区域的峰形差别也很大。由此可见, 通过二阶导数谱图将八角茴香和莽草的差别放大后, 二者还是很容易区分的。

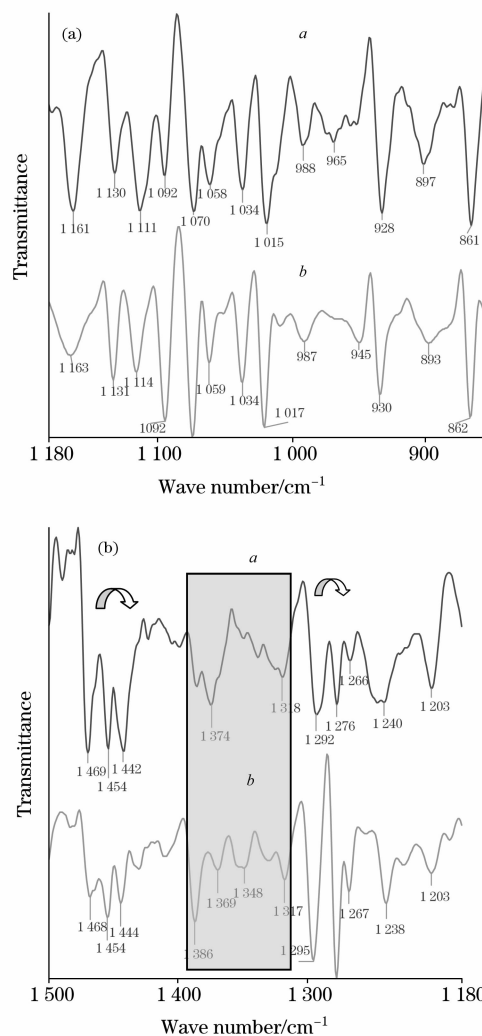


Fig. 2 Secondary derivative spectra of *Illicium vatum* Hook. f. (a) and *Illicium lanceolatum* A. C. Smith (b), left  $850\sim 1\ 180\ \text{cm}^{-1}$ , right  $1\ 180\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$

### 2.3 八角茴香与莽草的二维红外相关光谱比较

#### 2.3.1 在 $850\sim 1\ 165\ \text{cm}^{-1}$ 波段的二维相关红外光谱分析

纵观八角茴香和莽草在该波段的二维红外相关谱图可看出两者的差别还是极为明显的。谱图中八角茴香和莽草自动峰与交叉峰的出峰位置基本相同, 但峰强的差别比较大。首先, 八角茴香在主对角线上的自动峰较强峰出现在  $1\ 153$  和  $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ , 而莽草在该波数也呈现了自动峰, 但强度相对较弱, 峰强较强的自动峰出现在  $911$  和  $878\ \text{cm}^{-1}$ ; 其次, 从交叉峰上来看, 莽草的交叉峰数目较多且强度多数较大, 而八角茴香的交叉峰数目相对莽草减少且强度也比较小。

#### 2.3.2 在 $1\ 165\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 波段的二维相关红外光谱分析

在这一波段的二维相关红外光谱中, 八角茴香有两个明显的自动峰, 分别在  $1\ 195$  和  $1\ 495\ \text{cm}^{-1}$ , 且两个自动峰的

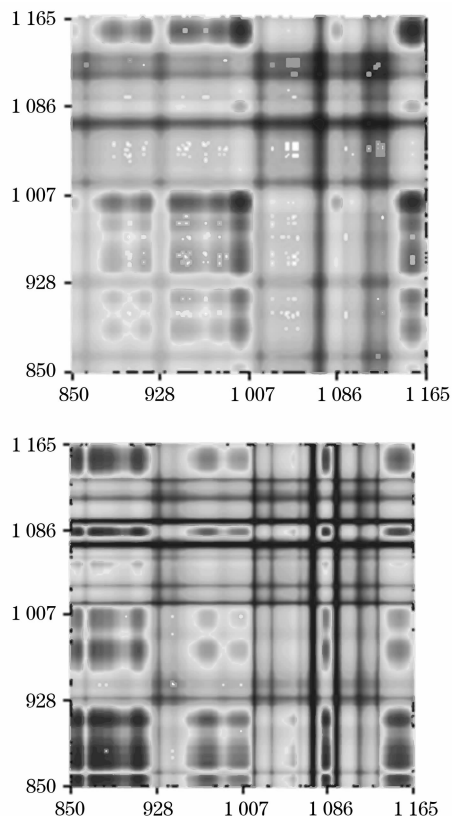


Fig. 3 2D-IR correlation spectra of *Illicium vatum* Hook. f. (a) and *Illicium lanceolatum* A. C. Smith (b)

强度都比较大,另外可以看到这两个自动峰的交叉峰均为负峰;莽草主对角线上出现五个自动峰,除了和八角茴香相同位置的  $1\ 195$  和  $1\ 495\ \text{cm}^{-1}$  外,还有  $1\ 263$ ,  $1\ 277$  和  $1\ 295\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 495\ \text{cm}^{-1}$  处的自动峰强度和八角茴香的峰强相当,但  $1\ 195\ \text{cm}^{-1}$  处的自动峰强度要弱于八角茴香,此外,除  $1\ 195$  和  $1\ 263\ \text{cm}^{-1}$  同各峰的交叉峰均为负峰外,其他各峰间的交叉峰均为正峰。

### 3 结 论

通过对八角茴香和莽草的一维谱图,二阶导数谱图及二维红外相关谱图的比较分析,二者的差异逐渐被放大。一维谱图尽管两者相似度较高,但是通过比较二者 C—O 键特征

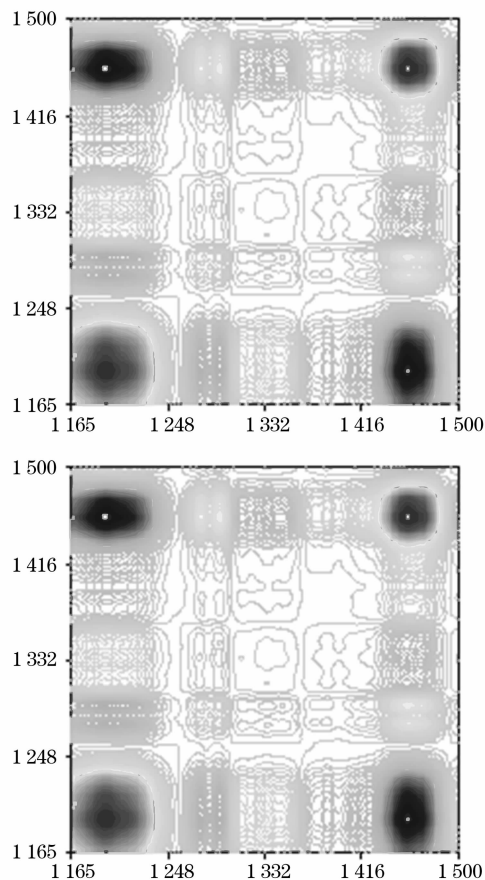


Fig. 4 2D-IR correlation spectra of *Illicium vatum* Hook. f. (a) and *Illicium lanceolatum* A. C. Smith (b)

峰区域的峰形以及莽草在  $3\ 482\ \text{cm}^{-1}$  处有一特征峰而八角茴香则没有等差别仍可将两者区分开来。二阶导数谱在  $850\sim 1\ 180\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 180\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$  两个波段八角茴香和莽草的峰形差别比较大,通过比较两个波段的峰形即可将二者区分开来。在二维红外相关谱图中,两者的差别被进一步放大,  $850\sim 1\ 165\ \text{cm}^{-1}$  波段八角茴香在主对角线上的自动峰较强峰出现在  $1\ 153$  和  $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ , 而莽草峰强较强的自动峰出现在  $911$  和  $878\ \text{cm}^{-1}$ ;  $1\ 165\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$  波段八角茴香呈现 2 个自动峰,而莽草则出现 5 个自动峰。由此可见,通过红外三级鉴定法可以快速方便的区分鉴别八角茴香和莽草,并且表现分辨率逐渐提高。

### 参 考 文 献

- [1] Committee of National Pharmacopoeia(国家药典委员会编). Pharmacopoeia of People's Republic of China(中国药典). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2005. 4.
- [2] WANG Qin, JIANG Lin, WEN Qi-biao(王 琴, 蒋 林, 温其标). China Condiment(中国调味品), 2005, (5): 18.
- [3] PAN Yan-li, ZHANG Gui-jun, SUN Su-qin(潘艳丽, 张贵君, 孙素琴). Chinese Traditional Patent Medicine(中成药), 2006, 28(2): 172.
- [4] SUN Su-qin, ZHOU Qun, QIN Zhu(孙素琴, 周 群, 秦 竹). Atlas of Two-Dimensional Correlation Infrared Spectroscopy for Traditional Chinese Medicine Identification(中药二维相关红外光谱鉴定图集). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2003.

- [ 5 ] YU Lu, SUN Su-qin, ZHOU Qun, et al(郁露, 孙素琴, 周群, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(12): 2181.
- [ 6 ] WU Jing, SUN Su-qin, ZHOU Qun, et al(吴婧, 孙素琴, 周群, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(8): 1535.
- [ 7 ] SUN Su-qin, ZHOU Qun, YU Jian-yuan, et al(孙素琴, 周群, 郁鉴源, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 199.
- [ 8 ] AYIGULI Tashi, ZHOU Qun, DONG Xiao-ou, et al(阿依古丽·塔西, 周群, 董晓鸥, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1238.
- [ 9 ] DENG Yue-e, SUN Su-qin, ZHOU Qun, et al(邓月娥, 孙素琴, 周群, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1242.
- [ 10 ] ZHOU Qun, SUN Su-qin, LENG Hi-win(周群, 孙素琴, 梁曦云). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3): 509.
- [ 11 ] NIE Bo, ZHANG Gui-jun, SUN Su-qin, et al(聂波, 张贵君, 孙素琴, 等). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材), 2006, 29(4): 323.
- [ 12 ] ZHOU Xin, SUN Su-qin, HUANG Qing-hua(周欣, 孙素琴, 黄庆华). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(12): 2453.
- [ 13 ] HAO Chao-yun, CHENG Cun-gui, LIU Peng(郝朝运, 程存归, 刘鹏). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 38.

## Study on the Identification of *Illicium Vatum Hook. f.* and *Illicium Lanceolatum A. C. Smith* by Multi-Steps Infrared Macro-Fingerprint Method

ZHOU Jing<sup>1, 3</sup>, SUN Jian-yun<sup>1</sup>, XU Sheng-yan<sup>2</sup>, ZHOU Qun<sup>3</sup>, SUN Su-qin<sup>3\*</sup>

1. Gansu Center for Disease Control and Prevention, Lanzhou 730000, China

2. Pharmic College of Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China

3. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

**Abstract** *Illicium vatum Hook. f.* and its counterfeit *Illicium lanceolatum A. C. Smith* can be discriminated and identified by using multi-steps infrared macro-fingerprint method. The method combines three steps: general infrared spectroscopy (FTIR), secondary derivative spectroscopy and two dimensional correlation infrared spectroscopy (2D-IR). The resolution is getting higher and higher and the differences of spectra are magnified farther. The holistic shape of peaks is similar in the FTIR spectra of *Illicium vatum Hook. f.* and *Illicium lanceolatum A. C. Smith*, but the spectra of *Illicium vatum Hook. f.* show only one characteristic peak at  $3\ 392\ \text{cm}^{-1}$ , while the spectra of *Illicium lanceolatum A. C. Smith* show two characteristic peaks at  $3\ 482$  and  $3\ 387\ \text{cm}^{-1}$ , respectively. Observing their secondary derivative spectra, in the range of  $850\text{--}1\ 180\ \text{cm}^{-1}$  the strongest peak of *Illicium vatum Hook. f.* is at  $1\ 015\ \text{cm}^{-1}$  and the intensity of other strong peaks is similar. However, the strongest peak of *Illicium lanceolatum A. C. Smith* is at  $1\ 070\ \text{cm}^{-1}$ . In  $1\ 180\text{--}1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ , the intensity of peaks at  $1\ 469$ ,  $1\ 454$  and  $1\ 442\ \text{cm}^{-1}$  of *Illicium vatum Hook. f.* is stronger than that of peaks at  $1\ 292$ ,  $1\ 276$ ,  $1\ 266\ \text{cm}^{-1}$ . The status of *Illicium lanceolatum A. C. Smith* is just opposite. The distinction of 2D-IR correlation spectra is more obvious. In  $1\ 165\text{--}1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ , the stronger automatic peaks of *Illicium vatum Hook. f.* present at  $1\ 153$  and  $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ , respectively, but those of *Illicium lanceolatum A. C. Smith* present at  $911$  and  $878\ \text{cm}^{-1}$ , respectively. In  $1\ 165\text{--}1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ , *Illicium vatum Hook. f.* has two automatic peaks while *Illicium lanceolatum A. C. Smith* has five automatic peaks. The multi-steps IR macro-fingerprint method is rapid and effective.

**Keywords** *Illicium vatum Hook. f.* and *Illicium lanceolatum A. C. Smith*; FTIR; Secondary derivative spectra; 2D-IR correlation spectra

\* Corresponding author

(Received May 10, 2007; accepted Aug. 20, 2007)