

# 中药地枫皮及其伪品的 FTIR 分析与鉴定<sup>①</sup>

孔德鑫 唐辉<sup>②</sup> 韦霄 蒋运生 王满莲 史艳才 黄庶识<sup>a</sup>

(广西壮族自治区中国科学院广西植物研究所 广西桂林市雁山区雁山镇雁山街 85 号 541006)

<sup>a</sup>(广西科学院生物物理实验室 南宁市大岭路 98 号 530003)

**摘 要** 运用 FTIR 技术,采集地枫皮及其伪品植物假地枫皮和大八角的根皮、茎皮和叶片等的红外光谱图,研究地枫皮与其伪品植物不同部位的红外光谱差异。结果显示,3 种植物不同部位的红外光谱图均有较大差异,在  $1628\text{cm}^{-1}$  处地枫皮根皮有特征吸收峰;在  $1724$ 、 $1710$ 、 $1497$ 、 $1484\text{cm}^{-1}$  等处地枫皮茎皮有明显特征吸收峰;地枫皮叶片  $3401\text{cm}^{-1}$  和  $614\text{cm}^{-1}$  两处的吸收峰,在假地枫皮和大八角中分别飘逸到  $3376$ 、 $3345\text{cm}^{-1}$  和  $1627$ 、 $1625\text{cm}^{-1}$  附近;地枫皮不同部位主要化学成分构成比较相似,但是同类化学成分的含量存在较大差异。所以运用 FTIR 技术可以快速鉴别出地枫皮与其伪品假地枫皮和大八角,并可以判断 3 种植物主要化学成分的差异。

**关键词** 地枫皮;假地枫皮;大八角;红外光谱图;化学成分

**中图分类号**: O657. 33

**文献标识码**: B

**文章编号**: 1004-8138(2010)06-2417-05

## 1 引言

地枫皮 (*Illicium difengpi* K. I. B. et K. I. M.) 为木兰科八角属植物,是广西南部石灰岩石山上的一种特产药材<sup>[1]</sup>,含有地枫皮素、厚朴酚、 $\beta$ -谷甾醇以及挥发油等化学成分,主要药用部位为其干燥树皮,具有祛风除湿,行气止痛等功效;用于治疗风湿痹痛,腰肌劳损等症<sup>[2]</sup>。假地枫皮 (*Illicium jadifengpi* B. N. Chang) 和大八角 (*Illicium majus* Hook f. et Thoms), 这 2 种植物均为地枫皮的同属植物,极易与地枫皮混淆,在医药市场流通中,曾发现有人用这 2 种植物冒充地枫皮药材混用,造成中毒<sup>[3,4]</sup>。虽然已有研究从形态学、荧光、显微等方面报道了地枫皮药材的鉴别<sup>[5]</sup>,但是,这种处理复杂,时间长、误差大,不利于药材市场的快速评价。为了保障临床用药安全有效,在验货入库中,加强地枫皮药材鉴别,对地枫皮药材的开发利用有重要意义。

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 具有制样简单、快速、用样量少,且不需要提取分离,能够保持药材的原本性等优点,在中草药研究领域中被广泛应用<sup>[6-9]</sup>。但是,FTIR 技术应用在地枫皮药材中的研究至今鲜见报道。本研究利用 FTIR 技术,测定地枫皮药材以及其近缘植物假地枫皮和大八角根、茎、叶的红外光谱,全面系统的研究各测试部位在指纹区的光谱差异,以求为地枫皮药材的鉴别和药材质量评价提供一种新的研究方法。

<sup>①</sup> 中国科学院“西部之光”人才培养计划项目[科发人教字(2009)24];广西区专项基金[桂科条字(2008)80];桂科能(0992028-10);桂植业(09030);桂科攻(10124008)

<sup>②</sup> 联系人,手机:(0)13977324106;E-mail:th@gxib.cn;kdx411sw@163.com

作者简介:唐辉(1972—),男,广西兴安县人,副研究员,主要从事果树及中草药引种和良种选育研究工作。

孔德鑫(1980—),男,河南省信阳市人,硕士,主要从事药用植物资源与利用研究工作。

收稿日期:2009-12-21;接受日期:2010-02-20

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与药品

5700 Nicolet FTIR(美国尼高力公司);DTGS 检测器(美国尼高力公司);XSI05DU 电子天平(瑞士梅特勒-托利多仪器公司)。

KBr 光谱纯(天津市光复精细化工研究所)。

### 2.2 材料来源

地枫皮试验材料于 2009 年 7 月采自广西马山石灰岩石山顶上,假地枫皮和大八角,分别于 2009 年 8 月采自广西兴安县猫儿山上 1478m 和 2100m 处。以上试验材料均经广西植物研究所韦发南教授鉴定为地枫皮(*I. difengpi*),假地枫皮(*I. jadifengpi*)和大八角(*I. majus*)植物全株。分别取 3 种植物的根皮、茎皮、叶用于 FTIR 光谱测定。

### 2.3 样品制备与试验方法

样品在 55℃ 干燥 48h,粉碎过 200 目,每个样作 3 个重复,各样品称 1.0mg 与溴化钾(碎晶)200mg 充分混合研磨均匀,压制成厚度约 1mm 的透明锭片,将锭片放入红外光谱仪测定,每个样片随机扫 3 个不同的点,再取其平均谱图作为最后的样品谱图。测试条件:光谱范围 4000—400 $\text{cm}^{-1}$ ;光谱分辨率 4 $\text{cm}^{-1}$ ;扫描次数 32 次,扫描时扣除  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  的干扰。

## 3 结果分析

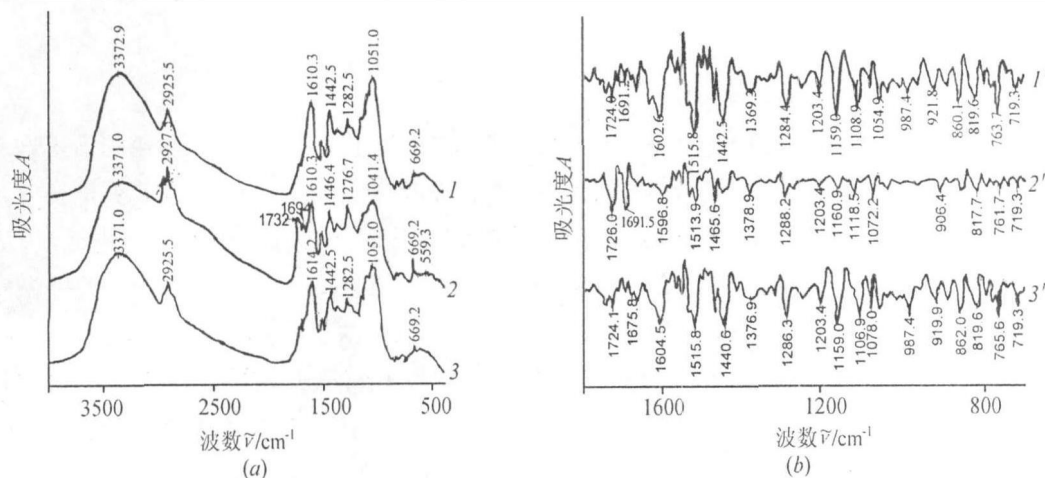


图 1 (a)八角属 3 种植物根皮红外光谱图,(b)八角属 3 种植物根皮红外光谱图的二阶导数图

1(1')——地枫皮;2(2')——假地枫皮;3(3')——大八角。

### 3.1 地枫皮及其伪品植物根皮的红外光谱比较分析

图 1(a)是八角属 3 种植物根皮的红外光谱图,各谱图的红外吸收特征反应了其所含不同化学成分所组成的叠加。比较 3 种植物根皮图谱的强峰位置可知[图 1(a)],3 种植物根皮主要化学成分相似。主要体现在 3372 $\text{cm}^{-1}$ 附近的羟基伸缩振动,2950—2800 $\text{cm}^{-1}$ 区间内亚甲基的饱和碳氢伸缩振动,1732 $\text{cm}^{-1}$ 附近的酯羰基的伸缩振动,1610—1513 $\text{cm}^{-1}$ 区间的 C=C 或芳环的骨架振动,1030—1060 $\text{cm}^{-1}$ 区间内的 C—O 伸缩振动<sup>[10]</sup>,这与地枫皮素、厚朴酚、 $\beta$ -谷甾醇、黄酮、挥发油等化学成分结构相吻合。在 1800—600 $\text{cm}^{-1}$ 区间,二阶导数分析表明,地枫皮和大八角根皮的红外特征吸收比较相似,但是,两者根皮的红外特征同假地枫皮均存在较大差异,运用 sigmaplot11.0 软件进行相关性分析,地枫皮与大八角根皮的相关系数为 0.963,两者与假地枫皮根皮的相关系数分别为

0.620, 0.568。具体到图谱中,如图 1(b)所示,在 1732—1660 $\text{cm}^{-1}$  区间,地枫皮和大八角在此区间有多个弱吸收峰,而假地枫皮 1726 $\text{cm}^{-1}$  和 1691 $\text{cm}^{-1}$  处有较强的吸收峰,说明,地枫皮和大八角中有多种芳香类物质,如:芳香醛、芳香酯、酰胺、芳香酮等,而在假地枫皮中主要为芳香酯和酰胺类;地枫皮和大八角在 1602、1515、1440、1284、1203、1159、1108、860、819 $\text{cm}^{-1}$  和 732 $\text{cm}^{-1}$  附近有强吸收峰,而假地枫皮则只有较弱的吸收峰,体现出地枫皮和大八角中芳香类、三萜类以及糖苷类的吸收明显强于假地枫皮。此外,地枫皮在 1628 $\text{cm}^{-1}$  处有特征吸收峰,在大八角和假地枫皮中则没有明显的吸收峰。

### 3.2 地枫皮及其伪品植物茎皮的红外光谱比较分析

图 2(a)八角属 3 种植物茎皮红外光谱图。由图可以看出,3 种植物茎皮在 4000—400 $\text{cm}^{-1}$  区间的红外吸收比较相似。相关系数分析表明,地枫皮和大八角的相关系数为 0.994,两者与假地枫皮峰相关系数分别为 0.982 和 0.989。具体到图谱中,地枫皮和大八角在 3372、1612 $\text{cm}^{-1}$  和 669 $\text{cm}^{-1}$  等处的共同吸收峰,在假地枫皮中分别飘逸至 3394、1639、615 $\text{cm}^{-1}$  附近。但是,通过二阶导数处理后,3 种植物茎皮在 1800—700 $\text{cm}^{-1}$  区间图谱显示,图 2(b)-1' 中 1724、1710、1497、1484 $\text{cm}^{-1}$  处有明显的吸收峰,在图 2(b)-2', 图 2(b)-3' 中则没有吸收峰,说明地枫皮茎皮中羧酸或酯类的 C=O 伸缩振动较强,图 2(b)-1' 在 1626 $\text{cm}^{-1}$  的弱吸收峰,在图 2(b)-2', 图 2(b)-3' 均飘逸到 1639 $\text{cm}^{-1}$  附近,且表现为中强峰吸收,这主要由植物中芳香烃的苯环振动差异造成的;此外,在图 2(b)-1' 中 1074、1056 $\text{cm}^{-1}$  和 1029 $\text{cm}^{-1}$  处表现中间强两边弱的 3 个吸收峰,而在图 2(b)-2' 中只出现 2 个弱吸收峰,图 2(b)-3' 中表现 3 个小吸收峰,说明 3 种植物中醇类 C—OH 伸缩振动、环醚以及芳香醚和烯醚酯中 C—O—C 反对称或伸缩振动存在一定差异。

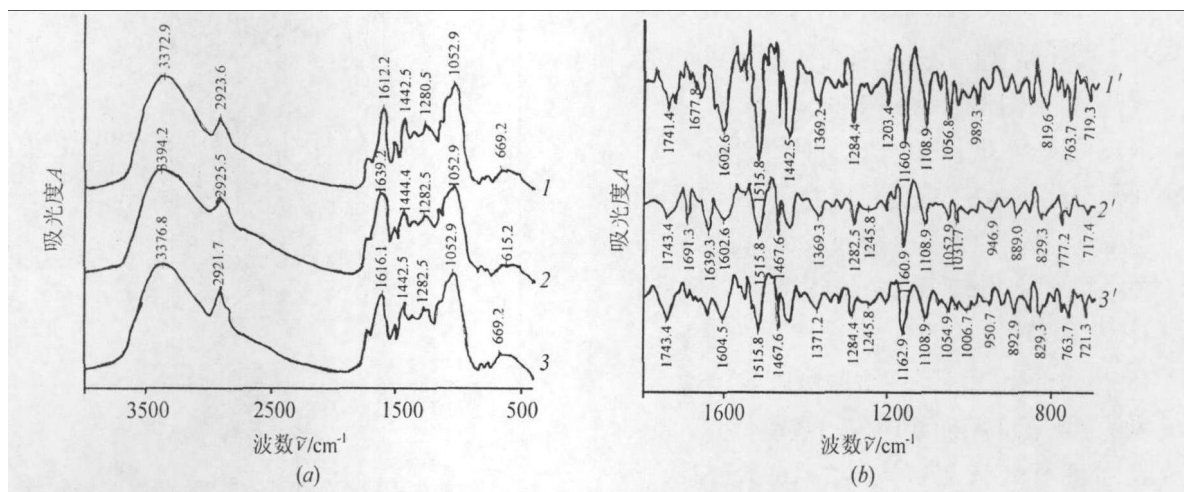


图 2 (a)八角属 3 种植物茎皮红外光谱图,(b)八角属 3 种植物茎皮红外光谱图的二阶导数图  
1(1')——地枫皮;2(2')——假地枫皮;3(3')——大八角。

### 3.3 地枫皮及其伪品植物叶片的红外光谱比较分析

图 3 是八角属 3 种植物叶片的一维和二阶导数红外光谱图。在 4000—400 $\text{cm}^{-1}$  波段范围内,计算出地枫皮和大八角叶片的红外相关系数为 0.990,两者与假地枫皮峰相关系数分别为 0.988 和 0.996。表明,地枫皮叶片化学成分与假地枫皮和大八角均有一定差异,但是,假地枫皮和大八角叶片化学成分比较相似。具体在图谱中,如图 3(a)所示,图 3a-1 中 3401 $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰,在图 3a-2, 图 3a-3 中则分别飘逸到 3376 $\text{cm}^{-1}$  和 3345 $\text{cm}^{-1}$  附近,分别相差 25、56 个波数;图 3a-1 中 1614 $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰,在图 3a-2, 图 3a-3 中分别飘逸到 1627 $\text{cm}^{-1}$  和 1625 $\text{cm}^{-1}$  附近;图 3a-1 在 1278 $\text{cm}^{-1}$  处的

吸收峰,在图 3a-2,图 3a-3 则分别飘逸到  $1247\text{cm}^{-1}$  和  $1243\text{cm}^{-1}$  附近;二阶导数图谱中,在  $1740\text{--}1724\text{cm}^{-1}$  区域内,图 3b-1',3b-2' 中  $1739,1724\text{cm}^{-1}$  附近两个吸收峰,一强一弱,在图 3b-3' 中只是在  $1739\text{cm}^{-1}$  处有肩峰吸收;图 3b-1',3b-3' 在  $1710\text{--}1677\text{cm}^{-1}$  区域内有 3 个几乎平行的吸收峰,而图 3b-2' 在此波段有中间强两边弱的吸收峰;图 3b-1' 在  $1641\text{cm}^{-1}$  处有弱吸收峰,而在图 3b-2',3b-3' 中在此处则未见有吸收峰。所以,地枫皮叶片和伪品植物假地枫皮和大八角的主要化学成分在组分上存在一定差异。

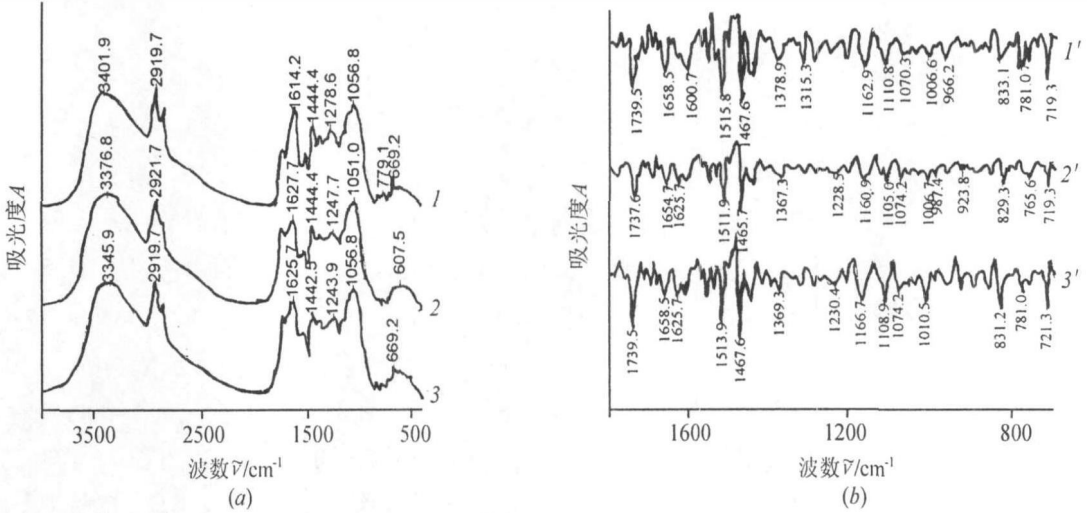


图 3 (a)八角属 3 种植物叶片红外光谱图,(b)八角属 3 种植物叶片红外光谱图的二阶导数图  
1(1')——地枫皮;2(2')——假地枫皮;3(3')——大八角。

### 3.4 地枫皮不同部位化学成分的 FTIR 比较分析

图 4 是地枫皮不同部位红外光谱图的二阶导数图谱,图 4 显示,在  $1800\text{--}700\text{cm}^{-1}$  波段,地枫皮根皮、茎皮、叶化学成分的红外吸收光谱的峰形变化较为相似,以茎皮的图谱为参照,计算出根皮、茎皮的相关系数为 0.973;根皮、叶的相关系数为 0.815;茎皮、叶的相关系数为 0.842。具体到图谱中,图 4-1,图 4-2,图 4-3 在  $1800\text{--}700\text{cm}^{-1}$  波段图谱的吸收峰位很少发生飘逸,但是,3 条曲线中同一吸收位置的红外吸收强度有较大差异,例如:  $1602,1518,1442,1284,1162,1108,1056\text{cm}^{-1}$  等处的吸收峰强度均以图 4-2 中最强,图 4-3 最弱。而  $1739,1467\text{cm}^{-1}$  和  $719\text{cm}^{-1}$  等处的吸收强度均以图 4-3 最强,图 4-1 最弱。所以,地枫皮不同部位主要化学成分构成比较相似,但是同类化学成分的含量存在较大差异。

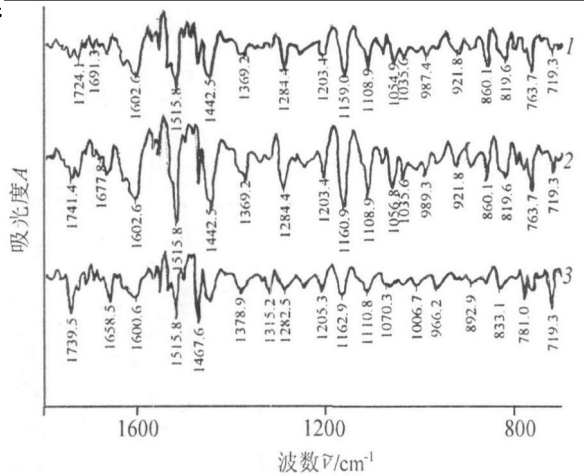


图 4 地枫皮不同部位红外光谱图的二阶导数图谱  
1——根皮;2——茎皮;3——叶片。

## 4 结论

本研究运用红外光谱技术,对地枫皮与其伪品不同部位的红外光谱特征进行指认。结果表明,地枫皮不同部位与其伪品假地枫皮和大八角的红外光谱特征和主要化学成分均有明显差异。具体图谱中,在  $1628\text{cm}^{-1}$  处只有地枫皮根皮有特征吸收峰;在  $1724,1710,1497,1484\text{cm}^{-1}$  处地枫皮茎皮有吸收峰,而假地枫皮和大八角茎皮在上述吸收波数处均没有吸收峰;地枫皮  $3401\text{cm}^{-1}$  和  $1614\text{cm}^{-1}$  处叶片中 2 个吸收峰,在假地枫皮和大八角中均发生了飘逸;在化学成分上,地枫皮和大

八角根皮中有多种芳香类物质,如:芳香醛、芳香酯、酰胺和芳香酮等,而在假地枫皮中主要为芳香酯和酰胺类;茎皮中 3 种植物芳香烃的苯环振动、环醚以及芳香醚和烯醚酯中 C—O—C 反对称或伸缩振动存在一定差异。此外,在同一吸收峰位,3 种植物主要化学成分的特征峰吸收强度也存在明显差异,表明 3 种植物根皮、茎皮和叶片主要化学成分组成和含量上存在着较大的差异,这与刘布鸣报道观点一致<sup>[3]</sup>。

地枫皮不同部位化学成分比较分析研究表明,地枫皮不同部位主要化学成分构成比较相似,但是同类化学成分的含量存在较大差异。

综合以上分析可以看出,运用 FTIR 技术可以快速鉴别出地枫皮与其伪品假地枫皮和大八角,并可以判断 3 种植物主要化学成分的差异,与一般方法相比具有无需要提取分离,且可以从药材整体信息上评价其质量等优点。

## 参考文献

- [1] 张本能. 中药地枫皮原植物的研究[J]. 植物研究通讯, 1977, 3: 9—11.
- [2] 中华人民共和国药典委员会. 中国药典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 81.
- [3] 刘布鸣, 赖茂祥, 蔡全林等. 地枫皮, 假地枫皮, 大八角 3 种植物挥发油化学成分对比分析[J]. 药物分析杂志, 1996, 16(94): 237—240.
- [4] 黄平, Karagianis G, Waterman P G. 假地枫皮中二萜酸类化合物研究[J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(3): 309—312.
- [5] 徐桂萍, 马洁德, 杜丽君. 地枫皮与伪品的鉴别[J]. 中南药学, 2004, 2(5): 308.
- [6] 赵花荣, 温树敏, 王晓燕等. 金银花道地品与非道地品的 FTIR 光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(5): 705—707.
- [7] 黄巧文. 红外光谱技术对中药鉴别的研究进展[J]. 海峡药学, 2008, 20(12): 151—152.
- [8] 张长江, 李丹婷, 梁久祯等. 基于连续小波变换 FTIR 鉴定青箱子及鸡冠子的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(1): 50—53.
- [9] 周湘萍, 刘刚, 时有明等. 普洱茶的傅里叶变换红外光谱鉴别研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(3): 594—596.
- [10] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(上卷)[M]. 北京: 科技文献出版社, 1994. 573—625.

## FTIR Identification and Analysis of the Traditional Chinese Medicine “*Illicium Difengpi*” from Confused Species

KONG De-Xin TANG Hui WEI Xiao JIANG Yun-Sheng  
WANG Man-Lian SHI Yan-Cai HUANG Shu-Shi\*

(Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuangzu Autonomous Region and the Chinese Academy of Sciences,  
Guilin, Guangxi 541006, P. R. China)

a(Lab. of Biophysics, Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530003, P. R. China)

**Abstract** In order to identify and analysis the differences of *I. difengpi* from confused species, FTIR technology was used to collect the infrared spectra of root bark, bark and leaves from 3 kinds of plants respectively. The results showed that differences of IR spectra from different parts among three kinds of plants were quite significant, root bark of *I. difengpi* had a special absorption peak near  $1628\text{cm}^{-1}$ ; the bark of *I. difengpi* had obvious absorption peaks near 1724, 1710, 1497,  $1484\text{cm}^{-1}$  respectively. The absorption band of leaf from *I. difengpi* near  $3401\text{cm}^{-1}$  was transfer to  $3376\text{cm}^{-1}$  and  $3345\text{cm}^{-1}$  from *I. jadifengpi* and *I. majus* respectively, and the absorption band of leaf from *I. difengpi* near  $1614\text{cm}^{-1}$  was transfer to  $1627\text{cm}^{-1}$  and  $1625\text{cm}^{-1}$  from *I. jadifengpi* and *I. majus* respectively. The chemical constituents of different parts of *I. difengpi* were quite similar, but the content of the same chemical composition were quite different. Therefore, FTIR technique could be quickly identify *I. difengpi* from confused species plants, and could be detected differences of main chemical composition from three kinds of plants.

**Key words** *I. Difengpi*; *I. Jadifengpi*; *I. Majus*; IR Spectrum; Chemical Composition